http://pmse.scu.edu.cn

植酸-抗坏血酸钙协同改性明胶复合膜的制备及性能

王保营[1,2], 崔艳勤[1], 徐 莉[1], 杨 乐[1], 杜 闯[1], 虞安胜[3], 张 岩[1,2]

(1. 河南牧业经济学院 包装与印刷工程学院, 河南 郑州 450046; 2. 河南省农产品保鲜智能包装工程技术研究中心, 河南 郑州 450046; 3. 河南省卫华包装有限公司, 河南 新乡 453506)

摘要: 为改善明胶薄膜的基本性能并增强其功能性,采取双重交联策略,引入植酸和抗坏血酸钙协同交联改性明胶,并通过流延法制备了明胶复合薄膜。通过扫描电镜、傅里叶变换红外光谱及 X 射线衍射分析证实了植酸和抗坏血酸钙对明胶的协同交联作用。进一步通过拉伸试验、紫外可见吸收光谱、水蒸气透过率测试、热重分析及 DPPH 自由基清除率测试等方法研究了复合薄膜的综合性能。结果表明,植酸的引入显著提升了明胶薄膜的力学性能和阻隔性能,与纯明胶膜相比,其拉伸强度最大为 64.17 MPa,提高了 37%,水蒸气透过率降低 28.3%。抗坏血酸钙的引入进一步增强了复合膜的热稳定性和抗紫外性能,赋予薄膜高效的抗氧化能力,复合薄膜起始分解温度提高至 294.8 ℃,实现了对 350 nm 以下紫外线的完全屏蔽,其 DPPH 自由基清除率可达 76.9%。植酸与抗坏血酸钙协同改性有效提高了明胶薄膜的综合性能,为功能型明胶复合膜的开发提供了技术参考。

关键词: 明胶;植酸;抗坏血酸钙;抗氧化;抗紫外

中图分类号: TB383 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)04-0090-10

面对经济社会的绿色转型发展和“双碳”战略催生的绿色低碳新质生产力的要求,绿色功能性高分子材料成为当前材料领域研究的一个热点[1]。明胶(Gelatin,G)是一种胶原蛋白经部分水解形成的生物高分子材料,因其优异的成膜性、生物相容性及可降解性,在绿色功能材料的研究中受到广泛关注[2]。然而,纯明胶膜存在力学性能不足、易吸湿降解及功能性有限等问题,限制了其应用[3]。为此,研究者常通过引入交联剂或功能添加剂等对明胶进行改性,以提高明胶的性能[4]。

明胶是由不同链长的多肽组成的混合物,这些多肽链富含氨基、羟基、羧基等官能团,为明胶通过共价修饰、氢键作用、离子配位作用等进行交联改性提供了便利条件[5,6]。近年来,基于多种相互作用的多重交联策略在协同改性明胶材料基本性能及功能上逐渐引起研究者的重视[7,8]。Ge 等[9]利用 Fe^{3+} 离子和氧化单宁酸通过配位作用和席夫碱共价作用双重交联改性明胶,有效提高了明胶的力学性能。Lu 等[10]利用 Fe^{3+} 离子和 2,3,4-三羟基苯甲醛交联改性明胶,发现交联后的明胶水凝胶具有良好的可注射和自修复性。Bhattacharyya 等[11]利用 Fe^{2+} 离子和单宁酸交联明胶制备了具有良好稳定性和可 3D 打印的水凝胶。这些研究显示,基于有机交联剂和无机金属离子的协同交联改性策略在增强明胶性能方面具有显著效果和重要作用。

植酸(Phytic acid, PA)是一种来源于植物的有机磷酸类化合物,因分子中含有 6 个磷酸基团、环状结构和高密度的氢键供/受体常被用作交联剂来构建三维氢键网络[12]。在明胶的交联改性中也引起了研究者的关注[13,14]。同时,Ca^{2+} 离子因其无色、廉

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0053
收稿日期: 2025-05-07
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52303080); 河南省重点研发与推广专项(科技攻关)(232102110133, 232102111062, 242102230126, 262102110148); 河南省高等学校重点科研项目(24B220002)
通讯联系人: 张岩, 主要从事食品包装材料及活性包装研究, E-mail: yanzhang12@yeah. net

价、安全,在明胶交联改性研究中日益成为首选[15],但目前大多研究使用的是含无机阴离子的钙盐,含有机阴离子的钙盐还很少研究。抗坏血酸钙(Calcium ascorbate, CA)作为一种有机钙盐,不仅可以提供 Ca^{2+} 离子,其抗坏血酸阴离子还具有紫外吸收及抗氧化性能[16]。将植酸与抗坏血酸钙协同引入明胶基材,不仅可通过氢建和配位双重交联作用优化明胶膜的基本性能,还可充分利用抗坏血酸阴离子的功能提升明胶复合膜的抗紫外、抗氧化等功能活性。

综上所述,本文基于双重交联策略,采用植酸与抗坏血酸钙对明胶进行了交联改性,并利用流延法制备了改性明胶复合薄膜。通过对复合薄膜结构、力学性能、阻隔性能、光学性能、热稳定性及抗氧化活性的分析,探讨了植酸和抗坏血酸钙协同交联改性对明胶复合薄膜基本性能和功能性的增强作用,为多功能明胶基绿色高分子材料的开发及应用提供了研究基础。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

明胶:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;L-抗坏血酸钙二水合物:分析纯,植酸溶液,质量分数为 70%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;丙三醇:分析纯,天津市永大化学试剂有限公司。

CHY-C2A 型薄膜测厚仪、XLW 型智能电子拉力试验机、W3/031 型水蒸气透过率测试仪:济南兰光机电技术有限公司;Sigma 360 扫描电子显微镜:德国卡尔蔡司股份公司;Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪:美国赛默飞世尔科技公司;APD 2000 PRO 型 X 射线衍射仪:意大利 GNR 分析仪器公司;WAT-S 型透光率/雾度测定仪:上海申光仪器仪表有限公司;TU-1901 型紫外可见分光光度计:北京普析通用仪器有限责任公司;CR-400/410 型色差计:日本柯尼卡美能达株式会社;STA-2500 同步热分析仪:耐驰科学仪器商贸有限公司。

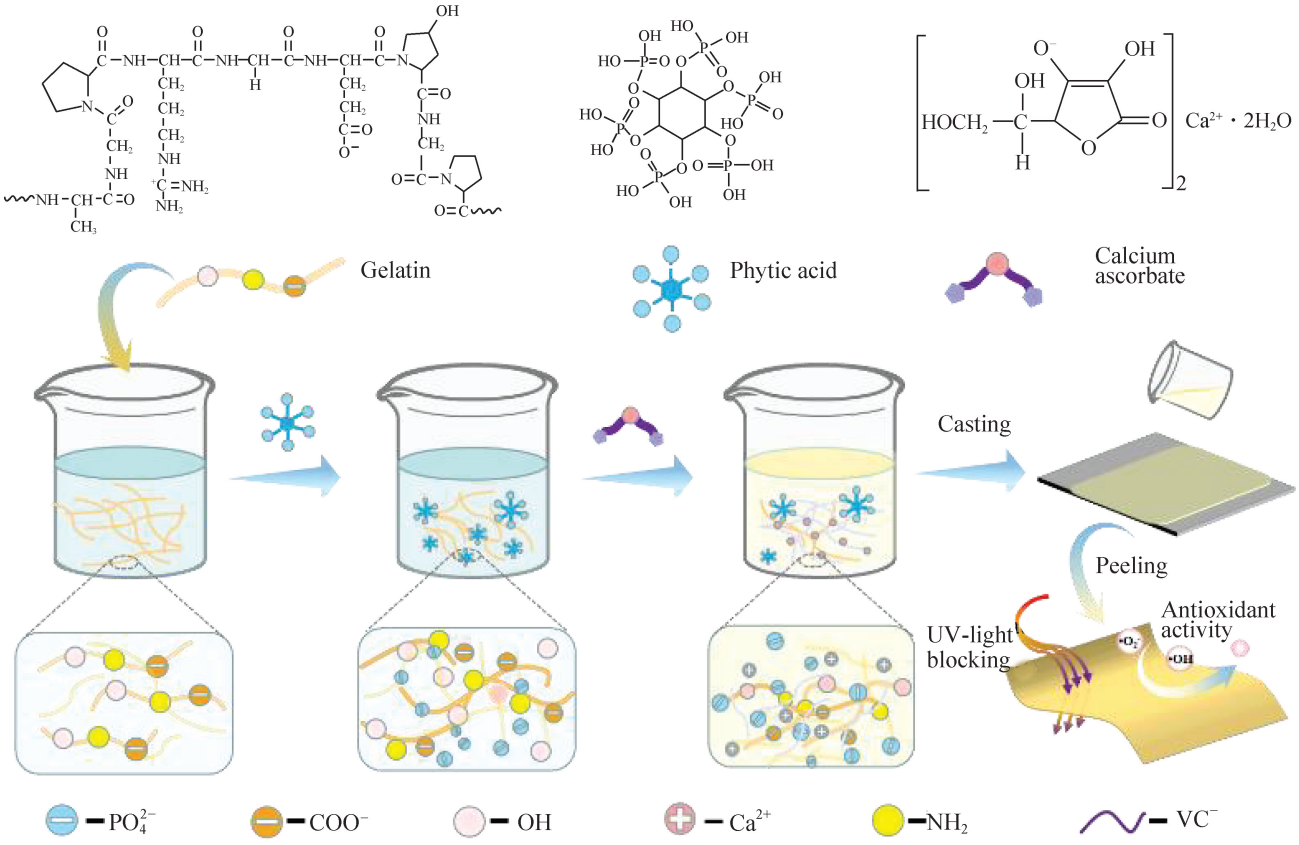


Fig. 1　Schematic diagram of preparation process and mechanism of gelatin composite film

1.2 实验过程

明胶复合膜的制备流程如 Fig.1 所示。称取 9 g 明胶放入 150 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 蒸馏水,在 60 ℃水浴条件下,磁力搅拌 30 min 至完全溶解,然后加入 1 mL 甘油,继续搅拌 15 min。最后将溶液倒入 24 cm×24 cm 的方形模具内流延成膜,模具深度为 0.5 cm,流平后控制液面高度为 0.3 cm 以保证薄膜厚度一致,待室温静置干燥后揭膜,制得纯明胶膜。为改善明胶薄膜的基本性能,在上述铸膜液中,分别加入占明胶质量分数 1%,5% 和 10% 的植酸,继续搅拌 30 min 后,流延成膜,制得植酸改性明胶复合膜。在 10% 植酸改性明胶膜铸膜液的基础上,分别加入与植酸摩尔比为 1∶1,1∶2 和 1∶3 的抗坏血酸钙,继续搅拌 1 h 后,倒入模具,制得植酸和抗坏血酸钙共同改性的明胶复合膜,每个样品至少制备 5 张薄膜,所有薄膜揭膜后均装入塑料袋密封,避光保存备用。为方便叙述,将所制备的纯明胶膜、植酸质量分数为 1%,5% 和 10% 的复合膜以及抗坏血酸钙含量为 1∶1,1∶2 和 1∶3 的复合膜分别记为 G,G-PA1,G-PA5,G-PA10,G-PA1CA1,G-PA1CA2 和 G-PA1CA3。

1.3 测试与表征

1.3.1 *扫描电镜分析*:采用扫描电子显微镜对样品形貌进行观察。将样品用导电胶固定在样品台,对其表面进行喷金处理,设置扫描电压为 10 kV,观察其表面形貌,分析薄膜的均匀性和孔隙率。

1.3.2 *红外光谱分析*:使用傅里叶变换红外光谱仪进行测试。将样品首先进行干燥处理,然后与溴化钾研磨后进行压片,将压片放入红外光谱仪进行分析,扫描波数范围为 500 ~ 4000 cm^{-1},分辨率为 4 cm^{-1},每个样品扫描 32 次。

1.3.3 *X 射线衍射分析*:选择表面平整、厚度均匀的薄膜样品,裁剪成 2 cm×2 cm 后置于石英样品板上,放入 X 射线衍射仪对其进行分析,工作电压为 40 kV,扫描角度范围为 3° ~ 50°,扫描速度为 2 (°)/min。

1.3.4 *力学性能测试*:采用智能电子拉力试验机进行测试。准备表面平整、厚度均匀的试样,将其裁剪为 10 cm×1 cm 的样条,设置标距为 50 mm,拉伸速度为 100 mm/min,每个样品测试 10 次,实验结果取平均值。

1.3.5 *透光率/雾度测试*:使用透光率/雾度测定仪进行分析测试。将厚度均匀、无明显划痕的薄膜裁切为 40 mm×40 mm 的试样,固定于样品架,经空白校正后测定薄膜的透光率及雾度。

1.3.6 *紫外可见光谱分析*:采用紫外可见分光光度计进行光谱扫描。将光洁无缺陷的薄膜裁剪为 50 mm×5 mm 的样品,置于紫外可见分光光度计的比色皿内,以空白为参比,在波长范围为 200 ~ 900 nm 内,测量间隔为 1 nm,测试薄膜的吸收光谱。

1.3.7 *水蒸气透过率测试*:利用水蒸气透过率测试仪进行测试。首先将薄膜样品在 25 ℃、相对湿度 50% 的环境中平衡 48 h,再将样品裁剪成直径为 7.5 cm 的圆片,每个样品平行裁切取样 3 张,装载于透湿杯中,采用减重法测试薄膜的水蒸气透过率。

1.3.8 *色差测试*:使用色差计进行测试。以色差计标准白板为参考,将色差计校准,然后将薄膜样品放于标准白板上,随机选取 9 个点,测量样品的 L,a,b 和 ΔE 值,最终结果取平均值。其中:L 为明度,表示薄膜的明暗程度;a 表示薄膜颜色的红绿程度,为正时颜色偏红,反之偏绿;b 表示薄膜颜色的黄蓝程度,为正时颜色偏黄,反之偏蓝。色差(ΔE)采用式(1)计算

$$\Delta E=\sqrt{(L-L^*)^2+(a-a^*)^2+(b-b^*)^2} \quad (1)$$

式中:L,a 和 b 及 L^*,a^* 和 b^* ——分别为样品和校正的标准白板值。

1.3.9 *热稳定性分析*:采用同步热分析仪测试薄膜样品的热失重曲线。称量样品 10 mg 左右,放于氧化铝坩埚中,在氮气环境中,设置升温速率为 10 ℃/min,在 20 ~ 550 ℃温度范围内进行分析。

1.3.10 *抗氧化性能测试*:参照文献[3]中的方法并略有改动,称取 10 mg 薄膜样品,剪碎后溶于 20 mL 水中充分搅拌,制成溶液存于棕色样品瓶中,移取 1.5 mL 薄膜溶液与 5 mL 0.1 mmol/L 的 DPPH 甲醇溶液充分混合,在室温条件下避光反应 30 min。然后以 1.5 mL 水和 5 mL 甲醇的混合溶液为参比,以 1.5 mL 水和 5 mL DPPH 溶液的混合溶液作为空白对照,采用紫外可见分光光度计测试各薄膜溶液在 517 nm 处的吸光度,按式(2)计算各薄膜样品的 DPPH 自由基清除率:

$$S_{DPPH}=\frac{A_c-A_s}{A_s} \quad (2)$$

式中:A_c——空白对照的吸光度;A_s——各薄膜溶液的吸光度。

1.3.11 数据处理:试验数据均以平行测定的平均值±标准偏差($n\geqslant3$)表示,使用 IBM SPSS Statistics 26 进行数据分析与处理,采用 Duncan 多重范围检验判定不同薄膜的差异,显著性水平设定为 $p<0.05$。

2　结果与讨论

2.1　微观形貌分析

复合薄膜的微观表面形貌如 Fig.2 所示。由图可见,与纯明胶膜相比,添加不同质量分数的植酸后,各复合膜表面平整,未有孔洞、间隙,均呈现为致密且均匀的连续相结构,这种结构致密化可能源于植酸分子与明胶分子链间通过氢键和静电相互作用形成的交联网络[13],其增强了分子间的作用力,从而使膜表面变得均匀平整。而在加入抗坏血酸钙的复合薄膜中,可以发现,复合薄膜表面随抗坏血酸钙含量的增加变的粗糙不平,在 1∶1 比例时,膜表面平整,均匀致密,当比例增至 1∶2 和 1∶3 时,表面呈现颗粒感凹凸,甚至出现相分离现象,这可能是因为抗坏血酸钙的过量引入导致局部形成了微小团聚体,破坏了结构均一性,使表面粗糙程度增加,类似现象在其它改性明胶复合膜中也有报道[17]。

2.2　红外光谱分析

Fig.3 是各明胶薄膜的红外光谱。如图所示,纯明胶膜在 3433 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 O—H / N—H 的伸缩振动峰,2800~3000 cm^{-1} 处为 C—H 特征振动峰,在 1648 cm^{-1} 和 1539 cm^{-1} 处出现了酰胺Ⅰ带和酰胺Ⅱ带的强吸收峰[18]。添加植酸后,各复合膜在 930 cm^{-1} 和 1058 cm^{-1} 出现植酸 P—O—C 反对称伸缩振动峰[19],且随着植酸质量分数从 1% 增至 10%,峰强度增大。同时,复合薄膜在 1648 cm^{-1} 处的吸收峰移至 1651~1655 cm^{-1},这是植酸的 HPO_4^- 在 1670 cm^{-1} 的吸收峰与酰胺 I 带重叠的结果[20]。更重要的是,在 3200~3700 cm^{-1} 区域,各复合膜中 O—H / N—H 伸缩振动峰向低波数移动,其中,GA-PA10 降低到了 3400 cm^{-1} 左右,这进一步表明植酸与明胶分子间形成了较强的氢键作用[13]。对于植酸与抗坏血酸钙以 1∶1,1∶2 和 1∶3 摩尔比共同改性的复合膜来说,在酰胺 I 带区域,与 GA-PA10 相比,其吸收峰出现红移,但仍高于纯明胶膜,这可能是因为抗坏血酸钙中 C═C 的吸收或 Ca^{2+} 与明胶 C═O 基团结合限制了肽键振动。在高波数区域,随着抗坏血酸钙比例增加,复合膜的 O—H / N—H 吸收峰较 GA-PA10 膜吸收峰出现蓝移,但低于纯明胶膜,Ca^{2+} 可能通过竞争性结合明胶羧基或植酸磷酸基团,导致植酸-明胶相互作用减弱,氢键网络趋近纯明胶。上述红外光谱分析结果表明植酸与抗坏

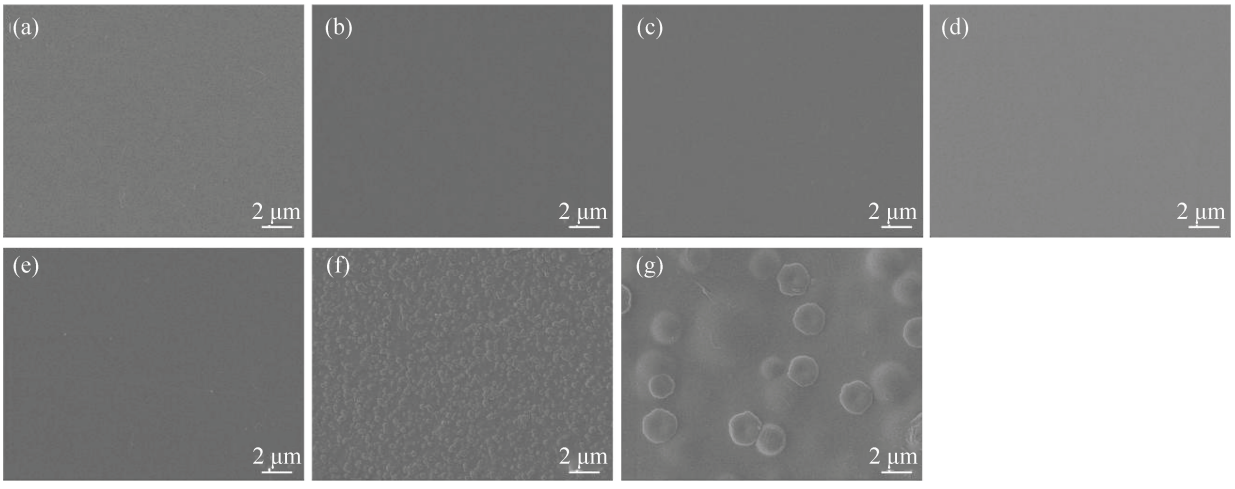


Fig. 2　SEM micrographs of composite films: (a) G; (b) G-PA1; (c) G-PA5; (d) G-PA10; (e) G-PA1CA1; (f) G-PA1CA2; (g) G-PA1CA3

血酸钙加入明胶中后,成功实现了协同交联的作用。

2.3 X 射线衍射分析

各明胶膜的 X 射线衍射结果如 Fig.4 所示。明胶为非晶态高分子,纯明胶膜在 $2\theta=20°$左右出现 1 个宽的衍射峰,表明其结构无序,符合非晶态特性[18]。随着植酸的加入,植酸与明胶相互作用即氢键或静电作用破坏了明胶的微弱有序性,导致非晶性增强,植酸改性复合膜峰强度降低。对植酸与抗坏血酸钙以 1∶1,1∶2 和 1∶3 摩尔比共同改性的明胶膜来说,各复合膜仍保持非晶态,说明复合膜内各组分具有良好的相容性,但随抗坏血酸钙比例提高,在 $2\theta=11.5°$出现了抗坏血酸钙的衍射峰,证明了抗坏血酸钙存在,表明出现了两相共存。

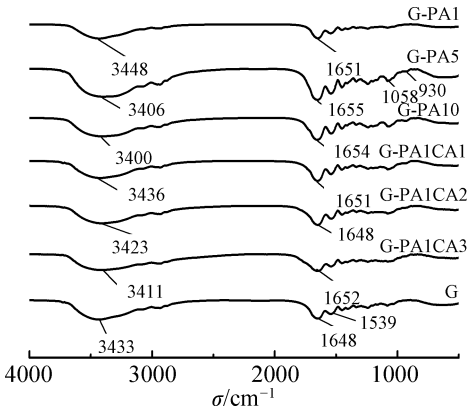


Fig. 3 FT-IR spectra of composite films

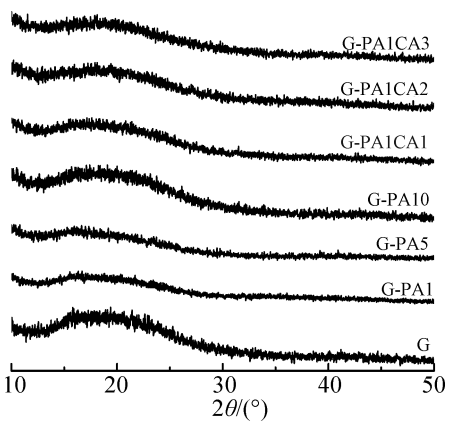


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of composite films

2.4 力学性能分析

植酸、抗坏血酸钙含量对明胶膜力学性能的影响如 Fig.5 所示。由图可见,引入植酸后,明胶复合膜的拉伸强度随植酸质量分数的增加而显著提升,当植酸质量分数为 10%时,其拉伸强度达到最大,为 64.17 MPa,其断裂伸长率变化不大。这可能因为随着植酸比例增加,植酸与明胶交联后形成了新的强化结构,使明胶网络的稳定性增强,从而增强了膜的刚性,拉伸强度随之上升[20]。但在引入抗坏血酸钙后,随着明胶复合膜中抗坏血酸钙比例增加,其拉伸强度逐渐下降,断裂伸长率逐渐升高,G-PA1CA3 的拉伸强度达到最低,断裂伸长率达到最高,分别为 33.17 MPa 和 23.44%。这可能是因为抗坏血酸钙中的钙离子与明胶的羧酸基团、植酸的磷酸基团发生了配位或静电作用,破坏了原有的植酸与明胶形成的氢键交联网络,从而使拉伸强度下降;同时,抗坏血酸阴离子也会通过与明胶的氢键作用减弱大分子间的相互作用,从而表现出一定的增塑作用,使得断裂伸长率提高。当抗坏血酸钙过量时,进一步导致局部聚集,破坏了交联网络的均匀性,形成应力集中点,使薄膜在拉伸时更易断裂,这与前述扫描电镜分析结果相一致。

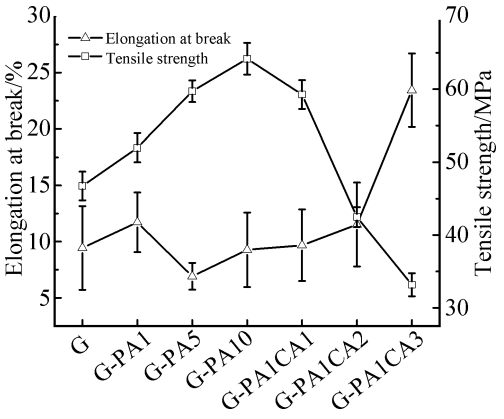


Fig. 5 Mechanical properties of composite films

2.5 透光率/雾度分析

由 Fig.6 可以看出,植酸改性对明胶复合膜的透光率和雾度影响不大,各复合膜透光率稳定在 91%左右,雾度也基本与纯明胶膜维持在相近水平,在 0.3%左右,表明植酸改性复合膜具有良好的透光透明性。当抗坏血酸钙与植酸共同改性明胶膜时,随着抗坏血酸钙含量增加,复合膜的透光率呈现先降后升的趋势,G-PA1CA2 的透光率最低,为 83%,雾度随着抗坏血酸钙含量的增加快速增大,在植酸与

抗坏血酸钙摩尔比为 1∶3 时,G-PA1CA3 的雾度最大,为 50.9%。这可能是由于抗坏血酸钙破坏了明胶网络内部结构的均匀性,导致光散射增强,雾度增大,透光率下降,特别是在抗坏血酸钙含量较高时,结合扫描电镜分析可知,薄膜中局部出现相分离,散射中心颗粒变大,分布更稀疏,散射光增强,因此,雾度上升,而颗粒稀疏化减少了总光损失,使透光率略有回升。

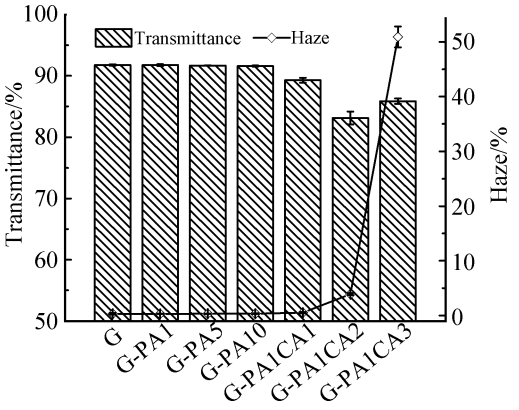


Fig. 6　Light transmittance and haze of composite films

2.6　紫外可见光谱分析

复合薄膜的紫外可见光吸收曲线如 Fig.7 所示。由图可见,在 600 ~ 900 nm 的可见光区,除 G-PA1CA3 光透过率较低外,各复合薄膜光透过率均在 87% 以上,表明复合薄膜具有良好的透光性,这与前述透光率分析基本一致。但在 200 ~ 400 nm 的紫外光波长范围内,植酸和抗坏血酸钙的加入增强了复合薄膜对紫外光的吸收。植酸的加入使复合薄膜在 250 ~ 285 nm 范围内的紫外吸收进一步增强,而加入抗坏血酸钙后,复合薄膜基本实现了对 350 nm 以下紫外线的完全吸收,这可归因于植酸中的磷酸基团及抗坏血酸钙中的不饱和双键对紫外光的吸收作用[14],上述结果表明,植酸与抗坏血酸钙协同改性使复合薄膜具有了良好的紫外屏蔽效果。

2.7　水蒸气透过率分析

Fig.8 为各明胶膜的水蒸气透过率测试结果。可以看出,植酸的加入使复合薄膜的水蒸气透过率降低,当植酸的质量分数为 10% 时,复合薄膜的水蒸气透过率最低,为 6.23×10^{-12} g·cm/(cm^2·s·Pa),与纯明胶膜相比,下降了约 28%。这可能是因为植酸与明胶分子的氢键交联作用使薄膜形成了更致密的网络结构,减少了膜内间隙,阻碍了水蒸气分子的扩散。当添加抗坏血酸钙后,随着复合膜中抗坏血酸钙增加,水蒸气透过率略有上升,但整体变化不大,与 G-PA10 相比,G-PA1CA3 增加约 11%。这可能是因为抗坏血酸钙中的钙离子与植酸的磷酸基团相互作用,破坏了植酸与明胶的氢键网络,同时,结合前述分析可知,在 G-PA1CA3 中,过量抗坏血酸钙在明胶中分散不均,引发局部相分离,形成了新的界面缺陷和渗透通道,导致水蒸气透过率升高。但值得注意的是,抗坏血酸钙中的钙离子也可能与明胶中的羧基或羟基发生配位作用引起交联,从而导致交联密度增大,引起水蒸气透过率降低,因此,上述多方面的相互作用导致植酸和抗坏血酸钙共同改性复合膜水蒸气透过率略有上升[15]。

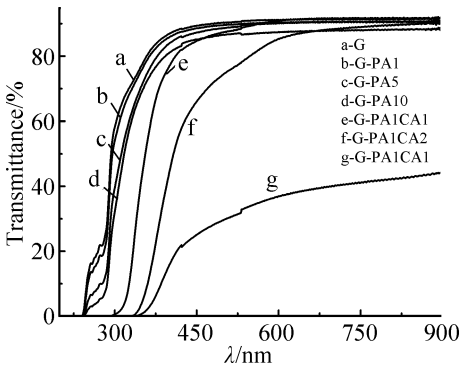


Fig. 7　UV-vis transmittance spectra of composite films

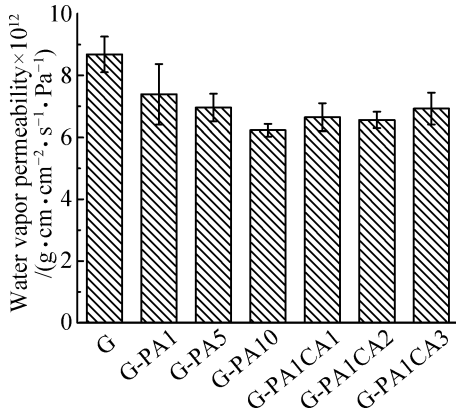


Fig. 8　Water vapor permeability of composite films

2.8　色差分析

各明胶复合薄膜的色差测量结果见 Tab.1。由表可知,与纯明胶膜相比,随着植酸质量分数从 1%

增加到 10%，复合薄膜的 L，a 和 b 值变化不大，ΔE 也仅从 1.47 上升至 2.35。加入抗坏血酸钙后，随着抗坏血酸钙增多，复合薄膜的 L 值逐渐降低，a 和 b 值逐渐增大，表明复合膜偏向黄色，尤其在 G-PA1CA3 复合膜中，ΔE 达到了 7.35，说明抗坏血酸钙的加入对复合薄膜颜色的影响明显大于植酸。这可能是由于加入抗坏血酸钙后，部分抗坏血酸钙与空气中的氧气发生反应，引起氧化变色，导致薄膜明度降低，红黄色调增强。

2.9 热稳定性分析

纯明胶膜及复合膜的热重分析结果如 Fig.9 所示。所有样品均经历了 3 个阶段的热降解过程。在第 1 阶段，即 50～200 ℃，所有材料均因吸附水和结合水的蒸发出现小幅质量损失。随着温度升高至 200～400 ℃，薄膜进入第 2 个分解阶段，该阶段样品热失重率陡增，对应于明胶肽链断裂和挥发性产物释放引起的快速分解。在这一阶段，纯明胶膜的初始热分解温度为 258.6 ℃，最大分解速率温度为 302.9 ℃，与纯明胶膜相比，植酸的引入使复合薄膜的初始热分解温度和最大分解速率温度均有所升高，G-PA1 的初始热分解温度和最大分解速率温度分别升高到 272.2 ℃和 307.2 ℃，而 G-PA5 的初始热分解温度升高到 276.6 ℃，这归因于植酸的磷酸基团与明胶的氨基形成氢键交联，增强了分子间作用力并抑制热降解[4]。进一步加入抗坏血酸钙后，复合膜的热稳定性进一步增强，G-PA1CA1，G-PA1CA2 和 G-PA1CA3 的初始分解温度分别达到了 275.5 ℃，281.5 ℃和 294.8 ℃，G-PA1CA3 的最大分解速率温度则升高到了 308.1 ℃。这是由于抗坏血酸钙与明胶分子发生交联作用，在植酸氢键交联的基础上，协同提升

Tab. 1 Color parameters of the prepared composite films

Samples	L	a	b	ΔE
G	92.95±0.12^{a}	−0.18±0.03^{d}	5.91±0.15^{e}	1.47±0.15^{e}
G-PA1	92.99±0.08^{a}	−0.14±0.02^{d}	5.92±0.23^{e}	1.47±0.23^{e}
G-PA5	92.95±0.07^{a}	−0.15±0.01^{d}	5.99±0.09^{e}	1.52±0.07^{e}
G-PA10	92.53±0.14^{b}	−0.19±0.02^{d}	6.72±0.09^{d}	2.35±0.08^{d}
G-PA1CA1	92.15±0.28^{c}	0.26±0.02^{c}	7.42±0.23^{c}	3.39±0.25^{c}
G-PA1CA2	91.47±0.16^{d}	0.85±0.06^{b}	9.90±0.47^{b}	5.96±0.47^{b}
G-PA1CA3	90.97±0.22^{e}	1.04±0.14^{a}	11.20±0.56^{a}	7.35±0.57^{a}

values are given as mean±standard deviation; means in each column with different superscript letters are significantly different (p< 0.05)

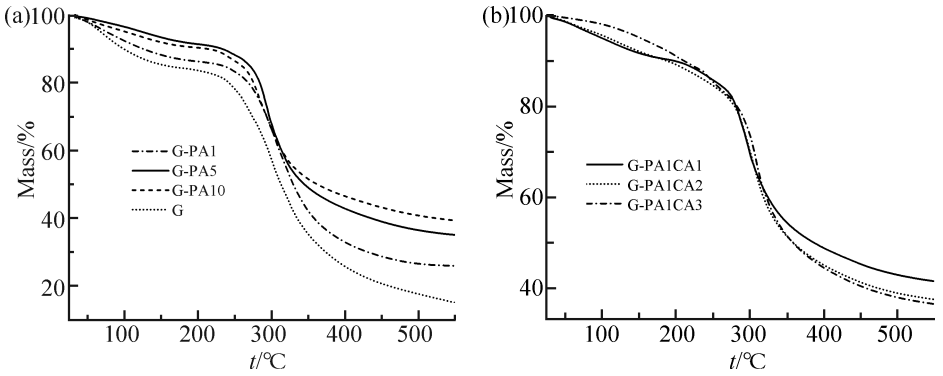


Fig. 9 Thermal gravimetric analysis of (a) G, G-PA1, G-PA5, G-PA10 composite films and (b) G-PA1CA1, G-PA1CA2, G-PA1CA3 composite films

了复合膜的热稳定性。当温度在 400 ℃以上时,各薄膜样品继续发生缓慢的失重,这是样品的第 3 个分解阶段,主要是分解产物的进一步炭化,可以看出,各复合膜的残留量曲线均在纯明胶膜曲线之上,这主要是因为植酸和抗坏血酸钙热分解后形成了磷酸盐、磷氧化物、氧化钙等无机物,它们的热稳定性较高,其残留减缓了进一步的热失重[5]。综合热重分析结果可知,植酸和抗坏血酸钙协同交联有效提高了明胶复合薄膜的热稳定性。

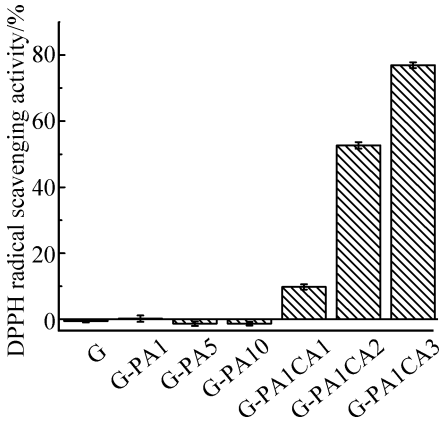


Fig. 10　Antioxidative activity of composite films

2.10　抗氧化性能分析

采用 DPPH 自由基清除率测试分析了复合薄膜的抗氧化性能,其结果如 Fig.10 所示。由图可以看出,纯明胶膜、植酸改性明胶复合膜的 DPPH 自由基清除率接近于 0,说明均无明显的抗氧化效果。引入抗坏血酸钙后,复合膜的抗氧化活性显著增强,其自由基清除能力随抗坏血酸钙添加量增加而增加,在摩尔比为 1∶3 的 G-PA1CA3 中,自由基清除率达到了 76.9%,说明复合膜具有良好的抗氧化性。这主要是因为抗坏血酸钙具有良好的还原性,可以提供氢原子捕获 DPPH 自由基,达到抗氧化的目的[16]。上述结果表明,植酸和抗坏血酸钙协同改性能在提高明胶膜力学性能、热稳定性的同时,赋予明胶薄膜良好的抗氧化功能性。

3　结论

本文利用植酸与抗坏血酸钙对明胶进行协同交联改性,成功制备了兼具高效抗氧化性、抗紫外性和良好力学性能的明胶复合膜。通过探究植酸及抗坏血酸钙含量对复合薄膜形貌、组分、结构、力学性能、光学性能、热稳定性、阻隔性能及抗氧化性能的影响发现,植酸与明胶分子间通过氢键作用形成了交联网络,显著提升了薄膜的力学性能和阻隔性能。引入抗坏血酸钙后,植酸与抗坏血酸钙的双重交联进一步改变了明胶基材的网络结构,植酸与抗坏血酸钙的协同改性增强了复合膜的热稳定性和抗紫外性能,并赋予复合薄膜高效的抗氧化性能。本文利用植酸和有机钙盐的双重交联策略为开发高性能、多功能的新型明胶高分子材料提供了技术参考。

参考文献:

[1] Nilsen N J, Fernández E N, Radusin T, *et al*. Current status of biobased and biodegradable food packaging materials: impact on food quality and effect of innovative processing technologies[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2021, 20: 1333-1380.

[2] Lou L, Chen H Y. Functional modification of gelatin-based biodegradable composite films: a review[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2023, 40: 928-949.

[3] Wu H J, Li T, Peng L, *et al*. Development and characterization of antioxidant composite films based on starch and gelatin incorporating resveratrol fabricated by extrusion compression moulding[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 139: 108509.

[4] Bhatia S, Al H A, Al A M S, *et al*. Gallic acid crosslinked gelatin and casein based composite films for food packaging applications[J]. Polymers, 2022, 14: 4065.

[5] Gong L, An X Y, Ma C, *et al*. Double cross-linked biomass aerogels with enhanced mechanical strength and flame retardancy for construction thermal insulation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 281: 136304.

[6] 王学川, 王利红, 张思肖, 等. 聚氨酯交联改性工业明胶木材胶黏剂的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(2): 20-26.
Wang X C, Wang L H, Zhang S X, *et al*. Preparation and properties of industrial gelatin wood adhesive modified by polyurethane[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2020, 36(2): 20-26.

[7] Hu M N, Wang G Y, Liu C L, *et al*. Mg^{2+}-Ca^{2+} chelating citric acid crosslinked gelatin, a bone adhesive composed of hydroxyapatite and calcined dolomite: physicochemical characteristics and in-vitro biological activity[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2024, 135: 103816.

[8] Zhang M Y, Choi W S, Kim M J, *et al*. Recent advances in

environmentally friendly dual-crosslinking polymer networks[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63: e202318035.

[9] Ge S J, Ji N, Cui S N, *et al*. Coordination of covalent cross-linked gelatin hydrogels *via* oxidized tannic acid and ferric ions with strong mechanical properties[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67: 11489-11497.

[10] Lu Y P, Zhao M H, Peng Y, *et al*. A physicochemical double-cross-linked gelatin hydrogel with enhanced antibacterial and anti-inflammatory capabilities for improving wound healing[J]. Journal of Nanobiotechnology, 2022, 20: 426.

[11] Bhattacharyya A, Priya V N K, Kim J H, *et al*. Nanodiamond enhanced mechanical and biological properties of extrudable gelatin hydrogel cross-linked with tannic acid and ferrous sulphate[J]. Biomaterials Research, 2022, 26: 37.

[12] Lei L, Zhang R, Bi R X, *et al*. Calcium phytate cross-linked polysaccharide hydrogels for selective removal of U(VI) from tailings wastewater[J]. Water Research, 2025, 278: 123343.

[13] Hu M N, Qu X J, Chen X L, *et al*. Fabrication of a novel bone adhesive (crosslinked phytic acid-gelatin coordinated with magnesium phosphate and calcined dolomite, and montmorillonite) for enhancing adhesion strength and biocompatibility[J]. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2024, 104: 317-334.

[14] 金浩, 刘杏, 林咏梅. 植酸改性的明胶复合膜制备及其结构与性能分析[J]. 化工进展, 2021, 40(7): 3847-3853.
Jin H, Liu X, Lin Y M. Preparation, structure and properties of gelatin composite film modified by phytic acid[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(7): 3847-3853.

[15] Zhang Y Q, Kong Q, Niu B, *et al*. The dual function of calcium ion in fruit edible coating: regulating polymer internal crosslinking state and improving fruit postharvest quality[J]. Food Chemistry, 2024, 447: 138952.

[16] Lin X M, Zhang H Y, Guo X, *et al*. A novel sodium alginate-carnauba wax film containing calcium ascorbate: structural properties and preservative effect on fresh-cut apples[J]. Molecules, 2023, 28: 367.

[17] Homthawornchoo W, Kaewprachu P, Pinijsuwan S, *et al*. Enhancing the UV-light barrier, thermal stability, tensile strength, and antimicrobial properties of rice starch-gelatin composite films through the incorporation of zinc oxide nanoparticles[J]. Polymers, 2022, 14: 2505.

[18] Lv Y B, Li P Y, Cen L, *et al*. Gelatin/carboxymethylcellulose composite film combined with photodynamic antibacterial: new prospect for fruit preservation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 257: 128643.

[19] 任子铭, 黎亮丽, 蒋向向, 等. 双交联废弃瓦楞纸基气凝胶缓冲材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2024, 41(3): 1458-1469.
Ren Z M, Li L L, Jiang X X, *et al*. Preparation and properties of double crosslinked waste corrugated paper-based aerogel buffer materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(3): 1458-1469.

[20] Tashi Z, Zare M, Parvin N. Application of phytic-acid as an in-situ crosslinking agent in electrospun gelatin-based scaffolds for skin tissue engineering[J]. Materials Letters, 2020, 264: 127275.

Preparation and Properties of Gelatin Composite Films Synergistically Modified with Phytic Acid and Calcium Ascorbate

Baoying Wang[1,2], Yanqin Cui[1], Li Xu[1], Le Yang[1], Chuang Du[1], Ansheng Yu[3], Yan Zhang[1,2]

(*1. College of Packaging and Printing Engineering, Henan University of Animal Husbandry and Economy, Zhengzhou 450046, China; 2. Henan Provincial Engineering Research Center for Intelligent Packaging of Agricultural Products Preservation, Zhengzhou 450046, China; 3. Henan Wehero Packaging Co., Ltd., Xinxiang 453506, China*)

ABSTRACT: To improve the fundamental properties and enhance the functionality of gelatin films, a dual crosslinking strategy was employed to modify gelatin by synergistically incorporating phytic acid (PA) and calcium ascorbate (CA), with composite films fabricated via solution casting method. SEM, FT-IR and XRD analyse confirmed the synergistic crosslinking interaction of PA and CA within the gelatin networks. The comprehensive properties of the composite films were systematically investigated through tensile tests, UV-vis spectroscopy, water vapor permeability (WVP) measurements, thermogravimetric analysis, and DPPH radical scavenging assays. Results demonstrate that the incorporation of PA significantly enhances the mechanical and barrier properties of gelatin films. Compared with pure gelatin film, the optimized composite film exhibits a 37% increase in the maximum tensile strength (64.17 MPa) and a 28.3% reduction in WVP. The supplementation of CA not only improves the thermal stability and UV-blocking performance, but also endows the film with remarkable antioxidant activity. The initial decomposition temperature of the composite film increases to 294.8 ℃, and complete UV shielding capacity is achieved for wavelengths below 350 nm. Moreover, 76.9% DPPH radical scavenging activity is attained. The synergistic modification with PA and CA effectively improves the overall performance of gelatin films, providing a technical foundation for developing gelatin-based composite functional films.

Keywords: gelatin; phytic acid; calcium ascorbate; antioxidant activity; UV-shielding