

[新设备·新材料·新方法]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2017.05.012

# 季铵盐类抗菌包装纸制备技术

张雯<sup>1</sup>, 陈光<sup>2</sup>, 张新昌<sup>1</sup>

(1. 江南大学机械工程学院, 江苏无锡 214122; 2. 江苏神涛环保科技有限公司, 江苏南通 226000)

**摘要:**为了以一种季铵盐类抗菌剂作为功能性助剂,制备具有一定抗菌性能的纸包装材料,并研究其性能。以硫酸盐针叶木浆为基材,以表面涂覆和湿部添加2种方式,加入不同质量分数的抗菌剂,通过热压工艺制备抗菌性纸包装材料,并对材料功能进行测试,从而确定最佳质量分数及工艺参数。结果表明抗菌剂质量分数、添加方式、工艺参数的选择与材料性能密切相关。以表面涂覆的方式、使用相比较绝干浆质量比为0.8 mg/g的抗菌剂、在热压温度为100℃下热压20 min的方案最优。

**关键词:**抗菌包装纸;双阳离子季铵盐;热压温度;抗菌剂;表面涂覆;湿部添加

中图分类号:TB484 文献标志码:A 文章编号:1005-2895(2017)05-0052-05

## Preparation Technology Research on Quaternary Ammonium Antibacterial Paper Packaging

ZHANG Wen<sup>1</sup>, CHEN Guang<sup>2</sup>, ZHANG Xinchang<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China;

2. Jiangsu Shentao Environmental-Friendly Science & Technology Company Limited, Nantong, Jiangsu 226000, China)

**Abstract:** In order to use a quaternary ammonium salt as an antibacterial agent for functional additives, antibacterial paper packaging materials were prepared and its performance properties were studied. Softwood kraft pulp as substrate, added different concentrations of antimicrobial agents by using two ways of surface coating and wet end, prepared antibacterial paper packaging materials by means of hot pressing process, and tested the functional materials to determine the optimal concentration and process parameters. The result shows that antibacterial agent concentration, adding method, process parameter selection are closely related to material properties. Surface coating, antibacterial agent quality ratio 0.8 mg/g compared to the oven dry pulp, hot pressing temperature 100℃, hot press time 20 minutes is the optimal solution.

**Keywords:** antibacterial paper; dicationic quaternary ammonium salt; hot pressing temperature; antibacterial agent; surface coating; wet end addition

目前,控制微生物危害人类健康最有效的方式之一就是使用抗菌剂和抗菌材料<sup>[1]</sup>,这促进了具有抗菌特性的材料和用品的开发,各种抗菌产品也因此大量出现<sup>[2]</sup>。

抗菌包装材料是指某些具备一定抑制菌落和杀菌特性的包装材料<sup>[3-4]</sup>。材料抗菌性是指在一定时间内,能够有效抑制细菌等微生物在相关材料上的生长和繁

衍,或者能够致使细菌等微生物死亡的特性<sup>[5]</sup>。利用喷淋、施胶、涂覆及浸渍等相关工艺,将具备抗菌特性的试剂添加到样品纸张之中,使纸张具备一定抗菌性能,进而制得抗菌纸包装材料<sup>[6]</sup>。目前,运用抗菌纸包装的产品在国外已经涉及到与人们生活密切相关的各个方面,如包装衬垫、包装盒及果树生长袋等<sup>[7]</sup>;而在国内,除了医药方面有使用相关的抗菌纸,其他领域

收稿日期:2017-01-23;修回日期:2017-03-15

第一作者简介:张雯(1993),女,湖北咸宁人,硕士研究生,主要研究方向为包装材料与制品。通信作者:张新昌(1961),男,河南南阳人,教授,硕士生导师,主要研究方向为产品包装技术、包装材料与制品。E-mail:zxc89@126.com

几乎很少涉及<sup>[8]</sup>。

在国内外已有的抗菌纸研究中,使用的抗菌剂多为无机抗菌剂,其安全性能好,但造价成本高且不够稳定<sup>[9]</sup>。随着人们环保意识的加强,利用季铵盐等发展环境友好型抗菌剂逐渐成为科研趋势<sup>[10]</sup>。阴雪松阐述了季铵盐高分子抗菌剂具有成本低、抗菌效率高的特点。通过试验制得的抗菌剂,其基团能克服小分子抗菌剂易挥发、有毒性及不环保的特点<sup>[11]</sup>。洪英等通过试验,制备了一种季铵盐壳聚糖类抗菌纸包装产品,其抗菌效果优良<sup>[12]</sup>。Carter等通过湿部添加的方式制得抗菌纸张,发现抗菌剂和纤维是在干燥过程中进行结合的<sup>[13]</sup>。韩国的Lee等通过乳酸链球菌素(nisin)和壳聚糖的结合,制得抗菌纸,而这种结合制得的抗菌剂和一般的抗菌效果相比,有更广谱的抑菌效果<sup>[14]</sup>。

基于上述情况,课题组以硫酸盐针叶木浆为基材,加入不同质量分数的季铵盐抗菌剂,以表面涂覆和湿部添加2种方式,通过热压工艺制备一种抗菌性纸包装材料。这种季铵盐类抗菌剂拥有优异的抗菌性能,其对金葡萄球菌抑菌率为96.1%,对大肠杆菌抑菌率为97.6%。而添加该抗菌剂制得的纸包装材料能有效抑止菌落在纸张上大量滋生,避免产生菌斑而影响产品的销售。且抗菌纸与普通的纸包装材料相比,具有外观精致、对人体无害等优势。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

主要试验材料包括:

某公司的神涛1号(季铵化的苯乙烯马来酸酐共聚物)<sup>[15]</sup>;牛肉膏(BR);琼脂及蛋白胨有机化合物;含水率75%的硫酸盐针叶木浆;大肠杆菌(革兰氏阴性菌代表,ATCC25922,Escherichia coli)。

### 1.2 仪器与设备

电子天平,JCS-600;GBJ-A型纤维解离器;ZQJ1-B-II型纸样抄取器;ZQYC II型油压机;HYG-A型全温摇瓶柜;Y802A恒温烘箱;金相显微镜,BMM-55E。

### 1.3 试验方法

#### 1) 湿部添加制备抗菌纸

抄取定量为60 g/m<sup>2</sup>的纸片,可先将含有一定水分的湿浆,使用纤维标准解离器进行疏解,然后在浆中加入不同量的抗菌剂。此时,绝干纤维中含抗菌剂分别为0.0,0.2,0.5,0.8,1.1和1.4 mg/g。经过一段时间的浸泡之后,使用纸样抄取器进行抄片步骤。

#### 2) 表面涂覆制备抗菌纸

使用去离子水,分别配制质量分数为0%,

0.02%,0.05%,0.08%,0.11%,0.14%的神涛1号抗菌剂稀释液。然后分别将上述稀释液装于不同托盘,并保证溶液有一定的液位高度。取定量为60 g/m<sup>2</sup>的空白纸页(此处所使用的空白纸页均是使用硫酸盐针叶木浆为原料抄得的原浆纸),将其平铺在托盘液体内,不能有折叠,以保证纸张表面和液体有充分的接触。

#### 3) 抗菌性能测试方法

抗菌性能测试参见GB 4789.2—2010和GB/T 12661—2008。

##### ①培养基配制

将蛋白胨有机化合物、NaCl、酵母粉3者以2:2:1的比例混合,使用去离子水进行调配,加热到完全溶解,加碱调节pH值到7.2~7.4,装入三角瓶(不超过三角瓶总容量的1/5);将瓶口使用纱布封住,纱布采用8层纱布,并在其表面盖一层牛皮纸,随后绳子绑紧瓶口,再投入高温高压锅之中进行灭菌处理,处理温度为121℃,压力为0.1 MPa,灭菌彻底完成时间大约需要40 min。固态培养基就是在以上液态培养基之中加入1.5%的琼脂材料,以同样方法进行高压灭菌。而且在50℃左右的温度下须取出固态培养基,以防止其使用前凝固。

本次试验所使用的培养基为大肠杆菌专用的培养基(伊红美蓝琼脂)。通过将蛋白胨10 g、磷酸氢二钾2 g、琼脂15 g、乳糖10 g、伊红0.4 g及美蓝0.065 g等原料进行混合制得,最终pH值为7.1±0.2。伊红和美蓝分别是抗菌剂和pH指示剂。用此培养基培养大肠杆菌呈现紫黑色或者呈现中心区域黑色向外围区域渐变无色透明的颜色。取适量伊红美蓝培养基原料按比例加去离子水或蒸馏水,加热充分搅拌至培养基完全溶解,溶解后液体颜色呈紫红色,然后将液体分别灌装于三角瓶之中,并用8层纱布及1层牛皮纸进行封口,随后放入灭菌锅进行高压高温(121℃)灭菌。取出后培养基呈透明的水红色液体,待培养基冷却至50℃左右,颜色变深,保证在操作无菌的条件下,将其倾注入于灭菌平皿内备用。

##### ②菌种活化

在距离无菌试验的前一天,需要将大肠杆菌的菌种进行18~24 h的传代培养,然后在无菌工作台上,用接种环轻轻地挑取一环,并通过划线法的方式,将其接种至斜面培养基上。放置在培养箱之中,在37℃下培养24 h,随后置入冰箱冷藏,温度控制在4℃,防止

微生物大量增殖。

③菌悬液的制备

在确保环境及操作等均无菌前提下,在培养基上使用接种环轻轻挑取一环经过活化后的菌种,将其放入营养肉汤培养基中,慢慢地摇匀,然后再放入恒温震荡培养箱中,摇床速度为 120 r/min,37 °C 下震荡培养 24 h,即获得菌悬液。在菌悬液中加入无菌水,进行稀释处理,并通过平板计数法测定其菌落总数。通过使用梯度稀释的方式,将其稀释至 1 × 10<sup>-6</sup> cfu/mL,备用。将获得的菌悬液装入三角瓶,用纱布封住瓶口,放入 4 °C 冰箱内保存,稀释后的菌悬液保存时间不得超过 24 h。

④神涛 1 号抗(抑)菌溶液的配制

将质量分数为 45% 的神涛 1 号溶液用无菌水进行稀释,分别配制质量分数为 0.02%, 0.05%, 0.08%, 0.11%, 0.14% 的神涛 1 号稀释液,分别装于 5 支试管里,并用 8 层纱布及 1 层牛皮纸进行封口处理。然后放入灭菌锅 121 °C 下高压灭菌待用。

⑤测试方法

用无菌移液管移取已配好待用的神涛 1 号抗菌剂稀释液于相应的平皿内,随后加入已配好待用的菌悬液各 1mL,再加入 15 mL 的营养琼脂培养基之中,摇晃均匀,静置待冷却凝固,随后翻转平皿,37 °C 下分别连续培养大肠杆菌 24,36,48,60 和 72 h,同时用同样方法添加无菌水代替抗菌剂所得的培养基,使其作为阳性空白对照组。观察培养基之中的菌种的生长情况,记录菌落数量,按下式求出抗菌效率

η = 100% × (1 - A<sub>0</sub> ÷ A<sub>n</sub>)。 (1)

式中:η 为抗菌效率,% ;A<sub>0</sub>为实验组菌落数;A<sub>n</sub>为对照组菌落数。

1.4 试验方案设计

1) 抗菌剂质量分数单因素试验

将已配好待用的神涛 1 号抗菌剂稀释液采用 1.3 节的抗菌性能测试试验,在试验中,研究神涛 1 号抗菌剂本身的抗菌效率以及抗菌效率与抗菌剂质量分数的变化趋势。

2) 抗菌效率工艺参数正交试验

根据抗菌性纸张在抄造过程的影响因素进行正交实验,主要包括以下因素:抗菌剂质量分数、添加方式、温度及时间,再选取相关因素水平。找出合适的正交试验表。试验通过 IBM 的 SPSS 软件设计了混合水平正交表的 L9(2 \* 33)。各因素水平设置如表 1 所示。

表 1 抗菌效率工艺参数正交实验因素表

Table 1 Antibacterial efficiency technological parameters of orthogonal test

Table with 5 columns: 水平, 添加方式, 抗菌剂质量分数 B/%, 热压温度 C/°C, 热压时间 D/min. Rows 1-3 show different experimental conditions.

2 结果与讨论

2.1 抗菌剂质量分数对抗菌性能的影响

采用 1.3 节的试验步骤,根据抗菌剂质量分数单因素试验方案设计制备 1~6 号试样(a<sub>0</sub> 代表空白对照组;a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, a<sub>3</sub>, a<sub>4</sub>, a<sub>5</sub> 分别表示质量分数为 0.02%, 0.05%, 0.08%, 0.11% 和 0.14% 的抗菌剂组),并进一步检测其抗菌性,具体实验结果如表 2 和图 1 所示。

表 2 抗菌剂质量分数对样品抗菌性的影响

Table 2 Effect of antimicrobial agent concentration on antibacterial activity

Table with 6 columns: 试样, 24 h, 36 h, 48 h, 60 h, 72 h. Rows a0-a5 show bacterial count (菌落数 × 10^6) at different time points.

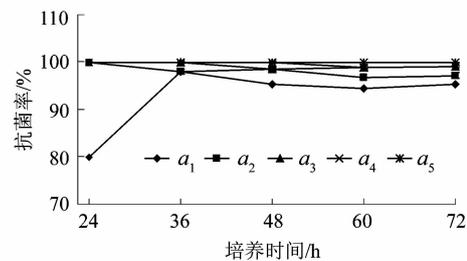


图 1 抗菌剂质量分数对样品抗菌效率的影响趋势

Figure 1 Effective trend of antimicrobial agent mass fraction on antibacterial efficiency

由表 2 和图 1 可知,当抗菌剂与绝干纤维质量比为 0.2 mg/g 时已经有超过 80% 的抗菌效率,随着抗菌剂质量分数的增高,抗菌效率先增高后达到峰值。抗菌剂中有效成分为季铵盐,质量分数为 45%,使用微量酒精作为助溶剂,抗菌组分中的马来酸酐可与其他

分子中的 $-NH_2$ 、 $-OH$ 等活泼氢基团牢固结合,其长链烷基( $CH_3$ )提高了活性基团与微生物的脂溶性磷脂双分子层之间的相容性,从而提高了高分子聚合物之间的结构稳定性,残留毒性大大降低,因而具备较强的化学稳定性。

大肠杆菌的外膜是由脂多糖层组成,疏水性的分子无法通过这层外膜,由于季铵类基团具有一定的亲水性能,因此对于这一类的革兰氏阴性菌有着特别的渗透性能<sup>[16]</sup>。

考虑到大部分纸张纤维呈现负电荷的特性,其对阳离子型添加剂具有一定吸附作用<sup>[17]</sup>。为了降低成本,并满足纸包装所需要的抗菌效率,选择质量分数为0.02%、0.05%和0.08%的添加剂添加到纸张中,进行进一步的研究。

## 2.2 工艺参数对试样表面抗菌性能的影响

采用1.3节的实验步骤,按照表1进行正交水平试验,所得实验结果如表3和表4所示。

表3 工艺配方试验结果

Table 3 Technological formula test results

试验号	添加方式 A	抗菌剂质 量分数 B/%	热压温度 C/°C	热压时间 D/min	抗菌率/%
1	表面涂覆	0.02	100	40	83.46
2	湿部添加	0.08	100	20	89.23
3	湿部添加	0.05	100	30	86.35
4	湿部添加	0.05	60	40	23.75
5	湿部添加	0.02	60	20	18.97
6	湿部添加	0.02	80	30	35.67
7	表面涂覆	0.08	60	30	30.91
8	表面涂覆	0.05	80	20	45.75
9	湿部添加	0.08	80	40	42.43

表4 正交试验分析表

Table 4 Orthogonal test table

因素	$k_1$	$k_2$	$k_3$	R
A	0.494 0	0.533 7		0.084 6
B	0.460 3	0.519 5	0.541 9	0.127 2
C	0.245 4	0.412 8	0.863 5	0.964 1
D	0.513 2	0.509 8	0.498 8	0.022 4

以每个工艺参数的1,2,3水平下抗菌率的平均值记作 $k_1, k_2, k_3, R$ 为极差。从表3和表4可以看出,各个影响因素对抗菌率的影响程度为 $C > B > A > D$ 。即对抗菌率影响程度最大的是温度对其的影响,其次是抗菌剂质量分数、添加方式,而热压时间的影响相对最小。

从均值中可以看出添加方式的第2水平值最大,

即为此水平的效果最好,同理可以得出抗菌剂质量分数、热压温度、热压时间的最优值。由此可以得到上述环境中的最佳因素组合为 $A_2B_3C_3D_1$ ,即采用表面涂覆的方式,添加质量分数为0.08%,温度为100℃,时间为20 min时,抗菌效果最好。

从分析的结果来看,表面涂覆添加神涛1号抗菌剂比通过湿部添加更有效。分析其原因,从宏观上来讲:一方面通过湿部添加时,神涛1号抗菌剂在样品的抄片阶段,会降低有效成分的留存率,使实际保留在纸张中的有效成分低;另一方面将抗菌剂直接涂覆在纸张表面,能够更直接有效地与细菌接触,从而更好地起到了杀菌的作用。从微观上来讲,不排除其在表面涂覆时,神涛1号抗菌剂中的季铵盐的衍生物,在纸张的表面能够形成不完整的膜,隔离了纸张和外界环境的接触,在一定程度上,起到了很好的抗菌作用。

## 2.3 试样的金相显微镜分析

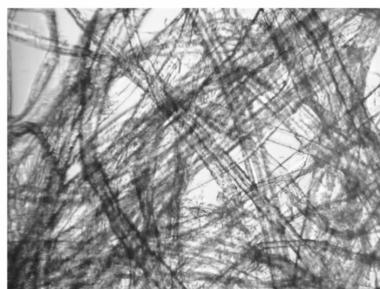
抗菌纸试样的纤维形态如图2所示。



(a) 空白组纸张纤维



(b) 表面涂覆后纸张纤维



(c) 湿部添加纸张纤维



(d) 处理后纸张纤维

图2 纸张纤维形态图

Figure 2 Paper fiber morphology

图2中,空白对照组的纸张纤维间的分布有非常多的孔洞,并且纤维也比较纤细。而通过表面涂覆和湿部添加神涛1号抗菌剂后,对纤维起到了加固的作用,纤维增粗。从图2(d)处理后对局部纸张纤维的放大图中,可以分析出季铵盐通过一定程度上对纤维间空隙的填充,并且纤维表面包覆了一层不完整的膜,从而隔绝了其与外界环境的接触。如图2(b)和图2(c)所示,纤维中仍然为纸样的网孔结构,因而其仍具有纸张原有的质感。后续的试样物理机械性能测定也证明,苯乙烯-马来酸酐共聚物水解后的产物具有良好的成膜性,会在纸张表面形成不完整的薄膜。苯乙烯-马来酸酐共聚物称为两亲聚合物,这类聚合物具备捕获某种低分子有机物的能力。若有机物的低分子中存在可以与这类共聚物中的羟基形成氢键的极性官能团,则彼此可以形成有效的相互作用,进而低分子被捕获。同时抗菌剂中的季铵盐呈阳离子性,能够与呈阴离子性的纤维发生静电中和作用,使各纤维之间的静电斥力得到的有效降低,提升各纤维的连接力度,有利于提升纸张物理机械性能。

### 3 结语

本实验采用表面涂覆和湿部添加来添加不同质量分数的抗菌剂,有效扩展了季铵盐类抗菌剂在包装行业的应用,探索了季铵盐抗菌剂本身的抗菌性能及成纸的抗菌性能,并通过对成纸的显微分析,来分析抗菌剂的作用方式。经过实验发现,抗菌剂质量分数、添加方式、热压温度及时间等参数与成纸的抗菌性能密切相关。通过采取表面涂覆的方式、使用绝干浆量含抗菌剂为0.8 mg/g、热压温度为100℃、热压时间为20 min的方案最优,其抗菌率达到96.4%。

由于时间有限,本实验还有诸多有待完善提高之处,还需要进一步进行研究探讨。比如通过对浆料测

定Zeta电位,来分析在表面涂覆和湿部添加2种方式下抗菌剂的残留情况。本实验只对针叶木化学浆制得的纸张进行处理,还可以考虑此实验方法对其他种类化学浆制得纸张的处理效果以及对同种浆料不同打浆度的影响实验。

### 参考文献:

- [1] 杨飞,陈克复,杨仁党,等. 抗菌剂及其在抗菌纸中的应用[J]. 中国造纸,2006,25(8):51-55.
- [2] 孙保兴,李莉. 抗菌消毒型表面活性剂的研究与开发[C]//全国第七次工业表面活性剂技术经济与应用开发会议论文集. 大连:中国化学学会,1998:21-24.
- [3] ELEGIR G, KINDL A, SADOCCO P, et al. Development of antimicrobial cellulose packaging through laccase-mediated grafting of phenolic compounds[J]. Enzyme and microbial technology, 2008, 43(2):84-92.
- [4] MARTINS N C T, FREIRE C S R, NETO C P, et al. Antibacterial paper based on composite coatings of nanofibrillated cellulose and ZnO[J]. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 2013, 417:111-119.
- [5] 杨开吉,苏文强,陈京环. 多功能抗菌纸的开发与应用[J]. 中国造纸,2007,26(9):44-46.
- [6] HONG Ying, TANG Lize. Research on properties of antibacterial paper sprayed by nano-chitosan[J]. Advanced materials research, 2014, 926:214-217.
- [7] 陈亮. 抗菌壳聚糖包装纸的性能研究[D]. 南宁:广西大学,2006:11-15.
- [8] 张静. 抗菌功能的抗菌纸研究[D]. 贵阳:贵州大学,2006:23-25.
- [9] 袁麟,钱学仁. 国内外抗菌纸的研发现状与发展趋势[J]. 中国造纸,2013,32(2):56-60.
- [10] 佟会,邱树毅. 季铵盐类抗菌剂及其应用研究进展[J]. 贵州化工,2006,31(5):1-7.
- [11] 阴雪松. 季铵盐高分子抗菌树脂的合成及表征[D]. 杭州:浙江工业大学,2013:17-18.
- [12] 洪英,钟泽辉,龚慧芳,等. 季铵盐壳聚糖抗菌纸的性能研究[J]. 包装工程,2013(19):34-36.
- [13] CARTER L D, REAVES C L. Opened wet processed intermediate natural fiber product suitable for formation into end use fiber products with long-lasting antimicrobial properties and method: US 5786282[P]. 1998-07-28.
- [14] LEE C H, AN D S, PARK H J, et al. Wide-spectrum antimicrobial packaging materials incorporating nisin and chitosan in the coating[J]. Packaging technology and science, 2003, 16(3):99-106.
- [15] 江苏神涛环保科技有限公司. 一种新型高分子季铵盐抗菌整理剂的制备方法及应用:201410427694.7[P]. 2016-01-13.
- [16] 赵希荣,夏文水. 二元取代壳聚糖季铵盐的抗菌活性[J]. 食品与生物技术学报,2006,25(5):55-60.
- [17] 曾旭,张红杰,胡稳,等. 高效抗菌纸的研究进展[J]. 纸和造纸, 2015, 34(5):54-60.