

没食子酸环氧化物改性明胶的结构及性能表征

韩庆港, 张熙, 高仕宇, 李可心, 黄赣辉

Structure and Properties of Gallic Acid Epoxy Modified Gelatin

HAN Qinggang, ZHANG Xi, GAO Shiyu, LI Kexin, and HUANG Ganhui

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023020047>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

透明质酸-明胶复合膜的制备及理化性质研究

Preparation and Physicochemical Properties of Hyaluronic Acid-Gelatin Composite Films

食品工业科技. 2019, 40(22): 217-222 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.22.038>

多孔硅酸镁的表征及其对糖汁中没食子酸的吸附

Characterization of Porous Magnesium Silicate and Adsorption of Gallic Acid in Sugar Juice

食品工业科技. 2020, 41(9): 8-13 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.09.002>

静电纺明胶/壳聚糖可食用纳米纤维膜的制备、表征及其抑菌特性研究

Preparation, Characterization and Antibacterial Properties of Electrospun Gelatin/Chitosan Edible Nanofiber Membrane

食品工业科技. 2020, 41(24): 180-185, 209 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020030120>

明胶-壳聚糖-迷迭香提取物复合膜对南美白对虾品质的影响

Effects of Gelatin-Chitosan-Rosemary Extract Composite Coating Film on Quality of *Litopenaeus vannamei*

食品工业科技. 2020, 41(2): 283-287 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.02.045>

明胶 α 亚基和美拉德反应对明胶-海藻酸钠复合膜性质的影响

Effects of gelatin α subunits and maillard reaction on the properties of gelatin-sodium alginate blend films

食品工业科技. 2017(11): 61-64 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.11.003>

明胶/壳聚糖/迷迭香复合膜的制备与表征

Preparation and Characterization of Composite Films Incorporated with Chitosan, Gelatin and Rosemary

食品工业科技. 2019, 40(10): 57-61, 67 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.10.010>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

韩庆港, 张熙, 高仕宇, 等. 没食子酸环氧化物改性明胶的结构及性能表征 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(23): 53–60. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023020047

HAN Qinggang, ZHANG Xi, GAO Shiyu, et al. Structure and Properties of Gallic Acid Epoxy Modified Gelatin[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(23): 53–60. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023020047

· 研究与探讨 ·

没食子酸环氧化物改性明胶的结构及性能表征

韩庆港, 张熙, 高仕宇, 李可心, 黄赣辉*

(南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 江西南昌 330047)

摘要: 在本研究中, 使用没食子酸 (Gallic acid, GA) 合成了没食子酸环氧化物 (Gallic acid epoxy, GAE) 并用于明胶的化学改性。对 GAE 改性明胶 (GAE modified Gelatin, GAEG) 的化学结构、水合性能、热稳定性、机械性能进行测试。结果表明, GAE 上的环氧基与明胶的伯胺基反应产生 C-N 键并形成共价交联。GAEG 在水中的溶胀率提高 5 倍左右, 随着交联度从 41.13% 提高至 72.68%, 溶胀率从 7831% 减小至 6448%。明胶在水中 24 h 内完全溶解, 而 GAEG 在 7 d 内仍可保持形态完整, 崩解速度随交联度提高而显著下降。水接触角从 88.01° 减小至 59.87°, 表明改性后亲水性增加。脱水速率减慢, 总脱水率增加, 表明改性后持水性增强。变性温度从 55.0 °C 升高至 61.7 °C, 最大热分解温度从 240 °C 升高至 274 °C, 热失重率相对减少。改性后发现, 机械性能有所降低。本研究发现, GAE 增强了明胶的水合性能和热稳定性, 有助于其在食品工业中作为保水剂和稳定剂的应用。

关键词: 明胶, 没食子酸, 环氧化物, 化学交联改性, 理化性质

中图分类号: TS201.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)23-0053-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023020047



本文网刊:

Structure and Properties of Gallic Acid Epoxy Modified Gelatin

HAN Qinggang, ZHANG Xi, GAO Shiyu, LI Kexin, HUANG Ganhui*

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: In this study, gallic acid (GA) was used to synthesize the gallic acid epoxy (GAE) for the chemical modification of gelatin. The chemical structure, hydration properties, thermal stability, and mechanical properties of GAE modified gelatin (GAEG) were evaluated. It was found that the epoxy group of GAE reacted with the primary amine group of gelatin to form C-N bond and covalent cross-linking. The swelling ratio of GAEG in water was increased by about 5 times. With the cross-linking degree increased from 41.13% to 72.68%, the swelling ratio decreased from 7831% to 6448%. While the gelatin dissolved completely in water within 24 h, the GAEG film remained intact for 7 days, and the disintegration rate decreased significantly with the increase of cross-linking degree. The water contact angle decreased from 88.01° to 59.87° after the modification, indicating increased hydrophilicity. The reduction of dehydration rate and the increase in total dehydration ratio suggested that the water retention capacity has been improved after the modification. The denaturation temperature increased from 55.0 °C to 61.7 °C, and the thermal decomposition temperature increased from 240 °C to 274 °C, with a relative decrease in thermal weight loss. The modification treatment led to a slight decrease in mechanical properties. This study demonstrated that GAE improved the hydration properties and thermal stability of gelatin, contributed to the application of gelatin as water retaining agent and stabilizer in food industry.

Key words: gelatin; gallic acid; epoxy; chemical cross-linking; physicochemical property

明胶是一种来源于动物皮肤与骨骼等结缔组织中胶原蛋白的亲水性生物大分子, 常用于食品、医

药、材料等行业^[1-3]。明胶分子链上具有丰富的活性基团, 如氨基、羟基、羧基等, 引入其他物质可以实现

收稿日期: 2023-02-07

作者简介: 韩庆港 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学, E-mail: 1905927620@qq.com。

* 通信作者: 黄赣辉 (1967-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 天然产物, E-mail: huangganhui@163.com。

对明胶的非共价或共价交联改性^[4-5]。其中通过化学反应进行共价交联改性可以极大的改善明胶的性能^[6],扩大明胶的使用范围和经济价值^[7-8]。常用的化学改性剂有醛基交联剂,比如甲醛、乙二醛、戊二醛等,但毒性限制其在食品和医药领域的应用^[9-10]。环氧化物中环氧基的三元环结构,因电荷极化和环张力易开环,与胺类、醇类、酚类、羧酸等化合物有高反应活性^[11-12]。Zeng 等^[13]将环氧化物交联剂引入大豆蛋白粘合剂中,构建了一个密集的交联网络,提高粘合剂的耐水性。在以前的研究中还发现,碱性环境中环氧基优先与氨基发生反应^[14]。Zheng 等^[15]将胶原蛋白与环氧化多糖交联后热稳定性、力学性能、亲水性提高,获得了高度稳定的伤口敷料。结合相关研究可以发现,将环氧化物用于交联改性明胶具有理论可行性。

双酚 A 型环氧树脂是目前使用最广泛的环氧树脂,然而有研究表明双酚 A 对人体健康有负面影响,因此寻找无害的化合物代替双酚 A 成为一种研究方向^[16-17]。通过无毒、无害、高生态友好性的天然有机化合物合成环氧化物逐渐受到人们的关注,例如木质素、植物油、松香、腰果酚、单宁、香兰素、丁香酚等^[18]。没食子酸(Gallic acid, GA)是一种衍生于单宁的天然多酚,在自然界中存量很大,具有一定的生物亲和性^[19]。已有一些研究将没食子酸通过化学手段引入环氧基团获得了安全、无毒的天然多酚型环氧化物^[20]。虽然合成了安全无毒的环氧化物,但目前还没有使用其改性明胶的研究,将两者结合得到的改性明胶有潜力应用于食品、医药领域。

本研究首先以没食子酸为原料合成了没食子酸环氧化物(Gallic acid epoxy, GAE),然后将其作为改性剂对明胶进行改性,比较了 GAE 与明胶不同用量对比对结构和性能的影响,以期对明胶的改性提供一种新的研究思路。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

A 型猪皮明胶(~300 g Bloom) 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;没食子酸、溴丙烯、间氯过氧苯甲酸($\geq 85\%$, m-CPBA)、4,4'-硫代双(6-特丁基间甲酚) 上海麦克林生化科技有限公司;无水碳酸钾、氯化钠、亚硫酸钠、碳酸钠、无水硫酸镁、氢氧化钠等化学试剂、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲

烷、乙酸乙酯、石油醚等有机溶剂 分析纯,国药试剂;GF254 薄层色谱硅胶、柱层层析硅胶(200~300 目) 青岛海洋化工厂。

LC-WB-2+磁力搅拌恒温水浴锅 上海力辰仪器科技有限公司;PHS-25 雷磁酸度计 上海仪电科学仪器股份有限公司;F-4500 荧光分光光度计 日本日立公司;Nicolet is50 傅里叶变换红外光谱仪、K-Alpha X 射线光电子能谱仪 赛默飞世尔科技有限公司;D8 ADVANCE X 射线衍射仪 德国布鲁克公司;OCA20 全自动接触角测量仪 德国 Dataphysics 公司;STA449 F3 同步热分析仪 德国耐驰公司;CMT5205 微机控制电子万能试验机 三思永恒科技(浙江)有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 GAE 的制备 通过烯丙基化和环氧化两步反应制备 GAE^[21],反应过程如图 1 所示。第一步烯丙基化:将 3.4 g GA 加入 100 mL DMF 搅拌溶解后加入 11.06 g 碳酸钾。随后,滴加 12.10 g 溴丙烯,搅拌 30 min 后升温至 30 °C 反应 48 h。反应完成后,加入蒸馏水稀释后用乙酸乙酯提取。有机相用饱和 NaCl 溶液洗涤并真空浓缩干燥,产物通过硅胶柱层析(石油醚/乙酸乙酯:90/10)纯化。第二步环氧化:将上一步得到的产物取 3.3 g 加入 50 mL 二氯甲烷搅拌溶解。将 15 g m-CPBA 和 0.11 g 4,4'-硫代双(6-特丁基间甲酚)溶于 200 mL 二氯甲烷后在 30 min 内滴加至反应体系中搅拌 1 h,随后升温至 40 °C 反应 48 h。反应完成后,使用亚硫酸钠、碳酸钠和饱和氯化钠溶液洗涤并真空浓缩干燥,产物经硅胶柱层析(石油醚/乙酸乙酯:50/50)纯化。GAE 的环氧值通过盐酸-丙酮法测定为 0.9,理论值为 1.01。

1.2.2 GAEG 的制备 原料配比见表 1 所示,反应过程如图 2 所示。明胶溶解后使用 1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至 10.0,在高速搅拌下将 GAE 滴加至

表 1 明胶与 GAEG 的原料配比

Table 1 Formulations of gelatin and GAEG

材料	样品			
	Gel	GEAG ₁	GEAG ₂	GEAG ₃
明胶(g)	3	3	3	3
GAE(g)	—	0.1	0.2	0.4
水(mL)	50	50	50	50

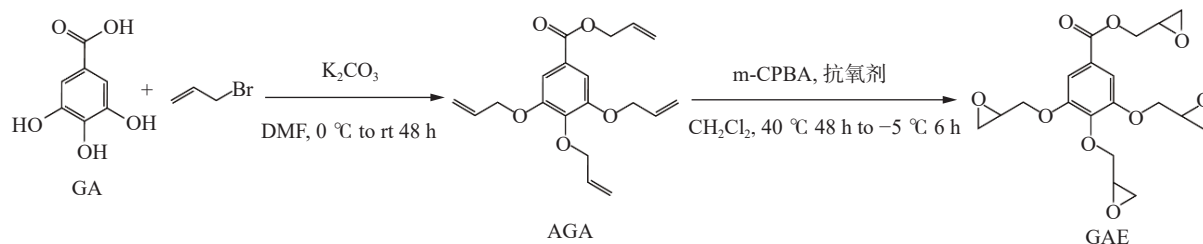


图 1 GAE 的合成路径

Fig.1 Reaction route of GAE

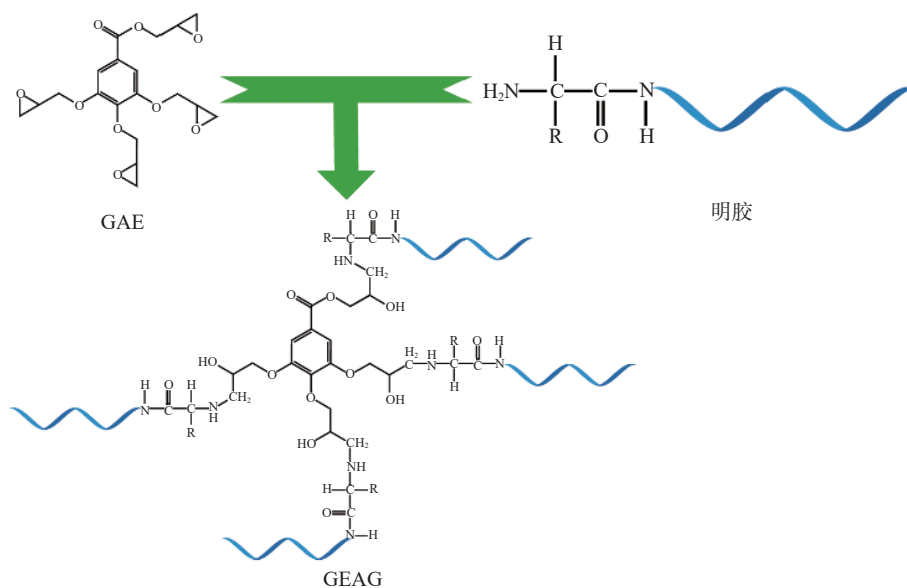


图 2 GAE 与明胶的反应过程

Fig.2 Process of GAE with gelatin

反应体系中。45 ℃ 下反应 10 h, 反应期间每小时测量一次 pH 并调节至 10, 反应完成后得到 GAEG 溶液。加入甘油(0.3 g/g 明胶)搅拌 30 min 混合均匀, 脱气后倒入塑料培养皿, 30 ℃ 烘箱中干燥 12 h 得到膜样品, 剥离后于 25±1 ℃ 和相对湿度 50%±2% 的条件下平衡 48 h 用于后续测试。

1.2.3 荧光胺法测定伯胺基浓度并计算交联度 使用荧光胺法测定甘氨酸和明胶的伯胺基浓度^[22]。以 385 nm 为激发波长, 486 nm 为发射波长, 测量荧光强度与甘氨酸伯胺基浓度的关系并绘制标准曲线, 标准曲线方程为 $Y = -0.40559 + 12.30497X$ ($R^2 = 0.99965$)。根据得到的甘氨酸标准曲线计算得出明胶质量浓度与伯胺基浓度的对应关系, 计算得出明胶的伯胺基浓度。根据以下公式计算得出明胶与 GAE 的交联度:

$$\text{交联度}(\%) = \left(1 - \frac{C_g}{C_0}\right) \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

式中: C_g 是 GAE 改性明胶后的伯氨基浓度 (mmol/g); C_0 是纯明胶的伯氨基浓度 (mmol/g)。

1.2.4 红外光谱分析 使用傅里叶变换红外光谱仪对样品进行扫描分析。分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描波长为 4000~500 cm^{-1} , 使用衰减全反射法 (ATR) 进行测试。使用 PeakFit 4.12 软件对波数在 1600~1700 cm^{-1} (酰胺 I 带) 范围内的图谱进行基线校正、去卷积、二阶导数拟合至相关系数 $R^2 > 0.999$, 得到子峰图谱后根据峰位和峰面积计算对应的二级结构组成。

1.2.5 X 射线衍射分析 使用 X 射线衍射仪对改性明胶膜样品进行分析。靶材使用钴靶, 工作电压 40 kV, 工作电流 50 mA, 扫描范围 5°~30°, 扫描速度 2°/min。

1.2.6 X 射线光电子能谱分析 使用 X 射线光电子能谱仪对改性明胶膜样品进行分析。分析室真空度 5×10^{-10} Pa, 激发源采用 Al ka 射线 ($h\nu = 1486.68$ eV),

工作电压 15 kV, 灯丝电流 10 mA, 测试通能为 50 eV, 步长 0.05 eV, 以 $C1s = 284.80$ eV 为能量标准进行荷电校正。

1.2.7 溶胀率测定 将 GAEG 膜裁成 1 cm×1 cm 的方形并称重, 然后将其浸入蒸馏水中, 于 37 ℃ 下溶胀, 之后每隔一定时间称重一次。溶胀率根据以下公式计算:

$$\text{溶胀率}(\%) = \frac{W_w - W_0}{W_0} \times 100 \quad \text{式 (2)}$$

式中: W_w 为膜吸水溶胀后的重量 (g); W_0 为膜的初始重量 (g)。

1.2.8 水接触角测定 使用接触角测量仪测定膜的水接触角。将 3 cm×3 cm 的膜样品固定于载玻片上, 置于水平移动平台上, 通过微量注射器将 2 μL 超纯水滴加至膜表面。

1.2.9 脱水率测定 将膜样品裁成 1 cm×1 cm 的方形并称重, 然后将其置于 105 ℃ 烘箱中脱水, 每隔一段时间称重一次。脱水率根据以下公式计算:

$$\text{脱水率}(\%) = \frac{G_d}{G_0} \times 100 \quad \text{式 (3)}$$

式中: G_0 为膜的初始重量 (g); G_d 为膜失水后的重量 (g)。

1.2.10 同步热分析 使用同步热分析仪对膜进行热重分析和差示扫描量热。取 4 mg 左右的样品以 10 ℃/min 的升温速度测定 30 ℃ 到 600 ℃ 的变化。

1.2.11 机械性能测定 使用万能试验机测试膜的拉伸强度 (TS) 和断裂伸长率 (EAB)。根据国标 GB/T 1040.3-2006 的试验条件进行测试。制备的膜宽为 25 mm, 长为 115 mm, 窄平行部分宽 6 mm, 长 33 mm。测试条件: 初始夹距 33 mm, 测试速度 50 mm/min。TS 和 EAB 根据以下公式计算:

$$TS(\text{MPa}) = \frac{F_{\max}}{S} \quad \text{式 (4)}$$

$$\text{EAB}(\%) = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad \text{式 (5)}$$

式中: $F_{\max}$ 为膜断裂时的力(N); S 为膜的截面面积(mm^2); L 为膜断裂时的最终长度(mm); L_0 为膜样品的初始长度(mm)。

1.3 数据处理

每个实验至少重复测定三次,结果用平均值 $\pm$ 标准差表示。使用 IBM SPSS Statistics 26 软件对数据进行单因素方差分析,使用 Tukey 法进行显著性检验,不同字母用以表示显著性差异($P < 0.05$)。使用 origin 2022 和 Adobe Illustrator 2022 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 交联度

经荧光胺法测定,明胶的伯胺基浓度为 0.3 mmol/g 。根据明胶伯胺基浓度和 GAE 环氧值计算,GAEG₁、GAEG₂、GAEG₃ 中伯胺基与环氧基的摩尔比为 1:1、1:2、1:4。经测定得到 GAEG₁、GAEG₂、GAEG₃ 的交联度分别为 41.13%、58.47%、72.68%。可以发现随 GAE 添加量的增加,GAEG 的交联度逐渐增加。当明胶伯胺基与 GAE 环氧基的摩尔比相等时交联度比理论计算值低,这是因为 GAE 分子较小,环氧基分布比较密集,空间位阻较大,降低了反应接触面,阻碍了环氧基与伯胺基反应的进行。因此,使用芳香族环氧化物作为明胶改性剂需要使用过量的环氧化物来与明胶反应。

2.2 FTIR 分析

GAE 合成过程的红外光谱如图 3 所示。GA 在 3493 和 3272 cm^{-1} 处有酚-OH 和芳酸-OH 的特征峰,烯丙基化后两者均消失。同时,烯丙基化没食子酸(Allylated gallic acid, AGA)在 3083 cm^{-1} 处新出现的峰为烯烃 C-H 伸缩振动峰, 1587 和 987 cm^{-1} 处分别是烯烃 C=C 伸缩振动吸收峰和 C-H 面外弯曲振动吸收峰^[23]。第二步环氧化后,上述特征峰减弱或消失,表明双键被反应。GAE 红外光谱中新出现在 1250 、 910 、 863 cm^{-1} 的峰是环氧化物的特征吸收峰,表明 GAE 合成成功^[24-25]。

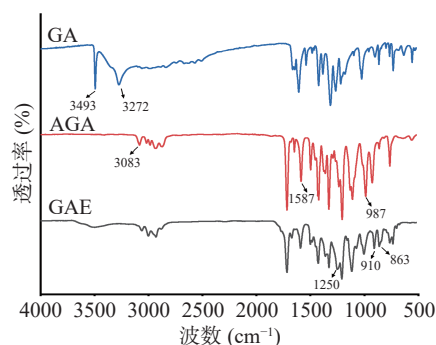


图3 GA、AGA 和 GAE 的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of GA, AGA and GAE

明胶和 GAEG 的红外光谱如图 4 所示,主要红外特征峰的变化如表 2 所示。明胶的红外光谱中显示, 3312 cm^{-1} 为酰胺 A 带是由 N-H 伸缩振动产生的; 3086 cm^{-1} 是酰胺 B 带由 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动引起^[9]; 1652 cm^{-1} 为酰胺 I 带代表 C=O 伸缩振动/氢键; 1558 cm^{-1} 为酰胺 II 带是由 N-H 弯曲振动和 C-N 伸缩振动引起的; 1246 cm^{-1} 为酰胺 III 带是由 N-H 弯曲振动和 C-N 伸缩振动引起的^[26-27]。

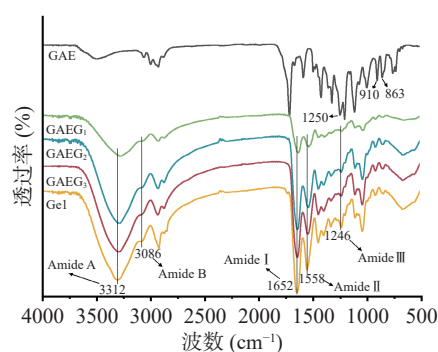


图4 GAE、明胶和 GAEG 的红外光谱

Fig.4 FTIR spectra of GAE, gelatin and GAEG

表2 明胶和 GAEG 的红外特征峰

Table 2 FTIR characteristic peaks of gelatin and GAEG

特征峰	样品			
	Gel	GAEG ₁	GAEG ₂	GAEG ₃
酰胺A带	3312	3296	3292	3280
酰胺B带	3086	3082	3079	3074
酰胺I带	1652	1646	1645	1635
酰胺II带	1558	1551	1543	1540
酰胺III带	1246	1245	1245	1241

当 GAE 改性明胶后, GAE 本身在 1250 、 910 、 863 cm^{-1} 处的环氧基特征峰消失,表明环氧基被反应^[28]。环氧基开环产生的醇 O-H 和 GAE 上的酯基与明胶侧链上的 N-H 基和 O-H 基之间形成氢键,减小 $\nu\text{-N-H}$ 和 $\nu\text{-O-H}$ 的键力常数 K ,使得 GAEG 酰胺 A 带和酰胺 B 带的峰信号向低波数方向移动。明胶上的伯胺基与环氧基反应变为仲胺基,导致酰胺 I 带的峰信号减弱,同时 $\nu\text{C=O}$ 形成更多氢键减小了键力常数 K ,使得峰信号向低波数方向移动。酰胺 II 带和酰胺 III 带的峰信号也向低波数移动,这是因为随着环氧基与明胶发生化学交联后,形成了 C-N 键^[29]。综合来看可以确定明胶与 GAE 发生了化学交联,在分子内和分子间形成氢键交联。

由明胶和 GAEG 酰胺 I 带得到的二级结构如表 3 所示。经 GAE 改性后,GAEG 中 β -折叠、无规则卷曲、 α -螺旋均有所下降, β -转角增加,这是由于 GAE 与明胶之间形成的共价交联改变了明胶的二级结构。

2.3 XRD 分析

明胶和 GAEG 的 XRD 光谱如图 5 所示。GAE 是非晶体结构,在 $2\theta=22^\circ$ 附近具有特征宽峰。 $2\theta=21^\circ$

表 3 明胶和 GAEG 的二级结构组成
Table 3 Secondary structure composition of gelatin and GAEG

样品	二级结构			
	β -折叠(%)	无规则卷曲(%)	α -螺旋(%)	β -转角(%)
Gel	32.34	29.55	30.07	8.04
GAEG ₁	29.30	22.89	24.27	23.54
GAEG ₂	26.90	23.15	25.19	24.76
GAEG ₃	27.85	22.28	24.52	25.35

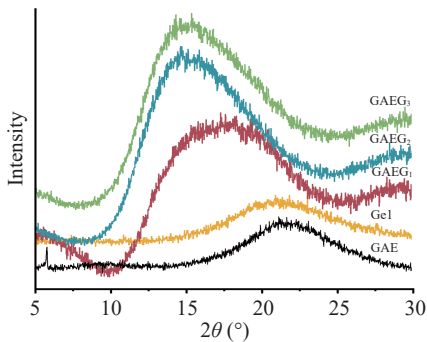


图 5 GAE、明胶和 GAEG 的 XRD 光谱
Fig.5 XRD spectra of GAE, gelatin and GAEG

左右处显示了明胶具有的非晶态结构特征的宽峰^[26]。GAE 改性明胶后, 两者的特征宽峰结合增强并向低

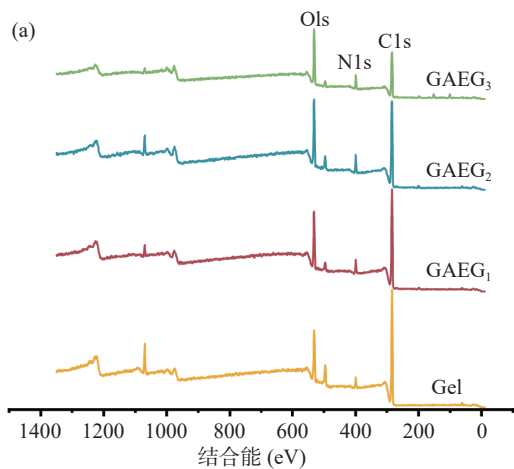


图 6 明胶和 GAEG 的 XPS 光谱
Fig.6 The XPS spectra of gelatin and GAEG

表 4 明胶和 GAEG 的元素组成
Table 4 The elemental composition of gelatin and GAEG

元素	样品			
	Gel(%)	GAEG ₁ (%)	GAEG ₂ (%)	GAEG ₃ (%)
C1s	79.95	75.73	71.49	64.27
N1s	4.44	5.93	7.86	9.29
O1s	15.60	18.34	20.65	26.43

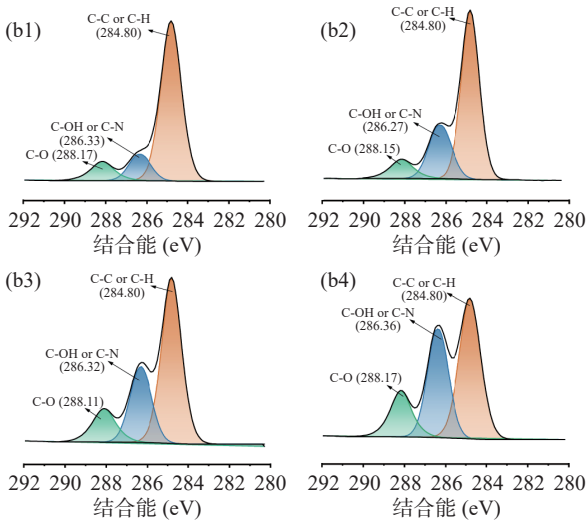
2.5 溶胀过程光学图像

明胶和 GAEG 在水中浸泡的光学照片如图 7a 所示。浸入水中 7 d 后, 明胶膜完全溶解而 GAEG 膜均可保持完整的形态, 表明 GAEG 膜较纯明胶膜有更高的耐水性。随着 GAEG 交联度的升高, 膜的

角度方向偏移, 变为 17°~15°, 说明非晶体结构的有序性增强。这是因为 GAE 在明胶分子链间形成共价交联, 将明胶分子链连接成更大的结构单元。

2.4 XPS 分析

明胶和 GAEG 的 XPS 光谱如图 6 所示。图 6a 为明胶和 GAEG 的宽扫描光谱, 表面元素组成见表 4。随着 GAEG 的交联度增加, C 元素含量逐渐减少, O 元素逐渐增加, 这是因为 GAE 分子上 O 元素含量较高。与明胶分子上的伯胺基化学交联后提高了 O 元素的含量, 同时 N 元素也有少量的增加, 据推测是因为 GAE 改性明胶后改变了明胶的分子构象导致内部的氨基暴露。图 6b1、图 6b2 为明胶的 C1s 谱峰, 可以拟合为 284.80、286.33 和 288.17 eV, 分别归因于 C-C/C-H、C-OH/C-N 和 C=O^[28]。图 6b3、图 6b4 为 GAEG 的 C1s 谱峰, 图中显示 C-OH/C-N 处的峰, 随 GAEG 交联度的增加而增强。这是因为环氧基与伯胺基反应后开环产生醇-OH 和 C-N 键。C=O 处的峰也略微增加, 这是因为 GAE 分子上具有 C=O, 随交联反应接枝到明胶分子上。结果分析表明 GAE 的环氧基与明胶分子上的伯胺基发生了共价交联反应。



溶胀形态愈加稳定。图 7b 为明胶与 GAEG 在水中溶胀过程示意图。纯明胶分子链间主要靠氢键和分子间相互作用力形成交联网络, 这些相互作用力在水中会断裂或消失, 使得明胶分子链逐渐分散在水中, 导致交联网络崩解。GAE 与明胶发生反应后, 可以在不同明胶分子链间以 C-N 共价键形成交联结构。相较于纯明胶膜分子链间的相互作用力, C-N 共价键在水中更为稳定, 因此改性明胶膜在水中更容易保持结构。

2.6 溶胀率测定

明胶和 GAEG 在水中的溶胀率测试试验结果如图 8 所示。明胶在水中 10 min 左右基本完成吸水溶

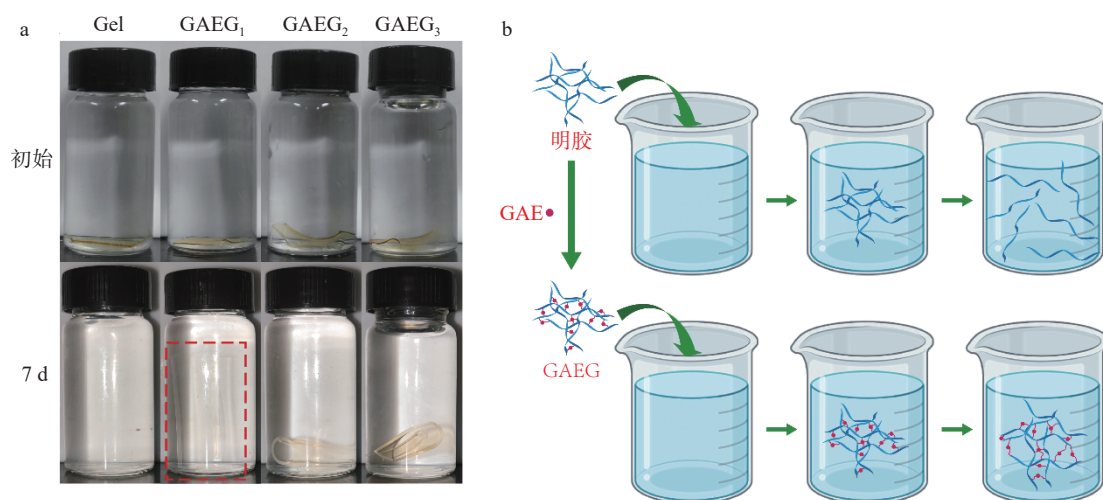


图 7 明胶和 GAEG 在水中溶胀的光学照片及示意图

Fig.7 Optometric photos and schematic diagram of gelatin and GAEG swelled in water

胀,溶胀率在 1400% 左右。而 GAEG 在前 10 min 溶胀速率与明胶基本相近,之后继续快速吸水溶胀,到第 7 d 时溶胀率达到最大为纯明胶的 5 倍左右。随着 GAEG 交联度的增加,溶胀率从 7831% 减小至 6722%、6448%。改性后提高了溶胀率,这是因为 GAE 上环氧基与明胶上伯胺基发生开环反应后生成了羟基,提供更多的亲水基团。随着交联度上升,GAE 在明胶分子链间产生了更多的 C-N 共价交联,更多的连接位点减小了明胶分子链间的伸展空间,从而降低了溶胀率,这一结果也与 XPS 的结论相符合。

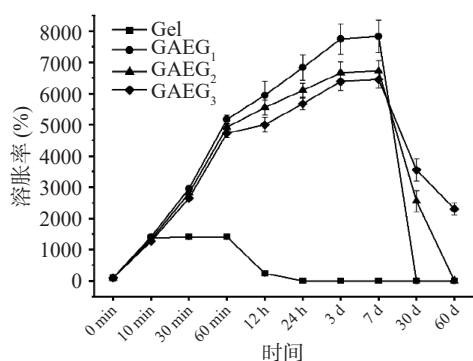


图 8 明胶和 GAEG 的溶胀率

Fig.8 Swelling ratio of gelatin and GAEG

明胶由于高亲水性,其膜在水中 1 h 以内基本维持溶胀形态,在 24 h 内完全崩解。GAEG 膜在水中的崩解速度显著($P < 0.05$)下降,GAEG₁ 膜在第 30 d 时被完全水解,GAEG₂ 膜在第 60 d 时被完全水解。这是因为,GAEG 分子间存在 C-N 共价键在水中稳定性更高,且随着交联度升高,更多的 C-N 键形成了更稳定的共价交联降低了崩解速度。

综合分析可以发现 GAE 改性明胶后既提高了明胶的溶胀率又显著改善了明胶材料在水中易崩解的性质。

2.7 水接触角测定

对表面水接触角进行测试,试验结果如图 9 所

示。图 9a 为纯明胶的水接触角为 88.01°,图 9b~图 9d 为 GAEG 膜的水接触角,随 GAEG 交联度的升高,水接触角逐渐降低,表明材料表面的亲水性增加^[30]。这是因为环氧基与伯胺基发生反应后开环产生了羟基,羟基具有较强的亲水性,因此改性后明胶膜更加亲水。

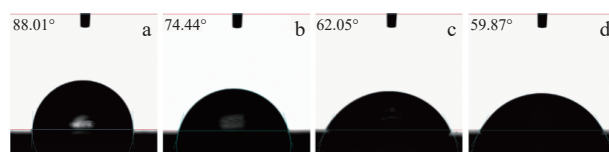


图 9 明胶和 GAEG 的水接触角

Fig.9 Water contact angle of gelatin and GAEG

2.8 脱水率测定

明胶和 GAEG 在水中的脱水率测定结果如图 10 所示。明胶和 GAEG 膜在前 2 h 干燥中脱水率较大,这是因为此时脱去的水主要为自由水。随着交联度的提高,GAEG 可以脱去的自由水增加,表明改性后持水性增强。2 h 后脱水速率减慢,此时脱去的是内部的结合水。干燥 6 h 后,明胶基本恒重,总脱水率在 76.98%;GAEG 继续脱水,表明改性后内部的结合水增加,这是因为内部引入了亲水的羟基,可以与更多的水分子缔合,随着交联度的增加,GAEG 最后的总脱水率逐渐提高。

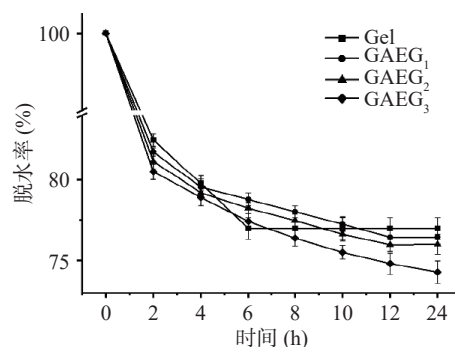


图 10 明胶和 GAEG 的脱水率

Fig.10 Water loss ratio of gelatin and GAEG

2.9 同步热分析

明胶和 GAEG 的 DSC 曲线如图 11 所示。随着交联度的增加,变性温度从纯明胶膜的 55.0 °C 分别提高至 57.3、59.0、61.7 °C,表明 GAEG 膜的热稳定性提高。明胶和 GAEG 膜的 TG-DTG 曲线如图 12 所示。纯明胶膜的初始失重温度比 GAEG 膜低,总失重率比 GAEG 膜高。纯明胶的第一个最大分解温度在 240 °C 左右,交联改性后分别升高至 266、269、274 °C,表明明胶的热稳定性在改性后得到了提高。这种变化是因为 GAE 与明胶分子共价交联后形成了新的交联网络,提高材料的交联稳定性。同时,改性明胶分子内和分子间的氢键增加也有利于结构稳定,从而提高热稳定性。

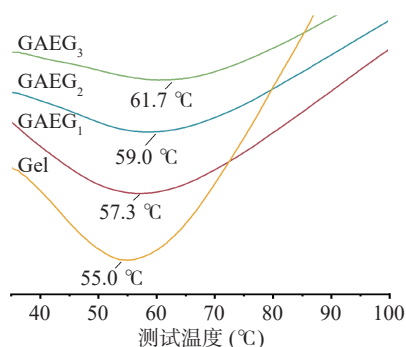


图 11 明胶和 GAEG 的 DSC 曲线
Fig.11 DSC curves of gelatin and GAEG

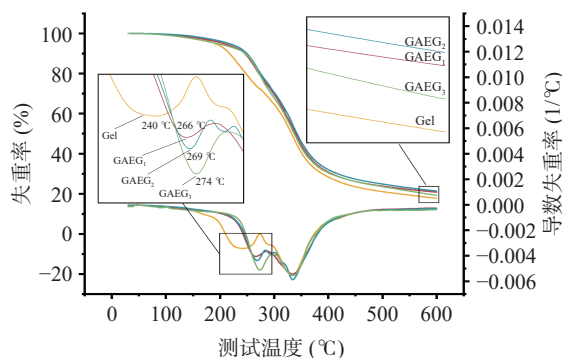


图 12 明胶和 GAEG 的 TG-DTG 热谱图
Fig.12 TG-DTG curves of gelatin and GAEG

2.10 机械性能分析

明胶和 GAEG 膜的应力应变曲线如图 13 所示。与明胶膜相比 GAEG₁ 膜的应力降低应变增加。随着 GAE 的添加,GAEG₂ 和 GAEG₃ 膜的应力和应变均有所下降,表明 GAE 降低了明胶膜的机械性能。明胶和 GAEG 膜的 TS 和 EAB 如表 5 所示。明胶膜的 TS 在 GAE 改性后随着交联度增加而降低。明胶膜的 EAB 为 6.96%,与 GAE1:1 改性后提升,但随着 GAEG 交联度的继续增加发生了下降。GAE 改性明胶后降低了明胶膜的机械性能,这是因为明胶二级结构中 α -螺旋与 β -折叠对明胶的力学性能有很大的影响^[31-32],而改性后的明胶二级结构中 α -螺旋与 β -折叠含量下降,因此降低了其机械性能。

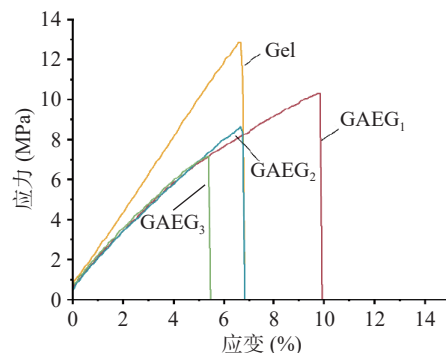


图 13 明胶和 GAEG 的应力应变曲线

Fig.13 Stress-strain curves of gelatin and GAEG

表 5 明胶和 GAEG 的力学性能

Table 5 Mechanical properties of gelatin and GAEG

样品	厚度(mm)	TS(MPa)	EAB(%)
Gel	0.24±0.0092 ^a	12.77±0.82 ^a	6.96±0.63 ^b
GAEG ₁	0.25±0.0130 ^a	10.40±1.03 ^b	10.28±0.94 ^a
GAEG ₂	0.24±0.0084 ^a	8.61±0.73 ^c	6.98±0.64 ^b
GAEG ₃	0.25±0.0058 ^a	7.03±0.80 ^c	5.49±0.53 ^c

注: 同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

3 结论

通过环氧化物对明胶化学改性,研究 GAE 添加量对明胶的结构和性能的影响。结果表明,GAE 可以与明胶发生化学交联反应并形成 C-N 共价键;晶相结构发生显著变化,向小角度偏移并增强;耐水性有显著提高,GAEG 在水中溶胀率提高至 7831%,崩解速度显著下降,在水中保持溶胀状态的时间延长至 7 d;水接触角从 88.01°下降至 59.87°,表明亲水性增强;脱水速率减慢,总脱水率增加;热稳定性有所提高,热变性温度从 55.0 °C 提高至 61.7 °C,最大热失重温度从 240 °C 提高至 274 °C,热失重率降低。更优良的水合性能和热稳定性意味着 GAEG 有望应用于食品加工中作为保水剂和稳定剂。但在力学性能上的不良表现仍使其应用具有一定的局限性,因此在未来的研究中可以探索复合其他改性剂来改善力学性能。GAE 作为改性剂既可以在明胶分子链间形成共价键提高在水中的稳定性,又可以引入一定数量的羟基提高亲水性,因此具有相当大的研究意义和潜在价值。

参考文献

- [1] RATHER J A, AKHTER N, ASHRAF Q S, et al. A comprehensive review on gelatin: Understanding impact of the sources, extraction methods, and modifications on potential packaging applications[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, 34: 100945.
- [2] ALIPAL J, MOHD PU'AD N A S, LEE T C, et al. A review of gelatin: Properties, sources, process, applications, and commercialisation[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 42: 240-250.
- [3] TANG C, ZHOU K, ZHU Y, et al. Collagen and its derivatives: from structure and properties to their applications in food industry[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 131: 107748.
- [4] ERGE A, EREN Ö. Chicken gelatin modification by caffeic acid: A response surface methodology investigation[J]. *Food Chem-*

- istry, 2021, 351: 129269.
- [5] 马东, 石梦瑶, 朱贺, 等. 明胶基生物可降解薄膜的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(11): 365–371. [MA D, SHI M Y, ZHU H, et al. Research progress of gelatin-based biodegradable films[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(11): 365–371.]
- [6] ZHANG X, DO M D, CASEY P, et al. Chemical modification of gelatin by a natural phenolic cross-linker, tannic acid[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(11): 6809–6815.
- [7] STOESSEL P R, KREBS U, HUFENUS R, et al. Porous, water-resistant multifilament yarn spun from gelatin[J]. *Biomacromolecules*, 2015, 16(7): 1997–2005.
- [8] 郭华, 史泽毅, 张海霞, 等. 明胶-柠檬酸-硬脂酸复合凝胶的制备及性能[J]. *现代食品科技*, 2021, 37(10): 171–179, 307. [GUO H, SHI Y Z, ZHANG H X, et al. Preparation and properties of gelatin-citric acid-stearic acid composite gel[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2021, 37(10): 171–179, 307.]
- [9] SKOPINSKA-WISNIEWSKA J, TUSZYNSKA M, OLEWNIK-KRUSZKOWSKA E. Comparative study of gelatin hydrogels modified by various cross-linking agents[J]. *Materials*, 2021, 14(2): 396.
- [10] 张单单, 白鸽, 王琳, 等. 戊二醛改性明胶耐酶解条件的优化[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(6): 133–136, 141. [ZHANG D D, BAI G, WANG L, et al. Optimizing conditions of the modified gelatin with glutaraldehyde resistant to enzymatic hydrolysis[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(6): 133–136, 141.]
- [11] WANG Z, CHEN Y, CHEN S, et al. Preparation and characterization of a soy protein based bio-adhesive crosslinked by water-borne epoxy resin and polyacrylamide[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(60): 35273–35279.
- [12] SHUNDO A, YAMAMOTO S, TANAKA K. Network formation and physical properties of epoxy resins for future practical applications[J]. *JACS Au*, 2022, 2(7): 1522–1542.
- [13] ZENG Y, XU P, YANG W, et al. Soy protein-based adhesive with superior bonding strength and water resistance by designing densely crosslinking networks[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 142: 110128.
- [14] KOH L, ISLAM M, MITRA D, et al. Epoxy cross-linked collagen and collagen-laminin peptide hydrogels as corneal substitutes[J]. *Journal of Functional Biomaterials*, 2013, 4(3): 162–177.
- [15] ZHENG X, CHEN Y, DAN N, et al. Highly stable collagen scaffolds crosslinked with an epoxidized natural polysaccharide for wound healing[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 182: 1994–2002.
- [16] MA S, LI T, LIU X, et al. Research progress on bio-based thermosetting resins: Research progress on bio-based thermosetting resins[J]. *Polymer International*, 2016, 65(2): 164–173.
- [17] ROCHESTER J R, BOLDEN A L, KWIATKOWSKI C F. Prenatal exposure to bisphenol A and hyperactivity in children: A systematic review and meta-analysis[J]. *Environment International*, 2018, 114: 343–356.
- [18] WAN J, ZHAO J, ZHANG X, et al. Epoxy thermosets and materials derived from bio-based monomeric phenols: Transformations and performances[J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 108: 101287.
- [19] NOURAH A A Z, REDA M EI-S, ABDULLAH M A. Recent developments of gallic acid derivatives and their hybrids in medicinal chemistry: A review[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2020, 204: 112609.
- [20] PATIL D M, PHALAK G A, MHASKE S T. Synthesis of bio-based epoxy resin from gallic acid with various epoxy equivalent weights and its effects on coating properties[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2017, 14(2): 355–365.
- [21] AOUF C, NOUAILHAS H, FACHE M, et al. Multi-functionalization of gallic acid. synthesis of a novel bio-based epoxy resin[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(6): 1185–1195.
- [22] YU N, LI J, MA F, et al. Preparation and properties of cationic gelatin cross-linked with tannin[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(35): 9537–9545.
- [23] FENG Y, HU Y, MAN L, et al. Biobased thiol-epoxy shape memory networks from gallic acid and vegetable oils[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 112: 619–628.
- [24] CAO L, LIU X, NA H, et al. How a bio-based epoxy monomer enhanced the properties of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)/graphene composites[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(16): 5081–5088.
- [25] CHEN S, LÜ S, HOU G, et al. Mechanical and thermal properties of biphenyldiol formaldehyde resin/gallic acid epoxy composites enhanced by graphene oxide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(41): 42637.
- [26] ZHENG H, ZHAO M, DONG Q, et al. Extruded transglutaminase-modified gelatin-beeswax composite packaging film[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 132: 107849.
- [27] DAI H, PENG L, WANG H, et al. Improved properties of gelatin films involving transglutaminase cross-linking and ethanol dehydration: The self-assembly role of chitosan and montmorillonite[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 132: 107870.
- [28] LIU L, JIANG J, JIN X, et al. Epoxide Cross-linked and lysine-blocked zein ultrafine fibrous scaffolds with prominent wet stability and cytocompatibility[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(8): 3855–3866.
- [29] 王晓婷, 康明丽, 宋丽君, 等. 单宁酸改性明胶脂肪替代物结构及功能性质的研究[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(11): 104–111. [WANG X T, KANG M L, SONG L J, et al. Study on structure and functional properties of tannic acid modified gelatin fat substitute[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(11): 104–111.]
- [30] WANG P, WANG Y, HONG P, et al. Di-aldehyde starch crystal: A novel bio-crosslinker for strengthening the structure and physio-chemical properties of gelatin-based films[J]. *Food Bioscience*, 2021, 43: 101308.
- [31] 章林溪, 易唯奇. 类蛋白质分子的二级结构对力学行为的影响[J]. *高分子学报*, 2005(5): 745–749. [ZHANG L X, YI W Q. Effect of secondary structure on mechanical behavior of protein-like molecules[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2005(5): 745–749.]
- [32] 钱迅南. 丝素蛋白/角蛋白复合材料的制备与性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2020. [QIAN X N. Study on preparation and properties of silk fibroin/keratin composite[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2020.]