

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.07.009

PBT/PETG/纳米氧化锌复合材料的制备与抗菌性能

张文帅, 陈延明, 郭又晟, 范璐璐, 张智慧

(沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁辽阳 111003)

摘要: 为制备一种具有抗菌性能的复合材料, 采用熔融密炼法制备了不同含量纳米氧化锌的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/聚对苯二甲酸乙二酯-1,4-环己烷二甲酯(PETG)/纳米氧化锌抗菌复合材料。考察了不同粒径纳米氧化锌的抗菌效果及含量对复合材料抗菌性能的影响, 并通过紫外-可见吸收光谱、X射线衍射、透射电子显微镜、涂布平板法及动态水接触角等方法对纳米氧化锌及复合材料进行表征分析。结果表明, 所制备的纳米氧化锌均为六方纤锌矿结构, 且油酸钠与乙酸锌的物质的量比值越大, 所制纳米氧化锌的粒径越小, 分散性越好, 抗菌效果越强。随着纳米氧化锌添加量的增多, 抗菌复合材料表面对细菌的黏附性变小。当氧化锌的质量分数为 0.2% 时, 抗菌复合材料对金黄色葡萄球菌与大肠杆菌抗菌率分别为 23.21%, 62.41%, 已经具备抑菌效果, 同时材料表面水接触角由原来的 84.7° 变为 95.1°。纳米氧化锌的质量分数为 0.5% 时, 抗菌率分别为 86.79%, 89.47%, 相较于 0.2% 时有较大提升。当纳米氧化锌的质量分数为 1% 时, 复合材料对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的抗菌率分别为 95.71% 与 98.50%, 均符合抗菌材料的要求。

关键词: 聚对苯二甲酸丁二酯; 聚对苯二甲酸乙二酯-1,4-环己烷二甲酯; 纳米氧化锌; 抗菌; 复合材料

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)07-0051-07

Preparation and Antibacterial Properties of PBT/PETG/ZnO Nanocomposites

Zhang Wenshuai, Chen Yanming, Guo Yousheng, Fan Lulu, Zhang Zhihui

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

Abstract: In order to prepare a kind of composite material with antibacterial properties, the antibacterial composite materials of PBT/PETG/nano zinc oxide with different contents of nano zinc oxide were prepared by melt mixing method. The antibacterial effect of nano zinc oxide with different particle sizes and the influence of its content on the antibacterial performance of the composite were investigated. The nano zinc oxide and the composite were characterized and analyzed by UV-vis absorption spectrum, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, coating plate method and dynamic water contact angle. The experimental results show that the prepared nano zinc oxide is hexagonal Wurtzite structure, and the larger the molar ratio of sodium oleate to Zinc acetate, the smaller the particle size of the prepared nano zinc oxide, the better the dispersion, and the stronger the antibacterial effect. With the increase of the amount of nano zinc oxide added, the adhesion of the antibacterial composite material surface to bacteria decreases. When the content of zinc oxide is 0.2wt%, the antibacterial rate of the antibacterial composite against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* is 23.21% and 62.41% respectively, it has antibacterial effect. At the same time, the water contact angle of the material surface is changed from 84.7° to 95.1°. When the content of nano zinc oxide is 0.5wt%, the antibacterial rates are 86.79% and 89.47%, respectively, which is significantly improved compared to 0.2%. When the content of nano zinc oxide is 1wt%, the antibacterial rates of the composite against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* are 95.71% and 98.50% respectively, which meet the requirements of antibacterial materials.

Keywords: poly(butylene terephthalate); poly(ethylene terephthalate-co-1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate); ZnO nanoparticles; antibacterial; composite

通信作者: 陈延明, 教授, 博士生导师, 主要从事有机高分子/无机纳米物杂化功能材料的制备及性能研究

收稿日期: 2023-06-15

引用格式: 张文帅, 陈延明, 郭又晟, 等. PBT/PETG/纳米氧化锌复合材料的制备与抗菌性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7): 51-57.

Zhang Wenshuai, Chen Yanming, Guo Yousheng, et al. Preparation and antibacterial properties of PBT/PETG/ZnO nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7): 51-57.

细菌作为分解者在加快自然界的物质循环的同时也会给人们的生活带来困扰甚至危害,而抗生素的大量使用会导致细菌产生耐药性^[1-3]。纳米氧化锌作为一种无机类抗菌材料,因其具有表面效应、小尺寸效应且无毒、耐热性强,同时又具有多种杀菌机制,使其在抗菌性能上表现出极大的优势,被广泛地应用于电子、涂料等抗微生物领域^[4-8]。近年来,有关抗菌高分子复合材料的研究受到了人们的广泛重视。有关研究表明,在纳米氧化锌复合材料中,纳米氧化锌的粒径与分散性对复合材料的力学、热学、形貌、抗菌效果等都有着明显的影响^[9-10]。

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)具有较高的力学性能、耐热性和优良的介电性能,在电器、汽车工业等领域中得到广泛的应用,但不具备环保优势,使其应用受到一定限制。聚对苯二甲酸乙二酯-1,4-环己烷二甲酯(PETG)是迄今为止为数不多的具有环保优势的共聚酯材料。张文帅等^[11]制备了PBT/PETG复合材料,发现少量的PETG与PBT相容性较好,合金材料的拉伸强度与弯曲强度较PBT有提高,当PETG的质量分数超过20%后,复合材料的性能逐渐变差。赵高升等^[12]将PBT与PETG共混后制备一种热稳定性强、翘曲率小、成品收缩率优于聚乳酸的新型3D打印材料。陈叶茹等^[13]研究表明,加入少量PBT的复合材料的耐热性与韧性都有较大提高。

笔者先采用溶液化学法并通过改变油酸钠与乙酸锌的物质的量之比来制备不同粒径的纳米氧化锌,对纳米氧化锌的粒径、分散性及抗菌效果进行分析。随后将抗菌性能最佳的纳米氧化锌加入PBT/PETG合金材料,探究纳米氧化锌的含量对PBT/PETG/纳米氧化锌抗菌复合材料的抗菌性能影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

乙酸锌二水合物、油酸钠:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

无水乙醇、氯化钠:分析纯,天津市北辰方正试剂厂;

牛肉膏、蛋白胨、琼脂粉:生物试剂,北京奥博星生物技术有限责任公司;

氢氧化钠:分析纯,天津奥普升化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

分析天平:ALC-210.3型,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,上海力辰邦西仪器科技有限公司;

恒温磁力搅拌器:HJ-3型,巩义市予华仪器有限责任公司;

离心机:TGL-16G型,上海安亭科学仪器厂;

紫外-可见分光光度计:UV-2600型,日本岛津公司;

透射电子显微镜(TEM):JEOL JEM-F200型,日本电子公司;

X射线衍射(XRD)仪:Rigaku Smartlab SE型,日本Rigaku公司;

密炼机:SU-70C型,常州苏研科技有限公司;

热压机:500-32型,青岛华博机械科技有限公司;

微量可调式移液器:20001020型,上海荣泰生化工程有限公司;

超声波清洗机:DTD-6R型,鼎泰(湖北)生化科技设备制造有限公司;

立式蒸汽灭菌器:YXQ-LS-50S型,上海博讯实验有限公司;

电热恒温培养箱:DHP-500AB型,天津市赛得利斯实验分析仪器制造厂;

接触角测定仪:JY-PHa型,深圳市蓝星宇电子科技有限公司。

1.3 样品制备

(1)不同粒径纳米氧化锌的制备。

称取一定量的乙酸锌倒入小烧杯中,加入适量去离子水,超声30 min。超声完成后,使用容量瓶将乙酸锌水溶液配置成浓度为0.5 mol/L的乙酸锌水溶液,取10 mL备用。称取适量的油酸钠粉末,并使得油酸钠与乙酸锌的物质的量比分别为0.5:1,0.75:1,1:1,1.5:1,2:1。将油酸钠倒入三口烧瓶中并加入490 mL的无水乙醇,80 °C水浴加热搅拌,待油酸钠完全溶解于无水乙醇中后,再逐滴加入配置好的乙酸锌水溶液,随后继续水浴加热搅拌反应30 min。反应完成后,经沉淀、离心、干燥后,根据油酸钠与乙酸锌不同配比,即可得到不同粒径及分散性的纳米氧化锌白色粉末。

(2)PBT/PETG/纳米氧化锌抗菌材料的制备。

称取PBT/PETG (90/10)合金材料50~60 g,置于鼓风干燥箱中以120 °C干燥6 h。干燥完成后,称取一定量纳米氧化锌粉末并使其与干燥后的合金颗粒充分混合。纳米氧化锌的质量分数依次为0, 0.2%, 0.5%, 1%, 2%。打开密炼机,各区温度分别设定为230, 235, 235 °C,熔体温度为230 °C,预热仪器。当达到设定温度后倒入充分混合后的原料,转速设为70 r/min,密炼时间为3 min。密炼完成后,将密炼好的复合材料刮出,实验完成。打开热压机,温度设定为230 °C,压力为10 MPa。当温度达到设定值后,将密炼后干燥的PBT/PETG/纳米氧化锌复合材料样品均匀的置于压膜模具中,随后置于热压机中,保压3 min后取出,冷却至室温,即可得到厚度为0.02 mm的复合材料薄膜样品。

1.4 性能测试与结构表征

(1)紫外-可见吸收光谱分析。

采用紫外-可见分光光度计在200~600 nm的波长范围对样品进行记录。

(2) TEM分析。

采用TEM对氧化锌粒径及分散性进行表征。

(3) XRD分析。

采用XRD仪对氧化锌晶体结构进行分析,角度为20°~80°,扫描速度为1°/min。

(4)抗菌性能检测。

纳米氧化锌抗菌性能检测:称取适量的纳米氧化锌粉末并配置成 2×10^{-2} mol/L的氧化锌水溶液,超声30 min。在无菌环境下,将活化后的菌液稀释至体积浓度为 1×10^{-4} 备用,配制 2×10^{-3} mol/L抗菌浓度的溶液。改变加入量,即可得到 4×10^{-3} mL/L, 6×10^{-3} mL/L抗菌浓度的溶液。将配置好的抗菌溶液移取1 mL于灭菌后的培养皿中(每个样品做3个平行样),倒入培养基,将培养皿轻轻晃动使其充分混合均匀,静置冷却。当培养基凝固后,将培养皿倒置于37 °C的恒温培养箱中培养36 h并观察菌落生长情况。抗菌率 R 计算公式为:

$$R = \frac{A - B}{A} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A 为抗菌浓度为0的空白对照组菌落数量; B 为添加抗菌材料后的样品平均菌落数量。

复合材料抗菌性能检测:按照GB/T 31402-2015,将复合材料薄膜样品按要求裁剪成尺寸为50 mm×50 mm×0.02 mm的方形薄膜片,覆盖薄膜用聚乙烯(PE)膜,尺寸为40 mm×40 mm,每组实验设置3

组平行实验。将复合材料样品薄膜置于灭菌后的培养皿中,测试面朝上。使用移液管吸取0.4 mL的接种液,缓慢滴加到每组试样薄膜表面,将覆盖膜盖于试样表面,将未添加抗菌材料的样品立即用生理盐水清洗回收,同时将具有抗菌作用且接种菌液的培养皿置于恒温培养箱37 °C恒温培养24 h。

培养完成后,用生理盐水多次清洗薄膜,稀释10倍备用。取1 mL稀释后的菌液于培养皿中,倒置于恒温培养箱中培养36 h(3组平行实验),观察菌落生产情况,复合材料的抗菌率按公式(1)计算。

(5)动态水接触角测试。

采用动态水接触角测定仪对复合材料的表面水接触角进行测试。以蒸馏水为测试介质,照片拍摄时差为10 ms/幅。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见吸收光谱分析

纳米氧化锌对紫外光具有良好的吸收特性,图1为改变油酸钠与乙酸锌的物质的量比制备的纳米氧化锌的紫外-可见光吸收光谱图。由图1可知,各物质的量比均出现了氧化锌的激子特征吸收峰,表明在各物质的量比下均成功制得纳米氧化锌粒子。随着油酸钠与乙酸锌物质的量比逐渐增大,纳米氧化锌的激子特征吸收峰由356.6 nm逐渐蓝移到345.8 nm,这表明随着油酸钠含量的增加,所生成氧化锌的粒径逐渐减小。同时激子特征吸收峰逐渐由“矮宽”向“高窄”变化。这是因为随着氧化锌的粒径逐渐减小,粒子轨道逐渐变窄,带隙逐渐增大,导致氧化锌激子吸收峰发生蓝移现象。当氧化锌粒径越小,其比表面积就越大,紫外吸收峰的强度就越大,表现为其激子吸收峰的峰形变得越来越“高窄”。

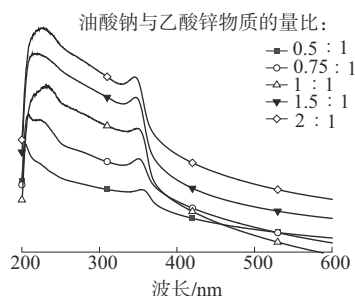


图1 纳米氧化锌紫外-可见吸收光谱图

2.2 XRD图谱分析

图2为不同物质的量比的油酸钠与乙酸锌制备的纳米氧化锌样品晶体的XRD谱图。可知各样品

XRD图的结晶峰位与标准PDF卡片(JCPDS No.36-1451)一一对应且无奇杂峰,表明合成的纳米氧化锌晶体属于六方纤锌矿结构,且结晶好,纯度高。同时随着油酸钠含量的增加,氧化锌结晶衍射峰峰宽逐渐变窄,表明氧化锌的粒径随着油酸钠的增加而逐渐减小。通过Debye-Scherrer公式对粒径进行计算,其粒径分别为大约为15.03,14.79,13.53,11.32,10.75 nm。即随着油酸钠的含量增多,所制得的纳米氧化锌的平均粒径越小,与紫外-可见吸收光谱图分析结果一致。

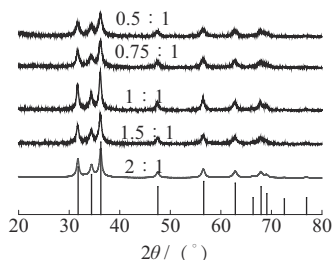


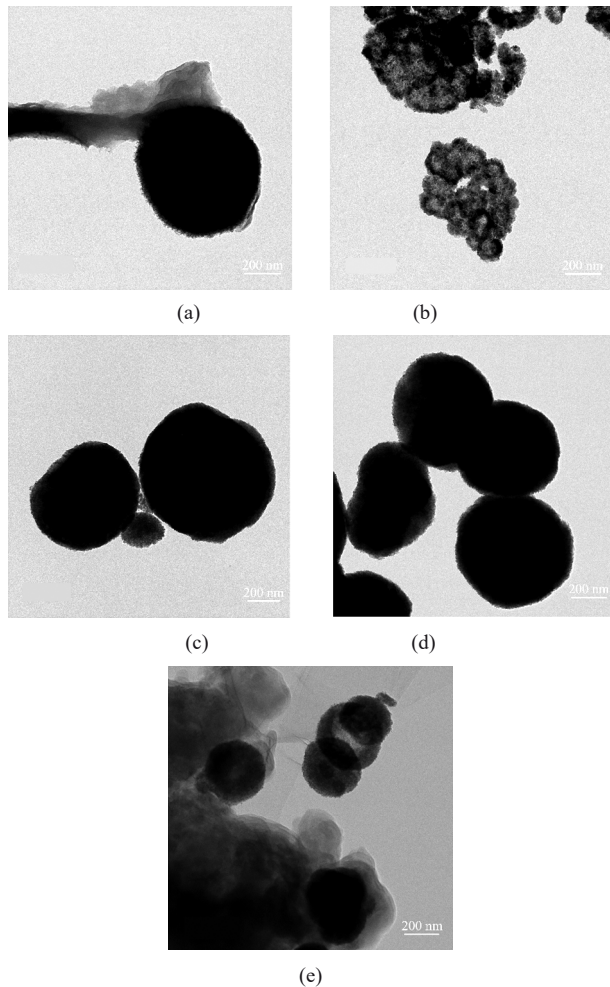
图2 不同油酸钠与乙酸锌的质量的比值的纳米氧化锌XRD谱图

2.3 TEM分析

图3为各样品的TEM图。由图3a可知,当油酸钠与乙酸锌的物质的量比值为0.5:1时,所制得的氧化锌的分散性较差,粒径较大,同时存在团聚现象,小颗粒团聚体的直径可达800 nm左右。当比值为1:1时,同时存在直径较大与小的团聚体且均小于800 nm,同时小颗粒的分散性有所改善。当比值达到2:1时,团聚体的直径为300 nm左右,相较比值为0.5时减小了500 nm,氧化锌粒子分散性较好。说明随着油酸钠含量的增加,所制备的氧化锌的粒径越小,氧化锌小颗粒的分散性越好,这与前面紫外-可见吸收与XRD谱图分析的结果一致。从图3还可以看出,说明晶格之间不仅会有有序的镶嵌在一起,而且也会产生面、体缺陷。这是因为氧化锌晶格表面间的氧桥键的形成使得氧化锌团聚为更大的基团,遵循奥氏熟化晶体生长过程^[4]。

2.4 纳米氧化锌抗菌性能

纳米氧化锌因为其极高的表面比而具有极高的抗菌效果,粒径越小其表面比越高。为探究粒径的大小及分散性对纳米氧化锌抗菌效果的影响,不同配比制备纳米氧化锌对在不同抗菌浓度下大肠杆菌生长抑制效果相关数据列于表1。由表1可知,在同一粒径下,随着纳米氧化锌的抗菌浓度的增加,氧化锌对大肠杆菌的抗菌效果提高。当在同一抗菌浓度时,氧化锌对大肠杆菌的抗菌效果随着氧



油酸钠与乙酸锌物质的量比:a—0.5:1;b—0.75:1;
c—1:1;d—1.5:1;e—2:1

图3 纳米氧化锌的TEM图

表1 不同配比制备纳米氧化锌在不同抗菌浓度下对大肠杆菌的抗菌效果

油酸钠与乙酸锌物质的量比	存活平均菌落数/个			抗菌率/%		
	2×10^{-3} mol/L	4×10^{-3} mol/L	6×10^{-3} mol/L	2×10^{-3} mol/L	4×10^{-3} mol/L	6×10^{-3} mol/L
0.5:1	100	89	85	63.24	67.28	68.75
0.75:1	83	80	64	69.49	70.59	76.47
1:1	60	44	51	77.94	83.82	81.25
1.5:1	66	48	37	75.74	82.35	86.39
2:1	70	53	38	74.26	80.50	86.03

化锌粒径的减小总体呈现增强的趋势。当油酸钠与乙酸锌的物质的量比值为2:1时,抗菌效果较比值为0.5:1时提高了25.13%,抑菌率达到了86.03%。

不同配比制备纳米氧化锌在不同抗菌浓度下对金黄色葡萄球菌的抑菌数据列于表2。由表2可知,较小的粒径氧化锌对金黄色葡萄球菌具有较强的抑制效果。当油酸钠与乙酸锌的物质的量比为2:1时,氧化锌对金黄色葡萄球菌的抑制效果较比值

为1.5:1时有较大的提升。这可能是因为在2:1的配比下生成的氧化锌的粒径较小,具有明显的量子尺寸效应,导致其抑菌效果明显。由表1和表2可知,不同粒径的氧化锌对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的抑制趋势基本相近,其中对金黄色葡萄球菌的抑制效果随氧化锌的粒径减小呈现逐渐增强的趋势更加明显。

表2 不同配比制备纳米氧化锌在不同抗菌浓度下对金黄色葡萄球菌的抗菌效果

油酸钠与乙 酸锌物质的 量比	存活平均菌落数/个			抗菌率/%		
	2×10^{-3} mol/L	4×10^{-3} mol/L	6×10^{-3} mol/L	2×10^{-3} mol/L	4×10^{-3} mol/L	6×10^{-3} mol/L
0.5:1	70	57	63	32.03	44.66	38.83
0.75:1	58	67	53	43.69	32.95	48.54
1:1	46	58	56	55.34	43.69	45.63
1.5:1	66	50	60	35.92	51.46	41.75
2:1	17	13	6	83.50	87.38	94.18

2.5 复合材料抗菌性能分析

将油酸钠与乙酸锌物质的量比值为2:1时制备的纳米氧化锌与PBT/PETG合金材料混合密炼后所得的纳米复合材料进行抗菌实验,不同质量分数纳米氧化锌的PBT/PETG/纳米氧化锌复合材料对大肠杆菌抗菌效果平板图如图4所示,相关数据列于表3。由图4可知,纳米氧化锌的加入使得PBT/PETG合金材料具有明显的抗菌性能。其中,当纳米氧化锌的质量分数为0.2%时,相较于氧化锌的质量分数为0%时,大肠杆菌的菌落数减少了23.21%。表明纳米氧化锌的质量分数达到0.2%时,PBT/PETG/纳米氧化锌就开始具备一定的抑菌效果。当纳米氧化锌的质量分数为0.5%时,复合材料的抗菌效果达到了86.79%,并且随着纳米氧化锌含量的增加,复合材料对大肠杆菌的抗菌效果逐渐增强。当纳米氧化锌的质量分数达到1%时,复合材料的抗菌率达到95.71%,已经具备杀菌效果^[15-18],可满足抗菌材料的要求。

PBT/PETG/纳米氧化锌复合材料对金黄色葡萄球菌抗菌平板图如图5所示,相关数据列于表4。由图5可知,纳米氧化锌对金黄色葡萄球菌的生长具有明显的抑制作用,且随着纳米氧化锌含量的增加其对金黄色葡萄球菌的生长抑制作用逐渐提升。当纳米氧化锌的质量分数为0.2%时,复合材料对金黄色葡萄球菌的生长抑制率达到62.41%,对金黄色葡萄球菌的生长抑制效果较大肠杆菌有较大的提升,这与纳米氧化锌的抗菌实验所得结果一致。当

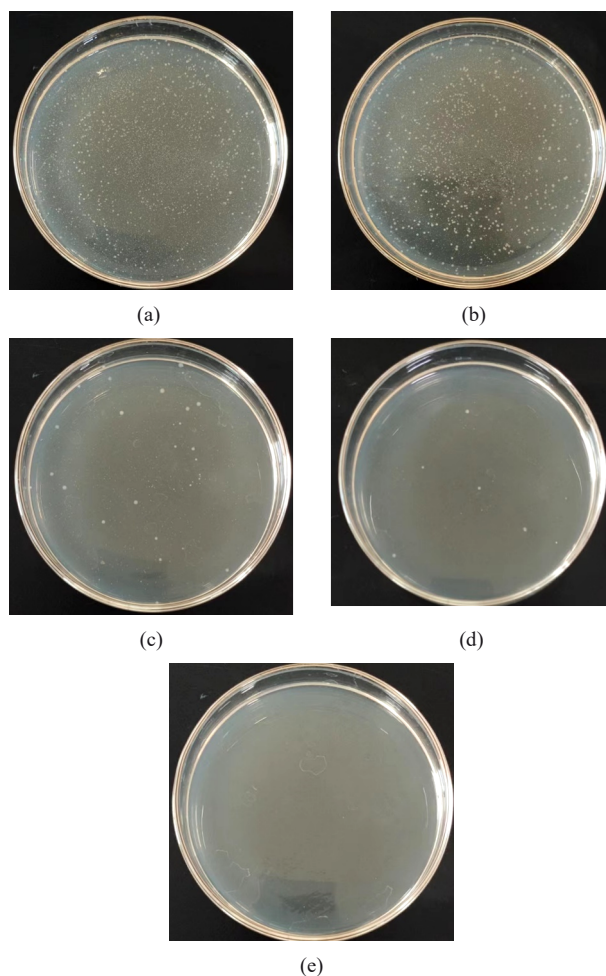


图4 PBT/PETG/纳米氧化锌复合材料对大肠杆菌的抗菌平板图

表3 PBT/PETG/纳米氧化锌复合材料对大肠杆菌的抗菌效果

纳米氧化锌质量分数/%	菌落数/个	抗菌率/%
0	280	0
0.2	215	23.21
0.5	37	86.79
1	12	95.71
2	1	99.64

纳米氧化锌的质量分数达到1%时,复合材料对金黄色葡萄球菌的生长抑制率达到98.5%,能够杀死细菌,达到抗菌材料的要求。

将PBT/PETG/纳米氧化锌复合材料对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的抗菌效果进行对比分析可知,复合材料对两种细菌的生长均具有抑制作用,且随着复合材料中纳米氧化锌的含量的增加抗菌效果均呈现递增的趋势。其中复合材料对金黄色葡萄球菌的生长抑制作用均强于对大肠杆菌生长的抑制作用,这可能是由于革兰氏阴性菌细胞壁成分较多,组成复杂,且比革兰氏阳性菌多了一层外膜,对抗菌活性物质的传递具有一定的阻隔作

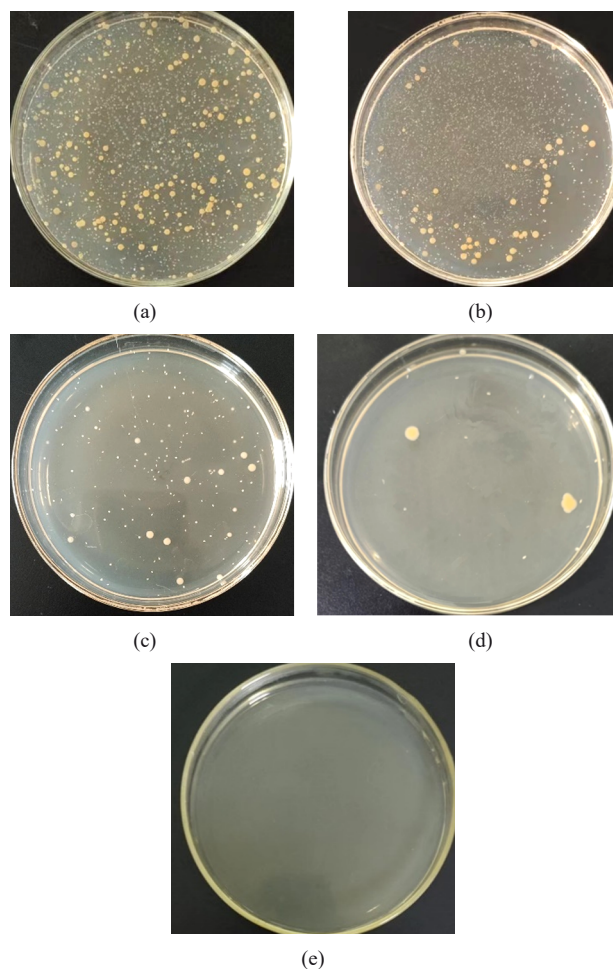


图5 PBT/PETG/纳米氧化锌复合材料对金黄色葡萄球菌抗菌平板图

表4 PBT/PETG/纳米氧化锌复合材料对大肠杆菌的抗菌效果

纳米氧化锌质量分数/%	菌落数/个	抗菌率/%
0	133	0
0.2	50	62.41
0.5	14	89.47
1	2	98.50
2	0	99.99

用^[15-18],但抗菌效果均符合抗菌材料的要求。

2.6 PBT/PETG/纳米氧化锌复合材料水接触角分析

在评价材料的抗菌性能时,材料表面对细菌的黏附性也是一项重要的标准,一般是通过材料表面的水接触角来评价。PBT/PETG/纳米氧化锌复合材料的水接触角如图6所示。由图6可知,当未加入纳米氧化锌的材料水接触角为 84.7° ,随着少量纳米氧化锌的加入,复合材料的表面水接触角变为 95.1° ,材料表面由亲水变为疏水。随着纳米氧化锌含量的继续增加,复合材料的水接触角呈现增大的趋势,但变化幅度不大。这可能是由于纳米氧化锌本身具有较强的极性,使得环境中的微纳米结构层在

复合材料的表面附着,导致水分子无法渗透。后期接触角变化趋势较小可能是因为纳米氧化锌含量较多时,粒子间发生了团聚现象,极性效果减弱。说明纳米氧化锌的加入使得复合材料的抗湿润性能增强,较好的疏水性不利于细菌在材料表面附着,有利于材料抗菌性能的提升。

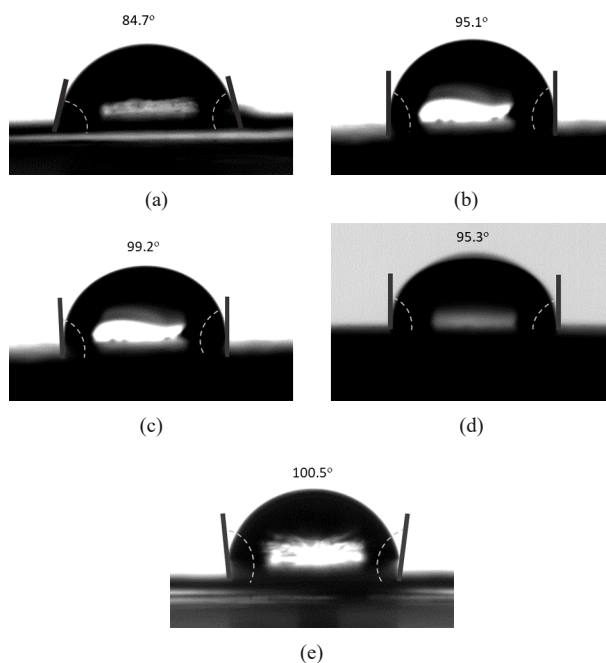


图6 PBT/PETG纳米氧化锌复合材料水接触角

3 结论

(1)改变油酸钠与乙酸锌物质的量比,制得的纳米氧化锌晶体均属于六方纤锌矿结构,结晶好,纯度高。随着油酸钠与乙酸锌物质的量比的增加,所制备的纳米氧化锌的粒径逐渐减小,分散性逐渐变好。

(2)不同粒径的纳米氧化锌对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的生长均具有抑制效果。当粒径相同时,对大肠杆菌的抗菌效果随着抗菌浓度的增加而增强。抗菌浓度相同时,抗菌效果与纳米氧化锌的粒径总体成正比关系且氧化锌对大肠杆菌的抑制效果要强于金黄色葡萄球菌的抑制效果。

(3)复合材料对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的生长均具有抑制作用,且抗菌效果与纳米氧化锌的含量成正比,复合材料水接触角随着纳米氧化锌含量的增加而增大,有利于材料抗菌性能的提升,但复合材料对金黄色葡萄球菌的抗菌效果要优于大肠杆菌。当纳米氧化锌的质量分数为1%,复合材

料对两种菌种的抗菌效果均超过95%,满足抗菌材料的要求。

参考文献

- [1] Olmos D, González B J. Polymeric materials with antibacterial activity: A review[J]. *Polymers*, 2021, 13(4):613–639.
- [2] Hutton D W, Krein S L, Saint S, et al. Economic evaluation of a catheter-associated urinary tract infection prevention program in nursing homes[J]. *Journal of the American Geriatrics Society*, 2018, 66(4):742–747.
- [3] Kamaruzzaman N F, Tan L P, Hamdan R H, et al. Antimicrobial polymers: The potential replacement of existing antibiotics[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(11):2 747–2 777.
- [4] Shalumon K, Anulekha K, Nair S V, et al. Sodium alginate/poly(vinyl alcohol)/nano ZnO composite nano fibers for antibacterial wound dressings[J]. *Int J Biol Macromol*, 2011, 49:247–254.
- [5] Abebe B, Zereffa E A, Tadesse A, et al. A review on enhancing the antibacterial activity of ZnO: Mechanisms and microscopic investigation[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2020, 15. DOI: 10.1186/s11671-020-03418-6.
- [6] Sawai J, Shoji S, Igarashi H, et al. Hydrogen peroxide as an antibacterial factor in zinc oxide powder slurry[J]. *J Ferment Bioeng*, 1998, 86(5):521–522.
- [7] Guo B L, Han P, Guo L C, et al. The antibacterial activity of doped ZnO nanoparticles[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2015, 10(1): 1–10.
- [8] Zhang H, Hortal M, M J B, et al. ZnO-PLA nanocomposite coated paper for antimicrobial packaging application[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017(78):250–257.
- [9] Alkalbani A M, Chala G T, Zar M M T. Insightful study on the effect of zinc oxide nanoparticle diameter on the rheology of water base mud at elevated temperature[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 21(7): 110878. DOI: 10.1016/j.petrol.2022.110878.
- [10] Abdelaliem Y F, Abdel-Baset T A N, Sayed A R M, et al. Characterization of ZnO and Mn-doped ZnO nanoparticles and their antimicrobial activity[J]. *Rendiconti Lincei Scienze Fisiche E Naturali*, 2023, 34(1):189–198.
- [11] 张文帅,陈延明,王立岩,等. PBT/PETG复合材料的制备与性能研究[J]. *塑料科技*, 2022, 50(11):36–40.
Zhang Wenshuai, Chen Yanming, Wang Liyan, et al. Research on preparation and properties of PBT/PETG composite[J]. *Plastics Science and Technology*, 2022, 50(11):36–40.
- [12] 赵高升. PETG共混改性聚合物的制备及其性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2018.
Zhao Gaosheng. Preparation and properties of PETG blended modified polymer[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2018.
- [13] 陈叶茹. PETG/PBT增强阻燃性的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2017.
Chen Yeru. Study on PETG/PBT Enhanced Flame retardancy[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2017.
- [14] 廖培义,陈延明,王立岩,等. 醇-水体系无表面活性剂纳米ZnO的制备及表征[J]. *材料导报*, 2021, 35(S1):108–111.
Liao Peiyi, Chen Yanming, Wang Liyan, et al. Synthesis and characterization of ZnO nanocrystals in alcohol-water without surfactants[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(S1):108–111.
- [15] Trabelsi K, Ciriminna R, Albo Y, et al. SilverSil: A new class of antibacterial materials of broad scope[J]. *Chemistry Open*, 2020, 9(4):459–463.
- [16] Wvan R W, Rautenbach M. Creating robust antimicrobial materials with sticky tyrocidines[J]. *Antibiotics*, 2022, 11(2):174–174.
- [17] Taleb H, Maddocks S E, Morris R K, et al. The antibacterial activity of date syrup polyphenols against *S. aureus* and *E. coli*[J]. *Frontiers in microbiology*, 2016, 7. DOI: 10.3389/fmicb.2016.00198.
- [18] Faïš T, Cougnoux A, Dalmaso G, et al. Antibiotic activity of *escherichia coli* against multiresistant *staphylococcus aureus*[J]. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2016, 60(11): 6 986–6 988.