

聚乳酸-聚吡咯/银多层复合抗菌薄膜的 制备与性能表征

毛龙^{1,2}, 姚进², 刘跃军^{1,2}, 白永康³

(1. 厦门理工学院 福建省功能材料及应用重点实验室, 福建 厦门 361024;
2. 湖南工业大学 先进包装材料与技术湖南省重点实验室, 湖南 株洲 412007;
3. 西安交通大学 高分子化工研究所, 西安 710049)

摘要: **目的** 提高聚乳酸 (PLA) 薄膜的抗菌性能。 **方法** 受到导电高分子材料可以通过静电作用方式起到抗菌作用的启发, 利用 Fe^{3+} 引发吡咯 (Py) 在 PLA 薄膜表面发生化学氧化反应, 聚合形成抗菌涂层 (PPy), 成功制备出 PLA-PPy 多层复合抗菌薄膜。采用等物质的量 Ag^+ 替代 Fe^{3+} , 引发 Py 在 PLA 薄膜表面聚合形成双重抗菌涂层 (PPy/Ag), 成功制备出 PLA-PPy/Ag 多层复合抗菌薄膜, 并探讨了不同氧化剂和 Py 浓度对多层复合薄膜结构和性能的影响。 **结果** 当 PLA 薄膜表面积为 72 cm^2 , 水溶液体积为 40 mL , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 0.047 mol/L , Py 的浓度为 0.223 mol/L 时, PLA-PPy 多层复合薄膜的表面 PPy 层结构致密, 拉伸强度 (40.1 MPa) 和断裂伸长率 (24.9%) 分别降低了 7.6% 和 12.6% , 热稳定性得到较为明显的提高。此外, PLA-PPy/Ag 与 PLA-PPy 多层复合薄膜表现出相似的力学性能和热稳定性。更为重要的是, 相比于 PLA-PPy 多层复合薄膜, PLA-PPy/Ag 多层复合薄膜表现出更为优异的抗菌特性, 大肠杆菌的菌落总数降低至 $2.9 \times 10^6 \text{ CFU/cm}^2$, 相比于纯 PLA 薄膜 ($4.8 \times 10^{10} \text{ CFU/cm}^2$), 降低了超过 4 个数量级。 **结论** 相比于完全采用成本较高的纳米银离子负载抗菌方式来说, 较低成本的双重抗菌涂层 (PPy/Ag) 将会在 PLA 活性包装领域具有一定的研究意义。

关键词: 聚乳酸; 聚吡咯; 银; 抗菌; 涂层

中图分类号: O633.14; TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)01-0154-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.01.020

Preparation and Characterization of Polylactic Acid-Polypyrrole/Silver Multilayer Composite Antibacterial Film

MAO Long^{1,2}, YAO Jin², LIU Yue-jun^{1,2}, BAI Yong-kang³

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Functional Materials and Applications, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China; 2. Key Laboratory of Advanced Packaging Materials and Technology of Hunan Province, Hunan University of Technology,

收稿日期: 2018-08-03; 修订日期: 2018-10-09

Received: 2018-08-03; **Revised:** 2018-10-09

基金项目: 国家自然科学基金 (21704085); 福建省自然科学基金 (2018J0502); 福建省科技计划项目 (2018H6024); 福建省中青年教师教育科研项目 (JT180420, JAT160354); 福建省功能材料及应用重点实验室开放课题 (fma2017110)

Fund: National Natural Science Foundation of China (21704085), Natural Science Foundation of Fujian Province (2018J0502), Science and Technology Planning Project of Fujian Province (2018H6024), the Young and Middle-Aged Teachers Education Scientific Research Project of Fujian Province (JT180420 and JAT160354), Open Fund of Fujian Provincial Key Laboratory of Functional Materials and Applications (fma2017110)

作者简介: 毛龙 (1988—), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为功能高分子材料。

Biography: MAO Long (1988—), Male, Doctor, Associate researcher, Research focus: functional polymer materials.

通讯作者: 刘跃军 (1970—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为先进包装材料与技术。邮箱: yjliu_2005@126.com

Corresponding author: LIU Yue-jun (1970—), Male, Doctor, Professor, Research focus: advanced packaging materials and technology. E-mail: yjliu_2005@126.com

Zhuzhou 412007, China; 3. Institute of Polymer Science in Chemical Engineering, Xi'an Jiao Tong University, Xi'an 710049, China)

ABSTRACT: The work aims to improve antibacterial properties of polylactic acid (PLA) film. Inspired by the fact that conductive polymer materials could exert antibacterial effect through electrostatic interaction, Fe^{3+} was applied to induce the chemical oxidation polymerization of pyrrole (Py) on the surface of PLA film to form antibacterial coating (PPy), so as to prepare PLA-PPy multilayer composite antibacterial film. Moreover, double antibacterial coating (PPy/Ag) was formed on the surface of PLA film by using the equivalent amount of Ag^+ instead of Fe^{3+} to induce the polymerization of Py, and PLA-PPy/Ag multilayer composite antibacterial film was also successfully prepared. The effects of different oxidants and Py concentrations on the structure and properties of multilayer composite films were further investigated. When PLA film surface area, aqueous solution volume, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentration, and Py concentration were 72 cm^2 , 40 mL, 0.047 mol/L and 0.223 mol/L respectively, PPy layer of PLA-PPy multilayer composite antibacterial film was compact, but tensile strength (40.1 MPa) and elongation at break (24.9%) of PLA-PPy multilayer composite film were only reduced by 7.6% and 12.6% respectively and thermal stability of PLA-PPy multilayer composite film was significantly improved. Moreover, PLA-PPy/Ag and PLA-PPy multilayer composite film showed similar mechanical properties and thermal stability. More importantly, compared with PLA-PPy multilayer composite film, PLA-PPy/Ag multilayer composite film showed better antibacterial properties, and the total number of *Escherichia coli* colonies decreased to $2.9 \times 10^6 \text{ CFU/cm}^2$, which was more than 4 orders of magnitude lower than that of the pure PLA film ($4.8 \times 10^{10} \text{ CFU/cm}^2$). Compared with the nano silver antibacterial method with high cost, double antibacterial coating (PPy/Ag) with lower cost will have certain research significance in the field of PLA active packaging.

KEY WORDS: polylactic acid; polypyrrole; silver; antibacterial; coating

随着石油资源紧缺、环境污染的问题日益严重,开发高性能、功能化的可降解生物材料迫在眉睫^[1]。在这些可降解塑料中,脂肪族聚酯是目前最有潜力的可降解材料之一。作为脂肪族聚酯的重要成员之一,聚乳酸(PLA)来源于甜菜、玉米淀粉等可再生资源,是一种具有优良生物相容性和物理性能的生物可降解高分子材料^[2]。而且,PLA已被美国食品药品监督管理局批准可用于医学和包装等领域。然而,在使用要求比较高的领域(如接触性生物材料和食品包装)中,需要PLA具有较好的抗菌性能。实际应用中,PLA一般通过加入抗菌纳米粒子(如Ag、ZnO等)来获得抗菌性能^[3-4]。

在近十来年,聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯和聚吡喃等导电高分子成为材料科学领域的研究热点^[5]。导电高分子已经在光催化剂、化学传感器、机械振动器、光学设备等领域得到了广泛的应用^[6]。研究表明,导电高分子材料还可以通过静电作用等方式起到抗菌作用,因此可以利用导电高分子材料与表面带负电的细菌产生强烈的静电结合作用,达到抑菌的效果^[7]。在这些导电高分子中,聚吡咯(PPy)凭借其电导率高、热稳定性好、易合成、生物相容性优异等优点,受到广泛的关注。吡咯(Py)单体能够在有机溶剂或者水媒介中通过化学氧化或者电化学聚合形成PPy^[8]。然而,PPy在实际应用中受限于较差的力学性能和可加工性^[9],为了提高PPy的使用性能,不少研究已经利用Py在材料表面原位聚合形成有效涂层,来达到表面改性的目的,如天然纤维^[10-11]、碳纳

米管^[12]、石墨烯^[13]等。通过氧化聚合形成的PPy主链上产生正电荷,其实质结构与季胺盐和苯醌类似,都具有带正电的N离子,通过静电作用抑制细菌的繁殖。Bideau等^[14]在纤维素纳米纤维/聚乙烯醇纳米复合薄膜表面进行Py的原位化学聚合,形成抗菌涂层,抗菌性能测试表明多层抗菌薄膜对枯草杆菌和大肠杆菌具有良好的抑制作用。然而,在PLA薄膜表面上合成抗菌涂层的研究鲜有报道。

基于此,本文首先利用 Fe^{3+} 引发Py在PLA薄膜表面发生化学氧化反应形成抗菌涂层,再采用 Ag^+ 引发Py在PLA薄膜表面发生化学氧化反应形成双重抗菌涂层(PPy/Ag)^[15],在Py发生聚合反应的过程中, Ag^+ 自身也被还原成Ag单质聚集在PPy中,部分替代较为贵重的Ag,发挥双重抗菌的作用。本文还对多层抗菌薄膜的力学性能、抗菌性能等进行了测试表征,相比于完全采用成本较高的纳米银离子负载抗菌方式来说,这将在活性包装领域具有一定的研究意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用原料分别为:聚乳酸(PLA)4032D, $M_w=207 \text{ kDa}$, 美国 Natureworks 公司;吡咯(Py, AR, 纯度 $\geq 99.7\%$), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 纯度 $\geq 99.0\%$), AgNO_3 (AR, 纯度 $\geq 99.8\%$), 均为上海阿拉丁生化科技股份有限公司;三氯甲烷, AR, 西陇科学股份有限公司。

1.2 多层复合薄膜的制备

称取 2 g 的 PLA 加入到 40 mL 三氯甲烷中, 室温下磁力搅拌 4 h, 溶解完全后, 超声 30 min 至无明显气泡, 转移到水平放置的聚四氟乙烯模具中自然干燥成膜, PLA 薄膜的长宽为 60 mm×60 mm。

称取一定量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (如表 1 所示) 配制 40 mL 的 FeCl_3 水溶液, 超声 5 min; 将制备好的 PLA 薄膜浸入到 FeCl_3 水溶液中, 吸附 30 min; 然后量取一定量的 Py 配制 40 mL 的 Py 水溶液, 超声 10 min, 至 Py 完全溶解; 紧接着将 Py 水溶液倒入浸有 PLA 薄膜的 FeCl_3 水溶液中, 磁力搅拌, 反应过程中, 溶液开始逐渐变黑, 30 min 后反应结束。用去离子水冲洗三遍, 最后在 60 °C 的温度下鼓风干燥 12 h, 即得到 PLA-PPy 多层复合薄膜。

表 1 PLA-PPy 多层复合薄膜配比
Tab.1 Composition formulation of PLA-PPy multilayer composite films

Sample	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	AgNO_3/g	Py/mL
PLA	0		0
PP1	0.1014		0.125
PP2	0.2027		0.250
PP3	0.3041		0.375
PP4	0.4055		0.500
PP5	0.5068		0.625
PP6	0.6082		0.750
PP7	0.7096		0.875
PP8	0.8109		1.000
PP9	0.9123		1.125
PP10	1.0136		1.250
PP-Ag		0.3185	0.625

1.3 表征与测试

采用德国布鲁克公司的 ALPHA 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 对样品进行化学结构表征, KBr 压片, 扫描区间为 400~4000 cm^{-1} ; 采用荷兰帕纳科公司的 X'pert 型粉末 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的晶体结构进行表征, 测试条件为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 扫描速度 5(°)/min, 扫描区间为 5°~80°; 采用德国蔡司公司的 EVO18 型扫描电子显微镜 (SEM) 对复合薄膜表面和断面的微观形貌进行表征, 采用液氮脆断处理来固定断面形貌, 并利用与 SEM 配套的能量色散 X 射线光谱仪 (EDS, X-Maxⁿ, Oxford) 对样品进行元素分析; 采用德国耐驰公司的 TG209F3 型热重分析仪 (TG) 对复合薄膜进行热失重分析, 升温区间为室温至 800 °C, 升温速率为 10 °C/min, 设定 $t_{-5\%}$ 和 $t_{-50\%}$ 分别表示初始分解温度 (失重 5%) 和失重 50% 对应的温度; 采用深圳万测公司的 ETM502B-Ex 型

万能力学试验机测试复合薄膜的力学强度, 拉伸速率为 20 mm/min。

抑菌圈测试 (抗菌对象为大肠杆菌): LB 液体培养基稀释菌悬液至 600 nm 吸光度值为~0.1, 吸取 0.1 mL 菌悬液于 LB 培养基上涂布均匀, 将薄膜样品 (直径为 10 mm 的圆片) 加入到含有灭菌蒸馏水的离心管, 浸泡 24 h 后, 置于含菌培养基表面, 37 °C 培养 16 h 后, 测定抑菌圈大小, 以确定薄膜样品的抗菌活性。

菌落计数测试 (抗菌对象为大肠杆菌): 用接种环将保存的菌种接种到 LB 固体培养基中, 在 37 °C 培养箱中培养 24 h。取生长好的菌落接种于 LB 液体培养基中, 在恒温培养摇床中于 37 °C 恒温振荡培养 24 h, 再通过 LB 液体培养基稀释, 通过分光光度计调节吸光度至~0.1, 即相应细菌浓度为 1×10^8 CFU/mL。LB 液体培养基中培养细菌 12 h, 稀释细菌悬浮液直到 600 nm 吸光度值为~0.1。取 150 μL 菌液滴至装有 15 mL 液体培养基的锥形瓶中, 此时菌液浓度为 1×10^5 CFU/mL。将薄膜样品 (直径为 10 mm 的圆片) 浸泡到菌液中, 使样品充分浸润在菌液中, 再将锥形瓶放置于恒温培养摇床中, 37 °C 恒温振荡培养, 24 h 后取适量的稀释菌液, 涂布在培养皿上, 置于恒温培养摇床中继续培养 24 h, 用菌落计数器统计培养皿上的菌落数, 通过菌落数来评估样品的抗菌活性^[16]。测试得到的数值单位是 CFU/ cm^2 , 指的是每平方厘米样品中含有的细菌群落总数。

2 结果与讨论

2.1 PLA-PPy 多层复合薄膜的形貌分析

图 1 为 PLA-PPy 多层复合薄膜的宏观形貌照片。从图 1 中可见, 随着 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Py 的投入比不断增加, PLA 薄膜表面的黑色物质越来越多, 透明度越

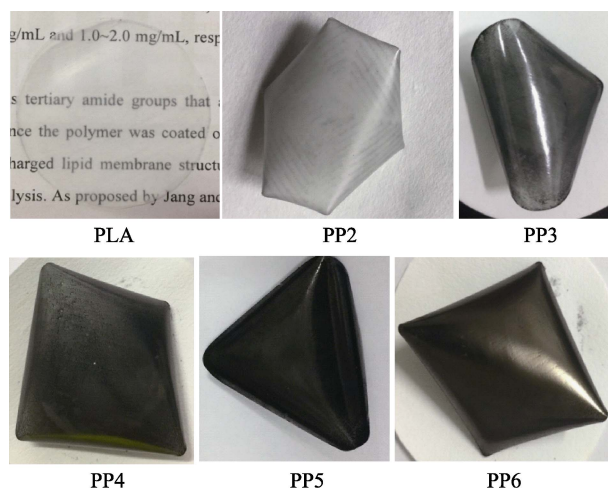


图 1 PLA-PPy 多层复合薄膜的宏观形貌
Fig.1 Macromorphology for PLA-PPy multilayer composite films

来越低。进一步对多层复合薄膜的表面进行扫描电镜表征,如图 2 所示。PP4 的表面存在孔洞,PP5 和 PP6 的表面逐渐变成较为致密的结构;同时,随着 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Py 的投入量不断增加,PPy 的厚度增加,并且 PPy 与 PLA 薄膜界面结合紧密。PLA-PPy

多层薄膜的表面元素分布 EDS 分析结果如图 3 所示。从图 3 中可以看到,C、O 和 N 三种元素在薄膜表面分布均匀,除了 PLA 的 C 和 O 元素外,还出现了存在于 PPy 中的 N 元素,这进一步确定了 PPy 在 PLA 薄膜表面成功合成。

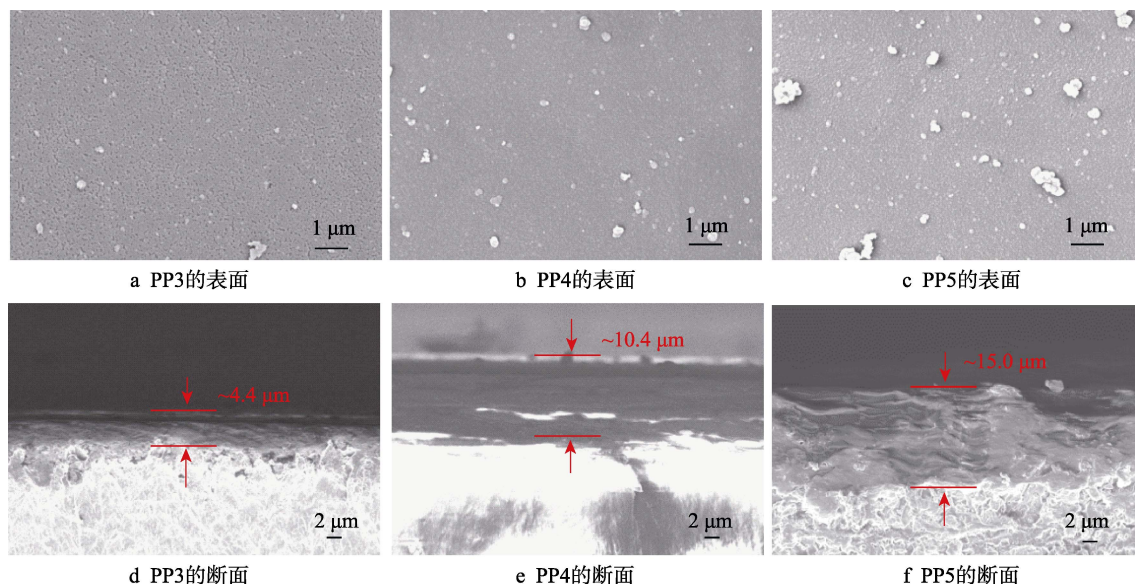


图 2 PLA-PPy 多层复合薄膜的微观形貌

Fig.2 Micromorphology for PLA-PPy multilayer composite films: (a), (b) and (c) represent the surface of PP3, PP4 and PP5, respectively; (d), (e) and (f) represent the fracture surface of PP3, PP4 and PP5, respectively

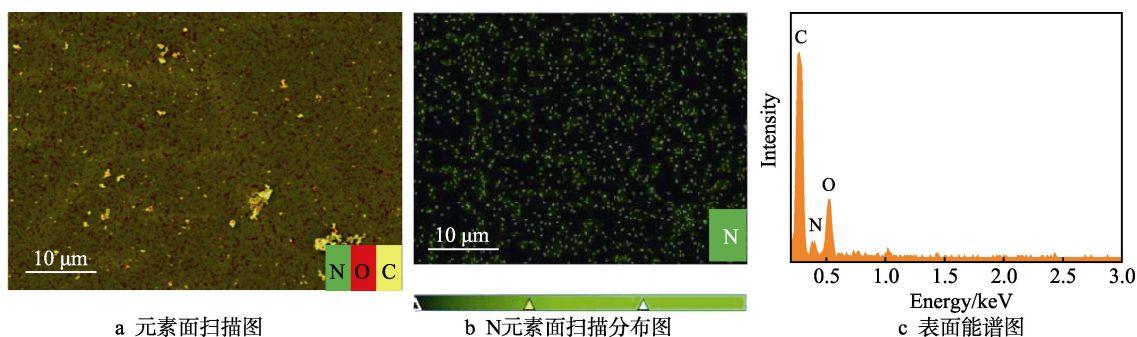


图 3 PLA-PPy 多层复合薄膜的 EDS 元素分析结果

Fig.3 EDS elemental analysis of PLA-PPy multilayer composite films: a) EDS mapping scans; b) EDS mapping scans of nitrogen; c) EDS surface energy spectrum

2.2 PLA-PPy 多层复合薄膜的化学结构分析

图 4 为 PLA-PPy 多层复合薄膜的傅里叶变换红外光谱和 X 射线衍射图谱。由图 4a 可见,在 PLA 的红外光谱中, 2996 cm^{-1} 和 1454 cm^{-1} 处出现的吸收峰分别归属于 PLA 分子链上 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰和弯曲振动峰; 1750 cm^{-1} 处的特征吸收峰为 PLA 分子链上 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰; 1179 cm^{-1} 和 1079 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于 PLA 分子链上 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动,这表明了 PLA 中酯基的存在^[17]。在 PLA-PPy 多层复合薄膜的红外光谱中,出现了 PLA 的全部特征吸收峰,但各处的特征吸收峰均明显减弱,这是由于

PPy 层的存在减弱了 PLA 的红外吸收强度。除了 PLA 的特征吸收峰外,在 1547 cm^{-1} 附近处,还出现了一个新的特征吸收峰,该峰归属于 PPy 环上 $\text{C}-\text{C}$ 的伸缩振动^[10],由此也进一步确定 PPy 在 PLA 表面发生了原位聚合。从图 4b 可知,在 16.8° 、 19.2° 和 22.5° 处出现了归属于 PLA 的 α 晶型的特征衍射峰^[18]。与 PLA 的 XRD 图谱相比,在 PLA-PPy 多层复合薄膜的 XRD 图谱中,特征衍射峰的位置并没有发生变化,说明 PPy 在 PLA 表面聚合后,并不影响基材 PLA 内部结晶,甚至还改变了晶体结构。从图 4b 中还可看到,PPy 在 PLA 膜表面原位聚合后,PLA-PPy 多层复合薄膜的 XRD 衍射峰强度较 PLA 明显减弱,这主

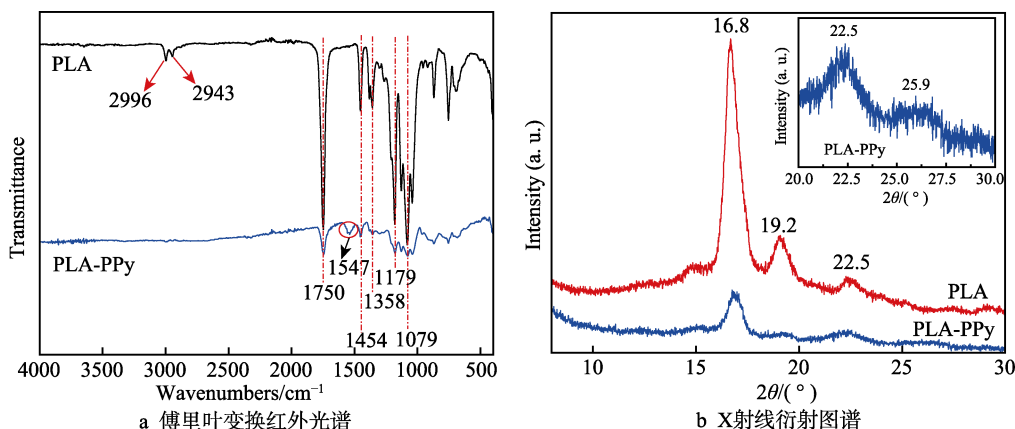


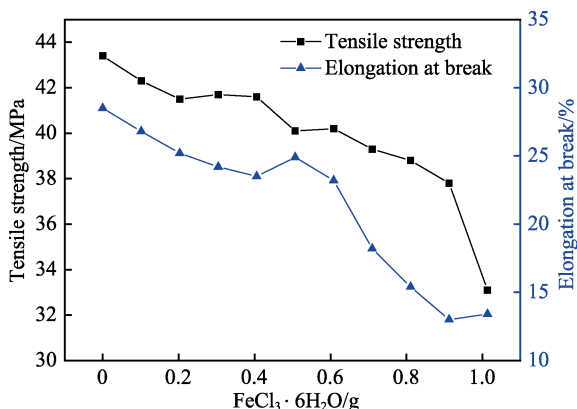
图4 PLA-PPy 多层复合薄膜的化学结构分析

Fig.4 Chemical structure analysis of PLA-PPy multilayer composite films: a) FT-IR spectra; b) XRD patterns

要是由于, 表面 PPy 层减弱了 PLA 层的衍射峰强度。此外, 在 PLA-PPy 多层复合薄膜的 XRD 图谱中, 25.9° 处出现了一个无定型 PPy 的包峰^[8], 这也表明了 PPy 在 PLA 表面成功地原位聚合。

2.3 多层复合薄膜的力学性能分析

图 5 为 PLA-PPy 多层复合薄膜的力学性能曲线图。从图 5 中可以看到, 随着 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Py 的投入比不断增加, PLA-PPy 多层复合薄膜的力学性能呈现出不断下降的趋势, 这是由于 PPy 层较差的力学性能所致^[14]。特别是 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的投入量超过 0.5069 g 时 (对应着 PP5), 断裂伸长率降低幅度开始显著增加。相比于纯 PLA 薄膜 (拉伸强度和断裂伸长率分别为 43.4 MPa 和 28.5%), PP5 的拉伸强度 (40.1 MPa) 和断裂伸长率 (24.9%) 仅分别降低了 7.6% 和 12.6%, 结合 PLA-PPy 多层复合薄膜的表面结构分析, 选择表面致密度较好的 PP5 作为后续 PLA-PPy 的配比和研究对象。力学性能测试结果还表明, PLA-PPy/Ag 多层复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率分别为 40.4 MPa 和 24.2%。这表明, 引发剂无论是 Fe^{3+} , 还是 Ag^+ , 加入相同量的 Py 后, 制得的多层复合薄膜在力学性

图5 PLA-PPy 多层复合薄膜的力学性能
Fig.5 Mechanical properties of PLA-PPy multilayer composite films

能方面并没有明显差异。

2.4 多层复合薄膜的热稳定性分析

图 6 为多层复合薄膜的热失重曲线。从图 6 可以看到, PLA 的 $t_{-5\%}$ 为 302.7 °C, $t_{-50\%}$ 为 355.2 °C; 而在 PLA 表面形成 PPy 层之后, PLA-PPy 多层复合薄膜的 $t_{-5\%}$ 提高至 327.5 °C, $t_{-50\%}$ 也提高到 359.4 °C, 相比于 PLA 薄膜, $t_{-5\%}$ 增加幅度达到了 24.8 °C。PLA-PPy/Ag 多层薄膜的 $t_{-5\%}$ 为 317.3 °C, $t_{-50\%}$ 为 357.3 °C, 相比于 PLA 薄膜, $t_{-5\%}$ 增加幅度也达到了 14.6 °C。这是由于 PPy 具有较高的热稳定性^[8], 能够更好地起到隔热作用, 有助于延迟 PLA 的热降解温度。这表明 PPy 层的存在使多层复合薄膜的热稳定性明显得到提高, 进而提高了 PLA 薄膜的使用性能。

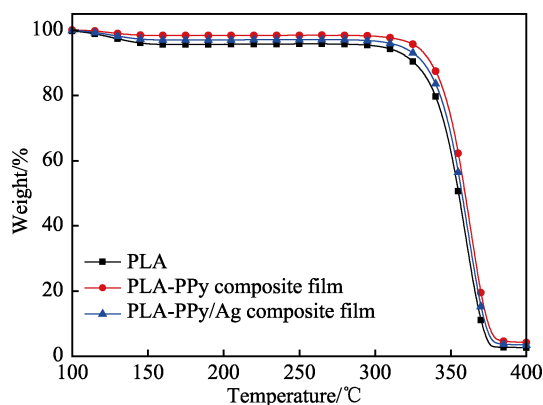


图6 多层复合薄膜和 PLA 的热失重曲线

Fig.6 TG curves of multilayer composite films and pure PLA

2.5 PLA-PPy/Ag 多层复合薄膜的表面分析

图 7 为 PLA-PPy/Ag 多层复合薄膜的表面扫描电镜图和能谱图。从图 7a 中可以看到, 相比于图 3a—c 中 PLA-PPy 多层复合薄膜的平整, PLA-PPy/Ag 薄膜表面出现了片状物, 结合 EDS 元素分析表明, Ag 元素主要存在于这些片状物中。对 PLA-PPy/Ag 薄膜进行 EDS 面扫描, 得到 EDS 能谱图如图 7b 所示。从

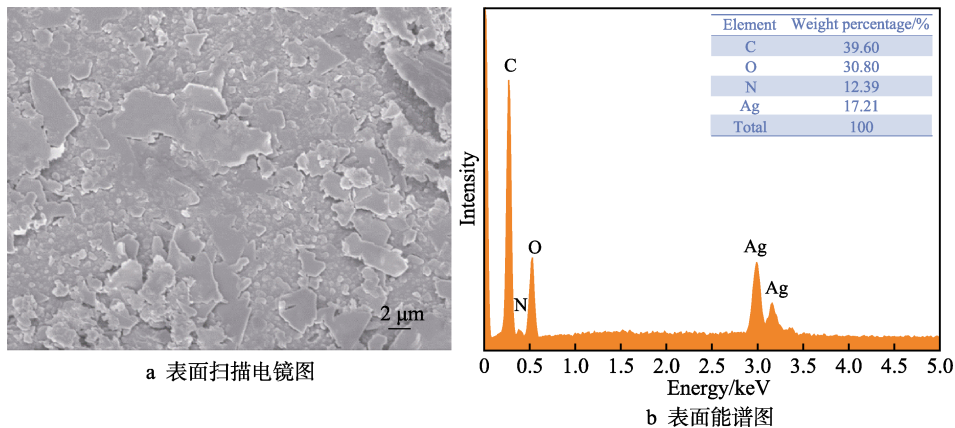


图 7 PLA-PPy/Ag 多层复合薄膜的表面分析
Fig.7 Surface analysis of PLA-PPy/Ag multilayer composite film: a) SEM image of surface; b) EDS surface energy spectrum

图 7b 中可以看到，除了 PPy 中存在的 N 元素之外，还存在 Ag 元素，Ag 的质量分数达到 17.2%。

2.6 多层复合薄膜的抗菌性分析

图 8 为 PLA、PPy、PLA-PPy 和 PLA-PPy/Ag 薄膜的大肠杆菌抗菌测试结果。从图 8a 中可以看到，纯的 PLA 薄膜没有出现抑菌圈，这表明 PLA 并没有可识别的抗菌性；图 8b 中纯的 PPy 粉末表现出较大的抑菌圈，而图 8c 中的 PLA-PPy 多层复合薄膜也表现出可见的抑菌圈，但是抑菌圈显著减小。这可能是由于粉末状的 PPy 具有更大的表面积，能够与大肠杆菌菌落更好地接触，从而表现出优异的抗菌性能^[8-9]，而 PLA-PPy 多层复合薄膜因其具有一定程度的卷曲，并没有与菌落充分接触，导致抑菌圈没有充分体现其抗菌性能。在 Ag⁺充当氧化剂引发 Py 发生聚合反应的同时，Ag⁺被还原成 Ag 单质聚集在 PPy 上，具备抗菌性的 PPy 和 Ag 同时存在，从而达到双重抗菌的

作用。因此，相比于 PLA-PPy 多层复合薄膜，图 8d 中的 PLA-PPy/Ag 多层复合薄膜出现了显著的抑菌圈，这表明 PLA-PPy/Ag 多层复合薄膜具备更好的抗菌性能。

为进一步定量评价 PLA-PPy 和 PLA-PPy/Ag 多层复合薄膜的抗菌性能，修正因为薄膜接触面积不足导致抑菌圈尺寸减小的问题，用菌落计数器统计浸有不同薄膜的培养皿中的菌落数，通过菌落数量来评估样品的抗菌活性，结果如图 9 所示。从图 9 中可以看到，纯 PLA 薄膜的菌浓度达到了 4.8×10^{10} CFU/cm²，在 PPy 进行表面涂层之后，PLA-PPy 多层复合薄膜的菌浓度降低至 6.2×10^7 CFU/cm²，有 Ag 存在的 PPy 涂层中，菌浓度更是降低至 2.9×10^6 CFU/cm²。相比于纯 PLA 薄膜，菌浓度降低的幅度超过 4 个数量级，这表明 PLA-PPy/Ag 多层复合薄膜表现出优异的抗菌活性。

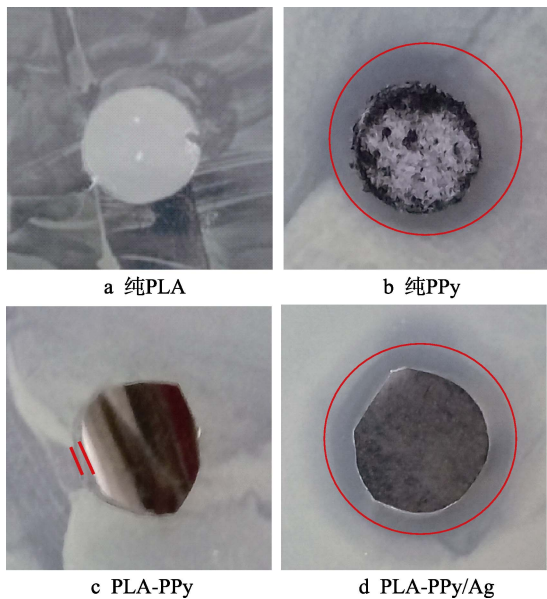


图 8 不同薄膜的大肠杆菌抗菌测试结果
Fig.8 Anti-bacterial results for *E. coli* on the different films

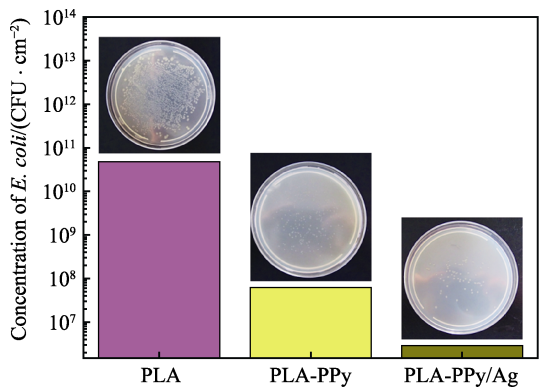


图 9 PLA、PLA-PPy 和 PLA-PPy-Ag 薄膜的大肠杆菌浓度测试结果
Fig.9 Anti-bacterial results for the concentration of *E. coli* on PLA, PLA-PPy and PLA-PPy/Ag

3 结论

1) 当 PLA 薄膜表面积为 72 cm²，水溶液体积为 40 mL，FeCl₃·6H₂O 的浓度为 0.047 mol/L，Py 的浓度为 0.223 mol/L 时，PLA-PPy 多层复合抗菌薄膜表

面的 PPy 层结构致密,尽管力学性能有一定程度的降低,但是热稳定性得到较为明显的提高,初始分解温度提高了 24.8 °C,这归因于 PPy 自身优异的热稳定性。而且,PLA-PPy/Ag 与 PLA-PPy 多层复合抗菌薄膜表现出相似的力学性能和热稳定性。

2) 相比于 PLA-PPy 多层复合薄膜,PLA-PPy/Ag 多层复合薄膜表现出更为优异的抗菌特性,大肠杆菌的菌落总数降低至 2.9×10^6 CFU/cm²,相比于纯 PLA 薄膜 (4.8×10^{10} CFU/cm²),降低了 4 个数量级。相比于完全采用成本较高的纳米银离子负载抗菌方式来说,双重抗菌涂层 (PPy/Ag) 不仅成本相对较低,而且抗菌性能大幅度提高,在 PLA 活性包装领域具有一定的研究意义。

参考文献:

- [1] YU Y, MIAO J, DING Z, et al. Surface modification of cellulose nanowiskers with organosilane to fabricate high-performance polylactic acid nanocomposite materials[J]. Desalination and water treatment, 2017, 88: 221-229.
- [2] LI J, SONG Z, GAO L, et al. Preparation of carbon nanotubes/polylactic acid nanocomposites using a non-covalent method[J]. Polymer bulletin, 2016, 73(8): 2121-2128.
- [3] YU H, YANG X, LU F, et al. Fabrication of multifunctional cellulose nanocrystals/poly (lactic acid) nanocomposites with silver nanoparticles by spraying method[J]. Carbohydrate polymers, 2016, 140: 209-219.
- [4] FORTUNATI E, ARMENTANO I, ZHOU Q, et al. Multifunctional bionanocomposite films of poly (lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles[J]. Carbohydrate polymers, 2012, 87(2): 1596-1605.
- [5] 刘元军, 刘国熠, 赵晓明. 聚吡咯/聚酯纤维复合材料吸波性能的探讨[J]. 材料科学与工艺, 2017, 25(4): 31-37.
LIU Yuan-jun, LIU Guo-yi, ZHAO Xiao-ming. The discussion on the microwave absorbing properties of the polypyrrole/polyester fiber composite material[J]. Materials science and technology, 2017, 25(4): 31-37.
- [6] SAUGO M, FLAMINI D O, BRUGNONI L I, et al. Silver deposition on polypyrrole films electrosynthesised onto nitinol alloy. Corrosion protection and antibacterial activity[J]. Materials science and engineering C, 2015, 56: 95-103.
- [7] DA S F J, QUEIROZ J C, MACEDO E R, et al. Antibacterial behavior of polypyrrole: The influence of morphology and additives incorporation[J]. Materials science & engineering C, 2016, 62: 317-322.
- [8] CABUK M, ALAN Y, YAVUZ M, et al. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of biodegradable conducting polypyrrole-graft-chitosan copolymer[J]. Applied surface science, 2014, 318: 168-175.
- [9] NAZARZADEH Z E, MANSOUR L M, MOHSENI M. Biodegradable polypyrrole/dextrin conductive nanocomposite: Synthesis, characterization, antioxidant and antibacterial activity[J]. Synthetic metals, 2014, 187: 9-16.
- [10] VARESANO A, VINEIS C, TONETTI C, et al. Antibacterial property on gram-positive bacteria of polypyrrole-coated fabrics[J]. Journal of applied polymer science, 2015, 125(12): 41670-41675.
- [11] VARESANO A, VINEIS C, ALUIGI A, et al. Antibacterial efficacy of polypyrrole in textile applications[J]. Fibers and polymers, 2013, 14(1): 36-42.
- [12] LI J, SONG Z, GAO L, et al. Preparation of carbon nanotubes/polylactic acid nanocomposites using a non-covalent method[J]. Polymer bulletin, 2016, 73(8): 2121-2128.
- [13] GU Z, LI C, WANG G, et al. Synthesis and characterization of polypyrrole/graphite oxide composite by in situ emulsion polymerization[J]. Journal of polymer science part B: Polymer physics, 2010, 48(12): 1329-1335.
- [14] BIDEAU B, BRAS J, SAINI S, et al. Mechanical and antibacterial properties of a nanocellulose-polypyrrole multilayer composite[J]. Materials science and engineering: C, 2016, 69: 977-984.
- [15] ZASONSKA B A, ACHARYA U, PFLEGER J, et al. Multifunctional polypyrrole@maghemite@silver composites: Synthesis, physico-chemical characterization and antibacterial properties[J]. Chemical papers, 2018, 72(7): 1789-1797.
- [16] KIM H J, KIM D, YOON H, et al. Polyphenol/FeIII complex coated membranes having multifunctional properties prepared by a one-step fast assembly[J]. Advanced materials interfaces, 2015, 2(14): 1500298-1500305.
- [17] 马丽莉, 邵俊, 杨晨光, 等. PDLA-PBS-PDLA 三嵌段共聚物的合成及性能[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(11): 2329-2334.
MA Li-li, SHAO Jun, YANG Chen-guang, et al. Synthesis and property of PDLA-PBS-PDLA tri-block copolymer[J]. Chemical journal of Chinese universities, 2015, 36(11): 2329-2334.
- [18] SHEN Y, JING T, REN W, et al. Chemical and thermal reduction of graphene oxide and its electrically conductive polylactic acid nanocomposites[J]. Composites science and technology, 2012, 72(12): 1430-1435.