

## 端羧基超支化聚酯增强淀粉/壳聚糖复合膜

刘文字, 王皓昱, 郝嘉辉, 银鹏\*

(南京林业大学 理学院, 江苏 南京 210037)

**摘要:** 为了提高淀粉/壳聚糖复合膜 (SC) 的机械性能和蒸汽阻隔性能, 以端羧基超支化聚酯 (HPC) 为改性剂, 通过溶液浇铸法制备了一系列淀粉/壳聚糖/HPC 复合膜 [SCH  $x$ ,  $x\%$  为 HPC 含量 (以淀粉和壳聚糖干重计, 下同)], 考察了 HPC 含量对 SCH 复合膜性能的影响。采用 FTIR、XRD、SEM、DSC、TG 对复合膜进行了表征, 测试了复合膜的力学性能、热稳定性、水蒸气渗透性、疏水性和蒸汽阻隔性、抗菌性能。结果表明, HPC 的加入大体上增加了 SC 复合膜的平均厚度和密度, 在提高拉伸强度的同时保持了断裂伸长率, 降低了复合膜的水蒸气渗透性, 但对 SC 的抗菌性能没有明显改变。SCH 2.50 力学性能最好, 其平均拉伸强度从 SC 的 2.26 MPa 增至 3.58 MPa, 平均断裂伸长率从 151.04% 降至 146.40%。SCH 在 280~320 nm 范围内产生强吸收, 强度随 HPC 含量的增加而提高。SCH 复合膜水接触角在 106.9°~113.3° 之间, 整体呈现较强的疏水性。SCH 2.50 的水蒸气渗透性从 SC 的  $2.855 \times 10^{-9}$  g·cm/(cm<sup>2</sup>·h·Pa) 降至  $2.133 \times 10^{-9}$  g·cm/(cm<sup>2</sup>·h·Pa)。HPC 与淀粉/壳聚糖之间通过氢键和酯化作用形成了均匀致密的内部结构, 增加了表面粗糙度, 从而提高了 SCH 的机械性能和蒸汽阻隔性能。

**关键词:** 淀粉; 壳聚糖; 超支化聚酯; 力学性能; 阻隔特性; 功能材料

中图分类号: TQ32; TB383.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 08-1718-08

## Carboxy-terminated hyperbranched polyester reinforced starch/chitosan composite film

LIU Wenyu, WANG Haoyu, HAO Jiahui, YIN Peng\*

(College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

**Abstract:** In order to improve the mechanical and vapor barrier properties of starch/chitosan (SC) composite films, a series of starch/chitosan/HPC [SCH  $x$ ,  $x\%$  is HPC content (based on the mass of dried starch and chitosan, the same below)] composite films were prepared by solution casting with carboxy-terminated hyperbranched polyester (HPC) as modifier, with the influence of HPC content on its properties analyzed. The SCH composite films obtained were then characterized by FTIR, XRD, SEM, DSC and TG, and further evaluated for their mechanical properties, thermal stability, water vapor permeability, hydrophobicity, vapor barrier properties, as well as antibacterial properties. The results indicated that, with HPC addition, the composite films showed generally an increase in the average thickness and density, improvement in tensile strength reduction in water vapor permeability, while no obvious change in elongation at break as well as the antibacterial property. SCH 2.50 exhibited the best mechanical properties, with the tensile strength increasing from 2.26 MPa to 3.58 MPa and the elongation at break decreasing from 151.04% to 146.40%. SCH displayed strong light absorption in the range of 280~320 nm, with the intensity increasing with the increment in HPC content. The water contact angle of SCH composite films ranged from 106.9° to 113.3°, showing overall strong hydrophobicity. Meanwhile, the water vapor permeability of SCH 2.50 decreased from  $2.855 \times 10^{-9}$  g·cm/(cm<sup>2</sup>·h·Pa) to  $2.133 \times 10^{-9}$  g·cm/(cm<sup>2</sup>·h·Pa). HPC and starch/chitosan formed a uniform and dense internal structure through hydrogen bonding and esterification, increased the surface roughness, and thus improved the mechanical properties and vapor barrier properties of SCH.

**Key words:** starch; chitosan; hyperbranched polyester; mechanical properties; barrier properties; functional materials

淀粉因来源丰富、成本低、可再生和可生物降解等优点而成为生物活性包装材料开发中最常用的天然生物聚合物之一<sup>[1-3]</sup>, 但通过添加甘油等小分子塑化剂制成的淀粉基薄膜强度低、亲水性高, 且在使用过程中容易受到微生物侵蚀<sup>[4-8]</sup>。通常在淀粉基薄膜中加入增强剂和抗菌成分, 在增加强度的同时提高耐水性、阻隔性能和抗菌活性<sup>[9]</sup>。壳聚糖是另一种常用的生物质材料, 具有优异的成膜性能和天然抗菌特性, 但纯壳聚糖膜材料热封性较差, 限制了其在包装领域的应用。以淀粉和壳聚糖共混制备的复合膜材料受到了广泛关注<sup>[10-14]</sup>。通常, 淀粉与壳聚糖共混会增加薄膜的抗拉强度和耐水性, 但薄膜的断裂伸长率会降低。此外, 由于在基质中形成紧密的分子间作用力限制了抗菌活性基团的作用, 因此, 获得优异的抗菌活性仍然是一个挑战<sup>[15-16]</sup>。

超支化聚合物 (HBP) 是高分子领域中的一个重要分支, 具有高度支化的三维结构, 分子链不易缠结, 溶解度较高, 是提高生物基薄膜机械性能并保持其柔韧性的理想组分, 同时因携带大量的端基官能团, 所以具有良好的反应活性和生物活性。HBP 作为改性剂的研究逐渐成为热点<sup>[17]</sup>。翟微等<sup>[18]</sup>采用胺端基超支化乙二胺三嗪聚合物 (HBETP) 作为改性剂, 通过熔融共混和注射成型的方式制备了聚乳酸/聚碳酸亚丙酯共混物, 发现加入质量分数为 0.6% 的 HBETP 时, 共混体系在保持拉伸强度基本不变的基础上, 断裂伸长率和冲击强度分别提高了 266.0% 和 122.9%。吴悠等<sup>[19]</sup>以端环氧基型超支化聚合物 (EHBP) 为改性剂, 采用熔融共混法制备了聚碳酸亚丙酯/聚丁二酸丁二醇酯/EHBP 共混物, 发现添加质量分数 0.5% 的 EHBP 时, 拉伸强度提高了 68.7%; 添加质量分数为 1.0% 的 EHBP 时, 断裂伸长率增加了 74.9%。本课题组前期将不同含量的超支化聚乙烯亚胺 (PEI) 掺入淀粉/壳聚糖基质中, 发现 PEI 的加入同时提高了薄膜的拉伸强度和断裂伸长率, 同时 PEI 大量的端氨基赋予了膜良好的抗菌性能。不足之处在于, 亲水性基团掺入量过多, 降低了其疏水性能<sup>[20]</sup>。化学改性是提高薄膜耐水性能最常用的方法之一<sup>[21-22]</sup>。苹果酸、酒石酸、柠檬酸、丙二酸、琥珀酸等富含羧酸官能团的小分子交联剂常用来改善薄膜的疏水性。因此, 本课题组前期进一步采用不同比例的柠檬酸作为交联剂来改善淀粉/壳聚糖/PEI 复合膜的机械性能和耐水性能, 得到了具有优良机械性能、耐水性能和蒸汽阻隔性能的抗菌复合材料<sup>[20]</sup>。

为了进一步简化工艺, 制备性能优良的生物基复合材料, 本文在前期实验的基础上, 拟选用端羧

基超支化聚酯 (HPC) 作为增强剂, 研究不同 HPC 质量分数对淀粉/壳聚糖复合膜力学性能、耐水性、蒸汽阻隔性能等的影响。超支化聚酯是一种具有高度支化结构、较高的相对分子质量、较多的官能团的支化聚合物<sup>[23]</sup>。而 HPC 是一种富含羧基官能团的超支化聚酯 (如图 1 所示)。理论上, HPC 的加入一方面可以增加壳聚糖/淀粉基质的自由体积, 起到增韧作用; 另一方面可以与淀粉/壳聚糖形成分子间氢键甚至酯化反应形成微交联作用, 改善膜的物理和机械性能, 制备具有优良机械性能、耐水性能和蒸汽阻隔性能的抗菌复合材料。

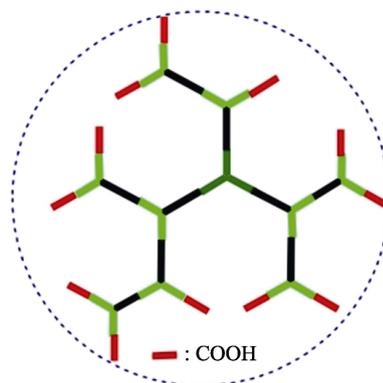


图 1 HPC 结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of HPC

## 1 实验部分

### 1.1 原料、试剂与仪器

普通玉米淀粉 (直链淀粉质量分数为  $32\% \pm 1\%$ ), 山东滕州恒仁玉米发展有限公司; 壳聚糖粉末 (黏度 445 mPa·s, 脱乙酰度 91.3%), 山东环台金湖甲壳制品有限公司; 甘油 (质量分数为 92.09%), 天津市江天化工股份有限公司; HPC HyPerC102 (摩尔质量 2600 g/mol, 羧基数 12 个/mol), 武汉超支化树脂科技有限公司; 其他试剂均为分析纯; 金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) CMCC(B) 26003、大肠杆菌 (*E. coli*) ATCC 25922, 上海鲁微科技有限公司; LB 琼脂, 上海博微生物科技有限公司。

E44.304 型电子万能试验机, 美斯特工业系统中国有限公司; UV-2700 型紫外-可见分光光度计, 日本 Shimadzu 公司; VERTEX70 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; DX-2700BH 型 X 射线衍射仪 (XRD), 丹东浩元仪器公司; DSC 204 F1 型差示扫描量热仪 (DSC)、TG 209 F1 型热重分析仪 (TG), 德国 Netzsch 公司; Quanta 200 型环境扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; DSA100 型接触角分析仪, 德国 KRÜSS 公司。

## 1.2 样品制备

采用溶液浇铸法制备淀粉/壳聚糖复合膜(SC)。具体步骤为:首先,将 18 g 玉米淀粉分散于 250 mL 蒸馏水中,升温至 90 °C 恒温水浴搅拌 15 min,再加入 6 g 甘油继续搅拌 15 min,得到淀粉乳液;同时,将 2 g 壳聚糖溶于 250 mL 体积分数为 1.0% 的醋酸溶液中搅拌 30 min 得到壳聚糖溶液。然后,将淀粉乳液与壳聚糖溶液等体积混合并搅拌 15 min,得到淀粉/壳聚糖混合液。分别称取质量分数为 1.25%、2.50%、3.75%、5.00% (以淀粉和壳聚糖总干重计) 的 HPC,溶于 10 mL 无水乙醇中,得到 HPC 乙醇溶液;将 HPC 乙醇溶液逐滴加入淀粉/壳聚糖混合液中,继续搅拌 15 min。待溶液冷却至室温后,真空脱气 2 h,然后量取 50 mL 溶液倒入 10 cm×10 cm 的聚甲基丙烯酸甲酯模具中,置于真空烘箱内,40 °C 干燥 24 h,得到淀粉/壳聚糖/HPC 复合膜(SCH),按加入 HPC 质量分数不同分别命名为 SCH 1.25、SCH 2.50、SCH 3.75 和 SCH 5.00。干燥后的复合膜置于相对湿度 70% 恒湿器内保存备用。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 复合膜基本物性和机械性能测试

复合膜的厚度( $X$ , mm):采用数字千分尺在膜的不同位置进行 10 次测量,取算数平均值。密度:首先根据复合膜的面积和厚度计算出体积,以复合膜质量与其体积的比值算数平均值表示复合膜密度。不透明度:采用紫外-可见分光光度计测量,将复合膜裁成 10 mm×40 mm 的样条,置于比色皿中,在 600 nm 波长下测其吸光度,每组测试 3 个样条,计算算数平均值,不透明度( $\text{mm}^{-1}$ )根据公式(1)计算<sup>[24]</sup>:

$$\text{不透明度} = A_{600}/X \quad (1)$$

式中: $A_{600}$  为 600 nm 处的吸光度; $X$  为复合膜的厚度,mm。

机械性能:按照 ASTM D638—2003 标准,室温下在电子万能试验机上进行拉伸实验。每个样品测试 5~8 次,取平均值。

### 1.3.2 紫外-可见吸收光谱测试

用紫外-可见分光光度计在 250~600 nm 波长范围内测定复合膜的紫外-可见吸收光谱。

### 1.3.3 FTIR、XRD 测试

在衰减全反射(ATR)模式下记录复合膜的 FTIR 谱图,波数范围 4000~500  $\text{cm}^{-1}$ 。对 SC、SCH 在  $2\theta=5^\circ\sim 55^\circ$  内的晶相进行 XRD 表征,扫描速率为 0.02 ( $^\circ$ )/s。

### 1.3.4 DSC 和 TG 测试

DSC:样品在 30~250 °C 进行测试,加热速率为 10 °C/min,在氮气流下加热-冷却-加热循环。TG:样品在 25~600 °C 的氮气气氛下进行测试,升温速率为 20 °C/min。

### 1.3.5 形态学测试

将复合膜放入液氮中,取出后对其脆断截面和表面进行 SEM 分析。分析前真空镀金,钨丝工作电压 20 kV。

### 1.3.6 水接触角测试

将 1 滴水滴在复合膜上,迅速使用软件测量其水接触角。每张照片拍摄时间为 0.016~1.000 s。

### 1.3.7 水蒸气渗透性测试

水蒸气渗透性:按照 ASTM E96/E96 M—2022 标准并稍作改进。具体步骤为:将复合膜切成直径为 26 mm 的圆形,然后放在内径为 22 mm、含有 5 g 干燥氯化钙测试杯的开口上,封口固定,常温下置于相对湿度为 70%±2% 的恒湿器中。每隔 12 h 测量测试杯的质量变化,持续 7 d。水蒸气渗透性(WVP)根据公式(2)计算<sup>[25]</sup>:

$$\text{WVP} = \text{WVTR} \times X / [A \times p \times (H_1 - H_2)] \quad (2)$$

式中:WVP 为水蒸气渗透性,  $\text{g} \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ ; WVTR 为测试杯质量-时间变化曲线的线性部分斜率,  $\text{g}/\text{h}$ ;  $A$  为测试杯开口面积,  $\text{cm}^2$ ;  $H_1$  和  $H_2$  分别为恒湿器和测试杯的相对湿度, %;  $X$  为复合膜的厚度,  $\text{cm}$ ;  $p$  为实验温度下饱和水蒸气压,  $\text{Pa}$ 。

### 1.3.8 抗菌活性测试

复合膜的抗菌活性通过平板培养实验测定。在无菌操作条件下,将浓度约  $1 \times 10^6$  CFU/mL *S. aureus* 或 *E. coli* 的菌悬液均匀平铺于 LB 琼脂培养基上;将待测复合膜置于无菌容器上紫外线照射 5 min 后放置于接种后的平板培养基上。先于 4 °C 静置 2 h,后置于 37 °C 培养箱培养 24 h。观察菌落生长情况并用卡尺测量抑菌圈直径( $D$ , mm)。

### 1.3.9 统计分析

除 DSC 和 TG 分析外,每项测定重复 3 次及以上,结果表示为算数平均值±标准差,讨论中均使用平均值。采用单因素方差分析(ANOVA),Duncan 均数比较检验,以 5% 的概率水平评估显著性( $P < 0.05$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基本物性和力学性能分析

图 2 为不同 HPC 含量 SCH 复合膜的代表性应力-应变曲线(图中所列是每组样品的其中 1 条较为完整的代表性应力-应变曲线)。各组对应的平均最大拉伸强度、断裂伸长率、厚度、密度和不透明度见表 1。

从图 2 可以看出,HPC 的加入使 SCH 的拉伸强度明显提高,断裂伸长率维持不变甚至略有增加。SCH 2.50 的平均拉伸强度从 SC 的 2.26 MPa 增加到 3.58 MPa,平均断裂伸长率分别为 151.04% 和 146.40%;继续增加 HPC 的质量分数,SCH 3.75 和 SCH 5.00

的拉伸强度略有降低, 但整体均高于 SC (表 1)。可见, 在 SC 中添加 HPC 起到了良好的增韧作用。

从表 1 可以看出, 随着 HPC 质量分数的增加, SCH 的平均厚度和密度大体上呈增加趋势, 这是因为, HPC 的添加一方面增加了固含量, 另一方面 HPC 与淀粉/壳聚糖之间可能形成了氢键和微交联作用, 增加了分子间作用力<sup>[19]</sup>。但 SCH 3.75 和 SCH 5.00 性能略有降低, 原因可能与 HPC 在水中的溶解性有关, 部分 HPC 的析出使得膜的均一性下降, 性能降低, 这与复合膜不透明度的变化趋势一致, 即 HPC 过多使 SCH 不透明度增加。

表 1 SC、SCH 复合膜的平均厚度、密度、拉伸强度、断裂伸长率和不透明度

Table 1 Average thickness, density, tensile strength, elongation at break and opacity of SC and SCH composite films

复合膜	平均厚度/mm	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	不透明度/mm <sup>-1</sup>
SC	0.169±0.006	1.415±0.048	2.26±0.21	151.04±14.68	0.840±0.127
SCH 1.25	0.163±0.013	1.441±0.025	3.34±0.33	142.06±10.93	0.854±0.010
SCH 2.50	0.186±0.011	1.440±0.063	3.58±0.26	146.40±3.05	0.726±0.125
SCH 3.75	0.171±0.009	1.437±0.007	2.93±0.40	135.48±9.11	1.136±0.092
SCH 5.00	0.171±0.015	1.397±0.008	2.66±0.34	138.10±11.68	1.008±0.057

### 2.2 UV-Vis 吸收光谱分析

图 3 为不同 HPC 质量分数的复合膜以及质量分数为 0.5% 的 HPC 乙醇溶液的紫外-可见吸收光谱。

从图 3 可以看出, SC 和 SCH 在 400~600 nm 波长范围内无明显吸收。但 SCH 在 280~320 nm 范围内产生了较强的吸收峰, 且随着 HPC 质量分数的增加该峰吸光度逐渐增强, 这与 HPC 中羧基的分子跃迁有关。理论上, 膜材料的抗紫外辐射能力与紫外吸收能力密切相关<sup>[26]</sup>, 而 HPC 的添加将赋予 SCH 较强的抗紫外辐射能力。

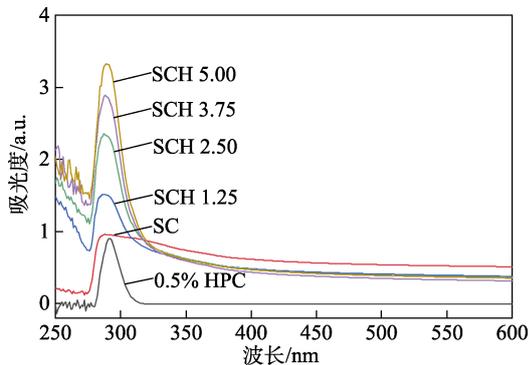


图 3 质量分数 0.5% HPC 乙醇溶液和 SC、SCH 复合膜的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of HPC ethanol solution with 0.5% mass fraction, SC and SCH composite films

### 2.3 FTIR 和 XRD 分析

图 4a 为 HPC、SC 和 SCH 的 FTIR 谱图。

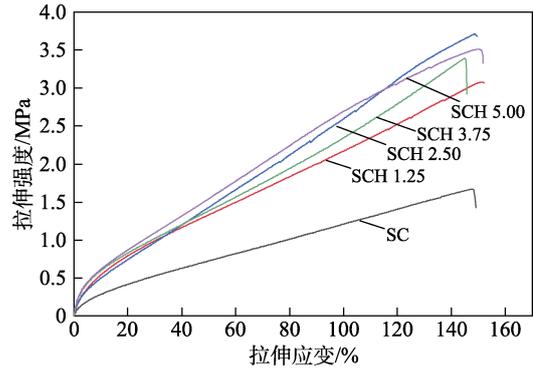


图 2 SCH 复合膜的应力-应变曲线

Fig. 2 Stress-strain curves of SCH composite films

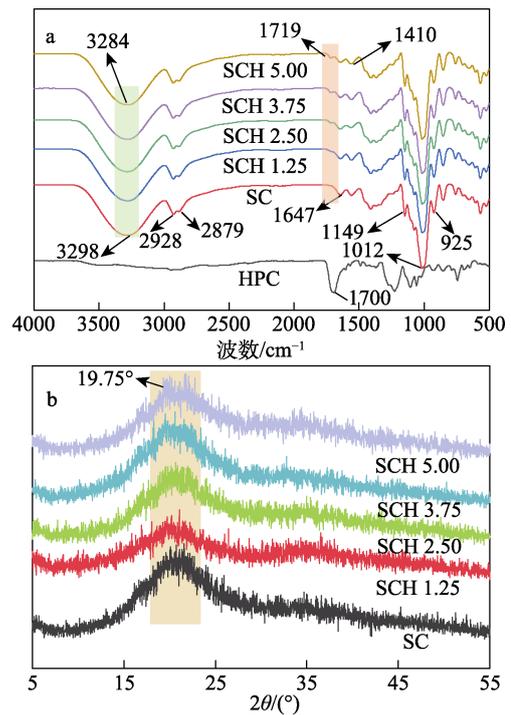


图 4 SC、SCH 复合膜的 FTIR 谱图 (a) 和 XRD 谱图 (b)  
Fig. 4 FTIR spectra (a) and XRD patterns (b) of SC and SCH composite films

从图 4a 可以看出, HPC 中 1700 cm<sup>-1</sup> 处为羧基的伸缩振动峰。SC 和 SCH 中 2928 和 2879 cm<sup>-1</sup> 处为葡萄糖环中 C—H 键的伸缩振动峰<sup>[25]</sup>, 1410 cm<sup>-1</sup> 处为 C—H 键的弯曲振动峰, 1647 cm<sup>-1</sup> 处为壳聚糖中乙酰基 C=O 键的伸缩振动峰, 925、1012、1149 cm<sup>-1</sup> 处为 C—O 键的伸缩振动峰, 3284 cm<sup>-1</sup>

处的宽频吸收峰为淀粉 C—O—H 中 O—H 和壳聚糖 —NH<sub>2</sub> 的伸缩振动峰的重叠, 随着 HPC 质量分数的增加, 此峰略向低波数移动, 说明 HPC 与淀粉/壳聚糖之间氢键的形成, 这与文献中的研究结果一致<sup>[27]</sup>。加入 HPC 后, 在 1719 cm<sup>-1</sup> 处出现了新的吸收峰, 这与加入 HPC 后酯基的形成有关<sup>[28]</sup>, 随着 HPC 质量分数的增加, 该吸收峰强度也增加, 说明 HPC 与淀粉/壳聚糖之间通过酯化形成了微交联作用。

图 4b 为复合膜的 XRD 谱图。

从图 4b 可以看出, 所有复合膜均没有观察到淀粉和壳聚糖的特征衍射峰, 仅在  $2\theta = 20^\circ$  附近出现一个宽峰, 这与铸膜过程中淀粉和壳聚糖结晶结构的解体有关, 与文献中 SC 的 XRD 表征结果一致<sup>[29]</sup>。SCH 1.25 的该衍射峰强度明显降低, 随着 HPC 质量分数的增加, 衍射峰强度又有所增强, 但整体均低于 SC。聚合物材料的结晶度通常与结晶速率有关<sup>[27]</sup>, 而 HPC 与淀粉/壳聚糖氢键和酯键的形成限制了淀粉链和壳聚糖链的运动, 从而抑制了 SCH 的结晶行为, 造成结晶度降低。而 SCH 3.75 衍射峰强度又有所回升, 同样归因于 HPC 的析出, HPC 的析出导致淀粉和壳聚糖的结晶速率又有所增加。从图 4b 还可以看出, 随着 HPC 的加入,  $2\theta = 20^\circ$  附近衍射峰略向低角度移动到  $19.75^\circ$ 。GAO 等<sup>[10]</sup>制备的淀粉/壳聚糖/茶多酚膜也有同样的结果。进一步表明, HPC 与淀粉/壳聚糖之间氢键等分子间力的形成。该变化趋势也与力学性能呈现较强相关性, 分子间氢键和酯化作用导致 SCH 较低的结晶度和较高的拉伸强度。

### 2.4 DSC 和 TG 分析

图 5a、b 分别为复合膜在第 1 次、第 2 次循环加热中的 DSC 图。

从图 5 可以看出, 所有复合膜在第 1 次升温中都出现了 1 个 80 °C 左右的吸热峰 (图 5a), 而此峰在第 2 次加热循环中消失 (图 5b), 表明该峰对应的是复合膜中结合水的蒸发过程<sup>[29]</sup>。HPC 的加入使该峰明显向高温方向移动, 说明 HPC 的加入增强了 SCH 各组分分子间的相互作用, 阻碍了水分的蒸发。当 HPC 质量分数  $\geq 3.75\%$  后 (SCH 3.75 和 SCH 5.00), 峰值逐渐降低, 说明添加质量分数为 2.50% 的 HPC 起到了较好的交联作用, 继续添加 HPC 后, 由于 HPC 溶解性相对变差, 反而不利于分子间结合。另一个较高温度的吸热峰在 200 °C 左右 (图 5a), 该峰同样在第 2 次加热过程中消失 (图 5b), 该峰对应复合膜中甘油等小分子的分解挥发。随着 HPC 质量分数的增加, 该吸热峰峰值温度先升高后降低 (图 5a), 变化趋势与结合水蒸发峰一致。总之, 热性能整体变化趋势与前述拉伸强度一致, 添加质量分数 2.50% 的 HPC 使 SCH 分子之间形成了

有效的结合。

图 6a、b 为复合膜的 TG 和 DTG 曲线。

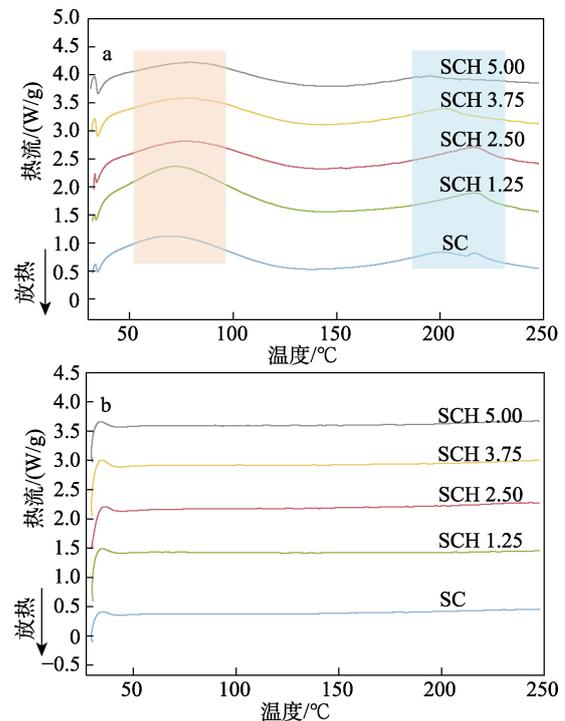


图 5 SC、SCH 复合膜第 1 次升温 (a) 和第 2 次升温 (b) 的 DSC 曲线  
Fig. 5 DSC cures of SC and SCH composite films during the first (a) and second (b) heating cycles

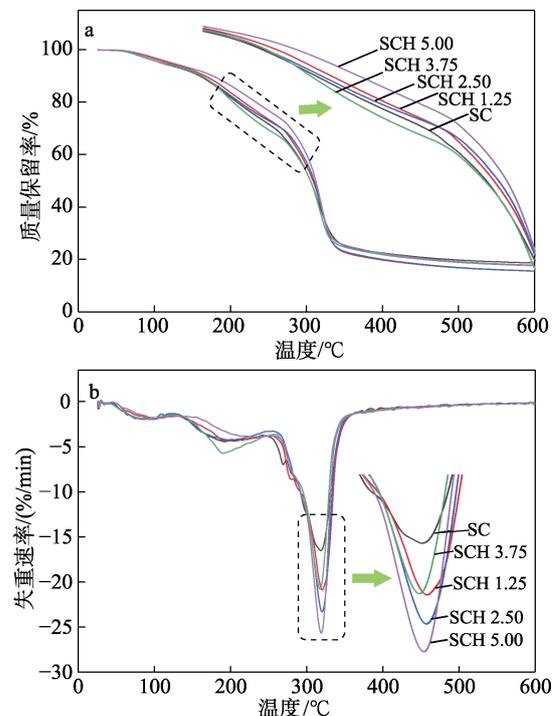
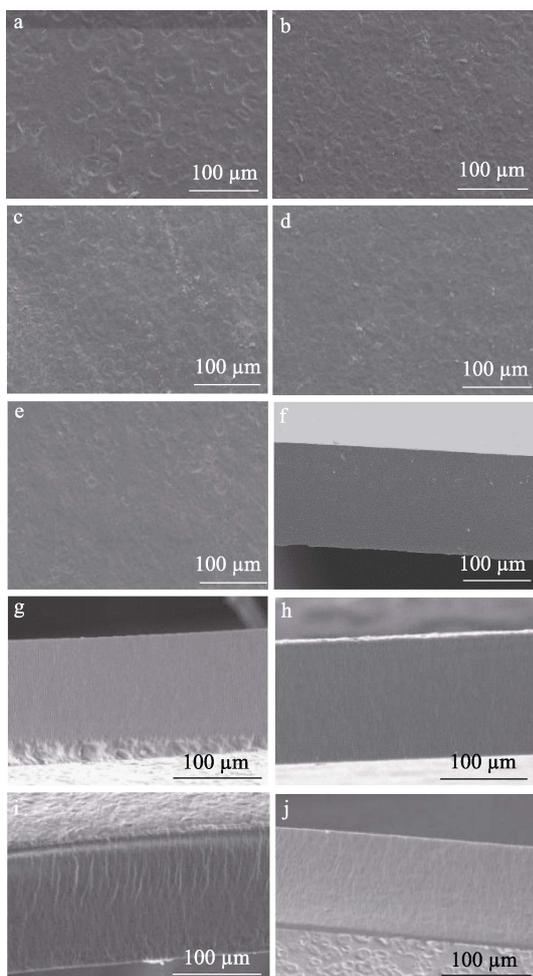


图 6 SC、SCH 复合膜的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线 (插图为局部放大图)  
Fig. 6 TG (a) and DTG (b) curves of SC and SCH composite films (The insert is partial zoom image)

从图 6 可以看出,复合膜有 3 个失重过程:80 °C 附近的失重是由复合膜中的水分蒸发导致的; 200 °C 左右的失重是甘油等小分子添加剂的分解所致; 300 °C 以上的失重是复合膜中聚合物的分解造成的<sup>[30]</sup>。可见,随着 HPC 质量分数的增加, SCH 的最大分解温度仍然是先升高后降低,但整体较 SC 有所提高。说明添加 HPC 整体上提高了复合膜的热稳定性,这种变化同样归因于 HPC 同淀粉/壳聚糖分子间氢键和酯键的形成。

## 2.5 形貌分析

图 7 为 SC 和 SCH 表面、断面 SEM 图。



a、f—SC; b、g—SCH 1.25; c、h—SCH 2.50; d、i—SCH 3.75; e、j—SCH 5.00

图 7 SC 和 SCH 复合膜的表面 (a~e) 和断面 (f~j) SEM 图

Fig. 7 Surface (a~e) and cross-section (f~j) SEM images of SC and SCH composite films

从图 7 可以看出,SC 膜表面结构致密,无裂痕,均匀分布的圆形凹陷是由于成膜过程中表面水分挥发所致(图 7a),其断面同样有着均匀、致密的结构(图 7f),说明淀粉和壳聚糖之间良好的基质相容性。随着 HPC 的加入,复合膜表面变得粗糙,水分

挥发所致的凹陷变小、变多(图 7b~e),原因与 HPC 和淀粉/壳聚糖分子间的作用力有关,较强的分子间作用力形成了更为致密的三维网络结构,一定程度上阻碍了水分的挥发。从断面形貌看, SCH 1.25 和 SCH 2.50 均呈现均匀致密结构(图 7g 和 h),但 SCH 3.75 和 SCH 5.00 脆断面出现了明显的褶皱现象(图 7i 和 j),说明 HPC 质量分数过高会影响组分之间的结合,进而影响其他性能。

## 2.6 复合膜的水接触角和水蒸气渗透性分析

图 8 为复合膜的水接触角和水蒸气渗透性。

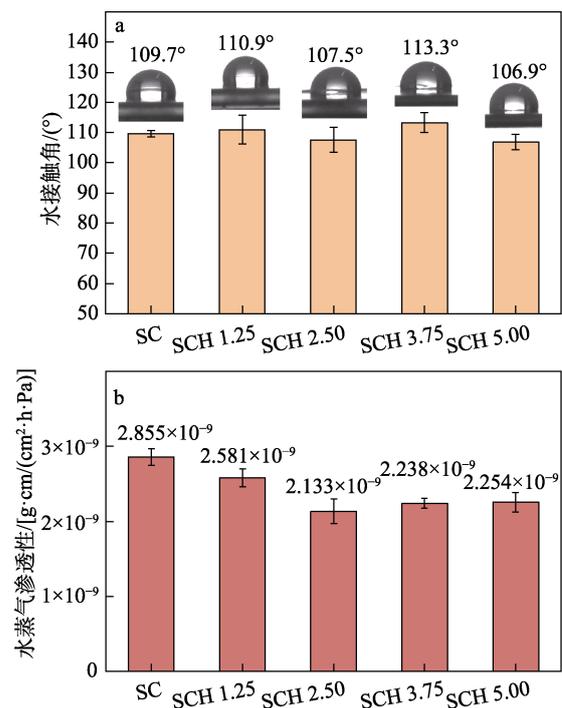


图 8 SC、SCH 复合膜的表面水接触角 (a) 和水蒸气渗透性 (b)

Fig. 8 Surface water contact angle (a) and water vapor permeability (b) of SC and SCH composite films

从图 8a 的水接触角可以看出, HPC 的加入对 SCH 水接触角的影响不显著,相较 SC 的水接触角 (109.7°), SCH 变化不大 (106.9°~113.3°),整体均呈现出较强的疏水性 (大于 106°),这与壳聚糖和 HPC 本身的疏水性有关。另外,结构的致密性和表面的粗糙度也导致了较强的疏水性。从图 8b 的水蒸气渗透性可以看出, SC 的水蒸气渗透性为  $2.855 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ , 低于文献报道的淀粉/壳聚糖膜测定结果 [ $4.39 \times 10^{-9} \sim 1.09 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ ] <sup>[11]</sup>。添加 HPC 使复合膜的水蒸气渗透性进一步降低。SCH 2.50 的水蒸气渗透性达到最低值,为  $2.133 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ ,之后随着 HPC 质量分数的增加, SCH 3.75 和 SCH 5.00 的水蒸气渗透性又略有回升,变化趋势与前述力学性能、热性能等一致。膜

的水蒸气渗透性被认为与材料表面极性基团的数量和膜的内部结构有关<sup>[21,31]</sup>，所以其变化趋势是两者共同作用的结果。HPC 的添加增加了膜表面的疏水基团，由于分子间作用力的形成，SCH 结构也变得更加致密，因而减缓了水蒸气的透过；而过量 HPC 的加入对分子间结合产生负面作用，使得水蒸气渗透性略有增加，但整体均低于 SC。HPC 与淀粉/壳聚糖之间通过氢键和酯化作用，形成了均匀致密的内部结构，增加了表面粗糙度，因而提高了 SCH 的机械性能和蒸汽阻隔性能

### 2.7 抗菌活性分析

表 2 为 SC 和 SCH 1.25、SCH 2.50 对革兰氏阳性细菌 *S. aureus* 和革兰氏阴性细菌 *E. coli* 的抗菌性能。

从表 2 可以看出，3 种复合膜对 *S. aureus* 都体现出抗菌性能，对 *E. coli* 没有抗菌性。3 种复合膜对 *S. aureus* 的抗菌性表现几乎一致，说明对 *S. aureus* 的抗菌性能只与 SC 有关，添加 HPC 并没有增加复合膜的抗菌性。原因可能是，SCH 表面较强的疏水性使其在培养基表面的黏附性较差；另外，据文献报道，有机酸类和铵盐类物质的抗菌机理与其接触性渗透有关<sup>[32]</sup>，SCH 结构的致密性、氨基和端羧基的非游离性可能是导致抑菌官能团不能很好发挥作用的主要原因。

表 2 SC、SCH 复合膜的抗菌性能

Table 2 Antibacterial properties of SC and SCH composite films

菌种	SC	SCH 1.25	SCH 2.50
<i>S. aureus</i>			
<i>E. coli</i>			

## 3 结论

本文将超支化聚合物 HPC 掺入淀粉/壳聚糖共混膜中，制备了淀粉/壳聚糖/HPC 复合膜 (SCH)。HPC 的加入明显提高复合膜拉伸强度的同时维持了良好的断裂伸长率。FTIR、XRD、DSC 和 TG 分析证实，HPC 与淀粉/壳聚糖之间氢键的形成和酯化交联作用提高了 SCH 的热稳定性。SEM 表明，SC 有着均一、致密的结构，HPC 加入后的 SCH 表面粗糙度增加，但仍然呈现致密的断面形貌。HPC 加入前后复合膜的水接触角变化不显著，整体呈现较强的疏水性能，而水蒸气渗透性明显下降。HPC 的添加

赋予了 SCH 膜良好的紫外吸收性能。HPC 质量分数为 2.50% 的复合膜 (SCH 2.50) 综合性能最好。

本文设计的 HPC 增强 SC 配方，工艺简单，复合膜的性能较好，在食品包装领域有应用前景。后续可在提高 SCH 抗菌活性方面进一步优化。

### 参考文献:

- [1] KHAN B, NIAZI M B K, SAMIN G, *et al.* Thermoplastic starch: A possible biodegradable food packaging material-A review[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2017, 40: e12447.
- [2] DONG Z Z, CUI H R, WANG Y D, *et al.* Biocompatible AIE material from natural resources: Chitosan and its multifunctional applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 227: 115338.
- [3] CHANG Z W, ZHANG S F, LI F, *et al.* Self-healable and biodegradable soy protein-based protective functional film with low cytotoxicity and high mechanical strength[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126505.
- [4] AVÉROUS L, FRINGANT C, MORO L. Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging[J]. *Starch-Starke*, 2001, 53(8): 368-371.
- [5] SMITS A L M, KRUISKAMP P H, VAN SOEST J J G, *et al.* Interaction between dry starch and plasticizers glycerol or ethylene glycol, measured by differential scanning calorimetry and solid-state NMR spectroscopy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 53(4): 409-416.
- [6] TEIXEIRA E D M, PASQUINI D, CURVELO A A S, *et al.* Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 78(3): 422-431.
- [7] NIAZI M B K, ZIJLSTRA M, BROEKHUIS A A. Understanding the role of plasticizers in spray-dried starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97(2): 571-580.
- [8] 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(4): 854-869.
- [9] COMA V, DESCHAMPS A, MARTIAL-GROS A. Bioactive packaging materials from edible chitosan polymer-antimicrobial activity assessment on dairy-related contaminants[J]. *Journal of Food Science*, 2003, 68(9): 2788-2792.
- [10] GAO L P, ZHU T, HE F Y, *et al.* Preparation and characterization of functional films based on chitosan and corn starch incorporated tea polyphenols[J]. *Coatings*, 2021, 11(7): 817.
- [11] REN L L, YAN X X, ZHOU J, *et al.* Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 105: 1636-1643.
- [12] HASAN M, GOPAKUMAR D A, OLAIYA N G, *et al.* Evaluation of the thermomechanical properties and biodegradation of brown rice starch-based chitosan biodegradable composite films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 156: 896-905.
- [13] GOMAA M, HIFNEY A F, FAWZY M A, *et al.* Use of seaweed and filamentous fungus derived polysaccharides in the development of alginate-chitosan edible films containing fucoidan: Study of moisture sorption, polyphenol release and antioxidant properties[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 82: 239-247.
- [14] CHANG W, LIU F, SHARIF H R, *et al.* Preparation of chitosan films by neutralization for improving their preservation effects on chilled meat[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 90: 50-61.
- [15] ELSABEE M Z, ABDOU E S. Chitosan based edible films and coatings: A review[J]. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 2013, 33(4): 1819-1841.
- [16] GABRIELE F, DONNADIO A, CASCOLA M, *et al.* Ionic and covalent crosslinking in chitosan-succinic acid membranes: Effect on

- physicochemical properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 251: 117106.
- [17] WU W F (吴伟锋), QIU T (邱藤), JIANG L (姜磊), *et al.* Study on hyperbranched polymer toughened epoxy resin and the damping performance[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2023, 51(2): 114-119.
- [18] ZHAI W (翟微), SUN J J (孙健健), WANG B H (王博华), *et al.* Study on toughening modification of PLA/PPC blends with hyperbranched ethylenediamine triazine polymer[J]. China Plastics (中国塑料), 2020, 34(6): 27-33.
- [19] WU Y (吴悠), WANG B H (王博华), SUN J J (孙健健), *et al.* Study on modification of PPC/PBS blends with epoxy terminated hyperbranched polymer[J]. China Plastics (中国塑料), 2021, 35(4): 5-11.
- [20] ZHANG J M, HAN Y L, BEN Z J, *et al.* Effect of branched polyethyleneimine and citric acid on the structural, physical and antibacterial properties of corn starch/chitosan films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 231: 123186.
- [21] GARAVAND F, ROUHI M, RAZAVI S H, *et al.* Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 104: 687-707.
- [22] GÜRLER N, PAS A S, ALMA M H, *et al.* The fabrication of bilayer polylactic acid films from cross-linked starch as eco-friendly biodegradable materials: Synthesis, characterization, mechanical and physical properties[J]. European Polymer Journal, 2020, 127: 109588.
- [23] GUZMÁN, M, MURILLO E. The properties of blends of maleic-anhydride-grafted polyethylene and thermoplastic starch using hyperbranched polyester polyol as a plasticizer[J]. Polymer Engineering & Science, 2015, 55(11): 2526-2533.
- [24] ZHAO J, WANG Y S, LIU C Q. Film transparency and opacity measurements[J]. Food Analytical Methods, 2022, 15: 2840-2846.
- [25] ZHONG Y, SONG X Y, LI Y F. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch-chitosan composite films as a function of acid solvent types[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(1): 335-342.
- [26] XIA Y (夏槌), XIE M T (谢敏婷), CHEN Z D (陈振东), *et al.* Anti-UV radiation properties of *Gramineae* lignin's characteristic structures[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(7): 1497-1504.
- [27] LIU T F (刘腾飞), ZOU J (邹俊). Study on hydrogen bonding force and properties of starch modified by hydroxyl-terminated hyperbranched polyester[J]. Plastics Science and Technology (塑料科技), 2019, 47(9): 67-71.
- [28] WU L, LYU S H, WEI D Q, *et al.* Structure and properties of starch/chitosan food packaging film containing ultra-low dosage GO with barrier and antibacterial[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 137: 108329.
- [29] MATHEW S, BRAHMAKUMAR M, ABRAHAM T E. Microstructural imaging and characterization of the mechanical, chemical, thermal, and swelling properties of starch-chitosan blend films[J]. Biopolymers, 2006, 82(2): 176-187.
- [30] DANG K M, YOKSAN R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 575-581.
- [31] LEI Y L, WU H J, JIAO C, *et al.* Investigation of the structural and physical properties, antioxidant and antimicrobial activity of pectin-konjac glucomannan composite edible films incorporated with tea polyphenol[J]. Food Hydrocolloid, 2019, 94: 128-135.
- [32] ZHANG H (张昊), LIU Y (刘叶), ZHANG Y (张毅), *et al.* Preparation of L-arginine modified starch and properties of its antibacterial films[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(2): 303-311.

(上接第 1700 页)

- [20] HATZIGRIGORIOU E, VARVOGLIS A, BAKOLA-CHRISTIANOPOULOU M. Preparation of [hydroxy ((+)-10-camphorsulfonyl) oxy] iodo] benzene and its reactivity toward carbonyl compounds[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1990, 55(1): 315-318.
- [21] BACARDIT R, MORENO-MAÑAS M, PLEIXATS R. Functionalization at C-5 and at the C-6 methyl group of 4-methoxy-6-methyl-2-pyrone[J]. Journal of Heterocyclic Chemistry, 1982, 19(1): 157-160.
- [22] HU R R, LAGER E, AGUILAR-AGUILAR A, *et al.* Twisted intramolecular charge transfer and aggregation-induced emission of BODIPY derivatives[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(36): 15845-15853.
- [23] JIANG M, GU X, LAM J W Y, *et al.* Two-photon AIE bio-probe with large Stokes shift for specific imaging of lipid droplets[J]. Chemical Science, 2017, 8(8): 5440-5446.
- [24] BAKALOVA R, ZHELEV Z, AOKI I, *et al.* Silica-shelled single quantum dot micelles as imaging probes with dual or multimodality[J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(16): 5925-5932.
- [25] GUO R, YIN J L, MA Y Y, *et al.* A novel NIR probe for detection of viscosity in cellular lipid droplets, zebra fishes and living mice[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 271: 321-328.
- [26] ZHANG Y Y, LI Z, HU W, *et al.* A mitochondrial-targeting near-infrared fluorescent probe for visualizing and monitoring viscosity in live cells and tissues[J]. Analytical Chemistry, 2019, 91(15): 10302-10309.
- [27] LIU J H, ZHANG W, ZHOU C M, *et al.* Precision navigation of hepatic ischemia-reperfusion injury guided by lysosomal viscosity-activatable NIR- II fluorescence[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(30): 13586-13599.
- [28] HONG J X, GUAN X G, CHEN Y, *et al.* Mitochondrial membrane potential independent near-infrared mitochondrial viscosity probes for real-time tracking mitophagy[J]. Analytical Chemistry, 2023, 95(13): 5687-5694.
- [29] YIN J L, HUANG L, WU L L, *et al.* Small molecule based fluorescent chemosensors for imaging the microenvironment within specific cellular regions[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(21): 12098-12150.
- [30] PARTHASARATHY R, LABES M M. Determination of microviscosity and micropolarity of lyomesophases utilizing a fluorescent probe[J]. Langmuir, 1990, 6(3): 542-547.
- [31] GHONEIM N, ROHNER Y, SUPPAN P. Solvatochromic and thermochromic effects in low-temperature rigid matrices[J]. Faraday Discussions of the Chemical Society, 1988, 86: 295-308.
- [32] QIN A J, JIM C K W, LU W X, *et al.* Click polymerization: Facile synthesis of functional poly(aryltriazole)s by metal-free, regioselective 1,3-dipolar polycycloaddition[J]. Macromolecules, 2007, 40(7): 2308-2317.
- [33] BEREZIN M Y, ACHILEFU S. Fluorescence lifetime measurements and biological imaging[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(5): 2641-2684.
- [34] LI H J, PENG W G, FENG W, *et al.* A novel dual-emission fluorescent probe for the simultaneous detection of H<sub>2</sub>S and GSH[J]. Chemical Communications, 2016, 52(25): 4628-4631.
- [35] WU M Y, HE T, LI K, *et al.* A real-time colorimetric and ratiometric fluorescent probe for sulfite[J]. Analyst, 2013, 138(10): 3018-3025.