

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.06.006

赖氨酸改性抗菌水性聚氨酯的制备及性能

宋婉玉¹, 邓昌宇¹, 王小君², 乐翔², 余冬梅², 裴克梅¹

(1. 浙江理工大学化学与化工学院, 杭州 310018; 2. 杭州传化精细化工有限公司, 杭州 311215)

摘要: 采用预聚体法,以聚醚二元醇、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为预聚物原料,引入交联剂三羟甲基丙烷(TMP),亲水扩链试剂 N -甲基二乙醇胺(MDEA)、聚乙二醇,以及中和剂3,4-二羟基苯甲酸(PCA),制备了具有抗菌性能的阳-非离子型水性聚氨酯,在此基础上引入赖氨酸(Lys)改性以提高抗菌性能,研究了Lys含量对聚氨酯乳液性能以及胶膜分子结构、力学性能及抗菌性能的影响规律。结果表明,可同时采用MDEA阳离子、聚乙二醇聚合单元、Lys和PCA 4种具有抗菌作用的组分合成抗菌水性聚氨酯;以MDEA、聚乙二醇为亲水组分的阳-非离子水性聚氨酯具有抗菌特性;Lys的引入能够有效提高水性聚氨酯的抗菌性能;当Lys含量为聚氨酯乳液固体部分质量的3%时,水性聚氨酯胶膜具有较好的力学性能和抗菌性能;无Lys改性和Lys改性的阳-非离子水性聚氨酯的抗菌机理均为接触型抗菌。

关键词: 赖氨酸;水性聚氨酯;抗菌性能; N -甲基二乙醇胺;聚乙二醇

中图分类号: TQ314.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)06-0034-06

Preparation and properties of lysine modified antibacterial waterborne polyurethane

SONG Wanyu¹, DENG Changyu¹, WANG Xiaojun², LE Xiang², YU Dongmei², PEI Kemei¹

(1. School of Chemical Engineering, Zhejiang SCI-TECH University, Hangzhou 310018, China;

2. Hangzhou Chuanhua Fine Chemical Co., Ltd., Hangzhou 311215, China)

Abstract : Cationic and non-ionic waterborne polyurethane with antibacterial properties was prepared by prepolymer method, using polyether diol and isoflurone diisocyanate (IPDI) as prepolymer raw materials, introducing cross-linking agent trimethylolpropane (TMP), hydrophilic chain extender N -methyl diethanolamine (MDEA), polyethylene glycol, and neutralizer 3, 4-dihydroxybenzoic acid (PCA). On this basis, lysine (Lys) was introduced to improve antibacterial properties. The effects of Lys content on the properties of polyurethane emulsion, as well as the molecular structure, mechanical properties and antibacterial properties of the polyurethane film were studied. The results show that the antibacterial waterborne polyurethane can be synthesized by simultaneously using four components with antibacterial effects including MDEA cation, polyethylene glycol polymerization unit, Lys, and PCA. Cationic and non-ionic waterborne polyurethane with MDEA and polyethylene glycol as the hydrophilic components has antibacterial properties. The introduction of Lys can effectively improve the antibacterial properties of waterborne polyurethane. When Lys content accounts for 3% of the solid mass of polyurethane emulsion, the waterborne polyurethane film has better mechanical properties and antibacterial properties. Both non Lys modified and Lys modified cationic and non-ionic waterborne polyurethanes exhibit contact type antibacterial mechanisms.

Keywords : lysine ; waterborne polyurethane ; antibacterial property ; N -methyl diethanolamine ; polyethylene glycol

抗菌水性聚氨酯(WPU)是一种具有抗菌性能的环保型高分子材料,它通过将抗菌组分引入聚氨酯基体中,赋予材料持久的抗菌效果^[1-2]。这类材料因

其独特的性能,在多个领域得到了广泛的应用,如医疗、汽车涂料、食品、纺织、家居、建筑等^[3-5]。

抗菌水性聚氨酯因其优异的性能和广泛的应

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目(2024C01186)

通信作者: 裴克梅,博士,教授,博士生导师,研究方向为高分子材料的合成与改性

收稿日期: 2024-04-12

引用格式: 宋婉玉,邓昌宇,王小君,等.赖氨酸改性抗菌水性聚氨酯的制备及性能[J].工程塑料应用,2024,52(6):34-39.

SONG Wanyu, DENG Changyu, WANG Xiaojun, et al. Preparation and properties of lysine modified antibacterial waterborne polyurethane [J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(6): 34-39.

用前景,受到了研究者的广泛关注。抗菌 WPU 的研究和开发主要集中在以下 4 个方面:抗菌组分的选择与引入、抗菌机理研究、性能的拓展和提升及应用研究。抗菌组分的选择与引入主要指通过不同的方法将抗菌组分如有机抗菌小分子、季铵盐、纳米氧化锌、纳米二氧化钛和氧化银等引入高分子聚氨酯链段中。Tsou 等^[6]以吡啶二甲醇、聚己二酸丁二醇酯、聚醚二醇为原料合成含吡啶基的 WPU,并添加醋酸铜、硝酸银、醋酸锌和醋酸钴制备出具有优异强度和抗菌性能的复合材料。Mohammadi 等^[7]以席夫碱配体为扩链剂制备含银离子的 WPU 分散体,席夫碱配体掺入可防止 WPU 凝胶化,由此制备的聚合物薄膜具有突出的抗菌性能。抗菌 WPU 的抗菌机理包括杀菌和抗菌吸附两种方式。杀菌型材料能够直接杀死接触到的细菌,而抗菌吸附型材料则通过抑制细菌在其表面的吸附和繁殖来减少细菌数量。因此,可通过接枝改性将天然抗菌组分引入 WPU 体系中^[8]。Zhang 等^[9]使用天然酚酸作为中和剂,制备了阳离子型 WPU (CWPU),引入酚酸的膜对革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌均具抗菌性能。季铵盐化合物与带负电荷的细菌细胞膜之间存在强静电相互作用,进而合成杀菌性离子聚合物或引入聚乙二醇(PEG)链段用来阻挡膜表面对细菌及微生物的吸附。氧化石墨烯(GO)可通过物理作用穿透细菌细胞膜,从而以这种破坏方式杀灭细菌^[10-12]。除了抗菌性能和机理外,研究者还关注如何通过引入抗菌组分来提升聚氨酯材料的其他性能,如力学性能、耐水性、耐溶剂性和耐热性等。例如,通过引入季铵盐,不仅可以提高材料的抗菌性能,还能增强材料的力学性能和耐水性^[13-16]。Francolini 等^[17]研究表明通过引入 PEG、两性离子、超疏水 3 种方式的合成 WPU,可有效阻碍细菌蛋白吸附,进而实现防污抗污。就抗菌材料开发来说,通过抗菌性能与材料其他性能的协同优化,以实现抗菌性能与力学、耐候、耐化学品等基本性能的平衡,在保证抗菌效果的同时,确保材料的物理力学性能、耐候性、耐溶剂性等满足实际应用需求,是未来研发的重点科学问题之一。

赖氨酸(Lys)因其独特的抗菌性质在抗菌材料的设计与制备中受到关注。虽然 Lys 单体本身并不直接作为抗菌材料广泛应用,但其在某些特定条件下或与其他物质结合时可能表现出一定的抗菌效

果。笔者创新性采用阳离子、PEG 聚合单元、Lys 和 3,4-二羟基苯甲酸(PCA) 4 种具有抗菌作用的组分,以聚醚二元醇、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为预聚物原料,三羟甲基丙烷(TMP)为交联剂,*N*-甲基二乙醇胺(MDEA)和 PEG 为亲水扩链试剂,PCA 为中和剂,制备了阳-非离子型 WPU,在此基础上引入 Lys 提高 WPU 的抗菌性能,探索了 Lys 用量对 WPU 乳液性能以及 WPU 胶膜分子结构、力学性能及抗菌性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚醚二元醇(N210):数均分子量(M_n)=1 000,工业级,济宁百川化工有限公司;

IPDI:工业级,山东嘉颖化工科技有限公司;

MDEA, TMP, PCA, Lys 及二月桂酸二丁基锡(DBTDL):分析纯,上海易恩化学技术有限公司;

PEG: M_n =2 000,工业级,广州华晖化工有限公司;

琼脂:重均分子量(M_w)=3 000~9 000 g/mol,北京索莱宝科技有限公司;

大肠杆菌:ATCC 25922,广东省微生物菌种保藏中心;

金黄色葡萄球菌:ATCC 6538,广东省微生物菌种保藏中心;

乙二胺(EDA):分析纯,杭州米克化工有限公司;

丙酮:分析纯,杭州双林化工试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS10,美国尼高力公司;

纳米粒度 Zeta 电位分析仪:SZ-100V2,日本 HORIBA 公司;

数显旋转黏度计:NDJ-9S,中国邦西仪器科技有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA550,美国 TA 仪器沃特斯公司;

万能材料试验机:TH-8201S,苏州拓博机械设备有限公司。

1.3 试样制备

将 N210 和 PEG 在温度 120 °C、压力大于 0.1 MPa 条件下真空脱水 6 h,降至室温后备用。将 56.0 g N210 和 35.0 g IPDI 加入到干燥的四口烧瓶

中,通入氮气保护,室温下搅拌0.5 h后升温至80 ℃,滴加2滴DBTDL,反应3 h后降温至50 ℃。加入1.8 g MDEA与20 mL丙酮的混合溶液和0.9 g TMP,反应0.5 h后升温至60 ℃,加入7.3 g PEG,反应4 h后降温至15 ℃。滴加1.8 g EDA和15 mL丙酮的混合溶液,反应1 h后加入PCA中和。充分搅拌后加入5 ℃的去离子水和Lys (Lys含量分别为乳液固体部分质量比例的1%,3%,5%,7%,9%)。高速分散0.5 h后减压蒸馏除去体系中的丙酮,得到理论固含量为30%的Lys-WPU乳液。

取洗净烘干的聚四氟乙烯模板,将Lys-WPU乳液倾倒在上面,使用玻璃棒刮去多余部分,形成均匀的薄层。将涂有样品的模板置于室温下静置24 h,然后在160 ℃下烘8 min,制成约为0.3 mm厚的WPU胶膜,以Lys(x)-WPU表示,其中x为Lys含量。

1.4 测试与表征

1.4.1 Lys-WPU乳液性能测试

乳液稳定性依据GB/T 6753.3-1986进行测试,采用离心加速沉降实验(转速3 000 r/min,离心15 min)以测试其贮存稳定性。乳液黏度测试参照GB/T 2794-2013在旋转黏度计上进行。采用纳米粒度zeta电位分析仪测试乳液的粒径。

1.4.2 WPU胶膜结构表征与性能测试

利用FTIR仪的衰减全反射(ATR)模式测试WPU胶膜的结构。根据GB/T 1040.1-2018使用I型试样在万能材料试验机上测定膜的拉伸强度和断裂伸长率。

吸水性测试:先制备2 cm×2 cm的WPU胶膜,称重。将胶膜放置于烧杯中,加入去离子水使胶膜浸泡24 h,然后将胶膜用滤纸拭干称重。吸水前后胶膜的质量差与吸水前胶膜的质量百分比即为吸水率。

TG测试:在N₂下升温,温度范围为25~800 ℃、升温速率以10 ℃/min的条件下完成。

抗菌率测试根据QB/T 2591-2003进行。抑菌圈测试根据GB/T 20944.1-2007进行。细菌悬浮液的制备方法如下:将大肠杆菌和金黄色葡萄球菌分别放置于LB琼脂培养基,将培养基置于37 ℃,200 r/min的摇床上震荡24 h,然后分别挑取单个菌落于液体培养基中进行培养得到菌液。将菌液稀释到(4.0~7.0)×10⁵ cfu/mL;将胶膜裁剪成1 cm×1 cm,并进行紫外灭菌。将灭菌后的胶膜放置在已稀释的菌

液中,与空白对照组(菌液中不含胶膜,菌液浓度相同)一起使用摇床在37 ℃,220 r/min条件下震荡培养24 h。然后取同样量培养好菌液涂布在LB琼脂培养基上,使用封口胶对其进行封口,并倒置在37 ℃恒温培养箱中培养24 h(37 ℃,30 r/min)。分别计数空白组菌液和加胶膜实验组菌液培养基的菌落,计算其抗菌率。

抑菌圈测试:将稀释后的菌液均匀涂布在LB固体培养基上,使用镊子将胶膜放置在培养基上,封口倒置放于37 ℃恒温培养箱24 h。

2 结果与讨论

2.1 Lys含量对Lys-WPU乳液性能的影响

表1总结了Lys含量(占乳液固体部分的质量分数)对Lys-WPU乳液性能的影响,图1为不同Lys含量的Lys-WPU乳液粒径及粒径分布。表1表明,引入Lys后,乳液的黏度并没有明显增加,但是乳液的外观由乳白泛蓝光变为乳白色。乳液外观的变化表明引入Lys后乳液粒径有所增加。图1表明Lys含量越大乳液粒径越大、粒径分布越宽。Lys分子上有2个氨基和1个羧基,氨基提供交联功能、羧基提供亲水功能。Lys的引入导致交联程度增加,WPU的分子量变大,从而使得粒径增大,外观由乳白泛蓝光变为乳白色。在Lys含量小于5%时,乳液的贮存稳定性可以达到6个月。然而,当Lys含量

表1 Lys含量对Lys-WPU乳液性能的影响

Tab. 1 Effect of Lys content on properties of Lys-WPU emulsion

Lys content/%	Viscosity/(mPa·s)	Appearance	Storage stability
0	44	Milky white with blue light	>6 months
1	30	Milky white	>6 months
3	29	Milky white	>6 months
5	27	Milky white	>6 months
7	45	Milky white	<6 months
9	56	Milky white	<6 months

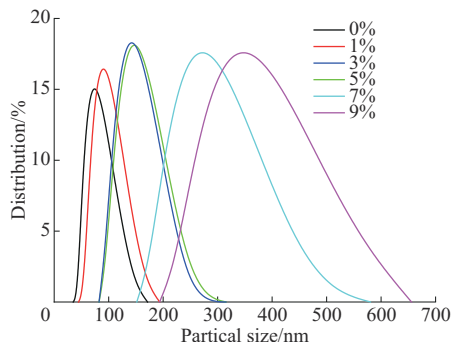


图1 Lys含量对Lys-WPU乳液粒径及粒径分布的影响

Fig. 1 Effect of Lys content on particle size and particle size distribution of Lys-WPU emulsion

为7%和9%时,乳液的贮存稳定性变差。这是由于聚氨酯聚合物分子量过大,交联密度过高,乳化变得困难、加水乳化不易分散,从而使得稳定性下降。

2.2 Lys含量对WPU胶膜吸水率的影响

图2为不同Lys含量的WPU胶膜吸水率。图2表明,随着Lys含量的增加,胶膜的吸水率不断增大,从29.5%增加到36.8%。这是由于Lys含量的增加增强了WPU胶膜的亲水性,使得水更容易与分子链中的亲水离子相结合。同时,随着Lys含量的增加,乳液的粒径增大,导致成膜时胶膜不够紧密,使得水分子更容易渗透进去,进而增加了胶膜的亲水性。

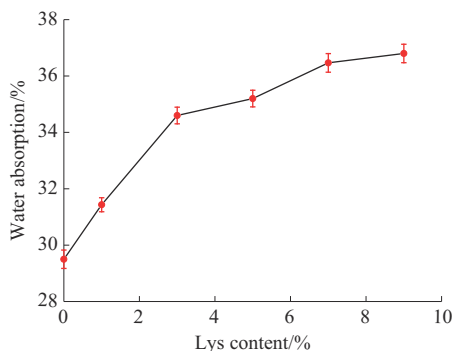


图2 Lys含量对WPU胶膜吸水率的影响

Fig. 2 Effect of Lys content on water absorption of WPU film

2.3 Lys含量对WPU胶膜拉伸性能的影响

图3为不同Lys含量的WPU胶膜拉伸性能。图3表明,随着Lys含量的增加,样品的断裂伸长率先减小后增加,而拉伸强度先增加后减小。当Lys含量为3%时,拉伸强度可达26.69 MPa,断裂伸长率为820%。未添加Lys的WPU胶膜拉伸强度为18.92 MPa,断裂伸长率为1040%。这是由于随着Lys含量的适度增加,聚氨酯链之间的交联度、氢键的结合强度增强,从而提高了拉伸强度。然而,过量的Lys会以小分子形式存在,导致拉伸强度降低。

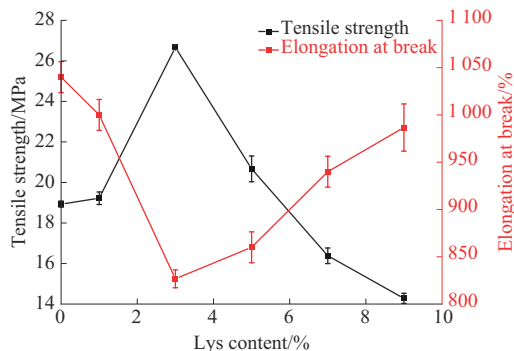


图3 Lys含量对WPU胶膜拉伸性能的影响

Fig. 3 Effect of Lys content on tensile properties of WPU film

2.4 WPU胶膜的热稳定性分析

图4为Lys(0%)-WPU和Lys(3%)-WPU的TG分析结果。由图4看出,Lys(0%)-WPU降解可分为3个阶段:25~250 °C为第一阶段,这是水分蒸发和低聚物挥发;250~410 °C为第二阶段,为聚氨酯链中硬段和软段的降解,聚氨酯键断裂,形成异氰酸酯、醇、胺和二氧化碳;410 °C以后为第三阶段,聚合物完全分解为小分子化合物。Lys(3%)-WPU的TG曲线也分为3个阶段:在260 °C之前,胶膜有较小的质量损失,这是由水分蒸发以及低聚物的分解或挥发引起的;在260~360 °C的温度范围内,质量损失大,主要是由于聚合物链逐渐解开并分解;当温度达到400 °C后,聚合物开始分解为小分子化合物,导致质量进一步减少。总体来说,Lys的引入略微降低了胶膜的热稳定性,这是由于Lys的引入降低了PCA的用量,而PCA分子中由于芳香环的存在其热稳定性优于Lys。

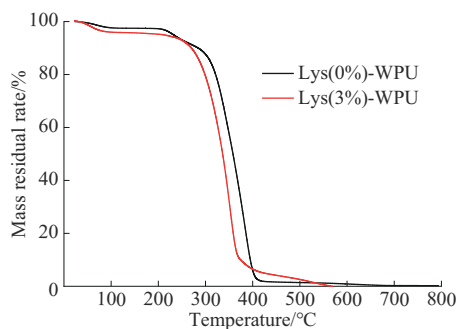


图4 Lys(0%)-WPU和Lys(3%)-WPU的TG测试结果

Fig. 4 TG test results of Lys(0%)-WPU and Lys(3%)-WPU

2.5 WPU胶膜的FTIR分析

图5为Lys(0%)-WPU和Lys(3%)-WPU的FTIR谱图。由图5看出,加入Lys后,IPDI中—NCO基团的特征峰(2 270 cm^{-1} 处)完全消失,表明胶膜中异氰酸酯基团已经完全反应。3 330 cm^{-1} 处为N—H伸缩振动,1 729 cm^{-1} 处为羰基(C=O)的伸缩振动,表

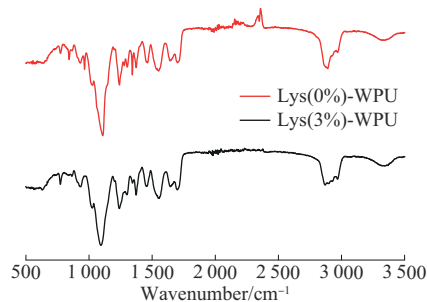


图5 Lys(0%)-WPU和Lys(3%)-WPU的FTIR谱图

Fig. 5 FTIR spectra of Lys(0%)-WPU and Lys(3%)-WPU

明聚合物中存在氨基甲酸酯键。这些结果表明成功合成了WPU。

2.6 Lys含量对WPU胶膜抗菌性能的影响

不同Lys含量的WPU胶膜抗菌性能如图6所示(图中E.coli为大肠杆菌、S.aureus为金黄色葡萄球菌)。由图6看出,WPU胶膜的抗菌率随着Lys含量的增加先增强后减弱。当Lys含量为3%时,WPU对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抗菌率均达到84%以上。胶膜对金黄色葡萄球菌的抗菌效果略优于对大肠杆菌的抗菌效果。

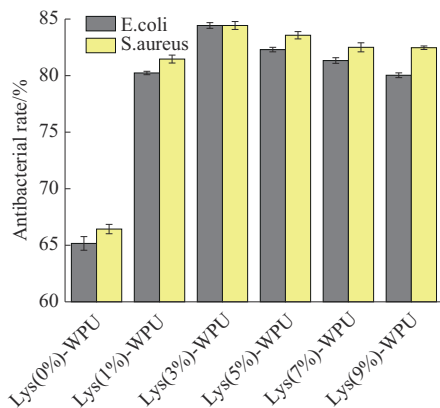


图6 Lys含量对WPU胶膜抗菌性能的影响

Fig. 6 Effect of Lys content on antibacterial properties of WPU film

图7为Lys(0%)-WPU和Lys(3%)-WPU的抑菌圈测试结果。图7表明Lys(0%)-WPU和Lys(3%)-WPU胶膜周围均没有形成抑菌圈,这意味着没有抗菌物质释放。这一现象表明制备的Lys(0%)-WPU和Lys(3%)-WPU的抗菌类型均为接触抗菌。

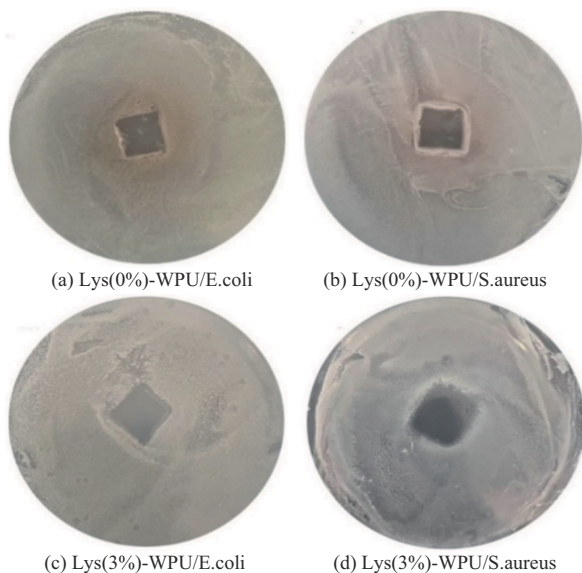


图7 Lys(0%)-WPU和Lys(3%)-WPU的抑菌效果

Fig. 7 Antibacterial effect of Lys(0%)-WPU and Lys(3%)-WPU film

3 结论

合成了Lys改性阳-非离子型抗菌WPU,主要结论有以下三点:(1)以MDEA为阳离子组分、聚乙二醇为非离子组分的WPU具有抗菌特性,Lys的引入能够有效提高WPU的抗菌性能;(2)Lys的引入量占乳液固体部分质量的3%时,WPU胶膜具有较好的力学性能和抗菌性能,其拉伸强度可达26.69 MPa,断裂伸长率为820%,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抗菌率均达到84%;(3)未添加Lys及Lys改性的阳-非离子WPU均为接触型抗菌。

参考文献

- [1] 张乐兴. 抗菌水性聚氨酯的制备及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2023.
ZHANG Lexing. Study on preparation and properties of antibacterial waterborne polyurethane[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2023.
- [2] 李耘, 郑波, 吕媛, 等. 中国细菌耐药监测(CARST)研究2019-2020 革兰氏阴性菌监测报告[J]. 中国临床药理学, 2022, 38(5): 432-452.
LI Yun, ZHENG Bo, LYU Yuan, et al. Antimicrobial susceptibility of Gram-negative organisms: Results from China antimicrobial resistance surveillance trial (CARST) program, 2019-2020[J]. The Chinese Journal of Clinical Pharmacology, 2022, 38(5): 432-452.
- [3] SUN X B, CAO Z B, PORTEOUS N, et al. An N-halamine-based rechargeable antimicrobial and biofilm controlling polyurethane[J]. Acta Biomaterialia, 2012, 8(4): 1498-1506.
- [4] 周登健, 杨建军, 吴庆云, 等. 抗菌型聚氨酯改性与应用研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2019, 34(5): 1-4.
ZHOU Dengjian, YANG Jianjun, WU Qingyun, et al. Progress in modification and application of antibacterial polyurethane[J]. Polyurethane Industry, 2019, 34(5): 1-4.
- [5] 修宗鹏. 基于阳离子高分子抗菌材料的构建及其性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
XIU Zongpeng. Cationic agent-based antibacterial polymeric materials and their performances evaluation[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2022.
- [6] TSOU C H, LEE H T, HUNG W S, et al. Effects of different metals on the synthesis and properties of waterborne polyurethane composites containing pyridyl units[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(3): 1121-1143.
- [7] MOHAMMADI A, DOCTORSAFAEI A H, BURUJENY S B, et al. Silver(I) complex with a schiff base ligand extended waterborne polyurethane: A developed strategy to obtain a highly stable antibacterial dispersion impregnated with in situ formed silver nanoparticles[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381(1): 122-127.

- [8] ZHAO J, DU S Y. Grafting of casein onto polyacrylonitrile fiber for surface modification[J]. *Fibers and Polymers*, 2006, 7(3): 235–240.
- [9] ZHANG Y, ZHANG W B, DENG H H, et al. Enhanced mechanical properties and functional performances of cationic waterborne polyurethanes enabled by different natural phenolic acids[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(47):17 447–17 457.
- [10] NGUYEN T D, BUI V C, TRAN B A, et al. Influence of curcumin-modified graphene oxide on antibacterial properties of polyurethane coating[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2021, 18(5):1 379–1 387.
- [11] HU W B, Cheng P, LUO W J, et al. Graphene-based antibacterial paper[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7):4 317–4 323.
- [12] 梁佳丰, 李岳. PC/铜负载氧化石墨烯复合材料的抗菌性能[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(3):1–6.
- LIANG Jiafeng, LI Yue. Antibacterial properties of PC/copper-loaded graphene oxide composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(3):1–6.
- [13] NAJAFABADI S A A, MOHAMMADI A, KHARAZI A Z. Polyurethane nanocomposite impregnated with chitosan-modified graphene oxide as a potential antibacterial wound dressing[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2020, 115. DOI: 10.1016/j.msec.2020.110899.
- [14] ZHANG Z W, PENG P P, WU Q Y, et al. Preparation and antibacterial properties of poly(hexamethylene guanidine hydrochloride) modified ionic waterborne polyurethane[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 156. DOI:10.1016/j.porgcoat.2021.106246.
- [15] BURGOS-BARRAGAN G, WIT N, MEISER J, et al. Mammals divert endogenous genotoxic formaldehyde into onecarbon metabolism[J]. *Nature*, 2017, 548(7 669):549–554.
- [16] BALASUBRAMANIAM B, PRATEEK, RANJAN S, et al. Antibacterial and antiviral functional materials: Chemistry and biological activity toward tackling COVID-19-like pandemics[J]. *ACS Pharmacology and Translational Science*, 2021, 4(1):8–54.
- [17] FRANCOLINI I, DONELLI G, VUOTTO C, et al. Antifouling polyurethanes to fight device-related Staphylococcal infections: Synthesis, characterization, and antibiofilm efficacy[J]. *Pathogens and Disease*, 2014, 70(3):401–407.
- ~~~~~
- (上接第 19 页)
- [14] NI F, WANG G, ZHAO H. Fabrication of water-soluble poly(vinyl alcohol)-based composites with improved thermal behavior for potential three-dimensional printing application[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(24). DOI: 10.1002/APP.44966.
- [15] BAYER G, SHAYGANPOUR A, ZIA J, et al. Polyvinyl alcohol-based films plasticized with an edible sweetened gel enriched with antioxidant carminic acid[J]. *Journal of Food Engineering*, 2022, 323:111000.1–111000.12.
- [16] 高红芳. 聚乙烯醇/二氧化硅/肉桂醛复合膜的制备及应用[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(5):127–132.
- GAO Hongfang. Preparation and application of polyvinyl alcohol/silicon dioxide/cinnamaldehyde composite film[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(5):127–132.
- [17] 张在花, 常大勇, 孙明明, 等. 紫薯花青素的提取及在柑橘保鲜中的应用研究[J]. *中国果菜*, 2023, 43(5):11–16.
- ZHANG Zaihua, CHANG Dayong, SUN Mingming, et al. Study on solanum tuberosum anthocyanin extraction and its preservation effect on citrus[J]. *China Fruit Vegetable*, 2023, 43(5):11–16.
- [18] DO NASCIMENTO F C, DE AGUIAR L C V, COSTA L A T, et al. Formulation and characterization of crosslinked polyvinyl alcohol (PVA) membranes: Effects of the crosslinking agents[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 78(2):917–929.
- [19] YU X, LIN L, MEI L, et al. Development, characterization, and antioxidant evaluation of corn starch - based composite films containing tea polyphenols[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(15). DOI:10.1002/app.51928.
- [20] 张礼华. 茶多酚改性聚乙烯醇的结构与性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2008.
- ZHANG Lihua. Studies on the structure and properties of polyvinyl alcohol modified with natural polyphenol[D]. Shanghai: Donghua University, 2008.