聚乙烯醇制备载银沸石抗菌包装纸及其机械性能研究

郝喜海，罗 洁
（湖南工业大学，株洲 412007）

摘要：以沸石为载体，$AgNO_3$ 为反应溶液，通过离子交换方法，将具有抗菌性能的金属银离子固定在多孔性沸石表面，制成了载银沸石抗菌剂，检测了其对大肠杆菌的抑菌效果。实验结果表明，当 $AgNO_3$ 溶液浓度为 0.1 mol/L，pH 值为 6～8，反应温度为 70 ℃，反应时间为 3 h 时，制备的载银沸石抗菌效果最好。然后选择聚乙烯醇（PVA）作为施胶剂，将载银沸石溶于该施胶剂中，采用表面施胶法喷涂到纸张的表面，赋予纸张抗菌性能。经检测，使用聚乙烯醇（PVA）对纸和纸板进行表面施胶以后，纸张的耐破度、耐折度、环压强度、抗拉伸等强度较原纸都有所增强。

关键词：载银沸石；聚乙烯醇；表面施胶法；抗菌
中图分类号：TB485.6；TB484.1　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-3563（2013）19-0037-05

Preparation and Mechanical Performance of Silver Zeolite Antibacterial Wrapping Paper with Polyvinyl Alcohol

HAO Xi-hai, *LUO Jie*
（Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China）

Abstract: Sliver-loaded zeolite antibacterial agent was prepared by using zeolite was used as carrier and $AgNO_3$ as the exchange solution with ion-exchanging method. The bacteriostatic effect of the antibacterial agent on escherichia coli was detected. The result indicated that the optimum preparing conditions is pH value 6～8, $AgNO_3$ concentration 0.1 mol/L, the reaction temperature 70 ℃, and reaction time 3 h. Polyvinyl alcohol (PVA) was selected as the sizing agent and the sliver loaded zeolite was added into the sizing agent. Antibacterial paper was prepared by spraying the sizing agent with sliver loaded zeolite on the paper surface. The results showed that the antibacterial has better paper bursting strength, folding resistance, ring crush strength, and tensile strength then the base paper.

Key words: sliver-loaded zeolite; polyvinyl alcohol; surface sizing method; antibacterial

健康是人类永恒关注的话题，绿色环保是各材料发展的方向。纸质材料具有资源丰富、质轻、无毒、可加工性好、易回收、可降解等优点，被广泛用于各种包装材料。抗菌纸是具有抗菌和杀菌功能的一种特种纸，能减少人与自然环境、人与人的接触或者非接触时细菌、真菌、病毒等微生物进行传播引起的人类疾病，适用于医疗卫生、食品包装、环境保护、餐饮业和日常生活。由此，抗菌功能纸的开发与应用具有诱人的前景和广阔的市场[1-2]。

目前，国内外许多科研人员都对抗菌剂进行了研究，载银沸石抗菌剂的研究就是其中的热门课题[3]之一。沸石是一族含碱金属或碱土金属的铝硅酸盐化合物，由硅氧四面体和铝氧四面体通过共同氧离子构成三维骨架环状结构，具有良好的离子交换功能[4]。沸石本身并无抗菌性能，主要通过离子交换使银、铜、锌等抗菌活性金属离子长期保留在沸石结构中，在遇到病菌等微生物时重金属离子能从沸石中游离出来，将病菌杀死从而达到抗菌目的。在各种抗菌成分中，Ag^+ 具有最好的抗菌效果，这是因为 Ag^+ 具有较高的极性催化功能，特别是在载体中处于稳定的活化状态，与水和空气中的氧作用可产生羟基、自由基、活性离子等活性氧物质，这些活性氧物质可破坏细胞内的各项重要生物高分子和膜，也可形成其他活性氧化物，且对病菌的继续生长和繁殖极为不利，从而起到

收稿日期：2013-07-24
作者简介：郝喜海（1962-），男，吉林人，湖南工业大学教授，主要从事包装机械与包装材料等方面的教学与科研工作。

抑菌效果[5-6]。选择具有优良成膜性的聚乙烯醇(PVA)作为表面施胶剂,可以减少纸张对水及油墨的吸收,对纸张的平滑度、印刷适应性等性能均有所提高。将载银沸石溶于聚乙烯醇胶剂中,利用流延法将胶剂均匀涂布在纸张表面制成抗菌包装纸[7-8]。一般纸张均可用于包装,但不同性能的产品对包装所用纸张性能需求各异,因此需要选择具备相应特殊性能的包装用纸。基于这一理论,笔者选用较常用的牛皮纸、白卡纸和铜版纸 3 种包装用纸,选用聚乙烯醇在纸张表面施胶载银沸石抑菌剂,研究不同载银沸石剂量下抗菌纸对大肠杆菌的抑菌性能及经表面施胶后 3 种纸张较原纸机械性能的改变。

1 实验

1.1 材料

实验材料:20~40 目人造沸石(CP),$AgNO_3$ 晶体(AR),PVA1788(AR),稀硝酸溶液/氢氧化钠溶液,pH 试纸,白卡纸,牛皮纸,铜版纸,蒸馏水,聚乙烯醇,大肠杆菌,无菌水,生理盐水,营养琼脂培养基。

1.2 仪器

实验仪器:SW-CJ-2FD 超净工作台,JA1003N 电子天平,404-1 红外线干燥箱,ZD-85 恒温振荡器,W-O 电热恒温水浴锅,SHZ-D(Ⅲ)循环水式多用真空泵,JBV -Ⅲ型变频调速电动搅拌机,GZX-9030MBE 数显鼓风干燥箱,钢带流延机,DBW-SYS-250L/H 去离子水设备,DZG-303A 超纯水机,LDZM-40KCS 智能型不锈钢立式压力蒸汽灭菌器,YQ-Z-20 纸张撕裂度测定仪,XLW(L)-PC 型智能电子拉力机,ZTD-10 型电子式纸板挺度测定仪,MT-8636AMIT 耐折强度试验机,ZSD-3 型电子式压缩强度试验仪,HT-8321 全自动破裂强度试验。

1.3 载银沸石的制备

准确称取 4.25 g $AgNO_3$ 晶体,蒸馏水溶解并稀释到 0.1 mol/L,定容到 250 mL 待用。再称取 10 g 沸石分散于 100 mL 0.1 mol/L 的 $AgNO_3$ 中,稀硝酸调 pH 值到 6~8,70 ℃恒温水槽加热,在 300 r/min 的强力搅拌器下搅拌。遮光处理 3 h 后减压抽滤分离,滤饼用去离子水洗涤数次后置于电热恒温鼓风干燥箱(105 ℃)中干燥备用。

1.4 载银沸石抑菌环实验

分别配制质量浓度为 250,500,800,1000 mg/L 及 CK 空白对照的载银沸石抗菌剂,经蒸汽灭菌锅灭菌后用移液枪移取 80 μL 的不同浓度的抑菌液滴入滤纸原片上(3 片),在自然环境下干燥待用。

用移液枪移取 0.1 mL 菌液加入平板中刮匀。用干燥洁净的镊子将干燥好的抑菌片贴入事先备好的营养琼脂平板中,置于恒温培养箱(37 ℃)中培养 16~18 h,观察其抑菌效果(即抑菌环直径大小)。

1.5 载银沸石抑菌率实验

配制质量浓度为 250,500,800,1000 mg/L 及 CK 空白对照的载银沸石抗菌剂,10 倍稀释大肠杆菌斜面培养试管 3 次,此时菌液浓度大概为 5×10^5 ~ 5×10^6 cfu/mL。分别取上述抗菌剂和菌液各 20 mL 等量混合摇匀,取 0.1 mL 混合液注入 2 组营养琼脂平板中,标号 100,再取混合液 1 mL,加入 9 mL 的无菌水试管中稀释后取 0.1 mL 注入另一组营养琼脂平板中刮匀,标号 10^{-1}。将剩下的混合液置于恒温振荡箱中震荡。分别震荡 30,60,120 min 后取出,重复上述操作,各个浓度均如此。

CK 空白对照组采用将浓度为 5×10^5 ~ 5×10^6 cfu/mL 菌液再分别稀释到 10^{-3},10^{-4},10^{-5} mg/L 后加入 2 组营养琼脂平板中刮匀,电热恒温培养箱培养 24 h 后活菌计数。

1.6 抗菌纸的制备及其性能研究

取一定量 PVA,制成固含量为 18% ~20% 的水溶性胶,分别量取 50 mL 表面施胶剂加入 4 个洁净干燥的三口瓶中,然后分别在各三口瓶中加入 0,0.25,0.5 g 载银沸石,在智能型超级恒温水槽中用强力搅拌器(300 r/min)搅拌直至抗菌剂完全溶解,配成浓度为 0,0.05%,0.10% 的抗菌剂。用流延涂布法分别对白卡纸、牛皮纸、铜版纸进行两面施胶处理,置于自然条件下干燥,收集后置于恒温恒湿箱处理 24 h 后进行机械性能测试。

1.7 抗菌纸抗菌性能检测

准备 5 个洁净干燥的空三角广口瓶,在每个广口瓶中分别放入施加质量浓度为 0,0.5,1.0,1.5,2.0,3.0 mg/L 抗菌剂的牛皮纸(50 mm×50 mm)各一张。在(121 ℃温度下灭菌 15 min),在每个广口瓶中加入 1 mL 浓度为 104~108 cfu/mL 的大肠杆菌菌液,在电热恒温培养箱中(37 ℃,85% RH)培养 24 h,取出,在三角广口瓶分别加入 5 mL 生理盐水,恒温振荡器震荡(200 r/min,15 min)后在每个三角广口瓶中移取 0.1 mL 的混合液注入营养琼脂培养皿中,刮匀后置

于电热恒温培养箱(37 ℃,85% RH)培养 16 ~ 18 h 后活菌计数。

2　实验结果与分析

2.1　抑菌环实验结果及分析

载银沸石的抑菌环测试结果见图 1,可知抑菌环

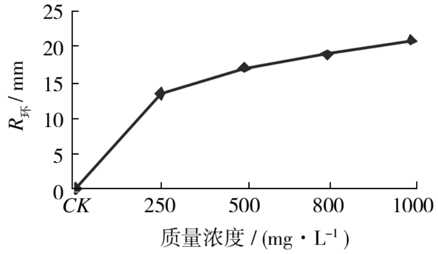


图 1　载银沸石的抑菌环测试结果

Fig. 1 Antibacterial ring of the sliver-loaded zeolite

的大小和抑菌剂浓度呈正比例关系。一般来说,当抑菌环的直径 $R_{环}$>14 mm 时,该实验便取得了预期的效果。当抑菌剂的质量浓度为 250 mg/L 时,抑菌环的大小接近 14 mm,所以从经济方面和所需要的抑菌效果来说,选择质量浓度为 250 mg/L 的抑菌剂是最合理的。

2.2　抑菌率实验结果及分析

载银沸石抑菌率测试结果见表 1,可知震荡会对载银沸石抑菌率产生很大影响,不管施加抗菌剂的浓度如何,若不放入震荡器中震荡,抗菌剂的抗菌作用完全不能发挥出来,平板上长满了大肠杆菌。如果一经震荡,抗菌剂的抗菌效果则会非常显著,震荡 30 min 后,混合液中的大肠杆菌几乎全被抑制了,平板上几乎不再长菌。震荡 120 min 后,作用特别明显,平板上的菌落数均为 0。考虑其用时短效率高和误差(菌落数在 1 ~3 之间为允许误差)因素,认为震荡 60 min 抑菌率便可达理想效果。

表 1　载银沸石抑菌率测试结果

Tab. 1 Antibacterial rate of the sliver-loaded zeolite

载银沸石的质量浓度 /(mg · L^{-1})	震荡时间 /min	菌落数 /个
1000	0	满
	30	0
	60	0
	120	0
800	0	满
	30	10
	60	2
	120	0
500	0	满
	30	5
	60	0
	120	0
250	0	满
	30	10
	60	0
	120	0

在载银沸石的质量浓度为 10^{-3},10^{-4},10^{-5} mg/L,以及更小浓度下震荡对空白对照组的抑菌率不产生影响,且该理论已被证实。

2.3　撕裂度分析

抗菌纸的撕裂度见图 2,可知对纸张进行聚乙烯

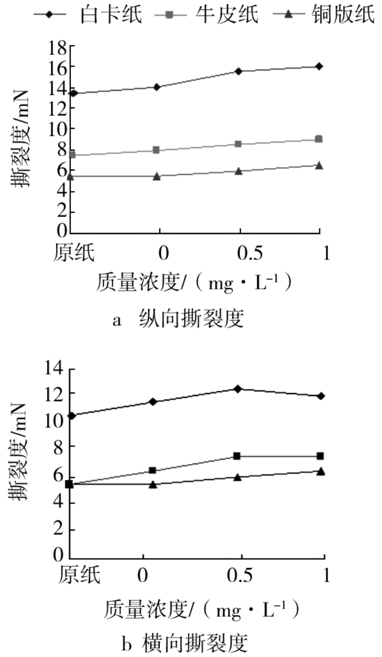


图 2　抗菌纸的撕裂度

Fig. 2 Tearability of the antibacterial paper

醇(PVA)抗菌剂表面施胶后,纸张的撕裂度有所增大(以白卡纸效果最好),这是因为 PVA 是一种分散剂,它能将与其配合使用的抗菌剂微粒充分分散开,使整个胶料或涂料物系形成一个稳定均一的体系,从而获得良好的耐撕裂度。

2.4　耐折度分析

耐折度是指被测试样受一定的张力,经一定角度往复折叠的次数。一般情况下,由于纤维的排列及纵向纤维力大,故纵向耐折度比横向耐折度要高一些。

耐折度是一种变相的抗张强度检验，其结果受纸张挠曲性的影响很大。

抗菌纸的耐折度见图 3，可知，随着聚乙烯醇（PVA）表面施胶抗菌剂浓度的增加，纸张耐折度呈增大趋势，但涨幅并不大，原纸与胶剂质量浓度为 1 mg/L 抗菌纸相比，耐折度大概都较原先增加 20% 左右。如果不是有特殊要求，考虑成本等因素，高浓度施胶并不是理想的选择，该项还有待进一步改善。

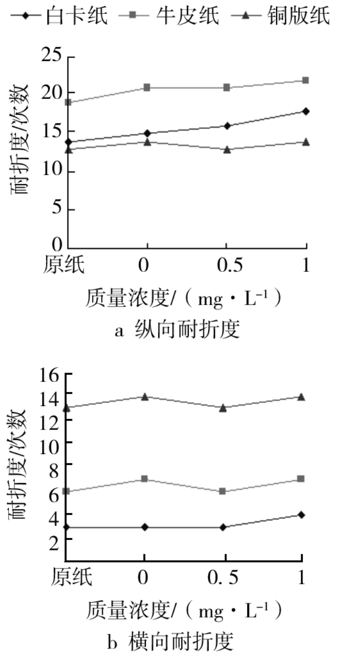


图 3　抗菌纸的耐折度

Fig. 3 Folding strength of the antibacterial paper

2.5　环压强度分析

环压强度计算公式：

$$P = F/152 \qquad (1)$$

式中：F 为试样压溃时读取的力值（N）；152 为试样长度（mm）。

$$R_d = 1000R/W \qquad (2)$$

式中：R_d 为环压指数（N · m/g）；R 为环压强度（kN/m）；W 为试样定量（g/m）。

由图 4 可知，纸张施胶后，横纵向环压强度都有小幅度上升，当所施加的抗菌剂浓度越高，纸张的可承受的环压强度就越高。

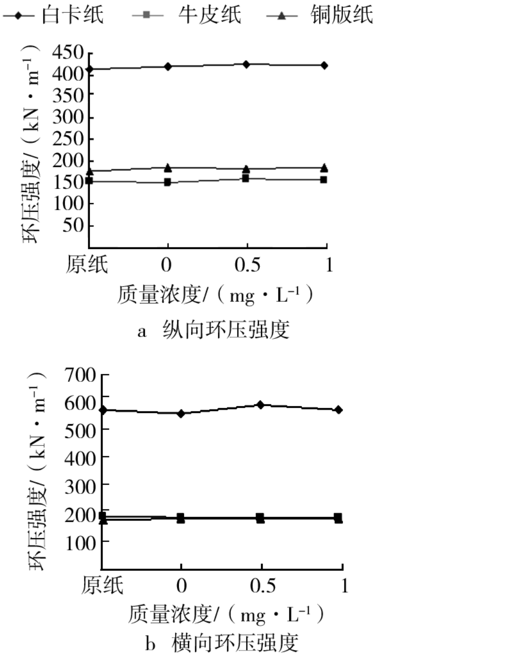


图 4　抗菌纸的环压强度

Fig. 4 Ring crush compression resistance of the antibacterial paper

2.6　挺度分析

由图 5 可知，对纸张进行聚乙烯醇（PVA）抗菌剂表面施胶后，纸张的挺度会较原纸有所增强，研究也已证明，PVA 作为表面施胶剂会增强纸张的挺度。

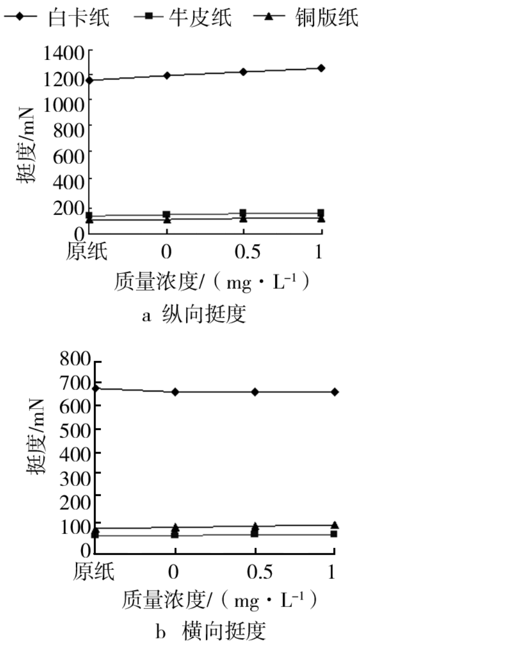


图 5　抗菌纸的挺度

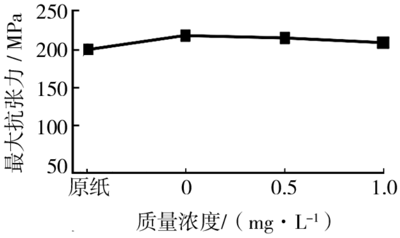
Fig. 5 Stiffness of the antibacterial paper

2.7　拉伸强度分析

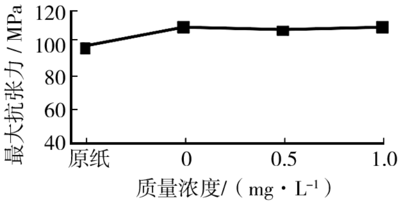
抗拉伸强度是指衡量纸张抵抗外力拉伸的能力，它是指一定宽度的纸所能承受的最大抗张力。其中，F 指最大抗张力。

由图 6 可知，对纸张进行聚乙烯醇（PVA）抗菌剂

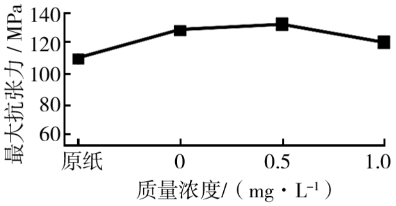
表面施胶后其抗拉强度有所增强，特别是对白卡纸和铜版纸的效果比较明显。这是因为 PVA 具有一定的柔韧性，施胶到纸张表面后，增加了纸张的韧性，使得纸张的抗拉强度增大。



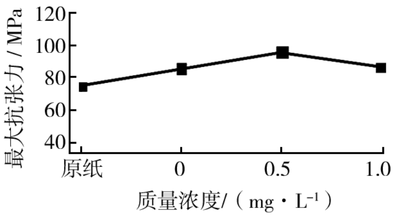
a　抗菌白卡纸(纵向)



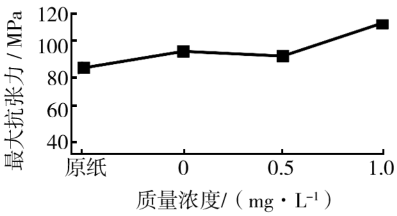
b　抗菌白卡纸(横向)



c　抗菌牛皮纸(纵向)



d　抗菌牛皮纸(横向)



e　抗菌铜版纸

图 6　3 种抗菌纸的抗拉强度

Fig. 6 Tensile strength of the antibacterial paper

2.8　耐破度分析

由图 7 可知，对纸张进行聚乙烯醇（PVA）抗菌剂表面施胶后，其耐破度会略有增加，增加幅度不是很

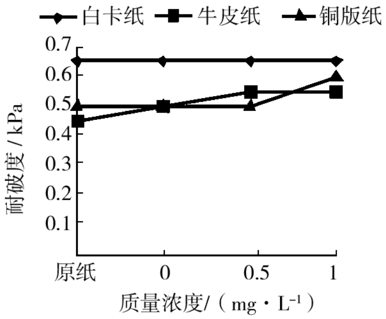


图 7　抗菌纸的耐破度

Fig. 7 Bursting strength of the antibacterial paper

明显。由于该次实验测试的样品较少，不能得出很准确的结论，因而这方面的研究还有待继续。

2.9　抗菌纸抗菌性能检测

由图 8 可知，大肠杆菌落数随抗菌剂浓度的增加

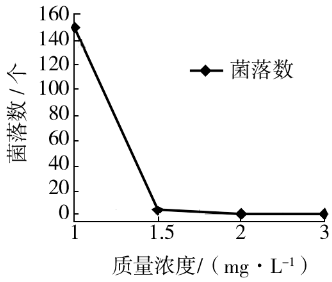


图 8　载银沸石抗菌纸的抗菌率测试结果

Fig. 8 Antibacterial rate of the sliver-loaded zeolite paper

而减少，在质量浓度达到 1.5 mg/L 时菌落数已经很少，要想达到完全不长菌，将抗菌液的质量浓度控制在 2.0 mg/L 即可。

3　结语

通过制备载银沸石抗菌剂，将其涂布于 3 种不同包装纸上，检测其载银沸石对大肠杆菌的抑菌效果及涂布前后包装纸的机械性能。发现当载银沸石抗菌剂质量浓度为 2.0 mg/L 时，可达到理想的抗大肠杆菌效果。经聚乙烯醇表面施胶后，抗菌包装纸较原纸的耐破度、耐折度、环压强度、抗拉强度等机械性能均有一定的增强。但在载银沸石的制备过程时，完全避光操作很难达到，沸石中的银离子见光易分解产生颜色反应，导致纸张表面施胶后白度有所下降，这是今后需要进一步研究的问题。

（下转第 54 页）

2）通过对仿真结果进行分析可知，该转轮式包装结构能够有效地对内装酒瓶进行防护，且在底部和瓶身部位加装缓冲衬垫，可有效提高其在 2 m 高度上跌落时的抗冲击性能。

参考文献：

[1] GAO De，XI De-chang. Dynamic Modeling of the Corrugated Board and Parameter Identification[C]//11th IAPRI World Conference on Packaging，1999：105-108.

[2] 高德，王振林，陈乃力. B 楞双层瓦楞纸板衬垫平压缓冲动态性能建模[J]. 振动工程学报，2001，14(2)：52-58.
GAO De，WANG Zhen-lin，CHEN Nai-li. B Flute Corrugated Liner Platen Double Buffering of Dynamic Performance Modeling[J]. Journal of Vibration Engineering，2001，14(2)：52-58.

[3] 高德，胡洪志，奚德昌. 瓦楞纸板的动态压缩性能建模及应用[J]. 非线性动力学学报，1998，5(增刊)：202-208.
GAO De，HU Hong-zhi，XI De-chang. Corrugated Board Dynamic Compression Performance Modeling and Application [J]. Journal of Nonlinear Dynamics，1998，5(s)：202-208.

[4] 奚德昌. 包装动力学中的若干问题[J]. 包装工程，1999，20(3)：52-58.
XI De-chang. Some Issues of Packaging Dynamics[J]. Packaging Engineering，1999，20(3)：52-58.

[5] 孙诚. 包装结构设计[M]. 北京：中国轻工业出版社，2012：1-3.
SUN Cheng. Packaging Design[M]. Beijing：China Light Industry Press，2012：1-3.

[6] 汤伯森，向红. 包装动力学[M]. 长沙：湖南大学出版社，2001：141-282.
TANG Bo-sen，XIANG Hong. Packaging Dynamics[M]. Changsha：Hunan University Press，2001：141-282.

[7] 何涛，杨竞，金鑫. ANSYS10. 0/LS-DYNA 非线性有限元分析实例指导教程[M]. 北京：机械工业出版社，2007：5-7.
HE Tao，YANG Jing，JIN Xin. ANSYS10. 0 /LS-DYNA Nonlinear Finite Element Analysis Instances Tutorial[M]. Beijing：China Machine Press，2007：5-7.

[8] 叶勇，郝艳华，张昌汉. 基于 ANSYS 的结构可靠性分析[J]. 机械工程与自动化，2004(6)：63-65.
YE Yong，HAO Yan-hua，ZHANG Chang-han. The Structural Reliability Analysis Based on ANSYS[J]. Mechanical Engineering and Automation，2004(6)：63-65.

(上接第 41 页)

参考文献：

[1] 金宗哲. 无机抗菌材料及应用[M]. 北京：化学工业出版社，2004.
JIN Zong-zhe. Inorganic Antibacterial Materials and Application[M]. Beijing：Chemical Industry Press，2004.

[2] 魏华，许文才，李东立. 抗菌技术及其在包装行业中的应用[J]. 包装工程，2008，29(10)：131-133.
WEI Hua，XU Wen-cai，LI Dong-li. Anti-bacteria Technology and Its Application in Packaging Industry[J]. Packaging Engineering，2008，29(10)：131-133.

[3] 张文钲，张羽填. 载银抗菌材料的研究与开发[J]. 化工新型材料，1997(6)：20-22.
ZHANG Wen-zheng，ZHANG Yu-tian. Research and Development of Antibacterial Material for Sliver-loaded[J]. New Chemical Materials，1997(6)：20-22.

[4] 张冬梅，王承智，黄相国. 天然沸石及其应用进展研究[J]. 环境保护科学，2008，34(1)：30-33.
ZHANG Dong-mei，WANG Cheng-zhi，HUANG Xiang-guo. Study on Natural Zeolite and Its Applied Progress[J]. Environmental Protection Science，2008，34(1)：30-33.

[5] LI Z J，FLYTZANI M. Stephanopoulos. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Methane over Cerium and Silver Ion-exchanged ZSM25 Zeolite[J]. App Catalysisa A：General，1997，165：15-34.

[6] 严建华，封孝信，郝挺宇，等. 银离子法制备载交换银天然斜发沸石及产品抗菌性能研究[J]. 非金属矿，2001，24(5)：19-21.
YAN Jian-hua，FENG Xiao-xin，HAO Ting-yu，et al. Ion-exchanging Prepare Silver-loaded Zolite Antibacterial Agent and Its Antibacterial Performance[J]. Non-Metallic Mines，2001，24(5)：19-21.

[7] 张毅，汪明礼. 聚乙烯醇及其应用[J]. 黄山学院学报，2004，6(3)：71-74.
ZHANG Yi，WANG Ming-li. Polyvinyl Alcohol and Its Application[J]. Joumal of Huangshan University，2004，6(3)：71-74.

[8] WANG Hong-shui，QIAO Xue-liang，WANG Xiao-jian，et al. Influence of High Temperature on Antibacterial Property of Sliver Loaded Zeolite[J]. Journal of Chinese Ceramic Society，2006，34(2)：171-174.