

技术专论

纳米羧甲基壳聚糖抗菌纸的制备及其力学性能研究

洪英, 钟泽辉, 郑朝位, 周禄平

(湖南工业大学, 株洲 412008)

摘要:目的 研究羧甲基壳聚糖纳米颗粒的制备以及抗菌纸的力学性能。方法 以CaCl₂为离子交联剂,通过离子交换反应,将羧甲基壳聚糖制成纳米颗粒,然后将纳米羧甲基壳聚糖水溶液涂布在纸张表面,制备成抗菌纸并检测其力学性能。结果 随着羧甲基壳聚糖溶液浓度的升高,所需的交联剂钙离子浓度也有所升高,抗菌纸的环压强度、耐破度及撕裂度随着涂布纳米羧甲基壳聚糖浓度的增加均有所增加,厚度没有明显变化,能满足包装需求。结论 经过纳米羧甲基壳聚糖的涂布,抗菌纸的机械强度均有所增加,能满足抗菌纸的力学性能要求。

关键词: 纳米羧甲基壳聚糖; 抗菌纸; 力学性能

中图分类号: TB484.1; TB485.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2015)19-0050-04

Preparation and Mechanical Performance of Antibacterial Paper Coated by Nano-carboxymethyl-chitosan

HONG Ying, ZHONG Ze-hui, ZHENG Chao-wei, ZHOU Lu-ping

(Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China)

ABSTRACT: The aim of this work was to study the preparation of carboxymethyl-chitosan nanoparticles and the mechanical performance of antibacterial paper. Carboxymethyl-chitosan nanoparticles were prepared using CaCl₂ as ion crosslinking agent with ion-exchanging method, then antibacterial paper was prepared by coating the paper surface with nano-carboxymethyl-chitosan solution and its mechanical performance was studied. With increasing concentration of carboxymethyl-chitosan solution, the required concentration of the crosslinking agent calcium ion was also increased. The mechanical performance of antibacterial paper such as ring crush strength, bursting strength and tearing strength increased with the increasing nano-carboxymethyl-chitosan concentration coated, while the thickness showed no obvious difference, meeting the packaging requirement. By the coating of nano-carboxymethyl chitosan, some mechanical performance of antibacterial paper is better than the control paper, and it can meet the requirements of the mechanical properties of the antibacterial paper.

KEY WORDS: nano-carboxymethyl-chitosan; antibacterial paper; mechanical performance

纸是人类社会的必需品,随着社会的进步,人们对部分生活用纸和工业用纸提出了新的要求,如抗菌。目前已经开发出具有抗菌功能且对表面微生物具有抑制作用的新型抗菌纸张^[1-3]。羧甲基壳聚糖作为天然抗菌剂壳聚糖的羧衍生物,具有较好的水溶性,同时又具有生物相容性、无毒性、抑菌性等优良特性,弥补了壳聚糖不溶于水的缺陷。纳米材料因其尺

寸效应带来的独特性能使其成为目前抗菌材料研究开发的热点之一,将羧甲基壳聚糖制备成纳米颗粒,既保持了羧甲基壳聚糖原有的优点,又在溶解性、抑菌性等方面有明显的改善与提高^[4-7]。目前国内外还没有出现将纳米羧甲基壳聚糖作为抗菌剂应用在抗菌纸中的相关报道。

文中通过离子交联,将羧甲基壳聚糖制备成纳米

收稿日期: 2015-01-15

作者简介: 洪英(1978—),女,湖南株洲人,硕士,湖南工业大学讲师,主要研究方向为化学化工与包装材料。

羧甲基壳聚糖,并以自制的纳米羧甲基壳聚糖为抗菌剂,采用涂布方式制备得到抗菌纸,然后对抗菌纸的一些力学性能进行测试。

1 实验

1.1 材料与仪器

材料:羧甲基壳聚糖,上海圻明生物科技有限公司;无水氯化钙,分析纯,天津市广成化学试剂有限公司;白卡纸,定量 345 g/m²,湖南工业大学包装与材料工程学院提供。

仪器:HT-8321-157型耐破度测定仪;YQ—Z—32型撕裂度测定仪;ZH—4型厚度测定仪;ZSD—3型电子式压缩强度试验机;GZX—9246 MBE型电热恒温鼓风干燥箱。

1.2 纳米羧甲基壳聚糖的制备

首先将羧甲基壳聚糖溶于蒸馏水中,得到一定浓度的羧甲基壳聚糖溶液。然后取一定浓度的CaCl₂溶液加入到上述羧甲基壳聚糖溶液中,室温条件下,用磁力搅拌器搅拌30 min,当溶液变为乳白色乳液(丁达尔效应)即得到羧甲基壳聚糖纳米微粒。最后将所得乳液置于转速为2000 r/min的离心机中离心处理,去除上清液,加入蒸馏水将沉淀吹悬,冷冻干燥。

1.3 纳米羧甲基壳聚糖抗菌纸的制备

制备出质量浓度分别为0.30, 0.41, 0.60, 0.83, 1.24 mg/mL的纳米羧甲基壳聚糖溶液。分别将上述5种不同浓度的纳米羧甲基壳聚糖水溶液均匀涂布在白卡纸的正反两面,将纸放入65℃的电热恒温鼓风干燥烘箱中烘10 min,制得5种不同的抗菌纸^[8-9]。

1.4 纸张力学性能测试

1.4.1 厚度的测定

将经过标准温湿度处理的试样切成正方形(100 mm × 100 mm),按照GB/T 451.3—2002,利用厚度测定仪测量纸张的厚度,同一纸张选取5个不同的测定位置,取平均厚度作为纸张厚度^[10]。

1.4.2 环压强度的测定

切取纵横各5个试样,尺寸为152 mm × 12.7 mm,按照GB/T 2679.8—1995,利用电子式压缩强度试验机测试试样被压溃前所能承受的最大力。计算环压强度公式 $R=F/L$,其中 R 为环压强度(kN/m), F 为试样压

溃时读取的力值(N), L 为试样长度(mm)。

1.4.3 耐破度的测定

切取尺寸为100 mm × 100 mm的试样5张,经标准温湿度处理后,按照GB/T 1539—1989,利用耐破度测定仪测量纸张的耐破度。

1.4.4 撕裂度的测定

切取纵横各5个试样,尺寸为63 mm × 75 mm,按照GB/T 455.1—1989,利用撕裂度测定仪进行测量,后采用式(1)计算得出纸张撕裂度^[11-12]。

$$F_t = \frac{16}{n} \times S \quad (1)$$

式中: F_t 为被测试样平均撕裂度值(mN); n 为被测试样的层数; S 为测定仪做一次全程摆动后的平均标尺读数(mN)。

2 结果与讨论

2.1 纳米羧甲基壳聚糖构建的最优配比

为了得到纳米粒较小、分布较均匀的纳米羧甲基壳聚糖,在研究其构建的最优配比时,以出现乳光色的悬浊液为构建成功的下限,以产生明显的沉淀为构建成功的上限^[13-14]。文中研究了氯化钙浓度和羧甲基壳聚糖浓度对于羧甲基壳聚糖纳米体系构建的影响,其最优配比见图1。

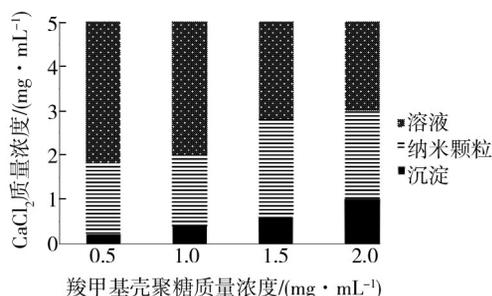


图1 羧甲基壳聚糖质量浓度与CaCl₂质量浓度对于纳米体系构建的影响

Fig.1 Effect of CM-chitosan concentration and calcium chloride concentration on the construction of nano-system

图1表明,随着羧甲基壳聚糖浓度的不断升高,制备纳米微粒所需的离子交联剂氯化钙的最低浓度随之升高,并且出现沉淀时所需的最低氯化钙浓度也随之增大。这是因为当环境为中性条件时,羧甲基壳聚糖浓度越大,其所带的聚阳离子越多,与它进行离子交联反应所需的无机钙盐所带的负电荷越多,即氯化钙的最低浓度增高。

2.2 纳米羧甲基壳聚糖含量对纸张厚度的影响

对不同纳米羧甲基壳聚糖含量的抗菌纸的厚度进行测定,纳米羧甲基壳聚糖质量浓度分别为0,0.30,0.41,0.60,0.83,1.24 mg/mL时,抗菌纸的厚度分别为0.480,0.482,0.483,0.482,0.485,0.487 mm。可知采用涂布法制备出的纳米羧甲基壳聚糖抗菌纸对原纸的厚度基本没有影响。因为纸张是多孔材料,羧甲基壳聚糖纳米粒子被填入孔内,故对其厚度无影响。

2.3 纳米羧甲基壳聚糖含量对纸张环压强度的影响

对不同纳米羧甲基壳聚糖含量的抗菌包装纸的横向环压强度和纵向环压强度进行测定,结果见图2。

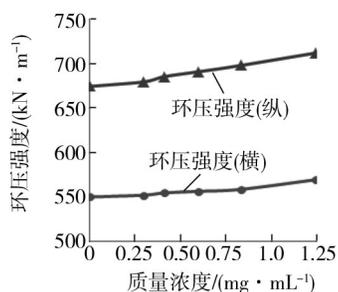


图2 抗菌纸的环压强度

Fig.2 The ring crush strength of the antibacterial paper

图2表明,纳米羧甲基壳聚糖作为抗菌剂对白卡纸进行涂布处理,处理后纸张的横向环压强度和纵向环压强度与原纸相比都得到了提高,并且随着浓度的增加,抗菌纸的环压强度越来越大。

2.4 纳米羧甲基壳聚糖含量对纸张耐破度的影响

耐破度是纸所能承受的垂直于试样表面均匀增大的最大压力,是评价多种纸张性能的可靠指标。文中测定了不同纳米羧甲基壳聚糖含量的抗菌纸的耐破度,测定结果见图3。

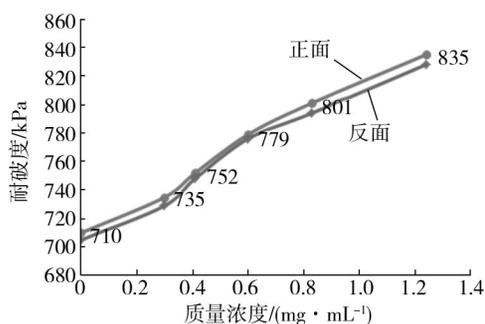


图3 抗菌纸的耐破度

Fig.3 The bursting strength of the antibacterial paper

图3表明,纳米羧甲基壳聚糖作为抗菌剂对白卡纸进行涂布处理后,纸张的耐破度相对原纸有所增加,并且纳米羧甲基壳聚糖浓度越高,抗菌纸的耐破度越强。

2.5 纳米羧甲基壳聚糖含量对纸张撕裂度的影响

撕裂度是指撕裂预先切口的纸或纸板至一定长度所需要的力,是纸和纸板的一项机械强度指标。对不同纳米羧甲基壳聚糖含量的抗菌包装纸的撕裂度进行测定,结果见图4。

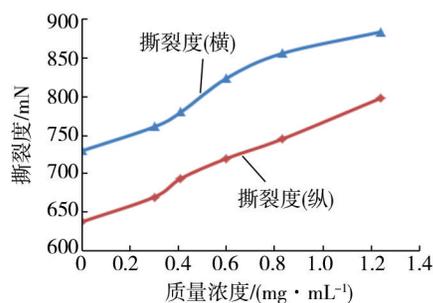


图4 抗菌纸的撕裂度

Fig.4 The tearing strength of the antibacterial paper

图4表明,用纳米羧甲基壳聚糖处理后的纸张的撕裂度与原纸相比均有提高,并随着抗菌剂浓度的增加,抗菌纸的纵、横向撕裂度均越来越大。

环压强度、耐破度、撕裂度的提高都是因为在用纳米羧甲基壳聚糖表面处理纸张的过程中,纳米羧甲基壳聚糖结构上的正电荷中心,不仅可以和纸张纤维上的负电荷结合生成离子键,也可以和纤维上的非离子键形成氢键,从而使纤维之间的结合力增强。同时纳米羧甲基壳聚糖涂布纸张表面后,改变了纸张表面部分纸张纤维的交织情况,这样制备得到的抗菌纸的环压强度、耐破度和撕裂度就越大^[15]。

3 结语

通过改变羧甲基壳聚糖和离子交联剂氯化钙的浓度,构建出了制备抗菌剂纳米羧甲基壳聚糖的最优配比图,并且发现随着羧甲基壳聚糖溶液浓度的升高,其所需的交联剂钙离子浓度有所升高。将实验制备得到的抗菌剂以涂布的方法涂布在白卡纸上,检测其涂布前后包装纸的一些力学性能,发现经纳米羧甲基壳聚糖涂布后,抗菌纸的环压强度、耐破度及撕裂度等机械强度均有所增加,厚度没有明显变化,能满足抗菌纸的力学性能要求。但在制备纳米羧甲基壳聚糖时,其纳米体系的构建还与羧甲基壳聚糖的分子

量大小有关,这是今后要进一步研究的方向。

参考文献:

- [1] 杨开吉,苏文强,陈京环.多功能抗菌纸的开发与应用[J].中国造纸,2007,26(9):44—46.
YANG Kai-ji, SU Wen-qiang, CHEN Jin-huan. Development and Application of Multifunctional Antibacterial Paper[J]. China Pulp & Paper, 2007, 26(9): 44—46.
- [2] 黄崇杏,鲍若璐,段丹丹.抗菌纸的研究进展[J].包装学报,2009,1(1):34—37
HUANG Chong-xing, BAO Ruo-lu, DUAN Dan-dan. Advances in Researches of Antibacterial Paper[J]. Packaging Journal, 2009, 1(1): 34—37.
- [3] 钟泽辉,李婷.载银沸石的制备及其在牛皮纸上的应用研究[J].包装工程,2012,33(1):49—53.
ZHONG Ze-hui, LI Ting. Research on Preparation of Silver-loaded Zeolite and Its Application on Kraft Paper[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(1): 49—53.
- [4] 马滢,刘鹏涛,刘忠.羧甲基壳聚糖的制备及其在抗菌纸中的应用[J].功能材料,2010,41(4):648—651.
MA Ying, LIU Peng-tao, LIU Zhong. Preparation of Carboxymethyl Chitosan and Its Application in Antibacterial Paper[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(4): 648—651.
- [5] 隆泉,郑保忠,等.新型纳米无机抗菌剂的抗菌性能研究[J].功能材料,2006,37(2):274—276.
LONG Quan, ZHENG Bao-zhong, et al. Study on the Antimicrobial Activities of Nanometer Inorganic Antibacterial Agents [J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(2): 274—276.
- [6] ANITHA A. Synthesis, Characterization, Cytotoxicity and Antibacterial Studies of Chitosan, O-carboxymethyl and N, O-carboxymethyl Chitosan Nanoparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78(4): 336—345.
- [7] 杨中文,刘西文.高阻隔纳米抗菌包装膜的研制与应用[J].工程塑料应用,2010,38(10):55—57.
YANG Zhong-wen, LIU Xi-wen. Development and Application of Nano-antibacterial and High Barrier Packaging Film [J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(10): 55—57.
- [8] 汤建新,邓靖,等.纸质基材抗菌包装及性能研究[J].湖南工业大学学报,2011,25(5):6—8.
TANG Jian-xin, DENG Jing, et al. Research on Paper Substrate Antimicrobial Package and Its Performance[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2011, 25(5): 6—8.
- [9] MARQUES M R, ALBUQUERQUE L M B, XAVIER-FILHO J. Antimicrobial and Insecticidal Activities of Cashew Tree Gum Exudates[J]. Annuals of Applied Biology, 1992, 121(2): 371—377.
- [10] 洪英,钟泽辉,等.季铵盐壳聚糖抗菌纸的性能研究[J].包装工程,2013,34(19):34—36.
HONG Ying, ZHONG Ze-hui, et al. Research on Antibacterial Paper Properties with Quaternary Ammonium Salt of Chitosan Spraying[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(19): 34—36.
- [11] 郝喜海,罗洁.聚乙烯醇制备载银沸石抗菌包装纸及其力学性能研究[J].包装工程,2013,34(19):37—41.
HAO Xi-hai, LUO Jie. Preparation and Mechanical Performance of Silver Zeolite Antibacterial Wrapping with Polyvinyl Alcohol[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(19): 37—41.
- [12] 李伟静.季铵化壳聚糖/TiO₂抗菌膜的制备及力学性能研究[D].南京:南京理工大学,2013.
LI Wei-jing. Preparation and Mechanical Performance of Chitosan Quaternary Ammonium Salt/TiO₂ antibacterial Membranes[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [13] 冯超.羧甲基壳聚糖纳米微粒的制备及其对瘢痕疙瘩成纤维细胞增殖的影响[D].青岛:中国海洋大学,2012.
FENG Chao. Preparation of Carboxymethyl-chitosan Nanoparticles and the Effect on Proliferation of Keloid Fibroblasts[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.
- [14] XIE Yi-hui, ZHANG Yu-tian, HUANG Xiu-zhen, et al. Preparation of Carboxymethyl Chitosan Magnetic Nanoparticles and Separation of Chinese Medicines Components[C]// The 2014 International Conference on Materials Science and Engineering Technology, Shanghai, 2014: 298—303.
- [15] ANITHA A, CHENNAZHI K R, NAIR S V, et al. 5-Fluorouracil Loaded N.O-carboxymethyl Chitosan Nanoparticles as an Anticancer Nanomedicine for Breast Cancer[J]. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2012, 8(1): 29—42.

(上接第32页)

- [14] 张永林,钟毅芳.车辆路面不平度输入的随机激励时域模型[J].农业机械学报,2004,35(2):9—12.
ZHANG Yong-lin, ZHONG Yi-fang. Time Domain Model of Road Undulation Excitation to Vehicles[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery, 2004, 35(2): 9—12.
- [15] 郑玲,邓兆祥,李以农.汽车半主动悬架的滑模变结构控制[J].振动工程学报,2003,16(4):457—462.
ZHENG Ling, DENG Zhao-xiang, LI Yi-nong. The Sliding Model Control with Varying Structure for Semiactive Suspensions in Vehicle[J]. Journal of Vibration Engineering, 2003, 16(4): 457—462.