包装材料成分的迁移与可控释放专题

可降解抑菌功能薄膜的制备及性能研究

许文才，刘鹏，李东立，廖瑞娟，石佳子，付亚波，何晓辉，王雅珺
（北京印刷学院，北京 102600）

摘要：目的 研究可降解抑菌功能薄膜的制备及性能。**方法** 将具有抗菌性能的丝瓜络纤维浸提液（LF）、微晶棉纤维素（MCC）粉末、聚乙烯醇（PVA）和乙烯醋酸乙烯酯共聚物（EVA）乳液进行不同比例的共混，采用水溶液流延成膜的方法制备出可控制释放LF抗菌剂的可降解薄膜，并研究薄膜的抗菌性能和生物降解性能。**结果** 流延膜中LF的浓度越大，薄膜缓释出的鞣质及甙类物质的浓度越高，对微生物的抑制作用也越强，但当LF的质量分数高于25%时，薄膜的基本性能会受到影响。当LF/MCC添加量（质量分数）为20%时，与对照组相比，流延薄膜的抗菌性相对提高61.5%，堆肥条件下20 d后有44.8%的成分可发生降解。**结论** 该包装薄膜属于较理想的生物降解材料。

关键词： 丝瓜络；微晶纤维素；抗菌；可降解；包装
中图分类号： TS206.4　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1001-3563（2015）11-0001-04

Preparation and Properties of Biodegradable and Controllable Bacteriostatic Functional Film

XU Wen-cai, LIU Peng, LI Dong-li, LIAO Rui-juan, SHI Jia-zi, FU Ya-bo, HE Xiao-hui, WANG Ya-jun
（Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China）

ABSTRACT: This paper studied preparation and properties of biodegradable and controllable bacteriostatic functional film. Loofah fiber extractive liquid (LF), microcrystalline cellulose (MCC), polyvinyl alcohol (PVA) and ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) emulsion were blended with different ratios. The degradable and LF controllable bacteriostatic film was prepared by aqueous tape-casting technology, and the antibacterial and biodegradable properties of the material were analyzed. With increase of the concentration of LF in the casting film, the concentration of tannins and glycosides released from the film increased accordingly and the inhibitory performance of microorganisms was stronger. However, the basic properties of the film were affected when the concentration of LF was higher than 25%. When the amount of LF/MCC was 20% (mass fraction), the antimicrobial property of the casting film increased 61.5% compared to the controls, and 44.8% of components degraded in 20 days in compost. The relavent data test showed this packaging film was an ideal biodegradable material.

KEY WORDS: loofah fiber; MCC; antibiosis; biodegradable; packaging

塑料包装的使用为人们的生活提供了便利，但丢弃后会对环境造成严重影响。塑料包装在土壤中难以降解、腐烂，分类回收困难，焚烧会产生有害物质，掩埋后会对地下水及土壤造成污染，从而妨碍动植物生长，直接或间接地危害人类的生存与健康。由此，为了响应国家生态文明建设、可持续发展的要求，寻找并制备可生物降解的、环境友好型的绿色塑料包装材料是当前解决该问题的主要途径。纤维素是自然界中含量最丰富的天然有机高分子材料，具有可再生、可降解性、亲水性、化学稳定性、生物相容性能好

收稿日期： 2015-04-30
基金项目： 国家自然科学基金（31471653）
作者简介： 许文才（1957—），男，陕西白水人，北京印刷学院教授、博导，主要研究方向为材料改性及功能包装材料开发。

等优点，且价格低廉，在绿色包装领域具有较高的研究价值。丝瓜络是丝瓜成熟干燥后的维管束，其成分主要含纤维素、半纤维素、木质素、木聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖[1]等，具有通络止痛、祛风活血、降血脂[2]、预防缺血性心肌损伤[3]和镇痛抗炎[4]的作用，目前主要用于中药材，另外还常见于制作防臭内垫、运动鞋、拖鞋等日用品。在工业领域利用丝瓜络作为载体，对污水中的镉[5]和苯酚[6]进行吸附。丝瓜络纤维改性高分子材料具有质轻、强度和硬度适中等优点，例如H. Demir等[7]研究了表面被三甲基丙硫醇修饰的丝瓜络纤维改性聚丙烯的力学性能、形态特征以及吸水性能；C.A. Boynard等[8]研究表明利用丝瓜络纤维作为聚酯增强剂是可行的。丝瓜络纤维在包装领域的应用尚属空白，文中利用丝瓜络纤维的抗菌性、普通微晶纤维素的降解性，与聚乙烯醇、EVA共混并流延吹膜，对薄膜的抗菌性和降解性能进行研究。

1 材料制备及分析测试方法

1.1 抗菌、可降解包装薄膜的制备

1）丝瓜络浸提液（LF）的制备。将80 g丝瓜络纤维（60目）和920 mL的去离子水进行混合，并在70 ℃恒温水浴中以200 r/min的速度搅拌8 h，之后用纱布过滤混合物，得到丝瓜络浸提液，置于阴凉处密封保存备用。

2）LF/MCC/PVA/EVA流延薄膜的制备。将微晶纤维素（MCC）和丝瓜络浸提液（LF）等质量比混合，搅拌均匀，得到丝瓜络纤维素乳液。将质量分数为5%的聚乙烯醇溶液和EVA等质量比混合[9]，向其中添加不同比例的丝瓜络纤维素乳液（LF/MCC），并分别以800 r/min的速度搅拌1 h，得到不同比例的共混乳液[10]。LF和MCC的固含量见表1。

表1 抗菌、可降解流延薄膜原料配比

Tab.1 The material ratio of the antibacterial and biodegradable casting film

LF质量分数/%	PVA溶液（5%）/g	EVA/g	丝瓜络纤维乳液/g
0	75	75	0
5	75	75	16.6
10	75	75	35.0
15	75	75	55.6
20	75	75	78.8
25	75	75	105.0

不同比例的共混乳液制备完成后，用涂布棒将共混乳液在PE基材上进行流延成膜，并置于温度为60 ℃的烘箱中干燥24 h，之后将流延薄膜在PE基材上小心揭下，得到厚度为60~80 μm的改性薄膜，并进行各项性能测试。

1.2 分析方法

1.2.1 抗菌性能

根据QB/T 2591—2003《抗菌塑料抗菌性能试验方法和抗菌效果》和GB 4789.2—2010《食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定》对改性薄膜的抗菌性能进行测试和评价。在改性薄膜表面接种微生物菌液（通过浸泡腐烂果蔬得到），向培养皿中倒入琼脂培养液，并设置空白对照组，同时在（36±1）℃的条件下恒温培养（48±2）h，对比菌落生长数目，计算抗菌率。

1.2.2 生物降解性能

生物降解性能是指在霉菌、细菌等自然界微生物作用下，能够降解成CO_2和H_2O等小分子的性能[11]。该实验中先将干燥改性薄膜在土壤中掩埋20 d，20 d后将薄膜取出，清除薄膜表面的泥土，并烘干后进行称量，然后比较掩埋前后薄膜的失重率变化，观察并记录薄膜的外观变化，从而分析改性薄膜的生物降解特性[12—13]。

2 结果与讨论

2.1 丝瓜络抗菌性能测试

丝瓜络纤维浸提液中含有无机盐类、糖类、鞣质、蛋白质、氨基酸、有机酸盐及甙类等能被水溶解的物质，其中鞣质和甙类具有抗菌功能[14]，因此丝瓜络浸提液内含有抗菌物质成分。该实验中，将丝瓜络纤维浸提液（LF）与MCC，PVA/EVA混合成膜后，干燥后的PVA和EVA树脂会将LF有效抗菌成分包裹并缓慢释放，迁移到薄膜，采用稀释平板计数法，对该LF改性MCC/PVA/EVA薄膜的抗菌性能进行表征测试。添加不同浓度（质量分数）丝瓜络纤维浸提液（LF）制备流延薄膜的抗菌性能见图1。

由图1可见，随着LF浓度的提高，薄膜表面滋生的菌落数量明显降低，其抗菌性能逐渐增强，当LF质量分数为25%左右时，抗菌效果最好。当样品中LF的质量分数为0，5%，10%，15%，20%，25%时，菌落总数分别为134，103，70，52，21，11个。可以看出，随着LF

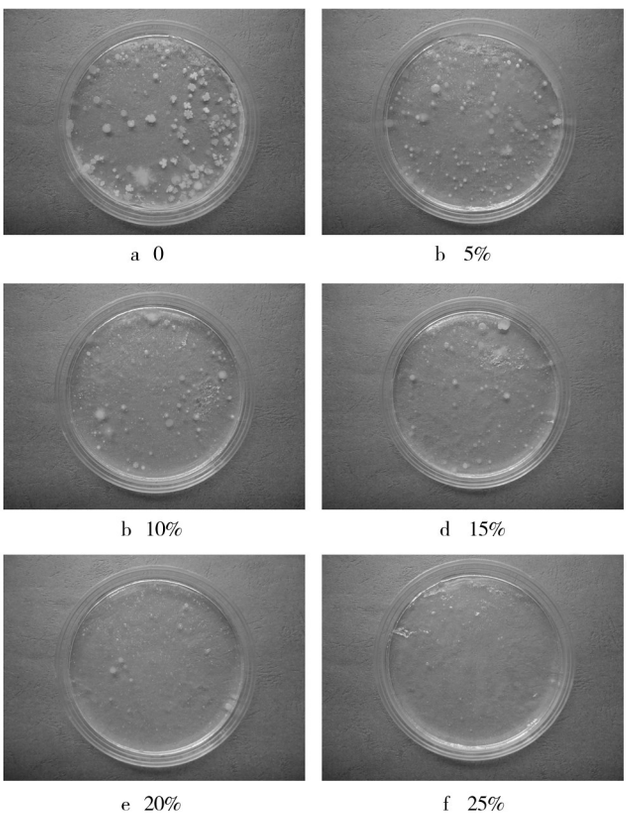

图1 不同浓度丝瓜络纤维浸提液制备的流延薄膜的抗菌性能

Fig.1 The antibacterial properties of casting films prepared by different concentrations of luffa extract

浓度的提高,菌落的数目逐渐降低,当LF的质量分数为25%时,菌落数目由134个降低至11个,降低了91.79%,即抗菌率达到91.8%。由于LF中含有水溶性的鞣质以及甙类等物质,这2种物质具有较好的抗菌性能。由此可见,流延膜中LF的质量分数为25%时,薄膜缓释出的鞣质及甙类物质的浓度较高,在不影响膜的基本性能的前提下对微生物的抑制作用最佳。

2.2 流延薄膜生物降解性能

生物降解性能是衡量包装材料绿色环保性能的重要指标。该实验中流延薄膜是由具有生物降解性的聚乙烯醇溶液(PVA)、丝瓜络纤维乳液(LF/MCC)(丝瓜络浸提液和微晶纤维素共混得到)以及具有水解性能的酯类(EVA)共混流延得到。通过对比第1天和第20天不同LF/MCC添加量的流延薄膜的土壤掩埋(堆肥)降解情况(薄膜的形貌特征及失重率),研究薄膜的生物降解性能。

在流延薄膜堆肥过程中,微生物会黏附在材料的表面,并产生降解酶,在生物降解酶的作用下,高分子链断裂,膜破碎[15],当材料的相对分子质量低于500时,会被微生物分解产生CO_2,H_2O等小分子。另外,微生物体积增大也会导致生物降解材料力学性能被破坏。由于聚乙烯醇、纤维素都是极性高分子材料,可被微生物降解,因此,其比例和微观结构对流延薄膜的生物降解性能具有决定性的影响[16]。由图2、图3及表2可知,经过20 d的土壤掩埋实验,薄膜由掩埋前的平整状态逐渐变为润胀、局部破裂到大面积破裂,最后破碎成小块薄膜,说明随着掩埋时间的延长,薄膜逐渐破碎降解,该流延薄膜具有生物降解性能。LF质量分数为0,5%,10%,15%,20%,

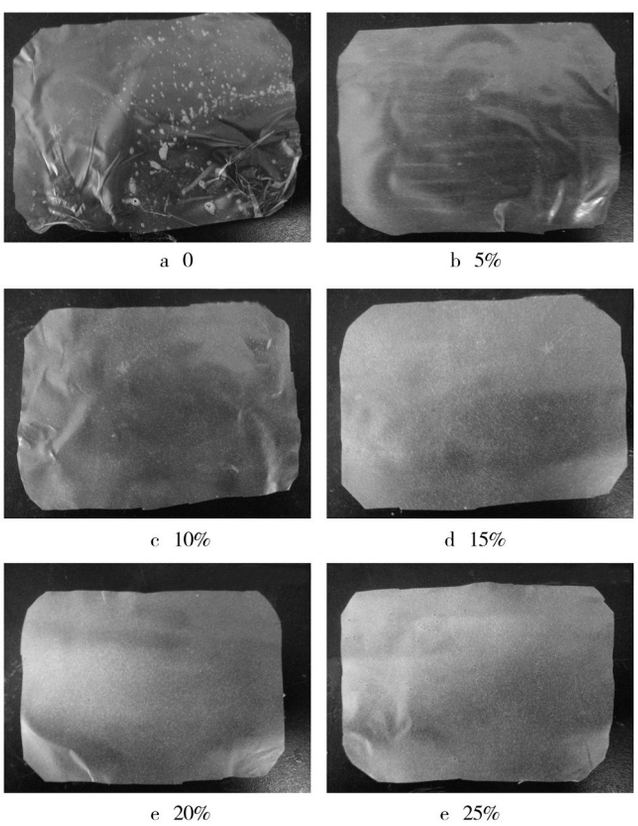

图2 不同浓度LF/MCC流延薄膜的外观形貌(第1天)

Fig.2 The morphology of LF/MCC casting film of different concentrations (day 1)

表2 不同浓度LF/MCC流延薄膜失重率

Tab.2 The weight loss rate of LF/MCC casting film of different concentrations

LF质量分数/%	第1天质量/g	第20天质量/g	失重率/%
0	1.98	0.84	53.03
5	1.75	0.84	52.00
10	2.23	1.08	51.57
15	2.48	1.28	48.39
20	2.14	1.18	44.86
25	1.87	0.95	49.20

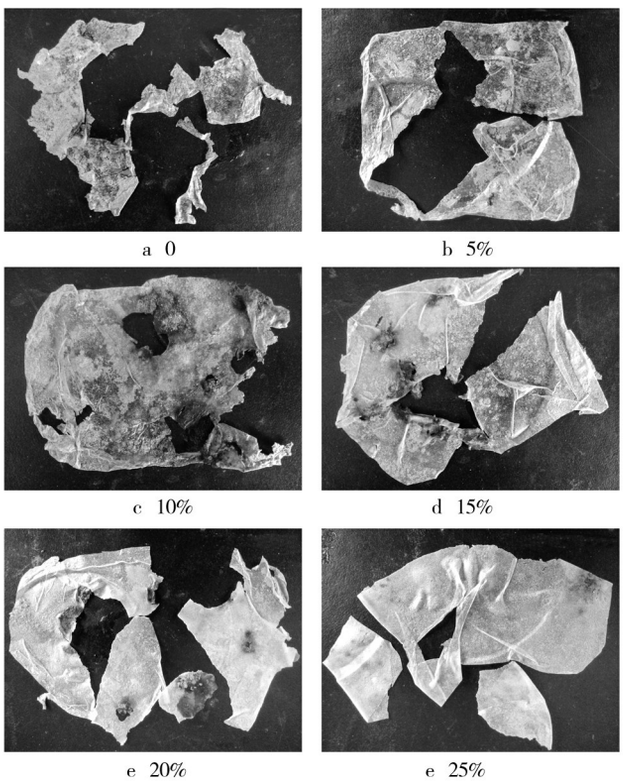

图3 不同浓度(质量分数)LF/MCC流延薄膜的外观形貌(第20天)

Fig.3 The morphology of LF/MCC casting film of different concentrations (day 20)

25%的流延薄膜土壤掩埋20 d后,失重率分别达到53.0%,52.0%,51.6%,48.4%,44.9%,49.2%,失重率呈降低趋势。这是由薄膜的可降解性和LF的抗菌性的双重作用引起的,LF浓度的增加对土壤中微生物的生长繁殖具有一定的抑制作用,但作用相对较弱,薄膜依然被逐渐降解,因此该包装薄膜属于较理想的生物降解材料。

3 结语

水溶液流延成膜的方法,采用微晶纤维素、聚乙烯醇溶液、乙烯醋酸乙烯酯共聚物及丝瓜络浸提液共混制备了具有抗菌、可降解性能的包装材料,随着LF/MCC浓度的提高,流延薄膜的抗菌性能逐渐增强。当LF/MCC的质量分数从0提高到25%时,抗菌性能提高了76.92%,在堆肥实验中,薄膜由掩埋前的平整状态逐渐变为润胀、局部破裂到大面积破裂,最后破碎成小块薄膜,土壤掩埋20 d后,流延薄膜失重率达到44.8%~54%,该流延薄膜具有生物降解性能。

参考文献:

[1] GHALI L, MSAHLI S, ZIDI M, et al. Effect of Pre-treatment of Luffa Fibers on the Structural Properties[J]. Materials Letters, 2009, 63(1): 61—63.

[2] 李菁,付永梅,朱伟杰,等. 丝瓜络对试验性高血脂大鼠的降血脂效应[J]. 中国病理生理杂志, 2004, 20(7): 1264—1266.
LI Qing, FU Yong-mei, ZHU Wei-jie, et al. Effects of Retinervus Luffae Fructuson Serum Lipid Level in Experimental Hyperlipidemia Rats[J]. Chinese Journal of Pathophysiology, 2004, 20(7): 1264—1266.

[3] 关颖,李菁,朱伟杰,等. 丝瓜络对小鼠心肌缺血性损伤的预防效应[J]. 中国病理生理杂志, 2006, 22(1): 68—71.
GUAN Ying, LI Qing, ZHU Wei-jie, et al. Retinervus Luffae Fructusprotects against the Myocardial Ischemic Injury in Mice[J]. Chinese Journal of Pathophysiology, 2006, 22(1): 68—71.

[4] 康白,张义军,李华州. 丝瓜络镇痛、抗炎作用的研究[J]. 中医药研究, 1992(5): 45—46.
KANG Bai, ZHANG Yi-jun, LI Hua-zhou. Study on the Effect of Luffa of Analgesic, Anti-inflammatory[J]. Study of traditional Chinese Medicine, 1992 (5): 45—46.

[5] NASREEN A, ASMA S, MUHAMMED II. Chlorella Sorokiniana Immobilized on the Biomatrix of Vegetable Sponge of Luffa Cylindrical: A New Systerm to Remove Cadmium Ftom Contaminated Aqueous Medium[J]. Bioresource Technology, 2003, 88(2): 163—165.

[6] GHANIA H, YKHLEF L, FATIHA S, et al. Study of Static Adsorption System Phenol/Luffa Cylindrica Fiber for Industrial Treatment of Wastewater[J]. Energy Procedia, 2012, 18: 395—403.

[7] DEMIR H, ATIKLER U, BALK se D, et al. The Effect of Fiber Surface Treatments on the Tensile and Water Sorption Properties of Polypropylene-luffa Fiber Composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(3): 447—456.

[8] BOYNARD C A, d'ALMEIDA J R M. Morphological Characterization and Mechanical Behavior of Sponge Gourd (Luffa cylindrica)-polyester Composite Materials[J]. Polymer-plastics Technology and Engineering, 2000, 39(3): 489—499.

[9] 王华林,盛敏刚,翟林峰,等. 聚乳酸/聚乙烯醇共混膜的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(5): 229—231.
WANG Hua-lin, SHENG Min-gang, ZHAI Lin-feng, et al. Preparation of Polylactic Acid/Polyvinyl Alcohol Blend Film [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(5): 229—231.

[10] 徐永建,敬玲梅. 微晶纤维素特性的研究[J]. 陕西科技大学学报, 2010, 28(2): 54—57.
XU Yong-jian, JING Ling-mei. Study of the Characteristics of Microcrystalline Cellulose[J]. Journal of Shaanxi University of

(下转第9页)

with Carvarol and Thymol for Active Packaging[J]. Journal of Food Engineering,2012,109:513—519.

[4] FUENMAYOR CA, MASCHERONI E, COSIO MS, et al. Encapsulation of R-(+)-Limonene in Edible Electrospun Nanofibers[J]. Chemical Engineering Transactions, 2013, 32: 1771—1776.

[5] KAYACI F, UMU OCO, TEKINAY T, et al. Antibacterial Electrospun Poly(Lactic Acid) (PLA) Nanofibrous Webs Incorporating Triclosan/Cyclodextrin Inclusion Complexes[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2013,61:3901—3908.

[6] APPENDINI P, HOTCHKISS J H. Review of Antimicrobial Food Packaging[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies,2002,3:113—126.

[7] ITO F, FUJIMORI H, HONNAMI H, et al. Control of Drug Loading Efficiency and Drug Release Behavior in Preparation of Hydrophilic-drug-containing Monodisperse PLGA Microspheres[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine,2010,21(5):1563—1571.

[8] HOFMAN D, FRITZ L, ULBRIEH J. Molecular Simulation of Small Molecule Diffusion and Solution in Dens Amorphous Polysiloxanes and Polyimides[J]. Comput Theor Polym Sci, 2000,10:419—436.

[9] LEE C H, AN D S, LEE S C, et al. A Coating for Use as an Antimicrobial and Antioxidative Packaging Material Incorporating Nisin and α-tocopherol[J]. Journal of Food Engineering,2004,62:323—329.

[10] UZ M, ALTINKAYA S A. Development of Mono and Multilayer Antimicrobial Food Packaging Materials for Controlled Release of Potassium Sorbate[J]. LWT-Food Science and Technology,2011,44:2302—2309.

[11] FARKHONDEH M, HOSSEIN E, JALIL M. Molecular Dynamics Simulation of Diffusion and Permeation of Gasses in Polystyrene[J]. Polymer,2010,51(1):300—307.

[12] 史翠平. PVA缓释/控释包装薄膜的研究[D]. 长沙:湖南工业大学,2012.
SHI Cui-ping. Research on PVA Slow-release/Controlled-release Packaging Film[D]. Changsha: Hunan University of Technology,2012.

[13] 汪宝林. 聚乙烯醇结构与性能的研究[J]. 中国胶黏剂,2014,23(3):30—36.
WANG Bao-lin. Study on Structure and Properties of Polyvinyl Alcohol[J].China Adhesives,2014,23(3):30—36.

[14] DESAI T, KEBLINSKI P, KUMAR S K. Molecular Dynamics Simulation of Polymer Transport in Nanocomposites[J]. J Chem Phys,2005,122(13):1349101—1349108.

[15] 王平利. 塑料包装材料中化学物扩散系数的分子动力学研究[D]. 广州:暨南大学,2010.
WANG Ping-li. Studies on Diffusion Coefficients of Migrants in Plastic Packaging by Molecular Dynamics[D]. Guangzhou: Jinan University,2010.

(上接第4页)

Science and Technology,2010,28(2):54—57.

[11] 张惠珍,刘白玲,罗荣,等. 聚乙烯醇的分子量及醇解度对其生物降解性的影响[J]. 中国科学院研究生院学报,2006,23(5):607—612.
ZHANG Hui-zhen, LIU Bai-ling, LUO Rong, et al. Effects of Molecular Weights and Degree of Hydrolysis of Poly (Vinyl Alcohol) on Its Biodegradation[J]. Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2006, 23(5): 607—612.

[12] 郑学晶,霍书浩. 天然高分子材料[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
ZHENG Xue-jing, HUO Shu-hao. Natural Polymer Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press,2010.

[13] 刘白玲,曾祥成,杨金华,等. 聚乙烯醇生物降解的影响因素[J]. 材料研究学报,2000(S1):108—112.
LIU Bai-ling, ZENG Xiang-cheng, YANG Jin-hua, et al. The Influencing Factors of PVA Biodegradation[J]. Chinese Journal of Materials Research,2000(S1):108—112.

[14] 戈进杰,吴睿,邓葆力,等. 基于甘蔗渣的生物降解材料研究(Ⅰ)甘蔗渣的液化反应和聚醚酯多元醇的制备[J]. 高分子材料科学与工程,2003(2):194—198.
GE Jin-jie, WU Rui, DENG Bao-li, et al. Studies on the Biodegradable Polyuerthane Materials Based on Bagasse (I) the Liquefaction of Bagasse and Preparation of Polyther Ester Polyol[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003 (2):194—198.

[15] 黎炎,李文嘉,王益奎,等. 丝瓜络化学成分分析[J]. 西南农业学报,2011,24(2):529—534.
LI Yan, LI Wen-jia, WANG Yi-kui, et al. Analysis on Chemical Constituents of Retinerus Luffae Fructus[J]. Southwestern China Journal of Agricultural Science, 2011, 24(2): 529—534.

[16] 李淑萍. 聚乙烯醇与淀粉流延薄膜的研究[J]. 山西化工,2007,27(5):11—12.
LI Shu-ping. Study on Film of Polyvinyl Alcohol Blended with Starch[J]. Shanxi Chemical Industry,2007,27(5):11—12.