

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.11.026

ZnO及其复合材料在抗菌塑料中的研究进展

王菁^{1,2}, 胡锦青^{1,2}, 李圣军³, 朱炜³, 孙燕琳^{3,4}, 鲁新康^{1,2}, 甘胜华^{1,2}

(1. 浙江桐昆新材料研究院有限公司, 浙江桐乡 314500; 2. 嘉兴市新材料研发重点实验室, 浙江桐乡 314500;

3. 桐昆集团股份有限公司, 浙江桐乡 314500; 4. 浙江恒创先进功能纤维创新中心有限公司, 浙江桐乡 314513)

摘要: 综述了氧化锌(ZnO)及其复合材料的制备及其在抗菌塑料上的研究成果。阐述了ZnO作为抗菌剂的抗菌机制,着重介绍了ZnO产生活性氧物种、释放锌离子、破坏细胞膜的抗菌机理;总结了ZnO与金属离子、金属氧化物、有机抗菌剂、碳材料或者天然黏土矿物等复合材料的最新研究进展;展示了ZnO及其复合材料在医用塑料、食品包装、管材制品、家用器材和汽车内饰等塑料上的应用案例;分析和展望了目前ZnO及其复合材料作为抗菌剂存在的主要问题和今后的研究方向。

关键词: ZnO; 抗菌机制; 复合材料; 抗菌塑料

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)11-0161-07

Research Progress of ZnO and Its Composites in Antibacterial Plastics

Wang Jing^{1,2}, Hu Jinqing^{1,2}, Li Shengjun³, Zhu Wei³, Sun Yanlin^{3,4}, Lu Xinkang^{1,2}, Gan Shenghua^{1,2}

(1. Zhejiang Tongkun Institute for Advanced Materials Co., Ltd., Tongxiang 314500, China;

2. Jiaxing Key Laboratory of Advanced Materials R&D, Tongxiang 314500, China; 3. Tongkun Group Co., Ltd., Tongxiang 314500, China;

4. Zhejiang Hengchuang Innovative Center for Advanced Functional Fiber Co., Ltd., Tongxiang 314513, China)

Abstract : The preparation of zinc oxide (ZnO) and its composites and the research results on antibacterial plastics were reviewed. The antibacterial mechanism of ZnO as an antibacterial agent was described, and the antibacterial mechanism of ZnO producing reactive oxygen species, releasing zinc ions, and destroying cell membranes were introduced; the latest research progress of composite materials of ZnO with metal ions, metal oxides, organic antibacterial agents, carbon materials or natural clay mineral were reviewed; the application cases of ZnO and its composite materials in plastics such as medical plastics, food packaging, pipe products, household equipment and automotive interior were displayed; then the main problems and future research directions of ZnO and its composite materials as antibacterial agents were analyzed and concluded.

Keywords : ZnO ; antibacterial mechanism ; composite material ; antibacterial plastics

随着人们对卫生条件、环境质量要求的提高,对抗菌产品的需求不断增加,尤其是抗菌塑料,在医疗器械^[1]、食品包装^[2]、厨房用品^[3]、汽车配件^[4]等许多方面被广泛应用。抗菌塑料主要是在塑料基材中添加少量的抗菌剂,从而使塑料制品本身具有抗菌性能,在一定时间内能够杀死制品表面的细菌或抑制细菌生长繁殖。

常用的抗菌剂主要有金属盐^[5]、抗菌纳米粒子^[6]、季铵化合物^[7]、卤胺类^[8]、壳聚糖^[9]等。在纳米无机材料中,金属氧化物以其无毒、稳定、高效等优点被广泛研究,如ZnO^[10]、四氧化三铁(Fe₃O₄)^[11]、二氧化钛(TiO₂)^[12]和氧化铜(CuO)^[13]等已被

用作有效抗菌剂。与其他材料相比,作为n型半导体的ZnO具有生物相容性好、无毒、光化学稳定等特点,作为抗菌材料已经被广泛研究。但是ZnO在抗菌使用过程中易发生团聚,影响其抗菌性能和实际应用。因此,开发便于使用且具有优异抗菌性能的ZnO及其复合材料,成为开发新型抗菌剂的重要手段之一。

目前ZnO复合材料的制备主要通过用金属离子或者金属氧化物对ZnO进行掺杂,或者将ZnO与具有高孔隙率、高比表面积为载体进行复合,如一维和二维的碳材料、天然黏土矿物等,或者将有机抗菌剂固定/包埋在ZnO表面达到协

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目(2023C01207)

通信作者: 甘胜华,教授级高级工程师,主要从事高分子化工工艺研发和差别化聚酯材料合成、功能纤维研制等方面的工作

收稿日期: 2023-10-21

引用格式: 王菁,胡锦青,李圣军,等. ZnO及其复合材料在抗菌塑料中的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(11): 161-167.

Wang Jing, Hu Jinqing, Li Shengjun, et al. Research progress of ZnO and its composites in antibacterial plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(11): 161-167.

同抗菌。随着 ZnO 复合材料优异的抗菌性能得到证实,基于 ZnO 及其复合材料的抗菌剂在抗菌塑料中的应用受到广泛关注,相关研究逐渐增多。

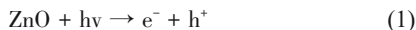
笔者旨在通过总结 ZnO 纳米材料的抗菌机制,综述 ZnO 及其复合材料的抗菌性,归纳基于 ZnO 及其复合材料的抗菌塑料研究进展,探讨抗菌塑料研究的机遇和挑战,为后续相关研究提供参考。

1 ZnO 纳米材料的抗菌机制

作为最早被探索的用于抗菌的金属氧化物之一,ZnO 纳米材料对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌有良好的抗菌性能,但对于 ZnO 纳米材料的抗菌机理尚不明确。目前学者提出的抗菌机理主要包括光诱导产生的活性氧物种(ROS)^[14]和 ZnO 溶解释放的 Zn^{2+} ^[15]等化学物质表现出的抑菌作用,以及通过细胞膜破裂、细胞内化等物理相互作用表现出的抑菌作用^[16]。

1.1 产生活性氧物种

ZnO 是一种宽禁带半导体材料,在紫外光照射下,ZnO 价带中的电子被激发到导带,形成带负电的自由电子(e^-)和带正电的空穴(h^+),形成电子-空穴对。空穴将水分子(H_2O)分解为羟基自由基($\cdot OH$)和氢离子(H^+),自由电子与溶解的氧分子反应转化为超氧自由基($\cdot O_2^-$),并与 H^+ 反应形成过氧化氢自由基($HO_2\cdot$)^[17]。最后, H^+ 和 $HO_2\cdot$ 反应生成过氧化氢(H_2O_2),具体过程如下所示。



上述 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ 、 $HO_2\cdot$ 和 H_2O_2 等含氧的化学反应性化学物质常被称为 ROS,这些活性氧和活性空穴具有很强的氧化性,可以直接破坏细菌的细胞壁和细胞膜,使内部物质流出,从而达到杀菌的作用。其中, H_2O_2 可穿透细胞膜,造成细胞膜的损伤和破坏,是影响 ZnO 纳米颗粒抗菌活性的主要因素之一^[14]。 H_2O_2 的产生主要依赖于 ZnO 的表面晶粒,较小的纳米颗粒具有更高的抗菌活性^[18]。Raghupathi 等^[19]利用紫外光照射 ZnO 纳米颗粒,15 min 后含 5 nm ZnO 纳米颗粒的培养板中检测到的菌落极少,30 min 后检测不到任何细菌。因为 ZnO 在长时间的紫外光照射下,产生的 ROS 增加,对细胞的损伤增强,表现出更强的抗菌活性。

1.2 释放金属离子

ZnO 可以在水溶液中部分溶解释放 Zn^{2+} , Zn^{2+} 能穿透细胞膜,并与生物活性蛋白酶上的巯基、氨基、羟基等官能团发生作用导致蛋白质变性,使细胞失去增殖能力。此外, Zn^{2+} 还能破坏电子传递系统,导致细胞代谢紊乱^[15]。

Joe 等^[20]研究发现,ZnO 能在黑暗条件下于介质中溶解释放 Zn^{2+} ,这些游离的 Zn^{2+} 与碳水化合物和蛋白质等生物分子发生相互作用,对细菌的酶系统造成损害。尽管一些研究

将 ZnO 的抗菌潜力归因于 Zn^{2+} 的释放,但有研究表明随着 Zn^{2+} 浓度的增加,抗菌效果并没有显著提高;并且溶解的 Zn^{2+} 浓度普遍较低,其对细菌生长的抑制作用有限^[21]。Xu 等^[22]在细胞的毒理实验中发现, Zn^{2+} 的半数抑菌浓度为 10~20 mg/L,而在该实验条件下,利用原子吸收光谱法测得的 Zn^{2+} 浓度低于 2.32 mg/L,作者认为释放的 Zn^{2+} 与 ZnO 的抑菌活性没有明显的直接关系。因此,对于 Zn^{2+} 杀菌的抗菌机理还需要深入全面的研究。

1.3 纳米颗粒破坏细胞膜及细胞内化

ZnO 纳米颗粒与细菌发生相互作用并对细菌表面进行破坏,同时 ZnO 纳米颗粒内化引起细菌代谢紊乱^[16]。Wang 等^[23]通过电子显微镜观察到 ZnO/氧化石墨烯(GO)复合材料改变了大肠杆菌的形态,这是由于 ZnO 纳米颗粒被静电吸引到细菌细胞膜表面,干扰了细胞膜表面的电荷平衡,使细胞严重变形,最终导致细菌裂解。Brayner 等^[24]研究发现,ZnO 纳米颗粒能够和大肠杆菌的细胞膜发生反应,导致膜渗透性增加,使 ZnO 纳米颗粒在细胞膜上大量积累并产生细胞内化,最终导致细菌死亡。

2 ZnO 复合抗菌材料的制备

基于以上 ZnO 的抗菌机理,将 ZnO 与其他抗菌材料复合,可以增强单一材料的抗菌能力,达到协同抗菌的效果。目前 ZnO 可与金属离子、金属氧化物、有机抗菌材料、碳材料或天然黏土矿物等复合以研制 ZnO 复合材料,因其出色的抗菌性能可应用于水污染、生物医学、纺织工业等领域。

2.1 ZnO 与金属或金属氧化物掺杂

金属型抗菌剂主要是具有抗菌活性的银(Ag)、铜(Cu)等金属离子及其金属氧化物。

Jan 等^[25]通过化学沉淀法制备了 Ag 掺杂的 ZnO 纳米棒。与未掺杂的 ZnO 纳米棒相比,掺杂 Ag 会增加其晶体中的表面缺陷数量(氧空位),从而具有显著的杀菌活性。Joe 等^[26]探索了在不同光照时间下 ZnO 和 Ag-ZnO 纳米颗粒的抗菌活性。结果表明,Ag-ZnO 纳米颗粒的杀菌速度更快。Ag-ZnO 纳米颗粒优异的抗菌活性源于电荷载流子的迁移和分离被改善,从而促进 ROS 的产生。Nigussie 等^[27]采用溶胶-凝胶法分别制备了 Ag 掺杂 ZnO 和 TiO_2 抗菌剂,并在可见光下探究它们的抗菌活性。结果表明,Ag 掺杂后提高了原有材料对金黄色葡萄球菌、铜绿假单胞菌和大肠杆菌等病原菌的抑菌性能。这是由于掺杂金属或金属氧化物后,ZnO 和 TiO_2 纳米颗粒的带隙能量降低,促进了电子-空穴对的分离,有利于抗菌活性的提高。

除掺杂 Ag 之外,还有许多其他金属离子与 ZnO 纳米颗粒进行复合制备抗菌剂。Khalid 等^[28]通过水热法制备了 Cu 掺杂 ZnO 纳米颗粒,用 4 种不同的细菌菌株对所制备样品的抗菌活性进行了评估。ZnO 纳米颗粒的抗菌活性随着 Cu 含量的增加而增加,这归因于金属物质的掺杂会增强其 ROS 的释放。Haider 等^[29]通过共沉淀法制备了锰(Mn)、镁(Mg)、钙(Ca)、Cu 和 Ag 等金属掺杂的 ZnO 纳米复合材料。这些金

属掺杂的纳米颗粒大致呈球形、棒状和纤维状棒状,且具有一定的聚集度,且都显示出具有抑制细菌生长的能力。Shadan等^[30]采用溶胶-凝胶法合成了Mg掺杂ZnO纳米颗粒,详细研究了Mg²⁺浓度和热处理温度对所得纳米颗粒抗菌性能的影响。抑菌实验表明,Mg掺杂量为7%且经400℃处理后ZnO的抑菌率最高。推测是由于Mg的掺杂降低了ZnO纳米颗粒的尺寸,使Mg掺杂ZnO容易附着在细菌的细胞壁上,破坏细胞壁,导致细菌死亡。Pradcev等^[31]用共沉淀法合成Mg掺杂ZnO纳米颗粒,掺杂的ZnO保留了六方纤锌矿结构。随着Mg²⁺掺杂浓度的增加,样品的禁带宽度降低,光吸收范围变宽。同时掺杂的Mg²⁺占据了Zn²⁺的空位,增加了ZnO的缺陷密度,促进了ROS的释放。在ZnO中掺入Mg²⁺可以提高其对细菌的抑菌活性,并且随着ZnO中Mg²⁺浓度的增加而逐步提高。

CuO、氧化亚铜(Cu₂O)、二氧化铈(CeO₂)等金属氧化物常被用作抗菌材料,其抗菌性主要源于活性氧的释放。Jan等^[32]采用化学共沉淀法制备了ZnO-CuO纳米复合材料。与原始的ZnO纳米结构相比,ZnO-CuO纳米复合材料中形成了大量的表面缺陷,促进光生电子-空穴的分离和ROS的产生,具有更好的抗菌效果。Shu等^[33]采用均匀共沉淀法在埃洛石纳米管(HNTs)表面分散沉积了ZnO和CeO₂纳米颗粒,制备了新型抗菌纳米复合材料CeO₂-ZnO/HNTs。HNTs作为模板减少了ZnO纳米颗粒的团聚,CeO₂缩小了ZnO纳米颗粒的带隙,抑制了空穴-电子对的快速复合,三者的协同作用使CeO₂-ZnO/HNTs具有优异的抗菌活性。

金属掺杂的ZnO复合材料大多具有优异的抗菌活性,一方面是由于掺杂的金属离子本身自带的抗菌能力,另一方面,掺杂的金属可以提高ZnO的ROS释放能力,使之在光照条件下具有更高的抗菌活性。而ZnO与金属氧化物的复合,有利于异质结的形成,促进光生电子-空穴的分离,从而提高其光催化和抗菌性能。

2.2 ZnO与有机抗菌剂复合

有机抗菌剂的抗菌机制是通过与细菌或真菌细胞膜表面的阴离子结合,破坏细胞膜和蛋白质,从而达到抑菌作用。目前已有研究将ZnO纳米材料与植物精油、壳聚糖和N-卤胺类等有机材料复合。Hui等^[34]通过简单的吸附作用将5种植物精油(PEOs)结合到ZnO/坡缕石(ZnO/PAL)纳米颗粒上,形成具有优异抗菌性能的有机-无机纳米复合材料(PEOs/ZnO/PAL)。在掺入PEOs后,ZnO/PAL的结构保持不变,且ZnO纳米颗粒均匀地锚定在棒状PAL的表面。但是经过PEOs掺杂后的纳米复合材料抗菌效率优于ZnO/PAL和PEO,说明该抗菌复合材料内发生了协同效应。AbouAitah等^[35]用4种硅烷有机分子对ZnO纳米颗粒进行功能改性,并将天然抗菌剂原儿茶酸(PCA)接枝到这4种改性ZnO表面得到一类有机/无机杂化纳米抗菌剂。体外药物释放实验表明,该杂化抗菌剂对金黄色葡萄球菌表现出长效抗菌作用。

Hui等^[36]通过简单的静电自组装工艺将季铵壳寡糖

(QACOS)掺入到ZnO/PAL中,制备出具有优异抗菌活性的新型有机-无机纳米复合材料。掺入QACOS后,ZnO/PAL的Zeta电位提高,增强了ZnO/PAL对细菌的靶向行为及其与细菌的接触,使其更容易破坏细菌的结构完整性,从而显著提高抗菌能力。Zhong等^[9]将ZnO纳米颗粒负载在羧甲基壳聚糖(CMCS)中,通过喷雾干燥技术制备了直径为1~6 μm的CMCS/ZnO复合微球。Wahid等^[37]在交联羧甲基壳聚糖(CMCh)基质中原位形成ZnO纳米棒,成功制备了CMCh/ZnO纳米复合水凝胶。该复合水凝胶对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均具有优异的抗菌活性。Pandiselvi等^[38]通过化学沉淀法合成了直径为50~200 nm的CS-ZnO/PANI复合材料。该复合材料对病原微生物表现出广谱抗菌和抗生物膜活性,在生物医学方面具有应用潜力。

Ma等^[8]采用原子转移自由基聚合(ATRP)方法,通过在ZnO纳米表面接枝2-溴异丁酰溴基团,制备了ZnO-聚[3-(4-乙基苄基)-5,5-二甲基乙内酰脲](ZnO-PVBDMH)纳米颗粒,并置于次氯酸钠中进行氯化得到ZnO-PVBDMH-Cl。研究表明,ZnO纳米颗粒显著降低了N-卤胺在紫外线照射下的氯损失,提高其稳定性和抗菌能力。氧化氯质量分数为1.62%的ZnO-PVBDMH-Cl纳米颗粒在30 min内对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率分别为99.96%和100%。Gao等^[39]制备了KH570改性的Ce-ZnO,再与二烯丙基二甲基氯化铵(DMDAAC)和烯丙基缩水甘油醚(AGE)发生自由基聚合反应制备P(DMDAAC-AGE)/(Ce-ZnO)复合材料。该复合材料基于Ce-ZnO和聚合物中N⁺的协同作用,赋予了织物优异的抗菌性能及耐水性能。

将有机抗菌剂和ZnO纳米颗粒进行复合,是一种简单有效且具有成本效益的方式,为制备出具有优异生物相容性和高效抗菌性能的抗菌复合材料提供了新思路。

2.3 ZnO与碳材料复合

ZnO与碳基纳米材料结合时会增加电子迁移率和比表面积,增强光催化作用和抗菌效果,常见的用于负载ZnO的碳材料主要包括石墨烯(GR)、氧化石墨烯(GO)、还原氧化石墨烯(RGO)和碳纳米管(CNT)等纳米材料。Baek等^[40]分别研究了ZnO和TiO₂杂化的CNT和GO纳米材料对大肠杆菌的抗菌作用。与基于CNT的纳米杂化物(ZnO-CNT和TiO₂-CNT)相比,基于GO的纳米杂化物(ZnO-GO和TiO₂-GO)具有更好的分散性,有助于提高抗菌性能。且相对于TiO₂,ZnO与碳材料的杂化显示出更强的抗菌活性。Zhang等^[41]通过一步回流法将多晶ZnO纳米颗粒负载到GO上研制了GO-ZnO纳米复合物,并研究了它们对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性。这些多晶ZnO纳米颗粒具有更大的比表面积并很好地分散在GO表面,能够更好地发挥抗菌作用。Ahmadi等^[42]合成了ZnO-GO和ZnO-RGO纳米复合材料,研究发现在黑暗条件下这两种纳米复合材料对大肠杆菌的抑菌率显著提高。这可能是由于ZnO中Zn²⁺的溶出以及GO或RGO片的锋利边缘对大肠杆菌的物理切割作用。

Rafique 等^[43]通过共沉淀法制备了多壁碳纳米管(MWCNTs)/ZnO纳米粒子,探究在不同pH浓度下MWCNTs/ZnO的抗菌活性。研究表明,当pH值从6.0变化到10.0时,MWCNTs/ZnO复合材料形态从团聚结构变化到棒状结构,最后形成花状结构。随着复合材料形状和大小的变化,MWCNTs/ZnO复合材料的抗菌活性增强,特别是对金黄色葡萄球菌,在抑菌扩散实验中最大能观察到20 mm的抑制区域。Sui 等^[44]也制备了一种ZnO/MWCNTs抗菌材料。研究发现MWCNTs分散性的提高有利于其抗菌性能,同时该材料对大肠杆菌具有更强的抗菌活性。

Shuai 等^[45]通过直接碳化合成了由金属有机骨架衍生的N掺杂C-ZnO (NC-ZnO)异质结。一方面,NC-ZnO中的N掺杂C作为电子受体,捕获ZnO导带中的光生电子,提高了电子-空穴对的分离效率。另一方面,具有高吸收系数的N掺杂C使NC-ZnO与ZnO相比具有较窄的带隙和较宽的光吸收范围。结果表明,将获得的NC-ZnO异质结引入聚L-乳酸(PLLA)支架测试其抗菌效果,抑菌率可达99.9%。

ZnO与碳材料的纳米复合物表现出良好的抗菌活性,一方面是由于GR和CNT等一维和二维纳米材料作为载体时分散了ZnO纳米颗粒并有效降低了它们的团聚,使得ZnO具有较小的粒径和较大的比表面积,具有更强的杀菌效果;另一方面,碳材料对ZnO的掺杂,进一步激发电子-空穴对的生成以及抑制电子-空穴对的复合,有效提高了材料的光催化效率,从而提高抗菌性能^[46]。

2.4 ZnO与天然黏土矿物复合

黏土矿物具有较强的吸附性、离子交换性和膨胀性,将黏土矿物与活性抗菌材料相结合是解决抗生素耐药性的一种有效途径^[47]。以PAL作为载体构建ZnO/PAL纳米复合材料可以防止ZnO的聚集,增强所得分级纳米结构的协同作用,从而提高ZnO的抗菌性能^[48]。Hui 等^[49]用非离子表面活性剂在PAL表面可控生长纺锤状ZnO得到ZnO/PAL纳米复合材料。PAL作为载体负载ZnO后得到的纳米复合材料为尺寸更小的棒状或纺锤状结构。纺锤形纳米结构可以破坏细胞壁,从而抑制微生物的生长,同时两者的复合增加了·OH的产生,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好的抗菌活性^[50]。Liu 等^[51]通过简单的溶胶-凝胶法制备了钴掺杂氧化锌纳米颗粒(Co-ZnO),并将其负载至酸化的苯丙氨酸酶(PAL)上。利用ZnO量子点的尺寸和量子限域效应,以及与Co²⁺之间的耦合作用,有效抑制ZnO表面光生电子和空穴的复合,从而增加光生电子数量来提高抗菌性能。PAL作为Co-ZnO量子点的载体,可以有效抑制较小尺寸纳米粒子的团聚,从而增强纳米粒子与细菌的接触来提高抗菌活性。同时PAL的棒状结构也有利于与细菌接触并刮伤细菌。

Yang 等^[52]开发了一种掺入ZnO量子点的凹凸棒(APT)抗菌纳米复合材料。借助ZnO与APT的相互作用和芦荟提取物中活性化合物的封端作用,在APT表面均匀修饰了尺寸小于5 nm的六方纤锌矿结构ZnO纳米颗粒,所得ZnO/

APT纳米复合材料表现出良好的抗菌活性。当ZnO负载质量分数为20%时,纳米复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度分别为2.5 mg/mL和0.5 mg/mL。De Silva 等^[53]使用溶剂热法将ZnO纳米颗粒沉积在HNTs上得到ZnO-Hal复合材料,并将其作为增强填料加入聚乳酸(PLA)基体中,得到一种具有优异抗菌性能和力学性能的PLA包装薄膜。Gul 等^[54]采用化学还原法制备了高岭土(KC)负载ZnO(ZnO/KC)纳米材料,并将其用于光催化降解甲基红染料。由于KC的层间多孔结构,ZnO与KC之间能够很好地缔合,从而促进ZnO在KC表面上的均匀沉积,提高ZnO/KC的光催化活性。同时该材料对柠檬酸杆菌和普罗威登斯菌也具有较好的抑菌作用。Pouraboulghasem 等^[55]通过快速、简单的碱性离子交换方法合成了ZnO/膨润土纳米复合材料。膨润土本身不具有任何抗菌性能,但经过碱性离子交换处理后,对大肠杆菌出现了抑制作用。该复合材料抗菌活性的增强归因于膨润土具有大的表面积,能够分散ZnO,从而使抗菌活性最大化。

综上所述,将纳米ZnO与黏土矿物等进行复合,由于载体优异的吸附性和高比表面积,有利于ZnO的分散,有效地降低其团聚效应,保证了ZnO较高的抗菌活性。

3 基于ZnO及其复合材料的抗菌塑料

抗菌塑料主要通过添加一定量的抗菌剂获得,在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,同时要具备抗菌这一特殊功能。一般应提前对抗菌剂和塑料基材表面进行处理,提高抗菌剂与塑料基材的相容性,再制备抗菌塑料^[56]。鉴于ZnO及其复合材料优异的抗菌性能,很多学者将其用于抗菌塑料的研制,得到具有优异抗菌性能的医用塑料、食品包装、农业覆盖等塑料制品。

3.1 医用塑料

医疗器械在对人类疾病的诊断、治疗及保健、康复等方面发挥巨大的作用,其中塑料制品有不可或缺的地位,这种用在医疗上的塑料称为医用塑料。医用塑料既可制成一次性医疗器械如注射器、血袋等,又能用于非一次性医疗设备如人工器官、助听器等,是目前塑料工业最有发展潜力的方向之一^[57]。

Sedlák 等^[58]采用微波热溶剂法合成ZnO纳米颗粒,并将其与医用级聚氯乙烯(PVC)基体混合,得到一种可用于塑料医疗器械的抗菌聚合物。林华香等^[59]采用溶胶-凝胶法制备ZnO溶胶,以P25纳米TiO₂悬浮液为掺杂组分,制备了不同TiO₂质量分数的TiO₂-ZnO复合悬浮液,将悬浮液均匀地涂覆在医用PVC材料表面,利用ZnO和TiO₂的抗菌性能和光催化活性来抑制PVC表面细菌黏附和滋生,可用于PVC气管导管的制备。Souza 等^[60]将ZnO和ZnO-Ag纳米颗粒分别以0.5%和1%的质量分数加入到聚己二酸丁二酯-对苯二甲酸丁二酯(PBAT)中,制备了抗菌薄膜。其中,PBAT-ZnO-Ag薄膜的抗菌活性比原始的PBAT更高,是由于ZnO作为Ag

的载体,保护和稳定了Ag纳米颗粒,增强了薄膜的抗菌效果,这种复合抗菌薄膜能够应用于生物医药产品领域。Bazant等^[61]以硝酸银和乙酸锌为前驱体,采用微波辅助水热法制备了Ag/ZnO修饰纤维素的无机-有机杂化填料,与医用级PVC复合压成厚度为1 mm的片材。该片材对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都有很好的抗菌效果,具有作为塑料医疗设备的潜力。

3.2 食品包装

在食品包装薄膜中添加ZnO及其复合材料可以维持食品本身的颜色,还能防止微生物和病原菌的生长,同时增强包装材料力学强度、热稳定等性能^[62]。通常采用混合成膜、表面涂覆等形式在食品包装上应用。将ZnO及其复合材料作为一种食品抗菌包装材料,能有效抑制食品表面微生物的生长繁殖,在食品包装领域的应用中具有广阔的前景。

Berrabah等^[63]将不同质量分数的ZnO纳米颗粒(1.5%, 3%, 6%)与聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基己酸酯)(PHBHHx)共混制备生物膜,以开发新型食品包装用生物纳米复合材料。结果表明,在PHBHHx中掺入质量分数3%的ZnO纳米颗粒后,其结晶度更高以及力学性能和抗菌性能更好。Alamdari等^[64]采用简单的溶液浇铸法制备ZnO/壳聚糖(ZnO/CS)复合膜。由于Zn²⁺与CS基质之间存在较强的配位作用,使ZnO在CS膜中具有良好的分散性,且复合膜表面透明、光滑、均匀,具有显著的抗菌和抗氧化性能及紫外线阻隔性能。ZnO/CS薄膜在23℃下储存时,能延长水果的货架期,这种可生物降解的ZnO/CS薄膜比普通化学塑料薄膜能更好地保持水果的新鲜,可用于食品包装。康星雅等^[65]采用纤维素纳米晶(CNC)及市售ZnO纳米颗粒对聚乙烯醇(PVAL)进行共混改性。结果表明,加入CNC后,提高了PVAL膜的力学性能和阻湿性能;加入ZnO纳米颗粒后,复合膜对金黄色葡萄球菌具有一定的抗菌性能,得到兼具有较好的力学性能和抗菌性的功能绿色包装材料。

Li等^[66]研究了ZnO纳米颗粒涂覆PVC薄膜的抗菌性能和物理性能。经过ZnO涂覆的PVC薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有很好的杀菌作用,且ZnO对薄膜的拉伸强度和断裂伸长率影响较小,是一种有潜力的食品包装膜。Ridwan等^[67]分别将质量分数为0.5%、2%和3.5%的ZnO与PLA混合,将白色牛皮纸作为基布进行涂层,干燥后得到包装材料。抗菌测试表明,纳米复合材料能有效地杀灭大肠杆菌和金黄色葡萄球菌,其中大肠杆菌对这种类型的纳米复合材料更敏感。Emamifar等^[68]研究了海藻酸钠(SA)和不同浓度ZnO纳米颗粒复合膜在不同时间下对草莓保鲜效果的影响。将ZnO纳米颗粒加入到SA基涂膜配方中,可以改善草莓冷藏过程中的理化、感官和微生物品质,对草莓的采后保鲜表现出协同效应。随着涂膜液中ZnO含量的增加(最高可达1.25 g/L),微生物数量(酵母菌和霉菌)减少,理化特性改善,超氧化物歧化酶活性升高,过氧化物酶活性降低,提高了涂层的抗菌性能,最高可将新鲜水果的保存期延长20 d。

3.3 管材制品

在管道输送时细菌极易在水体中繁殖,将对人类的健康

产生严重威胁,急需开发多种具备抗菌效果的管材,减少水体中细菌给人类带来的危害。

以无规共聚聚丙烯(PPR)树脂生产的管材具有出色的耐高压、耐高低温、耐腐蚀、抗冻等性能而被广泛使用。将ZnO加入管材基体中不仅能提高抗菌性能和生物安全性,同时对基体的力学、耐热等性能也会有很大的提高。黄超杰^[69]用聚羧酸钠型高分子分散剂修饰ZnO纳米颗粒,并将修饰后的ZnO与PPR共混得到PPR/ZnO纳米复合材料,并研究了该复合材料的抗菌性能和力学性能。研究结果表明,PPR/ZnO纳米复合材料具有优异的力学性能和抗菌特性,在PPR供水管材的生产中具有很大的应用潜力。邹敏等^[70]分别用纳米CaCO₃、纳米TiO₂和纳米ZnO对PPR树脂进行改性,改性后发现纳米粒子可均匀地分布在PPR树脂基体中,其中ZnO在树脂中的分散性最好,改性后的PPR管材具有更强的韧性和耐热性。

Xing等^[71]采用成膜能力良好的聚己内酯(PCL)在聚氨酯水管表面制备了含ZnO的涂层,不但提高了聚氨酯水管的疏水性,抑制细菌的黏附,而且Zn²⁺的持续缓慢释放在赋予了聚氨酯水管抗菌活性同时使水管具有良好的生物相容性,为牙科综合治疗台水路的制造提供了一种新策略。Prasert等^[72]使用双螺杆挤出机将聚丙烯与ZnO纳米颗粒熔融挤出后注塑成哑铃形样品,并研究了ZnO纳米颗粒含量对所得纳米复合材料的形貌、力学性能、化学结构、光催化活性和抗菌性能的影响。研究发现,ZnO纳米粒子良好地分散在聚丙烯基体中,在较短的阳光照射时间下,复合材料可以发生交联,改善材料的力学性能。此外,抗菌测试结果表明,复合材料具有优异的抗菌性能,可被用于输水管道。

3.4 电器器材

日常生活中,很多电器器材的外壳或者内衬都与人们日常的食品和衣物直接接触,且常处于潮湿环境,容易滋生细菌,危害身体健康。因此,消费者对电器器材的抗菌性能提出了更高的要求。比如电冰箱作为日常生活中最常用的家用电器,常被用来储存水果、蔬菜和一些肉类等食品。但是在使用冰箱的过程中,极易滋生细菌或霉菌,长期食用这些被污染的食品会引起肠胃不适甚至中毒等状况。因此,具备除菌保鲜及空气净化等功能的家用电冰箱得到消费者青睐。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)是家用电器外壳等部件最常用的材料之一,具有良好的强度和耐候性,常将其与ZnO进行复合使其具备抗菌性能。

田孟齐^[73]以ABS为基体,纳米ZnO(NanoZnO)为抗菌剂,叶绿素铜酸(CCA)为改性剂,制备了一种具有高光催化抗菌效率的ABS/NanoZnO/CCA复合抗菌材料,并对冰箱内可见光灯和风循环系统探索其非接触抗菌性能。ZnO的质量分数在5%及以上时,非接触性抗菌率可达到99%以上,具有很强的抗菌效果。Olongal等^[74]研究了ZnO对ABS/ZnO体系的理化性质和抗菌性能的影响,同时为了提高聚合物基体与ZnO纳米填料的相容性,将马来酸酐(MAH)接枝到ABS聚合物上制得ABS-g-MAH,并将乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)作为增韧剂掺入其中得到ZnO掺杂的ABS-g-

MAH材料。ZnO的负载增加了样品的拉伸强度和弯曲强度,显著降低了冲击强度,而热稳定性保持不变。同时,ZnO的掺入赋予了ABS-g-MAH基体对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性,是一种良好的抗菌热塑性材料。

3.5 其他塑料制品

ZnO及其复合材料除具有抗菌性能外,还具有优异的增韧作用、光稳定性和热稳定性,在农用覆膜、塑料包装、汽车内饰等塑料领域被广泛应用。经ZnO及其复合材料改性得到的塑料制品不仅能满足塑料制品的力学、增韧、耐老化等需求,同时还具有抗菌效果,在塑料工业中具有很大的应用潜力。

张忠来等^[75]以ZnO纳米颗粒为载体,采用金属离子掺杂的方法制备了Ag/ZnO纳米复合抗菌剂,将其添加到聚合物基体中制成抗菌塑料。实验结果显示,在添加质量分数为3‰的抗菌剂后,抗菌聚乙烯、抗菌聚丙烯塑料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率都达到98%以上,且具有优异的抗菌长效性。Vigneshwaran等^[76]制备了ZnO/淀粉复合材料,并将该复合材料添加到质量比为1:1的高密度聚乙烯(PE-HD)和线型低密度聚乙烯(PE-LLD)混合聚合物基体中,通过熔体吹塑法得到了厚度为50 μm的塑料薄膜。薄膜对肺炎克雷伯菌和金黄色葡萄球菌都有很好的抗菌效果,可用于农用覆膜和食品包装等方面。Yao等^[77]用GR-氧化锌(GR-ZnO)复合材料改性PE-HD,GR-ZnO的加入影响了PE-HD的结晶度,制得的纳米复合材料具有高效的抗菌能力、较强的力学性能、较高的热稳定性和优异的阻隔性能。这种由GR-ZnO增强的PE-HD纳米复合材料可以在包装工业中应用。Shi等^[78]报道了分别以抗菌HNTs和SiO₂/ZnO/硫化锌/硫化银纳米复合材料为添加剂制备新型抗菌PVC塑料(PVCP-I, PVCP-II),并将这两种新型抗菌PVC材料应用于汽车内饰。PVCP-I和PVCP-II均具有良好的抗菌性能,老化1个月后,PVCP-I的抗菌活性略有下降,PVCP-II仍能保持其抗菌活性。这种新型抗菌PVC材料为汽车内饰材料的制备提供了新思路。

4 结语与展望

ZnO虽已被证实可作为抗菌剂使用,但也存在着易团聚且单一ZnO的抗菌效果与金属型抗菌剂有一定差距等问题。因此,为了进一步提高ZnO的抗菌性能,研究者将ZnO与其他材料进行复合,如金属、金属氧化物、有机抗菌材料、碳材料或天然黏土矿物等。因ZnO复合材料内存在协同作用,使得抗菌性能均有不同程度的提高,可被应用于医用塑料、食品包装、管材制品、家电器材和汽车内饰等抗菌塑料中。关于氧化锌及其复合材料的抗菌机制,目前提出的光诱导活性ROS产生、Zn²⁺的释放、对细胞的物理损伤等虽有一定的合理性,但仍需要进一步地探究。

综上所述,对于ZnO及其复合材料作为抗菌剂使用的后续研究主要在于:(1)探究ZnO及其复合材料的抗菌机制,以便充分发挥和合理利用ZnO及其复合物的抗菌性能;(2)研究ZnO及其复合材料的生物安全性,确保抗菌剂对人体无损害;(3)探讨其对不同塑料基体的抗菌效果及其相应的结合

机制,进而提高抗菌塑料的抗菌持久性和耐老化等性能,从而延长使用寿命。

参考文献

- [1] Wu C, et al. *Journal of Membrane Science*, 2018, 548:50–58.
- [2] Le K H, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 158. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106339.
- [3] Gomez-Maldonado D, et al. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 33. DOI: 10.1016/J. Surfin.2022.102192.
- [4] Afzal A B, et al. *Iranian Polymer Journal*, 2012, 21:489–496.
- [5] Palza H. *International Journal of Molecular Sciences*, 2015, 16(1): 2 099–2 116.
- [6] 刘昕宇,等. *工程塑料应用*, 2022, 50(4):165–170.
Liu Xinyu, et al. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(4): 165–170.
- [7] 段然,等. *工程塑料应用*, 2016, 44(6):128–131.
Duan Ran, et al. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(6): 128–131.
- [8] Ma W, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 797: 692–701.
- [9] Zhong Q, et al. *Materials Letters*, 2018, 212:58–61.
- [10] Motlagh A L, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(2): 502–511.
- [11] Nguyen T V, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 139. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.105325.
- [12] Cao C, et al. *RSC Advances*, 2017, 7(22):13 347–13 352.
- [13] Dadi R, et al. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, 104. DOI:10.1016/j.msec.2019.109968.
- [14] Espitia P J P, et al. *Food and Bioprocess Technology*, 2012, 5(5): 1 447–1 464.
- [15] Apperlot G, et al. *Applied Surface Science*, 2009, 256(3):S3–S8.
- [16] Kumar R, et al. *Ceramics International*, 2017, 43(5):3 940–3 961.
- [17] Lipovsky A, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113 (36):15 997–16 001.
- [18] Premanathan M, et al. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2011, 7(2):184–192.
- [19] Raghupathi K R, et al. *Langmuir*, 2011, 27(7):4 020–4 028.
- [20] Joe A, et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 45:430–439.
- [21] Bellanger X, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283: 110–116.
- [22] Xu X, et al. *Langmuir*, 2013, 29(18):5 573–5 580.
- [23] Wang Y W, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(4): 2 791–2 798.
- [24] Brayner R, et al. *Nano Letters*, 2006, 6(4):866–870.
- [25] Jan T, et al. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(15). DOI: 10.1063/1.4869736.0e
- [26] Joe A, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 267:124–133.
- [27] Nigussie G Y, et al. *International Journal of Photoenergy*, 2018. DOI:10.1155/2018/5927485.
- [28] Khalid A, et al. *Plos One*, 2021, 16(5). DOI: 10.1371/journal.pone.0251082.
- [29] Haider J. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2021, 34 (5):1 651–1 658.

- [30] Shadan N, et al. *Pramana*, 2017, 88(2). DOI:10.1007/s12043-016-1341-4.
- [31] Pradeevraj K, et al. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13. DOI: 10.1186/s11671-018-2643-x.
- [32] Jan T, et al. *Microbial Pathogenesis*, 2019, 134. DOI: 10.1016/j.micpath.2019.103579.
- [33] Shu Z, et al. *Applied Surface Science*, 2017, 420:833–838.
- [34] Hui A, et al. *Nanomaterials*, 2021, 11(12). DOI: 10.3390/nano11123230.
- [35] AbouAitah K, et al. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22(10). DOI:10.3390/ijms22105287.
- [36] Hui A, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 247. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116685.
- [37] Wahid F, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 88:273–279.
- [38] Pandiselvi K, et al. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 31:573–581.
- [39] Gao D, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 200:221–228.
- [40] Back S, et al. *Journal of environmental management*, 2019, 247: 214–223.
- [41] Zhang X, et al. *Materials Today Communications*, 2021, 28. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102531.
- [42] Ahmadi R, et al. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, 294. DOI:10.1016/j.mseb.2023.116555.
- [43] Rafique S, et al. *BioMed Research International*, 2022. DOI: 10.1155/2022/1300157.
- [44] Sui M, et al. *Science of the Total Environment*, 2013, 452: 148–154.
- [45] Shuai C, et al. *Materials Today Nano*, 2022, 18. DOI: 10.1016/j.mtnano.2022.100210.
- [46] Wang N, et al. *Materials Letters*, 2008, 62(21):3 691–3 693.
- [47] Wang W, et al. *Applied Clay Science*, 2016, 119:18–30.
- [48] Huo C, et al. *Applied Clay Science*, 2010, 50(3):362–366.
- [49] Hui A, et al. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, 30:3 808–3 817.
- [50] Liu J, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 783: 898–918.
- [51] Liu J, et al. *Applied Clay Science*, 2021, 209. DOI: 10.1016/j.clay.2021.106112.
- [52] Yang F, et al. *Green Processing and Synthesis*, 2022, 11(1): 582–594.
- [53] De Silva R T, et al. *Applied clay science*, 2015, 111:10–20.
- [54] Gul T, et al. *Heliyon*, 2023, 9(6). DOI: 10.1016/j.heliyon. 2023. e16738.
- [55] Pouraboulghasem H, et al. *Journal of Central South University*, 2016, 23(4):787–792.
- [56] 高燕利. 纳米 ZnO 绿色制备及其在涂膜保鲜中的应用与锌的迁移评价[D]. 重庆: 西南大学, 2020.
- Gao Yanli. Green synthesis of nano zinc oxide and its application in coating preservation and evaluation[D]. Chongqing: Southwest University, 2020.
- [57] 张承焱, 等. 化工新型材料, 2002, 30(11):7–10.
- Zhang Chengyan, et al. *New Chemical Materials*, 2002, 30(11): 7–10.
- [58] Sedláček J, et al. *Materiali in Tehnologije*, 2015, 49(1):55–59.
- [59] 林华香, 等. 表面技术, 2017, 46(4):46–50.
- Lin Huaxiang, et al. *Surface Technology*, 2017, 46(4):46–50.
- [60] Souza A G D, et al. *Polymer Bulletin*, 2022, 79(6):4 031–4 048.
- [61] Bazant P, et al. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 2014, 25(11):2 501–2 512.
- [62] 王盼雪, 等. 食品科技, 2019, 44(2):295–300.
- Wang Panxue, et al. *Food Science and Technology*, 2019, 44(2): 295–300.
- [63] Berrabah I, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 238. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.124162.
- [64] Alamdari S, et al. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 34. DOI:10.1016/j.surf.2022.102349.
- [65] 康星雅, 等. 塑料, 2023, 52(2):6–9.
- Kang Xingya, et al. *Plastics*, 2023, 52(2):6–9.
- [66] Li X H, et al. *Food Science and Technology International*, 2010, 16(3):225–232.
- [67] Ridwan R, et al. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 830(4). DOI: 10.1088/1757-899X/830/4/ 042018.
- [68] Emamifar A, et al. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2020, 14(2):1 012–1 024.
- [69] 黄超杰. 纳米氧化锌对无规共聚聚丙烯的改性及其抗菌性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2022.
- Huang Chaojie. Modification of polypropylene random by nano-zinc oxide and studies on their antibacterial properties[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022.
- [70] 邹敏, 等. 塑料工业, 2006, 34(4):23–25.
- Zou Min, et al. *China Plastics Industry*, 2006, 34(4):23–25.
- [71] Xing M, et al. *Journal of Functional Biomaterials*, 2023, 14(4). DOI:10.3390/jfb14040225.
- [72] Prasert A, et al. *Materials*, 2020, 13(4). DOI: 10.3390/ma13040914.
- [73] 田孟齐. 可见光下冰箱抗菌用 ABS/Nano-ZnO/CCA 复合材料的制备与表征[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
- Tian Mengqi. Preparation and properties of ABS/Nano-ZnO/CCA composites for refrigerator antibacterial under visible light[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.
- [74] Olungal M, et al. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(8):1–13.
- [75] 张忠来, 等. 广东化工, 2019, 46(23):35–36.
- Zhang Zhonglai, et al. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 46 (23):35–36.
- [76] Vigneshwaran N, et al. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, 8(8):4 121–4 126.
- [77] Yao Y L, et al. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38: 898–907.
- [78] Shi H, et al. *Iranian Polymer Journal*, 2014, 23:297–305.