

特色栏目——纳米材料

纳米二氧化钛/聚乳酸抗菌薄膜的制备和性能

尹兴^{1,2}, 孙诚^{1,2}, 付春英², 高彤²

(1.天津科技大学, 天津 300457; 2.天津职业大学, 天津 300410)

摘要:目的 以聚乳酸(PLA)为原料,添加纳米二氧化钛(Nano-TiO₂)来制备新型可生物降解抗菌包装材料。方法 将抗菌剂 Nano-TiO₂ 添加到 PLA 中,采用溶液流延法制备 Nano-TiO₂/PLA 抗菌薄膜。测试该抗菌薄膜的抑菌性、力学性能、透湿性,并用扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱、X 射线衍射测定等手段对改性结果进行评估。结果 当 Nano-TiO₂ 的质量分数为 4%时,抗菌薄膜对金黄色葡萄球菌的抑菌率为 90.27%,其拉伸强度为 23.2 MPa,断裂伸长率为 2.2%,透湿系数为 $2.3 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。结论 Nano-TiO₂/PLA 抗菌薄膜具有优良的抑菌效果,可用于食品、药品等产品的包装。

关键词: 聚乳酸; 纳米二氧化钛; 抗菌薄膜; 食品包装

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)15-0036-05

Preparation and Properties of Nano-Titanium Dioxide/Polylactic Acid Antibacterial Film

YIN Xing^{1,2}, SUN Cheng^{1,2}, FU Chun-ying², GAO Tong²

(1.Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

2.Tianjin Vocational Institute, Tianjin 300410, China)

ABSTRACT: This work aims to prepare a new biodegradable antibacterial packaging material by polylactic acid (PLA) added with nano-titanium dioxide (Nano-TiO₂). Antibacterial agent Nano-TiO₂ was added into PLA to prepare Nano-TiO₂/PLA antibacterial film by solution casting method. Antibacterial rate, mechanical property and moisture permeability of the antibacterial film were tested. The modification results were evaluated by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction. When the mass fraction of Nano-TiO₂ was 4%, the antibacterial rate of the antibacterial film against staphylococcus aureus was 90.27%; its tensile strength was 23.2 MPa; its breaking elongation was 2.2%; and its water vapor permeability coefficient was $2.3 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$. Nano-TiO₂/PLA antibacterial film has excellent antibacterial effect, and can be used for food, medicine and other packaging.

KEY WORDS: polylactic acid (PLA); nano-titanium dioxide (Nano-TiO₂); antibacterial film; food packaging

食品采后易受微生物侵害,导致腐烂变质。抗菌包装指能将食品在加工、运输、仓储等过程中的致病菌和腐败菌消灭或抑制其生长,从而延长食品货架期的包装形式^[1-3]。纳米二氧化钛(Nano-TiO₂),亦称纳米钛白粉。从尺寸大小来说,纳米级二氧化钛的粒径在 1~100 nm 之间,其可还原水中的氧,生成过氧化氢和自由基。过氧化氢和自由基具有强氧化性,它们可使细胞从外膜开始分解,接着细胞质和细胞膜发生混乱,直至细胞死亡,从而起到抗菌作用^[4-7],因而

备受国内外学者的关注。

聚乳酸是一种具有良好生物降解性能和生物相容性能的材料,具有可再生、光泽度高和透明性好等特点,在微生物、酸等条件下可完全降解为二氧化碳和水^[8-13]。这里采用溶液流延法制备纳米二氧化钛/聚乳酸抗菌薄膜,测试该抗菌薄膜的抑菌性、力学性能、透湿性,并用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)、X 射线衍射测定(XRD)等手段对改性结果进行评估。

收稿日期: 2017-04-09

作者简介: 尹兴(1981—),女,天津科技大学博士生,天津职业大学讲师,主要研究方向为包装新材料和新工艺。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料: 聚乳酸(PLA), 相对分子质量为 68 000, 美国 NatureWorks; 纳米二氧化钛, 佛山市丽源化工有限公司; 二氯甲烷、无水乙醇, 天津市福晨化学试剂厂; 金黄色葡萄球菌、大肠杆菌, 天津科技大学生物工程学院; 牛肉膏、琼脂粉、蛋白胨, 北京奥博星生物技术有限公司。

主要仪器: 电子天平, AUY220 型, 日本岛津; 全自动刮膜机, 自主研发; 扫描电子显微镜, JSM-6700F 型, 日本电子公司; 智能霉菌培养箱, MHP-100 型, 金坛市杰瑞尔电器有限公司; 单人单面垂直净化工作台, SW-CJ-1D 型, 苏州智净净化有限公司; 水蒸气透过率测试仪, W3/031 型, 济南兰光机电技术有限公司; 电子万能试验机, WDW-30 型, 济南天辰有限公司; 傅立叶变换红外光谱, Nicolet iS5 型, 赛默飞世尔科技; X 射线衍射仪, Rigaku D/max 2500 PC 型, 日本理学公司。

1.2 试样的制备

将 Nano-TiO₂ 和 PLA 放入烘箱预热干燥。接着将 Nano-TiO₂ 粉末按照一定比例(质量分数分别为 1%, 2%, 3%, 4% 和 5%) 添加到二氯甲烷中, 用电动搅拌器充分搅拌直到聚乳酸充分溶解。文中实验在光滑的玻璃板上用自制全自动刮膜机以恒定的速度流延刮膜。揭膜后放入烘箱中干燥以除去 CH₂Cl₂, 最终得到实验用的复合薄膜。测量抗菌膜的抑菌率, 找出 Nano-TiO₂ 最佳的比例。其中, Nano-TiO₂ 质量分数 = Nano-TiO₂ 质量 / (Nano-TiO₂ 质量 + PLA 质量)。

1.3 复合材料的性能测定

1) 抑菌率测定。根据 QB/T 2591—2003, 把抗菌薄膜剪为(50±2)mm×(50±2)mm 的标准尺寸。聚乙烯薄膜作为覆盖膜, 其尺寸为(40±2)mm×(40±2)mm。用移液枪取菌液 200 μL 于抗菌薄膜上, 再用灭菌镊子夹起灭菌覆盖膜盖在抗菌膜上, 在 37 ℃ 下进行细菌培养 24 h。取出培养 24 h 后的样品, 用洗脱液 20 mL 反复清洗抗菌膜和覆盖膜。混合液充分摇匀后, 取 100 μL 接种于营养琼脂培养基, 在 37 ℃ 下培养 24 h, 根据 GB/T 4789.2 测定活菌数, 并根据抑菌结果找出 Nano-TiO₂ 最佳的质量分数。

2) 拉伸性能测定。对薄膜进行取样, 试样规格为 15 mm×150 mm, 按照 GB/T 1040—2006 对各样品进行拉伸性能测试, 试验中拉伸速度为 50 mm/min, 标距为 50 mm, 每种样品测试 10 次(偏差范围±5%)。

3) 水蒸气透过率测试。对薄膜进行取样, 将试样裁成面积为 33.18 cm² 的圆片, 根据 GB/T 1037—1988 测定试样的水蒸气透过率。测试时相对

湿度为 90%, 温度为 38 ℃。每种样品测试 5 次(偏差范围±5%)。

4) 扫描电镜分析。对薄膜取样后先进行喷金处理, 用扫描电子显微镜观察纯 PLA 膜及抗菌膜的平面和断面形貌(扫描电压为 10 kV)。

5) 红外光谱分析。将试样放在载物台与探头之间, 波长扫描范围为 500~4000 cm⁻¹, 得到薄膜红外光谱图; 将二氧化钛粉末与溴化钾粉末压片后, 再进行扫描, 得到粉末红外光谱图。

6) 广角 X 射线衍射测定。结晶形态用 Rigaku D/max 2500 PC 型 X 射线衍射仪(日本理学)测得, 入射光源采用 Ni 滤 Cu Kα 射线, 加速电压为 40 kV, 电流强度为 200 mA, 波长为 0.154 nm, 扫描角度 2θ 为 5°~50°, 扫描速率为 5(°)/min。

2 结果与分析

2.1 抑菌性能

Nano-TiO₂ 质量分数对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌抑菌率的影响见图 1。可以看出, 纳米 TiO₂/PLA 抗菌薄膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均有抑制效果, 且抗菌膜的抑菌作用随着 Nano-TiO₂ 含量的增加而不断增强, Nano-TiO₂ 对金黄色葡萄球菌的抑菌效果高于大肠杆菌。这说明 Nano-TiO₂ 的含量越多, 具备抑菌活性的金属离子溶出得越多, 从而提高了薄膜的抑菌性能。由图 1 可知, 当 Nano-TiO₂ 的质量分数为 4% 时, 抗菌薄膜对金黄色葡萄球菌的抑菌率为 90.27%, 达到了 QB/T 2591—2003 中的 II 级水平; 当 Nano-TiO₂ 的质量分数为 5% 时, 抗菌薄膜对大肠杆菌的抑菌率为 88.57%。Nano-TiO₂ 的质量分数大于 4% 时, 抗菌薄膜的抑制效果趋于平缓。

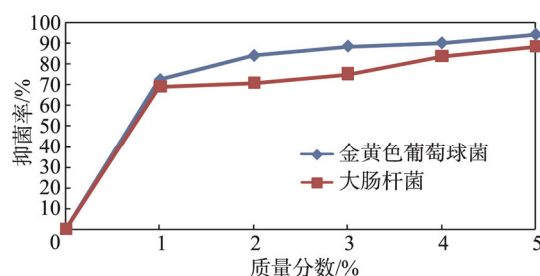


图1 Nano-TiO₂ 质量分数对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌抑菌率的影响

Fig.1 Effect of Nano-TiO₂ content of the antibacterial film against staphylococcus aureus rate and escherichia coli rate

2.2 力学性能

添加 Nano-TiO₂ 的质量分数为 0, 1%, 2%, 3%, 4% 和 5% 时, 其抗菌薄膜平均厚度分别为(74.0±2.1), (78.9±2.8), (85.18±2.3), (90.32±1.8), (92.93±1.4) 和 (95.63±1.6) μm。Nano-TiO₂ 含量对复合包装材料拉伸

性能的影响见图2。可知纯PLA膜的拉伸强度和断裂伸长率最大,且Nano-TiO₂含量越高,抗菌薄膜的拉伸强度和断裂伸长率越低。这可能是因为Nano-TiO₂粒子加入聚乳酸后,容易发生团聚,破坏了树脂分子的致密结构,导致抗菌薄膜力学性能下降。当Nano-TiO₂的质量分数为4%时,抗菌薄膜的拉伸强度为(23.2±2.4)MPa,断裂伸长率为(2.2±0.4)%。

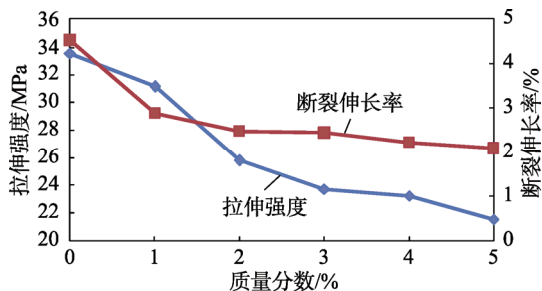


图2 Nano-TiO₂质量分数对Nano-TiO₂/PLA复合包装材料拉伸性能的影响

Fig.2 Effect of Nano-TiO₂ content on tensile property of Nano-TiO₂/PLA composite packaging materials

2.3 透湿性能

Nano-TiO₂含量对Nano-TiO₂/PLA复合包装材料水蒸气透湿性能的影响见图3。可以看出,抗菌薄膜的水蒸气透过系数随着Nano-TiO₂含量的增加先略微下降后上升。当Nano-TiO₂的质量分数为1%时,抗菌薄膜的水蒸气透过系数最小,为 $1.4 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,此时抗菌薄膜的厚度为 $(78.9 \pm 2.8) \mu\text{m}$;当Nano-TiO₂的质量分数大于1%时,水蒸气透过系数增大。这说明大量Nano-TiO₂的添加,会使Nano-TiO₂粒子进入PLA的结晶区,薄膜的致密结构被破坏,使水蒸气透过系数增加^[14]。当Nano-TiO₂的质量分数为4%时,抗菌薄膜的厚度为 $(92.93 \pm 1.4) \mu\text{m}$,水蒸气透过系数为 $2.3 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

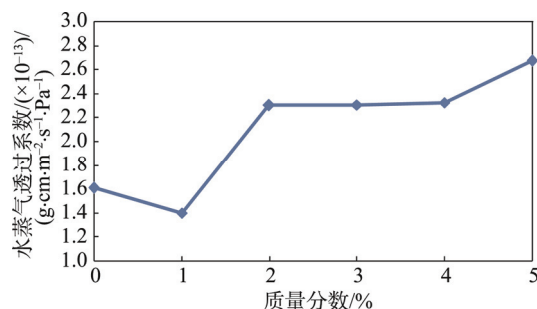


图3 Nano-TiO₂含量对Nano-TiO₂/PLA复合包装材料水蒸气透过系数的影响

Fig.3 Effect of Nano-TiO₂ content on the water vapor permeability coefficient of Nano-TiO₂/PLA composite packaging materials

2.4 红外光谱分析

纯PLA膜、Nano-TiO₂粉末和Nano-TiO₂质量分数为4%的复合抗菌薄膜(Nano-TiO₂(4%)/PLA膜)

的红外谱见图4。1749 cm⁻¹处存在的吸收峰表明PLA分子中存在酯羰基C=O,此处的吸收峰为C=O的伸缩振动峰;1450 cm⁻¹处的强吸收峰为—CH₃的伸缩振动峰;1181和1078 cm⁻¹的吸收峰为酯基—C—O—C—的伸缩振动峰^[15-16]。Nano-TiO₂属于氧化物,表面有吸附水,故而在1636和3425 cm⁻¹处分别有—OH的弯曲振动峰和伸缩振动峰^[17]。PLA与Nano-TiO₂混合,抗菌膜的吸收峰与纯PLA膜相比,波数变化不大,抗菌膜仍保留着PLA的特征吸收峰。抗菌膜没有出现新的吸收峰,说明没有新的官能团出现,PLA与Nano-TiO₂仅为物理混合^[18]。

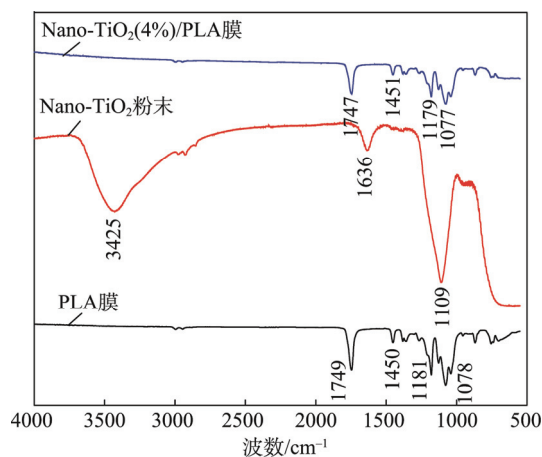


图4 不同材料的红外光谱
Fig.4 FTIR of different materials

2.5 X射线衍射测定分析

纯PLA膜和Nano-TiO₂(4%)/PLA膜的XRD谱见图5。纯PLA在 $2\theta=16.6^\circ$ 附近出现弥散的衍射峰,加入TiO₂后,杂化体系衍射峰位置与纯PLA膜相比无明显偏移,衍射峰的峰高增加,峰面积增大,说明复合膜的结晶度有所提高。Nano-TiO₂(4%)/PLA膜的谱图在 2θ 为 25.3° , 37.8° , 48.1° 处有衍射吸收峰,这些分别为锐钛型TiO₂(101), (104), (200)晶面的衍射峰。(101)晶面的衍射峰比较明显,其他衍射峰相对

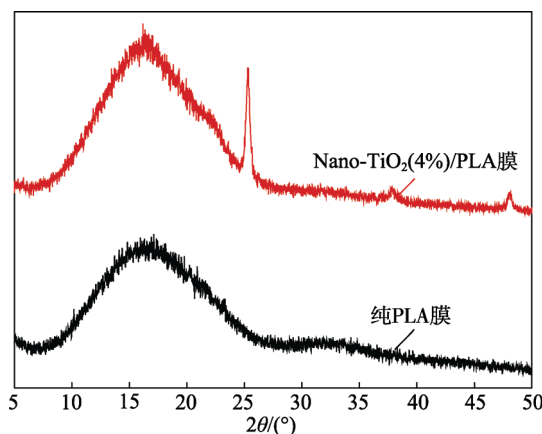


图5 不同材料的XRD谱
Fig.5 XRD spectra of different materials

较弱^[19—20]。同时,从图 5 可以看出,加入 TiO_2 并没有改变衍射峰的位置和数量,说明 TiO_2 对 PLA 晶型结构基本没有影响。

2.6 形貌分析

纯 PLA 和 Nano- TiO_2 (4%)/PLA 复合包装材料的平面扫描电镜见图 6。可以看出,纯 PLA 薄膜的表面结构比较平整,光滑程度比较高;从 Nano- TiO_2 (4%)/PLA 抗菌膜的平面结构来看,该抗菌薄膜表面有颗粒状物质,Nano- TiO_2 在薄膜中的分散相对均匀,但局部有团聚现象。

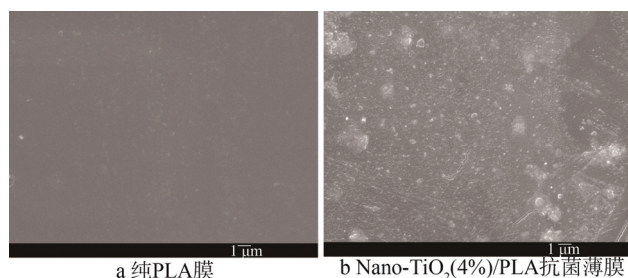


图 6 不同材料的平面扫描电镜
Fig.6 Plane SEM photos of different materials

纯 PLA 膜和 Nano- TiO_2 (4%)/PLA 复合包装材料的断面扫描电镜见图 7。可以看出,纯 PLA 膜的断面是一种层状结构,易脆性断裂;Nano- TiO_2 (4%)/PLA 抗菌膜断面更加粗糙,纹路增加且具有一定的孔隙,随着 Nano- TiO_2 的添加,PLA 的致密性减小,这与薄膜水蒸气透过率的结论一致。

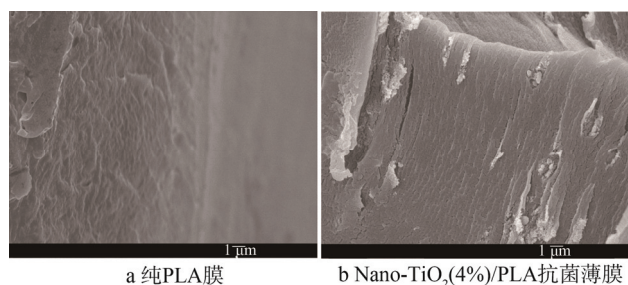


图 7 不同材料的断面扫描电镜
Fig.7 Section SEM photos of different materials

3 结语

1) Nano- TiO_2 /PLA 抗菌薄膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均有抑制作用,当 Nano- TiO_2 的质量分数为 4% 时,抗菌薄膜对金黄色葡萄球菌的抑菌率为 90.27%,达到了 QB/T 2591—2003 的 II 级水平。

2) 随着 Nano- TiO_2 含量的增加,Nano- TiO_2 /PLA 复合包装材料的拉伸强度和断裂伸长率逐渐降低。这是因为 Nano- TiO_2 破坏了聚乳酸分子的致密结构,导致抗菌薄膜力学性能下降。

3) 随着 Nano- TiO_2 含量的增加,水蒸气透过系

数先略微下降再上升。当 Nano- TiO_2 的质量分数为 1% 时,水蒸气透过系数最小,为 $1.4 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。当 Nano- TiO_2 的质量分数为 4% 时,抗菌薄膜的水蒸气透过系数为 $2.3 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

4) 从红外光谱图可以看出,PLA 与 Nano- TiO_2 混合,抗菌膜的吸收峰与纯 PLA 膜相比,波数变化不大,抗菌膜仍保留着 PLA 的特征吸收峰,说明 PLA 与 Nano- TiO_2 仅为物理混合。

5) 纯 PLA 在 $2\theta=16.6^\circ$ 附近出现弥散的衍射峰,这是 PLA 的特征峰,且纯 PLA 膜的结晶性较差,加入 TiO_2 并没有改变衍射峰的位置和数量,说明 TiO_2 对 PLA 的晶型结构基本没有影响。

6) 从平面扫描电镜图可以看出,Nano- TiO_2 加入聚乳酸后,分散相对均匀,但局部有团聚现象;从断面扫描电镜图看出,纯 PLA 膜断面是一种层状结构,易脆性断裂,Nano- TiO_2 (4%)/PLA 抗菌膜断面比较粗糙,纹路增加且具有一定的孔隙。

参考文献:

- [1] 胡兴军,林燕. 智能包装的分类、应用及前景[J]. 印刷工业, 2010(3): 24—27.
HU Xing-jun, LIN Yan. Classification, Application and Prospect of Intelligent Packaging[J]. Print China, 2010 (3): 24—27.
- [2] 郭鸣鸣. 壳聚糖在几种食品抗菌包装中的应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
GUO Ming-ming. Study on Applications of Chitosan in Antimicrobial Food Packaging[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015.
- [3] 赵俊燕,罗世永,许文才. 抗菌包装研究进展[J]. 包装工程, 2012, 33(5): 132—137.
ZHAO Jun-yan, LUO Shi-yong, XU Wen-cai. Research Development of Antimicrobial Packaging[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(5): 132—137.
- [4] KUBACKA A, DIEZ M S, ROJO D, et al. Understanding the Antimicrobial Mechanism of TiO_2 Based Nano-Composite Films in a Pathogenic Bacterium[J]. Scientific Reports, 2014, 4(2): 4134.
- [5] JOOST U, JUGANSON K, VISNAPUU M, et al. Photocatalytic Antibacterial Activity of Nano- TiO_2 Based Thin Films: Effects on Escherichia Coli Cells and Fatty Acids[J]. Photochemistry & Photobiology B Biology, 2015(2): 178—185.
- [6] 陈娜. 纳米二氧化钛粉末的制备及其在抗菌方面的应用研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2005.
CHEN Na. Preparation of Nanometer Titanium Dioxide Powder and Its Application in Antimicrobial Activity[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2005.
- [7] 雷绍民,熊毕华,郝骞,等. 纳米 TiO_2 复合抗菌材

- 料抗菌机理与研究进展[J]. 资源环境与工程, 2006, 20(4): 459—462.
- LEI Shao-min, XIONG Bi-hua, HAO Qian, et al. Antibacterial Mechanism and Progress in Study on Nanometer TiO_2 Composite Antibacterial Materials[J]. Resources Environment and Engineering, 2006, 20(4): 459—462.
- [8] 郑霞, 李新功. 聚乳酸自然降解性能[J]. 功能材料, 2014, 45(14): 99—107.
- ZHENG Xia, LI Xin-gong. Natural Degradation Properties of Polylactic Acid[J]. Function Material, 2014, 45(14): 99—107.
- [9] 张琪. 聚乳酸改性研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- ZHANG Qi. Study on Modification of Polylactide[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [10] 姜爱菊. 剑麻纤维增强聚乳酸复合材料的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- JIANG Ai-ju. Research on Performance and Preparation of Sisal Fibers Reinforced Polylactic Acid Composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [11] 颜克福. 聚乳酸(PLA)吹塑薄膜成型的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- YAN Ke-fu. Research on Blown Film Extrusion of Polylactic Acid[D]. Beijing: Beijing University of Chemical, 2015.
- [12] 满长阵, 张春梅, 王维维, 等. 聚乳酸/ TiO_2 杂化薄膜的抗紫外光性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(12): 99—107.
- MAN Chang-zhen, ZHANG Chun-mei, WANG Wei-wei, et al. Anti UV Properties of Poly Lactic Acid/ TiO_2 Hybrid Films[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(12): 99—107.
- [13] JONOOBI M, MATHEW A P, ABDI M M, et al. A Comparison of Modified and Unmodified Cellulose Nanofiber Reinforced Polylactic Acid (PLA) Prepared by Twin Screw Extrusion[J]. Polymers and the Environment, 2014(1): 991—997.
- [14] 户帅锋, 杨福馨, 张勇, 等. 山梨酸-LDPE 抗菌薄膜的制备与性能[J]. 包装工程, 2016, 37(5): 15—19.
- HU Shuai-feng, YANG Fu-xin, ZHANG Yong, et al. Preparation and Properties of Sorbic Acid-LDPE Antibacterial Films[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(5): 15—19.
- [15] 刘桂楨. 外消旋聚乳酸/多壁碳纳米管复合材料的制备及表征[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2011.
- LIU Gui-zhen. Preparation and Characterization of Poly(D, L-lactide)/Multi-walled Carbo[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2011.
- [16] 尹兴, 孙诚, 王蕊, 等. 玻璃纤维/聚乳酸复合包装薄膜的制备及表征[J]. 包装工程, 2016, 37(13): 19—23.
- YIN Xing, SUN Cheng, WANG Rui, et al. Preparation and Characterization of Glass Fiber/Poly Lactic Acid Composite Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(13): 19—23.
- [17] 顾凯, 周晓燕. 纳米二氧化钛/三聚氰胺树脂混合体系的特性[J]. 南京林业大学学报, 2010(2): 65—68.
- GU Kai, ZHOU Xiao-yan. Characteristics of Nano-Sized TiO_2 /Melamine Resin Mixture[J]. Nanjing Forestry University, 2010(2): 65—68.
- [18] 黄媚章, 宋晓丽, 黄亦其. 纳米 SiO_2 与聚乳酸的相容剂的制备和性能研究[J]. 包装工程, 2016, 37(9): 12—15.
- HUANG Mei-zhang, SONG Xiao-li, HUANG Yi-qi. Preparation and Performance of the Compatilizer of Nano SiO_2 and Poly Lactic Acid[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(9): 12—15.
- [19] 周忠诚, 李浪, 李松林, 等. 纳米二氧化钛薄膜的制备及其光催化性能[J]. 塑料助剂, 2016(1): 29—32.
- ZHOU Zhong-cheng, LI Lang, LI Song-lin, et al. Preparation and Light Catalytic Property of Nano TiO_2 Film[J]. Plastics Additives, 2016(1): 29—32.
- [20] 邵享文, 王槟强, 艾翠玲, 等. 银氮共掺杂二氧化钛的制备及其抗菌性能[J]. 环境工程学报, 2016(7): 3415—3420.
- SHAO Xiang-wen, WANG Bin-qiang, AI Cui-ling, et al. Preparation and Antibacterial Active of Ag-N-codoped TiO_2 Photocatalyst[J]. Environmental Engineering, 2016(7): 3415—3420.