

# 聚丙烯无纺布活性包装材料的制备及性能研究

周亚男<sup>a,b</sup>, 张秀梅<sup>b</sup>, 陈烨<sup>a,b</sup>

(浙江理工大学 a.生态染整技术教育部工程研究中心 b.材料与纺织学院, 杭州 310018)

**摘要:** **目的** 研究新型的抗菌保鲜、力学性能高的聚丙烯无纺布活性包装材料。**方法** 以聚丙烯无纺布为包装基材,通过浸渍涂覆的方法向无纺布中添加不同组分的壳聚糖和茶多酚,然后通过透气性、保鲜性、抗菌性以及 FTIR 等来表征研究茶多酚添加量对活性材料性能的影响。**结果** 由红外分析可知,茶多酚的加入提高了壳聚糖与基材的相容性;由保鲜实验可知,材料可延缓杨梅的腐败变质,减缓了可滴定酸含量的下降速率,能减少蒸腾作用引起的杨梅质量损失,延长了货架期(从 4 d 延长至 8~10 d),起到了很好的保鲜作用;由抑菌试验可知,材料具有很好的抑菌效果。当茶多酚质量分数为 1.5%时,其抑菌效果最好,抑菌率最大为 99.1%。**结论** 通过对制备的活性包装材料与空白对照组的各种性能相比较,可知聚丙烯活性包装材料具有很好的保鲜抑菌效果,并且具有较高的力学性能,当壳聚糖和茶多酚质量分数均为 1.5%时材料的性能最佳。

**关键词:** PP 无纺布; 活性包装; 抗菌保鲜; 壳聚糖; 茶多酚

**中图分类号:** TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)15-0082-06

**DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.15.012

## Preparation and Properties of Polypropylene Non-woven Fabric Active Packaging Materials

ZHOU Ya-nan<sup>a,b</sup>, ZHANG Xiu-mei<sup>b</sup>, CHEN Ye<sup>a,b</sup>

(a.Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education

b.College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the new polypropylene non-woven fabric active packaging materials with high bacteriostasis, antistaling and mechanical properties. Polypropylene non-woven fabric was chosen as the base material, and then different components of chitosan and tea polyphenols were added to non-woven fabric by impregnating and coating method. Last, the effects of the added amount of tea polyphenols on the properties of the active materials were characterized and studied by the air permeability, freshness, antibiosis and FTIR, etc. FTIR showed that the addition of tea polyphenols improved the compatibility of chitosan with the base material. Preservation experiments showed that the materials could retard the spoilage of waxberry, slow down the decline rate of titratable acid content, reduce the mass loss of waxberry caused by transpiration, and extend the shelf life (from 4 d to 8~10 d), which played a good preservative role. The bacteriostasis experiment showed that the materials had very good antibacterial effect. When the mass fraction of the tea polyphenols was 1.5%, the antibacterial effect was the best and the maximum rate of bacteriostasis was 99.1%. Through comparing the performances of the prepared active packaging material with the blank control group, it can be concluded that polypropylene active packaging material has very good preservative and antibacterial effects and higher mechanical properties. When the mass fraction of chitosan and tea polyphenols is 1.5%, the materials have the best performance.

**KEY WORDS:** PP non-woven fabric; active packaging; chitosan; tea polyphenols

收稿日期: 2018-04-26

作者简介: 周亚男(1992—),女,浙江理工大学硕士生,主攻绿色包装材料。

通信作者: 张秀梅(1971—),女,浙江理工大学副教授,主要研究方向为造纸。

食品从生产到流通、贮存以及销售等环节间都在一定程度上对食品的营养价值和经济价值等产生了不良影响,食品质量会受自身氧化作用和一些微生物污染等影响导致其变质<sup>[1]</sup>。食品包装的研发尤为重要,其中活性包装<sup>[2-3]</sup>就是通过加入抑菌剂、抗氧化剂、干燥剂、防腐剂等成分,以改变包装食品环境条件来延长食品的保鲜期或改善其安全性和感官特性,同时保持食品品质不变的一种包装技术,具有很强的实用性。目前,国内外的众多研究学者都在对活性包装的新材料、新技术不断地进行研究<sup>[4-5]</sup>,其中大部分以难降解的塑料薄膜为基材开发活性包装材料<sup>[6]</sup>,违背了低碳环保的可持续发展战略,并且主要研究了抑菌性活性材料,抗氧化性方面的研究相对较少<sup>[7-8]</sup>。由此可见,针对兼具多种性能的可降解包装材料或可食性包装材料的研发尤为重要。HA Shaaban<sup>[9]</sup>等利用果胶等来制备可生物降解的抗菌活性材料,U Shah<sup>[10]</sup>等研究了淀粉制备活性纳米材料用于食品包装。文中主要是利用天然的抗菌剂壳聚糖和天然的抗氧化剂茶多酚来涂覆可降解的聚丙烯无纺布制备活性包装材料,以增加无纺布材料对食品的保鲜性和对微生物繁殖生长的抑制性等。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:聚丙烯无纺布(定量为 60 g/m<sup>2</sup>),深圳市昌泰包装材料有限公司;壳聚糖(脱乙酰度≥95%),阿拉丁化学试剂有限公司;茶多酚(食用级),山东西亚化学股份有限公司;新鲜杨梅,购买于市场;大肠杆菌,实验室培养。

主要仪器:电子天平,JA3003,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;数显恒温水浴锅,HH-2,常州普天仪器制造有限公司;全自动透气量仪,YG461E-III,宁波纺织仪器厂;傅里叶红外光谱仪,Nicolet 5700,美国热电公司;单人净化工作台,SW-CJ-1G,苏州净化设备有限公司;数显鼓风干燥箱,GZX-9070MBE,上海博迅实业医疗设备厂;搅拌器,KW20,德国 IKA 公司。

1.2 方法

1) 聚丙烯无纺布活性包装材料的制备。聚丙烯无纺布预处理:将 PP 无纺布裁切成适合大小的样品,用无水乙醇浸泡 24 h,除去表面的杂质,再用蒸馏水反复清洗后,在 65 ℃干燥。然后利用质量分数为 15% 硫酸和氯化铁组成的腐蚀液以恒温浸渍的方法处理 PP 无纺布,对 PP 无纺布进行初步的表面亲水改性。聚丙烯无纺布活性包装材料的制备:通过加入不同质量的茶多酚,获得不同组分的混合溶液,配比方案见表 1,然后利用浸渍法将聚丙烯无纺布浸泡在混合液

中放入恒温恒湿箱(25 ℃、50%)中 24 h,然后取出放入 60 ℃干燥箱内干燥制备活性包装材料。特别注意,需对壳聚糖/茶多酚的混合液进行消泡处理。

表 1 壳聚糖与茶多酚的不同质量配比  
Tab.1 Different mass ratios of chitosan and tea polyphenols

| 组别 | 壳聚糖质量分数/% | 茶多酚质量分数/% |
|----|-----------|-----------|
| A  | 0         | 0         |
| B  | 1.5       | 0         |
| C  | 1.5       | 1         |
| D  | 1.5       | 1.5       |
| E  | 1.5       | 2         |

- 2) 聚丙烯无纺布的表面亲水改性相关测试。
- 3) 无纺布涂覆前后 SEM 测试。
- 4) 活性包装材料力学性能测试。参考 GB/T24218《纺织品 非织造布试验方法》第 3 部分:断裂强度和断裂伸长率的测定(条样法)将 5 组试样分别裁成 1.5 mm×20 mm 大小各 10 个,用电子拉力试验机对其进行测试,记录各试样的抗张指数、断裂长度、伸长量等数据,整理绘制图表。
- 5) 活性包装材料透气率测试。活性包装材料透气率测试参考 GB/T5453-1997《纺织品 织物透气性的测定》进行。

6) 活性包装材料红外测试。分别将活性包装材料和对照组材料切碎研磨,然后加入碘化钾使其充分混合均匀,压片。用红外测试其官能团变化情况。

7) 活性包装材料保鲜性测试<sup>[11]</sup>。杨梅质量损失率的测定采用称量法。未装袋前分别称量所有组杨梅的初始质量  $m_0$ ,并记录作为第 1 天数据,然后装袋密封放置于室内,每隔 48 h 每组随机取 1 袋杨梅称量记为  $m$ ,直到杨梅彻底腐烂时结束实验。

质量损失率  $= m_0 - m / m_0 \times 100\%$  (1)  
杨梅可滴定酸含量的测定参考 SB/T 10203—1994。评定杨梅感官品质时,先记录第 1 天杨梅的色泽、腐败程度、硬度等变化情况,并装袋密封好,每隔 48 h 从每组各随机取出 1 袋观察其果实的腐败程度、色泽、硬度等变化情况。

8) 活性包装材料抑菌性测试<sup>[12-13]</sup>。活性包装材料抑菌性的测试参考 GB/T20944.3—2008《纺织品 抗菌性能的评价 第 3 部分:振荡法》。以大肠杆菌作为目标菌种。重复 3 次试验取平均值。抑菌率依照式(2)进行计算,抑菌率与抑菌效果呈正相关。

抑菌率  $= A_0 - A_1 / A_0 \times 100\%$  (2)  
式中:  $A_0$  为空白对照组;  $A_1$  为实验组。

2 结果与讨论

2.1 聚丙烯无纺布表面亲水改性

2.1.1 无纺布改性前后力学性能的变化

由图 1 可知,无纺布通过亲水改性后,其抗张强

度、断裂伸长率微弱下降到基本不变,主要是因为腐蚀液对无纺布极表面产生了腐蚀,使平滑表面变得粗糙、有凹坑,从而导致材料的抗张强度有所降低。

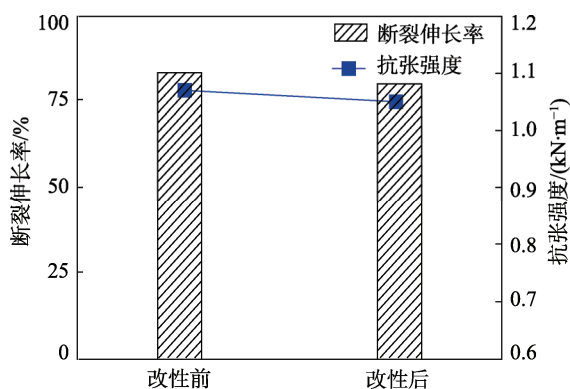
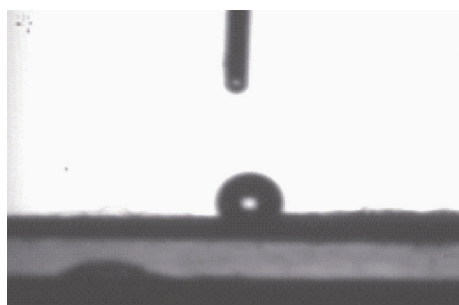


图1 亲水改性对材料力学性能的影响

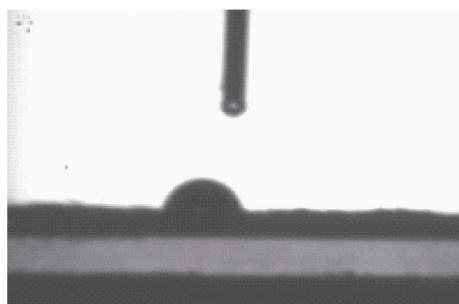
Fig.1 Effect of the hydrophilic modification on mechanical properties of materials

### 2.1.2 无纺布改性前后亲水性能的变化

由图2知,未改性无纺布的吸湿性很差,滴上的水滴成球形,改性后的无纺布亲水性有明显改善,接触角从  $113.13^\circ$  (呈疏水性) 改善为  $64.25^\circ$  (呈亲水性)。



a 改性前



b 改性后

图2 无纺布改性前后接触角变化

Fig.2 Contact angle change before and after modification of non-woven fabrics

### 2.1.3 无纺布改性前后官能团分析

由图3知,与改性前相比,改性后的无纺布出现了新的振动峰,  $3072\sim 3646\text{ cm}^{-1}$  波数区间出现1个中等强度的羟基 ( $\text{—OH}$ ) 的振动宽峰;在  $1649\text{ cm}^{-1}$

出现了羰基 ( $\text{C=O}$ ) 吸收峰,说明腐蚀液改性无纺布引入了亲水的官能团 ( $\text{—OH}$ ) 等。

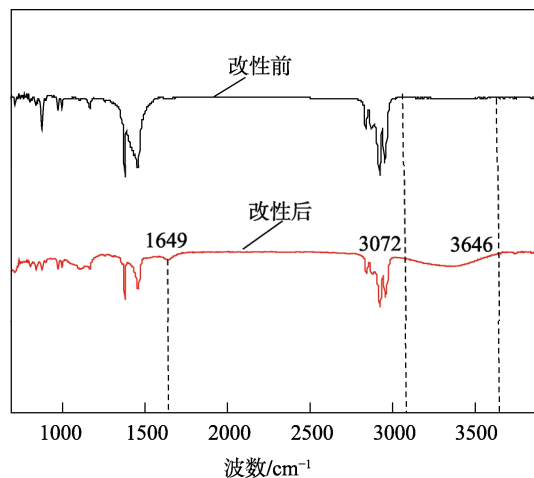
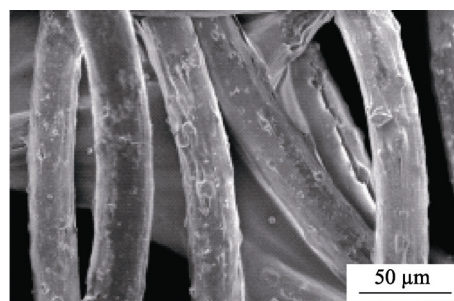


图3 无纺布亲水改性前后的官能团变化

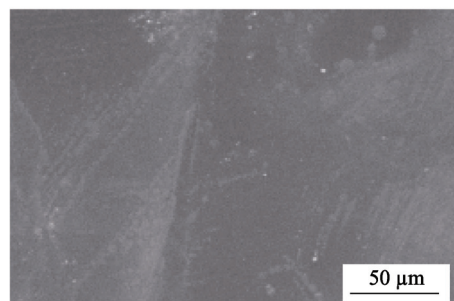
Fig.3 Functional group change after hydrophilic modification of non-woven fabrics

### 2.2 无纺布涂覆前后的微观形貌分析

由图4可知,涂覆前无纺布表面的纤维之间杂乱交错,纤维与纤维间存在大量的孔隙;涂覆后基材孔隙被很好地覆盖,并且在材料表面形成了平整度很高的膜层。



a



b

图4 无纺布涂覆前后的微观形貌

Fig.4 The microstructure before and after the coating of non-woven fabrics

### 2.3 茶多酚含量对活性材料力学性能的影响

由图5可知,随着茶多酚添加量的增加,材料的抗张指数和断裂伸长率都在下降,抗张指数从对照组的

9.95 N·m/g, 最低下降到 6 N·m/g, 断裂伸长率从 0.83 最低降到 0.61。当茶多酚质量分数增加到 1.5% 时, 材料的抗张指数和断裂伸长率均有回升, 分别为 7.7 N·m/g 和 0.73。由此可知, 茶多酚的加入使材料的力学性能有所下降。原因是<sup>[14]</sup>材料抗张指数受壳聚糖与聚丙烯无纺布的拉伸黏度影响, 材料的拉伸阻力变大, 抗张强度增大, 但是拉伸黏度又随着拉伸应力的增大而降低, 抗张强度又变小。茶多酚的添加降低了壳聚糖的粘度, 减弱了壳聚糖与无纺布的物理啮合。

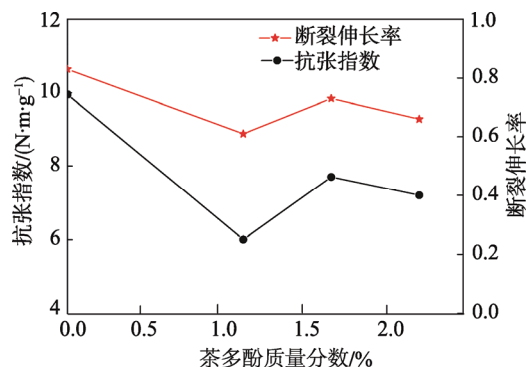


图 5 茶多酚含量对材料抗张指数影响

Fig.5 Effect of tea polyphenols content on tensile index of materials

## 2.4 茶多酚含量对活性材料阻隔性的影响

由图 6 可知, 材料的透气率随着茶多酚含量的增加先迅速降低, 当茶多酚质量分数为 1.5% 时, 透气率为 8.8 mm/s, 之后缓慢下降; 材料的孔径也先降低后保持不变。这主要是因为无纺布的透气性受纤维的直径、纤维间的空隙以及面密度等因素影响, 混合液膜层与无纺布层的叠加减少了相互间的空隙, 而茶多酚的加入使壳聚糖与基材 PP 无纺布的相容性更好, 壳聚糖/茶多酚的混合液在基材表面涂覆得更均匀, 界面间接触更紧密<sup>[15]</sup>。

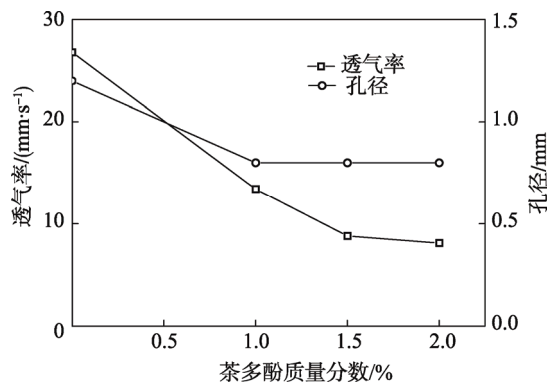


图 6 茶多酚含量对材料透气性影响

Fig.6 Effect of tea polyphenols content on breathability of materials

## 2.5 茶多酚含量对活性材料官能团的影响

根据图 7 可知, 当材料中只加入壳聚糖时,

3354  $\text{cm}^{-1}$  无纺布膜表面涂覆后引入—OH 和—NH<sub>2</sub> 伸缩振动峰, 波数 3354, 2856, 2939  $\text{cm}^{-1}$  对应的是茶多酚多元醇缩合体以及酚类 O—H 的伸缩振动, 茶多酚的加入使复合材料的吸收峰有所下降, 说明茶多酚的加入提高了壳聚糖与无纺布的相容性特征吸收峰随茶多酚的含量的增大而得到提高, 无新的吸收峰出现, 分散吸附的形式存在, 无成键反应。

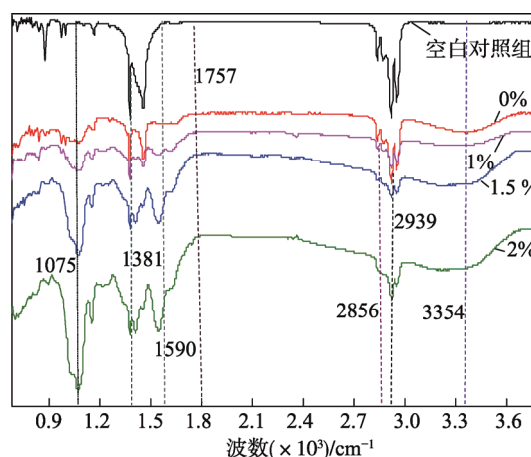


图 7 茶多酚含量对材料官能团影响

Fig.7 Effect of tea polyphenols content on functional group of materials

## 2.6 茶多酚含量对杨梅保鲜性的影响

### 2.6.1 茶多酚含量对杨梅质量损失率的影响

由图 8 可知, 随着杨梅贮藏时间的延长, 5 组杨梅的质量损失率都在逐渐上升, 并且 B(0%)到 E(2%)组的杨梅质量损失率上升的速率明显缓于 A(空白对照组)组, 其中 D(1.5%)组的质量损失率上升速率最缓慢。当杨梅存放到第 8 天时, A 组杨梅的质量损失率达到 50%, E 组为第 2 位 (31.5%)。这主要是因为茶多酚具有抑菌效果, 可以抑制杨梅中细菌的生长, 缓解了呼吸作用消耗; 壳聚糖的成膜性在无纺布上形成了一层保鲜膜, 可以有效地阻碍杨梅部分水分的蒸发。

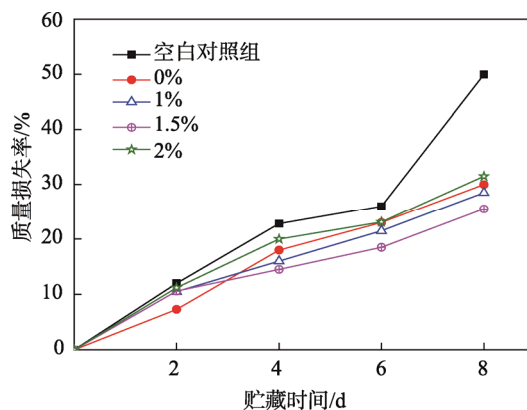


图 8 杨梅贮藏期间质量损失率的变化

Fig.8 Changes of mass loss rate of waxberry during storage

### 2.6.2 茶多酚含量对杨梅可滴定酸含量的影响

由图9可知,杨梅的可滴定酸含量均随着贮藏时间的延长而逐渐降低,并且空白对照组的可滴定酸含量的下降速度明显比茶多酚质量分数为0%,1%,1.5%,2%各组的下降速度快。杨梅在贮藏过程中,仍旧要进行呼吸来维持保持各种生命活动,需不断消耗自身的养料达到目的,杨梅体内的有机酸一部分就作为杨梅呼吸基质和合成能量ATP的主要来源,将杨梅放入这些材料内密封好,这样可以抑制杨梅的呼吸作用,自身养料的消耗会随之降低,从而使有机酸也随之减少。

### 2.6.3 茶多酚含量对杨梅感官品质的影响

由表2可以看出,空白对照组的杨梅贮藏4d就已经腐烂,而用壳聚糖/茶多酚涂覆无纺布制备的活性包装材料来包装的杨梅最长可以贮藏8d。其中由B, C, D, E组可以看出,茶多酚的含量对杨梅的感

官品质有一定影响。当茶多酚的质量分数为1.5%时,杨梅的贮藏时间最长,为10d。说明活性包装材料对杨梅具有保鲜作用。

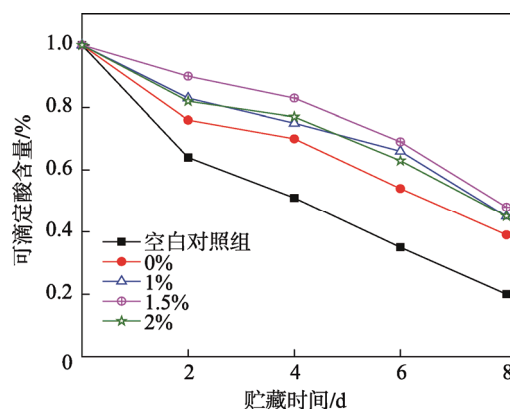


图9 杨梅贮藏期间可滴定酸含量的变化

Fig.9 Changes of titratable acid content of waxberry during storage

表2 杨梅贮藏感官品质变化  
Tab.2 Change of sensory quality of waxberry during storage

| 杨梅贮藏<br>时间/d | 茶多酚的质量分数/%    |          |         |         |         |
|--------------|---------------|----------|---------|---------|---------|
|              | 空白对照组(A)      | 0 (B)    | 1(C)    | 1.5(D)  | 2(E)    |
| 0            | 饱满紧实无破损       | 饱满紧实无破损  | 饱满紧实无破损 | 饱满紧实无破损 | 饱满紧实无破损 |
| 2            | 有果汁渗出, 表面出现破损 | 正常       | 正常      | 正常      | 正常      |
| 4            | 腐烂严重, 大量渗水    | 表面出现少量破损 | 正常      | 正常      | 正常      |
| 6            |               | 变软, 渗水   | 破损有裂纹出现 | 正常      | 破损有裂纹出现 |
| 8            |               | 腐烂       | 腐烂      | 破损有裂纹出现 | 腐烂      |
| 10           |               |          |         | 腐烂      |         |

### 2.7 茶多酚含量对活性材料抑菌性的影响

由图10可知,壳聚糖和茶多酚的加入对大肠杆菌都起到一定抑制繁殖作用。当材料中只添加壳聚糖时(B组),其抑菌率只达到74.8%。当同时加入壳聚糖和茶多酚时,材料的抑菌率在增加,且随着茶多

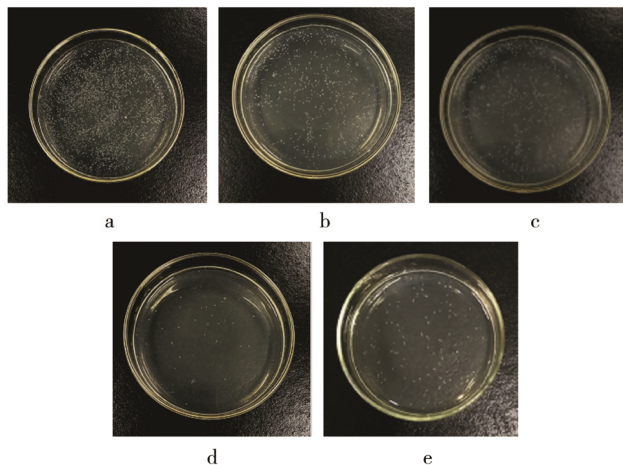


图10 茶多酚含量对活性材料抑菌性的影响  
Fig.10 Effect of tea polyphenols content on bacteriostatic of materials

酚含量的增加先迅速上升。当茶多酚质量分数为1.5%时(D组),抑菌率最大为99.1%。

## 3 结语

腐蚀液处理无纺布引入了亲水的官能团(—OH)等,材料接触角由113.13°降低为64.25°,亲水性得到明显改善,并且材料的力学性能基本不受影响。

壳聚糖/茶多酚与基材无纺布的复合,可以改善壳聚糖的抑菌效果和提高其抗氧化性;红外分析可知,茶多酚的加入提高了壳聚糖与基材的相容性;加入具有抗氧化活性的茶多酚对材料的各种性能均有一定影响,并且随着茶多酚含量的增加,力学性能相对变弱,阻隔性变好。

用壳聚糖/茶多酚涂覆无纺布制备的材料包装杨梅,发现此材料可延缓其腐败变质,减缓了可滴定酸含量的下降,减少蒸腾作用引起的杨梅质量损失,使杨梅在室温条件下的保鲜期从4d延长至8~10d。

材料具有很好的抑菌效果,当壳聚糖和茶多酚质量分数均为1.5%时,其抑菌效果最好,抑菌率最大为99.1%。由此可知,当茶多酚质量分数为1.5%时,

活性材料的性能最佳。

此外,文中制备的活性材料环保易降解,成本低,操作简单,适合工业化生产,并且在保鲜抑菌抗氧化方面具有很大的潜能和市场,同时也扩大了无纺布的应用领域。

#### 参考文献:

- [1] DUTTA P K, TRIPATHI S, MEHROTRA G K, et al. Perspectives for Chitosan Based Antimicrobial Film in Food Applications [J]. Food Chemistry, 2009, 114(4): 1173—1182.
- [2] SUPPAKUL P, MILTZ J, SONNEVELD K, et al. Active Packaging Technologies with an Emphasis on Antimicrobial Packaging and Its Applications[J]. Journal of Food Science, 2010, 68(2): 408—420.
- [3] VERMEIREN L, DEVLIEGHERE F, BEEST MV, et al. Developments in the Active Packaging of Foods[J]. Trends in Food Science & Technology, 1999, 10(3): 77—86.
- [4] 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, 29(14): 269—276.
- [5] 胡秀兰. 壳聚糖/二氧化钛纳米复合材料制备及其在抑菌纸中的应用[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.  
Hu Xiu-Lan. Fabrication of Chitosan/Titanium Dioxide Nanocomposite Material and its Application in Antibacterial Cellulosic Paper[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2016.
- [6] 李毕忠. 国内外抗菌材料及其应用技术的产业发展现状和面临的挑战[C]//中国首届抗菌材料产业发展大会论文集, 2001: 1—4.  
LI Bi-zhong. The Present Situation and Challenges of the Industrial Development of Antibacterial Materials and Their Application Technology at Home and Abroad[C]// China's First Conference on the Development of Antibacterial Materials Industry, 2001: 1—4.
- [7] 王海丽, 杨春香, 杨福馨, 等. 抑菌及抗氧化活性食品包装膜的研究进展[J]. 包装工程, 2016, 37(23): 83—88.  
WANG Hai-li, YANG Chun-xiang, YANG Fu-xin. Research Progress in Antimicrobial and Antioxidant Active Food Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(23): 83—88.
- [8] SANCHES-SILVA A, COSTA D, ALBUQUERQUE TG, et al. Trends in the Use of Natural Antioxidants in Active Food Packaging: a Review[J]. Food Additives & Contaminants Part a Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2014, 31 (3): 374—395.
- [9] SHAABAN H A, MAHMOUD K F, AMER M M, et al. Preparation of Antibacterial Food Active Package Nano-biocomposite Edible Film Containing Pectin and Cinnamon Essential Oil nano-emulsion[J]. Research Journal of Pharmaceutical Biological & Chemical Sciences, 2016, 7(5): 2665—2672.
- [10] SHAH U, GANI A, ASHWER B A, et al. A Review of the Recent Advances in Starch as Active and Nanocomposite Packaging Films[EB/OL]. Cogent Food & Agriculture(2015). <http://dx.doi.org/10.1080/23311932.2015.1115640>.
- [11] 王婕. 壳聚糖保鲜杨梅最佳条件的研究[J]. 广州化工, 2014, 42(3): 58—59.  
WANG Jie. Study on the Optimal Condition of Chitosan in Preservation of Red Bayberry[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(3): 58—59.
- [12] LIU K, LIN X, CHEN L, et al. Preparation of Guanidine-modified Starch for Antimicrobial Paper[J]. Journal of Bioresources and Bioproducts, 2016, 1(1): 3—6.
- [13] 崔敬爱, 房丹丹, 陈晓平. Spinigerin  $\alpha$  抗菌肽摇瓶培养条件研究[J]. 吉林农业大学学报, 2013, 35(6): 716—721.  
CUI Jing-ai, FANG Dan-dan, CHEN Xiao-ping. Study on Shake-flask Culture Conditions of Spinigerin  $\alpha$  Antibacterial Peptides[J]. Journal of Jilin Agricultural University, 2013, 35(6): 716—721.
- [14] 张如心. 壳聚糖改性聚丙烯纤维的制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015.  
ZHANG Ru-xin. Study on the Preparation and Properties of Chitosan Modified Polypropylene Fibers[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2015.
- [15] 邱芯薇, 潘志娟, 夏艳杰, 等. 再生丝素纤维非织造织物的孔隙结构与性能[J]. 丝绸, 2007(12): 40—43.  
QIU Xin-wei, PAN Zhi-juan, XIA Yan-jie, et al. Porous Structure and Properties of Regenerated Silk Fibroin Nonwovens[J]. Silk, 2007(12): 40—43.