

聚乙烯醇/淀粉/凤仙透骨草提取物 复合膜的制备及性能

张群利^{1,3}, 马瑞博¹, 崔琳琳²

(1. 东北林业大学 工程技术学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 哈尔滨商业大学 药学院, 黑龙江 哈尔滨 150076; 3. 森林持续经营与环境微生物工程黑龙江省重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要:以聚乙烯醇(PVA)、淀粉(ST)为原料,以凤仙透骨草提取物(IBE)为抗菌剂,通过共混法制备PVA/ST/IBE抗菌复合膜。使用FTIR、XRD、SEM和TG对样品的形貌和结构进行了表征,并对其力学、光学、阻隔、抑菌性能进行了测试。结果表明,IBE与PVA/ST基膜复合良好,制备的PVA/ST/IBE抗菌复合膜对大肠杆菌、白色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌具有良好的抑菌作用,抑菌性能随着IBE含量的增加而逐渐提高;PVA/ST/IBE抗菌复合膜具有良好的力学强度和阻光性能,IBE添加量为12.50 mL[以PVA/ST基膜质量(5 g)计,下同]的PVA/ST/IBE拉伸强度达到(22.97±0.68) MPa,断裂伸长率相比PVA/ST基膜提升了79.22%,透光率下降了11.90%;PVA/ST/IBE抗菌复合膜氧气阻隔性能良好,氧气透过系数为(17.713±1.960)×10⁻¹³ cm³·cm/(cm²·s·Pa)。

关键词:聚乙烯醇;淀粉;凤仙透骨草提取物;力学性能;光学性能;阻隔性能;抑菌性能;功能材料
中图分类号:TS206.4;TB332 文献标识码:A 文章编号:1003-5214(2023)10-2214-08

Preparation and properties of polyvinyl alcohol/starch/*Impatiens balsamina* extract antibacterial composite films

ZHANG Qunli^{1,3}, MA Ruibo¹, CUI Linlin²

(1. College of Engineering and Technology, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China; 2. College of Pharmacy, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, Heilongjiang, China; 3. Key Laboratory of Sustainable Forest Management & Environmental Microbiology in Heilongjiang Province, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: PVA/ST/IBE antibacterial composite films were synthesized from blending of polyvinyl alcohol (PVA), starch (ST) and *Impatiens balsamina* extract (IBE), characterized by FTIR, XRD, SEM and TG for analyses on morphology and structure, and further evaluated for mechanical, optical, barrier and antibacterial properties. The characterization results showed that IBE was well combined with PVA/ST base film. The PVA/ST/IBE composite films obtained exhibited good antibacterial activity against *Escherichia coli*, *Staphylococcus albus* and *Bacillus subtilis*, with the antibacterial performance improved with the increase of IBE content. Meanwhile, the composite films displayed good mechanical strength and light resistance. The tensile strength of the composite film with IBE additive amount of 12.50 mL [based on the mass of PVA/ST base film (5 g), the same below] reached (22.97±0.68) MPa, the elongation at break increased by 79.22% and transparency decreased by 11.90% compared with those of the PVA/ST base film. PVA/ST/IBE antibacterial composite film showed good oxygen barrier performance, with a oxygen transmission coefficient of (17.713±1.960)×10⁻¹³ cm³·cm/(cm²·s·Pa).

Key words: polyvinyl alcohol; starch; *Impatiens balsamina* extract; mechanical properties; optical properties; barrier properties; antibacterial properties; functional materials

抗菌性能、力学性能优异的绿色环保抗菌材料的研究与应用在各领域得到高度重视^[1-3], 制备稳定、高效、环保的新型抑菌材料成为当今的研究热点。聚乙烯醇(PVA)是可完全降解的合成高分子材料, 具有良好的力学性能、生物相容性和成膜性能, 是一种理想的载体, 在复合材料中有着广泛的应用^[4]。淀粉(ST)是一种广泛存在于谷物、薯类、豆类等植物中的碳水化合物, 具有绿色环保、安全无毒、可生物降解等特点, 是具有发展前景的材料之一^[5-6]。将PVA与ST共混制备复合膜不仅可以降低成本, 还能提高薄膜的综合性能^[7], 通过不同比例共混^[8]、疏水改性^[9]、增强改性^[10]、增塑改性^[11]等, 可获得更优性能的薄膜材料。研究人员以ST/PVA为基材, 制得具有抗菌、抗氧化的包装薄膜材料, 并将其应用于食品包装^[12-13], 延长了食品货架期。何宾宾等^[14]以马铃薯淀粉与PVA为主要基材, 采用溶液浇铸法制备的马铃薯淀粉/PVA复合膜包装性能优良, 对猪肉保鲜效果良好。CANO等^[15]分析了印楝油和牛至精油 2 种天然抑菌剂对ST/PVA薄膜抗菌性能的影响, 结果表明, 添加较高剂量的牛至精油的复合膜显示出较好的抗菌活性。绿色、安全、高效的天然抑菌剂在食品包装材料中的研究与应用已成为当前的热点^[16-17], 为提高包装材料的抗菌和抗氧化特性, 添加具有良好抗氧化和抗菌性能的天然活性物质来制备生物活性膜成为新的研究方向^[18-19]。

天然植物来源的提取物具有安全无毒和抗菌特性, 是绿色、健康的天然保鲜剂, 引起极大的研究兴趣。凤仙透骨草为凤仙花(*Impatiens balsamina*)的干燥茎, 别名为指甲花、海纳花等, 是一种常用的中草药, 可以祛风除湿、活血止痛等^[20]。凤仙透骨草中含有黄酮醇类、多肽、萜醌衍生物、甾醇等^[21], 其提取液具有广谱抗菌性, 可以抑制真菌和细菌的生长^[22], 在抗菌剂研究领域具有很大的潜能, 特别是作为天然抗菌剂与PVA/ST基材进行复合制备安全、绿色、环保的抗菌复合膜, 在食品保鲜中具有很好的利用空间。目前, 凤仙透骨草在食品保鲜方面的研究多为将提取液直接用于果蔬的涂膜保鲜, 而PVA/ST抗菌薄膜的活性物质多为纳米氧化锌、纳米二氧化钛、纳米银、丁香精油及牛至精油等, 将凤仙透骨草提取物(IBE)共混入PVA/ST中制备抗菌复合膜的研究鲜有报道。本研究以PVA和ST为原料, IBE为抗菌剂, 通过共混法制备抗菌复合膜, 并通过IBE含量变化实现对抗菌膜性能的调控, 为PVA/ST可降解抗菌复合包装膜的研发提供新思路, 复合膜在环保包装、食品保鲜等领域具有广阔

的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PVA, AR, 天津市光复精细化工研究所; 可溶性 ST, AR, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 凤仙透骨草, 安徽亳州市众益堂中药材销售有限公司; 琼脂粉、牛肉膏、蛋白胨, BR, 北京奥博星生物技术有限公司; 大肠杆菌(*E. coli*)、白色葡萄球菌(*S. albus*)、枯草芽孢杆菌(*B. subtilis*), 哈尔滨商业大学微生物实验室。

Frontier 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Perkin Elmer 仪器有限公司; Xpert3 Powder X 射线衍射仪, 荷兰帕纳科公司; JSM-7500F 扫描电子显微镜, 日本电子株式会社; STA449 F3 热重差热同步分析仪, 德国耐驰公司; LD-05 电脑测控拉力试验机, 长春月明小型试验机有限责任公司; WGT-S 透光率/雾度测定仪, 上海仪电物理光学仪器有限公司; VAC-VBS 压差法气体渗透仪, 济南兰光机电技术有限公司。

1.2 方法

1.2.1 IBE 的制备

将凤仙透骨草粉碎, 过 40 目筛。将凤仙透骨草粉末与体积分数 95%乙醇水溶液以固液比 1:10 (g:mL) 的比例混合, 在 50 °C 超声环境下进行循环提取, 超声提取 1 h 后进行抽滤, 保存滤液。将滤渣与体积分数 95%乙醇水溶液以固液比 1:5 (g:mL) 的比例混合再次进行超声提取, 超声提取 2 h 后进行抽滤, 合并两次抽滤的滤液, 旋转蒸发浓缩制得 IBE 抗菌液(生药材质量浓度为 1 g/mL 抗菌液), 在 4 °C 冰箱保存, 备用。

1.2.2 PVA/ST 基膜的制备

取 $m(\text{PVA}) : m(\text{ST}) = 4 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1$ 的 PVA (4 g) 与 ST 溶解于 50 mL 蒸馏水中 85 °C 恒温加热 1 h, 搅拌混合均匀制得 PVA/ST 膜液, 膜液静置 1 h 除去气泡, 利用 800 μm 刮膜器将 PVA/ST 膜液平铺于玻璃板上成 PVA/ST 湿膜。在 25 °C 下烘干 10 h, 得到 PVA/ST 基膜。

1.2.3 PVA/ST/IBE 抗菌复合膜的制备

将 $m(\text{PVA}) : m(\text{ST}) = 4 : 1$ 的 PVA (4 g) 与 ST 溶解于 50 mL 蒸馏水中, 在 85 °C 恒温加热 1 h, 搅拌均匀制得 PVA/ST 膜液, 加入 IBE 抗菌液搅拌均匀后静置 1 h 除去气泡, 得到不同 IBE 质量浓度的抗菌 PVA/ST/IBE 膜液, 利用 800 μm 刮膜器将 PVA/ST/IBE 膜液平铺于玻璃板上成 PVA/ST/IBE 湿膜。在 25 °C 下烘干 10 h, 得到 PVA/ST/IBE 抗菌复合膜。不同 PVA/ST/IBE 抗菌复合膜原料配比见表 1。

表 1 PVA/ST/IBE 抗菌复合膜组成

Table 1 Composition of PVA/ST/IBE antibacterial composite films

试样	PVA/g	ST/g	IBE/mL
PVA	4	0	0
PVA/ST	4	1	0
PVA/ST/IBE 1	4	1	6.25
PVA/ST/IBE 2	4	1	12.50
PVA/ST/IBE 3	4	1	25.00

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征

用溴化钾压片法测定抗菌复合膜的 FTIR 谱图,扫描范围在 $4000\sim 600\text{ cm}^{-1}$;将样品表面镀金,利用 SEM 观察抗菌复合膜的微观形貌;以 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源,在加速电压 40 kV 、电流 30 mA 、 2θ 为 $5^\circ\sim 80^\circ$ 条件下对抗菌复合膜进行 XRD 测试。

1.3.2 热重 (TG) 性能测定

取适量样品在 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率、温度范围为 $50\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 的氮气环境中,采用热重差热同步分析仪进行热稳定性测试。

1.3.3 力学性能测定

根据 GB/T 1040.3—2006,将每种薄膜裁成 5 张 $150\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的长方形样条,标距为 40 mm ,拉伸速率为 $5\text{ mm}/\text{min}$,记录各薄膜的最大载荷和断裂位移,测定复合膜的拉伸强度和断裂伸长率。

1.3.4 光学性能测试

根据 GB/T 2410—2008,将每种薄膜裁成 5 片 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 的正方形片材,在恒温 ($25\text{ }^\circ\text{C}$)、恒湿 (50%)、常压 (0.1 MPa) 条件下,分别将片材置于透光率/雾度测定仪,测定复合膜的透光率和雾度。

1.3.5 阻隔性能测定

根据 GB/T 1038—2000,将每种薄膜裁成 3 片 $\Phi 80\text{ mm}$ 的圆形试样, $23\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下进行氧气透过率测试,进而测定复合膜的氧气透过系数。

1.3.6 抑菌性能测定

参照杨萍萍等^[23]的方法,在无菌条件下将薄膜裁成直径 6 mm 的圆片,分别置于接种大肠杆菌、白色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌的培养基上,每个平板包含 1 个空白对照 (PVA/ST 膜) 和 3 个不同 IBE 质量浓度试样 (PVA/ST/IBE 抗菌膜), $37\text{ }^\circ\text{C}$ 下培养 24 h 后测量抑菌圈直径评价抑菌效果。

1.3.7 数据统计与分析

采用 SPSS 25.0 软件 (IBM SPSS Statistics) 对所得数据进行方差分析 (ANOVA),显著性检验方法为 Duncan 多重检验,显著水平为 0.05 。

2 结果与讨论

2.1 抗菌复合膜的 FTIR 分析

PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE 2 抗菌复合膜的 FTIR 谱图见图 1。如图 1 所示,IBE 在 3314 cm^{-1} 附近强而宽的峰为 O—H 的伸缩振动吸收峰, 2973 cm^{-1} 为芳环上不饱和 C—H 的伸缩振动吸收峰, 2927 和 2881 cm^{-1} 为饱和 C—H 的伸缩振动吸收峰, 1709 cm^{-1} 为 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1453 cm^{-1} 为芳环 C=C 骨架的振动吸收峰, 1380 cm^{-1} 为 C—H 的面内弯曲振动吸收峰, 1087 cm^{-1} 为 C—O 的伸缩振动吸收峰, 1046 cm^{-1} 为醚的 C—O—C 伸缩振动吸收峰, 880 cm^{-1} 为芳环上 C—H 的面外弯曲振动吸收峰, IBE 主要成分为萘醌、黄酮及有机酸等,其主要抑菌成分是 2-甲氧基-1,4-萘醌^[20]。

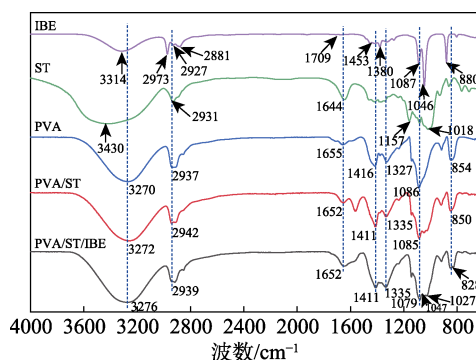


图 1 PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE 2 抗菌复合膜的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of PVA film, PVA/ST film and PVA/ST/IBE 2 antibacterial composite film

PVA 在 3270 cm^{-1} 处的吸收峰为 O—H 键的伸缩振动, 2937 cm^{-1} 处为 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 1655 cm^{-1} 处为螯合醛基 (烯醇式) 中的 C—O 键的伸缩振动吸收峰, 1327 cm^{-1} 处为 C—H 键的面内弯曲振动吸收峰, 1416 和 1086 cm^{-1} 处分别为 O—H 键的弯曲振动和 C—O 键的伸缩振动吸收峰。

由 PVA/ST 共混膜的红外光谱图可以发现,由于 ST 组分的加入,在 $1018\sim 1046\text{ cm}^{-1}$ 处出现强弱不等的 ST 组分的吸收峰,红外光谱图中既有 PVA 的特征峰,又有 ST 的特征峰,表明 PVA 与 ST 形成共混物, PVA/ST 共混膜的红外谱图是 PVA 与 ST 的叠加,说明 PVA 与 ST 的复合是基于分子间作用力的简单物理共混。PVA 的 O—H 伸缩振动峰变宽并向高波数移动,说明 ST 组分的加入破坏了 PVA 原来形成的氢键, PVA 和 ST 羟基间形成了氢键作用。PVA/ST/IBE (PVA/ST/IBE 2) 抗菌复合膜的红外光谱图中,在 3276 cm^{-1} 处为 O—H 的伸缩振动吸收峰,特征峰相比于 PVA/ST 膜向高波数移动,说

明 IBE 的加入减弱了 PVA 与 ST 间形成的氢键。PVA/ST/IBE 抗菌复合膜 FTIR 谱图中, 1047 和 1027 cm^{-1} 为 ST 和 IBE 组分中 C—O 的伸缩振动和吡喃环的振动吸收峰, 828 cm^{-1} 为 IBE 中芳环上 C—H 的面外弯曲振动吸收峰, 表明 IBE 共混于 PVA/ST 基膜中。

2.2 抗菌复合膜的 XRD 分析

PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE 2 抗菌复合膜的 XRD 谱图见图 2。如图 2 所示, PVA 是高结晶性高分子, PVA 膜的 XRD 谱图中, 在 19.4° 处出现了明显的晶型特征峰, 归属于 (101) 和 (200) 晶面。PVA/ST 复合膜在 19.4° 处出现明显的 PVA 晶型特征峰, ST 的加入并未改变 PVA 的晶型, 特征衍射峰强度有所增强, 可能是由于适量 ST 的加入与 PVA 形成一定的分子间相互作用有助于复合材料更好地结晶。未出现 ST 衍射峰可能由于糊化作用破坏了 ST 颗粒的晶体结构及 PVA 强烈抑制了 ST 晶体结构导致^[24]。PVA/ST/IBE (PVA/ST/IBE 2) 抗菌复合膜与 PVA/ST 膜的晶态衍射峰强度相差不大, 且衍射峰位置没有变化, 说明 IBE 的加入对于 PVA/ST 膜的晶型结构没有明显影响。

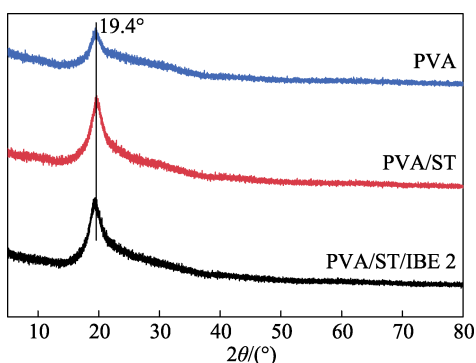


图 2 PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE 2 抗菌复合膜的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of PVA film, PVA/ST film and PVA/ST/IBE 2 antibacterial composite film

2.3 抗菌复合膜的 SEM 分析

PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE 2 抗菌复合膜表面和断面的 SEM 图见图 3。如图 3 所示, 由 PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE (PVA/ST/IBE 2) 抗菌复合膜表面 SEM 图可以看出, PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE 抗菌复合膜表面光滑平整, 没有空洞和有序不规则现象。由 PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE 抗菌复合膜断面 SEM 图可以看出, PVA 膜 (图 3b) 内部均匀致密, PVA/ST 膜 (图 3d) 内部分布均匀、平整细致, 由于 ST 的加入, 可以看到薄膜的断裂面有大颗粒团聚物质的出现, 为团聚的 ST 粒子, 说明 PVA/ST 体系存在部分不相容的现

象, 推断添加一定比例的 ST 会降低膜的阻隔性。PVA/ST/IBE 抗菌复合膜 (图 3f) 内部粗糙且存在一些分散均匀的微孔, 可能是 IBE 的加入打破了原有的 ST 与 PVA 的共混体系所致。

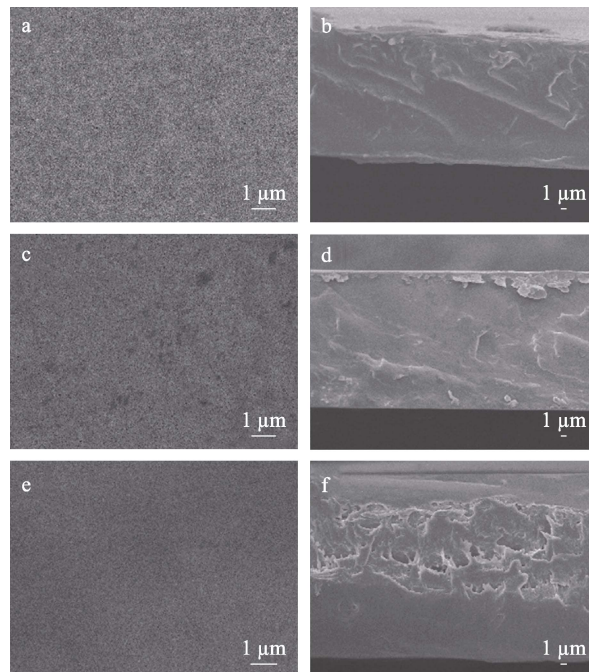


图 3 PVA 膜 (a)、PVA/ST 膜 (c)、PVA/ST/IBE 2 抗菌复合膜 (e) 表面和 PVA 膜 (b)、PVA/ST 膜 (d)、PVA/ST/IBE 2 抗菌复合膜 (f) 断面的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of surface of PVA film (a), PVA/ST film (c), PVA/ST/IBE 2 antibacterial composite film (e) and section of PVA film (b), PVA/ST film (d) and PVA/ST/IBE 2 antibacterial composite film (f)

2.4 抗菌复合膜的 TG 分析

PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE 2 抗菌复合膜的 TG 曲线见图 4, 抗菌复合膜的热失重数据见表 2。如图 4 所示, 复合膜有 3 个阶段出现明显的失重现象, 第一阶段在 $50\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 是由于 PVA 和 ST 组分中吸附水和结合水的蒸发所致。添加 IBE 的复合膜失重增加可能是 IBE 中低分子组分挥发所致。第二阶段在 $250\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 是由于复合膜内部的 PVA 和 ST 降解所致, PVA/ST 膜和 PVA/ST/IBE (PVA/ST/IBE 2) 抗菌复合膜失重 50% 的温度 ($T_{50\%}$) 高于 PVA 膜, 表明由于 PVA 和 ST 组分间的氢键作用抑制了 PVA 和 ST 的热降解, 从而使得体系具有很好的热稳定性。第三阶段在 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 是由于在高温的作用下, 复合膜内部的 PVA 和 ST 分解所致, 这一阶段添加 IBE 后的复合膜失重更为明显, 可能是由于 IBE 中所含有的萘醌等较稳定的芳烃结构以及其他大分子结构发生了分解所致。PVA/ST/IBE (PVA/ST/IBE 2) 抗菌复合膜失重 5%、10%、30% 时的温度 $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 、 $T_{30\%}$ 分别为 102.1 、

231.7、265.0 °C (表 2), 表明 PVA/ST/IBE 2 抗菌复合膜具有较好的热稳定性。

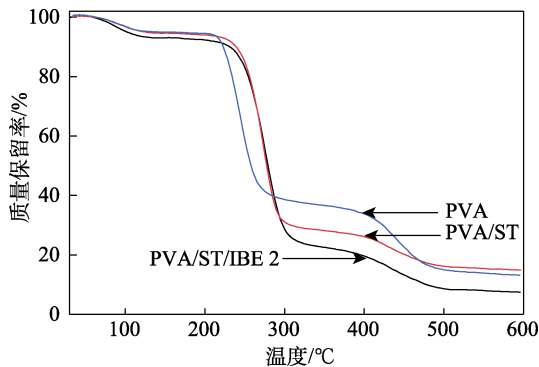


图 4 PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE 2 抗菌复合膜的 TG 曲线

Fig. 4 TG curves of PVA film, PVA/ST film and PVA/ST/IBE 2 antibacterial composite film

表 2 抗菌复合膜的热失重数据

Table 2 Mass loss data of antibacterial composite films

试样	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{30\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$
PVA	141.8	222.8	241.7	257.9
PVA/ST	126.2	239.6	264.8	277.4
PVA/ST/IBE 2	102.1	231.7	265.0	279.4

PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE (PVA/ST/IBE 2) 抗菌复合膜的 DTG 曲线见图 5。

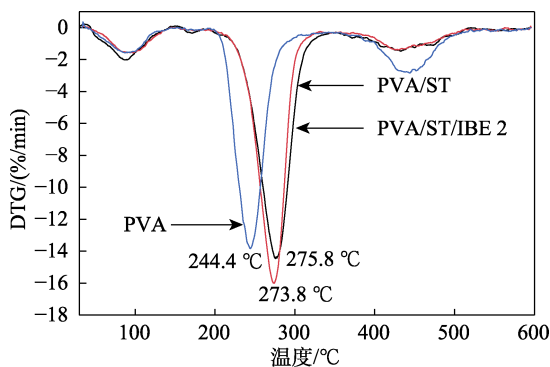


图 5 PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE 2 抗菌复合膜的 DTG 曲线

Fig. 5 DTG curves of PVA film, PVA/ST film and PVA/ST/IBE 2 antibacterial composite film

如图 5 所示, PVA 膜、PVA/ST 膜和 PVA/ST/IBE 抗菌复合膜的最大失重速率温度 (T_{\max}) 分别为 244.4、273.8 和 275.8 °C, 表明热解过程主要为基膜的分解, PVA/ST/IBE 抗菌复合膜热稳定性较好。PVA/ST 膜和 PVA/ST/IBE 抗菌复合膜的最大失重速率温度高于 PVA 膜, 可能是 PVA 和 SA 组分间强烈的氢键作用抑制了基膜的热降解, 从而使得体系具有更好的热稳定性。

2.5 抗菌复合膜的力学性能分析

PVA 与 ST 不同质量比下制得 PVA/ST 膜的拉伸强度和断裂伸长率见图 6 与表 3。如图 6 所示, PVA 与 ST 不同质量比下制得 PVA/ST 膜的拉伸强度随着 ST 添加量的增加而提高, 质量比为 4 : 1 时, 拉伸强度为 (41.22 ± 1.43) MPa, 质量比为 1 : 1 时, 拉伸强度为 (49.65 ± 1.49) MPa (表 3)。断裂伸长率随着 ST 添加量的增加而减小, 质量比为 4 : 1 时, 断裂伸长率为 $19.25\% \pm 2.09\%$, 质量比为 1 : 1 时, 断裂伸长率为 $2.00\% \pm 0.31\%$ (表 3), 质量比为 1 : 1 的复合膜韧性较差, 综合考察 PVA 与 ST 的质量比对膜力学性能的影响, 确定较优质量比为 4 : 1 的 PVA/ST 膜作为抗菌复合膜的基膜。

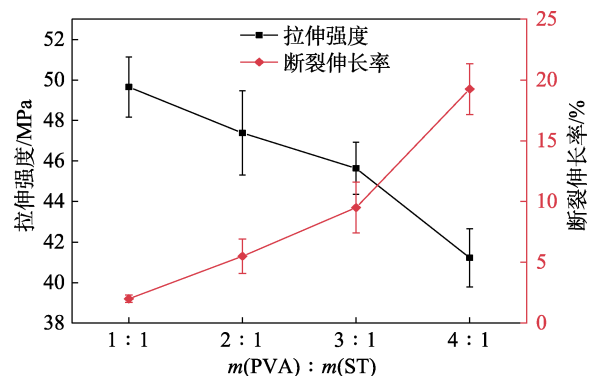


图 6 PVA 与 ST 不同质量比下制得 PVA/ST 膜的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 6 Tensile strength and elongation at break of PVA/ST films with different mass ratios of PVA to ST

表 3 PVA 与 ST 不同质量比下制得 PVA/ST 膜的力学性能
Table 3 Mechanical properties of PVA/ST films with different mass ratios of PVA to ST

$m(\text{PVA}) : m(\text{ST})$	厚度/ μm	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
1 : 1	29.60 ± 0.89^a	49.65 ± 1.49^a	2.00 ± 0.31^d
2 : 1	29.60 ± 1.58^a	47.39 ± 2.08^{ab}	5.50 ± 1.43^c
3 : 1	21.60 ± 0.55^b	45.64 ± 1.28^b	9.50 ± 2.09^b
4 : 1	21.40 ± 0.55^b	41.22 ± 1.43^c	19.25 ± 2.09^a

注: 不同字母表示显著性差异 ($P < 0.05$), 下同。

PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE 抗菌复合膜的拉伸强度和断裂伸长率见图 7 与表 4。PVA/ST/IBE 抗菌复合膜的厚度随 IBE 含量的增加而增大, 主要由于 IBE 组分增加了复合膜结构的疏松度导致 (表 4)。如图 7 所示, PVA 基膜的拉伸强度为 (37.64 ± 1.34) MPa, 和 ST 共混后拉伸强度得到显著提升, PVA/ST 膜拉伸强度达到 (41.22 ± 1.43) MPa。可能是 ST 本身所具有的黏度在一定程度上会与 PVA 分子间形成物理交联, 同时 ST 分子链上存在大量羟基, 会与 PVA 分子中的羟基形成氢键, 提高了共混材料间的黏结力, 进而提高了共混材料的力学性能。

添加 IBE 后, 复合膜的拉伸强度随 IBE 含量的增加呈下降趋势, 断裂伸长率显著增加。当 IBE 的添加量增加到 12.50 mL (PVA/ST/IBE 2) 时, 复合膜 PVA/ST/IBE 2 的拉伸强度为(22.97±0.68) MPa (表 4), 相对 PVA/ST 基膜降低了 44.27%, 断裂伸长率由 19.25%±2.09%(PVA/ST 基膜)提升到 34.50%±2.09%, 提升了 79.22%。IBE 添加导致复合膜拉伸强度减小可能是由于 IBE 中含有的疏水性有机物均匀分散在 PVA/ST 基体中, 削弱了 PVA 分子和 ST 分子之间的相互作用, 在复合膜干燥过程中存在 IBE 挥发现象, 导致抗菌复合膜内部粗糙并出现微孔结构, 致使抗菌复合膜在拉伸测试过程中产生局部应力集中现象, 从而降低了抗菌复合膜的拉伸强度。IBE 的添加在一定程度上起到增塑剂的作用, 从而增加了复合膜的柔韧性, 断裂伸长率显著提升。由于 IBE 能较好地分布于抗菌复合膜体系中, 添加 25.00 mL IBE 的抗菌复合膜 PVA/ST/IBE 3 依然保持良好的力学强度 [(21.88±0.73) MPa]。

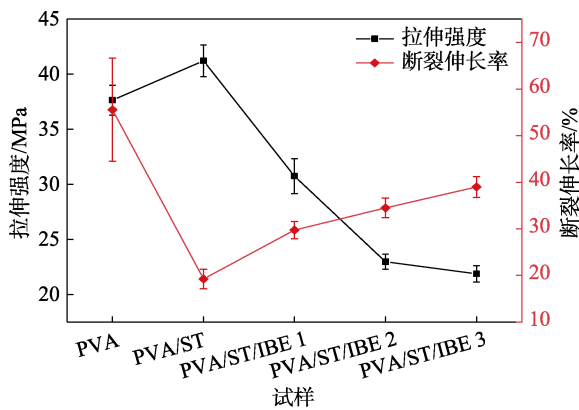


图 7 PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE 2 抗菌复合膜的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 7 Tensile strength and elongation at break of PVA film, PVA/ST film and PVA/ST/IBE 2 antibacterial composite film

表 4 抗菌复合膜的力学性能

Table 4 Mechanical properties of antibacterial composite films

试样	厚度/ μm	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PVA	19.00±0.71 ^e	37.64±1.34 ^b	55.55±11.06 ^a
PVA/ST	21.40±0.55 ^e	41.22±1.43 ^a	19.25±2.09 ^d
PVA/ST/IBE 1	42.80±0.84 ^b	30.75±1.60 ^c	29.75±1.85 ^c
PVA/ST/IBE 2	53.80±3.77 ^a	22.97±0.68 ^d	34.50±2.09 ^{bc}
PVA/ST/IBE 3	54.40±3.78 ^a	21.88±0.73 ^d	39.00±2.24 ^b

2.6 抗菌复合膜的光学性能分析

PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE 抗菌复合膜的透光率和雾度见图 8 和表 5。如图 8 所示, PVA/ST 膜的透光率和雾度分别为 91.10%±0.14%和 11.52%±0.86%(表 5), 相比 PVA 膜透光率(91.24%±0.05%)

变化不大, 但雾度显著增加, 这是由 ST 在 PVA/ST 基膜中存在团聚现象导致。随着 IBE 添加量的增大, PVA/ST/IBE 抗菌复合膜的透光率呈降低趋势, 雾度呈增大趋势。添加 12.50 mL IBE 的抗菌复合膜 PVA/ST/IBE 2 透光率仍能达到 80.26%±0.68%, 比 PVA/ST 膜下降了 11.90%, 雾度达到了 16.73%±1.20%。这主要是由于 IBE 的加入使光线进入膜内部后发生的吸收、反射和折射现象更加显著, 同时 IBE 本身具有着色成分, 对复合膜的光学性能产生影响。当 PVA/ST/IBE 抗菌复合膜 IBE 添加量为 25.00 mL 时, 透光率和雾度分别为 67.98%±1.11%和 19.45%±0.92%, 对复合膜的光学性能影响较大。

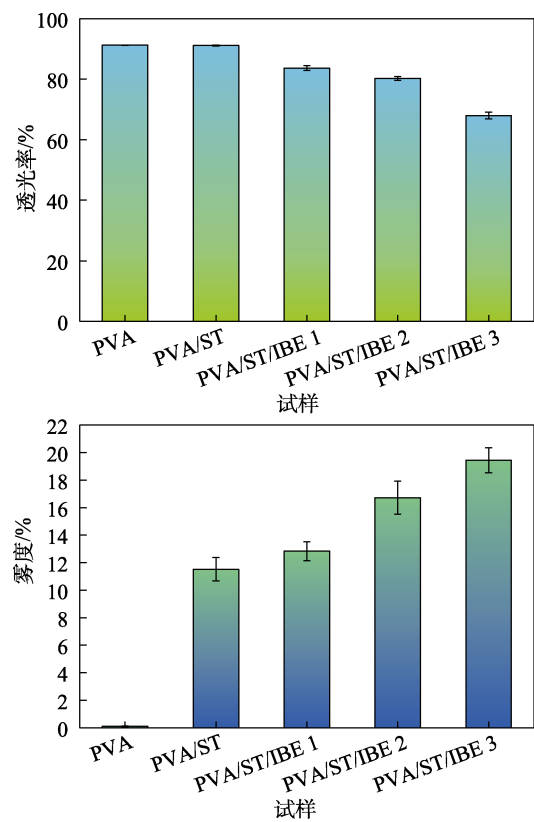


图 8 PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE 抗菌复合膜的透光率和雾度

Fig. 8 Transmittance and haze of PVA film, PVA/ST film and PVA/ST/IBE antibacterial composite films

表 5 抗菌复合膜的光学性能

Table 5 Optical properties of antibacterial composite films

试样	透光率/%	雾度/%
PVA	91.24±0.05 ^a	0.12±0.02 ^d
PVA/ST	91.10±0.14 ^a	11.52±0.86 ^c
PVA/ST/IBE 1	83.68±0.72 ^b	12.83±0.69 ^c
PVA/ST/IBE 2	80.26±0.68 ^c	16.73±1.20 ^b
PVA/ST/IBE 3	67.98±1.11 ^d	19.45±0.92 ^a

2.7 抗菌复合膜的阻隔性能分析

PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE 抗菌复合膜

的氧气透过系数见图 9 与表 6。由表 6 可知, PVA 膜的氧气透过系数为 $(3.751\pm 0.101)\times 10^{-13} \text{ cm}^3\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$, PVA/ST 膜的氧气透过系数为 $(5.804\pm 0.039)\times 10^{-13} \text{ cm}^3\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$, 表明 ST 的添加会降低复合膜的氧气阻隔性能, 可能是存在团聚的 ST 粒子导致。如图 9 所示, 添加 IBE 后, 随着 IBE 添加量的增大, PVA/ST/IBE 抗菌复合膜的氧气透过系数呈升高趋势。这是由于 IBE 成分对复合膜结构的影响, 导致 PVA 和 ST 分子链之间产生了更大的空间体积, 同时出现微孔结构使复合膜的总体阻隔性能下降, 其中, PVA/ST/IBE 2 的氧气透过系数为 $(17.713\pm 1.960)\times 10^{-13} \text{ cm}^3\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 。

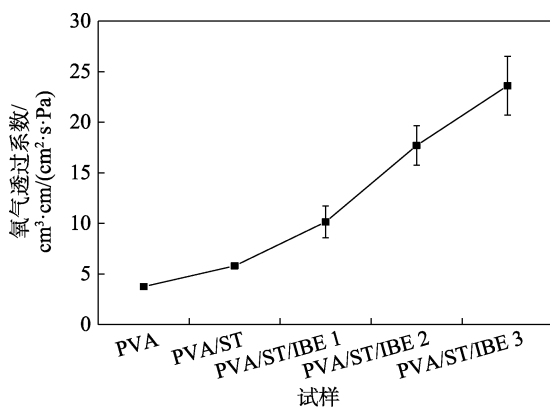


图 9 PVA 膜、PVA/ST 膜、PVA/ST/IBE 抗菌复合膜的氧气透过系数

Fig. 9 Oxygen transmission coefficients of PVA film, PVA/ST film and PVA/ST/IBE antibacterial composite films

表 6 抗菌复合膜的阻隔性能

Table 6 Barrier properties of antibacterial composite films

试样	氧气透过系数/ $[\times 10^{-13} \text{ cm}^3\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})]$
PVA	3.751±0.101 ^d
PVA/ST	5.804±0.039 ^d
PVA/ST/IBE 1	10.147±1.579 ^e
PVA/ST/IBE 2	17.713±1.960 ^b
PVA/ST/IBE 3	23.610±2.897 ^a

2.8 抗菌复合膜的抑菌性能分析

IBE 中 1,4-萘醌、黄酮等是主要的活性物质, 具有良好的抗真菌、细菌活性^[21]。采用抑菌圈法^[23]对制得的抗菌复合膜进行革兰氏阴性菌大肠杆菌及革兰氏阳性菌白色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌进行了抑菌性能测试, 结果见图 10 和表 7。

由图 10 和表 7 可以看出, 空白对照 PVA/ST 膜不具备抑菌效果, PVA/ST/IBE 1 抗菌复合膜由于添加了 IBE 具有一定的抑菌效果, 对大肠杆菌、白色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌的抑菌圈直径分别为 (9.84 ± 0.24) 、 (6.53 ± 0.08) 和 (6.66 ± 0.15) mm, 添加 IBE 后的

抗菌复合膜的抑菌性能随着 IBE 含量的增加而逐渐提高, 具有更为显著的抑菌效果, PVA/ST/IBE 3 抗菌复合膜对大肠杆菌、白色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌的抑菌圈直径分别达到 (11.52 ± 0.10) 、 (8.36 ± 0.15) 和 (13.05 ± 0.17) mm。说明 PVA/ST/IBE 抗菌复合膜抑菌谱较广, 对供试的革兰氏阳性和阴性菌均具有较好的抑制作用, 主要是由于 IBE 中存在的抑菌组分发挥了功效。

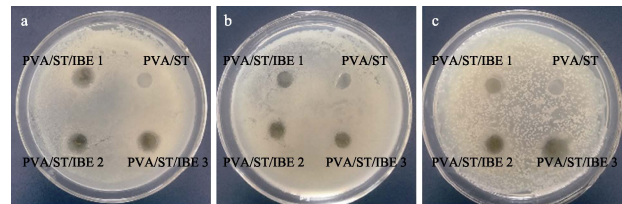


图 10 抗菌复合膜对大肠杆菌 (a)、白色葡萄球菌 (b)、枯草芽孢杆菌 (c) 的抑菌效果

Fig. 10 Antibacterial effect of antibacterial composite films on *E. coli* (a), *S. albus* (b) and *B. subtilis* (c)

表 7 抗菌复合膜抑菌性能

Table 7 Antibacterial properties of composite films

试样	抑菌圈直径/mm		
	<i>E. coli</i>	<i>S. albus</i>	<i>B. subtilis</i>
PVA/ST	0 ^d	0 ^d	0 ^d
PVA/ST/IBE 1	9.84±0.24 ^c	6.53±0.08 ^c	6.66±0.15 ^c
PVA/ST/IBE 2	10.35±0.15 ^b	7.91±0.08 ^b	8.28±0.28 ^b
PVA/ST/IBE 3	11.52±0.10 ^a	8.36±0.15 ^a	13.05±0.17 ^a

3 结论

(1) 以 PVA 和 ST 为基膜, IBE 为抗菌剂, 通过共混法制备 PVA/ST/IBE 抗菌复合膜。FTIR、XRD、SEM 结果表明, IBE 与 PVA/ST 基膜成功复合; TG 结果表明, 复合膜具有较好的热稳定性;

(2) 对 PVA/ST/IBE 抗菌复合膜力学、光学、阻隔、抑菌性能进行了评价。随着 IBE 添加量的增加, 复合膜拉伸强度降低, 断裂伸长率显著增加, IBE 添加量为 12.50 mL 的 PVA/ST/IBE 2 抗菌复合膜拉伸强度为 (22.97 ± 0.68) MPa, 断裂伸长率为 $34.50\%\pm 2.09\%$, 具有良好的力学强度, 透光率、雾度和氧气透过系数分别为 $80.26\%\pm 0.68\%$ 、 $16.73\%\pm 1.20\%$ 和 $(17.713\pm 1.960)\times 10^{-13} \text{ cm}^3\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$, 同时对大肠杆菌、白色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌具有良好的抑菌作用。综合比较 IBE 添加量为 12.50 mL 的抗菌复合膜具有良好的力学性能、光学性能、阻隔性能和抑菌性能, 在抗菌复合包装膜等领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] ZHANG Q L (张群利), CUI L L (崔琳琳), GAO X (高雪). Preparation and properties of regenerated cellulose/chitosan/silver nanowire antibacterial composite film[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(5): 892-897.
- [2] CUI C L, JI N, WANG Y F, *et al.* Bioactive and intelligent starch-based films: A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 116: 854-869.
- [3] SOUZA A G, FERREIRA R R, PAULA L C, *et al.* Starch-based films enriched with nanocellulose-stabilized Pickering emulsions containing different essential oils for possible applications in food packaging[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2021, 27: 100615.
- [4] GU Y Z (顾云智), HUANG Z Z (黄振祝), LIN S D (林树东), *et al.* Preparation and performance research of aramid nanofibers reinforced polyvinyl alcohol composite films[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(8): 1288-1293.
- [5] CHANG X Y (常馨月), WU T Y (吴天宇), LIU W H (刘文华), *et al.* Effect of plant aspen flower extract on the properties of CG/CMS composite film[J]. *Forest Engineering (森林工程)*, 2021, 37(5): 37-42.
- [6] ZHOU X M, CHENG R, WANG B, *et al.* Biodegradable sandwich-architected films derived from pea starch and polylactic acid with enhanced shelf-life for fruit preservation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 251: 117117.
- [7] ZONG L (宗琳), CHEN C W (陈晨伟), CHEN Z J (陈智杰), *et al.* Research progress in starch/pol(vinyl alcohol) active packaging film and its application in food packaging[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2020, 34(8): 101-112.
- [8] TIAN H F, YAN J, RAJULU A V, *et al.* Fabrication and properties of polyvinyl alcohol/starch blend films: Effect of composition and humidity[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 96: 518-523.
- [9] JUNLAPONG K, BOONSUK P, CHAIBUNDIT C, *et al.* Highly water resistant cassava starch/poly(vinyl alcohol) films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 137: 521-527.
- [10] TIAN H F, WANG K, LIU D, *et al.* Enhanced mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol)/corn starch blends by nanoclay intercalation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 101: 314-320.
- [11] AYDIN A A, ILBERG V. Effect of different polyol-based plasticizers on thermal properties of polyvinyl alcohol: Starch blends[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136: 441-448.
- [12] MUSTAFA P, NIAZI M B K, JAHAN Z, *et al.* PVA/starch/propolis/anthocyanins rosemary extract composite films as active and intelligent food packaging materials[J]. *Journal of Food Safety*, 2019, 40(1): 1-11.
- [13] WU J G, WANG P J, CHEN S C. Antioxidant and antimicrobial effectiveness of catechin-impregnated PVA-starch film on red meat [J]. *Journal of Food Quality*, 2010, 33(6): 780-801.
- [14] HE B B (何宾宾), YU H R (余惠蓉), ZHANG L (张利), *et al.* Preparation of potato starch/PVA composite film and its application in pork preservation[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2022, 50(6): 118-124.
- [15] CANO A, CHAFER M, CHIRALT A, *et al.* Physical and antimicrobial properties of starch-PVA blend films as affected by the incorporation of natural antimicrobial agents[J]. *Foods*, 2016, 5(3): 1-17.
- [16] WANG M R (王梦如), QIAO H Y (乔海颜), KE M Y (柯梦雨), *et al.* The antibacterial effect of plant-originated essential oils on food preservation and its application on packaging[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2022, 43(7): 439-444.
- [17] LAO Y (老莹), HU W Z (胡文忠), FENG K (冯可), *et al.* Application of natural antimicrobial agents on fruits and vegetables preservation and its mechanism[J]. *Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业)*, 2018, 44(9): 288-293.
- [18] WANG Q T (王倩婷), ZHONG X Y (钟昔阳), MA R Y (马汝悦), *et al.* Effects of tea polyphenols on physicochemical, antioxidant and antibacterial properties of pullulan-gelatin films[J]. *Journal of Food Science and Technology (食品科学技术学报)*, 2022, 40(6): 93-102.
- [19] ZHANG Q L (张群利), LUO H (罗灏), CUI L L (崔琳琳), *et al.* Preparation and performance of fish scale gelatin/chitosan/lavender essential oil antibacterial composite film[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(11): 2259-2267.
- [20] GU Y Y (顾媛媛), CHEN M (陈媚), WANG L Z (王连芝), *et al.* Chemical constituents of active antifungal parts of *Impatiens balsamina*[J]. *Chinese Traditional Patent Medicine (中成药)*, 2022, 44(3): 825-829.
- [21] ZENG R (曾荣), SU B L (苏卜利), CHEN J Y (陈金印), *et al.* Studies on the antimicrobial characteristics of extracts from *impatiens balsamina* L.[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis (江西农业大学学报)*, 2012, 34(2): 358-362, 381.
- [22] CHEN C Y (陈楚英), CHEN Y H (陈玉环), PENG X (彭旋), *et al.* Effect of *Impatiens balsamina* L. extracts on postharvest physiological relative enzymes of xinyu tangerine fruits[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology (中国食品学报)*, 2017, 17(6): 138-144.
- [23] YANG P P (杨萍萍), GUO S Q (郭思琪), HOU W F (侯温甫), *et al.* Antibacterial of ϵ -poly-L-lysine/polyvinyl alcohol composite film and its preservation effect on fresh duck meat[J]. *Modern Food Science and Technology (现代食品科技)*, 2020, 36(3): 113-119, 98.
- [24] SHI J W (石建伟), SUN B H (孙百会), LI C W (李春伟). Study on structure and properties of citric acid modified polyvinyl alcohol starch composite film[J]. *Packaging and Food Machinery (包装与食品机械)*, 2021, 39(1): 18-24.
- (上接第 2160 页)
- [108] ZHANG Q S, XIAO Y, LI Y M, *et al.* NiS-decorated ZnO/ZnS nanorod heterostructures for enhanced photocatalytic hydrogen production: Insight into the role of NiS[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(4): 1900568.
- [109] ANJUM M, OVES M, KUMAR R, *et al.* Fabrication of ZnO-ZnS@ polyaniline nanohybrid for enhanced photocatalytic degradation of 2-chlorophenol and microbial contaminants in wastewater[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 119: 66-77.
- [110] HUANG H B, YU K, WANG J T, *et al.* Controlled growth of ZnS/ZnO heterojunctions on porous biomass carbons via one-step carbothermal reduction enables visible-light-driven photocatalytic H₂ production[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(8): 2035-2042.
- [111] SUN D K, SHI J W, MA D D, *et al.* CdS/ZnS/ZnO ternary heterostructure nanofibers fabricated by electrospinning for excellent photocatalytic hydrogen evolution without co-catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41: 1421-1429.
- [112] DONG Z F, WU Y, THIRUGNANAM N, *et al.* Double Z-scheme ZnO/ZnS/g-C₃N₄ ternary structure for efficient photocatalytic H₂ production[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 293-300.
- [113] DE-MORAES N P, MARINS L G P, YAMANAKA M Y D, *et al.* Efficient photodegradation of 4-chlorophenol under solar radiation using a new ZnO/ZnS/carbon xerogel composite as a photocatalyst[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2021, 418: 113377.
- [114] HONG E, CHOI T, KIM J H. Application of content optimized ZnS-ZnO-CuS-CdS heterostructured photocatalyst for solar water splitting and organic dye decomposition[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, 32(3): 424-428.