北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

Janus氧化纤维素壳聚糖功能膜的制备及其性能

李美婵 李德强 李君 张玉青

Preparation and performance of Janus oxidized cellulose-chitosan functional films

Li Meichan, Li Deqiang, Li Jun, Zhang Yuqing

引用本文:
李美婵, 李德强, 李君, 张玉青. Janus氧化纤维素壳聚糖功能膜的制备及其性能[J]. 北京林业大学学报, 2025, 47(8):173–181. doi: 10.12171/j.1000–1522.20250169
Li Meichan, Li Deqiang, Li Jun, Zhang Yuqing. Preparation and performance of Janus oxidized cellulose–chitosan functional films[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(8):173–181. doi: 10.12171/j.1000–1522.20250169

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20250169

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

壳聚糖/明胶/植酸复合阻燃涂料的制备及性能
Preparation and properties of chitosan/gelatin/phytic acid composite flame retardant coatings
北京林业大学学报, 2024, 46(7): 112–122. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240151

纤维素电纺纳米纤维柔性表皮电极制备与性能
Preparation and property of cellulose electrospun nanofibers–based flexible epidermal electrodes
北京林业大学学报, 2024, 46(9): 132–140. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240161

低共熔溶剂预处理麦草制备含木质素纳米纤维素和薄膜
Fabrication of lignin containing nanocellulose and films from wheat straw pretreated by deep eutectic solvent
北京林业大学学报, 2024, 46(11): 141–147. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240260

基于水曲柳基材的水性漆漆膜性能研究
Film properties of waterborne paint based on *Fraxinus mandshurica* substrate
北京林业大学学报, 2020, 42(7): 140–146. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20200088

湿热处理对水曲柳木材水性漆涂膜性能的影响
Effects of wet–heat treatment on the performance of waterborne paint film of *Fraxinus mandshurica*
北京林业大学学报, 2023, 45(12): 127–133. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20230229

基于纤维素骨架的毛竹热处理材力学性能研究
Research on mechanical properties of *Phyllostachys edulis* heat treatment materials based on cellulose skeleton
北京林业大学学报, 2023, 45(7): 130–138. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20230079

DOI:10.12171/j.1000−1522.20250169

Janus 氧化纤维素−壳聚糖功能膜的制备及其性能

李美婵　李德强　李　君　张玉青
（新疆农业大学化学化工学院，新疆 乌鲁木齐 830052）

摘要:【目的】纤维素基膜因可降解性被视为塑料的理想替代品，然而其功能单一限制了实际应用。Janus 膜凭借非对称润湿界面可突破传统膜性能瓶颈，但现有单面化学改性或原位固定法仍存工艺复杂、性能不均等明显缺陷。本研究利用纤维素和壳聚糖在溶剂体系中溶解度的差异，通过一步成型法构建 Janus 膜，以期在简化工艺的同时实现纤维素膜的功能化。**【方法】**基于 N,N-二甲基乙酰胺/氯化锂溶剂体系对纤维素和壳聚糖不同的溶解能力，通过席夫碱反应制备具有 Janus 结构的氧化纤维素−壳聚糖功能膜。通过红外光谱、扫描电镜、热重分析等对 Janus 膜进行表征，并测定膜的持水率、溶胀率、接触角和抑菌性能等。**【结果】**该 Janus 膜展现出双面异质结构，壳聚糖面的粗糙程度高于氧化纤维素面，氧化纤维素面的接触角小于 75°，壳聚糖面的接触角大于 99°。Janus 膜具有良好的抗氧化性，DPPH 自由基清除率最高达到 83.28%，且其断裂伸长率最高达到 113.90%，仅 5 cm × 1 cm 的样品即可承重 0.5 kg。另外，Janus 膜在热稳定性、抗溶胀性、抗菌性（大肠杆菌和金黄色葡萄球菌）以及紫外阻隔方面均表现出良好的性能。**【结论】**本研究通过纤维素和壳聚糖功能互补的策略，成功利用席夫碱反应构建了 Janus 氧化纤维素−壳聚糖功能膜。该材料在亲疏水性和表面微结构方面表现出明显的差异性，且在抗氧化性、力学性能、抗溶胀、热稳定性等性能上均表现良好，使其在包装和生物医药领域极具应用潜力。

关键词：纤维素膜；壳聚糖；溶解度；席夫碱反应；Janus 膜；亲疏水性；抗菌性；抗氧化性
中图分类号：TQ35；TB34　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1000−1522(2025)08−0173−09
引文格式：李美婵，李德强，李君，等. Janus 氧化纤维素−壳聚糖功能膜的制备及其性能［J］. 北京林业大学学报，2025，47(8)：173−181. Li Meichan, Li Deqiang, Li Jun, et al. Preparation and performance of Janus oxidized cellulose-chitosan functional films[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(8): 173−181.

Preparation and performance of Janus oxidized cellulose-chitosan functional films

Li Meichan　Li Deqiang　Li Jun　Zhang Yuqing
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, Xinjiang, China)

Abstract: ［**Objective**］Cellulose-based films have demonstrated significant potential as substitutes for traditional plastics. However, cellulose films are typically characterized by limited functionality. Janus films possess unique asymmetric interfacial wettability, enabling them to overcome the limitations of traditional films. However, the current single-sided chemical modification method and in-situ fixation method still have obvious drawbacks. In view of this, we took advantage of the fact that cellulose and chitosan have different solubilities in solvents to prepare Janus film by a one-step molding method, achieving the functionalization of cellulose-based films. ［**Method**］Aldehyde-functionalized cellulose was synthesized via the selective oxidation of cellulose in the presence of sodium periodate. Based on different solubility of cellulose and chitosan in the N,N-dimethylacetamide/lithium chloride solvent systems, Janus oxidized cellulose/chitosan films with an asymmetric structure were fabricated through the Schiff base reaction. The as-prepared films

收稿日期: 2025−05−12　**修回日期:** 2025−07−27
基金项目: 新疆维吾尔自治区“24 年天山英才培养计划（青年拔尖人才）”（2023TSYCCX0039）。
第一作者: 李美婵。主要研究方向：纤维素化学改性。Email: 1601975479@qq.com　地址：830052 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市沙依巴克区农大东路 311 号新疆农业大学化学化工学院。
责任作者: 李德强，副教授，主要研究方向：生物质高值转化。Email: ldq@xjau.edu.cn　地址：同上。
本刊网址: http://j.bjfu.edu.cn; http://journal.bjfu.edu.cn

were comprehensively characterized and evaluated for their performance using infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and thermogravimetric analysis, etc. Also, the water-holding capacity, swelling ratio, contact angle, and antibacterial activity were determined. [**Result**] The Janus films featured a dual-sided heterogeneous structure, where the chitosan side exhibited significantly higher roughness compared with the oxidized cellulose side. The contact angle of oxidized cellulose side was below 75°, whereas that of the chitosan side exceeded 99°. This film demonstrated remarkable antioxidant properties with a maximum DPPH radical scavenging rate of 83.28%. Its elongation at break can reach up to 113.90%, and a film (5 cm × 1 cm) can support 0.5 kg. Furthermore, the Janus film displayed excellent thermal stability, anti-swelling characteristics, antibacterial activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, as well as effective UV-blocking performance. [**Conclusion**] Based on the complementary functionalities of cellulose and chitosan, multifunctional Janus oxidized cellulose-chitosan films are successfully fabricated via the Schiff base reaction. These films exhibit pronounced disparities in hydrophilicity/hydrophobicity and surface microstructure, and demonstrate excellent performance in terms of antioxidant capacity, mechanical performance, anti-swelling behavior, and thermal stability, rendering it highly promising for applications in packaging and biomedicine.

Key words: cellulose films; chitosan; solubility; Schiff base reaction; Janus film; hydrophilicity/hydrophobicity; antibacterial property; antioxidants

近年来的研究表明，微塑料在自然界中广泛分布，且对生物组织造成多层面的危害[1]。在此背景下，生物基膜材料迎来了前所未有的发展机遇，为解决传统塑料带来的环境问题提供了创新路径。Janus 功能膜材料具有独特的非对称润湿界面性质，使其能够突破传统膜材料的性能局限，在包装材料、液体管理、热管理和光管理等领域展现出巨大的潜力[2]。Janus 生物大分子基膜不仅能够满足材料的安全标准，还符合材料的绿色发展理念[3−4]。基于上述优势，开展 Janus 生物大分子基膜的研究不仅能够拓宽传统生物大分子膜的应用领域，还对生物大分子的高值化利用提供思路。

纤维素是自然界中储量最为丰富的天然大分子，已经在光管理[5]和柔性电极[6]等领域得到了广泛研究。得益于纤维素中广泛存在的氢键作用，纤维素基功能材料一般表现出较高的拉伸强度[7]。然而，传统的纤维素基功能膜在抗菌、抗氧化和机械性能等方面存在明显缺陷[8]。基于此，Wang 等[3]引入姜黄素，并利用三氯甲基硅烷进行单面疏水改性，最终获得了 Janus 纤维素/姜黄素膜，该膜具有较高的可见光透明度以及优异的抗氧化性、热稳定性、机械强度、气体阻隔性和抗菌活性。但该方法工艺流程冗长，且存在潜在的环境风险。通过原位固定法亦可获得 Janus 膜，研究人员在纤维素中直接引入 MXene 等纳米粒子，获得了 Janus 纤维素膜，并将其应用于光热界面蒸发[9]、电磁屏蔽[10]、柔性致动器[11]等领域。但是，无机纳米粒子能够直接与生物体的细胞表面结合，破坏或启动内部信号通路，从而表现出细胞毒性[12]。鉴于此，本研究提出以生物大分子替代无机粒子，利用其与纤维素在共溶剂中溶解度的差异，一步成型构筑 Janus 纤维素复合膜；该策略既简化了工艺，又规避了无机纳米材料的生物安全隐患，可以为绿色、高效制备多功能纤维素膜提供新的技术路径。

本研究选取壳聚糖（chitosan，CS）和纤维素为原料，利用 CS 和纤维素在 N,N-二甲基乙酰胺/氯化锂（DMAc/LiCl）溶剂体系中的溶解度差异，制备具有较好热稳定性、抗溶胀性、机械性能、抗氧化性和抑菌性的 Janus 氧化纤维素−壳聚糖（ORC-CS）功能膜。进一步，通过理化性质的表征，探讨 CS 的添加量对 ORC-CS 功能膜性能的影响，研发多功能 Janus 纤维素膜材料。本研究旨在拓展 Janus 膜材料的制备方法，为 Janus 纤维素基功能膜材料的发展和应用提供新的思路和理论参考。

1 材料与方法

1.1 材 料

2,2-二苯基-1-苦基肼（2,2-diphenyl-1-bitter hydrazine，DPPH）购自中国上海麦克林生化科技有限公司，CAS 为 1898-66-4；壳聚糖购自中国天津广富精细化工研究院有限公司，CAS 为 901-76-4；高碘酸钠（CAS：87413-09-0）购自中国上海阿拉丁生化科技股份有限公司；无水氯化锂（CAS：7447-41-8）购自中国天津市鑫铂特化工有限公司；大肠杆菌（*Escherichia coli*）和金黄色葡萄球菌（*Staphylococcus aureus*）购自中国北京生物保藏中心，N,N-二甲基乙酰胺（N, N-dimethylacetamide，DMAc）购自中国浙江

玛雅试剂有限公司，CAS 为 127-19-5。

1.2　样品制备

1.2.1　氧化纤维素

在课题组前期工作[13]的基础上，获得了氧化纤维素（oxidized cellulose，OC），即纤维素醛。取 3 g 纤维素加入到含 2 mmol 高碘酸钠的水溶液中，40 ℃条件下避光反应 12 h，随后加入过量乙二醇终止反应。将所得 OC 悬浮液进行真空抽滤，用蒸馏水洗涤 3 次。最终，将产物置于 45 ℃ 鼓风干燥箱中烘干，得到 OC。

1.2.2　ORC-CS 功能膜

ORC-CS 功能膜的制备示意图如图 1 所示。将上述 OC 依次用水、甲醇和 DMAc 进行活化处理。随后，将 OC 加入 DMAc/LiCl（LiCl 的质量分数为 8%）二元溶剂中，400 r/min 搅拌 8 h，得到透明溶解液。在 7 500 r/min 离心 10 min，取上清液，分别加入质量分数 0.05%、0.1% 和 0.2% 的壳聚糖，搅拌均匀，获得氧化纤维素−壳聚糖混合溶液。离心脱泡后取适量氧化纤维素−壳聚糖混合溶液于模具中，静置成膜。随后浸入去离子水溶液中再生，喷涂质量分数 2% 的磷酸溶液，使壳聚糖质子化。按照壳聚糖的添加含量，将上述制备的薄膜分别标记为 ORC、ORC-CS0.05%、ORC-CS0.1% 和 ORC-CS0.2%，所制备的 ORC-CS 功能膜均为具有不对称结构的 Janus 薄膜，分别标记为 ORC 面和 CS 面。

1.3　ORC-CS 功能膜的表征及性能测试

1.3.1　结构表征

为明确 ORC-CS 功能膜的官能团组成及其分子间相互作用机制，利用傅里叶变换红外光谱仪（Nicolet iN10）和 X 射线衍射仪（D8 Advance，2θ 范围为 5° ~ 80°，扫描速率为 2(°)/min）对所得薄膜的化学结构进行了表征。此外，采用 S-4800 扫描电子显微镜观察膜的微观形貌，不同 CS 含量对微观形貌的影响。

1.3.2　热稳定性

为评估 ORC-CS 功能膜的热稳定性，在 N_2 氛围中，采用 TG 209 F3 Tarsus 型热重分析仪测试所制备 ORC-CS 功能膜，升温速率 10 ℃/min，测试范围为 30 ~ 800 ℃。

1.3.3　力学性能

将 ORC-CS 功能膜裁剪成 1 cm × 4 cm 的长条，利用万能试验机（HD-B609B-S）测定其应力−应变曲线，初始夹紧距离为 1 cm，拉伸速率为 20 mm/min。

1.3.4　持水率和溶胀率

材料的持水率取决于水分子在聚合物结构中所占的空间。本研究对 ORC-CS 功能膜的持水率进行测试，持水率（R）由式（1）计算。

$$R = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \tag{1}$$

式中：m_1 和 m_2 分别是 ORC-CS 功能膜样品的初始质量以及干燥之后的质量。

在 70 ℃ 的鼓风干燥箱中，将薄膜样品干燥 12 h，称取薄膜样品质量 m_j。随后，将薄膜浸泡于去离子水中，测量不同浸渍时间后的薄膜质量 m_i。通过式（2）对材料的溶胀率（S）进行计算。

$$S = \frac{m_i - m_j}{m_j} \times 100\% \tag{2}$$

1.3.5　光学性能

为探究功能膜的抗紫外能力，利用紫外−可见分光光度计（UV-2600）测定薄膜在 200 ~ 800 nm 范围

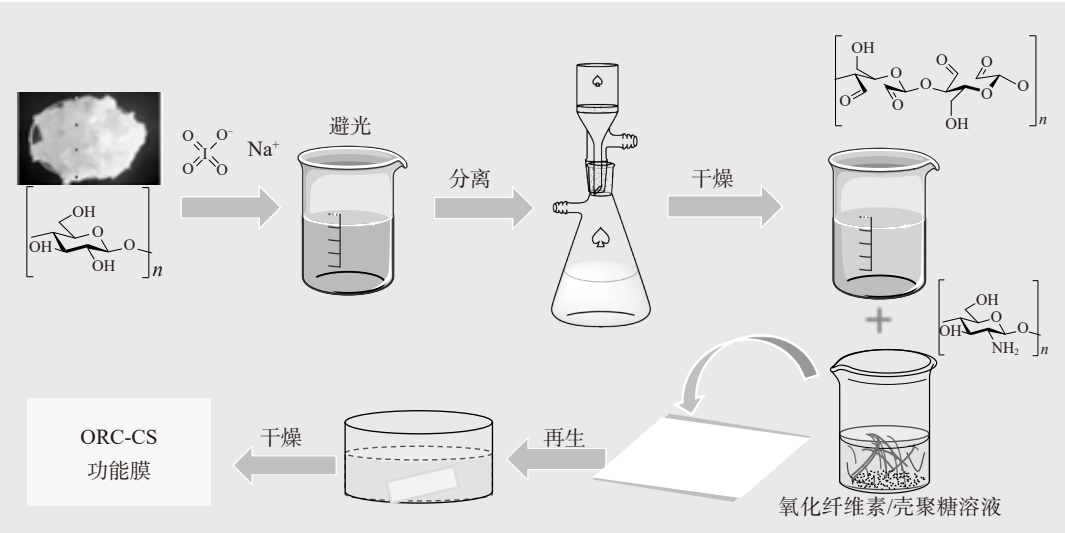


图 1　ORC-CS 功能膜的制备示意图

Fig. 1　Preparation diagram of ORC-CS functional films

内的光学透过率。通过分析紫外区和可见光区的光学特性，探究薄膜在防晒包装、光学涂层、农业覆膜等领域的潜在应用价值。

1.3.6 抗氧化性能

抗氧化性能是膜材料的重要性能之一，因此采用 DPPH 自由基清除实验评估 ORC-CS 功能膜的抗氧化能力。具体来讲，称取 1.97 mg 的 DPPH 试剂，配置成 0.1 mmol/L 的 DPPH 乙醇溶液，测定溶液的吸光度(A_0)。将 0.5 g 功能膜加水磁力搅拌 5 h，取其溶解液与上述配制的 DPPH 乙醇溶液混合，在室温、黑暗条件下放置不同的时间，测定吸光度(A_t)。

DPPH 自由基清除率(R)按式(3)计算。

$$R = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \tag{3}$$

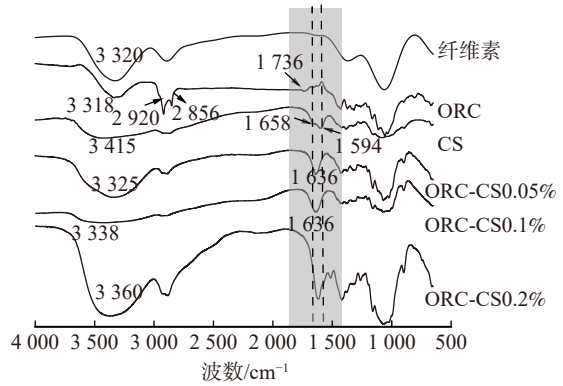
1.3.7 抗菌性能

CS 基功能膜材料一般具有抑菌性能，采用抑菌圈法测定 ORC-CS 功能膜对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抗菌活性。配制并灭菌两种培养基，随后将甘油保藏的 *E. coli* 和 *S. aureus* 接种至液体培养基，在 37 ℃下振荡培养 24 h，其吸光度大于 0.6；将紫外灭菌的功能膜贴于涂布 10 倍稀释菌液的固体培养基表面，37 ℃ 培养 48 h 后，精确测量样品周围形成的透明抑菌圈直径，以此评价其抑菌效果。实验设置中以未处理的 ORC 膜(再生氧化纤维素膜)作为空白对照组。

2 结果与讨论

2.1 ORC-CS 功能膜表面化学结构

对比图 2 中的 FT-IR 谱图，ORC 在 1 736 cm^{-1} 处出现了新的特征峰，该峰归属于羰基的伸缩振动[14]，表明成功制备了氧化纤维素。ORC、ORC-CS0.05%、ORC-CS0.1% 和 ORC-CS0.2% 薄膜在 3 318 cm^{-1} 附近的 U 形峰为纤维素的—OH 特征峰。2 920 cm^{-1} 和 2 856 cm^{-1} 处的吸收峰归属于纤维素分子中的—CH 的弯曲振动峰，ORC 薄膜在 1 430 cm^{-1} 处的峰对应亚甲基的 C—H 平面内弯曲振动峰。与 ORC 的 FT-IR 谱图相比，ORC-CS0.05%、ORC-CS0.1% 和 ORC-CS0.2% 薄膜在 1 736 cm^{-1} 处的羰基吸收峰几乎完全消失，同时在 1 636 cm^{-1} 左右出现了的特征峰归属于—C═N—[15]，该结果表明 ORC 与 CS 分子中的伯胺基团通过缩合反应生成亚胺键(—C═N—)。通过对比纤维素、ORC 和 ORC-CS 的 FT-IR 谱图可以发现，ORC 和 ORC-CS 均在 900 和 1 108 cm^{-1} 位置出现了新的吸收峰，该峰归属于五元双醚中—C—O—C—的对称和非对称振动，说明在再生过程中发生了缩醛化反应。



CS 为壳聚糖，ORC、ORC-CS0.05%、ORC-CS0.1% 和 ORC-CS0.2% 分别代表壳聚糖添加质量分数 0、0.05%、0.1% 和 0.2% 制备的薄膜。下同。

图 2 不同 ORC-CS 功能膜的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of different ORC-CS functional films

2.2 ORC-CS 功能膜表面形貌

由图 3a ~ d 可以看出，ORC 的截面表现出致密的微观形貌，且随着 CS 含量的增加，致密的微观结构逐渐变差，直至出现层状结构。图 3e ~ h 为膜的 ORC 面，伴随着 CS 含量的增加，薄膜的表面逐渐变粗糙，并伴有一定的相分离现象，该结果与文献 [16] 相似。CS 面表现出明显的粗糙微观形貌，且随着 CS 含量的增大，膜的表面逐渐出现乳突状结构(图 3i ~ l)。尽管如此，CS 的加入并未导致膜的微观结构出现相分离的现象。对比膜的 ORC 面和 CS 面能够看出，膜的 CS 面表现出明显的相异性。出现该现象的主要原因是 CS 在 DMAc/LiCl 溶剂体系中具有较差的溶解性，离心脱泡过程导致 CS 在混合体系中发生了沉降[17]。由膜的 EDS 图(图 3m)能够看出，复合膜中主要含有 C、O、N 和 P 元素，其中 P 元素主要来自质子化过程中的残留。

2.3 ORC-CS 功能膜表面晶体结构

OC 在 2θ 为 16.14°、22.30°和 33.78°处出现的特征峰分别对应(110)、(200)和(004)平面[18]，表明氧化纤维素保留了典型的纤维素 I 型晶体结构。ORC 在 20.00°处呈现的纤维素 II 型的特征峰，属于再生纤维素结构。在 10.65°和 20.00°处出现的衍射峰为 CS 的特征峰[19]，表明 CS 分子中同时含有 I 型和 II 型晶体结构。同时，在 ORC-CS0.05%、ORC-CS0.1% 和 ORC-CS0.2% 的 XRD 谱图中，位于 22.30°和 10.65°处的衍射峰消失(图 4)，说明席夫碱反应同时改变了 CS 和 OC 的内部晶格结构。该现象可能导致 ORC-CS 功能膜的力学性能出现差异。

2.4 ORC-CS 功能膜的热稳定性

ORC 薄膜初始分解温度为 295.4 ℃，在 200 ~ 800 ℃ 温度区间的质量损失为 68.88%。ORC-CS0.05%、ORC-CS0.1% 和 ORC-CS0.2% 的初始分

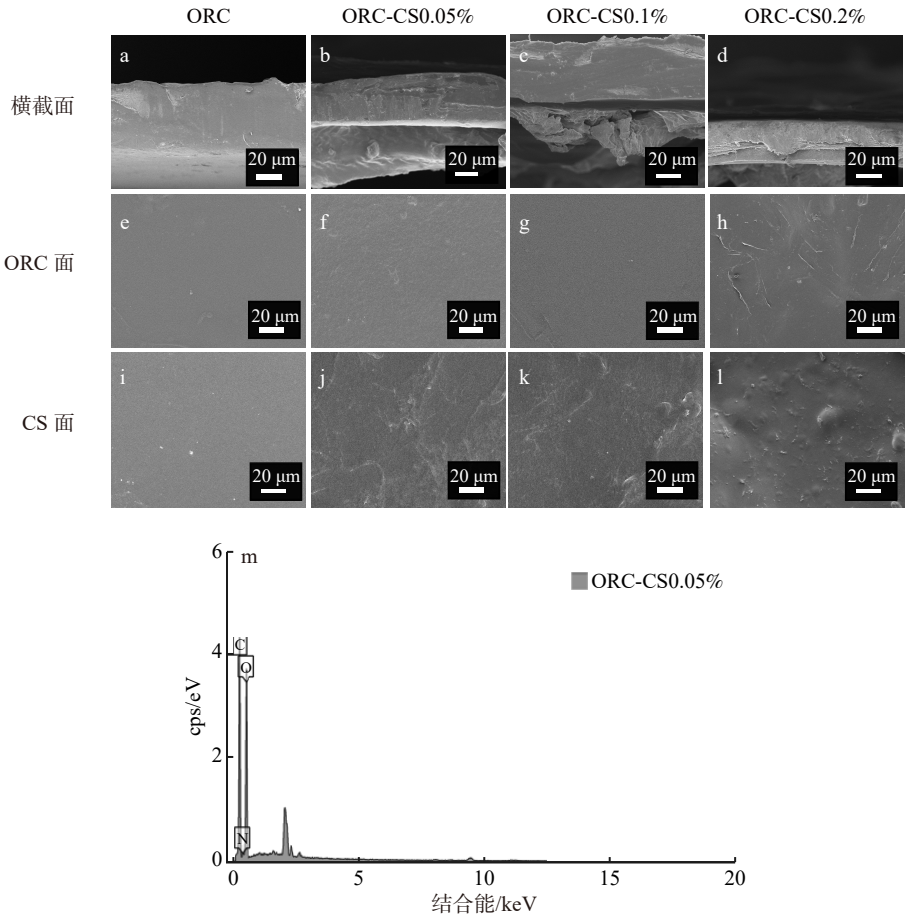


图 3　不同 ORC-CS 功能膜的微观形貌图(a～l)和能谱线扫的元素图(m)

Fig. 3　Micromorphology (a−l) and EDS mapping (m) of different ORC-CS functional films

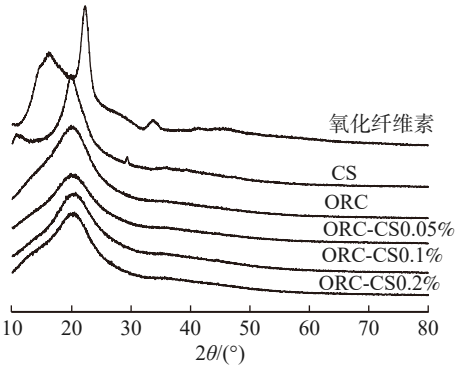


图 4　不同 ORC-CS 功能膜的 XRD 谱图

Fig. 4　XRD patterns of different ORC-CS functional films

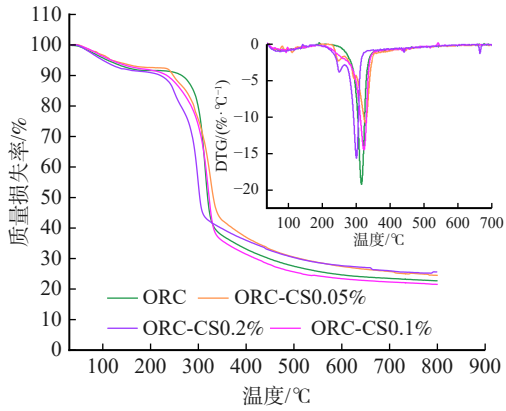


图 5　不同 ORC-CS 功能膜的热重(TG-DTG)曲线

Fig. 5　Thermogravimetric (TG-DTG) curves of different ORC-CS functional films

解温度分别为 287.5、290.1 和 232.3 ℃。ORC、ORC-CS0.05%、ORC-CS0.1% 和 ORC-CS0.2% 薄膜在 600 ℃ 时的残留含量分别为 22.73%、21.53%、24.49% 和 25.60%(图 5)。这些结果表明，所制备的功能膜在 300 ℃ 以下具有良好的热稳定性。尽管如此，本研究中所得 ORC-CS 功能膜的热稳定性均低于热压所得再生纤维素膜或再生氧化纤维素膜[14]。

2.5　ORC-CS 功能膜的持水率和溶胀率

ORC、ORC-CS0.05%、ORC-CS0.1% 和 ORC-CS0.2% 的持水率分别为 95.92%、95.53%、95.41% 和 95.14%(图 6a)。对比来看，ORC-CS 的持水率并未表现出显著性差异，该结果可能是由于 CS 的低用量引起。溶胀性能测试结果(图 6b)显示：随着时间的延长，薄膜的溶胀率均呈现增大趋势；随着 CS 含量的提高，功能膜的抗溶胀性能逐渐增强，其中 ORC-CS0.2% 溶胀率仅为 24.49%。出现该现象的原因是壳聚糖作为添加剂填充到了 OC 的内部空隙，并作为交联剂形成稳定的共价键[20]，从而使 ORC-

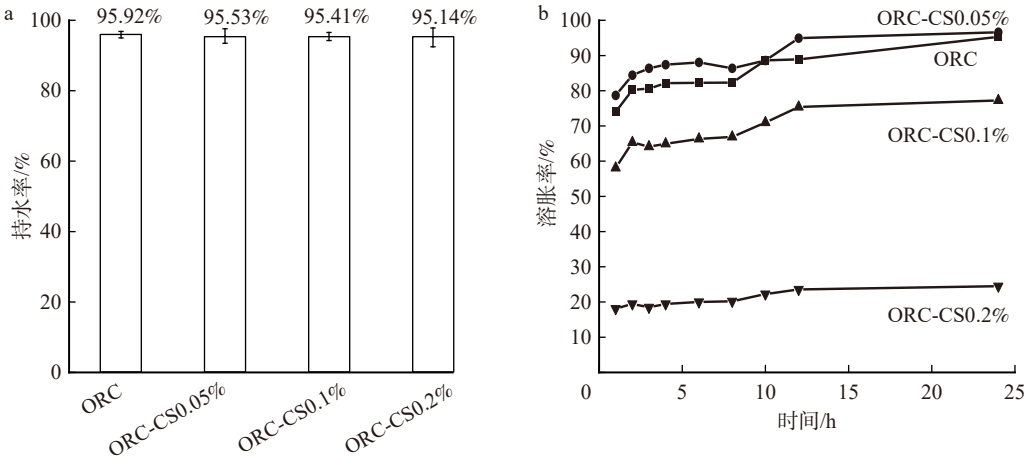


图 6 不同 ORC-CS 功能膜的持水率和溶胀率

Fig. 6 Water-holding capacity and swelling rates of different ORC-CS functional films

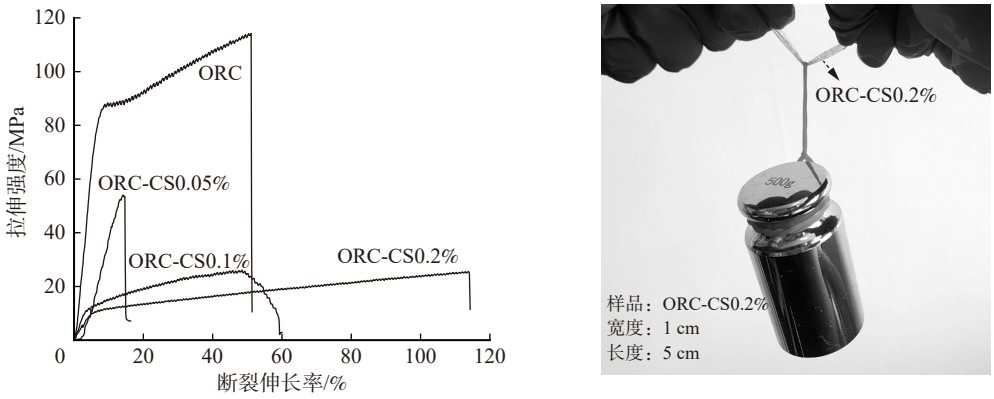
CS 功能膜表现出抗溶胀性能。

2.6 ORC-CS 功能膜力学性能

力学性能是材料应用的基础指标之一，直接决定了材料的应用潜力。Su 等[14]通过热压工艺制备了纯氧化纤维素再生膜，由于广泛存在的缩醛化反应，该再生膜的拉伸强度达到 150 MPa。本研究通过直接再生法制备的氧化纤维素膜的拉伸强度大于 110 MPa，断裂伸长率为 50.83%（图 7a），亦表现出优秀的拉伸强度，原因可能是 OC 分子之间的缩醛化反应。引入 CS 后，ORC-CS0.05% 的断裂伸长率降至 14.36%，这可能是由于 CS 分子干扰了纤维素的自组装，削弱了其中的非共价结合力[21]。随着 CS 用量的变大，ORC-CS0.2% 的断裂伸长率提升至 113.90%，这种力学行为的变化可归因于纤维素基质和壳聚糖发生了席夫碱反应，通过交联点使得应力分散更加均匀，从而提高了断裂伸长率[20, 22]。另外，CS 的加入极大地降低了材料的拉伸强度，主要是因为 OC 分子中的醛基能够与脱水葡萄糖单元中的邻二醇结构发生缩醛化反应[14, 23–24]，而 CS 的引入破坏了 OC 分子之间的有效接触，即降低了缩醛化反应的可及性。另外，由 XRD 谱图（图 4）分析能够得知，CS 的引入破坏了 ORC 的晶体结构，不利于拉伸强度的提升。根据 GB/T 16606.3—2018《快递封装用品 第 3 部分：包装袋》要求（拉伸强度 ⩾ 20 MPa），本研究所制备的功能膜完全符合该标准的力学性能要求。并且，实际测试显示，5 cm × 1 cm 的 ORC-CS0.2% 薄膜可负载 0.5 kg 的砝码而未断裂（图 7b），证明其具备一定的承重能力。

2.7 ORC-CS 功能膜的表面润湿性

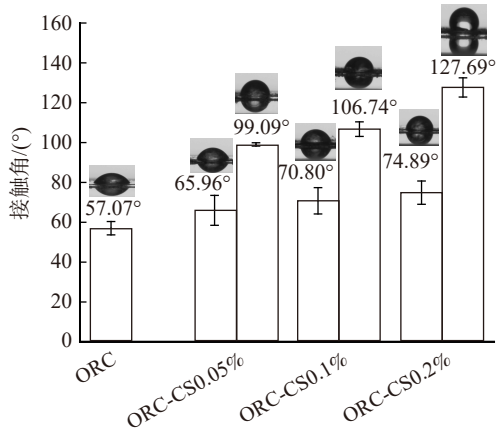
ORC-CS0.05%、ORC-CS0.1% 和 ORC-CS0.2% 薄膜 ORC 面的接触角平均值分别为 65.96°、70.80° 和 74.89°，均小于 90°。该结果表明所制备的薄膜保留了氧化纤维素的亲水性质。随着 CS 含量的增加，CS 面的接触角明显增大，分别为 99.09°、106.74°和 127.69°（图 8）。该现象说明 Janus 膜的 CS 面表现出疏水性能。该性能可能是由于脱泡过程中 CS 沉积至膜底层并形成了不均一表面或乳突结构[17]（图 3i ~ l），从而产生“莲叶”效应[25–26]。综上所述，Janus 膜



a 应力应变曲线图　　b ORC-CS0.2% 薄膜承重0.5 kg

图 7 不同 ORC-CS 功能膜的力学性能

Fig. 7 Mechanical properties of different ORC-CS functional films



同一样品中，左侧柱为 ORC 面，右侧柱为 CS 面。

图 8　不同 ORC-CS 功能膜的表面润湿性

Fig. 8　Surface wettability of different ORC-CS functional films

的两面表现出不同的亲疏水性，其中 ORC 面为亲水面，CS 面表现出疏水性。这种 Janus 结构能更有效防止水蒸气的转移[27]，为开发高性能的纤维素基功能材料提供新的研究方案。

2.8　ORC-CS 功能膜的光学性能

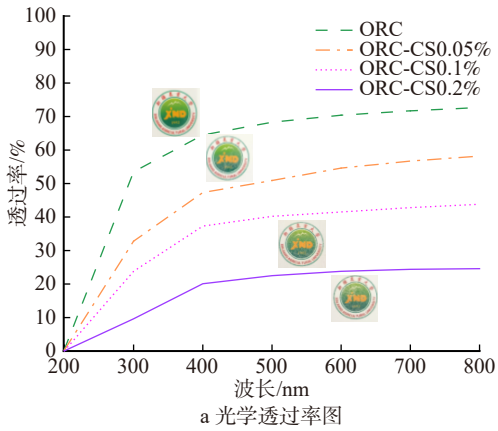
图 9a 为功能膜在 200 ~ 800 nm 范围内的光学透过率。从中可以看出：ORC 在紫外区的紫外屏蔽性能较弱；随着 CS 含量的增加，薄膜在紫外区的抗紫外性能不断增强。其中，ORC-CS0.2% 在 300 nm 处的光学透过率仅为 9.63%，相较于 ORC 的光学透过率降低了 82%，表明其具有较好的抗紫外性能。伴随着 CS 用量的增加，功能膜的透光性逐渐变差（图 9b），这可能是由纤维素的结晶行为以及 CS 在膜中的分布造成[28]。本研究制备的 ORC-CS 功能膜具有独特的光学性能，这使材料兼具内容物可视性和紫外防护功能，可有效延缓食品光氧化变质，同时满足消费者对包装展示性的需求。

2.9　ORC-CS 功能膜的抗氧化性能

ORC-CS0.05%、ORC-CS0.1% 和 ORC-CS0.2% 的 DPPH 自由基清除率分别为 81.77%、82.76% 和 83.28%（图 10），即薄膜的抗氧化性随着氧化时间和 CS 含量的增加呈现递增的趋势，这可归因于—NH_2 以及生成的亚胺键可以清除自由基电子[29−30]。因此，本研究制备的 ORC-CS 功能膜具有一定的抗氧化能力。

2.10　ORC-CS 功能膜的抑菌性能

抑菌实验 48 h 之后，ORC 薄膜没有出现抑菌圈（图 11），这可归因于 ORC 不具有抗菌作用[31]。ORC-CS0.05%、ORC-CS0.1% 和 ORC-CS0.2% 薄膜周围均有抑菌圈的存在，且随着 CS 含量的增加，薄膜的抑菌圈直径呈递增趋势。ORC-CS0.2% 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径分别为 7.8 和 10.0 mm



a 光学透过率图



b 以新疆农业大学校徽为背景的薄膜照片

图 9　不同 ORC-CS 功能膜的光学透过率和实物照片

Fig. 9　Optical transmittance and physical photos of different ORC-CS functional films

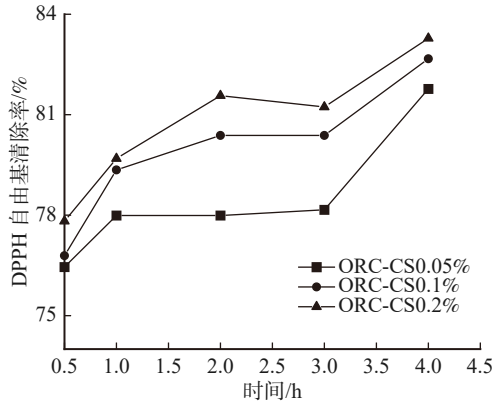


图 10　不同 ORC-CS 功能膜的 DPPH 自由基清除率

Fig. 10　DPPH radical scavenging rates of different ORC-CS functional films

（表 1），表明该薄膜具有良好的抑菌活性。这可归因于 CS 中的—NH^{3+} 可以与带负电的细菌细胞膜产生静电相互作用[21]。同时，CS 与 ORC 反应形成了席夫碱，该结构亦可接受质子具有一定的抗菌活性。通过比较抑菌圈直径大小可知，Janus 膜对金黄色葡萄球菌的抑制效果略强于对大肠杆菌，这与大肠杆

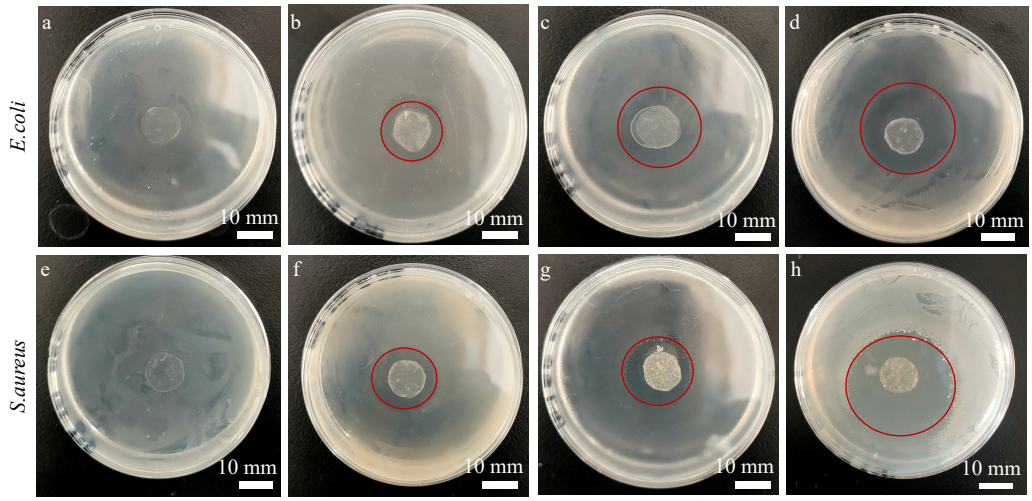


图 11 不同 ORC-CS 功能膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈照片

Fig. 11 Photos of inhibition zones of different ORC-CS functional films against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*

表 1 不同 ORC-CS 功能膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径

Tab. 1 Inhibition zone diameters of different ORC-CS functional films against *E. coli* and *S. aureus*

样品	抑菌圈直径/mm	
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
ORC	0	0
ORC-CS0.05%	2.6	2.9
ORC-CS0.1%	4.7	3.9
ORC-CS0.2%	7.8	10.0

菌的细胞壁较厚有一定关系，该结果与 Li 等[32]的报道一致。

3 结 论

针对传统石油基包装材料不可降解以及纤维素基膜功能单一的问题，本研究利用席夫碱反应制备了具有 Janus 结构的氧化纤维素−壳聚糖（ORC-CS）功能膜，具体结果如下所述。

（1）Janus 结构赋予了 ORC-CS 功能膜材料同时具备亲水和疏水的表面特性，其中，ORC 面接触角 < 90°，CS 面接触角 > 120°。

（2）ORC-CS0.2% 的断裂伸长率提升至 113.90%，5 cm × 1 cm 的薄膜可承重 0.5 kg，展现出优异的力学性能。

（3）ORC-CS 功能膜表现出显著的抗氧化活性（DPPH 自由基清除率最高达 83.28%）和广谱抗菌性（大肠杆菌和金黄色葡萄球菌），同时具备良好的热稳定性和紫外屏蔽性能。

本研究在纤维素膜中引入 CS，设计并制备了具有 Janus 结构的 ORC-CS 功能膜材料。该工作的开展对解决纤维素基功能材料的功能单一的问题具有一定的借鉴意义。同时，该方法对推动“以纸代塑”、材料绿色转型和“双碳”目标达成方面，具有一定的科学价值。另外，利用溶解性差异化构建 Janus 功能膜材料的方法可推广至其他天然大分子基功能材料的制备，如多糖/工业木质素复合材料。

参 考 文 献

[1] Thompson R C, Courtene-Jones W, Boucher J, et al. Twenty years of microplastic pollution research: what have we learned?[J]. Science, 2024, 386: l2746.

[2] Wang Q, Zhou R, Sun J, et al. Naturally derived Janus cellulose nanomaterials: anisotropic cellulose nanomaterial building blocks and their assembly into asymmetric structures[J]. ACS Nano, 2022, 16(9): 13468−13491.

[3] Wang W, Liu X, Guo F, et al. Biodegradable cellulose/curcumin films with Janus structure for food packaging and freshness monitoring[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 324: 121516.

[4] Ma Z, Xing Z, Zhao Y, et al. Lotus leaf inspired sustainable and multifunctional Janus film for food packaging[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 457: 141279.

[5] 许慧敏, 茹凯星, 慈晓雷, 等. 低共熔溶剂预处理麦草制备含木质素纳米纤维素和薄膜 [J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(11): 141−147.
Xu H M, Ru K X, Ci X L, et al. Fabrication of lignin containing nanocellulose and films from wheat straw pretreated by deep eutectic solvent[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(11): 141−147.

[6] 袁溶锴, 黄欣悦, 李鑫, 等. 纤维素电纺纳米纤维柔性表皮电极制备与性能 [J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(9): 132−140.
Yuan R K, Huang X Y, Li X, et al. Preparation and property of cellulose electrospun nanofibers-based flexible epidermal electrodes[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(9): 132−140.

[7] Wohlert M, Benselfelt T, Wågberg L, et al. Cellulose and the role of hydrogen bonds: not in charge of everything[J]. Cellulose,

2022, 29: 1−23.

[8] Grzybek P, Dudek G, van der Bruggen B. Cellulose-based films and membranes: a comprehensive review on preparation and applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 495: 153500.

[9] Han X, Ding S, Fan L, et al. Janus biocomposite aerogels constituted of cellulose nanofibrils and MXenes for application as single-module solar-driven interfacial evaporators[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9: 18614−18622.

[10] Ma C, Cao W T, Zhang W, et al. Wearable, ultrathin and transparent bacterial celluloses/MXene film with Janus structure and excellent mechanical property for electromagnetic interference shielding[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 403: 126438.

[11] Song Z, Wu T, Zhang L, et al. Multi-responsive and self-sensing flexible actuator based on MXene and cellulose nanofibers Janus film[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 688: 183−192.

[12] Buchman J T, Hudson-Smith N V, Landy K M, et al. Understanding nanoparticle toxicity mechanisms to inform redesign strategies to reduce environmental impact[J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(6): 1632−1642.

[13] Wang S Y, Tohti M, Zhang J Q, et al. Acylhydrazone-derived whole pectin-based hydrogel as an injectable drug delivery system[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 251: 126276.

[14] Su H F, Jiang H, Ding J W, et al. Facile fabrication of high-strength whole cotton-based cellulose film and its freshness preservation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 304: 140782.

[15] Yuan X, Zhou Y, Wang Y, et al. Fabrication of Schiff-base crosslinked films modified dialdehyde starch with excellent UV-blocking and antibacterial properties for fruit preservation[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 326: 121619.

[16] Xue L, Zhang J, Han Y. Phase separation induced ordered patterns in thin polymer blend films[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(4): 564−594.

[17] Guo L N, Ding J W, Ma Y, et al. Chitosan composite films with high-content technical alkali lignin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 311: 144003.

[18] Xu Y, Li C, Yang S, et al. Metal ion cross-linked cellulose/lignin nanocomposite films: a pathbreaking approach toward high-performance sustainable biomaterials[J]. ACS Nano, 2025, 19(10): 9801−9813.

[19] 任东文, 包德才, 王为, 等. N-乙酰化壳聚糖的 FTIR 和 XRD 研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(7): 1217−1220.
Ren D W, Bao D C, Wang W, et al. Study on N-acetylated chitosans by FTIR and XRD[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(7): 1217−1220.

[20] Khin M N, Easdani M, Aziz T, et al. Schiff's base crosslinked gelatin-dialdehyde cellulose film with gallic acid for improved water resistance and antimicrobial properties[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 166: 111331.

[21] Zhang X H, Li Y T, Guo M M, et al. Antimicrobial and UV blocking properties of composite chitosan films with curcumin grafted cellulose nanofiber[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 112: 106337.

[22] Li M, Liu Y, Wang Y, et al. Development, characterization and application of chitosan/locust bean gum based multifunctional green food packaging containing *Koelreuteria paniculata* Laxm. bracts extract and Ti-carbon dots[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 278: 134610.

[23] Nypelö T, Berke B, Spirk S, et al. Review: periodate oxidation of wood polysaccharides: modulation of hierarchies[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 252: 117105.

[24] Simon J, Fliri L, Fröhlich F, et al. Insights into the borohydride reduction of dialdehyde cellulose: the dilemma of competing reduction and β-elimination reactions[J]. Cellulose, 2023, 30: 8205−8220.

[25] Marmur A. The lotus effect: superhydrophobicity and metastability[J]. Langmuir, 2004, 20(9): 3517−3519.

[26] Gao L, McCarthy T J. The "lotus effect" explained: two reasons why two length scales of topography are important[J]. Langmuir, 2006, 22(7): 2966−2967.

[27] Khwaldia K, Basta A H, Aloui H, et al. Chitosan-caseinate bilayer coatings for paper packaging materials[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 99: 508−516.

[28] Chen S, Harder C, Ribca I, et al. Sprayed water-based lignin colloidal nanoparticle-cellulose nanofibril hybrid films with UV-blocking ability[J]. Nanoscale Advances, 2024, 6: 5031−5041.

[29] López-Mata M A, Ruiz-Cruz S, Silva-Beltrán N P, et al. Physicochemical and antioxidant properties of chitosan films incorporated with cinnamon oil[J]. International Journal of Polymer Science, 2015: 974506.

[30] Park P J, Je J Y, Kim S K. Free radical scavenging activities of differently deacetylated chitosans using an ESR spectrometer[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 55(1): 17−22.

[31] Bian H, Luo D, Shi J, et al. Cellulose nanofibrils-based packaging films synergistically reinforced by lignin and tea polyphenols for strawberry preservation[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 502: 157843.

[32] Li K, Guan G, Zhu J, et al. Antibacterial activity and mechanism of a laccase-catalyzed chitosan-gallic acid derivative against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*[J]. Food Control, 2019, 96: 234−243.

（责任编辑　吴　娟
责任编委　许　凤）