

贻贝启发蒙脱石-银/聚乳酸抗菌膜的制备及其性能

张鹏飞^{1,2}, 陈晓东^{1,2*}

(1. 苏州大学 材料与化学化工学部 化工与环境工程学院, 江苏 苏州 215123; 2. 苏州大学 苏州市绿色化工重点实验室, 江苏 苏州 215123)

摘要: 受自然界贻贝粘附现象的启发, 将聚多巴胺(PDA)作为二次反应平台, 绿色合成了一种纳米银(AgNPs)负载蒙脱石(MMT-AgNPs)复合抗菌颗粒, 通过溶剂挥发法将聚乳酸(PLA)和MMT-AgNPs共混, 制备了复合抗菌膜(PLA/PDA/MMT-AgNPs)。利用FTIR、XRD、TEM和TGA对MMT-AgNPs的物质组成、物相结构、微观形貌、热稳定性进行了测定。对所制备的PLA/PDA/MMT-AgNPs复合抗菌膜的微观形貌、物理性能和抗微生物活性进行了考察。结果表明:PDA成功地对MMT进行了改性, PDA改性的MMT仍保持原来的物相结构, AgNPs在MMT表面成功负载, 负载的质量分数达到12.2%。PLA/PDA/MMT-AgNPs复合抗菌膜的拉伸强度显著增强, 与PLA膜相比最高增长了32.6%。由于AgNPs极强的抗菌作用, 仅添加少量MMT-AgNPs的复合抗菌膜就对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出了优异的抗菌作用, 抑菌率均达到了95%以上。

关键词: 贻贝启发; 纳米银; 聚乳酸; 抗菌膜; 食品与饲料用化学品

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2019)02-0295-07

Preparation and Properties of Mussel-inspired MMT-AgNPs/ Polylactic Acid Composite Antibacterial Film

ZHANG Peng-fei^{1,2}, CHEN Xiao-dong^{1,2*}

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu, China; 2. Suzhou Key Laboratory of Green Chemical Engineering, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu, China)

Abstract: Silver nanoparticles (AgNPs) loaded montmorillonite composite antibacterial particles (MMT-AgNPs) were synthesized using polydopamine (PDA) as a secondary reaction platform. Composite antibacterial film (PLA/PDA/MMT-AgNPs) was prepared by mixing polylactic acid (PLA) and MMT-AgNPs by solvent evaporation method. The composition, phase structure, microstructure and thermal stability of MMT-AgNPs were characterized by FTIR, XRD, TEM and TGA. The microstructure, physical properties and antimicrobial activity of PLA/PDA/MMT-AgNPs composite antibacterial film were also studied. The results showed that PDA modified MMT still retained its original phase structure, and silver nanoparticles were successfully loaded on the surface of MMT with a loading of 12.2%. The tensile strength of PLA/PDA/MMT-AgNPs composite antibacterial film was significantly increased, with a maximum increase of 32.6% compared with that of PLA film. Due to extremely strong antibacterial effect of AgNPs, the composite antimicrobial film with very low content of MMT-AgNPs exhibited remarkably antimicrobial activities against *E. coli* and *S. aureus*, and both bacteriostasis rates were over 95%.

Key words: mussel-inspiration; nano silver; polylactic acid; antibacterial film; food and feedstuff chemicals

Foundation items: National Key Research and Development Program of China (International S&T Cooperation Program, ISTCP, 2016YFE0101200); National Natural Science Foundation of China (21676172)

收稿日期: 2018-05-31; 定用日期: 2018-08-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180397

基金项目: 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项(2016YFE0101200); 国家自然科学基金项目(21676172)

作者简介: 张鹏飞(1990—), 男, 硕士生。联系人: 陈晓东(1965—), 男, 教授, 博导, E-mail: xdchen@mail.suda.edu.cn。

聚乳酸 (PLA) 是一种可生物降解的高分子材料, 具有无毒、降解性好和生物相容性高等特点^[1]。但是 PLA 也存在强度较低和功能性单一等缺点, 限制了其应用领域。对 PLA 的改性是 PLA 研究的主要方向^[2]。在 PLA 中添加功能纳米材料可以增强 PLA 材料的物理性能^[3]。

蒙脱石 (MMT) 及其衍生物通常作为纳米填料改善聚合物材料的性能。Svagan 等人^[4]研究发现, MMT 能够提高 PLA 薄膜的水汽透过率。Jongwhan 等^[5]研究发现, PLA 有机黏土纳米复合材料的力学性能、水汽透过率和抗菌性能受到 MMT 浓度及尺度的影响。Echeverria 等人^[6]研究发现, MMT 能够改善大豆分离薄膜 (SPI) 的机械性能和对水的耐受性。纳米材料作为填料时, 在基体中的分散效果将会影响复合纳米材料的力学性能^[7]。为了提高纳米材料在基体中的分散效果, Gao 等人^[8]使用季铵盐制备不同链长的有机改性蒙脱石 (OMTs), 研究了 OMTs 在淀粉基体中的分散效果和对复合材料性质的影响。Aouada 等人^[9]通过溶液和熔融耦合的方式, 提高 MMT 在淀粉基体中的分散效果, 增强了 TPS-MMT 纳米复合材料的性能。除了上面的方法之外, MMT 表面改性能够调节其表面性质, 增强填料与基体材料界面间的相互作用^[10]。

银纳米粒子 (AgNPs) 具有低毒性和强抗菌活性等优点, 被广泛用于抗菌性纳米材料中。AgNPs 的抗菌活性受到颗粒的大小、尺度分布和聚集程度的影响^[11]。将 AgNPs 负载在基体材料中, 可以解决纳米颗粒团聚现象引起的抗菌活性下降甚至消失的问题^[12]。但是传统的制备方法主要使用化学还原剂将 Ag^+ 还原, 会导致潜在的环境危害和生物危害^[13]。受自然界贻贝粘附现象的启发, 多巴胺 (DA) 作为一种含有邻苯二酚和胺官能团的生物分子, 可以模拟贻贝分泌的强力粘附足蛋白^[14]。通常, 在弱碱性条件下, DA 可以自聚成聚多巴胺 (PDA), 自发地沉积到各种材料表面上。更重要的是, PDA 涂层含有大量的儿茶酚基团, 儿茶酚基团在氧化成相应的醌基时能够释放出电子, 并触发金属阳离子的还原过程^[15-16]。Cong 等人^[17]和赵晨旭等人^[18]利用贻贝启发化学, 制备了具有抗菌性的聚苯乙烯/银 (PS/AgNPs) 复合材料和 PDA-AgNPs。同时, PDA 有着良好的生物相容性和较低的毒性, 可为制备抗菌性纳米颗粒提供一种可控且绿色环保的方法^[19]。

然而, 目前鲜见利用 PDA 改性制备抗菌性 MMT 复合颗粒的报道, 也鲜见将该颗粒作为填料制备 PLA 基复合抗菌膜并对其性能进行研究的报道。

本文基于 PDA 提供的二次反应平台, 在 PDA 改性的 MMT 表面原位还原 Ag^+ , 制备了 MMT-AgNPs 复合抗菌颗粒。通过溶液共混法制备了 PLA

基复合抗菌膜, 系统考察了抗菌膜的热稳定性、力学性能、水蒸汽透过性、亲水性与抗微生物活性, 以期促进该类复合纳米材料在抗菌包装和生物功能材料等领域的应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PLA, 工业级, 深圳海飞塑胶有限公司; MMT, AR, 萨恩化学技术 (上海) 有限公司; 盐酸多巴胺, AR, 上海麦克林化学有限公司; 硝酸银, AR, 上海凌峰化学有限公司; 二氯甲烷, AR, 永华化学科技 (江苏) 有限公司; 异丙醇, AR, 生工生物工程 (上海) 股份有限公司; 营养琼脂和营养肉汤, AR, 上海中科昆虫生物技术开发有限公司; 大肠杆菌和金黄色葡萄球菌, 苏州大学生命科学学院。

Nicolet 6700 型全反射傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司; FEI Tecnai G-20 200 kV 高分辨透射电子显微镜, 美国 FEI 公司; TGA/1100SF 型热重分析仪, 美国 Mettler Toledo 公司; 光学接触角测量仪, 上海索伦信息技术有限公司; 恒温恒湿箱, 上海一恒仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 MMT-PDA 的制备

称取 5.0 g MMT 粉末加入到 100 mL Tris-HCl 缓冲液 (10 mmol/L, pH=8.5) 中, 超声处理 30 min 以获得均匀的分散体。称取 0.5 g 盐酸多巴胺粉末加入到上述溶液中, 室温下以 400 r/min 磁力搅拌 24 h。将所得产物以 4000 r/min 离心 10 min, 将离心后得到的沉淀用体积分数为 25% 异丙醇水溶液洗涤至溶液澄清, 将所得沉淀物在 60 °C 的真空烘箱中干燥 24 h, 获得 PDA 改性的黑色粉末 MMT-PDA, 备用。

1.2.2 MMT-AgNPs 的制备

称取 5.0 g 1.2.1 节所制 MMT-PDA 加入到 100 mL 50 mmol/L 的硝酸银溶液中, 室温下 400 r/min 磁力搅拌 12 h。将所得产物离心, 将离心后得到的沉淀用体积分数为 25% 异丙醇水溶液洗涤至溶液澄清, 在 60 °C 的真空烘箱中干燥 24 h, 得到棕色的粉末 MMT-AgNPs, 置于暗袋中备用。制备过程示意图见图 1。

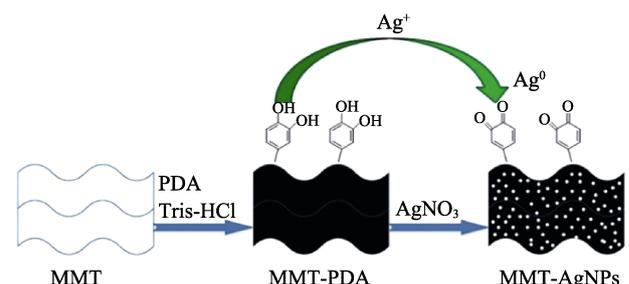


图 1 MMT-AgNPs 制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of MMT-AgNPs preparation process

1.2.3 PLA/PDA/MMT-AgNPs 抗菌膜的制备

将 2.5 g PLA 颗粒在真空烘箱中干燥 24 h 后, 加入到 50 mL 二氯甲烷溶液中, 磁力搅拌至完全溶解。分别称取 PLA 质量的 0、0.5%、1.0%、2.0% 的 MMT-AgNPs 加入到上述溶液中, 磁力搅拌 4 h, 确保混合均匀。将混合溶液浇铸在玻璃培养皿中, 室温下干燥 24 h 以除去溶剂, 然后在真空烘箱中干燥 24 h 除去残留的溶剂, 得到 MMT-AgNPs 含量不同的复合抗菌膜, 分别标记为 PLA、PLA/PDA/MMT-AgNPs (0.5%)、PLA/PDA/MMT-AgNPs (1.0%)、PLA/PDA/MMT-AgNPs (2.0%) 避光保存。

1.3 结构表征及性能测试

1.3.1 MMT-AgNPs 的表征

红外光谱 (FTIR): MMT、MMT-PDA 和 MMT-AgNPs 通过傅里叶变换红外光谱仪进行定性分析, 利用 KBr 压片法制备样品, 扫描范围 $500\sim 3900\text{ cm}^{-1}$ 。X 射线衍射 (XRD): MMT、MMT-PDA 和 MMT-AgNPs 的物相结构通过 X 射线衍射仪进行分析, 测试角度 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$, 根据 Scherrer 公式估算 AgNPs 的平均晶粒尺寸。透射电镜 (TEM): MMT、MMT-PDA 和 MMT-AgNPs 的微观形貌通过透射电镜进行观察, 加速电压 200 kV。热重分析 (TGA): MMT、MMT-PDA 和 MMT-AgNPs 的热稳定性通过热重分析仪测定。将适量样品置于标准铝杯中, 氮气环境下以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.2 PLA/PDA/MMT-AgNPs 抗菌膜的表征

PLA/PDA/MMT-AgNPs 抗菌膜脆断面通过扫描电镜 (SEM) 进行观察。将膜样品的脆断面在 10 kV 的加速电压下进行观察。在观察之前, 膜样品浸没在液氮中破碎, 喷金。

PLA/PDA/MMT-AgNPs 复合抗菌膜的热稳定性通过热重分析仪测定。将适量样品置于标准铝杯中, 在氮气环境中以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 。

根据 GB/T 1040.3—2006 在室温下对膜样品进行拉力测试。将膜样品裁成 $25\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 的长方形, 拉伸间距 50 mm, 拉伸速率 $50\text{ mm}/\text{min}$, 每种样品重复测试 5 次。

膜的水接触角采用接触角测量仪进行测定。滴液量为 $5\text{ }\mu\text{L}$, 每种样品重复测试 3 次。

根据 ASTM E96—95 检测膜的水蒸气透过率 (WVP)。将薄膜放在装有干燥剂的量杯顶部。然后, 将量杯放入干燥器中, 干燥器置于 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 和 50% 湿度 (RH) 的恒温恒湿箱内。在 24 h 内每隔 1 h 测量瓶子的质量损失。利用质量损失对时间曲线的稳态部分的斜率来计算膜的水蒸气透过速率 [WVTR, $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$]。利用式 (1) 计算膜的水蒸气透过率

[$\text{kg}\cdot\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$]:

$$\text{WVP} = (\text{WVTR} \times L) / \Delta P \quad (1)$$

式中: L 是膜的平均厚度, m; ΔP 是膜两侧的水蒸汽压差, Pa。

根据 QB/T2591.2003 考察样品对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌活性。将膜样品切割成宽度 (50 ± 2) mm 的正方形并放置于无菌培养皿上。然后, 将 0.2 mL 细菌悬浮液 (培养、制备方法及操作流程参照标准 QB/T2591.2003) 滴在膜上, 并用无菌 PE 膜覆盖样品。将接种的标本在 $35\text{ }^\circ\text{C}$, 相对较高的湿度 (约 90% RH) 下培育 24 h。生理盐水充分冲洗细菌, 利用菌落计数法测定活菌的数量^[20]。抑菌率 (R) 通过式 (2) 计算:

$$R / \% = (N_0 - N) / N_0 \times 100 \quad (2)$$

式中: N_0 和 N 分别是抗菌实验后 PLA 和 PLA/PDA/MMT-AgNPs 上活菌的平均数。

所有的膜样品均重复实验了 2 次。

2 结果与讨论

2.1 MMT-AgNPs 的表征

2.1.1 FTIR 分析

图 2 为 MMT、MMT-PDA 及 MMT-AgNPs 的 FTIR 谱图。图 2a 中, 1015 cm^{-1} 处为 Si—O 的伸缩振动峰, 1640 cm^{-1} 处吸收峰是 MMT 层状结构之间存在的 Na^+ 引起^[21], 3620 cm^{-1} 处是结合水中—OH 的伸缩振动峰。图 2b 和图 2a 相比, $3200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 相对较宽的振动带是由于 PDA 中存在的—NH 伸缩振动引起, 使得—OH 的吸收峰变宽, 1509 cm^{-1} 处是 PDA 的酰胺 N—H 剪切振动峰, 1445 cm^{-1} 处是 PDA 芳环中 C—C 的伸缩振动峰, 1390 和 1210 cm^{-1} 处分别是苯环上 C—O—H 的弯曲和拉伸振动吸收峰^[22-24]。图 2c 与图 2b 相比, FTIR 谱图基本相同, 说明载银后对其结构没有产生影响^[25]。

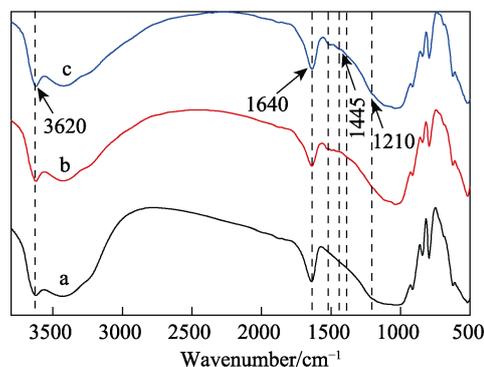


图 2 (a) MMT、(b) MMT-PDA 及 (c) MMT-AgNPs 的 FTIR 光谱

Fig. 2 FTIR spectra of (a) MMT, (b) MMT-PDA and (c) MMT-AgNPs

2.1.2 XRD 分析

图 3 为 MMT、MMT-PDA 和 MMT-AgNPs 的 XRD 图谱。

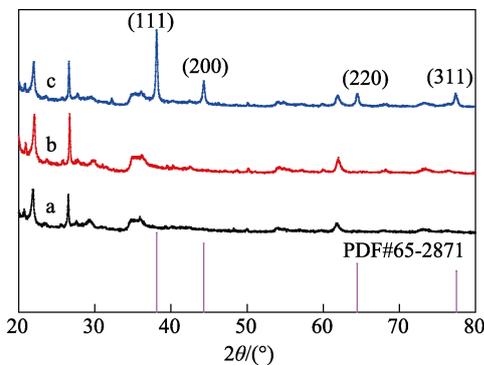


图 3 (a) MMT、(b) MMT-PDA 及 (c) MMT-AgNPs 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectra of (a) MMT, (b) MMT-PDA and (c) MMT-AgNPs

对比图 3a 与图 3b 可以看出, 未改性的 MMT 和 PDA 改性 MMT 的 XRD 图没有差别, 说明 PDA 的改性没有对 MMT 的物相结构产生影响。图 3c 中, $2\theta=38.0^\circ, 44.1^\circ, 64.3^\circ$ 及 77.3° 处出现了新的衍射峰, 这些衍射峰分别对应于 (111)、(200)、(220) 和 (311) 的银纳米粒子的面心立方 (fcc) 晶面 (JCPDS 文件: 65-2871) [26-27], 根据 Scherrer 公式, 利用 AgNPs 的最强特征反射 (111) 估算 AgNPs 的平均晶粒尺寸约为 23 nm [28]。表明 AgNPs 已经成功还原并负载在 MMT 表面。

2.1.3 TEM 分析

图 4 为 MMT-AgNPs 在不同放大倍数下的 TEM 图像。

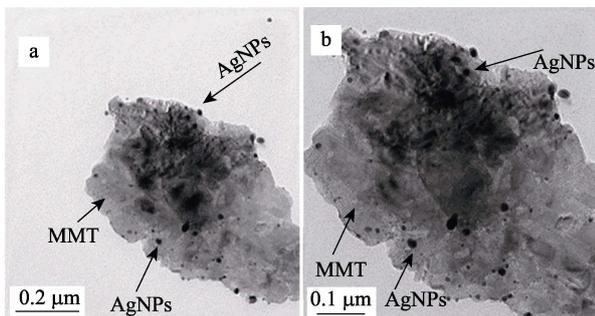


图 4 MMT-AgNPs 的 TEM 测试结果

Fig. 4 TEM micrographs of MMT-AgNPs

可以发现, 在图 4a 和 4b 中, 较暗的区域是 MMT, 较暗区域上分布的黑色圆点是 AgNPs。AgNPs 尺寸为 3~20 nm。MMT-AgNPs 具有单一且平整的片状结构, 大量的 AgNPs 颗粒成功地负载在 MMT 上, 分布比较均匀, 未出现严重团聚现象, 这是由于在被还原的过程中, PDA 涂层上的大量儿茶酚和含氮基团

不仅作为 Ag^+ 的化学吸附位点和还原点, 而且与 AgNPs 产生了螯合, 起到了稳定剂的作用 [29]。经 PDA 改性后, 儿茶酚和含氮基团主要分布在 MMT 的边缘 [30], 因此, 边缘处 AgNPs 密度相对较高。在 MMT-AgNPs 结构外, 并未观察到散落的 AgNPs, 说明 AgNPs 与 PDA 改性的 MMT 之间结合非常紧密, 预示二者间具有强烈的相互作用。

2.1.4 热重分析

图 5 为 MMT、MMT-PDA 和 MMT-AgNPs 的 TGA 曲线。图 5a 中, MMT 的热重曲线呈现两个失重平台, 第一阶段的失重从室温到 $180^\circ C$, 这主要是因为 MMT 所吸附的水分和层间水挥发所致。第二阶段的失重在 $580\sim 750^\circ C$, 出现了大约 8.0% 的质量损失, 这是由 MMT 脱羟基引起 [31]。图 5b 和图 5c 中, 同样呈现 3 个失重平台。第一阶段的失重从室温到 $185^\circ C$, 这是所吸附的水分的挥发引起的, 第二阶段的失重在 $200\sim 580^\circ C$, 第三阶段的失重在 $580\sim 750^\circ C$, 第三阶段的失重速率明显高于第二阶段。有研究表明, PDA 从 $200^\circ C$ 开始降解, 并在 $790^\circ C$ 完成降解 [32], 因此第二阶段失重是由 PDA 的降解引起的, 第三阶段的失重是因为 PDA 的降解和 MMT 中脱羟基的共同作用。根据图 5a、5b 和 5c 的质量损失差异, 可以计算出 $m(MMT) : m(PDA) = 1 : 0.067$, $m(MMT) : m(AgNPs) = 1 : 0.155$, 因此, MMT 上 PDA 的质量分数约为 5.3%, MMT-AgNPs 上纳米银的质量分数约为 12.2%。

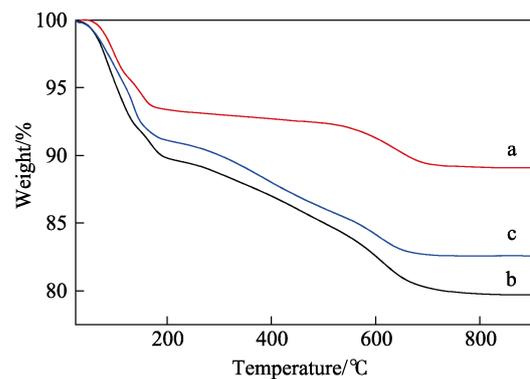


图 5 MMT (a)、MMT-PDA (b) 及 MMT-AgNPs (c) 的 TGA 曲线

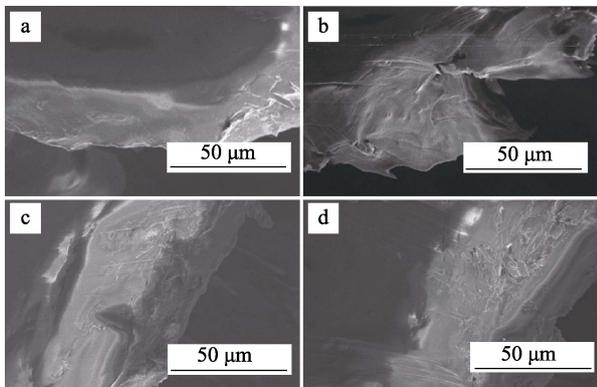
Fig. 5 TGA curves of MMT (a), MMT-PDA (b) and MMT-AgNPs (c)

2.2 PLA/PDA/MMT-AgNPs 膜的表征

2.2.1 SEM 分析

图 6 为 PLA 及 PLA/PDA/MMT-AgNPs 的脆断面 SEM 图。图 6a 中, 样品结构紧密且均匀, 没有任何大孔隙, 脆裂面平整光滑, 这是由于 PLA 本身的脆性较高导致的 [33]。图 6b~d 中, 样品的脆裂面

比较光滑平整, 纳米颗粒完全分散在 PLA 基质中。但随着 MMT-AgNPs 的质量分数 (0.5%、1.0%、2.0%) (以 PLA 质量为基准, 下同) 的增加, 样品断裂面的粗糙度增加。这是因为 AgNPs 的加入破坏了 PLA 基质的致密结构^[34]。



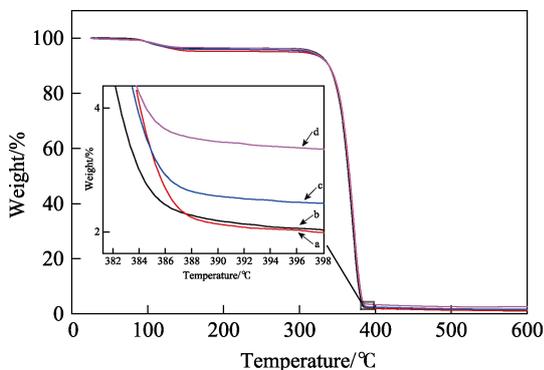
a—PLA; b—PLA/PDA/MMT-AgNPs (0.5%); c—PLA/PDA/MMT-AgNPs (1.0%); d—PLA/PDA/MMT-AgNPs (2.0%)

图 6 PLA 复合膜的 SEM 测试结果

Fig. 6 SEM micrographs of the fracture morphology of PLA blend films

2.2.2 热重分析

图 7 为 PLA 及 PLA/PDA/MMT-AgNPs 的热失重曲线。从图 7 可以发现, PLA 和复合膜都具有相对较好的稳定性, 所有膜样品的最大质量损失均发生在 386°C 左右。同时, 所有的复合膜都表现出和 PLA 膜非常相似的热降解行为。因此, MMT-AgNPs 对于复合膜的热分解行为没有产生影响。Zhou 等人^[35]将 DA 包覆 MMT 添加入玉米淀粉膜中, 也得出了类似的结论。由以上分析可以看出, MMT-AgNPs 的加入没有破坏 PLA 膜的热稳定性, 有利于拓展 PLA/PDA/MMT-AgNPs 复合抗菌膜的应用范围。



a—PLA; b—PLA/PDA/MMT-AgNPs (0.5%); c—PLA/PDA/MMT-AgNPs (1.0%); d—PLA/PDA/MMT-AgNPs (2.0%), 下同

图 7 PLA 复合膜的 TGA 曲线

Fig. 7 TGA curves of the PLA blend films

2.2.3 力学性能分析

图 8 为 PLA 及 PLA/PDA/MMT-AgNPs 的拉伸

强度 (T_s) 和断裂伸长率 (ϵ) 测试结果。从图 8 可以看出, PLA 膜的 T_s 最低, 在加入填料后, 复合膜的拉伸强度有了不同程度的增加。其中, 与 PLA 膜相比, PLA/PDA/MMT-AgNPs (0.5%) 的 T_s 增长了 32.6%。这是因为 PDA 改性的 MMT 分散性增加, PLA 大分子可以较为容易地插入 MMT 层间, 在纳米粘土和 PLA 之间形成了离子键, 产生界面效应^[36]。随着 MMT-AgNPs 质量分数的增加 (从 0.5% 增加到 2.0%), PLA 膜的 T_s 呈下降趋势, 但仍高于纯 PLA 膜。这是因为随着负载在 MMT 上 AgNPs 的增多, 复合膜内部出现更多的细小裂纹, 从而降低纳米共混薄膜的 T_s 。比较图 8 中 ϵ 的变化趋势可以看出, PLA 及其复合膜的 ϵ 的变化不大, 说明 MMT-AgNPs 颗粒对 PLA 膜的 ϵ 没有明显影响。

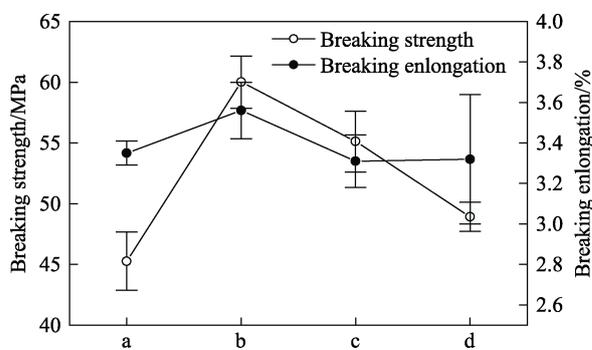


图 8 纳米银复合材料用量对膜机械性能的影响

Fig. 8 Mechanical properties of pure PLA and PLA nano-blend films

2.2.4 接触角分析

图 9 为 PLA 及 PLA/PDA/MMT-AgNPs 的接触角测试结果。从图 9 可以看出, PLA 膜的接触角最大。这是由于 PLA 本身较强的疏水性导致接触角较大。对比图 9b~d 可以看出, 随着 MMT-AgNPs 添加量的增加, 接触角呈下降趋势。有研究表明, 膜接触角受到 PDA 涂层和银负载的共同作用, PDA 涂层和 AgNPs 均有利于膜接触角的减小^[37]。较小的接触角说明了 PLA 膜亲水性的增加, 在实际应用中有利于细菌和 PLA 膜的充分接触, 提高复合抗菌膜的抗粘附性和细胞杀菌比^[38]。

2.2.5 透湿性能分析

图 10 是 PLA 及 PLA/PDA/MMT-AgNPs 的 WVP 测试结果。从图中可以看出, PLA 膜的 WVP 在所有样品中最低。从图 10b 和图 10c 可以看出, MMT-AgNPs 的加入并没有引起 PLA 膜 WVP 的显著变化。有研究表明, PLA 膜的 WVP 随纳米颗粒含量的增加而降低^[39]。这在本文的研究结果中并没有体现出来, 可能是由于添加量过少等因素导致的。图 10d 中 PLA/PDA/MMT-AgNPs (2.0%) 的 WVP 明显增

大,这是由于 MMT-AgNPs 的增多对 PLA 内部致密结构产生了破坏,以及 PDA 链上的儿茶酚和胺基团的亲水性质的共同作用造成的^[40]。

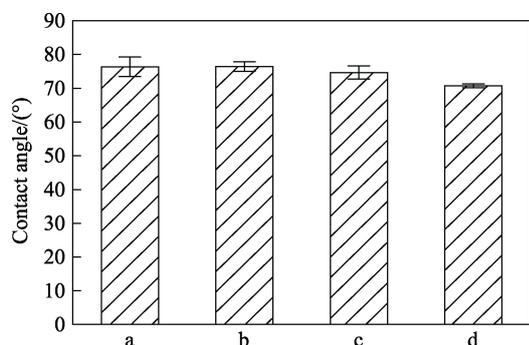


图 9 纳米银复合材料的用量对膜接触角的影响

Fig. 9 Contact angles of pure PLA and PLA nano-blend films

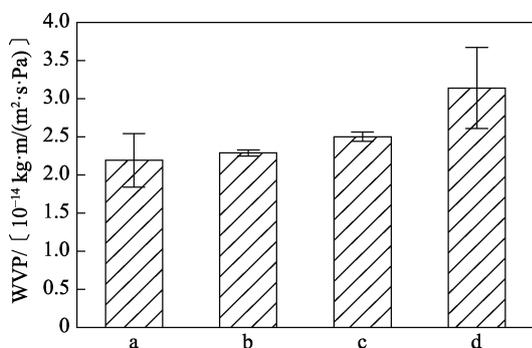


图 10 纳米银复合材料的用量对膜 WVP 的影响

Fig. 10 WVP analysis of pure PLA and PLA nano-blend films

2.2.6 抗菌活性分析

图 11 是 PLA 及 PLA/PDA/MMT-AgNPs 的抗菌测试结果。由图 11 可以看出,纯 PLA 膜对大肠杆菌 (*E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 并没有抑制作用。而 3 种添加了 MMT-AgNPs 的复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出了极强的抑制作用,抑菌率均达到 95% 以上。AgNPs 较大的比表面积可以与微生物良好接触,因此能够对细菌生长表现出较强的抑制作用。目前所提出的银纳米颗粒的抗菌机制主要有:(1) AgNPs 直接粘附影响细胞膜渗透性或破坏细胞膜;(2) AgNPs 穿过细胞壁,与巯基的反应阻碍细菌的呼吸和复制过程;(3) AgNPs 释放的 Ag⁺使 DNA 分子失去其可复制性,破坏细菌的生长,最终导致细菌死亡^[27,41]。相同 MMT-AgNPs 颗粒的添加量下,复合膜对大肠杆菌的抑菌率低于对金黄色葡萄球菌的抑菌率,这是由于革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌之间细胞壁的差异造成的^[42]。当 MMT-AgNPs 的质量分数非常低(0.5%)时,PLA/PDA/MMT-AgNPs 膜表现出了显著的抗菌性,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别达到了 95.60% 和 97.62%。

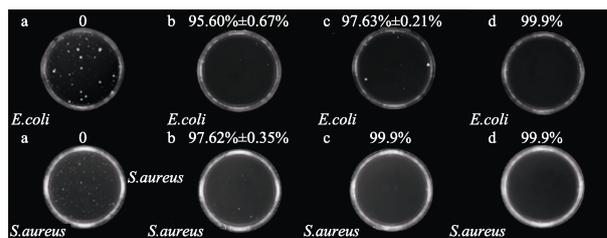


图 11 纳米银复合材料用量对抗菌结果的影响

Fig. 11 Antimicrobial activity of pure PLA and PLA nano-blend films

3 结论

利用一种简单绿色的方法,以 PDA 作为表面改性剂、还原剂和稳定剂,实现了纳米银的原位合成,成功制备了 MMT-AgNPs 复合抗菌颗粒。将所制备的抗菌颗粒作为填料和 PLA 共混制备了复合抗菌膜 PLA/PDA/MMT-AgNPs。测试结果表明,MMT-AgNPs 均匀分散在 PLA 基质中,二者之间具有很好的相容性。PLA/PDA/MMT-AgNPs 膜热稳定性保持不变,拉伸强度、亲水性和接触角均有所增加。PLA/PDA/MMT-AgNPs 膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出显著的抗菌性,当 MMT-AgNPs 的质量分数为 2.0% 时,PLA/PDA/MMT-AgNPs 抑菌率均达到了 99.9%。这种新型复合抗菌膜是一种极具潜力的抗菌包装和生物功能材料。

参考文献:

- [1] Yuan Caixia (袁彩霞), Luo Weihua (罗卫华), Yuan Guangming (袁光明), *et al.* Preparation and properties of compatibilization nano cellulose/poly (lactic acid) composites[J]. *Journal of Composites (复合材料学报)*, 2016, 33(12): 2718-2724.
- [2] Madhavan K N, Nair N R, John R P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(22): 8493-8501.
- [3] Murariu M, Dubois P. PLA composites: from production to properties[J]. *Adv Drug Deliv Rev*, 2016, 107: 17-46.
- [4] Svagan A J, Åkesson A, Cárdenas M, *et al.* Transparent films based on PLA and montmorillonite with tunable oxygen barrier properties [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(2): 397-405.
- [5] Jongwhan R, Hong S I, Changsik H. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films[J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2009, 42(2): 612-617.
- [6] Echeverría I, Eisenberg P, Mauri A N. Nanocomposites films based on soy proteins and montmorillonite processed by casting[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 449(1): 15-26.
- [7] Seyfi J, Jafari S H, Khonakdar H A, *et al.* Investigating the role of transesterification on degradation behavior of phenoxy/poly (trimethyleneterephthalate)/clay nanocomposites using thermal analysis techniques[J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 511(1): 59-66.
- [8] Gao Y, Dai Y, Zhang H, *et al.* Effects of organic modification of montmorillonite on the performance of starch-based nanocomposite films[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 99(9): 201-206.
- [9] Aouada F A, Lhc M, Longo E. New strategies in the preparation of exfoliated thermoplastic starch-montmorillonite nanocomposites[J]. *Industrial Crops & Products*, 2011, 34(3): 1502-1508.

- [10] Zhou M, Liu Q, Wu S, *et al.* Starch/chitosan films reinforced with polydopamine modified MMT: Effects of dopamine concentration[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 61: 678-684.
- [11] Bazargan A M, Fatemina S M A, Ganji M E, *et al.* Silver/poly (lactic acid) nanocomposites: preparation, characterization, and antibacterial activity[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2010, 5(4): 573-579.
- [12] Kumbhar A S, Chumanov G. Encapsulation of silver nanoparticles into polystyrene microspheres[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(13): 2835-2839.
- [13] Yoksan R, Chirachanchai S. Silver nanoparticle-loaded chitosan-starch based films: Fabrication and evaluation of tensile, barrier and antimicrobial properties[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2010, 30(6): 891-897.
- [14] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, *et al.* Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426-430.
- [15] Jeon E K, Seo E, Lee E, *et al.* Mussel-inspired green synthesis of silver nanoparticles on graphene oxide nanosheets for enhanced catalytic applications[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(33): 3392-3394.
- [16] Feng J J, Zhang P P, Wang A J, *et al.* One-step synthesis of monodisperse polydopamine-coated silver core-shell nanostructures for enhanced photocatalysis[J]. *New Journal of Chemistry*, 2011, 36(1): 148-154.
- [17] Cong Y, Xia T, Zou M, *et al.* Mussel-inspired polydopamine coating as a versatile platform for synthesizing polystyrene/Ag nanocomposite particles with enhanced antibacterial activities[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(22): 3450-3461.
- [18] Zhao Chenxu (赵晨旭), Zuo Fang (左芳), Pan Li (潘丽), *et al.* Preparation and antibacterial properties of polydopamine functionalized nano silver particles[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 66(1): 25-32.
- [19] Liu Y, Ai K, Liu J, *et al.* Dopamine-melanin colloidal nanospheres: an efficient near-infrared photothermal therapeutic agent for in vivo cancer therapy[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(9): 1353-1359.
- [20] Huang Y, Wang T, Zhao X, *et al.* Poly (lactic acid)/graphene oxide-ZnO nanocomposite films with good mechanical, dynamic mechanical, anti-UV and antibacterial properties[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 90(9): 1677-1684.
- [21] Zeng Anran (曾安然), Chen Rupan (陈汝盼), Lin Zhijie (林志杰), *et al.* Adsorption properties of dopamine / montmorillonite composites for SO₂[J]. *Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2015, 9(10): 4982-4986.
- [22] Koh K L, Ji X, Dasari A, *et al.* Fracture toughness and elastic modulus of epoxy-based nanocomposites with dopamine-modified nano-fillers[J]. *Materials*, 2017, 10(7): 776-792.
- [23] Cong Y, Xia T, Zou M, *et al.* Mussel-inspired polydopamine coating as a versatile platform for synthesizing polystyrene/Ag nanocomposite particles with enhanced antibacterial activities[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(22): 3450-3461.
- [24] Zeng T, Zhang X, Ma Y, *et al.* A novel Fe₃O₄-graphene-Au multifunctional nanocomposite: green synthesis and catalytic application[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(35): 18658-18663.
- [25] Lu Z, Xiao J, Wang Y, *et al.* In situ synthesis of silver nanoparticles uniformly distributed on polydopamine-coated silk fibers for antibacterial application[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 452: 8-14.
- [26] Wang Z, Ou J, Wang Y, *et al.* Anti-bacterial superhydrophobic silver on diverse substrates based on the mussel-inspired polydopamine[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 280: 378-383.
- [27] Zhu Y P, Wang X K, Guo W L, *et al.* Sonochemical synthesis of silver nanorods by reduction of silver nitrate in aqueous solution[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17(4): 675-679.
- [28] Wu C, Zhang G, Xia T, *et al.* Bioinspired synthesis of polydopamine/Ag nanocomposite particles with antibacterial activities[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2015, 55: 155-165.
- [29] Wang S, Fu J, Wang K, *et al.* Facile synthesis of Pd nanoparticles on polydopamine-coated Fe-Fe₂O₃ magnetic nanochains as recyclable high-performance nanocatalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 208-216.
- [30] Jeon E K, Seo E, Lee E, *et al.* Mussel-inspired green synthesis of silver nanoparticles on graphene oxide nanosheets for enhanced catalytic applications[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(33): 3392-3394.
- [31] Esperanza C. Kinetic and thermodynamic assessment on isoniazid/montmorillonite adsorption[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 165: 82-90.
- [32] Fei B, Qian B, Yang Z, *et al.* Coating carbon nanotubes by spontaneous oxidative polymerization of dopamine[J]. *Carbon*, 2008, 46(13): 1795-1797.
- [33] Qin Y, Li W, Liu D, *et al.* Development of active packaging film made from poly (lactic acid) incorporated essential oil[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 103(2): 76-82.
- [34] Li W, Zhang C, Chi H, *et al.* Development of antimicrobial packaging film made from poly(lactic acid) incorporating titanium dioxide and silver nanoparticles[J]. *Molecules*, 2017, 22(7): 1170-1185.
- [35] Zhou M, Liu Q, Wu S, *et al.* Starch/chitosan films reinforced with polydopamine modified MMT: Effects of dopamine concentration[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 61: 678-684.
- [36] Jongwhan R, Hong S I, Changsik H. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films[J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2009, 42(2): 612-617.
- [37] Yang Z, Wu Y, Wang J, *et al.* In situ reduction of silver by polydopamine: A novel antimicrobial modification of a thin-film composite polyamide membrane[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(17): 9543-9550.
- [38] Huang L, Zhao S, Wang Z, *et al.* In situ immobilization of silver nanoparticles for improving permeability, antifouling and anti-bacterial properties of ultrafiltration membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 499: 269-281.
- [39] Lizundia E, Vilas J L, Sangroniz A, *et al.* Light and gas barrier properties of PLA/metallic nanoparticles composite films[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 91(2): 10-20.
- [40] Zhu L, Lu Y, Wang Y, *et al.* Preparation and characterization of dopamine-decorated hydrophilic carbon black[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(14): 5387-5393.
- [41] Mokhena T C, Luyt A S. Electrospun alginate nanofibres impregnated with silver nanoparticles: Preparation, morphology and antibacterial properties[J]. *CarbohydrPolym*, 2017, 165: 304-312.
- [42] Xu X, Yang Q, Wang Y, *et al.* Biodegradable electrospun poly (l-lactide) fibers containing antibacterial silver nanoparticles[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(9): 2081-2087.