

技术专论

载银抗菌剂/LDPE 抗菌薄膜的制备与性能研究

卢叶, 杨福馨, 张恒光

(上海海洋大学, 上海 201306)

摘要: 将载银抗菌剂粉末添加到低密度聚乙烯树脂中, 通过共混、吹塑等工艺, 制备出了抗菌薄膜。研究表明, 随着载银抗菌剂含量的增加, 抗张强度和伸长率的变化趋势为先增大再减小, 透过率逐渐减小, 摩擦系数则逐渐增大, 透湿系数变化趋势为先减小再增大。扫描电镜观察表明, 抗菌剂在基体树脂中分散均匀。以金黄色葡萄球菌为指标的抗菌性能测试表明, 载银抗菌薄膜具有较好的抗菌性。

关键词: 抗菌薄膜; 载银抗菌剂; 低密度聚乙烯

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)11-0027-04

Preparation and Properties of Silver-loaded LDPE Antibacterial Films

LU Ye, YANG Fu-xin, ZHANG Heng-guang

(Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Silver-loaded antibacterial agent powder was added to low density polyethylene resin. Antibacterial film was prepared through blending and blow molding. Research showed that with increase of the antibacterial agents, the tensile strength and elongation of films first increase and decrease afterward and transparency decreases gradually; the coefficient of friction increases gradually, and permeability coefficient changes trend for first decreasing then increasing. Observation of scanning electron microscopy showed that antimicrobial agent dispersed evenly. With staphylococcus aureus as index of the antibacterial properties, test results showed that the silver-loaded antibacterial film has good antibacterial activity.

Key words: antibacterial film; silver-loaded antibacterial agent; low density polyethylene

近年来,人们对身体健康的关注和对食品质量的要求在不断提高^[1]。在现代包装工业中,软包装在各个领域中得到了广泛的应用^[2]。抗菌包装通过在贮藏过程中抑制微生物的生长和避免食品的二次污染从而延长食品的货架期^[3]。抗菌材料是一类具有抑菌和杀菌性能的新型功能材料,而抗菌材料的核心成分则是抗菌剂^[4]。纳米银抗菌剂是一种无机抗菌剂,主要特点是耐热性好、抗菌范围广、有效抗菌性长、毒性低、不产生耐药性等^[5],目前被应用在陶瓷^[6]和棉织物^[7]等材料上。银系抗菌剂的主要抗菌机理是静电吸附杀菌,几乎所有细菌的细胞膜都带有负电荷,而银离子带有正电荷,两者接触时发生库仑吸引,牢固结合,与微生物体内蛋白质发生作用,使蛋白质凝固变性,进而抑制微生物的繁殖^[8]。银系抗菌剂因其化学性质活泼,可能使制品发生变色,而本实验所使用的载银抗菌剂性质稳定。低密度聚乙烯(LDPE)具有很好的流变性和熔融流动性,被广泛应用在熔融挤出工艺中,LDPE制备出的抗菌薄膜在日常生活中可以应用在生活用品、食品包装、儿童玩具及医疗器械等领域^[9]。

固结合,与微生物体内蛋白质发生作用,使蛋白质凝固变性,进而抑制微生物的繁殖^[8]。银系抗菌剂因其化学性质活泼,可能使制品发生变色,而本实验所使用的载银抗菌剂性质稳定。低密度聚乙烯(LDPE)具有很好的流变性和熔融流动性,被广泛应用在熔融挤出工艺中,LDPE制备出的抗菌薄膜在日常生活中可以应用在生活用品、食品包装、儿童玩具及医疗器械等领域^[9]。

本文采用熔融挤出吹塑工艺,用不同比例载银抗菌剂,制备出LDPE/载银抗菌薄膜,对抗菌薄膜的光学性能、力学性能和透湿性能进行研究,并进行扫描电镜和抗菌性能的分析,考察载银抗菌薄膜的性能。

收稿日期: 2013-02-08

基金项目: 国家高技术研究发展 863 计划基金资助项目(2012AA092301)

作者简介: 卢叶(1989-),女,江苏人,上海海洋大学硕士,主攻食品包装技术。

通讯作者: 杨福馨(1958-),男,侗族,贵州人,上海海洋大学教授、硕士生导师,主要研究方向为包装机械、包装工程理论与技术。

1 实验

1.1 主要原料和设备

原料:低密度聚乙烯(LDPE),中国石化,市售;载银抗菌剂,RHA-T2(FDA 号),市售。

主要设备:水蒸气透过率测试仪(PERMATRAN-W1/5),美国膜康公司;透光率/雾度测定仪(WGT/S),上海精科仪器公司;扫描电子显微镜(S3400N),Hitachi(日立)公司;电脑测控抗张试验机(DCP-KZ30),四川成都名驰仪器有限责任公司;LSSL-20 双螺杆挤出机、XSS-300 转矩流变仪、LSC-20 吹膜机,上海科创橡塑机械设备有限公司。

1.2 制备工艺

工艺条件:吹膜温度分别为 145,155,165,175,185 ℃,挤出模头温度为 195 ℃,转速为 30 r/min。

1.3 实验设计

将载银抗菌剂粉末以一定的质量比添加到低密度聚乙烯树脂中,见表 1。具体方案如下:LDPE 基体树脂→双螺杆挤出机→共混挤出造粒→双螺杆挤出机→吹塑成形→载银抗菌薄膜。

表 1 抗菌剂比例

Tab.1 Antibacterial agent proportion

抗菌剂质量分数/%	0	0.5	1.0	1.5	2.0
组别	A	B	C	D	E

2 性能测试

2.1 机械性能测试

根据国标将膜剪切成 15 mm×120 mm 长条状,通过电脑测控抗张试验机测试。根据 ASTM-09^[10],设定夹距 50 mm,速度 50 mm/min,测定次数 8 次以上,取平均值。

2.2 透光度和水蒸气透过率测试

膜的透光度通过 WGT-S 透光率/雾度测度仪进行测定。测试方法根据 ASTM-D1003^[11]。每个样品测试多次,取平均值。

采用 PERMATRAN-W1/5 透湿仪测试在不同相对湿度差下膜的水蒸气透过率,校正方法为 ASTM E398^[12]。水蒸气透过系数通过以下公式计算:

$$WVP = WVTR \times n / \Delta p$$

其中:WVTR 为膜的水蒸气透过速率,由仪器测

出(g/(m²·d));n 为膜的厚度(mm);Δp 为测试压力(约 0.2 MPa)。

2.3 摩擦系数的测试

两试样表面平放在一起,在一定的接触压力下,使两表面相对移动,记录所需的力。力的第 1 个峰值为静摩擦力 F_s,两试样相对移动 6 cm 内的力平均值(不包括静摩擦力)为动摩擦力 F_d。摩擦系数的计算公式如下:

$$\mu_s = F_s / F_p; \mu_d = F_d / F_p$$

式中:μ_s 为静摩擦力;μ_d 为动摩擦力;F_p 为法向力。

2.4 抗菌性能分析

按照 GB 15979—2002《一次性使用卫生用品卫生标准》C5 非溶出性抗(抑)菌产品抑菌性能试验方法,称取被试样片 0.75 g 分装包好。将 0.75 g 样片放入 250 mL 的三角烧瓶中,分别加 70 mL PBS 磷酸缓冲液和 5 mL 菌悬液,使菌悬液在 PBS 中的浓度为 1×10⁴~9×10⁴ cfu/mL。将三角烧瓶固定于振荡摇床上,以 300 r/min 振摇 1 h。取 0.5 mL 振摇后的样液,或用 PBS 做适当稀释后的样液,以琼脂倾注法接种平皿,进行菌落计数。

试验重复 3 次,按式计算抑菌率:

$$X = (A - B) / A \times 100\%$$

式中:X 为抑菌率,%;A 为被试样品振荡前平均菌落数;B 为被试样品振荡后平均菌落数。

2.5 扫描电镜微观分析

样品放置于硅胶干燥器中 15 d 以上,以使样品保持干燥,将样品拉伸断裂成细条状,固定在样品台上,加速电压为 10 kV。

3 结果与讨论

3.1 载银抗菌剂含量对薄膜抗张强度及伸长率的影响

载银抗菌剂含量对薄膜的抗张强度和伸长率的影响见图 1,可以看出,随着抗菌剂含量的增加,薄膜的抗张强度和断裂伸长率都呈现先升高后降低的趋势,当载银抗菌剂含量(质量分数,后同)为 1.5% 时,抗张强度达到最高值,为 10.99 MPa,而薄膜的断裂伸长率,在抗菌剂含量为 2.0% 时,断裂伸长率下降到最低,为 113%。

对于纳米级的粒子,由于粒径小、比表面积大、与基体树脂的接触面积大,能够有效的分散应力。对于

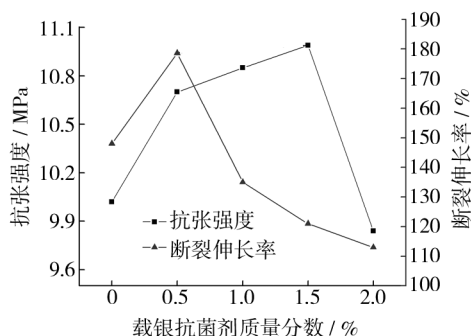


图1 载银抗菌剂含量对薄膜的抗张强度和伸长率的影响

Fig. 1 Effect of silver-loaded antibacterial agent on tensile strength and elongation of film

少量的载银抗菌剂, 添加在 LDPE 基体树脂中, 能够分散均匀, 起到增强的作用。随着用量的增加, 粒子间相互接触的机会会增加, 有可能会发生团聚的现象, 会导致薄膜的抗张强度和断裂伸长率的下降。

3.2 载银抗菌剂含量对薄膜透光率和水蒸气透过率的影响

载银抗菌剂的含量对薄膜的透光率和透湿系数的影响见图 2, 可以看出, 随着载银抗菌剂含量的增

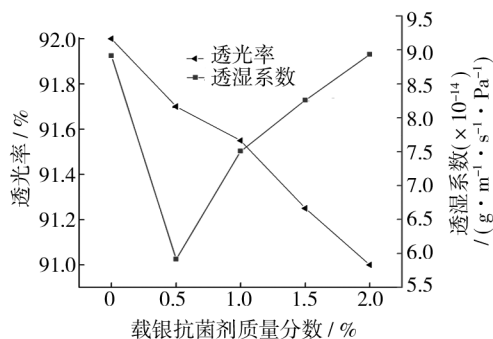


图2 载银抗菌剂的含量对薄膜的透光率和透湿系数的影响

Fig. 2 Effect of silver-loaded antibacterial agent on transparency and water vapor permeability of the film

加, 薄膜的透光性能逐渐下降, 透湿系数先下降再上升。当载银抗菌剂的含量达到 2.0% 时, 透光率最低, 值为 91%, 仅减少了 0.1%, 所以载银抗菌剂的含量对薄膜的透光性影响很小。当抗菌剂含量达到 0.5% 时, 透湿系数为 $5.915 \times 10^{-14} g/(m \cdot s \cdot Pa)$, 阻湿性能达到最高, 说明添加了少量抗菌剂的薄膜的阻湿性能有所提高, 但是当抗菌剂的含量增加时, 薄膜阻湿性能有所下降。

3.3 载银抗菌剂含量对薄膜摩擦系数和抑菌率的影响

从图 3a 可以看出, 随着载银抗菌剂含量的增加,

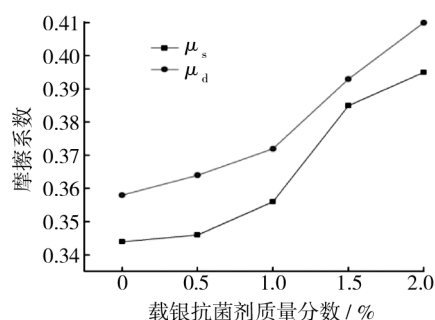
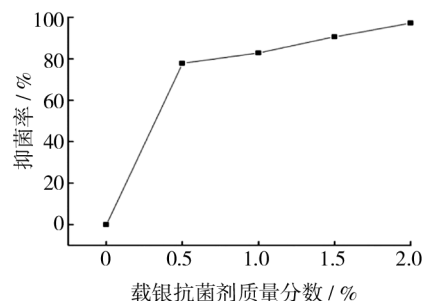


图3 不同实验组抗菌薄膜的摩擦系数和抑菌率的比较

Fig. 3 Effect of silver-loaded antibacterial agent on friction coefficient and antibacterial percent of the film



静摩擦系数(μ_s)和动摩擦系数(μ_d)均呈现上升的趋势。当载银抗菌剂的含量增加到 2% 时, 静摩擦系数增加到 0.395, 增加了 14.8%, 动摩擦系数增加到 0.41, 增加了 14.5%, 所以载银抗菌剂的含量对薄膜的摩擦系数有一定的影响。当在 LDPE 基体树脂中添加一定量的载银抗菌剂时, 抗菌剂分布在 LDPE 中, 增加了薄膜的表面粗糙度。

从图 3b 可以看出, 添加了载银抗菌剂的 LDPE 薄膜对金黄色葡萄球菌有抑制作用, 且添加量随着载银抗菌剂含量的增加而不断增高, 当载银抗菌剂的含量达到 2% 时, 抑菌率达到 97.2%, 符合抑菌产品的标准。在使用过程中, 当细菌与载银抗菌材料表面相接触时, 银离子逐渐从载体中释放出来, 依靠静电引力吸附在带有负电荷的细胞膜上, 取代细胞膜表面阳离子的位置, 与蛋白质或其他阴离子基团结合, 破坏细菌的生物功能, 达到抗菌的目的。与此同时, 银离子穿透细胞膜渗入细胞的内部, 并发生反应, 使蛋白质凝固, 破坏酶的活性, 影响微生物的正常繁殖、生长、发育等过程, 从而达到抗菌的目的^[13]。

3.4 扫描电镜分析

图 4 中显示的薄膜的横切面均是经过拉伸断裂得到的横切面, 在断裂处进行喷金处理, 然后再进行扫描电镜观察。a, b 图分别代表了载银抗菌剂的含

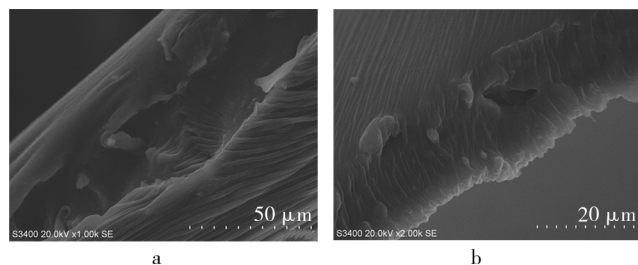


图4 抗菌薄膜的横切面微观图

Fig. 4 Cross-section morphologies of the antibacterial film

量为1%,1.5%。从图4可以看出,载银抗菌剂在基体树脂中分布比较均匀,并且粉体在树脂中没有发生团聚,且经过拉伸断裂后,粉体状的载银抗菌剂并没有从薄膜上脱落,表明载银抗菌剂与薄膜的相容性很好,也表明抗菌薄膜具有抗菌均一性。

4 结论

载银抗菌剂对LDPE吹塑薄膜的物理机械性能、透湿性能、抗菌性能均有影响,随着抗菌剂含量的增加,抗张强度和伸长率的变化趋势为先上升再下降;透光性能逐渐下降,摩擦系数则逐渐上升,透湿系数变化趋势为先下降再上升。通过扫描电镜观察,表明抗菌剂在LDPE基体树脂中分散均匀,且相容性较好。以金黄色葡萄球菌为指标的抗菌性能测试表明,载银抗菌薄膜具有较好的抗菌性。

参考文献:

- [1] 孙倩. 食品活性包装[J]. 中国食品,2012(1):58-59.
SUN Qian. Active Packaging of Food[J]. China Food,2012(1):58-59.
- [2] 杨福馨. 食品软包装技术发展方向与相关问题研究[J]. 中国包装,2012,32(6):38-39.
YANG Fu-xin. Research on Issues Related to Technology Development Direction of Food Packaging[J]. China Packaging,2012,32(6):38-39.
- [3] 邓钰. 浅谈食品活性抗菌包装技术[J]. 印刷质量与标准化,2010(7):14-15.
DENG Yu. Review of Food Antibacterial Activity Packaging Technology[J]. Printing Quality and Standard,2010(7):14-15.
- [4] 赵俊燕,罗世永,许文才. 抗菌包装研究进展[J]. 包装工程,2012,33(3):132-133.
ZHAO Jun-yan, LUO Shi-yong, XU Wen-cai. Research Progress of Antibacterial Packaging[J]. Packaging Engineering,2012(3):132-133.
- [5] 聂柳慧,韩永生. 抗菌包装材料的制备和应用[J]. 中国包装工业,2005(9):62-63.
NIE Liu-hui, HANG Yong-sheng. Preparation and Application of Antimicrobial Packaging Materials[J]. China Packaging Industry,2005(9):62-63.
- [6] 王佳,彭兵,柴立元,等. 载银纳米二氧化钛镀膜抗菌陶瓷的研究进展[J]. 陶瓷学报,2006,7(3):334-338.
WANG Jia, PENG Bing, CHAI Li-yuan, et al. Evolution of the Anti-bacterial Ceramics Coated With Ag-embedding Nano-titanium Dioxide Film[J]. Journal of Ceramics,2006,7(3):334-338.
- [7] 徐利蓉,李登新. 棉织物的Ag/TiO₂复合溶胶抗菌整理[J]. 印染,2006,19:4-7.
XU Li-rong, LI Deng-xin. Application of Ag/TiO₂ Composite Sol to Cotton Fabric[J]. Dyeing and Finishing,2006,19:4-7.
- [8] DUNCAN T V. Applications of Nanotechnology in Food Packaging and Food Safety: Barrier Materials, Antimicrobials and Sensors[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2011(363):1-24.
- [9] 张彦奇,华幼卿. LLDPEP纳米SiO₂复合材料的力学性能和光学性能研究[J]. 高分子学报,2003(5):683-684.
ZHANG Yan-qi, HUA You-qing. Mechanical and Optical Properties of LLDPE/Nano-SiO₂ Composites[J]. Acta Polymerica Sinica,2003(5):683-684.
- [10] ASTM, Designation: D882—09, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting[S].
- [11] ASTM D1003—61, Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics[S].
- [12] ASTM E—398, Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate of Sheet Materials Using Dynamic Relative Humidity Measurement[S].
- [13] 墙蔷,倪红卫,幸伟. 银的抗菌作用机理[J]. 武汉科技大学学报,2007(2):121-122.
QIANG Qiang, NI Hong-wei, XING Wei. Antibacterial Mechanism of Silver[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology,2007(2):121-122.