

# 抗菌淀粉/PVA 复合薄膜的合成

张家佳,潘远凤\*,杨贵涵,张 建

(广西大学 化学化工学院广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室,广西南宁 530004)

**摘要:**利用氢键结合原理将聚六亚甲基盐酸胍(PHMG)与碱性白土结合制得抗菌胍土,并将其应用于淀粉/PVA 复合薄膜中。采用 XRD、热重分析仪等研究了胍土的结构和性能。结果表明:PHMG 裹附在碱性白土表面上并有部分插入碱性白土层间,胍土具有良好的热稳定性,可以满足淀粉/PVA 薄膜加工制备条件需要。胍土对大肠杆菌的杀菌率可达 99%,说明胍土具有良好的抗菌、杀菌性能。胍土作为填充材料加入到淀粉/PVA 薄膜中,最佳添加量为 2%,所得复合膜的抗拉强度增加 60%,断裂伸长率增加 29%,并具有明显的抑菌圈。

**关键词:**聚六亚甲基盐酸胍;淀粉;抗菌;薄膜

**中图分类号:** TB33;TB34

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2014)06-0055-03

## Synthesis of antimicrobial starch/PVA films

ZHANG Jia-jia, PAN Yuan-feng\*, YANG Cui-han, ZHANG Jian

(Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

**Abstract:** Hydrogen bonding principle is used to combine polyhexamethylene guanidine hydrochloride (PHMG) with alkaline clay to prepare antimicrobial PHMG clay. The resulting PHMG clay is incorporated into the modified starch/PVA films. The structure and properties of PHMG clay are studied by XRD and thermogravimetry, respectively. The results show that PHMG adsorbs on the surface of alkaline clay and partially intercalates into the interlamination of alkaline clay as well. Furthermore, PHMG clay has good thermal stability, which meets the processing requirements. Meanwhile, the PHMG clay exhibits excellent antimicrobial property and the inhibition rate reaches 99%. When PHMG clay is added to starch/PVA films as fillers with an optimal amount (2%), the tensile strength and elongation at break of the composite films can be improved by 60% and 29%, respectively. Moreover, the obtained composite films show evident inhibition zone.

**Key words:** polyhexamethylene guanidine hydrochloride; starch; antimicrobial; films

聚六亚甲基胍是一种环保高分子聚合物,具有优异的水溶性,广谱的抗菌性能,良好的生物相容性以及无毒性,可在常温下使用,是优异的抗菌、杀菌剂,在工业、农业、医用和日常生活中有着极其广泛的应用。目前,国内聚六亚甲基胍的应用主要集中在日常杀菌消毒和抗菌材料领域。以聚六亚甲基单胍为主要成分的杀菌剂主要用于日常的消毒杀菌,如 P1000 系列产品;P2201 系列主要作为日常用化学品及湿巾等产品的杀菌防霉;P3000 系列主要作为塑料抗菌剂,主要应用于医院、学校、宾馆、公共场所、家庭等环境物体表面消毒以及手、皮肤的消毒<sup>[1-5]</sup>。

淀粉/PVA 可降解塑料的研究开发最早可追溯到 20 世纪 80 年代初,但是淀粉/PVA 塑料薄膜的机械性能和力学性能低,且容易吸水发生霉变,这些难以解决的问题一直制约着淀粉可降解塑料的发展。

碱性白土是本课题组新开发的一种改性膨润

土,他是由氢氧化钙与活性白土表面的活性中心发生反应,负载在活性白土表面制得<sup>[6-7]</sup>。笔者利用氢键结合原理将碱性白土与聚六亚甲基胍进行复合,制备出新型抗菌胍土,研究了胍土的性质与抗菌性,然后将该胍土添加到淀粉/PVA 薄膜中,考察胍土对薄膜的抗菌性和力学性能的影响。该胍土由于具有很强的亲水性,可以均匀地分散在淀粉/PVA 混合胶液中,添加到淀粉/PVA 复合薄膜中,不仅提高复合膜的机械强度,同时又赋予了复合膜抗菌性能,有望应用于医疗卫生、食品包装材料等领域。

## 1 试验

### 1.1 原料

碱性白土,按文献[6-7]所述方法进行自制,氢氧化钙容量为 1.85 mmol/g;聚乙烯醇(简称 PVA),聚合度为 1 750 ± 50,国药集团化学试剂有限公司生产;去离子水,自制;木薯淀粉,工业级,广西

收稿日期:2013-12-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21306027);广西自然科学基金资助项目(2013GXNSFC A019004);广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室主任课题基金资助项目(2012Z04)

作者简介:张家佳(1988-),男,硕士生,研究方向为材料化工,18275729944@163.com;潘远凤(1977-),女,博士,教授,研究方向为功能高分子材料,通讯联系人,panyf@gxu.edu.cn。

明阳生化科技股份有限公司生产;硫酸,分析纯,上海化学试剂有限公司生产;甲醛,分析纯,广东光华化学厂有限公司生产;聚六亚甲基盐酸胍,参照文献[5]用盐酸胍和己二胺熔融缩聚制备而得。

## 1.2 仪器设备

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,河南郑州长城科工贸有限公司生产;SXJQ-1 数显直流无级调速搅拌器,河南郑州长城科工贸有限公司生产;KQ2200E 超声波清洗机,昆山超声仪器有限公司生产;320 型程控箱式马弗炉,德国纳博热公司生产;XiangYi L-550 离心机,湘仪离心机仪器有限公司生产;S-3400 型扫描电子显微镜,日本日立公司生产;DNS100 型电子万能试验机,长春市试验机研发有限公司生产。

## 1.3 抗菌胍土的制备

称取 5.0 g 碱性白土和 3.0 g 聚六亚甲基盐酸胍(PHMG)置于洁净干燥斜三口烧瓶中,加入 50 mL 去离子水,搅拌使其充分分散成悬浮液。在 90℃ 下反应,反应时间为 3 h,搅拌转速为 350 r/min,冷凝回流,反应结束后抽滤洗涤,然后在 120℃ 真空干燥,即可得到浅白色的粉末固体,即为抗菌胍土。

## 1.4 抗菌胍土的结构性能分析

利用 X 射线衍射(XRD)分析抗菌胍土的结构,热重(TG)分析胍土的热稳定性,在氮气的保护下,升温速率为 10℃/min。

## 1.5 抗菌胍土/淀粉/PVA 复合薄膜制备与力学性能测试

称取 8.0 g PVA 倒入三口烧瓶中,加入去离子水,在 90℃ 下加热搅拌使之溶解,配成质量分数为 10% 的胶液;称取 12.0 g 木薯淀粉和 108 mL 去离子水加入三口烧瓶,100℃ 下糊化 0.5 h,然后加入硫酸,调节 pH = 1.5,加入 1% 的甲醛,在 100℃ 反应 3 h;将上述的木薯淀粉液和 PVA 胶液混合,在 85℃ 下高速搅拌混合 1.5 h,然后加入一定量的胍土、甘油,再高速搅拌 1.5 h,超声 30 min,使其分散均匀,静止除泡,流延铺膜。最后置于 50℃ 烘箱内干燥成膜。按照 GB/T 1040.3—2006 进行测试<sup>[8]</sup>,将膜剪成 100 mm × 10 mm 的长条,烘干,拉伸速度为 30 mm/min,每组测多个试样,取相近值,并求其平均值。

## 1.6 抗菌性能测试

胍土的抗菌性能测试按 GB/T 21510—2008 标准进行<sup>[9]</sup>,测试菌种选用大肠杆菌。分别称取

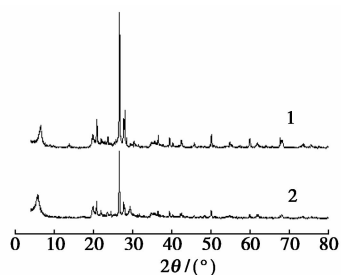
PHMG 和胍土 0.5 g 放入锥形瓶中,加入 95 mL 含 0.1% 的磷酸盐缓冲液,混合均匀后,再分别加入 5.0 mL 预制菌悬液。各自吸取 0.1 mL 混合液灭菌培养皿,倾已融化的琼脂培养基,一起放入(37 ± 1)℃ 培养箱中,培养 48 h,观察结果,菌落计数参照文献<sup>[10]</sup>。

薄膜抑菌圈测试的菌种选用大肠杆菌。将 5.0 mL 预制菌悬液均匀地涂在琼脂培养基表面。将填充与未填充胍土的薄膜剪成 20 mm × 20 mm 的方条,用无水乙醇擦拭其表面,并平铺在涂有菌液的琼脂培养基表面上,放入(37 ± 1)℃ 培养箱中培养 24 h,观察结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

碱性白土和抗菌胍土的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可知,胍土保留了碱性白土的结构特征,但其 d 峰的高度有所下降,结晶倾向减弱。根据 Bragg 方程计算碱性白土的 2θ 为 6.5°,层间距为 1.361 nm;而胍土的 2θ 在 5.7°,层间距增为 1.545 nm。因此,抗菌胍土是蒙脱石层状结构,并且已有部分聚六亚甲基盐酸胍插入到碱性白土层间,使层间距增加。

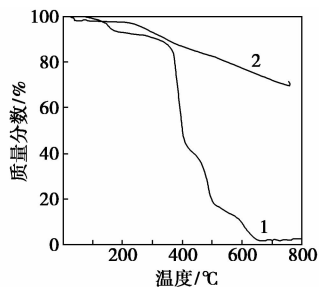


1—碱性白土;2—聚六亚甲基盐酸胍土

图 1 碱性白土和抗菌胍土的 XRD 图谱

### 2.2 TG 分析

PHMG 和聚六亚甲基胍土的 TG 曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,聚六亚甲基盐酸胍和胍土的



1—PHMG;2—聚六亚甲基胍土

图 2 PHMG 和聚六亚甲基胍土的 TG 曲线

起始温度较为接近。从胍土的 TG 曲线上看,当温度达 100℃ 时,曲线开始下降,是因为失去结晶水;从 350℃ 开始,胍土失重加快,分解速率明显加快。纯 PHMG 在热失重达到 50% 时的温度为 400℃,而胍土中的 PHMG 热失重达到 50% 时的温度约为 500℃,提高 100℃。因此,可以推测部分 PHMG 插层进入蒙脱石的片层间受到蒙脱石的保护,分解速率降低,从而分解温度得以提高。

### 2.3 胍土的杀菌率

PHMG 和胍土的杀菌率如表 1 所示。从表 1 可以看出,胍土与 PHMG 同样具备极强的抗菌性能,PHMG 在 6 h 之内杀菌效果基本达到了 100%,作用时间短,见效快。而胍土在 24 h 之后杀菌效果也达到了 99%,说明胍土中的 PHMG 在溶液中的释放是一个相对缓慢的过程,这是由于有部分 PHMG 插入碱土的层间,对其在溶液中的释放有一个缓冲的作用,这也进一步证实有部分 PHMG 插入到碱土蒙脱石的层间。

表 1 PHMG 和胍土的杀菌率 %

样品	时间/h					
	2	4	6	12	24	48
PHMG	98.7	99.9	100	100	100	100
胍土	40.2	87.5	96.7	98.7	99.1	100

### 2.4 胍土/淀粉/PVA 复合薄膜的力学性能

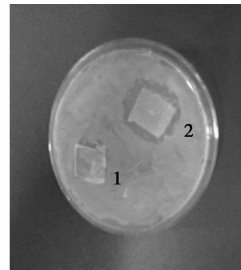
未添加胍土前,淀粉与 PVA 干基质量比为 6:4 的淀粉/PVA 薄膜的抗拉强度为 4.6 MPa,断裂伸长率为 405%。不同质量分数聚六亚甲基胍土与淀粉/PVA 薄膜抗拉强度和断裂伸长率的关系如表 2 所示。由表 2 可知,最佳添加量为 2%,此时其薄膜抗拉强度和断裂伸长率同时达到最大值。添加聚六亚甲基胍土后,复合薄膜的抗拉强度增加 60%,断裂伸长率增加 29%。一方面是由于聚六亚甲基胍的氢原子可以与淀粉和 PVA 的羟基形成氢键,增强了淀粉和 PVA 两界面之间的结合力,复合胶液的相容性得到了提高,宏观表现为力学性能增强;另一方面是三者通过适量交联剂形成稳定的交联结构,也可提高复合薄膜的力学性能。但是胍土用量过大时容易团聚,减少氢键的作用,使得复合薄膜不均匀而容易断裂,力学性能下降。

表 2 胍土质量分数对淀粉/PVA 薄膜力学性能的影响

胍土质量分数/%	0	1	2	3	4
抗拉强度/MPa	4.62	7.31	11.52	10.01	9.78
断裂伸长率/%	405	551	573	557	550

### 2.5 胍土/淀粉/PVA 复合薄膜的抗菌性能

添加与未添加胍土的薄膜的抑菌圈如图 3 所示。从图 3 可知,出现明显抑菌圈的是添加了胍土的薄膜,抑菌圈直径大约为 8 mm。而未添加胍土的薄膜基本没有出现抑菌圈。从而可以证明填充胍土的薄膜具有明显的抗菌性。



1—淀粉/PVA;2—胍土/淀粉/PVA

图 3 淀粉/PVA 和胍土/淀粉/PVA 薄膜抑菌圈测试

## 3 结论

以聚六亚甲基胍和碱性白土为原料,采用氢键结合原理制得聚六亚甲基胍盐酸胍土,利用 X-射线衍射和热重等技术对制备的胍土的结构与性能进行表征分析及简单的机理研究。实验结果表明,胍土具有极强的杀菌效果,且由于部分 PHMG 插入到碱土蒙脱石的层间而使其杀菌性能具有缓释作用。将胍土作为填充材料添加到淀粉/PVA 薄膜中,最佳质量分数为 2%,抗拉强度增加 60%,断裂伸长率增加 29%,复合薄膜的力学性能得到了明显提高。添加胍土的淀粉/PVA 薄膜同样具有明显的抗菌性能。

### 参考文献

- [1] 尹延柏,韩嘉,李若广,等.  $\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物的合成及其抑菌活性研究[J]. 现代化工, 2010, (S2): 183-187.
- [2] Richert A, Walczak M, Brzezinska M. The influence of modified polyhexamethylene guanidine PHMG on the biodegradation of polylactide[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 84: 97-103.
- [3] Oule M K, Quinn K, Dickman M, et al. Akwaton, polyhexamethylene-guanidine hydrochloride-based sporicidal disinfectant: A novel tool to fight bacterial spores and nosocomial infections[J]. Journal of Medical Microbiology, 2012, 61(10): 1421-1427.
- [4] Pan Y, Xiao H. Rendering rayon fibres antimicrobial and thermal-responsive via layer-by-layer self-assembly of functional polymers[J]. Application of Chemical Engineering, 2011, 236-238: 1103-1106.

每2 h 取样分析。测量前通高纯氮气以除去样品中的溶解氧。

### 1.3 电化学实验

实验前先用粗砂纸将工作电极表面磨平,14号金相砂纸磨光,最后用50号金相砂纸磨成镜面,电极表面积为 $3.14\text{ cm}^2$ 。每次测试前电极槽内通10 min  $\text{N}_2$ 。

线性扫描伏安实验扫描速度为 $5\text{ mV/s}$ ,电解液为 $0.5\text{ mol}$  草酸溶液、 $0.5\text{ mol}$  乙醛酸溶液以及二者的混合溶液。利用双阶跃计时电量法将电极电位从起始电位 $0\text{ V}$ 变到第2个电位 $-1\text{ V}$ (正向阶跃),并保持一定时间( $\tau = 10\text{ s}$ )后又回到起始电位(反向阶跃)。所有测试均在室温下进行。

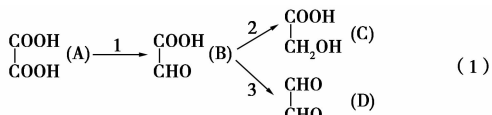
### 1.4 铜离子的测定

采用微分脉冲极谱法分析溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ 离子的浓度。底液用 $10\text{ mL}$ 待测水+ $0.5\text{ mL}$ 醋酸缓冲液( $\text{pH} = 4.6$ )+ $0.1\text{ mL}$  $3\text{ mol/L}$  KCl,工作电极为悬汞电极,参比电极为 $\text{Ag/AgCl/KCl}(3\text{ mol/L})$ , $\text{Cu}^{2+}$ 峰电位在 $-0.42\text{ V}$ 附近。

## 2 结果与讨论

### 2.1 草酸电解失活过程

草酸的电还原反应是一个连串平行反应,总的反应方程式如下:

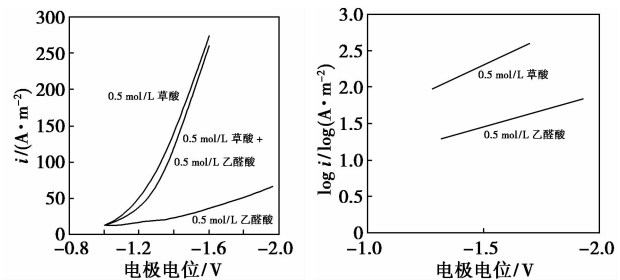


$14.5^\circ\text{C}$ 时,铅阴极在草酸电解还原体系中的线性极化曲线如图1(a)所示,草酸溶液和草酸与乙醛酸的混合溶液均在 $-1.1\text{ V}$ 以后出现较大的还原电流,而乙醛酸溶液则在 $-1.4\text{ V}$ 以后才出现明显的还原电流,这说明草酸电还原产物主要为乙醛酸,而乙醛酸的转化过程则相对要困难的多<sup>[1]</sup>。在半对数坐标图中,草酸溶液和乙醛酸溶液极化曲线的斜率相差不大。根据塔菲尔公式(2)可知<sup>[5]</sup>,2种电极反应的传递系数应十分接近,相差无几。但草酸溶

液极化曲线的Y轴截距比乙醛酸溶液大的多,同样根据式(2)可知,草酸溶液的交换电流密度 $i^0$ 比乙醛酸溶液大。由电极反应速率常数的计算式(3)可知,草酸的电极反应速度常数远大于乙醛酸,因此在研究草酸电解还原反应时可忽略乙醛酸的连串副反应,只需考虑草酸还原生成乙醛酸的主反应。

$$\eta_c = -(2.3RT/\alpha nF) \lg i^0 + (2.3RT/\alpha nF) \lg i \quad (2)$$

$$K = (i^0/nFc_{\text{H}^+}) \exp[(\alpha nF/RT)(\varphi_{\text{平}} - \varphi_{\text{平}}^0)] \quad (3)$$



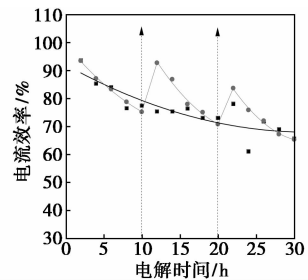
(a) 极化电流  $i$  与电极电位的关系

(b)  $\log i$  与电极电位的关系

图1 草酸和乙醛酸溶液在铅阴极上的极化曲线图

### 2.2 乙醛酸浓度对电解失活的影响

根据极化曲线的结果,草酸电解还原反应中乙醛酸是主要产物,其连串副反应产物乙醇酸和乙二醛的量很少,并且有文献指出产物乙醛酸可能是引起阴极电极失活的原因<sup>[6]</sup>,因此需考察主产物乙醛酸对反应的影响。在H型电解槽中进行的电解实验结果表明,在电流密度为 $1500\text{ A/m}^2$ ,阴极使用纯度为 $99.99\%$ 的铅电极时,在电解初期电流效率能



■—隔10 h 换电极; ●—隔10 h 换电解液

图2 定期更换电极和电解液的电解结果

(上接第57页)

- [5] Pan Y, Xiao H, Zhao G, et al. Antimicrobial and thermal-responsive layer-by-layer assembly based on ionic-modified guanidine polymer and PVA[J]. Polymer Bulletin, 2008, 61(5): 541-551.
- [6] 朱云倩, 韦藤幼, 潘远凤, 等. 碱性白土的葡萄糖酸表面改性及其表征[J]. 非金属矿, 2012, 35(1): 1-3.
- [7] 李浩, 韦藤幼, 潘远凤, 等. 改进纳米葡萄糖酸白土的制备及其表征[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013, 3: 36-39.

- [8] GB/T 1040.3—2006. 塑料拉伸性能的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

- [9] GB/T 21510—2008. 纳米无机材料抗菌性能检测方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

- [10] Qian L, Xiao H, Zhao G, et al. Synthesis of modified guanidine-based polymers and their antimicrobial activities revealed by AFM and CLSM[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(6): 1895-1901. ■