

脱脂米糠全组分膜的制备及表征

徐永川, 刘 晔, 罗 彪, 王明明, 翟爱霞

(武汉轻工大学 化学与环境工程学院, 武汉 430023)

摘要:为开发低成本、高产能的可降解膜材料加工原料和制备工艺,探索了利用米糠加工副产物制备膜材料的技术途径。以米糠饼粕为原料制备多种米糠基制膜原料,再采用碱处理-湿法成膜工艺制备多种米糠基膜材料,比较不同米糠基膜材料的机械性能,优选出最佳的制膜原料,在此基础上对制膜助剂(交联剂与增塑剂)进行选择,采用正交试验优化膜制备工艺条件,并对其结构进行表征。结果表明:米糠压榨饼经醇洗得到的醇洗米糠(AWRB)全组分为最佳的制膜原料;以戊二醛(GA)为交联剂,甘油(Gly)为增塑剂制膜,AWRB全组分膜制备最优工艺条件为固液比1:5、碱处理温度50℃、碱处理时间60 min、Gly用量10%(以AWRB质量计)、GA用量1.6%(以AWRB质量计),在此条件下所得AWRB全组分膜的拉伸强度为16.9 MPa,断裂伸长率为1.6%。结构表征结果显示,AWRB全组分膜的热稳定性较高,结构致密,无皴裂。AWRB中的多糖和蛋白质在GA交联作用下形成了热稳定性更高的网络结构;而不溶性的粗纤维及蛋白质起到协同增效作用,有效提升了米糠基膜材料的机械强度。AWRB全组分膜的原料制备无需复杂分离操作,且有望实现米糠制油、植酸提取及米糠基可降解膜的制备等米糠资源的全效利用。

关键词:米糠;可降解膜;醇洗米糠;制备工艺;表征

中图分类号:TS229;TQ934

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2024)01-0050-07

Preparation and characterization of the whole component membranes of defatted rice bran

XU Yongchuan, LIU Ye, LUO Biao, WANG Mingming, ZHAI Aixia

(School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: In order to develop low-cost, high-yield biodegradable membrane material processing raw materials and preparation process, a technical way was explored to prepare membrane materials by using rice bran processing by-products. With rice bran cake and meal as raw materials to prepare a variety of rice bran-based membrane raw materials, and then alkali treatment-wet film-forming process was used to prepare a variety of rice bran-based membrane materials. By comparing the mechanical properties of different rice bran-based membrane materials, the best membrane raw materials was obtained. On this basis, the film-making auxiliaries (cross-linking agent and plasticizer) were selected, and the orthogonal experiment was used to optimize the process conditions for the preparation of membranes, and the structure of membranes was characterized. The results showed that alcohol washed rice bran (AWRB) whole component obtained after alcohol washing of rice bran pressed cake was the best membrane raw materials. The optimal process conditions for the preparation of AWRB whole component membranes were obtained as follows: with glutaraldehyde (GA) as crosslinking agent, glycerol as plasticizer, solid-liquid ratio 1:5, alkali treatment temperature 50℃, alkali treatment time 60 min, glycerol dosage 10% (based on the mass of AWRB), and GA dosage 1.6% (based on the mass

of AWRB). The tensile strength of the AWRB whole component membranes was 16.9 MPa and the elongation at break was 1.6% under these conditions. Structural characterization results

收稿日期:2022-11-21;修回日期:2023-09-10

作者简介:徐永川(1994),女,硕士研究生,研究方向为农产品生物资源转化和利用(E-mail)1807580182@qq.com。

通信作者:刘 晔,教授(E-mail)bioenergy@whpu.edu.cn。

showed that the AWRB whole component membranes had high thermal stability, dense structure and no cracking. The polysaccharides and proteins in AWRB formed a network structure with higher thermal stability under the cross-linking effect of GA; insoluble crude fibers and proteins played a synergistic effect, which effectively improved the mechanical strength of the membranes. The raw material preparation of AWRB whole component membrane does not require complex separation operation, and it is expected to realize the full effective utilization of rice bran resources, such as oil production from rice bran, phytic acid extraction, and preparation of rice bran-based biodegradable membrane.

Key words: rice bran; degradable film; alcohol washed rice bran; preparation process; characterization

当前全球塑料薄膜年需求量超过7 000万^t^[1],塑料薄膜存在降解难的问题,因此迫切需要采用可降解材料替代塑料薄膜,以消减其对环境的持续影响。生物基膜材料在安全、环保和功能等方面具有广泛优势。商业化生产的可降解生物基膜材料主要包括聚乳酸(PLA)、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)^[2]、聚己内酯(PCL)^[3]等生物合成膜材料,以及淀粉^[4]、纤维素^[5]、壳聚糖^[6]等天然产物膜材料。利用明胶、玉米醇溶蛋白、大豆分离蛋白等蛋白原料,以及纤维素、半纤维素、淀粉、壳聚糖等多糖原料为基材开发生物基可降解膜材料^[7-10],绝大部分加工过程涉及蛋白质、多糖或其复合物的提取或纯化操作,工艺复杂,且造成原料损失,同时产品的成本较高^[8-9],从而限制了其推广应用。目前可降解膜年产能仅100万^t^[1],存在巨大的供应缺口,难以达到塑料薄膜的降解替代目标。因此,需要寻求低成本、高产能的加工原料和制备工艺。

油料加工副产物或废弃物中含有多种生物大分子,且具有低成本、集约化、规模化的供应条件,从中寻求可降解膜原料是值得探索的方向^[11]。我国年产米糠约1 600万^t^[12],制油后所得米糠饼粕尚未得到广泛的增值利用,其含有丰富的蛋白质、可溶性多糖、粗纤维等^[13],而蛋白质或多糖等生物大分子是构建生物基膜结构的核心组分,因此米糠饼粕具有用作可降解膜原料的巨大潜力。

本研究探索利用米糠制油后的副产物米糠饼粕作为原料,开发无需复杂分离操作的轻简化可降解膜制备工艺,并考察其机械性能及结构特征,为可降解膜材料的应用推广提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

米糠(粗脂肪含量18.9%,植酸含量8.3%,⁻¹⁸℃下密封保藏),湖北李时珍生物科技有限公司;大豆分离蛋白(SPI,食品级),郑州博研生物科技有限公司;聚乙二醇400(PEG,化学纯),天津市

大茂化学试剂厂;木瓜蛋白酶(20 000 U/g)、中性蛋白酶(100 000 U/g),南宁庞博生物工程有限公司;纤维素酶(100 000 U/g)、果胶酶(30 000 U/g)、淀粉酶(5 000 U/g)、半纤维素酶(200 000 U/g),山东隆科特酶制剂有限公司;三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(TMPEG,分析纯),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;山梨醇(Sbt,化学纯),分析纯级甲醛(PA)、环氧氯丙烷(ECH)、戊二醛(GA)、乙二醇(EG)、甘油(Gly)、丙二醇(PG)、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(TMPGE)及其他化学试剂,国药集团化学试剂有限公司。

DGT-18B型台式灭菌器,江苏登冠医疗器械有限公司;XD-2000B型旋转蒸发器,上海贤得仪器有限公司;QX-FD106型榨油机,惠州群兴科技有限公司;FBS-5KNS型微机控制电子万能试验机,厦门市弗布斯检测设备有限公司;LC-10N型冷冻干燥机,上海力辰邦西仪器科技有限公司;Flash2000型元素分析仪,赛默飞世尔科技公司;S-3000N型扫描电子显微镜,日立公司;CW-5200型微滤超滤一体机,绍兴海纳膜技术有限公司;SDTQ600型热重分析仪,美国TA仪器公司。

1.2 试验方法

1.2.1 米糠基制膜原料的制备

米糠基制膜原料制备工艺流程如图1所示。

(1) 脱脂米糠(DRB)

米糠用石油醚经索氏抽提脱除粗脂肪,粉碎后过筛得DRB。

(2) 醇洗米糠(AWRB)

米糠中加水至含水量20%并于134℃下调质3 h后,在90℃下干燥至含水量11%,采用榨油机压榨得米糠原油及压榨饼。将压榨饼粉碎后以固液比1:10分散于含1%盐酸的酸性乙醇溶液中,60℃下搅拌60 min后抽滤,所得滤饼粉碎后过筛得AWRB。

(3) 米糠水提物(WERB)

将醇洗米糠按照固液比 1:10 分散于去离子水中,50℃下搅拌 60 min 后离心除去下层沉淀,得上清液冷冻干燥,得 WERB。

(4) 米糠碱提物(AERB)

将醇洗米糠以固液比 1:10 分散于 pH 10 的 NaOH 溶液中,50℃下搅拌 60 min 后离心除去下层沉淀,将得上清液 pH 调至中性后冷冻干燥,得 AERB。

(5) 酸沉米糠蛋白(APRBP)

将醇洗米糠按照碱提物的提取操作步骤制得上清液,用盐酸溶液调节 pH 至 4.5,4℃下沉降 12 h 后离心除去上清液,将下层酸沉蛋白 pH 调至中性后冷冻干燥,得 APRBP。

(6) 膜回收米糠蛋白(MRRBP)

采用文献[14]的蛋白提取方法,并稍作改进。将脱脂米糠以固液比 1:15 分散于 pH 10 的 NaOH

溶液中,50℃下搅拌 60 min 后离心,得上清液用 0.2 mol/L 柠檬酸调节 pH 至 6,加入占原料质量 1% 的混和多糖酶(纤维素酶、果胶酶、淀粉酶、半纤维素酶按等质量比混合),置于 55℃水浴中振荡反应 2 h,所得水解液经微滤预处理后过截留分子质量为 3 kDa 的超滤膜,所得超滤截留液冷冻干燥,得 MRRBP。

(7) 米糠多糖(RBPs)

采用文献[15]的多糖提取方法,并稍作改进。将脱脂米糠在固液比 1:15、pH 10、室温条件下搅拌萃取 1 h,离心得上清液用 0.2 mol/L 柠檬酸调节 pH 至 7,加入占原料质量 1% 的混和蛋白酶(木瓜蛋白酶和中性蛋白酶按等质量比混合),封口后置于 55℃摇床振荡反应 2 h 后,离心,上清液过截留分子质量为 3 kDa 的超滤膜,将超滤截留液冷冻干燥,得 RBPs。

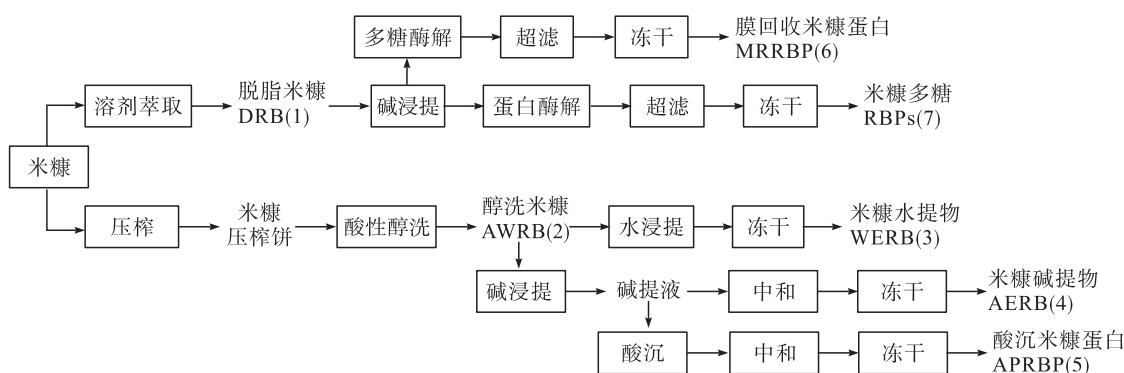


图1 米糠基制膜原料制备工艺流程简图

1.2.2 米糠基膜材料的制备

采用碱处理-湿法成膜工艺制备米糠基膜材料,制膜工艺流程如图2所示。

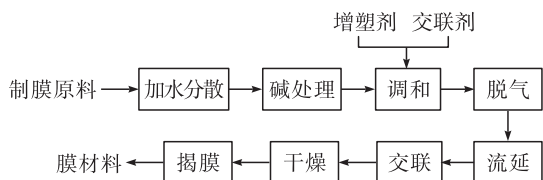


图2 制膜工艺流程简图

将制膜原料分别以设定固液比分散于去离子水中,并用一定浓度的 NaOH 溶液调节 pH 至 9.0,于设定温度下搅拌完成碱处理。冷却至室温后加入增塑剂和交联剂调和制得成膜液。成膜液经真空脱气后在聚四氟乙烯板上流延,在 55℃下恒湿交联 4 h 后干燥固化成膜,揭膜得膜材料。

1.2.3 机械性能指标测定

将待测膜裁切为 40 mm × 20 mm 大小后置于温度 25℃、相对湿度 43% 气氛(饱和 K₂CO₃溶液)中平衡 12 h 以上。然后采用微机控制电子万能试

验机参照 GB 13022—1991《塑料薄膜拉伸性能试验方法》对膜材料的拉伸强度和断裂伸长率进行测定。

1.2.4 基本化学指标测定

采用元素分析仪测定 N 元素含量,以 5.95 为换算系数计算粗蛋白质含量;采用 GB 5009.6—2016 索氏抽提法测定含油率;参照文献[16]的方法测定植酸含量。

1.2.5 结构表征

1.2.5.1 热重分析

将样品置于温度 25℃、相对湿度 43% 的干燥器中平衡 12 h 后,在 N₂ 保护下使用热重分析仪进行测试。测试条件:温度范围室温 ~ 600℃,升温速率 10℃/min。

1.2.5.2 扫描电镜分析

将样品用导电双面胶固定在铝盘上,真空镀金 10 min,再放入扫描电子显微镜抽真空后于加速电压 15 kV、放大 500 倍条件下观察膜表面形貌。

1.2.6 数据处理

所有机械性能指标和化学指标测定重复3次,采用 Microsoft Excel 2019 软件进行数据分析, Origin 2021 软件作图。

2 结果与讨论

2.1 米糠基制膜原料的选择

取 1.2.1 制备的不同制膜原料,在固液比 1:8,碱液浓度 0.3 mol/L,碱处理温度 80 °C,碱处理时间 90 min, Gly 用量 20% (以制膜原料质量计,下同)和 GA 用量 2% (以制膜原料质量计,下同)条件下按 1.2.2 方法制备米糠基膜材料,测定不同米糠基膜的拉伸强度及制膜原料的粗蛋白质含量,结果如图 3 所示。

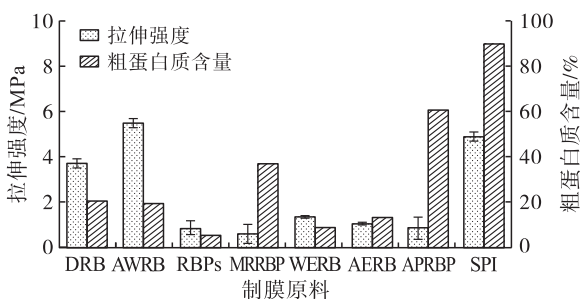


图3 不同米糠基膜的拉伸强度及制膜原料的粗蛋白质含量

由图 3 可知, DRB 基膜具有一定的拉伸强度,相比 DRB, AWRB (实测含油率 2.7%, 植酸含量 1.6%) 则提升了膜强度,所制备的膜的拉伸强度与 SPI 膜的相当。而 WERB、AERB、APRBP、MRRBP、RBP 基膜的拉伸强度较低。

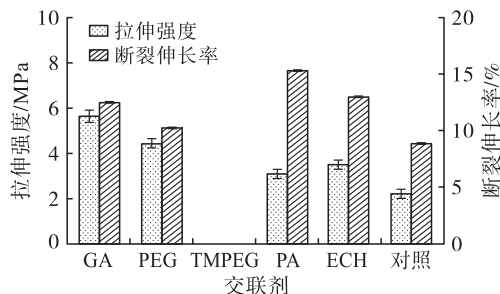
此外,对比各制膜原料的粗蛋白质含量可知,虽然粗蛋白质含量高达 90% 的 SPI 可制备较高拉伸强度的膜,但对于米糠基制膜原料而言,粗蛋白质含量对膜拉伸强度并无决定性影响。由此可见, AWRB 无需进一步分离提纯,全组分均可用于制膜。需要说明的是,米糠经压榨和醇洗两步可获得约 15% 的米糠原油,6% 的植酸和 65% 的 AWRB,基本上可实现米糠资源的全效利用。目前米糠的市场价在 1 700 ~ 1 900 元/t,提取油脂及植酸后的米糠成本不到可降解膜主流原料成本的 1/10^[17-18],因此利用 AWRB 作为可降解膜原料具有良好的经济竞争力。

2.2 制膜助剂的选择

2.2.1 交联剂的选择

为了提升 AWRB 全组分膜的强度,往往需添加交联剂使松散大分子之间的侧链基团相互作用而形成致密的网络结构。在生物基膜材料的交联处理中, GA、PA、ECH、PEG 和 TMPEG 等是常用的交联

剂^[5,19-20],考察了不同交联剂对 AWRB 全组分膜机械性能的影响,结果如图 4 所示。



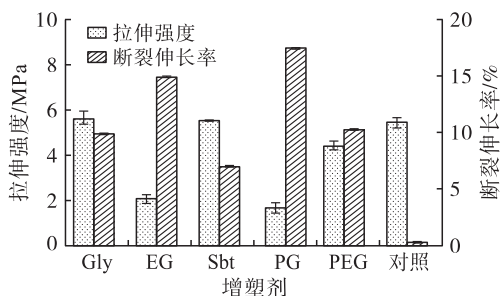
注:固液比 1:8,碱液浓度 0.3 mol/L,碱处理温度 80 °C,碱处理时间 90 min, Gly 用量 20%,交联剂用量 2%

图4 交联剂种类对 AWRB 全组分膜机械性能的影响

由图 4 可知:未添加交联剂的对照组膜拉伸强度为 2.23 MPa,而添加 GA、PEG、PA、ECH 等交联剂后,膜拉伸强度分别增加了 154.6%、98.4%、36.7% 和 56.6%,同时断裂伸长率也均显著提升;但 TMPEG 的添加使膜发生破裂现象,难以获得完整的膜材料。GA 显著提升膜机械性能的原因是,GA 为小分子双功能团交联剂,不仅可以与多糖侧链的羟基反应,也能与蛋白质侧链的氨基、巯基和羟基反应,有利于脱脂米糠中各类大分子的联接,形成更为强韧的网络结构。此外,GA 的经济性和生物降解性良好^[21],因此选择 GA 作为 AWRB 全组分膜制备的交联剂。

2.2.2 增塑剂的选择

为改善生物基膜材料的实用性能,通常需添加增塑剂以减少相邻聚合物链之间的刚性作用,进而降低膜的脆性和提升膜的柔韧性,常用的增塑剂包括 Gly、EG、Sbt、PG、PEG 等多元醇^[6,22]。考察上述增塑剂对 AWRB 全组分膜机械性能的影响,结果如图 5 所示。



注:固液比 1:8,碱液浓度 0.3 mol/L,碱处理温度 80 °C,碱处理时间 90 min,增塑剂用量 20%,GA 用量 2%

图5 增塑剂种类对 AWRB 全组分膜机械性能的影响

由图 5 可知:相对于未添加增塑剂的 AWRB 全组分膜(对照组),二元醇 EG 和 PG 的添加未能提升膜拉伸强度,但可大幅提升膜的断裂伸长率;而小

分子多元醇 Gly 和 Sbt 则对膜拉伸强度起到提升作用,并改善了断裂伸长率;大分子 PEG 的添加可略降低膜的拉伸强度和改善断裂伸长率。从性能、成本和易得性考虑,选择 Gly 作为 AWRB 全组分膜制备的增塑剂。

2.3 AWRB 全组分膜制备工艺的正交试验优化

AWRB 全组分膜的制备工艺包括碱处理和湿法成膜两个主要环节。其中:碱处理可强化米糠蛋白和多糖溶解,使大分子链展开以暴露出更多活性基团,有利于交联反应及自组装成网,其中涉及 AWRB 原料固液比、碱处理温度、碱处理时间和碱液浓度等因素;而在湿法成膜环节中,则涉及增塑剂、交联剂的用量及交联反应 pH、温度、时间等的影响。在前期试验基础上,选择固液比(A)、碱处理温度(B)、碱处理时间(C)、Gly 用量(D)与 GA 用量(E)作为考察因素,以拉伸强度(Y_1)和断裂伸长率(Y_2)为指标设计五因素四水平正交试验,优选提升 AWRB 全组分膜机械性能的制膜工艺参数组合,正交试验因素与水平见表 1,正交试验设计与结果如表 2 所示。

表 1 正交试验因素与水平

水平	A 固液比	B 碱处理温度/℃	C 碱处理时间/min	D Gly 用量/%	E GA 用量/%
1	1:4	50	30	8	0.4
2	1:5	60	60	10	0.8
3	1:6	70	90	12	1.2
4	1:7	80	120	14	1.6

表 2 正交试验设计与结果

试验号	A	B	C	D	E	Y_1 /MPa	Y_2 /%
1	1	1	1	1	1	13.85	1.13
2	1	2	2	2	2	14.41	2.23
3	1	3	3	3	3	11.81	3.61
4	1	4	4	4	4	9.92	5.64
5	2	1	2	3	4	14.85	2.28
6	2	2	1	4	3	12.84	2.17
7	2	3	4	1	2	15.73	1.84
8	2	4	3	2	1	13.97	2.70
9	3	1	3	4	2	12.59	3.49
10	3	2	4	3	1	12.00	3.52
11	3	3	1	2	4	16.65	2.29
12	3	4	2	1	3	14.36	0.94
13	4	1	4	2	3	15.71	2.40

续表 2

试验号	A	B	C	D	E	Y_1 /MPa	Y_2 /%
14	4	2	3	1	4	15.16	1.18
15	4	3	2	4	1	12.46	2.60
16	4	4	1	3	2	11.75	4.80
拉伸强度							
k_1	12.50	14.25	13.77	14.77	13.07		
k_2	14.34	13.60	14.02	15.19	13.62		
k_3	13.90	14.16	13.38	12.60	13.68		
k_4	13.77	12.50	13.34	11.95	14.14		
R	1.85	1.75	0.68	3.24	1.07		
断裂伸长率							
k_1	3.15	2.32	2.60	1.27	2.49		
k_2	2.25	2.28	2.01	2.41	3.09		
k_3	2.56	2.59	2.75	3.55	2.28		
k_4	2.75	3.52	3.35	3.48	2.85		
R	0.90	1.24	1.34	2.28	0.81		

由表 2 可知:5 个因素对 AWRB 全组分膜拉伸强度的影响顺序为 $D > A > B > E > C$,最优组合为 $A_2B_1C_2D_2E_4$;对 AWRB 全组分膜断裂伸长率的影响顺序为 $D > C > B > A > E$,最优组合为 $A_1B_4C_4D_3E_2$ 。

对于生物基可降解膜的应用而言,拉伸强度为主要指标,通过综合平衡法分析发现采用 $A_2B_1C_2D_2E_4$ 组合,即在固液比 1:5、碱处理温度 50℃、碱处理时间 60 min、Gly 用量 10%、GA 用量 1.6% 条件下,可使拉伸强度最大而断裂伸长率下降较小,因此可作为最优条件组合。据此实施验证试验制备 AWRB 全组分膜,其拉伸强度为 16.9 MPa,断裂伸长率为 1.6%。从机械性能上看,虽然 AWRB 全组分膜与商业化塑料膜的拉伸强度(42.17 ~ 98.73 MPa)尚存在较大差距^[23],但已优于部分已报道的蛋白基膜材料(6 ~ 12.05 MPa)^[9,24-25],且因其丰富多样的侧链基团而在性能和功能上具有较大提升潜力。

2.4 AWRB 全组分膜的结构表征

2.4.1 热重分析

对于生物基膜材料,热重分析一方面可揭示膜的宏量化学组成信息,另一方面还可提供大分子相互作用关系的证据。米糠、AWRB 以及最优条件组合所得 AWRB 全组分膜的热重(TG)和热重微分(DTG)曲线如图 6 所示。

由图 6 可知,米糠在升温至 600℃ 过程中经历 4 次质量损失:第一次质量损失在温度不超过 130℃,主要为水分汽化;第二次在 130 ~ 250℃,为寡糖及植酸等小分子热分解区间;第三次在 250 ~ 370℃,主要是多糖、蛋白质等大分子热分解;第四次在 370 ~ 500℃,主要为粗脂肪的分解;500℃ 以上质量

基本恒重,仅保留灰分。AWRB 的制备经过了压榨和酸性乙醇洗涤,其植酸及粗脂肪分解峰基本消失,且大分子的最大热分解峰在 200 ~ 300 °C 处,质量损失接近 40%。AWRB 全组分膜的水分汽化损失出现在 100 ~ 150 °C 之间,显示膜中的水分与 Gly 缔合

形成结合水;而大分子的最大热分解峰在 250 ~ 350 °C 处,质量损失约 50%,热分解峰的温区偏移以及质量变化的原因可能是制膜过程中在 GA 交联作用下,分子质量较小的多糖和蛋白质结合形成热稳定性更高的网络结构。

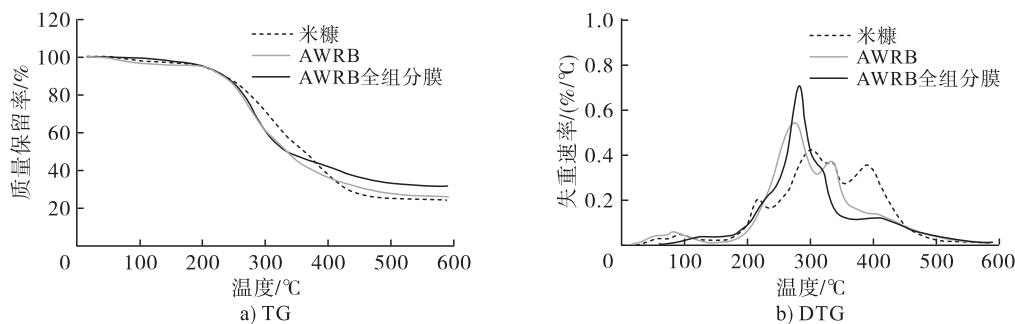
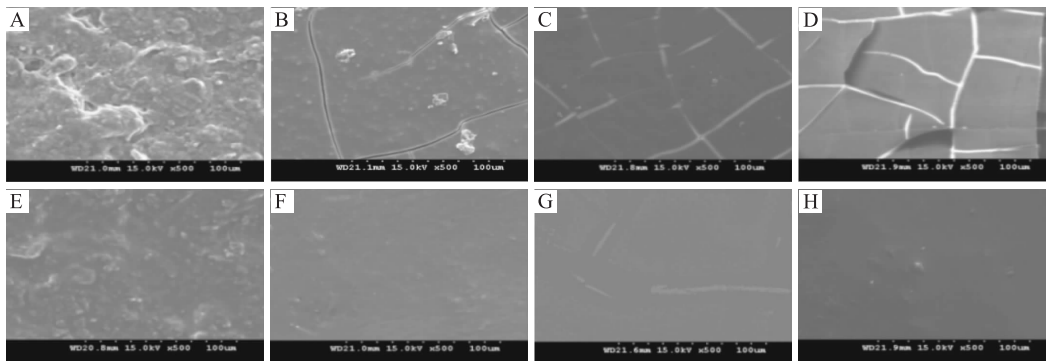


图6 米糠基原料与膜的TG和DTG图

2.4.2 扫描电镜分析

在对比 APRBP、RBP_s、AERB 等米糠提取物所制备的膜材料后,AWRB 全组分膜显示出较优的强度和柔韧性(见图3)。为进一步揭示此原因,采用

最优制膜条件组合分别制备的上述米糠基膜材料,并以不添加制膜助剂制备的上述米糠基膜材料作为对照,采用扫描电子显微镜观察膜表面形貌,结果如图7所示。



注:图中 A、B、C、D 分别为无制膜助剂的 AWRB 全组分膜、AERB 膜、APRBP 膜和 RBP_s 膜;图中 E、F、G、H 分别为添加最优条件的增塑剂与交联剂的 AWRB 全组分膜、AERB 膜、APRBP 膜和 RBP_s 膜

图7 米糠基膜材料的扫描电镜图

由图 7A ~ D 可见,在未添加制膜助剂时,APRBP、RBP_s、AERB 膜均出现了不同程度的细微破裂,而 AWRB 全组分膜则未见破裂,但表面较为粗糙。这是因为经分离纯化后的米糠蛋白或多糖大分子之间的相互作用较单一且微弱,不能完全抵抗固化成膜环节中内应力的牵扯;而 AWRB 中虽然含有不溶性成分而降低了膜的均一性,但有效发挥了物理增强作用。由图 7E ~ H 可见,在添加交联剂和增塑剂后,所有膜均未见明显破裂现象(图 G 中出现的纹路为盐类结晶),且 MRRBP、RBP_s、AERB 膜表面光滑平整,AWRB 全组分膜表面的粗糙度也有所下降。该现象说明,在 GA 的交联作用及 Gly 的增塑作用下,大分子网络结构更为致密,固化时内应力下降,使各类膜的结构缺陷显著减少,从而导致机械性能提升。

据此推断,在米糠基原料中,可溶性的淀粉、半纤维素和果胶(主要包含在无氮浸出物中)与蛋白质均可参与膜网络构建及交联反应,而不溶性的粗纤维和蛋白质也因“搭桥”和“钩联”而起到协同增效作用,该现象往往在蛋白质-纤维复合材料中也被观察到^[26-27]。因此,无论从性能还是成本角度看,AWRB 全组分制膜工艺均具有显著优势。

3 结论

(1)米糠经压榨和醇洗后所得的 AWRB 无需进一步分离提纯,可全组分用于制备膜材料,其机械性能优于可溶性米糠蛋白、多糖或其富集物所制成的膜。

(2)在以 AWRB 为原料制膜中,GA 和 Gly 分别是性能较优的交联剂和增塑剂。

(3)采用碱处理-湿法成膜工艺制备 AWRB 全组分膜的优化条件为:固液比 1:5,碱处理温度 50℃,碱处理时间 60 min,Gly 用量 10%,GA 用量 1.6%。在最优条件下,制备的膜材料拉伸强度为 16.9 MPa,断裂伸长率为 1.6%。

(4)AWRB 中的多糖和蛋白质在 GA 交联作用下形成了热稳定性更高的网络结构,而不溶性的粗纤维及蛋白质则起到协同增效作用,有效提升了米糠基膜材料的机械强度。

参考文献:

- [1] 王学军,孙大为,冯建立,等. 可降解塑料评价标准现状与展望[J]. 塑料工业, 2021, 49(6): 1-5, 89.
- [2] 张宗胤,吕明福,徐耀辉,等. 生物可降解薄膜的研究进展[J]. 石油化工, 2021, 50(7): 732-737.
- [3] 李曼,武丁胜,魏安方,等. 静电纺丝聚己内酯/明胶载姜黄素生物活性敷料的制备和性能[J]. 材料导报, 2022, 36(11):229-235.
- [4] KULJIT K, RAJEEV J, MITHU M, et al. Studies on the properties and biodegradability of PVA/*Trapa natans* starch (N-st) composite films and PVA/N-st-g-poly (EMA) composite films[J]. Int J Biol Macromol, 2019, 123: 826-836.
- [5] 荣骁,王洪,邹威,等. 聚乙二醇改性淀粉与 PBAT 复合材料的制备和性能[J]. 塑料, 2022, 51(2): 13-17.
- [6] 葛婷婷,宋永明,刘迎涛. 增塑剂对细菌纳米纤维素-壳聚糖复合膜性能的影响[J]. 东北林业大学学报, 2021, 49(2): 112-116.
- [7] GE S, LIU Q, LI M, et al. Enhanced mechanical properties and gelling ability of gelatin hydrogel reinforced with chitin whiskers [J]. Food Hydrocolloid, 2018, 75: 1-12.
- [8] 张金凤,王艳文,范恒军,等. 玉米胚芽粕制备蛋白膜工艺优化及抗氧化研究[J]. 食品与机械, 2022, 38(5): 94-100.
- [9] 胡海玥,周彩莹,李海岭,等. 亚麻籽胶-大豆分离蛋白复合膜的制备及表征[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(13): 52-58.
- [10] KANATTS R, MAKWANA S H. Development of active, water-resistant carboxymethyl cellulose-poly vinyl alcohol-Aloe vera packaging film [J/OL]. Carbohydr Polym, 2020, 227: 115303 [2022-11-21]. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115303>.
- [11] 张盼盼,褚治强,焦强,等. 木本油料副产物加工利用研究进展[J]. 林产工业, 2022, 59(2): 63-68.
- [12] 姜平,吴娜娜,翟小童,等. 米糠生物活性物质及其应用研究的进展[J]. 中国粮油学报,2021, 36(10): 188-195.
- [13] 易佳,刘昆仑. 超微联合超声波优化提取米糠蛋白及其对米糠蛋白溶解性的影响[J]. 食品研究与开发,2022, 43(19):117-123.
- [14] 赵博宇,王聪,谢鑫. 膜技术分离纯化燕麦蛋白的工艺研究[J]. 食品研究与开发,2011,32(9):132-134.
- [15] 翟吕平,杨京梅. 鱿鱼软骨粗多糖提取方法的研究[J]. 中国卫生检验杂志,2016,26(7):947-949,961.
- [16] 张丙华,张晖,王立,等. 响应面法优化脱脂米糠植酸提取工艺[J]. 中国油脂,2010,35(4):45-49.
- [17] 林世东,杜国强,顾君,等. 我国生物基及可降解塑料发展研究[J]. 塑料工业,2021,49(3): 10-12,37.
- [18] 陈庆,杨欣宇. 生物降解塑料工业进展[J]. 塑料工业, 2008,36(3):23-26.
- [19] 郝秀,范东斌. 环氧化合物改性大豆蛋白胶黏剂制备工艺与性能研究[J]. 林产工业, 2019, 56(11): 48-51.
- [20] 张光华,周小丰,来智超. 交联剂对玉米淀粉醋酸酯/PVA 可降解复合膜性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2007,23(6):164-168.
- [21] 曹飞. 戊二醛的生产与应用[J]. 陕西化工,2000(2): 1-3, 13.
- [22] 颜田田,戚勃,杨贤庆,等. 增塑剂对卡拉胶可食用膜性能的影响[J]. 食品与发酵工业,2019, 45(23): 97-102.
- [23] 尹远,余月红,吴晓如. PLA/PBAT 双向拉伸薄膜的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2022,50(10): 25-29.
- [24] KAEWPRACHU P, OSAKO K, BENJAKUL S, et al. Biodegradable protein-based films and their properties; A comparative study[J]. Packag Technol Sci,2016, 29(2):77-90.
- [25] LIANG S M, WANG L J. A natural antibacterial-antioxidant film from soy protein isolate incorporated with cortex *Phellodendron* extract[J/OL]. Polymers, 2018, 10(1):71 [2022-11-21]. <https://doi.org/10.3390/polym10010071>.
- [26] 付丽红,张铭让,齐永钦,等. 胶原蛋白和植物纤维结合机理的研究[J]. 中国造纸学报,2002, 17(1): 68-71.
- [27] 岳航勃,郑萍璇,郑煜如,等. 棉籽蛋白/剑麻纤维复合材料加工、界面与性能[J]. 化工学报,2021, 72(3): 1751-1760.