http://pmse.scu.edu.cn

聚胍接枝二氧化钛抗菌剂改性聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯/聚乳酸生物降解保鲜膜的制备与性能

孙文涛[1]，龚佳荣[1]，刘新宇[1]，许平凡[1,2]，刘源森[1,3,4]，罗耀发[1]，章培昆[1]，刘 渊[4]

（1. 福州大学 先进制造学院，福建 晋江 362251；2. 生态环境及其信息图谱福建省高等学校重点实验室，福建 莆田 351100；
3. 自然资源部第三海洋研究所 自然资源部海洋生物资源开发利用工程技术创新中心，福建 厦门 361005；
4. 四川大学 高分子研究所 高分子材料工程国家重点实验室，四川 成都 610065）

摘要：采用硅烷偶联剂为桥梁将聚六亚甲基双胍盐酸盐（PHMB）接枝在纳米二氧化钛（TiO_2）表面制备了TiO_2-PHMB抗菌剂，再将其与聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯/聚乳酸（PBAT/PLA）熔融共混造粒并吹制得到PBAT/PLA/TiO_2-PHMB生物降解抗菌保鲜膜，研究了不同含量抗菌剂对保鲜膜形态结构、力学性能、热稳定性能、水蒸气透过率及抗菌性能的影响。结果表明，当TiO_2-PHMB抗菌剂添加量为1%时，PBAT/PLA/TiO_2-PHMB生物降解抗菌保鲜膜的纵横向拉伸强度分别提升了11.7%和13.7%，断裂伸长率维持在658%和536%，水蒸气透过率降低了12.50%，对大肠杆菌（*E.coli*）和金黄色葡萄球菌（*S.aureus*）的抑菌率分别达到62.70%和84.54%，对新鲜樱桃展现了良好的保鲜效果。

关键词：纳米二氧化钛；聚六亚甲基双胍盐酸盐；抗菌；生物降解；保鲜膜
中图分类号：TB383.2 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）11-0029-11

传统的保鲜膜通常由聚乙烯（PE）或聚丙烯（PP）等不可生物降解聚合物制成，这些保鲜膜混入餐厨垃圾后，会影响餐厨垃圾堆肥的资源化利用，而直接丢弃会造成塑料污染。生物降解保鲜膜在自然条件下能被微生物完全降解为水、二氧化碳/甲烷、新微生物物质和矿物质，可以从源头上解决塑料污染问题[1]。因此，推行生物降解保鲜膜是解决一次性塑料白色污染的最有效途径。

生物降解保鲜膜通常不具备抗菌性能，防止细菌污染的效果有限。可通过将抗菌物质引入到膜表面或内部，发挥抑菌作用，从而解决食品细菌污染的问题[2,3]。目前抗菌材料主要分为有机、无机和天然类。有机抗菌剂有N-卤胺类[4]、胍盐类、季铵盐类[5]等，其具备杀菌力强、速度快、广谱抗菌等优势，但其热稳定性差、易产生细菌耐药性等缺点限制了其在食品包装中的应用。天然类抗菌剂较为环保、安全，但其来源有限、提取过程复杂，导致其在抗菌包装中应用有限。无机纳米抗菌材料具有广谱抑菌、高比表面积和加工稳定性等优点，可以达到很好的抗菌效果[6]。因此，以纳米抗菌材料制备的生物降解抗菌膜，在食品包装领域具有较大的潜力。

纳米TiO_2因具备广谱抗菌、稳定持久、安全无毒等特点，已经广泛应用于食品包装、化工、纺织等领域，成为当今抗菌材料的研究热点[7,8]。然而，纳米TiO_2粒径小，表面含大量羟基，导致其表面呈现亲水疏油的特点，应用时极易团聚[9]。在塑料领域，需要

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0205
收稿日期：2023-11-01
基金项目：自然资源部海洋生物资源开发利用工程技术创新中心开放研究基金（TICMBR202104）；高分子材料工程国家重点实验室开放课题基金（sklpme2022-4-02）；福建省科技计划项目（2021Y0065）；福建省技术创新重点攻关及产业化项目（2023G028）；福建省产业技术开发与应用计划引导性项目（2024H0101）
通讯联系人：许平凡，主要从事环境友好材料研究，E-mail: xupingfan@fzu.edu.cn；
刘源森，主要从事海洋生物材料、石墨烯基复合材料研究，E-mail: ysliu@tio.org.cn

通过硅烷偶联剂对其改性以降低其表面羟基数量[10]。此外，纳米TiO_2单独使用时往往达不到高抗菌活性的要求，因此通常与其它抗菌剂复配来提高其抗菌活性。聚六亚甲基双胍盐酸盐（PHMB）是一种低毒性、广谱抗菌的阳离子型抗菌剂，已广泛应用在食品工业和塑料等领域[11]。但PHMB存在水溶性高，易流失等缺点，应用时不能达到持久抗菌。目前，通过端氨基的化学接枝反应制备PHMB衍生物是提高其稳定性同时达到持久抗菌的重要方式[12]。可见，若能将PHMB接枝在纳米TiO_2表面，有望发挥二者优势，达到协同抗菌的目的。

本文采用γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷（KH560）表面改性纳米TiO_2得到环氧化的纳米二氧化钛（TiO_2-KH560），进一步利用PHMB的端氨基与环氧基发生开环反应将PHMB接枝到TiO_2表面，制备了TiO_2-PHMB抗菌剂。将抗菌剂与聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯/聚乳酸（PBAT/PLA）熔融共混造粒、吹膜制得PBAT/PLA/TiO_2-PHMB生物降解抗菌保鲜膜。通过FT-IR，XPS，TGA等表征了抗菌剂的结构和性能，考察了抗菌剂添加量对PBAT/PLA/TiO_2-PHMB生物降解抗菌保鲜膜的力学性能、热稳定性、阻隔性能、抗菌性能等的影响，最后探究了PBAT/PLA/TiO_2-PHMB生物降解抗菌保鲜膜对樱桃保鲜的效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚六亚甲基双胍盐酸盐（PHMB，99%）、纳米二氧化钛（99.8%）、γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷（KH560，分析纯）、四甲基乙二胺（分析纯）：上海麦克林生化有限公司；大肠杆菌（*E.coli*）、金黄色葡萄球菌（*S.aureus*）：上海保藏生物技术中心；PBAT：牌号TH-801T，熔融指数为3.4 g/10 min（190 ℃/2.16 kg），密度为1.24 g/cm^3，新疆蓝山屯河化工股份有限公司；PLA：牌号Lx-175，熔融指数为6.2 g/10 min（210 ℃/2.16 kg），密度1.25 g/cm^3，泰国Total Energies公司。

双螺杆挤出机：SJSHφ30，石家庄浩塑机电设备有限公司，长径比*L*/*D*=36:1；微型双螺杆吹膜机：深圳市盛联盛机械有限公司。

1.2 抗菌剂的制备

1.2.1 硅烷偶联剂改性二氧化钛：将10 g纳米TiO_2和10 g KH560分别超声分散于500 mL质量比为9:1的乙醇水溶液中，搅拌条件下将两者混合，60 ℃反应8 h，离心、用水和乙醇洗涤、真空干燥得到TiO_2-KH560。

1.2.2 聚胍接枝二氧化钛：称取5 g TiO_2-KH560超声分散于200 mL去离子水中，将10 g PHMB溶于100 mL去离子水中，将PHMB水溶液缓慢加入TiO_2-KH560分散液中，加入0.1 g四甲基乙二胺，50 ℃反应6 h，离心、去离子水洗涤5遍（除去过量的PHMB）后烘干，得到TiO_2-PHMB。

1.3 PBAT/PLA/TP共混物的制备

将PBAT和PLA置于60 ℃真空干燥箱中干燥10 h，按质量比90:10混合，随后按PBAT/PLA总质量分别添加0.2%，0.5%，1.0%和2.0%的TiO_2-PHMB，混合均匀后加入到双螺杆挤出机中熔融共混，水冷切粒，再经单螺杆吹膜机挤出、吹膜，制备得到PBAT/PLA/TiO_2-PHMB共混薄膜，为了方便描述，将其标记为PBAT/PLA/TP薄膜。双螺杆挤出机温度依次为135 ℃，150 ℃，160 ℃，170 ℃，165 ℃，160 ℃和150 ℃，转速100 r/min；吹膜机从进料口到口模各加热段温度分别为130 ℃，160 ℃，165 ℃和140 ℃，螺杆转速30 r/min。

1.4 测试与表征

1.4.1 红外光谱分析：采用美国Nicolet iS50型红外光谱仪（FT-IR）分析TiO_2-KH560和TiO_2-PHMB的官能团。将样品粉末与干燥的溴化钾固体粉末按质量比1:100混合研磨均匀，压片后进行光谱扫描，扫描范围为400~4000 cm^{-1}，分辨率4 cm^{-1}。

1.4.2 X射线光电子能谱分析：采用英国Kratos Analytical公司Axis Ultra型X射线光电子能谱（XPS）分析TiO_2-PHMB表面元素。Al Kα X射线为激发源，光子能量为1486.6 eV。

1.4.3 水接触角测定：将改性前后的TiO_2纳米粒子粉末压成表面光滑的圆片，采用普塞特PT-705B型水滴角测量仪测试其水接触角，分析其表面润湿性。

1.4.4 热稳定性分析：采用瑞士梅特勒TG-DSC热分析仪测试TiO_2-KH560，TiO_2-PHMB和PBAT/PLA/TP薄膜在氮气（20 mL/min）氛围中的热稳定性能。

测试温度范围为25~800 ℃,升温速率10 ℃/min。

1.4.5 水蒸气透过性能测试:根据国标GB/T1037-1988,采用兰光机电技术有限公司W3/031型水蒸气透过率测试仪测试PBAT/PLA/TP薄膜的水蒸气透过率。测试温度38 ℃,湿度为90% RH,每组测试3个平行样。水蒸气透过系数由式(1)计算而得

$$WVP = \frac{\Delta m \times d}{A \times t \times \Delta p} \quad (1)$$

式中:*WVP*——水蒸气透过系数,g·cm/(cm²·s·Pa);Δ*m*——测试时间内增加的质量,g;*d*——试样厚度,cm;*A*——测试面积,cm²;*t*——测试时间,h;Δ*p*——试样两侧蒸气压差,Pa。

1.4.6 结晶性能分析:采用瑞士梅特勒DSC 3型差示扫描量热仪对PBAT/PLA/TP薄膜的结晶性能进行测试。取5~10 mg样品,在氮气氛围中于-70~200 ℃进行升温曲线及降温曲线的测试,速率为10 ℃/min。以第二次升温数据按式(2)计算PBAT的结晶度(X_c),

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{W_f \times \Delta H_0} \quad (2)$$

式中:ΔH_m——PBAT熔融焓值,J/g;W_f——共混膜中PBAT的质量分数,%;ΔH_0——理想状态下PBAT结晶时的结晶焓,114 J/g。

1.4.7 微观形貌表征:将薄膜于液氮中脆断,喷金处理断面,采用日本日立Regulus 8100型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察PBAT/PLA/TP薄膜的形态,加速电压为5 kV。

1.4.8 力学性能测试:将样条置于深圳新三思材料有限公司的CMT4204万能力学实验机,按照国标GB/T1040-2003对样条进行拉伸性能测试。拉伸速度为250 mm/min,每组样品测试5个平行样。

1.4.9 保鲜性能分析:从当地超市购买新鲜的樱桃,将樱桃等分后放入PBAT/PLA空白膜、市售低密度聚乙烯保鲜袋和PBAT/PLA/1%TP保鲜膜中,密封后在4 ℃冰箱存放,定期取出拍照对比樱桃外观的变化。

1.5 抗菌试验

1.5.1 粉末抗菌性能分析:采用平板菌落计数法测试纳米TiO_2,PHMB和TiO_2-PHMB的抗菌性能,大肠杆菌(*E.coli*)和金黄色葡萄球菌(*S.aureus*)为测试菌种。分别取0.5 g纳米TiO_2,PHMB,TiO_2-PHMB和二氧化硅粉末(对照)加入三角烧瓶中,与95 mL磷酸盐缓冲溶液混匀后,加入5.0 mL预制菌悬液(约为10^5 cfu/mL)。置于恒温摇床振荡接触2 h,设置温度为37 ℃,相对湿度90%。将样液稀释后,用平板计数的方法对菌液进行计数。重复3次实验,结果取平均值。R=(A-B)/A,式中:R——抑菌率;A——对照样品平均回收菌落数,cfu/mL;B——试验样品平均回收菌落数,cfu/mL。

1.5.2 薄膜抗菌性能分析:采用平板菌落计数法测试薄膜抗菌性能,*E.coli*和*S.aureus*为测试菌种。将抗菌薄膜和无抗菌薄膜(对照)切成边长为50 mm的正方形,同时将无抗菌PE薄膜切成边长为40 mm的正方形作为覆盖膜,用移液枪准确吸取0.2 mL(约为10^5 cfu/mL)菌液,滴入各个平皿中的测试片上。在菌液上方盖上覆盖膜,于恒温培养箱中进行24 h培养,温度为37 ℃,相对湿度90%。24 h后,用洗脱液洗脱菌液,采用平板计数的方法对洗脱液进行计数。每组样品测试3个平行样,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2-PHMB的表征

2.1.1 FT-IR分析:Fig.1(a)为纳米TiO_2,TiO_2-KH560和TiO_2-PHMB的红外光谱图。由Fig.1(a)可见,相比纳米TiO_2,TiO_2-KH560在3300 cm^{-1}左右的—OH峰变弱,但在2856 cm^{-1}和2934 cm^{-1}出现了KH560的—CH_2伸缩振动峰,同时在910 cm^{-1}和1255 cm^{-1}出现了KH560环氧基特征峰[13]。此外,1102 cm^{-1}为Si—O—Si振动峰[14],这是由于KH560硅烷氧基团发生水解反应生成的—SiOH与纳米TiO_2表面吸附的—OH形成了分子间氢键,经过加热和脱水反应形成了共价键。TiO_2-PHMB红外谱图在910 cm^{-1}和1255 cm^{-1}处的环氧基团特征峰消失,同时在1354 cm^{-1}出现了PHMB的C—N振动峰,1641 cm^{-1}为胍基C=N伸缩振动峰,这些结果初步表明PHMB端氨基与环氧基发生了开环反应,PHMB成功接枝在纳米TiO_2表面,其反应机理如Fig.2所示。

2.1.2 XPS分析:Fig.1(b)为TiO_2-KH560和TiO_2-PHMB的XPS全谱图。如Fig.1(b)所示,与TiO_2-KH560相比,TiO_2-PHMB的XPS全光谱扫描出现了

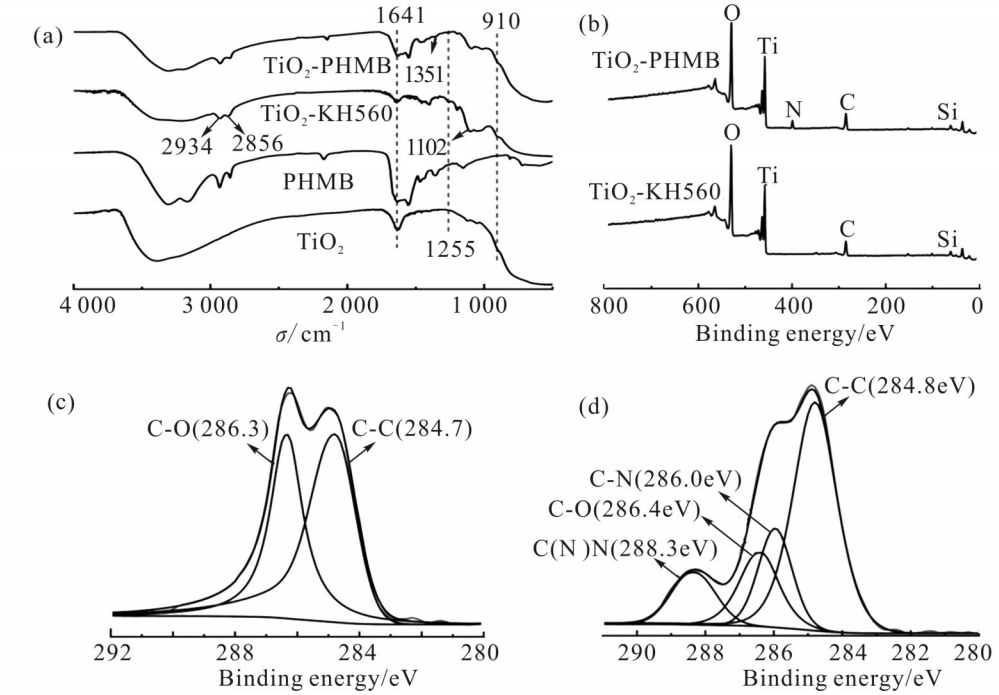


Fig. 1 (a) FT-IR spectra of TiO_2-KH560 and TiO_2-PHMB; (b) XPS survey spectra and high-resolution XPS scan spectra on C 1s of (c)TiO_2-KH560 and (d) TiO_2-PHMB

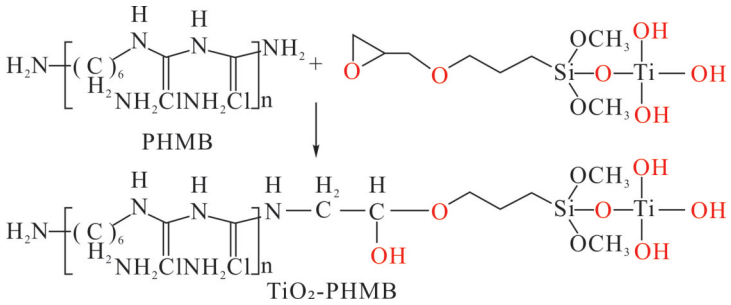


Fig. 2 Possible reaction between TiO_2 and PHMB



Fig. 3 Water contact angle images of the samples: (a) TiO_2; (b) TiO_2-KH560; (c) TiO_2-PHMB

N元素的特征峰。Fig.1(c)为C 1s的高分辨扫描图，参考相关文献，可通过XPS分峰软件将TiO_2-KH560的C 1s分成2个特征峰，对应于2种碳键的结合能，其中284.7 eV和286.3 eV分别归属于C—C键和C—O键。接枝PHMB后C 1s可拟合出4个特征峰，如Fig.1(d)所示，谱图在286.0 eV出现了C—N键的结合能，同时在288.3 eV出现了胍基中C(N+)N[15]。XPS分析进一步说明PHMB成功接枝在纳米TiO_2表面。

2.1.3 水接触角分析：纳米TiO_2疏水性能的改善能够增强其与PBAT/PLA之间的相容性，从而使纳米粒子均匀分散在PBAT/PLA基质中[16]。改性前后纳米TiO_2的水接触角如Fig.3所示，纳米TiO_2表面水接触角仅为5.5°，表面为超亲水性。KH560硅烷改性和接枝PHMB之后水接触角显著增大，分别为47.2°和40.2°，表面疏水性得到提高。这是因为KH560结构中存在长烷基链，修饰后减少了TiO_2表面羟基的数量，从而提高了其疏水性，而PHMB结构中含

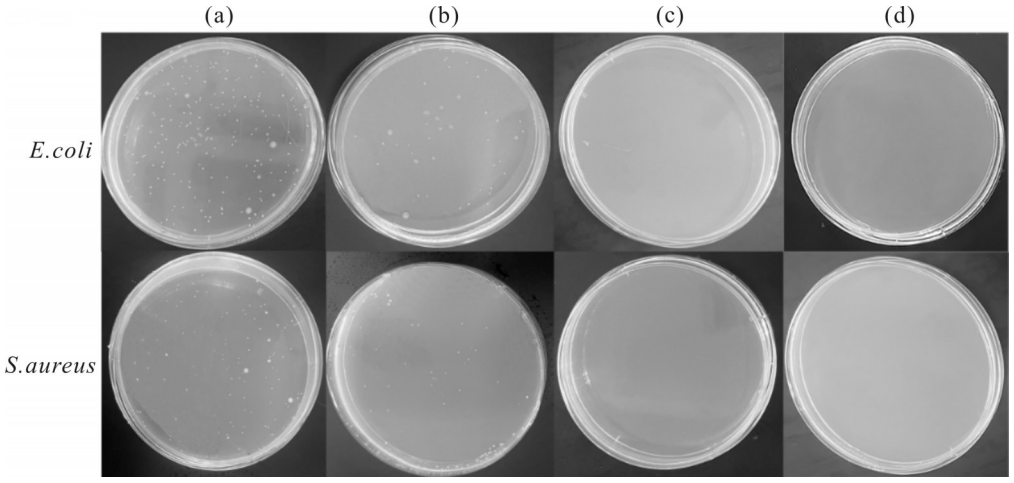


Fig. 4 Antibacterial properties of the samples: (a) control; (b) TiO_2; (c) PHMB; (d) TiO_2-PHMB

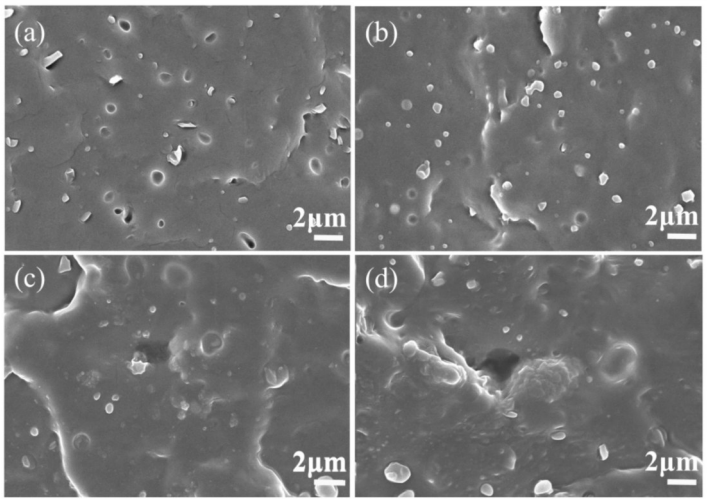


Fig. 5 SEM images of PBAT/PLA/TP blends:(a) PBAT/PLA; (b) PBAT/PLA/0.5% TP; (c) PBAT/PLA/1% TP;(d) PBAT/PLA/2%TP

有氨基官能团,TiO_2-KH560接枝PHMB后疏水性略有下降。

2.1.4 抗菌性能分析:抗菌实验结果如Fig.4所示。没添加抗菌剂的对照组培养皿的菌落较为密集,添加纳米TiO_2后*E.coli*和*S.aureus*菌落明显减少,但其对二者的抑菌率仅为40.60%和75.30%,抗菌性能较差。而添加PHMB后,培养皿无*E.coli*和*S.aureus*菌落,说明其抗菌性能强。添加TiO_2-PHMB后,平皿中也无*E.coli*和*S.aureus*菌落生长,抑菌率均超过99.9%。纳米TiO_2在光照下产生激发态电子、空穴及相应强氧化性自由基,从而起到杀菌的作用。纳米TiO_2接枝PHMB后,其表面所带的正电荷可与细菌细胞膜上所带负电荷相结合,造成胞内物质的泄露。TiO_2-PHMB具有协同抗菌效应,纳米TiO_2接枝PHMB后的抗菌性能得到显著提高[17]。

2.2 PBAT/PLA/TP膜的表征

2.2.1 PBAT/PLA/TP的微观形貌:改性前后薄膜的扫描电镜断面形貌如Fig.5所示。未添加抗菌剂的薄膜经过液氮脆断后,可以观察到明显的PLA剥落的分散相颗粒,表明PBAT和PLA两者的界面作用力较弱。随着TiO_2-PHMB抗菌剂添加量的增大,PLA分散相颗粒逐渐减小,当添加量为1%时,PLA分散相颗粒基本消失,说明引入TiO_2-PHMB能改善PBAT和PLA的界面相容性,当添加量为2%时,可看到TiO_2-PHMB在基体中出现了明显的团聚。

2.2.2 PBAT/PLA/TP的力学性能:PBAT/PLA/TP薄

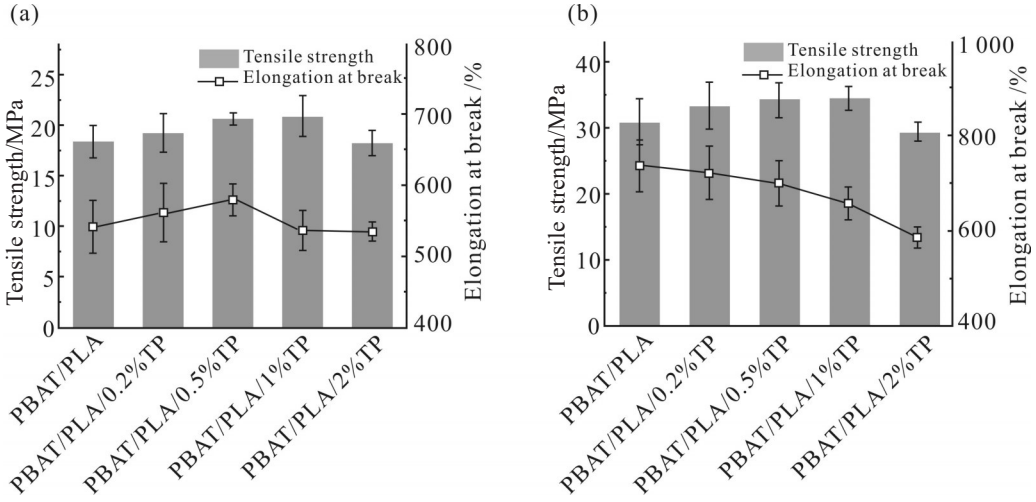


Fig. 6 Mechanical properties of PBAT/PLA/TP films: (a) TD; (b) MD

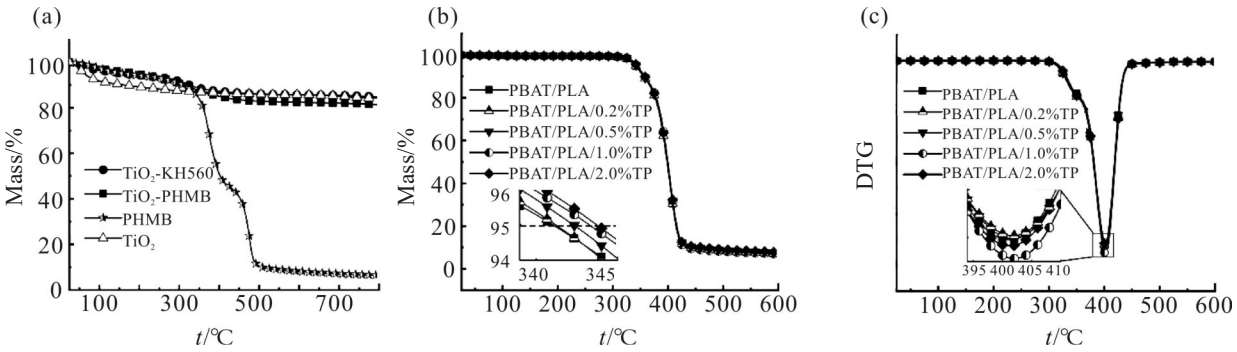


Fig. 7 (a) TGA curves of TiO_2-KH560 and TiO_2-PHMB; (b) TGA and (c) DTG curves of PBAT/PLA/TP films

膜的力学性能如Fig.6所示。PBAT/PLA薄膜的纵向（MD）拉伸强度为30.83 MPa，横向（TD）为18.31 MPa。随着TiO_2-PHMB含量的增加，PBAT/PLA/TP薄膜的纵横向拉伸强度均呈现先上升后下降的趋势。当添加1%的TiO_2-PHMB后，PBAT/PLA/TP薄膜的纵横向拉伸强度分别上升至34.44 MPa和20.82 MPa，分别提升了11.7%和13.7%，纵横向断裂伸长率分别为658%和536%。添加2%的TiO_2-PHMB后，纵横向拉伸强度分别下降至29.35 MPa和18.15 MPa，纵横向断裂伸长率分别为585%和534%。

薄膜在受到外力作用时，不仅要克服聚合物分子链间的作用力，而且要克服聚合物与TiO_2-PHMB纳米抗菌剂之间的作用力。附着在基体上的TiO_2-PHMB可吸收部分应力，适当添加时能减少应力集中和传递能量，从而提高PBAT/PLA/TP薄膜的力学性能。随着TiO_2-PHMB添加量的继续增加，不可避免的发生团聚(如Fig.5(d)所示)，使薄膜产生缺陷，导致材料的力学性能变差[18]。

2.2.3 热性能分析：纳米TiO_2改性前后的TGA曲线如Fig.7(a)所示。根据TG图可估算KH560和PHMB的相对质量占比。在0~100 ℃范围内，失重为样品中水分的蒸发，纳米TiO_2失重率为8.23%，KH560改性后在此阶段质量损失为2.97%，TiO_2-PHMB失重率为2.90%，这是由于纳米TiO_2表面吸附水分蒸发所致。改性后的纳米TiO_2在0~100 ℃范围内质量损失相对较少，说明改性后的TiO_2粒子表面呈现疏水性，吸附的水分子少。200~800 ℃范围内纳米TiO_2失重率为7.24%，主要是纳米TiO_2表面羟基断裂分解所致。TiO_2-KH560在此阶段失重率为11.79%，为纳米TiO_2表面羟基断裂分解及表面硅烷的热分解所致[19]。接枝PHMB后的TiO_2-PHMB质量损失为15.79%，由此估算可知，KH560的包覆量约为4.55%，而纳米TiO_2表面接枝的PHMB的质量占比为4.0%。

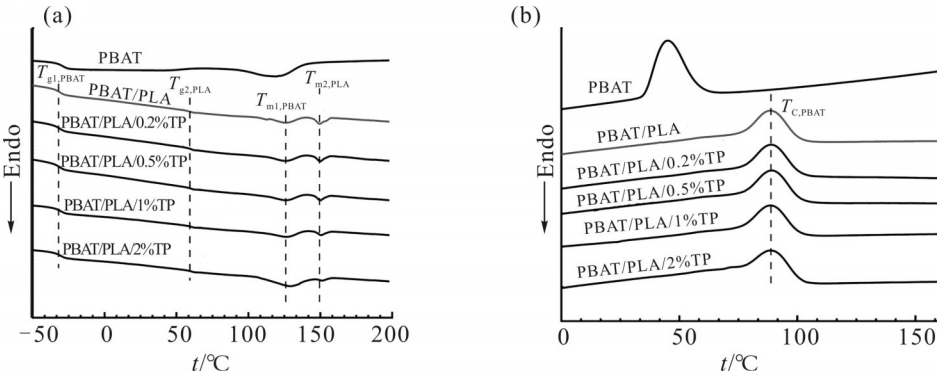


Fig. 8 DSC curves of PBAT/PLA /TP films: (a) second heating; (b) first cooling

Tab. 1 Thermal parameters of PBAT/PLA/TP films

Sample	T_{g1}/℃	T_{g2}/℃	ΔT_g/℃	T_{m1}/℃	T_{m2}/℃	T_C/℃	X_C/℃	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃
PBAT	-29.6			122.0		44.8	11.5	362.2	401.4
PBAT/PLA	-32.2	59.8	92.0	125.5	149.3	88.8	3.3	341.0	401.3
PBAT/PLA/0.2%TP	-31.6	60.2	91.8	126.2	150.0	88.5	3.2	342.1	401.2
PBAT/PLA/0.5%TP	-31.2	59.8	91.0	126.1	150.2	89.3	3.4	341.2	401.5
PBAT/PLA/1.0%TP	-31.1	59.3	90.4	126.2	150.6	88.8	3.1	343.1	401.7
PBAT/PLA/2.0%TP	-31.0	59.0	90.0	127.1	151.3	88.6	2.6	343.6	401.8

PBAT/PLA/TP薄膜的TGA和DTG曲线如Fig.7(b)和Fig.7(c)所示，温度参数见Tab.1。添加TiO_2-PHMB后，PBAT/PLA/TP薄膜的初始分解温度($T_{5\%}$)有小幅度提升，最大分解温度(T_{max})没有明显变化，表明共混体系中少量抗菌剂的引入对PBAT/PLA薄膜热稳定性的影响较小，不影响分解温度。

2.2.4 PBAT/PLA/TP的结晶性能：Fig.8为PBAT/PLA/TP薄膜在给定的降温速率下从熔融状态冷却的降温过程的DSC曲线，温度参数见Tab.1。从Fig.8可见，PBAT/PLA薄膜有2个玻璃化转变温度(T_{g1}，T_{g2})以及2个熔融温度(T_{m1}，T_{m2})，表明二者在热力学上的相容性差。添加TiO_2-PHMB后，PBAT/PLA/TP薄膜两相之间的玻璃化转变温度差值(ΔT_g)减小，这是由于添加TiO_2-PHMB改善了PBAT和PLA之间的相分离程度，但对PBAT/PLA薄膜的熔融温度影响不大，这与文献报道的结果一致[20,21]。当TiO_2-PHMB添加量为2%时，结晶温度(T_C)无明显变化，而结晶度(X_C)从3.3%下降到2.6%，这是由于部分TiO_2-PHMB抗菌剂在基体中团聚，增大了PBAT分子链运动的阻力，从而引起PBAT结晶度的下降[22]。

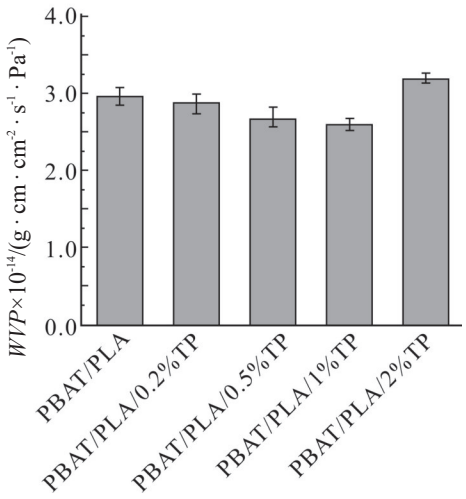


Fig. 9 Water vapor permeability coefficient of PBAT/PLA/TP films

2.2.5 阻隔性能分析：由于PBAT，PLA等生物降解材料水蒸气透过率远远大于传统PE的水蒸气透过率[23]，因此生物降解保鲜膜在用于食品保鲜期间，相对PE保鲜膜会有更多的水分流失，一定程度上会影响食品的色泽和饱满度。如Fig.9所示，随着TiO_2-PHMB添加量增加，PBAT/PLA/TP薄膜水蒸气透过率先下降后升高。当添加量为1%时，*WVP*值从

2.96×10^{-14} g·cm/(cm²·s·Pa)下降到2.59×10^{-14} g·cm/(cm²·s·Pa)，相比于PBAT/PLA膜降低了12.50%，水蒸气阻隔性能得到提升，主要原因是添加TiO_2-PHMB抗菌剂增加了水蒸气分子扩散的路径，这对水果保鲜期间减少水分流失是有利的。当添加量为2%时，*WVP*值有所增加，水蒸气阻隔性能反而下降，可能是因为纳米粒子部分聚集致使原本致密的薄膜中出现空隙，导致水蒸气分子更容易通过[24]。

2.2.6 抗菌性能分析：抗菌实验结果及抑菌率结果如Fig.10和Tab.2所示。*R*为抑菌率。$R=(U_t-A_t)/U_t$。U_t——未经抗菌处理的对照试样与菌液接触一定时间后平均回收菌落数，单位为cfu/片；A_t——抗菌处理试样与菌液接触一定时间后平均回收菌落数，单位为cfu/片。

结合抗菌剂对薄膜力学性能和水蒸气透过率等性能的影响，将1%含量的TiO_2-PHMB抗菌剂作为PBAT/PLA膜中最佳添加量进行抗菌实验。随着TiO_2-PHMB抗菌剂添加量的增大，PBAT/PLA/TP薄膜对2种细菌的抑菌率增加。当TiO_2-PHMB添加量为1%时，PBAT/PLA/TP薄膜对*E.coli*和*S.aureus*抑菌率分别达到了62.70%和84.54%。而添加1%的纳米TiO_2时，PBAT/PLA/TiO_2薄膜对*E.coli*和*S.aureus*的抑菌率仅为38.88%和54.54%，添加1%的PHMB时，PBAT/PLA/PHMB薄膜对*E.coli*和*S.aureus*的抑菌率为53.96%和68.18%。说明纳米TiO_2能与表面接枝的PHMB产生协同抗菌效应，达到了更好的抗菌效果，应用在水果保鲜有望延缓水果腐败变质。

2.2.7 保鲜性能分析：PBAT/PLA/TP保鲜袋和市售PE保鲜袋对樱桃的保鲜效果对比如Fig.11所示。分别使用PBAT/PLA保鲜袋、PE保鲜袋和PBAT/PLA/1%TP保鲜袋包装樱桃，4 ℃冰箱存放5 d后PBAT/PLA生物降解保鲜袋和PE保鲜袋包装的樱桃表面均开始出现腐烂发黑，而PBAT/PLA/1%TP保鲜袋包覆的樱桃未出现腐烂。经过11 d的存放后，PBAT/PLA保鲜袋和PE保鲜袋包装的樱桃基本全部腐烂，而PBAT/PLA/1%TP保鲜袋包装的樱桃仅出现极少

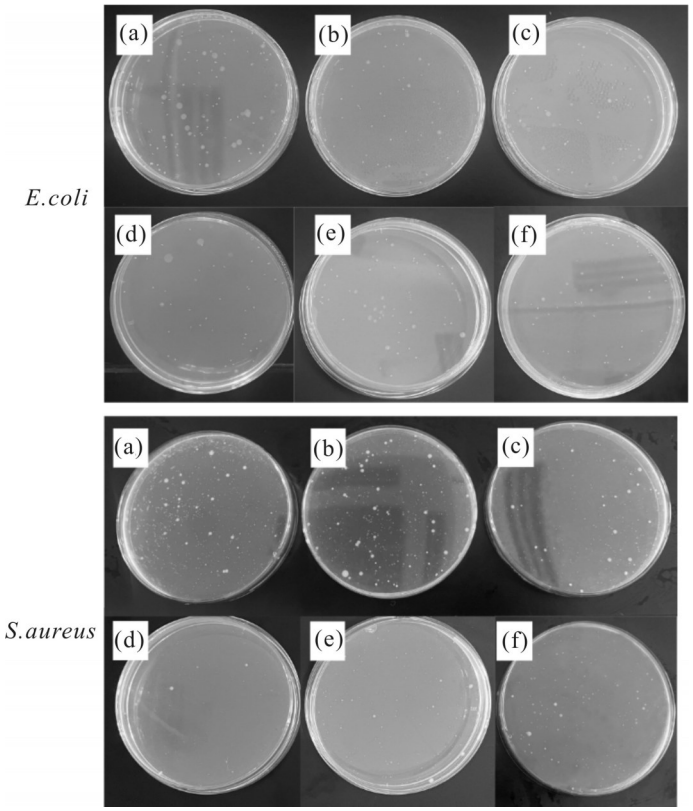


Fig. 10 Antibacterial activities of films with different TiO_2-PHMB contents against *E.coli* and *S.aureus*: (a) PBAT/PLA; (b) PBAT/PLA/0.2%TP; (c) PBAT/PLA/0.5%TP; (d) PBAT/PLA/1%TP; (e) PBAT/PLA/1%PHMB; (f) PBAT/PLA/1%TiO_2

Tab. 2 Antibacterial properties of films with different TiO_2-PHMB contents

	Sample	Average number of colones after exposure to 24 h		*R*/%
		$U_t\times10^{-5}$	$A_t\times10^{-5}$	
E. coli (cfu/piece)	PBAT/PLA	1.26		
	PBAT/PLA/0.2%TP		0.62	50.79
	PBAT/PLA/0.5%TP		0.54	57.14
	PBAT/PLA/1.0%TP		0.47	62.70
	PBAT/PLA/1.0%PHMB		0.58	53.96
	PBAT/PLA/1.0%TiO_2		0.77	38.88
S.aureus (cfu/piece)	PBAT/PLA	4.40		
	PBAT/PLA/0.2%TP		4.0	9.09
	PBAT/PLA/0.5%TP		2.8	36.36
	PBAT/PLA/1.0%TP		0.68	84.54
	PBAT/PLA/1.0%PHMB		1.4	68.18
	PBAT/PLA/1.0%TiO_2		2.0	54.54

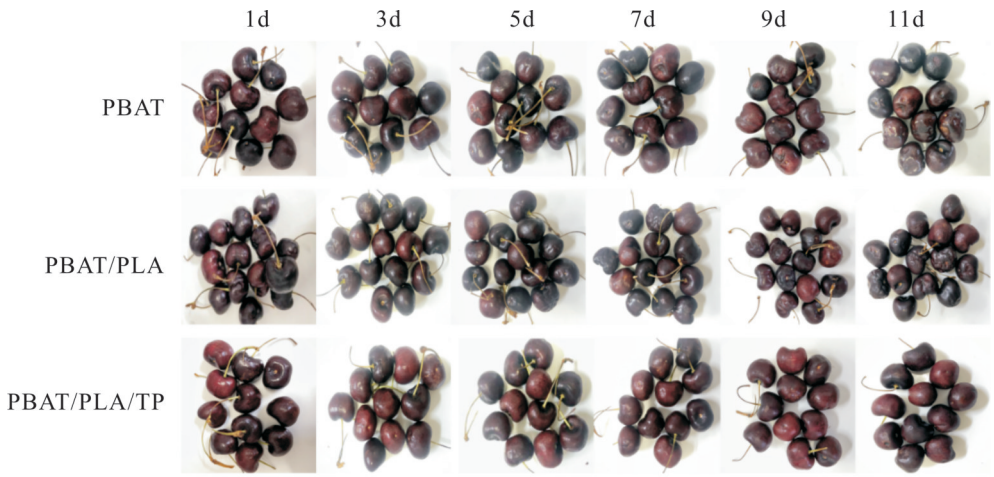


Fig. 11 Comparison between PBAT/PLA/TP film and commercial PE package on cherry refreshing

数的腐败斑点。同时PBAT/PLA保鲜袋包装的樱桃相比于PBAT/PLA/1%TP保鲜袋包装的樱桃表面出现更加明显的失水皱缩,这是由于微生物生长的消耗及相对更高的水蒸气透过率使更多的水分流失所致。相对而言,添加抗菌剂的PBAT/PLA/1%TP保鲜袋具有更优异的保鲜效果,这是因为PBAT/PLA/1%TP保鲜袋具备一定的抗菌性能及更高的水蒸气阻隔性能,能够杀灭有害微生物和抑制微生物的滋生,减少了樱桃中水分的流失,从而延长了樱桃的保鲜期。

3　结论

本文采用硅烷偶联剂表面改性纳米TiO_2并接枝聚胍制备了一种新型抗菌剂TiO_2-PHMB,将其应用于PBAT/PLA生物降解保鲜膜,得出以下结论。PHMB成功接枝在纳米TiO_2表面,接枝质量占比4.0%。改性后的TiO_2疏水性和抗菌性得到明显提升,具有较好的相容性和抗菌性。添加TiO_2-PHMB后改善了PBAT/PLA薄膜的力学性能、水蒸气透过率和抗菌性能,但对热稳定性影响不大。当TiO_2-PHMB添加量为1%时,PBAT/PLA/TiO_2-PHMB生物

降解抗菌保鲜膜综合性能最优，纵横向拉伸强度分别提升了11.7%和13.7%，水蒸气透过率降低了12.50%，对*E.coli*和*S.aureus*的抗菌率分别达到62.70%和84.54%，对水果具有良好的保鲜作用。本文所制备的PBAT/PLA/TiO_2-PHMB生物降解抗菌保鲜膜不仅具有较好的抗菌和保鲜性能，同时还解决了保鲜膜堆肥还田后的塑料污染问题，具有较好的应用前景。

参考文献：

[1] Vroman I, Tighzert L. Biodegradable polymers[J]. Materials, 2009, 2:307-344.

[2] Moradi M, Kousheh S A, Razavi R, *et al*. Review of microbiological methods for testing protein and carbohydrate-based antimicrobial food packaging[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021,111: 595-609.

[3] Brockgreitens J, Abbas A. Responsive food packaging: recent progress and technological prospects[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2016,15: 3-15.

[4] Kenawy E, Worley S D, Broughton R. The chemistry and applications of antimicrobial polymers: a state-of-the-art review [J]. Biomacromolecules, 2007,8: 1359-1384.

[5] Windler L, Height M, Nowack B. Comparative evaluation of antimicrobials for textile applications[J]. Environment International, 2013, 53: 62-73.

[6] Azeredo H M C, Otoni C G, Corrêa D S, *et al*. Nanostructured antimicrobials in food packaging- recent advances[J]. Biotechnology Journal, 2019,14: 1900068.

[7] Kwon S, Fan M, Cooper A T, *et al*. Photocatalytic applications of micro- and nano- TiO_2 in environmental engineering[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2008, 38: 197-226.

[8] Mehrizad A, Zare K, Aghaie H, *et al*. Removal of 4-chloro-2-nitrophenol occurring in drug and pesticide waste by adsorption onto nano- titanium dioxide[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2012, 9: 355-360.

[9] Luo S, Zhang P, Gao D. Preparation and properties of antimicrobial poly(butylene adipate- co- terephthalate)/TiO_2 nanocomposites films[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2020, 59: 248-261.

[10] 李森, 程江, 文秀芳, 等. 聚合物包覆改性纳米二氧化钛的研究进展[J]. 日用化学工业, 2007, 37(2): 116-119.
Li S, Cheng J, Wen X F, *et al*. Progress on surface modification of polymer encapsulated nano- TiO_2[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2007, 37(2):116-119.

[11] Yuan Y, Chen H. Preparation and characterization of a biodegradable starch- based antibacterial film containing nanocellulose and polyhexamethylene biguanide[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 30: 100718.

[12] Cao W, Wei D, Jiang Y, *et al*. Surface chemical bonding with poly (hexamethylene guanidine) for non-leaching antimicrobial poly (ethylene terephthalate) [J]. Journal of Materials Science, 2019, 54: 2699-2711.

[13] Xia R, Xi J, Zhang Z, *et al*. Curing behavior of UV-initiated surface-modified nano- TiO_2/epoxy resin prepolymers and the properties of cured composites[J]. Polymers, 2023, 15: 1756.

[14] Liu X, Sun H, Liu S, *et al*. Mechanical, dielectric and actuated properties of carboxyl grafted silicone elastomer composites containing epoxy- functionalized TiO_2 filler[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 393: 124791.

[15] 张孜文, 张康民, 杨建军, 等. 聚六亚甲基胍盐酸盐功能化中空纳米二氧化硅制备新型抗菌剂的研究[J]. 材料工程, 2020(3): 40-46.
Zhang Z W, Zhang K M, Yang J J, *et al*. Novel antibacterial agent prepared by poly(hexamethylene guanidine hydrochloride) functionalized hollow nano- silica[J]. Journal of Materials Engineering, 2020(3): 40-46.

[16] Guo S, Zhang J, Shao M, *et al*. Selective adsorption of bovine hemoglobin on functional TiO_2 nano-adsorbents: surface physic-chemical properties determined adsorption activity[J]. Materials Research Express, 2015, 2: 045101.

[17] 谢辉, 向书永, 朱才镇, 等. 抗菌高分子材料研究进展及应对策略[J]. 高分子材料科学与工程, 2021,37(2): 149-156.
Xie H, Xiang S Y, Zhu C Z, *et al*. Progress and countermeasures of antibacterial polymer materials [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021,37(2):149-156.

[18] Cardoso L G, Pereira Santos J C, Camilloto G P, *et al*. Development of active films poly (butylene adipate co-terephthalate)-PBAT incorporated with oregano essential oil and application in fish fillet preservation[J]. Industrial Crops and

Products, 2017, 108: 388-397.

[19] Gerez C L, Torres M J, Font De Valdez G, *et al*. Control of spoilage fungi by lactic acid bacteria[J]. Biological Control, 2013, 64: 231-237.

[20] Zehetmeyer G, Meira S M M, Scheibel J M, *et al*. Influence of melt processing on biodegradable nisin-PBAT films intended for active food packaging applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133: 43212.

[21] Abdelwahab M A, Taylor S, Misra M, *et al*. Thermo-mechanical characterization of bioblends from polylactide and poly(butylene adipate- co- terephthalate) and lignin[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2015, 300: 299-311.

[22] Ramos M, Jiménez A, Peltzer M, *et al*. Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 109: 513-519.

[23] Li J, Lai L, Wu L, *et al*. Enhancement of water vapor barrier properties of biodegradable poly(butylene adipate- co-terephthalate) films with highly oriented organomontmorillonite [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 6654-6662.

[24] Xing Y, Li X, Zhang L, *et al*. Effect of TiO_2 nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film [J]. Progress in Organic Coatings, 2012,73: 219-224.

Preparation and Properties of PBAT/PLA Antimicrobial Cling Films with Polihexamethylene Guanidine Functionalized Titanium Dioxide as Antimicrobial Agent

Wentao Sun[1], Jiarong Gong[1], Xinyu Liu[1], Pingfan Xu[1,2], Yuansen Liu[1,3,4], Yaofa Luo[1], Peikun Zhang[1], Yuan Liu[4]

(*1. School of Advanced Manufacturing, Fuzhou University, Jinjiang 362251, China;2. Key Laboratory of Ecological Environment and Information Atlas, Fujian Provincial University, Putian 351100, China;3. Third Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Technical Innovation Center for Utilization of Marine Biological Resources, Xiamen 361005, China;4. Polymer Research Institute, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: TiO_2-PHMB antimicrobial agent was prepared by grafting poly (hexamethylene biguanide hydrochloride) (PHMB) onto the surface of nano-TiO_2 using a silane coupling agent as bridge. Subsequently, the antimicrobial agent was melt-blended with polybutylene adipate terephthalate/polylactic acid (PBAT/PLA) and blown to obtain PBAT/PLA/TiO_2-PHMB biodegradable antimicrobial cling film. The study aimed to investigate the effects of different antimicrobial agent contents on the morphological structure, mechanical properties, thermal stability, water vapor permeability, and antimicrobial performance of the films. The results show that when the concentration of TiO_2-PHMB antimicrobial agent is 1%, the longitudinal and transverse tensile strength of the PBAT/PLA packaging film are increased by 11.7% and 13.7%, respectively, while maintaining a rupture elongation of 658% and 536%, while the water vapor permeability is decreased by 12.50%. The film inhibitory rate against Escherichia coli (*E.coli*) and Staphylococcus aureus (*S.aureus*) reaches 62.70% and 84.54%, respectively, while exhibiting good preservation effects on fresh cherries.

Keywords: nano-TiO_2; poly(hexamethylene biguanide hydrochloride); antibacterial; biodegradable; cling film