

植物多酚在分子材料中的应用

张礼华¹, 胡人峰², 沈 青^{1,2*}

(1. 东华大学纤维材料改性国家重点实验室; 2. 东华大学高分子材料与工程系, 上海 200051)

摘要: 植物多酚类物质又叫单宁, 是一类多羟基酚类化合物, 具有良好的生物相容性和可降解性; 由于多元酚的结构赋予了一系列独特的性质。植物多酚不但可以与醛类物质发生缩聚反应, 还可以通过氢键、疏水键或者共价键与众多高分子化合物接枝、共聚或共混制备出新型的功能高分子材料。基于文献, 对植物多酚在分子材料, 比如: 聚氨酯、酚醛树脂、聚酯和一些天然高分子中的应用, 如: 增加高分子材料的抗菌、可降解以及抗氧化性等性能进行了综述。

关键词: 植物多酚; 高分子材料; 应用

植物多酚(plant polyphenol) 是一类广泛存在于植物中的多羟基酚类化合物, 主要存在于植物的皮、根、木、叶和果中^[1]。植物多酚在自然界的储量非常丰富, 含多酚较多的植物如谷物种子、茶、葡萄、多种树皮等常见的植物超过 600 种, 在植物中的含量仅次于纤维素、半纤维素和木质素^[1,2]。

多酚类化合物又叫单宁(tannin), 分子式量一般在 500 ~ 3000。按照单宁的化学结构特征 Frendenberg 于 1920 年将单宁分为水解单宁(hydrolysable tannin) 和缩合单宁(condensed tannin) 两大类。而 Haslam 相对应地将植物多酚分为聚羧酸酯类(含水解单宁及其相关化合物) 和聚黄烷醇类(含缩合单宁及其水解化合物) 两大基本类型, 并将其统称为植物多酚^[2,3]。聚羧酸酯类多酚即水解单宁, 分子内具有酯键, 通常是以一个单元醇为核心, 通过酯键与多个酚羧酸相连接而成, 在酸、碱、酶的作用下不稳定, 易于水解, 如: 五倍子单宁、橡鞣单宁、鞣花单宁等。聚黄烷醇类多酚即缩合单宁, 是黄烷醇的聚合物, 包括黄烷-3-醇、黄烷-4-醇等, 分子中的芳香环均以 C—C 键相连, 不易水解, 在强酸性条件下缩合成不溶于水的物质。如儿茶素、黑荆树、落叶松、杨梅树等树皮中含有的单宁均为缩合单宁。

植物多酚类化合物由于多元酚结构赋予它一系列独特的化学性质, 如具有抗氧化、清除体内自由基、降血脂、吸收紫外线、抗癌抗肿瘤、消毒杀菌、除臭等多种生理活性和能与蛋白质、生物碱、多糖结合, 能与多种金属离子发生络合等^[3~11], 使其在食品、医药、日用化学品、皮革、化妆品以及保健品等方面已经得到一定的利用。近年来, 基于植物多酚中都含有丰富的酚羟基, 可以通过氢键、疏水键或者共价键与高分子化合物接枝、共聚或共混, 所以在高分子材料中的应用也屡有报道。本文就植物多酚在分子材料方面的应用进行一个综合评述。

1 植物多酚-聚氨酯抗菌材料

众多高分子材料制品在使用和存放过程中, 在适宜的温度和湿度条件下极易生长和繁殖细菌, 但在材料中加入何种抗菌剂以及抗菌加工方法, 一直是科学家研究的课题。抗菌剂主要分为无机类、有机类和天然生物类。无机类抗菌、除臭剂是利用金属离子的抗菌作用来抑制细菌繁殖, 使恶臭分子分解或吸附, 耐热性较好($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) 倍受重视, 但在实际应用中几种金属无机类抑菌剂多属重金属离子, 仅限特种场合使用; 有机类抗菌剂、除臭剂的药性好, 一般用于加工温度较低(小于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的塑料(纤维、泡沫等) 方面, 但存在人体的安全性问题且使用寿命短; 近年来, 人们将目光投向天然抗菌剂的研究与开发, 已发现

作者简介: 张礼华(1979~), 男, 硕士研究生, 研究方向为生物大分子改性及应用研究。

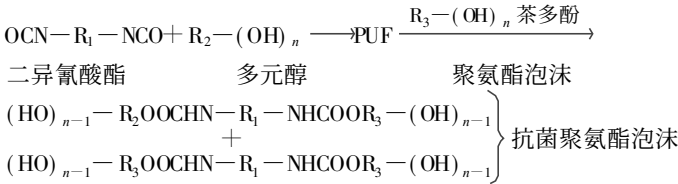
* 通讯作者: sqing@dhhu.edu.cn.

壳聚糖以及荷叶中的抑菌成分具有较好的抗菌作用^[12]。

聚氨酯(PU)以其卓越的性能和低廉的价格广泛应用于食品加工、包装工业和医疗卫生等各个领域。其基本反应是由二元或多元的异氰酸酯中的异氰酸根与多元醇的羟基相互作用而成。普通聚氨酯由于生物降解性和抗菌性很差,开发绿色聚氨酯已成为越来越迫切的课题之一^[13]。多酚类化合物是一种含有多个羟基的酚类化合物,它的化学结构与多元醇相似,并可与多元异氰酸酯反应形成分子结合^[14],赋予聚氨酯等材料抗菌除臭的功能。

戈进杰等^[15]进行了单宁聚氨酯弹性体的合成,并对反应条件、生成聚氨酯弹性体的强度及生物降解性进行了初步的研究。研究结果表明,聚氨酯弹性体中,随着单宁含量的增加,弹性体的密度线性地缓慢上升,而其强度和弹性模量却指数上升。这一现象说明单宁在聚氨酯中起了交联作用。按用途的需要,选择合适的二异氰酸酯和单宁,改性后的产物具有了微生物降解性^[16]。戈进杰等^[17,18]也利用黑荆树皮单宁制备出单宁聚氨酯材料,通过抑菌试验发现,该材料对下列细菌均具有一定的抑制作用:金黄色葡萄球菌、白色葡萄球菌、普通变形杆菌、伤寒沙门氏杆菌、铜绿色假单孢杆菌、大肠埃希氏杆菌、志贺氏痢疾杆菌、蜡状芽孢杆菌、沙门氏鼠伤寒杆菌、枯草杆菌以及黄曲霉。材料中随着单宁含量的增加,抑菌效果有所增加,但当单宁含量增加到一定程度,抑菌效果趋于稳定,这可能是因为单宁含量的增加会提高聚氨酯交联密度,其密度也有所增加,从而导致有效抑菌表面积减少所致。而对比实验制备的三羟甲基丙烷聚氨酯材料未显示抑菌效果,并且随着单宁的加入,提高了聚氨酯的生物降解性。

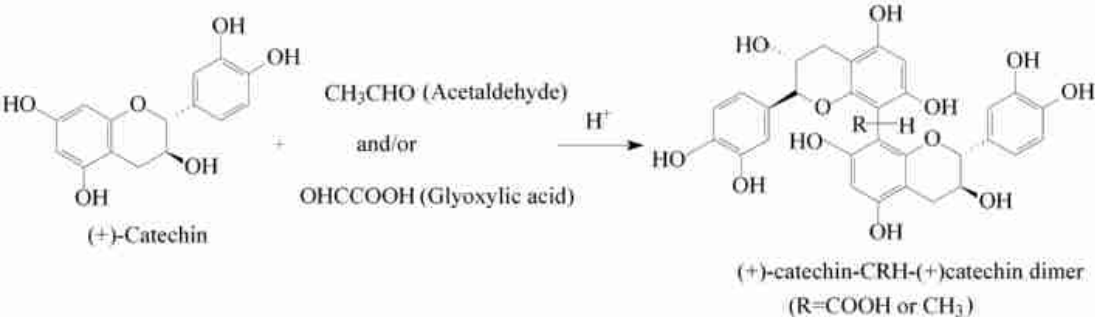
日本爱知技术研究所同 HERBE 有限公司井上真一等共同合作,将茶多酚的抗菌、除臭功能应用于聚氨酯泡沫(PUF)上,在技术上也已获得了成功^[19]。其反应式为:



2 含植物多酚的酚醛树脂

单宁特别是缩合单宁一类化合物,从它的化学结构来看,其中A环多为间苯三酚结构,其C-6和C-8具有很强的亲电性,可以与醛一类物质发生酚醛缩合反应^[20~23]。得到的单宁-醛树脂具有单宁的一些性质,如能与多种金属离子发生相互的络合作用。Akira等^[21]制备的柿子单宁树脂对溶液中的铀、钼和金都有很强的吸附能力,尤其对HuCl₄的吸附可达100%。

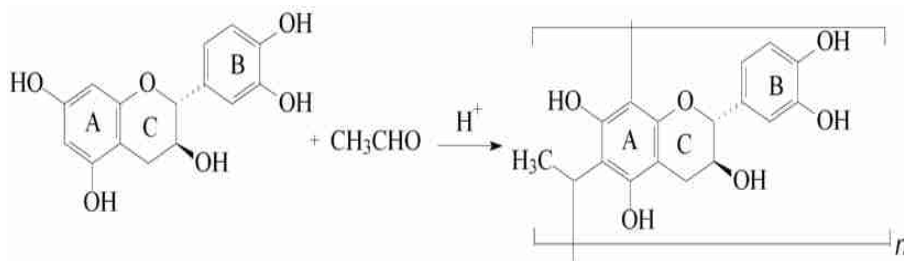
Saucier等^[24~26]研究了儿茶素与乙醛和乙醛酸的缩合反应动力学,并对反应机理进行了探讨。儿茶素与乙醛或乙醛酸反应的速率不同,乙醛酸的反应速率要比乙醛快,在35℃条件下 $t_{1/2}$ 分别为6.7±0.2h(乙醛)和2.3±0.2h(乙醛酸);而当两者都存在的情况下,反应进一步加快, $t_{1/2}$ 为2.2±0.5h,这可能是因为形成烯醇的结果,且均为一级反应。其反应式为:



Sekaran等^[27]研究了利用回收制革工业的单宁改性酚醛树脂得到单宁-酚醛树脂,经过红外光谱、热重分析以及溶解性、抗腐蚀性能等的测试,结果表明改性后的单宁-醛树脂具有较好的抗腐蚀性能,力学

性能有所提高, 但热稳定性有一定程度的降低。

由于聚儿茶素比单体儿茶素显示出更强的抗氧化性、抗癌性、清除自由基以及调节血脂尤其是降低 LDL-C (低密度脂蛋白胆固醇) 的含量等多种生物活性和药理学性质, 以及在体内存在活性时间长, 并且这些性质都与分子量成正比^[28~30]。Uyama 等^[31] 利用单体儿茶素与乙醛反应得到聚儿茶素, 合成方法是將儿茶素溶解在乙酸、乙醇和水形成的混合溶液中, 反应开始后逐滴加入乙醛, 反应温度为 35 °C。反应产物离心分离, 沉淀用水和乙醇混合液洗涤三次^[30]。反应式如下:



反应合成了平均分子量为 $M_n = 2760$ ($M_w/M_n = 2.1$) 和 $M_n = 890$ ($M_w/M_n = 1.2$) 的聚儿茶素(单体儿茶素分子量为 290), 经过相关性能测试结果表明: 聚儿茶素比单体儿茶素具有更强的抗氧化性, 更强的清除过氧化自由基能力以及对降低 LDL 的能力也有所提高, 并且这些性质随着聚儿茶素的平均分子量的增大而提高。

3 植物多酚-聚酯可降解材料

聚酯类高分子由于具有良好的生物降解潜力, 已成为世界范围内开发的热点^[13], 而植物多酚类化合物本身作为一种生物高分子具有良好的生物相容性和可降解性^[32~37]。从化学结构的角分析, 聚酯类物质分子中一般都含有羰基, 而多酚类化合物的分子中含有丰富的羟基, 它们之间可以通过氢键相互作用而形成具有优良性能的高分子材料^[32]。

3.1 聚-3-羟基丁酸-儿茶素共混

聚-3-羟基丁酸 (polyhydroxybutyric acid 或 polyhydroxybutyrate, PHB) 是一种由微生物产生的典型微生物聚酯, 是以 3-羟基丁酯 (3HB) 作为基本单元的高聚合度热塑性聚合物^[33]; 在常温下硬而脆, 其熔融温度 (约 170 ~ 180 °C) 与分解温度 (205 °C) 接近, 加工成型只能在 190 °C 附近一个很窄的温度区间内进行, 并且其抗冲击强度低, 断裂伸长率几乎比聚丙烯低两个数量级, 尽管具有很好的生物相容性以及生物降解性, 但由于以上性质, 其用途受到较大的限制^[34]。Inoue 等^[35] 研究了聚合物 P (3HB-co-3HH) [poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)] 与儿茶素形成的二元共混物之间的相互作用以及共混物的一些力学性能。研究表明: 二元共混系统只出现一个玻璃化温度, 说明相容性良好; 共混物的分子间作用力是通过氢键形成的; 与 P (3HB- ω -3HH) 相比, 共混物的熔点降低而玻璃化温度升高; 晶相的结构没有发生变化, 但其含量随着儿茶素的含量增加而降低; 强度和模量随儿茶素含量的升高而降低, 而伸长率变化不大。所以聚合物 P (3HB- ω -3HH) 的热力学性质和机械性质得到较好的改性, 但生物降解性没有损坏。

3.2 聚 ϵ -己内酯-儿茶素共混

聚 ϵ -己内酯 (PCL) 是脂肪族聚酯应用较为广泛的一种, 是一种生物相容性很好的可降解材料, 同时也具有优良的药物通过性, 可以用于体内植入材料以及药物缓释胶囊, 来源广泛、可靠, 而且常可用其它材料进行一些改性或共混, 以满足不同用途的要求, 克服熔点低 (60 °C) 的缺陷^[36]。Inoue 等^[37] 研究了聚 ϵ -己内酯 (PCL) 与儿茶素形成的二元共混系统, 通过 FTIR 和 DSC 研究发现, 两种物质相溶性很好; PCL 分子中的羰基与儿茶素分子中羟基形成氢键, 且 PCL 中的羰基参与形成氢键率随着儿茶素含量增加而增加, 但儿茶素中的羟基形成氢键率随着儿茶素的含量增加反而减少; 形成的二元共混物较 PCL 玻璃化温度有所增加, 并且在整个共混比例中只出现一个玻璃化温度; PCL 的结晶度随着儿茶素的含量增加而降

低;共混物具有较好的生物相容性和可降解性。

3.3 聚乳酸-儿茶素共混

聚乳酸(PLA)因为具有很好的生物降解性,同时也具有良好的生物相容性和生物可吸收性,在降解后不会遗留任何环保问题,在医用领域已被认为是最有前途的可降解高分子材料^[13],如在手术缝合线、骨骼固定材料、药物缓释和组织培养等方面已有一定的利用^[38]。乳酸分子因为含有一个手性碳原子,因而有 *L*-和 *D*-2 种旋光异构体,其合成得到的聚乳酸有聚-*D*-乳酸(PDLA),聚-*L*-乳酸(PLLA)和聚-*D, L*-乳酸(PDLLA) 3 种旋光异构体。3 种旋光异构体在物理性质方面存在较大的差异,PDLA 和 PLLA 有结晶性,而 PDLLA 是非晶的。由于聚乳酸的性质较脆,抗冲击性也较差,所以对聚乳酸进行改性是非常必要的。Inoue 等^[39] 利用 PHP[poly(3-hydroxypropionate)]、PLLA[poly(*L*-lactide)]、PDLA [poly(*D*-lactide)]、PDLLA [poly(*D, L*-lactide)] 与儿茶素共混,由于 3-羟基丙酸、*L*-乳酸和 *D*-乳酸互为同分异构体,讨论是否原子空间位阻对氢键形成是否有影响,结果发现原子的空间位阻对氢键的形成有较大的影响,PHP 分子中的羰基与儿茶素分子中的羟基形成的作用力比聚乳酸中的羰基与儿茶素分子中的羟基形成的作用力强,但在 PDLA、PLLA 与 PDLLA 与儿茶素之间形成的分子作用力相互间并没有太大的区别,说明分子的构象对氢键的形成影响不大。而且测试结果显示 PHP 与儿茶素相容性很好,其它三种聚酯当儿茶素含量超过 40% 时,出现两个玻璃化温度。

4 植物多酚-天然高分子材料

多酚类化合物由于具有多个羟基,可以与 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 等离子发生络合而生成沉淀,该方法是提取纯化多酚类物质的方法之一。利用该性质,将多酚固化在纤维素、壳聚糖、蛋白质等生物高分子中可以制备出新型的功能高分子材料。陈筋鸿等^[40] 研究了以没食子酰基为功能性基团、纤维素为分子骨架的功能高分子材料的合成。将没食子酸先用醋酐进行乙酰化保护酚羟基,后与酰氯化剂 SOCl_2 或 PCl_5 反应,制得三乙酰基没食子酰氯;再以吡啶为催化剂与纤维素进行酯化反应制得三乙酰基没食子酰纤维素;然后脱去乙酰基制得功能高分子化合物没食子酰纤维素。功能特性试验表明,该产物具有吸附结合明胶和络合 Fe^{3+} 的能力,在稀酸、醇和热水中稳定并可再生。1g 干产物可结合明胶 65.5mg,解吸率约 98%;可络合 Fe^{3+} 76.5mg,解吸率约 98%。

Tang 等^[41] 研究了包括 12 种没食子单宁和 12 种鞣花单宁在内的 24 种植物多酚与纤维素和胶原质通过疏水键相互形成的共混物。多酚分子量、分子中的酰基数以及多酚的疏水性这些因素决定了多酚分子与纤维素及胶原质分子间相互作用力的强弱;在多酚-胶原质系统中,随着多酚的加入,对胶原质热溶液的稳定性有所提高;在相同的酰基数、相似的分子量以及相同的疏水性的条件下,在与纤维素、胶原质等生物大分子作用中,没食子单宁显示出比鞣花单宁更强的作用力。Spagna 等^[42] 研究结果也显示,壳聚糖对植物多酚类物质也具有一定的吸附作用。

另外利用多酚能与蛋白质、纤维素等结合的性质,在离子交换剂中也具有特殊的作用和地位。目前的研究表明:植物多酚与蛋白质结合反应是两者间多以疏水键和氢键共同作用的结果。它们之间形成的相互作用力与多酚和蛋白质本身的性质有关,如分子量、等电点、两者的相容性等^[43],而疏水作用是多酚与蛋白质反应的驱动力,疏水作用强,多酚分子才能以疏水形式进入蛋白质的疏水袋。然后多酚的酚羟基与蛋白质的极性基(主要是肽基,此外还有胍基、羟基、羰基等)以氢键形式发生结合,酚羟基作为氢键的同时作用使多酚与蛋白质反应进一步加强,此后多酚以多点结合的方式在蛋白质分子间形成疏水层,使蛋白质分子聚集导致沉淀。多酚与蛋白质反应属于“手-手套”的模型^[1]。要求匹配的配体和受体有可变形性,以利于两者之间形成稳定的多点结合。这种结合应该遵循互补匹配原则,即氢键相互作用互补匹配(氢键供体对应氢键受体)和疏水相互作用互补匹配(疏水区对应疏水区)。而这些性质可用分子的表面性质来表示,可通过分子模拟方法计算^[1]。

5 植物多酚与其它高分子共混

洪贤良^[44] 将茶多酚或 *L*-EGCG(表没食子儿茶素没食子酸酯)与 PP 等树脂熔融共混纺丝织网,抗菌

实验结果显示,当茶多酚含量为 1.68%、*L*-EGCG 含量为 0.32%时,滤网对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抗菌率分别达到 96.26%,95.33%。当 PP 滤网中的茶多酚含量均为 0.42%,但 *L*-EGCG 含量分别为 0.08%,0.16%,0.24%时,对大肠杆菌的抗菌率分别为 16.93%,32.31%,60.87%,对金黄色葡萄球菌的抗菌率分别为 11.90%,35.28%,67.22%,得出茶多酚中 *L*-EGCG 含量越高,抗菌效果越强。

Akira^[45]以重氮偶合的方法将单宁固定于氨基酸聚苯乙烯底物上。Kim 等用辐射的方法将甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝在多孔聚乙烯中空纤维上,再将单宁偶合上去,得到含单宁共混物。Strumia^[46]将单宁酸以酯键与丁二烯-丙烯酸共聚物结合,再用甲基丙烯酸-2-羟基乙酯接枝以加强单宁的固定,所得到的部分交联的固化单宁兼具疏水性和亲水性,不仅在水溶液中也能够在有机溶剂中有效的吸附重金属离子。

林种玉等^[47]用傅里叶变换红外光谱研究了室温下聚酰胺/硅胶吸附剂(PA/SiO₂)对茶叶中茶多酚的分离提取原理。红外光谱表明,PA/SiO₂中PA分子的酰胺基是通过氢键吸附茶多酚分子的活性基团,而酰胺基对咖啡因分子没有吸附作用。PA/SiO₂中SiO₂表面羟基OH是吸附咖啡因及茶多酚分子的活性基团。由于氢键的作用,茶多酚和咖啡因分子之间也能相互吸附。

黎明等^[48]研究了交联聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对茶多酚的吸附作用,认为交联PVP分子结构中的N原子和O原子上含有孤对电子,能够与活泼氢形成氢键。因此,交联PVP对茶多酚的吸附活性点,是内酰胺结构中的N原子和O原子。交联PVP对茶多酚具有吸附性的本质是由于形成氢键的化学吸附,与此同时,在与茶多酚的吸附过程中,交联PVP的状态为水凝胶结构,其三维网络结构中同时存在自由水和结合水,其吸附活性点与水凝胶中的结合水达到饱和和吸附。在吸附过程中,溶解有茶多酚的茶水,与交联PVP水凝胶三维网络结构中的自由水发生交换,溶解有茶多酚的茶水进入交联PVP水凝胶的三维网络中。然后,茶多酚与交联PVP吸附活性点上的结合水发生交换,茶多酚顶替水分子与交联PVP吸附活性点形成氢键,从而完成对茶多酚吸附。Gray^[49]研究了PVP对植物多酚的吸附,发现PVP对多酚有较好的吸附作用。Silanikove等^[50]也研究得出PVP和PVPP(polyvinyl polypyrrolidone)的分子可以与多酚类物质分子相互间形成氢键。对于水溶性高聚物如聚乙二醇PEG,由于分子中也含有很多氧原子,可以和植物多酚类物质以氢键的形式结合^[50~52]。

此外,Freddi等^[53]用单宁酸(TA)或乙二胺四乙酸二酐(EDTA)与羊毛发生酰化反应进行改性,然后整合银(铜)离子,制备得到有抗菌活性的材料。实验表明,在酸性溶液中,羊毛以及改性后的羊毛对银离子都有较强的配位作用,离子流失较少。抗菌测试表明,络合了银离子的羊毛具有良好的抗菌性能。

6 结束语

植物多酚作为一类储量丰富、可再生的绿色资源,随着其它一次性资源的逐渐消耗以及环保要求的提高,必将成为人类利用的最重要的资源宝库之一。但我们也注意到植物多酚在高分子材料中的应用以及相应的基础研究还报道的不多。由于植物多酚分子中含有多种官能团,可以通过共价键、氢键等的形式与其它高分子化合物结合,这使的高分子的选择可以是合成的或天然的;而且由于植物多酚不仅具有很好的生物相容性和降解性,其本身也具有多种生理活性,所以充分利用其生理活性而制备出新型的先进材料,也应该是一个重要的研究方向。总之,植物多酚在高分子化合物中的应用、合成和制备方法应更加多样化,而高分子材料的选择也应更加多样化、功能化。

参考文献:

- [1] 石碧,狄莹.植物多酚,北京:科学出版社,2000.
- [2] Krause D O, Smith W J, Brooker J D, et al. Anim Feed Sci Tech, 2005, 121: 59~75.
- [3] Handique J G, Baruah J B. React Funct Polym, 2002, 52: 163~188
- [4] Jerzy J, Selman S H, Swiercz R, et al. Nature, 1997, 387: 561~561.
- [5] Zdunczyk Z, Frejngel S, Estrella I, et al. Food Res Int, 2002, 35: 183~186.
- [6] Nakagawa T, Yokozawa T, Terasawa K, et al. J Agric Food Chem, 2002, 50: 2418~2422.
- [7] Heim K E, Tagliaferro A R, et al. J.Nutr Biochem, 2002, 13: 572~584.

- [8] Bordini A, Hrelia S, Angeloni C, et al. J Nutr Biochem, 2002, 3: 103 ~ 111.
- [9] Nakagawa K, Ninomiya M, Okubo T, et al. J Agric Food Chem, 1999, 47: 3967 ~ 3973.
- [10] Ferreira D, Gross G G, Kolodziej H, et al. Phytochemistry, 2005, 66: 2124 ~ 2126
- [11] Rice-Evans C A, et al. Free Radical Biol Med, 1996, 20: 933 ~ 956
- [12] 何乃普, 宋鹏飞, 王荣民, 等. 高分子通报, 2004, 6: 14 ~ 18.
- [13] 戈进杰. 生物降解高分子材料及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2002: 168.
- [14] Torami H, Uyama H, Kohayashi S, et al. Biomacromolecules, 2000, 1: 149 ~ 151.
- [15] 戈进杰, 吴睿, 施兴海, 等. 高分子学报, 2003, 6: 809 ~ 815
- [16] 魏玉萍, 程发, 李厚萍, 等. 高分子通报, 2004, 4: 22 ~ 29.
- [17] Ge J, Shi X, Cai M, et al. J Appl Polym Sci, 2003, 90: 2756 ~ 2763
- [18] Ge J, Zhong W, Guo Z, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 77: 2575 ~ 2580.
- [19] 徐炽焕. 江苏化工, 2000, 9: 27 ~ 28.
- [20] Merlin A, Pizziz A. J Appl Polym Sci, 1996, 59: 945 ~ 952
- [21] Akira N, Takashi S. J Chem Tech Biotechnol, 1993, 57: 322
- [22] EsSafi N, Fulcrand H, Cheynier V, et al. J Agric Food Chem, 1999, 47: 2088 ~ 2095.
- [23] Fulcrand H, Cheynier V, Oszmianski J, et al. Phytochemistry, 1997, 46: 233 ~ 227.
- [24] Drinkine J, Glories Y, Saucier C. J Agric Food Chem, 2005, 53: 7552 ~ 7558.
- [25] Saucier C, Bourgeois G, Vitry C, et al. J Agric Food Chem, 1997, 45: 1045 ~ 1049
- [26] Saucier C, Bourgeois G, Vitry C, et al. J Agric Food Chem, 1997, 45: 1045 ~ 1049
- [27] Sekaran G, Thamizharasi S, Ramasami T. J Appl Polym Sci, 2001, 81: 1567 ~ 1571.
- [28] Saito M, Hosoyama H, Aniga T, et al. J Agric Food Chem, 1998, 46: 1460 ~ 1464
- [29] Hageman A E, Riedl K M, Jones G A, et al. J Agric Food Chem, 1998, 46: 1887 ~ 1892.
- [30] Fulcrand H, Doco T, EsSafi N E, et al. J Chromatogr A, 1996, 752: 85.
- [31] Chung J E, Kuriyama M, Uyama H, et al. Biomacromolecules, 2004, 5: 113 ~ 118
- [32] He Y, Zhu B, Inoue Y. Prog Polym Sci, 2004, 29: 1021 ~ 1051.
- [33] Ikejima T, Inoue Y. Macromol Chem Phys, 2000, 201: 1598 ~ 1604.
- [34] Li J, Fukuoka T, Inoue Y, et al. J Appl Polym Sci, 2005, 97: 2439 ~ 2449.
- [35] Zhu B, Li J, Inoue Y, et al. Macromol Biosci, 2003, 3: 258 ~ 267.
- [36] 杨安乐, 孙康, 吴人洁. 高分子通报, 2000, 6: 52 ~ 58.
- [37] Zhu B, Li J, Inoue Y, et al. Macromol Biosci, 2003, 3: 684 ~ 693.
- [38] 白雁斌, 黄晓琴, 雷自强. 高分子通报, 2006, 3: 46 ~ 51.
- [39] Zhu B, Li J, Inoue Y, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 91: 3565 ~ 3573
- [40] 陈笏鸿, 汪咏梅, 吴冬梅, 等. 林产化学与工业, 2005, 25: 6 ~ 10
- [41] Tang H R, Covington A D, Hancock R A. Biopolymers, 2003, 70: 403 ~ 413.
- [42] Spagna G, Piffen P G, Rangoni C, et al. Food Res Int, 1996, 29: 241 ~ 248.
- [43] Makkar H P S, Blummel M, Becker K, et al. J Sci Food Agric, 1993, 61: 161 ~ 165
- [44] 洪贤良. 制冷与空调, 2005, 5: 93 ~ 95.
- [45] Akira N, Takashi S. J Chem Tech Biotechnol, 1990, 47: 36
- [46] Strumia M, Bertiello H, Grassino S. Macromolecules, 1991, 24: 5468 ~ 5469
- [47] 林种玉, 傅锦坤, 杨茹, 等. 厦门大学学报(自然科学版), 1999, 38: 716 ~ 720.
- [48] 黎新明, 崔英德. 食品与发酵工业, 2002, 28: 7 ~ 10
- [49] Gray C J. Phytochemistry, 1978, 17: 495 ~ 497.
- [50] Silanikove N, Perevolosky A, Provenza F D. Anim Feed Sci Technol, 2001, 91: 69 ~ 81
- [51] Silanikove N, Shinder D, Gilboa N, et al. J Agric Chem Food Sci, 1996, 44: 3230 ~ 3234
- [52] Palmer B, Jones R J. Anim Feed Sci Technol, 2000, 85: 259 ~ 268.
- [53] Freddi G, Anai T, Colonna G M, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 82: 3513 ~ 3519.

Application of Plant Polyphenols in Polymer Materials

ZHANG Li-hua¹, HU Ren-feng², SHEN Qing^{1,2,*}

(1. *State Key Laboratory for Modification of Chemical Fiber and Polymers Donghua University,*
1882 W. Yan-an Rd, Shanghai 200051, China;

2. *Department of Polymer Materials and Engineering, Donghua University, 1882 W. Yan-an Rd, Shanghai 200051, China)*

Abstract: The plant polyphenols also named as tannin is one kind the polyphenolic compounds with good biocompatibility and biodegradation ability. Because the polyhydric phenol structure is capable to cause it to take place the condensation reaction with the aldehyde, and utilize its hydrogen bond interact with other polymer groups, the application of the polyphenol in polymer is thus provided a possibility for later with different functions. Based on the literatures, this paper reviewed the application of the plant polyphenols in some polymer materials, e.g. PU, phenol resins, PHB, PCL, PLA and some other natural polymers, relating to the addition of functions on anti—bacteria, biodegradation and anti—oxidization.

Key words: Plant polyphenols; Polymer materials; Application