

天然抗氧化羟丙基甲基纤维素水溶性包装薄膜

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.03.007

张艳平 王家俊
余丽萍 孙 甜

浙江理工大学
材料与纺织学院
浙江 杭州 310018

摘 要：将竹叶抗氧化剂（AOB）添加到羟丙基甲基纤维素（HPMC）制膜液中，采用流延法制得具有抗氧化性能的 AOB/HPMC 复合水溶性包装薄膜。并通过红外吸收光谱、X 射线衍射、热重分析等对复合薄膜的官能团变化、结晶情况等进行了表征，测定了样品薄膜的透光率和雾度，利用 DPPH 自由基清除实验分析了薄膜的抗氧化性能。研究了 AOB 的添加量对复合包装薄膜的抗氧化性能、水溶性、力学性能和光学性能的影响。实验结果表明：AOB 的添加没有破坏 HPMC 本身的基团，仅扰乱了分子链的排列，导致 AOB/HPMC 复合薄膜的结晶度下降，热分解温度提高，热稳定性能加强，具有抗氧化性的功能特性；且随着 AOB 添加量的不断增加，复合水溶性包装薄膜的水溶性不断提高，力学性能和光学性能有所下降，但下降幅度不大，抗氧化性能先增大后降低，当 AOB 的添加质量分数为 0.03% 时，复合薄膜对 DPPH 自由基的清除率达最大值，为 89.34%。

关键词：羟丙基甲基纤维素；抗氧化性能；水溶性；包装薄膜

中图分类号：TB484.6

文献标志码：A

文章编号：1674-7100(2017)03-0050-08

0 引言

近年来，随着人们对食品包装要求的不断提高，各种新型包装技术不断被研发并应用，其中抗氧化包装是最有发展前景的一种包装技术^[1]。所谓抗氧化包装，就是在食品包装材料中加入抗氧化剂，从而改善被包装食品的包装环境，减缓食品的氧化速率，达到延长食品货架期的一种包装技术^[1]。包装材料研究人员通过将抗氧化剂加入常用的塑料薄膜材料中，如聚乙烯、聚丙烯、乙烯-乙醇醇共聚物等，制得各种抗氧化性包装薄膜，并对薄膜的性能及其应用做了相应的研究^[2-5]。目前，合成抗氧化剂的应用较为普遍，但关于合成抗氧化剂的安全性问题，人们仍存在较多的争议^[6]。因此，采用安全性较高的抗氧化剂制成抗氧化包装材料具有较大的现实意义。

天然抗氧化剂因其安全性高且对人体有益而受到了包装材料科研工作者的广泛关注^[7]。例如 C. Wessling 等^[8]将维生素 E 添加到低密度聚乙烯材料中，发现改进后的材料能有效抑制亚油酸乳液的氧化，但低密度聚乙烯材料不可降解，存在严重的环境污染问题；而 E. Portes 等^[9]通过在壳聚糖薄膜中添加天然抗氧化剂四氢姜黄素，制备了具有抗氧化性能的壳聚糖薄膜。

竹叶抗氧化剂（antioxidant of bamboo, AOB）是一种具有良好水溶性的天然抗氧化剂，已被列入 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》，被批准作为天然食品抗氧化剂使用，可作为焙烤、油炸类等食品的添加剂^[10]。

作为天然纤维素衍生物的羟丙基甲基纤维素

收稿日期：2016-11-05

作者简介：张艳平（1991-），女，河南周口人，浙江理工大学硕士生，主要研究方向为可降解包装材料，

E-mail: YPzhang524@163.com

通信作者：王家俊（1963-），男，浙江杭州人，浙江理工大学教授，博士，博士生导师，主要从事可降解包装材料，高分子与复合材料方面的研究，E-mail: wangjhz@163.com

(hydroxypropyl methyl cellulose, HPMC), 具有很好的水溶性、良好的成膜性能和优异的稳定性能等, 被广泛应用于化妆品、医药及食品等领域^[1]。目前, 国内外报道了较多科研工作者以 HPMC 作为涂膜剂, 将其应用在李子^[12]、柑橘^[13]、葡萄^[14]和杨梅^[15-16]等水果的保鲜中; 也报道了部分科研工作者将 HPMC 和壳聚糖、魔芋葡甘聚糖等共混制备复合包装膜的研究。而以 HPMC 为基材的抗氧化水溶性包装薄膜及其抗氧化剂对其性能的影响方面的研究, 鲜有报道。因此, 本文拟以竹叶抗氧化剂为天然抗氧化剂添加剂, 制备含不同质量分数竹叶抗氧化剂的 HPMC 水溶性复合包装薄膜, 并利用红外吸收光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 仪、广角 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪、热重分析 (thermo gravimetric analysis, TGA) 仪等研究所制备薄膜的抗氧化性能、水溶性、力学性能、光学性能等, 为其在食品包装体系中的应用提供一定的参考依据^[1]。

1 实验部分

1.1 实验材料

羟丙基甲基纤维素: 其中甲氧基的质量分数为 26.04%, 羟丙氧基的质量分数为 6.08%, 黏度为 6 980 mPa·s, 山东一腾化工有限公司生产;

竹叶抗氧化剂: 食品级, 河南豫中生物科技有限公司生产;

1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical 2,2-diphenyl-1-(2,4,6-trinitrophenyl)hydrazyl, DPPH): 分析纯, 上海多烯生物科技有限公司生产;

无水乙醇: 分析纯, 杭州高晶精细化工有限公司生产;

蒸馏水: 自制。

1.2 仪器与设备

Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪, 由美国热电公司生产;

ARL XTRA 型 X 射线衍射仪, 由日本电子株式会社 (Japan electron optics laboratory, JEOL) 生产;

PYRIS-1 型热重分析仪, 由美国珀金-埃尔默公司生产;

Lambda 900 型紫外分光光度计, 由美国 Perkin Elmer 公司生产;

INSTRON (5943) 微型电子万能拉伸试验机, 由英斯特朗 (上海) 试验设备贸易有限公司生产;

WGE-S 型透光雾度测试仪, 由上海精密科学仪器有限公司生产;

EP114C 型电子天平, 由上海精密仪器仪表有限公司生产;

HK7-02 型恒速磁力搅拌器, 由上海雷磁创益仪器仪表有限公司生产;

DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱, 由上海精密实验设备有限公司生产。

1.3 试样的制备

采用溶液流延法制备不同竹叶抗氧化剂添加量的羟丙基甲基纤维素水溶性包装薄膜, 具体的操作如下: 首先, 配制质量分数为 5% 的羟丙基甲基纤维素水溶液, 搅拌均匀; 然后分别向羟丙基甲基纤维素成膜液中加入一定比例 (添加质量分数为 0, 0.01%, 0.03%, 0.05%, 0.07%, 0.09%) 的竹叶抗氧化剂, 继续搅拌至充分混合均匀; 室温下静置 3~5 min (脱泡), 即得含不同质量分数竹叶抗氧化剂的 HPMC 成膜液; 最后, 将成膜液注入玻璃培养皿内流延成膜, 并置于 40~50 °C 的鼓风干燥箱中烘干, 揭膜后将其放入干燥箱内保存备用。

下文中, 制备得到的竹叶抗氧化剂 / 羟丙基甲基纤维素复合水溶性包装薄膜简称 AOB/HPMC 薄膜, 作为参比样的羟丙基甲基纤维素水溶性包装薄膜简称 HPMC 薄膜。

1.4 测试与分析

1.4.1 FTIR 分析

FTIR 是表征分子结构中所含有的官能团, 也是鉴别官能团的强有力手段。采用傅里叶红外光谱仪测定实验用包装薄膜的红外吸收光谱^[17]。本实验采用薄膜法, 扫描范围为 500~4 000 cm⁻¹, 扫描次数为 32。且先将样品膜在 50 °C 干燥箱中干燥 24 h 后再进行红外光谱测定。

1.4.2 XRD 分析

XRD 是在分子水平上对物质的结晶状态进行分析, 采用 X 射线衍射仪进行测定。测量条件如下: X 射线源为镍滤 Cu-k α 线 (40 kV, 40 mA); 扫描角度为 0°~80° (2 θ); 扫描速度为 6 (°)/min。

1.4.3 TGA 分析

热重分析的目的在于研究材料的热稳定性能。本实验采用热重分析仪进行热重分析, 测试的样品先

在真空干燥箱中干燥,然后装到氧化铝坩埚中进行热重测试,测试时温度以 20 °C/min 的速率上升,测试范围为 25~500 °C;以空气作为保护气体,且以 40 mL/min 的通入速率进行测试,研究薄膜随温度升高的失重情况,并通过 TGA 曲线,分析薄膜的热稳定性能。

1.4.4 抗氧化性能的测定

为测定所制得的 HPMC 薄膜和 AOB/HPMC 薄膜的抗氧化性能,选用 DPPH 自由基清除法实验来测定薄膜对 DPPH 自由基的清除率,从而间接测定薄膜的抗氧化性能。

1) DPPH 溶液的制备。避光条件下,取 DPPH 2 mg,溶于 40 mL 乙醇溶剂中,超声处理 5 min,充分振荡使上下各部分均匀。将混匀的 DPPH 溶液放入冰箱中,于 4 °C 条件下冷藏备用。

2) 自由基清除率的测定。参考樊琛等^[18]的实验方法,并稍作修改。首先,取 DPPH 溶液 2 mL 加入试管中,再加入 1 mL 蒸馏水,充分振荡混匀,用紫外分光光度计于 523 nm 下测量溶液的吸光度值,此值记为 A_0 。然后取 DPPH 溶液 2 mL 加入试管中,再加入 1 mL HPMC 薄膜溶液,充分振荡混匀,用紫外分光光度计测量溶液的吸光度值,此值记为 A 。测试时以水为空白对照,每组取 3 个平行数据。最后,用如下公式计算 DPPH 自由基的清除率^[18]:

$$\eta_{\text{inhibition}} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

1.4.5 水溶性的测定

裁取 30 mm × 30 mm、厚约 45 μm 的样品薄膜,在 200 mL 的烧杯中加入 100 mL 的水,将薄膜放在水面中央,测定薄膜完全消失的时间^[19]。每个样品测 3 次,取其平均值,单位为 min^[20]。

1.4.6 力学性能的测定

薄膜的拉伸强度和断裂伸长率常被作为判断其力学性能的标准。拉伸强度是指薄膜试样被拉断时所受的最大拉伸应力,单位为 MPa;断裂伸长率是薄膜拉断时的长度与原长度的比值,单位为 %。利用微型电子万能拉伸试验机,按照 GB 13022—1991《塑料薄膜拉伸性能试验方法》中的要求,在温度为 25 °C、相对湿度(relative humidity, RH)为 50% 的条件下测试薄膜的力学性能,且选择厚度均匀、表面洁净无杂质的样品进行测试。每个样品测试 3 次,取平均值。

1.4.7 光学性能的测定

光学性能是评价包装薄膜的一个重要参数,主要包括薄膜的透光率与雾度。采用透光雾度测试仪测定样品薄膜的透光率和雾度。选取表面洁净、无折痕的测试样品,轻轻地将样品放在测试架上,用吸盘将其固定,在室温(温度为 25 °C、RH 为 50%)条件下测定薄膜的透光率和雾度,每个样品测试 3 次,取其平均值^[21]。

1.5 数据处理

采用 Excel 处理实验数据,采用 Origin 软件作图。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 所示为抗氧化剂和 2 种实验薄膜的红外光谱图,其中 a 图为 AOB 的红外光谱图, b 图为 HPMC 薄膜和 AOB 添加质量分数为 0.03% 的 AOB/HPMC 复合薄膜的红外光谱图。

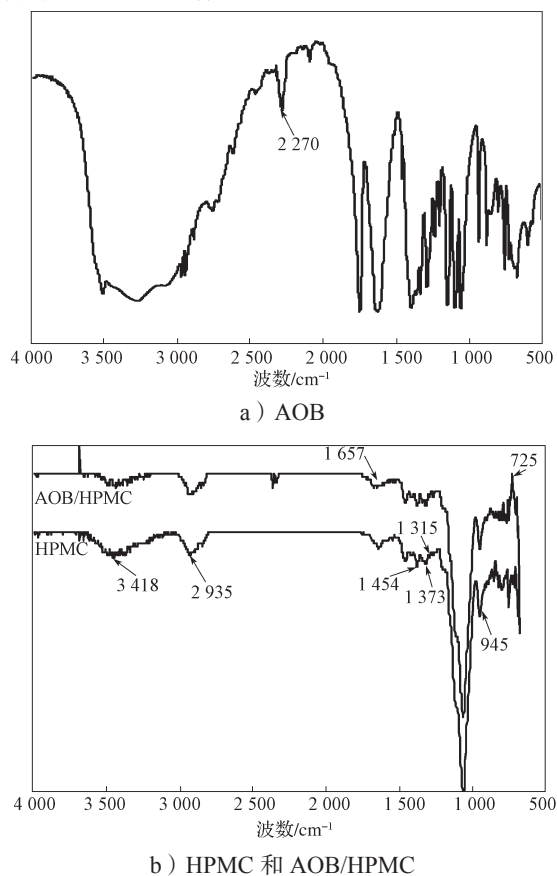


图 1 实验薄膜的红外光谱图

Fig. 1 FTIR of films

由图 1a 所示 AOB 的红外光谱图可知,竹叶抗氧化剂的特征骨架振动峰主要集中在 2 010~2 500 cm⁻¹

区域, 这是其叁键和累积双键的伸缩振动特征吸收峰区域, 其中, $2\ 280\sim 2\ 265\text{ cm}^{-1}$ 区域是 —N=C=O 的伸缩振动特征吸收峰区域。

由图 1b 可知, HPMC 薄膜的特征骨架振动峰主要集中在 $2\ 600\sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 和 $750\sim 1\ 700\text{ cm}^{-1}$ 这 2 个区域内。其中, $3\ 418\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收带是由 O—H 键的伸缩振动引起的, $2\ 935\text{ cm}^{-1}$ 处的是 $\text{—CH}_2\text{—}$ 基的伸缩振动特征吸收峰, $1\ 050\text{ cm}^{-1}$ 处是伯仲羟基上 —C—O—C— 以及 —C—O— 的伸缩振动特征吸收峰, $1\ 657\text{ cm}^{-1}$ 处是苯环上的羟基在骨架伸缩振动时产生的特征吸收峰, 而在 945 cm^{-1} 处是 —CH_3 的摇摆吸收峰^[22]。在 $1\ 454, 1\ 373, 1\ 315, 945\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别归属于 —CH_3 的非对称、对称变形振动、面内和面外弯曲振动特征吸收峰^[17]。

对比 HPMC 薄膜和 AOB/HPMC 薄膜的红外光谱图可知, 用 AOB 对 HPMC 进行改性, 随着 AOB 的加入, AOB/HPMC 薄膜的各特征峰位置没有发生偏移, 说明 AOB 的添加没有破坏 HPMC 本身的基团。AOB/HPMC 薄膜在 $2\ 935\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 050\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰未发生明显变化, 但 $3\ 418\text{ cm}^{-1}$ 附近 O—H 键的伸缩振动峰减弱。这表明薄膜中羟基数量减少, 峰形的变化主要是由于氢键诱导使与之相邻的甲基或亚甲基谱带发生变化而引起的。可见, AOB 的加入对分子间氢键有影响^[23]。由 AOB/HPMC 薄膜的红外谱图还可得知, 添加了 AOB 后, 曲线在 $2\ 270\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了新的吸收峰, 对比 AOB 的红外谱图可知, 此吸收峰是 AOB 在 $2\ 270\text{ cm}^{-1}$ 附近的叁键和累积双键伸缩振动特征吸收峰, 这为 AOB/HPMC 薄膜具有抗氧化性能提供了依据。

2.2 XRD 分析

实验所得 HPMC 薄膜和 AOB/HPMC 水溶性薄膜的 XRD 谱图如图 2 所示。

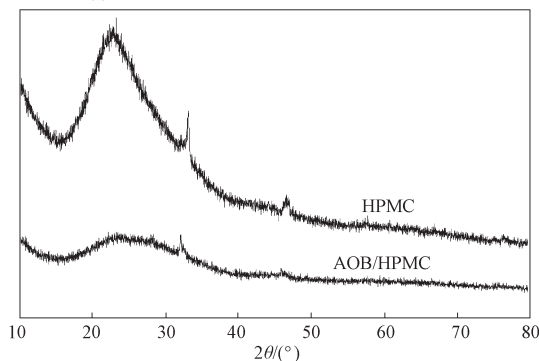


图 2 HPMC 和 AOB/HPMC 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD of HPMC and AOB/HPMC films

由图 2 可知, HPMC 薄膜的 XRD 谱图具有 3 个衍射峰, 分别位于 24.6° , 32.6° 和 47.5° 处。其中, 在 $2\theta=24.6^\circ$ 附近是一个弥散的宽峰, 在 32.6° 附近的衍射峰是 HPMC 薄膜的结晶峰, 47.5° 附近是一个小的衍射峰。而随着 AOB 的加入, AOB/HPMC 复合薄膜的 XRD 谱图中: 24.6° 附近的衍射峰减弱, 32.6° 附近的结晶峰明显减弱, 而 47.5° 附近的衍射峰基本消失。这一结果表明, 随着 AOB 的加入, AOB/HPMC 薄膜的结晶度下降, 这说明 AOB 的加入扰乱了 HPMC 分子链的排列顺序。

2.3 TGA 分析

图 3 所示为 HPMC 薄膜和 AOB/HPMC 薄膜的热分解过程。

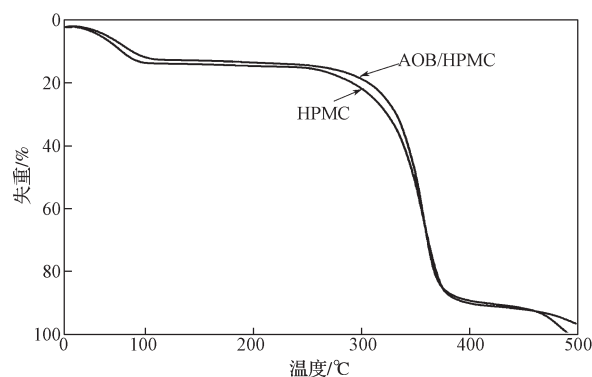


图 3 HPMC 和 AOB/HPMC 薄膜的热重分析曲线

Fig. 3 The curve of thermogravimetric analysis of HPMC and AOB/HPMC films

通过图 3 所示热重分析曲线可以看出, HPMC 薄膜和 AOB/HPMC 薄膜的热失重过程可以分为两个阶段: 第一阶段是由材料中结合水的散失所引起的失重, 该阶段失重较小; 第二个阶段是由 HPMC 薄膜高温下的分解所引起的失重, 该阶段失重较大。从热重分析曲线可以看出, 薄膜的热失重主要发生在 $250\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 只有 1 个分解点, 说明 HPMC 薄膜和 AOB/HPMC 薄膜都是一步分解。

根据图 3 中的 TGA 曲线, 可以得出 HPMC 薄膜和 AOB/HPMC 薄膜的热失重参数, 具体见表 1。

表 1 薄膜的热失重参数

Table 1 TGA parameters of HPMC and AOB/HPMC films

样 品	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{20\%}/^\circ\text{C}$	$T_{50\%}/^\circ\text{C}$
HPMC	37	67	312	357
AOB/HPMC	40	75	324	359

注: T_0 、 $T_{5\%}$ 、 $T_{20\%}$ 、 $T_{50\%}$ 分别表示薄膜起始分解温度和质量损失 5%、20%、50% 时的温度。

分析表1中各薄膜的热失重参数可以得知,相比于纯 HPMC 薄膜, AOB/HPMC 薄膜的起始分解温度有所提高,仅提高了 3℃;但是其热分解时的分解温度 $T_{20\%}$ 却提高了 12℃。这一结果说明,抗氧化剂 AOB 的加入提高了 AOB/HPMC 薄膜的热分解温度。这表明 AOB/HPMC 薄膜比纯 HPMC 薄膜的热稳定性性能好。

2.4 抗氧化性能

为探讨不同 AOB 添加量对 AOB/HPMC 薄膜抗氧化性能的影响,分别研究了 AOB 添加质量分数分别为 0, 0.01%, 0.03%, 0.05%, 0.07%, 0.09% 时所制备的复合薄膜,对 DPPH 自由基的清除率,所得结果如图 4 所示。

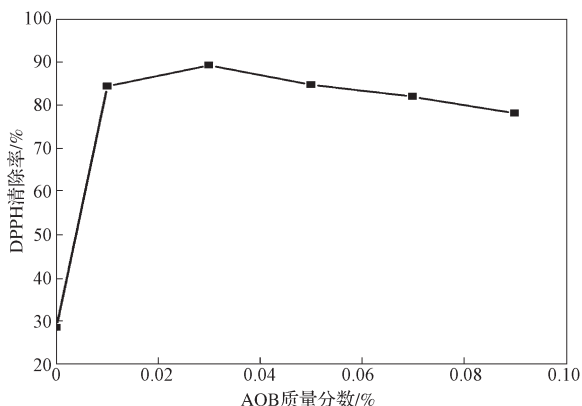


图 4 不同 AOB 添加量 HPMC 薄膜对 DPPH 自由基清除率的影响

Fig. 4 The effect of HPMC films with different AOB contents on DPPH inhibition

由图 4 可以看出, AOB 抗氧化剂的加入,显著提高了 HPMC 薄膜对 DPPH 自由基的清除率,即提高了薄膜的抗氧化性能。且随着 AOB 添加质量分数的增加, AOB/HPMC 复合薄膜对 DPPH 自由基的清除率先增加后逐渐降低。当抗氧化剂 AOB 的添加质量分数为 0.03% 时, AOB/HPMC 薄膜对 DPPH 自由基清除率的效果最好,此时其对 DPPH 自由基的清除率达到了 89.34%,可知此时的 AOB/HPMC 薄膜的抗氧化性能最好;而当 AOB 的添加质量分数为 0.05% 和 0.07% 时, AOB/HPMC 薄膜对 DPPH 自由基的清除率虽然稍高于 0.01% 的组别,但是明显低于添加质量分数为 0.03% 的组别。这可能是由于过量的天然抗氧化剂 AOB 的加入,导致了 AOB 分子间的团聚,因而其在复合薄膜中分布不均匀,从而影响了 AOB/HPMC 薄膜的抗氧化性作用效果。由此

可知,实验所制得 AOB/HPMC 薄膜具有很好的抗氧化性能,并且当 AOB 的添加质量分数为 0.03% 时,所得 AOB/HPMC 薄膜的抗氧化性能最强。

2.5 水溶性

图 5 所示为 AOB 对羟丙基甲基纤维素薄膜水溶性的影响曲线。

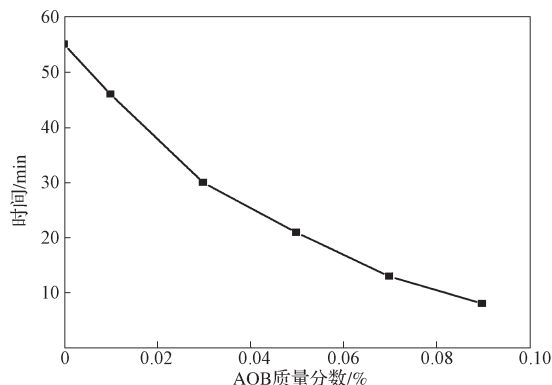


图 5 AOB 对 HPMC 薄膜水溶性的影响

Fig. 5 The effect of AOB on water soluble of HPMC films

由图 5 可知,不同 AOB 添加量对 HPMC 薄膜的水溶性影响显著。加入抗氧化剂 AOB 后,随着 AOB 添加质量分数的增加,薄膜溶于水的时间越短,说明 AOB/HPMC 薄膜的水溶性能越好。也就是说, AOB 的添加提高了 AOB/HPMC 薄膜的水溶性。由之前的 XRD 分析可以得知,添加 AOB 后, AOB/HPMC 薄膜的结晶度降低,使得水分子更容易进入 AOB/HPMC 薄膜,故在一定程度上提高了 AOB/HPMC 薄膜的水溶性。

2.6 力学性能

图 6 所示为 AOB/HPMC 薄膜的应力-应变曲线,图 7 为 AOB/HPMC 复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率曲线。

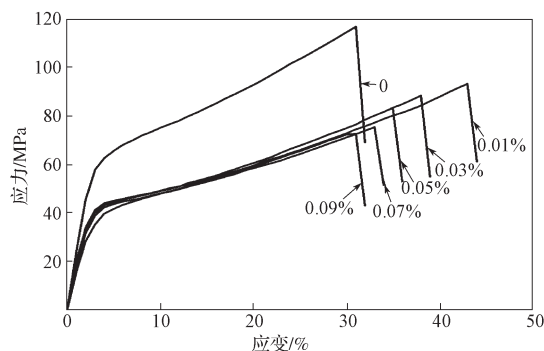


图 6 AOB/HPMC 薄膜的应力-应变曲线

Fig. 6 The stress-strain of AOB/HPMC films

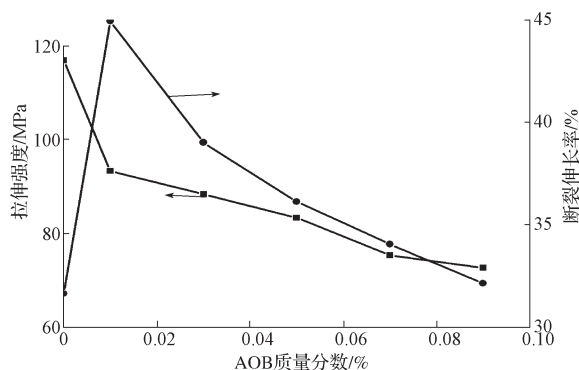


图 7 AOB 对 HPMC 薄膜拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig. 7 The effect of AOB on tensile strength and breaking elongation of HPMC films

由图 6 和 7 可以得知, 不同 AOB 添加量对薄膜力学性能的影响显著。添加 AOB 后, 复合薄膜的拉伸强度随着 AOB 添加量的增加而下降, 且下降的幅度越来越小, 而断裂伸长率则随着 AOB 添加量的增加先快速上升后又逐渐下降。当 AOB 的添加质量分数为 0.01% 时, 复合薄膜的断裂伸长率达最大值, 约 45%。可见, AOB 的添加量对 HPMC 薄膜的力学性能影响比较明显。

XRD 分析结果说明, AOB 的加入会使得 AOB 与 HPMC 薄膜的结晶度降低, 从而使 AOB/HPMC 薄膜的拉伸强度降低。由于分子间键力的存在, 大分子链的流动性较差, HPMC 薄膜内含刚性结构, 膜脆性较大, AOB 具有很好的互溶性和水溶性, 在与大分子溶液互溶的过程中, 减弱了分子链之间的作用力, 软化了 HPMC 薄膜的刚性结构, 使得 AOB/HPMC 薄膜变得柔软, 因而, AOB/HPMC 膜的断裂伸长率增加^[24]。随着 AOB 添加量的继续增加, AOB/HPMC 薄膜的断裂伸长率下降, 这是因为 AOB/HPMC 膜中的 AOB 使得大分子链间隙很大, 大分子之间无缠结点, 当薄膜受力时容易断裂, 从而使 AOB/HPMC 薄膜的断裂伸长率降低。

2.7 光学性能

图 8 所示为随着 AOB/HPMC 薄膜中 AOB 含量的变化其透光率和雾度的变化曲线。

由图 8 可见, 随着 AOB/HPMC 薄膜中 AOB 添加质量分数的增加, 其透光率先缓慢减小, 当 AOB 添加质量分数超过 0.05% 后, 快速下降; 雾度先缓慢增加后快速增加。当 AOB 的添加质量分数不超过 0.05% 时, AOB/HPMC 薄膜的透光率和雾度的变化

较慢; 当 AOB 的添加质量分数超过 0.05% 时, 其透光率和雾度的变化较快。故复合薄膜中 AOB 的添加质量分数不宜超过 0.05%。

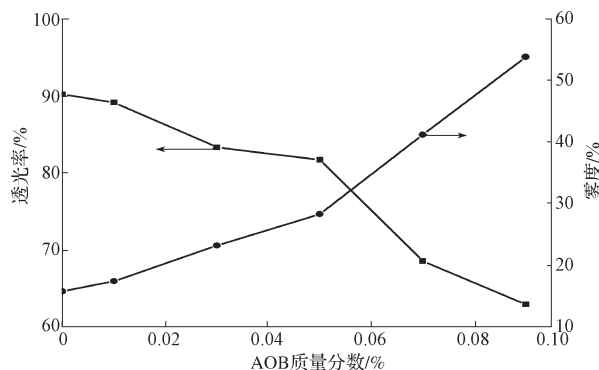


图 8 AOB 对 HPMC 薄膜光学性能的影响

Fig. 8 The effect of AOB on optical property of HPMC films

3 结论

以竹叶抗氧化剂 (AOB) 为天然抗氧化剂、羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 为成膜基体, 通过溶液共混、流延成膜法制备了一种新型的天然抗氧化包装薄膜。通过红外吸收光谱仪、X 射线衍射仪和热重分析仪等对薄膜官能团变化、结晶情况进行了表征, 且利用透光雾度测试仪测定了样品薄膜的透光率和雾度, 以 DPPH 自由基清除实验分析了薄膜的抗氧化性能, 可得出如下结论:

1) 本实验所制备的 AOB/HPMC 复合薄膜, 随着 AOB 的添加, 没有破坏 HPMC 本身的基团, 但扰乱了 HPMC 分子链的排列, 故复合薄膜的结晶度下降, 热分解温度提高, 热稳定性加强, 具有抗氧化性的功能特性。

2) 当 AOB 的添加质量分数为 0.03% 时, 制备的 AOB/HPMC 复合薄膜对 DPPH 自由基的清除率最好, 约为 89%, 比未加入 AOB 时的 HPMC 薄膜提高了 61%; 其水溶性能也显著提高; 力学性能和光学性能有所下降, 但下降幅度不大。

3) AOB/HPMC 复合水溶性包装薄膜材料抗氧化性能的提高, 可扩大其在食品包装方面的应用, 且因其有较好的抗氧化性能, 具有较好的应用前景。

参考文献:

[1] 陈晨伟, 段恒, 杨福馨, 等. 释放型食品抗氧化活

- 性包装膜研究进展[J]. 包装工程, 2014, 35(13): 36-42.
- CHEN Chenwei, DUAN Heng, YANG Fuxin, et al. Research Progress in Release-Type Food Antioxidant Active Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(13): 36-42.
- [2] KRUIJF N D, BEEST M V, RIJK R, et al. Active and Intelligent Packaging: Applications and Regulatory Aspects[J]. Food Additives & Contaminants, 2002, 19(S1): 144-162.
- [3] OZDEMIR M, YURTERI C U, SADIKOGLU H. Physical Polymer Surface Modification Methods and Applications in Food Packaging Polymers[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1999, 39(5): 457-477.
- [4] LACOSTE A, SCHAICH K M, ZUMBRUNNEN D, et al. Advancing Controlled Release Packaging Through Smart Blending[J]. Packaging Technology and Science, 2005, 18(2): 77-87.
- [5] GEMILI S, YEMENICIOĞLU A, ALTINKAYA S A. Development of Antioxidant Food Packaging Materials with Controlled Release Properties[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 96(3): 325-332.
- [6] 吴秋波, 杨秀娟, 马涛. 西瓜提取物对紫苏油抗氧化作用的研究[J]. 中国食品添加剂, 2004(5): 5-7.
- WU Qiubo, YANG Xiujian, MA Tao. Studies on Antioxidant Effect of Watermelon Extracts in Perilla Seed Oil[J]. China Food Additives, 2004(5): 5-7.
- [7] 张清源. 新型天然抗氧化剂日益走俏[J]. 食品安全导刊, 2008(2): 88-89.
- ZHANG Qingyuan. A New Natural Antioxidant Is Becoming More and More Popular[J]. Food Safety Tribune, 2008(2): 88-89.
- [8] WESSLING C, NIELSEN T, LEUFVÉN A. The Influence of α -Tocopherol Concentration on the Stability of Linoleic Acid and the Properties of Low-Density Polyethylene[J]. Packaging Technology and Science, 2015, 13(1): 19-28.
- [9] PORTES E, GARDRAT C, CASTELLAN A, et al. Environmentally Friendly Films Based on Chitosan and Tetrahydrocurcuminoid Derivatives Exhibiting Antibacterial and Antioxidative Properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76(4): 578-584.
- [10] 孙立娜, 靳焯. 竹叶抗氧化物及其在食品中的应用[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(9): 116-118.
- SUN Lina, JIN Ye. Antioxidant of Bamboo Leaves and Its Application in Food[J]. Food Research and Development, 2012, 33(9): 116-118.
- [11] 房存金. 水溶性高分子材料及其应用[J]. 科技创新导报, 2009(21): 8, 10.
- FANG Cunjin. Water-Soluble Polymer Materials and Their Applications[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2009(21): 8, 10.
- [12] NAVARRO-TARAZAGA M L, SOTHORNVIT R, PÉREZ-GAGO M B. Effect of Plasticizer Type and Amount on Hydroxypropyl Methylcellulose Beeswax Edible Film Properties and Postharvest Quality of Coated Plums (Cv. Angeleno)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(20): 9502-9509.
- [13] VALENCIA-CHAMORRO S A, PÉREZ-GAGO M B, del RÍO M Á, et al. Effect of Antifungal Hydroxypropyl Methylcellulose (HPMC)-Lipid Edible Composite Coatings on Postharvest Decay Development and Quality Attributes of Cold-Stored "Valencia" Oranges[J]. Postharvest Biology and Technology, 2009, 54(2): 72-79.
- [14] SÁNCHEZ-GONZÁLEZ L, PASTOR C, VARGAS M, et al. Effect of Hydroxypropyl Methyl Cellulose and Chitosan Coatings with and Without Bergamot Essential Oil on Quality and Safety of Cold-Stored Grapes[J]. Postharvest Biology and Technology, 2011, 60(1): 57-63.
- [15] 汪开拓, 廖云霞, 阚建全, 等. 核黄素复合羟丙基甲基纤维素涂膜处理对采后杨梅果实冷藏品质及抗氧化活性的影响[J]. 食品工业科技, 2015, 36(6): 331-336.
- WANG Kaituo, LIAO Yunxia, KAN Jianquan, et al. Effect of Riboflavin in Combination with Hydroxypropyl Methylcellulose (HPMC) Coating on Quality and Antioxidant Activity in Harvested Chinese Bayberries During Refrigerated Storage[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(6): 331-336.
- [16] 汪开拓, 廖云霞, 韩林. 羟丙基甲基纤维素涂膜处理对采后杨梅果实品质、生理及花色苷合成的影响[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(1): 244-251.
- WANG Kaituo, LIAO Yunxia, HAN Lin. Effects of Hydroxypropyl Methyl Cellulose Coating on Qualities, Physiological Attributes and Anthocyanin Synthesis in Postharvest Chinese Bayberries[J]. Food and Fermentation Industries, 2015, 41(1): 244-251.
- [17] 吴俊红, 王家俊, 厉依俏, 等. 壳聚糖/羟丙基甲基纤维素包装薄膜的结构与性能[J]. 浙江理工大学学报, 2010, 27(1): 64-68.
- WU Junhong, WANG Jiajun, LI Yiqiao, et al. The Research on the Structures and Properties of Chitosan/HPMC Packaging Membrane[J]. Journal of Zhejiang Sci-

- Tech University, 2010, 27(1): 64-68.
- [18] 樊琛, 胥慧贞, 刘桂芹, 等. 玫瑰花苞抗自由基能力的检测[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(5): 78-81.
FAN Chen, XU Huizhen, LIU Guiqin, et al. Detection of Rosebud Anti-Radical Ability[J]. Food Research and Development, 2015, 36(5): 78-81.
- [19] 张兴鹏, 闻荻江. 水速溶性聚乙烯醇包装膜的研究进展[J]. 苏州大学学报(工科版), 2002, 22(5): 48-52.
ZHANG Xingpeng, WEN Dijiang. Development on Soluble Packing Membrane of PVA[J]. Journal of Soochow University (Engineering Science Edition), 2002, 22(5): 48-52.
- [20] 刘锋, 张康助, 王晓洁. 聚乙烯醇薄膜的共混改性[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(3): 47-51.
LIU Feng, ZHANG Kangzhu, WANG Xiaojie. Blend Modification of Poly(Vinyl Alcohol) Film[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2006, 4(3): 47-51.
- [21] 吴俊红. 壳聚糖/羟丙基甲基纤维素包装薄膜及其改性研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2010.
WU Junhong. Study on the Modification and Preparation of Chitosan/Hydroxypropyl Methyl Cellulose Packaging Film[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2010.
- [22] 李春阳, 许时婴, 王璋. 葡萄籽原花青素结构单元的红外光谱分析[J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24(4): 47-51.
LI Chunyang, XU Shiyong, WANG Zhang. The Analysis of the Infrared Spectra of Grape Seed Proanthocyanidins[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2005, 24(4): 47-51.
- [23] 卢星池, 邓放明, 肖茜. 干燥条件和增塑剂对海藻酸钠-羧甲基纤维素钠膜阻隔性能的影响[J]. 食品与机械, 2014, 30(6): 102-107.
LU Xingchi, DENG Fangming, XIAO Qian. Effects of Drying Condition and Plasticizers on Barrier Properties of Alginate-CMC Blends Film[J]. Food and Machinery, 2014, 30(6): 102-107.
- [24] 何领好, 杨德彬, 刘莹, 等. 壳聚糖/聚乙二醇共混膜性能研究[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2007, 22(4): 35-37, 40.
HE Linghao, YANG Debin, LIUYing, et al. Properties of Chitosan/Polyethylene Glycolblend Membrane[J]. Journal of Zhengzhou University of Light Industry(Natural Science), 2007, 22(4): 35-37, 40.

Water-Soluble Natural Antioxidant Hydroxypropyl Methyl Cellulose-Based Packaging Film

ZHANG Yanping, WANG Jiajun, YU Liping, SUN Tian

(School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Antioxidant extracted from bamboo leaf was added into hydroxypropyl methyl cellulose(HPMC) solution to prepare packaging films by casting method. The transformation of chemical structure and crystallization conditions of the film were characterized by FT-IR, X-ray and TG. The transmittance and haze of the sample film were measured, while oxidation resistance properties of the film with different AOB contents were analyzed by the experiment of scavenging DPPH radicals. The performance of the film including anti-oxidization, water-solubility, mechanical properties and optical properties with different contents of AOB additive were studied. The results showed that the addition of AOB has not destroyed the chemical group of HPMC while only disturbed the arrangement of the molecular chains. The crystallinity of the AOB/HPMC composite film decreased, with the increase in temperature of thermal decomposition and the enhancement of thermal stability, which indicated the anti-oxidation properties. Meanwhile, the water solubility of composite water-soluble packaging film increased with the increasing amount of AOB, with the slight decrease in mechanical properties and optical properties, while the antioxidation increased firstly and then decreased. When the addition amount of AOB was 0.03wt%, the scavenging rate of DPPH free radicals reached a maximum value of 89.34%.

Keywords: hydroxypropyl methyl cellulose; antioxidation; water solubility; packaging film