

茶多酚/还原石墨烯纳米复合物增强 羧甲基壳聚糖薄膜性能的研究

丁艳红*, 张婉莹, 何雪, 孙华悦, 徐莉, 王保营, 张岩
(河南牧业经济学院包装与印刷工程学院, 郑州 450046)

摘要: **目的** 探究茶多酚还原氧化石墨烯(graphene oxide, GO)的能力, 进一步利用茶多酚/还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)改善羧甲基壳聚糖薄膜的综合性能。**方法** 首先利用茶多酚的还原性制备出茶多酚/RGO, 通过 X 射线衍射仪(X-ray diffractometry, XRD)和傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)表征验证。进一步以羧甲基壳聚糖为基材, 甘油为塑化剂, 通过流延法制备出一系列不同茶多酚/RGO 含量的复合薄膜, 测试其力学性能、阻隔性能、光学性能及热稳定性等, 分析不同配比对复合薄膜性能的影响。**结果** 茶多酚和 GO 的质量比为 2:1 时, GO 被还原的效果较好; 与纯羧甲基壳聚糖膜相比, 当茶多酚/RGO 含量为 2.0%时, 复合膜的拉伸强度提高了 96.9%; 当茶多酚/RGO 含量为 1.0%时, 水蒸气透过率最低, 为 7.0×10^{-13} [g·cm/(cm²·s·Pa)]; 随着茶多酚/RGO 的添加, 复合薄膜能够阻挡 50%以上的 310 nm 以下的紫外光透过, 表现出具有良好的抗紫外性。**结论** 茶多酚/石墨烯纳米复合物作为增强剂, 可以有效地改善羧甲基壳聚糖薄膜的综合性能, 为进一步拓展其在食品包装领域的应用提供了新的思路。

关键词: 茶多酚; 还原氧化石墨烯; 增强剂; 羧甲基壳聚糖; 复合薄膜

Research on the enhancement of carboxymethyl chitosan film with tea polyphenol/reduced graphene nanocomposites

DING Yan-Hong*, ZHANG Wan-Ying, HE Xue, SUN Hua-Yue, XU Li,
WANG Bao-Ying, ZHANG Yan

(College of Packaging and Printing Engineering, Henan University of Animal Husbandry and Economy,
Zhengzhou 450046, China)

ABSTRACT: Objective To explore the reducibility of tea polyphenol to graphene oxide (GO), and further improve the properties of carboxymethyl chitosan composite films by tea polyphenol/reduced graphene oxide (RGO). **Methods** Firstly, tea polyphenol/RGO was prepared with the reducibility of tea polyphenol. The nanocomposite was characterized by X-ray diffractometry (XRD) and Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR). Further, with the carboxymethyl chitosan as base material and the glycerol as plasticizer, a series of carboxymethyl chitosan composite films were prepared by tape casting method with different content of tea polyphenol/RGO. The mechanical properties, barrier properties, optical properties and thermal stability were tested, the effects of

基金项目: 河南省重点研发与推广专项(科技攻关)(222102110111)、河南省高等学校重点科研项目(20B430007)

Fund: Supported by the Key Research and Development and Promotion Project (Science and Technology) of Henan Province (222102110111), and the Key Scientific Research Project of Henan Province (20B430007)

*通信作者: 丁艳红, 博士, 讲师, 主要研究方向为新型功能包装材料合成与改性。E-mail: dingyh1989@163.com

*Corresponding author: DING Yan-Hong, Ph.D, Lecturer, Henan University of Animal Husbandry and Economy, Zhengzhou 450046, China. E-mail: dingyh1989@163.com

different content of tea polyphenol/RGO on the properties of the composite films were analyzed. **Results** The reduction effect of GO was better, as the ratio of tea polyphenol to GO was 2:1. Compared with pure carboxymethyl chitosan film, the tensile strength of the composite film increased by 96.9% with 2.0% content of tea polyphenol/RGO. When the content of tea polyphenol/RGO was 1.0%, the water vapor transmittance was the lowest, which was 7.0×10^{-13} [g·cm/(cm²·s·Pa)]. With the addition of tea polyphenol/RGO, more than 50% ultraviolet light below 310 nm was blocked by the composite film, which showed good ultraviolet resistance. **Conclusion** Tea polyphenol/graphene nanocomposites can be used as the reinforcer to effectively improve the comprehensive properties of carboxymethyl chitosan films, which provides a new idea for further development for further expanding its application in the field of food packaging.

KEY WORDS: tea polyphenol; reduced graphene oxide; reinforcer; carboxymethyl chitosan; composite film

0 引 言

羧甲基壳聚糖(carboxymethyl chitosan, CM-CS)是壳聚糖的两性衍生物,富含 COOH 和 NH₂,侧基的亲水性及主链的疏水性使其具有两亲性^[1]。CM-CS 保留了壳聚糖原有的生物功能,具有高黏度、低毒性、生物相容性、可降解性、成膜性、抗真菌活性等特点,但单一使用时,机械性能较差、阻湿性差等缺点限制了其在包装方面的应用^[2-4]。因此,将羧甲基壳聚糖与其他物质复合是克服此缺陷的常用方法^[5]。WANG 等^[6]将玉米肽加入到羧甲基壳聚糖溶液中,进行美拉德反应,制备具有抗氧化活性和抗菌活性的羧甲基壳聚糖-玉米肽复合膜,其阻湿性能和拉伸强度均升高^[6]。ZHU 等^[7]采用溶液流延法利用疏水的聚丙二醇改性羧甲基壳聚糖,改变了复合膜的形貌,同时力学性能和表面性能均得到改善。

茶多酚化合物属于多酚类,是一种比较有发展前景的天然抗氧化剂,因为其分子结构中含有多个提供质子活性的活性酚羟基,所以还原能力相当强,在化学工业中也逐渐作为还原剂被使用。黄绪德等^[8]利用茶多酚作为还原剂制备还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)。氧化石墨烯(graphene oxide, GO)是石墨烯的中间体,具有羟基、羧基和环氧基等含氧官能团,因而具有良好的反应活性,可以与含有氨基等的聚合物通过共价作用或非共价作用(氢键、 π - π 键、静电作用等)复合^[9-10]。故将其作为增强相加入到聚合物中,可明显改善聚合物的阻隔性、热稳定性、力学性能,以及紫外吸收能力和防腐蚀等性能^[11-14]。紫外线辐射是致癌和 DNA 突变的重要诱导物^[14]。一些对光敏感的食品(如牛肉等)在包装时提出阻挡紫外线的需求。ZHANG 等^[15]利用 GO 纳米片作为紫外线吸收剂,制备了具有良好抗紫外线功能和可见光透过率的再生纤维素复合膜。

因此,本研究拟利用茶多酚的还原性,以及 GO 的羧基或羟基极易与茶多酚中的酚羟基通过氢键或静电作用结合形成稳定复合物的特性,原位制备出茶多酚/RGO 复合

物(以下简称:茶多酚/RGO),并进一步作为增强剂与羧甲基壳聚糖复合,以期改善羧甲基壳聚糖薄膜的机械性能和阻湿性,并赋予其抗紫外线性,进一步拓宽了羧甲基壳聚糖薄膜在食品包装领域中的应用。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

GO(苏州碳丰石墨烯科技有限公司);茶多酚(食品级,安徽红星药业股份有限公司);羧甲基壳聚糖(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);丙三醇(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司)。

1.2 仪器与设备

BSA224S-CW 电子天平(0.01 mg,赛多利斯科学仪器有限公司);DF-101S 型恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司);SYU-22-500 超声波清洗机(郑州生元仪器有限公司);TG16-WS 台式高速离心机(湖南湘仪离心机仪器有限公司);SCIENTZ-10N 冷冻干燥机(宁波新芝生物科技股份有限公司);CHY-C2A 测厚仪、XLW 智能电子拉力试验机、W3/031 水蒸气透过率测试仪(济南兰光机电技术有限公司);WAT-S 透光率-雾度测定仪(上海申光仪器仪表有限公司);D8 Advance X 射线粉末衍射仪(德国 Bruker 公司);TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计(北京普析通用有限公司);Nicolet iS5 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Scientific Fisher 公司);SDT Q600 热重-差热同步热分析仪(美国 TA 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 茶多酚/RGO 纳米复合物的制备

分别称取 0.05、0.10、0.20 g 的茶多酚置于 100 mL 蒸馏水,室温搅拌至完全溶解。然后以茶多酚与 GO 的质量比为 1:2、1:1、2:1 的条件依次加入 GO 分散液,在 70°C 条件下加热回流 8 h;反应结束后冷却至室温,在 9000 r/min 条件下离心处理 10 min,并用蒸馏水洗涤两次,同样 9000 r/min 离心后冷冻干燥以获得茶多酚/RGO 粉末^[8]。利用 X 射线粉末衍射

(X-ray diffraction, XRD)仪、傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)等对其进行表征。

1.3.2 茶多酚/RGO-CM-CS 复合膜的制备

采用流延法制备茶多酚/RGO-CM-CS 复合膜,具体步骤如下:称取 5 g 的羧甲基壳聚糖 5 等份,分别加入 100 g 蒸馏水,在 40°C 水浴条件下连续搅拌 2 h 至完全溶解。然后按照与羧甲基壳聚糖的质量百分比添加茶多酚/RGO 纳米复合物,依次加入 0、0.5%、1.0%、2.0%、3.0%,并添加 1 mL 丙三醇,继续搅拌 2 h,静置消泡,流延涂膜,约 24 h 后揭膜、干燥,备用。

1.3.3 茶多酚/RGO 纳米复合物的表征方法

(1)茶多酚/RGO 纳米复合物的 X 射线衍射分析

取适量茶多酚/RGO 纳米复合物,选用 Cu-K α X 射线,扫描范围为 5°~90°,扫描速率为 10°/min,以验证 GO 被还原成 RGO。

(2)茶多酚/RGO 纳米复合物的傅里叶变换红外光谱分析

取适量茶多酚/RGO 纳米复合物,测试范围为 4000~500 cm⁻¹,以验证茶多酚与 RGO 的复合。

1.3.4 茶多酚/RGO-CM-CS 复合膜的性能测试

(1)复合膜的力学性能测试

依据 GB/T 1040.1—2018《塑料 拉伸性能的测定 第 1 部分:总则》,使用智能电子拉力试验机对复合膜进行性能测试。首先利用测厚仪对样品进行厚度测量,然后设置智能电子拉力试验机拉伸速率,调整夹具和厚度参数,测试薄膜样品的拉伸强度和断裂伸长率,每个薄膜样品平行测定 10 次以上,取其平均值。

(2)复合膜的光学性能测试

参照 GB/T 2410—2008《透明塑料透光率和雾度的测定》,选取表面光滑平整、无灰尘和划痕的薄膜,使用透光率-雾度测定仪,对复合膜进行性能测试,每个薄膜样品平行测定 10 次以上,取其平均值。

(3)复合膜的水蒸气透过率测试

依照 GB/T 16928—1997《包装材料试验方法 透湿率》,将薄膜试样裁切成直径为 75 mm 的圆形,使用水蒸气透过率仪,对不同配比复合膜的透过系数与水蒸气透过量进行

测定。每个薄膜试样测 3 次并取平均值。

(4)复合膜的抗紫外性能测试

选取表面光滑、无折痕和气泡的薄膜样品,于比色皿中进行测定,扫描波长为 200~700 nm。

(5)复合膜的热稳定性测试

采用热重分析法(thermo gravimetric analysis, TGA)测试薄膜样品的热稳定性,气氛条件:氮气,设置升温速率:10°C/min,温度范围为 23~800°C。

1.4 数据处理

每个实验结果至少重复 3 次;采用 Origin 8.5 软件进行作图。

2 结果与分析

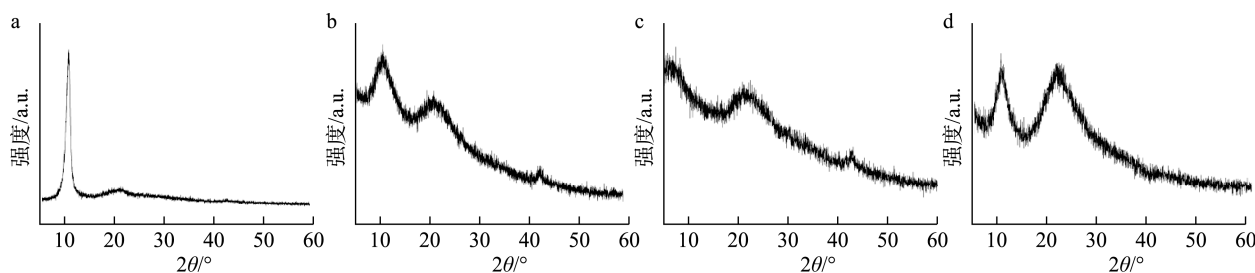
2.1 茶多酚/RGO 纳米复合物的表征

2.1.1 XRD 测试分析

图 1a 表示的是初始 GO 的 XRD 谱图,石墨原有的规则结晶被氧化破坏改变了石墨原有的结晶度,因此在 2 θ =11.5°处出现一个尖锐的吸收峰。图 1b~d 所示的茶多酚/RGO 纳米复合物图谱中,在 2 θ =11.5°的峰强度明显弱化,并在 2 θ =22°左右的位置出现一个新的强度较低的宽吸收峰,这是由于 GO 被茶多酚还原导致的结构重构引起的^[8]。其中,当茶多酚与 GO 的比例为 2:1 时,GO 被还原的效果较好。

2.1.2 FT-IR 测试分析

由图 2 可以看出,GO 的 FT-IR 光谱在 3400 cm⁻¹处有一个强而宽的峰,是因为石墨烯表面的含氧官能团的吸收,如羧基、环氧基和羟基,在 1625 cm⁻¹处的窄峰是由于羧酸(-COOH)基团的 C=O 的伸缩而产生的峰值;而不同比例的茶多酚/RGO 纳米复合物的 FT-IR 光谱中,在 3300 cm⁻¹附近的峰的强度和宽度大幅下降,这可能是由于 GO 被还原,它的羰基、羧基和羟基等含氧官能团部分被除去,证明了 RGO 的生成与茶多酚/RGO 的形成^[8,16]。这与 XRD 的测试结果是一致的。



注: a 为 GO; b~d 依次为茶多酚与 GO 的比例为 1:1、2:1、1:2。

图 1 GO 和茶多酚/RGO 纳米复合物的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of GO and tea polyphenol/RGO nanocomposites

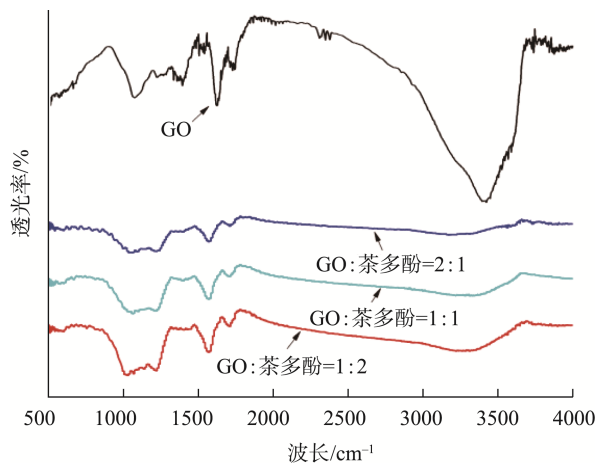


图 2 GO 和茶多酚/RGO 纳米复合物的 FT-IR 谱图

Fig.2 FT-IR spectra of GO and tea polyphenol/RGO nanocomposites

2.2 茶多酚/RGO-CM-CS 复合薄膜的性能分析

2.2.1 力学性能分析

图 3 为不同含量的茶多酚/RGO 纳米复合物对壳聚糖复合薄膜力学性能的影响。随着茶多酚/RGO 含量的逐渐增加, 复合薄膜的拉伸强度表现出了先增大后减小的趋势, 当茶多酚/RGO 的含量为 0 时, 羧甲基壳聚糖纯膜的拉伸强度为 22.9 MPa; 当茶多酚/RGO 的含量增加至 2.0% 时, 复合膜的拉伸强度提高了 96.9%, 为 45.1 MPa, 这是由于纳米复合物中的 RGO 具有良好的机械性能, 而且茶多酚的酚羟基与壳聚糖中的胺基等能够相互作用形成稳定的氢键网络, 使复合薄膜的内部结构更为紧致^[17-20]。因此, 随着茶多酚/RGO 含量的增加, 复合膜的力学性能得到提升。但当茶多酚/RGO 的含量继续增加达到 3.0% 时, 其拉伸强度出现降低的现象, 这可能是由于过量的茶多酚/RGO 在复合薄膜中发生团聚, 两相分离趋势加大, 在复合膜中分散不均匀所导致的^[18]。但是, 复合薄膜的断裂伸长率在反复地测试过程中, 没有表现出一定的数据规律, 这可能与当时实验室的温湿度条件有关, 薄膜脆性未被改善。

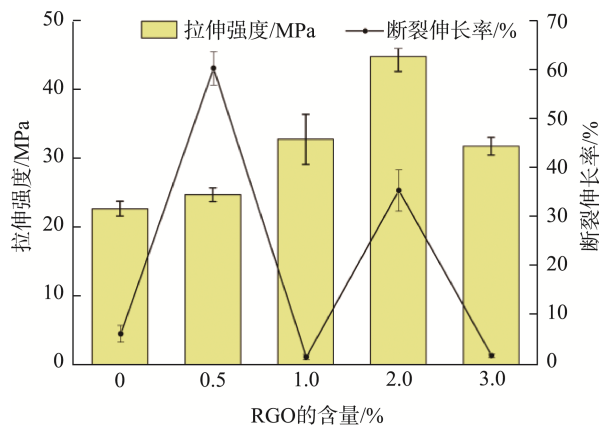


图 3 茶多酚/RGO-CM-CS 复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率

Fig.3 Tensile strength and elongation at break of the tea polyphenol/RGO-CM-CS composite films

2.2.2 光学性能分析

图 4 为不同含量的茶多酚/RGO 纳米复合物对壳聚糖复合薄膜光学特性的影响。随着茶多酚/RGO 含量的增加, 薄膜表现出透光率下降、雾度升高的现象, 其中, 羧甲基壳聚糖纯膜的透光率较高, 为 92.2%, 当茶多酚/RGO 的含量达到 3.0% 时, 透光率下降了 13.7%, 为 79.6%; 羧甲基壳聚糖纯膜的雾度为 0.43%, 当茶多酚/RGO 的含量达到 3.0% 时, 雾度提高了 6 倍多, 达到 3.15%。这主要是因为茶多酚/RGO 纳米复合物宏观上呈现黑色, 随着茶多酚/RGO 含量的增加, 茶多酚/RGO-羧甲基壳聚糖复合膜中的两相结构, 由于折射率的不同, 会导致光在材料之中的折射不同, 从而降低材料的透明度。但整体复合薄膜的透光率仍在 75% 以上, 说明茶多酚/RGO 纳米复合物与壳聚糖之间的相容性较好^[20-21]。

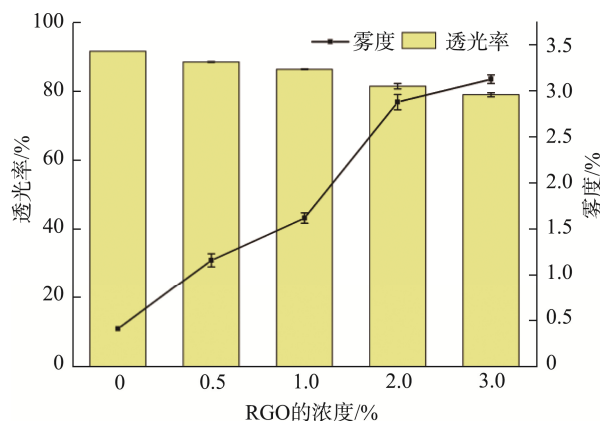


图 4 茶多酚/RGO-CM-CS 复合薄膜的透光率和雾度

Fig.4 Light transmittance and haze of the tea polyphenol/RGO-CM-CS composite films

2.2.3 水蒸气透过率分析

图 5 为不同含量的茶多酚/RGO 纳米复合物对壳聚糖复合薄膜水蒸气透过率的影响。随着茶多酚/RGO 纳米复

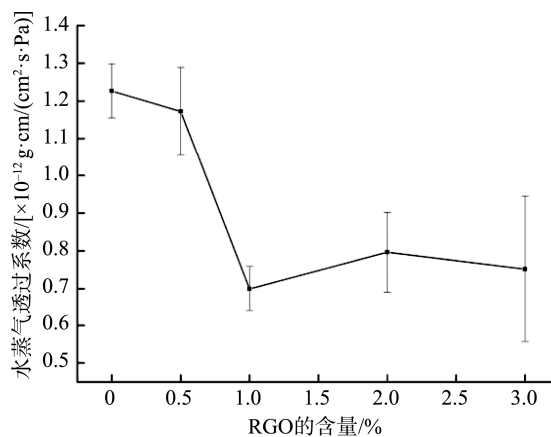


图 5 茶多酚/RGO-CM-CS 复合薄膜的水蒸气透过系数

Fig.5 Water vapor permeability of the tea polyphenol/RGO-CM-CS composite films

合物含量的增加,水蒸气透过量呈现出先减小后增大的趋势,但整体比羧甲基壳聚糖纯膜减小,当茶多酚/RGO 的含量达到 1.0%时,复合薄膜的水蒸气透过率达到了最低 $7.0 \times 10^{-13} [\text{g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$,这主要是因为茶多酚/RGO 纳米复合物与羧甲基壳聚糖的相容性较好,与羧甲基壳聚糖纯膜相比,阻隔水蒸气透过的能力较为突出^[22]。但是当茶多酚/RGO 的含量超过 1.0%时,水蒸气透过量会增加,阻隔性能降低,这可能是由于在制备茶多酚/RGO-羧甲基壳聚糖复合液时,部分茶多酚/RGO 发生了团聚,出现了复合膜阻隔性降低的现象^[18,23]。

2.2.4 紫外可见光谱分析

图 6 为不同含量的茶多酚/RGO 纳米复合物对壳聚糖复合薄膜对紫外线阻隔的性能。从图 6 可以明显的看出,随着茶多酚/RGO 含量的增多,复合膜在 400 nm 以下的紫外光范围内透光率显著下降,且能够阻挡 50%以上 310 nm 以下的紫外光透过,表明茶多酚/RGO 的加入可以提高复合膜的抗紫外光的性能。这主要是由于 RGO 含有丰富的共轭芳香族结构,具有良好的光稳定性,是制备紫外屏蔽材料的理想材料,此前已多次被用到聚合物基质中,作为增强填料和紫外线吸收剂^[24-29]。

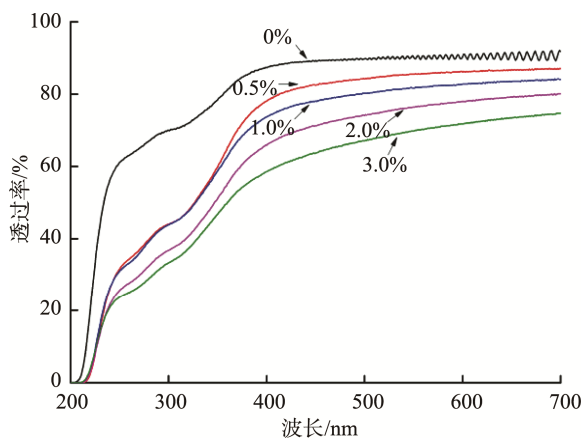


图 6 茶多酚/RGO-CM-CS 复合薄膜的紫外可见光谱

Fig.6 Ultraviolet-visible spectra of the tea polyphenol/RGO-CM-CS composite films

2.2.5 热稳定性分析

图 7 是茶多酚/RGO 含量为 0、0.5%、1.0%、2.0%时对复合薄膜热稳定性的影响变化。羧甲基壳聚糖纯膜的起始热分解温度为 250°C,添加了茶多酚/RGO 纳米复合物后热分解起始温度有所下降,在 237~240°C区间,这可能是复合薄膜中含有茶多酚,茶多酚的热稳定性较差引起的^[30-31];当温度在 250~400°C区间,羧甲基壳聚糖纯膜与复合薄膜的重量均明显减少,对应于羧甲基壳聚糖的分解。当温度到达 400°C以上时,含有茶多酚/RGO 的复合薄膜的质量损耗速率较纯膜较慢,表明复合薄膜的热稳定性

得到一定程度的提升,这可能是由于复合薄膜中含有 RGO 的原因。其中,当茶多酚/RGO 含量为 2.0%表现得更为明显,这可能是由于茶多酚/RGO 与羧甲基壳聚糖复合后产生的静电作用较强,同时形成的氢键使其更为稳定^[18],这与前面测的力学性能结果一致。

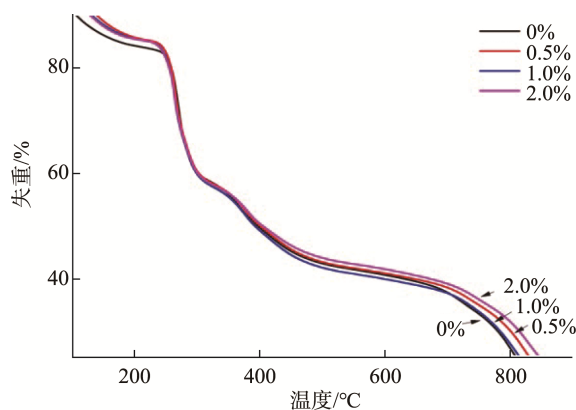


图 7 茶多酚/RGO-CM-CS 复合薄膜的 TGA 曲线

Fig.7 TGA curves of the tea polyphenol/RGO-CM-CS composite films

3 结论

研究表明,(1)茶多酚/RGO 纳米复合物与羧甲基壳聚糖具有良好的相容性,制得的复合薄膜的拉伸强度与阻隔性能得到明显地提升;(2)复合薄膜表现出良好的紫外光阻隔性能,且随茶多酚/RGO 纳米复合物的增加,复合薄膜的紫外光阻隔性能不断增强;(3)复合薄膜的热稳定性得到一定的提高,且保持良好的光学透明性。综合分析认为,茶多酚/RGO 纳米复合物可以有效地改善羧甲基壳聚糖作为包装膜在食品包装领域中的一些问题,为课题组后续即将开展的食物保鲜研究提供了基础。

参考文献

- [1] SHIDH YT, CHEN YD, DON TM. Carboxymethyl chitosan has sensitive two-way CO_2 -responsive hydrophilic/hydrophobic feature [J]. Carbohydr Polym, 2020, 241: 116408-116416.
- [2] ZIMET P, MOMBRU ÁW, MOMBRU D, et al. Physico-chemical and antilisterial properties of nisin-incorporated chitosan/carboxymethyl chitosan films [J]. Carbohydr Polym, 2019, 219: 334-343.
- [3] THANAKKASARANEE S, JANTANASAKULWONG K, PHIMOLSIRIPOL Y, et al. High substitution synthesis of carboxymethyl chitosan for properties improvement of carboxymethyl chitosan films depending on particle sizes [J]. Molecules, 2021, 26: 6013-6028.
- [4] ZAHRA S. Carboxymethyl chitosan: Properties and biomedical applications [J]. Int J Biol Macromol, 2018, 120: 1406-1419.
- [5] 陈露珠,李念,裴诺,等.普鲁兰多糖/羧甲基壳聚糖复合膜的制备及其对罗氏沼虾的保鲜效果[J].食品与发酵工业,2021,47(24):137-143. CHEN LZ, LI N, PEI N, et al. Preparation of pullulan/carboxymethyl chitosan composite membrane and its fresh-keeping effect on *Macrobrachium*

- rosenbergii* [J]. Food Ferment Ind, 2021, 47(24): 137–143.
- [6] WANG LY, LEI L, WAN K, *et al.* Physicochemical properties and biological activity of active films based on corn peptide incorporated carboxymethyl chitosan [J]. Coatings, 2021, 11(5): 604–615.
- [7] ZHU GQ, WANG FG, LIU YY, *et al.* Properties of water-soluble carboxymethyl chitosan film modified by hydrophobic poly(propylene glycol) [J]. Chem Papers, 2013, 67(4): 423–428.
- [8] 黄绪德, 刘欣. 利用维生素 C 和茶多酚还原氧化石墨烯及其表征[J]. 材料导报, 2021, 35(S1): 83–86.
HUANG XD, LIU X. Reduction of graphene oxide with vitamin C and tea polyphenols and its characterization [J]. Mater Rep, 2021, 35(S1): 83–86.
- [9] QIU L, YANG X, GOU X, *et al.* Dispersing carbon nanotubes with graphene oxide in water and synergistic effects between graphene derivatives [J]. Chem Eur J, 2010, 16(35): 10653–10658.
- [10] 吴汉, 张杰, 邢馨忆, 等. 生物质基氧化石墨烯复合膜材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2022, 50(3): 8–11, 17.
WU H, ZHANG J, XING XY, *et al.* Progress on biomass-based/GO composite film [J]. New Chem Mater, 2022, 50(3): 8–11, 17.
- [11] 徐岩岩, 黎佩珊, 张永红, 等. 氧化石墨烯在提高包装材料阻隔性能方面的应用[J]. 化工新型材料, 2019, 47(6): 228–231.
XU YY, LI PS, ZHANG YH, *et al.* Application of GO in improving gas barrier property of packaging material [J]. New Chem Mater, 2019, 47(6): 228–231.
- [12] JI NM, JUN OM, HO CJ, *et al.* Layer-by-layer assembled multilayers of charged polyurethane and graphene oxide platelets for flexible and stretchable gas barrier films [J]. Soft Matter, 2018, 14(32): 6708–6715.
- [13] 丁艳红, 康星雅, 周书蓓, 等. 壳聚糖辅助剥离石墨烯应用于增强聚乙烯醇薄膜[J]. 分子科学学报, 2021, 37(4): 368–376.
DING YH, KANG XY, ZHOU SB, *et al.* Chitosan assisted exfoliation of graphene for the enhancement of PVA film [J]. J Mol Sci, 2021, 37(4): 368–376.
- [14] HOU WX, GAO Y, WANG J, *et al.* Recent advances and future perspectives for graphene oxide reinforced epoxy resins [J]. Mater Today Commun, 2020, 23: 100883–100895.
- [15] ZHANG XF, SONG L, WANG Z, *et al.* Highly transparent graphene oxide/cellulose composite film bearing ultraviolet shielding property [J]. Int J Biol Macromol, 2020, 145: 663–667.
- [16] ZHOU W, HE YX, LIU F, *et al.* Carboxymethyl chitosan-pullulan edible films enriched with galangal essential oil: Characterization and application in mango preservation [J]. Carbohydr Polym, 2021, 256: 117579–117587.
- [17] 高丙文, 郁崇文, 张斌. 纤维网结构对麻纤维复合膜力学性能的影响[J]. 棉纺织技术, 2021, 49(6): 1–5.
GAO BW, YU CW, ZHANG B. Influence of fiber web structure on mechanical property of bast fiber composite film [J]. Cotton Text Technol, 2021, 49(6): 1–5.
- [18] 王保营, 卢芳芳, 李潇潇, 等. PVA/石榴皮粉复合薄膜的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2019, 47(3): 65–69.
WANG BY, LU FF, LI XX, *et al.* Study on preparation and properties of PVA/pomegranate peel powder composite films [J]. Plastics Sci Technol, 2019, 47(3): 65–69.
- [19] YAN N, CAPEZZUTO F, LAVORGNA M, *et al.* Borate cross-linked graphene oxide-chitosan as robust and high gas barrier films [J]. Nanoscale, 2016, 8(20): 10783–10791.
- [20] PAN Y, WU T, BAO H, *et al.* Green fabrication of chitosan films reinforced with parallel aligned graphene oxide [J]. Carbohydr Polym, 2011, 83(4): 1908–1915.
- [21] RAO J, GAO H, GUAN Y, *et al.* Fabrication of hemicelluloses films with enhanced mechanical properties by graphene oxide for humidity sensing [J]. Carbohydr Polym, 2019, 208: 513–520.
- [22] 郭明媛, 马永宁, 陈腾飞. 还原氧化石墨烯-壳聚糖复合膜的制备及其性能[J]. 复合材料学报, 2022, 39(3): 1291–1299.
GUO MY, MA YN, CHEN TF. Preparation and properties of reduced graphene oxide-chitosan composite film [J]. Acta Mater Compos Sin, 2022, 39(3): 1291–1299.
- [23] 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): 47–52.
TANG LL, CHEN YZ, ZHANG ZJ, *et al.* Preparation of microfibrillated cellulose/poly(lactic acid) film and its property analysis [J]. Packag Eng, 2017, 38(15): 47–52.
- [24] ZHANG XF, SONG L, WANG Z, *et al.* Highly transparent graphene oxide/cellulose composite film bearing ultraviolet shielding property [J]. Int J Biol Macromol, 2020, 145: 663–667.
- [25] HU XB, YU Y, WANG Y, *et al.* Highly transparent superhydrophilic graphene oxide coating for antifogging [J]. Mater Lett, 2016, 182: 372–375.
- [26] NIU X, LIU Y, FANG G, *et al.* Highly transparent, strong, and flexible films with modified cellulose nanofiber bearing UV shielding property [J]. Biomacromolecules, 2018, 19(12): 4565–4575.
- [27] LIU X, ZHANG T, PANG K, *et al.* Graphene oxide/cellulose composite films with enhanced UV-shielding and mechanical properties prepared in NaOH/urea aqueous solution [J]. RSC Adv, 2016, 6(77): 73358–73364.
- [28] ZHAO J, ZHANG B, YU C, *et al.* Graphene oxide: A potential bodyguard protecting proteins from photosensitive damage [J]. Carbon, 2016, (109): 487–494.
- [29] AHMED A, ADAK B, BANSALA T, *et al.* Green solvent processed cellulose/graphene oxide nanocomposite films with superior mechanical, thermal and ultraviolet shielding properties [J]. ACS Appl Mater Inter, 2020, 12(11): 1687–1697.
- [30] 张美英, 卢立新, 丘晓琳. 茶多酚-β-环糊精包合物的吸氧剂制备及表征[J]. 包装工程, 2017, 38(15): 58–61.
ZHANG MY, LU LX, QIU XL. Preparation and properties of oxygen scavenger based on tea polyphenols-β-cyclodextrin inclusion complex [J]. Packag Eng, 2017, 38(15): 58–61.
- [31] 马文娟. 茶叶中茶多酚的热稳定性研究[J]. 农产品加工, 2014, (9): 13–14.
MA WJ. The thermal stability of tea polyphenols [J]. J Agric Prod Process, 2014, (9): 13–14.

(责任编辑: 郑丽黄周梅)

作者简介



丁艳红, 博士, 讲师, 主要研究方向为新型功能包装材料合成与改性。

E-mail: dingyh1989@163.com