

农产品保鲜与食品包装

聚乳酸基薄膜的制备及其在葡萄保鲜中的应用

王悦, 胡健, 云雪艳, 成培芳, 董同力嘎*

(内蒙古农业大学 食品科学与工程学院, 呼和浩特 010018)

摘要: **目的** 改善聚乳酸基薄膜的包装性能, 探究聚乳酸基薄膜对贮藏期间内葡萄的保鲜效果。**方法** 在聚(L-乳酸) (Poly(L-Lactic Acid), PLLA) 主链上通过熔融缩聚的方法引入聚衣康酸丁二醇酯 (Poly(Itaconic Acid Butanediol), PBI), 制备出聚乳酸共衣康酸丁二醇酯 (Poly(L-Lactic Acid Itaconic Acid Butanediol), PLBI), 进一步通过迈克尔加成反应在 PLLA 侧基嫁接 3-氨基-1-丙醇 (3-Amino-1-Propanol, 3AP), 制备出具有-OH 为侧基的聚乳酸共聚物。探究 PLLA/PLBI-3AP 薄膜的热学性能、力学性能和气体透过性能。对包装后的葡萄进行贮藏, 通过测定贮藏过程中葡萄的气氛组成、感官品质和质量损失率, 探究不同包装膜对葡萄保鲜品质的影响。**结果** 与 PLLA 薄膜相比, PLLA/PLBI-3AP 薄膜的 T_g 降低了 19.9 °C, 断裂伸长率增加为 31 倍, CO_2/O_2 选择透过比升高到 3.0, 水蒸气透过率增加了 44%。从葡萄保鲜结果表明, PLLA/PLBI-3AP 薄膜可有效抑制葡萄果实的腐败变质, 提高葡萄的感官品质。**结论** 聚乳酸基薄膜应用于葡萄保鲜, 可延长葡萄的货架期至 21 d。

关键词: 聚乳酸; 保鲜; 衣康酸丁二醇酯; 3-氨基-1-丙醇

中图分类号: TB484 文献标志码: A 文章编号: 1001-3563(2024)13-0140-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.13.016

Preparation of Poly(Lactic acid) Based Films and Their Application in Preservation of Grapes

WANG Yue, HU Jian, YUN Xueyan, CHENG Peifang, DONG Tungalag*

(College of Food Science and Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the packaging properties of PLLA-based films and to investigate the effect of PLLA-based films on grape preservation during storage. Poly (L-Lactic Acid Itaconic Acid Butanediol) (PLBI) was prepared by introducing Poly (Itaconic Acid Butanediol) (PBI) on the main chain of Poly(L-Lactic Acid) (PLLA) by melt polycondensation. Poly (lactic acid) copolymer with -OH as a side group were prepared by grafting 3-amino-1-propanol (3AP) onto the side group of PLLA via Michael addition reaction to investigate the thermal, mechanical and gas permeability properties of PLLA/PLBI-3AP film. The grapes were stored after packaging. Through the determination of the composition of the atmosphere, sensory quality and quality loss rate of the grapes in the storage process, the effect of different packaging films on the preservation quality of grapes were explored. Compared with PLLA films, the T_g of PLLA/PLBI-3AP films decreased by 19.9 °C, the elongation at break increased by 31 times, the CO_2/O_2 selective permeability ratio increased to 3.0, and the water vapour permeability increased by 44%. The results showed that PLLA/PLBI-3AP films inhibited spoilage and improved sensory quality of grapes. The use of PLLA-based films can

收稿日期: 2024-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52163012); 内蒙古自治区科技计划项目 (2021GG0337); 内蒙古自治区青年科技人才发展项目 (创新团队 NMGIRT2310)

*通信作者

extend the shelf life of grapes to 21 days.

KEY WORDS: poly(Lactic acid); preservation; polybutylene itaconate; 3-amino-1-propanol

聚(L-乳酸)(Poly(L-Lactic Acid), PLLA), 在自然条件下可完全降解为二氧化碳和水^[1-2]。有良好的生物相容性和力学性能^[3-4]。PLLA 应用于薄膜具有较高的透明度和拉伸强度,但却存在韧性差、脆性大、缺乏活性基团、CO₂/O₂选择透过比低等缺点^[5-6]。可以通过接枝、共混、共聚的方法增加聚乳酸的柔韧性。Deokar 等^[7]研究通过 ϵ -己内酯和 L-丙交酯共聚合成六臂聚 L-丙交酯-b- ϵ -己内酯,再与聚乳酸溶液混合,制得薄膜的拉伸性能测量结果表明,该共混物在不损失模量的情况下,断裂伸长率提高了 2~3 倍。Ding 等^[8]采用开环聚合和可逆加成-断裂链转移聚合的方法,合成了聚乳酸三嵌段共聚物,进一步证明了通过控制 PLLA 末端嵌段的结晶可以显著提高三嵌段共聚物的力学性能。

衣康酸 (Itaconic Acid, IA) 已广泛应用于聚合物和共聚物领域^[9],例如药物载体、智能食品包装、抗菌生物聚合物等。IA 是一种基础平台化学品,具有生物相容性和可持续性等品质^[10]。1,4-丁二醇 (Butane-1,4-Diol, BDO) 在工业中广泛用于生产塑料、弹性纤维、聚氨酯和药品^[11-12]。由于 PLLA 分子缺少反应位点,在一定程度上限制了其更多样的化学共聚改性的空间,将 C=C 引入 PLLA 中增加反应位点。聚衣康酸丁二醇酯 (Poly(Itaconic Acid Butanediol), PBI) 由衣康酸和 1,4-丁二醇合成,IA 的 C=C 被引入链段后提供了可以进一步进行功能化的反应位点,可继续引入其他基团赋予材料新的性能。于洋等^[13]研究人员制备的生物基共聚酯被进一步用作化学选择性聚合物平台,通过绿色温和的迈克尔加成反应将伯胺类化合物结合到主链上,其中 3-氨基-1-丙醇 (3-Amino-1-Propanol, 3AP) 显示出高的添加率,相应的官能度高达 63.3%。胺类化合物具有良好的抑菌效果。席夫碱是含有亚氨基 (C=N)、伯胺与羰基的化合物,具有抗菌抗炎功效,应用于药物化学领域^[14]。磺酰胺类化合物分子结构中含有一 SO₂-NH- 结构,具有良好的抗菌、抗病毒、抗肿瘤和除草等生物活性^[15]。

本文为了提高 PLLA 的保鲜包装性能,首先在 PLLA 主链中引入 PBI 柔性链段,进一步通过迈克尔加成的方法引入 3AP,最后采用溶液浇铸法制备 PLLA/PLBI-3AP 薄膜。探究改性聚乳酸基薄膜包装性能、热学性能、力学性能的影响。对包装后的葡萄进行贮藏,通过测定贮藏过程中葡萄的气氛组成、感官品质和质量损失率,探究对葡萄保鲜品质的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

主要材料:葡萄,呼和浩特市东瓦窑市场;PLLA,

纯度 $\geq 90.0\%$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 3-氨基-1-丙醇,纯度 ≥ 99.0 , 美国西格玛-奥德里奇公司; IA, 纯度 $\geq 99.9\%$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; BDO, 纯度 $\geq 99.9\%$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

主要仪器: 400MHz Advance 2B 核磁共振谱仪 (¹H-NMR), 德国 Bruker 公司; DSC Q20 差示热量扫描仪, 美国 TA 公司; AC-V2 型透气仪、XLW-EC 电子拉力试验机, 济南兰光机电技术有限公司; VPermatran-w3/61 透湿仪, 美国膜康公司。

1.2 样品制备

OLA: 在反应釜中加入 700 g、质量分数为 90% 的 L-乳酸溶液, 置换氩气 3 次, 在 110 °C、40 kPa 条件下反应 1 h 后升温至 150 °C, 压力降至 13 kPa, 脱水反应 7 h, 得到聚乳酸低聚物 (Poly(Lactic Acid) Oligomer, OLA)。

PBI: 三口烧瓶中加入 50 g BDO 和 75.8 g IA (物质的量之比 1:1) 并密封, 置换氩气 3 次; N₂ 气氛下, 150 °C 反应 2 h, 再抽真空 4 h 得到聚衣康酸丁二醇酯。

PLBI: 在 OLA 中加入 PBI (质量比为 92/8), 然后加入总反应物质量的 0.5% 的 SnCl₂·2H₂O 和 C₇H₆O₃S·H₂O 作为催化剂。在氩气保护下, 150 °C 搅拌 1 h 后升温至 180 °C, 继续反应 24 h。取出粗产物, 经无水乙醇沉降纯化得到聚乳酸共衣康酸丁二醇酯 (Poly(L-Lactic Acid Itaconic Acid Butanediol), PLBI) 终产物。

PLLA/PLBI-3AP 薄膜的制备: 在 20 °C 下, 将 PLBI 溶解于三氯甲烷溶液中, 加入总反应物质量 8% 的 3AP, 反应 10 h 后用正己烷沉降产物, 得到 PLBI-3AP。在 80 mL 三氯甲烷中溶入 1.5 g PLBI-3AP 和 1.5 g PLLA, 溶解后倒在玻璃板上, 干燥后揭下薄膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁分析 (¹H-NMR)

在室温下, 以氘代三氯甲烷为溶剂, 对合成的 PLLA、PLBI、PLBI-3AP 共聚物的聚合结果进行表征。

1.3.2 差示扫描量热分析 (DSC)

称取 5~8 mg 样品于铝盘中, 密封待测, 测试条件: 升温速率为 5 °C/min, 测试温度范围为 -50~200 °C。结晶度 (X_c) 可以根据式 (1) 计算得出 (PLLA: $\Delta H_0 = 93 \text{ J/g}$)。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_0} \quad (1)$$

1.3.3 拉伸性能测试

以 10 mm/min 的拉伸速率对光滑、无破损的薄膜进行拉伸性能测试。样品尺寸:有效拉伸长度为 28 mm、宽度为 5 mm。

1.3.4 气体透过性能测试

在 5 °C 下进行 O₂ 与 CO₂ 透过性能测试,在相对湿度 65% 下进行水蒸气透过性能测试。

1.4 葡萄的包装袋设计及采后处理

使用热封机封口 PLLA、PLBI、PLLA/PLBI-3AP 薄膜以及购买的 PE 薄膜(尺寸为 12 cm×15 cm)。将新鲜的葡萄于 4 °C 低温预冷 2 h 除去田间热后分装到上述 4 种包装袋内,每袋质量为 (80±5) g,裸露的葡萄作为 CK 组,每组 3 个平行样,将各包装组放置于立式冷藏柜中(温度为 4 °C、相对湿度为 65%)。

1.5 贮藏期间包装内部气氛含量测定

采用顶空气体分析仪进行测试,记录 O₂ 和 CO₂ 读数。

1.6 贮藏期间葡萄感官评分

邀请 10 名食品专业的学生根据表 1 对葡萄贮藏期间的品质变化情况进行评分。

1.7 贮藏期间葡萄质量损失率测定

葡萄贮藏期间的质量损失率根据称重法进行测量,每组测 3 个平行,结果取测量均值。

1.8 数据处理与分析

使用 Excel 记录数据并处理,使用 Origin 2019 作图。

2 结果与分析

2.1 核磁共振氢谱分析

图 1 为 PLLA 共聚物材料的 ¹H-NMR 谱图。如图 1

所示,1.57 和 5.12 的共振峰分别归属于 PLLA 的甲基(—CH₃)和次甲基(—CH—)。PLBI 中,不仅出现了 PLLA 的甲基(—CH₃)和次甲基(—CH—)的质子特征共振峰,在 5.71 和 6.39 还出现的共振峰为 IA 碳碳双键的亚甲基氢(—CH₂—),还在 3.42 和 4.15 出现了丁二醇的亚甲基氢(—CH₂—)^[16]的共振峰。PLLA/PLBI-3AP 分子式中,3-氨基-1-丙醇的接枝使 IAC=C 双键的亚甲基氢(—CH₂—)消失,h、i、j 代表 3-氨基-1-丙醇上的亚甲基氢(—CH₂—),分别在 2.55 和 1.60、3.53 处。结果表明 PBI 链段成功地结合到 PLLA 中,并且 3-氨基-1-丙醇成功接枝到 PLLA 侧链上。

2.2 热学性能分析

图 2 为 PLLA、PLBI、PLLA/PLBI-3AP 薄膜的 DSC 曲线,表 2 为聚合物的热学参数。如图 2 和表 2 所示,在 54.1 °C 出现了 PLLA 的吸热峰,在 77.1 °C 出现了 PLLA 的冷结晶峰,最后在 160.4 °C 出现了 PLLA 熔融峰。PLBI 和 PLLA/PLBI-3AP 中 PLLA 链段的熔融峰 T_m 和熔融焓 ΔH_m 均低于 PLLA。这可能表明 PLBI 和 PLLA/PLBI-3AP 具有比 PLLA 更高的运动性,分子链之间的自由体积增加^[17]。PLBI 的 T_g 为 29.8 °C,比纯 PLLA 的 T_g 低 14 °C 左右,表明 PBI 的加入使 PLLA 分子链的运动性增加,使薄膜在室温下变得更加柔软。在引入正丙醇胺后,薄膜玻璃化转变温度升至 34.2 °C,这是由于侧链接枝结构的引入使链段之间的运动被束缚^[18],链段之间的相互运动需要更高的温度。同样的聚乳酸分子链上有侧链存在时,不易结晶。如表 2 中 PLBI、PLLA/PLBI-3AF 结晶度降低。这可能是因为 PBI 和 3-氨基-1-丙醇链段抑制了 PLLA 分子链的折叠,从而减弱了 PLLA 的结晶能力。由于结晶度降低使分子链排列不再紧密有序,孔隙率增大,薄膜也可能因为具有更大的气体开放孔而使得其气体透过性能有所提高^[19]。

表 1 感官评价评分标准
Tab.1 Sensory evaluation scoring criteria

评价标准	接受度	外观	质地	气味
10~9.1	非常好,接受	果梗无褐变和脱水,果粒富有光泽	果肉非常硬脆,富有弹性	香味浓郁,没有异味
9~7.1	良好,接受	果梗略微褐变和脱水,果粒有光泽	果肉硬脆,有弹性	香味较浓郁,无异味
7~5.1	较好,接受	果梗轻度褐变和脱水,果粒略暗淡	果肉略微发软,略有弹性	香味变淡,基本无异味
5~3.1	稍差,不接受	果梗中度褐变和脱水,果粒暗淡	果肉变软,弹性变差	香味减淡,略带异味
3~1	差,不接受	果梗严重褐变和脱水,果粒失去光泽	果肉较软,失去弹性	香味消失,有腐臭异味

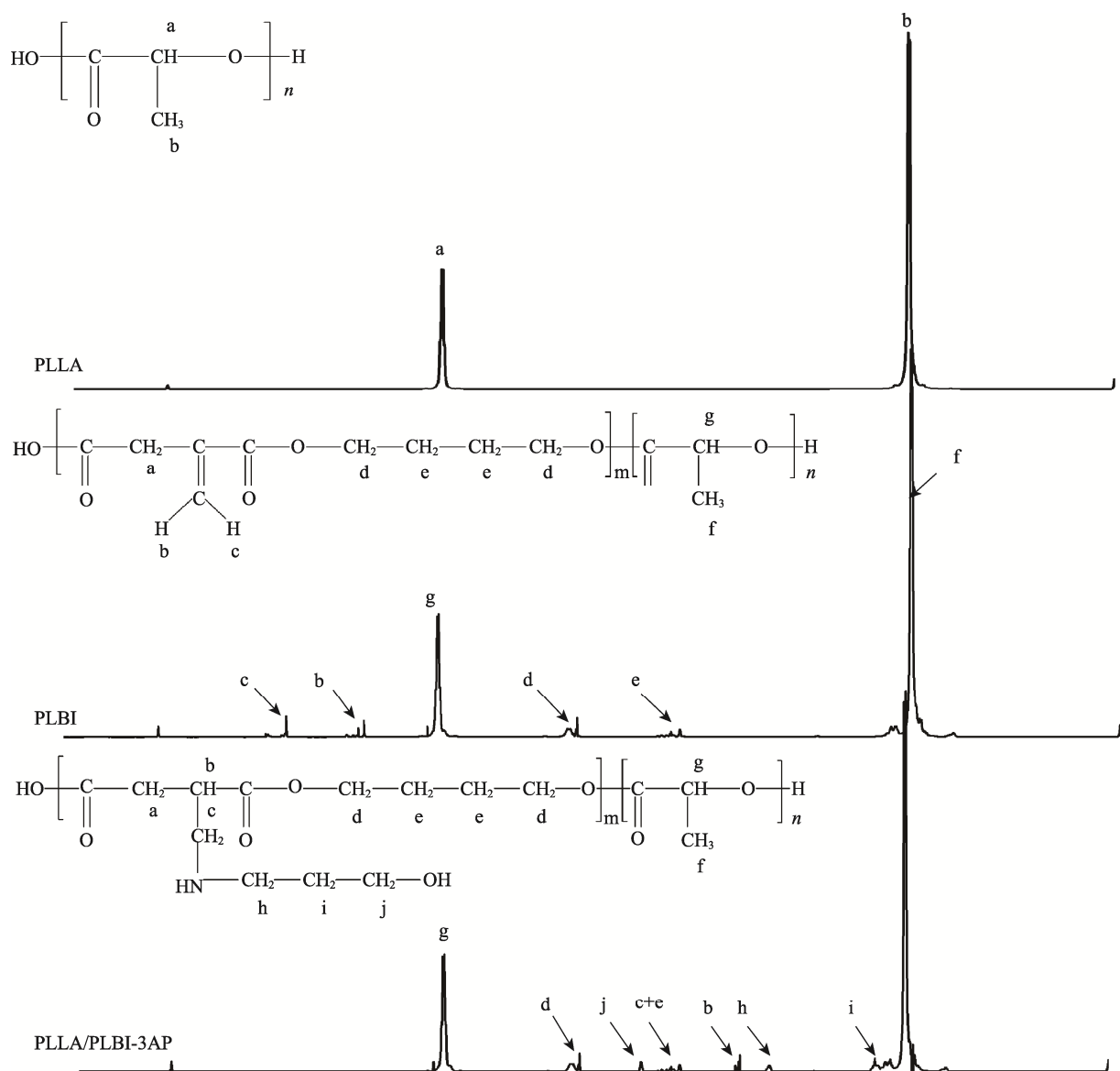


图 1 PLLA、PLBI 和 PLLA/PLBI-3AP ¹H-NMR 图谱
Fig.1 ¹H-NMR spectra of PLLA, PLBF and PLLA/PLBI-3AP

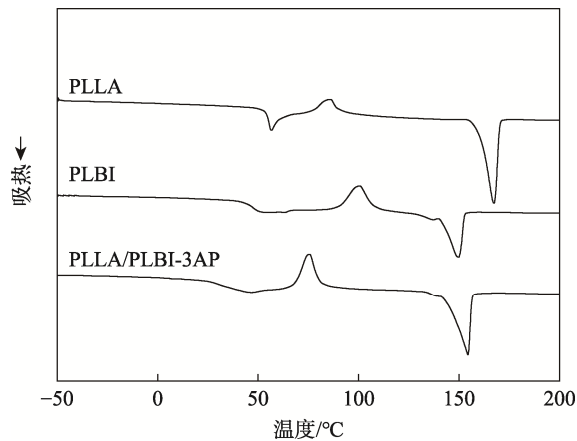


图 2 PLLA、PLBI 和 PLLA/PLBI-3AP 薄膜的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curves of PLLA, PLBI and PLLA/PLBI-3AP films

2.3 拉伸性能分析

通过图 3 和表 2 中的断裂伸长率、弹性模量判断 PLLA、PLBI、PLLA/PLBI-3AP 薄膜柔性以及弹性和抗变形能力。PLLA 的断裂伸长率为 7.1%，材料表现为脆性断裂；其次，PLLA 的弹性模量和抗拉强度分别为 1 674.8 MPa 和 48.9 MPa，材料刚性较大。PLBI、PLLA/PLBI-3AP 的断裂伸长率为 118.7%、222.7%，分别为 PLLA 的 17、31 倍，这是由于 PBI 和 3-氨基-1-丙醇的引入破坏了 PLLA 分子链间排列有序的紧密结构，分子链间作用力减小，分子间链运动增加，增加了柔韧性。随着 PBI 和 3-氨基-1-丙醇的加入，薄膜的抗拉强度和弹性模量降低。PLBI 和 PLLA/PLBI-3AP 的抗拉强度、弹性模量分别为 20.7、30.2、590.2、923.5 MPa。

表 2 PLLA、PLBI 和 PLLA/PLBI-3AP 薄膜的热学性能
Tab.2 Thermal properties of PLLA, PLBI and PLLA/PLBI-3AP films

样品	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{cc}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PLLA	54.1	160.4	34.6	77.1	7.74	26.7
PLBI	29.8	149.8	28.4	66.0	18.1	11.1
PLLA/ PLBI-3AP	34.2	147.0	32.6	71.8	23.9	11.5

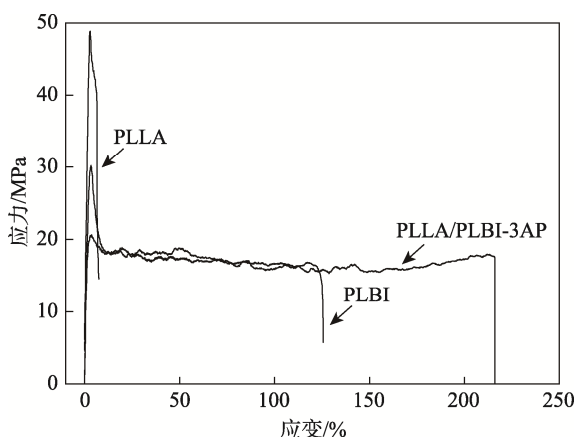


图 3 PLLA、PLBI 和 PLLA/PLBI-3AP 薄膜的应力-应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves of PLLA, PLBI and PLLA/PLBI-3AP films

2.4 气体透过性能分析

果蔬采后呼吸作用吸收 O_2 , 释放 CO_2 。果蔬贮藏期间的品质与包装膜的气体透过性密切相关^[20]。从表 3 可得, PLLA 薄膜的 CO_2/O_2 透过比为 2.8, PLBI 薄膜的 CO_2/O_2 透过比为 3.2, PLLA/PLBI-3AP 的 CO_2/O_2 透过比为 3.0。包装内部的 CO_2 会因为 CO_2/O_2 透过比较低而无法迅速排出, 而 O_2 又会消耗过快, 到了贮藏后期, 会导致葡萄因为发生无氧呼吸提前腐败变质^[21]。与纯 PLLA 薄膜相比, PLLA/PLBI-3AP

薄膜的 CO_2/O_2 选择透过比和水蒸气透过率均有提升, 可能是引入的 PBI 和 3-氨基-1-丙醇与 PLLA 主链的空隙增加, 有效提高了气体在共聚物薄膜中的扩散, 导致薄膜 CO_2/O_2 透过比提升。这与上述 DSC 中结晶度测试结果一致。PLLA/PLBI-3AP 薄膜含有亲水—OH, 导致薄膜水蒸气透过率提升。制备的聚乳酸基薄膜有良好的气体透过性能, 能满足果蔬的包装要求。

2.5 贮藏期间包装内部气体组分分析

包装袋内葡萄的呼吸速率与气调薄膜的气体交换达到动态平衡时, 内部环境可以有效抑制葡萄的呼吸作用、减缓呼吸底物的消耗, 从而延长贮藏期。有研究表明, 葡萄贮藏期间的最适气体环境为体积分数 5%的 O_2 和体积分数 8%的 CO_2 ^[22]。图 4 为各包装袋内部气体组分随贮藏时间的变化趋势图。在贮藏初期, 葡萄因为包装袋内有足够的 O_2 而进行有氧呼吸, 消耗了大量的 O_2 生成了 CO_2 。贮藏 3~21 d 内, PE 组的 O_2 和 CO_2 体积分数分别由 16.2%下降至 11.7%、3.0%下降至 2.1%, PLLA 组 O_2 体积分数由 14.8%下降至 7.4%, CO_2 体积分数由 5.2%升高至 5.5%。PLLA/PLBI-3AP 组 O_2 体积分数由 12.5%下降至 4.8%, CO_2 体积分数由 7.4%升高至 7.9%。在贮藏期间, PLLA 组、PLBI 组、PLLA/PLBI-3AP 组包装内部形成低 O_2 高 CO_2 含量的气氛环境, 可以有效减缓葡萄呼吸作用。贮藏期内包装内部气氛环境处于较理想的状态。其中 PLLA/PLBI-3AP 组在贮藏第 18 天时气氛环境为体积分数 5.0%的 O_2 和体积分数 8.4%的 CO_2 , 已接近葡萄贮藏的最适宜气体环境, 而 PE 组在贮藏后期的 O_2 体积分数约为 12%、 CO_2 体积分数约为 2%, 达不到葡萄的最适宜气体组分浓度。故 PLLA/PLBI-3AP 组能在葡萄贮藏保鲜中维持适宜的气氛环境, 达到最佳气体动态平衡效果, 维持贮藏期品质。

表 3 PLLA、PLBI 和 PLLA/PLBI-3AP 薄膜的力学性能
Tab.3 Mechanical properties of PLLA, PLBI and PLLA/PLBI-3AP films

样品	屈服强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/MPa
PLLA	48.9±4.2	7.1±1.9	1 674.8±23
PLBI	20.7±1.4	118.7±7.1	590.2±10
PLLA/PLBI-3AP	30.2±2.4	222.7±8.3	923.5±16

表 4 PLLA、PLBI 和 PLLA/PLBI-3AP 薄膜的阻隔性能
Tab.4 Gas and water vapor barrier properties of PLLA, PLBI and PLLA/PLBI-3AP films

样品	CDTR/ ($\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	OTR/ ($\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	CDP/OP	WVTR/ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)
PLLA	740.5±34	257.4±18	2.8	179.3±13
PLBI	632.1±19	197.5±26	3.2	162.0±7
PLLA/PLBI-3AP	493.6±20	164.7±15	3.0	258.2±12

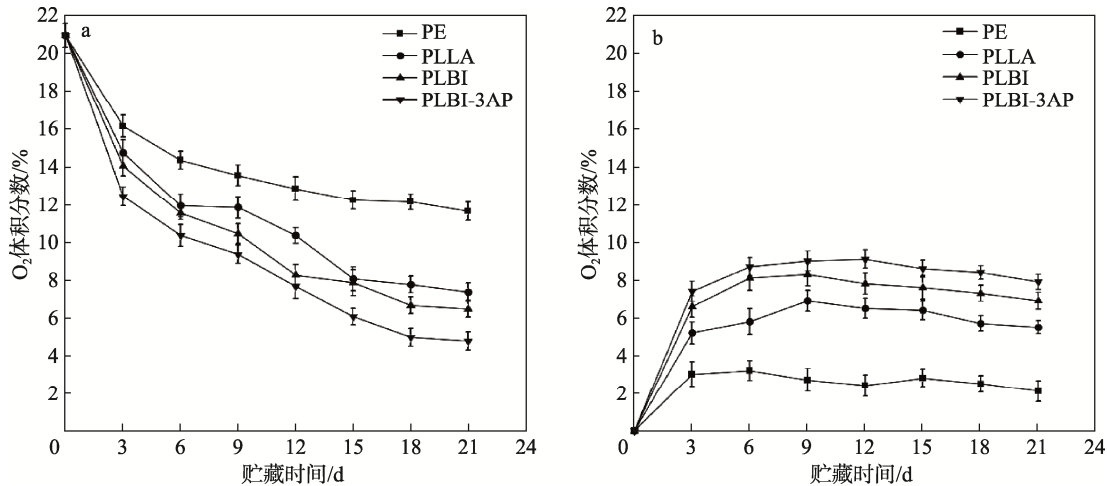


图 4 葡萄贮藏期间不同包装组袋内气氛变化趋势
Fig.4 Trends in gas fractions of grapes in different packaging groups during storage

2.6 贮藏期间葡萄感官品质的变化

对果蔬来说,感官质量可作为影响其商业价值最为直观的因素(表 1),主要根据果蔬的外观品质、质地、风味以及接受度等进行评分。6 分被认为是最低商业可接受分数^[22]。通过图 5 和图 6 可以看出,葡萄的感官评价在随着贮藏天数增加不断降低。无包装的 CK 组葡萄下降较为急剧,在贮藏第 12 天时感官评分下降至 5.1 分,已完全无法食用。所有包装组在第 9 天仍具有可接受性,保持了 6.1~8.8 的评分。PE 组的感官评分下降较快,在贮藏第 12 天,PE 组感官评分下降至 5.9 分。由图 6 可以看出在贮藏的第 21 天,PE 组大部分果实出现果肉组织松软、腐烂,部分葡萄出现发霉现象,原因是 PE 组包装组内的气氛过度消耗,以及包装袋水蒸气透过性差阻止了水分的快速散失,从而加快了葡萄的腐烂变质。在贮藏的第 12~15 天,此时的 PLLA 包装组感官评分下降至 5.9,出现葡萄果梗失水褐变、略有异味,果实组织

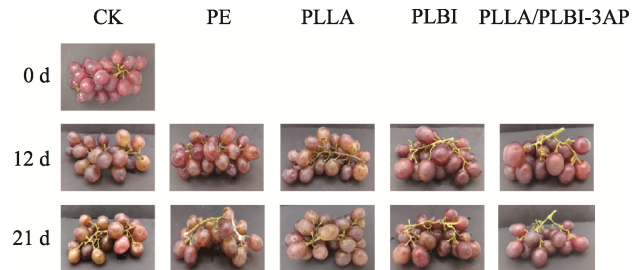


图 6 贮藏期间各处理组葡萄图片
Fig.6 Pictures of grapes in each treatment group during storage

凹陷的现象。这是由于 PLLA 组较差的气体透过性,无法调节包装袋内外的气体平衡,使得袋内 O₂ 无法及时排除,导致葡萄有氧呼吸得不到抑制。对于 PLBI 和 PLLA/PLBI-3AP 包装组,在贮藏到 21 d 时的感官评分仍高于 6 分。由此可知,PLLA/PLBI-3AP 包装能提高葡萄的感官品质,有效维持了葡萄的色泽、质地、口感和鲜度,达到延缓果实衰老及保鲜作用。

2.7 贮藏期间葡萄质量损失率变化

新鲜葡萄含有 80% 以上的水分,它的感官品质以及生理生化等指标与其含水量息息相关^[23]。葡萄在采后贮藏期间由于失去原培养基营养物质的供给,果实仍然持续进行生理代谢,维持生命活动需要消耗自身的营养物质^[24]。葡萄的果皮会因为水分和养分的流失而发生萎缩,果肉组织也会因此变得松散,严重影响其商业价值^[25]。如图 7 所示,所有实验组随着贮藏时间的延长质量损失率都呈现上升的趋势。CK 组在裸露环境下,水分迅速散失,质量损失率最高,在贮藏的第 21 天达到 20.6%。PE 组质量损失率低于其他组,在贮藏 21 d 内均小于 3%。原因是 PE 材料水蒸气透过性差,水分无法快速散失,抑制呼吸代谢导致质量损失,但高湿环境下易滋生霉菌,不利于葡萄的贮藏。PLLA、PLBI 和 PLLA/PLBI-3AP 3 组具有良好的水蒸

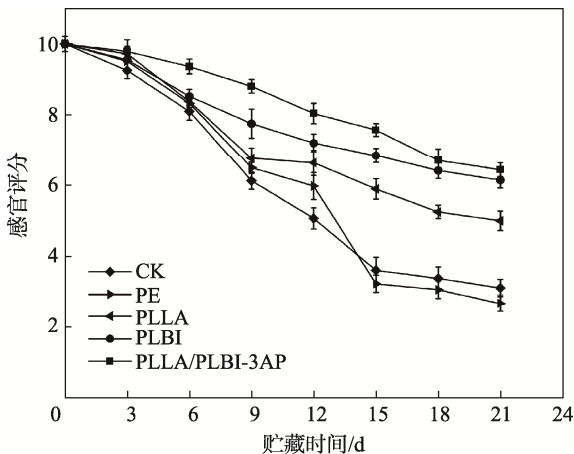


图 5 葡萄贮藏期间各处理组感官评分的变化趋势
Fig.5 Changes in sensory scores of grapes in each treatment group during storage

气透过性能,可以抑制水分蒸发和霉菌生长,更加有利于葡萄的贮藏保鲜。PLLA/PLBI-3AP 包装组有良好的水蒸气透过性能,可有效控制采后葡萄的水分蒸发,延迟葡萄出现果皮萎缩,果肉组织松散的现象,保证了其商业价值。

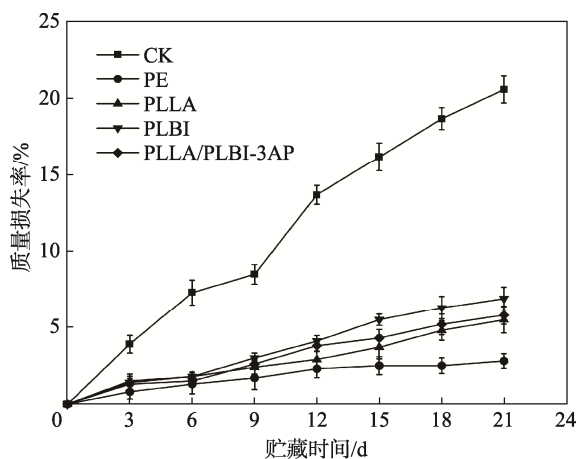


图7 葡萄贮藏期间各处理组质量损失率的变化

Fig.7 Changes in weight loss of grapes in each treatment group during storage

3 结语

通过熔融缩聚的方法将 PBI 作为柔性链段引入 PLLA 中,再通过迈克尔加成的方法引入 3AP,采用溶液浇铸法制备 PLLA/PLBI-3AP 薄膜,最后对葡萄进行保鲜。结果表明,聚乳酸改性薄膜的热学性能和力学性能得到了提升,薄膜变得更柔软。PBI 和 $-OH$ 的存在提升了薄膜的 CO_2/O_2 透过比和水蒸气透过率,给包装袋内营造了一个较适宜的气氛条件,使改性 PLLA 薄膜适用于葡萄保鲜包装。进一步发现,PLLA/PLBI-3AP 薄膜可有效控制采后葡萄的呼吸速率与水分蒸发,提高葡萄感官品质以及表皮光泽度,从而延迟葡萄的腐烂变质,将葡萄货架期延长至 21 d,保证了其商业价值。

参考文献:

- [1] KONG F, NIE B, HAN C, et al. Flame Retardancy and Thermal Property of Environment-Friendly Poly(lactic acid) Composites Based on Banana Peel Powder[J]. *Materials* (Basel, Switzerland), 2022, 15(17): 5977.
- [2] YUN X Y, LIU L Z, HU J, et al. Mechanical and Gas Permeability Properties of Poly(L-lactic acid)-Based Films and Their Application in Fresh Produce Preservation—Review[J]. *Packaging Technology and Science*, 2024, 37(4): 293-317.
- [3] FLORES LEÓN J R, QUIROZ CASTILLO J M, RODRÍGUEZ FÉLIX D E, et al. Preparation and Characterization of Extruded PLA Films Coated with Polyaniline or Polypyrrole by In Situ Chemical Polymerization[J]. *ACS omega*, 2023, 8(45): 43243-43253.
- [4] BAUER L, ROGINA A, IVANKOVIĆ M, et al. Medical-Grade Poly(lactic acid)/Hydroxyapatite Composite Films: Thermal and in Vitro Degradation Properties[J]. *Polymers*, 2023, 15(6): 1512.
- [5] KARIMI S, GHASEMI I, ABBASSI-SOURKI F, et al. PEG-Grafted Graphene/PLLA Nanocomposites: Effect of PEG Chain Length on Crystallization Kinetics of PLLA[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(35): 31197-31204.
- [6] ZHANG L, ZHEN W, ZHOU Y. Structure and Properties of Poly(lactic acid)/Poly(lactic acid)- α -Cyclodextrin Inclusion Compound Composites[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2017, 37(9): 897-909.
- [7] DEOKAR M D, GARNAIK B, SIVARAM S. Toughening Poly(l-lactide) Blends: Effectiveness of Sequence-Controlled Six-Arm Star-Branched Block Copolymers of Poly(l-lactide) and Poly(ϵ -Caprolactone)[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(11): 9118-9129.
- [8] DING S S, FANG C, ZHANG J, et al. Effect of Crystallization on Enhancement of Mechanical Property for Polylactide-b-Polyisoprene-b-Polylactide Triblock Copolymers[J]. *Polymer*, 2020, 202: 122724.
- [9] ASO Y, SANO M, YADA R, et al. Biobased Poly(itaconic acid-co-10-hydroxyhexylitaconic acid)S: Synthesis and Thermal Characterization[J]. *Materials*, 2020, 13(12): 2707.
- [10] SAHA B C, KENNEDY G J, QURESHI N, et al. Production of Itaconic Acid from Pentose Sugars by *Aspergillus Terreus*[J]. *Biotechnology Progress*, 2017, 33(4): 1059-1067.
- [11] CHENG J, LI J, ZHENG L G. Achievements and Perspectives in 1, 4-Butanediol Production from Engineered Microorganisms[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(36): 10480-10485.
- [12] GUO H, LIU H, JIN Y H, et al. Advances in Research on the Bio-Production of 1, 4-Butanediol by the Engineered Microbes[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2022, 185: 108478.
- [13] 于洋. 生物基脂肪族共聚酯合成、共结晶与性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019: 110-120.
YU Y. Synthesis, Cocrystallization and Properties of Bio-Based Aliphatic Copolyester[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019: 110-120.
- [14] 赵瑞, 牛丽姣, 李加民, 等. 新型自组装席夫碱的合成、晶体结构及抑菌性能[J]. 黑龙江大学自然科学学

- 报, 2017, 34(6): 695-700.
- ZHAO R, NIU L J, LI J M, et al. Synthesis, Crystal Structure and Antibacterial Property of a New Self-Contained Schiff Base[J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2017, 34(6): 695-700.
- [15] 岑波, 吴光燧, 范钟天, 等. N'-取代苯磺酰基-N-樟脑磺酰乙二胺化合物的合成及抑菌活性[J]. 林业工程学报, 2021, 6(6): 109-116.
- CEN B, WU G S, FAN Z T, et al. Synthesis and Antifungal Activity of N'-Substituted Benzenesulfonyl-N-Camphorsulfonyl-Ethylenediamine Compounds[J]. Journal of Forestry Engineering, 2021, 6(6): 109-116.
- [16] 杜乐, 胡娅洁, 胡健, 等. UV 固化制备聚(L-乳酸)/壳聚糖薄膜及其热学、力学及抑菌性能研究[J]. 中国塑料, 2023, 37(8): 38-44.
- DU L, HU Y J, HU J, et al. Preparation of Poly(lactic acid)/Chitosan Films through UV Curing and Their Thermal, Mechanical and Antibacterial Properties[J]. China Plastics, 2023, 37(8): 38-44.
- [17] HU J, DONG T, BU H Y, et al. Construction of Gas Permeable Channel in Poly(l-lactic acid) Membrane and Its Control of the Micro Atmosphere in Okra Packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 219: 519-529.
- [18] ROBESON L M, FREEMAN B D, PAUL D R, et al. An Empirical Correlation of Gas Permeability and Permselectivity in Polymers and Its Theoretical Basis[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 341(1/2): 178-185.
- [19] LIAO Y H, LIU C, COPPOLA B, et al. Effect of Porosity and Crystallinity on 3D Printed PLA Properties[J]. Polymers, 2019, 11(9): 1487.
- [20] MA J, ZHOU Z, LI K, et al. A Gas-Permeation Controllable Packaging Membrane with Porous Microspheres as Gas "Switches" for Efficient Preservation of Litchi[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2021, 69(35): 10281-10291.
- [21] 张家涛, 赵文波, 胡健, 等. 聚(L-乳酸-co-衣康酸丁二醇酯)/中空介孔 SiO₂ 微球复合薄膜的制备及对草莓包装中微气氛的调控作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(8): 91-103.
- ZHANG J T, ZHAO W B, HU J, et al. Preparation of Poly(l-lactic-co-butanediol itaconate)Membrane Functionalized by Hollow Mesoporous SiO₂ Microsphere and Its Control of the Micro Atmosphere in Strawberry Packaging[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(8): 91-103.
- [22] 王洋洋. 聚乳酸呼吸包装膜对巨峰葡萄花色苷的保护及葡萄保鲜效果的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2022: 10-25.
- WANG Y Y. Study on the Protection of Anthocyanin in Kyoho Grapes by Poly(L-lactic acid) Breathable Packaging Film and Its Preservation Effect on Grape Freshness[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2022: 10-25.
- [23] ZENG Y F, CHEN Y Y, DENG Y Y, et al. Preparation and Characterization of Lotus Root Starch Based Bioactive Edible Film Containing Quercetin-Encapsulated Nanoparticle and Its Effect on Grape Preservation[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 323: 121389.
- [24] GONG D K, YANG F, HAN Y T, et al. Development of Vitamin C/Polyurethane Composite Films for Efficient Preservation of Grapes with Controllable Respiration[J]. LWT, 2023, 184: 115086.
- [25] CHEN K, JIANG J, TIAN R M, et al. Properties of Konjac Glucomannan/Curdlan-Based Emulsion Films Incorporating Camellia Oil and the Preservation Effect as Coatings on 'Kyoho' Grapes[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 258: 128836.