



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107602941 B

(45) 授权公告日 2021.01.05

(21) 申请号 201710784482.8	C08K 5/053 (2006.01)
(22) 申请日 2017.09.04	C08K 5/20 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	C08K 5/14 (2006.01)
申请公布号 CN 107602941 A	C08K 5/00 (2006.01)
(43) 申请公布日 2018.01.19	C08J 5/18 (2006.01)
(73) 专利权人 北京林业大学	B65D 65/46 (2006.01)
地址 100083 北京市海淀区清华东路35号	A61K 47/36 (2006.01)
(72) 发明人 王堃 邢健雄 赵宁 祁琪 蒋建新	审查员 郝健
(74) 专利代理机构 昆明人从众知识产权代理有 限公司 53204	
代理人 张凤楼	
(51) Int.Cl.	
C08L 5/00 (2006.01)	
C08K 5/098 (2006.01)	

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种对pH敏感的皂荚多糖复合膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种对pH敏感的皂荚多糖复合膜及其制备方法,包括下列质量份的原料:皂荚多糖1、甘油0~2份、色素0.02~1份;还包括添加剂0.05~2份。本发明在紫外光或可见光照射催化交联改性后,经常规成膜或流延干燥成膜,所得皂荚多糖复合膜的性能比传统现有的皂荚多糖膜具有优势,不仅能有效防止微生物滋生,延缓腐败,而且膜表面平整光滑,抗拉伸强度良好,同时断裂伸长率适中,水蒸气透过率低,稳定性好,安全无毒害,且能自然降解,而且能对环境pH的变化或果蔬食品在霉变等变质过程中产生酸碱做出不同的应答。本发明的原料来源广泛,无毒害,所提供的制备方法简单易操作,能广泛应用于食品包装等领域。

1. 一种对pH敏感的皂荚多糖复合膜的制备方法,其特征在于经过下列各步骤:

(1) 按下列质量份的组分备料:

皂荚多糖1份、甘油0~2份、色素0.02~1份、添加剂0.05~2份;

(2) 将皂荚多糖加入去离子水中,配成质量浓度为1%的水溶胶,再在水溶胶中加入甘油作为塑化剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,然后加入添加剂混合至均匀状态,再加入色素作为酸碱指示剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,即得到皂荚多糖溶胶;

(3) 将步骤(2)所得皂荚多糖溶胶在室温下以200~600nm的波长进行光照射10~300min,再经常规成膜、干燥、揭膜,即得到对pH敏感的皂荚多糖复合膜;

或者,

(1) 按下列质量份的组分备料:

皂荚多糖1份、甘油0~2份、色素0.02~1份、添加剂0.05~2份;

(2) 将皂荚多糖加入去离子水中,配成质量浓度为1%的水溶胶,再在水溶胶中加入甘油作为塑化剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,然后加入添加剂混合至均匀状态,即得到皂荚多糖溶胶;

(3) 将步骤(2)所得皂荚多糖溶胶在室温下以200~600nm的波长进行光照射10~300min,再加入色素作为酸碱指示剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,然后经常规成膜、干燥、揭膜,即得到对pH敏感的皂荚多糖复合膜;

所述添加剂为苯甲酸钠、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、过氧化苯甲酰一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述色素为甲基橙、甲基红、溴甲酚绿、 β -胡萝卜素、玫瑰色素、叶绿素、姜黄素、焦糖色素、紫甘蓝色素中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述色素为市购食品级人工色素或天然色素。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述光照射的光源距皂荚多糖溶胶的垂直距离为5~80cm。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述常规成膜是采用流延成膜。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述干燥是在50~100℃下进行干燥2~6h。

一种对pH敏感的皂荚多糖复合膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种对pH敏感的皂荚多糖复合膜及其制备方法,属于食品包装技术领域。

背景技术

[0002] 在塑料制品包装膜之后出现了可降解材料膜,之后又提出了可食用食品包装膜,此类薄膜不仅有包装功能,还具备了抑菌等作用。多由多糖、蛋白质及脂肪等天然可食用物质为原材料,多糖类可食性包装膜主要分为淀粉类、纤维素类和壳聚糖类。多糖的多羟基结构可依靠分子间及分子内氢键成膜,成膜性能良好,同时由于其分子为均一的长链螺旋结构,化学性质稳定,可长期贮存于各类环境。由于多糖具有良好的水溶性,导致多糖膜较差的抗水性能,成膜机械强度也较差,故需加入交联剂及增塑剂改善这些性质,以分子间相互作用为基础制作的膜材料,广泛应用于果蔬保鲜、肉制品保鲜、食品包装等。可食性包装膜是一种绿色材料,可再生、可降解,具有环境友好的特点,既是一种食品,同时又应满足食品的风味与安全要求。

[0003] 植物多糖具有免疫调节、抗肿瘤、抗衰老、降血糖、毒副作用小和不易造成残留等优点,被越来越广泛的应用于医药保健品等产品中。其中,皂荚中具有多种活性成分,包括萜类、黄酮类、酚酸类、甾体类和多糖,使得皂荚具有祛风杀虫、抗癌、抗病毒、抗肿瘤等作用,成为治疗多种癌症如乳腺癌、肺癌等的常用药物。其中多糖组分主要为阿拉伯树胶酸、半乳甘露聚糖和半乳聚糖,这些成分具有良好的生物活性,且远大于皂苷。将皂荚多糖应用于保鲜膜已见报道,如申请号200710066269.X《滇皂荚多糖在果蔬贮藏保鲜中的应用》,公开指出皂荚多糖在食品保鲜中的作用,但该现有技术制备成膜溶液时需使用酸碱溶液调节pH值,极易导致所得成膜溶液或保鲜膜的酸碱残留,且该现有技术的发明目的在于提高抑菌性能和保鲜效果,并未对所成膜的抗水性能和机械强度差的问题进行解决。目前,也还未见对环境pH变化有直观响应的保鲜膜报道。

发明内容

[0004] 为解决上述问题,本发明提供一种对pH敏感的皂荚多糖复合膜及其制备方法,所得复合膜不仅抗拉伸强度良好,水蒸气透过率低,而且能对环境pH的变化或果蔬食品在霉变等变质过程中产生酸(碱)做出不同的应答。

[0005] 本发明通过下列技术方案实现:一种对pH敏感的皂荚多糖复合膜,包括下列质量份的原料:

[0006] 皂荚多糖1、甘油0~2份、色素0.02~1份。

[0007] 所述色素为甲基橙、甲基红、溴甲酚绿、 β -胡萝卜素、玫瑰色素、叶绿素、姜黄素、焦糖色素、紫甘蓝色素中的一种或几种。

[0008] 所述色素为市购食品级人工色素或天然色素。

[0009] 所述对pH敏感的皂荚多糖复合膜中还包括添加剂0.05~2份。

[0010] 所述添加剂为苯甲酸钠、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、过氧化苯甲酰一种或几种。该添加剂作用在于固化。

[0011] 本发明的另一目的在于提供一种对pH敏感的皂荚多糖复合膜的制备方法,经过下列各步骤:

[0012] (1)按下列质量份的组分备料:

[0013] 皂荚多糖1份、甘油0~2份、色素0.02~1份;

[0014] (2)将皂荚多糖加入去离子水中,配成质量浓度为1%的水溶胶,再在水溶胶中加入甘油作为塑化剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,然后加入色素作为酸碱指示剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,即得到皂荚多糖溶胶;

[0015] (3)将步骤(2)所得皂荚多糖溶胶经常规成膜、干燥、揭膜,即得到对pH敏感的皂荚多糖复合膜。

[0016] 优选地,当原料中包含添加剂时,对pH敏感的皂荚多糖复合膜的制备方法,经过下列各步骤:

[0017] (1)按下列质量份的组分备料:

[0018] 皂荚多糖1份、甘油0~2份、色素0.02~1份、添加剂0.05~2份;

[0019] (2)将皂荚多糖加入去离子水中,配成质量浓度为1%的水溶胶,再在水溶胶中加入甘油作为塑化剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,然后加入添加剂混合至均匀状态,再加入色素作为酸碱指示剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,即得到皂荚多糖溶胶;

[0020] (3)将步骤(2)所得皂荚多糖溶胶在室温下以200~600nm的波长进行光照射10~300min,再经常规成膜、干燥、揭膜,即得到对pH敏感的皂荚多糖复合膜;

[0021] 或者,

[0022] (1)按下列质量份的组分备料:

[0023] 皂荚多糖1份、甘油0~2份、色素0.02~1份、添加剂0.05~2份;

[0024] (2)将皂荚多糖加入去离子水中,配成质量浓度为1%的水溶胶,再在水溶胶中加入甘油作为塑化剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,然后加入添加剂混合至均匀状态,即得到皂荚多糖溶胶;

[0025] (3)将步骤(2)所得皂荚多糖溶胶在室温下以200~600nm的波长进行光照射10~300min,再加入色素作为酸碱指示剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,然后经常规成膜、干燥、揭膜,即得到对pH敏感的皂荚多糖复合膜。

[0026] 所述光照射的光源距皂荚多糖溶胶的垂直距离为5~80cm。

[0027] 优选地,所述常规成膜是采用流延成膜。

[0028] 所述干燥是在50~100℃下进行干燥2~6h。

[0029] 本发明具备的优点及效果:

[0030] 本发明通过添加特定比例的食用级安全色素,制备出对环境敏感的皂荚多糖复合膜,不仅能改善膜的抗水性能和机械强度,还能对环境pH变化进行响应,对pH的变化或果蔬食品在霉变等变质过程中产生酸(碱)做出不同的应答,提示被包装食品所处的环境情况,在一定程度上监控食品品质,从而指示消费者及时并显眼地直接观察到果蔬食品的变质现象。本发明材料可用作食品包装膜材料、食品封口保鲜膜以及食品或药品的缓释材料。

[0031] 更进一步地,本发明以皂荚多糖为原料,以甘油作为塑化剂,以色素作为酸碱指示

剂,以苯甲酸钠等作为固化剂,经过物理手段共混,并在紫外光或可见光照射催化交联改性后,经常规成膜或流延干燥成膜,所得皂荚多糖复合膜的性能比传统现有的皂荚多糖膜具有优势,不仅能有效防止微生物滋生,延缓腐败,而且膜表面平整光滑,抗拉伸强度良好,同时断裂伸长率适中,水蒸气透过率低,稳定性好,安全无毒害,且能自然降解。

[0032] 本发明的原料来源广泛,无毒害,所提供的制备方法简单易操作,能广泛应用于食品包装等领域。

具体实施方式

[0033] 为了更好地理解本发明的技术特点,下面结合具体实施例对本发明作进一步的阐述。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。此外应理解,本领域技术人员在阅读了本发明讲授的内容之后,可以对内容作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0034] 实施例1

[0035] (1)按下列质量备料:

[0036] 皂荚多糖0.2g、甲基红0.008g;

[0037] (2)将皂荚多糖加入20mL(20g)去离子水中,配成质量浓度为1%的水溶胶,再在常温磁力搅拌下直至完全溶解,然后加入甲基红色素作为酸碱指示剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,即得到皂荚多糖溶胶;

[0038] (3)将步骤(2)所得皂荚多糖溶胶经常规成膜、在60°C下干燥、揭膜,即得到对pH敏感的皂荚多糖复合膜。

[0039] 实施例2

[0040] (1)按下列质量份的组分备料:

[0041] 皂荚多糖0.2g、甲基橙0.008g、苯甲酸钠0.04g;

[0042] (2)将皂荚多糖加入去离子水中,配成质量浓度为1%的水溶胶,在常温磁力搅拌下直至完全溶解,然后加入苯甲酸钠混合至均匀状态,即得到皂荚多糖溶胶;

[0043] (3)将步骤(2)所得皂荚多糖溶胶在室温下以253.7nm的波长进行光照射60min,光源距皂荚多糖溶胶的垂直距离为30cm,再加入甲基橙色素作为酸碱指示剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,然后经流延成膜,在60°C下进行干燥,揭膜,即得到对pH敏感的皂荚多糖复合膜。

[0044] 实施例3

[0045] (1)按下列质量份的组分备料:

[0046] 皂荚多糖0.2g、姜黄素0.008g、甘油0.2g;

[0047] (2)将皂荚多糖加入去离子水中,配成质量浓度为1%的水溶胶,再在水溶胶中加入甘油作为塑化剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,即得到皂荚多糖溶胶;

[0048] (3)将步骤(2)所得皂荚多糖溶胶在室温下以200nm的波长进行光照射300min,光源距皂荚多糖溶胶的垂直距离为80cm,再加入姜黄素色素作为酸碱指示剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,再经常规成膜,在50°C下进行干燥6h,揭膜,即得到对pH敏感的皂荚多糖复合膜。

[0049] 实施例4

[0050] (1)按下列质量份的组分备料:

[0051] 皂荚多糖0.2g、紫甘蓝色素0.008g、苯甲酸钠0.04g、甘油0.2g;

[0052] (2)将皂荚多糖加入去离子水中,配成质量浓度为1%的水溶胶,再在水溶胶中加入甘油作为塑化剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,然后加入添加剂混合至均匀状态,即得到皂荚多糖溶胶;

[0053] (3)将步骤(2)所得皂荚多糖溶胶在室温下以253.7nm的波长进行光照射10min,光源距皂荚多糖溶胶的垂直距离为5cm,再加入紫甘蓝色素作为酸碱指示剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,然后经流延成膜,在60℃下进行干燥、揭膜,即得到对pH敏感的皂荚多糖复合膜。

[0054] 实施例5

[0055] (1)按下列质量份的组分备料:

[0056] 皂荚多糖1份、甘油2份、玫瑰色素0.02份、N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.05份;

[0057] (2)将皂荚多糖加入去离子水中,配成质量浓度为1%的水溶胶,再在水溶胶中加入甘油作为塑化剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,然后加入添加剂混合至均匀状态,再加入色素作为酸碱指示剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,即得到皂荚多糖溶胶;

[0058] (3)将步骤(2)所得皂荚多糖溶胶在室温下以600nm的波长进行光照射200min,再经常规成膜、在50℃下进行干燥6h、揭膜,即得到对pH敏感的皂荚多糖复合膜。

[0059] 实施例6

[0060] (1)按下列质量份的组分备料:

[0061] 皂荚多糖1份、甘油2份、焦糖色素和β-胡萝卜素1份、过氧化苯甲酰和N,N-亚甲基双丙烯酰胺2份;

[0062] (2)将皂荚多糖加入去离子水中,配成质量浓度为1%的水溶胶,再在水溶胶中加入甘油作为塑化剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,然后加入添加剂混合至均匀状态,即得到皂荚多糖溶胶;

[0063] (3)将步骤(2)所得皂荚多糖溶胶在室温下以300nm的波长进行光照射80min,再加入色素作为酸碱指示剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,然后经常规成膜、在100℃下进行干燥2h、揭膜,即得到对pH敏感的皂荚多糖复合膜。

[0064] 对比例1:原料仅使用皂荚多糖,并采用流延成膜得到复合膜。具体如下:

[0065] 将皂荚多糖加入去离子水中,配成质量浓度为1%的水溶胶,常温磁力搅拌至完全溶解,再经流延成膜,在60℃下进行干燥4h,揭膜,即得到对pH敏感的皂荚多糖复合膜。

[0066] 对比例2:原料仅使用皂荚多糖和甘油,并采用流延成膜得到复合膜。具体如下:

[0067] (1)按下列质量份的组分备料:

[0068] 皂荚多糖1份、甘油1份;

[0069] (2)将皂荚多糖加入去离子水中,配成质量浓度为1%的水溶胶,再在水溶胶中加入甘油作为塑化剂,并在常温磁力搅拌下直至完全溶解,即得到皂荚多糖溶胶;

[0070] (3)将步骤(2)所得皂荚多糖溶胶在室温下以253.7nm的波长进行光照射60min,光源距皂荚多糖溶胶的垂直距离为30cm,然后经流延成膜,在60℃下进行干燥4h,揭膜,即得到对pH敏感的皂荚多糖复合膜。

[0071] 将本发明所得复合膜与对比例所得复合膜做如下对比：

[0072] 拉伸强度及断裂伸长率的测定：将平整、洁净、无缺陷的薄膜剪成长30mm、宽5mm的长条，试验机上下夹具间的距离为20mm，拉伸速度为10m/min。

[0073] 水蒸气透过率的测定：采用杯式法测定，在称量瓶中加入准确称量的已烘干恒重的无水氯化钙8g，将膜剪成合适大小置于杯口，切取矿泉水瓶口反向压于膜上，皮筋固定，整个装置称重，精确到0.0001g，将装置放入固定湿度的干燥器中，每小时测量一次，共测6h。测量结果按下式计算：

$$[0074] \quad WVP = \frac{\Delta m \times \delta}{\Delta t \times A \times \Delta P}$$

[0075] 其中 $\Delta m/\Delta t$ 为称量瓶单位时间内增加的质量， δ 为膜的平均厚度， A 为试样的有效面积， ΔP 为膜两侧的水蒸气压力差。其中 $\Delta m/\Delta t$ 为称量瓶单位时间内增加的质量， δ 为膜的平均厚度， A 为试样的有效面积， ΔP 为膜两侧的水蒸气压力差。

[0076] 检测所得复合膜对环境pH值的响应：在所得复合膜上滴加不同pH值的水溶液后，观察复合膜的颜色变化，有变化的记为有响应，无变化的记为无响应。

[0077] 结果如下表：

	对 pH 的敏感	断裂伸长率	最大拉伸强度	水蒸气透过率
实施例 1	有响应	4.81%	92.76MPa	0.0927 g·cm·cm ⁻² ·s ⁻¹ ·KPa ⁻¹
实施例 2	有响应	8.12%	203.14 MPa	0.0623 g·cm·cm ⁻² ·s ⁻¹ ·KPa ⁻¹
实施例 3	有响应	13.97%	73.86 MPa	0.0956 g·cm·cm ⁻² ·s ⁻¹ ·KPa ⁻¹
[0078] 实施例 4	有响应	11.25 %	168.62 MPa	0.0775 g·cm·cm ⁻² ·s ⁻¹ ·KPa ⁻¹
实施例 5	有响应	12.01 %	172.34 MPa	0.0702 g·cm·cm ⁻² ·s ⁻¹ ·KPa ⁻¹
实施例 6	有响应	11.94 %	170.27 MPa	0.0697 g·cm·cm ⁻² ·s ⁻¹ ·KPa ⁻¹
对比例 1	无响应	3.69%	89.55 MPa	0.09102 g·cm·cm ⁻² ·s ⁻¹ ·KPa ⁻¹
对比例 2	无响应	16.81%	66.65 MPa	0.09354 g·cm·cm ⁻² ·s ⁻¹ ·KPa ⁻¹

[0079] 通过上表可知，(1) 添加了添加剂的实施例2与未添加的实施例1相比，实施例2的水蒸气透过率低约了33%。相比于传统方法添加塑化剂甘油所制备的膜，更是降低了35%。而为了制备较柔软的膜，实施例4不仅添加了添加剂苯甲酸钠，也添加了塑化剂甘油，其水蒸气透过率相比较于只添加塑化剂的皂荚多糖膜也降低了约19%。说明通过添加添加剂，经过本发明的光催化交联，大大降低了皂荚多糖膜的水蒸气透过率，在作为包装膜的应用时，能够有效减小瓜果蔬菜的水分蒸发也能保证食品有一定的干燥环境。(2) 在对比它们的最大拉伸强度时，本发明实施例2所得复合膜的拉伸强度相对实施例1提高了118.99%，相比实施例3则提高了175.03%，添加塑化剂以及添加剂的实施例4相比较于实施例3也提高了有128.30%之多。由此可以发现，本发明所用制备多糖膜的方法能够大大提高多糖膜的机械强度，在食品包装膜的应用上降低了破损的可能性，能够很好地作为包装膜使用。(3) 并且，添加了色素的多糖膜对pH的都有相应的响应，能够实时地检测食品的pH变化。以上可以知道，本发明制备的复合膜机械性能好，水蒸汽透过率低，可对pH进行实时检测，是一种良好的多

糖复合膜。

[0080] 此外,本发明结合了光反应催化交联的改性手段,通过添加食用级人工色素或天然色素,制备了高强度、低水蒸气透过率的皂荚多糖/色素复合膜,能够对环境pH变化进行响应,将本发明实施例发生响应的变化,通过拍照记录,比较颜色变化,便可制定相应的pH值标准比色卡,从而为本发明所得复合膜提示环境pH的变化提供标准参照。经多次试验记录,本发明所得复合膜的颜色变化明显,能直观地观察到不同颜色对应不同的pH值。由此可见,本发明所得复合膜对环境pH值敏感,在用作食品保鲜膜的同时,能够实时监测食品pH的变化,为食品霉变而提供一种表观上显眼的警示功能。