

山梨酸-LDPE 抗菌薄膜的制备与性能

户帅锋, 杨福馨, 张勇, 张玉亭

(上海海洋大学, 上海 201306)

摘要:目的 研究山梨酸对低密度聚乙烯(LDPE)薄膜性能的影响。方法 将山梨酸粉末添加到低密度聚乙烯树脂中,通过共混、挤出、吹塑等工艺制备出山梨酸-LDPE 抗菌薄膜,并研究山梨酸含量对LDPE 薄膜的抗张强度、光学性能、水蒸气透过率、微观结构及抗菌性的影响。结果 随着山梨酸含量的增加,薄膜的抗张强度先增加再减小,透光率逐渐下降,雾度逐渐上升,薄膜的水蒸气透过系数先下降后上升,山梨酸质量分数在1.5%以上时对大肠杆菌具有抑制作用,在2%以上时对单增李斯特菌和金黄色葡萄球菌具有抑制作用。结论 山梨酸-LDPE 薄膜具有优良的包装性能和抑菌效果,是一种良好的食品包装材料。

关键词: 山梨酸; 低密度聚乙烯; 抗菌薄膜; 食品包装

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)05-0015-05

Preparation and Properties of Sorbic Acid-LDPE Antibacterial Films

HU Shuai-feng, YANG Fu-xin, ZHANG Yong, ZHANG Yu-ting

(Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

ABSTRACT: This work was aimed to study the effect of sorbic acid on the properties of low density polyethylene (LDPE) film. Sorbic acid powder was added to low density polyethylene resin. By blending, extrusion, blow molding and other processes, antibacterial sorbic acid-LDPE film was prepared. And the effects of sorbic acid content on the tensile strength, optical properties, water vapor transmittance, microstructure and antimicrobial properties of LDPE film were studied. With the increase of sorbic acid content, the tensile strength of the film first increased and then decreased, the transparency decreased gradually and the haze gradually increased, the trend of permeability coefficient first decreased and then increased. More than 1.5% of sorbic acid content in the film had inhibitory effect on *E. coli*, while more than 2% of sorbic acid content had inhibitory effect on *L. monocytogenes* and *S. aureus*. In conclusion, the sorbic acid-LDPE Films have good packaging property and inhibitory effect, and can be used as a kind of good material for food packaging.

KEY WORDS: sorbic acid; low density polyethylene; antibacterial film; food packaging

近年来,抗菌软包装在生鲜食品的贮藏运输和销售各个环节发挥着重要的作用。在食品贮藏和流通环节,抗菌包装通过避免食品的二次微生物污染和抑制微生物的生长,达到延长食品货架期的目的^[1]。山梨酸是国际粮农组织和卫生组织推荐的高效安全的

防腐保鲜剂,是一种不饱和脂肪酸,属酸性防腐剂,在接近中性(pH 为 6.0~6.5)的食品中仍有较好的防腐作用,防腐效果是苯甲酸盐的 5~10 倍,对细菌等微生物均有抑制作用。山梨酸透过微生物细胞壁,对微生物体内的脱氢酶系统产生抑制作用,从而达到抑制微生物

收稿日期: 2015-12-29

基金项目: 上海高校一流学科项目; 国家 863 项目(2012AA0992301); 上海市科委工程中心建设项目(11DZ2280300); 上海市助推计划(2013CL1312HY)

作者简介: 户帅锋(1989—),男,河南人,上海海洋大学硕士生,主攻食品包装工程技术。

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

物生长繁殖的作用^[2]。山梨酸被人体吸收后,参与人体的新陈代谢过程,最终分解产生二氧化碳和水,对人体危害较低,不会产生致癌和致畸作用^[3-4]。由于山梨酸在水中的溶解度为1.6 g/L (20 ℃),因此影响了它在食品保鲜和防腐中的应用。

低密度聚乙烯(LDPE)是乙烯经聚合制得的一种热塑性树脂,被广泛应用在熔融挤出工艺中,是应用最广泛的包装软材料之一。LDPE制备出的抗菌薄膜可以应用在药品和食品包装材料及医疗器械等领域^[5]。卢叶等^[6]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,制备出了载银LDPE抗菌薄膜,发现当载银抗菌剂的质量分数为2%时,对金黄色葡萄球菌的抑菌率为97.2%。

山梨酸的熔点为132~135 ℃,沸点为228 ℃,可以用于低密度聚乙烯树脂改性薄膜的制备。文中将山梨酸粉末以不同比例添加到低密度聚乙烯树脂(LDPE)中,通过共混、挤出、吹塑等工艺制备出山梨酸-LDPE抗菌薄膜,并对该抗菌薄膜的力学、光学、透湿和抗菌性能进行研究。

1 实验

1.1 材料与仪器

实验材料:低密度聚乙烯(LDPE),中国石化金山石化股份有限公司;山梨酸(CP),国药集团化学试剂有限公司。

主要设备:LSSL-20双螺杆挤出机、XLSC-20吹膜机、SS-300转矩流变仪,上海科创橡塑机械设备有限公司;智能电子拉力机,山东济南兰光机电技术有限公司;水蒸气透过率测试仪(PERMATRANW1/5),美国膜康公司;透光率/雾度测定仪(WGT/S),上海精科仪器公司。

1.2 方法

将山梨酸粉末按照一定比例(质量分数分别为0, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5%)添加到低密度聚乙烯(LDPE)中,搅拌混合均匀,通过双螺杆挤出机进行共混改性后,通过造粒机制备出改性的山梨酸-LDPE树脂颗粒,双螺杆挤出机7个加热区温度分别为140, 170, 170, 170, 170, 170, 160 ℃,转速为60 r/min。再通过吹膜机制备出山梨酸-LDPE抗菌薄膜,吹膜机各区温度分别为165, 185, 185 ℃,挤出模头温度为165 ℃,转速为35 r/min。

2 性能测试

2.1 厚度测量

使用螺旋测微仪测在薄膜上选取15个测量点,结果取平均值。

2.2 力学性能测试

根据GB/T 1040.3—2006,将膜剪切成宽15 mm的长条状。根据ASTM D882—09^[7]规定,设定夹距为50 mm,拉伸速率为50 mm/min,通过电脑测控抗张试验机测试。测定结果10次以上。按式(1)计算抗拉强度:

$$T_s = F/S \quad (1)$$

式中: T_s 为抗拉强度(MPa); F 为样品断裂时所承受的最大张力(N); S 为试样横截面积(m²)。

2.3 光学性能测试

通过WGT-S透光率/雾度测定仪测定膜的透光率和雾度,测试方法参考文献[8],每个样品测试5次。

2.4 水蒸气透过率测试

参考文献[9],具体测试过程:通过PERMATRAN-W1/5透湿仪,在相对湿度为100%,温度为37.8 ℃条件下测定,每个样品测定6次,取平均值。水蒸气透过系数 P_v (g/(m·s·Pa))通过公式计算: $P_v = WVTR \times d/\Delta p$,其中WVTR为膜的水蒸气透过率(g/(m²·d)),由仪器测出; d 为膜的厚度(mm); Δp 为测试压力(约0.2 MPa)。

2.5 微观结构

薄膜样品经过喷金处理,采用S3400N扫描电镜观察膜横截面的微观结构,并得到薄膜表面的图形,仪器的加速电压为5.0 kV^[10]。

2.6 抑菌效果的测定

参考蒋硕的方法^[11],具体如下:用打孔器切下直径为0.6 cm的薄膜,用紫外辐照2 h灭菌。在无菌条件下,分别将1 mL浓度为10⁶ cfu/mL的金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和李斯特菌用无菌玻璃棒均匀涂膜于琼脂培养基上,当菌液完全扩散后,将无菌的薄膜放于培养基的中心位置。将培养皿倒置培养,于37 ℃下恒温培养24 h后,观察膜表面菌体生长现象及抑菌圈的直径。每个样品做5组平行,取平均值。

3 结果与分析

3.1 山梨酸含量对薄膜抗张强度的影响

添加山梨酸的质量分数为0, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5%时,其 LDPE 薄膜平均厚度分别为 0.0565 ± 0.0056 , 0.0570 ± 0.0037 , 0.0660 ± 0.0061 , 0.0650 ± 0.0032 , 0.0662 ± 0.0047 , 0.0681 ± 0.0082 mm。山梨酸的含量对 LDPE 薄膜抗拉强度的影响见图 1,可以看出随着山梨酸含量的增加,薄膜的抗张强度呈现先升高后降低的趋势。当山梨酸质量分数达到 0.5% 时,抗张强度最高,为 13.14 MPa。当山梨酸质量分数为 1%, 1.5%, 2%, 2.5% 时,抗张强度分别降至 8.56, 7.88, 6.37, 5.96 MPa。

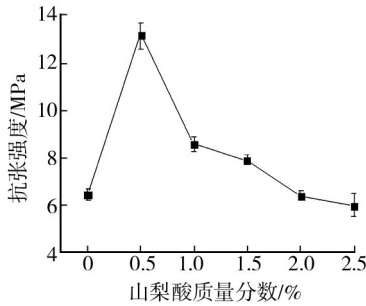


图 1 山梨酸含量对山梨酸-LDPE 薄膜抗张强度的影响
Fig.1 Effect of sorbic acid content on tensile strength of the sorbic acid- LDPE films

可见 PE 树脂能够容纳少量的山梨酸存在,表明山梨酸与 LDPE 树脂的相容性较好,在山梨酸含量较少时,可能渗透在树脂薄膜的非结晶区^[12]。对于山梨酸分子来说,由于分子量小,且是不饱和脂肪酸,具有不饱和双键,在与 LDPE 树脂在高温下共混时,双键可能打开,起到增塑剂的作用,使树脂大分子结合得更紧密,增强抗张强度^[13]。随着添加量的增加,山梨酸可能渗透到结晶区,破坏树脂分子的结晶结构,导致薄膜的抗张强度下降^[14]。

3.2 山梨酸含量对薄膜光学性能的影响

山梨酸的含量对 LDPE 薄膜的透光率和雾度的影响可见图 2。随着添加的山梨酸的含量增加,LDPE 薄膜的透光率逐渐下降,雾度上升。山梨酸质量分数在 0~1.5% 这个梯度内时,LDPE 薄膜的透光率的下降和雾度的增加均较为缓慢。这可能是因为山梨酸为脂溶性小分子,与 LDPE 树脂相容性较好,能够均匀地分布在膜内,渗透到非结晶区,透光率的缓慢下降和雾

度的逐渐上升是由于薄膜的结构更加致密对透射光线的阻碍和反射作用所致。山梨酸的质量分数大于 1.5% 时,随着山梨酸含量的增高,山梨酸渗入结晶区,破坏了结晶区的结构,同时可能发生团聚,形成颗粒,对透射光线的阻碍和反射作用的增强导致 LDPE 薄膜的透光率快速降低,而雾度则急剧升高。

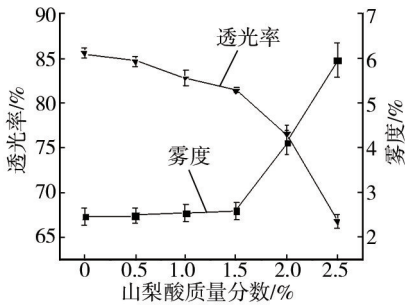


图 2 山梨酸含量对山梨酸-LDPE 薄膜光学性能的影响
Fig.2 Effect of sorbic acid content on the optical properties of the sorbic acid- LDPE films

3.3 山梨酸含量对水蒸气透过率的影响

山梨酸含量对薄膜的水蒸气透过率的影响见图 3,可以看出,随着山梨酸含量的增加,水蒸气透过系数先下降在上升。当山梨酸质量分数达到 1.5% 时,水蒸气透过系数最小,为 $1.295 \times 10^{-14} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。说明少量的山梨酸渗透进树脂的非结晶区,使树脂结构更加致密,树脂分子之间的孔隙减少或减小,从而使水蒸气透过系数下降。当山梨酸的质量分数超过 1.5% 时,山梨酸渗透进树脂的结晶区,破坏了薄膜结构的致密性,而且在高温加工过程中,可能伴随有山梨酸的汽化蒸发,使 PE 薄膜塑化成型时出现孔隙,从而使水蒸气透过系数增加。

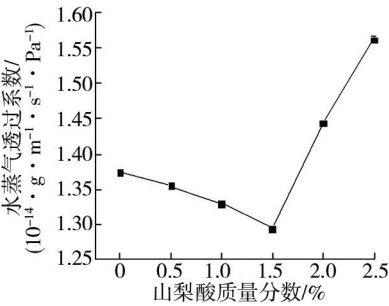


图 3 山梨酸含量对山梨酸-LDPE 薄膜水蒸气透过率的影响
Fig.3 The effect of sorbic acid content on the water vapor permeability of the sorbic acid- LDPE films

3.4 山梨酸含量对薄膜微观结构的影响

由图 4 可知,相对于空白薄膜 a, b—f 等 5 种含山

梨酸薄膜均没有气孔,说明在加工过程中,山梨酸没有树脂中气化挥发;a—f等6种薄膜的截面都较为光滑,结构紧密,说明山梨酸的加入没有在薄膜树脂中产生聚集。这些现象说明山梨酸与LDPE树脂相容性较好^[16]。

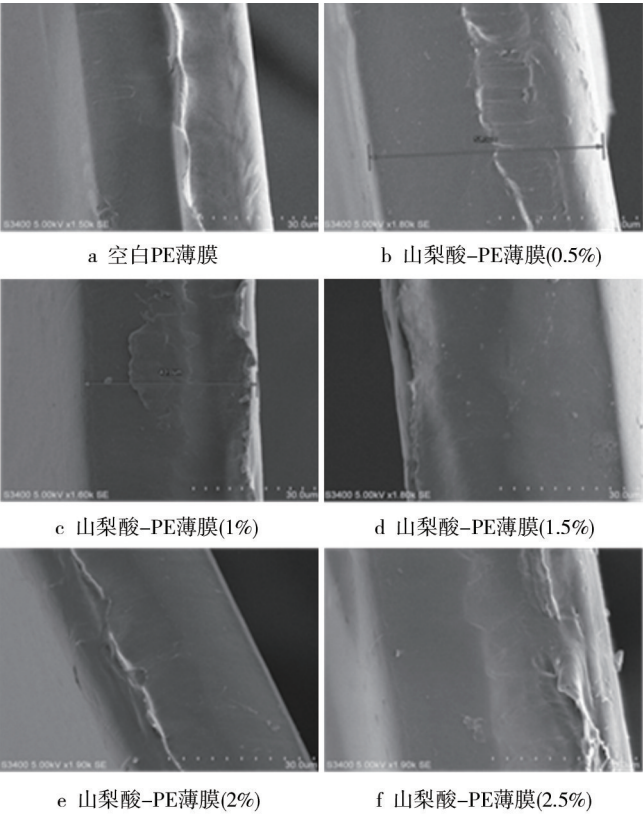


图4 山梨酸含量对山梨酸-LDPE薄膜微观结构的影响
Fig.4 The effect of sorbic acid content on the microstructure of the sorbic acid-LDPE films

3.5 山梨酸含量对薄膜抑菌效果的影响

由表1可以看出,薄膜中山梨酸的质量分数在1.5%以下时对大肠杆菌没有抑菌作用,增加到2%时才表现出抑菌效果;山梨酸质量分数在2%以上时,对单增李斯特菌和金黄色葡萄球菌才有抑菌效果;产生抑菌效果需要山梨酸的浓度较高,可能与培养基为中性环境有关,而山梨酸是酸性防腐剂,在中性环境中,抑菌效果较弱。山梨酸对大肠杆菌的抑菌效果比对单增李斯特菌和金黄色葡萄球菌要好,可能是因为山梨酸具有亲脂性,革兰氏阴性菌的细胞壁脂类物质含量较高,因此山梨酸易透过大肠杆菌的细胞壁发挥抑菌效果。革兰氏阳性菌的细胞壁含有大量肽聚糖,则不易通过,所以对单增李斯特菌和金黄色葡萄球菌产生抑菌效果需要山梨酸浓度较高,这与腾菲等人^[16]的研究结果一致。山梨酸-LDPE薄膜只能抑制覆盖区

域受试菌的生长,说明薄膜内的山梨酸在与固体培养基中的迁移量不足以抑制3种受试菌种的生长,甚至可能没有发生迁移。

表1 山梨酸含量对山梨酸-LDPE薄膜抑菌效果的影响
Tab.1 The effect of sorbic acid content on the antibacterial activity of the sorbic acid-LDPE films

山梨酸的质 量分数/%	抑菌效果		
	大肠杆菌	单增李斯特菌	金黄色葡萄球菌
0	+	+	+
0.5	+	+	+
1	+	+	+
1.5	-	+	+
2	-	-	-
2.5	-	-	-

注:“-”表示无菌落生长;“+”表示有菌落生长。

4 结语

以纯LDPE薄膜为对照组,研究表明山梨酸的添加对薄膜的抗张强度、光学性能、水蒸气透过率、抗菌性能均有影响。随着山梨酸含量的增加,薄膜的抗张强度先增加再减小,透光率逐渐下降,雾度逐渐上升,薄膜的水蒸气透过系数先下降后上升,山梨酸质量分数在1.5%以上时对大肠杆菌具有抑制作用,在2%时对单增李斯特菌和金黄色葡萄球菌具有抑制作用。添加有山梨酸的LDPE薄膜,具有良好的包装性能和一定的抑菌效果。

参考文献:

[1] 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.

[2] 陈彦玲,高丽娟,王敬平,等. 山梨酸的应用与制取[J]. 长春师范学院学报:自然科学版,2005,21(2) :31—34.
CHEN Yan-ling, GAO Li-juan, WANG Jing-ping, et al. Production and Application of Sorbic Acid[J]. Journal of Chang Chun Teachers College, 2002, 21(2):31—34.

[3] 朱红旭,宫素芝,焦健. 山梨酸的合成与应用[J]. 河北轻化工学院学报,1994,15(1):47—53.
ZHU Hong-xu, GONG Su-zhi, Jiao Jian. Synthesis and Application of Sorbic Acid[J]. Journal of Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry, 1994, 15(1):47—53.

[4] 叶名扬. 优良的食品防腐剂山梨酸[J]. 江苏化工,1987(3):

29.
YE Ming-yang. Good Food Preservatives Sorbic Acid[J]. Ji-angsu Chemical Industry, 1987(3):29.
- [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] 卢叶,杨福馨,张恒光. 载银抗菌剂/LDPE抗菌薄膜的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2013, 34(11):27—30.
LU Ye, YANG Fu-xin, ZHANG Heng-guang. Preparation and Properties of Silver-loaded LDPE Antibacterial Films[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(11):27—30.
- [7] ASTM D882—09, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting[S].
- [8] GOLIAS J, BEJCEK L, GRATZ P, et al. Mechanical Resonance Method for Evaluation of Peach Fruit Firmness[J]. Hortscience, 2003, 30(1):1—6.
- [9] YANG H, LI L, YANG F X, et al. Preparation and Properties of Complex Antioxidants LDPE Antioxidant Film[J]. Advanced Materials Research, 2014, 989:519—522.
- [10] CHASEMLOU, M, KHODAIYAN, F, OROMIEHIE, A. Physical, Mechanical, Barrier, and Thermal Properties of Polyol-plasticized Biodegradable Edible Film Made from Kefiran[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(1):477—483.
- [11] 蒋硕,杨福馨,张燕,等. 改性抗菌聚乙烯醇包装薄膜的性能研究[J]. 食品与机械, 2014 30(3):114—117.
JIANG Shuo, YANG Fu-xin, ZHANG Yan, et al. Research on Antibacterial Properties of Antibacterial Modified Polyvinyl Alcohol Packaging Films[J]. Food and Machinery, 2014, 30(3):114—117.
- [12] YANG Hui, LI Li, YANG Fu-xin, et al. Preparation and Properties of Complex Antioxidants LDPE Antioxidant Film [C]// Advanced Materials Research, 2014:519—522.
- [13] BASTARRACHEA L, DHAWAN S, & SABLANI S S. Engineering Properties of Polymeric Based Antimicrobial Films for Food Packaging[J]. Food Engineering Reviews, 2001, 3(2):79—93.
- [14] CAGRI A, USTUNOL Z, RYSER E T. Antimicrobial, Mechanical, Andmoisture Barrier Properties of Low pH Whey Protein-based Edible Films Containing P-aminobenzoic or Sorbic Acid[J]. Journal of Food Science, 2001, 66(6):865—870.
- [15] SUNG Suet-Yen, LEE Tin-Sin, TEE Tiam-Ting, et al. Effects of Allium Sativum Essence Oil as Antimicrobial Agent for Food Packaging Plastic Film[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2014, 26:406—414.
- [16] 滕菲,郭桂萍,潘迎捷,等. 革兰氏阳性菌和阴性菌对山梨酸钾的耐受差异性[J]. 食品与生物技术学报, 2012, 31(4):417—422.
TENG Fei, GUO Gui-ping, PAN Ying-jie, et al. Study of the Tolerance Difference between Gram Positive and Gram Negative Bacteria to Potassium Sorbate[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2012, 31(4):417—422.



(上接第6页)

- utive Manufacturing Technologies[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013, 67(5/8):1721—1754.
- [38] GROSS B C, ERKAL J L, LOCKWOOD S Y, et al. Evaluation of 3D Printing and its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(7):3240—3253.
- [39] GUPTA M K, MENG F, JOHNSON B N, et al. 3D Printed Programmable Release Capsules[J]. Nano Letters, 2015, 15(8):5321—5329.
- [40] KHOO Z X, TEOH J E M, LIU Y, et al. 3D Printing of Smart Materials: A Review on Recent Progresses in 4D Printing[J]. Virtual and Physical Prototyping, 2015, 10(3):103—122.