

文章编号:2095-0411(2015)01-0037-04

聚乳酸/纳米银负载二氧化硅复合材料的制备及性能^{*}

冯晋荃¹,张独伊¹,赵 鑫²,王标兵¹

(1. 常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164;2. 中国环境科学研究院,北京 100012)

摘要:采用熔融共混的方法,在密炼机上制备了聚乳酸/纳米银负载二氧化硅(PLA/Ag-SiO₂)纳米复合材料,并通过透射电镜、抑菌率和动态力学分析仪表征了复合材料的微观形态结构、抗菌性能和动态力学性能。研究表明,Ag-SiO₂颗粒均匀地分散在聚乳酸基体中,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均体现出良好的抗菌作用,而纳米复合材料的储能模量尽管随着纳米粒子含量的增加而增加,但在纳米粒子含量低于 10 000ppm 时,纳米复合材料的储能模量均低于纯聚乳酸。

关键词:抗菌性;聚乳酸;纳米银负载二氧化硅;形态结构;动态力学性能

中图分类号:O 613.72

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2015.01.007

Investigation on the Preparation and Properties of Antimicrobial Poly(lactic acid)/Nanosilver-loaded Silica Nanocomposites

FENG Jin-quan¹,ZHANG Du-yi¹,ZHAO Xin²,WANG Biao-bing¹

(1. School of Materials Science and Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164,China;2. Chinese Research Academy of Environmental Science,Beijing 100012,China)

Abstract: Antimicrobial poly(lactic acid)(PLA)/nanosilver-loaded silica (Ag-SiO₂) nanocomposites were prepared by melt compounding on an internal mixer. Morphology, antimicrobial property and dynamical mechanical properties of the nanocomposites were investigated in terms of transmission electron microscope (TEM), bacteria-inhibiting rate and dynamical mechanical analysis, respectively. It showed that the Ag-SiO₂ nanoparticles disperse homogeneously in the PLA matrix, and display potent antibacterial action against *S. aureus* and *E. coli*. Although the storage modulus of nanocomposites increased with the increasing Ag-SiO₂ particles contents, it is lower than that of the pure PLA in the case of nanoparticles loading level below 10 000ppm.

Key words: antimicrobial properties; poly(lactic acid); nanosilver-loaded silica; morphology; dynamical mechanical properties

聚乳酸被广泛应用于包装材料,特别是绿色包装材料。为了提供高质量的食品,食品包装材料的抗菌性能显得越来越重要。近来提出了一种全新的

包装理念-绿色包装^[1],即利用化学或生物的方法将防腐剂(如抗氧化剂,细菌素等其他抗菌药)添加到包装材料来抑制食品表面微生物的生长和难闻气味

^{*} 收稿日期:2014-05-20。

作者简介:冯晋荃(1991-),女,安徽黄山人,硕士生。通讯联系人:王标兵(1971-),E-mail:biaobing@cczu.edu.cn

的产生,使食品不易腐败,延长保质期^[2-3]。例如,有采用共混的方法在聚乳酸(PAL)中添加尼生素来提高抗菌性能,但是尼生素在 120℃ 以上就会失活,严重地限制其广泛应用。

银是一种优良的广谱抗菌剂,能够抑制顽固微生物菌株的生长,即使在较高的温度下也具有长久的抗菌性能。据研究,纳米银具有抗菌性能的尺寸大小范围是 1~100nm,且 Ag⁺ 对人体细胞无毒。研究表明,以银纳米粒子为抗菌剂的 PVP 覆盖膜表现出良好的性能,而且具有多重抗菌性能^[4]。但是,纳米银颗粒很难以共混或嵌入的方式均匀地分散在聚合物基质中,因为纳米银颗粒之间会发生团聚,严重影响了材料的抗菌性能。

实验采用简单而有效的方法将纳米银负载二氧化硅颗粒(Ag-SiO₂)和 PLA 共混来提高聚乳酸的抗菌性能。将纳米银颗粒嵌入到二氧化硅颗粒上,不仅解决了纳米银自身的团聚问题,还提高了纳米银的稳定性,也使得纳米银颗粒在聚乳酸基质中分散得更加均匀,从而增强了纳米银抗菌性能的耐久性。因此,PLA/Ag-SiO₂ 共混材料具有均一、长期、高效的抗菌性能。

1 实验原料与方法

1.1 实验原料以及制备

1.1.1 原料

Ag-SiO₂ 粒子于中英纳米科技有限公司(中国,常州)购买,PLA 粒料于 NatureWorks 公司购买,并在常温下储存于密封的 PVC 袋中。抗氧剂 1010(化学纯)于米兰化学购买。

1.1.2 PLA/Ag-SiO₂ 共混材料的制备

将 Ag-SiO₂ 纳米粒子和聚乳酸按照不同的配比添加到 S(X) M-1L-KA 密炼机中,同时添加抗氧剂 1010(添加量为 5%)。密炼条件:温度 180℃,转速 60rpm,时间 5min。实验前聚乳酸在 80℃ 真空烘箱中干燥 12h。Ag-SiO₂ 粒子的添加量为 0.1%、0.25%、0.5% 和 1%,对比样及其共混材料标记为:PLA、PLA-0.10、PLA-0.25、PLA-0.50 和 PLA-1.00。

1.2 分析测试

1.2.1 微观形态观察

样品的形态特征是通过透射电子显微镜观察的。将样品切片置于铜网上观察,工作电压为

20kV。

1.2.2 抗菌性能测试

采用 S. aureus ATCC 6538(金黄色葡萄球菌)和 E. coli ATCC 25922(大肠杆菌)为菌种,参照 GB/T 21510-2008《纳米无机材料抗菌性能测试方法》,采用烧瓶振荡法对 PLA/Ag-SiO₂ 共混材料进行抗菌性能测试。通过抑菌率评估样品的抗菌性能,计算公式如下:

$$R = \frac{(a-b) \times 100}{a}$$

式中:R—抑菌率,a—被测试样振荡前的平均菌落数,b—被测试样振荡后的平均菌落数。

1.2.3 动态力学性能测试

纯 PLA 及其纳米共混材料的动态力学性能测试在 DMA8000 型动态力学分析仪(美国 PE 公司)完成。测试温度范围为-50~130℃,频率为 1Hz,振幅为 0.02%,升温速率为 2℃/min。待测样条的长×宽×高为 30mm×7mm×3mm,测试均在氮气保护下进行。

3 结果分析与讨论

3.1 微观形态

采用透射电子显微镜观察了 PLA 及其纳米复合材料的内部微观结构,相应的 TEM 照片如图 1 所示。可以看出,Ag-SiO₂ 粒子均与分布于聚乳酸基体中,并没有表现出明显的团聚,说明 Ag-SiO₂ 纳米粒子与聚乳酸基体之间有较好的相容性,可能是由于 SiO₂ 粒子表面的羟基与聚乳酸的羧基发生较强的键合作用。

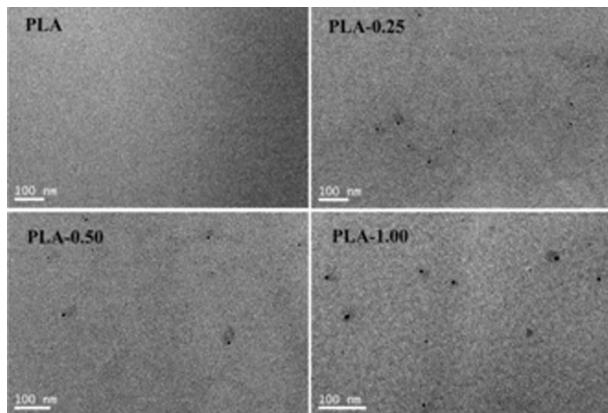


图 1 PLA 及其共混材料的 TEM

Fig. 1 TEM images of PLA and its blends

3.2 复合材料的抗菌性能

表 1 给出了 Ag-SiO₂ 纳米粒子含量不同的复合

材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌效果。从表中可以看出,Ag-SiO₂纳米粒子对上述2种细菌均具有良好的抗菌作用(纯PLA的抗菌性能小于5%)。不同的是,Ag-SiO₂纳米粒子含量为0.025时,就能杀死全部金黄色葡萄球菌,而只有含量达到0.01时才能杀死全部大肠杆菌,说明Ag-SiO₂粒子对金黄色葡萄球菌具有更为敏感的抗菌性能。

表 1 聚乳酸及其纳米复合材料的抗菌性能
Table 1 Antimicrobial activity against *S. aureus* and *E. coli* of PLA and its blends

样品	抗菌率 / %	
	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌
PLA-0.10	99.9	97.9
PLA-0.25	100	98.5
PLA-0.50	100	99.5
PLA-1.00	100	100

3.3 复合材料动态力学性能

图2和3分别给出了PLA及其纳米复合材料的储能模量和损耗因子(tanδ)与温度的关系曲线。从图2中可以看出,纳米复合材料的储能模量尽管随着Ag-SiO₂粒子含量的增加而增大,但在Ag-SiO₂纳米粒子含量低于0.01时纳米复合材料的储能模量均低于纯PLA。一方面,在高温下Ag-SiO₂纳米粒子表面上的羟基会促进PLA的热降解,降低了PLA基体的储能模量;另一方面,与聚乳酸基体相比,Ag-SiO₂粒子是刚性材料,在纳米材料中起着骨架的作用,从而提高纳米复合材料体系的刚性。因此,纳米复合材料的储能模量取决于Ag-SiO₂粒子本身的刚性和PLA的热裂解之间的竞争作用。当Ag-SiO₂粒子本身的刚性增强作用超过PLA分子链的热裂解时,纳米复合材料的储能模量上升,反之亦然。

从图3中还可以看出所有样品的储能模量在68℃左右均出现大幅度的下降,这与玻璃化转变温度有关^[5-7]。而当温度高于110℃时,储能模量有小幅度的增加,这是由于聚乳酸发生了冷结晶^[8]。这两个现象分别对应于图3中的2个松弛峰。据报道,最高峰对应的温度68℃归属于聚乳酸的玻璃化转变温度的松弛峰,而在110℃左右的松弛峰归属于聚乳酸的冷结晶峰。从图中还可以看出PLA及纳米复合材料的玻璃化转变温度非常相似,但是所对应的峰值却随着Ag-SiO₂粒子含量的不同而不同,峰形也由尖锐变得缓和。这可能是由于Ag-SiO₂粒子阻碍了分子链的移动,也可能与结晶度有

关^[9]。此外,也可能是由于在动态力学性能测试中,有瑕疵弹性区域的阻碍作用使得许多能量转化成材料的热量被消耗掉^[10]。

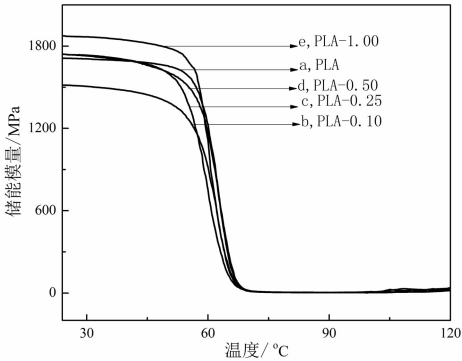


图 2 PLA 及其共混材料储能模量与温度的关系
Fig. 2 Temperature dependence of storage modulus

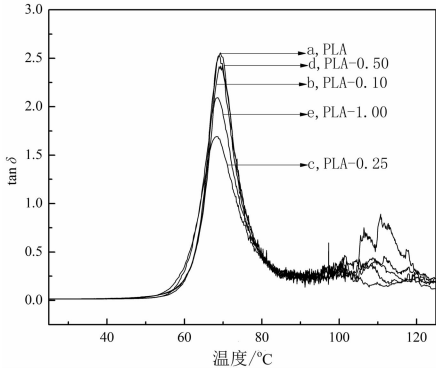


图 3 PLA 及其共混材料 tanδ 与温度的关系
Fig. 3 Temperature dependence of tanδ of PLA and its blends

3.4 复合材料的流变性能

图4是PLA及其共混材料体系复数粘度(η*)与ω的关系曲线。从图中可以明显地看出共混材料体系的η*都高于纯PLA的η*,而且共混体系η*随着Ag-SiO₂粒子含量的增大而增大。这是因为:PLA共混材料体系中,Ag-SiO₂粒子的存在在一定程度上限制了聚乳酸分子链的运动,使得共混材料体系η*提高;也可能是由于PLA分子链缠结于Ag-SiO₂粒子表面,导致分散相Ag-SiO₂粒子在切应力作用下移动更加困难,同时,基体大分子也由于分散相的牵制作用而难以解缠,这两者之间的相互作用使得共混材料熔体η*随着Ag-SiO₂粒子的加入而增大。

从整体上看随着ω的增大,纯PLA及其共混材料体系的η*均呈现出下降趋势,表现出剪切变稀现象,为假塑性流体的流动特征,这一特征随着共混材料体系中Ag-SiO₂粒子含量的增加而尤为明显。

从局部看,在 $\omega < 0.1 \text{ rad/s}$ 时,整个体系的 η^* 随 ω 的增大明显减小,表现出明显的假塑性流体的特点;当 ω 在 $0.1 \sim 10 \text{ rad/s}$ 时,整个体系的 η^* 随 ω 的增加而变化不大;当 ω 在 $10 \sim 100 \text{ rad/s}$ 时,整个体系的 η^* 又随 ω 的增大明显减小,表现出明显的假塑性流体的特点。

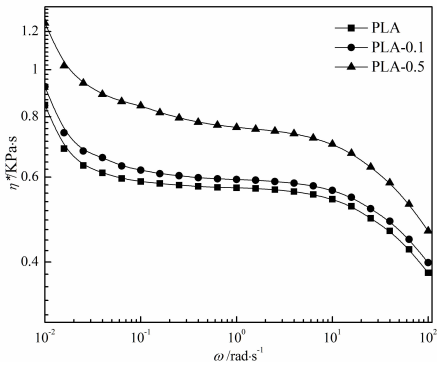


图 4 PLA 及其共混材料的 η^* 与 ω 关系

Fig. 4 Relations between η^* and ω of PLA and its blends

4 结 论

- 1) Ag-SiO₂ 粒子均匀分散于聚乳酸基体中,没有发生明显的团聚,意味着抗菌材料具有均一、稳定的抗菌性能。
- 2) Ag-SiO₂ 粒子表现出优异的抗菌性能,在含量分别为 0.025 和 0.01 时能够杀死全部的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。
- 3) 尽管纳米复合材料的储能模量随着 Ag-SiO₂ 粒子含量的增加而增加,但仅在 Ag-SiO₂ 粒子含量达到 0.01 时才高于纯聚乳酸。
- 4) 纯 PLA 及其共混材料为假塑性流体,表现为剪切变稀现象。

参考文献:

[1] 吴伟,陶德良,贺全国. 绿色包装材料和技术的应用及展望[J]. 包装工程,2007,28(3): 30-41.

[2] 陈 烨,纪俊,李海乐,等. 3-(三甲氧基硅烷基)丙基二甲基十二烷基氯化铵的合成及其抗菌性能[J]. 常州大学学报(自然科学版),2010,22(2):10-14.

[3] 费燕娜,傅佳佳,万玉芹,等. 聚乳酸/茶多酚复合纳米纤维膜抗菌机理[J]. 材料科学与工程学报,2013,31(2):181-186.

[4] 向红亮,郭培培. 载银抗菌金属材料研究概况[J]. 金属世界,2012(1): 21-26.

[5] Huda M S, Drzal L T, Misra M. A study on biocomposites from recycled newspaper fiber and poly(lactic acid)[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(15): 5593-5601.

[6] Wang B, Sun X S, Kenneth K. Poly(lactic acid)/multi-hydroxyl magnesium oxide nanocomposites prepared by melt compounding [J]. J Biobased Mater Bioenergy, 2009(3): 130-138.

[7] Brostrom J, Boss A, Chronakis I S. Biodegradable films of partly branched poly(L-lactide)-co-poly(E-caprolactone) copolymer: modulation of phase morphology, plasticization properties and thermal depolymerization [J]. Biomacromolecules, 2004, 5 (3): 1124-1134.

[8] Pothan L A, Oommen Z, Thomas S. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites[J]. Compos Sci Technol, 2003, 63(2):283-293.

[9] Liu X, Dever M, Fair N, et al. Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) and poly(ethylene/butylene succinate) blends [J]. J Environ Polym Degrad, 1997(5):225-235.

[10] Bleach N C, Nazhat S N, Tanner K E, et al. Effect of filler content on mechanical and dynamic mechanical properties of particulate biphasic calcium phosphate/poly(lactide) composites [J]. Biomaterials, 2002, 23(7):1579- 1585.

(责任编辑:李艳)