

聚乙烯醇改性无纺布抗菌复合膜的 制备及其性能研究

Preparation and properties of polyvinyl alcohol modified non woven
fabric antibacterial composite membrane

陈基玉 杨福馨 魏丽娟 杜运鹏 王海丽

CHEN Ji-yu YANG Fu-xin WEI Li-juan DU Yun-peng WANG Hai-li

(上海海洋大学, 上海 201306)

(Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

摘要:探究聚乙烯醇改性无纺布抗菌复合膜的制备方法及其性能。用溶液共混法将聚乙烯醇母液分别与不同抗菌剂进行共混,制得聚乙烯醇抗菌母液,再用表面涂覆法将抗菌母液涂布到无纺布表面,干燥后成膜,并对抗菌复合膜的各项性能进行检测。结果表明:脱氢乙酸钠-聚乙烯醇/无纺布抗菌复合膜(SD-PVA/NWF)的吸水性能、抗拉强度及光学性能均优于山梨酸钾-聚乙烯醇/无纺布抗菌复合膜(PS-PVA/NWF)和苯甲酸钠-聚乙烯醇/无纺布抗菌复合膜(SB-PVA/NWF);添加剂的种类不同,复合膜的热封温度不同;抗菌剂的加入降低了复合膜的热稳定性;相比于 PS-PVA/NWF 和 SB-PVA/NWF,相同添加量的 SD-PVA/NWF 抗菌复合膜的抗菌性能最佳。

关键词:抗菌复合膜;聚乙烯醇;无纺布;抗菌剂

Abstract: Objective To research the method of preparing polyvinyl alcohol modified non woven fabric antibacterial composite membrane and properties of composite membrane. Methods Solution blended process was used in this experiment to mix PVA mother liquid with different antibacterial agent to make antibacterial PVA mother liquid. Then surface coating method was used to coat antibacterial mother liquid onto non woven fabric to make composite films after drying. Test and compare the properties of different composite films. Results SD-PVA/NWF composite film was better than PS-PVA/NWF and SB-PVA/NWF not only in water absorption property, but also in tensile strength and optical performance; The type of the antibacterial agent makes composite films with different sealing tem-

perature; Also, the addition of antibacterial agent decreased the thermostability of composite films; Compared with PS-PVA/NWF and SB-PVA/NWF composite film with the same additive amount, SD-PVA/NWF composite film has the best antibacterial property.

Keywords: antibacterial composite film; polyvinyl alcohol; non woven fabric; antibacterial agent

目前,由于防腐剂直接添加到食品中进行防腐对人体健康存在安全隐患,采用抗菌复合膜可以避免防腐剂与食品直接接触,通过防腐剂的缓慢释放来抑制微生物的生长,避免被包装食品的二次污染,以此来延长食品的货架期^[1]。

山梨酸钾(potassium sorbate, PS)作为一种能有效控制食品中霉菌、酵母菌及好氧性细菌,且安全性较高的食品防腐剂,已经被广泛应用在食品保鲜防腐中^[2]。苯甲酸钠(sodium benzoate, SB)可以干扰微生物细胞膜对氨基酸的吸收,并抑制细胞呼吸酶的活性,所以对微生物有一定的抑制作用,也被广泛应用在食品防腐上^[3]。在欧洲,脱氢乙(醋)酸钠(sodium dehydroacetate, SD)已经被应用多年,是 FAO/WHO 批准使用的一种安全的防腐保鲜剂,可用于果汁、面包等食品保鲜中^[4-6]。聚乙烯醇改性无纺布复合膜作为一种新型材料,相较于普通无纺布具有良好的亲水性和机械性能及耐污染性能^[7],如今更多得被应用在污水处理方面。近年来,无菌类抗菌薄膜、天然类抗菌薄膜、高分子类抗菌薄膜以及光催化无机型抗菌薄膜成为国内外抗菌薄膜的主要研究方向。如纳米 TiO₂ 被用来改性聚乙烯膜制备抗菌 PE 薄膜;秦宗杰^[8]利用纳米 ZnO 制备 LLDPE/纳米 ZnO 抗菌复合膜;壳聚糖作为天然抗菌剂被广泛应用于抗菌薄膜的制备过程中,户帅锋等^[9]利用壳聚糖作为包材包裹山梨酸,制备山梨酸-壳聚糖微囊,再通过挤出吹塑法制备出以 LDPE 和 EVOH 为基材的抗菌薄膜。高分子抗菌薄膜的制备主要通过接枝和共聚将抗菌剂接枝到薄膜上,使薄膜具有抗菌性能,也可以通过再诱导另一种抗菌粒子沉淀于已有的抗菌薄

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

作者简介: 陈基玉, 女, 上海海洋大学在读硕士研究生。

通信作者: 杨福馨(1958—), 男, 上海海洋大学教授, 博士, 硕士。

E-mail: fxyang@shou.edu.cn

收稿日期: 2016-08-29

膜表面制备二重功能抗菌薄膜^[10-11]。无机型抗菌薄膜主要通过陶瓷及不锈钢等产品的表面涂附无机抗菌剂或者抗菌剂的复合物,形成抗菌薄膜。

在食品保鲜包装领域,将聚乙烯醇改性无纺布应用于食品保鲜的研究鲜少,且市场上通用的食品保鲜包装材料存在成本高、致癌性、环境污染性等一系列问题,另外食品添加剂的不规范使用导致食品安全事件频发,本研究的目的就是将防腐剂山梨酸钾、苯甲酸钠、脱氢乙酸钠分别添加到新型包装材料聚乙烯醇改性无纺布中,制备低成本、安全无毒、可降解的、具有抗菌性能的聚乙烯醇改性无纺布抗菌复合膜,并采用该复合膜来包装食品,以检测复合膜的抗菌性能。

本试验的研究可以为聚乙烯醇以及无纺布的应用开辟新的途径与渠道,聚乙烯醇改性无纺布抗菌复合膜作为一种新型包装材料可以为食品保鲜包装材料的研究与开发提供新的思路与方向。

1 材料与方法

1.1 主要原料

聚乙烯醇(PVA):聚合度 1799,上海精析化工科技有限公司;

聚丙烯无纺布:定量 34.375 g/m²,市售;
乙醇(≥99.7%):分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;
甘油:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;
山梨酸钾:食品级,宁波王龙生物有限公司;
苯甲酸钠、脱氢乙酸钠:食品级,上海市崇明生化制品有限公司;

平板计数琼脂(PCA):规格为 250 g/瓶,国药集团化学试剂有限公司;

生鲜槟榔:500 g/袋,湖南皇爷食品有限公司。

1.2 主要仪器

电子天平:UTP-313 型,上海花潮电器有限公司;
涂膜器:AZY-SERIES 型,安卓源科技有限公司;
集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S 型,邦西仪器科技(上海)有限公司;
智能电子拉力试验机:XLW(EC)型,济南兰光机电技术有限公司;

循环水式真空泵多用:SHB-III A 型,郑州长城科工贸有限公司;

数显恒温电动搅拌器:DW-3 型,河南荣铠工贸有限公司;
透光率雾度测定仪:WGT-S 型,上海精科仪器公司;
电子数显螺旋测微仪:L-0305 型,上海贺德实验设备有限公司;

多功能自动充气薄膜封口机:DBF-1000 型,常州振华包装机械有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备 将无纺布裁剪成一定大小的形状,清洗烘干^[12],待用。

参照蒋硕等^[13]的方法,做部分调整,制作聚乙烯醇抗菌母液。具体操作:用去离子水淘洗 PVA 颗粒,在恒温鼓风干燥箱中于 60 ℃干燥 12 h,准确称量 500 g PVA 颗粒至 500 mL 去离子水中,在 60 ℃下恒温搅拌溶胀 2 h 后加入 5 g 甘油,并

按 1.0%,1.5%,2.0%,2.5%,3.0%的比例加入不同的抗菌剂 PS、SB、SD,在 95 ℃下搅拌 4 h,冷却,再真空抽气 1 h 除去溶液里的气泡,制得不同含量的 PS-PVA、SB-PVA、SD-PVA 抗菌母液。甘油加入到 PVA 母液中是作为增塑剂的作用^[14]。

将不同种类的抗菌母液涂覆在裁剪好的无纺布上,具体的涂覆工艺为:以横向为涂布方向(与无纺布长端方向一致),涂布两次,单次涂布干燥时间为 8 min,干燥温度为 70 ℃ 制备 PS-PVA/NWF、SB-PVA/NWF、SD-PVA/NWF 抗菌复合膜。

1.3.2 吸水性能测试 参考 GB/T 1034—2008,将试样裁剪成 5.0 cm×5.0 cm,置于恒温鼓风干燥箱 50 ℃烘干至恒重,然后置于 500 mL 的蒸馏水中,在室温 24 ℃,浸泡 24 h 后取出样品,用滤纸迅速吸干表面水分,然后称重(精确到 0.000 1 g)。吸水率按式(1)计算:

$$\eta = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%,$$
 (1)

式中:

η ——吸水率,%;

m_0 ——吸水前膜的质量,g;

m_1 ——复合膜吸水后的质量,g。

1.3.3 机械性能测试 参考蒋硕等^[15]的方法,并作调整,具体做法:将待测样品裁剪成 100 mm×15 mm 的长条状,用智能电子拉力机测试试样的抗拉强度 T_s 和断裂伸长率 β 。夹距为 50 mm,拉伸速率为 300 mm/min,相对湿度为 50%,环境温度为 25 ℃,每个样品测 8 次,结果取平均值。抗拉强度按式(2)计算:

$$T_s = \frac{F}{S},$$
 (2)

式中:

T_s ——抗拉强度,MPa;

F ——试样断裂是所承受的最大张力,N;

S ——试样的横截面积,m²。

1.3.4 光学性能测试 根据文献[16]修改如下:将试样裁剪成 76 mm×55 mm 大小形状,置于透光度雾度测定仪光孔正中央,用夹具夹住,使薄膜处于平整状态,每个样品测试 8 次取平均值。

1.3.5 热重性能测试 根据文献[17]修改如下:称量(5.0±0.5) mg 样品,剪成碎末置于陶瓷坩埚中,测试温度区间为 35~600 ℃,氮气为保护气,压力为 0.05 MPa,升温速率为 10 ℃/min。

1.3.6 热封性能 根据文献[18]修改如下:在相同的压力、封口速度($r=6$ m/min)下,改变封口温度测定试样的最低封口温度。

1.3.7 抗菌性能测试 用不同试样的薄膜包装由湖南皇爷食品有限公司提供的槟榔,并参考 GB/T 4789.2—2010《食品微生物学检验 菌落总数测定》,对槟榔在贮藏过程中的菌落总数进行鉴定,以此来鉴定不同种类薄膜的抗菌效果。

2 结果与讨论

2.1 聚乙烯醇改性无纺布抗菌复合膜的吸水性能

由图 1 可知,SD-PVA/NWF 抗菌复合膜的吸水性能最好,其次是 PS-PVA/NWF 抗菌复合膜,吸水性能最差的是

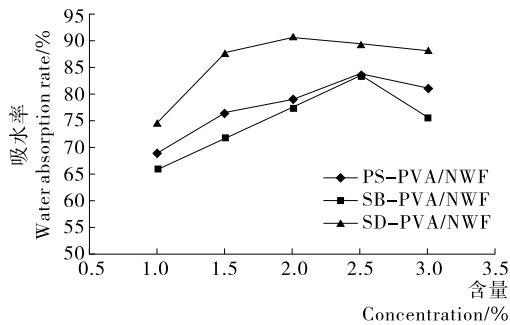


图 1 不同改性抗菌无纺布复合膜的吸水性能
Figure 1 Water absorption rate of different kind of modified PVA-NWF composite films

SB-PVA/NWF 抗菌复合膜,可能的原因是脱氢乙酸钠分子中含有易与羟基结合的羧基,而苯甲酸钠-聚乙烯醇改性无纺布复合膜中有疏水的苯环^[19]。3 种复合膜的吸水性能都随着抗菌剂含量的增加呈现先上升后下降的趋势,可能的原因是抗菌剂的含量在一定范围内的时候,PVA 能与抗菌剂呈现较好的可混溶性^[20];过量的抗菌剂会堵塞 PVA 网孔,破坏 PVA 分子链结构的完整性,吸水率降低。

2.2 聚乙烯醇改性无纺布抗菌复合膜的机械性能

由图 2 可知:随着添加剂添加量的增加,不同复合膜的抗拉强度均呈现先上升后下降的趋势,PS-PVA/NWF 抗菌复合膜以及 SD-PVA/NWF 抗菌复合膜均在添加量为 2.5% 时抗拉强度达到最大值,而 SB-PVA/NWF 抗菌复合膜在添加量为 2.0% 时抗拉强度最大,这种差别可能是不同的抗菌剂与 PVA 的最佳相溶性百分比不同。由图 3 可知:抗菌复合膜的断裂伸长率均随着抗菌剂含量的增加而降低,原因可能是随着抗菌剂含量的增加,越来越多的抗菌剂以物理填充形式嵌入到复合膜中,使得基体分子间作用力下降,即柔韧性下降,刚性增强,当基体受到外来作用力,更容易断裂,断裂伸长率增加。

2.3 聚乙烯醇改性无纺布抗菌复合膜的光学性能

由图 4 可知,不同种类的抗菌复合膜的透光率均随着抗菌剂添加量的增加而下降,可能的原因是随着添加量的增加,越来越多的抗菌剂均匀分布在膜体中,阻碍了光线透过复合膜,导致复合膜的透光率下降。SD-PVA/NWF 抗菌复合膜的透光率下降幅度及下降速率大大小于 SB-PVA/NWF 及 PS-PVA/NWF 抗菌复合膜,可能是脱氢乙酸钠在 PVA

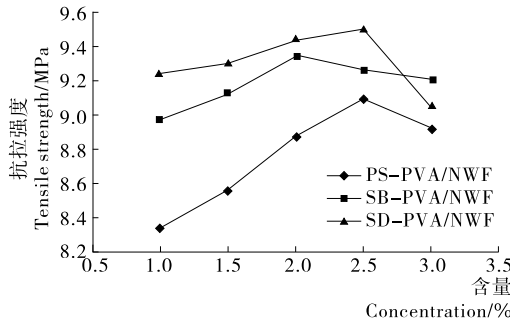


图 2 不同改性抗菌无纺布复合膜的抗拉强度
Figure 2 Mechanical property-tensile strength of different kind of modified PVA-NWF composite films

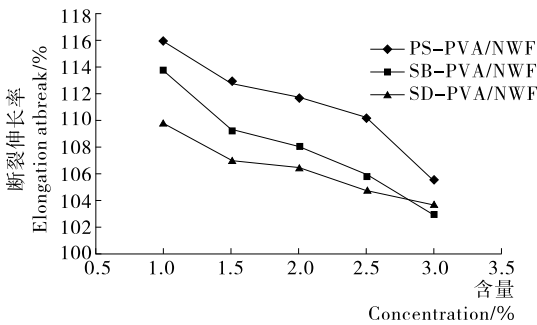


图 3 不同改性无纺布抗菌复合膜的断裂伸长率
Figure 3 Mechanical property-elongation at break of different kind of modified PVA-NWF composite films

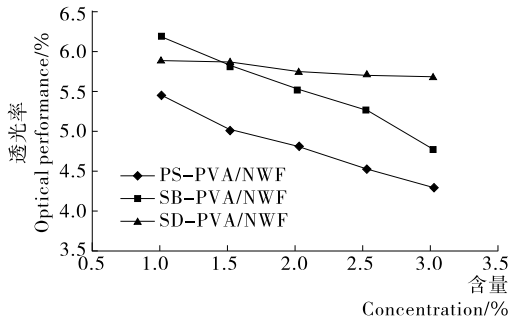


图 4 不同改性抗菌无纺布复合膜的光学性能
Figure 4 Optical performance of different kind of modified PVA-NWF composite films

母液中溶合性及分散性较好。

2.4 聚乙烯醇改性无纺布抗菌复合膜的热封性能

复合膜的热封试验结果表明:复合膜 PVA/NWF 的热封温度为 158℃,PS-PVA/NWF、SD-PVA/NWF、SB-PVA/NWF 3 种抗菌复合膜的热封温度分别为 168,160,164℃,均高于普通复合膜 PVA/NWF 的热封温度,原因可能是添加剂的加入使得复合膜的熔化温度升高。不同抗菌剂复合膜的最低热封温度不同,原因可能是不同的抗菌剂与 PVA 结合的程度不一样,因此在热封时黏合需要的流动性不一样,即复合膜需要熔化温度不同。试验时,发现抗菌剂的添加量对复合膜封口温度影响不大,可能是添加剂的量还不足以影响复合膜的熔化温度。

2.5 聚乙烯醇改性无纺布抗菌复合膜的热重分析

由图 5 可知:几种不同薄膜的质量损失主要分四个阶段,第一阶段的质量损失较小,温度区间为 0~300℃,这一阶段主要是水分以及甘油的损失^[21]。第二阶段为 300~420℃,这一阶段薄膜处于受热状态,还未达到第二次分解的温度,薄膜的质量基本处于平稳状态;第三阶段的温度区间是 420~480℃,第四阶段温度区间为 480~550℃。当温度达到第三阶段的 420℃时,薄膜迅速分解,质量骤降,这一阶段附着在无纺布表面的 PVA 分解,改性无纺布也分解。到达第四阶段复合膜已经完成分解,质量基本不变。由图 5 还可知,整个分解过程质量降低了 87%~96%,对照组质量损失最多,达到 95.57%,其他几种抗菌复合膜中 PS-PVA/NWF 质量损失较少,只有 87.22%,从第一阶段和第二阶段的质量损失情况来看,抗菌剂的加入加速了抗菌复合膜的分解,说明抗菌剂的加入一定程度上降低了复合膜的热稳定性。

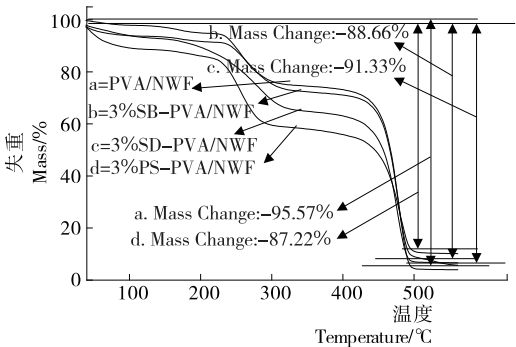


图5 不同抗菌复合膜的热分析曲线
Figure 5 TGA curves films with different antibacterial agent

2.6 聚乙烯醇改性无纺布抗菌复合膜的抗菌性能

抗菌试验结果表明,抗菌效果随着添加剂的添加量增加而增加,此处选择最大添加量3%的抗菌效果做不同抗菌复合膜之间的抗菌效果分析。由图6可知,SB-PVA/NWF复合膜包裹的样品在第5天菌落总数已经超过3.5 lg(CFU/g),PS-PVA/NWF复合膜在第10天菌落总数超过3.5 lg(CFU/g),而SD-PVA/NWF复合膜包裹的样品的菌落总数在第20天才达到3.5 lg(CFU/g)。出现这种现象的原因可能是山梨酸钾和苯甲酸钠属于酸性防腐剂,在碱性条件下抑菌效果差,而试验样品槟榔属于碱性食物,脱氢乙酸钠属于弱碱性防腐剂,所以SD-PVA/NWF抗菌复合膜的抗菌效果优于PS-PVA/NWF抗菌复合膜和SB-PVA/NWF抗菌复合膜的抗菌效果。

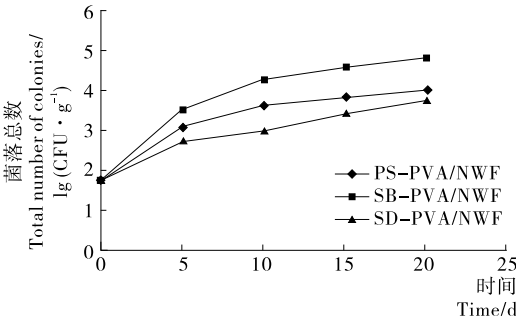


图6 不同改性抗菌无纺布复合膜的抗菌性能
Figure 6 Antibacterial property of different kind of modified PVA-NWF composite films

3 结论

抗菌复合膜SD-PVA/NWF相比于PS-PVA/NWF与SB-PVA/NWF有较好的吸水性能,抗拉强度以及抗菌性能,且当抗菌剂添加量为2%时,SD-PVA/NWF吸水性能最好;添加量为2.5%时,抗拉强度最高;添加量为3%时,抗菌效果最佳。当抗菌剂的添加量大于1.5%时,抗菌复合膜SD-PVA/NWF的透光性最好。添加抗菌剂可以提高复合膜的热封温度,但抗菌剂的种类及含量对热封温度的影响不明显;添加抗菌剂后,复合膜的热稳定性有所下降,抗菌复合膜SB-PVA/NWF的热稳定性相对PS-PVA/NWF及SD-PVA/NWF较好。抗菌复合膜的抗菌效果随着抗菌剂添加量的增加而越来越好。综上所述,抗菌剂的加入对抗菌复合

膜的吸水性能、抗拉强度、断裂伸长率、透光率、热封性能、热稳定性以及抗菌性能均有一定影响。脱氢乙酸钠相比于苯甲酸钠和山梨酸钾可以使抗菌复合膜拥有较好的吸水性能,抗拉强度以及抗菌性能。但是抗菌剂的加入对复合膜的热稳定性有不利影响,如何制备热稳定性良好且性能优良的聚乙烯醇改性无纺布抗菌复合膜还需要作更加深入的研究。

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): 14-17.

[2] 张玉亭, 雷桥, 包建强, 等. 乳清蛋白抗菌薄膜中山梨酸钾的扩散性研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(13): 262-265, 287.

[3] 徐文峰. 苯甲酸钠对多糖共混膜吸湿性和抗菌性的影响研究[J]. 中国食品添加剂, 2010(3): 158-161.

[4] 黎婉园, 夏枫耿, 黄宜辉. 纳他霉素的抑菌性实验[J]. 中国食品添加剂, 2005(6): 72-74.

[5] 黎婉园, 姚朔影, 夏枫耿, 等. 脱氢醋酸钠及其抗菌性试验[J]. 中国食品添加剂, 2004(2): 41-44.

[6] 应苗苗, 应铁进, 罗自生, 等. 脱氢醋酸钠在李子蜜饯糖渍过程中的防腐效果[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(12): 61-63.

[7] 仇春华. 聚乙烯醇改性无纺布复合膜的制备与耐污染性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008: 34-50.

[8] 秦宗杰, 李树材, 胡汉林, 等. LLDPE/纳米 ZnO 复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料工业, 2010, 38(2): 12-14, 32.

[9] 卢户峰. 基于山梨酸-壳聚糖微囊的抗菌薄膜的制备及其在黑鱼保鲜中的应用[M]. 上海: 上海海洋大学, 2015: 22-29.

[10] CEN Lian, NEOH K G, KANG E T. Surface functionalization technique for conferring antibacterial properties to polymeric and cellulosic surfaces[J]. Langmuir, 2003, 19(24): 10 295-10 303.

[11] CEN Lian, NEOH K G, YING L, et al. Surface modification of polymeric films and membranes to achieve antibacterial properties[J]. Surf Interface Anal, 2004, 36(8): 716-719.

[12] 冯冉冉. 无纺布膜的亲水改性及其抗污染性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010: 29-30.

[13] 蒋硕, 杨福馨, 张燕, 等. 丙酸钙改性聚乙烯醇包装薄膜性能研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(2): 308-312.

[14] 陈桂云, 雷桥. 海藻酸钠对可食性复合膜性能的影响研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(12): 400-403.

[15] 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, 136.

[16] 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.

[17] ZDUNEK A, BEDNARCZYK J. Effect of mannitol treatment on ultrasound emission during texture profile analysis of potato and apple tissue[J]. Journal Studies, 2006, 37(3): 339-359.

[18] CHEN Gui-Yun, LEI Qiao. Research on preparation and properties of edible composite protein films[J]. Applied Mechanics and Manufacturing Technology, 2011, 87: 213-222.

[19] 徐文峰. 苯甲酸钠对多糖共混膜吸湿性和抗菌性的影响研究[J]. 中国食品添加剂, 2010(3): 158-161.

[20] 王凤仙. 以聚乙烯醇为基材的吸湿薄膜研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2013: 16-21.

[21] 黄志英, 雷桥, 包建强, 等. 抗菌蛋白膜的包装性能及抑菌性能的研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(6): 288-291.