

相转化法制备温敏性聚氨酯缓释保鲜膜及其应用

肖凯军, 蔡胜, 汤旭, 詹婷, 董浩

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要: 本文筛选了香芹酚作为抗菌保鲜剂, 以合成聚氨酯为原料, 采用相转化法制备了温敏性聚氨酯缓释保鲜膜。通过差示热扫描量热仪、傅里叶红外光谱仪、X射线衍射仪等手段对温敏性聚氨酯缓释保鲜膜的相转变温度、透气性、缓释性能以及抑菌效果进行了测定, 并研究了其在广式焙烤食品包装保藏中的应用。结果表明: 香芹酚与聚氨酯以物理共混形式成膜, 制得的膜的相转化温度为 47.90 °C, 当温度从 30 °C 升高到 50 °C 时, 膜的透气性以及抗菌剂的缓释性有大幅提升, 其透气率由最初的 85.01 g/m² 24 h 跃升到 469.50 g/m² 24 h, 香芹酚的缓释速率由最初的 0.90% 跃升到 3.28%, 添加了香芹酚的防腐复合膜对大肠杆菌、枯草杆菌、霉菌都具有明显的抑制作用。将此温敏性聚氨酯缓释保鲜膜材料应用于保藏面包、牛角包、月饼等食品的实验表明, 该材料具有良好的抑菌保鲜效果, 产品保质期延长 2-4 倍。

关键词: 温敏性; 聚氨酯; 缓释; 食品保藏

文章编号: 1673-9078(2016)1-203-209

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.1.032

Preparation of Polyurethane-based Sustained Release Thermal Sensitive Plastic Wrap by Phase Inversion and Its Application

XIAO Kai-jun, CAI Sheng, TANG Xu, ZHAN Ting, DONG Hao

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Polyurethane-based sustained release thermosensitive plastic wrap was prepared using phase inversion, with carvacrol and synthetic polyurethane as the antimicrobial preservative and the raw material, respectively. The phase transition temperature, vapor permeability, release properties, and antibacterial effects of the polyurethane-based sustained release thermosensitive plastic wrap were measured by using a differential scanning calorimeter, Fourier transform infrared spectrometer, and X-ray diffractometer, and its application in Cantonese-style bakery packaging was studied. The results showed that carvacrol and polyurethane formed a film by physical blending, and the phase inversion temperature of this film was 47.9 °C. Following an increase in the temperature from 40 °C to 50 °C, the vapor permeability and sustained release of the wrap were dramatically increased. The vapor permeability rate increased from 158.01 g·m⁻²·24 h to 469.50 g·m⁻²·24 h, and the sustained release rate increased from 1.06% to 3.28%. Furthermore, the composite film showed a significant inhibitory effect against *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, and mold. When used for the preservation of bread, croissants, moon cake, and other food items, polyurethane-based sustained release thermosensitive plastic wrap showed excellent antimicrobial effects and it was able to extend the product shelf life two to four times.

Key words: thermosensitive; polyurethanes; sustained release; food preservation

温敏聚氨酯 (TSPU) 是一种能够对外界温度的刺激作出预定响应的智能材料, 其一般也具有聚氨酯典型的结构, 即由软段和硬段交替嵌段构成主链, 其软段通常由聚二元醇聚合而成, 且为线性结构, 硬段则

收稿日期: 2015-03-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21176092); 广州市产学研协同创新重大专项项目 (201508020086)

作者简介: 肖凯军, 男, 教授, 博导, 研究方向: 膜材料的制备和食品加工保藏技术

由小分子扩链剂与异氰酸酯形成的氨基甲酸酯基, 软段和硬段形态有所区别而相互分离。通常, TSPU 具有明显的相转变温度 (T_s), 且其软段的相转变温度一般在 0~65 °C 范围内^[1-2], 而在相转变温度前后, TSPU 软段会产生显著的相态变化, 从而使得膜的透气性、力学性能等也会相应的产生突跃性变化, 进而表现出明显的温敏特性^[3], 同时聚氨酯兼具耐磨、可塑性高、机械强度大等诸多优点, 这使得其在纺织、化工、医疗、建筑以及仿生等领域有着极为广泛的研究和应用

[4]。

目前温敏性聚氨酯膜的制备方法有多种,如相转化法、表面化学改性法、热压成型法、等离子聚合法、拉伸成孔法、动力形成法等等^[5]。相转化法是一种常见的制备膜的方法,相转化法的原理是使原有的已处在均相稳定状态的铸膜液,与周围的非溶质和溶剂进行相互质量传递,高分子从铸膜液中沉析出来,从而形成最终的固化^[6-8]。Chen 等^[9]利用相转化法制备聚氨酯膜,通过对其进行膜孔性能测试,其研究结果显示,随着聚氨酯质量分数的增大,会使聚氨酯膜透湿量的减小。周虎^[10]等通过两步溶液共聚技术合成了温敏聚氨酯材料,其研究结果表明温敏聚氨酯内部具有典型的软硬段结构,而且软段的结晶性能存在良好的热致可逆性,通过改变外界的温度即可控制温敏聚氨酯材料的智能响应特性。

当前,在食品保鲜领域,一些智能的环境响应可控缓释包装因其能够通过向食品表面持续缓释抑菌或者抗氧化的活性物质,确保食品安全的前提下,节约成本,并且达到食品防腐保鲜,延长货架期的作用而备受关注,而且如果采用一些挥发性抗菌剂,则包装材料不需要与食品直接接触,即可发挥很好的杀菌效果^[11-12]。而作为一种智能环境响应材料,有关温敏聚氨酯的研究非常丰富,但是将其作为缓释保鲜膜材料的报道并不多见,本研究针对广式焙烤食品腐败变质的微生物,从一些挥发性抑菌物质中,筛选出了高效抗菌保鲜剂,再通过相转化法制备温敏聚氨酯缓释保鲜膜,并利用其温敏缓释特性,应用于食品保藏,为温敏聚氨酯材料在食品领域的应用研究提供新的思路。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

香芹酚,肉桂醛,桉油精,石竹烯,大根香叶酮 D 均购自阿拉丁化学有限公司,大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草杆菌、汉逊酵母和啤酒酵母、黑曲霉、球毛壳菌、毛霉菌以及红曲霉等菌种由长沙市质量检测中心提供。聚己内酯(PCL, $M_w=8000$), 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI), 1,4-丁二醇(BDO), N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)均为国产分析纯。无添加防腐剂的面包,牛角包以及月饼,由广州酒家提供。

R200D 电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司; DHG-9145A 鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司; HQ45Z 恒温摇床,武汉中科科技责任有限公司; 超净工作台,苏净集团安泰有限公司; D8 ADVANCE

X 射线衍射仪,上海莱瑟光谱仪器分析技术有限公司; 高压灭菌锅,韩国大韩科学有限公司; HQ45Z 恒温摇床,武汉中科科技责任有限公司。

1.2 挥发性抗菌剂的筛选

配置一定量的 LB 以及 PDA 固体培养基,灭菌,于超净工作台分别接种细菌以及霉菌进行活化,细菌在 36 ± 1 °C 条件下培养 24 h,酵母及霉菌在 26 ± 1 °C 条件下培养 72 h。取活化后的新鲜菌液加入适量的生理盐水并做梯度稀释。取浓度为 10^5 CFU/mL 的菌悬液备用。于超净工作台取 0.1 mL 菌液,于固体培养基中,用涂布棒均匀涂抹,将抑菌剂溶液浸泡过的滤纸片分区贴于琼脂平板上,用只含溶剂的含菌培养皿为对照,在培养箱中,细菌菌种在 36 ± 1 °C 条件下培养 24 h,酵母及霉菌在 26 ± 1 °C 条件下培养 72 h。观察菌落生长情况,用游标卡尺测定抑菌直径,各测量三次取平均值。

1.3 温敏聚氨酯保鲜膜的制备

1.3.1 温敏聚氨酯的合成

在三口玻璃烧瓶中加入摩尔比为 1:2 的聚己内酯(PCL)和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),安装好固定好机械搅拌器和温度计,在氮气氛围保护下,于 $75\sim 85$ °C 下反应 1~2 h,形成聚氨酯预聚体。用正二丙酮-二正丁胺滴定法测定在第一步中所合成的预聚体中游离的异氰酸酯基(-NCO)的含量,根据所测定的异氰酸酯基(-NCO)的含量,控制(-NCO)和(-OH)摩尔比为 1:1,加入 MDI 以及 1,4-丁二醇(BDO),在 $75\sim 85$ °C 下反应 1.5~2.5 h 形成嵌段聚合物;在整个反应体系中,适时加入 DMF 以调节反应体系黏度,最终产物固含量控制为 35wt%。

1.3.2 温敏性聚氨酯保鲜膜的制备

将筛选出的挥发性抗菌剂和合成聚氨酯按照一定混合,加入 DMF 调节,并按一定质量比加入温敏性聚氨酯以及抗菌剂,并控制混合体系中固含量为 15wt%,搅拌均匀,倒入聚四氟乙烯/塑料平皿成膜,并置于蒸馏水中 5 d 进行溶剂萃取,之后将其取出晾干,制得温敏性聚氨酯膜,膜厚度为 200 μm ,平均孔径为 6 μm 。

1.4 膜性能测试

1.4.1 温敏性聚氨酯保鲜膜抑菌效果测试

将制得的温敏性缓释保鲜膜进行抑菌实验。用移液枪吸取 0.1 mL 菌悬液,分别放入培养皿中,用涂布棒涂抹均匀,将抗菌膜剪成半径约为 0.25 cm 的小圆

片分别放在培养基表面上,用只含溶剂的含菌培养皿为对照,在培养箱中,细菌菌种在 36 ± 1 °C 条件下培养 24 h,酵母及霉菌在 26 ± 1 °C 条件下培养 72 h。观察菌落生长情况,用游标卡尺测定抑菌直径,各测量三次取平均值。

1.4.2 温敏性聚氨酯保鲜膜的红外光谱测定

采用傅立叶红外光谱仪对温敏聚氨酯保鲜膜的化学结构进行表征,先烘干去除,固体膜样中的水分, KBr 一起经过研磨之后再压片处理,接着进行红外测试。

1.4.3 温敏性聚氨酯保鲜膜的 XRD 分析

采用 X 射线衍射仪对温敏性聚氨酯的内部结晶情况进行分析。

测试条件为:扫描范围为 $2\theta=5\sim 40$ °;扫描步长 0.02 °;扫描速度 0.1 秒/步;铜靶,入射线波长为 0.15418 nm, Ni 滤波片,管压 40 kV,管流 40 mA,狭缝 DS=0.5 °; RS=8 mm (对应 LynxExe 阵列探测器)。

1.4.4 温敏性聚氨酯保鲜膜相转变温度测试

温敏性聚氨酯的相转变温度采用 DSC 分析仪测试。实验条件为:氮气氛围,样品重 5~10 mg,温度区间 -50~300 °C,升温速率 10 °C/min。

1.4.5 透气性能测定

根据美国工具与制造工程师学会 (ASTME) 标准进行透湿性能测试。将称量好的定量的无水 CaCl_2 置于烧杯中,用制备好的温敏性膜覆盖住杯口,用密封胶将膜固定在烧杯杯口,并封紧边缘,确保水蒸气只能通过膜的孔径进行传输。用分析天平称量并记录好密封好的烧杯质量,再将密封好的烧杯放入相对湿度为 50% 的保温箱中,分别在 20 °C、30 °C、40 °C、50 °C、60 °C 温度下放置 24 h 后定透湿杯重量的变化。

透湿率由公式下述进行计算,其中透湿率 WVP

单位为 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$:

$$\text{WVP} = \frac{a_1 - a_2}{S}$$

式中, $a_1 - a_2$ 为密封好的烧杯 24 h 前后质量的变化 (g); S 为烧杯杯口杯的面积 (m^2)。

1.4.6 温敏性聚氨酯保鲜膜的缓释性能测定

控制保鲜剂的添加比例为 4%,用精密分析天平测定所制备复合膜质量变化,研究不同温度下温敏性聚氨酯保鲜膜中抗菌剂的释放速率。释放率的计算公式为:

$$\text{释放率} = \frac{m_1 - m_2}{m_0}$$

式中, m_1 为起始的薄膜质量; m_2 为放置一定时间后的薄膜质量; m_0 为初始时添加到薄膜中的保鲜剂质量。

1.5 温敏性聚氨酯保鲜膜用于食品保藏的效果

将面包、牛角包、月饼等广式焙烤食品加热至 50 °C 后,直接在无菌工作台用含有 2% 抗菌剂的温敏性聚氨酯保鲜膜进行密封包装,对照组采用普通聚乙烯膜进行包装,每隔一段时间对其微生物、过氧化值等指标进行测定,对其实际运用效果进行评估。

1.6 数据分析与处理

用 Excel 2010 对数据进行分析处理,用 Origin 9.0 作图软件进行图形绘制。

2 结果与讨论

2.1 不同挥发性成分的抑菌圈结果

表 1 不同挥发性成分的抑菌圈结果 (mm)

Table 1 Inhibition zones of different volatile components (mm)

微生物种类	挥发性成分					
	大根香叶酮D	桉油精	香芹酚	石竹烯	肉桂醛	迷迭香提取物
大肠杆菌	22.80 ± 0.80	21.50 ± 0.70	27.30 ± 0.30	20.20 ± 0.60	22.40 ± 0.40	13.30 ± 0.80
枯草杆菌	23.20 ± 0.60	22.80 ± 0.80	30.60 ± 0.50	21.30 ± 0.80	24.40 ± 0.80	13.60 ± 1.00
金黄色葡萄球菌	23.00 ± 0.50	23.20 ± 0.80	30.30 ± 0.60	21.20 ± 0.70	24.20 ± 0.60	13.70 ± 0.90
汉逊酵母	21.00 ± 0.60	20.90 ± 0.90	25.70 ± 0.60	19.90 ± 0.70	22.20 ± 0.70	12.60 ± 0.80
啤酒酵母	21.20 ± 0.80	20.60 ± 0.80	25.50 ± 0.40	20.40 ± 0.70	22.80 ± 0.60	12.80 ± 0.90
黑曲霉	22.80 ± 0.70	22.30 ± 0.90	29.40 ± 0.50	21.30 ± 0.60	25.20 ± 0.60	13.40 ± 1.20
球毛壳菌	22.30 ± 0.50	21.80 ± 0.70	29.70 ± 0.50	21.70 ± 0.50	24.90 ± 0.50	12.60 ± 0.80
毛霉菌	22.30 ± 0.60	22.70 ± 0.60	28.90 ± 0.40	21.90 ± 0.30	25.60 ± 0.50	11.90 ± 0.70
红曲霉	22.80 ± 0.60	23.30 ± 0.60	28.80 ± 0.40	21.80 ± 0.70	25.70 ± 0.50	12.20 ± 0.70

由表 1 中数据可知,对比桉油精、石竹烯和迷迭

香提取物而言,肉桂醛、香芹酚以及大根香叶酮 D 具

有相对明显较为优良的广谱抑菌效果,对细菌、酵母以及霉菌其抑菌圈直径均在 22 mm 以上,因此对肉桂醛、香芹酚以及大根香叶酮 D 的抑菌情况进行进一步筛选。

2.2 不同浓度的挥发性成分抑菌效果

由表 2 可知,香芹酚与肉桂醛的抑菌效果相对更为优异,且在低浓度情况下,也有较强抑菌效果,另外考虑到肉桂醛有浓烈香气,可能影响食品本来风味,因此筛选香芹酚作为抗菌保鲜剂,其并进一步用于温敏性膜中进行应用探讨。

2.3 温敏聚氨酯保鲜膜的抑菌效果

由表 3 可以看出,添加了保鲜剂的复合膜对大肠杆菌、枯草杆菌、霉菌都具有明显的抑制作用。添加了香芹酚的防腐复合膜对三种菌的抑制作用都很强,负载肉桂醛缓释抗菌膜次之;保鲜剂在复合膜可以释

放出来,对微生物产生明显的抑制作用。同时,复合物中多元醇的分子量并不会对保鲜剂的抑制作用有很大影响。

表 2 不同浓度的挥发性成分抑菌效果

Table 2 Inhibition zones due to different concentrations of volatile components

	添加量 / μL	抑菌圈直径/mm		
		大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	黑曲霉
大根香叶酮 D	1	5.17 \pm 0.10	6.95 \pm 0.62	4.60 \pm 0.50
	2	9.15 \pm 0.20	9.51 \pm 0.30	7.73 \pm 0.91
	3	10.32 \pm 0.10	10.86 \pm 1.51	12.61 \pm 0.80
香芹酚	1	8.77 \pm 1.62	13.72 \pm 0.05	9.75 \pm 0.60
	2	10.13 \pm 1.60	16.20 \pm 0.16	12.55 \pm 0.55
	3	19.11 \pm 1.72	19.98 \pm 0.28	20.40 \pm 0.81
肉桂醛	1	9.64 \pm 0.24	10.93 \pm 0.29	8.50 \pm 0.50
	2	11.64 \pm 1.14	17.44 \pm 0.10	15.44 \pm 0.10
	3	15.58 \pm 0.32	30.02 \pm 0.70	19.02 \pm 0.70

表 3 温敏性聚氨酯缓释保鲜膜的抗菌圈直径 (mm)

Table 3 Inhibition zones of the polyurethane-based sustained release thermosensitive plastic wrap (mm)

	复合膜 (PCL3000)		复合膜 (PCL4000)		复合膜 (PCL8000)	
	香芹酚	肉桂醛	香芹酚	肉桂醛	香芹酚	肉桂醛
大肠杆菌	20.00 \pm 0.50	12.50 \pm 0.50	19.50 \pm 0.00	13.50 \pm 0.50	19.00 \pm 0.00	12.50 \pm 0.50
枯草杆菌	15.00 \pm 0.50	11.50 \pm 0.50	15.00 \pm 0.50	10.50 \pm 0.50	15.00 \pm 0.50	11.50 \pm 0.50
霉菌	32.00 \pm 0.40	7.50 \pm 0.50	28.00 \pm 0.50	7.50 \pm 0.50	30.00 \pm 0.30	7.50 \pm 0.50

2.4 温敏性聚氨酯的傅里叶红外图谱外分析

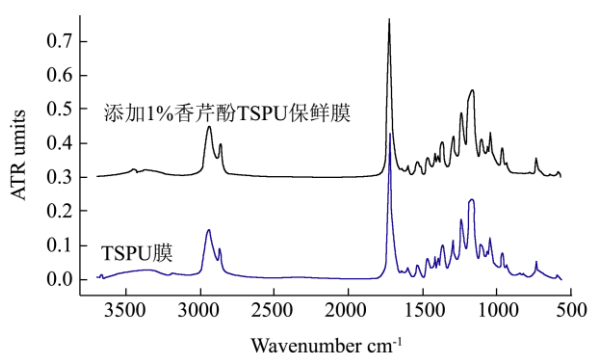


图 1 添加挥发保鲜剂及原膜的红外图谱

Fig.1 IR spectra of the investigated film, and the same film with the addition of volatile antibacterial agents

图 1 为温敏性聚氨酯空气中常温下的 IR 谱图,由图可知,聚氨酯有如下特征峰: 3337.7 cm^{-1} 的宽峰是硬段 N-H 伸缩振动, 2872.8~2972.8 cm^{-1} 的几个强峰是饱和 C-H 伸缩振动, 1735.2 cm^{-1} 的窄强峰 C=O 伸缩振动, 1453.5~1619.3 cm^{-1} 的几个中强峰是苯环上 C=C 伸缩振动, 1103.8 cm^{-1} 的窄强峰是 C=O 伸缩振动, 1221.9 cm^{-1} 的窄强峰是 C-C 伸缩振动, 767.6~929.0

cm^{-1} 的弱峰是多取代苯环上 C-H 振动。

对比添加了香芹酚的 TSPU 膜, TSPU 膜原有的特征峰基本上被保留,也侧面证明了添加了香芹酚以及肉桂醛并不影响膜结构,即不会影响其温敏特性。

2.5 温敏性聚氨酯膜的 XRD 分析

采用 X 射线衍射仪对温敏性聚氨酯保鲜膜的内部结晶情况进行分析。由图 2 的 TSPU 的 XRD 图可以看出,温敏性聚氨酯主要的吸收峰主要在 21.3 和 23.6 $^{\circ}$ 。由于其 2 θ 是否具有主要吸收峰与温敏性聚氨酯软段结构的结晶相关,由此可以确定温敏性聚氨酯中的软段 (PCL) 的结晶的存在,这一点与周建^[13]等人的研究结果一致。此外,添加了 1% 的香芹酚抗菌剂,并没有破坏温敏聚氨酯软段的结晶形态,也就是说添加了抗菌剂之后,膜仍然可以很好保持其温度敏感及控制的性质。

2.6 温敏性聚氨酯保鲜膜相转变温度测试

一般而言,温敏聚氨酯 (TSPU) 由软段和硬段组成,而软段和硬段具有一定的不兼容性,从而表现出显著的相分离特征,而聚合物在发生相变的过程中往

往会在热力学上产生某些明显的变化^[14]。从图 3, 可以明显观察到, 温敏性聚氨酯保鲜膜的相转变温度为 47.9 °C, 结合 XRD 图谱, 温敏性聚氨酯保鲜膜其软段在相转变温度 T_s 附近, 其结晶形态会发生变化, 也就是说当温度越过 T_s 时, 温敏聚氨酯保鲜膜中软段会由结晶态向无定形态产生相转变, 而按照 Cohen 和 Turnbull 的自由体积理论^[15]可知, 一旦出现这种相转变, 聚合物的表层以及内部空洞尺寸会产生显著的变化, 因此在达到相转变温度前后, 膜的选择透过性会产生明显变化, 从而表现出良好的温敏特性。

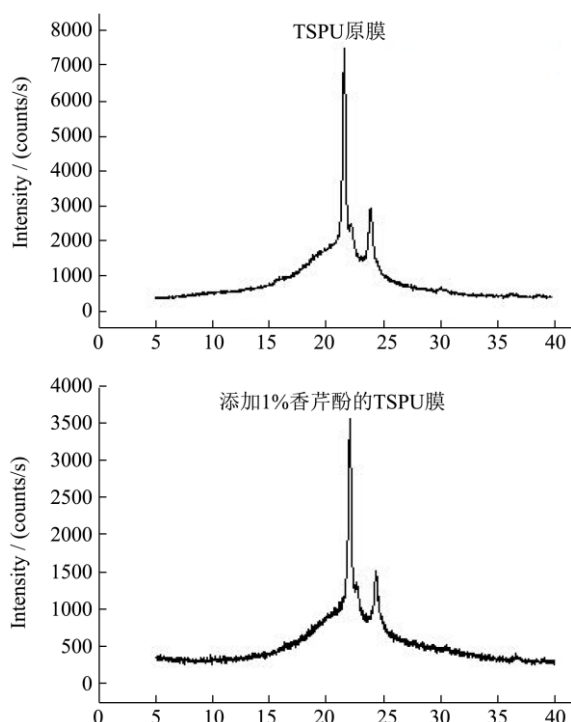


图2 TSPU 原膜以及添加了香芹酚的 TSPU 膜的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of the TSPU film and the TSPU film with the addition of carvacrol

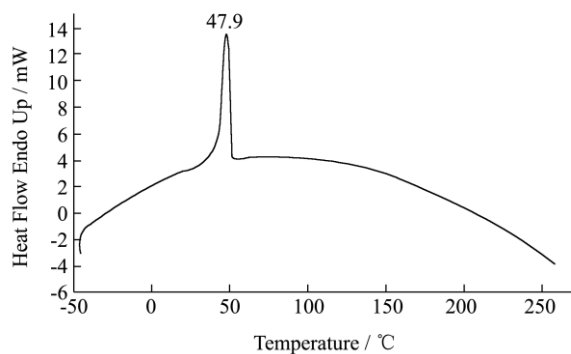


图3 温敏聚氨酯缓释保鲜膜热量变化

Fig.3 Heat changes in the polyurethane-based sustained release thermosensitive plastic wrap

2.7 气相保鲜复合膜的透湿率

由图 4 可以看出, 随着温度的升高, 复合膜透湿率有较大幅度的升高, 其中在 35 °C 开始, 曲线斜率明显变大, 透湿率有较大提升, 在 55 °C 后透湿率有所下降。这是由于在相转变温度附近时, 温敏聚氨酯内分子链的内部自由体积孔洞尺寸明显增大, 当其尺寸增大到高于水汽分子平均半径 (0.4 nm), 在短时间内能够使透湿性大大增加, 从而达到可以通过控制温度控制透过性能的目的。从图 3~6 中的数据可知, 当温度从 40 °C 升高到 50 °C 时, 其透湿率由 158.01 g/m² 24 h 跃升到 469.50 g/m² 24 h, 增幅高达 197%。通过利用改变温度来改变温敏性聚氨酯软段的相态 (结晶与否), 来控制孔洞尺寸大小, 即可实现对膜的透气性、透湿性的有效控制, 从而实现对温度的智能响应。

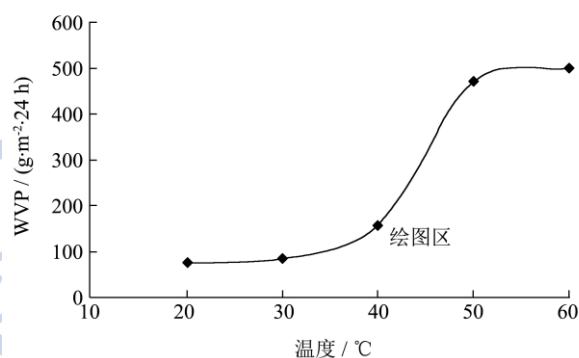


图4 不同温度下温敏聚氨酯缓释保鲜膜的透湿率

Fig.4 Vapor moisture permeability of the polyurethane-based sustained release thermosensitive plastic wrap at different temperatures

2.8 不同温度下温敏性缓释膜的释放速率

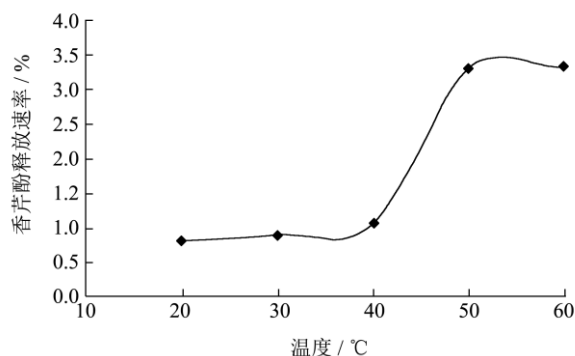


图5 不同温度下温敏性缓释膜的释放速率

Fig.5 Release rate of the polyurethane-based sustained release thermosensitive plastic wrap at different temperatures

由图 5 可知, 随着温度的升高, 复合膜释放速率随着升高。在其相转变温度附近, 有明显的跃升。与其在相转变温度附近, 其孔径明显变大的特征相吻合。可见, 通过调节温度, 可以起到控制温敏性缓释膜孔

径的作用,从而达到控制挥发性保鲜剂出入孔径的数量的目的,缓释率与温度具有显著的相关关系。

2.9 应用于广式焙烤食品的保鲜效果

将面包、牛角包、月饼等广式焙烤食品加热至

表4 温敏聚氨酯缓释保鲜膜用于面包,牛角包保藏性能

Table 4 Bread and croissant preservation abilities of the polyurethane-based sustained release thermosensitive plastic wrap

食品品种	检测项目	普通包装	采用温敏聚氨酯保鲜膜包装				
			初始	3 d	6 d	9 d	15 d
面包	细菌总数/(CFU/g)	110	130	<10	<10	<10	<10
	大肠杆菌/(MPN/100 g)	<30	<30	<30	<30	<30	<30
牛角包	细菌总数/(CFU/g)	60	30	<10	<10	<10	<10
	大肠杆菌/(MPN/100 g)	30	30	<10	<10	<10	<10

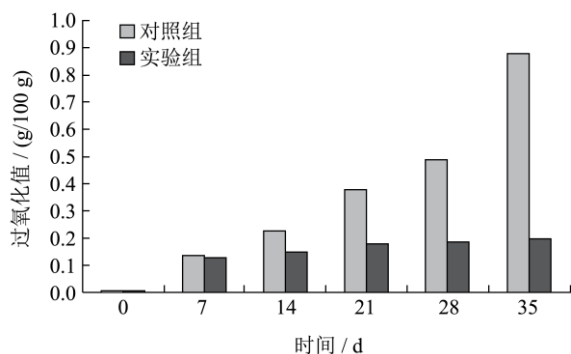


图6 温敏聚氨酯缓释保鲜膜用于月饼的过氧化值变化

Fig.6 Peroxide level changes during the preservation of moon cake by the polyurethane-based sustained release thermosensitive plastic wrap

按 GB 19855-2005 测定复合膜包装月饼的细菌

表5 温敏聚氨酯缓释保鲜膜用于月饼保藏性能

Table 5 Moon cake preservation ability of the polyurethane-based sustained release thermosensitive plastic wrap

检测项目	采用温敏聚氨酯保鲜膜包装					
	初始	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d
细菌总数/(CFU/g)	20	16	18	39	81	101
大肠杆菌/(MPN/100 g)	<30	<30	<30	<30	<30	<30

3 结论

3.1 大根香叶酮D、肉桂醛和香芹酚对广式焙烤食品中常见腐败微生物具有较为更强的抑制作用,而香芹酚在低浓度就具有良好的抑菌效果。

3.2 香芹酚和温敏聚氨酯以物理共混的形式成膜,加入抑菌剂,并没有破坏软段的结晶形态,温敏聚氨酯保鲜膜很好地保持了其温敏特性,当外界温度从30℃上升到50℃,越过其相转变温度47.5℃时,膜的透气性有大幅跃升,因此可以通过控制温度控制透过性能的目的。

3.3 采用温敏聚氨酯保鲜膜对面包、牛角包以及月饼

50℃后,直接在无菌工作台用含有2%抗菌剂的温敏性聚氨酯保鲜膜进行密封包装,对照组采用普通聚乙烯膜进行包装,每隔一段时间对食物微生物指标等进行测定,得到的结果见表4。

总数、大肠杆菌总数、过氧化值。结果如图6以及表5所示。

由表4,普通包装以及复合膜均能满足面包的保藏要求,一般而言,面包、牛角包的保质期为3d,通过保鲜膜的使用,将面包、牛角包的保质期至少延长到了15d,有效延长了4倍的有效期。而从图6以及表5中的数据来看,温敏聚氨酯缓释保鲜膜可有效地保证无添加防腐剂的月饼保质期延长到35d,且过氧化值增加值较小,35d后仅为0.021和0.028g/100g。GB 20981-2007要求面包中细菌总数≤1500CFU/g,大肠杆菌≤30MPN/100g,满足了食品保藏卫生标准,且对比普通包装方式,更有效抑制微生物生长情况,延长保质期。

等广式焙烤食品进行保藏保鲜,温敏聚氨酯保鲜膜的使用可以很好的满足食品保藏卫生标准,且对比普通包装方式,更有效抑制微生物生长情况,延长保质期。

参考文献

[1] Chen Y, Liu Y, Fan H, et al. The polyurethane membranes with temperature sensitivity for water vapor permeation [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 287(2): 192-197

[2] Ding X M, Hu J L, Tao X M. Effect of crystal melting on water vapor permeability of shape-memory polyurethane film [J]. Textile Research Journal, 2004, 74(1): 39-43

[3] Jayakumar R, Prabakaran M, Sudheesh Kumar P T, et al.

- Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications [J]. *Biotechnology Advances*, 2011, 29(3): 322-337
- [4] Takahashi T, Hayashi N, Hayashi S. Structure and properties of shape-memory polyurethane block copolymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 60(7): 1061-1069
- [5] Jayakumar R, Prabakaran M, Sudheesh Kumar P T, et al. Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications [J]. *Biotechnology Advances*, 2011, 29(3): 322-337
- [6] Zhou H, Xun R, Liu Q, et al. Preparation of thermal and pH dually sensitive polyurethane membranes and their properties [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2014, 53(3): 398-411
- [7] Qiu X, Hu S. "Smart" materials based on cellulose: A review of the preparations, properties, and applications [J]. *Materials*, 2013, 6(3): 738-781
- [8] Zhou H, Shi H, Fan H, et al. Thermo-sensitive polyurethane membrane with controllable water vapor permeation for food packaging [J]. *Macromolecular Research*. 2009, 17(7): 528-532
- [9] Chen Y, Liu Y, Fan H, et al. The polyurethane membranes with temperature sensitivity for water vapor permeation [J]. *Journal of Membrane Science*. 2007, 287(2): 192-197
- [10] 周虎, 曾坚贤, 陈东初, 等. 温敏聚氨酯软段的结晶行为及其智能响应特性[J]. *材料研究学报*, 2010, 24: 579-584
- ZHOU Hu, ZENG Jian-xian, CHEN Dong-chu, et al. The crystallization of soft segment of thermal sensitive polyurethane and its intelligent properties [J]. *Chinese Journal Of Materials Research*, 2010, 24: 579-584
- [11] 蔡丹丹, 肖凯军, 王兆梅, 等. 缓释抗菌膜的抗菌性研究[J]. *现代食品科技*. 2012, 29(03): 267-269
- CAI Dan-dan, XIAO Kai-jun, WANG Zhao-mei, et al. Antimicrobial property of slow-releasing and antimicrobial film [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2012, 29(03): 267-269
- [12] Moellering R C. Discovering new antimicrobial agents [J]. *International Journal of Antimicrobial Agents*. 2011, 37(1): 2-9
- [13] 周建, 周虎, 范浩军, 等. 温敏聚氨酯膜用于不同尺寸物质的选择性分离[J]. *高分子学报*. 2010, 1(3): 308-315
- ZHOU Jian, ZHOU Hu, FAN Hao-jun, et al. Application of thermal sensitive polyurethane membrane for selective separation of substances with different sizes [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2010, 1(3): 308-315
- [14] Jeong W Y, An S K. The transport properties of polymer membrane-fabric composites [J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(19): 4797-4803
- [15] Cohen M H, Turnbull D. Molecular transport in liquids and glasses [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1959, 31(5): 1164-1169