

大豆蛋白纳米二氧化钛复合膜的制备及性能研究

宋贤良, 周家华, 朱翠华, 叶盛英, 黄 菁
(华南农业大学食品学院, 广东 广州 510642)

摘要:以十二烷基磺酸钠为分散剂,采用超声波分散技术将不同掺杂比的纳米二氧化钛引入大豆蛋白成膜液中,用流延法制得分散均匀的纳米复合膜。随着纳米二氧化钛用量的增加,复合膜的抗拉强度和断裂伸率先增大后减小,透湿性和透氧性则按先减小后增大的趋势变化。当纳米二氧化钛质量为大豆蛋白 1/200 时,复合膜的抗拉强度和断裂伸率都达到最大值,分别比大豆蛋白膜提高了 106% 和 112%;而复合膜的透氧系数则最低,比大豆蛋白膜低了近 7.5 倍。

关键词:大豆蛋白;纳米二氧化钛;复合膜

中图分类号:TQ321.4;TB484.9

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)12-0040-02

Preparation of composite film of soy protein and titania nanoparticles and its properties

SONG Xian-liang, ZHOU Jia-hua, ZHU Cui-hua, YE Sheng-ying, HUANG Wei

(College of Food Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Titania nanoparticles treated with sodium dodecyl sulfate are dispersed into the soy protein solution in different mass ratios by the ultrasonic technology to get nano-composite films through casting technique. The tensile strength and breaking extension rate increase first and then decrease, the water vapor and oxygen permeability decline first and rise later, with the increasing of titania dosage. With a mass ratio of titania and soy protein of 1:200, the tensile strength and breaking extension rate can reach the maximum, increase by 106% and 112%, respectively, compared with soy protein film, whereas the oxygen permeability is the minimum, which decreases by 7.5 times.

Key words: soy protein; TiO₂ nanoparticles; composite films

大豆蛋白是一种质优价廉、来源丰富的植物蛋白,具有良好的成膜特性,其对氧气的透性分别是低密度 PE 膜、甲基纤维素膜、淀粉和果胶膜的 1/500、1/260、1/540 和 1/670^[1]。但是大豆分离蛋白膜的工业化生产和实际商业应用很少,最主要原因是大豆蛋白膜的机械强度和阻湿性差。为了改善大豆蛋白膜的各项性能,国内外许多学者分别从物理、化学和酶法等途径来改善大豆蛋白膜的特性^[2-5]。近年来在复合材料领域正兴起将无机纳米粒子引入到有机相中,实现无机物在有机材料中的掺杂,以达到提高复合材料性能的目的,其中以纳米 TiO₂ 在丝素蛋白膜、壳聚糖膜等天然高分子膜中的应用效果尤为显著^[6-7]。但纳米 TiO₂ 引入大豆蛋白的成膜基质中以提高大豆蛋白膜的机械强度和阻湿性能,此方面研究还未见报道。笔者通过在大豆蛋白成膜液中添加不同量的纳米 TiO₂,探讨纳米 TiO₂ 对大豆蛋白膜性能的影响规律。

1 实验部分

大豆分离蛋白,市售;纳米 TiO₂、乙醇、甘油、聚乙二醇(400)、十二烷基磺酸钠(SDS)、氢氧化钠均为分析纯。精确称取 1 g 纳米 TiO₂,量取 100 mL 蒸馏水,搅拌下缓慢加入 TiO₂,再加入 0.3% 十二烷基磺酸钠(SDS)作为分散剂,超声分散 30 min 后,继续磁性搅拌 2 h,即得到分散均匀的纳米 TiO₂ 悬浮液。工艺流程见图 1。

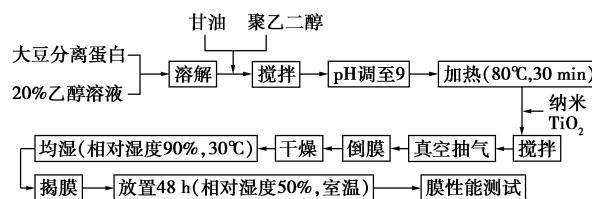


图 1 大豆蛋白纳米复合膜成膜工艺流程

膜的力学性能测试使用 XYW(L)-PC 智能电子拉力测试机,测试膜的抗拉强度和断裂伸长率;采用

TSY-T1型透湿性测试仪测定复合膜的水蒸气透过率;采用BTY-B1型透气性测试仪测定复合膜的透氧系数;以上仪器均产自济南兰光机电发展有限公司。采用VECTOR 33型傅里叶变换红外光谱仪(德国Bruker公司)测定大豆蛋白及其与纳米TiO₂复合膜的红外光谱图,KBr压片制样。

2 结果与分析

2.1 纳米TiO₂对复合膜力学性能的影响

随纳米TiO₂的增加,复合膜的拉伸强度和断裂伸长率都呈先增大后减小的变化趋势。当纳米TiO₂添加量为1/200(相对于大豆蛋白质量)时,复合膜的拉伸强度和断裂伸长率都达到最大值,分别是未添加纳米TiO₂大豆蛋白膜的2.06倍和2.1倍,其添加可明显提高大豆蛋白膜干态下的力学性能。许多研究^[8-9]表明纳米粒子加入可使天然高分子聚合物膜的力学性能显著提高,原因可能是当纳米TiO₂添加量较低时,纳米粒子的数量少且无团聚,被均匀地“镶嵌”在大豆蛋白膜的无定形区,并与其肽链侧链间发生一定的相互作用,使大豆蛋白膜的结晶度增大,故复合膜表现出较好的机械性能;当纳米TiO₂添加量过多时,纳米粒子二次团聚使其粒径增大,使“镶嵌”在无定形区域大豆蛋白肽链界面间的纳米粒子的数量反而减少,纳米粒子与大豆蛋白肽链侧链间的相互作用减弱,使复合膜的机械性下降。

2.2 纳米TiO₂对复合膜透湿性的影响

由于蛋白质的亲水性,大豆蛋白膜对水蒸气的屏障作用较差,而水蒸气透过系数(WVP)将直接影响到包装产品的质量。WVP值越低,膜防腐效果越好^[10]。纳米TiO₂的添加对大豆蛋白纳米复合膜的透湿率有显著影响,随纳米TiO₂添加量的增大,复合膜的透湿率先减小后增大的变化规律。当纳米TiO₂添加量在1/400~1/200,大豆蛋白纳米复合膜对水蒸气的屏障作用较好,具有较好的锁湿性能。当纳米TiO₂添加量大于1/200时,透湿率明显上升,阻湿性下降,不利于食品包装。这是由于纳米TiO₂用量较低,纳米粒子在大豆蛋白膜的无定形区域分散均匀,并与大豆蛋白肽链侧链产生相互作用,使形成的复合膜致密均匀,改变了水分子在膜中的渗透路径,增强了复合膜的阻水性能;当纳米TiO₂用量过高时,纳米粒子的二次团聚现象增强,使复合膜的致密性变差,因而透湿率上升。

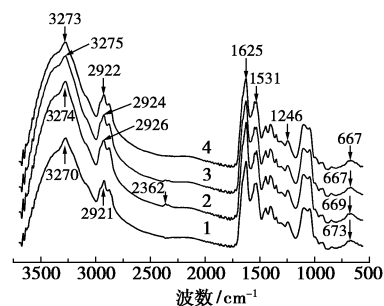
2.3 纳米TiO₂对复合膜透气性的影响

透气性是衡量包装膜的一个重要指标,对氧的

透性低能延缓食品的氧化变质,从而起到抗氧化作用。随着纳米TiO₂添加量的增加,大豆蛋白纳米复合膜的透氧系数先快速下降后缓慢上升。当纳米TiO₂添加量为1/300时,透氧系数达到最低值,此时复合膜的透氧系数为未添加纳米TiO₂大豆蛋白膜的2/17。当纳米TiO₂的添加量达到一定比例后,复合膜的透氧性又有所上升,可能由于过多TiO₂的加入破坏了大豆蛋白结晶结构所致。

2.4 复合膜的红外光谱分析

大豆蛋白的特征吸收峰为:3 270 cm⁻¹左右处为—OH、N—H的特征缔合峰,1 625、1 531、1 246、673 cm⁻¹左右分别归属于蛋白质的酰胺I、酰胺II、酰胺III、酰胺IV特征吸收峰位置^[11]。从图2可看出,在3 270 cm⁻¹左右的吸收峰处,相应的一OH和N—H伸缩振动,加入纳米TiO₂后,吸收峰向高波方向发生不同程度的红移,分别移至3 274、3 275、3 273 cm⁻¹处;添加不同纳米TiO₂量的大豆蛋白复合膜的酰胺I、酰胺II、酰胺III特征吸收峰的位置相同,但酰胺IV特征吸收峰向低波方向发生了一定程度的红移。笔者比较了单组分大豆蛋白膜和复合膜的红外谱图,还发现在2 921 cm⁻¹吸收峰处,复合膜在该吸收峰处也向高波方向发生红移;当纳米TiO₂的添加量为1/400和1/300时,在2 362 cm⁻¹处产生了新的吸收峰。因此应认为纳米TiO₂在复合膜中并非简单的物理固定,而是通过其表面的羟基和钛离子与无定形区域大豆蛋白肽链侧链上氮原子发生了配位键和氢键的作用,影响了N—H伸缩振动的频率,使大豆蛋白纳米复合膜的性能得到改善。



纳米TiO₂添加量:1—0;2—1/400;3—1/300;4—1/200

图2 不同纳米TiO₂添加量的大豆蛋白复合膜红外光谱图

参考文献

- [1] Cuq B, Gontard N, Gilbert S. Proteins as agricultural polymers for packaging production[J]. Cereal Chem, 1998, 75(1):1.

SEM照片。所得铜纳米线生长高度基本一致,直径与模板孔的直径基本相当,为200~300 nm。因电沉积时间为30 min,纳米线长度有4~5 μm ,并且纳米线之间排列过于紧凑,密度太大;纳米线顶部粗糙,不光滑。资料表明 AAO 模板上下表面孔径呈由小到大变化的趋势,此次沉积实验可能从模板孔密度比较大的一侧开始进行,从而导致纳米线紧密。这一紧密结构不利于纳米线在纳米光电器件制备中的应用。为了增加纳米线之间距离,开发金属纳米线在光电器件领域中的应用,也进行了沉积时间为60 min 的实验。随着沉积时间的延长,纳米线由于长度增长,与相邻纳米线成束,出现1 μm 左右的空隙。所得纳米线阵列表面比较光滑。但是1 μm 空隙尚不能满足其器件化应用的要求。

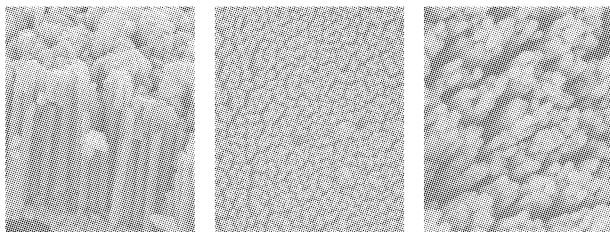


图1 不同电沉积时间下制得铜纳米线的 SEM 照片

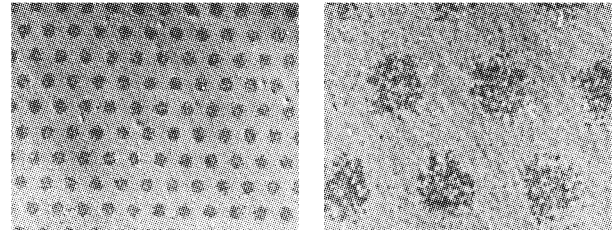
因此笔者又设计了制备图案化金属纳米阵列的方案,即先图案化 AAO 模板,再制得图案化金属纳米线阵列。

2.2 图案化铜纳米线

2.2.1 图案化的 AAO 模板

图案化的氧化铝模板如图2所示。AAO模板表面大多数面积被光刻胶堵住,只有在掩膜图案下

的光刻胶被紫外光照射氧化后清洗掉的部分才出现纳米孔,AAO模板被光刻成有规则的图案,并且图案在一定范围内整齐有序。图案形状、大小与掩膜完全一致。图2(b)显示 AAO 模板上圆孔孔径约为5 μm ,圆孔间距亦为5 μm ,但孔型不够圆润。可能是掩膜与胶面之间有较大空隙,紫外光发生衍射现象而造成的。



(a)放大1000倍 (b)放大4000倍

图2 图案化 AAO 模板的 SEM 照片

2.2.2 图案化的铜纳米线

图3为电沉积时间为40、20 min 所得图案化铜纳米线的 SEM 照片。图3(a)可看出铜纳米线排列紧密、整齐,长度为40~50 μm ,其中有些位置并没有生长出纳米线,可能由于显影时间较短,该处的光刻胶没有清洗干净,影响纳米线的生长。也没有图案化的图样,可能是纳米线过长而影响其图案化。

20 min 沉积实验中,图3(b)显示铜纳米线图案整齐,规则有序,单个团簇基本呈现圆形,直径约为5 μm ,团簇间距亦为5 μm ,与掩膜图案完全一致。图3(c)显示每簇纳米线长度约为5 μm ,这一高度的金属纳米线团簇阵列结构,有望应用于新型太阳能电池、红外探测纳米器件等领域。图3(d)中纳米线的长度不同,边缘较长,中间较短,可能是由于溶液浓度梯度的原因使孔边缘纳米线生长较快、中间纳米线生长较慢、较短。

(上接第41页)

[2] Lacroix M, Le T C, Quattara B, *et al.* Use of γ -irradiation to produce films from whey, casein and soy proteins: Structure and functional characteristics[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 63: 827-832.

[3] Seung Y C, Chul R. Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties[J]. *Lebensm Wiss U-Technol*, 2002, 35: 151-157.

[4] Rhim J W, Gennadios A, Handa A, *et al.* Solubility, tensile, and color properties of modified soy protein films[J]. *J Agri Food Chem*, 2002, 48: 4937-4941.

[5] Mariniello L, Pierro P D, Esposito C, *et al.* Preparation and Mechanical properties of edible pectin-soy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase[J]. *Journal of Biotechnology*, 2003, 102: 191-198.

[6] 冯新星, 陈建勇, 张建春, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 /丝素复合膜及结构性能研究[J]. *化学学报*, 2006, 64(22): 2281-2286.

[7] 闻燕, 杜予民, 李湛. 壳聚糖/纳米 TiO_2 复合膜的制备和性能[J]. *武汉大学学报:理学版*, 2002, 48(6): 701-704.

[8] 夏友谊. 纳米 TiO_2 /丝素复合膜的制备及其机械性能研究[J]. *材料科学与工艺*, 2006, 14(1): 88-90.

[9] 魏锦, 谭占鳌. 壳聚糖/二氧化硅纳米复合膜的制备、结构与性能表征[J]. *武汉理工大学学报*, 2006(1): 158-160.

[10] Gennadios A, Brandenburg A H, Park J W, *et al.* Water vapor permeability of wheat gluten and soy protein isolate films[J]. *Ind Crops Prod*, 1994, 2: 189-195.

[11] Xi D, Yang C, Liu X, *et al.* Graft polymerization of styrene on soy protein isolate[J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98: 1457-1461. ■