



(10) 授权公告号 CN 116023699 B

(45) 授权公告日 2024.10.11

(21) 申请号 202211593103.4

(22) 申请日 2022.12.09

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116023699 A

(43) 申请公布日 2023.04.28

(73) 专利权人 仲恺农业工程学院

地址 510225 广东省广州市海珠区纺织路

东沙街24号

专利权人 佛山巧鸾科技有限公司

中国农业科学院农产品加工研究所

所

(72) 发明人 肖乃玉 罗文翰 李结瑶 张德权

韩智强 郭浩麒 张雪琴 刘焕明

(74) 专利代理机构 广州海心联合专利代理事务所

(普通合伙) 44295

专利代理师 王洪娟

(51) Int.Cl.

C08J 7/12 (2006.01)

A23B 4/20 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102001480 A, 2011.04.06

CN 111269483 A, 2020.06.12

审查员 郝妮妮

权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

一种适用于肉制品保鲜的聚乙烯抗菌薄膜及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种适用于肉制品保鲜的聚乙烯抗菌薄膜及其制备方法,包括以下步骤:(1)将聚乙烯薄膜活化处理;(2)将抗菌剂设置在聚乙烯薄膜表面,得抗菌薄膜;(3)将抗菌薄膜在超高热氢反应体系中进行聚乙烯薄膜-抗菌剂的接枝反应,使聚乙烯薄膜与抗菌剂之间形成化学键结合,得改性聚乙烯抗菌薄膜。该方法采用超高热氢为引发剂,与紫外臭氧技术相结合,制得具有抗菌性能的改性聚乙烯薄膜,该方法解决了传统食品抗菌包装改性过程中除杂的难题,避免了添加剂的加入,同时解决了传统抗菌涂层易剥落、易迁移、稳定性差等问题。可应用于三文鱼等肉制品及预制菜成品的保鲜,可有效延缓三文鱼的腐败程度,是一种具有较好应用前景的食品包装材料。

	PE	超纯水处理前 PE-g-BB	超纯水处理后 PE-g-BB	抑菌率 (%)
大肠杆菌				83%
金黄色葡萄球菌				99.99%

1. 一种适用于肉制品保鲜的改性聚乙烯抗菌薄膜的制备方法,其特征是包括以下步骤:

(1) 将聚乙烯薄膜活化处理;

(2) 将抗菌剂设置在活化处理后的聚乙烯薄膜表面,经干燥处理,得抗菌薄膜;

(3) 将抗菌薄膜在超高热氢反应体系中进行聚乙烯薄膜-抗菌剂的接枝反应,使聚乙烯薄膜与抗菌剂之间形成化学键结合,得到改性聚乙烯的抗菌薄膜;

步骤(1)中所述活化处理为采用紫外臭氧清洗设备进行表面活化处理;采用紫外臭氧清洗设备进行表面活化处理时,在20~25°C温度下进行表面活化处理20~30min;

步骤(2)中所述抗菌剂为苯扎溴铵的乙醇溶液,所述苯扎溴铵的质量百分含量为0.2~0.5%;

步骤(3)中将抗菌薄膜在超高热氢反应体系中进行聚乙烯薄膜-抗菌剂的接枝反应,使聚乙烯薄膜与抗菌剂之间形成化学键结合,进一步包括:将氢气引入电子回旋共振微波等离子体源中,抽取H⁺质子流,将H⁺质子流导入充满H₂分子的真空反应腔体中,所述H⁺质子流中的H⁺质子与H₂分子发生连续且随机的碰撞,碰撞的过程通过能量的转移产生高通量的超高热氢分子;将具有动能的超高热氢分子导向置于真空反应腔体中的PE-BB抗菌薄膜表面,所述超高热氢分子以可控的方式选择性地打破PE-BB抗菌薄膜表面的C-H键,形成碳自由基,碳自由基之间发生接枝反应,使聚乙烯薄膜与抗菌剂之间形成化学键结合,得改性聚乙烯抗菌薄膜;

抽取能量在300~340eV的H⁺质子流;所述超高热氢分子的动能为9~11eV。

2. 根据权利要求1所述的适用于肉制品保鲜的改性聚乙烯抗菌薄膜的制备方法,其特征是:步骤(2)中将抗菌剂采用浸渍提拉镀膜法设置在聚乙烯薄膜表面形成抗菌涂层;采用浸渍提拉镀膜法时,浸渍时间为20~30 s、干燥时间为20~30 s、提拉次数为3~5次。

3. 根据权利要求1所述的适用于肉制品保鲜的改性聚乙烯抗菌薄膜的制备方法,其特征是:将H⁺质子流导入充满H₂分子的真空反应腔体中,在 3×10^{-3} torr压力下,所述H⁺质子流中的H⁺质子与H₂分子发生连续且随机的碰撞,碰撞的过程通过能量的转移产生高通量的超高热氢分子,所述充满H₂分子的真空反应腔体中设有长漂移管,所述H₂分子置于所述长漂移管中,所述长漂移管的长度为50cm。

4. 根据权利要求3所述的适用于肉制品保鲜的改性聚乙烯抗菌薄膜的制备方法,其特征是:接枝反应时间为1~5min。

5. 一种适用于肉制品保鲜的改性聚乙烯抗菌薄膜,其特征是:采用权利要求1-4任一项方法制备获得。

6. 权利要求5所述的改性聚乙烯抗菌薄膜在肉制品保鲜中的应用。

一种适用于肉制品保鲜的聚乙烯抗菌薄膜及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于改性聚乙烯薄膜技术领域,具体涉及一种适用于肉制品保鲜的聚乙烯抗菌薄膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 预制菜在市场上的应用越来越广泛,而包装材料则是保证预制食品流通环节中的最后一道安全防线,它直接影响着预制食品的储运效率、货架期、成本控制、食品安全和质量保证,是突破行业难题的重点发展方向。而细菌污染所造成的食源性疾病对人们生命安全和经济社会发展构成了极大的威胁和挑战。预防细菌感染最有效的策略之一是用抗菌剂进行消毒,但如何确保抗菌剂的耐用性是首要的关键问题。

[0003] 聚乙烯(PE)作为一种传统的包装材料,由于其成本低、无毒性和综合性能优异,已成为应用最广的热塑性聚合物材料之一。目前,国内外对聚乙烯的抗菌膜进行了大量的研究,Givi和Rojas使用低密度聚乙烯和典型的防腐剂ZnO纳米颗粒通过熔融共混制备抗菌薄膜,该物理共混材料显示出优异的抗菌能力,对大肠杆菌具有99.99%以上的抗菌活性。然而,纳米抗菌颗粒极易迁移,并对人类健康构成潜在威胁。Zhang经沉淀聚合和紫外聚合,单体为N,N'-[(4,5-dihydroxy-1,2-phenylene) bis(methylene)]bisacrylamide(OHABA),成功制备含辣椒碱结构的抗菌聚乙烯保鲜膜,两种制法的聚乙烯抗菌膜对枯草芽孢杆菌的抑制率均超过90%。但是在生产过程中存在引发剂的脱除、环境污染、对表面破坏等问题。Ghorbani采用电晕放电对聚乙烯薄膜表面进行处理,以提高抗菌涂层溶液在聚乙烯薄膜表面的附着力制备抗菌膜。通过圆盘扩散法发现聚乙烯抗菌薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制直径均超10mm。但如何避免电晕过度、表面损害、涂层脱落、稳定性差等问题,仍需进一步优化改进处理。

[0004] 氢处理技术是一种无需引发剂、终止剂和催化剂的绿色新工艺。其中,超高热氢表面诱导技术(CN102414345B)是一种以超高热氢分子为新型引发剂,通过精确控制轰击粒子的剂量和能量,选择性地打破C-H键,形成高密度的碳自由基,碳自由基之间发生交联或接枝反应,从而在聚合物表面形成一种新的结构。该技术能够在低温下完成自由基反应,同时在维持其化学性能和稳定性的前提下,能够有效地进行共价键合。与传统的改性技术如紫外线照射、 γ 射线照射、等离子体处理相比,使用超高热氢表面诱导技术制备抗菌材料,能有效防止抗菌物质的迁移、涂层剥离、引发剂的潜在毒性、辐射引起的表面损害等缺陷,是一项具有重要意义的新型环保技术。

[0005] 苯扎溴铵(BB)是一种高效的阳离子季铵盐,由于静电的相互作用,带正电的苯扎溴铵能吸附在带负电的细菌表面,并通过细胞壁扩散,与细胞质膜结合,导致细菌内容物的释放引起细菌凋亡。本发明拟通过超高热氢为引发剂诱导共价固定制备抗菌材料,使PE和BB通过化学键方式结合,在确保其稳定性的前提下,赋予PE薄膜优异的抗菌性能,在食品包装领域有极大的应用前景。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种适用于肉制品保鲜的聚乙烯抗菌薄膜的制备方法,该方法以活化聚乙烯薄膜为基体,采用超高热氢为引发剂,与抗菌剂苯扎溴铵进行共价键合,制得的聚乙烯抗菌薄膜能够保持抗菌材料的化学功能性和稳定性。

[0007] 本发明的目的还在于提供采用上述方法制备的适用于肉制品保鲜的聚乙烯抗菌薄膜。

[0008] 本发明的最后一个目的在于提供上述聚乙烯抗菌薄膜在肉制品保鲜中的应用。

[0009] 本发明的上述第一个目的可以通过以下技术方案来实现:一种适用于肉制品保鲜的聚乙烯抗菌薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将聚乙烯薄膜活化处理;

[0011] (2) 将抗菌剂设置在活化处理后的聚乙烯薄膜表面,经干燥处理,得抗菌薄膜;

[0012] (3) 将抗菌薄膜在超高热氢反应体系中进行聚乙烯薄膜-抗菌剂的接枝反应,使聚乙烯薄膜与抗菌剂之间形成化学键结合,得到改性聚乙烯抗菌薄膜。

[0013] 本发明方法首先采用紫外臭氧清洗设备对聚乙烯薄膜进行活化处理,再将抗菌剂设置在活化处理后的聚乙烯薄膜表面,得抗菌薄膜,然后采用超高热氢反应体系对抗菌薄膜进行改性,形成新的表面结构。在改性过程中,通过对抽取粒子动能、超高热氢粒子动能的控制和处理时间的优化,得到改性聚乙烯的抗菌薄膜,这种新的表面改性的抗菌材料,是通过共价的方法固定在表面上,稳定性和安全性都得到提高。

[0014] 在上述改性聚乙烯抗菌薄膜的制备方法中:

[0015] 优选的,步骤(1)中所述活化处理为采用紫外臭氧清洗设备进行表面活化处理,使聚乙烯薄膜表面羟基化,以促进抗菌分子与PE表面的界面融合。

[0016] 非极性PE表面的低表面能使得极性抗菌分子与PE聚合物之间的键合较差。因此,为了引入极性基团,利用紫外-臭氧对PE表面进行羟基化和活化,以提高抗菌分子在PE表面的结合能力和接枝能力。

[0017] 优选的,采用紫外臭氧清洗设备进行表面活化处理时,在20~25°C温度下进行表面活化处理20~30min。

[0018] 优选的,步骤(2)中所述抗菌剂为苯扎溴铵的乙醇溶液,所述苯扎溴铵的质量百分含量为0.2%~0.5%。

[0019] 更佳的,步骤(2)中所述抗菌剂为苯扎溴铵的乙醇溶液,所述苯扎溴铵的质量百分含量为0.5%。

[0020] 优选的,步骤(2)中将抗菌剂采用浸渍提拉镀膜法设置在聚乙烯薄膜表面形成抗菌涂层。

[0021] 优选的,采用浸渍提拉镀膜法时,浸渍时间为20~30s、干燥时间为20~30s、提拉次数为3~5次。

[0022] 作为本发明一种优选的实施方式,步骤(1)~(2)中为了使极性抗菌分子均匀地分布在聚乙烯表面,使用紫外臭氧清洗设备,设置反应温度及反应时间,活化处理完成后,将抗菌剂如苯扎溴铵乙醇溶液设置在聚乙烯表面,得到聚乙烯-苯扎溴铵(PE-BB)抗菌膜;步骤(2)中采用真空干燥箱烘干抗菌薄膜后,步骤(3)中在超高热氢反应体系中进行PE-g-BB抗菌膜的接枝。

[0023] 优选的,步骤(3)中将抗菌薄膜在超高热氢反应体系中进行聚乙烯薄膜-抗菌剂的接枝反应,使聚乙烯薄膜与抗菌剂之间形成化学键结合,进一步包括:将氢气引入电子回旋共振微波等离子体源中,抽取 H^+ 质子流,将 H^+ 质子流导入充满 H_2 分子的真空反应腔体中,所述 H^+ 质子流中的 H^+ 质子与 H_2 分子发生连续且随机的碰撞,碰撞的过程通过能量的转移产生高通量的超高热氢分子;将具有动能的超高热氢分子导向置于真空反应腔体中的PE-BB抗菌薄膜表面,所述超高热氢分子以可控的方式选择性地打破PE-BB抗菌薄膜表面的C-H键,形成碳自由基,碳自由基之间发生接枝反应,使聚乙烯薄膜与抗菌剂之间形成化学键结合,得改性聚乙烯抗菌薄膜。

[0024] 优选的,抽取能量在300~340eV的 H^+ 质子流。

[0025] 优选的,将 H^+ 质子流导入充满 H_2 分子的真空反应腔体中,在 3×10^{-3} torr压力下,所述 H^+ 质子流中的 H^+ 质子与 H_2 分子发生连续且随机的碰撞,碰撞的过程通过能量的转移产生高通量的超高热氢分子。

[0026] 优选的,所述充满 H_2 分子的真空反应腔体中设有长漂移管,所述 H_2 分子置于所述长漂移管中,所述长漂移管的长度为50cm。

[0027] 优选的,所述超高热氢分子的动能约为9~11eV。

[0028] 更佳的,步骤(3)中,每个提取的质子都与漂移管中的 H_2 分子发生连续但随机的碰撞,碰撞过程通过能量转移产生高通量的超高热氢分子。在这个过程中,由于 H^+ 与 H_2 的质量匹配, H^+ 与 H_2 会发生有效地碰撞,并在漂移管中产生具有动能的超高热氢,以可控的方式选择性地打破有机物表面的C-H键。在这个过程中,在不破坏C-C结构的前提下,使用约10eV的超高热氢分子去破坏C-H,形成具有高反应活性的活化中心,从而使相邻的小分子通过活化中心互相粘附,最终形成PE-g-BB抗菌薄膜。

[0029] 本发明使用高通量的超高热氢分子为引发剂,实现了聚乙烯(PE)与抗菌分子苯扎溴铵(BB)之间的共价结合。为了促进BB和PE表面之间的界面融合,首先使用紫外臭氧仪器对PE薄膜表面进行活化,然后经过浸渍提拉镀膜机器处理,将苯扎溴铵乙醇溶液均匀地涂抹在PE表面后,利用超热氢气束启动和调节自由基反应,通过控制氢气的动能,选择性地打破C-H键,分子在碳自由基形成后进行接枝反应,实现了抗菌分子与聚合物基体之间以化学键结合的方式。由于在超高热氢处理的过程中,是以可控的方式选择性地打破有机物表面的C-H键,不会使C-C键断裂,从而避免了表面溅射导致材料损害。该方法解决了传统改性方法中抗菌剂易迁移,涂层易剥离,引发剂的潜在毒性等问题,得到了具有高稳定性的抗菌膜。

[0030] 优选的,接枝反应时间为1~5min。

[0031] 本发明的上述第二个目的可以通过以下技术方案来实现:一种适用于肉制品保鲜的聚乙烯抗菌薄膜,采用上述方法制备获得。

[0032] 本发明的上述最后一个目的可以通过以下技术方案来实现:上述聚乙烯抗菌薄膜在肉制品保鲜中的应用。

[0033] 这些肉制品可以是如牛羊肉、三文鱼等高档预制食材。

[0034] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0035] (1)本发明以聚乙烯薄膜(PE)为基体,采用超高热氢为引发剂,与抗菌剂苯扎溴铵(BB)进行共价键合,根据质量匹配原理,以受控的方式选择性地破坏C-H键,形成碳自由基

并引发自由基反应,从而得到PE-g-BB薄膜。在这个过程中,由于超高热氢处理仅破坏C-H键,影响表层,使表面损害降至最低,保持了薄膜表面的氨基功能,最大限度地发挥杀菌效果;

[0036] (2) 本发明是一种高效安全、绿色环保的改性方法,能够有效克服常规抗菌材料中抗菌物质的迁移,涂层的剥落,引发剂的潜在毒性,辐射引起的表面损害等缺陷,保持抗菌材料的化学功能性和稳定性。以超高热氢为引发剂为定制功能型高分子材料提供了新的思路和途径,在食品包装和潜在的生物医学领域具有实际应用价值。

[0037] (3) 因此,本发明方法采用超高热氢为引发剂,与紫外臭氧技术相结合,制得具有抗菌性能的改性聚乙烯薄膜,该方法解决了传统食品抗菌包装改性过程中除杂的难题,避免了添加剂的加入,同时解决了传统抗菌涂层易剥落、易迁移、稳定性差等问题。可应用于三文鱼等肉制品及预制菜成品的保鲜,可有效延缓三文鱼等肉制品的腐败程度,是一种具有较好应用前景的食品包装材料。

附图说明

[0038] 图1是实施例4中的PE、PE-g-BB薄膜的抗菌图;

[0039] 图2是实施例4中的超纯水处理后的PE-g-BB薄膜的XPS谱图,其中左图为C1s图,右图为N1s图;

[0040] 图3是实施例4中的PE、BB、超纯水处理后的PE-g-BB薄膜的红外光谱图;

[0041] 图4是实施例4中的PE、PE-g-BB的接触角图;

[0042] 图5是实施例4中的PE和PE-g-BB薄膜的XRD图;

[0043] 图6是实施例4中商用PE薄膜和PE-g-BB薄膜的AFM图像,其中a图是商用PE薄膜,b图是PE-g-BB薄膜;

[0044] 图7是实施例4中PE薄膜和PE-g-BB薄膜的TGA、DTG和DSC曲线,其中(a)图是TGA和DTG曲线,(b)图表示DSC曲线;

[0045] 图8是实施例5中的PE、PE-g-BB抗菌膜保鲜三文鱼的质构数据图,其中a表示三文鱼的硬度随着储存时间的变化,b表示咀嚼性随着储存时间的变化,c表示胶着性随着储存时间的变化;

[0046] 图9是实施例5中的PE、PE-g-BB抗菌膜保鲜三文鱼的低场核磁数据图。

具体实施方式

[0047] 为使本发明以上方面更加简明易懂,对本发明进行以下实施例描述。

[0048] 下面结合附图对本发明作进一步描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本发明的技术方案,而不能以此来限制本发明的保护范围。以下原料,如无特殊说明,均为市售产品。

[0049] 实施例1

[0050] (1) 将PE薄膜放置紫外臭氧清洗装置(型号为UV06T)内,设置反应温度为20°C,反应时间为20min,进行活化处理;

[0051] (2) 经活化处理完成后,将质量百分含量为0.2%的苯扎溴铵乙醇溶液通过浸渍提拉镀膜法涂布在PE表面,浸渍提拉镀膜仪器的设定参数为:浸渍时间20s、干燥时间20s、提

拉次数5次,采用真空干燥箱烘干,得到PE-BB抗菌薄膜;

[0052] (3) PE-BB抗菌薄膜在超高热氢反应体系中进行PE-g-BB抗菌膜的接枝,包括:将PE-BB抗菌薄膜放置在真空反应腔体中,等待腔体内真空度达到 9.9×10^{-6} torr;将氢气引入电子回旋共振微波等离子体源中,抽取动能为300eV的 H^+ 离子束,将被提取的 H^+ 质子送入充满 H_2 分子的真空反应腔体(内设长漂移管,长度为50cm)中。在 3×10^{-3} torr压力下,每个被提取的质子与真空反应腔体中的 H_2 分子发生连续且随机的碰撞,在碰撞的过程通过能量的转移产生了高通量的超高热氢分子,并将动能约为9.38eV的氢分子导向抗菌薄膜表面,经过5min的反应时间,制备得PE-g-BB抗菌薄膜。

[0053] 实施例2

[0054] (1) 将PE薄膜放置紫外臭氧清洗装置内,设置反应温度为25°C,反应时间为30min;

[0055] (2) 经活化处理完成后,将0.5%苯扎溴铵乙醇溶液通过浸渍提拉镀膜法涂布在PE表面,浸渍提拉镀膜仪器的设定参数为:浸渍时间30s、干燥时间30s、提拉次数5次,得到PE-BB抗菌薄膜。

[0056] (3) 采用真空干燥箱烘干PE-BB薄膜后,在超高热氢反应体系中进行PE-g-BB抗菌膜的接枝。将薄膜放置真空反应腔体后,等待系统真空度达到 9.9×10^{-6} torr,将氢气引入电子回旋共振微波等离子体源中,抽取动能为320eV的 H^+ 离子束,将被提取的质子送入充满 H_2 分子的真空反应腔体中(内设长漂移管,长度约为50cm)。在 3×10^{-3} torr压力下,每个被提取的质子与真空反应腔体中的 H_2 分子发生连续且随机的碰撞,碰撞的过程通过能量的转移产生了高通量的超高热氢分子,将动能约为10eV的氢分子导向抗菌薄膜表面。此时,由于实际攻击表面的能量大于C-H键断裂的能量,C-H键断裂形成高密度的碳自由基,碳自由基之间发生接枝反应,经过3min的反应时间,制备得到PE-g-BB抗菌薄膜。

[0057] 实施例3

[0058] (1) 将PE薄膜放置紫外臭氧清洗装置内,设置反应温度为25°C,反应时间为30min,进行活化处理;

[0059] (2) 经活化处理完成后,将0.5%苯扎溴铵乙醇溶液通过浸渍提拉镀膜法涂布在PE表面,浸渍提拉镀膜仪器的设定参数为:浸渍时间25s、干燥时间25s、提拉次数3次,采用真空干燥箱烘干,得到PE-BB抗菌薄膜;

[0060] (3) PE-BB薄膜在超高热氢反应体系中进行PE-g-BB抗菌膜的接枝,包括:将薄膜放置真空反应腔体后,等待系统真空度达到 9.9×10^{-6} torr;将氢气引入电子回旋共振微波等离子体源中,抽取动能为340eV的 H^+ 离子束,将被提取的质子送入充满 H_2 分子的真空反应腔体(内设长漂移管,长度为50cm)中。在 3×10^{-3} torr压力下,每个被提取的质子与真空反应腔体中的 H_2 分子发生连续且随机的碰撞,碰撞的过程通过能量的转移产生了高通量的超高热氢分子;将超高热氢分子引入真空反应腔体中,以可控的方式选择性地打破有机物表面的C-H键,在这个过程中,在不破坏C-C结构的前提下,使用约10.6eV动能的氢分子导向薄膜,此时到达在薄膜表面的能量足以打破C-H键,形成高密度的碳自由基,碳自由基之间发生接枝反应,经过1min的反应时间,制备得到PE-g-BB抗菌薄膜。

[0061] 对比例1

[0062] (1) 按照实施例1的方法制备得到PE-BB抗菌薄膜;

[0063] (2) PE-BB抗菌薄膜在超高热氢反应体系中进行PE-g-BB抗菌膜的接枝,包括:将

PE-BB抗菌薄膜放置在真空反应腔体中,等待腔体内真空度达到 9.9×10^{-6} torr;将氢气引入电子回旋共振微波等离子体源中,抽取动能为120eV的 H^+ 离子束,将被提取的 H^+ 质子送入充满 H_2 分子的真空反应腔体(内设长漂移管,长度为50cm)中。在 3×10^{-3} torr压力下,每个被提取的质子与真空反应腔体中的 H_2 分子发生连续且随机的碰撞,碰撞的过程通过能量的转移产生了高通量的超高热氢分子,并将动能为3.75eV的氢分子导向抗菌薄膜表面,经过5min的反应时间,制备得抗菌薄膜。

[0064] 经超纯水清洗薄膜表面后,对比例1中当抽取离子动能为120eV处理时,聚乙烯薄膜表面并不存在抗菌分子BB的特征峰。这是由于根据smith的二元弹性碰撞公式,120eV的抽取动能所产生的超高热氢弹性粒子的动能为3.75eV,这并不足以打破C-H键(4.2eV),此时制备的抗菌膜,BB是以物理的形式附着在PE表面,并未发生化学反应。

[0065] 因此经过优选,本申请中抽取离子动能为300~340eV,此时产生的超高热氢粒子动能范围约9~11eV,处理时间为1~5min,更佳的,本申请中抽取离子动能为320eV,此时产生的超高热氢粒子动能约为10eV,处理时间为3min。

[0066] 实施例4

[0067] 为验证薄膜的抗菌性能,检测PE-g-BB的接枝效果,进行抗菌实验前使用超纯水清洗薄膜,以除去未接枝的BB。采用《ISO 22196-2011》的方法,通过计算PE-g-BB膜与细菌在35°C下接触24小时的存活率,测定薄膜的抑菌效果。

[0068] 将实施例2中的样品切成50mm×50mm的形状,样品表面使用紫外线处理15min以防止其他细菌的干扰。将400 μ L的细菌培养液(5×10^5 cfu/mL)吸入到试样的表面,然后使用无菌钳让无菌PE覆盖膜(40mm×40mm)覆盖样品。

[0069] 将样品放置恒温箱中,在35°C,90%的相对湿度下,分别孵化0小时和24小时。然后,在试样中缓慢地滴入20mL的无菌磷酸缓冲盐PBS溶液,并将其洗脱。洗脱液在35°C的无菌营养琼脂培养基中孵育48h,进行菌落计数,PE、PE-g-BB薄膜的抗菌图见图1所示。

[0070] 图1实验数据表明,即使用超纯水处理薄膜表面,PE-g-BB膜表面仍表现出良好的抗菌活性,对大肠杆菌的抑菌率达83%,对金黄色葡萄球菌的抑菌率为99.99%。可侧面表示抗菌分子BB牢固地“扎根”在PE表面,并有效发挥抗菌特性。

[0071] 超纯水处理后的PE-g-BB薄膜(实施例2中制备)的XPS谱图如图2所示,PE、BB、超纯水处理后的PE-g-BB薄膜的红外谱图如图3所示,PE、PE-g-BB的接触角如图4所示。

[0072] PE-g-BB薄膜的XPS如图2所示。C-C键和C-H键的结合能分别为284.8eV和285.2eV。在紫外臭氧氧化之后,表面元素组成在结合能分别为286.0eV和288.6eV时出现峰值,对应于C-OH和C=O,这是紫外臭氧剧烈氧化的结果。在PE表面注入极性基团,这与接触角实验的结果一致。此外,N1s的表面元素组成显示出402eV的峰,这明显是由BB中的C-N⁺基团引起的,说明BB存在于PE表面。

[0073] 图3显示了PE薄膜、BB粉末和PE-g-BB薄膜的FTIR光谱图。由于PE薄膜是一种无固有杂原子官能团的物质,未经处理的PE膜所显示的特征仅归因于主链和支链中的非极性烃的特定吸收带,即C-C,C-H振动。在2920 cm^{-1} 和2850 cm^{-1} 处观察到吸收峰,对应亚甲基的C-H伸缩振动带。1460 cm^{-1} 和719 cm^{-1} 出现的峰分别归因于亚甲基的C-H弯曲和C-H振动。紫外臭氧处理后引入了含氧基团,光谱图表明羧基(C=O)峰在1720 cm^{-1} 处,1020 cm^{-1} 对应于C-O-C,在3100-3650 cm^{-1} 观察到强烈的OH键峰宽。这些均可证实紫外臭氧处理的确可在PE薄膜表面

引入极性基团,这为增强苯扎溴铵与基体之间的结合能力提供了条件。另外,BB的特征峰也出现在 1380cm^{-1} ,在单纯的PE膜上并未出现,进一步显示BB存在于PE膜表面。

[0074] 图2中的XPS以及图3中的红外实验表明,超纯水清洗PE表面除去未接枝的BB后,苯扎溴铵的特征峰仍存在于PE-g-BB薄膜上,证明BB已成功地固定在PE薄膜表面。结合图1中的抗菌实验可知,由于PE与BB的共价固定,仅通过接触即可消灭微生物,表现出显著的抗菌活性。

[0075] 如图4所示,PE的原始接触角为 $90.8\pm 0.7^\circ$,经臭氧处理30分钟后,接触角下降到 $60.0\pm 1.2^\circ$ 。这是由于紫外臭氧处理将极性基团引入到PE薄膜的表面,使其具有亲水性。再经超高热氢改性后,用超纯水清洗PE-g-BB薄膜表面时,接触角仍可保持在 $36.5\pm 1.1^\circ$ 。这一现象是由于BB和其他极性基团的存在,能够与水发生强烈相互作用,导致接触角减小。

[0076] 利用XRD进一步分析了超高热氢反应体系共价接枝对PE薄膜的结构变化。图5显示了未经处理的PE薄膜和PE-g-BB薄膜。PE薄膜的XRD光谱主要由 21.6° 和 23.8° 的两个结晶衍射峰形成。与纯PE薄膜相比,PE-g-BB薄膜在 26.9° 处表现出独特的BB特征衍射峰。由于超高热氢在表面发生反应,BB和聚合物底物的结构不会受到破坏,因此BB可以保留在PE表面,并表现出良好的抗菌性能。

[0077] 图6为PE薄膜和PE-g-BB薄膜的AFM三维表面图像。在改性之前,PE薄膜的表面相对粗糙,均方根粗糙度(Rq)为 2.58nm 。臭氧处理导致了极性基团的加入,这提高了水溶性分子BB与PE膜表面的结合,使得BB可以均匀地覆盖PE表面。结果表明,改性后的表面粗糙度降低到 0.49nm 。由于BB属于离子系季铵盐,它排斥非极性基质PE,可从图6(b) AFM图像中看到垂直于基质平面的钟乳石状结构。进一步表明,超高热氢的处理不会损害薄膜表面,增加粗糙度。

[0078] 利用TGA和DSC研究了PE薄膜和PE-g-BB薄膜的热性能,图7显示了PE薄膜和PE-g-BB薄膜的TGA和DTG曲线以及DSC曲线。由于超高热氢处理是选择地破坏了C-H键,引起了自由基反应,诱导了PE和BB的接枝反应以及PE的自交联反应。该过程的结果将在PE表面产生一个独特的网络结构,这在一定程度上增加了PE薄膜的热稳定性。另外,接枝反应主要发生在PE薄膜的表面,并不会显著改变PE基体中结晶区域的稳定性。

[0079] 改性前后薄膜的氧气和水蒸气透过系数见表1。经过超高热氢处理后,碳自由基的形成导致在PE表面发生接枝反应。由于BB成功接枝形成的网络结构,分子间空间变小,PE薄膜的结构更加紧密,从而降低了薄膜的透氧性。BB和PE之间在超高热氢处理过程中接枝反应使分子结构变得更加紧凑,这也减少了聚合物基体中的自由体积并提高了水蒸气屏障性能。

[0080] 表1氧气和水蒸气透过系数

样品	氧气透过系数 $10^{-9}\text{cm}^3\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$	水蒸气透过系数 $10^{-15}\text{g}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$
商用 PE 薄膜	37 ± 1.80	7.1 ± 0.22
PE-g-BB 膜	16 ± 0.52	5.2 ± 0.38

[0082] 实施例5

[0083] 质地不仅是食材的重要感官特征,也是影响消费者接受度的指标之一。为检验抗菌膜的保鲜性能,使用三文鱼为保鲜对象,测定三文鱼在储藏期内质构变化。随着三文鱼储存时间的增加,鱼肉中的肌原纤维蛋白在内源酶和微生物的作用下发生变性水解,导致三文鱼质地的恶化。图8反映了三文鱼在贮藏期间的质地变化。很明显,三文鱼的硬度、咀嚼性和胶着性随着储存时间的延长而降低(分别如图8中a图、b图和c图所示),而PE-g-BB膜处理组的三文鱼质量始终高于普通PE膜处理组。由于PE-g-BB膜具有优异的抗菌性能和较低的氧气透过系数,它可以有效减少微生物对肌肉组织的损伤,抑制细菌繁殖和氧化反应,延缓蛋白质和脂肪的分解,保持三文鱼的质地。

[0084] 低场核磁共振是检测食物中水分迁移和肌肉结构变化的有效方法,可以通过观察三文鱼在储存期间水分状态的变化来确定三文鱼的新鲜度。图9显示了三文鱼在储存期间的 T_2 横向弛豫时间分布图像。随着贮藏时间的延长,由于在微生物的生长繁殖和内源酶的作用下,肌肉组织被破坏,三文鱼中结合水含量不断减少,不可移动水向自由水迁移。使用PE-g-BB抗菌膜储存的三文鱼,能够有效减少不可移动水向自由水的转化,提高肌原纤维的持水能力,减少微生物的繁殖,保护肌肉纤维的完整性。

[0085] 以上仅为本发明的实施例而已,并不用于限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均包含在申请待批的本发明的权利要求范围之内。

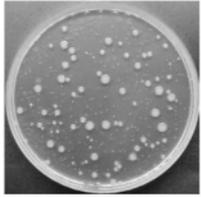
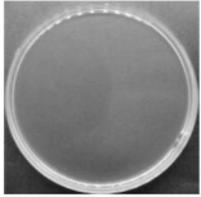
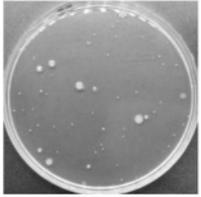
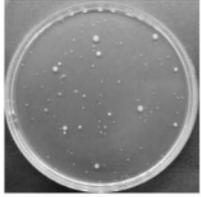
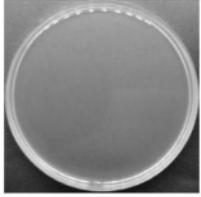
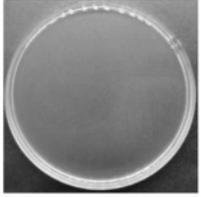
	PE	超纯水处理前 PE-g-BB	超纯水处理后 PE-g-BB	抑菌率 (%)
大肠杆菌				83%
金黄色葡萄球菌				99.99%

图1

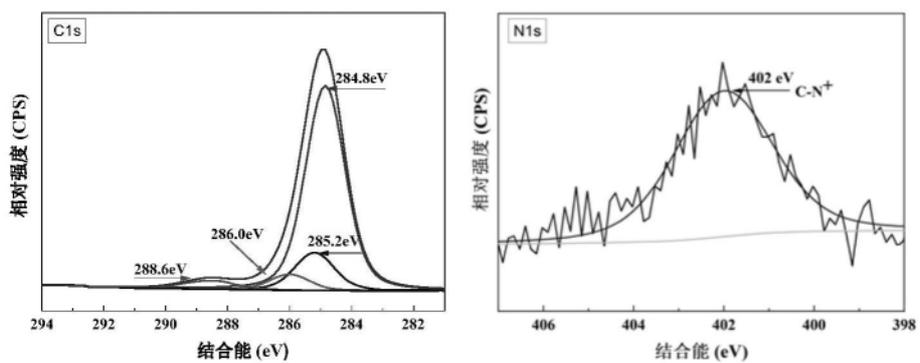


图2

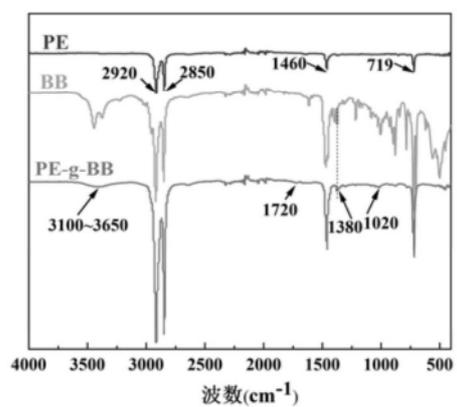


图3

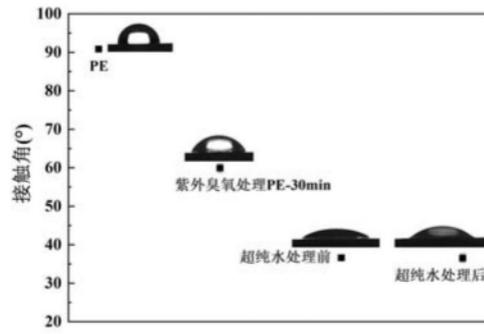


图4

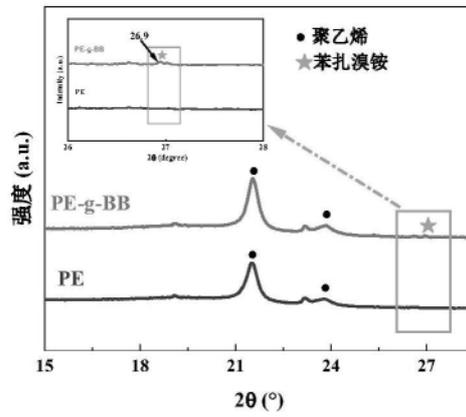


图5

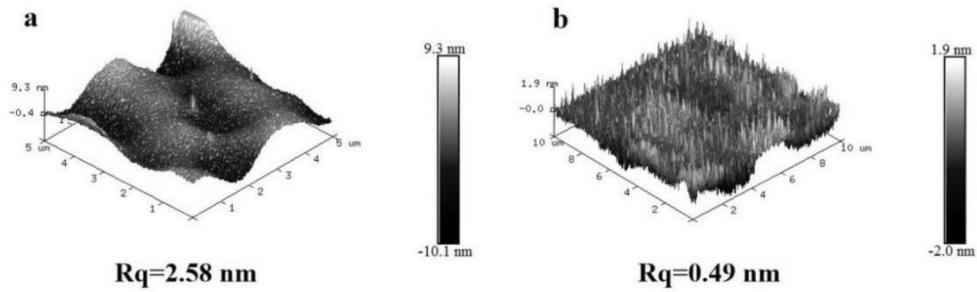


图6

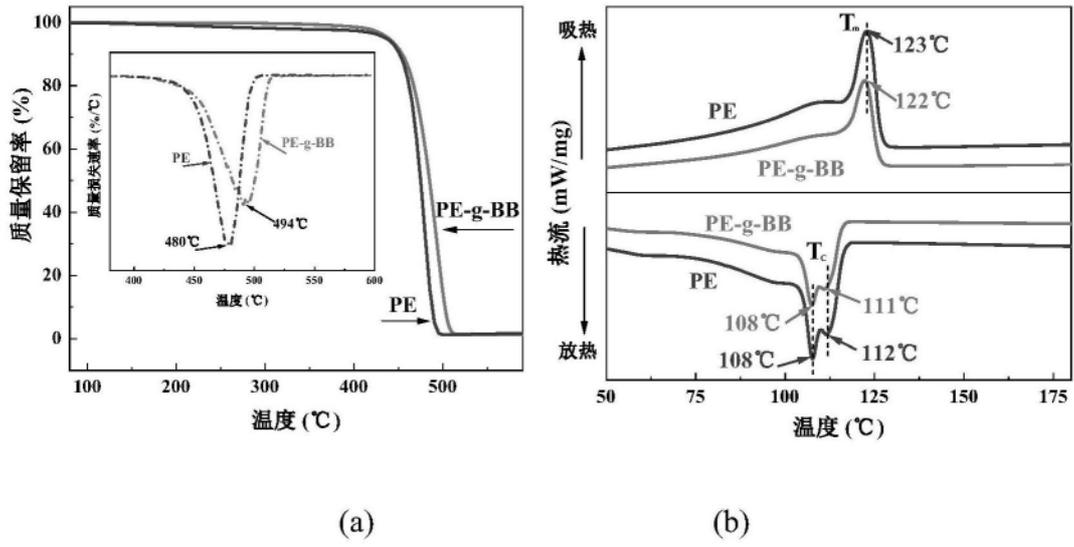


图7

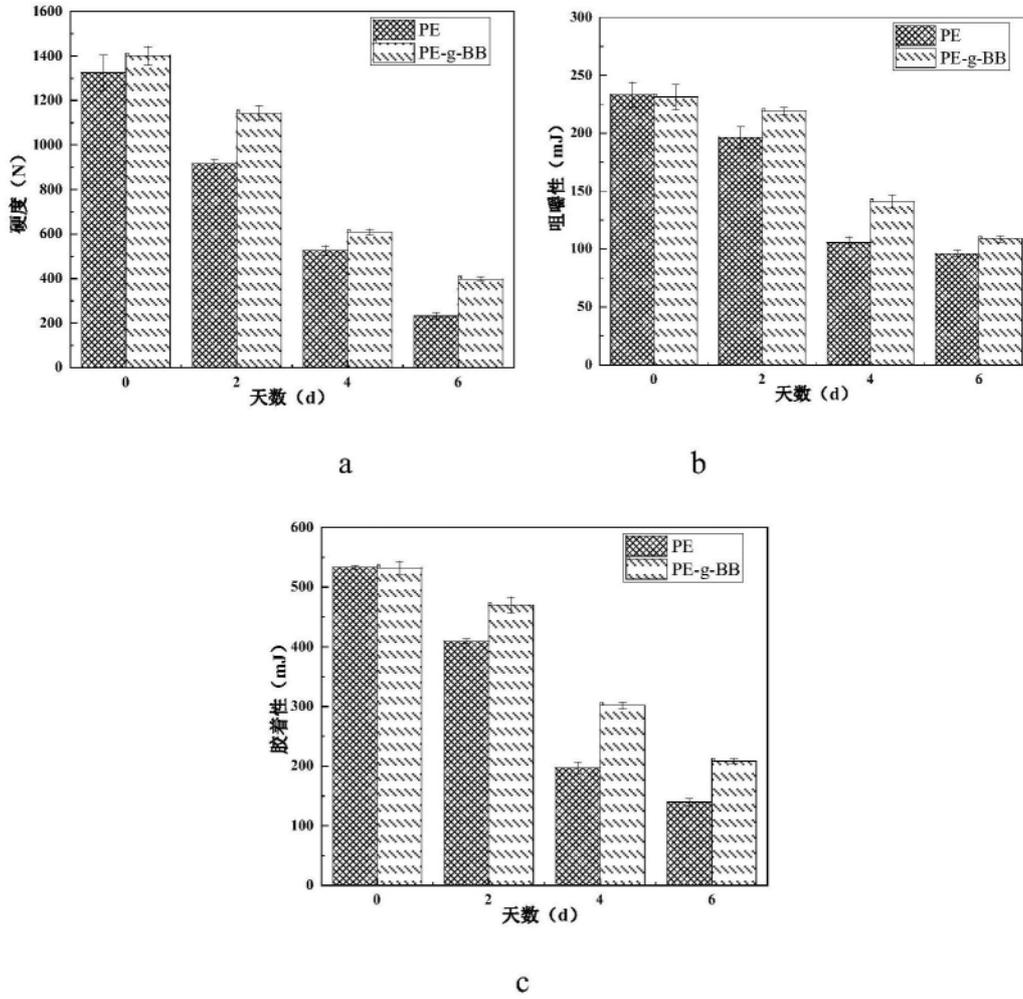


图8

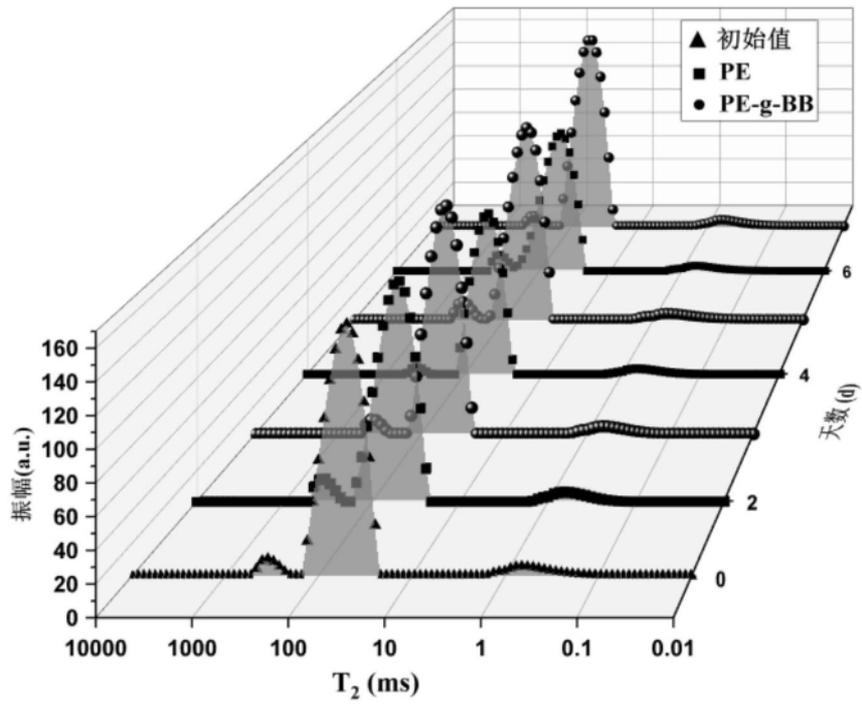


图9