

中華民國第 60 屆中小學科學展覽會 作品說明書

國中組 化學科

030215

好膜成雙-幾丁聚醣複合保鮮膜製作之探討

學校名稱：新竹縣立東興國民中學

作者： 國一 盧禹安 國一 王定康	指導老師： 李易儒 李祥菁
---------------------------------	-----------------------------

關鍵詞：幾丁聚醣、海藻酸鈉、保鮮膜

摘要

食安與環境問題是地球永續發展的重要議題，我們以無塑材料幾丁聚醣(CS)與海藻酸鈉(SAL)來製造保鮮膜，研究結果發現：1. 幾丁聚醣(CS)加酸水解後可成膜但不防水，加鹼中和後可防水但非常皺。2. 2%CS 和 2%SAL 無法直接製成混合膜，須以複合成膜方式製膜。3. 2%SAL 交聯反應後，可與 CS 製成膜性較好的複合膜。4. 添加天然增塑劑(甘油、蜂蠟、橄欖油)可增加 CS-SAL 複合膜韌性(拉力)、可塑性及防水性，而添加明膠後，雖然韌性降低，但卻大大增加形變率，可以製成適合包覆食材的保鮮膜。5. 加入添加劑後的保鮮膜在防止麵包發霉與香蕉變黑都有不錯效果，但沒有辦法明顯防止蘋果褐變。6. 自製保鮮膜在泡過酸鹼後，仍具包覆效果，而加入添加物的保鮮膜具有透氣性。

壹、研究動機

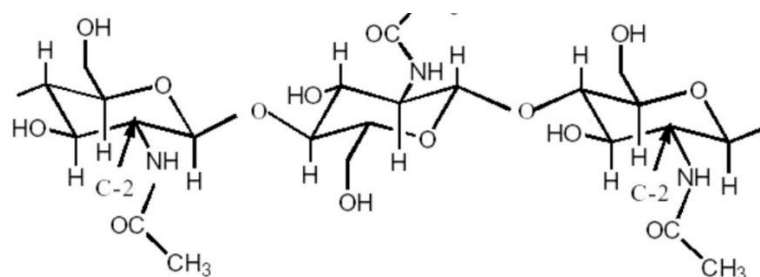
每次只要走近超市的冷藏區。總是會看見琳瑯滿目的生鮮食品，上面包了一層又一層的塑膠保鮮膜，塑膠保鮮膜的成分是聚氯乙烯 (PVC)、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS) 等因不容易在自然情況下分解，而用完就丟的保鮮膜則會對環境造成極大的汙染與傷害。因此我們想從自然界中尋找並製作不含塑膠成分、能自然分解也能防水的薄膜。閱讀相關文獻後，我們發現有兩種能成膜的天然材質，第一種是生物的外殼中具有幾丁聚醣，第二種是存在於海洋褐藻細胞壁中的天然植物多醣-海藻酸鈉。幾丁聚醣無毒、具成膜性、高生物相容性、生物可分解性、生物黏著性以及抗菌性、抗黴菌性等等特性，能製成薄膜。海藻酸鈉又稱為海藻膠、褐藻膠或藻膠，具有高度的安全性和成膜性，是一種安全的食品添加物，可作為增稠劑、穩定劑、保水劑及抗凍劑等使用。這兩種材質引發了我們的思考：如果能結合幾丁聚醣和海藻酸鈉製造環保複合薄膜，可能有助於彌補單一膜的不足。

貳、文獻探討

一、幾丁質與幾丁聚醣[1]

(一)幾丁質

幾丁質 (Chitin)，俗稱甲殼素為大自然中最豐富的天然含氨基多醣類，為構成蝦、蟹之甲殼、昆蟲之外殼及某些菌類細胞壁之重要組成分之一。通常與其他多醣類或蛋白質以混合的狀態存在，例如：真菌的細胞壁中，幾丁質會與其他多醣相結合；在動物體內則是和蛋白質結合成醣蛋白，稱為“Arthropodin complex”。幾丁質具有支持與保護生物體的功能 (Allan and Hadiges, 1979)。幾丁質的結晶構造間存在著很多強固的氫鍵，使其物化性質十分安定。



圖一 幾丁質的結構

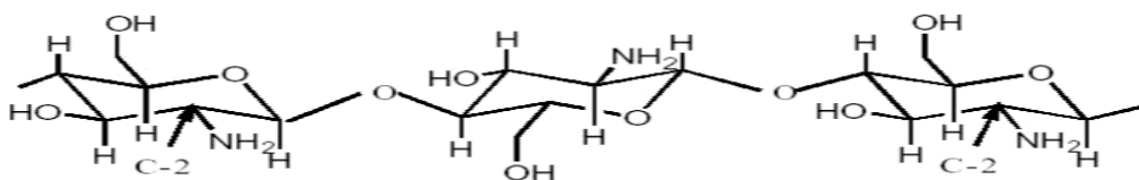
(二)幾丁聚醣之介紹[1]

幾丁聚醣 (Chitosan ; CS) 為幾丁質之衍生物，乃將幾丁質以強鹼進行脫乙酰

(Deacetylation) 處理所得之聚葡萄糖胺 (Polyglucosamine)，由於幾丁聚醣之分子結構中含有一級胺基與一級及二級羥基，因此較一般的聚醣類具備更高之反應活性。然幾丁聚醣不溶於水及一般溶劑，此將限制其應用領域，有研究指出藉由梅納反應 (Maillard reaction)、酵素蛋白處理 (Enzyme protein treatment) 或以各種物理及化學方法處理則可使幾丁聚醣降解而形成水溶性幾丁聚醣。幾丁聚醣可應用於食品工業、化妝品製造、生醫材料、製藥工業等許多產業，並可應用於水凝膠 (Hydrogels)、薄膜 (Films)、纖維 (Fibers) 及泡棉 (Sponges) 等產品製造。

幾丁聚醣具有良好的成膜性及成纖性質，且為一種生物可吸收性高分子，而其溶液及薄膜對多種細菌及真菌則具備生長抑制效應，因此可將其應用於生醫材料開發，其中諸如人工皮膚及傷口覆材、人工腎臟及抗凝血材料、藥物及生物活性物質之包覆基質等。Welsh 和 Price (2003) 認為幾丁聚醣可與水性聚胺基甲酸酯 (Water-borne polyurethanes; WPU) 作用而應用於薄膜及水凝膠製作。幾丁聚醣固體不溶於水及一般溶劑，但可溶解於酸性水溶液，一般多以稀酸水溶液為溶劑加以溶解後再應用。

(三) 幾丁聚醣之結構



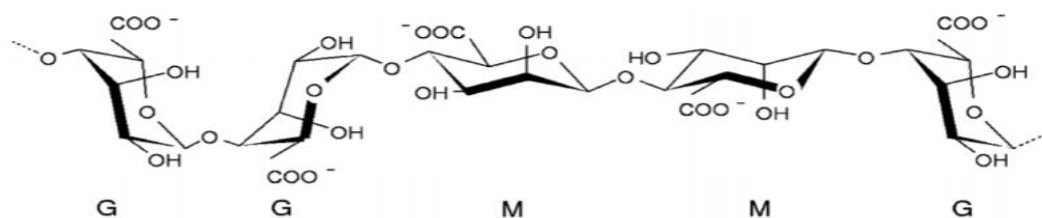
圖二 幾丁聚醣的結構⁽¹⁾

研究指出高溫及濃鹼處理幾丁質進行去乙酰化作用 (deacetylation)，除去部份或全部乙酰基使游離胺基 (-NH₂)，此時產物即為幾丁聚醣。

二、海藻酸鈉

(一) 海藻酸鈉[2]

海藻酸鈉 (Sodium Alginate; SAL) 廣泛存在於自然界中的一種天然多醣類，其來源主要褐藻的細胞壁中以金屬鹽類形式存在，是一種電荷含量很高的陰離子電解質；海藻酸鈉為 β-D-甘露糖醛酸 (M) 及 α-L-古洛糖醛酸 (G) 兩種醣類單體聚合而成，以 M-M, G-G 或 M-G 三種組合方式 (圖一)，透過 α-1,4 糖苷鍵結形成的線性多醣類。海藻酸鈉是一種安全的食品添加物，作為增稠劑、穩定劑、保水劑及抗凍劑等使用。此種天然多醣除了作為食品添加劑，也廣泛應用於醫藥、紡織、印染、造紙、日用化工等產品。



G: α-L-guluronic acid M: β-D-mannuronic

圖三 海藻酸鈉結構

(二) 凝膠原理-交聯反應

海藻酸鈉由兩種醣醛酸單醣組合而成，分子結構上擁有許多羧基 (COO⁻)，當海藻酸鈉溶液滴入乳酸鈣中時，鈣離子 (Ca²⁺) 會取代海藻酸鈉羧基上的鈉離子 (Na⁺)，再結合另一醣醛酸分子上的羧基，形成離子價橋，使得海藻酸鈉分子間聯結性更強，形成一個蛋盒的網狀組織結構 (圖四)，使分子結構更加穩定，促進凝膠形成，並可將內容物包裹於凝

膠結構中，形成半透膜球，可於特定環境下將內容物釋出。也就是說，海藻酸鈉容易與二價陽離子 Ca^{2+} 結合形成透明的凝膠，在海藻酸鈉的液滴表面，鈣離子會取代鈉離子的角色，抓住海藻酸鈉分子之間的羧酸離子，使分子間的聯結性更強，形成一種半透膜的膠囊。



圖四 海藻酸鈉分子間形成蛋盒的網狀組織結構

圖片來源：<http://www.ntcu.edu.tw/scigame/chemistry/chemistry-019.html>

國立台中教育大學 NTCU 科學教育與應用學系 科學遊戲實驗室

三、歷屆科展有關薄膜的相關研究

(一)「看不見的保鮮膜——幾丁聚醣的萃取與應用」[3]-第 58 屆

1. 研究者將幾丁聚醣溶於冰醋酸溶液，觀察不同濃度的幾丁聚醣對肉類保鮮程度的影響，結果顯示，肉類浸置於過高濃度（5%）的冰醋酸溶液會造成表面蛋白質的變性，且浸置幾丁聚醣溶液後若沒蔭乾，肉類會因滲透壓的差異而開始滲水發臭。將幾丁聚醣溶於 3% 冰醋酸溶液，並將浸過溶液的肉類蔭乾，72 小時後所有的處理皆有發黑、發霉的現象出現，顯示幾丁聚醣的處理對肉類的保鮮並無明顯的成效。
2. 問題：相關文獻提出幾丁聚醣溶液具有抗菌特性，但此研究是將幾丁聚醣溶於冰醋酸形成溶液後製膜，對肉類的保鮮無明顯成效，因此我們想完善此保鮮膜製程。

(二)「蝦殼哇哇挖-幾丁聚醣薄膜之研究」[4]-第 56 屆

1. 將冰醋酸和水依照 5 種不同比例的溶液倒入模具晾乾成幾丁聚醣薄膜 A、B、C、D、E，與市售保鮮膜包覆吐司和蘋果做比較。幾丁聚醣薄膜能透氣但無法保留水分，保鮮吐司的狀況良好，蘋果反之。研究結論指出，幾丁聚醣薄膜的透氣效果很好，導致容易散失水分。
2. 問題：此研究發現幾丁聚醣薄膜易散失水分，因此我們嘗試製作複合膜，減緩過度失去水分狀況。

(三)Ooho!「內」個「膜」法—凝膠薄膜性質之探討[2]-第 58 屆全國科展作品

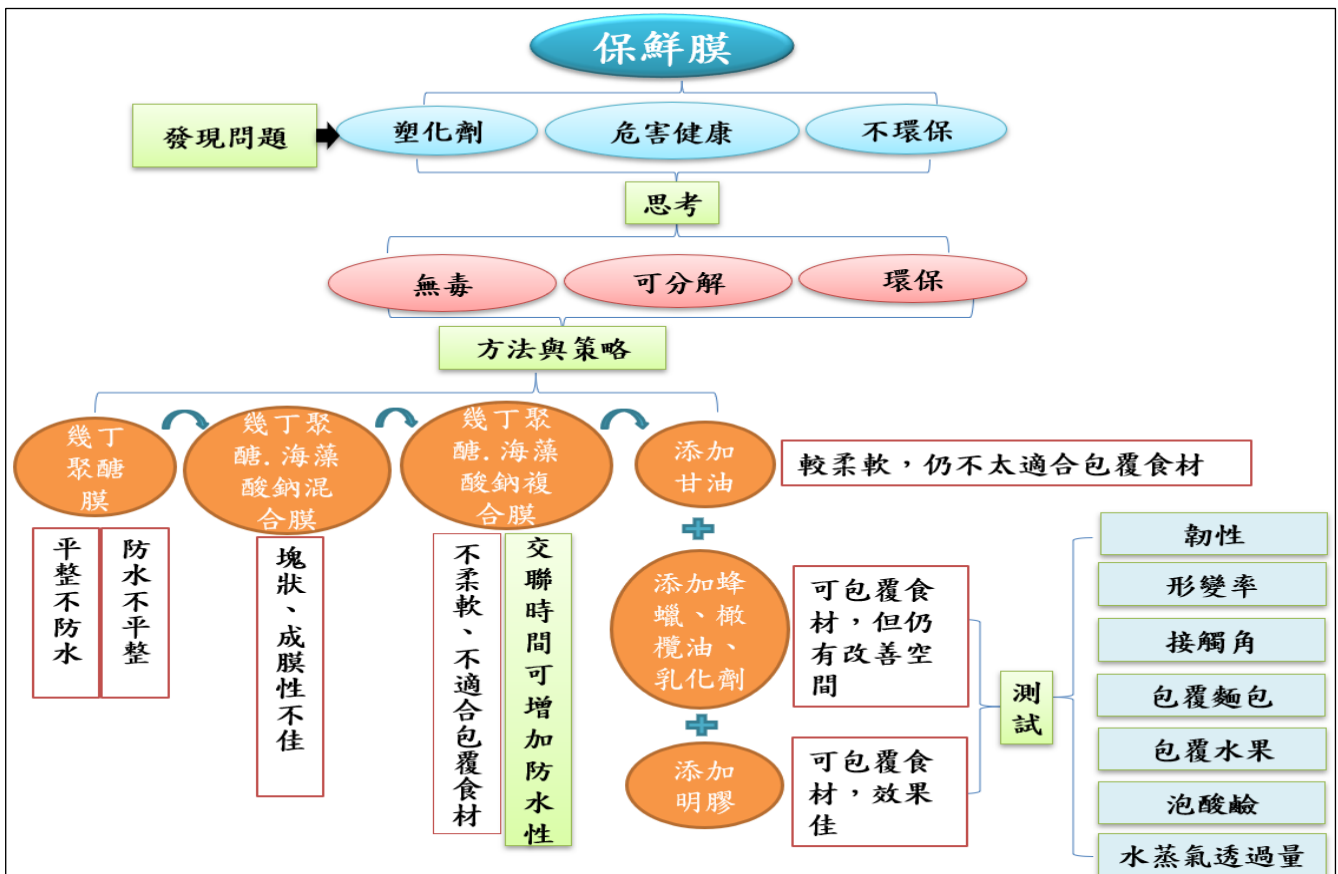
1. 此研究將過去做成水球狀海藻酸鈉和乳酸鈣反應所製成之晶球改製成平面薄膜，並作出系列探討。由此實驗結果可得知，以 2% 所配製海藻酸鈉水溶液與 5% 乳酸鈣水溶液反應 10 分鐘，即可得表面較為平整一致之平面薄膜。選用低溫烘乾對薄膜性質變異較小，可承受較大的拉力。
2. 問題：此研究製成的海藻酸鈉的薄膜(減塑膜，如下圖一)並不平整，觀察「蝦殼哇哇挖-幾丁聚醣薄膜之研究⁽²⁾」中的幾丁聚醣薄膜(如圖五)，較海藻酸鈉的薄膜平整許多，因此因此我們想改善這個研究，我們嘗試用幾丁聚醣和海藻酸鈉，複合成較平整、可利用的保鮮膜。



圖五 烘乾的減塑膜成品。

參、研究目的

- 一、實驗一：水解與鹼處理對幾丁聚醣(CS)膜的影響
 - (一) 實驗 1-1：探討水解程度對純幾丁聚醣(CS)膜的影響
 - (二) 實驗 1-2：探討鹼處理對純幾丁聚醣(CS)膜的影響
- 二、實驗二：利用海藻酸鈉(SAL)溶液和幾丁聚醣(CS)溶液製成混合膜
- 三、實驗三：利用海藻酸鈉(SAL)溶液和幾丁聚醣(CS)溶液製成複合膜
- 四、實驗四：探討交聯反應時間對幾丁聚醣-海藻酸鈉複合膜(CS-SAL 複合膜) CAM 接觸角量變化的影響
- 五、實驗五：探討添加甘油對海藻酸鈉-幾丁聚醣複合薄膜(CS-SAL 複合膜)的影響
- 六、實驗六：探討添加甘油、蜂蠟和乳化劑等對複合膜性質的影響
 - (一) 實驗 6-1：加入甘油、蜂蠟、乳化劑等添加物的 CS-SAL 複合膜
 - (二) 實驗 6-2：探討添加物(甘油、蜂蠟、乳化劑)對 CS-SAL 複合膜韌性和形變率的影響
 - (三) 實驗 6-3：探討添加物(甘油、蜂蠟、乳化劑)對 CS-SAL 複合膜的疏水特性的影響
 - (四) 實驗 6-4：探討添加物(甘油、蜂蠟、乳化劑)對 CS-SAL 複合膜包覆吐司的影響
 - (五) 實驗 6-5：探討添加物(甘油、蜂蠟、乳化劑)對 CS-SAL 複合膜包覆香蕉的影響
 - (六) 實驗 6-6：探討添加物(甘油、蜂蠟、乳化劑)對 CS-SAL 複合膜包覆蘋果的影響
- 七、實驗六：探討添加明膠對 CS-SAL 複合膜性質的影響
 - (一) 實驗 7-1：探討加入明膠對 CS-SAL 複合製膜的影響
 - (二) 實驗 7-2：探討加入明膠對 CS-SAL 複合膜的韌性和形變率的影響
 - (三) 實驗 7-3：探討加入明膠對 CS-SAL 複合膜的疏水特性的影響
 - (四) 實驗 7-4：探討加入明膠對 CS-SAL 複合膜包覆吐司的影響
 - (五) 實驗 7-5：探討加入明膠對 CS-SAL 複合膜包覆香蕉的影響
 - (六) 實驗 7-6：探討加入明膠對 CS-SAL 複合膜包覆蘋果的影響
- 八、實驗八：酸、鹼處理對 CS-SAL 複合膜的影響
- 九、實驗九：CS-SAL 複合膜對水蒸氣蒸發量的影響



肆、研究設備及器材

		
<p>海藻酸鈉粉末</p>	<p>鐵盤</p>	<p>幾丁聚醣粉末</p>
		
<p>拉力計</p>	<p>氫氧化鈉</p>	<p>明膠</p>
		
<p>烘箱</p>	<p>蜂蠟</p>	<p>水接觸角測試儀</p>
		
<p>S60</p>	<p>乳酸鈣</p>	<p>自製拉力器</p>

		
吐司	橄欖油	香蕉
		
蘋果	燒杯、鋼杯、針筒、滴管、攪拌棒、砝碼、鑷子、培養皿、湯匙	電磁爐、電子秤
		
PE 膜		

伍、研究過程及結果

一、實驗一：水解與鹼處理對幾丁聚醣(CS)膜的影響

(一) 實驗 1-1：探討水解程度對純幾丁聚醣(CS)膜的影響

1. 實驗目的：水解程度(冰醋酸比例)對純幾丁聚醣成膜的影響
2. 實驗原理：幾丁聚醣 (Chitosan；CS) 為幾丁質之衍生物，幾丁聚醣不溶於水而溶於弱酸，一般藉由降解處理使其分子量降低而具備水溶性(陳榮輝；2001) [5]。Rinaudo 等人(1999)指出，幾丁聚醣在酸溶液中其胺基發生質子化而形成水可溶之離子態，而質子化程度將決定其溶解能力[6]。因此我們以冰醋酸為溶劑探討水解程度對幾丁聚醣成膜的影響。
3. 實驗步驟：
 - (1)幾丁聚醣膜配方

表 1-1：實驗一的幾丁聚醣膜溶解配方

膜品代號	幾丁聚醣數量(g)	冰醋酸(ml)	水量(定量至 100ml)
1-A	1	0.5	100
1-B	1	1	100
1-C	2	0.5	100
1-D	2	1	100
1-E	4	0.5	100
1-F	4	1	100

表 1-2 純幾丁聚醣膜液和膜的照片

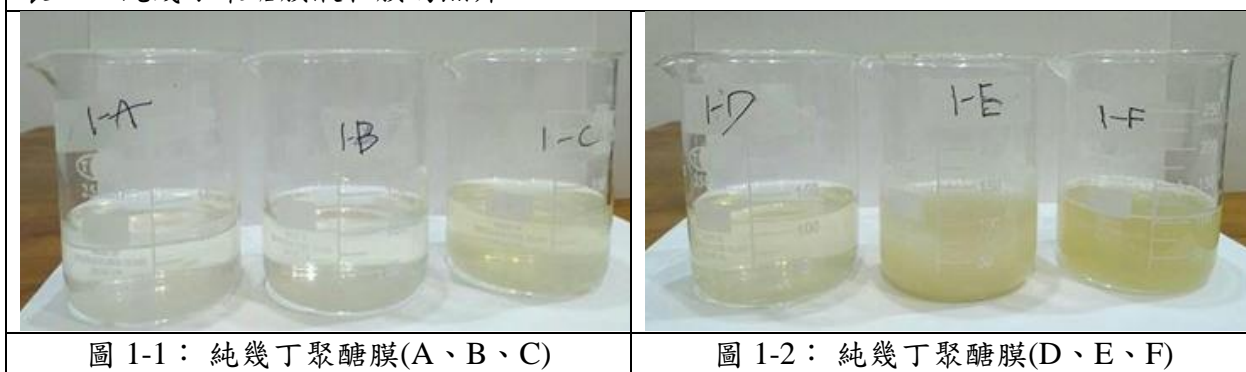


圖 1-1：純幾丁聚醣膜(A、B、C)

圖 1-2：純幾丁聚醣膜(D、E、F)

- (2)將膜液 1A~1F 分別倒入成膜載體中，每種膜液進行 3 重複。
- (3)將已倒入膜液的鐵盤各放入乾燥箱中，烘箱以 40 度的溫度烘烤 6 小時
- (4)觀察膜品特性，並保鮮膜浸泡在水中 30min 後，以肉眼(巨觀)仔細觀察是否可成膜、膜上是否有破洞、色澤並測量其韌性與是否易被水溶解。
- (5)拉力(韌性)測試：將每種編號的膜分別裁成 1*5 公分、膜兩端 1 公分處分別用長尾夾夾住，掛上自製拉力器，並在下方以彈簧秤測量手拉動膜時薄膜斷裂時彈簧秤的讀數，重複此實驗 3 次。

4. 實驗結果：

實驗結果如下圖



圖 1-3 純幾丁聚醣膜



圖 1-4 純幾丁聚醣烘乾成膜

(1) 不同水解程度幾丁聚醣保鮮膜的特性檢測

表 1-2 不同濃度幾丁聚醣保鮮膜的特性檢測

膜品代號	膜性 (是否可成膜)	孔隙 (是否有破洞)	拉力性(gw)	水溶性
1-A	可	無	542	可
1-B	可	無	368	可
1-C	可	無	942	可
1-D	可	無	1587	可
1-E	可	有	1795	可
1-F	可	無	2443	可

觀察結果：

1. 幾丁聚醣常溫下難溶於水，成膜後幾丁聚醣膜韌性較差，若幾丁聚醣以冰醋酸水解後就可成膜。且提升冰醋酸濃度則能增加幾丁聚醣的溶解度，使膜的韌性更佳。
2. 冰醋酸濃度越低時製作出的薄膜，拉力(韌性)會越差(越硬)，而冰醋酸濃度越高，則會使膜的拉力(韌性)越佳。

(2) 純幾丁聚醣膜防水性測試的影響

表 1-3 純幾丁聚醣膜防水性測試的影響



3. 實驗結果與討論

- (1) 幾丁聚醣粉末可溶於醋酸水溶液，溶解後具有成膜特性。
- (2) 幾丁聚醣膜無法防水，於水中會變得柔軟並破裂。於是接下來我們要將幾丁聚醣膜泡在氫氧化鈉溶液中，將膜中醋酸成分中和來改變其疏水特性。

(二) 實驗 1-2：探討鹼處理對純幾丁聚醣(CS)膜的影響

1. 實驗目的：嘗試將純幾丁聚醣膜和鹼液反應，希望能製出可防水(疏水)的幾丁聚醣膜
2. 實驗原理：幾丁聚醣為疏水性物質，利用冰醋酸水解後製膜，其膜容易被水溶解，因此我們將膜泡入氫氧化鈉水溶液，使其進行中和反應，讓幾丁聚醣膜能不易溶於水。

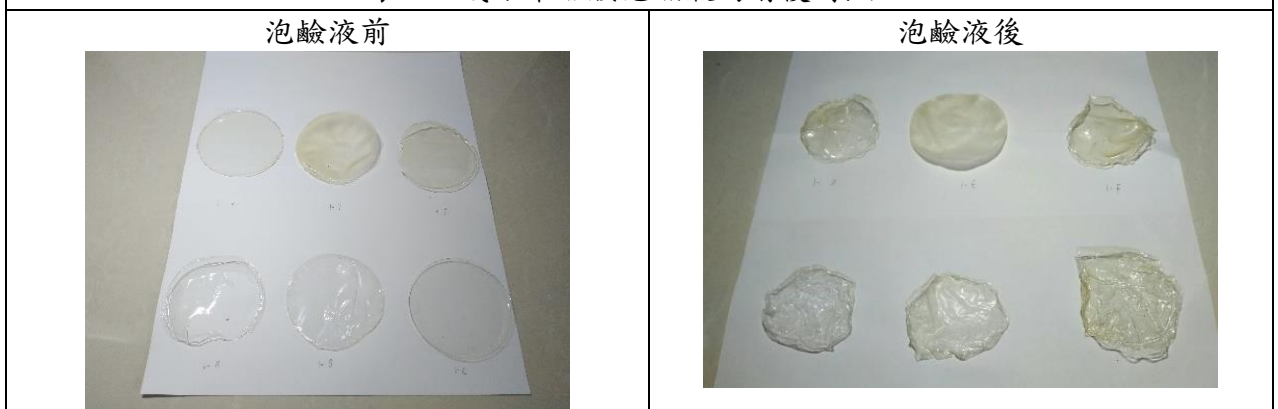
3. 實驗步驟：

- (1) 配置 0.65M 的 NaOH 水溶液數量
- (2) 把溶液分別倒入膜 1A~1F 的成膜載體中，並使膜完全浸入其中，等待反應 5 分鐘

4. 實驗結果

- (1) 每片幾丁聚醣膜在浸泡過 NaOH 溶液後皆嚴重的變非常皺。

表 1-4 幾丁聚醣膜泡鹼液的前後對照。



5. 實驗結果與討論：

- (1) 幾丁聚醣膜以氫氧化鈉水溶液處理後，可浸泡在水中皆不會破損，具有疏水性，但是它在外觀上不如之前平整，皺縮狀況非常嚴重。
- (2) 泡過氫氧化鈉水溶液的幾丁聚醣膜變形嚴重無法使用。

二、實驗二:利用海藻酸鈉(SAL)溶液和幾丁聚醣(CS)溶液製成混合膜

- (一) 實驗目的：添加海藻酸鈉對幾丁聚醣保鮮膜成膜的影響
- (二) 實驗原理：實驗一中可知，幾丁聚醣膜易溶於醋酸水溶液，疏水性差不利於用做食材包裝材料(保鮮膜)，而此我們將海藻酸鈉溶液(SAL Solution)與幾丁聚醣溶液(CS Solution) 2種各具不同效果的溶液混合製膜，希望優化其膜特性。
- (三) 實驗步驟：
1. 配置不同濃度的海藻酸鈉(SAL Solution)與幾丁聚醣(CS Solution)的膜液，濃度如下表。
 2. 分別取 12ml 的 SAL Solution 與 12ml 的 CS Solution 混合後，倒入成膜載體(培養皿)中，製成 2-A 混合膜及 2-B 混合膜，重複 4 次。
 3. 烘乾後觀察混合膜相關特性：是否可成膜、膜上是否有破洞、色澤並測量其韌性與是否具水溶性。

表 2-1 實驗二海藻酸鈉和幾丁聚醣製造混和膜的配方

配方名稱/ 成分	SAL Solution			CS Solution	
	幾丁聚醣(g)	冰醋酸(ml)	水	海藻酸鈉(g)	水
2-A 混合膜	1	1	定量至 100ml	1	定量至 100ml
2-B 混合膜	2	1	定量至 100ml	2	定量至 100ml

(四) 實驗結果

表 2-2 海藻酸鈉(SAL)和幾丁聚醣(CS)的混合膜實驗結果



	結果	觀察描述
2-A 混合膜	 <p>1%幾丁聚醣/海藻酸鈉混合膜液</p>	表面凹凸不平，裡面形成許多凝膠狀物質，與市售的保鮮膜外型差異大
2-B 混合膜	 <p>2%幾丁聚醣/海藻酸鈉混合膜液</p>	表面凹凸不平，裡面形成許多凝膠狀物質，與市售的保鮮膜外型差異大

表 2-3 海藻酸鈉和幾丁聚醣的混合膜觀察結果			
膜品代號	膜性(是否可成膜)	照片	特性
2-A	可		表面皺、不平整，有明顯的塊狀分布，韌性差，仍無法防水
2-B	可		表面皺、不平整，有明顯的塊狀分布，韌性差，仍無法防水

1. 結果說明：混合膜表面明顯凹凸不平，厚度像果凍，無法製出我們平整的膜。

(五) 實驗結果與討論：

1. 幾丁聚醣與海藻酸鈉皆為海洋多醣，皆有來源廣、成本低與成膜性佳的優點[5]。本實驗發現兩者混合後反而膜性變差，會形成凹凸不平、不溶於水的凝膠狀物質，推測兩者混合後幾丁聚醣上的 $-NH_3^+$ 與海藻酸鈉上的 $-COO^-$ 發生離子作用力形成水不溶解的高分子聚合物。
2. 因此我們決定修改製程，先用海藻酸鈉(B Solution)與鈣離子先進行交聯反應後，再製成複合膜，使其能夠防水。

三、實驗三：利用海藻酸鈉(SAL)溶液和幾丁聚醣(CS)溶液製成複合膜

(一) 實驗目的：交聯反應對幾丁聚醣-海藻酸鈉複合膜的影響。

(二) 實驗原理：

▲交聯反應：是指 2 個或者更多的分子相互鍵結成結構的較穩定分子的反應。當「交叉鏈接」用於聚合物科學時，通常指的是使用交叉鏈接，以促進聚合物物理性質的差別。而若它使用於生物領域，它指的是用探針與蛋白質連接在一起，檢查蛋白質的交互作用。但交叉鏈接的範圍和交叉鏈接的特異性還是有所不同。交叉鏈接可以透過熱、壓力、改變 pH 值和輻射等化學反應而形成反應。

▲海藻酸鈉水溶液中鈉離子被鈣離子取代時，會使其變成網狀更堅固的結構(半透膜)如圖 3-1

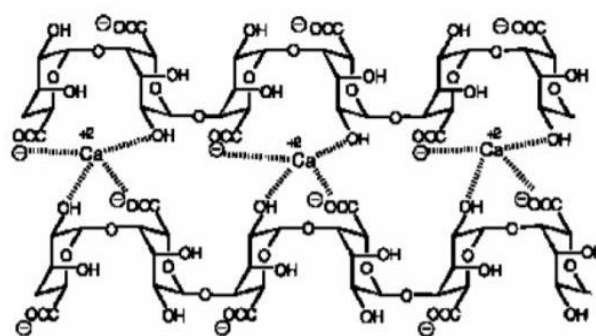


圖 3-1 海藻酸鈉發生鈣離子取代鈉離子形成的蛋盒狀結構

(三)實驗步驟：

1. 調配 5% 乳酸鈣水溶液 100ml。
2. 依照以下表格調配出不同的水溶液

膜品代號/成分	CS Solution		SAL Solution	
	幾丁聚醣(g)	冰醋酸(ml)	海藻酸鈉(g)	乳酸鈣(g)
3-A-1 複合膜	1	1	1	5
3-A-2 複合膜	1	1	1.5	5
3-A-3 複合膜	1	1	2	5
3-B-1 複合膜	1.5	1	1	5
3-B-2 複合膜	1.5	1	1.5	5
3-B-3 複合膜	1.5	1	2	5
3-C-1 複合膜	2	1	1	5
3-C-2 複合膜	2	1	1.5	5
3-C-3 複合膜	2	1	2	5

3. 先分別配置出每種膜中 SAL 膜液。
4. 將已倒入 SAL 膜液的九個培養皿分別準備好。取不同濃度海藻酸鈉溶液，快速倒入 12ml 已調配好的 5% 的乳酸鈣水溶液，使進行交聯反應。
5. 等待 1 分鐘後，將乳酸鈣水溶液倒掉。
6. 用清水反覆沖洗培養皿內的海藻酸鈉薄膜，以去除培養皿內殘留的反應液。
7. 再分別將每個培養皿中倒入相對應的幾丁聚醣膜液。
8. 再將培養皿分別放入烘箱中烘烤，以 40 度的溫度烘烤 12 小時完成幾丁聚醣-海藻酸鈉複合膜(CS-SAL 複合膜)。重複 4 次。

(四)實驗結果：

表 3-2 交聯反應對幾丁聚醣-海藻酸鈉 (CS-SAL) 複合膜的影響


結果	觀察描述
	當幾丁聚醣(CS)水溶液濃度不變時(此圖均為 1%)，海藻酸鈉水溶液(SAL)的濃度越高，製作出來的幾丁聚醣-海藻酸鈉(CS-ADL)複合膜，複合膜的面積會越大。 此圖中以 2% 的海藻酸鈉水溶液，配上 1% 的幾丁聚醣水溶液，製作出幾丁聚醣-海藻酸鈉複合膜最佳

圖 3-2 1%、1.5%、2% 的海藻酸鈉配上 1% 幾丁聚醣

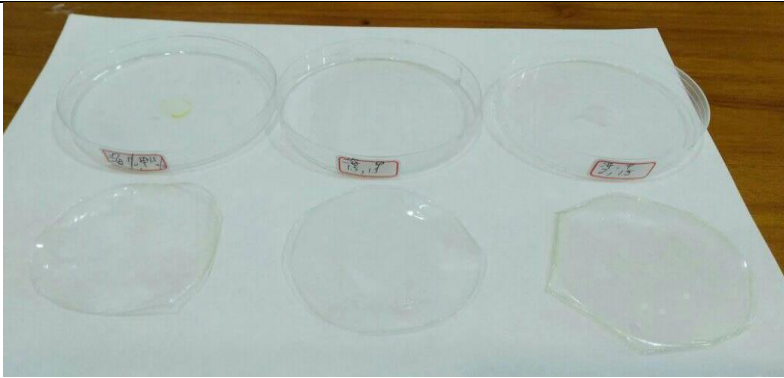


圖 3-3：1%、1.5%、2%的海藻酸鈉配上 1.5% 幾丁聚醣

當幾丁聚醣(CS)水溶液濃度不變時(此圖均為 1.5%)，海藻酸鈉水溶液(SAL)的濃度越高，製作出來的幾丁聚醣-海藻酸鈉複合膜(CS-SAL)的面積會越大。此圖中以 2% 的海藻酸鈉水溶液，配上 1.5% 的幾丁聚醣水溶液，製作出幾丁聚醣-海藻酸鈉複合膜最佳。



圖 3-4：1%、1.5%、2%的海藻酸鈉配上 2% 幾丁聚醣

當幾丁聚醣(CS)水溶液濃度不變時(此圖均為 2%)，海藻酸鈉水溶液(SAL)的濃度越高，製作出來的幾丁聚醣-海藻酸鈉複合膜(CS-SAL)，複合膜面積會越大。此圖中以 2% 的海藻酸鈉水溶液，配上 2% 的幾丁聚醣水溶液，製作出幾丁聚醣-海藻酸鈉複合膜最佳。

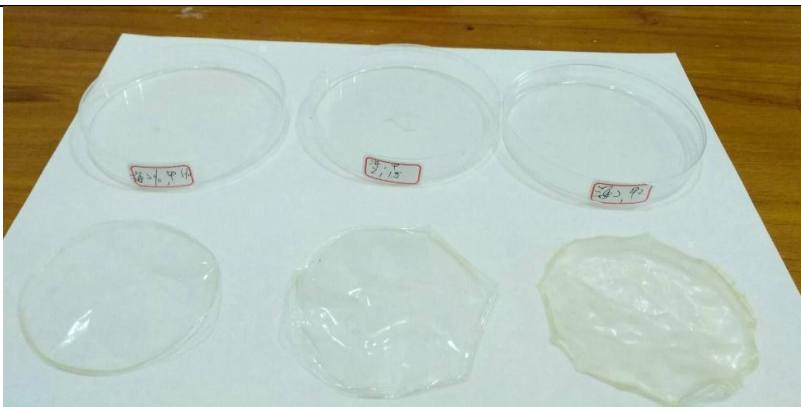


圖 3-5：2% 的海藻酸鈉配上 1%、1.5%、2% 幾丁聚醣

由以上的觀察描述中，將 2% 的海藻酸鈉水溶液與 1% 的幾丁聚醣水溶液複合膜，以及 2% 的海藻酸鈉水溶液與 1.5% 的幾丁聚醣水溶液複合膜，以及 2% 的海藻酸鈉水溶液與 2% 的幾丁聚醣水溶液複合膜，這三種拿來比較，發現 2% 的海藻酸鈉水溶液與 2% 的幾丁聚醣水溶液製作的複合膜面積較大，成膜效果最佳。

表 3-3 不同比例配方所製成的幾丁聚醣-海藻酸鈉複合膜

	1%海藻酸鈉(1% SAL)	1.5%海藻酸鈉(1.5% SAL)	2%海藻酸鈉(2% SAL)
1% 幾丁聚醣 (1% CS)			







	3-A-1	3-A-2	3-A-3
1.5% 幾丁聚醣 (1.5% CS)			
	3-B-1	3-B-2	3-B-3
2% 幾丁聚醣 (2% CS)			
	3-C-1	3-C-2	3-C-3

表 3-4 實驗三幾丁聚醣-海藻酸鈉複合膜的觀察結果

膜品編號	是否成膜	孔隙(外表是否有破洞)	色澤	形變程度	水溶性
3-A-1	可	無	淡米白色	完全不柔軟	不易溶於水
3-A-2	可	無	淡米白色	完全不柔軟	不易溶於水
3-A-3	可	無	淡米白色	完全不柔軟	不易溶於水
3-B-1	可	無	淡米白色	完全不柔軟	不易溶於水
3-B-2	可	無	淡米白色	完全不柔軟	不易溶於水
3-B-3	可	無	淡米白色	完全不柔軟	不易溶於水
3-C-1	可	無	淡米白色	完全不柔軟	不易溶於水
3-C-2	可	無	淡米白色	完全不柔軟	不易溶於水
3-C-3	可	無	淡米白色	較柔軟些	不易溶於水

(註：A、B、C 依序為幾丁聚醣 1%、1.5% 及 2%；-1、-2、-3 依序為海藻酸鈉 1%、1.5% 及 2%)

(五) 實驗結果與討論

1. 膜的性質及外觀大致相同，我們發現海藻酸鈉和幾丁聚醣濃度越高，就較柔軟，就本實驗結論以 3-C-3 號膜(2%幾丁聚醣 2%海藻酸鈉複合膜；2%CS-2%ADL)較果最好。
2. 複合膜較混合膜更為防水，推測是因為海藻酸鈉進行交聯反應後改變膜的親水性而達到防水的效果。
3. 我們比較我們製造的複合膜在可塑性上依然是無法和市售 PE 保鮮膜比較。因此接下來我們要嘗試添加增塑劑來改變薄膜的力學性能來增加幾丁聚醣-海藻酸鈉(CS-SAL)複合膜的可塑性。

四、實驗四:探討交聯反應時間對幾丁聚醣-海藻酸鈉複合膜(CS-SAL 複合膜) CAM 接觸角量變化的影響

(一)實驗目的：探討交聯時間對幾丁聚醣-海藻酸鈉複合膜以及市售 PE 保鮮膜的影響

1. 實驗原理：利用接觸角量測儀(CAM)可測量膜的親疏水性，若接觸角大於 90 度為疏水性；小於 90 度則為親水性

▲接觸角：是在固體表面氣體-液體界面與固體表面之間，往液體方向的夾角(如圖 5-3)。利用夾角的大小可以判斷物體表面的親水性與疏水性程度，接觸角越接觸角越小，物質的親水度越好。

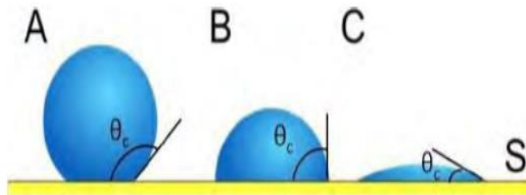


圖 4-1 接觸角測量原理示意圖[3]

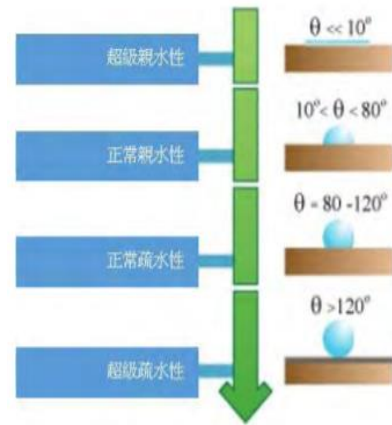


圖 4-2 夾角大小表示物體表面的親水性與疏水性程度[3]

(二)實驗步驟

1. 提升每個自製複合膜交聯時間至 15 分鐘(配方同實驗六，製膜成 4A、4B、4C)
2. 分別讓每個膜放置於 CAM 上，拍攝放大倍率之水滴在膜表面的影像,並分析度數。

(三)實驗結果:

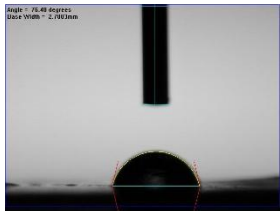
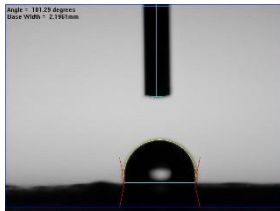
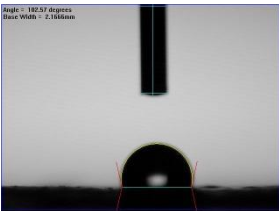
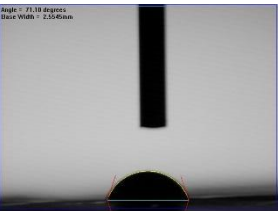
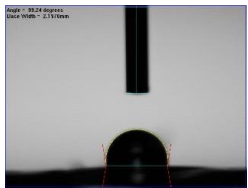
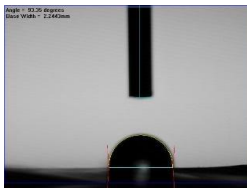
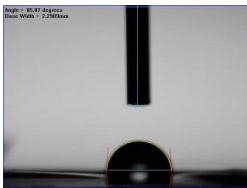
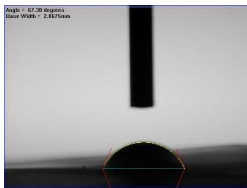
表 4-1 幾丁聚醣-海藻酸鈉複合膜的幾丁聚醣面(CS 層)在 CAM 下的情況				
編號	4A	4B	4C	市售 PE 保鮮膜
UP(幾丁聚醣面)	 <p>圖 4-1 水滴在膜 4A-CS 層上的情形 ($\theta_c = 75$)</p>	 <p>圖 4-2 水滴在膜 4B-CS 層上的情形 ($\theta_c = 101$)</p>	 <p>圖 4-3 水滴在膜 4C-CS 層上的情形 ($\theta_c = 103$)</p>	 <p>圖 4-4 水滴在市售 PE 保鮮膜(正面)上的情形($\theta_c = 71$)</p>
分析	幾丁聚醣面較不親水	幾丁聚醣面為疏水	幾丁聚醣面為疏水	較不親水

表 4-2 幾丁聚醣-海藻酸鈉複合膜的海藻酸鈉面(ASL層)在 CAM 下的情況

編號	4A	4B	4C	市售 PE 保鮮膜
back(海藻酸鈉面)-ASL層	 <p>圖 4-5 水滴在加長交聯時間後的 4A-SAL 膜上($\theta_c=99$)</p>	 <p>圖 4-6 水滴在加長交聯時間後的 4B-SAL 膜上($\theta_c=93$)</p>	 <p>圖 4-7 水滴在加長交聯時間後的 4C-SAL 膜上($\theta_c=85$)</p>	 <p>圖 4-8 水滴在市售 PE 保鮮膜(背面)上的情形($\theta_c=67$)</p>
分析	海藻酸鈉面為疏水	海藻酸鈉面為疏水	海藻酸鈉接近疏水	較不親水

實驗結果與討論：

- 我們延長交聯反應時間，會增加海藻酸鈉面的疏水性，而實驗結果符合此假設(如下表)，大部分的海藻酸鈉面皆呈現疏水性。

實驗處理/接觸角/配方代號	A-ASL	B-ASL	C-ASL
對照組(1min)	($\theta_c=21$)	($\theta_c=28$)	($\theta_c=94$)
延長交聯反應時間(15min)	($\theta_c=99$)	($\theta_c=93$)	($\theta_c=85$)

- 加海藻酸鈉的交聯時間，可提升其疏水性。

五、實驗五：探討添加甘油對海藻酸鈉-幾丁聚醣複合薄膜(CS-SAL 複合膜)的影響

(一)實驗目的：探討添加甘油對海藻酸鈉-幾丁聚醣複合薄膜的影響

(二)實驗原理：甘油作為一種水溶性醇類，有增塑劑的功用。添加增塑劑可以增加膜的延展性及柔軟性，常用的增塑劑有甘油、山梨醇...等。其中以甘油效果最佳[7]。

(三)實驗步驟：

- 調配 5% 乳酸鈣水溶液 150ml。
- 依照以下配方配置 CS/SAL Solution

膜品編號/配方	CS Solution	SAL Solution
5A 複合膜	1% 甘油+2% 幾丁聚醣溶液	1% 甘油+2% 海藻酸鈉溶液
5B 複合膜	2% 甘油+2% 幾丁聚醣溶液	2% 甘油+2% 海藻酸鈉溶液

3. 1%、2%的甘油海藻酸鈉溶液(SAL Solution)各取 50ml 倒入鐵盤，先用 40 度烘乾 2hr，再各倒入 5% 乳酸鈣水溶液 50ml 靜置 1 分鐘，進行交聯反應。

4. 再度用 40 度烘烤 2hr，將上述 1%、2%、的甘油幾丁聚醣溶液(CS Solution)各取 50ml 分別倒入相同比例甘油海藻酸鈉溶液鐵盤內製成膜品編號 5A 與 5B 複合膜。以 40 度烘 4hr

(四)實驗結果：

表 5-1 實驗四添加甘油(增塑劑)對海藻酸鈉-幾丁聚醣複合薄膜的影響

種類	甘油 1%	甘油 2%
圖片	 <p>膜較僵硬 圖 5-1 加了 1% 甘油的複合膜</p>	 <p>膜較柔軟 圖 5-2 加了 2% 甘油的複合膜</p>

膜品代號	膜性 (是否可成膜)	色澤	形變	水溶性
5A(甘油 1%)	可	微微的淡黃色	較 2% 差	非水溶性
5B(甘油 2%)	可	較透明	較好	非水溶性

(五)實驗結果與討論

1. 添加甘油的複合膜在外觀上的柔軟度較未添加的還要柔軟，且柔軟度和甘油添加量呈正相關(在 2% 內)。但是與市售保鮮膜容易塑形的狀態仍有差距，因此我們接下來嘗試加入其他可增加塑形的添加劑，希望可以改善複合膜的可塑性，使其更方便塑形使用。

六、實驗六：探討添加甘油、蜂蠟和乳化劑等對複合膜性質的影響

(一)實驗 6-1：探討加入甘油、蜂蠟、乳化劑等添加物對複合膜製膜的影響

1. 實驗目的：探討添加蜂蠟和乳化劑等對複合膜性質的影響
2. 實驗原理：蜂蠟可增加疏水性，並也能填充在分子間增加膜的形變率，但因為蜂蠟在常溫下並不溶於水，於是我們加入乳化劑，為了提升其乳化性能，我們再加入了橄欖油。

1. 實驗步驟：

(1) 按下表調配出海藻酸鈉、幾丁聚醣膜液



	SALsolution		甘油
	濃度	重量	重量
6A(SAL)	2%	98g	2g
6B(SAL)	2%	98g	2g

	CS		蜂蠟	S60	橄欖油
	濃度	重量	(g)	(g)	(g)
6A(CS)	2%	100g	0g	0g	0g
6B(CS)	2%	99g	0.3g	0.3g	0.4g

(1) 將 SAL 膜液各取 70ml，使用 5% 乳酸鈣溶液交聯 15 分鐘後，放入烘箱內，接著以 40 度烘烤 2 小時。

(2) 接著分別倒入 70ml 的 CS 膜液，放入烘箱，接著以 40 度烘烤 4 小時。

4. 實驗結果：將製好的膜拍照，發現膜外表平整

6A	6B
	
圖 6-1 2%CSL+2%CS+2%甘油+製成的複合膜	圖 6-2 2%CSL+2%CS+2%甘油+蜂蠟等添加物製成的複合膜

說明：

1. 6A 膜較 6B 膜透明，但其也較不柔軟。
2. 6B 膜的觸感較 6A 膜柔轉且滑，也較有顆粒感。

(一) 實驗 6-2：測試添加物(甘油、蜂蠟、乳化劑)對複合膜的拉力和形變率的影響

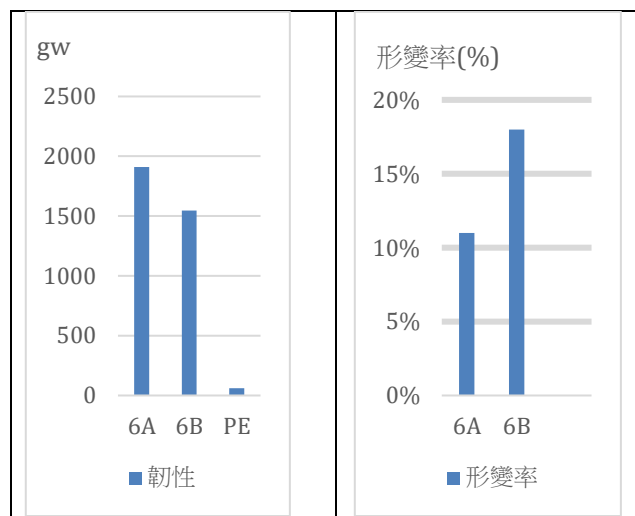
1. 實驗目的：測試加入甘油和蜂蠟後複合膜的韌性和形變率
2. 實驗原理：透過量測保鮮膜的拉力與形變率來比較加入添加物後複合膜韌性的差異。
3. 實驗步驟：
 - (1)取複合膜 5A 膜、5B 膜+添加物 和市售 PE 保鮮膜，為 6A、6B、PE
 - (2)將每種編號的膜分別裁成 1*5 公分各 6 片
 - (3)將每片膜的頭、尾 1 公分處用長尾夾夾住
 - (4)將每種膜輪流掛上自製拉力器，並在下方掛上彈簧秤，再用手拉動膜，觀察膜斷裂一剎那彈簧秤的讀數，且每種進行 3 重複取平均就是韌性數值了。
 - (5)再來同樣將膜輪流掛上自製拉力器，紀錄初始膜長度後在下方掛上 1000gw 重的砝碼，再紀錄長度變化後，將長度變化/膜原本長度*100%，便是形變率。

4. 實驗結果：

保鮮膜編號 / 拉力(gw)	拉力(gw)				形變率			
	#1	#2	#3	平均	#1	#2	#3	平均
6A	1990	1830	1650	1910	27%	17%	3%	11%
6B	1520	1575	1440	1547	17%	20%	17%	18%
市售 PE 膜	60	60	60	60	1700%	1700%	1700%	1700%

5. 實驗結果與討論：

- (1)我們發現，我們加入蜂蠟等的複合膜 6B 雖然在韌性上表現不佳，但它在形變率，也就是柔軟度上面，較 6A 好。
- (2) 複合膜在加入蜂蠟、乳化劑和橄欖油等物質後，形變能力提升許多。推測這些添加物增加了幾丁聚醣與海藻酸鈉在複合時分子間的距離，干擾了帶正電的幾丁聚醣與帶負電的海藻酸鈉作用，因此改變了複合膜的韌性與形變程度。
- (3) 同時也發現，我們自製的複合膜雖然在韌性上較 PE 膜強韌，卻在形變率上的表現未明顯提升。故我們往後需嘗試製出形變率較高(具較佳的可塑性)的複合膜。

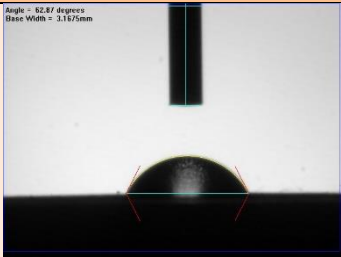
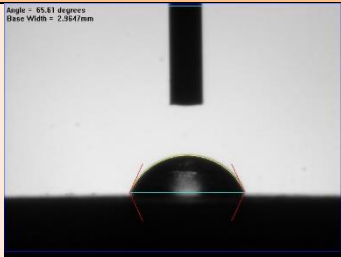
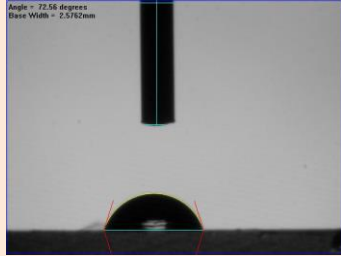
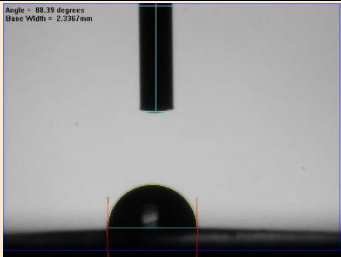
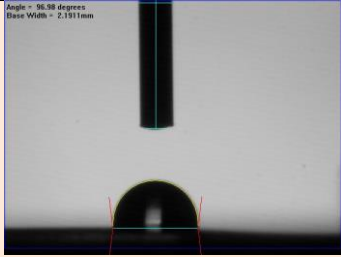


(三) 實驗 6-3：測試添加物(甘油、蜂蠟、乳化劑)對複合膜的疏水特性的影響

1. 實驗目的：利用 CAM 接觸角測量儀：探討複合膜的親疏水性(親疏水性取決於膜對水分的附著力，過度親水可能導致膜包覆物品時過於潮濕)
2. 實驗步驟：
 - (1) 取 6A、6B 和 PE 膜
 - (2) 取適當膜的大小，分別讓每個膜放置於 CAM 接觸角測量儀上，拍攝放大倍率之水滴在膜表面的影像，並用軟體分析 r 接觸角度數 θ_c 。

4. 實驗結果：用水接觸角測量儀，測量接觸角度

表 6-4：複合膜的 CAM 讀數

編號	6A	6B	PE 膜
CS(幾丁聚醣面)	 $\theta_c = 62.87^\circ$	 $\theta_c = 65.61^\circ$	 $\theta_c = 77.65^\circ$
SAL(海藻酸鈉面)	 88.39°	 $\theta_c = 96.68^\circ$	
根據 CS 面的接觸角，發現加入蜂蠟等物質後 CS 面會較未添加面疏水，也就是說加入蜂蠟等物質能讓膜更疏水。而 SAL 面 6B 接觸角大於 6A 的原因，推測是因為蜂蠟等疏水物質從 CS 面附著到另一面的 SAL 面，乾燥後讓 SAL 面變得更疏水。			


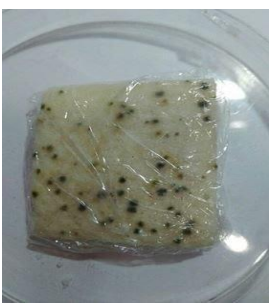

5. 結果與討論：



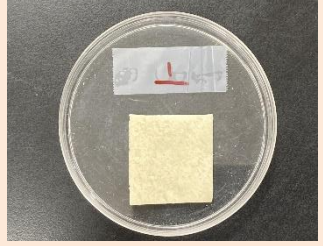
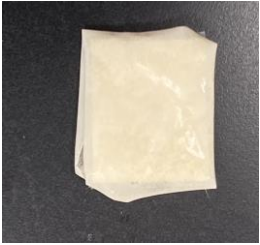

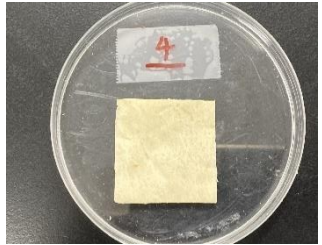
- (1) 根據 CS 面的接觸角，我們發現我們加入蜂蠟等物質後 CS 面會較未添加面疏水。
- (2) 幾丁聚醣溶液中加入蜂蠟等添加物確實會增加其疏水性。

(四) 實驗 6-4：探討添加物(甘油、蜂蠟、乳化劑)對複合膜包覆吐司的影響

1. 實驗目的：探討複合膜包覆去邊吐司的情形
2. 實驗原理：吐司最容易壞掉的方式為發霉，而我們的複合膜中的幾丁聚醣層有抗菌的效果，於是利用本實驗可測出自製複合膜能否防止麵包發霉。
3. 實驗步驟：
 - (1) 取 6A、6B 膜和 PE 膜
 - (2) 將吐司切成厚度、大小相同，分別放入培養皿中。
 - (3) 將膜各自包覆一塊培養皿，而另一片膜則不做包覆，每 3 天紀錄一次發霉情況。

4. 實驗結果：複合膜包覆土司，土司並未發霉，用 pe 膜包覆土司，土司到第三天就發霉

膜編號	表 6-5 複合膜包覆土司的影響		
PE	 市售 PE 保鮮膜包覆土司在 Day 1 的情形	 市售 PE 保鮮膜包覆土司在 Day 3 的情形	 市售 PE 保鮮膜包覆土司在 Day 6 的情形

	DAY1	DAY3	DAY6
6A (2%CS +2%SA L+甘 油)	 複合膜(6A)包覆吐司的 Day1 情形	 複合膜(6A)包覆吐 5 司 Day3 的情形	 複合膜(6A)包覆吐司在 Day 6 的情形
	DAY1	DAY3	DAY6
6B (2%CS +2%SA L+甘油 +添加 物)	 複合膜 5B 包覆吐司的 Day1 情形	 複合膜 5B 包覆吐司的 Day3 情形	 複合膜 5B 包覆吐司的 Day1 情形
我們發現我們自製的複合膜包覆吐司，並未發霉。而相較之下用 PE 膜包覆的卻發霉的很嚴重。			

2. 實驗結果與討論：

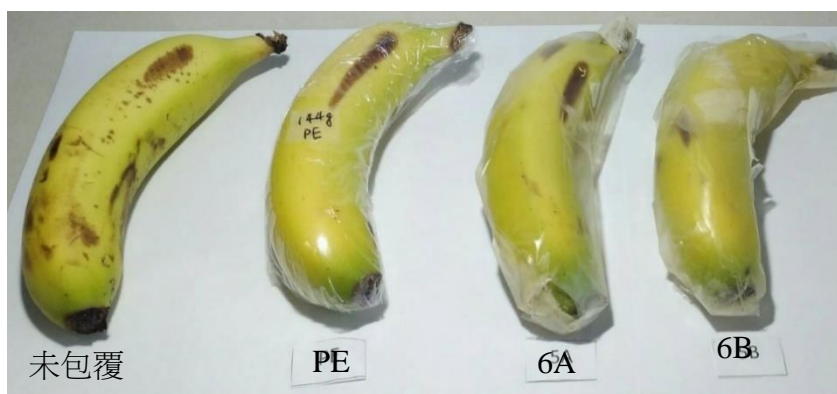
- (1) 我們發現自製的複合膜在防止發霉時效果較一般市 PE 保鮮膜來的好。6A 和 6B 完全沒有發霉情形，而使用 PE 膜的發霉情形則為非常嚴重。
- (2) 推測原因是複合膜的接觸面為幾丁聚醣層(CS 層)，CS 層具有抑制細菌生長效果，且自製環保複合膜透氣性較佳，較不會產生水氣附著於保鮮膜表面，才使黴菌不利生長。
- (3) 不過我們也發現，使用自製複合膜包覆的土司，比較乾硬，因此我們之後再設計實驗來證實其不會發霉的原因是否因為水被散出去了。

(五) 實驗 6-5：探討添加物(甘油、蜂蠟、乳化劑)對複合膜包覆香蕉的影響

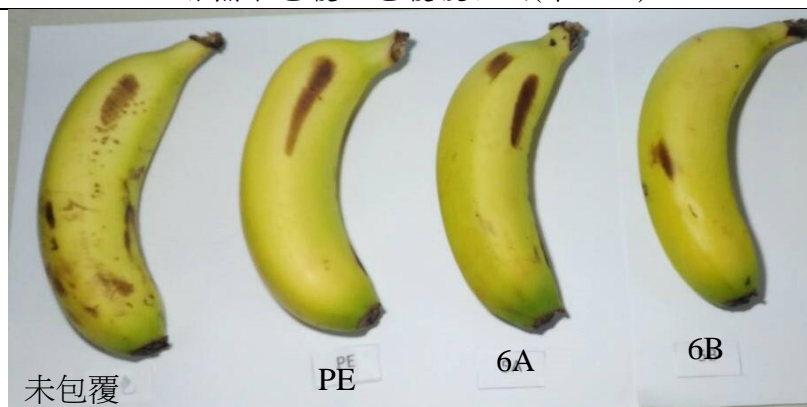
1. 實驗目的：探討複合膜包覆帶皮香蕉，香蕉產生黑點的情形
2. 實驗原理：帶皮香蕉在未熟情況下，會釋放出乙烯來催熟。我們透過將複合膜包覆帶皮香蕉，可推論複合膜能否將乙烯排出、甚至是使乙烯無法作用。
3. 實驗步驟：
 - (1) 取 6A、6B、PE
 - (2) 準備 4 根帶皮並未完全發黑的香蕉
 - (3) 有一根香蕉未包覆任何膜，在將其他三根香蕉，分別包覆 6A 複合膜、6B 複合膜、PE 膜，並持續觀察 4 天。

4. 實驗結果：未包覆的香蕉出現許多褐色斑點，有包覆 pe 膜和複合膜的香蕉未出現斑點

香蕉未包覆及包覆複合膜(第五天)



香蕉未包覆及包覆複合膜(第五天)



我們發現經由我們的複合膜和 PE 膜包覆後的香蕉，褐色斑點的面積較未包覆的少。而我們的複合膜雖然並未較 PE 膜有更好的效果，但是仍然和它一樣具有保鮮效果。

5. 實驗結果與討論：

- (1) 我們發現香蕉若以自製複合膜包覆，比完全未包覆時，較少產生黑點，這可以得知包覆複合膜能抑制香蕉產生黑點，香蕉皮變黑的原因，是因為香蕉中的多酚類氧化酶與氧氣發生反應，包覆複合膜可以阻斷香蕉和氧氣發生作用。
- (2) 雖然我們的膜未較市售 PE 膜具有更好的防止黑點產生的效果，但其仍然較未包覆有更好的效果。

(六) 實驗 6-6：探討添加物(甘油、蜂蠟、乳化劑)對複合膜包覆蘋果的影響

1. 實驗目的：探討海藻酸鈉-幾丁聚醣(CS-SAL)複合膜在蘋果與香蕉保鮮上的應用(觀察對其褐變的影響)
2. 實驗原理：
 - (1) 幾丁聚醣膜在許多相關研究中皆指出其具有抗菌功能，因此可作為天然的醫美甚至外科敷材，我們疑惑自製的環保複合膜，若使用在生鮮蔬果上，是否具有抗菌能力，甚至延緩氧化(褐變的能力)
 - (2) 若具有褐變的能力，或許未來或許可進一步針對可食性複合膜進行保鮮膜製備，如此便是除了減低環境壓力下的另一個好處。
3. 實驗步驟：
 - (1) 取 6A、6B 和 PE，裁切膜各 1 塊，切 4 片蘋果，每種膜各包覆一塊

(2) 觀察其褐變產生的速率及程度。

4. 實驗結果

膜品編號	褐變時間	照片	說明
	時間一致	分別使用 PE 膜、6A、6B 膜及無包覆等包覆蘋果後的照片	無明顯差異

5. 實驗結果與討論

(1)由於蘋果變黑屬於氧化作用，受酵素活性影響，而這次實驗結果可推測，可能是蘋果氧化速度太快，在有包覆和沒包覆下接觸到的微量氧氣量就足以使其產生褐變。

實驗五總結：總結加入蜂蠟等物質在各方面的性能表現與實際應用，我們發現 6B 膜在各方面優於市售 PE 膜，或至少和 PE 膜有相同的性能。但美中不足的地方是，複合膜因為是由生物材質所組成，在形變率上有天生低於 PE 膜的劣勢，於是再來我們要想辦法盡最大的可能增加複合膜的形變率，希望盡可能彌補這項劣勢。

七、實驗七：探討添加明膠對複合膜性質的差異

(一)實驗 7-1：探討加入明膠對複合膜性質的影響

1. 實驗目的：探討加入明膠對複合膜性質的影響
2. 實驗原理：在文獻[14]中，明膠被發現可以用於增加彈性，於是我們在複合膜的海藻酸面中加入明膠，嘗試使我們的膜更為柔軟。
3. 實驗步驟：

(1)按下表調配出 SAL 膜液和 CS 膜液：



	SALsolution		甘油	明膠溶液	
	濃度	重量	重量	水	明膠
7A(SAL)	2%	78g	2g	18g	2g
7B (SAL)	2%	78g	2g	16g	4g

	CS		蜂蠟 (g)	S60 (g)	橄欖 油(g)
	濃度	重量			
7A(CS)	2%	99g	0.3g	0.3g	0.4g
7B(CS)	2%	99g	0.3g	0.3g	0.4g

(2)將海藻酸鈉膜液各取 70ml 並分別到入鐵盤中，再倒入等量乳酸鈣溶液交聯 15 分鐘，倒掉反應液，已 40 度烘烤 2 小時

(3)接著再倒入幾丁聚醣膜液，並用 40 度烘烤 4 小時

4. 實驗結果:

7A	7B
	
<p>7A 拿起來的感覺和增加重量後的 PE 膜一樣，除了拿起來的地方外其他都會向下垂，保鮮膜較 6B 軟。</p>	<p>而 7B 感覺較似於紙張，觸感較硬也較平整。</p>
<p>整體主觀感覺上，加了明膠後，膜變得更柔軟了</p>	

(二) 實驗 7-2：探討加入明膠對複合膜的韌性和形變率

1. 實驗目的：探討加入明膠對複合膜的韌性和形變率

2. 實驗步驟：

- (1) 取 7A、7B、PE，將每種編號的膜分別裁成 1*5 公分各 6 片
- (2) 將每片膜的頭、尾 1 公分處用長尾夾夾住，備用
- (3) 將每種膜輪流掛上自製拉力器，並在下方掛上彈簧秤，再用手拉動膜，觀察膜斷裂一剎那實彈簧秤的讀數，且每種進行 3 重複取平均就是韌性數值了。
- (4) 再來同樣將膜輪流掛上自製拉力器，紀錄初始膜長度後在下方掛上 100gw 重的砝碼，再紀錄長度變化後，將長度變化/膜原本長度*100%，便是形變率。

4. 實驗結果：

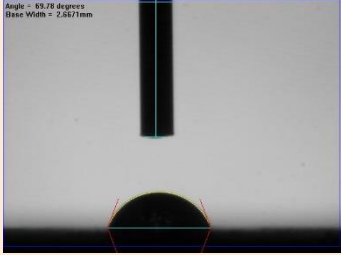
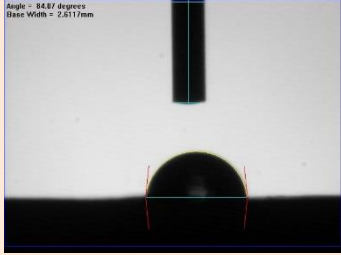
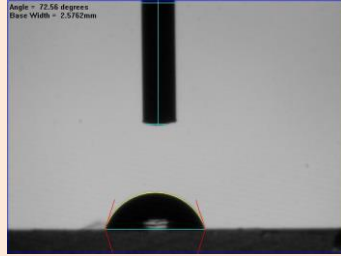
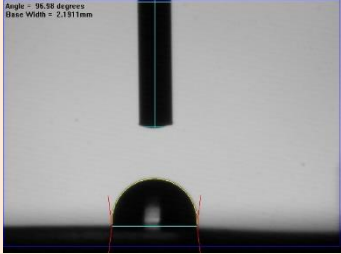
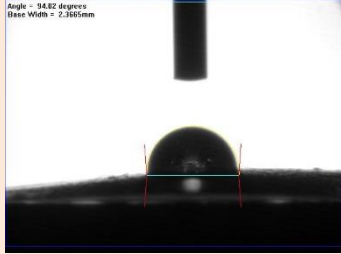
表 7-3 複合膜之韌性及形變率								
	韌性				形變率			
	#1	#2	#3	平均	#1	#2	#3	平均
7A	905	1015	920	947	70%	130%	130%	110%
7B	1080	995	975	1017	23%	20%	20%	21%
PE	60	60	60	60	1700%	1700%	1700%	1700%

5. 實驗結果和討論

- (1) 我們發現複合膜在加入明膠對，雖然使韌性降低了，但它的形變率卻有大幅度的提升。
- (2) 我們發現，之所以 2% 的明膠添加量的複合膜形變率大於 4% 的原因是，我們烘烤複合膜時有觀察到明膠析出的現象，因此我們推測複合膜中明膠的添加量只能到 2%，過多可能導致它全部以水溶液的形式析出

(三)實驗 7-3：探討加入明膠對複合膜疏水性的影響

1. 實驗目的：探討複合膜的親疏水性
2. 實驗步驟：
 - (1)取 7A、7B 和 PE 膜
 - (2)取適當膜的大小，並分別將其置於 CAM 下，量測其接觸角度
4. 實驗結果：

	7A	7B	PE 膜
CS	 <p>Angle = 69.78 degrees Base Width = 2.6671mm</p> <p>69.78°</p>	 <p>Angle = 84.07 degrees Base Width = 2.6117mm</p> <p>84.07°</p>	 <p>Angle = 77.65 degrees Base Width = 2.572mm</p> <p>77.65°</p>
SAL	 <p>Angle = 96.98 degrees Base Width = 2.9171mm</p> <p>96.98°</p>	 <p>Angle = 94.02 degrees Base Width = 2.865mm</p> <p>94.02°</p>	

5. 結果與討論：

- (1)我們發現，我們的複合膜的幾丁聚醣面皆是較親水，海藻酸鈉面則因為有交聯過而顯得較疏水。
- (2)但是雖然我們的膜較為親水，但其接觸角皆全部大於市售 PE 膜，表示其至少會具備和 PE 膜一樣的防水性能。
- (3)還有，我們發現了在海藻酸鈉溶液中加入明膠會降低其接觸角。還有我們發現，編號 7A、7B 膜的幾丁聚醣層配方和 6B 一樣，但其接觸角卻是小於它們，於是我們可推斷出海藻酸鈉層中的明膠會滲入至幾丁聚醣層內，從而使他的接觸角降低。

(四)實驗 7-4：探討加入明膠對複合膜包覆吐司的影響

1. 實驗目的：探討複合膜包覆去邊吐司的情形
2. 實驗原理：吐司最容易壞掉的方式為發霉，而我們的複合膜中的幾丁聚醣層有抗菌的效果，於是利用本實驗可測出自製複合膜能否防止麵包發霉。
3. 實驗步驟：
 - (1) 取 7A、7B 膜和 PE 膜
 - (2) 將吐司切成厚度、大小相同的四片，分別放入培養皿中。
 - (3) 將三片膜各自包覆一塊培養，而另一片膜則不做包覆，紀錄發霉情況

4. 實驗結果：

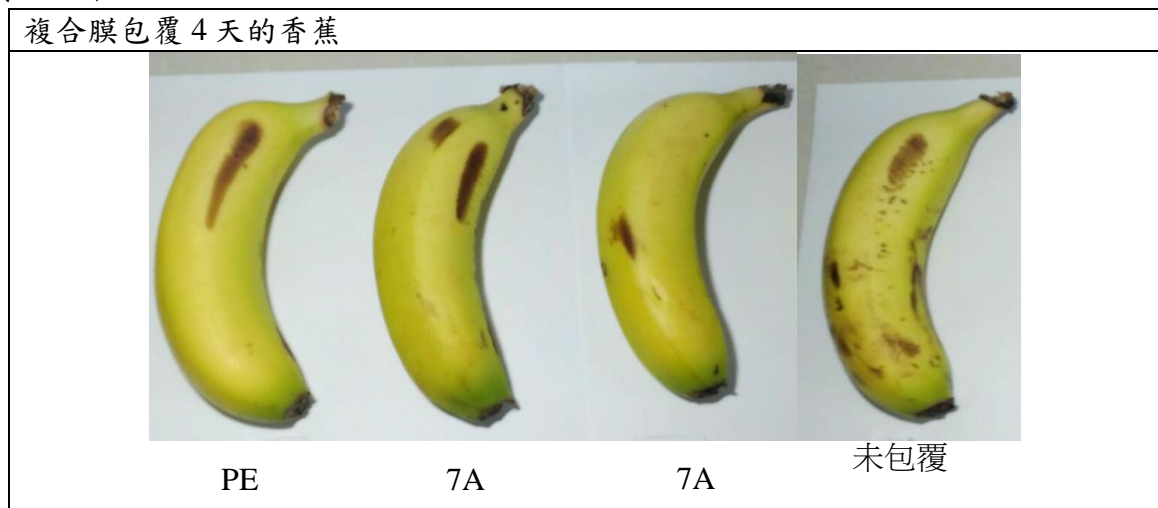
表 7-5 加入明膠對複合膜包覆吐司		
7A	7B	PE
		
未有發霉情況	未有發霉情況	4 天後，出現微小霉斑

5. 實驗結果與討論：

- (1) 推測原因是複合膜的接觸面為幾丁聚醣層(CS層)，CS層具有抑制細菌生長效果，且自製環保複合膜透氣性較佳，較不會產生水氣附著於保鮮膜表面，才使黴菌不利生長。
- (2) 不過我們也發現，使用自製複合膜包覆的土司，比較乾硬，因此我們之後再設計實驗來證實其不會發霉的原因是否因為水被散出去了。

(五)實驗 7-5：探討加入明膠對複合膜包覆香蕉的影響

1. 實驗目的：探討複合膜包覆帶皮香蕉的情形
2. 實驗原理：帶皮香蕉在未熟情況下，會釋放出乙烯來催熟。我們透過將複合膜包覆帶皮香蕉，可推論複合膜能否將乙烯排出、甚至是使乙烯無法作用。
3. 實驗步驟：
 - (1) 取 7A、7B、PE
 - (2) 準備 3 根帶皮並未完全發黑的香蕉
 - (3) 將複合膜分別包覆香蕉，並持續觀察 4 天
4. 實驗結果：

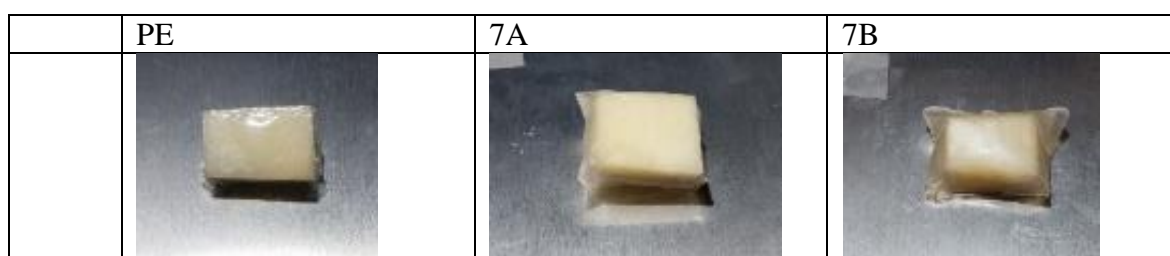


5. 實驗結果與討論：

- (1) 我們發現我們的自製複合膜較完全未包覆有較少的發黑現象產生，這可以得知我們的複合膜像半透膜一樣，可將物質由高濃度擴散製低濃度。

(六)實驗 7-6：探討加入明膠對複合膜包覆蘋果的影響

1. 實驗目的：探討海藻酸鈉-幾丁聚醣(CS-SAL)複合膜在蘋果與香蕉保鮮上的應用(觀察對其褐變的影響)
2. 實驗原理：
 - (1) 幾丁聚醣膜在許多相關研究中皆指出其具有抗菌功能，因此可作為天然的醫美甚至外科敷材，我們疑惑自製的環保複合膜，若使用在生鮮蔬果上，是否具有抗菌能力，甚至延緩氧化(褐變的能力)
 - (2) 若具有褐變的能力，或許未來或許可進一步針對可食性複合膜進行保鮮膜製備，如此更會大大減少對環境的傷害。
3. 實驗步驟：
 - (1) 取 7A、7B 和 PE
 - (2) 裁切膜各 1 塊
 - (3) 切 4 片 2*2*1 的蘋果，每種膜各包覆一塊
 - (4) 觀察其褐變產生的速率及程度。
4. 實驗結果



- (1) 褐變時間一致
 - (2) 分別使用 PE 膜、7A、7B 膜及無包覆等包覆蘋果後的照片
 - (3) 結果無明顯差異，沒有包覆的蘋果顏色最黑，明顯失水。PE 膜包覆的氧化程度最輕微(顏色相對較白)，7A 及 7B 複合膜差異不大。
5. 實驗結果與討論
 - (1)由於蘋果變黑屬於氧化作用，受酵素活性影響，推測複合膜透氣性較傳統 PE 膜佳(或完全隔絕氧氣)，故褐化速度也較 PE 膜快。

八、實驗八：酸、鹼處理對 CS-SAL 複合膜的影響

- (一)實驗目的：探討複合膜接觸酸鹼後其性質上的改變。
- (二)實驗原理：我們想模擬複合膜接觸不同酸鹼的溶液後的性質改變，已增加其在保鮮上的可信程度
- (三)實驗步驟：
 1. 取 6A、6B、7A、7B、PE
 2. 分別將每種膜切成 1*5 公分各 9 片。
 3. 將膜各取 3 片泡在鹼性水(PH9)、純水(PH7)、檸檬原汁(PH2)中 5 分鐘
 4. 用肉眼觀察膜外觀是否有明顯破洞、萎縮
 5. 分別測量出其韌性、形變率

(四) 實驗結果

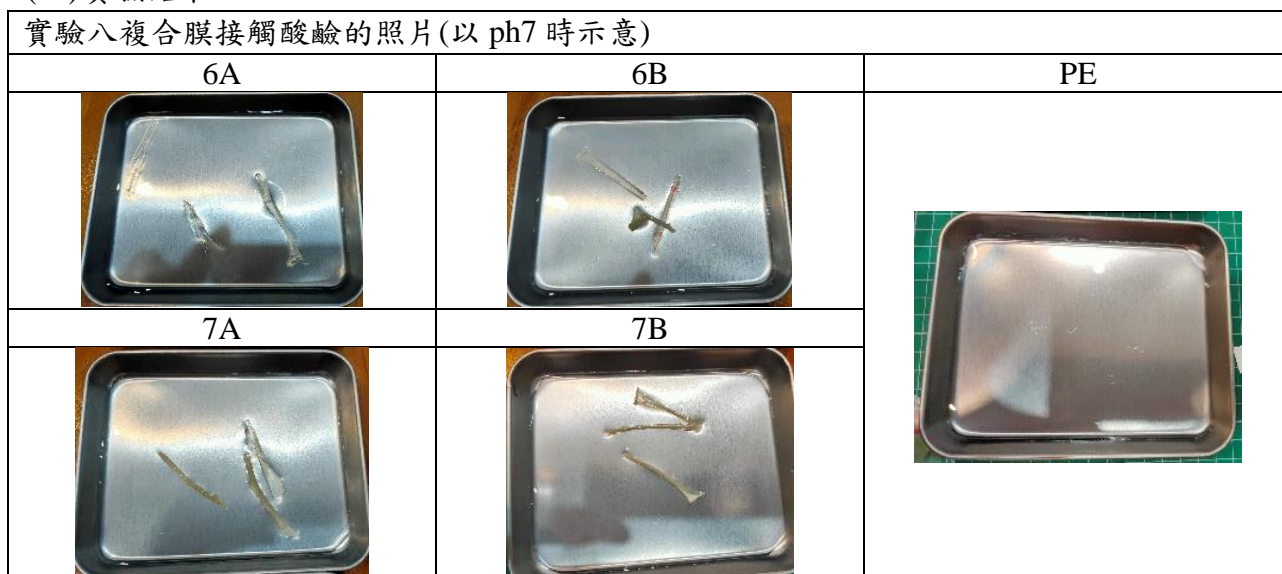


表 8-1 複合膜接觸酸鹼後的韌性

	PH3				PH7				PH9			
	#1	#2	#3	平均	#1	#2	#3	平均	#1	#2	#3	平均
6A	115	50	165	110	400	235	215	283	100	100	100	100
6B	135	135	265	178	192	208	295	232	220	160	160	180
7A	240	225	220	228	295	445	345	362	220	238	274	244
7B	225	275	235	245	210	145	125	160	217	261	284	287
PE	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60

(五) 實驗結果與討論

1. 我們發現，在浸泡過酸鹼液體後，所有膜的韌性都下降了，並可推論出它的彈性會增加，此外，每片膜也幾乎都出現萎縮的狀態下，可能是因為吸入液體的關係。
2. 此外，我們發現我們的複合膜在酸鹼的情況下接不會出現破損等嚴重到無法包覆物品的地步，也就是我們的膜都有一定的抗酸鹼能力。
3. 不過，我們發現 6A 膜，在接觸過酸鹼後皆感覺到表面變的黏稠，而其他膜也有出現輕重程度不等的此類現象，且皆發生在 CS 面上。我們推測原因是海藻酸鈉溶液已被交聯過，而幾丁聚醣溶液則無。按照高分子化學，聚合物在交聯後鍵結更強，性質更為不易和其他物質發生反應。因此我們得出結論，如果要包覆酸鹼性的物品時，複合膜需用 SAL 面面向該物品，以達到最佳保鮮方式。
4. 在數字的部分上，我們只能大概的了解它的方向，如 PE 膜可以抗酸鹼、7A 的韌性最大、複合膜接觸液體後都會變軟等，因為我們發現複合膜出現黏液後，在我們所知的方法中皆不易精確測量其韌性

九、實驗九：CS-SAL 複合膜對水蒸氣蒸發量的影響

(一)實驗目的：CS-SAL 複合膜對水蒸氣蒸發量的影響

(二)實驗原理：我們利用水蒸氣擴散作用的特性，測試一定條件下水分通過複合膜的量。

(三)實驗步驟：

1. 取 6A、6B、7A、7B 和 PE 膜
2. 取 5 個廣口瓶，在瓶中倒入 200g 的水並測量加入水後總重，再將每個膜分別包覆廣口瓶口。
3. 每日記錄水量變化，持續一個禮拜

(四)實驗結果：

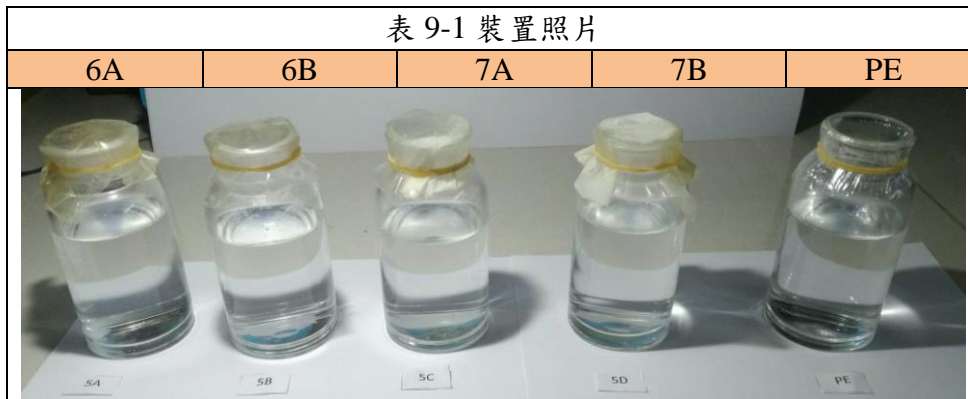


表 9-2 水量變化量

	Day1	Day2	Day3	Day4	平均
6A	0.1g	0.2g	0.2g	0.2g	0.18g
6B	0.3g	0.6g	0.3g	0.2g	0.35g
7A	0.4g	0.3g	0.4g	0.8g	0.48g
7B	1.1g	0.6g	0.4g	1.1g	0.8g
PE	0.1g	0.3g	0.4g	0.2g	0.3g

(五)實驗結果與討論：

1. 因為我們實驗時天候不佳，濕度常常改變，瓶內的水可能有時增減不一，故我們採用比較絕對值的方式，計算一天有多少水分會通過我們的複合膜。
2. 我們發現，CS 層和 SAL 層皆會影響複合膜的水蒸氣透散量，例如：6A 和 6B 間，在 CS 層加入蜂蠟等添加物的 6B 通過量大於未添加的 6A;6B、7A 和 7B 間，有加入明膠的 7A 和 7B 通過量同樣大於 6B，且添加較多明膠的 7B 透散量還更勝 7A 一籌。

陸、討論

- 一、實驗一中我們得知幾丁聚醣常溫下難溶於水，成膜後幾丁聚醣膜韌性較差，若幾丁聚醣以冰醋酸水解後就可成膜。且提升冰醋酸濃度則能增加幾丁聚醣的溶解度，使膜的韌性更佳。冰醋酸濃度越低時製作出的薄膜，拉力(韌性)會越差(越硬)，而冰冰醋酸濃度越高，則會使膜的拉力(韌性)越佳。但是純幾丁聚醣膜因為加了冰醋酸無法防水，需用鹼性中和後才能得到防水效果。幾丁聚醣膜以氫氧化鈉水溶液處理後，可浸泡在水中皆不會破損，具有疏水性，但是它在外觀上不如之前平整，皺縮狀況非常嚴重，難以包覆食材。而這也是生物膜的缺點，如果我們想製作出平整的生物膜，可從加入添加物著手。
- 二、實驗二中幾丁聚醣與海藻酸鈉皆為海洋多糖，皆有來源廣、持本低與成膜性佳的優點。但是本實驗發現兩者混合後結合成反而膜性變差，會形成凹凸不平，不溶於水的凝膠狀物質，推測兩者混合後幾丁聚醣上的 $-NH_3^+$ 與海藻酸鈉上的 $-COO^-$ 發生離子作用力形成水不溶解的高分子聚合物。
- 三、實驗三中我們利用海藻酸鈉(SAL)溶液和幾丁聚醣(CS)溶液製成複合膜，我們發現海藻酸鈉和幾丁聚醣濃度越高，韌性就越強，就本實驗結論以 3-C-3 號膜(2%幾丁聚醣 2%海藻酸鈉複合膜；2%CS-2%ADL)較果最好。我們也發現複合膜較混合膜更為防水，推測是因為海藻酸鈉進行交聯反應後改變膜的親水性而達到防水的效果。我們比較我們製造的複合膜在可塑性上依然是無法和市售 PE 保鮮膜比較。實驗中我們發現複合膜會變白，是因為膜吸收了外界的水氣，水氣填入了孔隙，產生澎潤現象。我們也發現複合膜較易縮小，關於複合膜縮小的原因，是因為幾丁聚醣帶正電，海藻酸帶負電，正負電產生作用導致複合膜的面積縮小。
- 四、實驗四中探討交聯時間對海藻酸鈉-幾丁聚醣複合膜以及市售 PE 保鮮膜的影響，我們發現延長海藻酸鈉(SAL)交聯反應時間，會增加海藻酸鈉膜的疏水性。
- 五、實驗五到實驗六中：添加甘油、蜂蠟、橄欖油及乳化劑等添加物的複合膜非常柔軟，但仍有改善空間，複合膜雖然在韌性上較 PE 膜強韌，卻在形變率上提收不多。加入甘油、蜂蠟和乳化劑等添加物確實會增加其疏水性。複合膜在加入蜂蠟、乳化劑和橄欖油等物質後，形變能力提升些許。推測這些添加物增加了幾丁聚醣與海藻酸鈉在複合時分子間的距離，干擾了帶正電的幾丁聚醣與帶負電的海藻酸鈉作用，因此改變了複合膜的韌性與形變程度。加入甘油、蜂蠟和乳化劑等添加物確實在防止發霉時效果較一般市 PE 保鮮膜來的好。幾丁聚醣對細菌及真菌類都有部分抑制效果，它的抗菌機制可分為兩種：
(1)小分子量的幾丁聚醣進入菌體後，與 DNA 錯合影響染色體結構，阻止細菌 RNA 生合成並降低細胞生命力，達成抑菌的效果。
(2)幾丁聚醣的胺基在酸性條件下會變成帶正電的 NH_3^+ ，干擾細菌表面的負電荷而改變細胞壁的通透性，使菌體內的物質外流造成細菌死亡。
加入甘油、蜂蠟和乳化劑等添加物確實具有更好的防止香蕉黑點產生的效果，加入甘油、蜂蠟和乳化劑等添加物卻無法有效防止蘋果褐變，我們覺得：複合膜包吐司，是個好方法，包香蕉，成本太高，用膜液就可以有效了。
- 六、實驗七添加明膠後對 CS-SAL 複合膜非常柔軟，形變率大幅提升。複合膜在韌性上亦較 PE 膜強韌。加入明膠也會增加其疏水性。加入明膠在防止發霉時效果也較一般市 PE 保鮮膜來的好。加入明膠也有更好的防止香蕉黑點產生的效果加入明膠也無法仍然無法有效防止蘋果褐變。
添加的明膠，蜂蠟後，縮小程度下降是因為加入添加物增加幾丁聚醣和海藻酸鈉分子間的距離，干擾(阻止)幾丁(它帶正電)和海藻(她帶負電)之間的作用，所以，我們的複合膜較之前未添加物的膜，會更有可塑性。膜的大小也就不會縮小太多。
- 七、實驗八中複合膜在浸泡過酸鹼液體後，所有膜的韌性都下降了，複合膜在酸鹼的情況下

接不會出現破損等嚴重到無法包覆物品的地步，也就是我們的膜都有一定的抗酸鹼能力。在接觸過酸鹼後皆感覺得到表面變的黏稠，而其他膜也有出現輕重程度不等的此類現象，且皆發生在 CS 面上。我們推測原因是海藻酸鈉溶液已被交聯過，而幾丁聚醣溶液則無。按照高分子化學，聚合物在交聯後鍵結更強，性質更為不易和其他物質發生反應。因此我們得出結論，如果要包覆酸鹼性的物品時，複合膜需用 SAL 面面向該物品，以達到最佳保鮮方式。

八、實驗九中發現 CS 層和 SAL 層皆會影響複合膜的水蒸氣透散量，在 CS 層加入蜂蠟等添加物的通過量大於未添加的；有加入明膠的通過量同樣大於沒有加入明膠的，且添加較多明膠的透散量較大。

柒、結論

- 一、幾丁聚醣以冰醋酸水解後就可成膜。且提升冰醋酸濃度則能增加幾丁聚醣的溶解度，使膜的韌性更佳。冰醋酸濃度越低時製作出的薄膜，拉力(韌性)會越差(越硬)，而冰冰醋酸濃度越高，則會使膜的拉力(韌性)越佳。但是製成的膜無法防水。
- 二、幾丁聚醣膜以氫氧化鈉水溶液處理後，可浸泡在水中皆不會破損，具有疏水性，但是它在外觀上不如之前平整，皺縮狀況非常嚴重，不適合包覆食材。
- 三、利用海藻酸鈉(SAL)溶液和幾丁聚醣(CS)溶液製成混合膜反而膜性變差，會形成凹凸不平，不溶於水的凝膠狀物質。
- 四、以 2%幾丁聚醣與 2%海藻酸鈉複合膜(2%CS-2%ADL)較果最好也能防水。但在可塑性上依然是無法和市售 PE 保鮮膜比較。而且複合膜顏色較白、較易縮小。
- 五、延長海藻酸鈉(SAL)交聯反應時間，會增加海藻酸鈉膜的疏水性。
- 六、添加甘油可增加海藻酸鈉-幾丁聚醣複合薄膜(CS-SAL 複合膜)的柔軟度。
- 七、添加甘油、蜂蠟橄欖油、乳化劑等添加物會使複合膜非常柔軟，但仍有改善空間。
- 八、複合膜添加明膠後變的非常柔軟，形變率大幅提升，但韌性變的較差。
- 九、複合膜包覆土司可有效防止吐司發霉，包覆香蕉也可使香蕉較慢變黑，但是對包覆蘋果，卻無法防止其褐變。
- 十、複合膜在浸泡過酸鹼液體後，所有膜的韌性都下降了，但不會出現破損等嚴重到無法包覆物品的地步，也就是複合膜有一定的抗酸鹼能力。
- 十一、複合膜透氣性較一般 PE 膜高。

捌、未來展望

近年來，處理塑膠垃圾已是國際上一項重大的環境保護問題。我們所製造的複合膜對解決這個問題有重大的幫助，但是目前我們覺得以後可以再增加膜的特色功能，如加入蝶豆花讓它可以自動感知酸鹼，也就是食物新鮮程度；或是加入環狀糊精，讓複合膜能夠防止水果褐變；也可能嘗試加入澱粉類物質，增加複合膜黏性。總而言之，透過增加添加物能夠讓複合膜有更多異於市售保鮮膜的優點，使複合膜更有可能取代市售保鮮膜，甚至利用這個概念，製造出不僅僅是保鮮膜，可能是用於包覆未熟蔬果方面(因為它去有高透氣性)、在東南亞地區用於盛裝飲料，解決世界上塑膠濫用的問題。

玖、參考資料

- 一、李垣勳、李韶郁、李文昭(2016)。幾丁聚醣之溶解特性及溶解處理對其性質之影響。林業研究季刊 38(4)：253-262，253 研究報告。
- 二、林鈺純(2018)Ooho!「內」個「膜」法—凝膠薄膜性質之探討中華民國第五十八屆中小學科學展覽會。
- 三、王笠安、黃彥樺、陳彥蒲、蘇宸瑩(2008)看不見的保鮮膜——幾丁聚醣的萃取與應用。中華民國第 48 屆中小學科學展覽會。
- 四、呂品葳 王沛星 洪佳妤中(2016)蝦殼哇哇挖-幾丁聚醣薄膜之研究。中華民國第 56 屆中小學科學展覽會。
- 五、陳榮輝(2001)幾丁質、幾丁聚醣的生產製造、檢測與應用。科學發展月刊，29 卷(10)，776-787。
- 六、Rinaudo, M., Pavlov, G., & Desbrières, J. (1999) Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. Polymer, 40, 7029-7032.
- 七、吳琮(2014)。壳聚糖_海藻酸钠复合保鲜膜的制备与应用。中國海洋大學碩士論文
- 八、李宜蓁(2017)。明膠／水／甘油／戊二醛系統的電氣及機械性質研究。義守大學碩士論文
- 九、鍾君鳳。以 HPLC-UV 搭配 GC-FID 分析橄欖油中三酸甘油酯及脂肪酸組成之方法以判定其摻假之情形。國立臺灣海洋大學碩士論文。
- 十、楊淑雅。利用電紡技術改善明膠薄膜之抗水性及熱水可溶性。國立宜蘭大學碩士論文。
- 十一、李凱琳(2016)以幾丁聚醣或混合幾丁聚醣及卵磷脂為乳化劑製備南瓜。
- 十二、何東保、石毅、梁紅波等。幾丁聚醣-海藻酸鈉偕同相互作用及其凝膠化的研究。武漢大學學報：理學版(2002)48(2)：193-196。
- 十三、林立傑(2011)可自我修復之新穎多聚醣混成雙重結構凝膠於生物醫學之研究。交通大學碩士論文
- 十四、林柏穎、許庭華、劉震平。神奇海藻，那「膜」厲害。第十八屆旺宏科學獎投稿作品。
- 十五、韋少茹、葉承齊、林瑋晟(2014)『膜吸膜吸』請問您要吸什麼？—幾丁質聚醣之探討。全國高職學生 103 年度化工群專題暨創意製作競賽複賽 作品說明書。

【評語】 030215

在本項研究中，同學們專注在運用自然材料開發永續的應用，同學在應用端著墨很多，但鼓勵同學對材料背後的物理或化學原理，能有更多的認識，更去了解所用材料本身的化學性質，實驗記錄簿也需要再仔細一點，不能只有很粗略的摘要。同學們對於研究的想法和熱情，值得鼓勵。

1. 實驗結果多為觀察描述如何將成果科學量化。
2. 操作變因 1%、2% 少即下結論。

摘要

食安與環境問題是地球永續發展的重要議題，我們以無塑材料幾丁聚醣(CS)與海藻酸鈉(SAL)來製造保鮮膜，研究結果發現：

1. 幾丁聚醣(CS)加酸溶解後可成膜但不防水，幾丁聚醣膜加鹼中和後可防水但非常皺。
2. 2%CS和2%SAL直接製成混合膜，混合膜的外型明顯的不平整，表面有明顯的塊狀分布，須以複合成膜方式製膜。
3. 2%SAL交聯反應後，可與CS製成膜性較好的複合膜。
4. 添加天然增塑劑(甘油、蜂蠟、橄欖油)可增加CS-SAL複合膜韌性(拉力)、形變能力及防水性，而添加明膠後，雖然韌性降低，但卻大大增加形變率，可以製成適合包覆食材的保鮮膜。
5. 加入添加劑後的保鮮膜在防止麵包發霉與香蕉變黑都有不錯效果，但沒有辦法明顯防止蘋果褐變。
6. 自製保鮮膜在泡過酸鹼後，仍具包覆效果，而加入添加物的保鮮膜具有透氣性。

壹、研究動機

每次只要走近超市的冷藏區。總是會看見琳瑯滿目的生鮮食品，上面包了一層又一層的塑膠保鮮膜，塑膠保鮮膜的成分是聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)等因不容易在自然情況下分解，而用完就丟的保鮮膜則會對環境造成極大的汙染與傷害。因此我們想從自然界中尋找並製作不含塑膠成分、能自然分解也能防水的薄膜。閱讀相關文獻後，我們發現有兩種能成膜的天然材質，第一種是生物的外殼中具有的幾丁聚醣，第二種是存在於海洋褐藻細胞壁中的天然植物多醣-海藻酸鈉。幾丁聚醣無毒、具成膜性、高生物相容性、生物可分解性、生物黏著性以及抗菌性、抗黴菌性等等特性，能製成薄膜。海藻酸鈉又稱為海藻膠、褐藻膠或藻膠，具有高度的安全性和成膜性，是一種安全的食品添加物，可作為增稠劑、穩定劑、保水劑及抗凍劑等使用。這兩種材質引發了我們的思考：如果能結合幾丁聚醣和海藻酸鈉製造環保複合膜，可能有助於彌補單一膜的不足。

貳、研究目的

實驗一：溶解與鹼處理對幾丁聚醣(CS)膜的影響

(溶解程度、鹼處理對純幾丁聚醣(CS)膜的影響)

實驗二：海藻酸鈉(SAL)溶液和幾丁聚醣(CS)溶液製成混合膜

實驗三：海藻酸鈉(SAL)溶液和幾丁聚醣(CS)溶液製成複合膜

實驗四：探討交聯反應時間對幾丁聚醣-海藻酸鈉複合膜(CS-SAL複合膜)CAM接觸角量變化的影響

實驗五：探討添加甘油對海藻酸鈉-幾丁聚醣複合膜(CS-SAL複合膜)的影響

實驗六：探討添加甘油、蜂蠟和乳化劑等對複合膜性質的影響
(韌性、形變率、疏水性、包覆麵包、包覆水果)

實驗七：探討添加明膠對CS-SAL複合膜性質的影響
(韌性、形變率、疏水性、包覆麵包、包覆水果)

實驗八：酸、鹼處理對CS-SAL複合膜的影響

實驗九：CS-SAL複合膜對水蒸氣透過量的影響

參、研究方法及結果

實驗一、溶解與鹼處理對幾丁聚醣(CS)膜的影響

實驗1-1 探討溶解程度對純幾丁聚醣(CS)膜的影響

膜品代號	幾丁聚醣數量(g)	冰醋酸(ml)	水量(定量至100ml)
1-A	1	0.5	100
1-B	1	1	100
1-C	2	0.5	100
1-D	2	1	100
1-E	4	0.5	100
1-F	4	1	100



實驗結果：冰醋酸濃度越高，拉力(韌性)越佳。幾丁聚醣膜無法防水，於水中會變得柔軟並破裂。

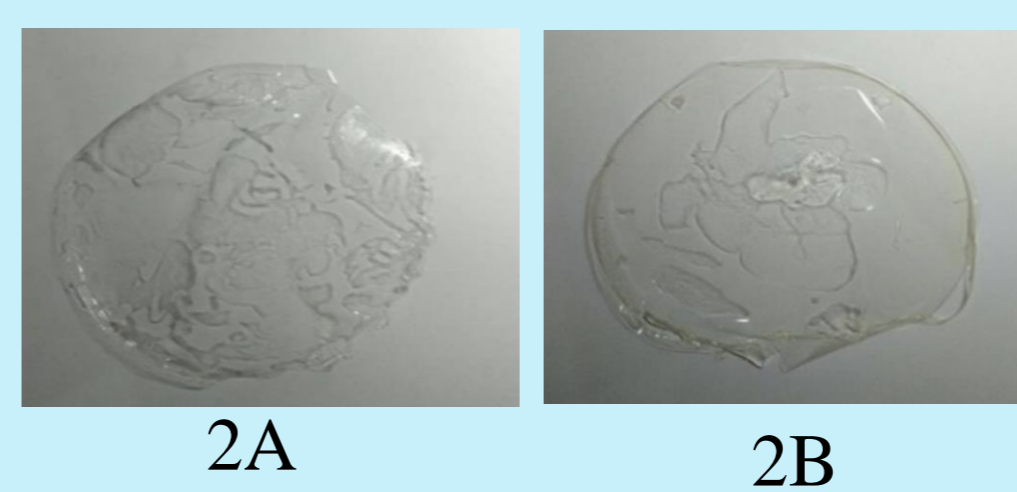
實驗1-2 探討鹼處理對純幾丁聚醣(CS)膜的影響



實驗結果：幾丁聚醣膜以氫氧化鈉水溶液浸泡後，可浸泡在水中皆不會破損，具有防水能力，但皺縮狀況非常嚴重，無法使用。

實驗二：利用海藻酸鈉(SAL)溶液和幾丁聚醣(CS)溶液製成混合膜

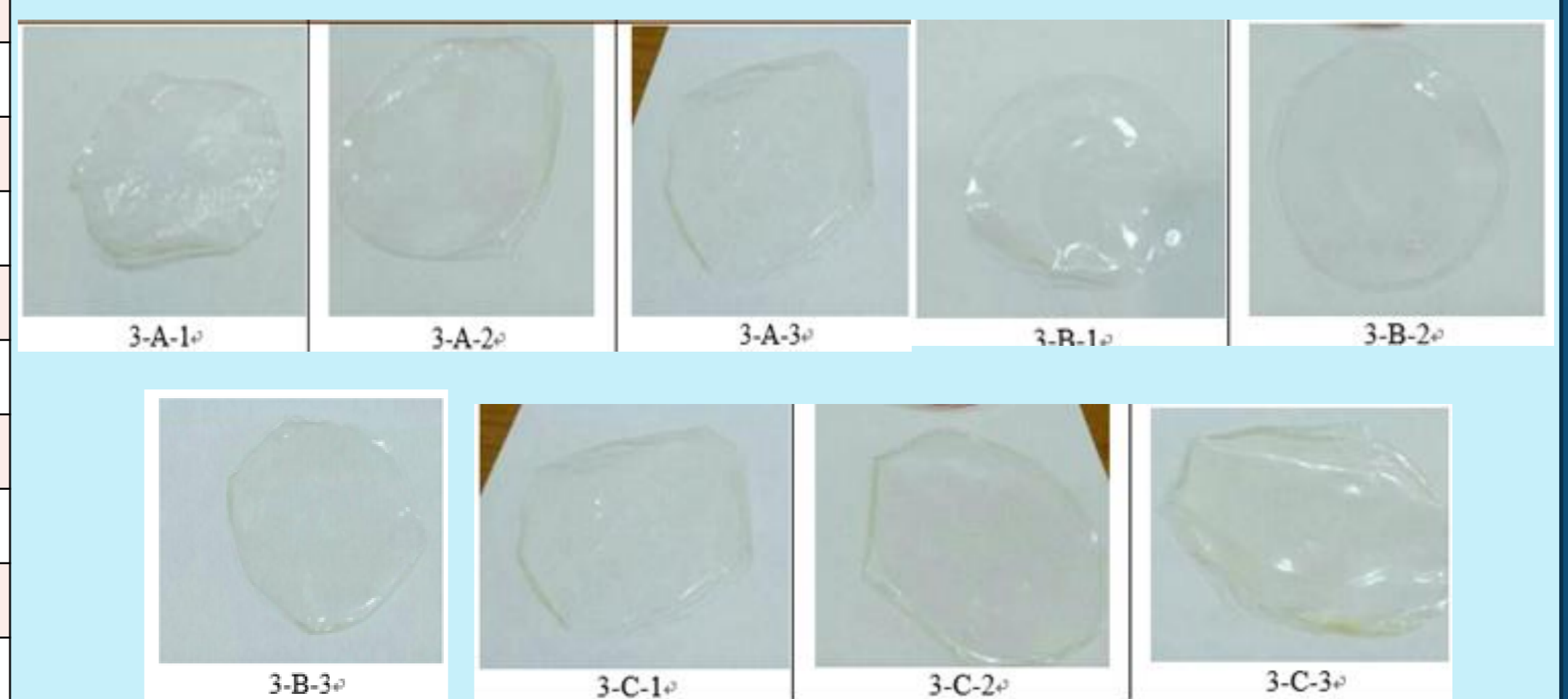
配方名稱/成分	SAL Solution			CS Solution	
	幾丁聚醣(g)	冰醋酸(ml)	水	海藻酸鈉(g)	水
2-A混合膜	1	1	定量至100ml	1	定量至100ml
2-B混合膜	2	1	定量至100ml	2	定量至100ml



實驗結果：本實驗發現兩者混合後反而膜性變差，會形成凹凸不平、不溶於水的凝膠狀物質。

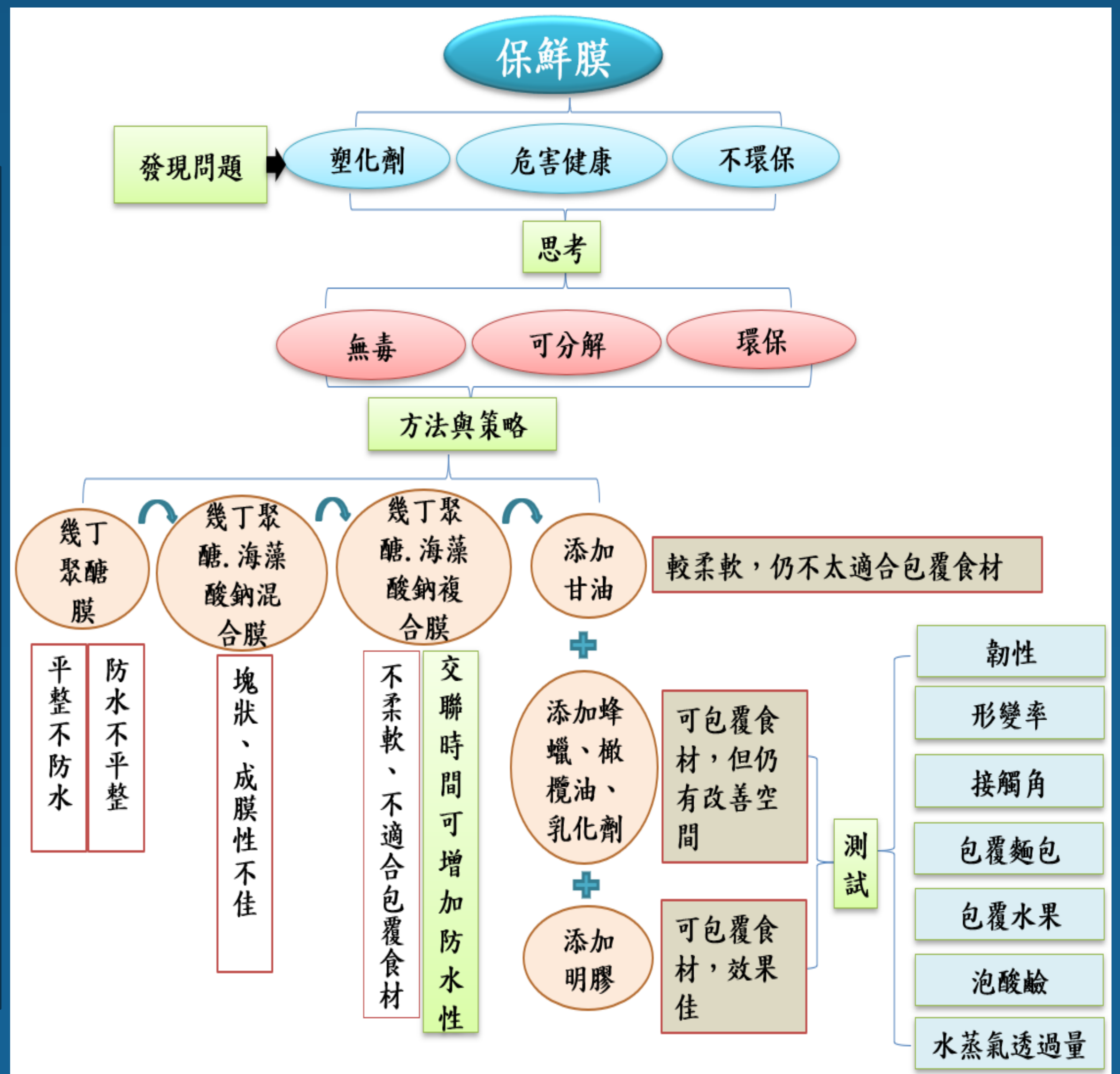
實驗三：利用海藻酸鈉(SAL)溶液和幾丁聚醣(CS)溶液製成複合膜

膜品代號/成分	CS Solution		SAL Solution	
	幾丁聚醣(g)	冰醋酸(ml)	海藻酸鈉(g)	乳酸鈣(g)
3-A-1複合膜	1	1	1	5
3-A-2複合膜	1	1	1.5	5
3-A-3複合膜	1	1	2	5
3-B-1複合膜	1.5	1	1	5
3-B-2複合膜	1.5	1	1.5	5
3-B-3複合膜	1.5	1	2	5
3-C-1複合膜	2	1	1	5
3-C-2複合膜	2	1	1.5	5
3-C-3複合膜	2	1	2	5



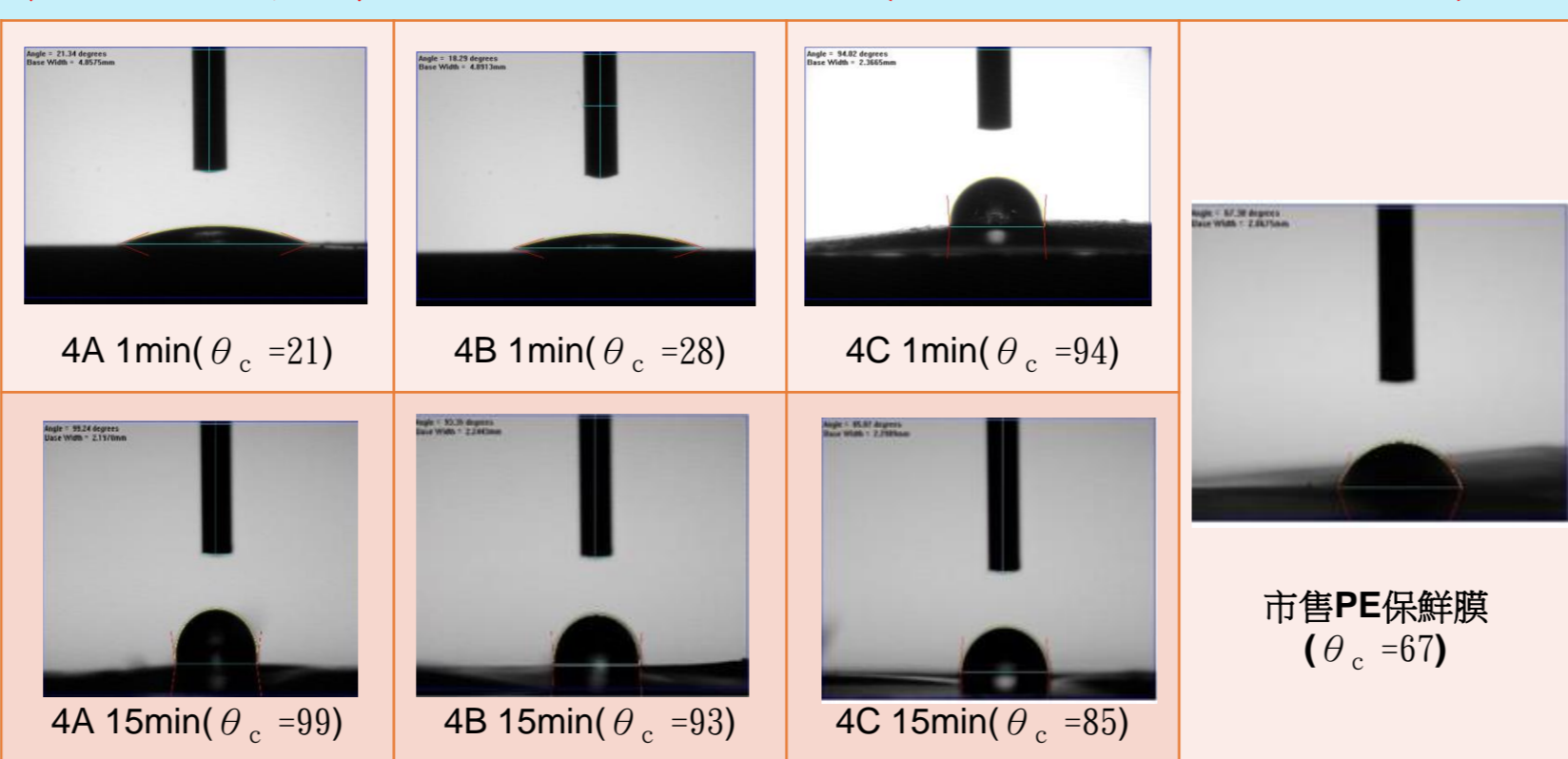
實驗結果：

- (1) 以3-C-3號膜(2%幾丁聚醣2%海藻酸鈉複合膜；2%CS-2%SAL)較果最好。
- (2) 複合膜較混合膜更為防水，推測是因為海藻酸鈉進行交聯反應後改變膜的疏水性而達到防水的效果。
- (3) 我們比較我們製造的複合膜在形變能力上依然是無法和市售PE保鮮膜比較。因此我們嘗試添加增塑劑來改變薄膜的力學性能來增加幾丁聚醣-海藻酸鈉(CS-SAL)複合膜的形變能力。



實驗四、探討交聯反應時間對幾丁聚醣-海藻酸鈉複合膜(CS-SAL複合膜) CAM接觸角量變化的影響

配方	CS Solution	SAL Solution	抽氣
4A	2%幾丁聚醣液	2%甘油+2%海藻酸鈉液	N
4B	2%幾丁聚醣液	2%甘油+2%海藻酸鈉液	Y
4C	2%幾丁聚醣+0.3%蜂+0.3%S60+0.4%橄欖油	2%甘油+2%海藻酸鈉液	N

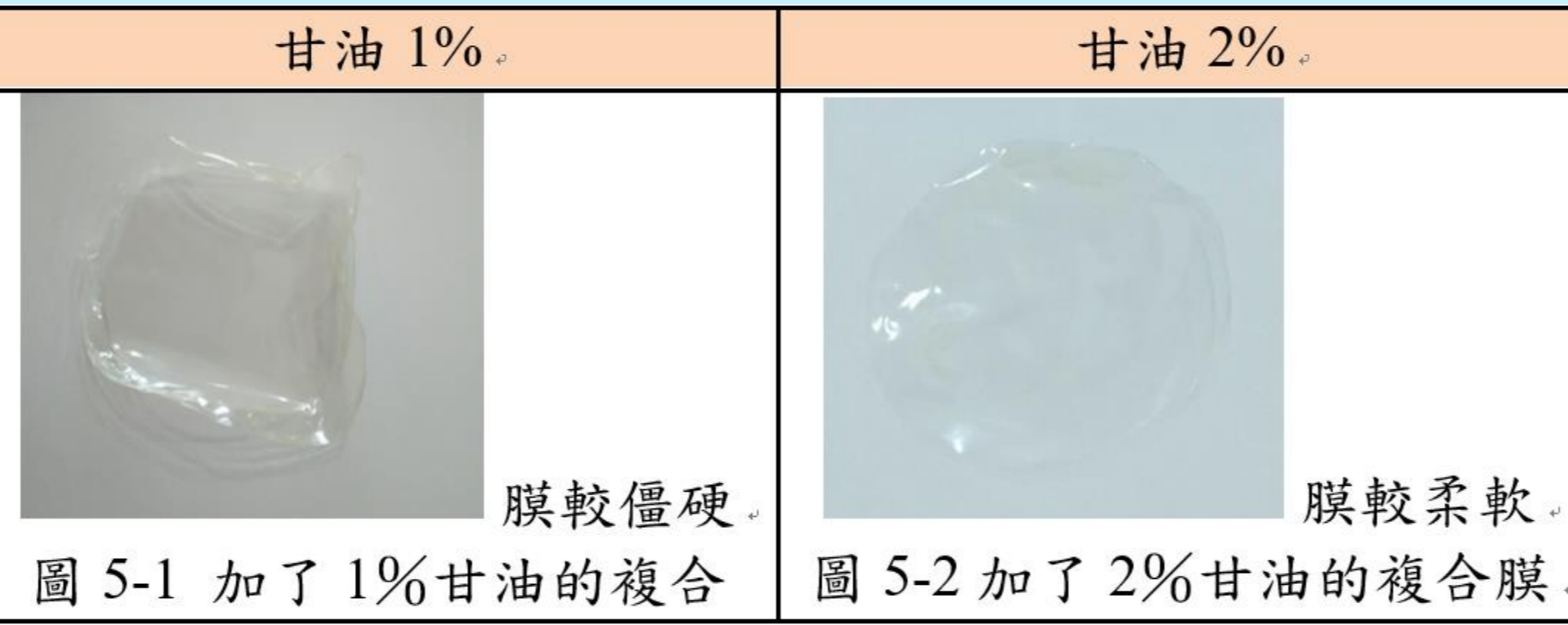


配方代號	4A-SAL	4B-SAL	4C-SAL
對照組(1min)	($\theta_c = 21$)	($\theta_c = 28$)	($\theta_c = 94$)
延長交聯反應時間(15min)	($\theta_c = 99$)	($\theta_c = 93$)	($\theta_c = 85$)

實驗結果:我們延長交聯反應時間，會增加海藻酸鈉面的疏水性，大部分的海藻酸鈉面皆呈現疏水性。增加海藻酸鈉的交聯時間，可提升其疏水性。

實驗五：探討添加甘油對海藻酸鈉-幾丁聚醣複合膜(CS-SAL複合膜)的影響

膜品編號/配方	CS Solution	SAL Solution
5A複合膜	1%甘油+2%幾丁聚醣溶液	1%甘油+2%海藻酸鈉溶液
5B複合膜	2%甘油+2%幾丁聚醣溶液	2%甘油+2%海藻酸鈉溶液



實驗結果:添加甘油的複合膜在外觀上的形變能力較未添加的還要柔軟，且加入2%的形變能力較1%高。但是與市售保鮮膜容易塑形的狀態仍有差距，因此我們接下來嘗試加入其他可增加塑形的添加劑，希望可以改善複合膜的可塑性，使其更方便塑形使用。

實驗6-1：探討添加甘油、蜂蠟和乳化劑等對複合膜性質的影響

海藻酸鈉層的濃度表			
SALsolution	甘油		
濃度	重量	重量	重量
6A(SAL)	2%	98g	2g
6B(SAL)	2%	98g	2g

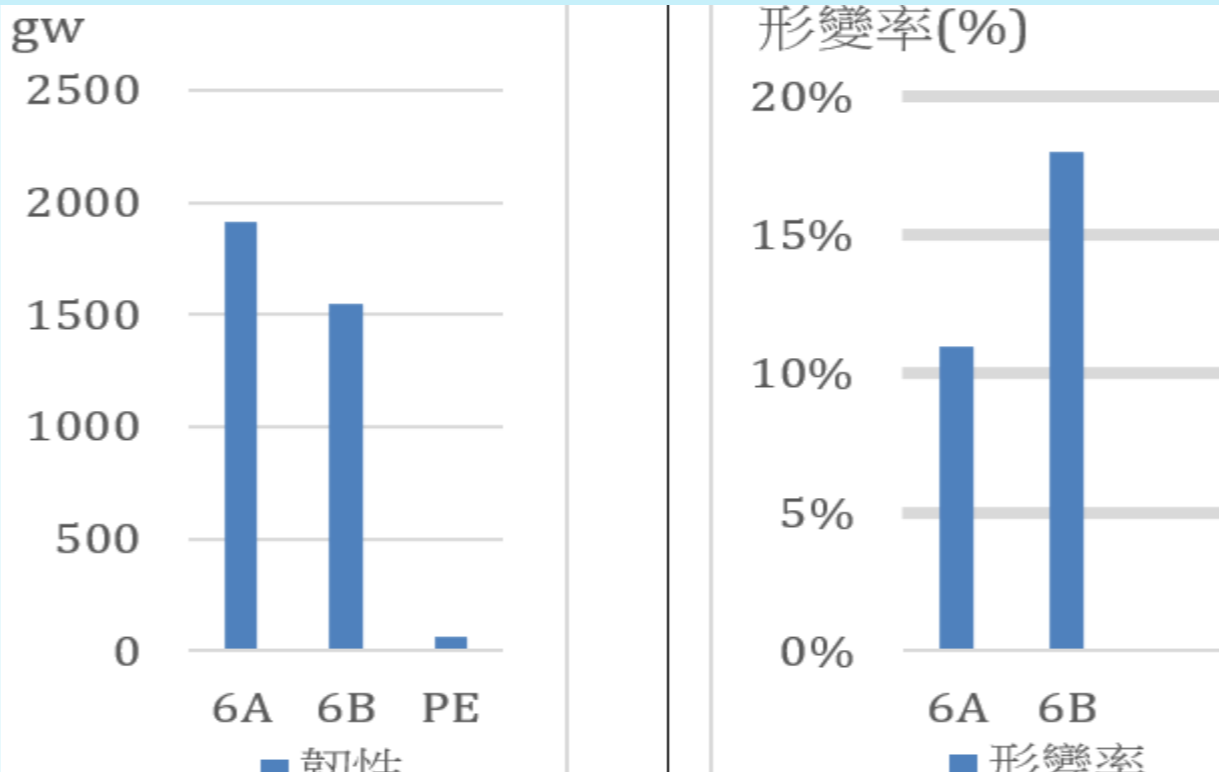
幾丁聚醣層的濃度表				
CS	蜂蠟	S60	橄欖油	
濃度	重量	(g)	(g)	(g)
6A(CS)	2%	100g	0g	0g
6B(CS)	2%	99g	0.3g	0.4g



實驗結果:添加甘油、蜂蠟和乳化劑等的複合膜在外觀上更加柔軟，而6B的觸感跟形變能力也較好。我們接著以其他物理性質測試膜的效果。

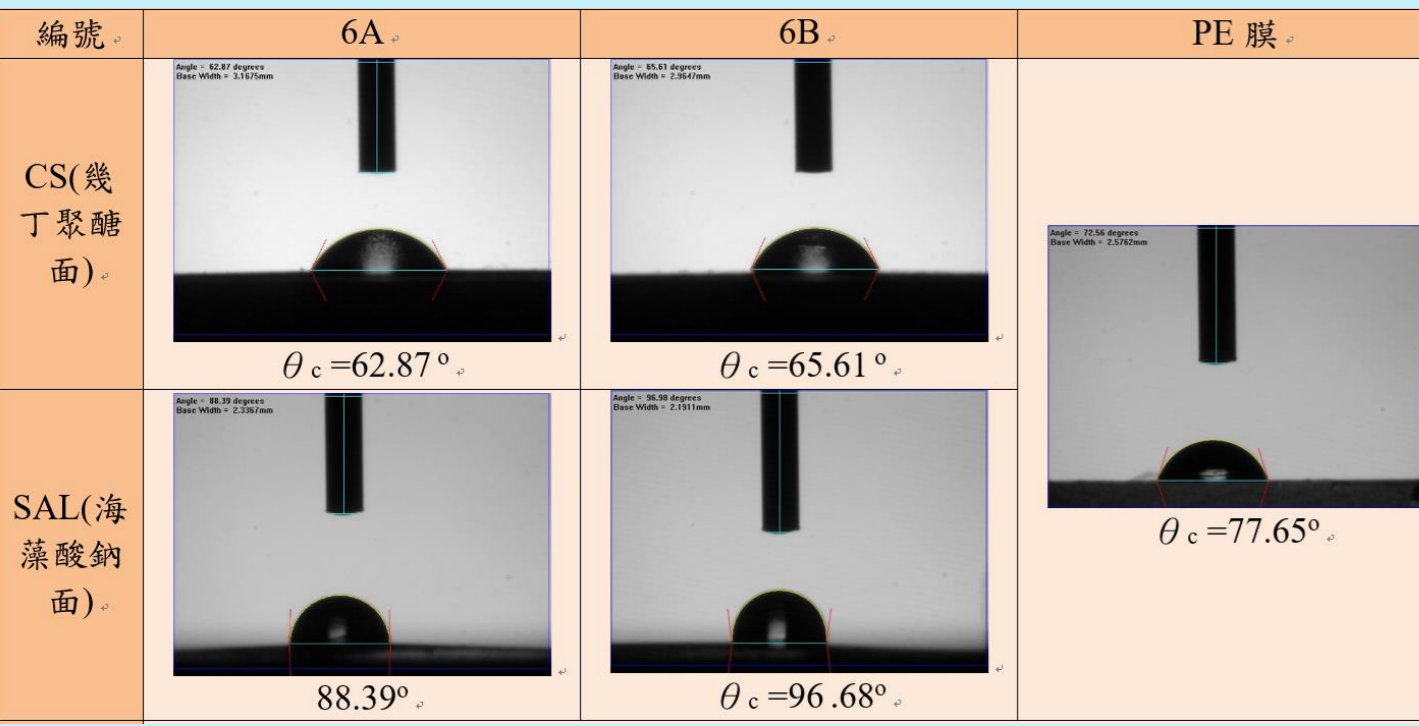
實驗6-2：測試添加物(甘油、蜂蠟、乳化劑)對複合膜的拉力和形變率的影響

	拉力(gw)				形變率			
	#1	#2	#3	平均	#1	#2	#3	平均
6A	1990	1830	1650	1910	27%	17%	3%	11%
6B	1520	1575	1440	1547	17%	20%	17%	18%
市售PE膜	60	60	60	60	%	%	%	1700%



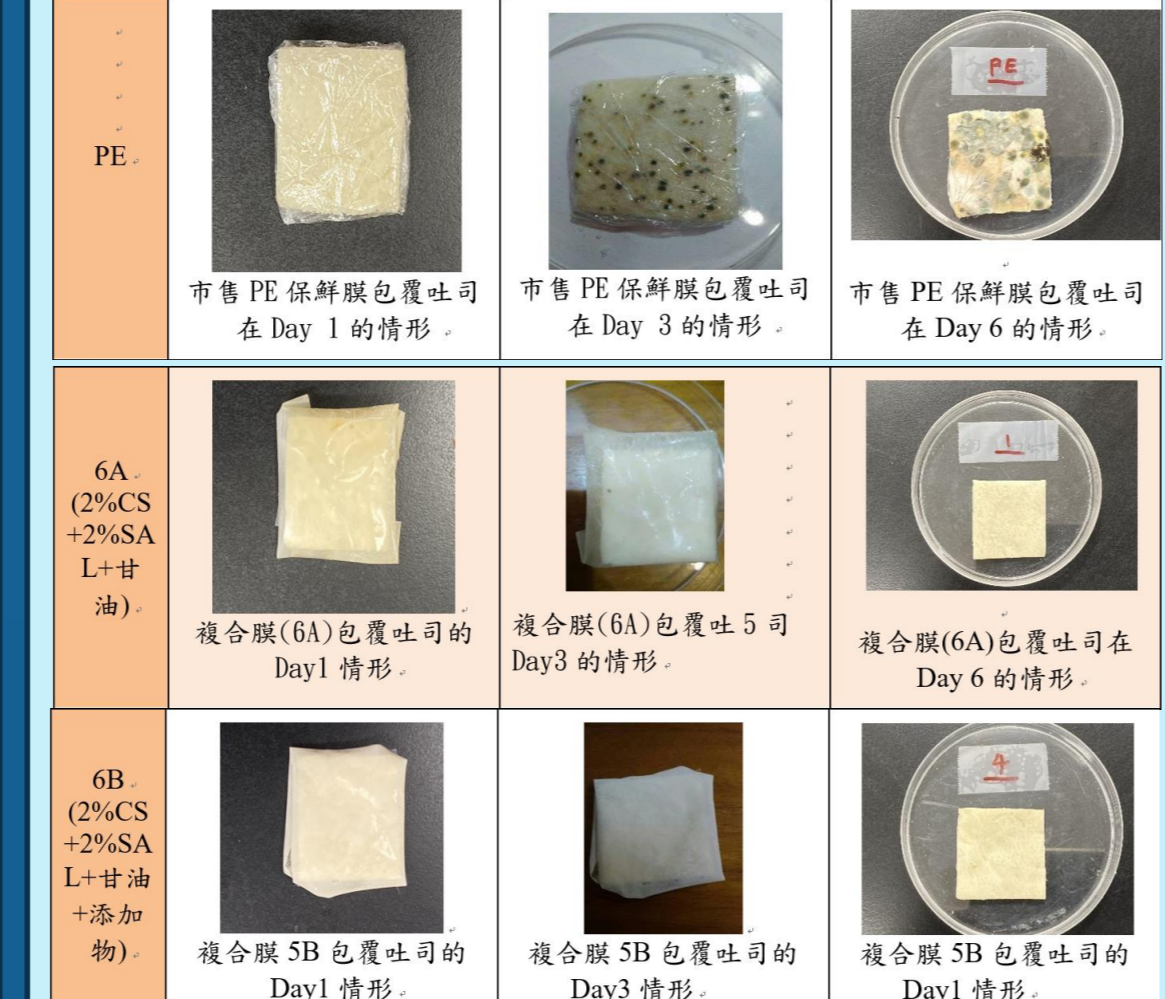
實驗結果:我們發現，我們加入蜂蠟等的複合膜6B雖然在韌性上表現不佳，但它在形變率，也就是形變能力上面，較6A好。複合膜在加入蜂蠟、乳化劑和橄欖油等物質後，形變能力提升許多。推測這些添加物增加了幾丁聚醣與海藻酸鈉在複合時分子間的距離，干擾了帶正電的幾丁聚醣與帶負電的海藻酸鈉作用，因此改變了複合膜的韌性與形變程度。同時也發現，我們自製的複合膜雖然在韌性上較PE膜強韌，卻在形變率上的表現未明顯提升。

實驗6-3：疏水特性的測試



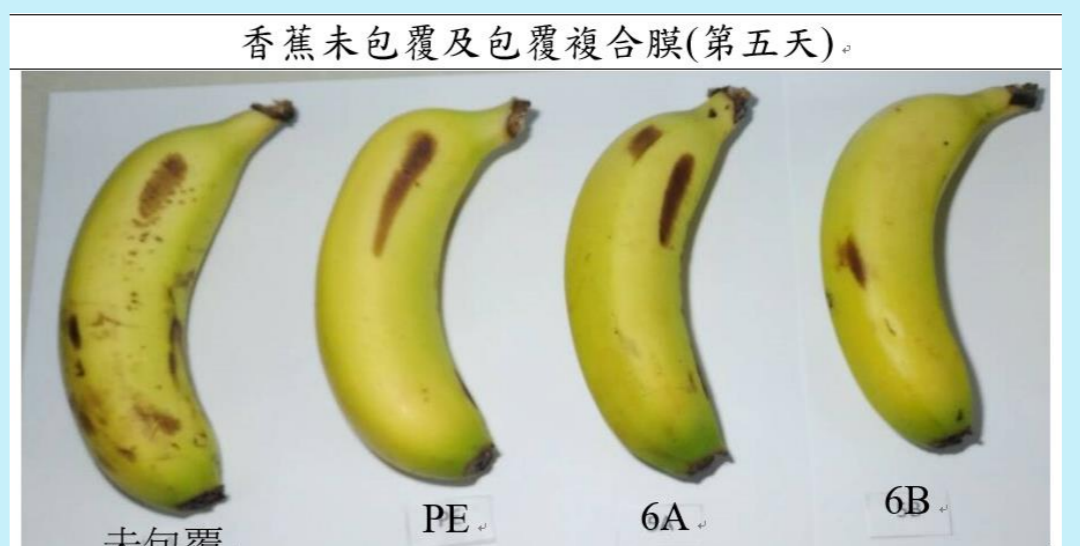
實驗結果:發現加入蜂蠟等物質後CS面會較未添加面更為疏水。

實驗6-4：包覆吐司測試



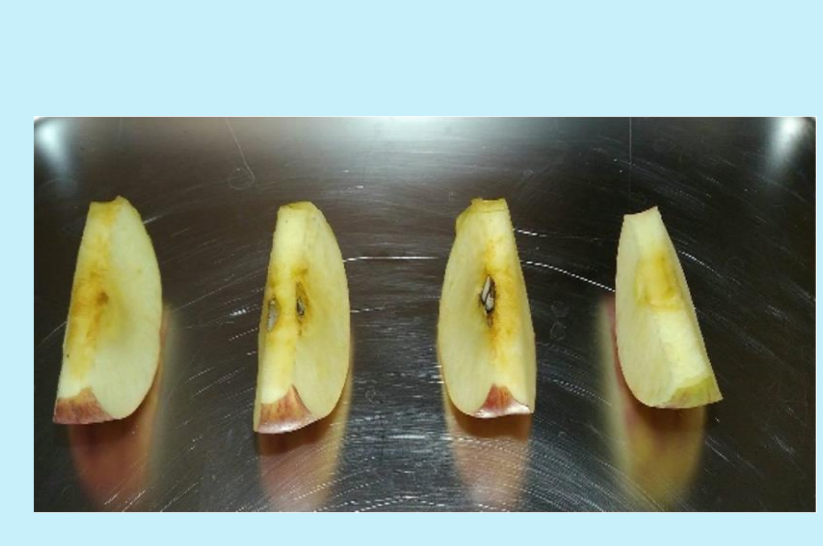
實驗結果:自製的複合膜在防止發霉時效果較一般市PE保鮮膜來的好。6A和6B完全沒有發霉情形，而使用PE膜的發霉情形則為非常嚴重。

實驗6-5：包覆香蕉測試



實驗結果:複合膜和PE膜包覆後的香蕉，褐色斑點的面積較未包覆的少。

實驗6-6：包覆蘋果



實驗結果:無明顯差異

實驗7-1：探討添加明膠對複合膜性質的影響

海藻酸鈉層的濃度表				
SALsolution	甘油	明膠溶液		
濃度	重量	重量	水	明膠
7A(SAL)	2%	78g	2g	18g
7B(SAL)	2%	78g	2g	16g

幾丁聚醣層的濃度表				
CS	蜂蠟	S60	橄欖油	
濃度	重量	(g)	(g)	(g)
7A(CS)	2%	99g	0.3g	0.4g
7B(CS)	2%	99g	0.3g	0.4g



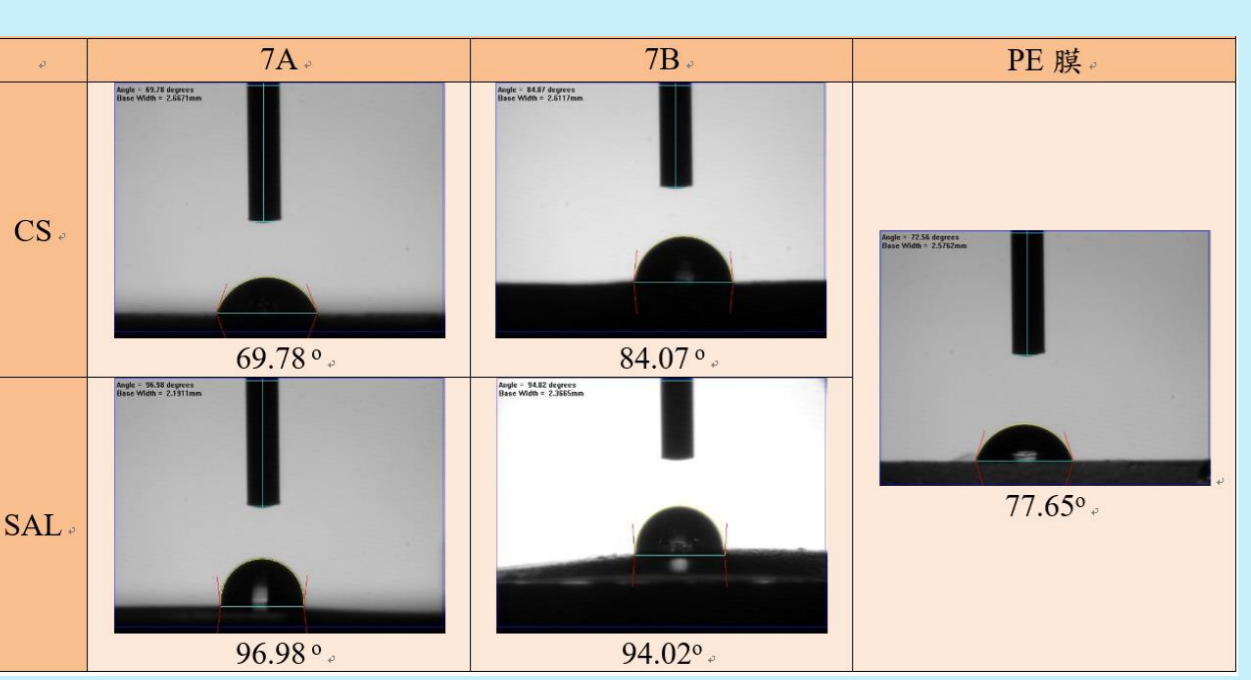
實驗結果:7A拿起來的感覺和增加重量後的PE膜一樣，除了拿起來的地方外其他都會向下垂，保鮮膜較6B軟。而7B感覺較似於紙張，觸感較硬也較平整。加了明膠後，膜變得更柔軟了

實驗7-2：測試明膠對複合膜的拉力和形變率的影響

	拉力(gw)				形變率			
	#1	#2	#3	平均	#1	#2	#3	平均
7A膜	905	1015	920	947	70%	130%	130%	110%
7B膜	1080	995	975	1017	23%	20%	20%	21%

實驗結果:我們發現複合膜在加入明膠後，雖然使韌性降低了，但它的形變率卻有大幅度的提升。我們發現，之所以2%的明膠添加量的複合膜形變率大於4%的原因是，我們烘烤時有觀察到加4%的明膠複合膜有析出的現象，因此我們認為複合膜中明膠的添加量應小於4%。

實驗7-3：疏水特性的測試



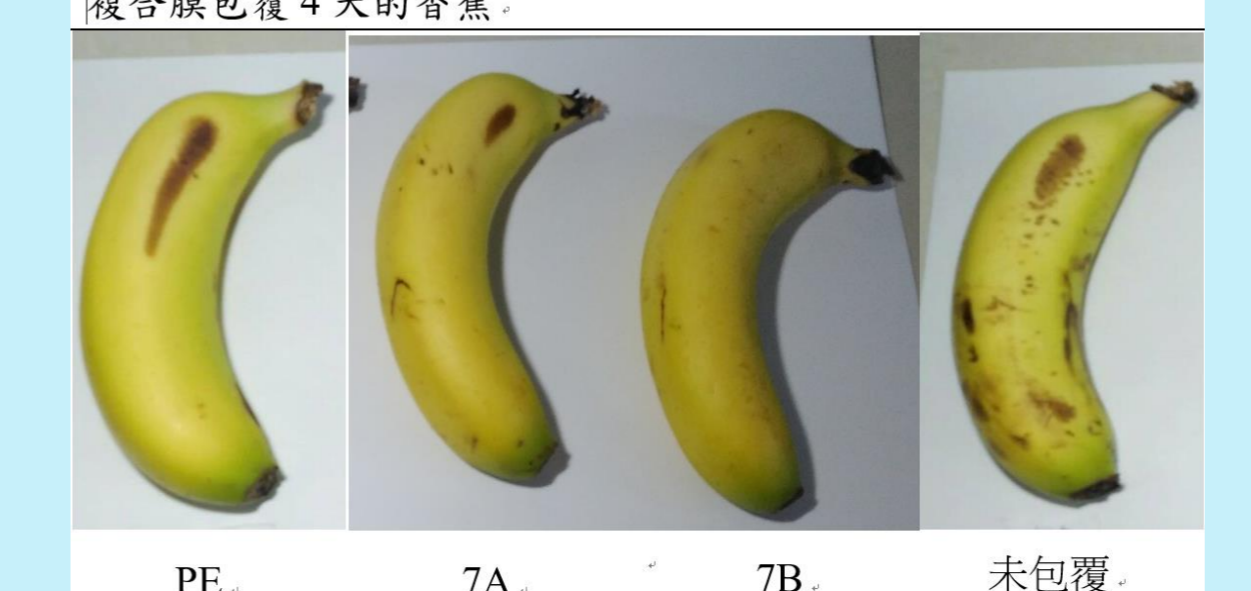
實驗結果:複合膜的海藻酸鈉面則因為有交聯過而顯得較疏水。接觸角皆全部大於市售PE膜。

實驗7-4：包覆吐司測試



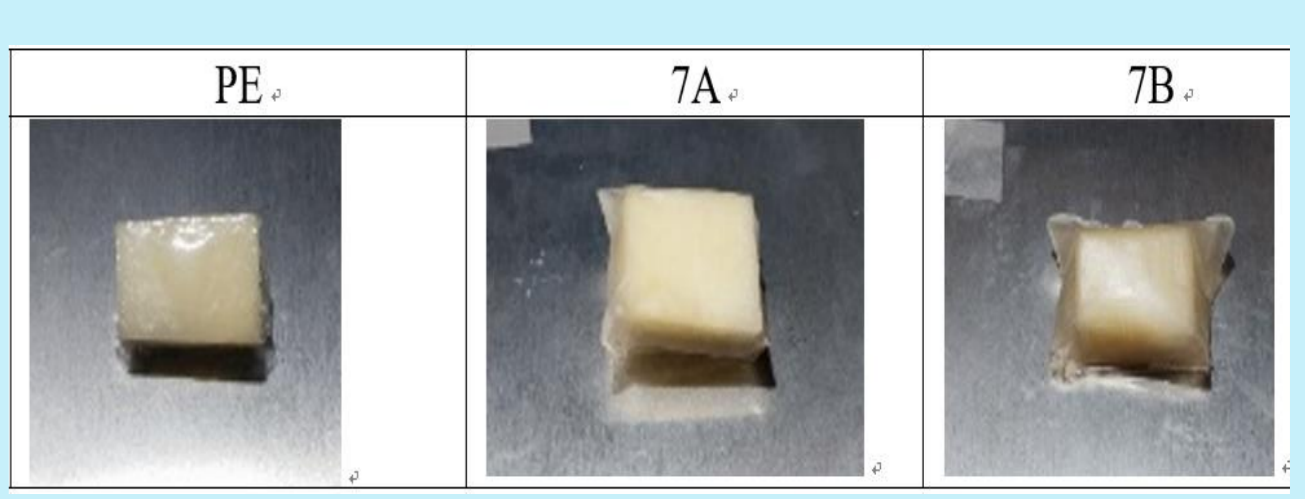
實驗結果:複合膜的接觸面為幾丁聚醣層(CS層)，CS層具有抑制細菌生長效果，且自製環保複合膜透氣性較佳，較不會產生水氣附著於保鮮膜表面，才使黴菌不利生長。

實驗7-5：包覆香蕉測試



實驗結果:自製複合膜較完全未包覆有較少的發黑現象產生，這可以得知我們的複合膜像半透膜一樣，可將物質由高濃度擴散製低濃度。

實驗7-6：包覆蘋果測試

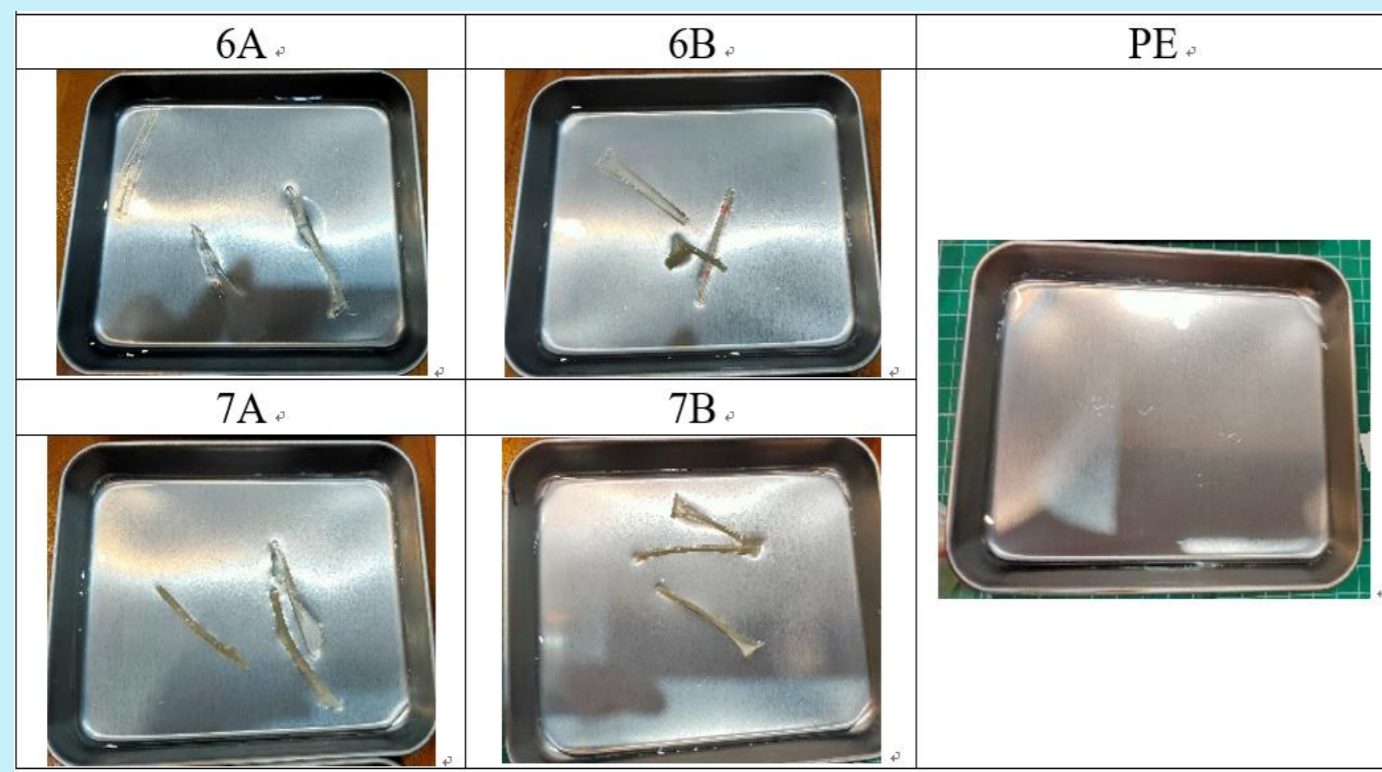


實驗結果:結果無明顯差異，沒有包覆的蘋果顏色最黑，明顯失水。PE膜包覆的氧化程度最輕微(顏色相對較白)，7A及7B複合膜差異不大。

實驗八：酸、鹼處理對CS-SAL複合膜的影響

表8-1 複合膜接觸酸鹼後的韌性

	PH3				PH7				PH9			
	#1	#2	#3	平均	#1	#2	#3	平均	#1	#2	#3	平均
6A	115	50	165	110	400	235	215	283	100	100	100	100
6B	135	135	265	178	192	208	295	232	220	160	160	180
7A	240	225	220	228	295	445	345	362	220	238	274	244
7B	225	275	235	245	210	145	125	160	217	261	284	287
PE	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60



實驗結果:在浸泡過酸鹼液體後，所有膜的韌性都下降了，並可推論出它的彈性會增加。此外，我們發現我們的複合膜在酸鹼的情況下接不會出現破損等嚴重到無法包覆物品的地步，也就是我們的膜都有一定的抗酸鹼能力。

實驗九：CS-SAL複合膜對水蒸氣透過量的影響

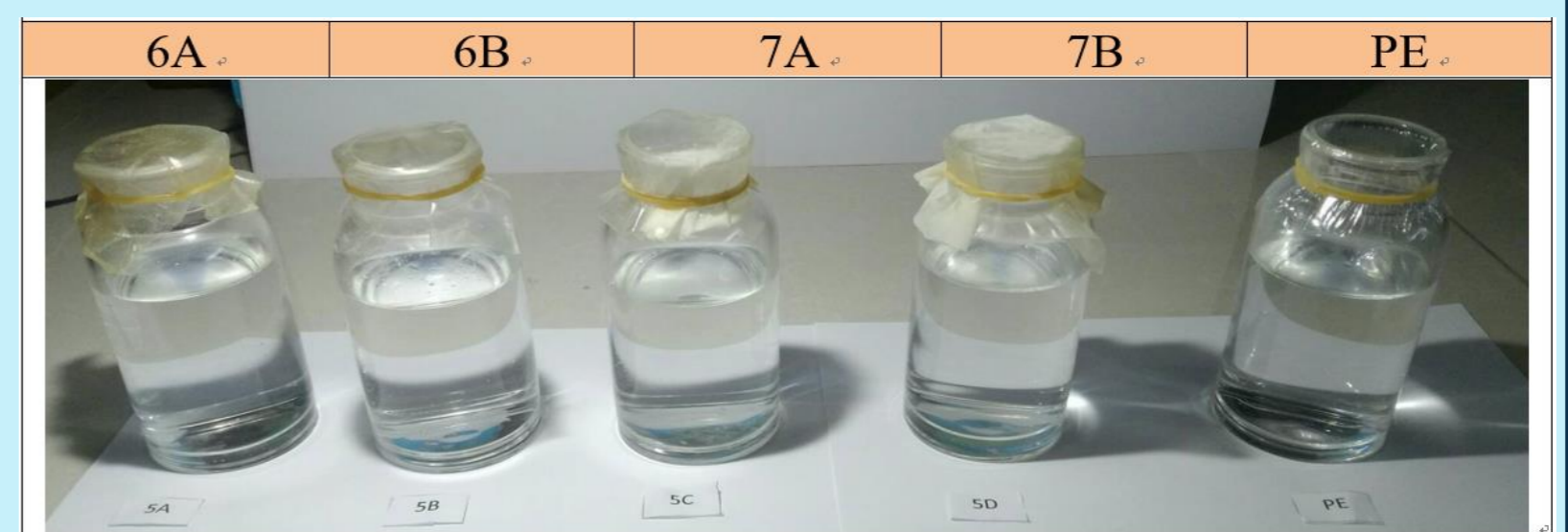


表9-2 水量變化量

	Day1	Day2	Day3	Day4	平均
6A	0.1g	0.2g	0.2g	0.2g	0.18g
6B	0.3g	0.6g	0.3g	0.2g	0.35g
7A	0.4g	0.3g	0.4g	0.8g	0.48g
7B	1.1g	0.6g	0.4g	1.1g	0.8g
PE	0.1g	0.3g	0.4g	0.2g	0.3g

實驗結果:複合膜透水氣量都比PE膜高，添加明膠也可增加其透水氣量。

肆、討論

- 實驗一中我們得知幾丁聚醣常溫下難溶於水，成膜後幾丁聚醣膜韌性較差，若幾丁聚醣以冰醋酸溶解後就可成膜。且提升冰醋酸濃度則能增加幾丁聚醣的溶解度，使膜的韌性更佳。冰醋酸濃度越低時製作出的薄膜，拉力(韌性)會越差(越硬)，而冰醋酸濃度越高，則會使膜的拉力(韌性)越佳。但是純幾丁聚醣膜因為加了冰醋酸無法防水，需用鹼性中和後才能得到防水效果。幾丁聚醣膜以氫氧化鈉水溶液處理後，可浸泡在水中皆不會破損，具有疏水性，但是它在外觀上不如之前平整，皺縮狀況非常嚴重，難以包覆食材。而這也是生物膜的缺點，如果我們想製作出平整的生物膜，可從加入添加物著手。
- 實驗二中幾丁聚醣與海藻酸鈉皆為海洋多糖，皆有來源廣、持本低與成膜性佳的優點。但是本實驗發現兩者混合後結合反而膜性變差，會形成凹凸不平，不溶於水的凝膠狀物質，推測兩者混合後幾丁聚醣上的 $-NH_3^+$ 與海藻酸鈉上的 $-COO^-$ 發生離子作用力形成水不溶解的高分子聚合物。
- 實驗三中我們利用海藻酸鈉(SAL)溶液和幾丁聚醣(CS)溶液製成複合膜，我們發現海藻酸鈉和幾丁聚醣濃度越高，韌性就越強，就本實驗結論以3-C-3號膜(2%幾丁聚醣2%海藻酸鈉複合膜；2%CS-2%SAL)較果最好。我們也發現複合膜較混合膜更為防水，推測是因為海藻酸鈉進行交聯反應後改變膜的親水性而達到防水的效果。我們比較我們製造的複合膜在可塑性上依然是無法和市售PE保鮮膜比較。實驗中我們發現複合膜會變白，是因為膜吸收了外界的水氣，水氣填入了孔隙，產生澎潤現象。我們也發現複合膜較易縮小，關於複合膜縮小的原因，是因為幾丁聚醣帶正電，海藻酸帶負電，正負電產生作用導致複合膜的面積縮小。
- 實驗四中探討交聯時間對海藻酸鈉-幾丁聚醣複合膜以及市售PE保鮮膜的影響，我們發現延長海藻酸鈉(SAL)交聯反應時間會增加海藻酸鈉膜的疏水性。
- 實驗五到實驗六中：添加甘油、蜂蠟、橄欖油及乳化劑等添加物的複合膜非常柔軟，但仍有改善空間，複合膜雖然在韌性上較PE膜強韌，卻在形變率上提收不多。加入甘油、蜂蠟和乳化劑等添加物確實會增加其疏水性。複合膜在加入蜂蠟、乳化劑和橄欖油等物質後，形變能力提升些許。推測這些添加物增加了幾丁聚醣與海藻酸鈉在複合時分子間的距離，干擾了帶正電的幾丁聚醣與帶負電的海藻酸鈉作用，因此改變了複合膜的韌性與形變程度。加入甘油、蜂蠟和乳化劑等添加物確實在防止發霉時效果較一般市PE保鮮膜來的好。幾丁聚醣對細菌及真菌類都有部分抑制效果，它的抗菌機制可分為兩種：(1)小分子量的幾丁聚醣進入菌體後，與DNA錯合影響染色體結構，阻止細菌RNA合成並降低細胞生命力，達成抑菌的效果。(2)幾丁聚醣的胺基在酸性條件下會變成帶正電的 NH_3^+ ，干擾細菌表面的負電荷而改變細胞壁的通透性，使菌體內的物質外流造成細菌死亡。加入甘油、蜂蠟和乳化劑等添加物確實具有更好的防止香蕉黑點產生的效果，加入甘油、蜂蠟和乳化劑等添加物卻無法有效防止蘋果褐變，我們覺得：複合膜包吐司，是個好方法，包香蕉，成本太高，用膜液就可以有效了。
- 實驗七添加明膠後對CS-SAL複合膜非常柔軟，形變率大幅提升。複合膜在韌性上亦較PE膜強韌。加入明膠也會增加其疏水性。加入明膠在防止發霉時效果也較一般市PE保鮮膜來的好。加入明膠也有更好的防止香蕉黑點產生的效果加入明膠也無法仍然無法有效防止蘋果褐變。添加的明膠，蜂蠟後，縮小程度下降是因為加入添加物增加幾丁聚醣和海藻酸鈉分子間的距離，干擾(阻止)幾丁(帶正電)和海藻(帶負電)之間的作用，所以，我們的複合膜相較之前未添加物的膜，會更有可塑性。膜的大小也就不會縮小太多。
- 實驗八中複合膜在浸泡過酸鹼液體後，所有膜的韌性都下降了，複合膜在酸鹼的情況下接不會出現破損等嚴重到無法包覆物品的地步，也就是我們的膜都有一定的抗酸鹼能力。在接觸過酸鹼後皆感覺得到表面變的黏稠，而其他膜也有出現輕重程度不等的此類現象，且皆發生在CS面上。我們推測原因是海藻酸鈉溶液已被交聯過，而幾丁聚醣溶液則無。按照高分子化學，聚合物在交聯後鍵結更強，性質更為不易和其他物質發生反應。因此我們得出結論，如果要包覆酸鹼性的物品時，複合膜需用SAL面面向該物品，以達到最佳保鮮方式。
- 實驗九中發現CS層和SAL層皆會影響複合膜的水蒸氣透散量，在CS層加入蜂蠟等添加物的通過量大於未添加的；有加入明膠的通過量同樣大於沒有加入明膠的，且添加較多明膠的透散量較大。

伍、結論

- 幾丁聚醣以冰醋酸溶解後就可成膜。且提升冰醋酸濃度則能增加幾丁聚醣的溶解度，使膜的韌性更佳。冰醋酸濃度越低時製作出的薄膜，拉力(韌性)會越差(越硬)，而冰醋酸濃度越高，則會使膜的拉力(韌性)越佳。但是製成的膜無法防水。
- 幾丁聚醣膜以氫氧化鈉水溶液處理後，可浸泡在水中皆不會破損，具有疏水性，但是它在外觀上不如之前平整，皺縮狀況非常嚴重，不適合包覆食材。
- 利用海藻酸鈉(SAL)溶液和幾丁聚醣(CS)溶液製成混合膜反而膜性變差，會形成凹凸不平，不溶於水的凝膠狀物質。
- 以2%幾丁聚醣與2%海藻酸鈉複合膜(2%CS-2%SAL)較果最好也能防水。但在可塑性上依然是無法和市售PE保鮮膜比較。而且複合膜顏色較白、較易縮小。
- 延長海藻酸鈉(SAL)交聯反應時間，會增加複合膜的疏水性。
- 添加甘油可增加海藻酸鈉-幾丁聚醣複合膜(CS-SAL複合膜)的柔軟度。
- 添加甘油、蜂蠟、橄欖油、乳化劑等添加物會使複合膜非常柔軟，但仍有改善空間。
- 複合膜添加明膠後變的非常柔軟，形變率大幅提升，但韌性變的較差。
- 複合膜包覆吐司可有效防止吐司發霉，包覆香蕉也可使香蕉較慢變黑，但是對包覆蘋果，卻無法防止其褐變。
- 複合膜在浸泡過酸鹼液體後，所有膜的韌性都下降了，但不會出現破損等嚴重到無法包覆物品的地步，也就是複合膜有一定的抗酸鹼能力。
- 複合膜透氣性較一般PE膜高。

陸、參考資料

- 李垣勳、李韶郁、李文昭(2016)。幾丁聚醣之溶解特性及溶解處理對其性質之影響。林業研究季刊 38(4): 253-262, 253研究報告。
- 林鈺純(2018)黃彥樺、陳彥蒲、蘇宸瑩(2008)看不見的保鮮膜——幾丁聚醣的萃取與應用。中華民國第48屆中小學科學展覽會。
- 呂品蒨、王沛星、洪佳妤(2016)蝦殼哇哇挖-幾丁聚醣薄膜之研究。中華民國第56屆中小學科學展覽會。
- 陳榮輝(2001)幾丁質、幾丁聚醣的生產製造、檢測與應用。科學發展月刊, 29卷(10), 776-787。
- Rinaudo, M., Pavlov, G., & Desbrières, J. (1999) Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. Polymer, 40, 7029-7032.
- Ooho!「內」個「膜」法-凝膠膜性質之探討中華民國第五十八屆中小學科學展覽會。
- 王笠安、吳琮(2014)。壳聚糖-海藻酸鈉複合保鮮膜的製備與應用。中國海洋大學碩士論文。

- 李宜蓁(2017)。明膠/水/甘油/戊二醛系統的電氣及機械性質研究。義守大學碩士論文。
- 鍾君鳳。以HPLC-UV搭配GC-FID分析橄欖油中三酸甘油酯及脂肪酸組成之方法以判定其摻假之情形。國立臺灣海洋大學碩士論文。
- 楊淑雅。利用電紡技術改善明膠薄膜之抗水性及熱水可溶性。國立宜蘭大學碩士論文。
- 李凱琳(2016)以幾丁聚醣或混合幾丁聚醣及卵磷脂為乳化劑製備南瓜。
- 何東保、石毅、梁紅波等。幾丁聚醣-海藻酸鈉同相互作用及其凝膠化的研究。武漢大學學報：理學版(2002)48(2): 193-196。
- 林立傑(2011)可自我修復之新穎多聚醣混成雙重結構凝膠於生物醫學之研究。交通大學碩士論文。
- 林柏穎、許庭華、劉震平。神奇海藻，那「膜」厲害。第十八屆旺宏科學獎投稿作品。
- 韋少茹、葉承齊、林瑋晨(2014)「膜吸膜吸」請問您要吸什麼？—幾丁質聚醣之探討。全國高職學生103年度化工群專題暨創意製作競賽複賽 作品說明書。
- 林滄濤、傅欣婕。幾丁聚醣的應用探討。
<https://www.shs.edu.tw/works/essay/2017/11/2017111012304378.pdf>