

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.09.007

抗菌母料中 Nano-ZnO/CCA 配比对 PLA/AMB/TBC 纳米复合材料性能的影响

樊卫华^{1,2}, 赵月², 章蔼静², 刘玉坤², 郭凯², 陈金周²

(1. 郑州大学护理学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要:以聚乳酸(PLA)为基体树脂, nano-ZnO 和叶绿素酮酸(CCA)为复合抗菌剂,通过溶液共混制得抗菌母料(AMB),用 PLA 与 AMB、柠檬酸三丁酯(TBC)热机械共混制得 PLA/AMB/TBC 纳米复合材料。研究了母料中 nano-ZnO/CCA 质量配比对纳米复合材料抗菌性能和力学性能的影响。结果表明,少量 CCA 的加入使纳米复合材料对大肠杆菌的抗菌性能大幅度提高;当纳米复合材料中 TBC 和 nano-ZnO 质量分数分别为 10% 和 0.9%,AMB 中 nano-ZnO/CCA 质量配比为 18/8 时,纳米复合材料的抗菌性能最好,其抗菌率达到 99.6%,断裂伸长率是纯 PLA 的 2.17 倍,拉伸强度、弯曲强度和冲击强度保留率分别为 75%,65%,70%。

关键词:聚乳酸;叶绿素酮酸;抗菌性能;力学性能

中图分类号:TQ324.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)09-0030-04

Influence of Nano-ZnO/CCA Ratios in Antibacterial Masterbatch on the Properties of PLA/AMB/TBC Nanocomposites

Fan Weihua^{1,2}, Zhao Yue², Zhang Aijing², Liu Yukun², Guo Kai², Chen Jinzhou²

(1. The Nursing College of Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Antibacterial masterbatch (AMB) was prepared by solution blending with PLA as matrix, nano-ZnO and CCA as complex antibacterial agents. The PLA/AMB/TBC nanocomposites were achieved by thermal mechanical blending with PLA, AMB and TBC. The effects of mass ratio of nano-ZnO/CCA to the antibacterial effects and the mechanical properties of the nanocomposites were researched. The results indicate that sharp increase of the antibacterial effects against E coli is observed after adding a small amount of CCA. When the mass ratio of nano-ZnO/CCA in AMB is 18/8 and the nano-ZnO content is 0.9%, the best antibacterial effects are obtained: the antibacterial rate against E coli of the nanocomposite is proved to 99.6%, the rupture elongation is highest and its value is 2.17 times of pure PLA, the retention rates of the tensile strength, bending strength and impact strength are 75%, 65%, 70% respectively.

Keywords: polylactic acid; copper chlorophyll acid; antibacterial property; mechanical property

聚乳酸(PLA)因其具有完全生物降解、生物相容性和热稳定性良好等优点而成为目前国内外研究和开发新型抗菌塑料的一个热点^[1-3]。从研究现状看,纳米无机抗菌 PLA 的研究和应用更具有优势^[4-5],然而 nano-ZnO 作为高效抗菌剂,只有在紫外光的照射下才能发挥光催化和抗菌作用。因此,寻求和开发一种具有可见光催化作用的 nano-ZnO 抗菌剂具有重要的意义。

笔者在分析 nano-ZnO 改善 PLA 抗菌性能机理的基础上,利用叶绿素铜酸(CCA)吸收传递可见光能的原理,在自制聚乳酸抗菌母料(AMB)中加入适量 CCA。用 PLA 与 AMB、柠檬酸三丁酯(TBC)热

机械共混,制得 PLA/AMB/TBC 纳米复合材料,实现了在可见光作用下, nano-ZnO 含量较低时,复合材料具有高效光敏化抗菌作用的效果,为进一步制得抗菌性能优异、力学性能良好的纳米复合抗菌 PLA 打下了良好的基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

nano-ZnO : (30 ± 10) nm, 阿拉丁试剂(上海)有限公司;

叶绿素铜钠盐: 郑州仁恒化工产品有限公司;

联系人: 刘玉坤, 副教授, 主要从事高分子材料研究

收稿日期: 2014-07-10

PLA: 4032D, 昆山英普贸易有限公司;

氯仿、浓盐酸: 分析纯, 洛阳昊华化学试剂有限公司;

柠檬酸三丁酯 (TBC): 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司;

灭菌覆盖膜 (PE): 规格为 30×30 mm, 市售。

1.2 设备及仪器

超声波清洗机: HH-1730 型, 河南黄河超声设备有限公司;

高速混合机: SHR-5A 型, 张家港市瑞达机械制造有限公司;

双螺杆挤出机: TE-34 型, 化工部挤出机械研究所;

平板硫化机: $600 \times 600 \times 2$ 型, 青岛亚星机械有限公司;

注塑机: HT680R-W2 型, 宁波海天股份有限公司;

电子万能试验机: CMT6104 型, 深圳新三思试验设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-22 型, 承德市试验机厂;

恒温培养箱: ZHWY-103D 型, 上海智城分析仪器制造有限公司;

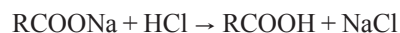
落地恒温振荡器: HZ-9311K 型, 金坛市盛蓝仪器制造有限公司;

双人双面净化工作台: SW-CJ-2F 型, 苏州安泰空气技术有限公司。

1.3 CCA 的制备

称取定量的叶绿素铜钠盐置于盛有蒸馏水的三口烧瓶中, 加入定量的浓盐酸, 充分搅拌、将沉淀用蒸馏水重复洗涤、抽滤除去多余的酸和 Na^+ , 烘干可得叶绿素铜酸 (CCA)。

反应方程式如下:



1.4 AMB 的制备

烧杯称取定量的 nano-ZnO, CCA, 超声波震荡 2 h 使其充分分散, 置入盛有氯仿溶剂的三口烧瓶内, 加入适量的 PLA, 40°C 恒温搅拌 3 h 使体系均匀分散, 转入盛有 1% 明胶水溶液的 20 L 恒温搅拌装置中, 恒温搅拌一定时间, 75°C 下高速搅拌蒸发氯仿, 抽滤、洗涤、烘干, 制得抗菌母料 (AMB)。nano-ZnO/CCA 质量比分别为 18/0, 18/2, 18/4, 18/6, 18/8, 18/10, 18/12, 18/18, 18/24, 18/

32 的 10 个配方的 AMB, 分别记为 AMB_1 , AMB_2 , AMB_3 , AMB_4 , AMB_5 , AMB_6 , AMB_7 , AMB_8 , AMB_9 , AMB_{10} 。

1.5 PLA/AMB/TBC 纳米复合材料的制备

将 PLA, TBC 按适当配比, 经高速混合机混合均匀后在双螺杆挤出机上熔融共混, 挤出、造粒、烘干即得 PLA/AMB/TBC 纳米复合材料。从加料段到机头的温度依次为 155, 160, 165, 170, 175, $170, 165^\circ\text{C}$; 主螺杆转速为 80 r/min。制备了 TBC 质量分数为 10% 的 PLA/TBC 复合材料和 PLA/AMB/TBC 纳米复合材料。其中 nano-ZnO 的质量分数均为 0.9%, 分别记为 PLA/ AMB_1 /TBC, PLA/ AMB_2 /TBC, PLA/ AMB_3 /TBC, PLA/ AMB_4 /TBC, PLA/ AMB_5 /TBC, PLA/ AMB_6 /TBC, PLA/ AMB_7 /TBC, PLA/ AMB_8 /TBC, PLA/ AMB_9 /TBC, PLA/ AMB_{10} /TBC 纳米复合材料。

1.6 抗菌薄膜的制备

使用平板硫化机以温度为 $165 \sim 175^\circ\text{C}$, 预热时间为 2~3 min, 压强为 2~4 MPa, 保压时间为 2~5 min 的工艺, 将挤出制备的粒料热压成厚度为 0.32 mm 的薄膜, 将薄膜裁切成 $40.0 \text{ mm} \times 40.0 \text{ mm}$ 的试样。

1.7 性能测试

(1) 抗菌性能。

复合材料的抗菌性能定量试验采用贴膜接触抗菌法, 将复合抗菌粒料在平板硫化机上于 170°C 下模压, 然后裁成 $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 大小, 厚度为 0.5 mm 的薄膜。贴膜接触抗菌法是将一定浓度的菌液置于复合材料薄膜上, 通过光照培养 24 h, 将菌液稀释转移下来, 在固体培养基上涂布均匀, 培养 24 h, 观察培养出来的细菌数量, 得出复合材料的抗菌率。

(2) 力学性能。

拉伸性能按 GB/T 1042-1992 测试。

弯曲强度按照 GB/T 9341-2000 测试。

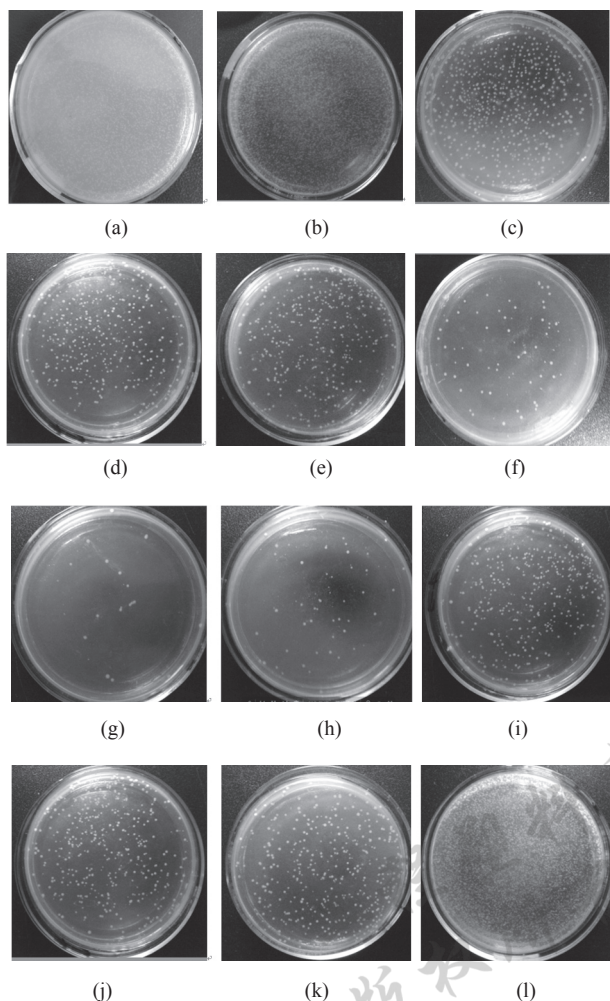
缺口冲击强度按照 GB 1843-1980 测试。

2 结果与讨论

2.1 nano-ZnO/CCA 配比对 PLA/AMB/TBC 纳米复合材料抗菌性能的影响

图 1 是 PLA, PLA/TBC 及 PLA/AMB/TBC 纳米复合材料的抗菌效果图。

由图 1 可以看出, PLA 和 PLA/TBC 的菌斑都非常稠密, 说明 PLA 和 PLA/TBC 在可见光下对



a—PLA; b—PLA/TBC; c—PLA/AMB₁/TBC; d—PLA/AMB₂/TBC; e—PLA/AMB₃/TBC; f—PLA/AMB₄/TBC; g—PLA/AMB₅/TBC; h—PLA/AMB₆/TBC; i—PLA/AMB₇/TBC; j—PLA/AMB₈/TBC; k—PLA/AMB₉/TBC; l—PLA/AMB₁₀/TBC

图1 PLA, PLA/TBC, PLA/AMB/TBC 纳米复合材料的抗菌效果图

大肠杆菌基本没有抗菌作用。加入抗菌母料后,当AMB中 nano-ZnO/CCA 质量比在 18/2(图 1d)到 18/12(图 1i) 范围内变化时, PLA/AMB/TBC 薄膜的菌斑呈现先减少后增加的趋势,说明母料中 CCA 含量较低时, CCA 使 PLA/AMB/TBC 中的 nano-ZnO 抗菌作用增强,而母料中 CCA 含量较高时, CCA 使纳米复合材料的 nano-ZnO 抗菌作用减弱。为了进行量化研究,对图 1 中的菌斑进行量化处理得到表 1。

由表 1 可知,随着 CCA 含量的增加, PLA/AMB/TBC 纳米复合材料在可见光下的抗菌率呈现先增加后减小的趋势。nano-ZnO/CCA 质量比

表 1 AMB 中不同 nano-ZnO/CCA 配比的 PLA/AMB/TBC 纳米复合材料的抗菌率

材料	平均菌落数 / ($\times 10^5$ cfu · mL ⁻¹)	抗菌率 / %
PLA	6.252	-
PLA/TBC	6.104	2.4
PLA/AMB ₁ /TBC	1.175	81.2
PLA/AMB ₂ /TBC	0.394	93.7
PLA/AMB ₃ /TBC	0.418	93.3
PLA/AMB ₄ /TBC	0.060	99.0
PLA/AMB ₅ /TBC	0.023	99.6
PLA/AMB ₆ /TBC	0.069	98.9
PLA/AMB ₇ /TBC	0.620	90.0
PLA/AMB ₈ /TBC	0.988	84.2
PLA/AMB ₉ /TBC	1.181	81.1
PLA/AMB ₁₀ /TBC	5.765	7.8

为 18/2(图 1d) 时, 纳米复合材料便具有较好的抗菌效果, 使其抗菌率从 81.2% 提高到 93.7%; nano-ZnO/CCA 质量比为 18/6(图 1f) 时, 其抗菌率达到 99.0%, 即具有强抗菌性, 当 nano-ZnO/CCA 质量比为 18/8(图 1g) 时, 其抗菌率达最高值为 99.6%, 纳米复合材料的抗菌效果得到极大增强。这是由于 CCA 和 nano-ZnO 存在相互作用, 可见光照射下, CCA 分子中卟啉环含有两个共轭双键, 能吸收大量的太阳光, 并将这些光能传递给 nano-ZnO 使其在可见光下的抗菌能力显著增强。随 CCA 含量的继续增加, 抗菌效果反而下降, 当 nano-ZnO/CCA 质量比为 18/24(图 1k) 时, PLA/AMB/TBC 的抗菌效果和不加 CCA 时的相等, 再继续加入 CCA, nano-ZnO 在纳米复合材料中的抗菌作用反而受到抑制。当 nano-ZnO/CCA 质量比为 18/32(图 1l) 时, 纳米复合材料的抗菌率仅剩 7.8%, 即 nano-ZnO 几乎不能发挥抗菌作用。这是因为 CCA 增多反而会对 nano-ZnO 造成包覆作用, 从而使薄膜表面的 nano-ZnO 与细菌接触的几率降低, 同时 nano-ZnO 的溶出率也会受到影响, 导致抗菌效果受到抑制。当 nano-ZnO/CCA 质量比为 18/24 时, CCA 对 nano-ZnO 的抗菌性能已不起作用, 当 nano-ZnO/CCA 质量配比为 18/32 时, CCA 对 nano-ZnO 的抗菌作用起副作用(抗菌率仅剩 7.8%)。根据 QB/T 2591-2003 规定: 当抗菌塑料的抗菌率 $\geq 90\%$ 时, 可以报告有抗菌作用; 当抗菌塑料的抗菌率 $\geq 99\%$ 时, 可以报告有强抗菌作用。因此 nano-ZnO/CCA 质量比在 18/2~18/12 范围内, PLA/AMB/TBC 薄膜在可见光下均可报告具有抗菌作用, 且 nano-ZnO/CCA 质量比为 18/6 和 18/8 时可报告具有强抗菌作用, 而当 nano-ZnO/

CCA 质量比为 18/8 时,纳米复合材料的抗菌性能最好达 99.6%。

2.2 nano-ZnO/CCA 对比对 PLA/AMB/TBC 纳米复合材料力学性能的影响

表 2 示出了 PLA, PLA/TBC 和 PLA/AMB/TBC 纳米复合材料的力学性能。

表 2 PLA, PLA/TBC 和 PLA/AMB/TBC 纳米

复合材料的力学性能

复合材料	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
PLA	58.9	4.1	69.6	3.0
PLA/TBC	56.5	9.0	59.8	3.6
PLA/AMB ₁ /TBC	43.2	4.3	47.3	2.6
PLA/AMB ₂ /TBC	42.7	4.1	45.6	2.6
PLA/AMB ₃ /TBC	45.2	7.1	46.2	2.4
PLA/AMB ₄ /TBC	45.5	8.5	46.6	2.1
PLA/AMB ₅ /TBC	44.2	8.9	45.3	2.1
PLA/AMB ₆ /TBC	43.8	7.3	45.1	2.0
PLA/AMB ₇ /TBC	43.9	5.7	45.2	1.9
PLA/AMB ₈ /TBC	42.7	4.7	43.7	1.9
PLA/AMB ₉ /TBC	41.0	4.3	42.6	1.7
PLA/AMB ₁₀ /TBC	40.9	3.9	41.9	1.7

由表 2 可以看出, TBC 增塑剂的加入使 PLA 的断裂伸长率和缺口冲击强度均有所提高, 而拉伸强度和弯曲强度降低, 这主要是由于 TBC 的加入, 高温熔融挤出易形成偶极力作用, 对体系起到了一定的稀释作用, 削弱了 PLA 大分子之间的相互摩擦作用和自身链段之间的相互作用力, 从而引起强度的降低, 也说明 TBC 对 PLA 起到增塑的同时在一定程度上伴随强度损失^[6]。在 PLA/TBC 的基础上加入质量分数为 0.9% 的 nano-ZnO 后, 材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度都明显下降, 这可能是由于 nano-ZnO 是两性物质, PLA 高温下易受其作用产生部分降解所致, 且纳米粒子极易团聚, 体系中可能有团聚现象。而在 PLA 中加入含有 nano-ZnO 和 CCA 的抗菌母料 AMB 后, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和断裂伸长率都呈现先增大后减小的趋势, 但是缺口冲击强度呈减小趋势。当 nano-ZnO/CCA 质量配比为 18/8 时, 纳米复合材料的断裂伸长率达到最高, 为 8.9%, 是未加入 CCA 的 PLA/nano-ZnO/TBC 复合材料的 2.17 倍, 这可能是 CCA 属于小分子, 对 PLA 基体起一定的稀释作用, 使链段柔顺性增加, 导致断裂伸长率增加。而缺口冲击强度的降低可能是由于 nano-ZnO, CCA 对 PLA 产生了协同降解作用, 其降解机理有待进一步分析。由于 CCA 是小分子, 过量的 CCA 加入便会

限制 PLA 分子链的运动及其链增长空间, 破坏复合材料中 PLA 基体的连续性, 导致纳米复合材料力学性能下降^[7]。

另外, 当 nano-ZnO/CCA 质量配比为 18/8 时, 纳米复合材料的综合力学性能最佳, 断裂伸长率提高为 PLA 的 2.17 倍, 拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度保留率分别为 75%, 65%, 70%。

3 结论

当 TBC 质量分数为 10%, nano-ZnO 质量分数为 0.9%, nano-ZnO/CCA 质量配比为 18/8 时, PLA/AMB/TBC 纳米复合材料的抗菌性能最好, 其抗菌性能达到 99.6%, 断裂伸长率最高是纯 PLA 的 2.17 倍, 拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度保留率分别为 75%, 65%, 70%。

参考文献

- [1] Najafi N, Heuzey M C, Carreau P J. Polylactide(PLA)-clay nanocomposites prepared by melt-compounding in the presence of a chain extender[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(5):608-615.
- [2] Pantani R, Gorrasi G, Vigliotta G, et al. PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(11):3471-3482.
- [3] Kairyte K, Kadys A, Luksiene Z. Antibacterial and antifungal activity of photoactivated ZnO nanoparticles in suspension[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2013, 128:78-84.
- [4] Sandrine T, Jean F L, Pierre O B, et al. Photochemical behavior of polylactide / ZnO nano-composite films[J]. American Chemical Society, 2012, 13:3283-3291.
- [5] Linshu L, Tony Z J, David R C, et al. Preparation of antimicrobial membranes: coextrusion of poly(lactic acid) and nisaplin in the presence of plasticizers[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57:8392-8398.
- [6] 张洁. PA6T/1010 共聚酰胺的制备、结构与性能 [D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
Zhang Jie. Preparation, structure and properties of PA6T/1010 amide copolymer[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.
- [7] 李进, 甄卫军. 聚乳酸/氧化锌柱撑皂石纳米复合材料制备与性能及结构表征 [J]. 高分子学报, 2013(4):534-541.
Li Jin, Zhen Weijun. Preparation and characterization poly lactic acid / zinc oxide pillared saponite nanocomposites[J]. Polymerica Sinica, 2013(4):534-541.