

Exhibition Compilation, 2010: 194—196.

- [19] 邹文娟. 三种不同剂型联苯菊酯对栖北散白蚁和台湾乳白蚁的药效研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- ZOU Wen-juan. Toxic Effects of Three Different Formulations Bifenthrin Against the Workers of Reticulitermes Sp. Kollar and Coptotermes Formosanus Shiraki [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009.
- [20] 仲苏林. 农药悬浮剂的开发现状和展望[J]. 世界农药, 2010, 32(3): 47—51.
- ZHONG Su-lin. Development Status and Prospects of Pesticide Suspension [J]. World Pesticides, 2010, 32(3): 47—51.
- [21] 华乃震. 农药悬浮剂的进展、前景和加工技术[J]. 现代农药, 2007, 6(1): 1—7.
- HUA Nai-zhen. Progress, Future and Process Technology of Pesticides SC Formulations [J]. Modern Agrochemicals, 2007, 6(1): 1—7.
- [22] 孙丰文, 张齐生, 王书翰. 集装箱底板用防虫剂的研究[J]. 林产工业, 2006(6): 33—37.
- SUN Feng-wen, ZHANG Qi-sheng, WANG Shu-han. A New Preservative for Container Flooring [J]. China Forest Products Industry, 2006(6): 33—37.
- [23] 叶慈南, 曹伟丽. 应用数理统计[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004(6): 112—119.
- YE Ci-nan, CAO Wei-li. Mathematical Statistics [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2004(6): 112—119.
- [24] 王朝晖, 吴玉章, 费本华, 等. ACQ 和 CuAz 防腐处理对木材力学性能的影响[J]. 木材工业, 2004, 18(3): 17—19.
- WANG Zhao-hui, WU Yu-zhang, FEI Ben-hua, et al. Mechanical Properties of ACQ and CuAz Treated Fir [J]. China Wood Industry, 2004, 18(3): 17—19.
- [25] 贾聪, 李凤, 徐兴武, 等. 芳香剂对脲醛树脂性能的影响[J]. 包装工程, 2012, 33(11): 54—56.
- JIA Chong, LI Feng, XU Xin-wu, et al. Influence of Aromatic Agent on Performance of Urea-formaldehyde Resin [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(11): 54—56.
- [26] 王炼, 程瑞香. 木材影响其胶合强度的诸因素分析[J]. 中国人造板, 2006(8): 10—13.
- WANG Lian, CHENG Rui-xiang. Effects of Wood Material Factors on Bonding Strength of Wood [J]. China Wood-Based, 2006(8): 10—13.
- [27] 戴自荣, 陈振耀. 白蚁防治教程[M]. 广州: 中山大学出版社, 2004: 104—105.
- DAI Zi-rong, CHEN Zhen-yao. Termite Control Tutorial [M]. Guangzhou: Zhongshan University Publisher, 2004: 104—105.
- [28] 安鑫. 丛生竹及其复合材料的白蚁防治技术研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2012.
- AN Xin. Study on Control Techniques of Termite for Symptomatic Bamboo and Composite Materials [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2012.
- [29] 王鸣华. 拟除虫菊酯化学[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2004: 201.
- WANG Ming-hua. Chemistry of Pyrethroids [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2004: 201.

(上接第9页)

- [11] GUO Zhan-yong, XING Rong-e, LIU Song, et al. Antifungal Properties of Schiff bases of Chitosan, N-substituted Chitosan and Quaternized Chitosan [J]. Carbohydrate Research, 2007, 342(10): 1329—1332.
- [12] da SILVA C M, da SILVA D L, MODOLO L V, et al. Schiff Bases: A Short Review of Their Antimicrobial Activities Review Article [J]. Journal of Advanced Research, 2011, 2(1): 1—8.
- [13] ANTONY R, MANICKAM T D, SARAVANAN K, et al. Synthesis, Spectroscopic and Catalytic Studies of Cu(II), Co(II) and Ni(II) Complexes Immobilized on Schiff Base Modified Chitosan [J]. Journal of Molecular Structure, 2013, 1050(24): 53—60.
- [14] 林飘飘, 倪芬芬, 孔天浩, 等. 一种新型席夫碱的合成及光谱性质[J]. 浙江教育学院学报, 2010(5): 96—100.
- LIN Piao-piao, NI Fen-fen, KONG Tian-hao, et al. Synthesis and Spectrum Properties of a Novel Schiff-base Derived from 4,5-diazafluorene-9-one [J]. Journal of Zhejiang Education Institute, 2010(5): 96—100.
- [15] 李小芳, 冯小强, 伏国庆, 等. 壳聚糖中胺基对其抑菌性能的影响及与 DNA 的作用[J]. 天然产物研究与开发, 2010(22): 373—377.
- LI Xiao-fang, FENG Xiao-qiang, FU Guo-qing, et al. Interaction of Chitosan with DNA and Effect of Amino Group on Antibacterial Activity [J]. Natural Products Research Development, 2010(22): 373—377.

对羟基苯甲醛表面改性 LLDPE/CS 共混膜的制备

王华山, 陈頔, 揣成智
(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: 目的 在 LLDPE/CS 共混膜表面缩合对羟基苯甲醛, 制备表面席夫碱基 LLDPE/CS 功能包装膜。方法 采用 $L_9(3^3)$ 正交实验探讨反应时间、反应温度及反应物浓度对 LLDPE/CS 包装膜表面的壳聚糖席夫碱基含量的影响。结果 达到表面基团最大含量的最佳反应条件为 45 ℃, 对羟基苯甲醛溶液的质量分数为 25%, 反应时间为 12 h。对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和黑曲霉的抑菌实验表明, 对羟基苯甲醛席夫碱基 LLDPE/CS 共混包装膜具有抑菌性所需要的最低基团含量分别是 0.1, 0.2, 0.3 mmol/cm², 且随着表面席夫碱基团含量增加而增加。结论 FTIR 和 ¹H NMR 分析结果表明, 表面基团具有席夫碱的结构特征。

关键词: 表面; 对羟基苯甲醛席夫碱; 共混包装膜; 抑菌性能

中图分类号: TQ325

文献标识码: A

文章编号: 1001-3563(2014)09-0006-04

Preparation of LLDPE/CS Blend Films Surface Modified with P-hydroxybenzaldehyde

WANG Hua-shan, CHEN Di, CHUAI Cheng-zhi
(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: **Objective** Schiff base LLDPE/CS functional packaging films were prepared by a condensation reaction of p-hydroxybenzaldehyde and chitosan (CS). **Methods** The optimal conditions of LLDPE/CS films modification were obtained according to [$L_9(3^3)$]. **Results** The optimal conditions were as follows: a reaction temperature of 45 ℃, a p-hydroxybenzaldehyde concentration of 25% and a reaction time of 12 h. The study on antibacterial activities against Escherichia coli, Staphylococcus aureus and Aspergillus niger indicated that the lowest antibacterial concentrations of schiff base were 0.1 mmol/cm², 0.2 mmol/cm² and 0.3 mmol/cm², respectively, and the antibacterial activities were improved with the increasing contents of schiff base groups on the surface. **Conclusion** FTIR and ¹H NMR showed that there were schiff base groups on the films.

KEY WORDS: surface modification; p-hydroxybenzaldehyde Schiff base; packaging film; antibacterial activity

壳聚糖大分子链上分布着许多氨基、羟基基团以及未脱酰化的 N-乙酰基等活性基团, 利用这些基团, 对其进行化学改性, 通过酰化、羧基化、醚化、N-烷基化、酯化等反应, 在壳聚糖分子结构中引入功能团, 从而制备出各种类型的壳聚糖衍生物, 从而改变壳聚糖的物理、化学性质。由此可见, 对壳聚糖的化学改性是甲壳素和壳聚糖研究中最为活跃的课题^[1-6]。

芳香醛系列化合物常用来合成各种天然产物和活性药物, 即作为医药、农药、染料的重要中间体在许多领域广泛应用^[7]。如含给电子基团的芳香醛(包括香草醛、对羟基苯甲醛和丁香醛)是木素降解的主要产物, 可用于如食品、医药、农药、石油化工、造纸等领域。由于单独的芳香醛易挥发, 易氧化, 不易驻留, 且通常具有强烈的刺激性香辛味, 因此其很少单独使

收稿日期: 2013-12-28

基金项目: 十二五科技支撑计划项目(2012BAK25B00)

作者简介: 王华山(1971—), 男, 天津人, 博士, 天津科技大学副教授, 主要研究方向为功能高分子材料。

用。

席夫碱是含 —NH_2 化合物与醛基发生化学反应生成的一类含 $\text{C}=\text{N}$ 键的化合物,通常具有抑菌、抗病毒、抗肿瘤的特殊生物活性,近来受到人们的高度重视。同时,由于壳聚糖分子链上具有一个脱乙酰后留下 —NH_2 ,所以席夫碱的反应是壳聚糖化学改性的重要方向之一^[8-13]。

基于包装膜的使用要求,文中选择壳聚糖质量分数为15%的LLDPE/CS膜与对羟基苯甲醛进行表面缩合反应,拟开发出具有较好抑菌活性的膜表面的席夫碱衍生物。利用红外、核磁等表征手段,研究表面聚合的工艺条件;通过产品膜对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和黑曲霉进行抗菌活性的研究,以期发现新型抗菌薄膜材料。

1 实验

1.1 材料

实验材料:壳聚糖,重均分子量约为 1.2×10^6 g/mol(乌氏粘度计测定),脱乙酰度 $>80\%$,浙江玉环县化工厂;线性低密度聚乙烯 LLDPE,中沙(天津)有限公司,符合 Q/SSTPC 001—2009 标准;LLDPE-g-MAH,自制;对羟基苯甲醛(HPLC,98%),南京化学试剂公司。其他化学试剂均为分析纯,部分试剂在使用前经常规方法进行纯化。

1.2 设备与仪器

实验设备与仪器:双螺杆挤出机,河北轻工业科技有限公司,螺杆直径为30 mm,长度为706 mm;吹膜机,哈普电子科技有限公司;核磁共振仪(AVANCE III 400MHz),瑞士BRUKER公司;拉力机AG-5000A,日本岛津仪器公司;红外光谱仪Magna-IR 750,美国尼高丽公司。

1.3 试样制备

通过反应共混制备壳聚糖的质量分数为15%的LLDPE/CS膜。在250 mL烧瓶中加入80 mL无水乙醇,并加入适量的芳香醛。然后将切好的试样浸入其中,并置于超声清洗器中,在超声条件下反应一定时间,得到黄色的壳聚糖膜。用无水乙醇在索氏提取器中提取12 h,50℃下真空干燥得到LLDPE/CS的芳香醛席夫碱衍生物薄膜。

1.4 性能测试与表征

1) 红外光谱。用LLDPE/CS席夫碱薄膜直接测量,从 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 进行扫描。

2) 核磁表征。 $^1\text{H-NMR}$ 的操作频率为400.13 MHz,对稀盐酸水溶液浸提物选用盐酸/氘代水(盐酸质量分数为2%)作溶剂,对样品进行测定。

3) 芳香醛改性LLDPE/CS薄膜接枝席夫碱基的摩尔含量测定。通过先后滴定法测量,即先测定LLDPE/CS薄膜表面的 —NH_2 含量,与芳香醛反应后再次进行滴定。滴定过程要现配现做,不可配后放置。

4) 抗菌性能测试。考虑到表面接枝后作为抗菌剂的壳聚糖席夫碱不能迁移,参照GB 15979—1995规定中不能迁移塑料制品抑菌性能的方法对其进行测试。

2 结果与讨论

2.1 缩合前后壳聚糖膜的FTIR分析

由图1可以看出,LLDPE/CS红外图中原膜在 1995.8 cm^{-1} 处为 N—H 变形振动峰, 2800 cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩振动吸收峰, 3434.7 cm^{-1} 处为壳聚糖分子中 O—H 伸缩振动和 N—H 的伸缩振动吸收峰。与芳香醛表面接枝后, 3434.7 cm^{-1} 的吸收峰发生部分红移,并且在 1643.3 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰。这些现象说明,壳聚糖上残存的氨基与含醛基发生了缩合反应,生成了碳氮双键。由于用于检测样品表面生成的席夫碱含量较低,所以信号不是很明显,但利用核磁可以进一步证实接枝成功^[14]。

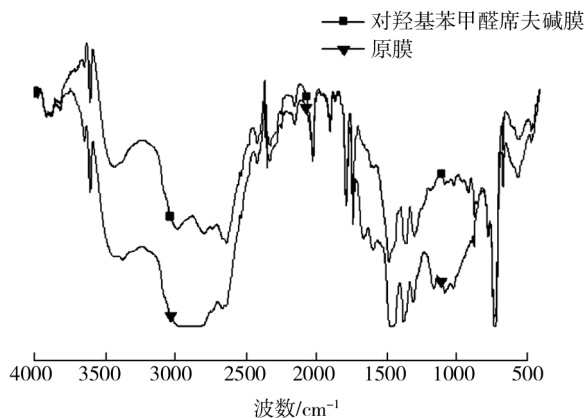


图1 芳香醛修饰LLDPE/CS膜的红外图谱

Fig. 1 FTIR spectra of schiff base LLDPE/CS films

2.2 反应后提取物的¹H NMR 分析

壳聚糖的¹H-NMR 图谱(400 MHz, HCl/D₂O)见图 2a,可归属如下:δ=2.084 (NHCOCH₃),δ=3.189 (H₂),δ=3.785~3.945 (H₃,H₄,H₅,H₆),δ=5.237 (H₁)。图 2b 中,在 δ=7.035~7.095 (H₈,H₉,H₁₀,H₁₁)出现苯环上氢的吸收峰,在 δ=8.24 (H₇)出现 CH=N 上氢的吸收峰。除增容剂带入峰外,其他峰的归属与未改性壳聚糖相同。结果表明壳聚糖与对羟基苯甲醛发生了反应,生成了相应的席夫碱。

2.3 表面反应条件优化分析

对于壳聚糖与醛的反应,主要的影响因素是反应温度、反应体系浓度、反应时间及催化剂种类。根据前面的研究,从可实用性出发,采用壳聚糖质量分数为 15% 的 LLDPE/CS 膜进行反应研究,利用正交实验法 L₉(3³)研究各因素对表面反应程度的影响,以得到最佳反应条件,表面改性席夫碱基的摩尔含量由电导滴定法得到。对羟基苯甲醛改性 LLDPE/CS 膜的正交实验方案及实验结果见表 1,正交实验结果分析见表 2。

表 1 对羟基苯甲醛改性 LLDPE/CS 膜的正交实验方案及实验结果

Tab.1 Test data of [L ₉ (3 ³)] orthogonal experiments				
实验序号	反应温度/℃	溶液质量分数/%	反应时间/h	产物含量/(mmol·cm ⁻¹)
1	25	5	6	0.24
2	25	15	12	0.34
3	25	25	18	0.45
4	35	15	12	0.41
5	35	25	18	0.41
6	35	5	6	0.5
7	45	25	18	0.38
8	45	5	6	0.49
9	45	15	12	0.51

表 2 对羟基苯甲醛改性 LLDPE/CS 膜的正交实验结果

Tab.2 Orthogonal experiment results for the yield of Schiff base LLDPE/CS films			
项目	反应温度/℃	溶液质量分数/%	反应时间/h
k ₁ '	0.343	0.343	0.410
k ₂ '	0.440	0.413	0.420
k ₃ '	0.460	0.487	0.413
极差	0.117	0.143	0.010

从表 1 可以看出,3 个因素对取代度的影响因素重要性的顺序依次是反应的对羟基苯甲醛溶液的浓度、温度和反应时间。浓度和温度的影响都较大,可以通过调节浓度和温度,利用壳聚糖质量分数为 15% 的 LLDPE/CS 膜制备出表面对羟基苯甲醛席夫碱基含量不同的薄膜产物。对羟基苯甲醛席夫碱基团的含量最高可达到 0.5 mmol/cm,最佳反应条件为 45 ℃,对羟基苯甲醛溶液的质量分数为 25%,反应时间为 12 h。

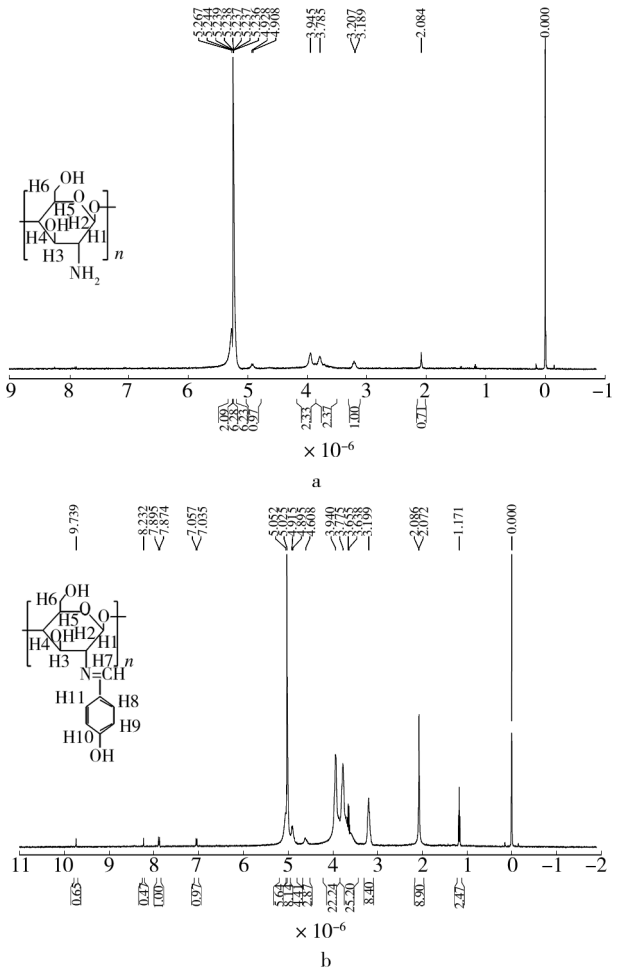


图 2 壳聚糖及席夫碱基 LLDPE/CS 膜提取物的图谱
Fig.2 ¹H-NMR spectra of chitosan and the extraction of Schiff base LLDPE/CS films

2.4 表面席夫碱基 LLDPE/CS 膜的抑菌性能

对羟基苯甲醛席夫碱基抑菌膜的研究选择壳聚糖质量分数为 15% 的共混膜,通过膜表面改性时对醛的浓度调节,制备表面席夫碱基含量为 0.1,0.2,0.3,0.4,0.5 mmol/cm² 梯度的表面改性 LLDPE/CS 膜,研究其抑菌性能。

LLDPE/CS 改性膜对大肠杆菌的抑菌率见表 3,从表 3 可以看出,随着 LLDPE/CS 膜表面取代基团含量的提高,改性膜抑菌能力普遍有所提高。相同表面基团含量条件下,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和黑曲霉的抑菌实验表明,对羟基苯甲醛对霉菌的抑制率最小,对金黄色葡萄球菌的抑制率最高。对羟基苯甲醛席夫碱基 LLDPE/CS 共混包装膜的最低抑菌基团量分别是 0.1,0.2,0.3 mmol/cm²,且随着表面基团含量增加而增加。

表 3 LLDPE/CS 改性膜对大肠杆菌的抑菌率
Tab.3 The E. coli inhibition ratios of
the modified LLDPE/CS films

微生物品种	表面基团的含量/(mmol·cm ⁻²)				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
大肠杆菌	33	40	49	57	63
金黄色葡萄球菌	25	31	42	49	56
黑霉菌	21	24	27	36	44

通常,抑菌剂对细胞的抑菌作用是利用活性物质对细胞壁表面蛋白吸附,使其变性,影响其生理活性;和/或渗入细胞内与细胞内蛋白结合发生作用,进而使细胞复制受到抑制^[15]。由于固定化的对羟基苯甲醛席夫碱膜中的基团难以扩散,所以其抑菌性能主要靠膜表面的细胞被吸附。这应该是其抑菌性能相对较弱的原因,含量足够高时才显示出较好的抑菌性能。

3 结语

通过 FTIR,¹H NMR 对产物的表征表明,LLDPE/CS 共混膜表面缩合了对羟基苯甲醛,制备出对羟基苯甲醛席夫碱基 LLDPE/CS 膜。通过正交实验,对壳聚糖的质量分数为 15% 的 LLDPE/CS 包装膜改性的工艺条件进行了摸索。要达到表面取代基含量为 0.5 mmol/cm,对羟基苯甲醛最佳反应条件为 45 ℃,对羟基苯甲醛溶液的质量分数为 25%,反应时间为 12 h。当表面基团含量>0.3 mmol/cm² 时,其抑菌率满足国标规定的抑菌材料的抑菌率达到 26% 的要求,属于不溶解型抗菌制品。

参考文献:

[1] CHETHAN P D,VISHALAKSHI B,SATHISH L,et al. Preparation of Substituted Quaternized Arylfuran Chitosan Deriva-

tives and Their Antimicrobial Activity[J]. International Journal of Biological Macromolecules,2013,59:158—164.

[2] FU Xiao-rong,SHEN Yun,JIANG Xue,et al. Chitosan Derivatives with Dual-antibacterial Functional Groups for Antimicrobial Finishing of Cotton Fabrics [J]. Carbohydrate Polymers,2011,85(1):221—227.

[3] YING Guo-qing,XIONG Wen-yue,WANG Hong,et al. Preparation, Water Solubility and Antioxidant Activity of Branched-chain Chitosan Derivatives [J]. Carbohydrate Polymers,2011,83(4):1787—1796.

[4] YI Ying,WANG Yu-ting,LIU Hui. Preparation of New Cross-linked Chitosan with Crown ether and Their Adsorption for Silver Ion for Antibacterial Activities[J]. Carbohydrate Polymers,2003,4(1):425—430.

[5] WANG Jiang-tao,WANG He-dong. Preparation of Soluble p-aminobenzoyl Chitosan Ester by Schiff's Base and Antibacterial Activity of the Derivatives [J]. International Journal of Biological Macromolecules,2011,48(3):523—529.

[6] QIN Yu-kun,XING Rong-e,LIU Song,et al. Novel Thiosemicarbazone Chitosan Derivatives: Preparation, Characterization, and Antifungal Activity [J]. Carbohydrate Polymers, 2012,87(4):2664—2670.

[7] 邹维,俞杰,戴立言,等. 含吸电子基团的芳香醛的合成 [J]. 高校化学工程学报,2011,25(5):827—831.

ZOU Wei,YU Jie,DAI Li-yan. Synthesis of Aromatic Aldehyde Containing Electronwithdrawing Groups [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2011, 25(5):827—831.

[8] 金晓晓,王江涛,白洁. 壳聚糖与柠檬醛缩合反应产席夫碱及其抗菌活性 [J]. 化工进展,2009,29(11):2014—2018.

JIN Xiao-xiao,WANG Jiang-tao,BAI Jie. Synthesis and Antibacterial Activity of Schiff Base from Chitosan and Citral [J]. Chemical Industry and Engineer Progress,2009,28(11):2014—2018.

[9] 金晓晓,王江涛,白洁. 壳聚糖与肉桂醛的缩合反应制备席夫碱及其抑菌活性研究 [J]. 高校化学工程学报, 2010,24(4):645—650.

JIN Xiao-xiao,WANG Jiang-tao,BAI Jie. Synthesis of Schiff Base from Chitosan and Cinnamaldehyde and Its Antimicrobial Activity [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities,2010,24(4):645—650.

[10] XU Tao,XIN Mei-hua,LI Ming-chun,et al. Synthesis, Characteristic and Antibacterial Activity of N,N,N-trimethyl Chitosan and Its Carboxymethyl Derivatives [J]. Carbohydrate Polymers,2010,81(4):931—936.