

不同盐及增塑剂下羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系理化特性对比

朱星星^{1,2}, 吴迪^{1,3,4}, 吴娟娟^{1,3}, 赵敬龙², 连运河^{1,3*}, 吕运开^{2*}

(1. 晨光生物科技集团邯郸有限公司, 河北邯郸 056007) (2. 河北大学化学与材料科学学院, 河北保定 071002)
(3. 晨光生物科技集团股份有限公司, 河北邯郸 057250) (4. 河北省营养健康食品技术创新中心, 河北邯郸 056004)

摘要: 目前羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系中外源添加剂调控规律尚不明确, 性能优化缺少系统性研究支撑。本研究系统探究盐和增塑剂两类外源添加剂对体系性能的影响, 采用红外光谱、X射线衍射、质构分析、接触角及紫外光谱进行表征。结果表明, 盐类与增塑剂主要通过氢键作用调控体系性能。盐类可维持体系无定形结构, 提升力学性能, 改变表面疏水性并影响透光率; 单价盐作用效果平缓, 二价盐调控效果更优, 但添加量>1%易发生相分离。0.5%氯化镁为最佳盐用量, 此时体系硬度由 3.92 N 升至 4.61 N, 断裂伸长率由 25.40%增至 48.60%, 接触角由 101.17°升至 107.22°; 透光率由 85.94%提升至 88.67%。增塑剂作用具有浓度依赖性, 低添加量改善力学性能与亲水性, 高添加量使硬度和亲水性下降, 伸长率持续提高。增塑效率依次为甘油>山梨糖醇>山梨醇山梨坦溶液, 20%甘油最佳增塑剂下, 体系硬度达 5.22 N, 断裂伸长率 58.12%, 接触角降至 88.17°; 透光率为 88.10%。综上, 通过明确添加剂作用规律, 为多糖复合基材性能优化提供理论依据。

关键词: 羟丙基淀粉; 卡拉胶; 多糖复配; 盐离子; 增塑剂

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2027.5.0256

Comparison of Physicochemical Properties in Hydroxypropyl Starch/Carrageenan Blends with Different Salts and Plasticizers

ZHU Xingxing^{1,2}, WU Di^{1,3,4}, WU Juanjuan^{1,3}, ZHAO Jinglong², LIAN Yunhe^{1,3*}, LYU Yunkai^{2*}

(1.Chenguang Biotechnology Group Handan Co. Ltd., Handan 056007, China)(2.College of Chemistry and Materials Science, Hebei University, Baoding 071002, China) (3.Chenguang Biotechnology Group Co. Ltd., Handan 057250, China)(4.Provincial Technical Innovation Center for Nutritional Health Foods, Handan 056004, China)

Abstract: At present, the mechanisms by which exogenous additives regulate hydroxypropyl starch/carrageenan blends remain unclear, and systematic research supporting performance optimization is lacking. This study systematically investigates the effects of two types of exogenous additives—salts and plasticizers—on the properties of these blends, employing infrared spectroscopy, X-ray diffraction, textural analysis, contact angle measurement, and ultraviolet spectroscopy for characterization. The results indicate that salts and plasticizers primarily regulate the structure and properties of the blends through hydrogen bonding. Salts can maintain the blends' amorphous structure, enhance mechanical properties, alter surface hydrophobicity, and affect light transmittance; monovalent salts exhibit mild effects, while divalent salts provide superior regulation, though phase separation tends to occur when the addition exceeds 1%. 0.5% magnesium chloride was determined to be the optimal salt concentration. At this concentration, the blend's hardness increased from 3.92 N to 4.61 N, the elongation at break rose from 25.40% to 48.60%, the contact angle increased from 101.17° to 107.22°, and the light transmittance improved from 85.94% to 88.67%. The effect of plasticizers is concentration-dependent: low concentrations improve mechanical properties and hydrophilicity, while high concentrations reduce hardness and hydrophilicity but continue to increase elongation. The plasticizing efficiency was glycerol > sorbitol > sorbitol sorbitan solution, in that order. With 20% glycerol as the optimal plasticizer, the blend hardness reached 5.22 N, the elongation at break

收稿日期: 2026-02-20; 修回日期: 2026-05-20; 接受日期: 2026-05-21

基金项目: 河北省重点产业成果转化项目 (246Z2805G)

作者简介: 朱星星 (2001-), 女, 硕士, 研究方向: 多糖的结构和性质, E-mail: zhuxingxing0089@126.com

通讯作者: 吕运开 (1967-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 荧光传感, E-mail: lyunkai@126.com; 共同通讯作者: 连运河 (1972-), 男, 专科, 正高级工程师, 研究方向: 植物有效成分提取与分离, E-mail: lianyunhe@ccgb.cn

was 58.12%, the contact angle decreased to 88.17°, and the light transmittance was 88.10%. In summary, by clarifying the mechanisms of additive action, a theoretical basis is provided for optimizing the properties of polysaccharide blends.

Key words: hydroxypropyl starch; carrageenan; polysaccharide blending; salt ions; plasticizers

淀粉来源广泛、成本低廉且可生物降解,是一类重要的多糖材料^[1]。羟丙基淀粉由天然淀粉经化学改性制得,在保留上述优势的同时,还显著提升了成膜性、糊液稳定性、耐剪切性和亲水性^[2]。然而,单一羟丙基淀粉仍存在凝胶强度不足、耐水性差等局限,实际应用中常需与卡拉胶等非淀粉类多糖复配^[3],通过协同作用优化网络结构、提升材料性能。目前,该体系已在植物软胶囊^[4]、3D 食品打印^[5]、果蔬保鲜及通用包装^[6]等领域展现出广泛应用前景。

尽管羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系性能优异,但仍存在凝胶稳定性差、持水性弱、易析水、质构偏脆及抗冻融性能不佳等缺陷,限制了其在高端制品中的应用。为了改善上述缺陷,现有策略包括超声、高压均质等物理处理^[7],或引入交联剂、植物蛋白等第三组分增强协同效应^[8],但前者工艺复杂、成本较高,后者可能破坏材料的生物降解性与生物相容性。相比之下,采用盐类与增塑剂调控体系具有工艺简便、成本低廉、绿色安全等优势,且能维持材料的生物降解性与生物相容性,是优化体系性能的理想方法。

现有研究多集中于单一类型添加剂的性能调控,而多种盐类或增塑剂在不同添加水平下的系统对比研究仍较为缺乏^[9]。添加剂种类、添加量及品类差异均影响复配体系的调控效果。因此,本研究选取氯化钠、磷酸氢二钠、氯化钙、氯化镁四种盐类及甘油、山梨醇、山梨糖醇山梨坦溶液三种增塑剂,考察其在不同添加水平下对羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系关键性能的影响规律,为体系的性能优化与高端应用提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

羟丙基淀粉,购自河南恒瑞淀粉科技股份有限公司;卡拉胶,购自上方生物科技有限公司;氯化钠(NaCl)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)、氯化镁(MgCl_2)及氯化钙(CaCl_2)均为分析级,购自天津科密欧化学试剂有限公司;山梨醇山梨坦溶液(药用辅料级),购自优普惠药品股份有限公司;山梨糖醇(食品级),购自罗盖特营养食品有限公司;甘油(食品级),购自烟台鸿合生物科技有限公司;实验用水为娃哈哈纯净水。

1.2 主要仪器设备

AUW220D 型电子天平,岛津实验器械有限公司;HH.S21-6 型电热恒温水浴锅,上海博讯医疗器械有限公司;Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技公司;D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;HDS-01 触摸屏万能试验机,济南恒旭试验机技术有限公司;SL200B 型接触角测量仪,美国科诺工业有限公司;TU-1901 双光束紫外可见光分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;TA-Xtplus 质构仪,美国 Food Technology Corporation。

1.3 实验方法

羟丙基淀粉与卡拉胶复配体系的制备及样品表征方法如下^[10]。

1.3.1 羟丙基淀粉与卡拉胶复配体系的制备

1.3.1.1 羟丙基淀粉/卡拉胶与盐复配体系的制备

预实验确定羟丙基淀粉与卡拉胶最佳质量比为 4:1,此比例下复配体系相容性良好、凝胶均匀,可有效避免相分离并获得最优综合性能。

称取 8.00 g 质量比为 4:1 的羟丙基淀粉和卡拉胶混合物备用。分别在烧杯中加入羟丙基淀粉与卡拉胶总质量分数 0%、0.5%、1%、2%、4%的 NaCl,溶解于 72 g 水中,随后,将羟丙基淀粉/卡拉胶混合物加入上述体系中,继续搅拌混合均匀。并在 100 °C 水浴中搅拌加热 60 min,使胶体充分溶解,记录加热过程中散失的水分并补充。将复配体系放置于 85 °C 水浴锅静置保温除尽气泡,准确移取 50 g 于 100 mL 小烧杯中,将其在 4 °C 下静置 24 h 以形成稳定的凝胶,用于后续质构特性表征;将其余复配溶液采用浇铸法准确量取 45 g,均匀倒入聚四氟乙烯模

具中,控制浇铸量以保证成膜厚度一致。将模具置于真空干燥箱中,设置温度为 50 ℃,真空度 0.08~0.09 MPa,干燥 6 h 至水分为 15%±1.43%后将膜从模具上剥离,测得薄膜厚度为 0.60±0.03 mm。将制备好的薄膜密封保存于干燥器中,用于后续疏水性、透光性等性能表征。其余复配体系制备方法同上,仅将 NaCl 替换为 Na₂HPO₄、MgCl₂、CaCl₂,每种盐的添加量均按 NaCl 对应的金属离子摩尔数进行等摩尔换算,确保金属离子浓度保持一致。

1.3.1.2 羟丙基淀粉/卡拉胶与增塑剂复配体系的制备

称取 8.00 g 质量比为 4:1 的羟丙基淀粉和卡拉胶混合物备用。分别在烧杯中加入羟丙基淀粉与卡拉胶总质量分数 0%、5%、10%、20%和 40%的增塑剂(甘油、山梨糖醇、山梨醇山梨坦溶液),并加入 72 g 水,充分搅拌混合。随后,将羟丙基淀粉/卡拉胶混合物加入上述体系中,继续搅拌混合均匀。在 100 ℃水浴中搅拌加热 60 min,使胶体充分溶解,记录加热过程中散失的水分并补充。按 1.3.1.1 方法将复配体系放置于 85 ℃水浴锅静置保温除尽气泡,准确移取 50 g 于 100 mL 小烧杯中,将其在 4 ℃下静置 24 h 以形成稳定的凝胶,用于后续质构特性表征;其余复配溶液浇铸并干燥成膜,密封保存于干燥器中,用于后续疏水性、透光性等性能表征。

1.3.2 傅里叶红外光谱测试(FTIR)

将复配体系膜样品裁剪为适宜测试的尺寸,采用傅里叶红外光谱仪进行扫描测试,扫描波长范围 4 000~400 cm⁻¹,32 次/每个样品,分辨率 4 cm⁻¹。

1.3.3 X-射线衍射测试(XRD)

截取合适大小复配体系膜样品置于样品台,采用 X 射线衍射仪(电压 40 kV、电流 40 mA)在 4~50°的 2θ 角度范围内对样品的结晶情况进行扫描,扫描步长 0.02°;步进速度 0.1 s。利用 Origin 2021 软件对 XRD 图谱进行基线校正,通过 Gauss 函数对各样品进行单峰拟合,提取半峰宽(FWHM)参数。

1.3.4 质构性能测试

用质构仪对 1.3.1 中复配体系凝胶样品进行全质构测试,选用平板探头,测试前后速度为 60 mm min⁻¹、测试速度 30.00 mm min⁻¹、触发力 0.1 N,压缩比 40%。

1.3.5 机械性能测试

将复配体系膜样品裁成 5 cm×10 cm 的长方形,其拉伸强度和断裂伸长率采用配备拉伸模具的触摸屏万能试验机进行测试,测试前后速度为 50 mm min⁻¹,测试时速度为 10 mm min⁻¹。

1.3.6 亲/疏水性能测试

利用接触角测定仪测定复配体系膜样品在空气中的水接触角,表征体系表面亲水性。将样品裁剪成 1 cm×2 cm 的长方形贴在载玻片上,将 3 μL 水快速滴加于样品表面,在室温下分别记录复配体系 0 s 和水滴滴落后 30 s 的接触角值。

1.3.7 透光性能测试

以空白比色皿进行基线校正,将待测的复配体系膜样品裁剪成 1 cm×2 cm 的长条,贴于石英比色皿内壁。利用紫外可见分光光度计在 200~700 nm 波长范围扫描,扫描间隔为 1 nm,分别测定新制备样品与在干燥器中室温避光保存两个月后样品的透光率(T)。通常选用 600 nm 的波长进行体系透光率对比。为对样品进行更直观的量化分析,取 600 nm 处的透光率,取负对数转换为吸光度(A)。

1.3.8 最佳外源添加剂种类的筛选

采用熵权法客观赋予各性能指标权重,结合 TOPSIS 法计算不同复配体系与理想解的相对贴近度;以贴近度作为综合评价依据,筛选出羟丙基淀粉/卡拉胶体系的最优外源添加剂种类及添加量^[11]。

1.3.9 数据分析

所有样品均进行至少三次平行测定,数据以平均值±标准差表示。采用 Origin 2021 软件绘图,SPSS 26.0 进行统计分析;多重比较采用 Duncan 新复极差法,以 P<0.05 表示差异具有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 羟丙基淀粉/卡拉胶与盐复配体系特性分析

2.1.1 复配体系傅里叶红外图谱分析

傅里叶红外光谱可用于分析复配体系间的相互作用,结果如图 1 所示。羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系的主要吸

收峰包括: -OH 伸缩振动峰 ($3\ 200\sim3\ 400\text{ cm}^{-1}$)、C-H 伸缩峰 ($2\ 920\sim2\ 930\text{ cm}^{-1}$)、吸附水弯曲峰 ($1\ 640\sim1\ 650\text{ cm}^{-1}$)、多糖骨架区 ($1\ 200\sim900\text{ cm}^{-1}$) 以及卡拉胶特有的 S=O 不对称伸缩峰 ($1\ 220\sim1\ 260\text{ cm}^{-1}$) 和硫酸基团特征峰 (840 cm^{-1})。

添加不同类型及用量的盐后,体系的光谱特征与无盐对照组高度一致,未出现新的特征吸收峰;多糖指纹区的骨架峰及卡拉胶特征峰的峰位保持稳定,仅 $3\ 399\text{ cm}^{-1}$ 处的 -OH 伸缩振动峰发生 $1\sim7\text{ cm}^{-1}$ 的轻微红移,表明盐类的引入并未改变体系的化学结构,主要通过调控分子间氢键作用影响性能^[12]。

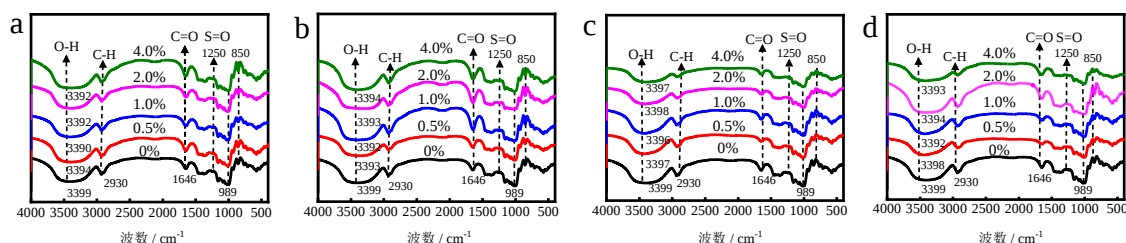


图1 不同盐类型及添加量下羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of hydroxypropyl starch/carrageenan blends with different types and concentrations of salt

注: (a) 羟丙基淀粉/卡拉胶-NaCl 复配体系; (b) 羟丙基淀粉/卡拉胶- Na_2HPO_4 复配体系; (c) 羟丙基淀粉/卡拉胶- CaCl_2 复配体系; (d) 羟丙基淀粉/卡拉胶- MgCl_2 复配体系。

2.1.2 复配体系 X 射线衍射晶体结构分析

XRD 可揭示复配体系的结晶度、晶型及分子有序性变化^[13],不同盐类型及添加量下羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系的 XRD 衍射图谱如图 2 所示。所有复配体系仅在 $2\theta\sim20^\circ$ 附近出现无定形宽峰,未出现明显结晶峰,说明盐类主要以离子形式溶解并参与多糖链间相互作用,未形成独立晶体结构。

无定形峰的 FWHM 可反映材料短程有序程度,数值越大表示体系越无序。无盐对照组的 FWHM 为 12.88° ,与对照组相比,添加 0.5% 的 NaCl、 Na_2HPO_4 后,体系无定形峰衍射强度小幅提升,FWHM 分别增至 16.23° 、 14.48° ,说明单价盐能降低体系的短程有序度。随单价盐添加量进一步提升,FWHM 变化幅度逐渐减小,盐类对体系分子有序结构的调控作用趋于饱和。二价盐对体系结构的影响规律更为复杂。以 CaCl_2 为例,添加量为 1% 时,体系 FWHM 升至 14.36° ;添加量增至 2% 时,FWHM 骤降至 8.70° ;同时衍射角 2θ 从 20° 偏移至 22° 。根据布拉格公式近似估算, 2θ 增大对应分子链间距减小,表明复配体系的网络致密程度提升;当 CaCl_2 添加量增至 4% 时,除原有无定形特征峰外,体系在 $2\theta\sim36^\circ$ 处出现新的散射峰,表明高盐条件下体系内部有序结构发生改变。且整体而言, MgCl_2 对 XRD 特征峰的调控作用弱于 CaCl_2 ,其添加量为 2% 时,体系 FWHM 仍可达 15.81° ;且添加量增至 4% 时未产生新的特征散射峰。

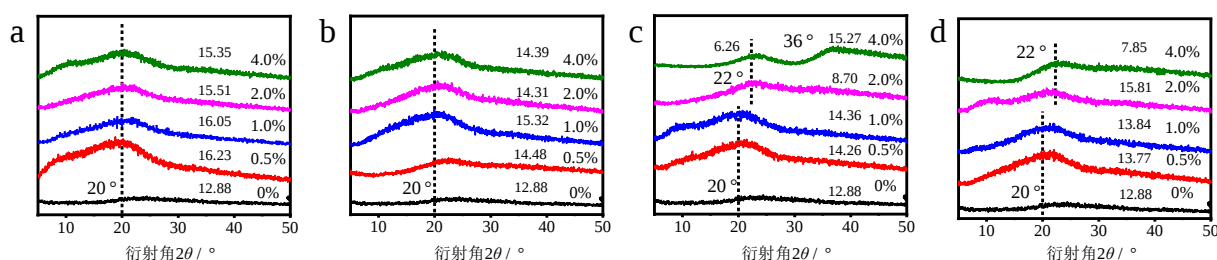


图2 不同盐类型及添加量下羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of hydroxypropyl starch/carrageenan blends with different types and concentrations of salt

注: (a) 羟丙基淀粉/卡拉胶-NaCl 复配体系; (b) 羟丙基淀粉/卡拉胶- Na_2HPO_4 复配体系; (c) 羟丙基淀粉/卡拉胶- CaCl_2 复配体系; (d) 羟丙基淀粉/卡拉胶- MgCl_2 复配体系。

2.1.3 复配体系质构性能分析

全质构分析是衡量体系硬度和弹性等特性的重要指标。在凝胶体系中,水作为介质促进了分子链的运动与重排,为凝胶网络的形成提供基础条件;卡拉胶凭借其优异的凝胶能力主导了体系的特性,羟丙基淀粉则发挥协同作用。此时,盐可通过调控卡拉胶的凝胶化影响复配体系质构特性,结果如表 1 所示。

无盐对照组体系的硬度为 3.92 N。在 1%~2%添加量范围内，单价盐 NaCl 与 Na₂HPO₄ 均可提升体系的硬度，峰值分别为 5.88 N（1%）、5.02 N（2%），这归因于单价盐的静电屏蔽作用促进了分子紧密凝聚^[14]，其中，NaCl 效果更优；当添加量增至 4%时，两体系硬度分别回落至 4.44 N、4.61 N，但仍高于对照组（ $P<0.05$ ）。这可能是由于过量盐离子中和卡拉胶所带的负电荷，减弱分子间斥力，导致分子伸展程度下降，网络节点数减少，结构松散，进而导致强度下降^[15]。

二价盐 CaCl₂、MgCl₂ 的作用机制更为复杂，其能增强水分子与羟丙基淀粉之间的相互作用，形成更为致密的凝胶网络，从而提升了保水能力、网络结构的均匀性^[16]。例如，0.5%添加量时，MgCl₂ 使体系的硬度上升至 4.61 N，但回复性、咀嚼性下降，粘附性显著增加至 0.56 mJ（ $P<0.05$ ）；同等添加量的 CaCl₂ 作用更温和，硬度维持在 4.11 N，粘附性为 0.31 mJ。当二价盐的添加量>1%时，原本稳定的凝胶网络结构被破坏，质构劣化，无法形成均一稳定的凝胶。

表 1 不同盐类型及添加量下羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系的质构参数

Table 1 Texture parameters of hydroxypropyl starch/carrageenan blends with different types and concentrations of salt

盐类型	添加量/%	硬度/N	回复性	粘附性/mJ	内聚性	弹性	胶粘性/mJ	咀嚼性/mJ
氯化钠	0	3.92±0.02 ^h	0.77±0.01 ^c	0.13±0.01 ^h	0.84±0.01 ^{ab}	6.55±0.03 ^d	3.30±0.06 ^f	21.65±0.44 ^e
	0.5	3.82±0.02 ⁱ	0.81±0.01 ^a	0.13±0.02 ^h	0.85±0.01 ^a	7.38±0.08 ^b	3.26±0.05 ^f	24.06±0.61 ^d
	1.0	5.88±0.03 ^a	0.79±0.01 ^b	0.16±0.01 ^g	0.82±0.02 ^{bcd}	7.65±0.05 ^a	4.82±0.13 ^a	36.85±1.17 ^a
	2.0	4.57±0.08 ^{cd}	0.76±0.01 ^c	0.22±0.04 ^f	0.83±0.01 ^{abc}	7.66±0.10 ^a	3.79±0.09 ^{cd}	29.04±0.58 ^b
	4.0	4.44±0.04 ^{ef}	0.71±0.01 ^{de}	0.27±0.02 ^e	0.82±0.01 ^{bcd}	7.29±0.05 ^b	3.66±0.04 ^e	26.65±0.47 ^c
磷酸氢二钠	0	3.92±0.02 ^h	0.77±0.01 ^c	0.13±0.01 ^h	0.84±0.01 ^{ab}	6.55±0.03 ^d	3.30±0.06 ^f	21.65±0.44 ^e
	0.5	4.39±0.02 ^f	0.78±0.01 ^{bc}	0.21±0.01 ^f	0.85±0.01 ^{ab}	6.56±0.28 ^d	3.71±0.05 ^{de}	24.37±1.32 ^d
	1.0	4.51±0.01 ^{de}	0.76±0.01 ^c	0.21±0.01 ^f	0.80±0.00 ^{de}	6.71±0.01 ^c	3.61±0.01 ^e	24.20±0.09 ^d
	2.0	5.02±0.08 ^b	0.72±0.00 ^d	0.24±0.01 ^{ef}	0.81±0.01 ^{cde}	6.41±0.01 ^d	4.05±0.04 ^b	25.95±0.19 ^c
	4.0	4.61±0.01 ^c	0.70±0.01 ^e	0.24±0.01 ^{ef}	0.83±0.01 ^{ab}	6.23±0.02 ^e	3.84±0.06 ^{cd}	23.90±0.34 ^d
氯化钙	0	3.92±0.02 ^h	0.77±0.01 ^c	0.13±0.01 ^h	0.84±0.01 ^{ab}	6.55±0.03 ^d	3.30±0.06 ^f	21.65±0.44 ^e
	0.5	4.11±0.12 ^g	0.55±0.01 ^f	0.31±0.01 ^d	0.83±0.01 ^{abc}	5.18±0.01 ^f	3.40±0.08 ^f	17.59±0.39 ^g
	1.0	3.28±0.02 ^j	0.49±0.01 ^h	0.48±0.02 ^c	0.79±0.01 ^e	4.05±0.05 ^h	2.60±0.03 ^g	10.54±0.01 ^h
氯化镁	0	3.92±0.02 ^h	0.77±0.01 ^c	0.13±0.01 ^h	0.84±0.01 ^{ab}	6.55±0.03 ^d	3.30±0.06 ^f	21.65±0.44 ^e
	0.5	4.61±0.01 ^c	0.53±0.01 ^g	0.56±0.03 ^b	0.84±0.04 ^{ab}	4.97±0.01 ^g	3.89±0.18 ^c	19.32±0.85 ^f
	1.0	3.14±0.04 ^k	0.32±0.02 ⁱ	0.63±0.02 ^a	0.79±0.01 ^e	3.80±0.05 ⁱ	2.49±0.05 ^g	9.45±0.31 ⁱ

注：同列右肩不同小写字母表示具有显著差异（ $P<0.05$ ）。

2.1.4 复配体系机械性能分析

拉伸强度与断裂伸长率是评估复配体系机械性能的关键指标。成膜过程中，体系水分散失引发结构收缩，分子链逐渐固定，形成致密固态薄膜。此时，盐可通过离子交联增强局部网络强度与致密程度，进而影响拉伸强度与断裂伸长率，结果如图 3 所示。

无盐对照组的断裂伸长率为 25.40%，拉伸强度 0.05 MPa。添加单价盐后，NaCl 通过静电屏蔽作用减弱多糖链间斥力，对体系的拉伸强度影响较小，但可将断裂伸长率小幅提升至 37.53%；Na₂HPO₄ 对断裂伸长率的影响则呈先升后降趋势，0.5%添加量时断裂伸长率升至 31.11%，随后下降至 4%添加量时的 22.00%。二价盐体系中，CaCl₂ 因水合作用较弱且静电作用更强，在体系机械性能调控方面表现较佳。相比之下，MgCl₂ 在 0.5%添加量时可将断裂伸长率提升至 48.60%；添加量增至 1%时，断裂伸长率降至 41.73%，原因是其强水合作用使得卡拉胶大分子链与水分子的相互作用逐渐减弱或被屏蔽，削弱体系延展性^[17]。

此外，当二价盐添加量>1%时，体系出现明显相分离现象，胶液黏度下降且伴随卡拉胶析出，无法形成均一稳定的凝胶（图 4），进而导致其机械性能难以准确测定。

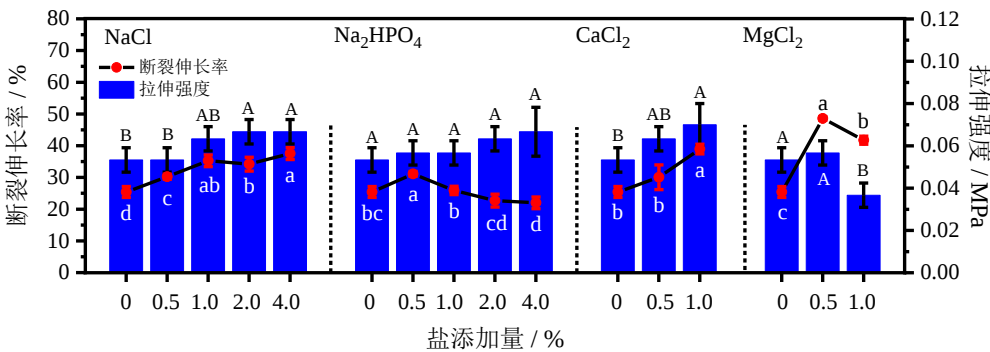


图 3 不同盐类型及添加量下羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系的机械性能

Fig.3 Mechanical properties of hydroxypropyl starch/carrageenan blends with different types and concentrations of salt

注：不同小写字母、大写字母分别表示相应指标的差异显著 ($P<0.05$)。

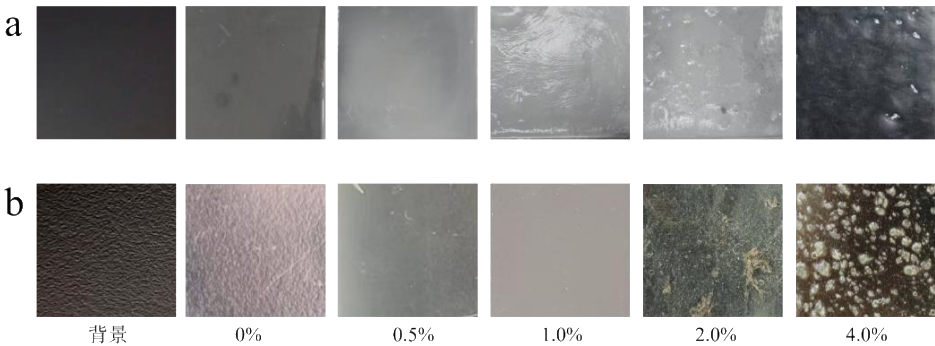


图 4 二价盐不同添加量下复配体系干燥前后表现形貌图

Fig.4 Apparent morphology of blends before and after drying with different concentrations of divalent salt

注：(a) 羟丙基淀粉/卡拉胶-二价盐复配体系干燥前表现形貌；(b) 羟丙基淀粉/卡拉胶-二价盐复配体系干燥后表现形貌。

2.1.5 复配体系亲/疏水性能分析

接触角可有效表征体系的表面疏水性与润湿性，为其应用性能评估提供参考。小于 90° 为亲水性，大于 90° 则为疏水性^[18]。接触角越高，材料阻水性越强，适用于食品防水包装；越低吸湿性越好，适用于需润湿吸水的场景。不同盐类对羟丙基淀粉/卡拉胶体系接触角的影响见图 5。无盐对照组的接触角为 101.17° ，呈疏水表面。在单价盐体系中，NaCl 和 Na_2HPO_4 均能降低体系接触角，分别在添加量为 0.5% 和 1% 时作用趋于稳定，添加量继续增加接触角变化不显著 ($P\geq 0.05$)。Elfaruk 等^[19]指出，单价盐使多糖有序结构转变为含大空腔的不规则结构，形成亲水界面从而降低疏水性，且该效应在低浓度下即可达到饱和。

在二价盐体系中， CaCl_2 在 0.5% 添加量时使接触角升至 106.67° ，这可能是由于 Ca^{2+} 作为二价离子可同时与两条卡拉胶链上的硫酸根基团发生静电桥联，形成更致密的网络结构，膜表面极性基团被包裹或重新取向，疏水性增强；4% 添加量时接触角重新上升至 101.45° 可能与干燥过程中离子迁移及表面结构不均有关； MgCl_2 因交联作用使接触角先小幅上升至 107.22° ，略高于对照组；随后高添加量下因强水合作用 ($\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$) 导致亲水性显著增强，在 4% 时降至最低值 74.43° 。

此外，添加盐类后，体系 30 s 内的接触角降幅均低于对照组的 16.39%，在单价盐体系中甚至出现接触角回升现象，例如，2% 添加量的 Na_2HPO_4 在水滴滴落 30 s 后接触角升高 5.06%，表明盐类的引入能够减缓水的铺展和渗透。

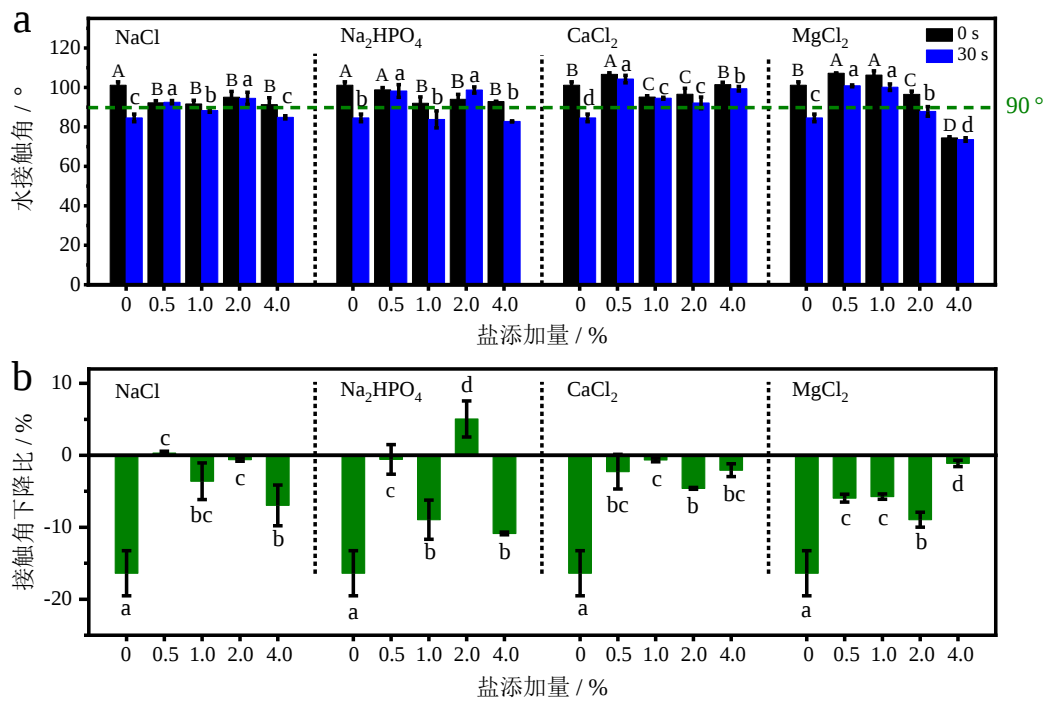


图 5 不同盐类型及添加量下羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系接触角测试结果

Fig.5 Contact angle results of hydroxypropyl starch/carrageenan blends with different types and concentrations of salt

注：(a) 羟丙基淀粉/卡拉胶-盐复配体系水滴滴落 30 s 前后接触角值；(b) 羟丙基淀粉/卡拉胶-盐复配体系 30 s 内接触角下降比。不同小写字母、大写字母分别表示相应指标的差异显著 ($P<0.05$)。

2.1.6 复配体系透光性能分析

透光率是衡量复配体系均匀性与相容性的重要指标，其数值越高，表明体系相容性越好，界面缺陷越少，光线散射越弱^[20]。同时，透光率与体系在干燥过程中形成的内部结构和表面粗糙度有关^[21]。如图 6 所示，由于羟丙基淀粉与卡拉胶均为无共轭结构多糖，在 200~380 nm 紫外区有弱吸收，在可见光区均无明显吸收。

无盐对照组的透光率为 85.94%，对应 600 nm 处吸光度值为 0.07。盐类的引入普遍降低了透光率，破坏体系原有的均匀性。在单价盐体系中，透光率随盐添加量的增加整体呈下降趋势。相比之下，二价盐对体系的影响更为显著。CaCl₂ 与 MgCl₂ 分别在 1%、2% 添加量时透光率显著下降至 43.98%、33.17% ($P<0.05$)，表明体系的相容性变差，膜结构均一性被破坏，且 CaCl₂ 在低浓度下诱导光散射的能力强于 MgCl₂。此外，所有体系放置两个月后透光率无明显变化，光学稳定性良好。

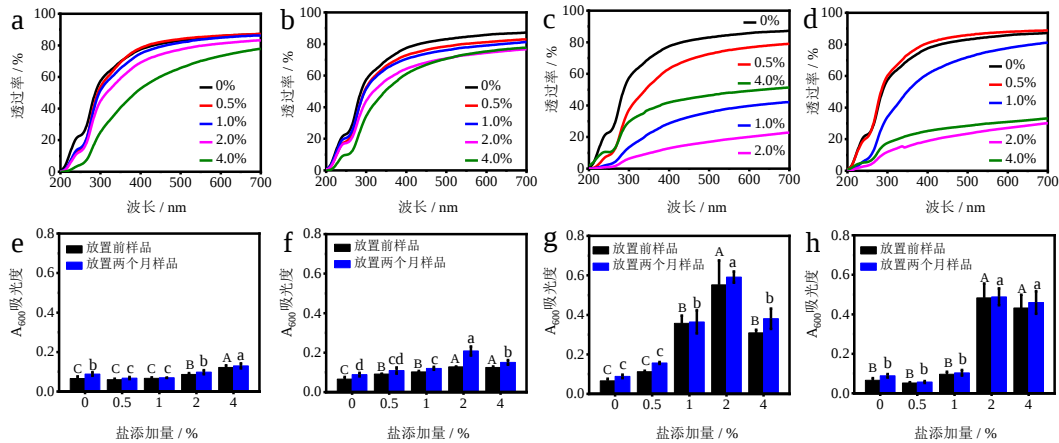


图 6 不同盐类型及添加量下羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系紫外吸收光谱及稳定性分析

Fig.6 UV-Vis spectra and stability analysis of hydroxypropyl starch/carrageenan blends with different types and concentrations of salt

注: (a)~(d) 分别为羟丙基淀粉/卡拉胶-NaCl、Na₂HPO₄、CaCl₂、MgCl₂ 复配体系全波段紫外吸收光谱; (e)~(h) 为相应体系 600 nm 处放置两个月前后吸光度对比。不同小写字母、大写字母分别表示相应指标的差异显著 ($P<0.05$)。

2.2 羟丙基淀粉/卡拉胶与增塑剂复配体系特性分析

2.2.1 复配体系傅里叶红外图谱分析

不同增塑剂类型及添加量下羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系的红外光谱如图 7 所示。在增塑剂添加范围内, 所有体系均未出现新的特征吸收峰, 表明甘油、山梨糖醇或山梨醇山梨坦溶液与多糖之间未发生化学反应, 其增塑作用完全通过氢键、范德华力等物理相互作用实现, 属于物理增塑机制^[22]。

增塑剂的引入使-OH 伸缩振动峰 (3427 cm^{-1}) 红移, 表明体系氢键作用增强; 随增塑剂添加量增加, 红移趋势减弱甚至蓝移, 反映过量增塑剂改变了体系原有氢键网络^[23]。 1022 cm^{-1} 处为羟丙基淀粉脱水葡萄糖环 C-O-C 特征峰, 该峰对多糖链构象及链间相互作用敏感, 随增塑剂添加量提升, 该峰发生偏移, 其中甘油体系偏移幅度最大, 在 5%添加量时发生约 4 cm 的红移, 在 40%添加量时相较于对照组发生 7 cm 的蓝移, 表明甘油对多糖链间相互作用的扰动最为显著。此外, 山梨糖醇与山梨醇山梨坦溶液体系在 1050 cm^{-1} 出现额外吸收峰, 归属于增塑剂自身基团伸缩振动, 并非体系发生化学反应所生成的特征峰^[24]。

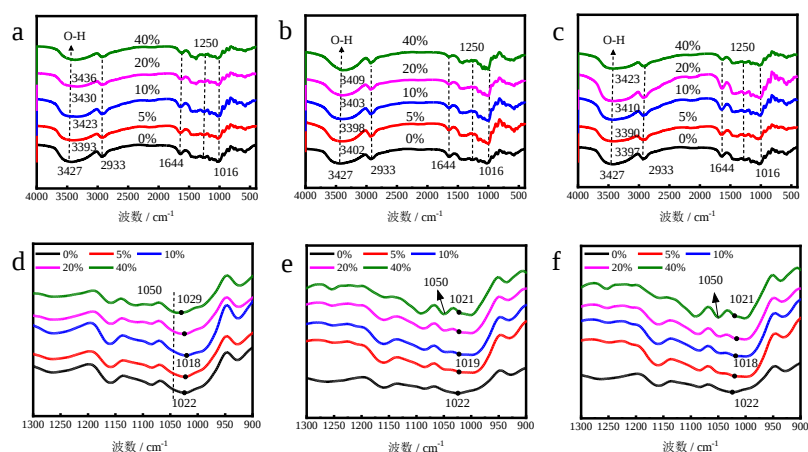


图 7 不同增塑剂类型及添加量下羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系红外光谱图

Fig.7 FTIR spectra of hydroxypropyl starch/carrageenan blends with different types and concentrations of plasticizers

注: (a)~(c) 分别为羟丙基淀粉/卡拉胶-甘油、山梨糖醇、山梨醇山梨坦溶液复配体系全波段红外光谱; (d)~(f) 为相应体系 $900\sim1300\text{ cm}^{-1}$ 局部图谱。

2.2.2 复配体系 X 射线衍射晶体结构分析

不同增塑剂类型及添加量下羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系 XRD 图谱如图 8 所示。所有体系均在 $2\theta\approx20^\circ$ 附近出现宽化的弥散峰, 为多糖基复配膜无定形结构的典型特征。

与无增塑剂对照组相比, 添加增塑剂后体系的衍射峰强度升高、FWHM 增大。甘油添加量从 5% 增加至 40% 时, 主宽峰 FWHM 由 13.80° 降至 10.72° ; 峰强度增大, 这表明甘油与复配体系之间相互作用增强了短程有序度。山梨糖醇体系的变化趋势与甘油体系相似, 其 FWHM 在 20% 添加量时降至最低值 10.27° ; 添加量增至 40% 时, FWHM 回升至 16.23° ; 峰强度显著降低, 推测与高添加量下山梨糖醇和多糖基体相容性下降、产生局部相分离有关^[25]; 山梨醇山梨坦溶液在实验添加范围内, FWHM 由 13.05° 降至 10.80° ; 峰强度略有提升, 整体变化幅度小于甘油和山梨糖醇, 对复配体系聚集态结构的调控作用更为温和。

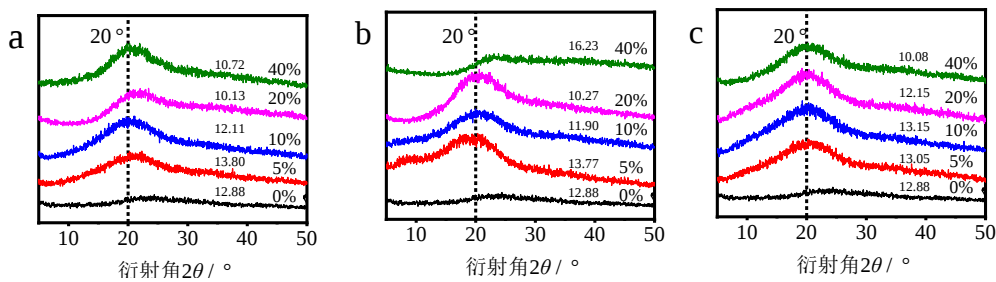


图 8 不同增塑剂类型及添加量下羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系 XRD 图

Fig.8 XRD patterns of hydroxypropyl starch/carrageenan blends with different types and concentrations of plasticizers

注：（a）羟丙基淀粉/卡拉胶-甘油复配体系；（b）羟丙基淀粉/卡拉胶-山梨糖醇复配体系；（c）羟丙基淀粉/卡拉胶-山梨醇山梨坦溶液复配体系。

2.2.3 复配体系质构性能分析

表 2 显示了不同增塑剂类型及添加量对羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系质构参数的影响结果。在 0%~20%添加范围内，甘油体系硬度由对照组的 3.92 N 升至 5.22 N，可能与甘油填充多糖大分子网络间的自由体积有关；添加量增至 40%时，甘油弱化链间氢键并增加链段运动能力，体系硬度回落至 4.83 N，但仍显著高于对照组（ $P<0.05$ ）。山梨糖醇体系硬度峰值为 4.46 N，添加量增至 40%时硬度降至 3.42 N，调控效应相对温和。相较于前两者，山梨醇山梨坦溶液对体系质构影响更为明显。20%添加量时，体系硬度小幅度下降至 3.48 N，弹性为 5.12（较对照组降低约 21.83%），粘附性由 0.13 mJ 显著上升至 0.47 mJ；40%添加量时，硬度继续降至 3.29 N，粘附性进一步升至 0.49 mJ，体系质地变软、表面黏性增加，整体性能变差。

表 2 不同增塑剂类型及添加量下羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系的质构参数

Table 2 Texture parameters of hydroxypropyl starch/carrageenan blends with different types and concentrations of plasticizers								
增塑剂类型	添加量/%	硬度/N	回复性	粘附性/mJ	内聚性	弹性	胶粘性/mJ	咀嚼性/mJ
甘油	0	3.92±0.02 ^{de}	0.77±0.01 ^a	0.13±0.01 ^f	0.84±0.01 ^b	6.55±0.03 ^a	3.30±0.06 ^d	21.65±0.44 ^{bcd}
	5	5.29±0.06 ^a	0.76±0.01 ^a	0.18±0.01 ^{def}	0.80±0.01 ^e	6.45±0.10 ^a	4.21±0.07 ^a	27.16±0.92 ^a
	10	5.19±0.15 ^a	0.74±0.02 ^{abc}	0.20±0.01 ^{def}	0.79±0.01 ^e	6.51±0.03 ^a	4.12±0.12 ^a	26.83±0.76 ^a
	20	5.22±0.15 ^a	0.72±0.01 ^{bcd}	0.24±0.01 ^{cd}	0.81±0.01 ^{de}	6.32±0.02 ^a	4.21±0.12 ^a	26.61±0.71 ^a
	40	4.83±0.10 ^{ab}	0.71±0.02 ^{cd}	0.15±0.14 ^{ef}	0.79±0.01 ^e	6.36±0.20 ^a	3.85±0.08 ^{ab}	24.46±0.32 ^{ab}
山梨糖醇	0	3.92±0.02 ^{de}	0.77±0.01 ^a	0.13±0.01 ^f	0.84±0.01 ^b	6.55±0.03 ^a	3.30±0.06 ^d	21.65±0.44 ^{bcd}
	5	4.20±0.11 ^{cd}	0.71±0.01 ^{cd}	0.22±0.01 ^{de}	0.81±0.01 ^{cde}	6.22±0.02 ^a	3.42±0.08 ^{cd}	21.26±0.59 ^{bcd}
	10	4.46±0.23 ^{bc}	0.72±0.01 ^{bcd}	0.21±0.02 ^{de}	0.80±0.02 ^e	6.22±0.07 ^a	3.57±0.12 ^{bcd}	22.21±0.95 ^{bc}
	20	4.28±0.10 ^{cd}	0.75±0.01 ^{ab}	0.18±0.02 ^{def}	0.86±0.01 ^a	5.43±1.00 ^b	3.70±0.08 ^{bc}	20.04±3.17 ^{cd}
	40	3.42±0.39 ^f	0.74±0.01 ^{abc}	0.17±0.01 ^{def}	0.81±0.01 ^{de}	6.69±0.19 ^a	2.76±0.31 ^e	18.46±1.83 ^d
山梨醇山梨坦溶液	0	3.92±0.02 ^{de}	0.77±0.01 ^a	0.13±0.01 ^f	0.84±0.01 ^b	6.55±0.03 ^a	3.30±0.06 ^d	21.65±0.44 ^{bcd}
	5	4.43±0.10 ^{bc}	0.74±0.02 ^{abc}	0.29±0.02 ^{bc}	0.79±0.01 ^e	5.52±0.04 ^b	3.51±0.08 ^{bcd}	19.40±0.31 ^{cd}
	10	4.43±0.04 ^{bc}	0.70±0.01 ^d	0.33±0.02 ^b	0.83±0.01 ^{bc}	5.53±0.18 ^b	3.67±0.05 ^{bcd}	20.26±0.92 ^{cd}
	20	3.48±0.90 ^{ef}	0.54±0.06 ^f	0.47±0.01 ^a	0.80±0.01 ^e	5.12±0.49 ^b	2.77±0.44 ^e	14.43±4.65 ^e
	40	3.29±0.04 ^f	0.58±0.02 ^e	0.49±0.00 ^a	0.82±0.02 ^{cd}	5.43±0.13 ^b	2.70±0.06 ^e	14.66±0.61 ^e

注：同列右肩不同的小写字母表示具有显著差异（ $P<0.05$ ）。

2.2.4 复配体系机械性能分析

图 9 展示了不同增塑剂对羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系机械性能的影响。总体而言，增塑剂加入对拉伸强度影响较小，但普遍显著提高断裂伸长率。这是由于在成膜失水过程中，甘油、山梨糖醇等增塑剂不随水挥发，滞留在多糖分子链间，通过阻隔链间紧密结合、维持链段运动能力，使体系在受力时更易发生形变，从而赋予体系更高的柔韧性。

增塑剂的效应受分子尺寸及添加量等因素的影响^[26]。甘油增塑效果最高，添加量为 40%时，体系的断裂伸长率由 25.40%大幅提升至 65.60%（ $P<0.05$ ），增幅为 158.27%，这可能是由于甘油分子小、空间位阻低、吸湿性强，

与水的增塑作用叠加,赋予体系更高的延展性;山梨糖醇增塑效果次之,20%添加量时体系断裂伸长率可达55.23%,40%添加量时降至49.67%。推测是由于其结构与淀粉相似且羟基数量多,与多糖链的相互作用强,过量添加时抑制聚合物链运动^[27];山梨醇山梨坦溶液是酸催化部分脱水的山梨醇溶液,40%添加量时体系断裂伸长率为50.01%,整体增幅96.89%,其增塑效果不及甘油,但在高添加量下不会导致性能下降。

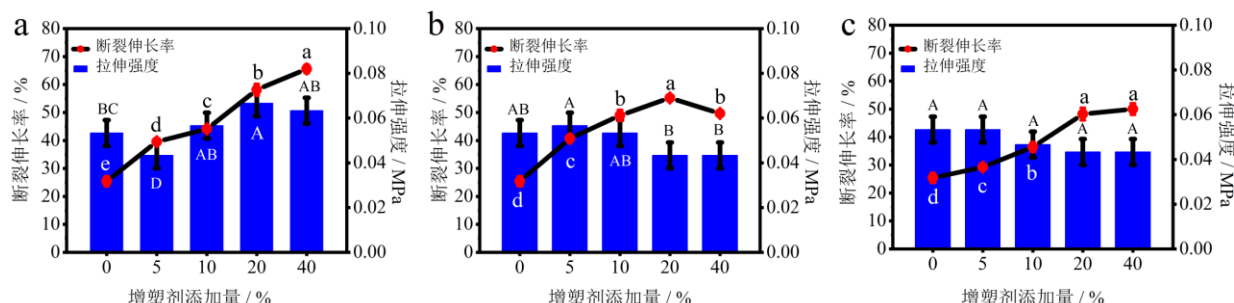


图9 不同增塑剂类型及添加量下羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系机械性能

Fig. 9 Mechanical properties of hydroxypropyl starch/carrageenan blends with different types and concentrations of plasticizers

注: (a) 羟丙基淀粉/卡拉胶-甘油复配体系; (b) 羟丙基淀粉/卡拉胶-山梨糖醇复配体系; (c) 羟丙基淀粉/卡拉胶-山梨醇山梨坦溶液复配体系。不同小写字母、大写字母分别表示相应指标的差异显著 ($P < 0.05$)。

2.2.5 复配体系亲/疏水性能分析

图10展示了不同增塑剂对羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系表面润湿性的影响。体系的初始接触角为101.17°;呈疏水性。亲水性增塑剂引入后,体系初始接触角呈下降趋势,部分样品降至90°以下。这是由于大量亲水羟基被引入体系表面,提升了表面极性,使水珠更易铺展^[28];同时,增塑剂插入高分子链段间削弱了氢键作用,增大了自由体积与孔隙率,二者协同促进了水分子吸附与渗透^[29]。

接触角随添加量的变化趋势因增塑剂类型而异。甘油体系的接触角随添加量的增加持续升高,由5%添加量时的71.38°升至40%的99.12°;这是由于甘油的加入使体系网状结构疏松,诱导分子链重排,疏水基团向表面暴露外移,从而引起表面亲水性降低^[30]。山梨糖醇体系在5%~20%添加范围内接触角变化不显著 ($P \geq 0.05$),其多羟基结构既能插入削弱原有氢键,又能通过多点氢键连接重构更稳定的网络,避免过度疏松化;40%添加量时接触角显著上升至100.80°;推测是由于过量山梨糖醇发生自身聚集,降低了表面有效羟基暴露,从而减弱与水分子的亲和。山梨醇山梨坦溶液复配体系亲水性最高,其接触角在10%添加量时降至最低值62.20°;随后随添加量的增加逐步回升,在40%添加量时最高可达85.95°。

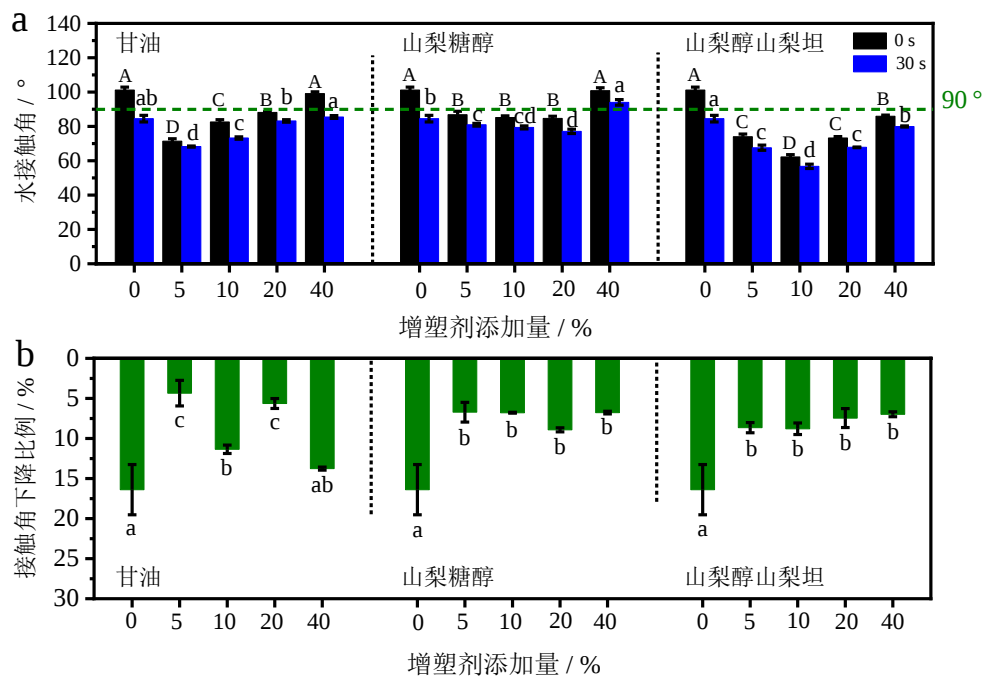


图 10 不同增塑剂类型及添加量下羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系接触角测试结果

Fig.10 Contact angle results of hydroxypropyl starch/carrageenan blends with different types and concentrations of plasticizers

注：（a）羟丙基淀粉/卡拉胶-增塑剂复配体系水滴滴落 30 s 前后接触角值；（b）羟丙基淀粉/卡拉胶-增塑剂复配体系 30 s 内接触角下降比。不同小写字母、大写字母分别表示相应指标的差异显著（ $P<0.05$ ）。

2.2.6 复配体系透光性能分析

图 11 展示了不同增塑剂对羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系紫外-可见光谱及 600 nm 处吸光度的影响结果。5%~40% 添加范围内，甘油对体系透光率影响不显著（ $P\geq0.05$ ）；山梨糖醇变化趋势与甘油相近，但添加量超过相容极限时可能析出微晶或液滴，形成新的散射中心，40%添加量下体系透光率降至 77.83%；山梨醇山梨坦溶液则赋予体系更高的透光率，最高可达 89.13%，这归因于其含有的 1,4-山梨坦等活性组分可与多糖基体形成稳定相互作用，改善界面相容性、抑制回生与相分离，减少结晶与光散射，使膜结构更为均一。此外，各复配体系在放置两个月后，透光率无明显下降，表明体系具有良好的光学稳定性。

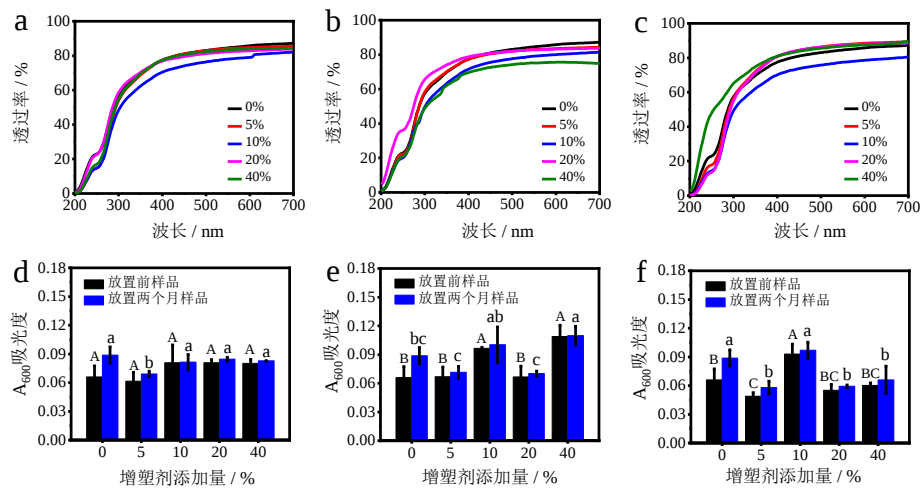


图 11 不同增塑剂类型及添加量下羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系的紫外吸收光谱及稳定性分析

Fig.11 UV-Vis spectra and stability analysis of hydroxypropyl starch/carrageenan blends with different types and concentrations of plasticizers

注：（a）~（c）分别为羟丙基淀粉/卡拉胶-甘油、山梨糖醇、山梨醇山梨坦溶液复配体系全波段紫外吸收光谱；（d）~（f）为相应体系 600 nm 处放置两个月前后吸光度对比。不同小写字母、大写字母分别表示相应指标的差异显著（ $P<0.05$ ）。

2.3 羟丙基淀粉/卡拉胶最佳外源添加剂种类及添加量

采用熵权-TOPSIS 模型系统评估了盐类与增塑剂对羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系七项关键性能（硬度、弹性、机械强度、粘附性、断裂伸长率、表面亲疏水性及透光性）的影响。依据实际特性，硬度过高会导致材料脆裂，过低则力学强度不足；粘附性过高易引发粘连，过低则界面结合能力较弱，因此将硬度与粘附性划定为适度指标，其余为正向指标（T）。熵权法计算所得权重分布见表 3，基于 TOPSIS 法计算所得贴近度的热力图见图 12。

结果表明，当 $MgCl_2$ 添加量为 0.5% 时，盐类复配体系的贴近度最高（0.735 8）；增塑剂体系中，甘油效果优于山梨糖醇和山梨醇山梨坦溶液，在 20% 添加量下贴近度最高。因此，0.5% 的 $MgCl_2$ 与 20% 的甘油分别为本实验范围内盐类与增塑剂的最优选择。

表 3 羟丙基淀粉/卡拉胶-添加剂复配体系各评价指标权重分配

Table 3 Weight distribution of evaluation indicators for the hydroxypropyl starch/carrageenan-additive blends

指标	类型	羟丙基淀粉/卡拉胶-盐复配体系		羟丙基淀粉/卡拉胶-增塑剂复配体系	
		熵值	权重	熵值	权重
硬度	M	0.945 1	0.115 9	0.922 5	0.129 0
弹性	T	0.944 9	0.116 4	0.932 4	0.112 4
强度	T	0.965 0	0.073 8	0.815 0	0.307 7
粘附性	M	0.959 0	0.086 6	0.949 6	0.083 9
断裂伸长率	T	0.881 2	0.250 9	0.878 6	0.201 9
亲疏水性	T	0.857 4	0.301 3	0.952 9	0.078 4
透光性	T	0.973 9	0.055 0	0.947 9	0.086 7

注：T 为正向指标，即该指标的值越大越好；M 为适度指标，即该指标的值在中间某个值最好。

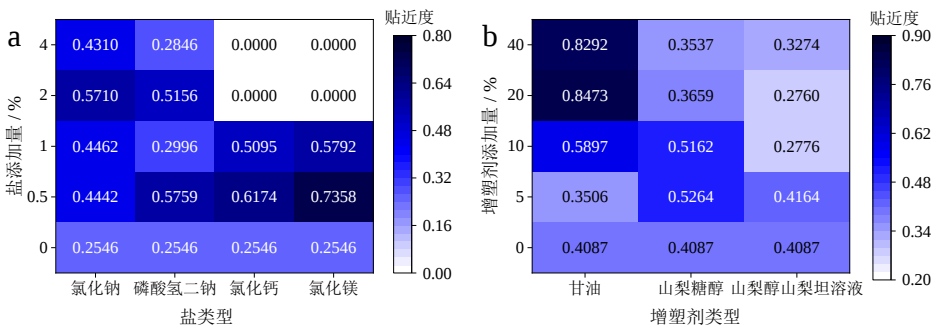


图 12 不同外源添加剂下羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系综合评价贴近度热力图

Fig.12 Heatmap of comprehensive evaluation proximity degree for hydroxypropyl starch/carrageenan blends under different exogenous additives

注：（a）羟丙基淀粉/卡拉胶-盐复配体系；（b）羟丙基淀粉/卡拉胶-增塑剂复配体系。

3 结论

本研究对比了单价盐（ $NaCl$ 、 Na_2HPO_4 ）、二价盐（ $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ ）及增塑剂（甘油、山梨糖醇、山梨醇山梨坦溶液）对羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系关键性能的影响。盐与增塑剂虽同属物理共混型添加剂，但对体系理化性质的影响存在差异。盐类的添加使红外光谱中-OH 伸缩峰发生红移，XRD 图谱保持无定形特征，说明盐以离子形式通过分子间氢键参与多糖链间相互作用，进而提升体系的凝胶强度与断裂伸长率，同时改变表面疏水性并降低透光性。其中，单价盐的浓度效应较为平缓；二价盐的调控效果优于单价盐，但过量添加易引发相分离，破坏体系稳定性。综合而言，盐类以 0.5% 的 $MgCl_2$ 为最优添加条件。

增塑剂的初始引入使红外光谱中-OH 伸缩峰红移, XRD 主宽峰半峰宽增大, 表明链间原有的有序排列被扰乱。此时, 凝胶硬度和断裂伸长率上升, 亲水性增强, 透光率改变。随着增塑剂含量进一步增加, -OH 伸缩峰蓝移, 指示体系氢键作用减弱, XRD 半峰宽减小; 此时凝胶硬度回落, 断裂伸长率大幅提高, 接触角反而出现回升。且增塑剂的调控效果受分子尺寸与羟基数量的影响。甘油因分子尺寸小、相容性最佳, 增塑效果最优; 山梨糖醇在高添加量下易因体系相容性变差而导致性能回落; 山梨醇山梨坦溶液综合性能相对平衡。整体增塑效果表现为甘油>山梨糖醇>山梨醇山梨坦溶液, 其中 20%甘油添加量为优选。本研究阐明了不同外源添加剂对羟丙基淀粉/卡拉胶复配体系的作用规律, 可为淀粉基复配材料的性能优化提供理论支撑。

参考文献

- [1] HERNÁNDEZ P J F, GONZÁLEZ C Á M, MATA L D J F, et al. Sustainable shell formulations as alternative to the conventional soft gelatin capsules in pharmaceutical and nutraceutical applications. A review [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2025, 310(8): 2500003.
- [2] ZHENG B D, YU Y Z, YUAN X L, et al. Sodium alginate/carboxymethyl starch/ κ -carrageenan enteric soft capsule: processing, characterization, and rupture time evaluation [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 244: 125427.
- [3] ALMUDENA N, ÁNGELA M C, JAVIER F M L D, et al. Shell formulation in soft gelatin capsules: design and characterization [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2023, 13(1): e2302250.
- [4] 李佳,陈皓玉,张文慧,等.响应面法优化植物软胶囊囊皮制备工艺[J].*中国药学杂志*,2019,54(11):894-899.
- [5] HU H, GUO J, HUANG Z, et al. Effect of different hydrocolloids on the physicochemical, printing, and digestion properties of 3D printed purple sweet potato [J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 144: 109058.
- [6] CAO Y, SONG Z, NI W, et al. Composite nanoparticle-filled oxidized hydroxypropyl starch/carrageenan films: Robust, water-resistant, antibacterial, antioxidant and biodegradable properties [J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 155: 110224.
- [7] WEI W, WU M, ZHANG T, et al. Enhancement of starch gel properties using ionic synergistic multiple crosslinking extrusion modification [J]. *Foods*, 2023, 13(1): 24.
- [8] FU Z, YAO Y, GUO S, et al. Effect of plasticization on stretching stability of poly(vinyl alcohol) films: a case study using glycerol and water [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, 44(1): 2200296.
- [9] GLASER S J, FAISAL M, BLENNOW A, et al. Additives as external plasticizers in starch-based bioplastics - towards improving the properties of food packaging: A review [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2026, 335(Pt 2): 148754.
- [10] 蔡幸哲,余龙,胡凯甄,等.甘油增塑剂浓度对羟丙基淀粉-琼脂复配软胶囊囊皮性能的影响[J].*现代食品科技*,2024,40(4):167-176.
- [11] TURAL S, TURHAN S. Properties of edible films made from anchovy by-product proteins and determination of optimum protein and glycerol concentration by the TOPSIS method [J]. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 2017, 26(6): 640-654.
- [12] 谭洪卓,谭斌,刘明,等.甘薯粉丝生产中多糖胶与甘薯淀粉相互作用机理[J].*食品科学*,2008,29(5):49-55.
- [13] TODICA M, NAGY E M, NICULAESCU C, et al. XRD investigation of some thermal degraded starch based materials [J]. *Journal of Spectroscopy*, 2016, 2016: 9605312.
- [14] 桑璐媛,袁超,刘亚伟,等.不同盐离子对 κ -卡拉胶凝胶质构及流变学性质的影响[J].*中国食品添加剂*,2017,2:65-69.
- [15] 庄远红,潘裕添,刘静娜,等.盐离子对魔芋多糖-蛋白复配体系凝胶特性及色泽的影响[J].*食品科学技术学报*,2014,32(6):19-23.
- [16] REN J, LI X, HUANG Y, et al. Robust and precise three-dimensional printing of high-amylose starch gels via concentrated calcium chloride regulation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2026, 379: 125016.
- [17] 苏一帆,钱志强,刘忠.无机盐对 κ -卡拉胶凝胶行为影响的机理[J].*盐科学与化工*,2021,50(8):16-20.
- [18] ERANDA D H U, CHAIJAN M, CASTRO-MUÑOZ R. Current advances in surface wettability in food packaging materials: Strategies, methods and future trends [J]. *Journal of Food Engineering*, 2025, 391: 112440.
- [19] ELFARUK M S, WEN C, CHI C, et al. Effect of salt addition on iota-carrageenan solution properties [J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 113: 106491.
- [20] SUI C, ZHANG W, YE F, et al. Preparation, physical, and mechanical properties of soy protein isolate/guar gum composite films prepared by solution casting [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(18): 43382.

- [21] WANG Y, NIE L, LIU J. Preparation of hydrophobic SiO₂ film with high transmittance by sol mixing method [J]. Chemical Physics Letters, 2020, 747: 137331.
- [22] GUERRERO P, ETXABIDE A, LECETA I, et al. Extraction of agar from *Gelidium sesquipedale* (Rhodophyta) and surface characterization of agar based films [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 99: 491-498.
- [23] ZHONG Y, LI Y. Effects of glycerol and storage relative humidity on the properties of kudzu starch-based edible films [J]. Starch/Stärke, 2014, 66(5-6): 524-532.
- [24] HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ J, MARTINEZ-TRESPALACIOS J, MARQUEZ E. Development of a measurement system using infrared spectroscopy-attenuated total reflectance, principal component analysis and artificial intelligence for the safe quantification of the nucleating agent sorbitol in food packaging [J]. Foods, 2024, 13(8): 1200.
- [25] YERMAGAMBETOVA A D, TAZHIBAYEVA S M, TYUSSYUPOVA B B, et al. Effect of plasticizers on the rheological properties of xanthan gum-starch biodegradable films [J]. Heliyon, 2024, 10(14): e34550.
- [26] SIRBU E E, DINITA A, TĂNASE M, et al. Influence of plasticizers concentration on thermal, mechanical, and physicochemical properties on starch films [J]. Processes, 2024, 12(9): 2021.
- [27] 颜田田,戚勃,杨贤庆,等.增塑剂对卡拉胶可食用膜性能的影响[J].食品与发酵工业,2019,45(23):97-102.
- [28] XU X, WANG B, GAO W, et al. Effect of different proportions of glycerol and D-mannitol as plasticizer on the properties of extruded corn starch [J]. Frontiers in Nutrition, 2024, 10: 1335812.
- [29] FU Z Q, GUO S X, SUN Y, et al. Effect of glycerol content on the properties of potato flour films [J]. Starch, 2021, 73(5-6): 2000203.
- [30] MALI S, SAKANAKA L S, YAMASHITA F, et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60(3): 283-289.