

短直链淀粉纳米颗粒涂层制备超亲水淀粉膜

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.02.002

王燕斐 于萌婷
李曼 徐兴凤
孙庆杰

青岛农业大学
食品科学与工程学院
山东 青岛 266109

摘要: 采用蜡质玉米淀粉为原料,经普鲁兰酶脱支处理,制备短直链淀粉。将短直链淀粉糊化后的溶液,通过膜材浸泡的方式,使淀粉膜表面形成短直链淀粉涂层,再通过4℃的老化处理,制备超亲水淀粉膜。对超亲水淀粉膜的表面形貌、结晶结构、红外光谱及亲水性进行了研究。结果表明,短直链淀粉在淀粉膜表面自组装成了纳米颗粒结构,增加了膜材表面的粗糙度,改善了淀粉膜的亲水性能。当短直链淀粉溶液质量浓度为0.010 g/mL时,可获得水接触角接近于0°的超亲水淀粉膜。

关键词: 短直链淀粉; 纳米颗粒涂层; 超亲水; 淀粉膜

中图分类号: TS206.4 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2021)02-0014-06

引文格式: 王燕斐,于萌婷,李曼,等.短直链淀粉纳米颗粒涂层制备超亲水淀粉膜[J].包装学报,2021,13(2):14-19.

1 研究背景

针对鲜切果蔬及肉类等食品的包装,包装材料不仅要起到延长食品货架期的作用,还需将被包装的食品清楚直观地呈现出来^[1]。当包装好的鲜切果蔬或肉类在冷藏柜中展示时,由于包装膜材内外存在温度差和湿度差,导致包装材料内侧出现雾化现象^[2]。雾化是指水蒸气在包装材料表面凝结成微小、离散的水滴,形成漫反射,从而降低包装材料的透明度^[3]。另外,这些凝结的水滴还易造成被包装食品腐败变质。当包装材料的透明性变差时,消费者会认为食品不新鲜或者存在质量问题,从而使购买意愿明显降低^[1]。

为了解决雾化问题,构建亲水性/超亲水性材料是最为有效的策略之一^[4]。亲水性材料是指水滴在材料表面的固液接触角小于90°的材料。当接触角小于30°时,材料的亲水性优势才会表现出来,而且接触角越小,亲水优势越强^[5]。当水滴在材料表面的固液接触角小于10°时,可称之为超亲水材料^[6]。超亲水性膜是指表面水接触角低于10°的膜。这种表面的可湿性取决于其表面自由能和表面形貌。润湿现象主要发生于粗糙或多孔表面,自然界紫花琉璃草尧泥炭藓等植物具有微米级乳突结构,这种结构能够使液滴在其表面快速铺展。Drelich等人发现,当表面粗糙度系数大于1时,水(液体)可完全扩散,

收稿日期: 2021-02-12

基金项目: 国家重点研发计划基金资助项目(2018YFD0400701);山东省高等学校青创科技支持计划基金资助项目(2020KJF005);青岛农业大学高层次人才科研基金资助项目(6631120081)

作者简介: 王燕斐(1988-),女,山东聊城人,青岛农业大学讲师,博士,主要研究方向为功能性食品包装材料的开发与应用, E-mail: 201701026@qau.edu.cn

通信作者: 孙庆杰(1970-),男,山东招远人,青岛农业大学教授,博士生导师,主要研究方向为粮油精深加工与功能食品开发, E-mail: phdsun@163.com

以平膜的形式铺在平面上。

超亲水表面主要通过逐层组装法^[7-8]、表面涂层^[9-10]、静电纺丝^[11-12]、等离子体处理法^[13]等技术对基体材料表面进行改性来制备。但是, 这些制备方法一般适用于小平面和刚性表面的改性, 且改性成本较高, 很难用于大规模生产^[2]。目前, 超亲水材料的研究大多集中于无机领域, 但是无机材料的耐磨性不理想。例如, 二氧化钛(TiO_2)和氧化锌(ZnO)等纳米颗粒表现出较好的防雾能力, 但是它存在光催化降解活性的副作用^[4]。另外, 食品包装材料中的物质存在向食品内部迁移的潜在风险^[6]。因此, 采用可食用原料开发超亲水材料成为新的研究热点。

本文利用食品生物大分子淀粉为原料, 采用纳米涂层技术制备了超亲水淀粉膜, 其水接触角接近于 0° 。超亲水淀粉膜作为一种新型超亲水材料, 在食品包装、防雾、油水分离、自清洗等领域具有潜在的应用前景。

2 实验

2.1 原料与仪器设备

1) 原料

普通玉米淀粉、蜡质玉米淀粉, 诸城兴贸玉米开发有限公司; 普鲁兰酶, E.C.3.2.1.41, 40 ASPU/mL, 诺维信公司; 丙三醇, 天津市富宇精细化工有限公司; 氯化钠, 天津市巴斯夫化工有限公司。所有试剂均为分析纯。

2) 仪器设备

透射电镜, HT7700, 日本日立公司; 偏光显微镜, 重庆奥特光学仪器有限公司; 接触角测定仪, DSA25, 德国 Kruss GmbH 有限公司; 广角 X 射线衍射仪, AxSD8, 德国布鲁克公司; 傅里叶红外光谱仪, Nexus-870, 赛默飞世尔科技公司。

2.2 淀粉膜的制备

将 3 g 普通玉米淀粉与 1.5 g 甘油在 50 mL 去离子水中混合; 在 100°C 下剧烈搅拌 30 min, 将淀粉糊冷却至 60°C ; 在 60°C 下加入 25 mL 水并搅拌 30 min; 将溶液脱气后取 20 mL 倒入直径为 10 cm 的平皿中, 50°C 下干燥得到淀粉膜。最后, 将干燥的淀粉膜在相对湿度为 75% 的饱和食盐水中平衡水分。

2.3 短直链淀粉的制备

称取 20 g 蜡质玉米淀粉加入适量水中, 搅拌均匀得到质量浓度为 0.1 g/mL 的玉米淀粉溶液, 然后

置于沸水浴中糊化 30 min (不停搅拌)。将淀粉糊冷却至 58°C , 加入 1 mL 普鲁兰酶, 58°C 下酶解 48 h, 抽滤去除沉淀。将得到的上清液沸水浴加热 15~30 min 终止酶解反应, 抽滤去除变性酶; 加入 3 倍体积乙醇沉淀, 离心水洗 3 次, 冷冻干燥得到短直链淀粉。

2.4 超亲水膜的制备

将不同质量浓度的短直链淀粉溶液微波糊化, 将淀粉膜在糊化之后的短直链淀粉溶液中浸泡, 并在 4°C 下回生 12 h, 得到超亲水淀粉膜。

2.5 膜材的结构与性能测定

使用透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM), 对短直链淀粉纳米颗粒的形貌进行表征; 采用光学显微镜, 观察淀粉膜表面微观形貌结构; 采用水接触角测定仪 (water contact angle, WCA), 在 25°C 下测量淀粉膜表面的水接触角; 使用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD), 测定短直链淀粉纳米颗粒及淀粉膜的晶体结构。采用带 ATR (automatic target recognition) 附件的红外光谱仪 (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 测定薄膜在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱。

3 结果与分析

3.1 短直链淀粉纳米颗粒的形貌

利用 TEM 对回生法制备的短直链淀粉纳米颗粒的形状和尺寸进行表征, 结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 微波糊化的短直链淀粉在 4°C 下自组装成球形纳米颗粒, 淀粉纳米颗粒的平均粒径大约为 100~200 nm, 且分布比较均匀。

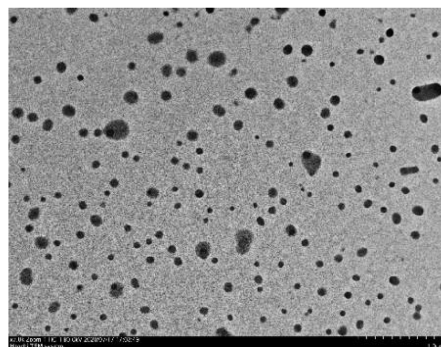
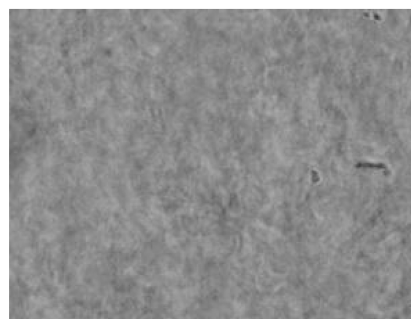


图 1 短直链淀粉纳米颗粒形貌

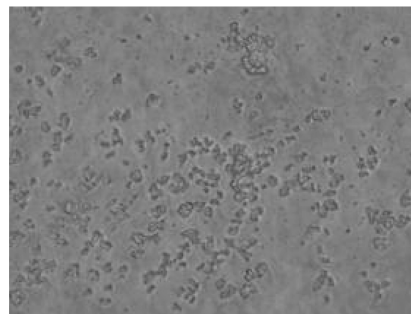
Fig. 1 Morphology of short-chain amylose nanoparticles

3.2 淀粉膜表面形貌

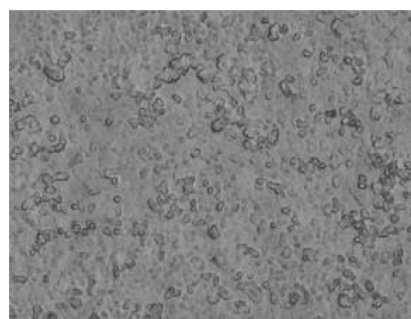
采用光学显微镜研究了短直链淀粉溶液浓度对淀粉膜表面形貌的影响, 结果如图 2 所示。



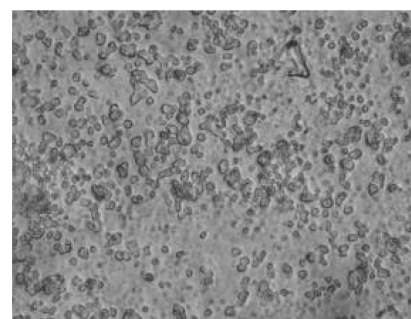
a) 0 g/mL 短直链淀粉液浸泡



b) 0.01 g/mL 短直链淀粉液浸泡



c) 0.02 g/mL 短直链淀粉液浸泡



d) 0.05 g/mL 短直链淀粉液浸泡

图2 不同质量浓度短直链淀粉溶液浸泡后淀粉膜的表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of starch film after immersing in different concentration short-chain amylose solutions

从图2可以看出,单纯的淀粉膜(即0 g/mL短直链淀粉液浸泡)表面光滑,厚度为140~170 μm 。在短直链淀粉溶液中浸泡之后,淀粉膜的表面光滑性

开始发生变化。在4 $^{\circ}\text{C}$ 下回生之后,淀粉膜表面出现短直链淀粉纳米颗粒,膜表面粗糙度增加。这可能是因为短直链淀粉在4 $^{\circ}\text{C}$ 下自组装形成淀粉纳米颗粒;淀粉纳米颗粒的羟基(-OH)与淀粉膜表面的羟基存在氢键相互作用,使淀粉纳米颗粒在淀粉膜表面沉积,从而增加了淀粉膜表面的粗糙度。

3.3 淀粉膜的亲水性能

利用水接触角测定仪,对单纯的淀粉膜及短直链淀粉溶液浸泡后的淀粉膜表面润湿性进行了研究,结果如图3所示。从图3可以看出,单纯的淀粉膜表现为亲水性,接触角 $\theta_{\text{ca}}=44.50^{\circ}$,这是因为淀粉为多羟基化合物,其膜本身具有亲水性。将淀粉膜在短直链淀粉溶液中浸泡,随着短直链淀粉溶液浓度的增加,淀粉膜的接触角由44.50 $^{\circ}$ 降低至0 $^{\circ}$ 。这是因为当溶液中短直链淀粉的质量浓度为0.010 g/mL时,淀粉膜表面覆盖了大量的短直链淀粉纳米颗粒,短直链淀粉纳米颗粒含有大量具有较高亲水性的羟基;而且根据图2可知,短直链淀粉在淀粉膜表面自组装形成微纳米级结构,增加了淀粉膜表面的粗糙度。

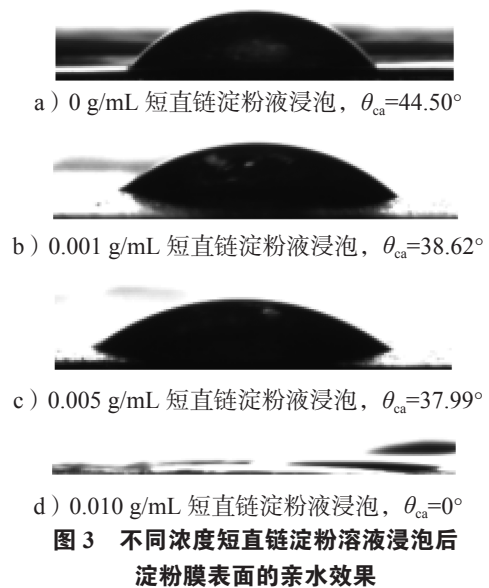


图3 不同浓度短直链淀粉溶液浸泡后淀粉膜表面的亲水效果

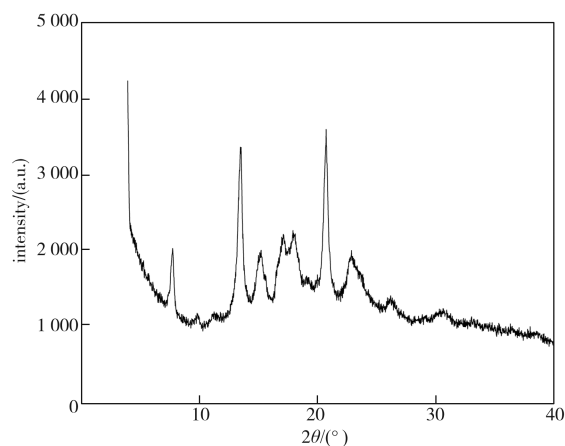
Fig. 3 Hydrophilic effect of starch film surface after immersing in different concentration of short-chain amylose solution

3.4 膜材的结晶结构

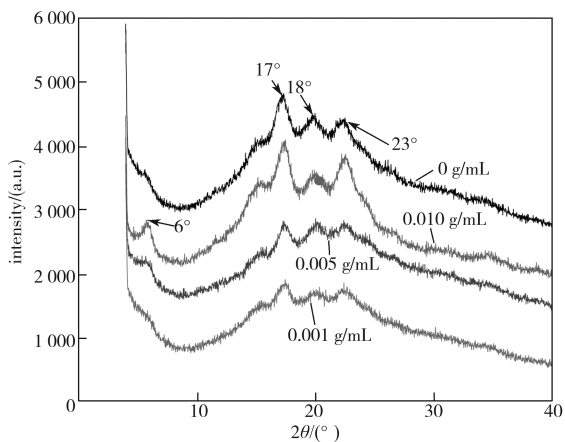
采用X射线衍射仪,对纯短直链淀粉及不同浓度短直链淀粉溶液浸泡淀粉膜的晶体结构进行测定,结果如图4所示。从图4可以看出,纯短直链淀粉在6 $^{\circ}$, 13 $^{\circ}$, 15 $^{\circ}$, 20 $^{\circ}$, 22 $^{\circ}$ ~23 $^{\circ}$ 左右有单峰,在17 $^{\circ}$ ~18 $^{\circ}$ 处有双小峰,所以纯的短直链淀粉是C+V

型结晶结构。淀粉糊化之后, 结晶结构被破坏, 变为无定形结构, 在 4 °C 下回生过程中, 短直链淀粉自组装形成有序结构或结晶结构^[14]。单纯的淀粉膜在 17°~18° 处有双峰, 22°~23° 处有单峰, 因此, 单纯淀粉膜具有 B+V 型结晶结构^[15]。通过短直链淀粉溶液浸泡, 并在 4 °C 下回生的淀粉膜, 在 5°, 17°~18° 处有双峰, 22°~23° 处有单峰, 呈现出 B+V 型结晶结构。17°~18°, 22°~23° 处的峰对应于淀粉膜, 5° 处的峰主要对应于短直链淀粉纳米颗粒。

从图 4 中还可知, 随着短直链淀粉溶液浓度的增加, 浸泡淀粉膜在 5° 处的峰高和峰面积均逐渐增加, 表明样品中的结晶成分增加, 在淀粉膜表面原位形成的短直链淀粉纳米颗粒越多。



a) 短直链淀粉



b) 不同浓度短直链淀粉溶液浸泡后的淀粉膜

图 4 膜材的 XRD 图

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of starch films

3.5 膜材的红外光谱

图 5 为纯短直链淀粉及不同浓度短直链淀粉溶液浸泡淀粉膜的 FTIR 图。

从图 5 可以看出, 短直链淀粉在 3200 cm^{-1} 、2630 cm^{-1} 、1600 cm^{-1} 、1084 cm^{-1} 和 993 cm^{-1} 处呈现红外光谱特征峰, 其中, 3200 cm^{-1} 、1600 cm^{-1} 处对应—OH 的伸缩振动峰。在 2630 cm^{-1} 处有一个小的峰, 属于 C—H 键的伸缩振动峰^[16], 1084 cm^{-1} 对应 C—O 键拉伸振动峰, 993 cm^{-1} 对应 C—O—C 键的伸缩振动峰。

纯淀粉膜, 即 0 g/mL 短直链淀粉溶液浸泡淀粉膜, 在 3300 cm^{-1} 、1650 cm^{-1} 、1024 cm^{-1} 处呈现红外光谱特征峰。3300 cm^{-1} 左右吸收峰为—OH 的伸缩振动峰, 2630 cm^{-1} 处的吸收峰为—CH₂ 的伸缩振动峰, 1650 cm^{-1} 吸收峰为—OH 弯曲振动峰, 1024 cm^{-1} 处左右的吸收峰为 C—O—C 中 C—O 的伸缩振动峰^[17]。

将淀粉膜浸泡在短直链淀粉溶液中, 回生 12 h 之后, 随着短直链浓度的逐渐增加, 在 993 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 即短直链纳米颗粒的特征峰, 表明短直链淀粉在淀粉膜表面自组装形成了纳米颗粒。

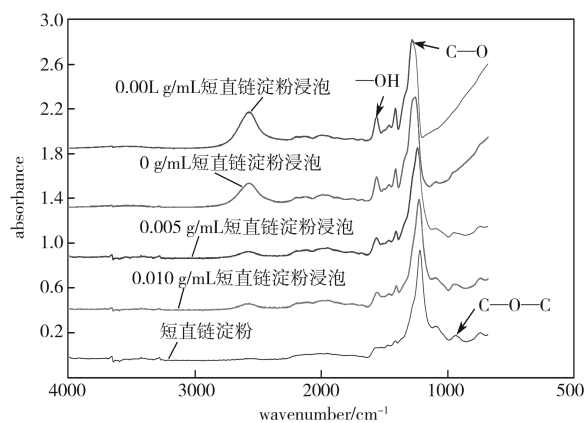


图 5 膜材的红外光谱图

Fig. 5 FTIR of starch films

4 结语

本文以可食用的淀粉为原料, 采用纳米涂层技术制备了超亲水淀粉膜。通过将淀粉膜在短直链淀粉溶液中浸泡及老化处理, 使得短直链淀粉在淀粉膜表面自组装形成纳米颗粒结构, 这些纳米尺度的颗粒结构增加了淀粉膜表面的粗糙度, 显著改善了淀粉膜的亲水性。淀粉膜的亲水性能随着浸泡液中短直链淀粉浓度的增加而增强。当短直链淀粉溶液质量浓度为 0.010 g/mL 时, 制备的超亲水膜接触角接近于 0°。超亲水淀粉膜的制备方法简单, 淀粉来源广泛、价格低廉, 膜材安全可食用。因此, 超亲

水淀粉膜在食品包装、防雾、油水分离、自清洗等领域具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] DURÁN I R, LAROCHE G. Water Drop-Surface Interactions as the Basis for the Design of Anti-Fogging Surfaces: Theory, Practice, and Applications Trends[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 263: 68-94.
- [2] DURÁN I R, PROFILI J, STAFFORD L, et al. Unveiling the Origin of the Anti-Fogging Performance of Plasma-Coated Glass: Role of the Structure and the Chemistry of Siloxane Precursors[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 141: 105401.
- [3] ROSEN-KLIGVASSER J, SUCKEVERIENE R Y, TCHOUDAKOV R, et al. A Novel Methodology for Controlled Migration of Antifog from Thin Polyolefin Films[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2014, 54(9): 2023-2028.
- [4] ZHANG T, FANG L L, LIN N, et al. Highly Transparent, Healable, and Durable Anti-Fogging Coating by Combining Hydrophilic Pectin and Tannic Acid with Poly(Ethylene Terephthalate)[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(19): 5405-5413.
- [5] 冷 宠, 吴大明, 丁 超, 等. 紫外光固化制备透明丙烯酸超亲水薄膜 [J]. *塑料*, 2019, 48(5): 11-14, 18.
LENG Chong, WU Daming, DING Chao, et al. Preparing Transparent Acrylic Super Hydrophilic Film by UV Curing Method[J]. *Plastics*, 2019, 48(5): 11-14, 18.
- [6] GHASEMI A, NIAKOUSARI M. Superwettability-Based Systems: Basic Concepts, Recent Trends and Future Prospects for Innovation in Food Engineering[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 104: 27-36.
- [7] HU B, CHEN L Z, LAN S, et al. Layer-by-Layer Assembly of Polysaccharide Films with Self-Healing and Antifogging Properties for Food Packaging Applications[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(7): 3733-3740.
- [8] HOU X H, CHOY K L, BRUN N, et al. Nanocomposite Coatings Codeposited with Nanoparticles Using Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 2013: 219039.
- [9] YILBAS B S, AL-SHARAFI A, ALI H. Application of Water Droplet for Self-Cleaning of Surfaces[M]// *Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility*. Amsterdam: Elsevier, 2019: 375-421.
- [10] XU L B, KARUNAKARAN R G, GUO J, et al. Transparent, Superhydrophobic Surfaces from One-Step Spin Coating of Hydrophobic Nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(2): 1118-1125.
- [11] NIU Q J, ZENG L W, MU X Y, et al. Preparation and Characterization of Core-Shell Nanofibers by Electrospinning Combined with in Situ UV Photopolymerization[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 34: 337-343.
- [12] SAS I, GORGA R E, JOINES J A, et al. Literature Review on Superhydrophobic Self-Cleaning Surfaces Produced by Electrospinning[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2012, 50(12): 824-845.
- [13] WANG X Q, LI S H, HUANG J Y, et al. A Multifunctional and Environmentally-Friendly Method to Fabricate Superhydrophilic and Self-Healing Coatings for Sustainable Antifogging[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128-228.
- [14] MIAO M, JIANG B, ZHANG T. Effect of Pullulanase Debranching and Recrystallization on Structure and Digestibility of Waxy Maize Starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 76(2): 214-221.
- [15] DAI L, QIU C, XIONG L, et al. Characterisation of Corn Starch-Based Films Reinforced with Taro Starch Nanoparticles[J]. *Food Chemistry*, 2015, 174: 82-88.
- [16] LIU C Z, QIN Y, LI X J, et al. Preparation and Characterization of Starch Nanoparticles via Self-Assembly at Moderate Temperature[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 84: 354-360.
- [17] 潘 博, 贾 雪, 支朝晖, 等. 复合改性淀粉膜材料工艺优化与性能分析 [J]. *现代食品科技*, 2020, 36(9): 156-163.
PAN Bo, JIA Xue, ZHI Chaohui, et al. Process Optimization and Performance Analysis of Composite Modified Starch Films[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2020, 36(9): 156-163.

(责任编辑: 邓光辉)

Preparation of Superhydrophilic Starch Films by Short-Chain Amylose Nanoparticles Coating

WANG Yanfei, YU Mengting, LI Man, XU Xingfeng, SUN Qingjie

(School of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao Shandong 266109, China)

Abstract: Short-chain amylose was prepared by debranching waxy starch with pullulanase. The starch film was dipped in the short-chain amylose solution gelatinized by microwave, and then aged at 4°C to get superhydrophilic starch films. The surface morphology, crystal structure, infrared spectrum and hydrophilicity of superhydrophilic starch film were studied. The experimental results showed that nanoparticle structure of short-chain amylose was self-assembled on the surface of starch film, which increased the surface roughness and improved the hydrophilicity of starch film. When the mass concentration of short-chain amylose solution was 0.010 g/mL, the superhydrophilic starch film with a water contact angle close to 0° could be obtained.

Keywords: short-chain amylose; nanoparticles coating; superhydrophilic; starch film

.....

(上接第 13 页)

Review on Modification and Application of Polylactic Acid

LIU Wentao, XU Guanhua, DUAN Ruixia, LU Mengzhang, YUAN Mengjie, CHEN Jinzhou

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Polylactic acid (PLA) is a kind of polymer material fully degradable with good mechanical properties and broad application prospects. But for the traditional polylactic acid, its heat resistance and toughness are poor, the barrier also has some limitations. Therefore, it is necessary to modify it physically and chemically to meet the requirements of application environment. The preparation of monomer of lactic acid and the synthesis method of polylactic acid were introduced. The basic properties, barrier and degradation properties of polylactic acid, as well as its application in packaging industry, agricultural production and medical industry were reviewed. The modification methods and effects of polylactic acid were analyzed. Finally, the research direction and application prospect of PLA were prospected.

Keywords: polylactic acid; barrier property; degradation property; toughness; biocompatibility; modification