

聚乳酸/壳聚糖复合材料的制备及性能研究

班长伟, 牛明军, 段瑞侠, 张丽, 陈金周

(郑州大学, 郑州 450001)

摘要:目的 以聚乳酸(PLA)为基材,与壳聚糖(CTS)相结合制备抗菌复合材料。方法 通过熔融挤出复合工艺制备全生物降解抗菌复合材料,考察壳聚糖对复合材料力学性能和抗菌性能的影响。结果 复合材料的拉伸强度和弯曲强度随着壳聚糖质量分数的增加而略有降低的趋势,其缺口抗冲击强度基本不受壳聚糖的影响,断裂伸长率则呈现先上升后减小的趋势。当壳聚糖质量分数为4%时,复合材料具有较佳的综合力学性能。当壳聚糖的质量分数为8%时,复合材料具有较明显的抗菌能力。结论 全生物降解聚乳酸壳聚糖复合材料具有广阔的应用前景,尚需要继续深入探讨两者之间的关系,以制备性能更加优良的全生物降解型材料。

关键词: 聚乳酸; 壳聚糖; 抗菌; 力学性能

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)23-0072-03

Preparation and Properties of PLA / Chitosan Composites

BAN Chang-wei, NIU Ming-jun, DUAN Rui-xia, ZHANG Li, CHEN Jin-zhou

(Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: The aim of this study was to prepare composite antibacterial materials using PLA and chitosan. The biodegradable materials were first prepared by hot-melt extrusion, and then the influence of the percentages of chitosan was researched through the test of mechanical property and antibacterial property. With the increase of the chitosan content, the tensile strength and bending strength of the composite materials showed a slightly decreasing trend, the impact resistance at the fracture was substantially unaffected and the elongation at break showed a downward trend after initial rise. When 4.0% mass fraction of chitosan was added, the composite material had the best comprehensive mechanical property. When 8.0% mass fraction of chitosan was added, the composite material showed obvious antibacterial activity. The biodegradable composite made from polylactic acid and chitosan has broad prospects, we need to further explore the relationship between the two materials to prepare a more excellent biodegradable composite.

KEY WORDS: polylactic acid; chitosan; antibacterial property; mechanical property

随着生活质量的提高和科学技术的迅速发展,人们对于产品包装的要求越来越高,它不再只是满足作为容器的需求,而更多的是对健康和安全的考量。抗菌包装是材料研究领域的一个热点,它可以通过包装材料缓慢释放抗菌剂达到抗菌保鲜的效果,逐渐地减少食品中防腐剂的使用^[1],而环境问题的日益严重也使得抗菌包装更侧重于绿色环保材料或者可食性材料^[2]。

聚乳酸(PLA)具有良好的生物相容性、生物可降解性、力学性能及加工性能,且其降解产物为水和二氧化碳,不会对环境造成污染^[3-4],已经被美国食品药品监督管理局(FDA)允许用在外科手术缝合线、微胶囊、植入材料中^[5]。聚乳酸以其出色的降解性能而被誉为绿色环保材料^[6]。基于聚乳酸本身良好的理化性质,聚乳酸基材料受到了各国学者的广泛关注^[7]。

收稿日期: 2015-07-24

作者简介: 班长伟(1991—),男,河北沧州人,郑州大学硕士生,主攻包装材料。

通讯作者: 陈金周(1959—),男,河南偃师人,郑州大学教授,主要研究方向为包装材料。

壳聚糖(CTS)是由甲壳素(Chitin)脱乙酰基制得的碱性阳离子多糖,能够促进组织修复、伤口愈合,来源丰富,无毒,无污染,除了具有良好的生物相容性和生物可降解性,也具有较广的广谱抗菌性能。基于壳聚糖特殊的生理活性,所以它在植物调节剂、抑菌剂和食品防腐剂应用方面有着得天独厚的优势^[8-12],对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌等为代表的常见致病菌均具有良好的杀菌作用^[13]。有实验用人体表皮细菌在用粉状壳聚糖处理过的琼脂板上培养,结果证明细菌全部死亡^[14]。

Nguyen^[15]等采用同轴静电纺丝的方法制备了聚乳酸壳聚糖复合纤维,证明其具有较好的抗菌性能;Bonilla等^[16]通过熔融共混的方法制备出了壳聚糖质量分数为5%和10%的聚乳酸壳聚糖复合材料,测得其具有良好的抗菌性能,并提高了聚乳酸的亲水性。

文中拟通过熔融挤出的方法制备聚乳酸与壳聚糖的全生物降解抗菌复合材料,增加壳聚糖与聚乳酸比例,考察壳聚糖含量在更宽范围内的变化对这类抗菌复合材料的力学性能和抗菌性能的影响,为进一步优化配方和工艺,促进其实际应用打下技术基础。

1 实验

1.1 材料

材料:PLA,4032D,美国NatureWorks公司;壳聚糖,医用级,桓台县金湖甲壳制品有限公司;灭菌覆盖膜(PE):规格为30 mm×30 mm,市售;酵母浸粉,BR,北京奥博星生物技术有限责任公司;琼脂粉,BR,北京奥博星生物技术有限责任公司;蛋白胨,BR,北京奥博星生物技术有限责任公司;氯化钠,AR,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 设备

设备:超声波清洗机,HH-1730型,河南黄河超声设备有限公司;双螺杆挤出机,TE-34型,化工部挤出机械研究所;平板硫化机,600×600×2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,CMT5104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,上海智城分析仪器制造有限公司;洁净工作台,SW-CJ-1SD型,苏州尚田洁净技术有限公司;压力蒸汽灭菌器,YX-18LDJ型,江阴滨江医疗设备有限公司。

1.3 方法

1) PLA-CTS复合材料的制备。将壳聚糖过160目筛,再将PLA和CTS在75℃下干燥24 h,然后按适当比例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/CTS复合材料。挤出机料筒温度范围在155~175℃;主螺杆转速为80 r/min。

2) 抗菌薄膜的制备。使用平板硫化机以温度为165~175℃,压强为3~5 MPa,预热时间为2~3 min,保压时间为2 min的工艺,将粒料热压成厚度为0.3~0.5 mm的薄膜,将薄膜裁切成(40±2) mm×(40±2) mm的试样。

3) 复合材料抗菌性能测试。复合材料的抗菌性能试验采用贴膜抗菌法,将一定浓度的菌液置于复合材料薄膜上,培养一定时间,测定剩余细菌数量,得出复合材料的抗菌率。实验采用菌种为大肠杆菌(*Escherichia coli*),型号为DH5a,源自郑州大学生物工程系。实际具体步骤包括活化细菌、接种细菌、转移细菌、计算抗菌率。抗菌率的计算公式为:

$$R=(B-C)/B \times 100\%$$

式中: R 为抗菌率(%); B 为空白对照样品每片平均回收菌数(cfu); C 为抗菌塑料样品每片平均回收菌数(cfu)。

4) 复合材料力学性能测试。拉伸性能按GB/T 1040.1—2006测试,弯曲强度按照GB/T 9341—2008测试,缺口冲击强度按照GB/T 1843—2008测试。

2 结果与讨论

2.1 不同壳聚糖含量的复合材料的力学性能

将不同配比的聚乳酸和壳聚糖经过熔融挤出制备复合材料,拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、缺口抗冲击强度随不同壳聚糖含量的变化情况见表1。随着壳聚糖质量分数从0~10%,PLA/CTS复合材料的拉伸强度减小了6.3 MPa,弯曲强度下降了2.5 MPa,由表1可以看出,拉伸强度和弯曲强度呈现小幅度减小的趋势。壳聚糖的含量对其缺口抗冲击强度则影响甚微。可能是因为壳聚糖和聚乳酸的相容性较差,而且部分聚乳酸在高温下降解,部分壳聚糖分解,使得相互缠绕的大分子链断裂,导致复合材料的拉伸强度和弯曲强度较纯聚乳酸略有下降。断裂伸长率随着壳聚糖含量的增加表现出先增加后减小的趋势。分析原因可能是壳聚糖熔融后是一种弹性体,因此加入

到聚乳酸后,会相应地降低材料的硬度,增加复合材料的韧性。但是随着壳聚糖含量的增加,部分壳聚糖不能均匀地分布在聚乳酸的周围,造成材料组分分布不均匀,所以断裂伸长率呈现先上升后下降的趋势。

表1 壳聚糖质量分数对PLA/CTS复合材料的力学性能的影响
Tab.1 The effect of chitosan mass fraction on the mechanical property of PLA/CTS composite material

壳聚糖质 量分数/%	拉伸强 度/ MPa	断裂伸 长率/%	弯曲强 度/ MPa	缺口抗冲击强 度/(kJ·m ⁻²)
0	66.6	5.3	92.7	3.5
2	64.8	6.1	92.5	3.6
4	63.3	6.6	92.1	3.7
6	61.9	6.1	91.6	3.7
8	61.4	5.9	91.1	3.6
10	60.3	5.4	90.2	3.5

2.2 不同壳聚糖含量的复合材料的抗菌性能

对不同壳聚糖含量的复合材料进行抗菌性能测试,壳聚糖质量分数为0,2%,4%,6%,8%,10%时,复合材料的抗菌率分别为23.6%,29.6%,34.4%,46.2%,90.9%,98.2%。可以看出,随着壳聚糖质量浓度的增加,复合材料的抗菌性能越来越好。当壳聚糖的质量分数从6%提高为8%时,抗菌率发生了较大的变化,这可能是因为当壳聚糖的浓度较低时,表面的壳聚糖和溶出的壳聚糖较少,对细菌杀伤力不够,达不到有效抗菌的浓度,因此抗菌效果不明显。当复合材料中壳聚糖的质量分数为8%时,使得与细菌接触的壳聚糖达到了一定浓度,复合材料具有较明显的抗菌性能,含量为10%时,复合材料具有较强的抗菌性能。一般认为壳聚糖的抗菌机理有两种:一是壳聚糖吸附带有异种电荷的细胞壁,形成一层致密的高分子膜,阻止营养物质进入细胞,从而起到杀菌作用;另外一种壳聚糖进入细菌的细胞内,吸附细胞内的细胞质,发生絮凝作用,干扰细胞的新陈代谢,从而杀灭细菌。

出现以上结果的原因可能是:随着壳聚糖含量的增加,在材料表面的氨基也就越多;经过高温,部分壳聚糖的大分子链会断裂,使得分子间氢键较少,更多的氨基暴露出来;更多小分子壳聚糖的形成使得壳聚糖更加容易穿过细胞壁进入细菌内部;聚乳酸降解后的弱酸环境也使得壳聚糖中—NH₂更容易形成质子化铵吸附带有负电荷的细菌达到杀菌的目的。

3 结语

在质量分数2%~10%之间,壳聚糖在赋予复合材料抗菌性能的同时,对其力学性能影响较小。经过高温熔融挤出等过程,在壳聚糖达到8%的时候,复合材料具有较明显的抗菌性能,为以后深入探讨聚乳酸壳聚糖复合材料在工业化生产中的应用奠定了基础。

聚乳酸和壳聚糖两种材料的复合过程仍存在一些缺陷和问题,因此在今后的应用过程中,要更加深入地考虑多方面的因素,如抗菌时效和在保证高抗菌率的情况下,减少壳聚糖的用量,聚乳酸与聚乳酸的相容性,壳聚糖在熔融过程中的变化,以及应用过程中壳聚糖的迁出速率等,还有待进一步的探讨。

参考文献:

[1] CUTTER C N. Opportunities for Bio-based Packaging Technologies to Improve the Quality and Safety of Fresh and Further Processed Muscle Foods[J]. Meat Science, 2006, 74: 131—142.

[2] 吕飞,叶兴乾,刘东红. 食品抗菌包装系统的研究与展望[J]. 农业机械学报,2009,40(6):138—142.

LYU Fei, YE Xing-qian, LIU Dong-hong. Review of Antimicrobial Food Packaging[J]. Journal of Agricultural Machinery, 2009,40(6): 138—142.

[3] 陈蕾,戴红莲,闰玉华. 聚乳酸及其复合材料的研究进展[J]. 生物骨科材料与临床研究,2005,2(4):45—48.

CHEN Lei, DAI Hong-lian, YAN Yu-hua. The Progress of the Research on Polylactic Acid and Its Composites[J]. Orthopedic Biomechanics Materials and Clinical Study, 2005, 2(4):45—48.

[4] 刑玉清,吴贵国,刑军. 化学合成全降解塑料——聚乳酸[J]. 工程塑料应用,2002,30(12):57—61.

XING Yu-qing, WU Gui-guo, XING Jun. Chemosynthesis of Perfectly Degradable Plastics Polylactic Acid[J]. Engineering Plastics Application, 2002,30(12):57—61.

[5] WANG T, JI X, JIN L, et al. Fabrication and Characterization of Heparin-grafted Poly-L-lactic Acid-chitosan Co-re-shell Nanofibers Scaffold for Vascular Gasket[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013,5(9):3757—3763.

[6] 张敏,崔春娜,宋洁,等. 聚乳酸降解的影响因素和降解机理的分析[J]. 包装工程,2008,29(8):16—18.

ZHANG Min, CUI Chun-na, SONG Jie, et al. Analysis of the Factors Influencing Degradability and Degradation Mechanism of Polylactic Acid[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(8):16—18.

(下转第88页)

- [7] 饶进军,黄锦辉,冯俊兴. 可空投系留平台空投跌落冲击响应研究[J]. 包装工程,2014,35(21):20—24.
RAO Jin-jun, HUANG Jin-hui, FENG Jun-xing. Airdropped Impact Effect of Airdropped Tethered Balloon Platform[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(21):20—24.
- [8] EWING, LIEUTENANT COLONEL BRUCE. Precision Parachute Capabilities and Their Potential Employment in the Land Force[J]. Canadian Army Journal, 2005, 8(3):83—92.
- [9] WEN Jin-peng, LI Bin, YANG Zhi-chun. Study on Cushioning Characteristics of Soft Landing Airbag with Elastic Fabric[J]. International Journal of Applied Electromagnetic and Mechanics, 2010, 33(3-4):1535—1545.
- [10] 徐诚方. 排气式气囊最大过载特性研究[J]. 航天返回与遥感, 2012, 33(5):9—15.
XU Cheng-fang. Study of the Characteristics of Peak Overload of Airbag with Vent[J]. Spacecraft Recovery & Remote Sensing, 2012, 33(5):9—15.
- [11] 吕航. 自充气式缓冲气囊的设计与分析研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2012.
LYU Hang. Research on Ambient Inflated Cushion Airbag Design and Analysis[J]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2012.
- [12] HAULT-DUBRULLE Audrey, ROBACHE Frederic, DRAZE-TIC Pascal, et al. Determination of Pre-impact Occupant Postures and Analysis of Consequences on Injury Outcome—Part II: Biomechanical Study[J]. Accident Analysis And Prevention, 2011, 43(1):75—81.
- [13] 杨卫,齐明思,张皎. 冲压式快速空投硬式气囊缓冲技术研究[J]. 包装工程, 2010, 31(5):106—108.
YANG Wei, QI Ming-si, ZHANG Jiao. Research on Punched Quick Airdrop Cushion[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(5):106—108.
- [14] 齐明思,于丽娜,殷强,等. 基于ANSYS的冲压式快速空投硬式气囊应力分析[J]. 包装工程, 2010, 31(15):69—72.
QI Ming-si, YU Li-na, YIN Qiang, et al. Stress Analysis on Ram Rigid Airbag for Quick Airdrop Based on ANSYS[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(15):69—72.
- [15] 刘守君,齐明思,黄宏胜,等. 新型自充气式着陆缓冲气囊的理论分析与设计研究[J]. 包装工程, 2015, 36(1):107—110.
LIU Shou-jun, QI Ming-si, HUANG Hong-sheng, et al. Theoretical Analysis and Design of a New Self-inflating Landing Cushion Airbag[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(1):107—110.

(上接第74页)

- [7] 李顺江,王振永,张申伟,等. 聚乳酸基抗菌材料研究进展[J]. 应用化工, 2014, 43(5):916—918.
LI Shun-jiang, WANG Zhen-yong, ZHANG Shen-wei, et al. Research Process in Antibacterial Materials Based on Poly Lactide[J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(5):916—918.
- [8] HARDIANSYAH A, TANADI H, YANG M C, et al. Electropinning and Antibacterial Activity of Chitosan-blended Poly (Lactic Acid) Nanofibers[J]. J Polym Res, 2015, 22:59—69.
- [9] 卢玲妃,陈建国,郑连英. 酶法制备壳低聚糖对细菌的抑制作用[J]. 食品与生物技术报, 2008, 27(2):88—91.
LU Ling-fei, CHEN Jian-guo, ZHENG Lian-ying. Antibacterial Activity of Chit Oligosaccharides Prepared by Enzymolysis[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2008, 27(2):88—91.
- [10] 赵希荣,夏文水. 壳聚糖的抗菌防腐活性及其在食品保藏中的应用[J]. 食品研究与开发, 2006(2):157—160.
ZHAO Xi-rong, XIA Wen-shui. Antimicrobial Activities of Chitosan and Application in Food Preservation[J]. Food Research and Development, 2006(2):157—160.
- [11] 杨继生. 壳低聚糖对酱油防腐效果的研究[J]. 化学世界, 1998, 39(8):416—418.
YANG Ji-sheng. The Study on The Preservative Effect of Chitooligosacchrides on Soy Sauce[J]. Chemical Word, 1998, 39(8):416—418.
- [12] 张纪娟,王建华,郭天雨. 羟乙基纤维素/壳聚糖涂膜液对蓝莓的保鲜效果研究[J]. 包装学报, 2015, 7(2):38—42.
ZHANG Ji-juan, WANG Jian-hua, GUO Tian-yu. Effects of Hydroxyethyl Cellulose/Chitosan Blerding Coating ou Ceuality of Blueberries[J]. Packaging Journal, 2015, 7(2):38—42.
- [13] 梁泽鑫,苗晓琳,柯军,等. 壳聚糖抗菌成膜抑制剂(抑)菌效果的试验观察[J]. 中国消毒学杂志, 2014, 31(10):1045—1049.
LIANG Ze-xin, MIAO Xiao-lin, KE Jun, et al. Investigation on the Bacteriostatic Effect of Chitosan Antibacterial Spray[J]. Chinese Journal of Disinfection, 2014, 31(10):1045—1049.
- [14] 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
JIANG Ting-da. Chitin[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [15] NGUYEN T T T, CHUNG O H, PARK J S. Coaxial Electropun Poly (Lactic Acid)/Chitosan (Core/Shell) Composite Nanofibers and Their Antibacterial Activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86:1799—1806.
- [16] BONILLA J, FORTUNATI E, VARGAS M. Effects of Chitosan on the Physicochemical and Antimicrobial Properties of PLA Films[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 119:236—243.