

文章编号: 1001-411X(2000)03-0067-04

可食性羧甲基纤维素膜成膜特性的研究

II. 脂质对羧甲基纤维素膜的阻湿性和机械性能的影响

林日高, 李雁, 周爱梅, 柯曙明

(华南农业大学食品科学系, 广东 广州 510642)

摘要: 主要研究了脂类物质硬脂酸、液体石蜡、蔗糖酯对羧甲基纤维素膜的成膜特性的影响。结果表明: 硬脂酸能明显降低膜的水蒸汽透过系数, 但对膜的机械性能影响不大; $\rho=0.003\text{ g/mL}$ 石蜡不仅可明显提高膜的阻湿性, 而且使膜具有最大的抗拉强度; 石蜡—硬脂酸联合作用于薄膜可使膜的阻湿性比两者单独作用时均得到显著的提高; 蔗糖酯可提高膜的阻湿性, 但会降低膜的抗拉强度而使膜具有较大的延伸率。

关键词: 可食膜; 羧甲基纤维素; 脂类物质

中图分类号: TS 201.2

文献标识码: A

在以前的研究中^[1], 我们发现羧甲基纤维素(简称 CMC)具有很好的成膜特性, 但由于其为亲水性的多糖类物质, 虽然制成的膜阻气性较好, 但阻湿性却较差, 限制了其在实际生产中的应用。脂类物质由于具有疏水性, 因而能有效地阻止水分的传递, 但一般的脂类材料的成膜情况、机械性能均不理想。据报道^[2], 利用经过乳化的蜡、酯、脂肪酸与多糖类膜基材复合, 可制成阻气、阻湿效果俱很佳的复合膜。因此本文主要研究溶剂的组成、脂质种类和浓度对 CMC 膜阻湿性能和机械性能的影响, 并从电镜扫描照片分析脂质-CMC 复合膜的微观结构, 以期对 CMC 膜的研究和应用提供有益的参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

羧甲基纤维素、甘油、乙醇、硬脂酸、液体石蜡、蔗糖酯、吐温 60 等均为市售化学试剂。

1.2 脂质与 CMC 复合膜的制备

先将脂质溶解(可选用乳化剂和乙醇), 然后加入到 CMC 膜材水溶液中, 搅拌均匀。然后将此胶状流体涂布于一定面积的光滑玻璃皿上, 于 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥, 揭膜后存于 $65\%\text{ RH}$ (Relative Humidity) 干燥器中以备检测。

1.3 膜性质测试

(1) 膜厚的测定: 在被测膜上随机取几点, 用螺旋测微器测量, 取其平均值。

(2) 水蒸汽透过系数 (WVP): 采用拟杯子法, WVP 计算公式为^[3]:

$$WVP = (q/t) \cdot (24/s) \cdot (d/\Delta p)$$

式中 WVP 为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $85\%\text{ RH}$ 时水蒸汽透过系数, 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

$$\text{g} \cdot \text{mil} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}.$$

(3) 抗拉强度 (TS) 与伸长百分率 (E) 的测定: 用切纸机将膜裁成 $L\ 16\text{ cm}$ 、 $b\ 1.5\text{ cm}$ 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 $d=1\text{ cm}$ 的铜台上, 喷金后扫描电镜观察。

2 结果与讨论

2.1 乙醇对含脂 CMC 膜性质的影响

以乙醇作为溶剂, 不但可溶解脂质, 还可加快成膜速度^[4]。但乙醇的添加会影响 CMC 膜的各种性能^[5]。由表 1 可看出, 加少量乙醇可提高膜的阻湿性, 并可提高膜的抗拉强度。这是因为加入的乙醇分子可与水分子相互作用, 从而减少了水分子与 CMC 分子间的作用, 促进了 CMC 分子间键合作用。但当乙醇用量过大时, 虽乙醇可使脂质分散更均匀, 但由于乙醇与水作用加强, 会夺去 CMC 分子的结合水分, 从而使 CMC 分子之间的相互作用增强, 导致其凝聚沉积; 另一方面, 由于乙醇用量过大, 使干燥速度过快, 导致 CMC 分子在没有充分展开之前就被固定下来, 这样形成的膜结构不均匀, 并可能会产生孔、裂缝, 宏观上表现为阻湿性和抗拉强度的下降。而完全不加乙醇时, 由于脂质在膜液中分散相对不均匀, 从而使抗拉强度有所降低, WVP 值略升高。

表 1 乙醇浓度对含脂 CMC 膜性质的影响¹⁾

Tab. 1 The effect of alcohol concentration on the properties of the CMC film

水与乙醇用量比 the ratio of water to alcohol v/v	水蒸汽透过系数 ²⁾ $WVP / (g \cdot \text{mil} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	抗拉强度 TS / $(\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2})$	伸长百分率 E / %
100/ 0	0.075	121.2	9.0
95/ 5	0.073	134.6	7.2
70/ 30	0.124	72.2	9.0
50/ 50	0.200	20.5	14.5

1) 制膜条件: ρ (羧甲基纤维素钠 CMC)=0.03 g/mL, ρ (硬脂酸 stearic acid)=0.008 g/mL; 2) 相对湿度为 71%, 温度为 24 °C

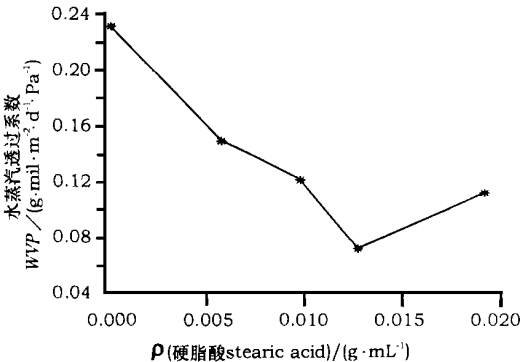


图 1 硬脂酸浓度对 CMC 膜水蒸汽透过系数的影响
Fig. 1 The effect of stearic acid acid concentration on the WVP of the CMC film

表 2 硬脂酸浓度对 CMC 膜的机械性能的影响

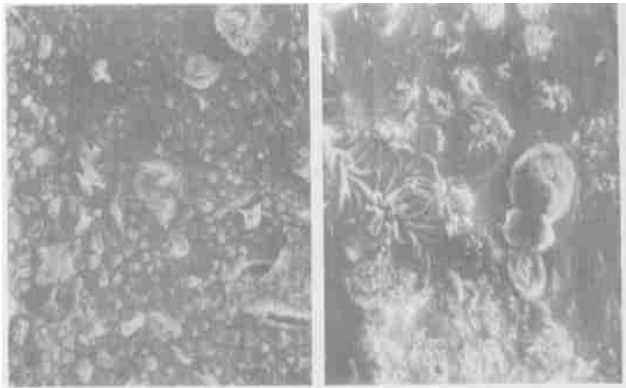
Tab. 2 The effect of stearic acid concentration on the mechanic properties of the CMC film

硬脂酸浓度 ρ (硬脂酸 Stearic acid) / $(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	抗拉强度 TS / $(\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2})$	伸长百分率 E / %
0.000	22.0	45.6
0.006	20.6	47.1
0.010	19.7	48.3
0.013	18.9	49.5
0.020	18.1	50.0

2.2 硬脂酸对 CMC 膜性质的影响

从图 1 可看出,在一定范围内,随着硬脂酸浓度的加大,膜的 WVP 值迅速下降,几乎近于线性变化,且当 ρ (硬脂酸)=0.013 g/mL 时,膜的阻湿性能最高;但当 ρ (硬脂酸)达到 0.02 g/mL 时,其 WVP 值却有所回升. 这可能是因为过多的硬脂酸会导致其乳化不均匀,使其在膜基质中结晶不连续,从而使 WVP 值反而有所增大. 图 2 为不同脂肪酸浓度的 CMC 膜的电镜结构图. 从图 2 可知,溶解的硬脂酸受比重作用,在干燥过程中上浮到膜表面形成一层脂质层. 这层脂质层的形成,减少了水蒸汽在膜表面的吸附溶胀和水蒸汽在膜内的扩散速度,从而大大提高了膜的阻湿性. 比较图 2 中 (A) 和 (B) 时可发现,含

0.02 g/mL 硬脂酸的膜的表面脂质层结晶的连续性和均匀性不如含 0.013 g/mL 硬脂酸的膜,这也说明了含 0.02 g/mL 硬脂酸的 CMC 膜的 WVP 反而比含 0.013 g/mL 硬脂酸的膜高. 另外,从表 2 可知,硬脂酸对 CMC 膜的机械性能影响不大.



(A) ρ (硬脂酸 stearic acid)=0.013 g/mL (B) ρ (硬脂酸 stearic acid)=0.02 g/mL
制膜条件 conditions of making film: ρ (羧甲基纤维素钠 CMC)=0.03 g/mL, 水与乙醇用量比 the ratio of water to alcohol 95:5, φ (甘油 glycerol)=1.5%
 ρ (吐温 60 Tween)=0.015 g/mL

图 2 不同硬脂酸浓度 CMC 膜的电镜照片 (1 000×)
Fig. 2 The photo of CMC films made by different concentration of stearic acid

2.3 液体石蜡对 CMC 膜性能的影响

由图 3 所示,随着石蜡用量的加大,CMC 膜的 WVP 明显降低,这是因为石蜡在膜表面形成了一层蜡层,有较大的阻湿性. 但如 ρ (石蜡)达 0.004 g/mL 时,因石蜡浓度过大而乳化不均,使其在膜表面分布不均匀,导致 WVP 值回升. 从图 3 还可知,添加石蜡会使膜的强度有所下降,在研究范围内,石蜡用量为 0.003 g/mL 时膜的拉强度最大,说明此时石蜡乳化较为均匀,结构致密,这从图 4 的电镜照片 (A) 中可看出. ρ (石蜡)为 0.004 g/mL 时,从图 4 (B) 可看到,石蜡层已明显出现不均匀,局部蜡层较薄弱,从而大大降低膜的抗拉强度.

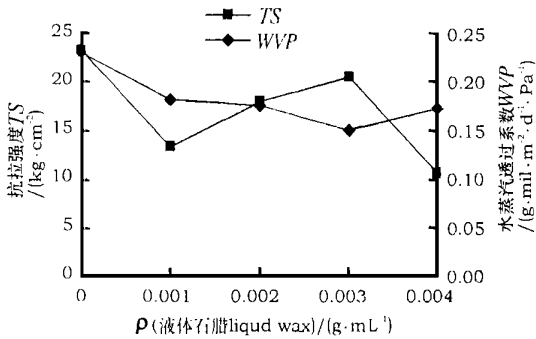
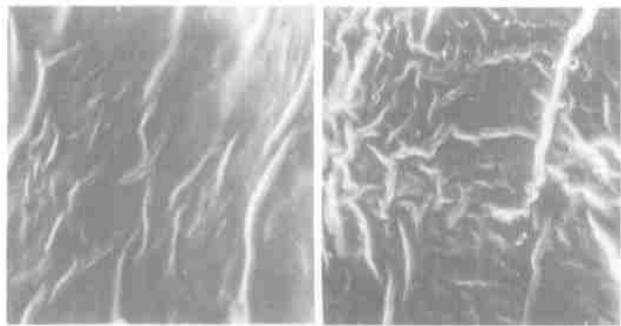


图 3 石蜡含量对 CMC 膜性质的影响
Fig. 3 The effect of liquid wax on the properties of CMC film



(A) $\rho_{\text{(液体石蜡 liquid wax)}} = 0.003 \text{ g/mL}$ (B) $\rho_{\text{(液体石蜡 liquid wax)}} = 0.004 \text{ g/mL}$
制膜条件 conditions of making films: $\rho_{\text{(羧甲基纤维素钠 CMC)}} = 0.03 \text{ g/mL}$,
 $\varphi_{\text{(甘油 glycerol)}} = 1.5 \%$, $\rho_{\text{(吐温60 Tween)}} = 0.015 \text{ g/mL}$ 水与乙醇用量比 the ratio of
water to alcohol 95:5

图 4 不同石蜡用量 CMC 膜的电镜照片(1 000×)
Fig. 4 The photo of the CMC films made by different concentrations of liquid wax

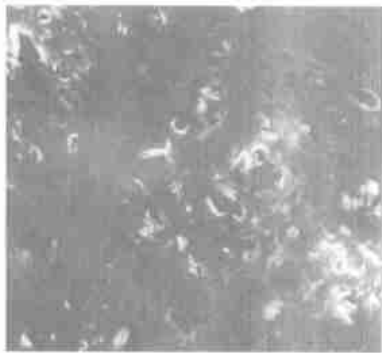


图 5 石蜡—硬脂酸 CMC 膜的电镜照片(1 000×)
Fig. 5 The photo of CMC film made by liquid wax and stearic acid

2.4 石蜡—硬脂酸 CMC 复合膜

为了进一步提高膜的阻水性, 本实验采用液体石蜡和硬脂酸共同作用于 CMC 膜, 实验结果如表 3 所示. 从表 3 可知, 这种复合膜具有较小的 WVP , 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $85\text{ }\% \text{RH}$ 时的 WVP 值还不到相同条件下石蜡复合膜和硬脂酸复合膜的 WVP 值的一半. 从图 5 电镜照片可看到, 易被乳化的液体石蜡在膜表面形成均匀连续的薄层, 而较难被乳化的硬脂酸分子在膜表面上呈结晶析出, 其结晶分布也较均匀. 这即是这种膜的阻湿性能强的原因.

表 3 不同种膜的 WVP 值比较¹⁾
Tab. 3 The comparison of the WVP values of the different CMC films

种类	厚度	水蒸汽透过系数
types of CMC films	thickness/mm	$WVP/(\text{g}^{\circ}\text{mL}^{\circ}\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$
硬脂酸复合膜	0.100 6	0.180
石蜡复合膜	0.117 0	0.176
石蜡—硬脂酸复合膜	0.118 0	0.078

1) 制膜条件: $\rho_{\text{(羧甲基纤维素钠 CMC)}} = 0.03 \text{ g/mL}$, $\varphi_{\text{(甘油 glycerol)}} = 1.5 \%$, $\rho_{\text{(吐温60 Tween)}} = 0.015 \text{ g/mL}$, 水与乙醇用量比 the ratio of water to alcohol 95:5, $\rho_{\text{(硬脂酸 stearic acid)}} = 0.006 \text{ g/mL}$, $\rho_{\text{(液体石蜡 liquid wax)}} = 0.002 \text{ g/mL}$

2.5 蔗糖酯对 CMC 膜性质的影响

Lowings 和 Banks 等人报道了通过添加蔗糖酯可减少 CMC 膜的水蒸汽透过系数^[9]. 表 4 为不同蔗糖

表 4 蔗糖酯用量对 CMC 膜性质影响

Tab. 4 the effect of sucrose ester on the properties of the CMC film

$\rho_{\text{(蔗糖酯 sucrose ester)}}$	膜厚 thickness	水蒸汽透过系数 WVP	抗拉强度 $\bar{\sigma}$	伸长百分率 E
$/(\text{g}^{\circ}\text{mL}^{-1})$	$/\text{mm}$	$/(\text{g}^{\circ}\text{mL}^{\circ}\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$	$/(\text{kg}^{\circ}\text{cm}^{-2})$	$/\%$
0.000	/	0.231	22.0	45.6
0.010	0.117 0	0.152	14.5	50.0
0.015	0.132 0	0.142	9.3	54.0
0.020	0.174 0	0.244	7.0	63.0

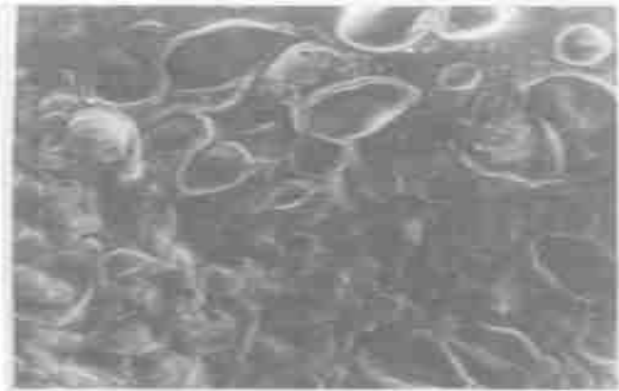
酯用量对 CMC 膜性质的影响. 从表 4 可看出, $\rho_{\text{(蔗糖酯)}}$ 为 0.015 g/mL 时, CMC 膜的阻湿性最高; 蔗糖酯的加入会降低膜的抗拉强度而使膜具有较大的延伸率. 从图 6 可知, 含 0.015 g/mL 蔗糖酯的 CMC 复合膜的分子分布比较均匀, 结构紧密, 这就从微观的角度说明了此膜阻湿性较好的原因.

3 结论与展望

自纤维素衍生物得到开发以来, 有关纤维素衍生物成膜性质的研究已在世界范围内引起广泛重

视. 对于 CMC 膜的研究, 目前我国尚处于实验室研究阶段. 关于其性质的研究虽已有几篇报道^[5,7], 但这些研究都不够详细和深入, 尤其在脂质—CMC 复合膜研究方面; 另外, 这些研究没有从微观角度揭示配方、工艺和膜性质之间的关系. 应用方面的研究国内少见报道. 国外对 CMC 膜应用方面的研究报道较多^[9], 而对其性质方面的研究报道则较少, 且现有的文献有关 CMC 膜配方、工艺和膜性质间关系的报道不够深入. 本系列对 CMC 的成膜特性进行了较详细的研究, 并从微观结构揭示了配方、工艺和膜性质

之间的关系. 研究表明, CMC 具有很好的成膜特性, 脂质的加入则可明显提高膜的阻湿性能.



制膜条件 conditions of making films: $\rho_{\text{(羧甲基纤维素钠 CMC)}} = 0.03 \text{ g/mL}$, $\varphi_{\text{(甘油 glycerol)}} = 1.5 \%$, $\rho_{\text{(吐温 60 Tween 60)}} = 0.015 \text{ g/mL}$, 水与乙醇用量比 the ratio of water to alcohol 95:5, $\rho_{\text{(蔗糖酯 sucrose ester)}} = 0.015 \text{ g/mL}$

图 6 蔗糖脂—CMC 复合膜的电镜照片(1 000 $\times$)
Fig. 6 the photo of the CMC film made by sucrose ester

本研究结果还表明, 单一脂质和 CMC 组成的复合膜的阻湿性能尚不及合成高分子薄膜, 而两种脂质和 CMC 组成的复合膜的阻湿性比单一脂质好. 因

此, 如何采用两种或两种以上的脂质与 CMC 复合, 使此复合膜的阻湿性能接近或超过合成高分子薄膜, 并将其应用于实践, 有待今后进一步研究.

参考文献:

[1] 刘 欣, 周爱梅, 林日高. 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 [J]. 华南农业大学学报. 1999(4): 1—6

[2] Rehnje R P, Torres A. Oxygen transmission rate of an edible methylcellulose—Palmitic acid film [J]. Food Processing Engineering. 1990(4): 125—132.

[3] 叶保平, 黄赣辉. 塑料膜透过性测定技术研究 [J]. 食品科学. 1994(10): 52—56

[4] 李洪军, 贺雅非, 陈宗道, 等. 可食性食品包装膜 [J]. 食品科学. 1993 (11): 69—72

[5] 刘邻渭, 王光慈, 陈宗道. 含脂改性纤维素可食性膜工艺和性质研究 [J]. 食品科学. 1995 (7): 47—51.

[6] 何建山译. 食品涂膜保藏 [J]. 食品科学. 1989(12): 17—23

[7] 邓 勇. 羧甲基纤维素膜的研制 [J]. 北京农业工程大学学报. 1995 . 15(1): 101—105.

Studies on the Film—Forming Property of Edible CMC Film
II. The Effects of Lipids on the Moisture Barrier Property and the
Mechanic Property of CMC Film

LIN Ri-gao, LI Yan, ZHOU Ai-mei, KE Shu-ming
(Dept. of Food Science, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: The effect of different Lipids on the film-forming properties of CMC film was conducted. The results showed that stearic acid could obviously reduce the *WVP* of the films but had little effects on the film's mechanic properties. 0.3% liquid wax could not only increase the moisture barrier property, but also contribute to the film with the highest tensile strength. The wax—stearic acid/CMC composite film showed higher moisture barrier property than the CMC film only used liquid wax or stearic acid. Sucroglyceride could increase the moisture barrier property of the film and reduce the film's tensile strength, thus increase the film's elongation.

Key words: edible film; CMC; lipids

【责任编辑 李 玲】