

## 油酸钠改性纳米氧化镁及在抗菌油墨中的应用

段华伟<sup>1,2</sup>, 郭清霞<sup>1,2</sup>, 汤树海<sup>1,2</sup>, 曾繁鑫<sup>1,2</sup>

(1. 广东壮丽彩印股份有限公司, 汕头 515064;  
2. 广东省包装印刷(壮丽)工程技术研究中心, 汕头 515064)

**摘要:** **目的** 为了提高纳米氧化镁在有机介质中的分散性能。**方法** 利用油酸钠作为改性剂改性纳米氧化镁粉体, 探究其最佳的改性条件。**结果** 确定了油酸钠改性纳米氧化镁的最佳改性条件, 油酸钠质量分数为8%, 改性时间为50 min, 改性pH值为10, 改性温度为50 ℃。在此条件下, 纳米氧化镁的改性效果佳, 亲油化度可达50.4%。通过沉降对比实验可知, 改性后的纳米氧化镁具有良好的分散性能, 并将改性后的纳米氧化镁添加于油墨之中, 经测试可知添加改性纳米氧化镁的油墨抗菌效果更好。**结论** 利用油酸钠改性纳米氧化镁可提高其分散性能, 并表现出效果更佳的抗菌性。

**关键词:** 纳米氧化镁; 改性; 油酸钠; 抗菌; 油墨

**中图分类号:** TS803.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)23-0039-04

## Sodium Oleate Modified Nano Magnesium Oxide and Its Application in Antibacterial Ink

DUAN Hua-wei<sup>1,2</sup>, GUO Qing-xia<sup>1,2</sup>, TANG Shu-hai<sup>1,2</sup>, ZENG Fan-xin<sup>1,2</sup>

(1. Guangdong Zhuangli Color Printing Co., Ltd., Shantou 515064, China;  
2. Guangdong Packaging and Printing (Zhuangli) Engineering Technology Research Center, Shantou 515064, China)

**ABSTRACT:** In order to improve the dispersion of nano magnesium oxide, sodium oleate was used to modify nano magnesium oxide to find out the best modifying condition. The experimental results determined the optimum modifying condition as follows: sodium oleate with the mass fraction of 8%, the modification time 50 min, the pH value of modification 10, and the modification temperature 50 ℃. In this condition, nano magnesium oxide was best modified, as the oleophylic degree can be up to 50.4%. The modified nano magnesium oxide had better dispersion performance through the settlement experiment. The test showed that it also had better antibacterial performance when it was added to ink. Using sodium oleate to modify nano magnesium oxide can improve the dispersion performance and shows a better antibacterial performance.

**KEY WORDS:** nano magnesium oxide; modification; sodium oleate; anti-bacteria; ink

近年来,各种病原菌的侵袭不断威胁着人类的健康,由此引起人类对周围环境质量、卫生及自身健康的高度重视。为了提高人类生活的质量,具有杀菌抑菌作用的抗菌材料逐渐成为当前的研究热点。抗菌剂主要被分为有机抗菌剂、无机抗菌剂、天然抗菌剂等3种。有机抗菌剂易挥发分解,并会产生有毒产物,长时间使用易产生耐药性<sup>[1]</sup>。天然抗

菌剂虽无毒无害,但耐热性较差,药效期短,同时生产条件及设备也受到制约<sup>[2-3]</sup>。无机抗菌剂具有广谱抗菌,持久性和安全性高,并且具有不产生耐药性<sup>[4-6]</sup>等突出优点。目前无机抗菌剂主要有2种:将银、铜、锌等金属或金属离子附载在无机载体上<sup>[7-11]</sup>,如已公开的发明专利“一种抗菌胶印UV油墨冲淡剂及其制备方法(ZL201210035495.2)”提供了一种将银铜

收稿日期: 2015-06-15

基金项目: 汕头市科技计划项目(汕头市财教[2013]244号)

作者简介: 段华伟(1977—),男,河南周口人,工学博士,广东壮丽彩印股份有限公司副研究员,主要研究方向为包装材料与技术。

锌复合金属离子负载于钠型纳米沸石上制成无机抗菌剂,并利用该抗菌剂制成抗菌油墨冲淡剂的方法,利用该冲淡剂可使油墨具备抗菌性能,且具有良好的印刷适应性<sup>[12]</sup>;光催化型抗菌剂,如锐钛型纳米二氧化钛等<sup>[13-14]</sup>。由于金属离子本身具有一定的颜色,或易变色<sup>[15]</sup>,而光催化型抗菌剂只有在光照条件下才能发挥作用,因此应用范围受到制约。纳米氧化镁可克服以上问题并起到抗菌作用,由于其粒径小,表面能大,极易团聚,与有机相相容性差,因此若要使纳米氧化镁能在分散介质中良好分散,则需对其进行改性。文中采用油酸钠作为改性剂对纳米氧化镁进行改性,并将改性后的纳米氧化镁添加于油墨之中,测试其抗菌性能。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

实验材料:油酸钠,分析纯,天津市光复精细化工研究所;盐酸,氢氧化钠,甲苯,均为分析纯,西陇化工股份有限公司;无水乙醇,甲醇,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;纳米氧化镁,宣城晶瑞新材料有限公司;R-930型钛白粉,日本石原产业株式会社;营养肉汤培养基(NB),自制;营养琼脂培养基(NA),自制;大肠杆菌及金黄色葡萄球菌菌液,自制。

实验仪器:JF2004型分析天平,余姚市金诺天平仪器有限公司;HH-2型恒温水浴锅,常州智博瑞仪器制造有限公司;JJ-1型电力搅拌器,上海微特电机有限公司;超声分散机,济宁双和超声设备有限公司;KH-45A型电热恒温干燥箱,上海齐欣科学仪器有限公司;砂磨机,上海德雨机电设备有限公司;VD-650型净化工作台,广州瑞智净化设备有限公司;PD-20型ATP微生物检测仪,上海韩聪电子科技有限公司;DH2500A型电热恒温培养箱,天津市通利达仪器厂。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 纳米氧化镁的改性

称取一定量的纳米氧化镁于圆底烧瓶中,加入去离子水搅拌均匀,再加入预先用去离子水溶解好的改性剂,调节pH值,超声分散10 min,搅拌并恒温水浴反应一段时间,冷却,抽滤,用去离子水洗涤滤渣后干燥,即得改性后的纳米氧化镁。

#### 1.2.2 改性效果测试

亲油化度测试:利用亲油化度评价纳米氧化镁的

改性效果,取改性后的纳米氧化镁置于50 mL去离子水中,逐滴加入甲醇至粉体全部浸润,记录甲醇加入量体积V,则亲油化度= $V/(50+V) \times 100\%$ 。

沉降性能测试:将改性好的粉体与未改性的纳米氧化镁进行沉降性能对比。各取等量的2种粉体于试管中,加入等体积的甲苯作为分散介质,超声5 min并充分震荡,静置,观察不同时间2种纳米氧化镁粉体的沉降情况。

#### 1.2.3 改性纳米氧化镁油墨的制备

空白对照水性油墨的制备方法为:将质量分数为18%的去离子水加入质量分数为25%的钛白粉及质量分数为1%的分散剂,混匀,并在电动搅拌机下搅拌15 min,转速为1500 r/min,加入质量分数为5%的乙醇及质量分数为1%的消泡剂,并在转速为500 r/min的条件下搅拌5 min,将混合浆料用砂磨机研磨至粒度小于20  $\mu\text{m}$ 即得备用浆料;在洁净容器中加入质量分数为47%的丙烯酸树脂及质量分数为1%的聚乙烯蜡,在转速为500 r/min搅拌10 min,加入备用浆料及质量分数为1%的流平剂,在1500 r/min下搅拌15 min后转至最低转速,用氨水调节pH为8~9,再用砂磨机再次研磨,即得水性油墨。

将质量分数为3%的纳米氧化镁替代等量钛白粉,按上述步骤制得油墨A。将质量分数为3%的改性纳米氧化镁替代等量钛白粉,按上述步骤制得油墨B。

#### 1.2.4 油墨抗菌性能的检测

分别将空白对照油墨、油墨A及油墨B涂布于纸张之上,并分别裁剪出4 cm × 4 cm的纸张作为样品,再分别取0.4 mL菌液(菌种为大肠杆菌及金黄色葡萄球菌,分别对2个菌种进行测试)滴加于空白对照样品及抗菌样品(样品A与样品B)上,并用灭菌镊子将灭菌覆盖膜覆盖在样品上,铺平且无气泡,再置于灭菌平皿中,于温度(37 ± 1)℃、相对湿度>90%条件下培养24 h,再用ATP微生物检测仪测出培养后样品上的菌数,读出菌落总数,计算出抗菌率,抗菌率=(空白对照样品菌数-样品菌数)/空白对照样品菌数 × 100%。

## 2 结果与分析

### 2.1 改性条件对改性效果的影响

1) 改性剂用量。在改性时间、改性温度及pH值均相同的条件下,通过改变油酸钠的用量,测试其对改性效果的影响,结果见图1a。可知随着改性剂油酸钠用量的增加,纳米氧化镁的改性效果随之增加。当改

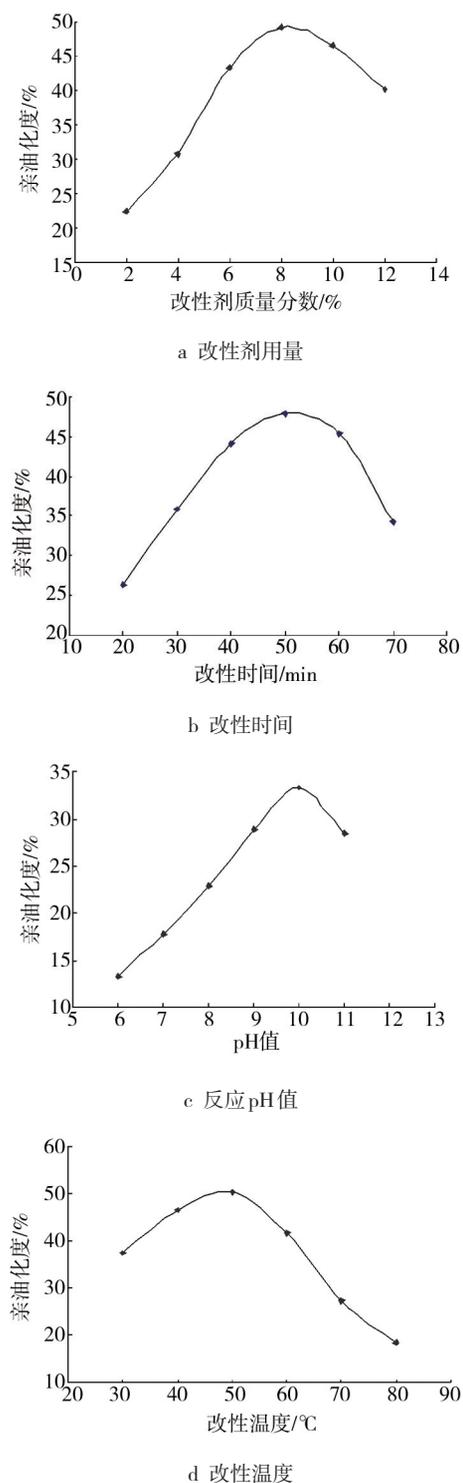


图1 改性条件对改性效果的影响

Fig.1 Effects of modification conditions on the modification effect

性剂质量分数达到8%时,纳米氧化镁的改性效果最好,亲油化度最大,但继续增大用量时,亲油化度将不再增加反而有所下降。这是因为适量的改性剂在纳米氧化镁表面呈定向排列的单分子层,当改性剂过量时,会使过多的改性剂再次包裹粉体,亲油端朝内,从而降低改性效果。

2) 改性时间。在改性剂用量、改性温度及pH值

均相同条件下,改变改性时间,测试反应时长的变化对改性纳米氧化镁改性效果的影响,结果见图1b。可知改性时间在50 min为宜。这是因为改性时间太短,纳米氧化镁改性不完全,亲油化度低,但若改性时间过长,粉体在持续搅拌的作用下,会引起改性剂的脱附,使改性效果下降,亲油化度降低。

3) pH值。在改性剂用量、改性时间及改性温度均相同的条件下,改变反应体系pH值,测试pH值变化对改性纳米氧化镁改性效果的影响,结果见图1c。可知当pH值为10时,粉体亲油化度最高,改性效果最好。因纳米氧化镁等电点为12.0,若反应体系pH值与等电点相近,则纳米氧化镁粒子间易团聚,使改性剂在粒子表面附着不均匀。若pH值过低,体系呈弱酸性,对纳米氧化镁的本身性质有所影响,使得改性效果下降。由此,反应体系应选用pH值为10。

4) 改性温度。在改性剂用量、改性时间及pH值均相同的条件下,改变改性温度,测试温度变化对改性纳米氧化镁改性效果的影响,结果见图1d。可知在较低温度范围内,随着温度的升高,纳米氧化镁的改性效果越好,但超过一定范围时,其亲油化度不升反降,表明改性效果降低。原因是温度过高不利于改性剂在粉体表面附着,改性效果降低,因此选用50 °C作为改性温度,其效果最好。

## 2.2 改性纳米氧化镁的沉降对比试验

观察不同时间未改性纳米氧化镁与改性纳米氧化镁的沉降情况,结果见图2。图2中左边均为未改性纳米氧化镁,右边为改性纳米氧化镁。

由图2a,b可知,未改性纳米氧化镁在5 min左右时已有大量粉体沉底,1 h后几乎全部沉底,而改性纳米氧化镁分散稳定,无明显变化。由图2c可知在24 h后未改性纳米氧化镁已全部沉底,而改性纳米氧化镁依旧分散良好。由此得出,利用油酸钠作为改性剂改性纳米氧化镁,对粉体的分散性能具有明显的改善作用。

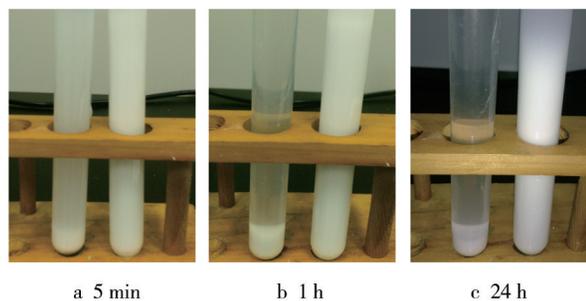


图2 不同时间自由沉降性能的比较

Fig.2 The performance comparison of free settling at different time

### 2.3 添加改性纳米氧化镁的油墨抗菌性能测试

所制得的印刷品经抗菌测试,结果表明,样品A对大肠杆菌的抗菌率为80.9%,对金黄色葡萄球菌的抗菌率为78.4%;样品B对大肠杆菌的抗菌率为94.6%,对金黄色葡萄球菌的抗菌率为93.2%。可见,分别以未改性纳米氧化镁及改性纳米氧化镁替代等量的碳酸钙作为油墨填料,可使油墨具有一定的抗菌性能,且添加改性后的纳米氧化镁比添加未改性纳米氧化镁的油墨抗菌性能效果更佳。这是由于改性后的纳米氧化镁在油墨中颗粒分散得更加均匀,减少了粉体的团聚,从而提高抗菌性能。

### 3 结语

以亲油化度评价纳米氧化镁的改性效果,得出在油酸钠质量分数为8%,改性时间为50 min,改性pH值为10,并且改性温度为50℃的条件下,所得的改性纳米氧化镁分散性能佳。经沉降对比实验可知,与未改性纳米氧化镁具有明显差异。将改性纳米氧化镁添加于油墨中,可使油墨具有抗菌性能,并且其抗菌性能比未改性纳米氧化镁更佳。

#### 参考文献:

- [1] 李婷,钟泽辉,邵杰,等. 食品抗菌包装材料的研究进展[J]. 包装学报,2011,3(2):34—36.  
LI Ting, ZHONG Ze-hui, SHAO Jie, et al. The Research Progress of Food Antimicrobial Packaging Materials[J]. Packaging Journal, 2011, 3(2): 34—36.
- [2] 尹彦娜,刘全,许文才,等. 抗菌剂在抗菌纸中的应用研究[J]. 北京印刷学院学报,2013,21(2):14—18.  
YIN Yan-na, LIU Quan, XU Wen-cai, et al. The Application Research of Antibacterial Agent in Antibacterial Paper[J]. Journal of Beijing Institute of Printing, 2013, 21(2): 14—18.
- [3] 王利娜,冷小京. 可食性抗菌膜的研究进展[J]. 食品科技, 2011, 36(10):97—101.  
WANG Li-na, LENG Xiao-jing. The Research Progress of Edible Antimicrobial Film[J]. Food Science and Technology, 2011, 36(10): 97—101.
- [4] 束浩渊,潘磊庆,屠康,等. 抗菌材料在食品包装中的研究进展[J]. 食品科学,2015,36(5):260—265.  
SHU Hao-yuan, PAN Lei-qing, TU Kang, et al. The Research Progress of Antibacterial Materials in Food Packaging[J]. Food Science, 2015, 36(5): 260—265.
- [5] LLORENSA A, LLORETB E, PICOUEP A, et al. Metallic-based Micro and Nanocomposites in Food Contact Materials and Active Food Packaging[J]. Trends in Food Science & Technology, 2012, 24(1): 19—29.
- [6] 夏海民,孙斌,冯新星. 无机抗菌剂的分类,应用及发展[J]. 纺织导报,2010(6):115—117.  
XIA Hai-ming, SUN Bin, FENG Xin-xing. The Classification, Application and Development of Inorganic Antibacterial Agent[J]. China Textile Leader, 2010(6): 115—117.
- [7] CHERNOUSOVA S, EPPL M. Silver as Antibacterial Agent: Ion, Nanoparticle, and Metal[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(6): 1636—1653.
- [8] 赵俊燕,罗世永,许文才. 抗菌包装研究进展[J]. 包装工程, 2012, 33(5): 132—137.  
ZHAO Jun-yan, LUO Shi-yong, XU Wen-cai. The Research Progress of Antibacterial Packaging[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(5): 132—137.
- [9] 丁浩,童忠良,杜高翔. 纳米抗菌技术[M]. 北京:化学工业出版社,2008.  
DING Hao, TONG Zhong-liang, DU Gao-xiang. Nano-Antibacterial Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [10] 贺岚,杨武斌,陈常明. 无机抗菌剂应用现状及发展趋势研究[J]. 湖南科技学院学报,2007,28(4):113—116.  
HE Lan, YANG Wu-bin, CHEN Chang-ming. Recent Research, Application and Development Trend of Inorganic Antimicrobial Agent[J]. Journal of Hunan University of Science and Engineering, 2007, 28(4): 113—116.
- [11] APPENDINI P, HOTCHKISS J H. Review of Antimicrobial Food Packaging[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2002, 3(2): 113—126.
- [12] 曾丽丽,汤树海,陈蓬生,等. 一种抗菌胶印UV油墨冲淡剂及其制备方法:中国,201210035495.2[P].2013-11-06.  
ZENG Li-li, TANG Shu-hai, CHEN Peng-sheng. A Kind of Antibacterial Offset Printing UV Ink Thinner and Preparation Method: China, 201210035495.2[P]. 2013-11-06.
- [13] HYEYOUNG Kong, JOOYOUNG Song, JYONGSIK Jang. Photocatalytic Antibacterial Capabilities of TiO<sub>2</sub> Biocidal Polymer Nanocomposites Synthesized by A Surface-Initiated Photopolymerization[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(14): 5672—5676.
- [14] BEYDOUN D, AMAL R, LOW G, et al. Role of Nanoparticles in Photocatalysis[J]. J Nanopart Res, 1999(1): 439—458.
- [15] 安美清. 抗菌材料在食品包装中的应用[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版),2009,26(3):295—297.  
AN Mei-qing. The Application of Antibacterial Material in Food Packaging[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2009, 26(3): 295—297.