

凝固浴温度对 NMMO 工艺纤维素膜性能的影响

杨玲玲¹, 卢立新^{1,2}, 余永涛¹, 李建海¹, 唐亚丽^{1,2}

(1. 江南大学, 无锡 214122; 2. 中国包装总公司食品包装技术与安全重点实验室, 无锡 214122)

摘要: 采用 NMMO 溶解工艺, 制备了可完全降解的纤维素膜, 研究了凝固浴温度对纤维素膜机械强度、溶胀性、抗菌剂保留率、抑菌性能的影响。结果表明: 随着凝固浴温度的升高, 纤维素膜的拉伸强度、断裂伸长率下降, 且导致纤维素膜在不同食品模拟液中的溶胀度改变; 同时凝固浴温度的改变, 纤维素膜中百里酚的含量显著降低, 从而抑菌效果也相应降低。

关键词: 凝固浴温度; 纤维素膜; 抑菌性

中图分类号: TB484; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)09-0001-05

Effect of Coagulation Bath Temperature on Performance of Cellulose Antibacterial Film by NMMO Process

YANG Ling-ling¹, LU Li-xin^{1,2}, YU Yong-tao¹, LI Jian-hai¹, TANG Ya-li^{1,2}

(1. Jiangnan University, Wuxi 200240, China; 2. The Key Laboratory of Food Packaging Technology and Safety of China National Packaging Corporation, Wuxi 214122, China)

Abstract: Fully degradable cellulose film was prepared by NMMO process. The influence of coagulation bath temperature on mechanical strength, swelling property, antibacterial agent retention rate, and antibacterial properties was studied. The results showed that with the increase of coagulation bath temperature, the tensile strength of the cellulose film and the elongation at break has a certain reduction; the swelling properties in different food simulants change; the change of coagulation bath temperature can cause huge decrease of the retention rate of thymol in the film, so that the inhibitory effect is reduced accordingly.

Key words: coagulation bath temperature; cellulose film; antibacterial property

天然高分子材料是在当今世界资源短缺, 环境污染日益严重的情况下迅速发展和应用起来的。天然高分子材料如纤维素、淀粉、壳聚糖、蛋白质等, 因本身结构的多样性、易改性、可制备性能优异的绿色包装材料而受到越来越多研究学者的重视, 其中纤维素以其价格低廉、来源丰富受到了更多的关注。天然纤维素独特的化学结构决定了其溶解较为困难, 使其应用受到了一定的限制。人们积极寻找纤维素的绿色溶剂, 如 LiCl/DMAc^[1-2]、稀碱/溶胀剂、NMMO 溶胀体系^[3]等, 其中 NMMO 溶解纤维素工艺最初是用作 Lyocell 绿色纤维素的生产^[4], 该工艺对环境无污染,

制得的产品性能优异。研究表明该工艺不仅可以纺丝, 还可以制备生物制包装薄膜^[5], 制得的纤维素膜性能优异, 因此成为众多研究学者亲睐的对象。

微生物污染是引起食品腐败变质的常见因素之一。细菌是造成食品微生物污染的主要元凶, 它不仅影响食品质量, 造成资源浪费, 同时给人类健康带来严重威胁。食品加工工程中对细菌的控制远远不足以消除这一危害, 近年来国内外科研单位致力于开发新型抗菌剂、抗菌材料^[6], 并积极将控释技术应用于抗菌包装以期达到理想的保质效果, 如将一定抗菌剂添加到纤维素^[7-8]、淀粉、蛋白质^[9-10]中或者添加到

收稿日期: 2013-02-08

基金项目: 国家“863”计划课题(2007AA100408); 江南大学创新团队项目(2009CXTD01)

作者简介: 杨玲玲(1988-), 女, 湖北随州人, 江南大学硕士生, 主攻食品包装技术安全。

通讯作者: 卢立新(1966-), 男, 江苏人, 博士, 江南大学教授、博士生导师, 主要从事食品包装技术、运输包装等研究。

由蛋白质、多糖、脂类制备的共混制膜^[11]中,都取得了良好的抑菌效果。文中选用百里酚作为抗菌剂,结合 NMMO 工艺制备纤维素抗菌膜,并研究 NMMO 工艺中凝固浴温度对纤维素抗菌膜相关性能的影响。

1 实验

1.1 材料

脱脂棉,阜宁县正兴医用敷料有限公司;NMMO,含水率 50%,上海贝合化工有限公司;没食子酸丙酯、百里酚,平板计数培养基,国药集团化学试剂有限公司。大肠杆菌,江南大学食品学院提供。

1.2 主要仪器设备

旋转蒸发器,RE-52CS,上海亚荣生化仪器厂;循环水式真空泵,SHZ-D(III),上海贺德实验设备有限公司;Baker 涂膜器,上海玖纵精密仪器有限公司;数显温油浴锅,HH-1,江苏正基仪器有限公司;电子材料试验机,LR×PLUS 5KN,英国劳埃德仪器公司;电热鼓风干燥箱,DHG-9140A,上海精密;单人单面净化台;紫外分光光度计 UV-2802,尤尼柯(上海)仪器有限公司;SU1510 扫描电镜(SEM),日本日立公司 HI-TACHI。

1.3 纤维素膜的制备

将含水率为 50% 的 NMMO 水溶液,加入 0.3% (质量分数)的没食子酸丙酯,减压蒸浓,时间约为 4 h,使 NMMO 中含水率达到 13.3%。称量 40 g 蒸浓后的 NMMO 溶剂,于 105 °C 下,加入 2.3 g 脱脂棉,充分溶胀,静置一段时间后轻轻搅拌,使纤维素完全溶解成褐色透明黏稠状液体(制备抗菌膜时,待脱脂棉溶解呈透明后将油浴温度调到 90 °C,添加 0.6 g 的百里酚,搅拌使抗菌剂充分均匀地混合在铸膜液中)。将玻璃板在 50 °C 下预热,吸取一定量的铸膜液涂挤在玻璃侧边,用涂布辊以一定的速度和压力将纤维素铸膜液刮成膜,然后进入一定温度的凝固浴中凝固成形,选用蒸馏水做凝固浴。待湿膜中 NMMO 溶剂大部分迁出后,取出湿膜在 5% 的甘油水溶液中塑化 6 min 后,50 °C 下干燥后存储在 23 °C,50% 相对湿度条件下备用。

1.4 纤维素膜性能检测

1) 纤维素膜力学性能测试。参考 GB/T 1040.3—2006^[12]。

2) 纤维素膜溶胀性能检测^[13]。将纤维素膜裁

成 3.5 cm×3.5 cm 的方形薄膜,做 3 个平行样,称量质量(m_0)。23 °C 下放置 24 h 备用。选用 3 种食品模拟液,蒸馏水、3% (质量分数)乙酸水溶液、橄榄油,各量取 15 mL 置于试管中。取出预处理过的薄膜样品,称量并记录数据。将纤维素膜置于模拟液中,在 25 °C 下浸泡 24 h,取出薄膜,此时纤维素膜达到溶胀平衡状态,迅速用滤纸吸取表面模拟液,称量质量(m),溶胀度(SD)公式如下:

$$SD = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$$

3) 纤维素膜孔隙率检测^[13]。将已在蒸馏水中充分溶胀的纤维素膜用滤纸吸干表面水分,称重计为 m_1 ,然后再放入烘箱中在 80 °C 的条件下烘干,称重计为 m_2 。湿膜的孔隙率 P_r 的计算公式如下,其中纤维素密度 $\rho_p = 1.528 \text{ mg/mm}^3$ 。

$$P_r = \frac{(m_1 - m_2) / \rho_{H_2O}}{(m_1 - m_2) / \rho_{H_2O} + W_2 / \rho_p}$$

4) 纤维素抗菌膜抑菌性检测。称取 0.6 g 直径约为 12 mm 的圆片形抗菌膜,经紫外光灭菌 30 min,放入 50 mm×30 mm 高温蒸汽灭菌的称量瓶中。将大肠杆菌菌悬液用液体培养基稀释到浓度约为 10^{-3} CFU/mL,取 5 mL 加入到称量瓶中,密封,将称量瓶放入无菌杯中,置于 3, 23, 37 °C 下,每隔一定时间取出,平板计数测抑菌率^[14]。

$$R = (B - C) / B \times 100\%$$

其中: R 抑菌率(%); B 空白对照样品平均回收菌数; C 抗菌塑料样品平均回收菌数。

5) 纤维素抗菌膜中百里酚含量检测。用 95% 乙醇水溶液配制成不同浓度(5 ~ 25 $\mu\text{g/mL}$)的百里酚溶液,在 300 nm 处检测其吸光度值,作出百里酚浓度-吸光度值标准曲线。取不同质量的纤维素膜浸泡在 3 mL 的 95% 的乙醇溶液中,1 min 后检测 300 nm 处乙醇水溶液的吸光度值,结合浓度-吸光度值标准曲线,得到纤维素膜质量-百里酚含量关系图。

2 结果与分析

2.1 制膜凝固浴温度对纤维素膜力学性能的影响

不同凝固浴温度制得纤维素膜的力学性能变化见图 1。由图 1 可知,凝固浴温度的升高,纤维素膜的拉伸强度和断裂伸长率都出现下降的趋势,这是因为温度的升高在一定程度上促进了膜成型过程水与溶

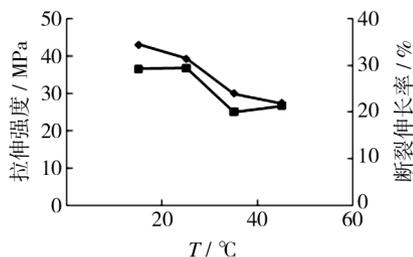


图1 凝固浴温度对膜力学性能的影响

Fig. 1 Effect of coagulation bath temperature on the tensile strength of the film

剂的交换,纤维素大分子结晶取向未完全,结晶度低,导致膜外侧的结构出现疏松多孔的海绵结构,从而宏观上表现出拉伸强度和断裂伸长率的降低^[15]。

2.2 制膜凝固浴温度对纤维素膜溶胀性能的影响

选择 15, 25, 35, 45 °C 4 个凝固浴温度,制备纤维素膜。实验得到的溶胀度与凝固浴温度之间的关系曲线见图 2。由图 2 可见,不同的食品模拟液中,纤维

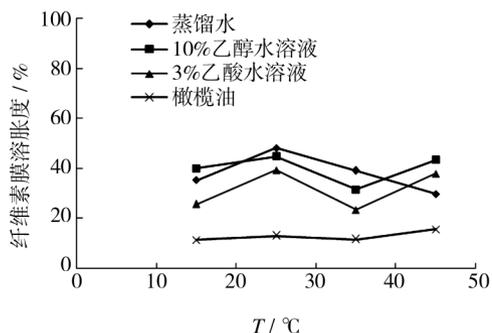


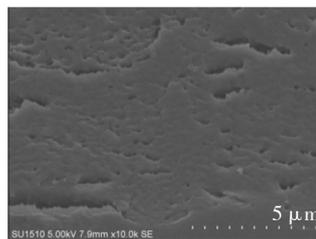
图2 凝固浴温度对纤维素膜在不同模拟液中溶胀性的影响

Fig. 2 Effect of coagulation bath temperature on swelling property of the film in different food simulants

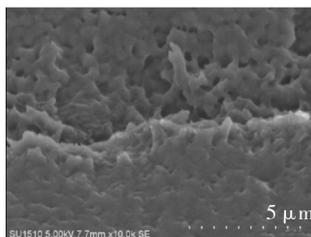
素膜的溶胀度不同,但各因素变化的趋势基本相同。其中,在蒸馏水和乙醇水溶液中纤维素膜的溶胀度比较大,而在橄榄油中的溶胀度最小。由此可见纤维素膜的耐油性能较强,相对而言耐水性差。

2.3 凝固浴温度对膜孔隙率及断面结构的影响

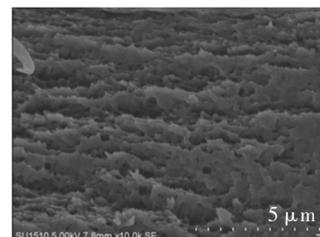
采用不同凝固浴温度得制得的纤维素膜的断面扫描图见图 3,放大倍数为 10 000。由图 3 可知,随着凝固浴温度的升高,纤维素膜内部由较致密结构逐渐转变为层状多孔结构。这是因为较低凝固浴温度条件下,纤维素膜凝胶快,结晶度高,因而形成较致密的结构^[16]。凝固浴温度与纤维素膜孔隙率的关系见表 1,由表 1 可以看出改变纤维素制膜工艺中凝固浴的



a F1



b F2



c F3

图3 不同凝固浴温度纤维素膜的断面扫描图

Fig. 3 SEM photographs of the cross section of the film prepared under different coagulation bath temperatures

表1 不同凝固浴温度制得的纤维素膜的孔隙率

Tab. 1 Porosity of membranes prepared with different coagulation bath temperatures

编号	制膜凝固浴温度/°C	湿膜质量/g	干膜质量/g	孔隙率/%
F1	5	0.0810	0.0224	0.797
F2	20	0.0902	0.0210	0.834
F3	35	0.1373	0.0300	0.845

温度,能够改变纤维素膜凝胶的速度,从而影响纤维素膜微观结构,凝固浴温度越高,制得的纤维素膜孔隙率越大。结合表 1 和图 3 的实验结果,实际中可以根据要求控制凝固浴温度制得不同微观结构的纤维素膜。

2.4 制膜凝固浴温度对纤维素膜抑菌性能的影响

选择样品 F1, F2, F3 进行实验。其中大肠杆菌的初始菌浓度为 5×10^2 CFU/mL。不同储藏温度下各抗菌膜的抑菌率变化结果如下。由图 4a 可知,37 °C 的环境条件下,12 h 内,凝固浴温度为 35 °C,制得的抗菌膜具有较大的初始抑菌率,随着时间的推移,其抑菌效率有一定程度的增加。而凝固浴温度为 5 °C 制得的抗菌膜,初始抑菌率相比其他 2 个实验组要低,但后期出现明显的增加,24 h 后抑菌率已经超过其他 2 个实验组。结合 2.3 章节实验结果可知,提高凝固浴的温度,纤维素膜的疏松结构越显著,所以 5 °C 凝

固浴制得的纤维素膜具有较紧密的微观结构,对抗菌剂的保留及释放具有一定的影响作用。同时在3种温度条件下,各抗菌膜表现出的抑菌率变化情况差异很大。其中储藏温度为3℃(如图4c),抗菌膜的抑菌率普遍较低,且随着时间的延长,抑菌率有降低的趋势,根据实验中记录的细菌菌落可知,在3℃条件下,空白组的细菌几乎没有增长的趋势,而实验组中细菌几乎没有减少的趋势,这就造成了3℃下出现较低抑菌率。这可能是由于低温状态下,抗菌膜中的抗菌剂迁移较慢,另外较低的温度对百里酚的抑菌活性会有抑制作用。

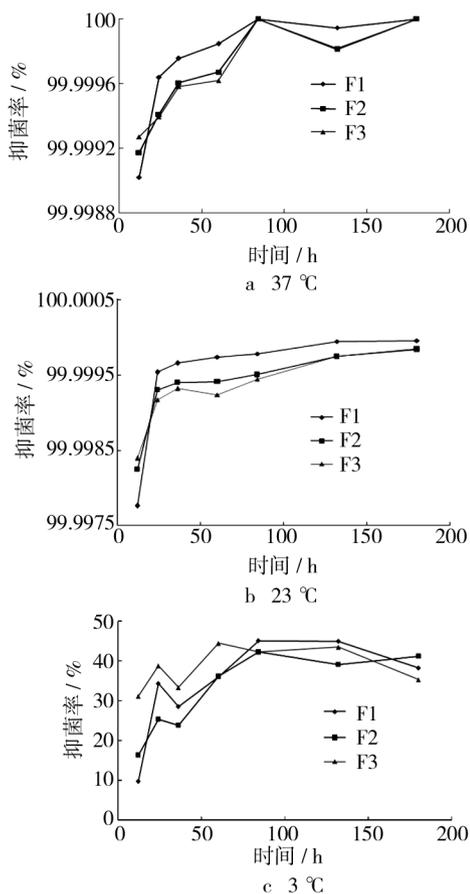


图4 不同储存温度下凝固浴温度对抗菌膜抑菌率的影响
Fig. 4 Antimicrobial rate in different ambient temperatures of the films prepared under different coagulation bath temperatures

2.5 纤维素抗菌膜中百里酚含量检测

百里酚在300 nm处的浓度与吸光度值的标准曲线见图5。不同凝固浴温度制的纤维素膜质量与百里酚含量的关系见图6。由图5和6可知,凝固浴温度由5℃上升到35℃,制得的纤维素抗菌膜单位质量中抗菌剂的含量明显降低,这是由于凝固浴温度越

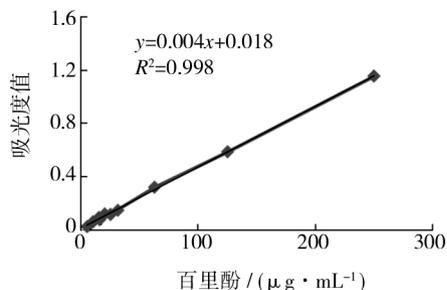


图5 百里酚质量浓度-紫外吸光度值标准曲线
Fig. 5 Standard curve of concentration of thymol-UV absorbance

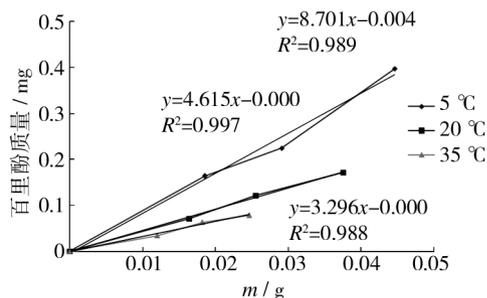


图6 不同凝固浴温度的纤维素膜质量与百里酚含量关系
Fig. 6 The relationship between concentration of thymol and the weight of the film prepared under different coagulation bath temperatures

高,纤维素铸膜液成膜过程中抗菌剂的迁移越剧烈,同时制得的纤维素膜孔隙率也会增大,这进一步加速了抗菌剂的流失。因而实际应用中应该适当降低凝固浴温度,以保证纤维素膜中抗菌剂的保留率。

3 结论

制膜工艺中凝固浴温度的升高会降低纤维素膜的力学性能,提高溶胀性,同时降低了纤维素膜中百里酚的保留率。实际应用中适当降低凝固浴温度,能够得到力学性能优异的纤维素膜,并且能够减少添加到纤维素膜中抗菌剂的损失,从而得到抑菌性能优异的纤维素抗菌膜。

参考文献:

- [1] 谢飞,齐美洲,代琛,等.纤维素溶剂的研究进展[J].合成纤维,2010(10):11-15.
XIE Fei, QI Mei-zhou, DAI Chen, et al. Research Progress of Cellulose Solvents [J]. Synthetic Fiber in China, 2010

- (10):11-15.
- [2] 程博闻. 纤维素在 LiCl/极性溶剂体系中溶解性能的研究[J]. 天津纺织工学院学报, 2000, 19(2):1-3.
CHENG Bo-wen. Research on the Dissolubility of Cellulose in LiCl/polar Solvent System[J]. Journal of Tianjin Institute of Textile Science and Technology, 2000, 19(2):1-3.
- [3] 张莉, 王建清. NMMO 法纤维素包装膜的制备及其应用[J]. 塑料包装, 2008, 18(4):33-35.
ZHANG Li, WANG Jian-qing. The Preparation and Applications of NMMO Process Film[J]. Plastics Packaging, 2008, 18(4):33-35.
- [4] 吕昂, 张俐娜. 纤维素溶剂研究进展[J]. 高分子学报, 2007(10):937-944.
LYU Ang, ZHANG Li-na. Advance In Solvents of Cellulose [J]. Acta Polymerica Sinica, 2007(10):937-944.
- [5] Olga BIGANSKA, Patrick NAVARD. Kinetics of Precipitation of Cellulose from Cellulose-NMMO-Water Solutions[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(4):1948-1953.
- [6] MASTROMATTEO M, BARBUZZI G, CONTE A, et al. Controlled Release of Thymol From Zein Based Film[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2009, 10(2):222-227.
- [7] GEMILI Seyhun, YEMENICIOGLU Ahmet, ALTINKAYA Sacide Alsoy. Development of Cellulose Acetate Based Antimicrobial Food Packaging Materials for Controlled Release of Lysozyme[J]. Journal of Food Engineering, 2009(90):453-462.
- [8] GEMILI S, YEMENICIOGLU A, ALTINKAYA S A. Development of Cellulose Acetate Based Antimicrobial Food Packaging Materials for Controlled Release of Lysozyme[J]. Journal of Food Engineering, 2009(90):453-462.
- [9] 郭丛珊, 张丽叶. 含茶多酚大豆分离蛋白抗菌膜的制备及其性能和保鲜效果[J]. 北京化工大学学报, 2011(4):104-109.
GUO Cong-shan, ZHANG Li-ye. Properties and Preservation Effect of Tea Polyphenol-incorporated Soy Protein Isolate Antibacterial Films [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2011(4):104-109.
- [10] 于方方, 杨静兰, 王夏琴. 含丝素蛋白膜对茶多酚的缓释效果[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2010, 36(5):481-485
YU Fang-fang, YANG Jing-lan, WANG Xia-qin. Controlled Release Properties of Theophylline from Membranes Containing Silk Fibroin[J]. Journal of Donghua University (Natural Science), 2010, 36(5):481-485.
- [11] 张林, 杨立邦, 隋淑英. 抗菌纤维素/壳聚糖衍生物复合共混膜的制备及性能研究[J]. 印染助剂, 2010, 27(6):20-22.
ZHANG Lin, YANG Li-bang, SUI Shu-ying, et al. Study on the Preparation and Performance of the Antibacterial Cellulose/chitosan Derivative Composite Film[J]. Textile Auxiliaries, 2010, 27(6):20-22.
- [12] GB/T 1040.3—2006, 塑料拉伸性能的测定第3部分:薄膜和薄片的试验条件[S].
GB/T 1040.3—2006, Plastics-Determination of Tensile Properties-Part 3: Test Conditions for Films and Sheets[S].
- [13] JIPA Iuliana Mihaela, STOICA-GUZUN Anicuta, STROES-CU Marta. Controlled release of sorbic acid from Bacterial Cellulose Based Mono and Multilayer Antimicrobial Films [J]. LWT-Food Science and Technology, 2012, 47(2):400-406.
- [14] QB/T 2591—2003, 抗菌塑料的抗菌性能试验方法[S].
QB/T 2591—2003, Antimicrobial plastics: Test for Antimicrobial Activity[S].
- [15] 李新平, 孟卿君. 成膜条件对 NMMO 工艺纤维素膜拉伸强度的影响[J]. 包装工程, 2007, 28:21-23
LI Xin-ping, MENG Qing-jun. Influences of Film Formation Condition on Mechanical Properties of the Cellulose Membrane Prepared by NMMO Technology[J]. Packaging Engineering, 2007, 28:21-23
- [16] 吕阳成, 吴影新. 凝固浴组成对 NMMO 法纤维素膜形貌的影响[J]. 高校化学工程学报, 2007(3):398-404
LYU Yang-cheng, WU Ying-xin. Influence of Coagulation Bath on Morphology of Cellulose Membranes Prepared by NMMO Method [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2007(3):398-404.