

茶多酚对壳聚糖/聚乙烯醇复合膜性能的影响

朱明秀, 黄崇杏, 蓝鸿雁, 柳英, 李志嘉, 杜恒
(广西大学, 南宁 530000)

摘要: **目的** 以茶多酚为改性剂对壳聚糖/聚乙烯醇复合膜进行共混改性, 制备一种综合性能良好的绿色包装材料。**方法** 采用溶液共混法制备不同茶多酚质量分数的壳聚糖/聚乙烯醇复合膜, 并对其进行红外光谱分析, 以及力学性能、水溶性、气体阻隔性、抗氧化性能的测试。**结果** 茶多酚与壳聚糖/聚乙烯醇基质间发生了分子间相互作用, 当茶多酚的质量分数为 2% 时复合膜的综合性能最好, 拉伸强度提高了 4.99%, 且可保持较高的断裂伸长率, 水溶性、水蒸气透过率和氧气透过率分别降低了 82.43%, 51.40% 和 72.77%, 抗氧化能力增强了 58.54%。**结论** 添加适量的茶多酚能够提高壳聚糖/聚乙烯醇复合膜的力学性能和耐水性, 并改善其气体阻隔性和抗氧化性能。

关键词: 茶多酚; 壳聚糖; 聚乙烯醇; 水溶性; 抗氧化性

中图分类号: TB484.6; TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2018)05-0110-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.05.021

Effect of Tea Polyphenols on Properties of Chitosan/Polyvinyl Alcohol Composite Films

ZHU Ming-xiu, HUANG Chong-xing, LAN Hong-yan, LIU Ying, LI Zhi-jia, DU Heng
(Guangxi University, Nanning 530000, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a green packaging material with good comprehensive properties, with tea polyphenol (TP) as a modifier to modify chitosan (CS)/polyvinyl alcohol (PVA) composite films. The CS/PVA composite films with different TP mass fractions were prepared by solution blending, and the IR analysis on the composite films was done. The mechanical property, water solubility, gas barrier property and antioxidant activity were tested. The results showed that there were molecular interactions between TP and CS/PVA substrate. When the mass fraction of TP was 2%, the composite film had the best comprehensive property. The tensile strength was improved by 4.99%, and the elongation at break was at a relatively high level. Meanwhile, the water solubility, water vapor transmission rate and oxygen transmission rate of the CS/PVA composite film were decreased by 82.43%, 51.40% and 72.77%, respectively, and the antioxidant activity was increased by 58.54%. Proper addition of TP can enhance the mechanical properties and water resistance of CS/PVA composite films, and improve the gas barrier property.

KEY WORDS: tea polyphenols; chitosan; polyvinyl alcohol; water solubility; antioxidant property

近年来, 随着人们环保意识的增强, 不可降解塑料包装引起的“白色污染”问题越来越受到关注, 可生物降解、安全无毒的绿色包装材料成为国内外的研究热点。壳聚糖 (CS) 是甲壳素的脱乙酰化产物, 来源丰富, 具有良好的成膜性、生物降解性、生物相容性、广谱抑菌性以及无毒、可再生等优点^[1-2]。聚乙烯醇 (PVA) 是聚乙酸乙烯酯的水解产物, 安全无毒,

有优良的生物相容性、生物可降解性和成膜性, 由其制备的薄膜表面光滑, 透明度高, 柔韧性、气体阻隔性、耐化学性等性能优异^[3-4]。将壳聚糖、聚乙烯醇共混, 能够改善共混后膜的综合力学性能和透气性能, 使其具备抗菌性, 并且可降低壳聚糖抗菌膜的生产成本, 达到协同增效的作用^[5-6]。由于壳聚糖和聚乙烯醇的主链上含有大量亲水性基团, 复合膜耐水性

收稿日期: 2017-02-13

作者简介: 朱明秀 (1991—), 女, 广西大学硕士生, 主攻食品抗菌包装材料。

通信作者: 黄崇杏 (1977—), 女, 广西大学教授, 主要研究方向为绿色包装材料及食品包装安全。

差, 湿态强度低^[7], 一定程度上限制了它在包装中的应用。

茶多酚 (TP) 是茶叶中多酚类物质的总称, 无毒无害, 具有极好的抗氧化、抗菌、防癌等作用, 其因多酚结构而具备能够形成稳定氢键结构的潜能, 是一种安全、高效的天然改性剂^[8-9]。将茶多酚添加到壳聚糖^[10]、聚乙烯醇^[8]、胶原^[9]、明胶^[11]、大豆分离蛋白^[12]、聚乳酸^[13]等高分子膜中进行改性, 可以增强膜的拉伸强度、耐水性和抗氧化性, 使其具备较好的阻湿、阻氧性能。目前, 以茶多酚为改性剂与壳聚糖、聚乙烯醇两者同时共混制膜的研究鲜有报道。这里以壳聚糖和聚乙烯醇为基材, 以茶多酚为改性剂制备复合膜, 研究不同质量分数的茶多酚对壳聚糖/聚乙烯醇复合膜的结构、力学性能、水溶性、气体阻隔性和抗氧化性的影响, 旨在在进一步提高壳聚糖/聚乙烯醇复合膜的综合性能, 为研发基于壳聚糖和聚乙烯醇的包装材料提供理论依据和基础数据。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: 壳聚糖 (CS, 脱乙酰度为 80.0%~95.0%), 聚乙烯醇 (PVA, 1750±50, 纯度≥99.0%), 国药集团化学试剂有限公司; 茶多酚 (TP, 纯度为 99%), 珠海味佳食品添加剂有限公司; 1, 1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH, 纯度≥97.0%), 成都艾科达化学试剂有限公司; 其他试剂为市售试剂。主要仪器: VERTEX 70 傅里叶变换红外光谱仪, 德国 BRUKER 公司; 3367 电子万能材料试验机, 美国 INSTRON 公司; SPECORD 50 PLUS 紫外可见分光光度计, 德国 Analytik Jena AG 公司; PERMATRAN-W Model 3/61 水蒸气透过率测试仪, OXTRAN Model 2/21 氧气透过率测试仪, 美国 MOCON 公司。

1.2 试样制备

将 CS 溶于体积分数为 1% 的乙酸溶液, 室温搅拌溶解, 得到质量分数为 3% 的 CS 溶液; 取 PVA 溶于水, 85 °C 下搅拌溶解, 得到质量分数为 8% 的 PVA 溶液。将上述 2 种溶液按 CS 和 PVA 质量比为 1:5 进行混合, 然后根据 PVA 干质量的 0, 1%, 2%, 3%, 4% 和 5% 称取 TP 溶于水并快速加入混合液中, 80 °C 下搅拌 1 h, 冷却至室温。在有机玻璃板上刮膜, 50 °C 下干燥 10 h。冷却揭膜, 在 23 °C、相对湿度 50% 的环境下放置 48 h 后进行相关性能的测试。

1.3 性能测试

1.3.1 红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪对试样进行红外光

谱测定, 扫描范围为 4000~500 cm^{-1} 。

1.3.2 力学性能测试

根据 GB/T 1040.3—2006, 将复合膜裁成 15 mm×100 mm 的长方形, 在电子万能材料试验机上测定拉伸强度和断裂伸长率, 测试的初始夹距为 50 mm, 测试速度为 100 mm/min。

1.3.3 水溶性测试

参照彭勇等^[14]的方法, 稍作修改。将复合膜裁成 20 mm×20 mm 的正方形, 50 °C 干燥箱中干燥 24 h, 置于干燥器中冷却至室温后进行称量; 将试样浸入盛有 50 mL 蒸馏水的烧杯中, 23 °C 下溶解 24 h 后取出试样, 50 °C 干燥箱中干燥 24 h, 于干燥器中冷却至室温后进行称量。水溶性 W_s (%) 的计算为:

$$W_s = (m_1 - m_2) / m_2 \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为试样浸泡前干燥后的质量 (g); m_2 为试样浸泡后并最终干燥的质量 (g)。

1.3.4 水蒸气透过率测试

根据 GB/T 26253—2010, 采用水蒸气透过率测试仪测定复合膜的透湿性能, 单位为 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

1.3.5 氧气透过率测试

根据 GB/T 19789—2005, 采用氧气透过率测试仪测定复合膜的透氧性能, 单位为 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

1.3.6 抗氧化性能测试

参照 Siripatrawan 等^[10]的方法, 将 1 mL 浓度为 1 mmol/L 的 DPPH 甲醇溶液与 3 mL 复合膜浸泡液充分混合, 于室温下暗处静置 30 min, 然后采用紫外分光光度计在 517 nm 处测定混合液的吸光度。DPPH 自由基清除率 R_{DPPH} (%) 的计算为:

$$R_{\text{DPPH}} = (A_{\text{DPPH}} - A_s) / A_{\text{DPPH}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: A_{DPPH} 为 DPPH 甲醇溶液在 517 nm 处的吸光度; A_s 为 DPPH 甲醇溶液和复合膜浸泡液混合液在 517 nm 处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

红外光谱是可用于研究氢键及相容性的辅助工具, 通过红外光谱谱图的分析可以得出氢键的归属及其作用强度^[15]。TP 及复合膜添加 TP 前后的红外光谱见图 1。

在 TP 的红外光谱中, 3500~3000 cm^{-1} 处的宽峰为 O—H 对称伸缩振动引起的酚羟基强特征峰, 在 1740 cm^{-1} 有一个较强的 C=O 伸缩振动吸收峰, 1615 cm^{-1} 为苯环骨架 C=C 伸缩振动强吸收峰, 1150~1030 cm^{-1} 为 C—O—C 伸缩振动吸收峰^[8]。对比添加 TP 前后的红外光谱可以看出, 复合膜在 3274 cm^{-1} 处附近

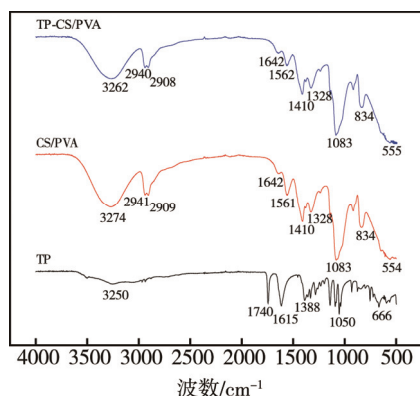


图1 TP、CS/PVA膜和TP-CS/PVA膜的红外光谱
Fig.1 IR spectra of TP, CS/PVA films and TP-CS/PVA films

的O—H伸缩振动峰向低波数移动至 3262 cm^{-1} 处。Iman等^[16]指出,分子间相互作用增强时会伴随着吸收峰向低波数移动,说明TP分子中大量的酚羟基与膜上的羟基之间可能生成了较强的氢键。这与张礼华^[8]、Siripatrawan等^[10]研究的TP与PVA或CS之间相互作用的结果相一致。复合组分之间的氢键作用能有效地降低混合体系的吉布斯自由能,使各组分较好地相容^[7]。

2.2 力学性能

拉伸强度和断裂伸长率常用来检测膜材料的力学性能,分别反映材料的强度和塑性^[17]。不同TP质量分数对复合膜力学性能的影响见图2。可以看出,随着TP质量分数的增大,复合膜的拉伸强度先增加后减小,当TP质量分数为1%时,拉伸强度达到最大值 89.98 MPa 。TP质量分数从0%增加到2%时,复合膜的断裂伸长率下降较为缓慢;当TP质量分数大于2%后,断裂伸长率明显下降,由 51.87% 下降到 33.33% 。出现这种变化趋势的原因可能是添加少量TP时,TP中的多羟基化合物通过与CS和PVA生成氢键,增加了不同分子间的作用力,使复合膜的拉伸强度增大,断裂伸长率减小。研究表明,向CS中加入酚类化合物,可以形成氢键,提高膜的机械强度^[10]。TP含有疏水性基团苯环,加入复合膜中会造成膜的不连续性,使得膜的柔韧性降低,断裂伸长率下降^[18]。当TP质量分数过大,过高浓度的TP容易遮蔽其他分子聚拢在一起的作用中心,妨碍分子间的相互作用,并且过量的TP游离于复合膜中呈颗粒状,影响膜的网络结构稳定性^[8-9],因此降低了复合膜的拉伸强度和断裂伸长率。

2.3 水溶性

水溶性是反映膜材料耐水性能的重要指标,与材料的亲水性有关。不同TP质量分数制备的复合膜的水溶性见图3。可以看出,复合膜的水溶性随着TP质量分数的增大,呈先下降后上升的趋势。TP质量

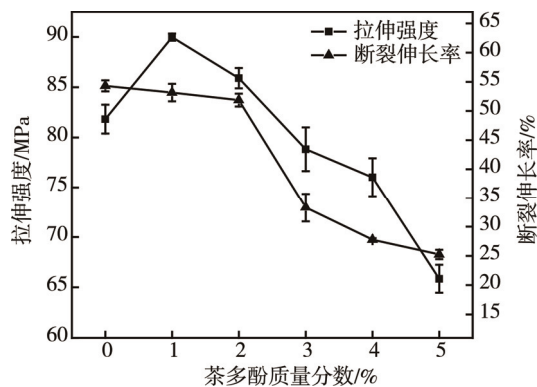


图2 不同TP质量分数的CS/PVA膜的拉伸强度和断裂伸长率
Fig.2 Tensile strength and elongation at break of CS/PVA films with different TP mass fractions

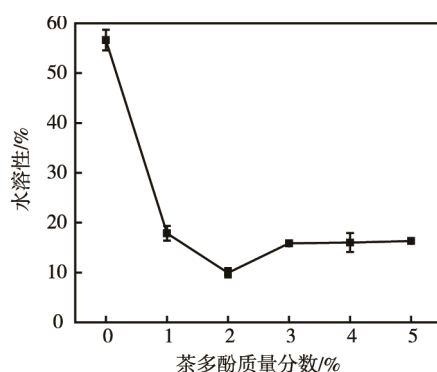


图3 不同TP质量分数的CS/PVA膜的水溶性
Fig.3 Water solubility of CS/PVA films with different TP mass fractions

分数为2%时,水溶性由未添加TP时的 56.62% 下降到最小值 9.95% ,当添加量继续增大,复合膜的水溶性反向增长,但变化较为平缓。加入TP后,复合膜的水溶性明显下降,这可能是因为TP中含有疏水性基团苯环,可以增强复合膜的疏水性^[11]。同时,TP通过与CS和PVA分子形成氢键减少复合膜中游离羟基的数目,限制它们与水分子通过羟基的结合作用,有效阻止亲水性分子物质溶于水中,使膜的水溶性下降^[19]。这与Wang等^[20]的结果相似。当TP过量时会在复合膜中形成颗粒状,阻碍分子间的相互作用,影响膜结构的均匀致密性,使得膜中部分亲水分子及过量的TP易溶于水,从而导致水溶性增加。

2.4 水蒸气透过率

膜材料的阻隔性直接影响包装内装物的质量,较强的阻湿性有利于产品的贮藏与运输。不同TP质量分数对复合膜水蒸气透过率的影响见图4。可以看出,未添加TP的复合膜水蒸气透过率为 $550.21\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,加入TP后,水蒸气透过率明显下降,当TP质量分数为2%时,水蒸气透过率达到最小值 $267.42\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。Wang等^[20]指出,TP加入CS膜后能使薄膜的水蒸气透过率明显下降,这与TP和CS之间产生强烈的相互作用有关。Siripatrawan等^[10]也得出了相似的结论。TP加入后,

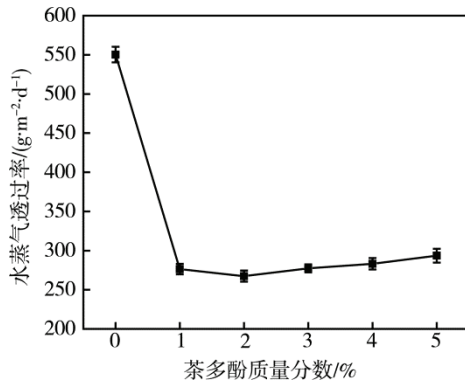


图 4 不同 TP 质量分数的 CS/PVA 膜的水蒸气透过率
Fig.4 Water vapor transmission rate of CS/PVA films with different TP mass fractions

通过分子间的相互作用减小了复合膜中不同分子间的间隙以及游离亲水基团羟基的数量,从而减少了水分子的吸附和透过量。当 TP 质量分数进一步增大,水蒸气透过率呈上升趋势,这主要是因为过量的 TP 在复合膜中呈颗粒状,使复合膜致密的结构遭到破坏,减弱了对水蒸气的屏障作用。

2.5 氧气透过率

氧气阻隔性能是食品类包装膜的重要功能之一,可有效阻碍食品与周围环境气体的交换,有利于延长货架期。TP 质量分数对复合膜氧气透过率的影响见图 5。可以看出,加入 TP 后复合膜的氧气透过率明显下降。TP 质量分数为 2% 时的氧气透过率为 $6.33 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,达到最低值。当 TP 质量分数较小时,复合膜的氧气透过率随着 TP 添加量的增加而降低,这可能是由于改性剂 TP 的引入,复合膜中不同分子间的作用力得到了增强,使膜的网络结构更加紧密,氧气透过率更低。随着 TP 质量分数继续增大,氧气透过率反而逐渐上升,说明 TP 过量会破坏膜的部分网络结构,使得氧气分子在膜中的扩散变得容易,以致阻隔氧气的能力下降。

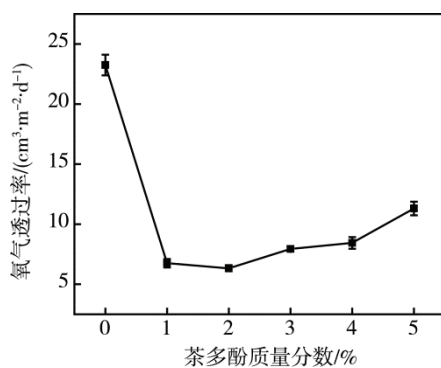


图 5 不同 TP 质量分数的 CS/PVA 膜的氧气透过率
Fig.5 Oxygen transmission rate of CS/PVA films with different TP mass fractions

2.6 抗氧化性能

DPPH 自由基已被广泛应用于测定化合物清除自由基的能力,进而评价其抗氧化性能。不同质量分数 TP 对复合膜的 DPPH 自由基清除率的影响见图 6。可以看出,添加 TP 有利于提高复合膜的抗氧化能力。当 TP 质量分数为 2% 时, DPPH 自由基清除率由未添加 TP 时的 45.50% 增加到 71.56%。随着 TP 质量分数的增大, DPPH 自由基清除率持续增大,并逐渐趋于平缓。TP 的抗氧化原理是利用具有很强供氢能力的酚羟基终止自由基链反应,清除活性氧,而当 TP 质量分数过大时,过量的 TP 在膜的表面形成颗粒状,使得酚羟基容易被空气中的氧逐渐消耗^[21],因此 DPPH 自由基清除率增加的幅度越来越小。

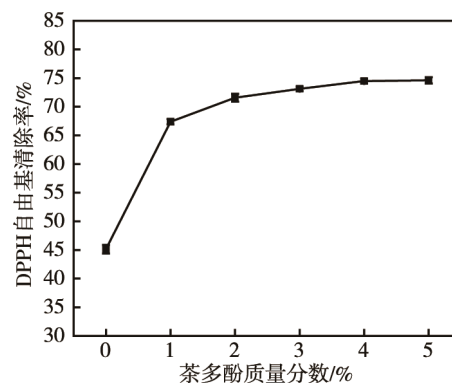


图 6 不同 TP 质量分数的 CS/PVA 膜的 DPPH 自由基清除率
Fig.6 DPPH radical scavenging activity of CS/PVA films with different TP mass fractions

3 结语

研究了天然改性剂 TP 对 CS/PVA 复合膜性能的影响,结果表明 TP 与 CS, PVA 共混时发生了较强的氢键作用。与未添加 TP 的 CS/PVA 复合膜相比, TP 质量分数为 2% 时复合膜的综合性能最好,其拉伸强度得到了提高,并且保持了较高的断裂伸长率,耐水性、气体阻隔性和抗氧化性能显著增强,整体具备良好的包装性能,如在此基础上进行更深入的研究开发,今后可望作为绿色包装材料在包装中得到应用。

参考文献:

- [1] LECETA I, GUERRERO P, IBARBURU I, et al. Characterization and Antimicrobial Analysis of Chitosan-based Films[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 116(4): 889—899.
- [2] 张权, 张婉玉, 尹进, 等. 可食性淀粉/壳聚糖复合膜的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2015, 36(13): 40—46.
ZHANG Quan, ZHANG Wan-yu, YIN Jin, et al. Prep

- aration and Properties of Edible Starch/Chitosan Composite Films[J]. *Packaging Engineering*, 2015, 36(13): 40—46.
- [3] BONILLA J, FORTUNATI E, ATARES L, et al. Physical, Structural and Antimicrobial Properties of Poly Vinyl Alcohol-chitosan Biodegradable Films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 35: 463—470.
- [4] 康智勇, 项爱民. 聚乙烯醇包装膜研究进展[J]. *塑料*, 2003(5): 65—69.
KANG Zhi-yong, XIANG Ai-min. Breakthrough of Study on PVA Packaging Film[J]. *Plastics*, 2003(5): 65—69.
- [5] RAFIQUE A, ZIA K M, ZUBER M, et al. Chitosan Functionalized Poly (Vinyl Alcohol) for Prospects Biomedical and Industrial Applications: A Review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 87: 141—154.
- [6] 刘文霞, 徐冬美, 时芳芳, 等. 壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的制备与性能[J]. *包装工程*, 2016, 37(7): 40—44.
LIU Wen-xia, XU Dong-mei, SHI Fang-fang, et al. Preparation and Properties of Chitosan/PVA Blend Films[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(7): 40—44.
- [7] 朱华跃, 肖玲. 戊二醛交联对壳聚糖/PVA 共混膜结构和性能的影响[J]. *浙江海洋学院学报(自然科学版)*, 2005(2): 126—129.
ZHU Hua-yue, XIAO Ling. Influence of Moist Heat Treatment or Cross Linking on the Water Resistance Properties and Structure of Chitosan/PVA Blend Films [J]. *Journal of Zhejiang Ocean University (Natural Science)*, 2005(2): 126—129.
- [8] 张礼华. 茶多酚改性聚乙烯醇的结构与性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2008.
ZHANG Li-hua. Studies on the Structure and Properties of Polyvinyl Alcohol Modified with Natural Polyphenol[D]. Shanghai: Donghua University, 2008.
- [9] 陈达佳, 利赵, 袁美兰, 等. 茶多酚对胶原蛋白-壳聚糖复合膜的影响[J]. *食品科学*, 2014, 35(20): 55—58.
CHEN Da-jia, LI Zhao, YUAN Mei-lan, et al. Effect of Tea Polyphenols on Collagen-chitosan Based Composite Films[J]. *Food Science*, 2014, 35(20): 55—58.
- [10] SIRIPATRAWAN U, HARTE B R. Physical Properties and Antioxidant Activity of an Active Film from Chitosan Incorporated with Green Tea Extract[J]. *Food Hydrocolloids*, 2010, 24(8): 770—775.
- [11] WU J L, CHEN S F, GE S Y, et al. Preparation, Properties and Antioxidant Activity of an Active Film from Silver Carp (*Hypophthalmichthys Molitrix*) Skin Gelatin Incorporated with Green Tea Extract[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 32(1): 42—51.
- [12] 郭丛珊, 张丽叶. 含茶多酚大豆分离蛋白抗菌膜的制备及其性能和保鲜效果[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2011(4): 104—109.
GUO Cong-shan, ZHANG Li-ye. Properties and Preservation Effect of Tea Polyphenol-incorporated Soy Protein Isolate Antibacterial Films[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2011(4): 104—109.
- [13] 吴艳, 覃宇悦, 袁明龙, 等. 聚乳酸-聚己内酯/茶多酚复合膜的性能研究[J]. *食品工业科技*, 2014(13): 144—146.
WU Yan, QIN Yu-yue, YUAN Ming-long, et al. Study on the Characteristic of Polylactide-poly(ϵ -caprolactone)/tea Polyphenol Composite Film[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014(13): 144—146.
- [14] 彭勇, 李云飞, 项凯翔. 绿茶多酚提高壳聚糖包装膜的抗氧化性能[J]. *农业工程学报*, 2013(14): 269—276.
PENG Yong, LI Yun-fei, XIANG Kai-xiang. Adding Green Tea Polyphenols Enhances Antioxidant of Chitosan Film[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013(14): 269—276.
- [15] SAWATARI C, KONDO T. Interchain Hydrogen Bonds in Blend Films of Poly (Vinyl Alcohol) and Its Derivatives with Poly (Ethylene Oxide)[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(6): 1949—1955.
- [16] IMAN M, MAJI T K. Effect of Crosslinker and Nanoclay on Starch and Jute Fabric Based Green Nanocomposites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(1): 290—297.
- [17] 杨健, 连紫璇, 黄素雅, 等. 甘油三元醇对壳聚糖/聚乙烯醇复合膜的影响[J]. *科技通报*, 2015(11): 4—9.
YANG Jian, LIAN Zi-xuan, HUANG Su-ya, et al. Effects of Triol on the Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol) Composite Films[J]. *Bulletin of Science and Technology*, 2015(11): 4—9.
- [18] 刘伟. 姜酚抑菌作用及姜酚-壳聚糖复合膜性质与应用研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
LIU Wei. Studies on Bacteriostasis of Gingerols, Properties and Applications of Gingerols-Chitosan Composite Films[D]. Beijing: China Agricultural University, 2015.
- [19] 高艳阳, 赖仰洲, 李昭昭, 等. 基于茶多酚的壳聚糖基抗氧化复合膜的制备与性能研究[J]. *化工新型材料*, 2016(6): 178—180.
GAO Yan-yang, LAI Yang-zhou, LI Zhao-zhao, et al. Study on the Preparation and Performance of Chitosan Matrix Antioxidant Composite Film Based on Tea Polyphenol[J]. *New Chemical Materials*, 2016(6): 178—180.
- [20] WANG L Y, DONG Y, MEN H T, et al. Preparation and Characterization of Active Films Based on Chitosan Incorporated Tea Polyphenols[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 32(1): 35—41.
- [21] 王丽岩. 壳聚糖基活性包装膜的性能及其在食品贮藏中应用的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
WANG Li-yan. Studies on Performance of Chitosan Based Activity Packaging Films[D]. Changchun: Jilin University, 2013.