

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.07.006

马来酸酐-丙烯酸丁酯共聚物增容改性PLA/ZnO纳米复合膜

苗蔚¹, 王金瑞², 王少帅¹, 李金玲², 程文喜¹, 宋伟强¹, 王韬¹, 王晨宇¹

(1. 河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 河南工业大学前沿交叉科学与技术学院, 郑州 450001)

摘要: 聚乳酸(PLA)是一种可完全生物降解的绿色包装材料,在食品保鲜包装领域应用前景广阔。但纯PLA存在力学性能不足、无抗菌活性等缺陷,严重限制了其产业化推广。为改善PLA综合性能,本文以马来酸酐(MAH)-丙烯酸丁酯(BA)共聚物(PBM)为增容剂,采用熔融共混结合热压工艺,制备PBM添加质量分数为0.5%~2%的PLA/ZnO/PBM纳米复合薄膜,并以纯PLA与PLA/ZnO薄膜作为对照。采用多种表征方法系统探究PBM掺量对复合薄膜结构与性能的影响,并通过西兰花保鲜试验评价其实际应用效果。核磁共振氢谱测试证实,产物为PBM。差示扫描量热与热重测试表明,PBM可有效提升复合材料的结晶度与热稳定性;力学测试显示,PBM可同步改善薄膜的强度与韧性,当添加质量分数为1%时,薄膜的拉伸强度可达74.06 MPa,为PLA/ZnO薄膜的1.25倍,证明PBM显著改善了纳米ZnO在PLA基体中的分散性并增强了界面相容性。抗菌测试表明,ZnO可赋予薄膜抗菌性能,PBM能进一步强化抗菌效果,PBM添加质量分数为1.5%时,薄膜对金黄色葡萄球菌与大肠杆菌的抗菌率分别达92.27%和93.55%。西兰花保鲜实验证实,该复合薄膜可有效降低果蔬贮藏期失重与腐烂程度,延缓黄化与衰老进程,将西兰花的货架期延长至6天。本研究有效弥补了纯PLA的性能短板,为高性能可降解食品包装材料的开发应用提供了可靠实验依据。

关键词: 聚乳酸;纳米氧化锌;马来酸酐-丙烯酸丁酯共聚物;增容;抗菌活性

中图分类号: TQ321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)07-0051-08

Maleic anhydride-butyl acrylate copolymer compatibilized PLA/ZnO nanocomposite films

MIAO Wei¹, WANG Jinrui², WANG Shaoshuai¹, LI Jinling², CHENG Wenxi¹, SONG Weiqiang¹, WANG Tao¹, WANG Chenyu¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. School of Advanced Interdisciplinary Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Polylactic acid (PLA) is a fully biodegradable green packaging material with promising prospects in the field of fresh food packaging. Nevertheless, neat PLA suffers from drawbacks including poor mechanical properties and absence of antibacterial activity, which greatly hinder its industrial popularization. To optimize the overall performance of PLA, adopting maleic anhydride-butyl acrylate copolymer (PBM) as a compatibilizer, a series of PLA/ZnO/PBM nanocomposite films with PBM contents ranging from 0.5 wt% to 2 wt% were fabricated via melt blending followed by hot-pressing, and pure PLA and PLA/ZnO films were used as controls. Multiple characterization techniques were utilized to systematically investigate the effects of PBM loading on the microstructure and performances of composite films, and broccoli preservation tests were carried out to evaluate their practical application performance. Proton nuclear magnetic resonance results verified that the synthesized product was PBM. Differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis measurements revealed that PBM effectively increased the crystallinity and thermal stability of composites. Mechanical tests demonstrated that PBM simultaneously boosted tensile strength and toughness of films. The maximum tensile strength of 74.06 MPa was achieved at 1 wt% PBM, 1.25 times that of PLA/ZnO film, proving that PBM significantly improved the dispersion of nano-ZnO and interfacial compatibility within PLA matrix. Antibacterial tests indicated that nano-ZnO endowed the film with basic antibacterial capacity, which was further enhanced by incorporating PBM. At PBM of 1.5 wt%, the antibacterial rates against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* reached 92.27% and 93.55%, respectively. Broccoli

基金项目: 2025年河南省“科技副总”项目(HNFZ20250654)

通信作者: 程文喜,博士,副教授,硕士生导师,主要研究方向为高分子材料的加工、改性与应用

收稿日期: 2026-05-15

引用格式: 苗蔚,王金瑞,王少帅,等. 马来酸酐-丙烯酸丁酯共聚物增容改性PLA/ZnO纳米复合膜[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(7): 51-58.

MIAO Wei, WANG Jinrui, WANG Shaoshuai, et al. Maleic anhydride-butyl acrylate copolymer compatibilized PLA/ZnO nanocomposite films[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(7): 51-58.

storage experiments confirmed that the composite film obviously reduced weight loss and decay rate of fruits and vegetables during storage, retarded yellowing and senescence, and extended the shelf life of broccoli to 6 days. This study successfully remedies the performance deficiencies of neat PLA, providing reliable experimental references for the development and application of high-performance biodegradable food packaging materials.

Keywords : polylactic acid ; nano-zinc oxide ; maleic anhydride -butyl acrylate copolymer ; compatibilization ; antibacterial activity

聚乳酸(PLA)因其卓越的生物相容性、热稳定性和可加工性,目前被视为最有前途的生物可降解聚合物,已被广泛作为食品包装材料使用^[1]。然而,PLA的力学强度低、缺乏抗菌特性、耐热性和阻隔性差,需要对其进行改性以满足特定要求^[2-3]。

ZnO因其优异的抗菌活性、紫外吸收能力及化学稳定性,现已成为提升PLA功能性的理想候选材料^[4]。已有研究表明,适量添加ZnO可改善PLA薄膜的力学性能、抗菌能力和热稳定性^[5]。Zhang等^[6]采用熔融共混法制备的PLA/ZnO复合材料在力学性能和抗菌性能上取得良好效果。PLA/ZnO复合材料的拉伸强度从10.52 MPa提高到30.427 MPa,对大肠杆菌(E.coli)和金黄色葡萄球菌(S.aureus)的抗菌率分别达到98.52%和98.13%。然而,ZnO表面极性较强,易团聚分布不均,导致其在PLA基体中界面相容性较差,从而削弱复合材料的综合性能。

马来酸酐(MAH)共聚物是一种常用的增容剂,并且相比于MAH接枝聚合物,MAH共聚物分子链上的MAH基团含量更高,增容效果更加显著^[7]。田琴等^[8]用苯乙烯马来酸酐共聚物(SMA)增容聚丁二酸丁二酯(PBS)/有机蒙脱土(OMMT)复合材料,产物的拉伸和冲击性能得到显著改善。丙烯酸正丁酯(BA)除了容易与MAH共聚之外,带有的正丁基侧链还能赋予共聚物良好的韧性^[9],如李盈颖等^[10]通过熔融接枝法将BA单元引入PLA中,制得断裂伸长率高达73.86%的改性PLA。

本文采用自由基聚合法得到MAH-BA共聚物(PBM)作为增容剂,与PLA、纳米ZnO熔融共混制得PLA/ZnO/PBM复合材料,再通过模压法制备薄膜。同时制备纯PLA和PLA/ZnO薄膜作为对比。利用核磁共振氢谱(¹H-NMR)验证PBM结构,并采用差示扫描量热(DSC)、热重(TG)和拉伸测试等方法探究PBM添加量对PLA复合材料微观形貌与各项性能的影响,同时结合西蓝花贮藏过程中外形变化评定薄膜保鲜效能,为环保功能性PLA复合材料开发

提供参考依据。

1 实验部分

1.1 原材料

PLA: REVODE201, 海正生物材料股份有限公司;

纳米ZnO: (50±10) nm, 上海麦克林生化科技股份有限公司;

MAH: 纯度99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

BA: 纯度≥99.8%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

乙酸乙酯、无水乙醇、丙酮: 纯度≥99.7%, 天津市富宇精细化工有限公司;

过氧化苯甲酰(BPO): 纯度≥98.0%, 天津市永大化学试剂有限公司;

E.coli: ATCC 25922, 上海鲁威微生物科技有限公司;

S.aureus: ATCC 6538, 上海鲁威微生物科技有限公司。

1.2 设备与仪器

转矩流变仪: MIX-60C, 哈尔滨哈普电气技术有限公司;

平板硫化机: ZB-910, 江苏正瑞泰邦电子科技有限公司;

NMR仪: AdvanceIIIHD, 德国Bruker仪器公司;

DSC仪: DSC250+RCS90, 美国TA仪器公司;

TG分析仪: TAQ50, 美国TA仪器公司;

万能材料试验机: WDW-100NE, 济南永科试验仪器有限公司;

恒温培养箱: SPX-250BIII, 菲斯福仪器(河北)有限公司。

1.3 PBM的合成

首先,将9.8 g (0.1mol)MAH和60 mL乙酸乙酯加入250 mL圆底烧瓶中,该烧瓶配有机械搅拌器和氮气入口。在氮气气氛下,将混合物加热至规定温度(80℃)。然后,将BPO(占BA和MAH单体总质

量的1.0%)和单体BA 12.8 g (0.1mol)在3 h内分批加入MAH溶液中。添加完成后,继续反应3 h。反应完成后,随后将此溶液倒入冰乙醇中重结晶,对结晶产物进行过滤并真空干燥12 h,最终得到纯化后的PBM。PBM的聚合反应方程式如图1所示。

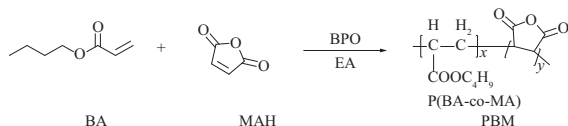


图1 PBM的聚合反应方程式

Fig. 1 Polymerization reaction equation of PBM

1.4 复合材料和薄膜样品的制备

将PLA、纳米ZnO和PBM在80℃下恒温干燥4 h。然后将上述物料按照一定的配比加入扭矩流变仪中熔融共混制备PLA/ZnO/PBM复合材料,工艺条件:转速60 r/min,温度175℃、时间5 min。同样的办法制备不含PBM的PLA/ZnO复合材料作为对照。

纯PLA膜和复合材料膜采用热压制膜法制备。将物料放置在两个金属板之间,然后金属板放入热压机中,在10 MPa的压力和180℃的温度条件下,压制300秒,然后取出放入冷压机中冷却,即可获得所需的膜。

1.5 测试与表征

1.5.1 ¹H NMR 测试

取适量PBM溶解于氘代氯仿(CDCl₃)中,以TMS作为内标,使用核磁共振仪对PBM进行核磁表征,扫描16圈。

1.5.2 DSC 测试

在N₂环境中,以10℃/min的升降速率从室温扫描至200℃,在200℃下保持10 min,然后以相同速率冷却至室温。结晶度 x_c 按公式(1)计算^[11]。

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times w} \times 100\% \quad (1)$$

式中: x_c 为PLA的结晶度; ΔH_m 是熔化焓(J/g); ΔH_m^0 为100%结晶的PLA的熔融焓,为93.6 J/g; w 为复合材料中PLA的含量。

1.5.3 TG 测试

用分析天平称取8 mg左右的测试样品置于坩埚中,使用热重分析仪在N₂环境中,以10℃/min的加热速率将薄膜样品从40℃加热至600℃。

1.5.4 力学性能测试

根据GB/T 1040.1-2006测试薄膜的力学性能。将样品通过手动压片机裁成哑铃形试样,以10 mm/

min的拉伸速度对试样进行拉伸试验。每组样品测量5次,取平均值。

1.5.5 抗菌性能测试

参照GB4789.2-2016,采用平板计数法分析了不同PLA膜的抗菌活性。具体测试过程如下:

用接种环取大肠杆菌、金黄色葡萄球菌菌液在固体琼脂平板划线,37℃培养18~24 h。挑取单菌落接入灭菌LB肉汤,37℃振荡培养18~24 h。薄膜样品经紫外灭菌后放入离心管,加入稀释至105 CFU/mL的菌悬液,37℃静置培养12 h。取100 μL菌液涂布于LB固体培养基,37℃培养24 h后拍照、计数菌落。

抗菌率 R 按照公式(2)计算。

$$R = \frac{A - B}{A} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为抗菌率; A 是空白组的菌落个数; B 为PLA复合材料的菌落个数。

1.5.6 复合膜储存西蓝花的效果评价

西蓝花的感官评价:用商用PE保鲜膜和本文的PLA膜将新鲜的西蓝花瓣完全包裹起来,在室温下避光储存一段时间后,取出待测样品进行观察,依据样品色泽、气味等开展评价。

2 结果与讨论

2.1 PBM的¹H-NMR表征

PBM的¹H-NMR图谱如图2所示。化学位移(δ)≈2.27对应BA主链上的一CH—(a_2); δ ≈2.98对应MAH单元的一CH₂—。MAH单元(g_2)的两个甲基被分配到2.5和3.5之间的两个宽峰^[12]。在 δ 为1.59处的峰归属于BA单元主链中的亚甲基(b_2 和 d_2)的质子,在 δ 为0.92处的峰归属于BA单体侧链—CH₃中的质子(f_2),

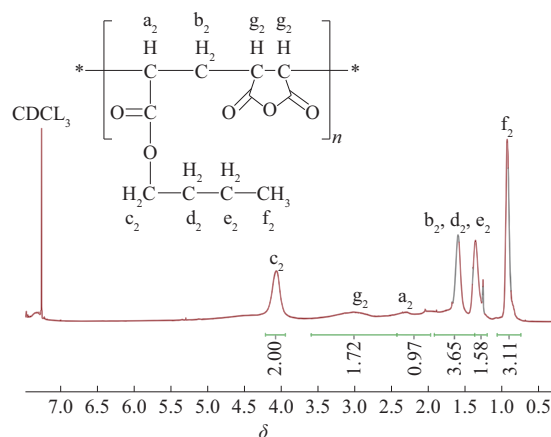


图2 PBM的¹H-NMR图谱

Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of PBM

δ 为1.34归属于 CH_2 脂肪族(c_2), δ 为4.07归属于丁基氧原子附近的亚甲基(c_2)^[13]。图中未见BA单体上的 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 质子($\delta \approx 5.79, 6.11, 6.3$)和MAH单体上的 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 质子($\delta \approx 7.05$)^[14]。由此可见,所得产物为MAH和BA的共聚物PBM。

2.2 DSC分析

表1显示了纯PLA、PLA/ZnO以及PLA/ZnO/PBM纳米复合膜的组成及从DSC上获取的重要参数,样品的DSC曲线如图3所示。由表1可知,引入纳米ZnO后,多数PLA复合膜的玻璃化温度(T_g)和熔点(T_m)均比纯PLA的略高,而冷结晶温度(T_{cc})则由纯PLA的101.0℃大幅度降低至91.5℃,结晶度 X_c 由纯PLA的37.67%显著提高到45.16%,表明纳米ZnO在PLA中起到了良好的异相成核作用,从而促进了结晶并使结晶在较低温度发生^[15]。进一步加入PBM进行增容,可以发现,PLA/ZnO/PBM纳米复合膜的 T_g 和 T_m 变化幅度不大,大部分略有降低,而 T_{cc}

进一步降低。这主要是因为PBM中含有柔性BA链段,有利于PLA半晶在更低的温度下重排结晶。并且,随着PLA/ZnO/PBM纳米复合膜中PBM含量的增加,PLA的 X_c 先增加后减小,并在PBM质量分数为1%时达到最大值(48.76%)。

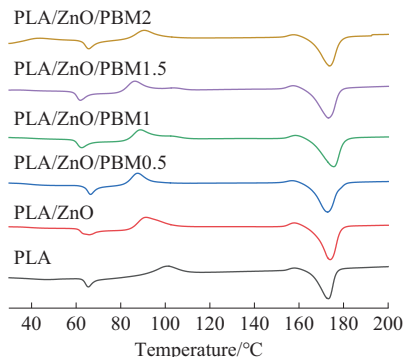


图3 纯PLA、PLA/ZnO和PLA/ZnO/PBM纳米复合膜的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of neat PLA, PLA/ZnO and PLA/ZnO/PBM nanocomposite films

表1 纯PLA、PLA/ZnO和PLA/ZnO/PBM纳米复合膜的组成及DSC测试数据

Tab. 1 Composition and DSC test data of neat PLA, PLA/ZnO and PLA/ZnO/PBM nanocomposite films

Samples	Mass fraction of PLA/%	Mass fraction of ZnO/%	Mass fraction of PBM/%	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PLA	100	0	0	65.5	101.0	173.2	35.26	37.67
PLA/ZnO	99	1	0	66	91.5	174.0	41.85	45.16
PLA/ZnO/PBM0.5	98.5	1	0.5	66.5	87.6	172.8	44.29	48.04
PLA/ZnO/PBM1	98	1	1	62.5	88.8	175.6	44.73	48.76
PLA/ZnO/PBM1.5	97.5	1	1.5	61.9	86.4	173.2	43.89	48.09
PLA/ZnO/PBM2	97	1	2	65.6	90.6	173.8	40.32	44.41

Notes: T_g is glass transition temperature; T_{cc} is cold crystallization temperature; T_m is melting temperature; ΔH_m is melting enthalpy; X_c is crystallinity.

2.3 TGA分析

纯PLA、PLA/ZnO及PLA/ZnO/PBM纳米复合膜的TG和DTG曲线如图4所示。纯PLA的最大失重速率温度(T_{max})为372.3℃。加入纳米ZnO后,PLA/ZnO纳米复合膜的 T_{max} 显著下降到311.5℃,这主要是由于ZnO表面存在大量羟基基团,可有效催化PLA主链的酯键断裂与水解反应,从而在较低温度下诱导热分解^[16]。同时,ZnO在聚合物基体中的团聚效应会造成局部催化热点,加速了解析速率,使热稳定性进一步下降^[17]。然而,在PLA/ZnO体系中进一步引入PBM后,可以发现,产物的热稳定性得到明显恢复,PLA/ZnO/PBM纳米复合膜的 T_{max} 提升到340℃附近,如PBM质量分数为2%的PLA/ZnO/PBM2,其 T_{max} 为344.4℃,但仍低于纯PLA。这可能是PBM加入后,PBM包覆在纳米ZnO颗粒的表面,降低了ZnO对PLA的催化热解作用。

2.4 力学性能

纯PLA、PLA/ZnO及PLA/ZnO/PBM纳米复合膜的拉伸曲线如图5所示,主要性能列于表2中。从图5和表2可以看出,纯PLA呈现典型的脆性特征,表现为高拉伸强度(57.52 MPa)和高模量(1 135.78 MPa)以及低断裂伸长率(4.91%)。加入纳米ZnO后,复合膜的拉伸强度由57.52 MPa略升至59.41 MPa,断裂伸长率提高至5.58%,显示了纳米粒子独特的同步增强增韧作用^[18]。

当PLA/ZnO体系中引入了PBM后,可以发现,PLA/ZnO/PBM纳米复合膜的拉伸强度和断裂伸长率得到提高,而拉伸弹性模量则被降低。并且,随着PBM含量的增加,复合膜的断裂伸长率不断增加。至于拉伸强度,则先增加后降低,并在PBM质量分数为1%时达到最大值,为74.06 MPa,是PLA/ZnO薄膜的1.25倍。这可能是因为PBM中的MAH基团能够与PLA分子链端的羟基以及ZnO表面羟

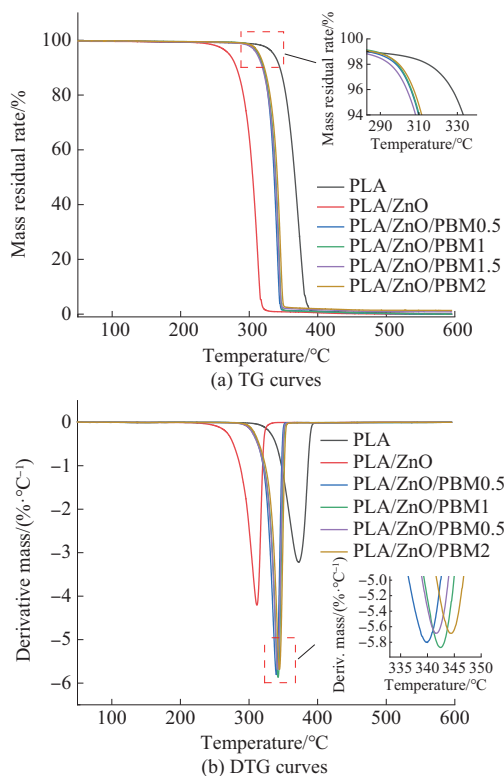


图4 纯PLA、PLA/ZnO及PLA/ZnO/PBM纳米复合膜的TG和DTG曲线
Fig. 4 TG and DTG curves of neat PLA, PLA/ZnO and PLA/ZnO/PBM nanocomposite films

基发生酯化反应或氢键相互作用,大大提高了界面附着力,改善了界面相容性,从而增强了界面稳定性,使分子链之间不易滑动^[9]。同时,BA柔性链段的引入赋予材料更高的链段运动自由度,使其在拉伸过程中具有更好的能量耗散能力,从而实现了增

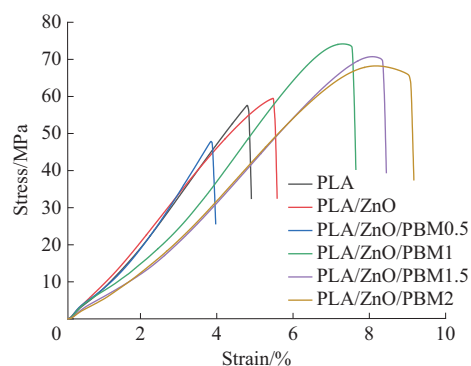


图5 纯PLA、PLA/ZnO及PLA/ZnO/PBM纳米复合膜的拉伸曲线
Fig. 5 Tensile curves of neat PLA, PLA/ZnO and PLA/ZnO/PBM nanocomposite films

表2 纯PLA、PLA/ZnO及PLA/ZnO/PBM纳米复合膜的拉伸性能
Tab. 2 Tensile properties of neat PLA, PLA/ZnO and PLA/ZnO/PBM nanocomposite films

Samples	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/MPa	Elongation at break/%
PLA	57.52±1.51	1 135.78±27.01	4.91±0.25
PLA/ZnO	59.41±3.99	1 028.54±31.72	5.58±0.63
PLA/ZnO/PBM0.5	61.41±3.09	988.14±94.96	6.77±1.81
PLA/ZnO/PBM1	74.06±2.80	985.53±46.12	7.65±0.49
PLA/ZnO/PBM1.5	70.61±0.16	858.71±43.38	9.29±0.76
PLA/ZnO/PBM2	68.12±1.29	795.79±21.20	9.17±0.41

强与增韧的协同效应。

2.5 抗菌性能分析

纯PLA膜、PLA/ZnO、PLA/ZnO/PBM纳米复合膜对S.aureus和E.coli的抗菌性能测试如图6和图7所示。正如预期的一样,纯PLA薄膜对这两种细菌基本不具备抗菌性能^[20]。相比之下,加入纳米ZnO

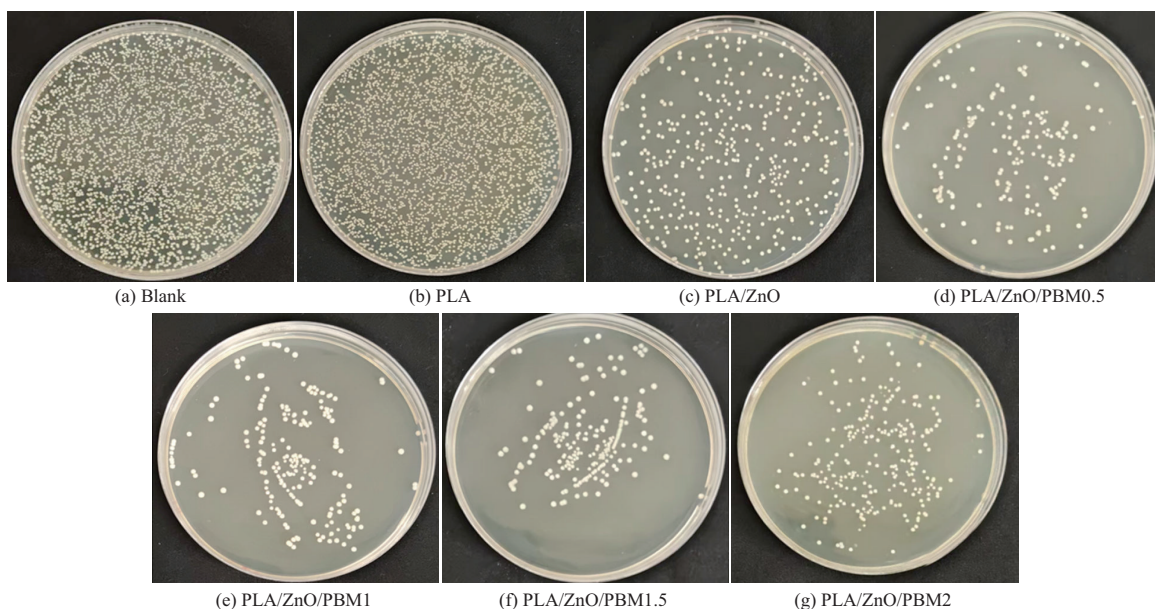


图6 各种膜对S.aureus的抗菌效果

Fig. 6 Antibacterial effect of various films against S. aureus

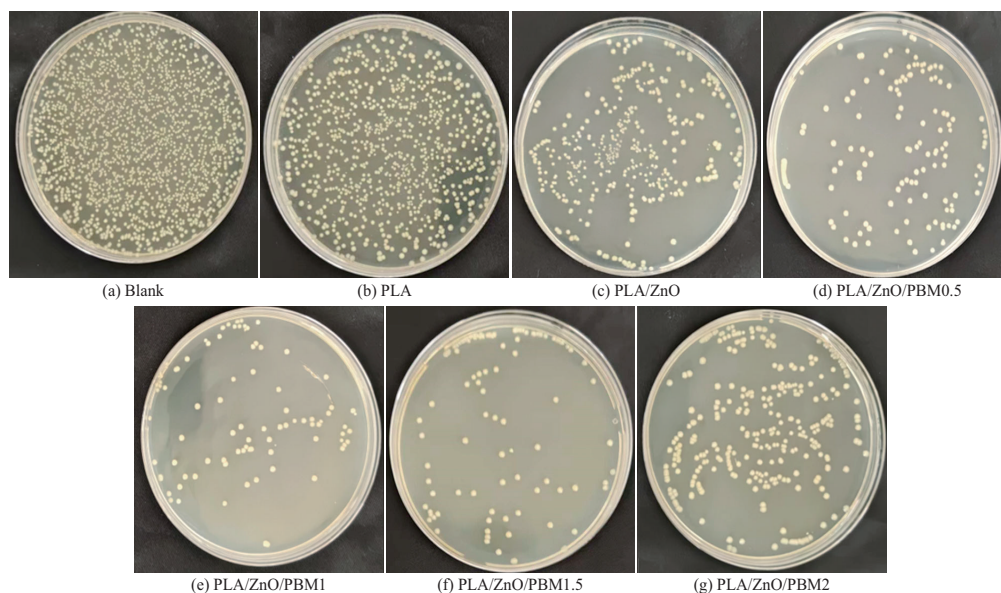


图7 各种膜对E.coli的抗菌效果

Fig. 7 Antibacterial effect of various films against E.coli

之后, PLA/ZnO 与 PLA/ZnO/PBM 复合材料对 *S. aureus* 和 *E. coli* 表现出了抗菌活性,这与之前的报道一样^[21]。图8为纯PLA膜及PLA/ZnO/PBM纳米复合膜对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抗菌率。从图8可以看出, PLA/ZnO 对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抗菌率为84.07%和74.58%。加入PBM后, PLA/ZnO/PBM纳米复合薄膜抗菌率有所改善, PLA/ZnO/PBM1.5纳米复合膜对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抗菌率分别达到了92.27%和93.55%。这些结果表明,在PLA/ZnO复合材料中引入PBM后,材料的抗菌性能得到进一步提高。这是因为PBM的加入提高了ZnO在薄膜中的分散性,暴露出更大有效作用面积,促进 Zn^{2+} 释放和活性氧产生^[20],从而破坏细菌细胞膜和代谢过程。

2.6 复合膜储存西蓝花的效果分析

西蓝花富含多种营养成分,是具有防癌抗癌功效的保健蔬菜。但该蔬菜存在呼吸代谢强度较高的生理特性,采后耐贮性欠佳,极易发生腐烂、黄化等现象,非常适用于评价包装薄膜的保鲜与抑菌应用效果^[22-23]。

图9是纯PLA膜、PLA/ZnO、PLA/ZnO/PBM纳米复合膜对西蓝花包装储藏后外观品质的变化图。从图9中可以看出,在贮藏2 d时,聚乙烯(PE)、PLA和PLA/ZnO组品质较好,花球紧凑饱满,呈现鲜绿色、无异味,但出现轻微的腐败与褐变现象。而PLA/ZnO/PBM纳米复合膜组包装的西蓝花大部分品质完好,花球紧凑饱满,呈现鲜绿色,无异味和腐

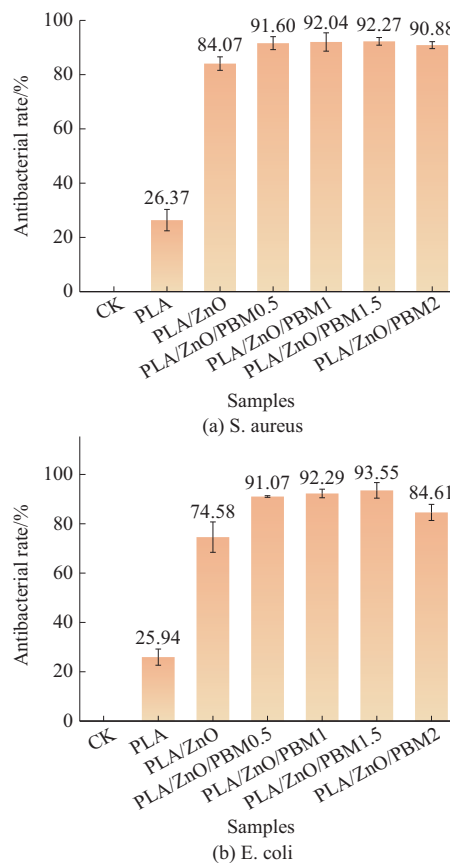


图8 纯PLA膜及PLA/ZnO/PBM纳米复合膜对S.aureus和E.coli的抗菌率

Fig. 8 Antibacterial rates of neat PLA and PLA/ZnO/PBM nanocomposite films against *S. aureus* and *E. coli*

败褐变的情况出现。在贮藏4 d时, PE、PLA和PLA/ZnO组出现了大面积的腐败劣变现象,花球干枯松散且掉粒严重,腐败气味严重。而PLA/ZnO/

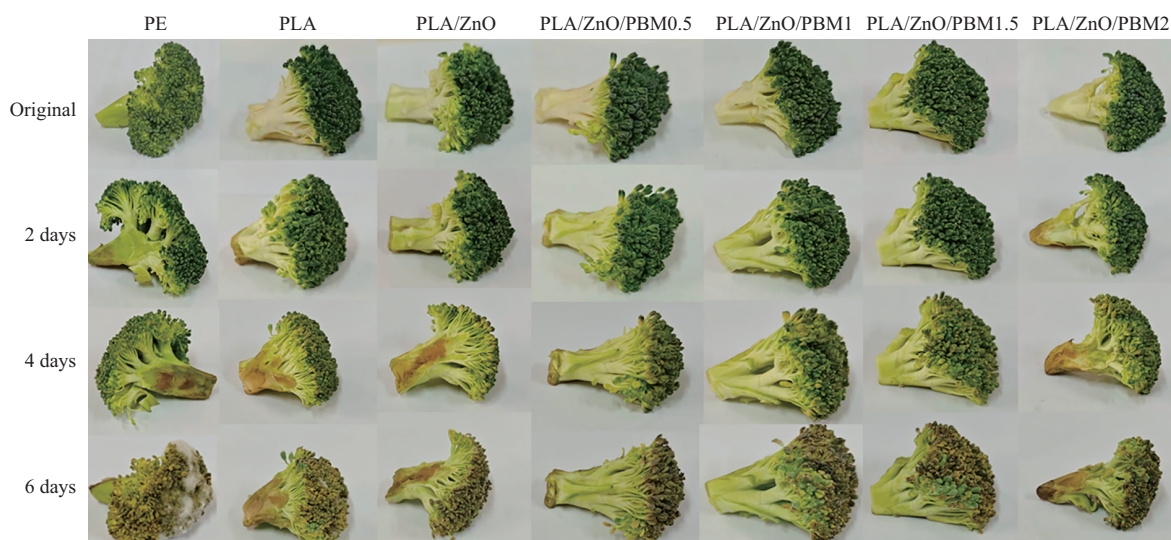


图9 西兰花贮藏期间外观形态变化

Fig. 9 Appearance changes of broccoli during storage

PBM1 和 PLA/ZnO/PBM1.5 组包装的西蓝花花球部分失水,呈现浅绿色,有轻微异味但无腐败现象产生。在贮藏 6 d 时,PE、PLA 组出现了发霉长毛的现象,品质极差失去商用价值,腐烂严重。PLA/ZnO/PBM 纳米复合膜组包装的西蓝花花球干枯松散且掉粒严重,腐败气味严重。而 PLA/ZnO/PBM1 和 PLA/ZnO/PBM1.5 组包装的西蓝花颜色有鲜绿色变为黄绿色,有轻微腐败异味,但没有出现发霉和腐败的现象。

由此可见,PLA/ZnO/PBM 纳米复合膜对于西蓝花的防腐保鲜能够发挥一定程度的积极作用,能将西蓝花的贮藏期延长至 6 d,没有较为严重的劣变现象。

3 结论

(1)以自制的 PBM 为增容剂,采用熔融共混与热压法制备 PLA/ZnO/PBM 纳米复合薄膜,系统探讨 PBM 含量对材料结构、热性能、力学性能、抗菌性能及西蓝花保鲜效果的影响。

(2)PBM 可显著改善纳米 ZnO 在 PLA 基体中的分散性与界面相容性,有效提升复合材料结晶度与热稳定性。随 PBM 含量增加,复合膜拉伸强度先升后降,在 PBM 质量分数为 1% 时达到最大值 74.06 MPa。

(3)PLA/ZnO/PBM 复合膜的抗菌性能在 PBM 质量分数为 1.5% 时最优,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率分别为 92.27% 和 93.55%。西蓝花保鲜实验显示,该复合膜可显著降低失重率与腐烂率,延缓黄化与劣变,将货架期延长至 6 d。

(4)PBM 增容改性的 PLA/ZnO 纳米复合膜兼具

优良力学、抗菌与保鲜性能,在环保可降解功能型食品包装领域具有良好应用前景。

参考文献

- [1] SCARFATO P, DI MAIO L, INCARNATO L. Recent advances and migration issues in biodegradable polymers from renewable sources for food packaging[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(48). DOI:10.1002/app.42597.
- [2] BIKIARIS N D, KOUMENTAKOU I, SAMIOTAKI C, et al. Recent advances in the investigation of poly(lactic acid) (PLA) nanocomposites: Incorporation of various nanofillers and their properties and applications[J]. Polymers, 2023, 15(5). DOI: 10.3390/polym15051196.
- [3] ZHENG H, CHEN L, LIU T H, et al. Poly-(lactic acid) composite films comprising carvacrol and cellulose nanocrystal - zinc oxide with synergistic antibacterial effects[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 266. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.130937.
- [4] KIM I, VISWANATHAN K, KASI G, et al. Poly(lactic acid)/ZnO bionanocomposite films with positively charged ZnO as potential antimicrobial food packaging materials[J]. Polymers, 2019, 11(9). DOI:10.3390/polym11091427.
- [5] AMATO P, MUSCETTA M, VENEZIA V, et al. Eco-sustainable design of humic acids-doped ZnO nanoparticles for UVA/light photocatalytic degradation of LLDPE and PLA plastics[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(1). DOI:10.1016/j.jece.2022.109003.
- [6] ZHANG R, TANG L Q, JI X, et al. Continuous preparation and antibacterial mechanisms of biodegradable polylactic acid/nano-zinc oxide/additives antibacterial non-wovens[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 269. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.132188.
- [7] HOSSEINI S, GHAHRAMANI M, BAKHSI H. The effect of

- ZrO₂-g-poly(methyl acrylate-co-maleic anhydride) on the performance of polyacrylonitrile gel polymer electrolyte in lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(16): 11 486–11 504.
- [8] 田琴,孙荣荣,王壹,等. 苯乙烯马来酸酐共聚物对PBS复合材料性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(9):40–45.
TIAN Qin, SUN Rongrong, WANG Yi, et al. Effect of styrene-maleic anhydride graft copolymer on properties of PBS composites [J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(9):40–45.
- [9] MIAO W, CHENG W X, WANG Z Y, et al. Influence of n-butyl acrylate and maleic anhydride copolymer on the structure and properties of phenolic resin[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 23. DOI:10.1016/j.mtcomm.2019.100879.
- [10] 李盈颖,周刚,黄承哲. 丙烯酸丁酯接枝聚乳酸共聚物的制备与性能[J]. *当代化工研究*, 2021(20):4–7.
LI Yingying, ZHOU Gang, HUANG Chengzhe. Preparation and properties of PLA copolymer grafted by butyl acrylate[J]. *Modern Chemical Research*, 2021(20):4–7.
- [11] NASSERI R, NGUNJIRI R, MORESOLI C, et al. Poly(lactic acid)/acetylated starch blends: Effect of starch acetylation on the material properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 229. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115453.
- [12] LIU W, LI Q, ZHANG Y, et al. Continuous-flow RAFT copolymerization of styrene and maleic anhydride: Acceleration of reaction and effect of polymerization conditions on reaction kinetics [J]. *Journal of Flow Chemistry*, 2021, 11(4):867–875.
- [13] SONG T, DENG J, DENG L Y, et al. Poly(vinylimidazole-co-butyl acrylate) membranes for CO₂ separation[J]. *Polymer*, 2019, 160:223–230.
- [14] LUO S H, XIAO Y, LIN J Y, et al. Preparation, characterization and application of maleic anhydride-modified polylactic acid macromonomer based on direct melt polymerization[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 25. DOI:10.1016/j.mtchem.2022.100986.
- [15] TANG Z Y, FAN F L, CHU Z Z, et al. Barrier properties and characterizations of poly(lactic acid)/ZnO nanocomposites[J]. *Molecules*, 2020, 25(6). DOI:10.3390/molecules25061310.
- [16] YAN Y F, LIANG X B, FENG Y L, et al. Manipulation of crystallization nucleation and thermal degradation of PLA films by multimorphologies CNC-ZnO nanoparticles[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 320. DOI:10.1016/j.carbpol.2023.121251.
- [17] AKSHAYKRANTH A, AJAYAN J, ANITHA N. Development of biodegradable PLA/Nanoclay/ZnO polymer films for future Industrial packaging applications[J]. *Results in Surfaces and Interfaces*, 2025, 19. DOI:10.1016/j.rsufi.2025.100518.
- [18] BOUAMER A, BENREKAA N, YOUNES A. Structures, optical and mechanical properties of PLA/ZnO SiO₂ Al₂O₃ composite elaborated by a solvent casting method[J]. *Proceedings*, 2019, 26 (1). DOI:10.3390/proceedings2019026018.
- [19] NAM K, KIM S G, KIM D Y, et al. Enhanced mechanical properties of polylactic acid/poly(butylene adipate-co-terephthalate) modified with maleic anhydride[J]. *Polymers*, 2024, 16(4). DOI: 10.3390/polym16040518.
- [20] LI D A, CHEN F, DONG Z J, et al. Electrospun PLA/ZnO composite films: Enhanced antibacterial properties and application in fresh chicken meat preservation[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2025, 49. DOI:10.1016/j.fpsl.2025.101536.
- [21] SHANKAR S, WANG L F, RHIM J W. Incorporation of zinc oxide nanoparticles improved the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of PLA-based nanocomposite films[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2018, 93:289–298.
- [22] MARTIN S L, KALA R, TOLLEFSBOL T O. Mechanisms for the inhibition of colon cancer cells by sulforaphane through epigenetic modulation of microRNA-21 and human telomerase reverse transcriptase (hTERT) down-regulation[J]. *Current Cancer Drug Targets*, 2018, 18(1):97–106.
- [23] 刘云春,朱平,张甜甜,等. 抗菌性聚乳酸复合膜的制备和性能研究进展[J]. *塑料科技*, 2024, 52(2):119–123.
LIU Yunchun, ZHU Ping, ZHANG Tiantian, et al. Research progress on preparation and properties of antibacterial polylactic acid composite films[J]. *Plastics Science and Technology*, 2024, 52(2): 119–123.