

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.009

PE/艾草提取物抗菌薄膜制备及性能

闫宗莹,倪雨涛,廖宝宝,张军,付蕾,许磊

(陕西理工大学材料科学与工程学院,陕西汉中 723000)

摘要:用乙醇将艾草中的有效抗菌成分提取出来,并与粉状聚乙烯(PE)混和干燥后挤出造粒,进而吹塑成薄膜。通过熔体流动速率、X射线衍射、红外光谱、拉伸性能、热性能以及抗菌性的测试,研究了艾草提取物的添加对PE薄膜性能的影响。结果表明,艾草提取物的添加不会改变PE材料的晶型和分子结构,但会降低PE结晶度;耐热性和断裂伸长率有所提高,艾草提取物中含有的多种有机醇、酯等物质,增加了分子链的移动性和可塑性,使PE分子的柔韧性增强,结晶度降低;艾草提取物的添加对大肠杆菌具有一定的抗菌效果。

关键词:艾草提取物;PE薄膜;抗菌

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0048-05

Preparation and Properties of PE/Wormwood Extract Antibacterial Film

Yan Zongying, Ni Yutao, Liao Baobao, Zang Jun, Fu Lei, Xu Lei

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract: The effective antibacterial components in wormwood were extracted with ethanol, mixed with powdered polyethylene (PE), PE/wormwood extract powder was dried, extruded, pelleted, and then blown into films. The effects of wormwood extract on the properties of PE films were studied by melt flow rate, x-ray diffraction, infrared spectrum, tensile properties, thermal properties and antibacterial properties. The results show that the addition of wormwood extract will not change the crystal form and molecular structure of PE, but will reduce the crystallinity of PE, the heat resistance and elongation at break are improved. A variety of organic alcohols, esters and other substances contained in wormwood extract increase the mobility and plasticity of molecular bonds, enhance the flexibility of PE molecules, and reduce the crystallinity. The addition of wormwood extract has great impact on the large intestine bacillus has certain antibacterial effect.

Keywords: argy wormwood; PE film; antibacterial

塑料薄膜是用聚乙烯(PE)、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等树脂制成的薄膜,常用于食品、产品的包装和覆膜层。塑料包装及塑料包装产品已经广泛地应用于食品、医药、化工等领域。抗菌塑料是具有抗菌功能的塑料,是一类在使用环境中本身对沾污在塑料上的细菌、霉菌、酵母菌、藻类甚至病毒等起抑制或杀灭作用的材料,通过抑制微生物的繁殖来保持自身清洁。抗菌塑料使用中首先要满足塑料作为基本材料使用时对其物理、化学、力学等性能的必要要求,同时要考虑具备抗菌这一特殊功能要求以及

由此产生的附加因素。因此,抗菌塑料要有良好力学强度、化学稳定性,良好的可加工性。在抗菌性方面,要求抗菌塑料能够适应使用环境,并应当有高效、广谱、长效的抗菌性。由于抗菌塑料中含有少量抗菌剂,因此要求所用抗菌剂达到规定的卫生安全性,并使终极抗菌塑料成品达到无毒、无异味、对环境无害的要求^[1-2]。现有抗菌塑料是将有抗菌作用的材料加入到塑料中,使塑料也具有抗菌作用;加入的材料基本有三类:金属或金属化合物、有机铵盐、生物抗菌剂。如 Yang Feiwen 等^[3]研究的铜锌

基金项目: 2020年陕西省大学生创新创业训练计划项目(S202010720098)

通信作者: 付蕾,高级实验师,主要从事高分子功能材料的性能表征方面研究 E-mail: 424788717@qq.com

收稿日期: 2021-01-26

引用格式: 闫宗莹,倪雨涛,廖宝宝,等. PE/艾草提取物抗菌薄膜制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4):48-52.

Yan Zongying, Ni Yutao, Liao Baobao, et al. Preparation and properties of PE/wormwood extract antibacterial film[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):48-52.

合金聚乳酸(PLA)抗菌材料和 R. Anasuya 等^[4]研究的锌蒙脱土插层高密度聚乙烯纳米复合抗菌材料;刘源等^[5-7]都对高分子季铵盐为抗菌剂的塑料有研究;可用于塑料的天然生物抗菌剂有松木/云杉松香、壳聚糖、茶多酚、大黄提取物等^[8-11]。

艾草,菊科蒿属植物,因其全草入药,具有温经、祛湿、散寒、止血、抑菌、抗虫和抗氧化等功效,李时珍称其为草医,也有草中钻石的称号。艾草提取物中含有石竹烯、十氢二甲基甲乙烯基萘酚、桉油烯醇、萜烯醇等,对大肠杆菌、四联球菌和芽孢杆菌等细菌有着抑制和杀灭作用^[12]。查阅文献[13],未见将艾草添加到塑料薄膜中的报道,于是笔者尝试将艾草提取液与 PE 混合,制备出含有艾草提取物的抗菌 PE 复合母粒,并吹膜;分析了未加艾草提取物的 PE 薄膜和加入艾草提取物的 PE 复合薄膜的拉伸性能、结晶度、抗菌性等性能,为进一步利用天然抗菌材料改性塑料薄膜提供可靠实验数据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

低密度聚乙烯(PE-LD):C150X,粉状,马来西亚 PETLIN 公司;

艾草全株:采于端午前后;

乙醇:分析纯,上海三浦化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电热套:DH-500 型,常州国华电器有限公司;

粉碎机:WF-10 型,江阴市双佳机械制造有限公司;

电热鼓风干燥箱:WGL-125B 型,天津市泰斯特仪器有限公司;

双螺杆挤出机:SHJ-20B 型,南京海思挤出设备有限公司;

中空吹塑机:GY-CM-PE 型,广州市国研塑料机械厂;

熔体流动速率(MFR)测定仪:SRZ-400E 型,长春市智能仪器设备有限公司;

电子拉力试验机:LDS-500 型,长春市智能仪器设备有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS5N 型,美国赛默飞科技有限公司;

X 射线衍射(XRD)仪:Ultima IV 型,日本理学株式会社;

同步热分析仪:TGA/DSC1 型,瑞士梅特勒-

托利多仪器有限公司;

细菌培养箱:LRH-1500F 型,上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 抗菌薄膜的制备

(1) 艾草提取物的制备。

晾干艾草全株,粉碎后用纱布包好,置于索氏提取器上部,无水乙醇为提取剂,电热套加热装有乙醇的圆底烧瓶,至沸腾,循环提取,直至上部提取液接近无色;更换艾草,重复操作;1 L 乙醇提取干艾草 800 g。将圆底烧瓶中的绿色提取液储存备用。

(2) 抗菌母粒制备。

绿色提取液与 PE 粉末 5 kg 充分混合放入烘箱中 65℃烘干,将混有艾草提取物的混合料放入双螺杆挤出机中挤出,挤出机的温度为一区 160℃、二区 170℃、三区 180℃、机头 160℃;冷却,造粒,即可制得抗菌 PE 复合材料母粒。对照组纯 PE 用同样的方法挤出造粒。

(3) 抗菌薄膜的制备。

将抗菌 PE 复合材料母粒与纯 PE 粒料分别加入吹塑机的料筒中,在温度为 175℃、转速为 520 r/min 的条件下吹塑成膜,薄膜的厚度控制在 0.01 mm 左右。

1.4 性能测试

(1) MFR 测定。

MFR 是指热塑性塑料熔融时流动性的尺度,是在标准化 MFR 仪中于一定的温度和压力下,树脂熔料通过标准毛细管在一定时间内(一般 10 min)内流出的熔料克数,单位为 g/(10 min)。

$$MFR = (600 \times W) / t \quad (1)$$

式中:MFR 为熔体流动速率, g/(10 min);W 为切取样条质量的算术平均值, g;t 为切断的时间间隔单位, s。

(2) XRD 测试。

分别对 PE/艾草提取物薄膜和纯 PE 薄膜的结晶结构进行表征。裁取边长为 5 mm 的样品,样品表面平整,无划痕,扫描角度 5°~70°,扫描速度 5°/min,电压 40 kV,电流 40 mA。

(3) FTIR 测试。

FTIR 能够用于测定化合物的分子结构、未知物鉴定、吸收峰的位置以及形状,从而可以推测未知物的化学结构。分别将添加了艾草提取物的 PE 复合材料和纯 PE 粉与 KBr 一起压片,作为 FTIR

测试样品,压片厚度为 0.4 mm,测定范围 $400 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

(4) 薄膜拉伸性能测试。

采用电子万能试验机,按照 GB/T 13022-1991 标准,II 型试样,对薄膜试样进行拉伸力学性能测试,设置拉伸速率为 500 mm/min ,每组样品平均测试 5 次,取其平均值,确定试样的拉伸强度。

(5) 耐热性能及熔融温度测试。

采用同步热分析仪,选用动态模式,对两种薄膜样品进行测试,测试温度为 $50 \sim 600^\circ\text{C}$,升温速率为 10°C/min ,保护气体为高纯 N_2 ,气体流量 50 mL/min 。

(6) 抗菌性测试。

采用细菌培养箱,按照 QB/T2591-2003 标准,贴膜法进行检测,观察 PE/艾草提取物抗菌薄膜与测试菌液接触 24 h 后的抑菌率^[14]。

2 结果与讨论

2.1 PE/艾草提取物母粒与纯 PE 母粒 MFR 比较

MFR 是选择塑料加工材料和牌号的重要参考依据,能使选用原材料更好地适应加工工艺的要求,使制品在成型的可靠性和质量方面有所提高。MFR 是表述塑料流动性好坏的参数,对于同种塑料,MFR 越大流动性越好,但吹塑后薄膜强度会下降。此次测试选取物料为 5 g,附加载荷 2.160 kg,温度 190°C ,每 10 s 自动切割一次,切割 10 次,称重,求平均值。测试结果表明,艾草提取物的加入会提高 PE 的 MFR[纯 PE MFR 为 4.2 g/(10 min) ;PE/艾草 MFR 为 4.7 g/(10 min)]。艾草提取物中含有柳杉二醇、豆甾醇等醇类物质和棕榈酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯等酯类物质,增加了分子链的移动性和可塑性,使 PE 分子的柔韧性增强,起到了增塑作用。

2.2 艾草提取物对 PE 结晶性能的影响

图 1 为 PE/艾草提取物薄膜与纯 PE 薄膜的 XRD 图。由图 1 可以看出,纯 PE 的衍射峰曲线为

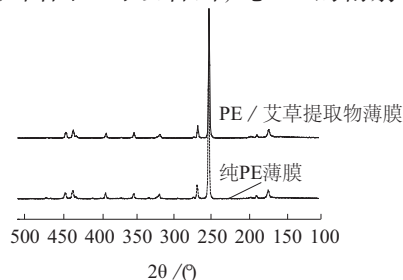


图 1 PE/艾草提取物薄膜与纯 PE 薄膜的 XRD 图

范围很小的尖峰,此外,测试范围内,出现了多处弱的衍射峰;加入艾草提取物后,共混物衍射曲线整体与纯 PE 类似,衍射峰的位置也没有发生变化,但强度有所减小;这表明艾草提取物的加入未改变 PE 的晶型。艾草主要含有挥发油,倍半萜类、环木菠烷醇型三萜及黄酮醇类化合物,其中含有 β 晶型的小球晶如 β -石竹烯、 β -香树脂醇、 β -香树脂醇乙酸酯等,可以加快 PE 的结晶速率,降低球晶的大小和结晶度;但 XRD 测试图谱中的衍射峰没有改变,因此艾草提取物中的各种成分,并没有与 PE 的大分子发生反应。

2.3 FTIR 分析

图 2 为 PE/艾草提取物薄膜与纯 PE 薄膜的红外光谱图。

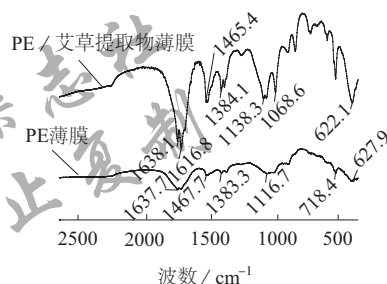


图 2 PE/艾草提取物薄膜与纯 PE 薄膜的红外光谱图

艾草中含有 β -香树脂醇、柳杉二醇、 β -谷甾醇、豆甾醇等醇类物质和 β -香树脂醇乙酸酯、魁蒿内酯、棕榈酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯等酯类物质,具有良好的抗菌作用^[12-13]。由图 2 可知,PE/艾草提取物薄膜与纯 PE 薄膜的红外测试图谱不同之处就在于 PE/艾草提取物薄膜在 1616.8 cm^{-1} 出现一个较强特征峰,说明 PE/艾草提取物薄膜中存在 C—OH,也就是存在醇类物质;在 1068.6 cm^{-1} 出现特征峰,其为酯类的 C—O—C 对称伸缩振动,也就是 PE/艾草提取物薄膜中存在酯类物质;说明艾草提取物已经与 PE 充分混合。红外图谱中没有发现新的基团的特征峰,可以进一步看出艾草提取物中的各种成分,并没有与 PE 的大分子发生反应,只是物理混合。

2.4 薄膜拉伸强度比较

材料的力学性能是材料使用性能中最重要同时也是最基本的性能指标之一,薄膜是吹塑成型材料,在向上牵引的过程中有拉伸作用,因此对薄膜纵向进行了拉伸力学性能测试。图 3 为 PE/艾草提取物薄膜与纯 PE 薄膜的拉伸性能对比。

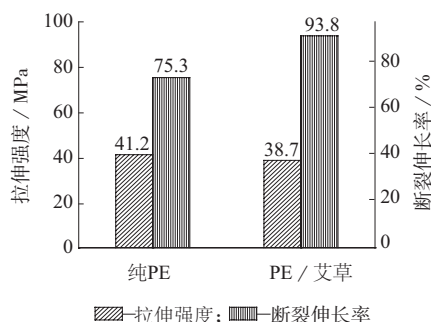


图3 PE/艾草提取物薄膜与纯PE薄膜的拉伸性能对比

由图3可知,加了艾草之后的薄膜拉伸强度有所降低,但断裂伸长率有所提高;说明艾草提取物中含有多醇类和酯类,在复合材料中起到了弱的增塑作用,提高了PE的柔韧性,增强了断裂伸长率。

2.5 艾草提取物对PE耐热性的影响

图4为PE/艾草提取物薄膜与纯PE薄膜的热分解性能。

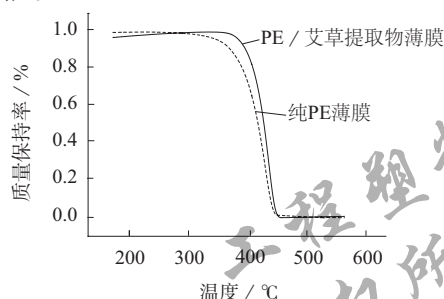


图4 PE/艾草提取物薄膜与纯PE薄膜的热分解性能

由图4可知,PE/艾草提取物薄膜的热分解起始点为445.01℃,较纯PE薄膜的热分解起始点(432.96℃)提高了12℃,这是由于艾草提取物中含有一OH等弱的极性基团,使得PE大分子间和一OH之间产生范德华力,进而提高了热分解温度;从图4中还可以看出,PE/艾草提取物薄膜的失重率为96.93%,纯PE薄膜的失重率为92.77%;在氮气气氛中,高分子材料的热解,是自身化学键的断裂过程,随着温度的升高,大分子变成小分子,与氮气气流一起散失于炉体外,剩余材料主要是灰分;艾草提取物中的小分子的醇类和酯类物质,含有氧元素,使得PE在受热过程中受到氧化的作用,灰分减少,因此PE/艾草提取物薄膜的失重率高于纯PE薄膜的失重率。图5为PE/艾草提取物薄膜与纯PE薄膜的熔融性能对比。由图5可以看出,PE/艾草提取物薄膜的熔融温度(126.21℃)和纯PE薄膜的熔融温度(127.75℃)相差很小,但熔融焓 ΔH 却降低了很多,纯PE的 ΔH 为90.42 J/g,PE/艾草提取

物的 ΔH 为68.05 J/g;进一步证明艾草中含有的 β 晶型的小球晶可以降低PE的结晶度,但没有与PE的大分子发生反应。

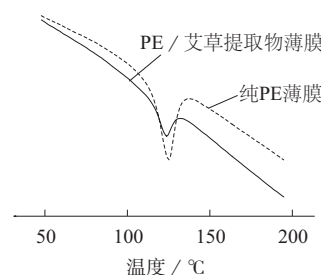
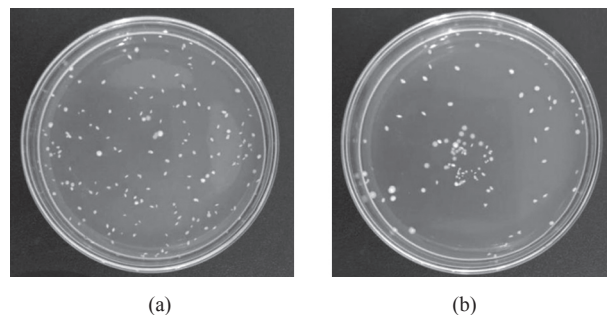


图5 PE/艾草提取物薄膜与纯PE薄膜的熔融性能对比

2.6 PE/艾草提取物薄膜抗菌性测试

(1) 抑菌结果观察。

将PE/艾草提取物薄膜和纯PE薄膜用75%乙醇消毒处理、晾干后,平铺于培养皿中;大肠杆菌用生理盐水稀释成适当浓度菌悬液备用^[12,13,15]。分别取0.2 mL的菌悬液滴在薄膜表面,盖上培养皿上盖,在37℃保持相对湿度90%培养24 h。用生理盐水将菌液洗下,稀释成适当的浓度,取0.1 mL均匀涂布在已制备好的无菌琼脂培养基上。于37℃培养24 h,观察结果。



a—纯PE薄膜;b—PE/艾草提取物薄膜

图6 PE/艾草提取物薄膜与纯PE薄膜抗菌性比较

由图6可以看出,纯PE薄膜中培养过的菌液中,菌群数量明显大于添加艾草提取物的PE薄膜,因此艾草提取物的添加,可以有效抑制大肠杆菌的生长,起到抗菌效果。

(2) 抑菌率计算。

取0.1 mL菌液加入经过高温高压灭菌的固体培养基平板中央,用三角玻璃涂布棒涂布均匀,倒置平板,于37℃恒温培养箱中培养24 h后,根据细菌菌落数计算抑菌率。

$$Y = (W_1 - Q_1) / W_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中, Y 为膜对大肠杆菌的抑菌率,%; W_1 为不加膜样品的空白对照样品平板菌落数; Q_1 为实验样

品平板菌落数。表1为菌液菌落数比较。

表1 菌液菌落数比较

样品	平板菌落数	抗菌率/%
空白对照样品	123 ± 5	-
纯PE薄膜	114 ± 8	7.3
PE/艾草提取物薄膜	63 ± 3	48.8

由表1可知,添加艾草提取物的PE薄膜培养液,抗菌率达到48.8%,进一步可以证明艾草提取物的添加,可以有效抑制大肠杆菌的生长。

3 结论

艾草提取物中主要含有挥发油,倍半萜类、环木菠烷醇型三萜及黄酮醇类化合物,在与PE粉料共混的过程中,没有与PE的大分子发生反应,只是物理混合;XRD和熔融性能的测试进一步证明,艾草提取物的加入也没有改变PE的晶型,只是艾草中含有的 β 晶型的小球晶降低了PE的结晶度;艾草提取物中含有柳杉二醇、豆甾醇等醇类物质和棕榈酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯等酯类物质,增加了分子链的移动性和可塑性,使PE分子的柔韧性增强,起到了增塑的作用。艾草提取物中含有一OH等弱的极性基团,使得PE大分子间和一OH之间产生范德华力,提高了热分解温度,艾草提取物中的小分子氧元素含量较高,使得PE/艾草提取物薄膜的失重率高于纯PE薄膜的失重率;通过抗菌性能测试证明,PE/艾草提取物薄膜具有一定抗菌效果。

参考文献

- [1] 郭洋洋,唐晓宁,张彬,等. 抗菌塑料的研究进展[J]. 塑料工业, 2018,46(8):8-13.
Guo Yangyang, Tang Xiaoning, Zhang Bin, et al. Research progress of antibacterial plastics[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(8):8-13.
- [2] 宋洪泽,林勤保. 抗菌塑料包装的应用及安全评估研究进展[J]. 包装工程, 2019,40(17):63-71.
Song Hongze, Lin Qinbao. Application and safety assessment research progress of antimicrobial plastic packaging[J]. Packaging Engineering, 2019,40(17):63-71.
- [3] Yang Feiwen, Zeng Jianhui, Long Haibo, et al. Micrometer copper-zinc alloy particles-reinforced wood plastic composites with high gloss and antibacterial properties for 3D printing[J]. Polymers, 2020,12(3):621-629.
- [4] Anasuya R, Mangala J, Butola B S. Preparation and antimicrobial assessment of zinc-montmorillonite intercalates based HDPE nanocomposites: A cost-effective and safe bioactive plastic[J]. Journal of Cleaner Production, 2019,212:1 518-1 525.
- [5] 刘源,曾秋苑,邱涛,等. 新型高分子季磷盐改性抗菌塑料的制备及性能研究[J]. 高分子通报, 2014(7):75-82.

- Liu Yuan, Zeng Qiuyuan, Qiu Tao, et al. Preparation and property of antibacterial plastic modified with novel polymeric quaternary phosphonium salts[J]. Polymer Bulletin, 2014(7):75-82.
- [6] Zeng Weizhen, He Jingwei, Liu Fang. Preparation and properties of antibacterial ABS plastics based on polymeric quaternary phosphonium salts antibacterial agents[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2019,30(10):2 515-2 522.
- [7] 李侠,张忠来,陈玲霞,等. 烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 抗菌剂用于聚乙烯的性能[J]. 工程塑料应用, 2020,48(1):95-99.
Li Xia, Zhang Zhonglai, Chen Lingxia, et al. Properties of antimicrobial polyethylene containing alkylated polyethyleneimine grafted siox nano-antimicrobial agent[J]. Engineering Plastics Application, 2020,48(1):95-99.
- [8] Gagon A T, Britt D W, Bastarrachea L J. Antimicrobial light-activated polypropylene modified with chitosan: characterization and reusability[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68,46:13 076-13 082.
- [9] Kanerva M, Puolakka A, Takala T M, et al. Antibacterial polymer fibres by rosin compounding and melt-spinning[J]. Materials Today Communications, 2019,doi:10.1016/j.mtcomm.2019.05.003.
- [10] 王玥,王建川,宋贵萍,等. 茶多酚可降解复合膜在食品保鲜中的应用研究进展[J]. 包装工程, 2019,40(13):97-103.
Wang Yue, Wang Jianchuan, Zhu Guiping, et al. Research progress of application of tea polyphenols degradable composite films in food preservation[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(13):97-103.
- [11] 宋洁,柯如媛,张敏,等. 大黄提取物/聚丁二酸丁二醇酯复合材料的分子动力学模拟及抗菌性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019,35(4):101-107,114.
Song Jie, Ke Ruyuan, Zhang Min, et al. Molecular dynamics simulation and performance influence of rheum palmatum L. extracts / poly(butylene succinate) composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2019,35(4):101-107,114.
- [12] 蒋志惠,常雪梅,张照然,等. 艾草的化学成分和药理作用研究进展[J]. 中国兽药杂志, 2019,53(2):76-85.
Jiang Zhihui, Chang Xuemei, Zhang Zhaoran, et al. Advances in the phytochemistry and pharmacology of artemisia argyi[J]. Chinese Journal of Veterinary Drug, 2019,53(2):76-85.
- [13] 高海荣,王亚鑫,谢晨,等. 三种蒿类植物挥发油成分及抗菌活性的比较分析[J]. 现代食品科技, 2020,36(1):262-268,42.
Gao Hairong, Wang Yaxin, Xie Chen, et al. Comparison and analysis of chemical components and their antimicrobial activity of essential oils from three artemisia plants[J]. Modern Food Science and Technology, 2020,36(1):262-268,42.
- [14] 黄星. 共混改性制备抗菌性耐污染聚醚醚超滤膜的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
Huang Xing. Study on preparation of ultrafiltration membrane with antibacterial and anti-fouling performance by blend modification[D]. Qingdao: Ocean University Of China, 2014.