

可食性羧甲基纤维素膜成膜特性的研究

I. 干燥温度、厚度、增塑剂种类和浓度等对膜性质的影响

刘欣 周爱梅 林日高 陈永泉

(华南农业大学食品科学系, 广州, 510642)

摘要 主要研究了羧甲基纤维素的成膜特性及不同因素对此膜的物理和机械性能的影响。结果表明适当的羧甲基纤维素用量能使膜性质较好; 中温干燥(65℃)能使膜具有较好的阻湿性; 适量的增塑剂不仅使膜具有一定的抗拉强度和延伸率, 而且不会明显提高透湿性; 膜的厚度对膜的水蒸汽透过系数、抗拉强度和延伸率均具有较大的影响。

关键词 可食膜; 羧甲基纤维素; 水蒸汽透过系数; 抗拉强度

中图分类号 TS 201.2

羧甲基纤维素(sodium carboxymethyl cellulose, 简称 CMC)在食品工业中可作为增稠剂、稳定剂、固型剂、保水剂等用于面制品、冰淇淋、饮料、粉状食物、罐头等食品。近年来, 羧甲基纤维素还被广泛用于肉类制品、蛋、水果、蔬菜等的薄膜保鲜(马同江等, 1989), 并发现这种膜具有阻止水分、油脂及流质的迁移, 防止氧及二氧化碳的逸散, 保留食品的风味物质, 提高机械强度, 保持食品结构和携带添加剂等功效(Kester et al, 1986; 1989; John et al, 1997)。但目前对此膜的性质和微观结构研究不多, 限制了其进一步的研究和应用。因此, 本文研究了羧甲基纤维素的成膜特性以及干燥温度、厚度、增塑剂种类和浓度等对膜性质的影响, 同时利用扫描电镜对薄膜的微观结构进行了分析, 以期羧甲基纤维素膜应用于食品工业, 提供基础资料和参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

羧甲基纤维素、甘油、乙二醇等均为市售化学试剂。

1.2 测定方法

按配方配制一定浓度的羧甲基纤维素的水溶液, 使之呈半透明, 无颗粒的胶体状。然后将定量此胶体流体涂布于一定面积的光滑玻璃皿上, 于适当温度下干燥, 揭膜后存于 65% RH 的干燥器中以备检测。

1.3 膜性质的测试

1.3.1 膜厚度的测定 被测膜上随机取几点, 用螺旋测微器测量, 取其平均值。

1.3.2 水蒸汽透过系数(WVP) 采用拟杯子法, WVP 按下式计算: $WVP = q/t \cdot 24/S \cdot d/\Delta p$ 。式中 WVP 为 24℃, 71% RH(Relative Humidity)时的水蒸汽透过系数, q/t 为稳定透过时单位时

间内透湿杯增加的质量(g/h), S 为透过面积(m^2), d 为膜的厚度(mil), Δp 为两侧压差(Pa), 24 为 24 h, 故 WVP 的单位为 $\text{g}\cdot\text{mil}/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa})$ 。

1.3.3 抗拉强度(TS)与伸长百分率(E)的测定 用切纸机将膜裁成长 16 cm, 宽 1.5 cm 的长条, 置于纸张抗拉力试验机上, 读取使此膜破裂时的抗拉力, 同时读出其伸长百分率。

抗拉强度的计算公式为: $TS = F/S$

式中 TS 为试样的抗拉强度(kg/cm^2), F 为试样破裂时的抗拉力(kg), S 为检验前试样的截面积(cm^2)。

1.3.4 电镜观察方法 把样品剪成 0.1 cm^2 大小, 然后把它粘在 d 为 1 cm 的铜台上, 喷金后扫描电镜观察。

2 结果与讨论

2.1 羧甲基纤维素浓度的选择

羧甲基纤维素成膜液的浓度要适当, 浓度太大或太小都不易成膜。由表 1 可见, 羧甲基纤维素的成膜能力随着浓度的增加而增大, 但膜浓度太大, 则膜液粘度大, 使涂膜不均匀, 另外, 当羧甲基纤维素浓度增至质量浓度为 0.04 g/mL 时, 膜的水蒸汽透过系数明显增大, 而且颜色变为微黄色; 膜浓度太小时, 若干燥平面水平浓度不够, 会造成膜的厚薄不均, 且干燥时间长, 不易成膜或膜过薄而难揭膜。因此本实验优选羧甲基纤维素膜液的质量浓度为 0.03 g/mL 。

表 1 CMC 浓度对膜性质的影响

编号	$\rho(\text{CMC})/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	膜厚/mm	$WVP/[\text{g}\cdot\text{mil}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa})^{-1}]$	透明度与光泽	$\theta_{(\text{膜干燥})}/^\circ\text{C}$	$t_{(\text{膜干燥})}/\text{h}$
1	0.02	0.030 3	0.074	无色透明	65	1.5
2	0.03	0.035 0	0.078	无色透明	65	1
3	0.04	0.054 0	0.118	微黄透明	65	1

2.2 干燥温度对膜性质的影响

实验结果如表 2 所示。由表 2 可知, $65\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥的膜具有最低的水蒸气透过系数和最高的抗拉强度。这是由于 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 时膜液中水分的蒸发速度适中, 羧甲基纤维素分子在膜基质形成过程中可充分伸展, 位移和调向, 从而形成定向有序排列, 使膜结构的致密程度和结晶程度都较高。 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥, 膜液粘度下降, 流动性增大, 使膜厚薄不均; 另外由于温度高, 水分蒸发过快, 聚合物之间还没有定向排列之前就过早地被沉积下来, 这样可能会使膜产生气孔、裂缝等缺陷, 从而使 WVP 上升而 TS

下降。 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 左右自然干燥的膜虽然比较平整, 但干燥时间长, 达 12 h 以上, 且低温干燥可能会造成薄膜基质中水分含量较高和 WVP 值较大。故本实验选用 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 作为干燥温度。

表 2 干燥温度对 CMC 膜性质的影响

$\theta_{(\text{膜干燥})}/^\circ\text{C}$	$t_{(\text{膜干燥})}/\text{h}$	$WVP/[\text{g}\cdot\text{mil}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa})^{-1}]$	$TS/(\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2})$	膜色泽
25	12.25	0.146	26.9	无色透明
65	1	0.078	123.4	无色透明
85	0.38	0.144	12.1	淡黄透明

2.3 甘油浓度对羧甲基纤维膜性质的影响

表3为甘油浓度对羧甲基纤维素膜性质的影响.由表3可以看出,当甘油体积分数 $\geq 3\%$,羧甲基纤维素膜很易吸湿返潮.

表3 甘油浓度对 CMC 膜性质的影响

$\varphi(\text{甘油})/\%$	$WVP/[g \cdot \text{mil} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})^{-1}]$	$TS/(\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E/\%$	是否返潮
0	0.078	123.4	23.4	否
1	0.124	105.6	39.6	否
1.5	0.140	63.4	45.0	否
2	0.146	33.0	54.0	微
2.5	0.154	16.0	66.5	微
3	0.176	2.5	90.0	是

从表3还可知,随着甘油浓度的增大,膜的抗拉强度(TS)减小而伸长率(E)增加.没有加增塑剂的薄膜比较脆,

伸长率只有23%左右.

这主要是由于分子间键

力的存在,而造成膜流动

性小,从而形成薄膜的刚

性结构且表面粗糙;加入

甘油后,由于甘油为极性

低分子,进入羧甲基纤维

素分子中产生氢键结合,

从而降低了其分子间的键

力,软化了薄膜的刚性结

构,增加了链的流动性,使

膜变得柔软平滑富有光泽

和弹性.这些结果可从图

1的电镜照片中得到验

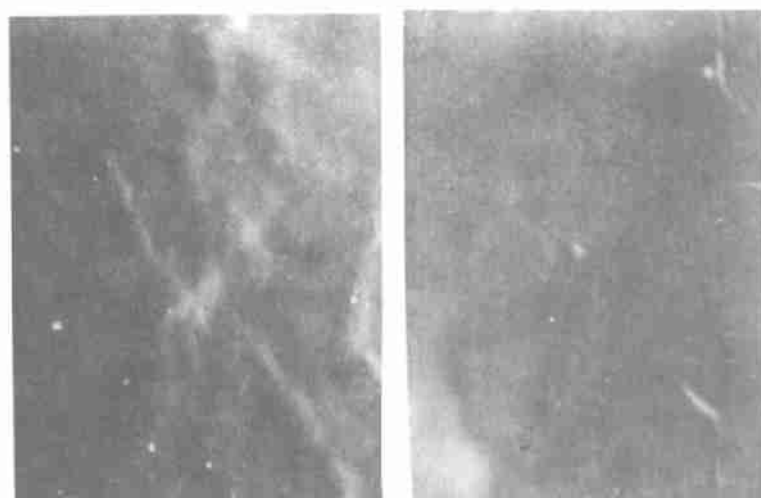
证.由图1可知,添加了体

积分数为1.5%甘油的薄

膜明显比对照组平滑,均

匀且富有光泽.

从表3还可看出,羧甲基纤维素膜的水蒸汽透过系数(WVP)随甘油浓度的增加而升高.这是因为随着甘油分子的加入,膜的结构变得松散,且由于甘油分子在基质中不易挥发,这就增加了膜的极性,从而削弱了膜的密封和防湿性能,导致膜的WVP值增大.因此为使膜不但具有一定平滑柔软结构减少脆裂,而且保证水蒸汽透过系数不明显提高,本实验优选后采用甘油体积分数为1.5%.



$\varphi(\text{甘油}) = 0\%$

$\varphi(\text{甘油}) = 1.5\%$

制膜条件: $\rho(\text{CMC}) = 3\%$, $\theta = 65^\circ\text{C}$, $t_{\text{处理}} = 1\text{ h}$

图1 不同甘油浓度的 CMC 膜电镜照片($\times 1000$)

2.4 增塑剂种类对羧甲基纤维素膜性质的影响

如图2所示,在研究的2种增塑剂中(添加量 $\varphi(\text{甘油}) = 1.5\%$, $\varphi(\text{乙二醇}) = 1.5\%$),乙二醇的透湿系数比甘油的大;加入乙二醇后羧甲基纤维素膜的伸长率最高,而抗拉强度最低,这说明乙二醇比甘油的增塑效果好。这是因为乙二醇的相对分子质量比甘油小,极性又比甘油大,导致乙二醇分子进入 CMC 分子之间的空间位阻效应小于分子质量较大的甘油分子,所以乙二醇分子更容易与 CMC 分子产生键合作用,从而削弱了 CMC 分子间的结合,使膜结构变得疏松,致使加乙二醇的膜透湿性最大,强度最低。这可从图3的电镜图上反映出来,将其与图1比较即可看出添加乙二醇的薄膜明显比添加甘油的薄膜结构更疏松,表面更平滑、均匀。

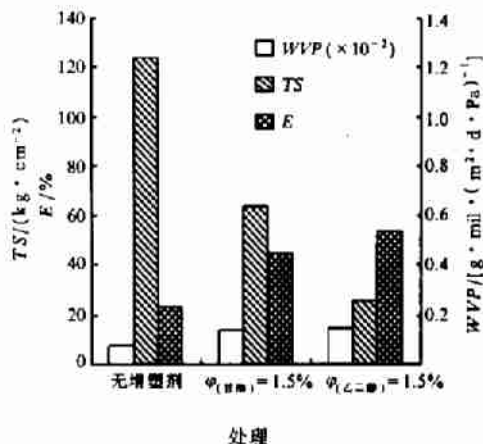


图2 不同增塑剂对膜性能的影响

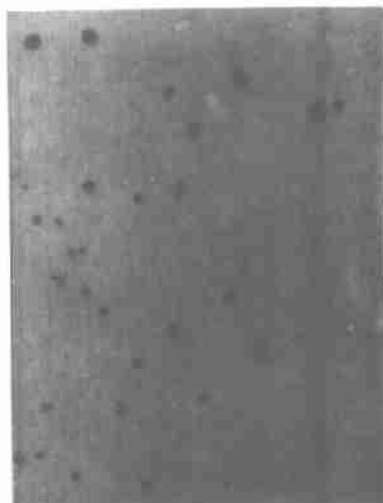


图3 以乙二醇为增塑剂的 CMC 膜电镜照片 ($\times 1000$)

2.5 厚度对羧甲基纤维素膜性质的影响

通过采用同一浓度,不同升数来控制膜的厚度(膜质量浓度均为 0.03 g/mL),实验结果如图4、图5和图6所示。由图4可见,膜的厚度对羧甲基纤维素膜的水蒸汽透过系数影响较大,膜的厚度增加,水蒸汽透过系数也增加,而当膜厚达到 0.12 mm 左右时,膜的水蒸汽透过系数又呈下降趋势。在一定膜厚范围内,羧甲基纤维素膜的水蒸汽透过系数随膜厚增加而升高,可作如下解释:由于羧甲基纤维素膜是亲水性膜,膜与水蒸汽之间的结合力导致了所谓的“膜吸水溶胀现象”(Bader et al, 1994; Garcia et al, 1994; Rice, 1994),膜越厚则吸水溶胀现象越严重,导致结构疏松,水分子易透过膜,从而使 WVP 值增大。而当膜厚增加至一定程度,随着膜厚的再增加,膜反而难以完全溶

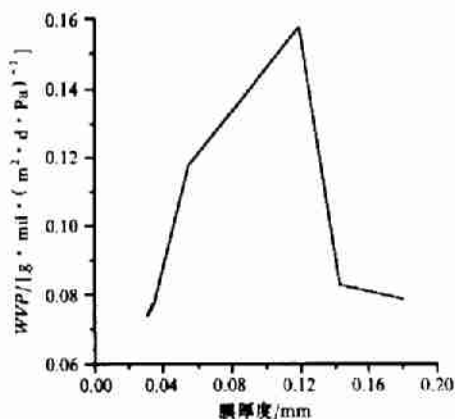


图4 厚度对膜的水蒸汽透过系数的影响

胀,水分子较难透过膜,从而又使 WVP 值下降。

由图5和图6可以看出,膜的机械性能和水蒸汽透过系数一样,在厚度0.12 mm左右时,其 TS 、 E 值都发生反向突变,膜厚超过0.12 mm后,其机械强度又有所回升。

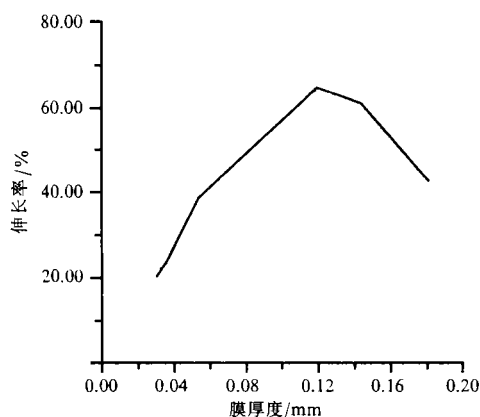


图5 厚度对膜的伸长率的影响

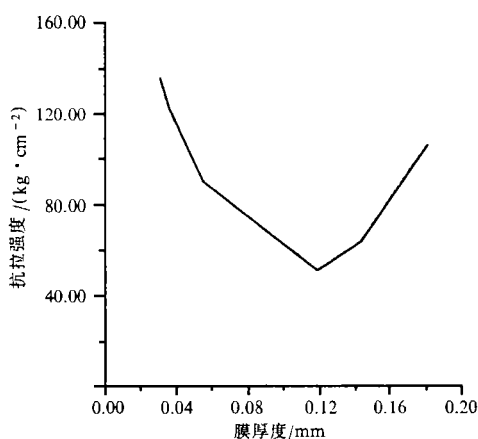


图6 厚度对膜的抗拉强度的影响

3 讨论与结论

羧甲基纤维素具有较好的膜形成性,其成膜特性受浓度,干燥温度,增塑剂种类和浓度的影响。膜厚对羧甲基纤维素膜的性能影响较大,在一定范围内膜厚增加,膜的透湿性增大、抗拉强度降低、伸长率增加,而当膜厚达到一定程度再进一步上升时,膜的透湿性、抗拉强度和伸长率都朝着相反的方向变化。由本实验还可知,由于羧甲基纤维素为亲水性聚合物,形成的薄膜的阻湿性还远远不如合成高分子膜。因此,在以后的研究中,笔者将利用硬脂酸、液体石蜡、蔗糖脂等脂质良好的阻湿性能,研究羧甲基纤维素-脂质复合膜,以提高它的阻湿、防潮性能。

参 考 文 献

- 马同江,杨冠丰编. 1989. 新编食品添加剂. 北京:农村读物出版社,250~253
- 叶保平,黄赣辉. 1994. 塑料膜透过性测定技术研究. 食品科学, (10):52
- Bader H G, Goritz D. 1994. Investigations on high amylose corn starch films III. Stress strain behavior. Starch/Stärke, 46(11):435~439
- Garcia-Rodenas C L, Cug J L, Aymaard. 1994. Comparison of invitro proteolysis of casein and gluten as edible films or as untreated proteins. Food Chem, 51(3):275~280
- Joyn M K, Catherine M J. 1997. Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. Food Tech, 51(2):61~72
- Kester J J, Fennema O R. 1986. Edible films and coatings: A Review. Food Tech, 40(12):47~59
- Kester J J, Fennema O R. 1989. An edible film of lipids and cellulose ethers: Barrier properties to moisture vapor transmission and structural evaluation. Food Sci., 54(6): 1383~1389
- Rice J. 1994. What is new in edible films. Food Processing, 55(7):61~62

(下转第85页)

GIS – Based Zhejiang Province Red Soil Resources (RSR) Evaluation

Hu Yueming¹ Dai Jun¹ Wang Renchao² Wu Shunhui¹ Li Yongtao¹

(1 College of Resources and Environment, South China Agric. Univ., Guangzhou, 510642;

2 Remote – sensing and Information Technique Institute, Zhejiang Agric. Univ.)

Abstract Based on the technique of Geographic Information System (GIS), Red Soil Resources (RSR) of Zhejiang province were classified to 84 types by computer-aided overlay analysis. The spots on the RSR classification map were selected as evaluation units; and evaluation models were established with three mathematical methods. The qualitative ranks of RSR of the whole province were evaluated, and the evaluation methods and results were compared and analyzed.

Key words geographic information system (GIS); Zhejiang province; red soil resource; evaluation

【责任编辑 李 玲】

(上接第 79 页)

Studies on the Film-Formed Property of Edible CMC Film

I . The Effect of Temperature、Thickess and Plasticizer on the Property of CMC Film

Liu Xin Zhou Aimei Lin Rigao Chen Yongquan

(Dept. of Food Science, South China Agric. Univ., Goungzhou, 510642)

Abstract The film-formed property of CMC and the effect of different factors on the physical and mechanical properties of the edible film were studied. The results showed that proper concentration of CMC could present the film with good properties. CMC film obtained by drying at 65℃ possessed better function of barrier to water transmission. Furthermore, suitable amount of plasticizer could contribute to the film with a certain tensile strength and elongation, and had little effect on its *WVP*. The film thickness had much effect on the *WVP*、tensile strength and elongation

Key words edible film; CMC; water vapor permeability (*WVP*); tensile strength (*TS*)

【责任编辑 李 玲】