

PLA/MRPs 乳液膜的制备及性能研究



作者简介：谢宜彤女士，硕士；主要研究方向：生物质基功能性材料。

谢宜彤 王一宁 吕艳娜* 王海松

(大连工业大学轻工与化学工程学院, 辽宁大连, 116034)

摘要：以碱溶性半纤维素木聚糖和玉米醇溶蛋白合成的美拉德反应产物(MRPs)纳米颗粒水溶液为水相、聚乳酸/二氯甲烷溶液(PLA/DCM)为油相,通过乳液聚合法和模压成型工艺制备了PLA/MRPs乳液膜。分别利用傅里叶变换红外光谱仪、热重分析仪、扫描电子显微镜和紫外可见吸收光谱仪分析了PLA/MRPs复合材料的形貌结构和抗氧化性能,并对PLA/MRPs乳液膜的力学性能进行了探究。探讨了MRPs纳米颗粒水溶液的质量分数对PLA/MRPs乳液膜的抗氧化性能和力学性能的影响。结果表明,制得的PLA/MRPs复合材料具有水包油型结构,以质量分数0.50%MRPs制备的PLA/MRPs乳液膜在反应时间为30 h后,DPPH自由基清除率最大,为26.55%;而随着MRPs质量分数的增加,PLA/MRPs乳液膜的拉伸强度和断裂伸长率逐渐降低。

关键词：MRPs; Pickering乳液聚合; 抗氧化性能; 力学性能

中图分类号：O636; TS69 **文献标识码：**A **DOI:** 10.11980/j.issn.0254-508X.2020.11.004

Preparation and Properties of PLA/MRPs Emulsion Film

XIE Yitong WANG Yining LYU Yanna* WANG Haisong

(College of Light Industry and Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian, Liaoning Province, 116034)

(*E-mail: lvyn@dlpu.edu.cn)

Abstract: Maillard reaction products (MRPs) were prepared by reaction between alkali-soluble hemicellulose xylan and zein, then Pickering emulsion polymerization and compression molding method were used to prepare PLA/MRPs emulsion films, in which MRPs nanoparticles solution was as water phase, and PLA/DCM was as oil phase. The morphology, antioxidant properties and mechanical properties of the films were measured by using Fourier transform infrared (FT-IR), thermogravimetric analysis (TG), scanning electron microscope (SEM), uv-vis absorption spectra and universal testing machine respectively. Effects of dosage of MRPs nanoparticles solution on antioxidant and mechanical properties of PLA/MRPs emulsion films were discussed. The results indicated that PLA/MRPs composite materials were oil-in-water structure, and after 30 h test, DPPH free radical scavenging rate of PLA/MRPs emulsion films prepared with 0.50% MRP reached maximum level of 26.55%. However, tensile strength and elongation at break of PLA/MRPs emulsion films decreased with the increase of MRPs dosage.

Key words: MRPs; Pickering emulsion polymerization; oxidation resistance; mechanical properties

目前,煤、石油和天然气等不可再生资源的衰竭以及在开采和使用过程中引发的大量环境问题,严重威胁了人类社会的可持续发展^[1],这也促使人们将目光聚焦到可再生资源上。另外,白色污染给环境带来的巨大压力也敦促人们着眼于绿色可降解材料^[2]。聚乳酸(PLA)作为一种由谷物或秸秆等可再生资源经发酵和化学合成而得到的绿色高分子包装材料,其合成过程环保、具有生物相容性和可完全生物降解特性^[3],该材料具有较好的阻隔性能^[4]和机械性能^[5],有

望替代传统的包装材料,具有广阔的应用前景。

美拉德反应(Maillard reaction)是发生在还原糖等羰基化合物和氨基化合物之间的反应^[6-7],其反应产生的一些焦糖化产物、反应还原酶、类黑素和阿马多

收稿日期:2020-08-17(修改稿)

基金项目:辽宁省教育厅科学研究项目(J2020040);制浆造纸工程国家重点实验室开放基金资助项目(201802)。

*通信作者:吕艳娜,副教授;研究方向:生物质基功能包装材料。

利化合物等都具有抗氧化特性^[8],能够螯合金属离子、清除氧自由基^[9]。近年来,作为自然界中含量丰富的可再生生物质,木聚糖类半纤维素得到了广泛的商业开发。木聚糖分子链含有大量的还原末端基,可与氨基化合物发生美拉德反应。MRPs (Maillard reaction products) 是由半纤维素木聚糖和玉米醇溶蛋白这两种生物质经过美拉德反应而得到的绿色高分子材料,其来源和合成过程绿色,并且反应产物具有优良的抗氧化特性。PLA和MRPs两者的结合有望得到兼具良好机械性能和抗氧化特性的功能复合材料。但是这两者的溶解性不同,不能溶于共溶剂,因此提出一种将两者有效结合的方法是目前急需解决的问题。

Pickering乳液不仅可以减少表面活性剂的使用,而且稳定性较好,广泛应用于化学^[10]、材料^[11]等学科的理论研究,且在生物医学^[12]、食品^[13]、化妆品^[14]等领域也有较为广泛的应用。Melzer等人^[15]将乙基纤维素作为乳化剂制得了水包油型(O/W)的稳定Pickering乳液,结果表明,乙基纤维素是一种新型的微粒聚合乳化剂,得到的Pickering乳液有望用作药物载体。Zhai等人^[16]以具有较强疏水性的改性淀粉(SNPs)为稳定剂进行Pickering乳液聚合,得到了油包水型的改性淀粉-聚丙烯酰胺纳米复合材料,这种淀粉基乳化剂作为一种可再生的天然高分子聚合物,在食品和医药领域中具有广阔的应用前景。

本研究通过Pickering乳液聚合法将PLA和MRPs两者进行有效结合,制得了具有水包油型(O/W)结构的PLA/MRPs复合材料,进一步通过模压成型制备具有良好抗氧化性能和力学性能的PLA/MRPs乳液膜。以期将PLA/MRPs乳液膜作为绿色包装材料应用于食品、药品包装领域。

1 实验

1.1 实验原料和试剂

木聚糖,来源于甘蔗渣,质均相对分子质量(M_w)约为 3×10^4 ,上海源叶生物科技有限公司;玉米醇溶蛋白,上海麦克林生化科技有限公司;氯化胆碱,分析纯,质量分数98%,上海麦克林生化科技有限公司;咪唑,分析纯,质量分数99%,上海麦克林生化科技有限公司;聚乳酸(PLA, IngeoTM 2003D),D-乳酸含量1.4%,L-乳酸含量98.6%,密度 1.2 g/cm^3 ,数均相对分子质量(M_n)为 1.5×10^5 , M_w 为 2×10^5 ,美国NatureWorks公司;1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH),分析标准品,质量分数98%,上海源叶生物科技有限公司;本实验中其他所有化学试

剂均为分析纯。

1.2 实验仪器和设备

BS210S型电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;RCT basic IKAMAG® safety control型磁力搅拌器,艾卡(广州)仪器设备有限公司;TG16-WS型台式高速离心机,长沙湘仪离心机仪器有限公司;SCIENTZ-10N型真空冷冻干燥机,宁波新芝生物科技股份有限公司;DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;UPW-R30型纯水机,上海仪电科学仪器股份有限公司;STARTER3100型实验室pH计,美国奥豪斯OHAUS公司;JY92-IIN型超声细胞粉碎机,宁波新芝生物科技股份有限公司;JSM-7800F型场发射扫描电子显微镜,日本电子株式会社;UV1006M031型紫外-可见-分光光度计,美国瓦里安技术中国有限公司;Spectrum 10型傅里叶变换红外光谱仪,铂金埃尔默(上海)仪器有限公司;ZWY-240型恒温振荡培养箱,上海智诚分析仪器制造公司;PN-TT300型电脑抗张实验机,杭州品享科技有限公司;Q50型热重分析仪,美国TA公司。

1.3 MRPs纳米颗粒的合成

1.3.1 MRPs的制备

氯化胆碱-咪唑低共熔溶剂(ChCl-Im)参照文献[17]中的方法进行合成。其过程为:先将质量比为1:2的木聚糖和玉米醇溶蛋白分别溶解于ChCl-Im中,然后分别在 110°C 和 95°C 油浴中将木聚糖ChCl-Im溶液和玉米醇溶蛋白ChCl-Im溶液加热,得到质量分数分别为1%和2%的木聚糖和玉米醇溶蛋白溶液;将两溶液混合后于 110°C 油浴中加热12h使木聚糖和玉米醇溶蛋白发生美拉德反应,得到MRPs和ChCl-Im的混合溶液。将混合液中加入3倍体积的去离子水,常温下搅拌使固液分离,然后在离心机中7000 r/min多次离心将MRPs分离出来。最后将MRPs置于冰箱中冷冻过夜,然后放入真空冷冻干燥机中冷冻干燥12h以上,即得到干燥的MRPs。

1.3.2 MRPs纳米颗粒的制备

将1.3.1中制得的MRPs加入去离子水分别配成质量分数0.25%、0.50%和0.75%的溶液,然后于超声细胞粉碎机中超声粉碎10min,调节溶液的pH值至6.0,静置30min后在1000 r/min下离心除去不溶物,即得到MRPs纳米颗粒溶液。

1.4 PLA/MRPs乳液膜的制备

将PLA溶解于二氯甲烷(DCM)中,得到质量分数10%的PLA的二氯甲烷溶液。根据表1中的实验方案将MRPs的水溶液(水相)与PLA的二氯甲烷溶

表1 PLA/MRPs乳液膜的组成

| 水相/g | 水相中MRPs的质量分数/% | 油相/g | PLA/DCM/% |
|------|----------------|------|-----------|
| 60 | 0.25 | 30 | 10 |
| 60 | 0.50 | 30 | 10 |
| 60 | 0.75 | 30 | 10 |

液(油相)混合,在1200 r/min下高速磁力搅拌后,用超声细胞粉碎机破碎,即得到水包油型(O/W)Pickering乳液。然后在室温下将其放于通风橱中静置,完成后在60℃的真空干燥箱中干燥过夜,即得到PLA/MRPs复合材料。最后,在平板硫化机上于9.5 MPa、150℃下模压,即得到PLA/MRPs乳液膜。图1为PLA/MRPs乳液膜的制备过程。

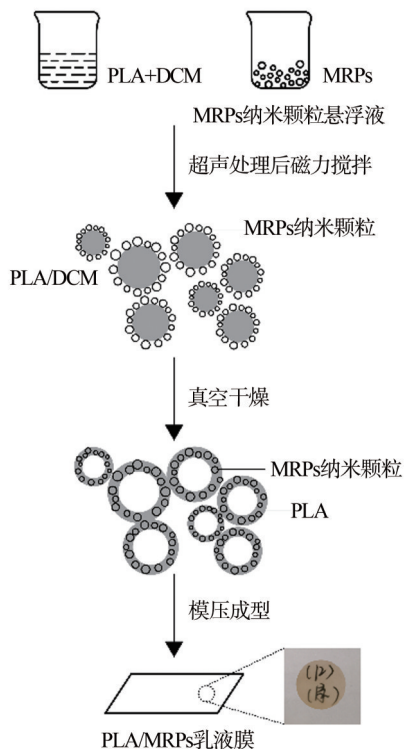


图1 PLA/MRPs乳液膜的制备流程

1.5 PLA/MRPs的表征

1.5.1 结构分析

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析PLA/MRPs复合材料的化学结构。采用压片法将PLA/MRPs复合材料与KBr粉末以1:100的比例混合研磨后压成薄片,设置扫描波数范围为4000~500 cm⁻¹。

MRPs的FT-IR分析也采用压片法测定;PLA膜的FT-IR数据采用液膜法测定。

1.5.2 热稳定性及微观形貌分析

采用热重分析仪对PLA/MRPs复合材料的热稳定

性进行测定,在N₂保护下以10℃/min的升温速度将样品从室温加热到700℃,常压下对样品进行热解。

采用场发射扫描电子显微镜(SEM)观察PLA/MRPs复合材料的微观形貌。

1.5.3 抗氧化性能的测定

DPPH法广泛用于定量测定试样的抗氧化能力。PLA/MRPs乳液膜的DPPH自由基清除能力的测定参照文献[18]中的方法进行,并对其加以改进,其具体操作步骤为:将膜裁剪成1 cm×17 cm并置于棕色瓶中,加入配置好的0.15 mmol/L的DPPH-无水乙醇溶液,在恒温振荡培养箱中于37℃下反应一段时间,然后用紫外可见分光光度计测定溶液在517 nm处的吸光度,重复3次,取平均值。

DPPH自由基清除率(%)的计算如式(1)所示。

$$\text{DPPH自由基清除率} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A₀为0.15 mmol/L DPPH-无水乙醇溶液的吸光度, A₁为乳液膜与DPPH-无水乙醇混合液的吸光度。

1.5.4 力学性能分析

采用抗张实验仪按照GB/T 1040.3—2006的测试标准测定膜的断裂伸长率和拉伸强度。测试条件为:温度23.0℃,相对湿度50.0%,实验速度5 mm/min。将所有待测的乳液膜裁剪为10 mm×70 mm的矩形,设置夹具间的距离为50 mm,实验速度为5 mm/min。每个样品测试5次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PLA/MRPs复合材料的结构表征

PLA、MRPs和PLA/MRPs复合材料的FT-IR图如图2所示。从图2可以看出,PLA/MRPs复合材料兼具PLA和MRPs的特征吸收峰。其中,3407 cm⁻¹处

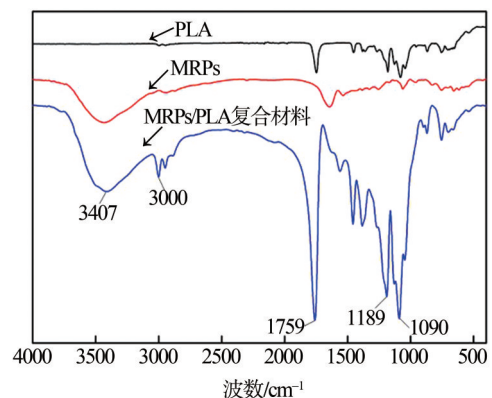


图2 PLA/MRPs复合材料的FT-IR图

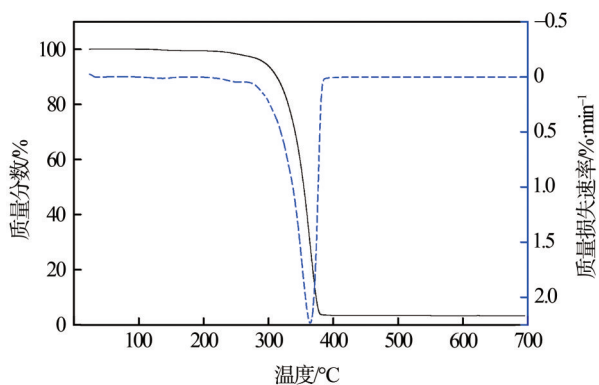


图3 PLA/MRPs复合材料的热重分析图

的特征吸收峰来源于羟基振动，在 3000 cm^{-1} 处的特征峰是C—H的不对称伸缩振动引起的，另外， 1759 cm^{-1} 、 1189 cm^{-1} 和 1090 cm^{-1} 处的特征峰分别对应C=O键、C—O—C和C—O—H中C—O键的伸缩振动^[4]，这一吸收峰是糖和蛋白共价键结合后的典型吸收峰。与MRPs相比，PLA/MRPs复合材料中—OH伸缩振动峰向低波数发生了红移，这表明MRPs和PLA之间有氢键形成。

2.2 PLA/MRPs复合材料的热性能及微观结构

热重分析是研究复合材料中各组分状态和相互作用的有效手段。PLA/MRPs复合材料的热重分析图如图3所示。从图3可以看出，经静置、干燥后的Pickering乳液具有良好的热稳定性，并且MRPs仍牢牢吸附在PLA微球上。

图4为PLA/MRPs复合材料的SEM图。从图4中可以清晰地看到MRPs微球和PLA微球，并且PLA微球表面被MRPs微球包覆，表明PLA/MRPs复合材料具有水包油型(O/W)结构，也表明PLA/MRPs复合材料通过Pickering乳液聚合被成功制备。

2.3 PLA/MRPs乳液膜的抗氧化性能

DPPH自由基清除法是一种常用的用来衡量和评价抗氧化性能的方法，利用DPPH分光光度法进行测

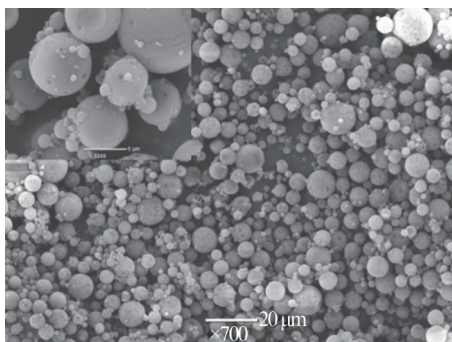


图4 PLA/MRPs复合材料的SEM图

定抗氧化性的原理是因为DPPH在 517 nm 处具有强的紫外光吸收峰，其醇溶液呈深紫色，当有自由基清除剂(抗氧化剂)存在时能与DPPH的自由基配对，使在波长 517 nm 处的吸光度降低，且溶液的褪色程度可以反映自由基的清除能力^[19]。本实验对PLA/MRPs乳液膜的DPPH自由基清除率进行分析，实验结果如表2所示。

表2 不同反应时间下PLA/MRPs乳液膜的DPPH自由基清除率

| MRPs质量 分数/% | DPPH自由基清除率/% | | | | |
|----------------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| | 0.5 h | 5 h | 12 h | 23 h | 30 h |
| 0.25 | 7.70 | 8.60 | 14.20 | 21.38 | 22.61 |
| 0.50 | 11.57 | 14.11 | 18.95 | 24.22 | 26.55 |
| 0.75 | 6.11 | 10.74 | 14.51 | 19.95 | 24.83 |

用于制备PLA/MRPs乳液膜的MRPs原料的DPPH自由基清除率为30.68%。从表2可以看出，随着DPPH与PLA/MRPs乳液膜反应时间的延长，DPPH自由基清除率增加，0.50%MRPs的PLA/MRPs乳液膜在30 h后自由基清除率达到26.55%。经过自由基长时间的释放后，PLA/MRPs乳液膜的DPPH自由基清除率明显提高，但是与原料MRPs相比，DPPH自由基清除能力有所下降，其主要原因是与PLA构筑的水包油(O/W)型Pickering乳液这一结构抑制了MRPs抗氧化能力的释放。

2.4 PLA/MRPs乳液膜的力学性能

图5为水相pH值为6时，不同质量分数MRPs对PLA/MRPs乳液膜力学性能的影响。从图5中可以看出，在水相中MRPs质量分数分别为0、0.25%、0.50%和0.75%时，PLA/MRPs乳液膜的断裂伸长率分别为238.57%、173.12%、156.22%和143.45%，与

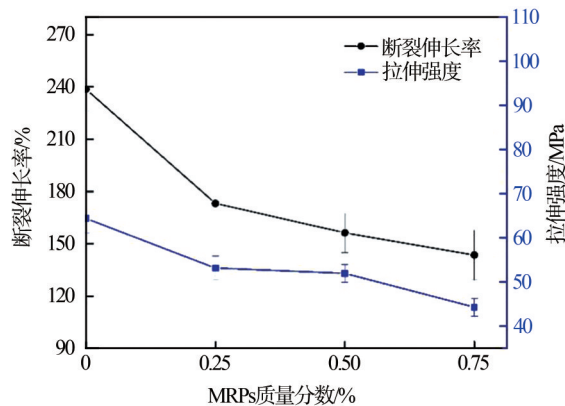


图5 MRPs质量分数对PLA/MRPs乳液膜力学性能的影响

PLA膜相比, 0.25%、0.50%和0.75%MRPs的PLA/MRPs乳液膜的断裂伸长率分别下降了27.43%、34.52%和39.87%; 拉伸强度分别为64.37、53.16、51.96和44.32 MPa, 与PLA膜相比, 0.25%、0.50%和0.75%MRPs的PLA/MRPs乳液膜拉伸强度分别下降了17.41%、19.28%和31.15%。随着水相中MRPs质量分数的增加, 乳液膜的断裂伸长率和拉伸强度均降低, 这可能是因为MRPs与PLA通过乳液聚合法所形成的Pickering乳液破坏了PLA原本的连续相, 从而使得PLA/MRPs乳液膜的力学性能下降^[20-21]。

3 结论

将木聚糖和玉米醇溶蛋白的美拉德反应产物(MRPs)的水溶液(水相)与PLA的二氯甲烷溶液(油相)混合, 通过乳液聚合法和模压成型成功制备了PLA/MRPs乳液膜。随着DPPH与乳液膜反应时间的延长, PLA/MRPs乳液膜的DPPH自由基清除率明显提高, 且质量分数0.50%MRPs的PLA/MRPs乳液膜在反应时间为30 h后的DPPH自由基清除率最大, 达到26.55%。与PLA膜相比, 随着MRPs质量分数的增加, MRPs/PLA乳液膜的力学性能降低。制得的乳液膜有望成为用于食品、药品包装的新型绿色包装材料, 这也为农林生物物质的高值化利用拓宽了思路。

参 考 文 献

- [1] Sweyers N, Somers M H, Appels L. Optimization of hydrothermal conversion of bamboo (*Phyllostachys aureosulcata*) to levulinic acid via response surface methodology [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 219: 95.
- [2] Tang Lili, Chen Yunzhi, Zhang Zhengjian, et al. Preparation of Microfibrillated Cellulose/Poly(lactic acid) Film and Its Property Analysis [J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(15): 47.
唐丽丽, 陈蕴智, 张正健, 等. 微纤化纤维素/聚乳酸薄膜的制备及性能分析[J]. *包装工程*, 2017, 38(15): 47.
- [3] Anderson J M, Shive M S. Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2012, 64: 72.
- [4] Liu Huan. Preparation and research of chitosan/poly (L-lactic acid) antibacterial films[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015.
刘欢. 聚L乳酸/壳聚糖抗菌膜的制备及性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
- [5] Shankar S, Wang L-F, Rhim J-W. Incorporation of zinc oxide nanoparticles improved the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of PLA-based nanocomposite films [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2018, 93: 289.
- [6] Boekel M A J S V. Formation of flavour compounds in the Maillard reaction[J]. *Biotechnol Advances*, 2006, 24(2): 230.
- [7] Hodge J E. Dehydrated foods, chemistry of browning reactions in model systems [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1953, 1(15): 928.
- [8] Billaud C, Roux E, Brun-Merimee S, et al. Inhibitory effect of unheated and heated D-glucose, D-fructose and L-cysteine solutions and Maillard reaction product model systems on polyphenoloxidase from apple. I. Enzymatic browning and enzyme activity inhibition using spectrophotometric and polarographic methods [J]. *Food Chemistry*, 2003, 81(1): 35.
- [9] Nooshkam M, Madadlou A. Maillard conjugation of lactulose with potentially bioactive peptides[J]. *Food Chemistry*, 2016, 192: 831.
- [10] Qing M, Liang H, Zhang J, et al. The mechanism of detecting water content in oil-water emulsions using impedance spectroscopy [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 188: 106863.
- [11] Liu Y, Zhang Y, Duan L, et al. Polystyrene/graphene oxide nanocomposites synthesized via Pickering polymerization [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 99: 23.
- [12] Zhang W, Sun X, Fan X, et al. Pickering emulsions stabilized by hydrophobically modified alginate nanoparticles: Preparation and pH-responsive performance in vitro [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2018, 39(3): 367.
- [13] Yang T, Li X-T, Tang C-H. Novel edible pickering high-internal-phase-emulsion gels efficiently stabilized by unique polysaccharide-protein hybrid nanoparticles from Okara [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 98: 105285.
- [14] Zhang X, Yin W, Qi Y, et al. Microencapsulation of astaxanthin in alginate using modified emulsion technology: Preparation, characterization, and cytostatic activity [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2017, 95(3): 412.
- [15] Melzer E, Kreuter J, Daniels R. Ethylcellulose: a new type of emulsion stabilizer [J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2003, 56(1): 23.
- [16] Zhai K, Pei X, Wang C, et al. Water-in-oil Pickering emulsion polymerization of N-isopropyl acrylamide using starch-based nanoparticles as emulsifier [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 131: 1032.
- [17] Procentese A, Johnson E, Orr V, et al. Deep eutectic solvent pretreatment and subsequent saccharification of corncob [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 31.
- [18] Dang Jingui, Qiu Xiaolin, Tang Yali, et al. Preparation and characterization of coumarin modified mesoporous silicon food antioxidant films [J]. *Journal of Functional Materials/Gongneng Cailiao*, 2019, 50(9): 9174.
党金贵, 丘晓琳, 唐亚丽, 等. 香豆素修饰介孔硅食品抗氧化膜的制备与表征[J]. *功能材料*, 2019, 50(9): 9174.
- [19] Lu Y, Foo L Y. Antioxidant activities of polyphenols from sage (*Salvia officinalis*) [J]. *Food Chemistry*, 2001, 75(2): 197.
- [20] Li X, Hegyesi N, Zhang Y, et al. Poly(lactic acid)/lignin blends prepared with the Pickering emulsion template method [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 110: 378.
- [21] Yang W, Fortunati E, Dominici F, et al. Effect of processing conditions and lignin content on thermal, mechanical and degradative behavior of lignin nanoparticles/poly(lactic acid) bionanocomposites prepared by melt extrusion and solvent casting [J]. *European Polymer Journal*, 2015, 71: 126. [CPP]

(责任编辑:常青)