



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104448368 B

(45)授权公告日 2017.07.14

(21)申请号 201410802752.X

C08L 67/04(2006.01)

(22)申请日 2014.12.22

C08K 5/053(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104448368 A

(43)申请公布日 2015.03.25

(73)专利权人 东北农业大学

地址 150030 黑龙江省哈尔滨市香坊区木材街59号

(72)发明人 隋春霞 叶非 于国萍 刘春红

(74)专利代理机构 大庆知文知识产权代理有限公司 23115

代理人 方博 王超群

(51)Int.Cl.

C08J 5/18(2006.01)

C08L 89/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 102807681 A,2012.12.05,

CN 101440165 A,2009.05.27,

CN 103740117 A,2014.04.23,

CN 101781467 A,2010.07.21,

CN 101538407 A,2009.09.23,

CN 101161708 A,2008.04.16,

KR 100722529 B1,2007.05.21,

何玲玲等.“大豆蛋白/聚乙烯醇共混材料的制备及性能的研究”.《中国塑料》.2013,第27卷(第4期),第34-37页.

审查员 周钰丁

权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

一种大豆分离蛋白/聚乳酸复合包装膜的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种大豆分离蛋白/聚乳酸复合包装膜的制备方法,属于天然高分子膜材料技术领域。本发明采用大豆分离蛋白和溶剂,配制成3~6%重量体积比的大豆分离蛋白匀浆,添加甘油的大豆分离蛋白匀浆在 $80\pm 1^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴条件下搅拌处理30min,后冷却到 $50\pm 1^{\circ}\text{C}$,在冷却后的所述匀浆中添加氯仿溶解的聚乳酸溶液,维持温度30min,自然冷却至室温,制成成膜液,取成膜液60g于成膜模具内,室温条件下自然晾干,揭膜。聚乳酸来源于可再生的植物资源且具有良好的生物可降解性。另外,其机械性能及物理性能,抗拉强度及延展度良好,最重要的是聚乳酸含有大量的疏水基团,利用大豆分离蛋白与聚乳酸共混可以很好的改善复合膜的耐水性和机械强度。

1. 一种大豆分离蛋白/聚乳酸复合包装膜的制备方法,其特征在于,采用大豆分离蛋白和溶剂,配制成3%、4%、5%或6%重量体积比的大豆分离蛋白匀浆,作为增塑剂的甘油添加到大豆分离蛋白匀浆中,添加甘油的大豆分离蛋白匀浆在 $80 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温水浴条件下搅拌处理30min,然后冷却到 $50 \pm 1^\circ\text{C}$,在冷却后的所述匀浆中添加氯仿溶解的聚乳酸溶液,确保聚乳酸浓度为0.1或0.2%,其中浓度指标是指聚乳酸占溶剂的浓度;维持 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 30min,后自然冷却至室温,制成成膜液,取成膜液60g于成膜模具内,室温自然条件下晾干,揭膜,成品膜在 25°C 装有饱和溴化钾溶液的密室中平衡48h后备用待测;上述方法中溶剂的用量为100ml,是去离子水:无水乙醇=4:1体积比的混合溶液,所述大豆分离蛋白的用量为3g、4g、5g或6g,甘油的用量为1.5g,所述聚乳酸的用量为0.1g或0.2g,0.1g或0.2g的聚乳酸事先用10ml的氯仿溶解。

2. 根据权利要求1所述的大豆分离蛋白/聚乳酸复合包装膜的制备方法,其特征在于,所述大豆分离蛋白的用量为5g。

3. 根据权利要求1所述的大豆分离蛋白/聚乳酸复合包装膜的制备方法,其特征在于,所述聚乳酸的用量为0.2g。

一种大豆分离蛋白/聚乳酸复合包装膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种机械强度、水和光屏障性能良好的大豆分离蛋白/聚乳酸复合膜的制备方法,属于天然高分子膜材料技术领域。

背景技术

[0002] 近年来,随着石油、煤等不可再生资源的日趋枯竭以及人们环保和食品安全意识的增强,越来越多的科研人员致力于开发应用于农业、食品和环境工程等领域的天然聚合物材料。这些材料以天然聚合物包括蛋白、淀粉、纤维素和壳聚糖等为原料。众多原料中,大豆分离蛋白备受青睐,相比较石油合成的塑料制品其最大的优点就是来源丰富、可再生、安全无毒、可生物降解。另外,大豆分离蛋白膜具有很好的氧气和二氧化碳阻隔性能。然而,相比较聚乙烯类塑料材料,蛋白材料的机械性能和抗水性比较差,因此其应用受到限制。

[0003] 利用大豆分离蛋白制备材料不仅可以保护环境,而且可以节省有限的石油资源。因此制备良好力学性能且具有耐水性的大豆蛋白材料是一个重要的课题。

[0004] 蛋白质靠分子中的氢键、离子键和疏水相互作用、偶极相互作用、二硫键来维持结构的稳定,大豆蛋白质分子在溶液中呈卷曲的紧密结构,有些甚至呈球形,表面被水化膜包围,具有相对的稳定性,通过一定的方法处理,破坏蛋白质内部的相互作用,使得蛋白质亚基解离,分子变性,使其分子得到一定程度的伸展,内部的疏水基团、巯基曝露出来,分子间的相互作用加强,同时分子内的一些二硫键断裂,形成新的二硫键,从而形成立体网状结构,在合适的条件下就得到具有一定强度的阻隔性薄膜。常用的方法有:物理处理(紫外辐射、微波和超声处理等)、化学处理(添加还原剂如亚硫酸钠、半胱氨酸和抗坏血酸等;添加表面活性剂如十二烷基磺酸钠;使用醛类交联剂如戊二醛、乙二醛等)和酶处理,但一直没有克服大豆蛋白膜机械性能差和耐水性差的缺陷。近来,有文献提到利用两种聚合物共混,性能优势互补制备复合材料,可以很好改善材料的某些性能。比如大豆蛋白与天然高分子多糖、纤维素、壳聚糖或淀粉等混合制备复合材料。复合膜的研究和应用是当前发展的新趋势,探索具有优良性能、能满足不同需求的复合膜的工艺和配方是大豆蛋白膜研究热点。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决上述现有技术存在的问题,即相比较聚乙烯类塑料材料,大豆分离蛋白材料的机械性能和抗水性比较差,因此其应用受到限制。进而提供一种大豆分离蛋白/聚乳酸复合包装膜的制备方法。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种大豆分离蛋白/聚乳酸复合包装膜的制备方法,采用大豆分离蛋白和溶剂,配制成3~6%重量体积比(w/v)的大豆分离蛋白匀浆,作为增塑剂的甘油添加到大豆分离蛋白匀浆中,添加甘油的大豆分离蛋白匀浆在 $80 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温水浴条件下搅拌处理30min,然后冷却到 $50 \pm 1^\circ\text{C}$,在冷却后的所述匀浆中添加氯仿溶解的聚乳酸溶液,确保聚乳酸浓度为0.1~0.2%(w/v),维持 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 30min,后自然冷却至室温,制成成膜液,取成膜液60g于成

膜模具内,室温自然条件下晾干,揭膜,成品膜在25℃装有饱和溴化钾溶液的密室中平衡48h后备用待测;上述方法中溶剂的用量为100ml,是去离子水:无水乙醇=4:1体积比(v/v)的混合溶液,所述大豆分离蛋白的用量为3g、4g、5g或6g,甘油的用量为1.5g,所述聚乳酸的用量为0.1g或0.2g,0.1g或0.2g的聚乳酸事先用10ml的氯仿溶解。

[0008] 优选的,所述大豆分离蛋白的用量为5g。

[0009] 优选的,所述聚乳酸的用量为0.2g。

[0010] 进行膜性能的评价和结构分析。

[0011] 对制成的膜进行性能测定(以未添加聚乳酸的大豆分离蛋白膜为空白):

[0012] 1、膜厚(Film Thickness,FT)的测定:

[0013] 在被测膜上随机取5点,用螺旋测微器(0.001mm)测定厚度,取平均值。膜厚单位为mm。

[0014] 2、透光率(Transparency,T)的测定:

[0015] 将膜裁成长条状(1cm×4.5cm),紧贴于比色皿的一侧,在可见光波波长500nm条件下测定其透光率,以空比色皿作为对照。

[0016] 3、水蒸气透过系数(Water Vapor Permeability,WVP)的测定:

[0017] 采用拟杯子法测定膜的水蒸气透过系数。无水氯化钙事先粉碎,烘干,放入50ml锥形瓶中,选择均匀完好的膜,测定其厚度后将膜蜡封至瓶口,并称重。25℃条件下,将称重后的锥形瓶放入相对湿度(RH)为100%的密室中,预湿透12h,使膜内外两侧保持一定的蒸汽压差(25℃纯水的蒸汽压为3.1671kPa),平衡一定时间后取出称量,稳定之后,每隔24h称量一次,连续五次,取 Δm 平均值。按下列公式计算WVP:

$$[0018] \quad WVP = \frac{\Delta m \times d}{A \times t \times \Delta p}$$

[0019] 式中:WVP—水蒸气透过系数($\text{mg} \cdot \text{mm}/\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kPa}$); Δm —水蒸气迁移量(mg);A—膜的透湿面积(m^2);t—透湿稳定的时间间隔(h);d—膜厚(mm); ΔP —膜两侧的水蒸气压力差(kPa),由于膜两侧RH为25℃条件的100%,故 $\Delta P \approx 3.1671\text{kPa}$ 。

[0020] 4、抗拉强度(Tensile Strength,TS)的测定:

[0021] 将膜裁切成如图所示尺寸的工字型长条(如图1),用质构仪测定,拉伸速度为5mm/s,有效拉伸距离为100mm,记录膜破裂时的抗拉力。每种膜测定3个样,取平均值即得。

[0022] 5、薄膜的润湿性能表征:

[0023] 薄膜的润湿性能通过水在薄膜表面形成的接触角大小来衡量。接触角采用接触角计(Digidrop,GBX Co.,France)测量。将薄膜样品平整的粘贴在金属片上(5cm×5cm),测试前试样应水平放置。蒸馏水从直径为10 μm 针管中滴到薄膜(3cm×3cm)的表面,形成水珠或铺展成液膜。然后DH-HV1303UM数字摄像机测量接触角 θ 数值。接触角测量结果取两次测量的平均值。

[0024] 6、大豆分离蛋白膜的电子扫描电镜分析(Scanning Electron Microscope,SEM):

[0025] 蛋白膜样品用刀片切割成1×5mm小片,平放固定在不锈钢样品台上,以观察膜的表面结构。将固定好样品的不锈钢样品台,放入试样表面处理机中,在真空状态下进行表面镀金处理20min,取出样品台。将样品台放入扫描电子显微镜中抽真空后,进行扫描观察。

[0026] 本发明以大豆分离蛋白为主要原料,采用添加天然聚合物聚乳酸共混处理,得到

一种抗拉强度和水屏障性良好的复合膜。与现有技术相比,本发明具有以下几个方面的优点:

[0027] 1) 本发明采用共混处理,添加天然聚合物聚乳酸的方法提高了大豆分离蛋白膜的光屏障性、水屏障性、抗拉强度和表面疏水性。

[0028] 经本发明方法制备获得的大豆分离蛋白复合膜IP3-2、IP4-2, IP5-2和IP6-2的抗拉强度相比较同等条件下空白对照膜均增大,其中IP5-2膜抗拉强度增强最大,增加了1.88MPa;500nm条件下测得复合膜的透光率均比空白膜低,表明聚乳酸有利于大豆分离蛋白膜的光屏障性能提高;水蒸气渗透系数测定显示复合膜的水屏障性能相比较空白大豆分离蛋白膜均大大提高,水静滴接触角分析和电子扫描电镜分析共同表明,复合薄膜的表面疏水性随着聚乳酸的加入逐渐增强。

[0029] 聚乳酸作为一种可再生、可降解资源,具有很好的机械性能,尤其是其含有大量的疏水基团,将大豆分离蛋白与聚乳酸共混可以很好的改善复合膜的耐水性和机械强度。

[0030] 2) 传统制备大豆蛋白膜的工艺需要添加许多种类型的增塑剂、表面活性剂等化学成分,本发明采用溶液流延成膜工艺,方法相对简单,设计的物质成分少,成本较低,效果明显,适宜应用于可降解膜或塑料材料在食品包装或一次性餐盒等领域中;

[0031] 3) 本发明扩大了大豆副产品的应用范围,提高了农副产品的附加值,为解决环境污染提供了一条有效新途径。

[0032] 大豆分离蛋白/聚乳酸共混复合膜可以应用于食品包装、一次性餐盒或农业、医疗器械等一次性工具等领域,是真正的绿色包装材料;此外,本发明还可以拓宽大豆等农产品的利用途径,提高其农产品附加值。本发明将在一定程度上解决使用塑料包装制品对环境造成的污染,一定会产生巨大的社会效益和经济效益。

附图说明

[0033] 图1是样品膜抗拉强度测定的工字型长条尺寸示意图;

[0034] 图2是实施例1、2、3获得样品膜的透光率测定结果曲线图;

[0035] 透光率反映膜材料的光屏障性能。在食品保藏期间,光能加速食品的氧化变质,如果包装材料能阻碍光线的透过,将有利于提高食品保质期。通过图2结果显示,相比较空白大豆分离蛋白膜,添加聚乳酸后能适当降低膜材料的光线透过,并且发现随着聚乳酸浓度由0.1% (w/v) 增大到0.2% (w/v),复合膜的光屏障性能增强,充分说明聚乳酸的添加有利于增强复合膜材料的光屏障性。

[0036] 图3是实施例1、2、3获得样品膜的水蒸气透过系数测定结果曲线图;

[0037] 衡量食品包装材料的一个重要的指标就是膜的水屏障性。对于食品在保存或保藏期间,如果包装材料的水蒸气透过率大意味着有更多的水分子透过包装材料,将会影响食品的口感品质,引起微生物的生长繁殖,而且还能导致食品产生腐败的化学酶反应。图3结果显示,相比较空白大豆分离蛋白膜,添加聚乳酸后获得复合膜的水蒸气透过系数显著降低,意味着聚乳酸的添加有利于增强复合大豆分离蛋白膜的水屏障性能。并且发现,随着聚乳酸浓度由0.1% (w/v) 增大到0.2% (w/v),复合膜的水屏障性有增强的趋势。

[0038] 图4是实施例1、2、3获得样品膜的抗拉强度测定结果曲线图;

[0039] 提高食品的表面机械强度,能够保护食品的外表形态,使其易于加工处理。所以抗

拉强度的测定是检测膜材料的重要的机械强度指标。测定结果发现0.1% (w/v) 浓度的聚乳酸添加到大豆分离蛋白中没有增强复合薄膜的抗拉强度,但0.2% (w/v) 浓度的聚乳酸添加到同样条件下的大豆分离蛋白溶液中时,复合薄膜IP3-2、IP4-2,IP5-2和IP6-2的抗拉强度均比空白大豆分离蛋白膜增强,其中膜IP5-2抗拉强度增强最显著,增加1.88MPa。

[0040] 图5是样品膜IP5-0、IP5-1、IP5-2的水静滴膜表面分散情况和接触角 θ 测定结果曲线图;

[0041] 薄膜的润湿性可通过水在薄膜表面形成的接触角大小来衡量,接触角数值越大意味着材料表面的疏水性能越强。综合考虑薄膜的光屏障性,水屏障性和抗拉强度各项性能,发现大豆分离蛋白浓度为5% (w/v),聚乳酸浓度为0.2% (w/v) 获得复合膜的性能最好,因此以IP5-0为对照检测了IP5-1、IP5-2的水静滴膜表面分散情况和接触角 θ ,结果发现聚乳酸的添加可以增强膜材料的表面疏水性,且随着聚乳酸浓度的增大,复合膜的表面疏水性增强。

[0042] 图6是样品膜IP5-0、IP5-1、IP5-2的表面扫描电子显微镜观察图;

[0043] 为进一步确定聚乳酸的添加对大豆分离蛋白膜微观表面形态的影响,进行了样品IP5-0、IP5-1、IP5-2膜的表面扫描电子显微镜观察,发现空白大豆分离蛋白膜在放大1000倍的条件下仍呈现光滑的表面(图6a),当添加聚乳酸后,聚乳酸小颗粒分散在大豆分离蛋白基质中,在同等放大倍数的前提下聚乳酸浓度为0.1% (w/v) 和0.2% (w/v) 获得膜IP5-1、IP5-2的表面聚乳酸颗粒大小是不一致的(如图6b和图6c),这与抗拉强度测定中IP1和IP2的结果不同是一致的。通过样品膜的表面扫描电子显微镜分析,更进一步证明了聚乳酸的添加有利于增强复合膜的表面疏水性。

具体实施方式

[0044] 下面将对本发明做进一步的详细说明:本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式,但本发明的保护范围不限于下述实施例。

[0045] 实施例1:大豆分离蛋白空白膜IP0的制备

[0046] 将3.0、4.0、5.0或6.0% (w/v) SPI粉末和1.5% (w/v) 增塑剂甘油加入到装有去离子水:无水乙醇=4:1 (v/v) 的烧杯中,机械搅拌器快速搅拌且在 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温水浴锅均质至无块状物,得到均匀分散的共混水溶液。然后将水浴锅温度升至 $80 \pm 1^\circ\text{C}$,维持温度反应30min,冷却至室温,超声消除气泡,将溶液60g浇铸于 $20 \times 20\text{cm}$ 玻璃板模具中,室温条件下自然晾干,在装有溴化钾饱和水溶液的干燥器中均衡48h,揭膜,后放在室温条件下溴化钾饱和水溶液的干燥器中均衡备用,依大豆分离蛋白的用量由低到高将膜分别标记为:IP3-0、IP4-0,IP5-0和IP6-0,作为空白实验作对照,进行膜性能的评价和结构分析。

[0047] 性能测试效果:

[0048] 1、透光率(T):IP3-0、IP4-0,IP5-0和IP6-0空白对照膜的T值分别为:82.07、77.30、73.03、80.07% (如图2所示);

[0049] 2、水蒸气透过系数(WVP):IP3-0、IP4-0,IP5-0和IP6-0空白对照膜的WVP数值分别为:115.87、126.81、178.60、247.21 $\text{mg} \cdot \text{mm}/\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kPa}$ (如图3所示);

[0050] 3、抗拉强度(TS):IP3-0、IP4-0,IP5-0和IP6-0空白对照膜的TS数值分别为:3.39、5.85、6.62、7.21Mpa (如图4所示);

[0051] 4、接触角(θ):IP5-0空白对照膜的接触角 θ 数值为:41.16。(如图5所示)。

[0052] 实施例2:大豆分离蛋白/聚乳酸IP1复合膜的制备

[0053] 原料采用大豆分离蛋白,配制实施例1中3-6% (w/v)的大豆分离蛋白匀浆,甘油做增塑剂,80±1℃恒温水浴并不断搅拌加热处理30min,冷却到50±1℃,添加氯仿溶解的聚乳酸溶液,确保聚乳酸浓度为0.1% (w/v),维持温度30min,后自然将至室温获得成膜液,取60g成膜液于成膜模具内,室温自然条件下晾干,揭膜。成品膜在25℃装有饱和溴化钾溶液的密室中平衡48h后备用待测。依大豆分离蛋白和聚乳酸的用量由低到高将膜分别标记为:IP3-1、IP4-1,IP5-1和IP6-1,进行膜性能的评价和结构分析。

[0054] 性能测试效果:

[0055] 1、透光率(T):相比较对照膜,IP3-1、IP4-1,IP5-1和IP6-1复合膜的透光率均降低。蛋白浓度为3和4% (w/v)的复合膜IP3-1、IP4-1的透光率降低不明显,蛋白浓度为5和6% (w/v)的复合膜IP5-1和IP6-1的透光率分别降低25.74、38.89% (如图2所示);

[0056] 2、水蒸气透过系数(WVP):相比较对照膜,实施例2获得复合膜的水蒸气透过系数大大降低,蛋白浓度为3、4、5、6% (w/v)的复合膜IP3-1、IP4-1,IP5-1和IP6-1的WVP值依次降低34.95、32.73、47.51、59.11% (如图3所示);

[0057] 3、抗拉强度(TS):实施例2获得复合膜IP3-1、IP4-1,IP5-1和IP6-1的抗拉强度相比较对照膜普遍降低(如图4所示)。

[0058] 4、接触角(θ):实施例2获得复合膜IP5-1相比较对照膜IP5-0的接触角增大9.41° (如图5所示)。

[0059] 实施例3:大豆分离蛋白/聚乳酸IP2复合膜的制备

[0060] 原料采用大豆分离蛋白,配制实施例1中3-6% (w/v)的大豆分离蛋白匀浆,甘油做增塑剂,80±1℃恒温水浴并不断搅拌加热处理30min,冷却到50±1℃,添加氯仿溶解的聚乳酸溶液,确保聚乳酸浓度为0.2% (w/v),维持温度30min,后自然将至室温获得成膜液,取60g成膜液于成膜模具内,室温自然条件下晾干,揭膜。成品膜在25℃装有饱和溴化钾溶液的密室中平衡48h后备用待测。依大豆分离蛋白和聚乳酸的用量由低到高将膜分别标记为:IP3-2、IP4-2,IP5-2和IP6-2,进行膜性能的评价和结构分析。

[0061] 性能测试效果:

[0062] 1、透光率(T):相比较对照膜,实施例3获得复合膜IP3-2、IP4-2,IP5-2和IP6-2的透光率均降低。其中复合膜IP5-2的透光率降低最大,降低了57.59% (如图2所示);

[0063] 2、水蒸气透过系数(WVP):相比较对照膜,实施例3获得复合膜的水蒸气透过系数大大降低,蛋白浓度为3、4、5、6% (w/v)的复合膜IP3-2、IP4-2,IP5-2和IP6-2的WVP值依次降低37.08、40.31、56.44、68.96% (如图3所示);

[0064] 3、抗拉强度(TS):实施例3获得复合膜IP3-2、IP4-2,IP5-2和IP6-2的抗拉强度相比较对照膜IP3-0、IP4-0,IP5-0和IP6-0普遍升高,其中以复合膜IP5-2相比较同等条件下的对照膜IP5-0抗拉强度升高最大,增强了1.88MPa (如图4所示)。

[0065] 4、接触角(θ):实施例3获得复合膜IP5-2相比较对照膜IP5-0的接触角增大21.08° (如图5所示)。

[0066] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,这些具体实施方式都是基于本发明整体构思下的不同实现方式,而且本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域

的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求书的保护范围为准。

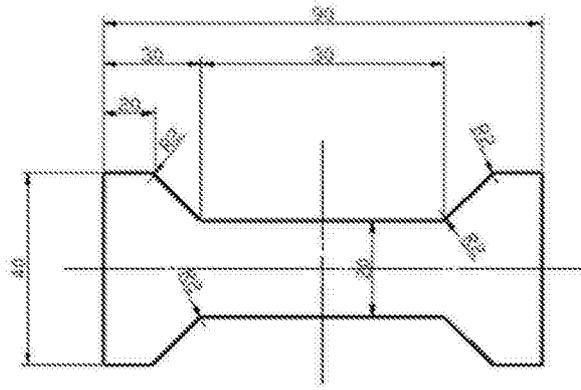


图1

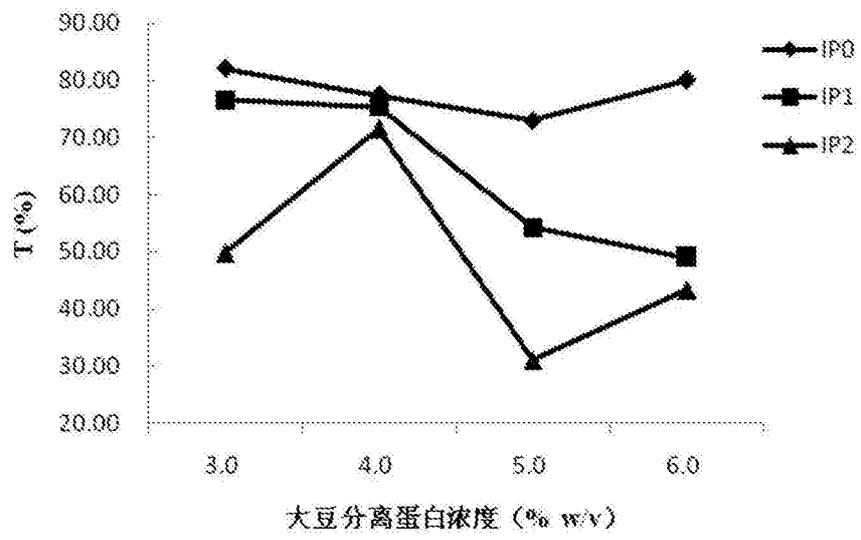


图2

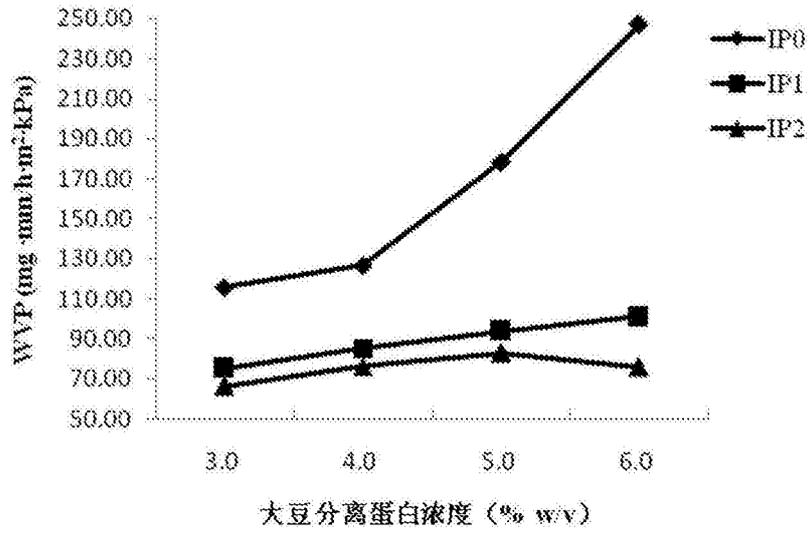


图3

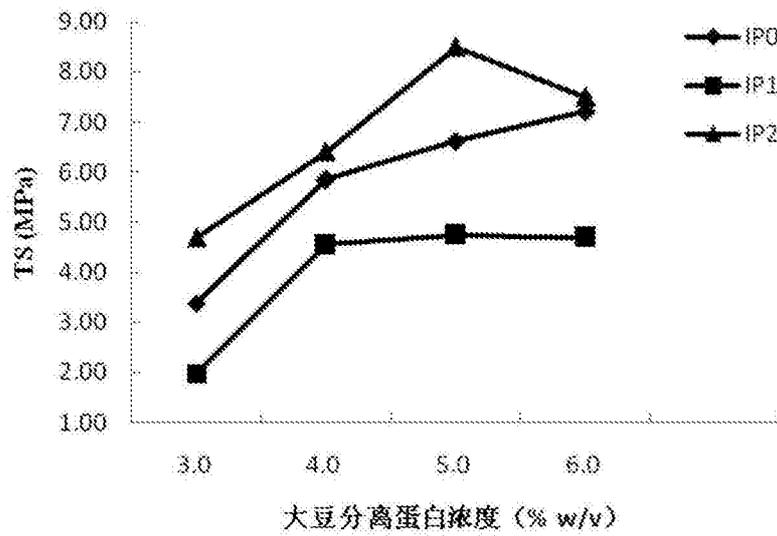


图4

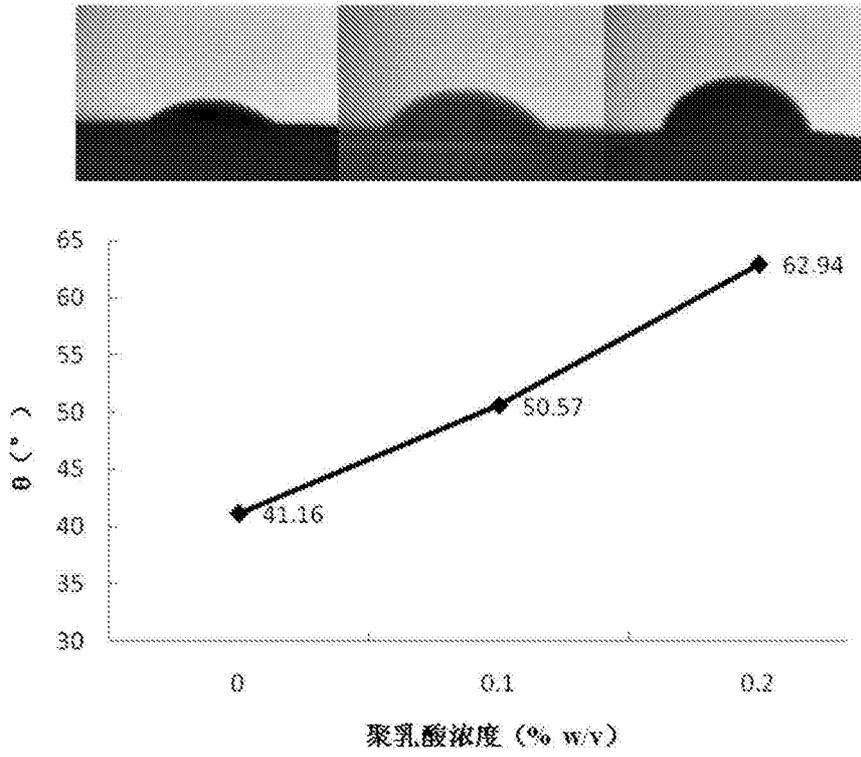


图5

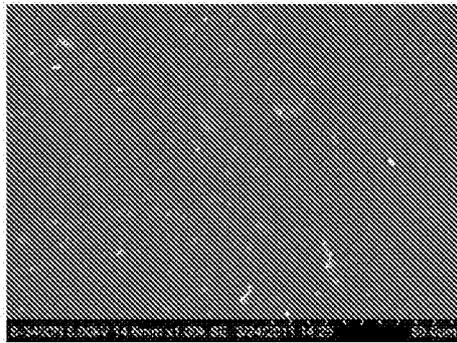


图6(a)

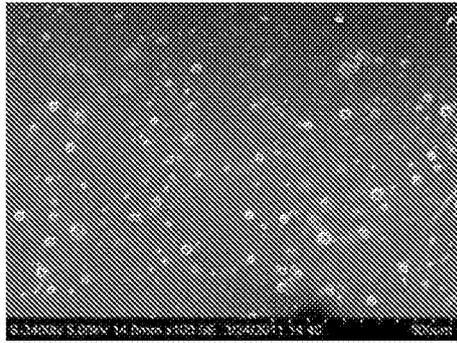


图6 (b)

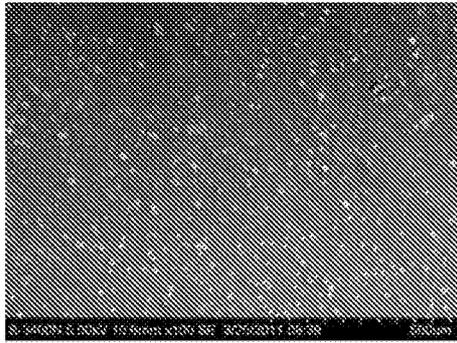


图6 (c)