

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2025.06.014

# 氧化再生纤维素膜的制备和性能研究

林娟佩, 刘文勇

(湖南工业大学 包装工程学院, 生物质纤维功能材料湖南省重点实验室, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 纤维素是一种具有良好阻隔性能和成膜性能的天然高分子材料, 在作为包装保鲜膜应用方面引起了广泛关注, 但因缺少抗菌性能而使其应用受限。故提出一种简便的两步法制备抗菌纤维素膜, 使纤维素膜快速获得抗菌性能。即先采用溶胶-凝胶法制备再生纤维素膜, 再通过高碘酸钠氧化得到氧化再生纤维素膜(DRCF)。同时, 探究了氧化作用对再生纤维素膜的影响, 并对纤维素膜的抗菌性能进行了测试与表征。实验结果表明, 高碘酸钠氧化使再生纤维素膜成功生成醛基, 并且随着高碘酸钠浓度和氧化时间的增加, 其醛基含量和氧化度逐渐增加; 高碘酸钠氧化使得膜的抗拉强度提高, 氧化6 h时达102.9 MPa; DRCF能在24 h内使金黄色葡萄球菌的生长得到抑制, 并且达到杀灭细菌的效果, 且对大肠杆菌的生长也具有抑制作用。可见经此方法制备的纤维素膜不仅满足包装膜使用的力学性能要求, 还具有良好的抗菌特性, 可被用于抗菌食品包装领域。

**关键词:** 再生纤维素膜; 双醛纤维素; 抗菌薄膜; 抗菌食品包装

**中图分类号:** TQ352.79

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9833(2025)06-0097-08

**引文格式:** 林娟佩, 刘文勇. 氧化再生纤维素膜的制备和性能研究[J]. 湖南工业大学学报, 2025, 39(6): 97-104.

## Preparation and Properties of Oxidized Regenerated Cellulose Membranes

LIN Juanpei, LIU Wenyong

(Hunan Key Laboratory of Biomass Fiber Functional Materials, School of Packaging Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** As a kind of natural polymer material with good barrier and film-forming properties, cellulose has attracted wide attention in the application of packaging preservation film. In view of its limited application due to the lack of antibacterial properties, a simple two-step method has thus been proposed for the preparation of antibacterial cellulose membrane so as to obtain antibacterial properties quickly. The regenerated cellulose membrane is prepared by the sol-gel method, to be oxidized by sodium periodate to obtain the oxidized regenerated cellulose membrane (DRCF). Meanwhile, an investigation is made of the influence of oxidation on regenerated cellulose membrane, with their antibacterial properties tested and characterized. The experimental results show that the oxidation of sodium periodate successfully generates aldehyde groups in the regenerated cellulose membrane, while the aldehyde group content and oxidation degree gradually increase positively with the sodium periodate concentration and oxidation time. Sodium periodate oxidation increases the tensile strength of the membrane, reaching 102.9 MPa after 6 hours of oxidation. The growth of *Staphylococcus aureus* can be inhibited by DRCF within 24 h, thus achieving the effect of killing bacteria, with an additional inhibitory effect on the growth of *Escherichia coli* as well. It can be seen that the cellulose membrane prepared by the proposed method, characterized with good antibacterial properties, meets the mechanical performance

收稿日期: 2025-01-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52173097); 湖南省自然科学基金资助项目(2022JJ30228)

作者简介: 林娟佩, 女, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为绿色高分子材料, E-mail: 1414054748@qq.com

通信作者: 刘文勇, 男, 湖南工业大学教授, 主要研究方向为绿色高分子材料, E-mail: liuwenyong@hut.edu.cn

requirements for packaging membrane use, which can be applied in the field of antibacterial food packaging.

**Keywords:** regenerated cellulose membrane; dialdehyde cellulose; antibacterial membrane; antibacterial food packaging

## 1 研究背景

聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等传统的石油基塑料,因其轻便、耐用并且价格低廉,在日常生活中被广泛地使用<sup>[1-2]</sup>。然而,由于石油基塑料不可降解,导致了诸如环境污染和人类健康等问题<sup>[3-4]</sup>。在众多材料中,天然高分子材料具有可再生、生物相容性和可降解等诸多优点。因此,利用天然高分子材料替代传统的石油基塑料,对缓解环境污染具有重要意义。在众多的天然高分子材料中,纤维素因其储量丰富、具有优异的力学性能、低成本和可生物降解性,一直备受科研工作者的关注<sup>[5]</sup>。纤维素被认为是替代石油基塑料最有潜力的天然高分子材料。当前,各种纤维素基产品(如薄膜、水凝胶、气凝胶和胶囊等)已被开发出来,并被广泛地应用于包装<sup>[6-7]</sup>、能源<sup>[8]</sup>和智能材料<sup>[9]</sup>等领域中。

纤维素及其衍生物可被溶解,并被制成性能良好的薄膜,加上纤维素链上有着大量的活性羟基位点,能够使其发生化学反应,包括氧化、酯化、醚化、交联和接枝共聚<sup>[10]</sup>。通过这些化学反应,可以赋予纤维素膜更多功能。其中,抗菌功能化是赋予纤维素膜新功能的重要方式之一<sup>[11]</sup>。众所周知,与一些具有杀菌特性的天然高分子(如壳聚糖<sup>[12-13]</sup>)相比,纤维素不具备杀菌特性<sup>[14]</sup>,因而限制了纤维素膜的应用。

迄今为止,科研工作者已经开发出多种对纤维素膜进行抗菌改性的方法,如物理共混<sup>[15]</sup>、层层自组装<sup>[16]</sup>、化学接枝<sup>[17]</sup>和原位生成<sup>[18]</sup>等。纤维素独特的化学结构,使其能够与抗菌剂相结合,实现抗菌剂在纤维素膜上的有效负载,提高抗菌材料的稳定性、抗菌效率和使用安全性。例如,通过高碘酸钠对纤维素进行氧化,可以使纤维素葡萄糖单元上的C2、C3氧化为醛基,从而得到双醛纤维素<sup>[19-20]</sup>。如Wu Y. H.等<sup>[21]</sup>将壳聚糖接枝到氧化纤维素膜上,使制得的膜具有高透明性、优异的氧气阻隔性,以及对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的抗菌性能。Ji Y. Z.等<sup>[22]</sup>将氧化纤维素与单宁通过共价键结合,制得纸张,该纸张具有良好的耐水性能与抗菌性能,在食品包装方面具有潜在的应用价值。Chen L.等<sup>[23]</sup>通过将双醛纤维素与 $\beta$ -环糊精/姜黄素相结合,制备了有杀灭受试

细菌能力的抗菌薄膜。T. Chaiwarit等<sup>[24]</sup>以微晶纤维素为原料,合成了羧基化双醛纤维素,并且用其制备了复合抗菌膜。实验证明,由羧基化双醛纤维素制成的复合抗菌薄膜对于金黄色葡萄球菌和铜绿假单胞菌有较好的抑制效果。J. Fernández-santos等<sup>[25]</sup>使用高碘酸钠对纳米纤维进行氧化并且制得薄膜,实验发现,其中的醛基促进了漆酶的固定化,可以捕获氧气并且防止食物腐烂。尽管上述策略在提升纤维素膜的抗菌性能方面取得了一定的成效,但是存在制备工艺较繁杂、需要高温溶解等问题。此外,长时间的氧化也造成了纤维素膜的力学性能下降,不利于拓展其应用领域。

为了利用纤维素获得一种安全、可生物降解、具有抗菌性能的包装材料,本研究采用两步法简便地制备了一种氧化再生纤维素膜。即首先采用溶胶-凝胶法制备再生纤维素膜,然后利用高碘酸钠对其进行氧化,得到氧化再生纤维素膜。通过改变氧化剂的浓度以及氧化时间,探究了氧化作用对纤维素膜中醛基含量、膜的力学性能和热稳定性的影响。同时,测试了样品薄膜的抗菌性能,以证实通过两步法可以使薄膜快速获得抗菌性能。

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料

微晶纤维素,百灵威科技有限公司;无水氯化锂(LiCl),分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(dimethylacetamide, DMAC),上海麦克林生化科技有限公司;无水甲醇、氢氧化钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;高碘酸钠、盐酸羟胺,均为分析纯,上海迈瑞尔生化科技有限公司;百里香酚蓝,分析纯,天津市众联化学试剂有限公司;固体培养基、液体培养基,中山市百微生物技术有限公司;金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*) CMCC(B)26003、大肠埃希氏菌(*Escherichia coli*) ATCC25922,上海鲁微科技有限公司。本实验所用的水均为去离子水。

### 2.2 主要实验仪器

电子天平,ME204E型,梅特勒-托利多仪器(上

海)有限公司; 恒温磁力搅拌器, B11-3型, 上海司乐仪器有限公司; 真空干燥箱, YZF-6020型, 上海姚氏仪器设备厂; 万能材料试验机, EUT2503型, 中国深圳 SAAS 测试技术有限公司; 恒温恒湿培养箱, HWS-80型, 尚诚仪器制造有限公司; 高温蒸汽灭菌锅, ZY-280型, 新丰医疗器械有限公司; 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪, VERTEX 70型, Bruker, 德国; 热重分析仪, TA Q500型, 美国。

### 2.3 再生纤维素膜的制备

首先, 将4 g 微晶纤维素分别于去离子水(45 °C)、无水甲醇和 DMAC 中磁力搅拌各1 h, 以活化微晶纤维素; 然后, 将活化的微晶纤维素缓慢加入0.08 g/mL LiCl/DMAC 中, 高速搅拌溶解, 直至溶液澄清透明, 得到纤维素质量分数为4%的成膜液。

取适量纤维素成膜液倒入玻璃板(20 cm × 25 cm)模具中, 在室温下使其凝胶化, 然后浸入去离子水中再生。将再生的纤维素凝胶膜用蒸馏水反复清洗, 以去除残留的盐和溶剂。使用磁铁将纤维素凝胶膜固定在玻璃板上, 放入真空干燥箱(50 °C)中干燥, 得到再生纤维素膜, 记为 RCF。

### 2.4 氧化再生纤维素膜的制备

将再生纤维素凝胶膜浸入不同浓度的高碘酸钠溶液中, 避光进行不同时间的氧化反应。氧化结束后, 使用去离子水反复洗涤, 然后在50 °C下干燥, 得到氧化再生纤维素膜, 记为 DRCF。将采用浓度为60 mmol/L 的高碘酸钠溶液, 经不同氧化时间(2, 4, 6, 8 h)氧化的再生纤维素膜分别命名为 DRCF2、DRCF4、DRCF6、DRCF8。

### 2.5 氧化再生纤维素膜的性能测试与表征

#### 2.5.1 醛基含量及氧化度测定

采用半微量盐酸羟胺法测定薄膜的醛基含量与氧化度, 其反应原理见图1。

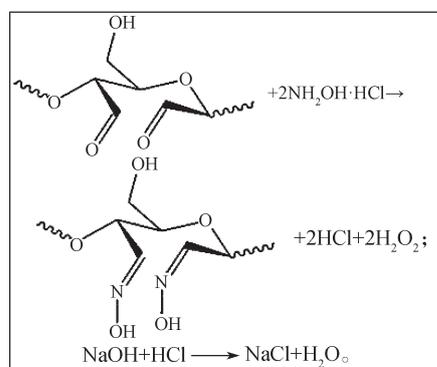


图1 半微量盐酸羟胺法测定醛基含量反应原理图

Fig. 1 Reaction principle of semi-trace hydroxylamine hydrochloride method for determining aldehyde group content

如图1所示, DRCF 中的醛基与盐酸羟胺反应生成肟和盐酸产物, 使用氢氧化钠溶液滴定生成的盐酸, 再通过消耗的氢氧化钠体积即可计算 DRCF 上的醛基含量。

醛基含量及氧化度测定的步骤如下: 首先, 称取1 g 盐酸羟胺并溶解于50 mL 甲醇中, 配置成0.02 g/mL 的盐酸羟胺-甲醇溶液, 然后加入0.5 mL 百里香酚蓝作为指示剂, 此时溶液呈现红色。接下来使用浓度为0.03 mol/L 的氢氧化钠-甲醇溶液, 将混合液的pH值调至4.5, 此时溶液呈现黄色。随后将0.05 g 的 DRCF 投入混合溶液中, 若溶液逐渐变为红色, 则表明样品中含有醛基。在室温条件下反应48 h后, 使用浓度为0.03 mol/L 的氢氧化钠-甲醇溶液进行滴定, 直至溶液的pH值为4.5, 呈现为黄色, 并且溶液在10~15 s内不变色时, 停止实验。醛基含量的计算式如下:

$$a_{[\text{CHO}]} = [(V_2 - V_1) \times c] / m \quad (1)$$

式中:  $a_{[\text{CHO}]}$  为醛基含量 (mmol/g);

$V_2$  为滴定 DRCF 消耗的氢氧化钠-甲醇溶液体积 (mL);

$V_1$  为空白消耗的氢氧化钠-甲醇溶液体积 (mL);

$c$  为氢氧化钠-甲醇溶液的浓度 (0.03 mol/L);

$m$  为 DRCF 的质量 (g)。

氧化度 (degree of oxidation, DO) 的计算式如下:

$$\text{DO} = [(V_2 - V_1) \times c] / (m / M_w) \quad (2)$$

式中:  $M_w$  为 DRCF 中脱水葡萄糖单元 (160)。

#### 2.5.2 傅里叶变换红外光谱分析

使用傅里叶变换红外光谱仪对薄膜进行化学结构的表征。将样品放入测试室中进行测试, 扫描范围为4000~500  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率为4  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 2.5.3 力学性能测试

采用万能材料试验机对制备的纤维素薄膜进行力学性能测试。首先, 将薄膜裁切成宽为10 mm、长为50 mm的长方形样条, 然后选用100 N的传感器, 设定夹具间距为10 mm, 拉伸速率为5 mm/min, 进行力学性能测试, 得到薄膜的应力-应变曲线。

#### 2.5.4 热稳定性测定

采用热重分析仪对制备的纤维素膜的热稳定性进行测定。称取一定量的薄膜, 在  $\text{N}_2$  气氛下, 以10 °C/min 的升温速率从室温升温至600 °C, 得到样品的热失重曲线。

#### 2.5.5 菌落计数法测定 DRCF 抗菌性能

1) 液体培养基的配制。称取6.6 g 液体培养基干粉, 加入锥形瓶中, 再加入200 mL 蒸馏水。使用高

温蒸汽灭菌锅将液体培养基在 120 °C (0.15 MPa) 下进行灭菌, 备用。

2) 固体培养基的配制。首先, 称取 6.6 g 琼脂培养基, 加入锥形瓶中, 再加入 200 mL 蒸馏水。然后, 在 120 °C 油浴下加热, 直至固体培养基粉末充分溶解。接下来, 将固体培养基放在高温蒸汽灭菌锅中进行高温灭菌, 灭菌完成并降温至 80 °C 后取出。最后, 在超净台内, 快速将培养基倒入培养皿中, 使其凝固, 并使用紫外灯灭菌 1 h, 备用。

3) 细菌活化。将斜面培养基菌种从 4 °C 冰箱中取出, 接种环在酒精灯下灼烧至通红, 冷却后挑取少量斜面培养基菌种, 加入液体培养基中。使用涡旋仪振荡混合均匀后, 将其放入 37 °C 的恒温箱中培养 24 h。

将活化完成后的菌液倒入灭菌的离心管中, 于转速为 6 000 r/min 下离心 5 min, 然后将上层清液倒出, 加入 1 mL 的生理盐水稀释混合, 并且通过梯度稀释法将菌液稀释至  $10^6$  CFU/mL。将 20 mg 纤维素膜样品加入 3 mL 稀释好的菌液中, 再于 37 °C 的恒温箱中培养。分别在 12, 24 h 后, 将各组样品菌液稀释到一定倍数, 分别取出 100  $\mu$ L 菌液涂布在固体培养基上, 于 37 °C 培养箱中培养 24 h, 拍照并且记录培养基上的菌落个数。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 DRCF 的醛基含量与氧化度

采用浓度为 20, 40, 60, 80, 100 mmol/L 的高碘酸钠溶液对 RCF 进行氧化, 反应时间分别为 2, 4, 6, 8 h。通过半微量盐酸羟胺法测定 DRCF 的醛基含量, 结果如图 2 所示。

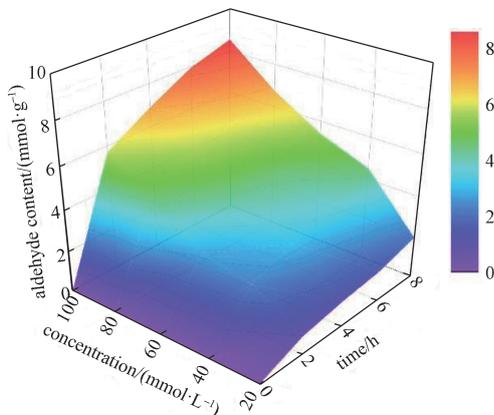


图 2 不同条件下制备的 DRCF 的醛基含量

Fig. 2 Formaldehyde content of DRCF prepared under different conditions

由图 2 可知, 随着高碘酸钠浓度的增加和反应时间的延长, DRCF 的醛基含量逐渐增加。当高碘酸钠

的浓度达到 100 mmol/L 时, DRCF 的醛基含量最高可以达到 8.5 mmol/g。虽然此时的 DRCF 仍然能够保持完整的外观, 但是在转移和洗涤过程中容易造成薄膜的破损。

不同条件下制备的 DRCF 的氧化度测试结果, 如图 3 所示。

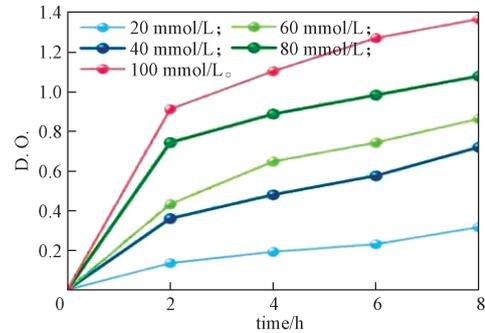


图 3 不同条件下制备的 DRCF 的氧化度曲线

Fig. 3 Oxidation degree curves of DRCF prepared under different conditions

由图 3 中的氧化度曲线可知, 氧化反应进行的前 2 h, 随着高碘酸钠浓度的提升, 氧化度呈现出明显上升的趋势; 而当反应进行到 4~8 h 时, 氧化度呈现出平缓上升的趋势。造成这一现象的主要原因, 是由于 DRCF 分子链上部分羟基与生成的醛基发生了缩合反应, 使得反应位点减少。当高碘酸钠浓度升高, 并且氧化时间更长时, 可能造成高碘酸钠的渗透。此过程中, 主链上 C2、C3 处的化学键断裂, 使无水葡萄糖单元的还原性末端逐渐脱落, 造成 DRCF 降解<sup>[26]</sup>。因此, 考虑醛基含量、反应效率以及薄膜力学强度等条件, 选取高碘酸钠的最佳制备浓度为 60 mmol/L。如图 2 所示, 当高碘酸钠浓度为 60 mmol/L 时, 随着反应时间的增加, 醛基含量从 2.7 mmol/g 增加到 5.4 mmol/g。

#### 3.2 DRCF 的红外光谱分析

为了研究 DRCF 在制备过程中的化学结构变化, 对其进行 FTIR 光谱检测, 所得各试样的红外光谱曲线见图 4。

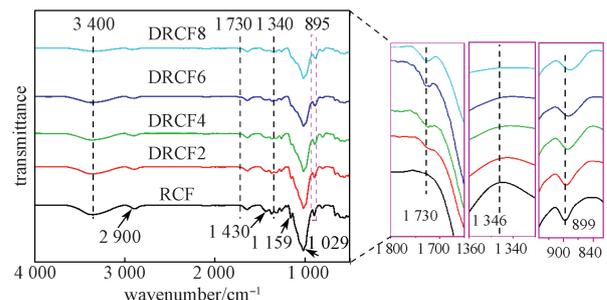


图 4 DRCF 的红外光谱图

Fig. 4 DRCF infrared spectra

观察图4中的曲线可以得知, RCF的红外光谱中, 在 $3400\text{ cm}^{-1}$ 和 $2900\text{ cm}^{-1}$ 附近的特征吸收峰, 分别归因于—OH的伸缩振动特征峰和C—H的拉伸振动特征峰; 而 $1430\text{ cm}^{-1}$ 处为—CH<sub>2</sub>—的弯曲振动特征吸收峰,  $1371\text{ cm}^{-1}$ 处为—CH<sub>3</sub>的伸缩振动特征峰;  $1159\text{ cm}^{-1}$ 与 $1029\text{ cm}^{-1}$ 处, 为C—O—C的伸缩振动特征峰。在DRCF2~DRCF8的红外光谱图中,  $1730\text{ cm}^{-1}$ 处出现的新特征峰是由RCF氧化过程中形成的, 为醛羰基(—C=O)的拉伸振动特征峰; 而 $1346\text{ cm}^{-1}$ 处的C—H带振动变化以及 $899\text{ cm}^{-1}$ 处的半缩醛振动峰出现轻微的红移, 表明RCF在主链上发生了变化。由此可见, 高碘酸钠氧化能将醛基或者半缩醛引入RCF中。此外, DRCF2~DRCF8的红外光谱图在 $3400\text{ cm}^{-1}$ 处的强度逐渐减弱, 也进一步证实了氧化过程中—OH的消耗, 氧化水平逐渐提升。

### 3.3 DRCF的力学性能分析

为了研究氧化过程中纤维素膜的性能变化情况, 对RCF、DRCF进行了力学性能测试, 所得结果如图5所示。

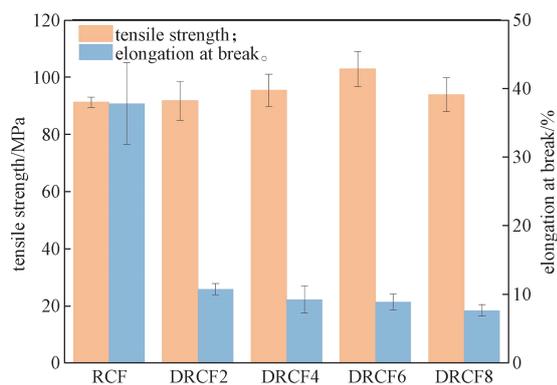


图5 DRCF的力学性能

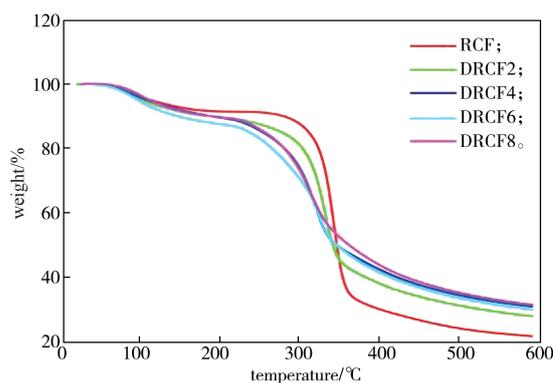
Fig. 5 Mechanical properties of DRCF

由图5可知, 随着氧化程度的增加, DRCF的抗拉强度先逐渐上升后下降, 当氧化6 h时, 试样的抗拉强度最高, 达102.9 MPa, 而其断裂伸长率却随着氧化程度的增加而逐渐下降。这可能是由于高碘酸钠氧化破坏了纤维素分子原有的结构, 形成的醛基导致膜网络结构之间的氢键相互作用增加, 因此试样的抗拉强度提高。同时, 氧化使纤维素链断裂, 纤维变短, 降低了薄膜的柔韧性, 使其断裂伸长率下降<sup>[27]</sup>。尽管纤维的断裂伸长率有所下降, 但仍可以满足包装薄膜的使用需求。

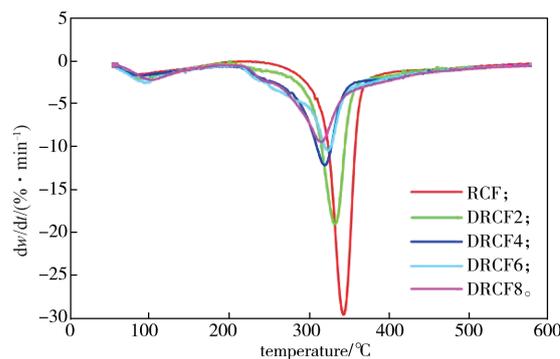
### 3.4 DRCF的热稳定性分析

DRCF的热稳定性分析结果如图6所示。由图可知, RCF和DRCF均在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近存在着10%左右的初始分解, 该分解归因于水的蒸发。RCF的快

速降解阶段为 $250\sim 370\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 这一阶段的质量损失率约为60%,  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时RCF的残余质量为21.7%。与RCF相比, 高碘酸钠的氧化作用使得DRCF的分解温度逐渐降低。DRCF的快速降解阶段为 $203\sim 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 这可能是由于高碘酸钠氧化会使得纤维素分子链中的还原性末端脱水葡萄糖环产生过度氧化<sup>[26]</sup>, 导致纤维素分子量降低, 从而使其分解温度降低。而氧化程度越高, 则表明低分子量的纤维素越多, 因此分解温度越低。



a) DRCF的TG曲线



b) DRCF的DTG曲线

图6 DRCF的热稳定性曲线

Fig. 6 Thermal stability curves of DRCF

### 3.5 DRCF的抗菌性能分析

RCF和DRCF分别与金黄色葡萄球菌和大肠杆菌共培养的抗菌结果如图7所示。由图可见, RCF与金黄色葡萄球菌、大肠杆菌菌液共培养12, 24 h后, 其菌液涂布的培养基上可见菌落生长。对于DRCF2~DRCF8, 这些样品薄膜与金黄色葡萄球菌菌液共培养12, 24 h后, 其菌液涂布的固体培养基上未见菌落生长。由此说明, 相比RCF, DRCF能够明显抑制金黄色葡萄球菌的生长, 即其对金黄色葡萄球菌具有良好的杀菌效果。然而, DRCF与大肠杆菌菌液共培养12, 24 h后, 其菌液涂布于固体培养基上仍然可见菌落生长, 这说明DRCF对大肠杆菌的杀菌效果不够明显。

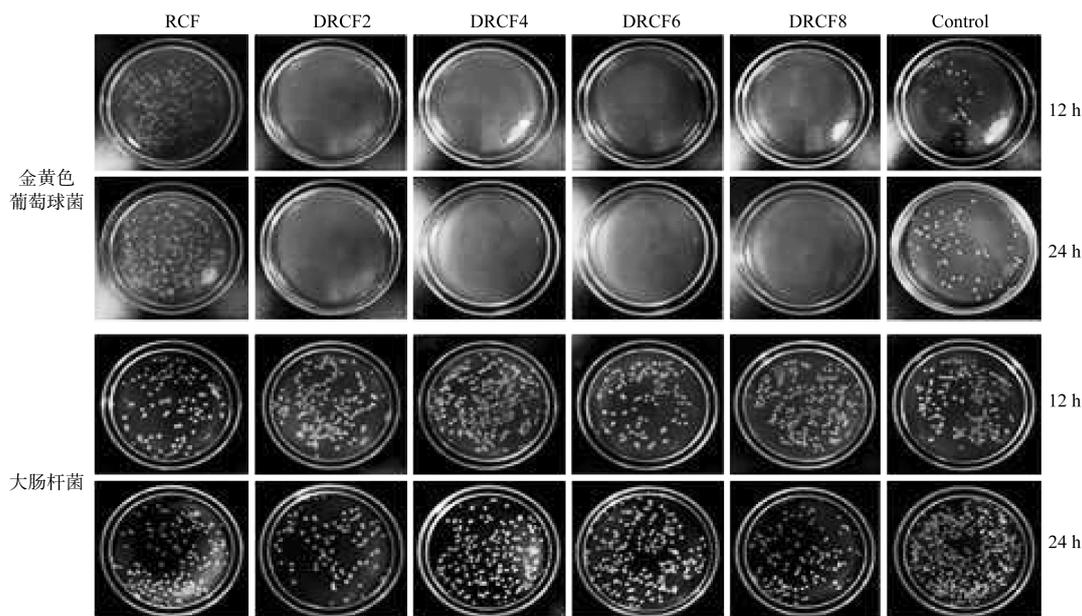


图 7 RCF 和 DRCF 分别与金黄色葡萄球菌、大肠杆菌共培养的菌液涂布于固体培养基的抗菌结果

Fig. 7 Antibacterial results of RCF and DRCF co-cultured with *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* on solid medium

为了进一步定量表征 DRCF 对细菌的抗菌效果，对固体培养基菌落进行了计数，所得结果见表 1。

表 1 RCF 和 DRCF 分别与金黄色葡萄球菌、大肠杆菌共培养的菌液涂布于固体培养基的菌落计数结果

Table 1 Colony counting results of RCF and DRCF co-cultured with *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* coated in solid medium

细菌	时间 / h	菌落数 / $10^8$ (CFU·mL <sup>-1</sup> )					
		RCF	DRCF2	DRCF4	DRCF6	DRCF8	control
金黄色葡萄球菌	12	2.56	0	0	0	0	0.37
	24	2.74	0	0	0	0	0.52
大肠杆菌	12	2.61	2.47	2.39	2.37	1.19	4.31
	24	2.89	1.86	1.51	1.27	1.08	5.29

由表 1 可知，RCF 与两种细菌共培养得到的菌落数均随着共培养时间的延长而增加，说明 RCF 对这两种细菌均不具有抑菌效果。在与大肠杆菌菌液的共培养中，相比 RCF 的菌落数，DRCF 样品组的菌落数更少，并且其共培养 24 h 后的大肠杆菌菌落数要少于共培养 12 h 后的菌落数，这说明 DRCF 对大肠杆菌的生长具有一定的抑制作用。此外，随着氧化程度的增加，共培养 12 h 与 24 h 的 DRCF 样品组中大肠杆菌菌落数均呈现逐渐减少的趋势，这说明更多的醛基对大肠杆菌的生长具有更强的抑制效果。由此可见，尽管 DRCF 在 12 h 和 24 h 的共培养时间内没有杀灭大肠杆菌，但是仍然明显抑制了大肠杆菌的生长。

为了进一步佐证 DRCF 的抗菌性能，选取 RCF 和 DRCF 与不同细菌共培养 24 h 的菌液浑浊度图片，

如图 8 所示。

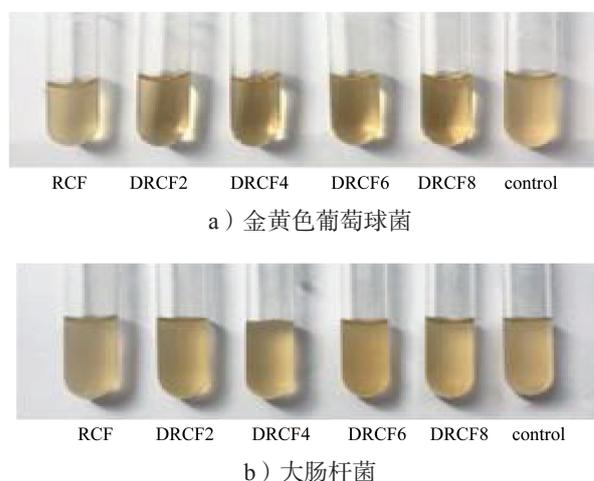


图 8 RCF 和 DRCF 与不同细菌共培养 24 h 的菌液浑浊度图片

Fig. 8 Turbidity images of bacterial solution co-cultured with RCF and DRCF with different bacteria for 24 hours

由图 8 可知，与金黄色葡萄球菌共培养 24 h 后，含有 DRCF 的金黄色葡萄球菌菌液呈现清澈状态，而含有 RCF 的金黄色葡萄球菌菌液呈现浑浊状态，表明 DRCF 可以有效抑制金黄色葡萄球菌的生长。然而，与大肠杆菌共培养 24 h 的菌液，RCF 和 DRCF 共培养菌液均呈现浑浊状态，可见 DRCF 中仍存在大肠杆菌，无法完全抑制其生长。

从以上结果可以得出，RCF 在一定程度上使金黄色葡萄球菌增殖更加明显，而 DRCF 对金黄色葡萄球菌具有较好的抑制和杀灭作用。尽管 DRCF 在与大肠杆菌共培养时间内，没有杀灭大肠杆菌，但

DRCF 对大肠杆菌的生长仍具有明显的抑制作用。对金黄色葡萄球菌来说,这可能是由于 RCF 为其生长提供了载体,促进了金黄色葡萄球菌的黏附和生长<sup>[28]</sup>。醛基的引入使得 DRCF 具备抗菌性能,能够引起低 pH 效应,对细菌的细胞膜蛋白质的活性和通透性产生干扰,导致细菌内外环境发生差异,进而影响细菌的生长<sup>[29]</sup>。而金黄色葡萄球菌与大肠杆菌抗菌效果的差异性,可能源于两者细胞不同的结构。其中,大肠杆菌具有外膜,一定程度上能够保护细胞免受干扰;而金黄色葡萄球菌缺乏外膜,更容易受抗菌物质的影响<sup>[30-31]</sup>。因此,DRCF 对金黄色葡萄球菌具有更好的抗菌性能。

## 4 结论

本研究提出了一种简便的两步法赋予再生纤维素膜抗菌性能,即先采用溶胶-凝胶法制备再生纤维素膜,再利用高碘酸钠氧化得到氧化再生纤维素膜。在此基础上,分析了氧化剂浓度、氧化时间对纤维素膜醛基含量和氧化度的影响,并通过 FTIR 对其化学结构进行了表征,讨论了 DRCF 的力学性能、热稳定性以及抗菌性能。

1) 醛基含量测定结果表明,DRCF 的醛基含量随高碘酸钠浓度增大和氧化时间延长而逐渐增加。当高碘酸钠浓度为 60 mmol/L 时,随着反应时间增加,其醛基含量从 2.7 mmol/g 增加到 5.4 mmol/g。

2) FTIR 结果显示,DRCF 的红外光谱图中,在波数为  $1730\text{ cm}^{-1}$  处出现了醛羰基的拉伸振动特征峰,表明 RCF 被氧化,形成了醛基。

3) 当氧化时间为 6 h 时,DRCF 的抗拉强度可达 102.9 MPa。

4) 热稳定性结果表明,随着氧化程度提高,DRCF 的分解温度下降,热稳定性有所降低。

5) 抗菌结果显示,DRCF 能在 24 h 内,使金黄色葡萄球菌的生长得到抑制,并达到杀灭细菌的效果。并且,DRCF 对大肠杆菌的生长也具有一定的抑制作用。由此可见,DRCF 具有良好的抗菌效果。

综上,本研究为抗菌纤维素膜的制备提供了一种简便的两步制备方法,制备的抗菌性能纤维素膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的生长具有明显的抑制作用,因而在抗菌食品包装领域有广阔的应用前景。

## 参考文献:

[1] JIANG B, CHEN C J, LIANG Z Q, et al. Lignin as a Wood-Inspired Binder Enabled Strong, Water Stable,

and Biodegradable Paper for Plastic Replacement[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(4): 1906307.

- [2] XIA Q Q, CHEN C J, YAO Y G, et al. A Strong, Biodegradable and Recyclable Lignocellulosic Bioplastic[J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4(7): 627-635.
- [3] WEI L P, ZHANG W L, YANG J L, et al. The Application of Deep Eutectic Solvents Systems Based on Choline Chloride in the Preparation of Biodegradable Food Packaging Films[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2023, 139: 104124.
- [4] PIYATHILAKE U, LIN C X, BOLAN N, et al. Exploring the Hidden Environmental Pollution of Microplastics Derived from Bioplastics: A Review[J]. *Chemosphere*, 2024, 355: 141773.
- [5] TAVAKOLIAN M, OKSHEVSKY M, VAN DE VEN T G M, et al. Developing Antibacterial Nanocrystalline Cellulose Using Natural Antibacterial Agents[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 33827-33838.
- [6] LIU Y W, AHMED S, SAMEEN D E, et al. A Review of Cellulose and Its Derivatives in Biopolymer-Based for Food Packaging Application[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 112: 532-546.
- [7] WANG X T, GUO J, REN H Y, et al. Research Progress of Nanocellulose-Based Food Packaging[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2024, 143: 104289.
- [8] WANG Z H, TAMMELA P, STRØMME M, et al. Cellulose-Based Supercapacitors: Material and Performance Considerations[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(18): 1700130.
- [9] SHAYAN M, GWON J, KOO M S, et al. PH-Responsive Cellulose Nanomaterial Films Containing Anthocyanins for Intelligent and Active Food Packaging[J]. *Cellulose*, 2022, 29(18): 9731-9751.
- [10] AZIZ T, FARID A, HAQ F, et al. A Review on the Modification of Cellulose and Its Applications[J]. *Polymers*, 2022, 14(15): 3206.
- [11] AHMAD H. Celluloses as Support Materials for Antibacterial Agents: A Review[J]. *Cellulose*, 2021, 28(5): 2715-2761.
- [12] LIU R S, XU S, HAO G P, et al. Recent Advances of Porous Solids for Ultradilute CO<sub>2</sub> Capture[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2022, 38(1): 18-30.
- [13] 沈永康, 朱峰, 冯雪峰, 等. 壳聚糖基保鲜膜/涂层的制备及应用[J]. *包装工程*, 2025, 46(1): 79-88. SHEN Yongkang, ZHU Feng, FENG Xuefeng, et al. Preparation and Application of Chitosan-Based Fresh-Keeping Films/Coatings[J]. *Packaging Engineering*,

- 2025, 46(1): 79–88.
- [14] LI X, LI H C, YOU T T, et al. Fabrication of Regenerated Cellulose Membranes with High Tensile Strength and Antibacterial Property via Surface Amination[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 140: 111603.
- [15] 张宇婷, 陈岩, 智秀娟, 等. 姜黄素增强的纤维素光敏抗菌膜制备及其对鲜猪肉的保鲜性能[J]. *食品科学*, 2024, 45(13): 239–246.
- ZHANG Yuting, CHEN Yan, ZHI Xiujuan, et al. Preparation of Curcumin-Reinforced Photosensitive Antibacterial Cellulose Film and Its Performance in Fresh Pork Preservation[J]. *Food Science*, 2024, 45(13): 239–246.
- [16] HE Y, YE H C, YOU T T, et al. Sustainable and Multifunctional Cellulose-Lignin Films with Excellent Antibacterial and UV-Shielding for Active Food Packaging[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 137: 108355.
- [17] 吴俊怡, 蒋晔, 杨刚, 等. 胍盐改性纳米纤维素制备高强度阻隔包装纸[J]. *中国造纸*, 2024, 43(11): 108–115.
- WU Junyi, JIANG Ye, YANG Gang, et al. Preparation of High-Strength Barrier Packaging Paper from Guanidine Salt-Modified Nanocellulose[J]. *China Pulp & Paper*, 2024, 43(11): 108–115.
- [18] LIN Z H, FU H, ZHANG Y C, et al. Enhanced Antibacterial Effect and Biodegradation of Coating via Dual-in-Situ Growth Based on Carboxymethyl Cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 302: 120433.
- [19] DING W, WU Y B. Sustainable Dialdehyde Polysaccharides as Versatile Building Blocks for Fabricating Functional Materials: An Overview[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 248: 116801.
- [20] WU Y H, LI Q, ZHANG X Z, et al. Cellulose-Based Peptidopolysaccharides as Cationic Antimicrobial Package Films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 128: 673–680.
- [21] WU Y H, LUO X G, LI W, et al. Green and Biodegradable Composite Films with Novel Antimicrobial Performance Based on Cellulose[J]. *Food Chemistry*, 2016, 197: 250–256.
- [22] JI Y Z, XU Q H, JIN L Q, et al. Cellulosic Paper with High Antioxidative and Barrier Properties Obtained Through Incorporation of Tannin into Kraft Pulp Fibers[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 162: 678–684.
- [23] CHEN L, DONG Q F, SHI Q D, et al. Novel 2,3-Dialdehyde Cellulose-Based Films with Photodynamic Inactivation Potency by Incorporating the B-Cyclodextrin/Curcumin Inclusion Complex[J]. *Biomacromolecules*, 2021, 22(7): 2790–2801.
- [24] CHAIWARIT T, DUANGSONK K, YUANTRAKUL S, et al. Synthesis of Carboxylate-Dialdehyde Cellulose to Use as a Component in Composite Thin Films for an Antibacterial Material in Wound Dressing[J]. *ACS Omega*, 2024, 9: 44825–44836.
- [25] FERNÁNDEZ-SANTOS J, VALLS C, CUSOLA O, et al. Periodate Oxidation of Nanofibrillated Cellulose Films for Active Packaging Applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 267: 131553.
- [26] ZHANG L M, GE H H, XU M, et al. Physicochemical Properties, Antioxidant and Antibacterial Activities of Dialdehyde Microcrystalline Cellulose[J]. *Cellulose*, 2017, 24(5): 2287–2298.
- [27] GAO P Y, CHA R T, LUO H Z, et al. Development of Antimicrobial Oxidized Cellulose Film for Active Food Packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 278: 118922.
- [28] DOU X Q, ZHANG D, FENG C L, et al. Bioinspired Hierarchical Surface Structures with Tunable Wettability for Regulating Bacteria Adhesion[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(11): 10664–10672.
- [29] LUO H Z, LAN H, CHA R T, et al. Dialdehyde Nanocrystalline Cellulose as Antibiotic Substitutes Against Multidrug-Resistant Bacteria[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(29): 33802–33811.
- [30] PAQUETE C M. Electroactivity Across the Cell Wall of Gram-Positive Bacteria[J]. *Computational and Structural Biotechnology Journal*, 2020, 18: 3796–3802.
- [31] ROJAS E R, BILLINGS G, ODERMATT P D, et al. The Outer Membrane Is an Essential Load-Bearing Element in Gram-Negative Bacteria[J]. *Nature*, 2018, 559: 617–621.

(责任编辑: 廖友媛)