

季铵盐壳聚糖抗菌纸的性能研究

洪英, 钟泽辉, 龚慧芳, 刘丽婷

(湖南工业大学, 株洲 412008)

摘要: 以季铵盐壳聚糖为抗菌剂处理普通成纸, 制备了包装用抗菌纸。采用抑菌圈法评价了该抗菌纸对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制效果, 研究了季铵盐壳聚糖的浓度对抗菌纸厚度、抗张强度、耐破度和抑菌性能的影响。结果表明, 抗菌纸的抗张强度及耐破度均较原纸有所增加, 厚度没有明显变化, 能满足包装需求, 且具有良好的抗菌性能, 其抗菌效果随季铵盐壳聚糖浓度的增加而增强, 并且相同季铵盐壳聚糖浓度下的抗菌纸对金黄色葡萄球菌的抑菌效果要好于大肠杆菌。

关键词: 季铵盐壳聚糖; 抗菌纸; 纸张性能

中图分类号: TB485.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)19-0034-03

Performance of Antibacterial Paper with Quaternary Ammonium Salt of Chitosan

HONG Ying, ZHONG Ze-hui, GONG Hui-fang, LIU Li-ting

(Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China)

Abstract: Antibacterial paper for packaging was prepared with quaternary ammonium salt of chitosan as antibacterial ingredients, and inhibition zone method was applied to evaluate its antibacterial effect on escherichiacoli and staphylococcus aureus. The effects of different concentration of quaternary ammonium salt of chitosan on thickness, tensile strength, bursting strength, and antibacterial property of the antibacterial paper were studied. The results showed that the strength tensile and bursting strength increase, but the thickness doesn't change significantly; the antibacterial paper can meet the requirement of packaging; the antibacterial effect of the antibacterial paper enhances with the increasing contents of quaternary ammonium salt of chitosan; the antibacterial performance of antibacterial paper is better on escherichiacoli than staphylococcus.

Key words: quaternary ammonium salt of chitosan; antibacterial paper; paper property

为了防止纸张在使用、流通过程中因有害细菌的传播和感染引发的传染病, 研究具有抗菌功能的生活和工业用纸具有重大的意义。抗菌纸就是把极少量的抗菌剂, 以喷淋、浸渍、施胶、涂布、改性纤维等方法添加至普通纸中, 制成具有抗菌性能的纸。目前抗菌剂的种类很多, 大体上可分为无机系抗菌剂、有机系抗菌剂和天然系抗菌剂三大类。无机抗菌剂具有广谱长效的优点, 但是价格一般都较高, 由于通过载体缓释, 抗菌作用都有一定的迟效性。有机抗菌剂具有杀菌速度快、抗菌效能高、加工方便等特点, 但其耐热

性差, 易挥发, 使用中可能存在安全隐患。天然抗菌剂是从动植物中提炼精制而成, 主要有壳聚糖、溶菌酶、乳酸链球菌素等, 其优点是抗菌效率高且安全无毒^[1]。

将天然抗菌剂壳聚糖应用于制备抗菌纸, 已成为目前研究的热点。季铵盐壳聚糖是壳聚糖季铵化后的产物, 它既保留了壳聚糖的优点, 又提高了其溶解性能, 同时还有利于提高壳聚糖的生物活性^[2]。笔者以自制季铵盐壳聚糖为抗菌剂, 采用喷淋方式制备抗菌纸, 然后对抗菌纸的厚度、耐破度和抗张强度进行

收稿日期: 2013-07-29

基金项目: 湖南工业大学本科研究资助项目(2012HZX30); 湖南省教育厅资助项目(湘教通[2013]223号文第612号)

作者简介: 洪英(1978-), 女, 湖南株洲人, 硕士, 湖南工业大学讲师, 主要从事化学化工与包装材料等方面的教学与研究工作。

测试,并以大肠杆菌和金黄色葡萄球菌为供试菌种,采用抑菌圈法对抗菌纸的抑菌效果进行评价。

1 实验

1.1 材料与仪器

实验材料:壳聚糖,脱乙酰度(90%),生物试剂;季铵盐壳聚糖,采用含有环氧烷烃的季铵盐和壳聚糖反应的方法制备^[3];营养琼脂,生化纯,湖南汇虹试剂有限公司;大肠杆菌、金黄色葡萄球菌均由湖南师范大学生命科学学院提供;牛皮纸,定量 200 g/m²,由湖南工业大学包装技术原理实验室提供。

实验仪器:电子分析天平,PL202-S/00 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;耐破度测定仪,HT-8321-157 型,弘达仪器股份有限公司;PC 型智能电子拉力试验机,济南兰光机电技术发展中心;厚度测定仪,YQ-Z-10 型,四川省长江造纸仪器厂;红外线干燥箱,上海实验仪器总厂总公司;电子万用炉,北京市光明医疗仪器有限公司;不锈钢手提式压力蒸汽灭菌锅,YXQ-SG46-280S 型,上海博讯实业仪器有限公司医疗设备厂;电热恒温培养箱,DHP-9082 型,上海一恒科技有限公司;洁净工作台,HDL 型,北京亚泰科隆仪器技术有限公司。

1.2 季铵盐壳聚糖抗菌纸的制备

称取一定量精制的季铵盐壳聚糖 HACC 溶解于 200 mL 水中,搅拌使其溶解。通过稀释的方法制备质量浓度分别为 0.05,0.1,0.25,0.5,1,1.5 mg/mL 的季铵盐壳聚糖水溶液。然后分别将上述 6 种季铵盐壳聚糖水溶液喷淋在纸张正反两面,再将纸放入干燥箱中烘 10 min,制得 6 种不同的抗菌纸。

1.3 纸张性能测试

1.3.1 厚度的测定

切取 100 mm×100 mm 的试样 5 张,一并放在纸张厚度测定仪上,在纸样的任意 5 个不同位置测量其厚度。取其算数平均值并除以 5,即为纸的平均厚度。

1.3.2 抗张强度的测定

切取宽为 15 mm、长约为 250 mm 纵、横方向的试样各 5 条。调节抗张强度测定仪夹距为 10 mm,分别把纸条夹在上下夹头之间,开动仪器进行测量。

1.3.3 耐破度的测定

切取 100 mm×100 mm 的试样正反面各 5 张,把 1

张试样置于压环间,启动电机,按下自动测定按钮,记录绝对耐破度值^[4]。

1.3.4 抑菌性能的测定

将现制的营养琼脂培养基灭菌冷却后,在洁净工作台上,用移液管分别移取金黄色葡萄球菌和大肠杆菌纯化菌在营养琼脂平板上,并用玻璃涂布器涂布均匀。然后用无菌镊子将打孔器打好的直径为 10 mm 的圆形抗菌纸,分别贴合在涂布不同菌种的平板中央。每组做 3 个平行样,置于 37 ℃ 培养箱中培养 24 h,测量抑菌圈的直径(包括贴片)并记录^[5]。

2 结果与讨论

2.1 季铵盐壳聚糖含量对纸张厚度的影响

季铵盐壳聚糖抗菌纸的厚度测定结果见表 1。

表 1 抗菌纸厚度

Tab.1 Thickness of the antibacterial paper

季铵盐壳聚糖质量浓度/(mg·mL ⁻¹)	厚度/mm
0	0.303
0.05	0.302
0.1	0.302
0.25	0.304
0.5	0.304
1.0	0.305
1.5	0.304

由表 1 可看出,将季铵盐壳聚糖作为表面抗菌剂处理纸张,对纸的厚度没有明显影响^[6]。

2.2 季铵盐壳聚糖含量对纸张抗张强度和耐破度的影响

实验对季铵盐壳聚糖抗菌包装纸的横向抗拉强度和纵向抗拉强度进行了测定,结果见表 2。

表 2 抗菌纸的抗拉强度

Tab.2 The tensile strength of the antibacterial paper

季铵盐壳聚糖质量浓度 /(mg·mL ⁻¹)	横向抗拉强度 /(kN·m ⁻¹)	纵向抗拉强度 /(kN·m ⁻¹)
0	11.593	5.930
0.05	11.826	6.228
0.1	12.058	6.524
0.25	12.556	6.946
0.5	12.918	7.538
1.0	13.327	7.983
1.5	13.952	8.394

对季铵盐壳聚糖抗菌包装纸的正、反两面的耐破度进行了测定,结果见表3。

表3 抗菌纸的耐破度

Tab.3 The bursting strength of the antibacterial paper

季铵盐壳聚糖质量浓度 /($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	正面耐破度 /kPa	反面耐破度 /kPa
0	550	500
0.05	625	592
0.1	750	700
0.25	805	764
0.5	864	845
1.0	956	950
1.5	990	980

由表2可看出,将季铵盐壳聚糖作为抗菌剂对纸张进行表面处理,处理后纸张的横向和纵向抗张强度与原纸相比均有提高,并随着其浓度的增加,抗菌纸的抗张强度也越来越大。

由表3可看出,用季铵盐壳聚糖处理后纸张的耐破度与原纸相比均有提高,并随着其浓度的增加,抗菌纸的耐破度也越来越大。这是因为在表面处理过程中,季铵盐壳聚糖结构上的游离氨基与纤维上的羟基形成氢键,在纤维之间起到一种“架桥”的作用,增大了纤维之间的结合力,从而使纸张的抗张强度和耐破度均有所提高。随着季铵盐壳聚糖质量浓度的增加,单位体积内的季铵盐壳聚糖分子数增多,成膜时高分子链间的相互作用就越强,分子间氢键就越强,抗菌纸的抗张强度和耐破度就越大^[7]。

2.3 季铵盐壳聚糖含量对抗菌纸抗菌性能的影响

抑菌圈实验是一种定性测定抑菌效果的方法。通过抑菌圈的大小可以比较抑菌程度的强和弱;抑菌圈越大,抑制效果越明显,反之,抑菌圈越小,抑制效果越弱^[8]。

用1.3.4节中的方法测得不同季铵盐壳聚糖含量的抗菌纸,分别对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径进行检测,结果见表4。

表4 抗菌纸的抑菌圈直径

Tab.4 The antibacterial circle diameter of the antibacterial paper

	季铵盐壳聚糖质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)						
	0	0.05	0.1	0.25	0.5	1	1.5
大肠杆菌	0	0	11	12	14	16	20
金黄色葡萄球菌	0	0	12	13	15	19	23

由表4可看出,原包装纸和季铵盐壳聚糖质量浓度为0.05 mg/mL的包装纸是没有抗菌性能的,这可能是因为低浓度的季铵盐壳聚糖不足以抑制细菌的繁殖,所以在培养皿中细菌全部覆盖了包装纸,导致表观上抑菌圈的直径为0 mm。

虽然抑菌效果因季铵盐壳聚糖质量浓度和菌种不同而不同,但季铵盐壳聚糖质量浓度为0.1 mg/mL以上的抗菌纸均显示有一定的抗菌性。表明季铵盐壳聚糖质量浓度为0.1 mg/mL以上的抗菌纸已显示出抗菌作用,这可能是季铵盐壳聚糖质量浓度为0.1 mg/mL以上的抗菌纸即可使细菌产生生理功能障碍,阻止其快速繁殖。季铵盐壳聚糖质量浓度为0.5 mg/mL以上的抗菌纸的抑菌圈直径,均达到了14 mm以上,抗菌效果比较好,这可能是因为此浓度下,有效抗菌离子随着浓度增大也不断增多,抗菌作用也增强的原因。

相同季铵盐壳聚糖浓度下的抗菌纸,对金黄色葡萄球菌的抑菌效果要优于大肠杆菌。出现以上现象的原因主要是细菌自身细胞膜结构不同,以及季铵盐壳聚糖对革兰氏阳性菌及革兰氏阴性菌的抑菌作用机理不同。

3 结语

1) 采用季铵盐壳聚糖为抗菌剂,以喷淋的方法制备得到的抗菌纸的抗张强度及耐破度均有所增加,厚度没有明显变化,能满足包装要求。

2) 季铵盐壳聚糖抗菌纸对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有较好的抑菌效果,抗菌纸的抑菌效果随着季铵盐壳聚糖浓度的增大而增强。季铵盐壳聚糖表面处理抗菌纸时最低用量为0.5 mg/mL,这时抗菌纸的抑菌效果已经非常明显。

3) 相同季铵盐壳聚糖浓度下的抗菌纸,对金黄色葡萄球菌的抑菌效果要优于大肠杆菌。

参考文献:

- [1] 张静. 具有抗菌功能的抗菌纸研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2006.
ZHANG Jing. Study on Antibacterial Paper with Antibacterial Function[D]. Guiyang: GuiZhou University, 2006.

- WANG Biao, YANG Jin. Research on Application of Mineral Materials in Shielding Electromagnet[J]. Guangdong Trace Elements Science, 2009, 16(4): 27-31.
- [12] CAO X G, ZHANG H Y. Preparation of Silver-coated Copper Powder and Its Oxidation Resistance Research[J]. Powder Technology, 2012, 226: 53-56.
- [13] GUAN H T, LIU S H, DUAN Y P, et al. Cement Based Electromagnetic Shielding and Absorbing Building Materials [J]. Cement and Concrete Composites, 2006, 28(5): 468-474.
- [14] LU Y X, XUE L L. Electromagnetic Interference Shielding, Mechanical Properties and Water Absorption of Copper/Bamboo Fabric (Cu/BF) Composites[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(7): 828-834.
- [15] GB/T 17657—1999, 人造板及饰面人造板理化性能试验方法[S].
GB/T 17657—1999, Test Methods of Evaluating the Properties of Wood-based Panels and Surface Decorated Wood-based Panels[S].
- [16] GB/T 9341—2008, 塑料弯曲性能的测定[S].
- GB/T 9341—2008, Plastics Determination of Flexural Properties[S].
- [17] SJ 20524—1995, 材料屏蔽效能的测量方法[S].
SJ 20524—1995, Measuring Methods for Shielding Effectiveness of Materials[S].
- [18] JALALI M, DAUTERSTEDT S, MICHAUD A, et al. Electromagnetic Shielding of Polymer-matrix Composites with Metallic Nanoparticles [J]. Composites. Part B: Engineering, 2011, 42(6): 1420-1426.
- [19] 林硕, 吴年强, 李志章. 偶联剂对铜系复合涂料导电稳定性的影响[J]. 复合材料学报, 1999, 16(4): 44-49.
LIN Shuo, WU Nian-qiang, LI Zhi-zhang. Effect of Coupling Agent on Electric Conductivity Stability of Copper-filled Composite Paints [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1999, 16(4): 44-49.
- [20] 郭艳辉. 微细铜粉的空气氧化及表面改性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
GUO Yan-hui. Study on the Oxidation Behavior of Fine Copper Powder in Air and Its Surface Modification[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008.

(上接第 36 页)

- [2] 王凤菊, 陈煜, 谭惠民. 壳聚糖季铵盐抗菌剂的研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(11): 13-15.
WANG Feng-ju, CHEN Yu, TAN Hui-min. Research Progress of Quaternary Ammonium Salt Coupled Chitosan Antibacterial[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(11): 13-15.
- [3] 张美云, 郭惠萍. 季铵盐壳聚糖的制备及其在抗菌纸中的应用[J]. 中国造纸, 2008, 27(2): 14-17.
ZHANG Mei-yun, GUO Hui-ping. Preparation of Quaternary Ammonium Salt of Chitosan and Its Application in Antibacterial Paper[J]. China Pulp & Paper, 2008, 27(2): 14-17.
- [4] 陈佩蓉, 屈维均, 何福望. 制浆造纸实验[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1990.
CHEN Pei-rong, QU Wei-jun, HE Fu-wang. The Experiment of Pulping and Papermaking[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1990.
- [5] 汤建新, 邓靖, 李文, 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, LI Wen, et al. Research on Pa-
- per Substrate Antimicrobial Package and Its Performance [J]. Journal of Hunan University of Technology, 2011, 25(5): 6-8.
- [6] 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.
- [7] 崔健梅, 刘忠, 朱西赏. 季铵盐壳聚糖的制备以及在纸张中的应用[J]. 天津造纸, 2010(2): 27-30.
CUI Jian-mei, LIU Zhong, ZHU Xi-shang. Preparation of Quaternary Ammonium Salt of Chitosan and Its Application in the Paper[J]. Tianjin Paper Making, 2010(2): 27-30.
- [8] 杨东芝, 刘晓菲, 管云林, 等. 壳聚糖抗菌活性的影响因素[J]. 应用化学, 2000, 17(6): 558-561.
YANG Dong-zhi, LIU Xiao-fei, GUAN Yun-lin, et al. The Influence Factors of Chitosan Antibacterial Activity [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2000, 17(6): 558-561.