香草醛/聚乙烯醇/κ-卡拉胶交联薄膜的制备及其性能研究

王秀超,刘保栋,张帅,郭传燕,郭红革^{*}

(齐鲁工业大学 轻工学部,济南 250353)

摘要:目的 以安全无毒的方式提高聚乙烯醇薄膜的耐水性,用海洋植物来源的 K-卡拉胶材料与聚乙烯 醇共混,以部分取代石油基材料成为新的包装材料。方法 以聚乙烯醇为基材,通过共混占聚乙烯醇不 同质量分数(2.5%、5%、7.5%、10%、12.5%)的 K-卡拉胶,以确定力学性能最优的共混膜配方。再以 最佳共混配方为基础,添加占聚乙烯醇不同质量分数的(12.5%、25%、37.5%)香草醛为交联剂,在 pH=2 的酸性条件下制备香草醛/聚乙烯醇/K-卡拉胶交联薄膜。通过傅里叶红外变换光谱、X 射线衍射研 究薄膜的化学结构,扫描电镜表征薄膜的微观形貌,拉伸强度和断裂伸长率评估薄膜的力学性能,吸 湿性测试、水蒸气透过系数以及水接触角表征薄膜的耐水性能、琼脂盘扩散试验表征薄膜的抗菌性能。 结果 傅里叶变换红外光谱表明,香草醛的醛基与聚乙烯醇和 K-卡拉胶的醇羟基之间存在羟醛缩合反 应,证明发生了交联反应。当聚乙烯醇质量分数为4%、K-卡拉胶、香草醛分别为的聚乙烯醇质量的7.5%、 25%时,共混薄膜的拉伸拉强度达到44.02 MPa;吸湿率(相对湿度为100%)、水蒸气透过系数比纯聚乙烯 醇薄膜的分别提升了 17.91%、15.18%。抗菌圈实验表明添加香草醛提高了共混薄膜的抗菌性。结论 香草 醛的加入改善了聚乙烯醇/K-卡拉胶共混薄膜的耐水性能、力学性能和抗菌性能,克服了聚乙烯醇薄膜耐 水性差的缺点,拓展了其应用范围。

关键词:聚乙烯醇; κ-卡拉胶;香草醛;交联;耐水性 中图分类号:TB484 文献标识码:A 文章编号:1001-3563(2023)23-0036-08 DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.23.005

Preparation and Properties of Vanillin/Poly(Vinyl Alcohol)/κ-carrageenan Cross-linked Films

WANG Xiu-chao, LIU Bao-dong, ZHANG Shuai, GUO Chuan-yan, GUO Hong-ge*

(Faculty of Light Industry, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the water resistance of polyvinyl alcohol films in a safe and non-toxic manner and blend the κ -carrageenan materials from marine plant with polyvinyl alcohol to partially replace petroleum-based materials as a new packaging material. Firstly, poly(vinyl alcohol) was used as the base material to determine the blended film formulation with optimal mechanical properties by blending κ -carrageenan with different mass fractions of poly(vinyl alcohol) (2.5%, 5%, 7.5%, 10%, and 12.5%). Then, the vanillin/polyvinyl alcohol/ κ -carrageenan films were prepared based on the optimal blending formulation after added with different mass fractions of (12.5%, 25%, and 37.5%) vanillin as a cross-linking agent under acidic conditions at pH=2. The chemical structures of the films were investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD), the microscopic morphologies of the films were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), the mechanical properties of the films were eva-

收稿日期: 2023-09-27

基金项目:齐鲁工业大学(山东省科学院)国际合作研究专项基金(QLUTGJHZ2018028) *通信作者

luated based on Tensile Strength (TS) and Elongation at Break (EB), the water resistance of the films was characterized by the hygroscopicity test, Water Vapor Permeation Coefficient (WVP), and Water Contact Angle, and the antimicrobial properties of the films were characterized by the agar disc diffusion test. FTIR spectroscopy showed hydroxyaldol condensation among the aldehyde group of vanillin and the alcohol hydroxyl group of polyvinyl alcohol and κ -carrageenan, proving that cross-linking reaction occurred. When the mass fraction of polyvinyl alcohol was 4%, κ -carrageenan and vanillin were 7.5% and 25% of the mass of polyvinyl alcohol, respectively, the tensile strength of the blended film reached 44.02 MPa. Compared with the pure poly(vinyl alcohol) film, the moisture adsorption (100% RH) and water vapor transmission coefficient were improved by 17.91% and 15.18%, respectively. Antimicrobial circle experiments showed that the addition of vanillin improved the antimicrobial properties of the blended films. In summary, the addition of vanillin improves the water resistance, mechanical properties and antimicrobial properties of the polyvinyl alcohol/ κ -carrageenan blended films, overcoming the drawbacks of poor water resistance of polyvinyl alcohol films and expanding their applications.

KEY WORDS: polyvinyl alcohol; κ-carrageenan; vanillin; cross-linking; water resistance

在过去的十年间,以石油基为代表的不可降解的 塑料废物造成了严重的环境污染^[1]。对这一问题的关 注使全球范围内利用可再生资源开发环保型可生物 降解聚合物成为趋势^[2]。聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)是一种可生物降解的合成聚合物,具有良好的 拉伸强度、柔韧性和热稳定性^[3]。它已被广泛地应用 于涂料、纺织品、纸张加工助剂和塑料制品等领域^[4]。 但由于 PVA 膜过于柔软,且结构中含有大量羟基导 致其耐水性能差^[5],极大地限制了其应用,无法满足 在实际应用中的使用需求。因此,需要对 PVA 薄膜 进行改性,既可以提高其力学和耐水等应用性能,也 可以拓宽其应用范围。化学交联改性可以在 PVA 薄 膜的高分子链之间形成化学键交联的网络^[6],从而提 高 PVA 膜的力学性能和耐水性^[7]。

卡拉胶是一类线性、含有硫酸酯基团的高分子水 溶性非均一多糖,由 D-半乳糖和 3,6-脱水-D-半乳糖 单元组成,主要从海洋红藻中提取^[8]。根据硫酸酯基 团数量和位置的不同,卡拉胶可分为多种类型,其中 kappa (κ)、lambda (λ)、Iota (ι)类型应用最为广泛^[9]。 一般来说, κ-卡拉胶 (κ-carrageenan, KC) 表现出最 强的胶凝能力,因为它含有约25%~30%的硫酸基团 和 28%~35%的 3,6-脱水半乳糖含量^[10]。KC 具有良 好的凝胶性与成膜性,但KC单独成膜脆性大,无法 满足使用需求。与传统的石油基薄膜材料相比,KC 具有很大的优势,因为它不仅无毒可生物降解,且价 格低廉[11],是新型可降解塑料薄膜无可争议的新材 料。KC 是水溶性的,因为其结构中含有羟基^[12],所 以 KC 分子上的羟基既可以与 PVA 形成分子内和分 子间氢键,又可以与 PVA 分子上大量的羟基发生化 学交联反应,从而提升交联膜的耐水性。

本文采用化学交联法,在酸性条件下,通过添加 交联剂使 PVA 发生化学交联反应从而改善薄膜的综 合性能。选择恰当的交联剂可使 PVA 得到更好的交 联,否则 PVA 交联不完全可能会影响薄膜的性能。 目前,有采用 PVA 甲醛化^[13]、肉桂醛交联^[14]、硼砂 改性^[15]等方法对 PVA 薄膜进行改性,但由于存在甲 醛具有刺激性气味及毒性、肉桂醛在水中的溶解度低 且有异味、硼砂改性难以控制等弊端,使他们应用范 围受到限制。在此背景下,无毒、溶解度高的交联剂 受到了更多的关注^[16]。存在于香子兰(Vanilla Planifolia)种子中的香草醛(Vanillin, Van)是常用的 添加剂之一,并且在诸如食品、饮料、香料和制药工 业的实际应用中广泛用作调味剂和防腐剂^[17]。它具有 香甜、浓烈的奶香气味^[18],可有效掩盖 KC 本身的腥 味。PVA 分子上的羟基既可以与 KC 分子上的羟基形 成氢键,又可以与 Van 分子上的醛基发生羟醛缩合反 应^[19]。因此,本文采用 Van 作为交联剂,柠檬酸(CA) 为 pH 调节剂,添加 KC 改性 PVA 薄膜,以提高薄膜 的综合性能。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:聚乙烯醇(PVA 2488型),上海英佳 工业发展有限公司;κ-卡拉胶,青岛德惠卤科技有限 公司;甘油(分子摩尔质量为 92.09 g/mol)和香草醛, 国药化学试剂有限公司;柠檬酸,上海麦克林生化有 限公司;水,试验中所用水均为去离子水。

主要仪器: DF-101S 恒温水浴锅,河南予华仪器 有限公司; BDZF-55 鼓风干燥箱,山东博科科学仪器 有限公司; Regulus 8100 扫描电子显微镜,日立高新 技术公司; SmartLab X 射线衍射仪,日本理学; NICOLET iS10 傅里叶红外分光光谱仪,美国 Massachusetts公司; TGAQ50 热重分析仪,沃特世科 技(上海)有限公司; XLW(EC)电子拉力试验机, 济南兰光机电技术有限公司;CT-7005-T 恒温恒湿箱, 高铁检测仪器(东莞)有限公司; BKQ-BXX II高温 高压灭菌锅,山东博科消毒设备; THZ-100 恒温培养 摇床,上海一恒科学仪器; SPL-250 生化培养箱,天 津莱铂特瑞。

1.2 方法

1.2.1 成膜液的制备

将4gPVA 粉末分散到含有100 mL 去离子水的 锥形瓶中并用保鲜膜覆盖瓶口,充分溶胀后制成质 量分数为5%的PVA 水溶液,分别将占PVA 不同质 量分数(2.5%、5%、7.5%、10%、12.5%)的KC 分散到PVA 溶液中,并在90 ℃油浴锅中搅拌2h 制成PVA/KC 共混成膜液。在PVA/KC 共混成膜液 中,加入一定量的CA 将pH 值调至2,随后加入占 PVA 不同质量分数(12.5%、25%、37.5%)的Van 继续在90℃下搅拌2h,最后将1g甘油与上述复 配体系混合得到PVA/KC/Van/CA 共混成膜液,静置 消泡后备用。

1.2.2 薄膜的制备

取相同体积的上述成膜液在 20 cm×20 cm 规格的玻璃板上流延,并在 60 ℃烘箱中干燥 12 h,揭膜后于温度为 25 ℃、相对湿度为 53%的恒温恒湿箱中保存 48 h 后测试性能。

1.3 测试与表征

1.3.1 力学性能测试

参考 Vanjeri 等^[20]的方法,在室温下使用万能电子拉力试验机测试薄膜的力学性能。夹距为 80 mm, 拉伸速度为 50 mm/min,每个样品设置 5 组平行试验。

1.3.2 薄膜的微观结构表征

选取无杂质和气泡的薄膜,平衡后在液氮中浸泡 后破碎,经真空溅射喷金处理后,用扫描电子显微镜 研究薄膜横截面的形态。

1.3.3 傅里叶红外光谱测试

采用傅里叶红外光谱(FTIR)分析薄膜各组分基团的变化情况。参数设定:分辨率为4 cm⁻¹,扫描波数为 600~4 000 cm⁻¹,扫描次数为 64。

1.3.4 X-射线衍射分析

使用 X-射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD) 对薄膜的结晶性进行分析,采用 CuKa 射线为辐射源, 入射线波长 0.154 nm, 扫描角度 20 为 5°~60°, 扫描 速度为 2(°)/min。加速电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描范围为 5°~60°, 扫描速度为 20(°)/min。

1.3.5 吸湿性测试

参考 GB/T 1034—2008^[21]塑料吸湿性的测试。在 25 ℃条件下将薄膜放置在存有无水硅胶颗粒的干燥 器中平衡 48 h,并将其裁剪为 20 mm×20 mm 的样品 进行称量;然后将样品平铺在表面皿上,在温度为 25 ℃,相对湿度分别为53%、100%的恒温恒湿箱中 放置48 h 后,取出称量。根据吸湿前和吸湿后薄膜 的质量,利用式(1)计算出吸湿程度。

$$S = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} \times 100\%$$
(1)

式中: m_0 和 m_1 分别为吸湿前后薄膜的质量,g。

1.3.6 水蒸气透过性测试

根据 GB/T 1037—2021^[22]测试薄膜的水蒸气渗透性。将样品固定在烧杯瓶口,瓶内装有无水硅胶,置于温度为 25 ℃、相对湿度为 53%的恒温恒湿箱中 24 h。水蒸气透过率(δ_{WVP})利用式(2)计算。

$$\delta_{\rm WVP} = \frac{md}{st\Delta p} \tag{2}$$

式中: *m* 为烧杯质量的增加量, g; *d* 为薄膜的 厚度, cm; *s* 为水蒸气透过薄膜的有效面积, cm²; *t* 为测定时间, h; Δp 为膜两侧水蒸气压差, kPa。

1.3.7 水接触角测试

使用接触角测量仪对贴在载玻片上的样品(1 cm× 1 cm)进行接触角测量。将去离子水(2 µL)滴落并 与样品薄膜接触,拍摄并记录液滴滴落在样品膜上第 10 s 内的水接触角。

1.3.8 抗菌性测试

参考标准 EN ISO 20645—2004^[23],采用琼脂盘 扩散法评价薄膜的抗菌活性。对样品上的大肠杆菌 (*E.coli*)以及金黄色葡萄球菌(*S.aureus*)进行检测。 将细菌悬液均匀地分布在琼脂盘表面,将圆形的薄 膜样品与琼脂表面接触,在温度为 37 ℃的生化培养 箱中培养 24 h。结束后,观察并拍摄琼脂盘表面的抑 制圈。

2 结果与分析

2.1 PVA/KC 共混膜的力学性能分析

图 1 中反映了不同 KC 添加量对 PVA 薄膜拉伸 强度(Tensile Strength, TS)和断裂伸长率(Elongation at Break, EB)的影响。实验结果显示,当 KC 的添 加量为 2.5%、5.0%、7.5%时, PVA/KC 共混薄膜的 拉伸强度与纯 PVA 薄膜相比逐渐升高;当 KC 添加 量为 7.5%时,共混膜的 TS 值最高,为 44.02 MPa。 这是因为在 PVA/KC 共混薄膜中,PVA 分子与 KC 分子间存在氢键作用。共混薄膜的断裂伸长率随着 KC 添加量的增加而降低,并且当 KC 的添加量达到 10.0%时,薄膜的拉伸强度也开始降低。这是因为过 高浓度的 KC 导致共混薄膜之间的相容性减弱,打破 了原本致密的结构,使 PVA 结构变得松散,导致其 断裂伸长率下降。因此,选取 7.5%的 KC 作为最佳 添加量。



2.2 Van/PVA/KC 交联膜力学性能分析

图 2 为不同添加量的 Van 对 PVA/KC 共混薄膜 的拉伸强度和断裂伸长率的影响。实验结果显示,与 PVA/KC 共混薄膜相比,在酸性条件下添加 Van 的 PVA/KC 共混薄膜的拉伸强度均得到进一步提高,同 时断裂伸长率显示出下降趋势。这是因为 Van 的加入 可能使 PVA 和 KC 分子链间发生化学交联,使得 PVA 聚合物线性链迁移比较困难,可以承受更大的力,同 时交联反应可能导致三维网络结构的形成^[24],这也可 以限制分子间的相对滑动,从而进一步提高了薄膜的 拉伸强度。PVA/KC 共混薄膜在 Van 添加量达到 25.0%和 37.5%时薄膜的拉伸强度达到最高且两者差 别不大。因此,选取 25%作为 Van 的最佳添加量。

2.3 Van/PVA/KC 交联膜的断面形貌分析

图 3 显示了纯 PVA 薄膜、PVA/KC 共混薄膜、 Van/PVA/KC 薄膜的断面微观结构。PVA/KC 共混薄膜 出现了糯状的突起痕迹,这可能是 KC 凝胶引起的, 但是整体断面较为均匀,这说明 KC 与 PVA 的相容 性良好;断裂处有明显分层,这说明 KC 的加入导致 PVA 薄膜的脆性变大,从而造成薄膜的断裂伸长率 降低。添加 Van 的 PVA/KC 共混薄膜与未添加 Van 的薄膜相比,其横截面更致密、更光滑且连续,甚 至出现鱼鳞状的断痕,这可能是由于发生了交联反 应,从而改变了薄膜的结构,其拉伸性能得到进一步 增强。



图 2 不同 Van 添加量对 PVA/KC 共混膜力学性能的影响 Fig.2 Effect of different Van additions on the mechanical properties of PVA/KC blended films

2.4 Van/PVA/KC 交联膜的微观结构分析

2.4.1 FTIR 表征分析

如图 4 所示,分别测定了纯 PVA 膜、PVA/KC 共 混薄膜、PVA/KC/Van/CA 共混薄膜、KC、CA 以及 KC/CA 的 KBr 压片的红外光谱图。KC 的红外光谱图 显示,在 3 700~3 100 cm⁻¹的特征峰来自于 KC 上羟 基的伸缩振动,在 1 224、920 和 838 cm⁻¹处的吸收峰 分别归属于硫酸酯的 S=O 基团、3.6-脱水-D-半乳



a 纯PVA膜

b PVA/KC共混膜

c Van/PVA/KC交联膜

图 3 PVA/KC 共混薄膜和 PVA/KC/Van/CA 共混薄膜的截面扫描电子显微镜图 Fig.3 Cross-sectional SEM of PVA/KC blended films and PVA/KC/Van/CA blended films

糖和 D-半乳糖-4-硫酸酯基团,1031 cm⁻¹处的峰是
3,6-脱水-D-半乳糖中 C-O-C 键引起的。在纯 PVA
光谱中,3700~3100 cm⁻¹间较大的谱带是羟基的伸 缩振动形成的。



PVA/KC 共混薄膜表现出与纯 PVA 薄膜类似的光 谱,但显示出 D-半乳糖-4-硫酸酯基团、3,6-脱水-D-半 乳糖的特征峰。3 600~3 000 cm⁻¹处 PVA 的醇羟基(氢 键缔合)吸收峰变小,纯 PVA 薄膜中 1 035 cm⁻¹处醇 C-OH基团的C-O弯曲振动结合引起的吸收峰变得 更尖锐,并且向右偏移,证明 PVA 与 KC 之间存在 氢键作用,这与 Chan 等^[25]使用淀粉与 PVA 共混 测试结果一致。KC/CA 红外图谱中显示 838、920 cm⁻¹ 的 D-半乳糖-4-硫酸酯基团、3,6-脱水-D-半乳糖的特征峰变小,并且新增 1 711 cm⁻¹处 C=O 的伸缩振动峰。这可能是由于 CA 受热使其分子内脱水生成酸酐, 柠檬酸酐与 KC 发生化学反应,说明成功引入了柠檬酸酐基团,与徐坤等^[26]使用 CA 与淀粉制备柠檬酸双酯淀粉的测试结果一致。在 PVA/KC/Van/CA 交联膜红外图谱中显示出 Van 的特征峰(1 518、1 611 cm⁻¹), 羟基峰变小,并且 1 100~1 000 cm⁻¹处 C-OH 基团的 C-O 吸收峰变小。证明在成膜过程中 PVA 的羟基与 Van 的醛基之间可能发生了羟醛缩合反应^[7]。Van 与 PVA 可能发生的化学反应机理如图 5 所示。综上所述,PVA/KC/Van/CA 体系内发生了交联反应,并同 时存在多种交联反应产物。



图 5 PVA 与 Van 的化学反应过程 Fig.5 Chemical reaction process of PVA with Van

2.4.2 X射线衍射表征分析

纯 PVA 薄膜、PVA/KC 共混薄膜、PVA/KC 交联 薄膜、纯 KC 薄膜的 XRD 曲线如图 6 所示。图 6a 显 示出卡拉胶薄膜在 2θ=19.8°处有一个宽峰,表明它基 本上具有无定形结构^[27]。图 6b 显示的 3 条曲线相似, PVA 衍射的主要特征峰为 2θ=19.6°,纯 PVA 薄膜的 结晶度为 19.47%, PVA/KC 共混薄膜的结晶度为 17.57%。PVA 与 KC 混合后薄膜的结晶度降低,这是



图 6 X 射线衍射图谱 Fig.6 X-ray diffraction patterns

因为 KC 与 PVA 组分之间的强相互作用会抑制 PVA 大分子排列并破坏晶体结构,导致结晶度降低。这与 Tian 等^[28]制备的聚乙烯醇共混淀粉薄膜结晶度变化 相一致。Van/PVA/KC 交联膜的结晶度为 14.67%,与 PVA/KC 共混薄膜相比,Van/PVA/KC 交联膜的结晶 度降低。这可能是由于交联作用,使 PVA 的羟基与 Van 的醛基之间发生了化学键合作用,形成了网状结 构^[7],限制了 PVA 分子的运动,Van/PVA/KC 交联膜 的结晶度降低。

2.5 Van/PVA/KC 交联膜的亲水性分析

2.5.1 吸湿率分析

图 7 为不同 Van 添加量条件下 PVA/KC 交联薄 膜吸湿率的变化。由于 PVA、KC 均具有亲水性,所 以薄膜对环境湿度有着高敏感度。当相对湿度从 53% 提高到 100%时,不同 Van 添加量的 PVA/KC 交联薄 膜的吸湿率变化趋势相同且都相应提高。随着 Van



图 7 不同 Van 添加量对 Van/PVA/KC 交联膜吸湿率的影响 Fig.7 Effect of different Van additions on the moisture absorption of PVA/KC cross-linked films

添加量的增多, PVA/KC 交联薄膜的吸湿率呈下降趋势。这是因为交联反应消耗掉分子链中亲水的羟基基团,减小了对水的亲合作用^[29]。

2.5.2 水蒸气透过系数分析

表 1 中为纯 PVA 薄膜以及不同 Van 添加量的 PVA/KC 交联薄膜的水蒸气透过系数。所有 PVA/KC 交联薄膜的水蒸气透过系数均比纯 PVA 薄膜的更 低,且随着 Van 添加量的增多,薄膜的水蒸气透过系 数变化不大。这是因为含羟基的 CA 和 Van,不仅可 以与 PVA 和 KC 形成氢键,还可以发生酯化反应^[30] 和羟醛缩合反应,形成的化学键使结构更加致密,对 水的亲和作用更低,从而导致水分子不易通过。

表 1 薄膜的水蒸气透过系数 Tab.1 WVP of films

样品	$\delta_{\text{WVP}}/(\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1})$
纯 PVA 薄膜	$0.815 {\pm} 0.0004$
12.5%Van	0.735±0.000 4
25%Van	$0.691 {\pm} 0.000$ 6
37.5%Van	0.696 ± 0.0005

2.5.3 水接触角分析

水接触角是表征薄膜表面的耐水性的重要指标 之一。图 8 为纯 PVA 薄膜以及不同 Van 添加量的 PVA/KC交联薄膜的水接触角图像。结果表明,纯 PVA 薄膜以及 PVA/KC 交联薄膜均为亲水性膜。与纯 PVA 膜相比, PVA/KC 交联薄膜的表面亲水性随着 Van 添 加量的增加呈先下降后上升的趋势。这可能是因为 KC 与 PVA 共混后产生的强氢键作用以及 Van 参与的 交联反应使薄膜中的羟基数量减少,故亲水性下降。 水接触角的最大值为 59°,较纯 PVA 薄膜约提升 23%。 但加入过量的 Van 会导致 PVA/KC 共混薄膜亲水性上 升。这是因为过量的 Van 打破了 PVA 内部羟基的氢 键联接,暴露出更多的游离羟基与水亲合,导致亲水 性提高。



图 8 薄膜的水接触角 Fig.8 Water contact angle of films

2.6 Van/PVA/KC 交联膜的抗菌性能分析

图 9 为纯 PVA 薄膜、PVA/KC 共混薄膜、PVA/KC 交联薄膜的抑菌圈试验结果。纯 PVA 薄膜与 PVA/KC 共混薄膜并没有显示出抗菌特性,而添加了 Van、CA 的 PVA/KC 交联薄膜显示出明显的抗菌圈,证明了 Van/PVA/KC 交联膜具有抗菌特性。这是因为 Van 的 抑菌基团为醛基,醛基的极性效应使醛基碳带正电荷,醛基氧带负电荷,醛通过带正电荷的碳与带孤对 电子的氨基(-NH₄⁺,细菌蛋白质的氨基)或细菌酶 系统的巯基(-SH)等发生亲核加成反应,使细菌失 去复制能力,引起代谢系统紊乱,达到杀菌抑菌的目的^[31]。CA 的加入既可以为交联反应提供酸性环境,也可以提升 Van/PVA/KC 交联膜的抗菌性能^[32]。



Fig.9 Images of inhibitory circles of films

3 结语

通过化学交联法成功制备了具有抗菌活性的 PVA/KC 耐水膜。FTIR 与 XRD 分析证实了 PVA、 KC 与 Van 间以化学键形式进行连接,形成交联结构; PVA 结晶度下降表明交联作用消耗了其分子上的羟 基,可以有效提高 PVA 的耐水性。SEM 显示出 Van/PVA/KC 交联膜的断面更光滑、结构更致密。当 KC 添加量为 7.5%、Van 添加量为 25%时, Van/PVA/KC 交联膜显示出更高的抗拉强度以及较低的断裂伸长率,其拉伸强度为 44.02 MPa,断裂伸 长率为 178.9%。Van/PVA/KC 交联薄膜的吸湿性、水 蒸气透过系数、表面亲水性均低于纯 PVA 薄膜,证 明耐水性能得到提升。虽然部分 Van 参与了交联反 应,但游离的 Van 使 Van/PVA/KC 交联膜表现出良 好的抗菌性能。综上所述,KC 与 Van 的加入改善了 PVA 薄膜的理化性质与功能特性,可作为一种包装 材料用于延长食品的货架寿命。

参考文献:

- SATTI S M, SHAH A A. Polyester-Based Biodegradable Plastics: an Approach Towards Sustainable Development[J]. Lett Appl Microbiol, 2020, 70(6): 413-430.
- [2] SÁNCHEZ C. Fungal Potential for the Degradation of Petroleum-Based Polymers: An Overview of Macro- and Microplastics Biodegradation[J]. Biotechnology Advances, 2020, 40: 107501.
- [3] CHEN W, DING J, YAN X, et al. Plasticization of Cottonseed Protein/Polyvinyl Alcohol Blend Films[J]. Polymers 2019, 11(12): 2096.
- [4] GAUTAM L, WARKAR S G, AHMAD S I, et al. A Review on Carboxylic Acid Cross-Linked Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications[J]. Polymer Engineering & Science, 2021, 62(2): 225-246.
- [5] ASADPOUR S, RAEISI VANANI A, KOORAVAND M, et al. A Review on Zinc Oxide/Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Applications[J]. J Cleaner Prod, 2022, 362: 132297.
- [6] KUMAR A, RYPAROVá P, HOSSEINPOURPIA R, et al. Hydrophobicity and Resistance Against Microorganisms of Heat and Chemically Crosslinked Poly(Vinyl Alcohol) Nanofibrous Membranes[J]. Chem Eng J, 2019, 360: 788-796.
- [7] GAO H, YANG H. Characteristics of Poly(Vinyl Alcohol) Films Crosslinked by Cinnamaldehyde with Improved Transparency and Water Resistance[J]. J Appl Polym Sci, 2017, 134:37-38.
- [8] FIRDAYANTI L, YANTI R, RAHAYU E S, et al. Carrageenan Extraction from Red Seaweed (Kappaphycopsis Cottonii) Using the Bead Mill Method[J]. Algal Res, 2023, 69: 102906.
- [9] SEDAYU B B, CRAN M J, BIGGER S W. Reinforcement of Refined and Semi-Refined Carrageenan Film with Nanocellulose[J]. Polymers, 2020, 12(5): 1145-1145
- [10] WANG X, ZHOU D, GUO Q, et al. Textural and Structural Properties of a Kappa-Carrageenan-Konjac Gum Mixed Gel: Effects of Kappa-Carrageenan Concentration, Mixing Ratio, Sucrose and Ca(2⁺) Concentrations and Its Application in Milk Pudding[J]. J Sci Food

Agric, 2021, 101(7): 3021-3029.

- [11] EL-FAWAL G. Preparation, Characterization and Antibacterial Activity of Biodegradable Films Prepared from Carrageenan[J]. Journal of Food Science and Technology, 2014, 51(9): 2234-2239.
- [12] CROITORU C, POP M A, BEDO T, et al. Physically Crosslinked Poly (Vinyl Alcohol)/Kappa-Carrageenan Hydrogels: Structure and Applications[J]. Polymers, 2020, 12(3):560.
- [13] CHEN L, QIANG T, CHEN X, et al. Tough and Biodegradable Gelatin-Based Film via the Synergistic Effect of Multi-Cross-Linking[J]. ACS Appl Polym Mater, 2022, 4(1): 357-368.
- [14] KARDAM S K, KADAM A A, DUTT D. Retention of Cinnamaldehyde in Poly(Vinyl Alcohol) Films Intended for Preservation of Faba Beans through Vapor-Phase Antimicrobial Effect[J]. Food Packag Shelf Life, 2021, 29: 100704.
- [15] TANPICHAI S, OKSMAN K. Crosslinked Poly(Vinyl Alcohol) Composite Films with Cellulose Nanocrystals: Mechanical and Thermal Properties[J]. J Appl Polym Sci, 2018, 135(3): 1-11.
- [16] PARK C, LEI J, SHIN H, et al. Polydopamine-Vanillin Surface-Modified Thin-Film Composite Membrane to Mitigate Bacterial Growth[J]. J Environ Chem Eng, 2022, 10(5): 108307.
- [17] DAS S, VISHAKHA K, BANERJEE S, et al. Antibacterial and Antibiofilm Effectiveness of Bioactive Packaging Materials from Edible Sodium Alginate and Vanillin: Assessment on Lettuce[J]. J Food Process Preserv, 2021, 45(9): 15668.
- [18] KUNDU A. Vanillin Biosynthetic Pathways in Plants[J]. Planta, 2017, 245(6): 1069-1078.
- [19] ZHANG Z H, HAN Z, ZENG X A, et al. Enhancing Mechanical Properties of Chitosan Films Via Modification with Vanillin[J]. Int J Biol Macromol, 2015, 81: 638-643.
- [20] VANJERI V N, GOUDAR N, KASAI D, et al. Thermal and Tensile Properties Study of 4-Hydroxycoumarin Doped Polyvinyl Alcohol/Chitosan Blend Films[J]. Chem Data Collect, 2019, 23: 100257.
- [21] GB/T 1034—2008, 塑料吸水性的测定[S]. GB/T 1034-2008, Plastics—Determination of Water Absorption[S].
- [22] GB/T 1037—2021, 塑料薄膜与薄片水蒸气透过性能 测定 杯式增重与减重法[S].
 GB/T 1037-2021,Test Method for Water Vapor Transmission of Plastic Film and sheet—Desiccant Method and Water Method[S].
- [23] EN ISO 20645—2004, 纺织织物.抗菌活性的测定.琼 脂扩散木片试验[S].

EN ISO 20645-2004, Textile Fabrics-Determination of Antibacterial Activity-Agar Diffusion Plate Test[S].

- [24] 李昂,郭建华,王燕,等. 双醛淀粉交联大豆蛋白/聚乙烯醇复合膜的制备及微观结构表征[J]. 齐齐哈尔大学学报(自然科学版), 2023, 39(4): 52-55.
 LI Ang, GUO Jian-hua, WANG Yan, et al. Preparation and Microstructure Characterization of SPI/PVA Composite Membrane Crosslinked with Dialdehyde Starch[J]. Journal of Qiqihar University (Natural Science Edition), 2023, 39(4): 52-55.
- [25] CHAN M K, TANG T H. The Properties of Starch/Cellulose/ Polyvinyl Alcohol Composite as Hydrodegradable Film[J]. Polym Polym Compos, 2022, 30: 1-8.
- [26] 徐坤,李文婷,刘青明,等. 柠檬酸甘油共混热塑性 淀粉的制备及性质研究[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(1): 38-42.
 XU Kun, LI Wen-ting, LIU Qing-ming, et al. The Preparation and Nature of Citric Acid/Glycerine Blending Thermoplastic Glutinous Rice Starch[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2012, 27(1): 38-42.
- [27] RONG L, ZHANG T, MA Y, et al. An Intelligent Label Using Sodium Carboxymethyl Cellulose and Carrageenan for Monitoring the Freshness of Fresh-Cut Papaya[J]. Food Control, 2023, 145: 109420.
- [28] TIAN H, YAN J, RAJULU A V, et al. Fabrication and Properties of Polyvinyl Alcohol/Starch Blend Films: Effect of Composition and Humidity[J]. Int J Biol Macromol, 2017, 96: 518-23.
- [29] 任世学, 倪海月, 田金玲, 等. 碱木质素交联 PVA 共 混啶虫脒缓释薄膜的制备及性能[J]. 北京林业大学学 报, 2015, 37(12): 116-121.
 REN Shi-xue, NI Hai-yue, TIAN Jin-ling, et al. Preparation and Performance of Alkali Lignin-PVA Crosslinked Blend Slow-Release Acetaniprid Film[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2015, 37(12): 116-121.
- [30] 邹国享, 邹新良, 瞿金平. 淀粉/PVA 降解塑料耐水性 能的研究[J]. 塑料科技, 2008, 36(2): 54-58.
 ZOU Guo-xiang, ZOU Xin-liang, QU Jin-ping. Study on Water Resistance of Starch/PVA Biodegradable Plastics[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(2): 54-58.
- [31] MATEI A, PUSCAS C, PATRASCU I, et al. On the Stability of Glutaraldehyde in Biocide Compositions[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2020, 21(9): 3372.
- [32] VERDEGUER P, GIL J, PUNSET M, et al. Citric Acid in the Passivation of Titanium Dental Implants: Corrosion Resistance and Bactericide Behavior[J]. Materials, 2022, 15(2): 545.