

壳聚糖/聚乙烯亚胺改性大豆蛋白膜的制备与性能

李怡薇, 李祝其, 卫国强, 梁振烜, 金世存, 陈惠

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要:采用环氧氯丙烷和聚乙烯亚胺对壳聚糖进行改性得到改性壳聚糖, 并利用聚乙烯亚胺、壳聚糖和改性壳聚糖分别对大豆分离蛋白进行改性处理, 共混浇铸制备大豆蛋白膜材料。探讨了不同改性处理对大豆蛋白膜微观结构、疏水性能、力学性能以及热稳定性的影响。结果表明: 采用改性壳聚糖处理得到的大豆蛋白膜的结晶度增加, 表面疏水性增强, 力学性能提高, 热稳定性提升。当改性壳聚糖添加量为 5% (以大豆分离蛋白质量计) 时, 整体改性效果最优, 此时大豆蛋白膜的表面疏水性增强了 23.32%, 力学强度提高了 36.27%。

关键词:改性壳聚糖; 大豆蛋白膜; 表面疏水性; 力学性能

中图分类号: TQ936.2; TQ645 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2021)11-0078-05

Preparation and properties of chitosan/polyethyleneimine modified soybean protein membrane

LI Yiwei, LI Zhuqi, WEI Guoqiang, LIANG Zhenxuan, JIN Shicun, CHEN Hui

(College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Chitosan was modified by epichlorohydrin and polyethyleneimine (PEI). The soybean protein isolate was modified by PEI, chitosan and modified chitosan, and then was used to prepare the soybean protein membrane material by blending and casting. The effects of modification treatments on the microstructure, hydrophobicity, mechanical properties and thermal stability of soybean protein membrane material were investigated. The results showed that the crystallinity, surface hydrophobicity, mechanical properties and thermal stability of the soybean protein membrane modified with modified chitosan increased. When the dosage of modified chitosan was 5% of the soybean protein isolate mass, the overall modification effect was the best. At this time, the surface hydrophobicity of soybean protein membrane improved by 23.32%, and the mechanical strength increased by 36.27%.

Key words: modified chitosan; soybean protein membrane; surface hydrophobicity; mechanical property

目前, 包装领域主要应用的是塑料制品, 其机械性能好、成本低、轻便, 大大方便了人们的日常生活。但废弃塑料制品造成了严重的环境污染, 同时制备塑料制品所需的石油资源日益减少。因此, 开发绿色环保的包装材料刻不容缓, 天然高分子膜则有可

能解决这个问题。以豆粕为原料制备的大豆蛋白膜无毒无害, 环保可再生, 成本较低, 但是大豆蛋白膜材料还存在许多问题, 如机械强度达不到要求, 耐水性能差等, 需要通过物理或化学的方法来改善其性能。

壳聚糖为阳离子聚合物^[1], 是一种天然高分子材料, 因其良好的生物相容性、优异的生物抗菌性^[2]、无毒且来源广泛等特点被广泛应用于各领域。壳聚糖可溶解于无机酸、有机酸及弱酸稀溶液等, 但不溶于稀硫酸、磷酸、水和稀碱^[1]。本文采用环氧氯丙烷和聚乙烯亚胺对壳聚糖进行改性处理,

收稿日期: 2020-12-20; 修回日期: 2021-07-23

基金项目: 2019 年国家级大学生创新创业训练计划项目 (G201910022055); 国家自然科学基金资助项目 (21703009)

作者简介: 李怡薇 (1999), 女, 在读本科, 专业为木材科学与工程 (E-mail) liyiweilyw123@163.com。

通信作者: 陈惠, 副教授 (E-mail) chenhui@bjfu.edu.cn。

通过共价作用和氢键在聚乙烯亚胺、壳聚糖、大豆分离蛋白三者之间形成一种超分子作用力,制备了新型增强增韧的疏水可生物降解大豆蛋白复合膜材料。该研究不仅有利于节约有限的石油资源和保护环境,并且对于提升农副制品的利用率和附加值具有促进作用,为大豆蛋白膜在包装领域的广泛应用提供了理论支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

大豆分离蛋白(SPI,蛋白质含量 $\geq 90\%$),山东旺宇生态食品工业有限公司;壳聚糖(CS),BR级,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯亚胺(PEI),AR级,天津希恩思生化科技有限公司;环氧氯丙烷(ECH)、甘油、氢氧化钠、乙酸,均为AR级,北京化学试剂有限公司。

Nicolet670型傅里叶红外光谱仪,美国热电公司;S-3400N型扫描电镜,日本日立公司;D8 Advance型X射线衍射仪,美国布鲁克公司;OCA20型接触角测定仪,德国德菲公司;DCP-KZ300型拉力机,四川长江公司;TGA Q500型热重分析仪。

1.2 实验方法

1.2.1 改性壳聚糖(MCS)的制备

将7.5 g壳聚糖溶解在2 000 mL蒸馏水中,加入3~4 mL乙酸调节pH为3.0~4.0,60℃下水浴加热30 min,然后加入3.75 g环氧氯丙烷,继续水浴加热3 h。对所得溶液进行旋蒸,然后加入3 g聚乙烯亚胺,60℃下加热搅拌15 h,再对溶液透析12 h,将透析产物冷冻干燥,得改性壳聚糖(MCS)。

1.2.2 空白大豆蛋白膜的制备

将5 g大豆分离蛋白溶于95 g蒸馏水中,加入1.5 g甘油,向溶液中滴加适量的氢氧化钠溶液^[3]调节pH为8.0~9.0,40℃下加热搅拌1 h,之后于超声功率90 W下超声处理10 min。将所得溶液倒入模具中,45℃真空干燥24 h,得到空白大豆蛋白膜。

1.2.3 壳聚糖/聚乙烯亚胺/改性壳聚糖改性大豆蛋白膜的制备

按1.2.2将溶液pH调节为8.0~9.0后,添加5%的壳聚糖或5%的聚乙烯亚胺或一定量的改性壳聚糖(添加量均按SPI质量计),其余操作步骤同1.2.2,得到不同改性处理的大豆蛋白膜。

1.2.4 测试与表征

1.2.4.1 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

采用傅里叶红外光谱仪测定样品的红外吸收光

谱。将样品直接置于压头附件下,扣除大气背景,在扫描范围4 000~600 cm^{-1} 、分辨率2 cm^{-1} 、扫描次数32次条件下测定。

1.2.4.2 扫描电镜(SEM)分析

将大豆蛋白膜掰断得到自然断面,对样品进行镀金处理后再进行电镜扫描,加速电压设置为5 kV。

1.2.4.3 X射线衍射(XRD)分析

采用X射线衍射仪分析大豆蛋白膜内部大豆分离蛋白的结晶情况。测试参数:铜靶辐射,辐射管电压40 kV,辐射管电流40 mA,扫描范围5°~60°,扫描速度2(°)/min。

1.2.4.4 表面疏水性能测试

采用接触角测定仪测定大豆蛋白膜表面的接触角。将样品放置于可移动的载物台上,用微量调节注射器在表面滴加3 μL 蒸馏水,记录液滴与膜表面之间形成的接触角,每组样品重复测试3次。

1.2.4.5 力学性能测试

测试样品为10 mm \times 60 mm的长方条,采用拉力机参照ISO 527-3:1995(E)对大豆蛋白膜进行拉伸性能测试,拉伸速度设置为5 mm/min。每组样品分别测试4次求平均值。

1.2.4.6 热稳定性分析

将7 mg大豆蛋白膜样品在105℃下干燥至恒重,然后放入热重分析仪中,在氮气(100 mL/min)的环境中以10℃/min的加热速率从室温加热至600℃,记录样品的质量损失,得到膜的热重曲线。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖、聚乙烯亚胺与改性壳聚糖的红外光谱图分析

图1为壳聚糖、聚乙烯亚胺和改性壳聚糖的红外光谱图。由图1可以看出,3 200~3 400 cm^{-1} 区间的峰归属于壳聚糖N—H和O—H的伸缩振动,壳聚糖的主要特征吸收峰在1 653 cm^{-1} (酰胺I带C=O伸缩振动)和1 589 cm^{-1} (酰胺II带N—H弯曲振动),1 151 cm^{-1} 和1 061 cm^{-1} 是C—O—C的对称伸缩振动,1 026 cm^{-1} 是C—O的伸缩振动^[4]。壳聚糖改性后,存在于壳聚糖内部结构中的葡萄糖胺的O—H、N—H和C—O—C中形成的一部分氢键被消除,造成特征峰向低波数移动,1 653 cm^{-1} 特征峰向1 652 cm^{-1} 移动,1 589 cm^{-1} 特征峰向1 576 cm^{-1} 移动,而1 026 cm^{-1} 特征峰的峰强明显增加,说明CS与PEI之间形成了氢键。

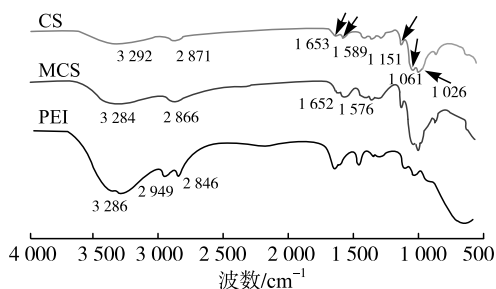
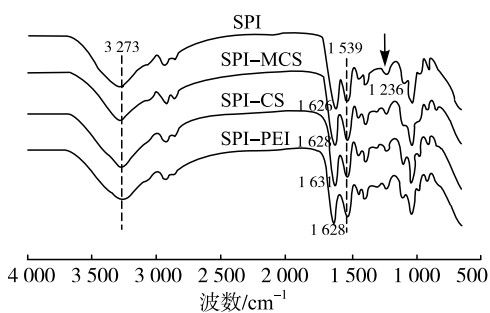


图1 壳聚糖、聚乙烯亚胺和改性壳聚糖的红外光谱图

2.2 大豆蛋白膜的结构分析

2.2.1 FTIR 分析

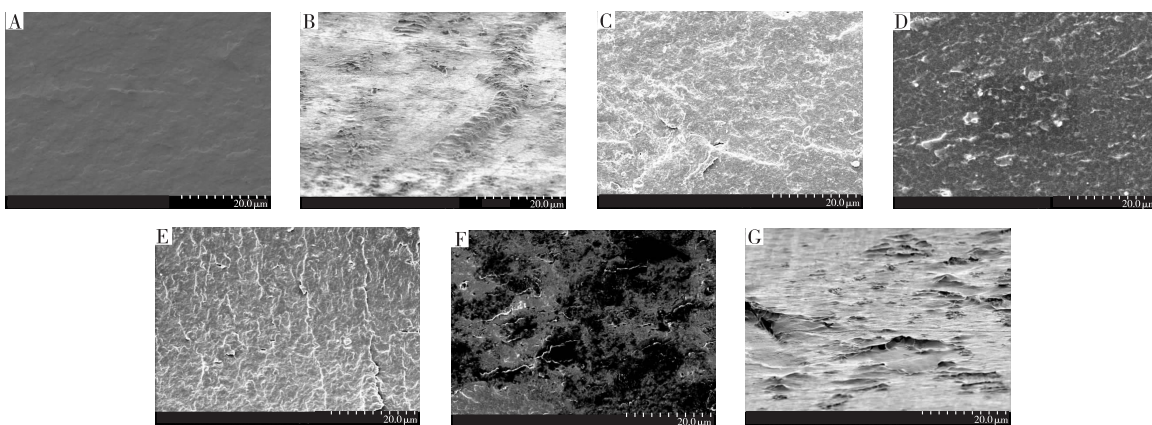
对空白大豆蛋白膜和改性大豆蛋白膜进行红外光谱分析,结果见图2。



注:CS、PEI、MCS添加量均为5%。

图2 空白大豆蛋白膜与改性大豆蛋白膜的红外光谱图

由图2可以看出,各组大豆蛋白膜具有相似的特征峰。 $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 左右的峰主要是由O—H和N—H的伸缩振动峰相互缔合, $1\ 626$ 、 $1\ 539$ 、 $1\ 236\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰是大豆分离蛋白的特征酰胺带,分别对应酰胺I带(C=O伸缩振动)、酰胺II带(N—H弯曲振动)以及酰胺III带(C—H伸缩振动和N—H伸缩振动)^[5]。CS和PEI改性的蛋白膜酰胺I带



注:A. SPI; B. SPI-CS; C. SPI-PEI; D. SPI-1% MCS; E. SPI-5% MCS; F. SPI-10% MCS; G. SPI-15% MCS。

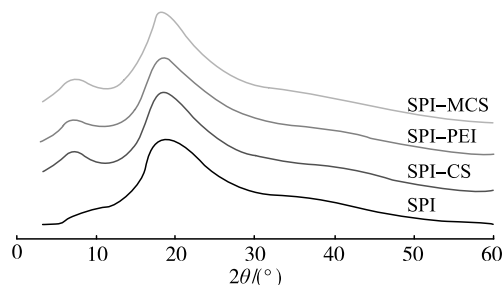
图4 空白大豆蛋白膜与改性大豆蛋白膜的扫描电镜图

由图4可以看出,由于SPI分子内和分子间都存在较强的氢键作用,空白大豆蛋白膜表面形态光滑而致密。随着改性物质的加入,复合膜的断面出

现粗糙现象,有微相分离的存在^[8],由于复合膜的相容性不够好,根据熵增原理,同种物质混合的混合熵大于异种物质的混合熵,可能会发生部分分

2.2.2 XRD 分析

空白大豆蛋白膜与改性大豆蛋白膜的X射线衍射图见图3。 2θ 为 9° 和 20° 处的两个衍射峰是大豆蛋白膜的特征峰^[6],分别对应SPI二级结构中的 α 螺旋和 β 折叠^[7]。



注:CS、PEI、MCS添加量均为5%。

图3 空白大豆蛋白膜与改性大豆蛋白膜的X射线衍射图

由图3可以看出,相比于空白大豆蛋白膜,MCS改性的蛋白膜在 2θ 为 9° 处的衍射峰强度明显增加,表明改性壳聚糖使SPI的结构发生了变化,膜的结晶度明显增加,这是因为改性壳聚糖与SPI分子之间形成了氢键,产生了更高层次的致密结构。

2.2.3 SEM 分析

空白大豆蛋白膜和改性大豆蛋白膜的扫描电镜图见图4。

现粗糙现象,有微相分离的存在^[8],由于复合膜的相容性不够好,根据熵增原理,同种物质混合的混合熵大于异种物质的混合熵,可能会发生部分分

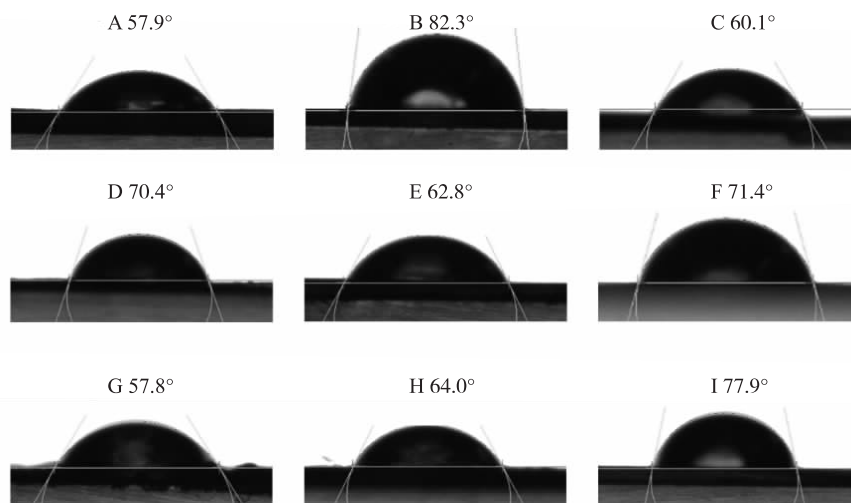
相^[9]。MCS添加量分别为1%和5%时,改性大豆蛋白膜的断面明显比其他添加量MCS改性大豆蛋白膜的断面更致密光滑。

2.3 大豆蛋白膜的性能分析

2.3.1 表面疏水性

空白大豆蛋白膜和改性大豆蛋白膜的接触角测试结果见图5。接触角越大,表面疏水性越好。由图5可以看出,除7.5%MCS改性大豆蛋白膜的表面疏水性有所下降外,其余不同改性物质的加入均

能提高大豆蛋白膜的表面疏水性。CS改性大豆蛋白膜接触角增大了24.4°,表面疏水性增强了42.14%,PEI改性大豆蛋白膜与空白大豆蛋白膜相比,表面疏水性增强了3.80%。而MCS添加量为1%、2.5%、5%时,大豆蛋白膜表面疏水性分别增强了21.59%、8.46%、23.32%。这可能是各分子含有的羟基之间形成氢键,导致大豆蛋白膜表面的亲水位点减少,使改性大豆蛋白膜的表面疏水性增加^[10]。



注:A. SPI;B. SPI-CS; C. SPI-PEI; D. SPI-1%MCS; E. SPI-2.5%MCS; F. SPI-5%MCS; G. SPI-7.5%MCS; H. SPI-10%MCS; I. SPI-15%MCS。

图5 空白大豆蛋白膜和改性大豆蛋白膜的接触角

2.3.2 力学性能

空白大豆蛋白膜和改性大豆蛋白膜的力学性能表征结果见表1。

表1 空白大豆蛋白膜和改性大豆蛋白膜强度及断裂伸长率

样品	强度/MPa	断裂伸长率/%
SPI	10.20 ± 0.80	2.17 ± 0.12
SPI-CS	9.30 ± 0.45	1.71 ± 0.08
SPI-PEI	10.60 ± 0.67	1.50 ± 0.06
SPI-1%MCS	12.90 ± 0.61	2.20 ± 0.13
SPI-2.5%MCS	12.70 ± 1.10	2.90 ± 0.11
SPI-5%MCS	13.90 ± 0.72	2.00 ± 0.05
SPI-7.5%MCS	16.10 ± 1.21	1.70 ± 0.12
SPI-10%MCS	15.10 ± 0.84	2.80 ± 0.10

由表1可以看出,与空白大豆蛋白膜相比,CS改性大豆蛋白膜的强度和断裂伸长率均有所下降,PEI改性大豆蛋白膜强度仅提高了3.92%,断裂伸长率下降了30.88%。随着MCS添加量的增加,大豆蛋白膜强度总体呈先增大后减小的趋势,在MCS添加量为1%、2.5%、5%时,膜强度分别提高了26.47%、24.51%、36.27%。这是因为MCS和SPI

分子之间相互交联,分子间作用加强,形成了更加致密的网状结构,有效地改善了膜的力学性能^[11],同时膜的韧性增强^[12],结晶度增加,这与XRD表征结果相同。在MCS添加量为7.5%时,大豆蛋白膜的强度最大,但断裂伸长率降低,在MCS添加量为10%时,大豆蛋白膜的强度降低。这可能是由于MCS添加量过大时,与SPI不能很好地实现共混,作用力减弱,膜的结构松散,力学性能下降。

2.3.3 热稳定性

通过热重分析仪研究了空白大豆蛋白膜和改性大豆蛋白膜的热稳定性,结果见图6。表2为各组大豆蛋白膜对应的热降解数据。

由图6和表2可以看出,各组大豆蛋白膜通常有3个主要的降解阶段:第一阶段,50~130℃的初始质量损失归因于水分的蒸发;第二阶段,130~270℃的质量损失可归因于甘油的蒸发和降解;第三阶段,270~450℃的质量损失主要是由于SPI基质的热降解造成的^[13]。SPI-MCS膜的热重曲线均在空白大豆蛋白膜的上方,与空白大豆蛋白膜相比,SPI-5%MCS膜的最大降解速率对应的温度明显升

高,由 302.12℃ 升高至 307.13℃,这可能与改性壳聚糖和 SPI 之间形成的网状交联结构有关,表明加

入 MCS 且添加量为 SPI 质量的 5% 时可以提升膜的热稳定性。

表 2 空白大豆蛋白膜和改性大豆蛋白膜的热降解数据

样品	$T_{\max 1}/^{\circ}\text{C}$	$M_{L1}/\%$	$T_{\max 2}/^{\circ}\text{C}$	$M_{L2}/\%$	500℃ 时的残留率/%
SPI	232.19	24.48	302.12	24.83	21.93
SPI-CS	242.12	19.35	301.84	24.23	24.60
SPI-PEI	259.90	21.46	320.55	23.67	25.29
SPI-1% MCS	246.25	21.50	307.10	22.87	25.57
SPI-2.5% MCS	244.73	15.05	287.02	17.51	28.44
SPI-5% MCS	260.45	28.61	307.13	17.99	24.44
SPI-7.5% MCS	245.43	19.68	284.46	16.23	25.74
SPI-10% MCS	243.19	18.48	278.96	14.52	25.40
SPI-15% MCS	238.83	17.08	288.85	20.97	25.04

注: T_{\max} 为最大降解速率对应的温度, M_L 为降解阶段的失重率。

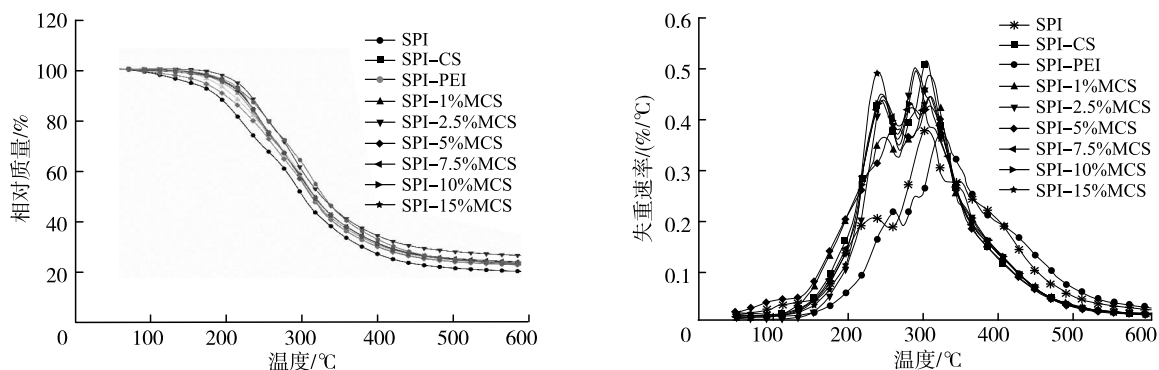


图 6 空白大豆蛋白膜和改性大豆蛋白膜的 TGA 和 DTG 曲线

3 结论

通过聚乙烯亚胺改性壳聚糖,使改性壳聚糖与 SPI 实现共混,能够有效改善大豆蛋白膜的力学性能和表面疏水性,实现膜材料机械强度和耐水性性能的提高。从改性膜的性能、结构以及生产成本等各方面综合考虑,当 MCS 添加量为 SPI 质量的 5% 时,膜的机械强度、表面疏水性、热稳定性得到了提升,改性效果最优。

参考文献:

- [1] 段嘉昕. 壳聚糖复合材料的制备及其在油水分离中的研究[D]. 山东 青岛:青岛科技大学,2016.
- [2] 王继业,张明宇,霍倩. 壳聚糖的性能及应用[J]. 纺织科学与工程学报,2020,37(3):110-116.
- [3] 李颖,陈惠,李黎,等. 微波对大豆分离蛋白结构及其膜性能的影响[J]. 包装工程,2016,37(5):78-83.
- [4] HUA W, LOU Y, XU W, et al. Batch affinity adsorption of His-tagged proteins with EDTA-based chitosan[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2016, 100(2): 879-891.
- [5] 程志先. 大豆分离蛋白-壳聚糖相互作用及复合机理研究[D]. 杭州:浙江工商大学,2017.
- [6] 李邝. 功能纳米粒子改性蛋白基复合薄膜的制备与性能研究[D]. 北京:北京林业大学,2019.

- [7] HAN Y F, LI K, CHEN H, et al. Properties of soy protein isolate biopolymer film modified by graphene [J/OL]. Polymers, 2017, 9(8): 312 [2020-12-20]. <https://doi.org/10.3390/polym9080312>.
- [8] 刘幸幸. 壳聚糖/植物蛋白复合包装膜的制备与性能研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2012.
- [9] 姜福青. 壳聚糖膜及其共混膜的制备和性能研究[D]. 上海:东华大学,2010.
- [10] LI K, JIN S C, CHEN H, et al. A high-performance soy protein isolate-based nanocomposite film modified with microcrystalline cellulose and Cu and Zn nanoclusters [J/OL]. Polymers, 2017, 9(5): 167 [2020-12-20]. <https://doi.org/10.3390/polym9050167>.
- [11] 戴胜东,刘锐,张民. 复合物改善大豆分离蛋白膜性能研究[J]. 食品科技,2014,39(9):114-118.
- [12] 关曼. 壳聚糖/大豆分离蛋白复合膜的制备、性能及应用[D]. 上海:上海海洋大学,2016.
- [13] LI K, JIN S C, LIU X R, et al. Preparation and characterization of chitosan/soy protein isolate nanocomposite film reinforced by Cu nanoclusters [J/OL]. Polymers, 2017, 9(7): 247 [2020-12-20]. <https://doi.org/10.3390/polym9070247>.