

高莉, 黄晶晶, 赵英虎, 等. 金属或金属氧化物对聚乳酸薄膜性能影响的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(15): 420-427. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020090035

GAO Li, HUANG Jingjing, ZHAO Yinghu, et al. Research Progress on the Effect of Metal or Metal Oxide on the Properties of Polylactic Acid Films[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(15): 420-427. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020090035

· 专题综述 ·

金属或金属氧化物对聚乳酸薄膜性能影响的研究进展

高莉^{1,2}, 黄晶晶², 赵英虎³, 解军^{1,*}, 宋雅丽², 史楠², 刘盼盼², 王芳²

(1. 山西医科大学基础医学院, 山西太原 030000;
2. 中北大学化学工程与技术学院, 山西太原 030051;
3. 中北大学环境与安全工程学院, 山西太原 030051)

摘要: 聚乳酸 (polylactic acid, PLA) 是一种以植物资源为原料合成的聚酯, 可用于包装材料, 对环境不产生任何污染。但聚乳酸耐热性差、脆性大限制了在行业中的实际应用, 将 PLA 膜同金属及金属氧化物纳米粒子复合是一种可以有效改善聚乳酸膜性能的方式, 本文概括了聚乳酸薄膜制备方法及特点, 介绍了 Ag、TiO₂、ZnO、SiO₂ 纳米粒子和聚乳酸复合膜, 主要综述了这些纳米粒子对聚乳酸膜性能的影响及机制, 最后对此类复合膜存在问题和未来发展进行展望。

关键词: 聚乳酸膜, 金属及金属氧化物纳米粒子, 性能

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2021)15-0420-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020090035

Research Progress on the Effect of Metal or Metal Oxide on the Properties of Polylactic Acid Films

GAO Li^{1,2}, HUANG Jingjing², ZHAO Yinghu³, XIE Jun^{1,*}, SONG Yali², SHI Nan²,
LIU Panpan², WANG Fang²

(1. School of Basic Medical Science, Shanxi Medical University, Taiyuan 030000, China;
2. School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China;
3. School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Poly(lactic acid)(PLA) is a kind of polyester synthesized from plant resources, which can be used as packaging materials without any pollution to the environment. However, the poor heat resistance and brittleness of PLA restrict its practical application in the industry. It is an effective way to improve the performance of PLA film by compounding PLA film with metal or metal oxide nanoparticles. This paper summarizes the preparation methods and characteristics of PLA film, introduces Ag, TiO₂, ZnO, SiO₂ nanoparticles and PLA composite films, and summarizes the effect of these nanoparticles on the performance of PLA film. The influence and mechanism of these nanoparticles on the properties of polylactide films are also mainly reviewed, finally the problems and future development of this kind of composite films are prospected.

Key words: polylactic acid film; metal and metal oxide nanoparticles; properties

收稿日期: 2020-09-04

基金项目: 山西省回国留学人员科研资助项目 (2020-118); 山西省重点研发计划项目 (201803D221013-4); 医药生物技术山西省重点实验室开放课题基金资助 (KF202002)。

作者简介: 高莉 (1980-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 分子生物学与生物材料、天然产物分离分析与利用, Email: zhaogao202005@163.com。

* 通信作者: 解军 (1968-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 分子生物学与生物材料, Email: 83120992@qq.com。

传统的食品包装材料主要有玻璃、金属、塑料、陶瓷、纸和纸板等^[1]。目前使用较多的是石油加工而成的塑料制品,这些包装材料在丢弃后会对环境造成威胁^[2]。因此,生物可降解聚合物引起越来越多的关注。目前研究较多的生物可降解聚合物主要包括聚乳酸(lactic acid, PLA)、淀粉、纤维素、壳聚糖等,其中聚乳酸已被美国食品药品监督管理局(FDA)归类为 GRAS(一般公认安全的),批准可以与食品接触^[3-4]。聚乳酸是一种生物可降解材料,由植物资源(甜菜、马铃薯淀粉等)制备而成,是传统石油基塑料的良好替代品,可用于食品包装薄膜^[5]。但聚乳酸由于缓慢的结晶速率导致了脆性大、耐热性差限制了其发展^[6]。而纳米材料因具有比表面积大、吸附能力好的特点,与 PLA 的接触面较大,易与 PLA 相互作用,从而起到促进成核结晶的作用,可以有效改善机械性能、耐热性能和阻隔性能等。为了提高 PLA 性能,研究者通过加入有机或无机纳米填料以促进聚乳酸薄膜在包装工业中的广泛应用。其中金属或金属氧化物纳米材料是一类应用广泛的无机纳米填料,一般具有高强度和高模量的特点,将其填充到 PLA 基质中不仅可以提高聚乳酸薄膜的阻隔性能、机械性能、热性能,而且还可以作为抑菌剂对产品起到保护作用^[7]。常用于复合 PLA 的金属或金属氧化物纳米填料有纳米 Ag、纳米 TiO₂、纳米 ZnO、纳米 SiO₂ 等。

1 聚乳酸膜的制备方法特点

PLA(图 1)是一种以可再生植物资源为原料制备而成的生物可降解脂肪族聚酯。PLA 的单体为乳酸,往往可以由来源广泛的植物发酵获得,然后乳酸单体可以直接缩聚(图 2)或者先形成丙交酯单体最后开环再形成聚乳酸(图 3),其中后者是生产中最常用的方法。PLA 具有加工性和生物相容性,可用于药品和食品包装,且在丢弃后可以被自然界微生物完全降解为 CO₂ 和 H₂O,再通过植物的光合作用循环

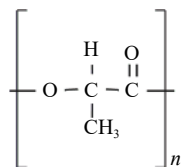


图 1 聚乳酸(PLA)结构

Fig.1 Structure of PLA

利用,可避免环境污染问题^[8]。

聚乳酸复合膜的制备方法有:吹塑、注射成型、挤压成型、铸膜挤出、流延等。吹塑分为:挤出吹塑、注射吹塑和注射拉伸吹塑三种类型。吹塑制备的聚乳酸薄膜易断裂,一般可以加入增塑剂、弹性体或柔顺性聚合物来解决这一问题。注射成型的生产条件对膜损伤小,但制成的成品也相对较脆。相比注射成型,挤出成型的生产是连续的,对膜损害要大一些,但是这种方法可用于在聚乳酸膜中添加具有对加工和制造条件(挤压高温、剪切力等)敏感的填料^[9]。铸膜挤出法生产速度快,适用于规模大的生产且制备的聚乳酸膜均匀、透明性好。溶剂流延法操作简单、方便是实验室最常用的一种制备聚乳酸薄膜的方法,溶剂流延法也适用于添加具有挥发性物质的制膜过程。

虽然聚乳酸薄膜具有高度透明性和良好的水蒸气和气体透过性,可以与石油基塑料:苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯乙烯(PS)相媲美。但聚乳酸因自身结构的原因导致了聚乳酸薄膜存在一些缺点:a. 聚乳酸薄膜非常脆;b. 阻隔氧性能低;c. 较差的水蒸气阻隔性能和耐热性,对于饼干、烘焙类食品不太适用;d. PLA 降解周期长比较难控制。

2 金属及金属氧化物与聚乳酸复合膜

将金属及金属氧化物纳米粒子添加到聚乳酸薄膜中可以赋予膜良好的阻隔性能、机械强度、热性能和抗菌性能等。现已有将 Au、Fe、Cu、Ag 等金属纳米粒子和 TiO₂、SiO₂、ZnO 等金属氧化物粒子用于改善 PLA 膜性能,并应用于食品保鲜方面。

纳米 Ag 因抗菌性能显著而应用十分广泛,所以 Ag/PLA 复合膜研究较多。将纳米 Ag 颗粒负载到聚合物中制备成复合膜后有抑制微生物生长、延长食品贮藏期的效果^[10-12]。TiO₂ 有锐钛矿、金红石和板钛矿三种晶型,它们有不同的特性。其中金红石相和锐钛矿相的能隙带分别为 3.0 和 3.2 eV。因此,锐钛矿比金红石更适合生物应用^[13]。另外, TiO₂ 高强度的机械性能、良好的阻隔性能和抗菌能力以及

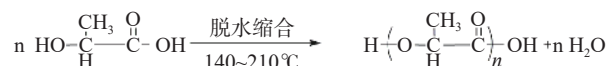


图 2 缩聚法制备聚乳酸

Fig.2 Preparation of poly(lactic acid) by direct condensation

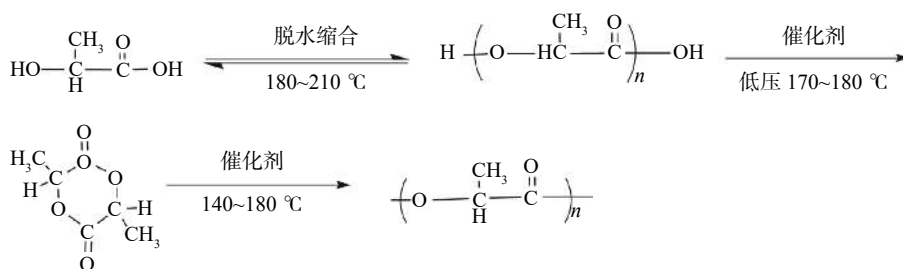


图 3 开环聚合制备聚乳酸

Fig.3 Preparation of poly(lactic acid) by ring opening polymerization

抗紫外线性能等,可用于化妆品、食品等领域。在食品包装袋中添加 TiO_2 后,可利用 TiO_2 抵御紫外线的的能力来防止食品的氧化,减少营养成分损失^[14]。除此以外, SiO_2 也是一种常用的无机纳米材料,将 SiO_2 纳米化会使其具有特殊的纳米尺寸效应,如提高材料机械强度和耐化学性能,抗紫外线的光学性能等。Wen 等^[15] 通过“一步”合成法将纳米 SiO_2 接枝到 PLA 中,发现 SiO_2 作为一种有效的成核剂,明显提高了结晶速率,说明纳米 SiO_2 对提高 PLA 结晶度有促进作用。纳米 ZnO 与常规 ZnO 相比,纳米 ZnO 有更强的抗氧化性和耐腐蚀性、光导性、抗紫外性和抗菌性^[16-18],这使得纳米 ZnO 在很多领域有广泛应用。上述常见的金属或金属氧化物/聚乳酸薄膜的制备方法总结见表 1。

3 金属或金属氧化物对聚乳酸膜性能影响及机制

3.1 阻隔性能

向 PLA 基体中添加金属或金属氧化物纳米颗粒的一个重要目的是提高其对蒸汽、气体渗透时的阻隔能力。水分和氧气通过薄膜在内外空气之间转移,从而影响保存产品的质量;主要以氧气渗透系数(OP)和水蒸气渗透系数(WVP)两个指标评价纳米粒子对膜阻隔性能影响,而 OP 值和 WVP 值同阻隔性能呈反比关系。大量研究表明通过共混法可以提高 PLA 阻隔性能,其中最常用的是通过添加各种纳米粒子。尹忠琳等^[27] 用溶液共混法制备了纳米 TiO_2 /PLA 复合膜,水蒸气渗透系数结果显示纯 PLA 薄膜的 WVP 值为 $3.46 \times 10^{-8} (\text{g} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{Pa})$,质量分数为 0.6% 的纳米 TiO_2 /PLA 复合膜的 WVP 值为 $3.98 \times 10^{-8} (\text{g} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{Pa})$,此时的包装体系内部可以避免因包装内部湿度高而造成食品腐败的问题。Tang 等^[28] 采用溶剂挥发法,将 ZnO 纳米颗粒作为纳米填料掺入到 PLA 基体中,OTR 和 WVP 结果显示随着纳米颗粒含量的增加 OTR 和 WVP 值呈先下降后上升趋势,当纳米 ZnO 含量达到 15% 时 OTR 值最低,而 WVP 值在纳米 ZnO 含量为 9% 时降到最低;出现先下降后上升的趋势是因为随着纳米颗粒含量的增加,会形成一条长而曲折的水分和氧气扩散路径,但当负

载量超过一定值后纳米颗粒出现团聚现象,尽管纳米粒子的团聚在一定程度上也会增加气体分子和水分子通过膜路径的曲折性,却同时也在纳米粒子和聚合物基体的界面处产生了更多的自由体积,外界气体和水分子更易通过,造成阻隔性能降低^[29-31]。由此说明纳米粒子负载量对聚乳酸膜阻隔性能至关重要。除此以外,根据 Nielson 渗透模型还可以得出,影响聚合物纳米复合材料阻隔性能的因素是由纳米颗粒的含量、纳米颗粒的长径比、纳米颗粒在聚合物基体中的分散情况共同决定^[32-33]。为了解决纳米颗粒团聚而引起性能下降的问题,已有研究者通过使用硅烷剂对纳米粒子进行改性来增强二者界面相容性。Pantani 等^[34] 使用辛基三乙氧基硅烷对纳米 ZnO 进行表面处理,TEM 结果显示 ZnO/PLA 纳米复合膜中纳米粒子分散性较好,即使含量达到所研究最大值(3%)时也没有明显团聚现象,且阻隔性能也得到了有效改善。

3.2 机械性能

机械强度在食品包装中起到了十分重要的作用。PLA 缓慢的结晶速率造成了它韧性差的特点,所以限制了它在实际中的应用,尤其是将聚乳酸制备成塑料薄膜就更需要来改善它脆性大的不足。其中与纳米粒子物理共混改性操作简单、成本低。Małgorzata 等^[35] 通过制备纳米 ZnO/PLA 复合膜发现纳米 ZnO 可以提高聚合物结晶度,使复合膜机械性能得到改善,并经紫外照射后机械性能也没有发生明显改变。Swaroop 等^[36] 发现加入 2% 纳米 MgO 的 PLA 薄膜的拉伸强度和弹性模量分别提高了 22% 和 26%。加入金属或金属氧化物无机纳米粒子改善机械性能主要通过以下两种方式:a. PLA 薄膜在拉伸过程中,断裂轨迹因受到金属或金属氧化物这种无机刚性纳米粒子的阻碍而弯曲,而这一弯曲路径会消耗更多断裂能,从而增加韧性;b. 金属或金属氧化物纳米粒子的加入还会改变 PLA 链的不规整度,从而提高其结晶度^[37]。Wu 等^[38] 认为涉及到的结晶行为,主要通过两种方式:a. 金属或金属氧化物纳米粒子作为一种无机成核剂,通过异相成核形成晶体从而提高结晶度;b. 金属或金属氧化物纳米粒子可以改变聚乳酸链流动性并重新排列聚乳酸链,使其更加规

表 1 不同金属或金属氧化物在聚乳酸膜中的应用

Table 1 Application of different metals or metal oxides in polylactic acid membrane

膜类型	制备方法	目的	参考文献
纳米Ag/PLA	溶剂挥发法	草莓保鲜	[19]
	溶剂挥发法并高压处理	增加纳米Ag与PLA相容性,提高薄膜水蒸气阻隔性能	[20]
	溶剂挥发法并紫外辐射法处理	增加相容性,提高热稳定性	[21]
纳米 TiO_2 /PLA	微波二步法	增加纳米 TiO_2 与PLA相容性,提高聚乳酸薄膜断裂伸长率	[22]
	流延法	用于香菇保鲜	[23]
纳米 SiO_2 /PLA	呼吸图法	提高生物相容性和抗菌性	[24]
	原味聚合法	提高纳米 SiO_2 与PLA相容性	[25]
纳米ZnO/PLA	溶剂浇铸法	提高阻隔性、热稳定性和抗紫外等性能和抗菌活性	[26]

整来提高结晶度。在填料含量低时结晶是一种成核控制过程,但在填料含量较高的情况下,结晶就为扩散控制过程,会阻碍 PLA 分子链的扩散,导致晶体粒度减小不利于晶体的形成。因此,只有负载量合适时才会改善其力学性能,因为纳米填料的高度相容性与均匀分散性才可以与聚合物之间形成良好的相互作用,但高浓度的纳米材料有团聚倾向,可能会影响聚合物链的流动性导致力学性能变差^[39-41]。另外,纳米粒子在聚乳酸基质中的团聚还造成了应力改变也是导致 PLA 力学性能变差的原因。为了改善纳米填料在聚乳酸中的团聚的问题,研究者受到可以将聚苯乙烯(PS)和聚碳酸酯(PC)等芳香族聚合物链接枝到碳纳米管或石墨烯上的启发,于是将这些物质接枝到了金属或金属氧化物纳米粒子上来解决这一问题^[42]。此外,还有研究者通过加入增塑剂或高压处理来解决因纳米粒子团聚而造成性能下降的现象^[43-44]。

3.3 热性能

PLA 属于半结晶型材料,其分子链难以折叠,所以结晶速率慢、结晶度低。这就导致了 PLA 耐热性差的特点^[45]。因此提高其结晶性能也是增强其耐热性能的关键。Shoab 对 PLA 和纳米 TiO₂/PLA 膜的热学性能进行了研究,发现 PLA 复合膜的差示扫描量热法(DSC)曲线中熔融温度低于纯 PLA,认为是纳米填充物增加了 PLA 分子链链间的距离,这有提高结晶速率的作用^[46]。Pillíc 等^[47]制备的 0.5% 纳米 SiO₂/PLA 膜较纯 PLA 膜结晶度提高了 8%,得出纳米 SiO₂有成核剂作用的结论。并且总体来说这些纳米粒子随含量的增加结晶度会降低,但对玻璃化温度(T_g)没有明显改变^[48]。Athanasoulia 等^[49]还发现纳米 TiO₂ 加入 PLA 基体后,在 100~110 °C 温度范围内的放热结晶峰与纯聚乳酸相比趋于变窄,说明结晶速率增加。在 115~120 °C 左右,结晶放热峰形状较宽,结晶完成时间较长。因此 PLA 的结晶过程不仅受纳米填料类型和纳米粒子数量的影响,而且有的纳米粒子还受所选择结晶温度的影响。Ghozali 等^[13]采用溶剂浇铸法制备了 TiO₂/PLA、MgO/PLA、ZnO/PLA 膜并比较了这几种膜的热稳定性,其中 MgO/PLA、ZnO/PLA 膜开始降解温度与纯 PLA 膜接近(280 °C 左右),纯聚乳酸在 350 °C 时完成降解,而 MgO/PLA、ZnO/PLA 膜完成降解所用的温度均低于此温度,说明纯 PLA 显示出较这两种膜更高的稳定性;然而 TiO₂/PLA 则相反,它在 310 °C 开始降解,380 °C 完成降解,由此可见 TiO₂/PLA 膜比纯 PLA 膜具有更好的热稳定性,也说明 TiO₂ 比 MgO、ZnO 有更好的阻隔热的效果。此外,金属 Ag 作为重金属,熔点高,因此 Ag 的加入也会使 PLA 膜具有更好的热稳定性^[50]。

3.4 降解性能

聚乳酸复合膜不仅仅表现出好的阻隔性能、力学性能和热性能,更重要的是聚乳酸在丢弃后可以被

微生物完全分解为 H₂O 和 CO₂,对环境几乎没有威胁。PLA 的降解包括:化学水解、微生物分解、光解、热降解和酶降解^[51-54],降解主要由主链断裂或侧链断裂引起,降解之后所有碳最终主要以 CO₂ 形式释放出来^[55]。聚乳酸可在光和高温下降解,而金属或金属氧化物纳米填料是否会对 PLA 本身降解性能有负面影响也是研究重点(见表 2)。Luo 等^[56]通过研究纳米 TiO₂/PLA 纳米复合膜的水解过程,发现纳米 TiO₂/PLA 复合膜水解过程发生在 PLA 基体与纳米填料的界面处,纳米 TiO₂ 的亲水性会加快 PLA 水解过程,并且主要受纳米填料含量和分散性的影响。为了进一步研究其降解性,Luo 等^[57]在实验室采用堆肥方法又对纳米 TiO₂/PLA 膜进行进一步降解试验的评估,通过测量 CO₂ 的释放量来测得降解率后发现纳米 TiO₂ 有利于水分渗透到复合膜中然后激发降解过程。但纳米颗粒必须分散均匀不能有团聚现象否则降解效果会变差。因此 Luo 等^[58]为了让纳米 TiO₂ 均匀分散在 PLA 基体中,于是对 TiO₂ 进行了化学改性得到锐钛型 TiO₂(A-TiO₂),采用溶液缩聚法,在不使用催化剂的情况下,将乳酸低聚物接枝到 A-TiO₂ 表面制备了 g-TiO₂/PLA 复合膜,并在人工紫外线照射条件下,对光催化降解纳米 TiO₂/PLA 复合膜进行了长达 100 d 的研究。从材料表面结构、形貌、分子量、化学结构和力学性能的结果显示,g-TiO₂ 纳米填料的加入没有延缓 PLA 降解速度,反而加快了 PLA 的降解速度。这些研究充分说明纳米颗粒的良好分散性、适当浓度是控制聚乳酸降解性能的重要因素。但还有一些研究者认为纳米颗粒会增强复合膜阻隔性能,所以生物降解可能会被延缓^[59]。

3.5 抗菌性能

食品质量易受微生物污染,感官质量下降直接影响商品价值,所以越来越多抗菌活性包装材料不断涌现。其中聚乳酸膜与各种抗菌活性物质如:纳米填料、精油、其他天然提取等的结合在食品包装方面具有应用前景。与精油等天然抗菌活性物质相比,作为抗菌剂的金属/金属氧化物无特殊气味,因此不会对食品有感官性能上的负面影响。Shankar 等^[60]研究了不同含量的纳米 ZnO/PLA 膜的抗菌性能,发现抑菌效果也不同,并认为抑菌机理有以下方式:第一种解释是 ZnO 与微生物细胞壁的直接接触,导致细菌细胞完整性的破坏,第二种解释是 ZnO 离子的释放,干扰 DNA 复制和蛋白质合成。还有一种解释是活性氧的形成,破坏了细菌结构。而纳米 Ag 的抑菌机理则是在微生物细胞质膜表面累积,使细胞质膜破裂,从而引起微生物死亡。Chu 等^[61]研究对比了 PLA、Ag/PLA、PLA/ZnO 的抑菌性能,发现添加纳米颗粒赋予了 PLA 膜更好的抑菌效果,且 Ag 纳米颗粒比 ZnO 纳米颗粒抑菌效果要好。Valerinia 等^[62]通过在挤出的 PLA 膜上溅射了纳米结构的铝掺杂氧

表2 聚乳酸不同降解类型的研究

Table 2 Study of different degradation types of PLA

降解类型	机理	聚乳酸材料	方法	评估	结论	展望
酶降解	PLA主链上含有脂键,可以被酯酶加速降解	PLA非织造布	脂肪酶、酯酶、碱性蛋白酶对PLA非织造布的降解情况	样品的外观、重量损失、拉伸强度、表面形态和结晶度的变化	碱性蛋白酶(拉伸强度下降到100%左右)>脂肪酶(拉伸强度下降到30%左右)>酯酶(拉伸强度下降到15%左右)	这些酶将有效降解纺织工业废料和废弃的服装材料
		PLA作为纺织工业的生物物质材料	地衣芽孢杆菌蛋白酶对PLA表面亲水性的改善以及对PLA纤维的水解作用	通过测定回湿率、表面润湿性和染色性能,评价了PLA织物的亲水性,水解的效果通过重量损失、拉伸强度和表面形态特征来确定	该法降解的最佳条件为: pH9.5、温度60℃, 酶浓度50%, 反应时间60 min, 半胱氨酸是该类药物的有效活化剂, 最佳浓度为3 mmol/L	通过对PLA亲水性的改善, 此酶降解可提高PLA织物的吸湿率, 对降解PLA纤维、改性PLA织物具有重要的意义
		塑料废料(PLA粉)	<i>tamsuii</i> -TKU015菌株中纯化出一种聚乳酸降解酶, 并对该降解酶的降解能力进行研究	通过pH和温度对聚乳酸降解活性的影响, 测定了纯化酶对乳化的降解作用	在pH为10, 温度为60℃条件下, PLA降解酶具有最高活性	这些发现对从 <i>tamsuii</i> -TKU015获得聚乳酸降解酶, 并应用在塑料生物降解中具有一定的参考价值
光降解	PLA链的化学键和低分子量化合物吸收光后会发​​生诸如主链裂解、交联、氧化或键的裂解等化学反应, 导致材料出现失色或脆性断裂等现象	PLA薄膜	采用分光光度法、电子自旋共振和凝胶渗透色谱法研究了PLA的光降解过程	对其吸收光谱、饱和效应、辐射时间依赖性、凝胶色谱法测量以及光谱模拟来对聚乳酸的降解情况进行分析	证实了光降解过程是由PLA酯基的自由阴离子引发的, 该阴离子是通过捕获三甲基乙二醇(TMPD)光敏剂发射的电子而产生的。	为提高聚合物材料的耐光性提供一定参考价值。此外, 表面光降解技术可作为聚合物功能化的改性技术
		PLA非织造布	氙弧灯光源暴晒和碳弧灯光源暴晒	通过力学性能、红外光谱图、熔融峰的变化, 电镜图等评价其光降解性能	非织造布随着光照是时间的增加, 断裂伸长率逐渐下降, 表面不断出现断裂、变黄破损的现象, 还不断出现羰基羧基、氢过氧化物加速了降解	为建立可降解纺织品的评价指标提供更充分的理论基础, 也为更深入研究材料的降解规律, 及建立降解寿命预测模型奠定基础
微生物降解	当PLA被置于自然环境中, 不直接接受微生物攻击, 而是首先发生水解, 使相对分子量有所降低, 分子骨架有所破裂, 生成低分子聚合物, 然后由环境中微生物将其最终转变为CO ₂ 和H ₂ O	PLA薄膜	采用改良的Sturm试验对嗜麦芽杆菌LB2-3辅助PLA光降解进行了研究	分析了聚乳酸在紫外光照射下分子量和拉伸性能	嗜麦芽杆菌LB2-3的存在加速了PLA的降解, 聚乳酸的表观生物降解性在紫外线暴露8 h时最高	PLA在自然环境中完全消失可能需要时间较长, 因为只有有限数量的微生物能够降解PLA, 所以紫外光辐射可加速降解聚乳酸
		PLA薄膜	富马酸在受控堆肥条件下对PLA降解能力	样品的二氧化碳释放量	与纯PLA相比, 富马酸负载聚乳酸具有更高的降解率, 因此添加该填料可以改变降解速率。	富马酸会一定程度增加聚乳酸降解速率, 因此对于生物降解聚合物在许多领域的应用具有战略意义
		PLA薄膜	不同PLA共混膜在土壤条件下降解行为	埋入土壤前后PLA共混膜的化学结构, 土壤埋置前后PLA共混膜红外光谱峰数量	脂肪酶催化聚合得到的PLA聚合物的分子量比化学催化聚合的PLA产物分子量小, 因此不可能形成PLA膜。	由脂肪酶催化的聚乳酸在其温和的条件下发现可能的聚合反应, 这为创造一种新材料提供了一条有希望的替代途径
热降解	熔融状态下PLA的降解主要是由于PLA链端的分子内酯交换造成的	形状不一的PLA样品	采用水热法降解聚乳酸样品, 分别测定了聚乳酸样品的分子量、结晶度、表面电荷和组成	研究温度、湿度和水相的pH对PLA样品的分子量、结晶度和表面结构的综合影响	PLA在玻璃化转变温度和熔点之间的温度下可能迅速降解	为进一步研究PLA降解对微生物群和堆肥过程提供参考
化学水解	水解降解是PLA分子链酯键在水分子作用下断裂为羟基和羧基, 同时降解中产生的乳酸可能会对降解有催化作用, 进行自催化	PLA薄膜	在58℃、pH5.7的双蒸馏水中对PLA薄膜进行了水解	测量样品的pH、重量损失、结晶度及熔融温度变化	在相同的失重, 加入酸性填料的试样具有较低的失重值和较低的熔融温度变化, 说明水解率低	富马酸在一定程度上会增加降解速率, 因此对于生物降解聚合物在许多领域的应用具有一定意义

化锌(AZO)涂层, 并用平板计数法测定活菌数研究了其抗菌性能, 发现有纳米涂层的复合膜仅在2.5 h后活菌数就开始下降, 纯PLA膜在整个过程活菌数基本没有变化, 其抑菌机理主要通过紫外线照射激发光催化离子活性来增强抗菌性能。Chi等^[63]通过研究TiO₂+Ag/PLA在芒果中的保鲜效果, 认为TiO₂

产生很多对电子空穴, 使微生物发生氧化还原反应从而对大肠杆菌和白色念珠菌产生抑制作用(见表3)。

4 结论与展望

本文通过综述了金属或金属氧化物纳米粒子改性聚乳酸薄膜后, 对其阻隔性能、机械性能、热性能、降解性能和抗菌性能等的影响, 发现虽然PLA

表 3 不同聚乳酸纳米复合膜抑菌机制
Table 3 Bacteriostatic mechanism of different polylactic acid nanocomposite films

复合膜的种类	抑制菌的名称	抑制机理	文献序号
纳米ZnO /PLA纳米	大肠杆菌、李斯特菌	a.氧化锌与微生物细胞壁的直接接触,导致细菌细胞完整性的破坏	[60]
		b.氧化锌离子的释放,干扰DNA复制和蛋白质合成	
		c.活性氧的形成,破坏细菌	
纳米Ag/ PLA	大肠杆菌、白色念珠菌	在微生物细胞质膜表面累积,使细胞质膜破裂,引起微生物死亡	[61]
Al/ZnO /PLA	大肠杆菌	紫外线激发光催化剂离子,然后发挥抑菌作用	[62]
纳米TiO ₂ /PLA	大肠杆菌	与TiO ₂ 粒径有关,产生许多对电子空穴诱发微生物发生氧化还原反应	[63]

膜的脆性限制了在行业中的应用发展,但在纳米技术的帮助下,金属或金属氧化物纳米填料使得聚乳酸膜的物理性能有一定改善,同时还提高了抑菌性能,可在食品贮藏中起到保鲜作用。但大量研究表明纳米粒子在 PLA 基体的分散性会影响其性能,另外金属或金属氧化物纳米粒子在 PLA 膜中迁移带来的安全问题和降解性也备受关注。因此可进行以下的深入研究: a. 首先应当严格把控金属或金属氧化物纳米粒子的使用量,通过毒理学实验明确各类型粒子在人体中安全适用范围; b. 应当深入研究既可以以不破坏薄膜性能又可以减少金属或金属氧化物纳米粒子迁移的方法; c. 寻求快速有效地降解聚乳酸的方法也十分必要; d. 可以多研究开发安全环保的天然物质来替代化学物质改性聚乳酸薄膜。

参考文献

- [1] 张颺,张红. 食品包装材料的安全性问题分析及应对策略探讨[J]. 赤峰学院学报(自然科学版),2016,32(16): 28-30.
- [2] Setiawan A H, Aulia F. Development of more friendly food packaging materials base on poly propylene through blending with poly lactic acid[C]//International Symposium on Applied Chemistry International Symposium on Applied Chemistry (ISAC), 2017: 20-39.
- [3] Noorbakh-Shsoltani S M, Zerafat M M, Sabbaghi S A. Comparative study of gelatin and starch-based nano-composite films modified by nano-cellulose and chitosan for food packaging applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 189: 48-55.
- [4] Li W H, Li L, Cao Y, et al. Effects of PLA film incorporated with ZnO nanoparticle on the quality attributes of freshcut apple[J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(8): 207-213.
- [5] Tawakkal I S M A, Cran M J, Miltz J, et al. A review of poly(lactic acid)-based materials for antimicrobial packaging[J]. *Journal of Food Science*, 2014, 79(8): R1477-R1490.
- [6] Jain S, Misra M, Mohanty A K, et al. Thermal, mechanical and rheological behavior of poly(lactic acid)/talco composites[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, 20(4): 1027-1037.
- [7] 杨伟军, 齐国闯, 马丕明, 等. PLA 纳米复合材料在食品包装的应用研究进展[J]. *塑料包装*, 2019, 29(2): 19-24.
- [8] 戴宏民, 戴佩燕. 食品包装材料生态化发展下的非石油基降解塑料[J]. *包装学报*, 2015, 7(1): 1-6.
- [9] Zhao X, Cornish K, Vodovotz Y. Narrowing the gap for bioplastic use in food packaging: An update[J]. *Environmental*

Science and Technology, 2020, 54: 4712-4732.

- [10] Li L, Zhao C J, Zhang Y D, et al. Effect of stable antimicrobial nano-silver packaging on inhibiting mildew and in storage of rice[J]. *Food Chemistry*, 2017, 215: 477-482.
- [11] Tareq F K, Fayzunnisa M, Kabir M S, et al. Evaluation of dose dependent antimicrobial activity of self-assembled chitosan nano-silver and chitosan nano-silver composite against several pathogens[J]. *Microb Pathog*, 2018, 114: 333-339.
- [12] Sarwar M S, Mbik N, Jahan Z, et al. Preparation and characterization of PVA/nanocellulose/Ag nanocomposite films for antimicrobial food packaging[J]. *Carbohydr Polym*, 2018, 184: 453-464.
- [13] Muhammad G, Sri F, Evi T, et al. PLA/metal oxide biocomposites for antimicrobial packaging application[J]. *Polymer-plastics Technology and Materials*, 2020, 59(12): 1332-1342.
- [14] 林婵. TiO₂ 纳米材料在食品贮藏保鲜中的应用研究进展[J]. *食品安全导刊*, 2018(6): 115.
- [15] Wen X. One-pot route to graft long-chain polymer onto silica nanoparticles and its application for highperformance poly(L-lactide) nanocomposites[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(24): 13908-13915.
- [16] 孔子浩, 王振宇, 陈妮, 等. 纳米氧化锌在食品中的应用及毒理学研究进展[J]. *保鲜与加工*, 2019, 19(2): 182-186.
- [17] 何星平, 杨鹏飞, 况慧娟, 等. 纳米氧化锌在食品领域中的应用及安全性研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(11): 4525-4530.
- [18] Desilvar T, Pasbakhsh P, Lee S M, et al. ZnO deposited/encapsulated halloysite-poly(lactic acid)(PLA) nanocomposites for high performance packaging films with improved mechanical and antimicrobial properties[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 111(399): 10-20.
- [19] Zhang C, Li W H, Zhang B F, et al. The quality evaluation of postharvest strawberries stored in nano-Ag packages at refrigeration temperature[J]. *Polymers*, 2018, 10(8): 894-903.
- [20] Chi H, Xue J, Zhang C, et al. High pressure treatment for improving water vapour barrier properties of poly(lactic acid)/Ag nanocomposite films[J]. *Polymers*, 2018, 10: 1011-1022.
- [21] 魏涛, 朱永军, 慈书亭, 等. 紫外光辐照法制备聚乳酸/纳米银复合薄膜[J]. *合成树脂及塑料*, 2014(4): 29-32.
- [22] 卞玲, 谭德新, 马静, 等. 微波二步法合成纳米 TiO₂/PLA 复合材料及其表征[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(1): 95-97.

- [23] 曾丽萍, 樊爱萍, 杨桃花, 等. PLA/TiO₂ 纳米复合膜对香菇保鲜效果的研究[J]. 食品工业科技, 2017(16): 231-252.
- [24] Shebi A, Lisa S. Evaluation of biocompatibility and bactericidal activity of hierarchically porous PLA-TiO₂ nanocomposite films fabricated by breath-figure method[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 230: 308-318.
- [25] 黄媚章, 宋晓丽, 黄亦其. 纳米 SiO₂ 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.
- [26] Kim, Viswanathan, Kasi, et al. Poly (lactic acid)/ZnO bionanocomposite films with positively charged ZnO as potential antimicrobial food packaging materials[J]. *Polymers*, 2019, 11(9): 1427-1444.
- [27] 尹忠琳, 陈桂芸, 曲亮璠, 等. 抗菌性无定型纳米二氧化钛/聚乳酸膜的制备及表征[J]. 食品科学, 2019, 40(8): 8-14.
- [28] Tang Z Y, Fan F L, Chu Z Z, et al. Barrier properties and characterizations of poly(lactic acid)/ZnO nanocomposites[J]. *Molecules*, 2020, 25: 1310-1342.
- [29] Swaroop C, Shukla M. Nano-magnesium oxide reinforced polylactic acid biofilms for food packaging applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 113(1): 729-736.
- [30] Marra A, Silvestre C, Duraccio D, et al. Polylactic acid/zinc oxide biocomposite films for food packaging application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 88: 254-262.
- [31] Li Y, Chen C, Li J, et al. Photoactivity of poly(lactic acid) nanocomposites modulated by TiO₂ nanofillers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(10): 40241.
- [32] Nielsen L E. Models for the permeability of filled polymer systems[J]. *Journal of Macromolecular Science: Part A-Chemistry*, 1967(5): 929-942.
- [33] 郑素霞, 王萌, 苏良瑶, 等. 聚乳酸纳米复合材料的阻隔性能研究进展[J]. 橡塑技术与装备, 2018, 44(8): 22-25.
- [34] Pantani R, Gorrasi G, Vigliotta G, et al. PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(11): 3471-3482.
- [35] Mizielinska M, Kowalska U, Jarpsz M, et al. The effect of UV aging on antimicrobial and mechanical properties of PLA films with incorporated zinc oxide nanoparticles[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15(4): 794-803.
- [36] Swaroop C, Shukla M. Development of blown polylactic acid-MgO nanocomposite films for food packaging[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019: 124-131.
- [37] 曹增文. 聚乳酸薄膜结构与性能的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- [38] Wu J H, Yen M S, Kuo M C, et al. Physical properties and crystallization behavior of silica particulates reinforced poly (lactic acid) composites[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 142(2-3): 726-733.
- [39] 琚桂芬. 纳米纤维素/聚乳酸复合材料的制备与性能研究[C]//杭州: 中国复合材料学会、杭州市人民政府. 第三届中国国际复合材料科技大会, 2017: 20-25.
- [40] 尹兴, 孙诚, 付春英, 等. 纳米二氧化钛/聚乳酸抗菌薄膜的制备和性能[J]. 包装工程, 2017, 38(15): 36-40.
- [41] Jayaramudu J, Das K, Sonakshi M, et al. Structure and properties of highly toughened biodegradable polylactide/ZnO biocomposite films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 64: 428-434.
- [42] Wang B, Zhang X, Zhang L T, et al. Simultaneously reinforcing and toughening poly(lactic acid) by incorporating reactive melt functionalized silica nanoparticles[J]. *Applied Polymer*, 2020, 137: 44384-44393.
- [43] Baek N, Kim Y T, Marcy J E, et al. Physical properties of nanocomposite polylactic acid films prepared with oleic acid modified titanium dioxide[J]. *Food Packaging & Shelf Life*, 2018, 17: 30-38.
- [44] Chi H, Li W, Fan C, et al. Effect of high pressure treatment on poly(lactic acid)/nano-TiO₂ composite films[J]. *Molecules*, 2018, 23(10): 2621-2643.
- [45] 张予东, 崔新盼, 邹易语, 等. 聚乳酸/可分散性纳米二氧化硅复合材料等温结晶行为研究[J]. 化学研究, 2018, 29(6): 614-620.
- [46] Shoaib M, Zubair A, Farid T, et al. PLA TiO₂ nanocomposites: Thermal, morphological, structural, and humidity sensing properties[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(14): 16507-16513.
- [47] Pillić B M, Radusin T I, Ristić I S, et al. Hydrophobic silica nanoparticles as reinforcing filler for poly (lactic acid) polymer matrix[J]. *Hemijaska Industrija*, 2015, 70: 15-15.
- [48] 庄岩. 聚乳酸基纳米抗菌复合膜的制备及纳米银的迁移研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- [49] Athanasoulia I G I, Tarantili P A. Thermal transitions and stability of melt mixed TiO₂/Poly(L-lactic acid) nanocomposites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 59(4): 704-713.
- [50] 孟令馨. 纳米纤维素/银/聚乳酸复合膜制备及对桑葚保鲜的应用[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016.
- [51] Lee S H, Kim I Y, Song W S. Biodegradation of polylactic acid (PLA) fibers using different enzymes[J]. *Macromolecular Research*, 2014, 22(6): 657-663.
- [52] Sakai W, Kinoshita M, Nagata M, et al. ESR studies of photosensitized degradation of poly (L-lactic acid) via photoionization of dopant[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39(5): 706-714.
- [53] Karamanlioglu M, Houlden A, Robson G D. Isolation and characterisation of fungal communities associated with degradation and growth on the surface of poly(lactic acid) (PLA) in soil and compost[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, 95, part B: 301-310.

- [54] Sambha'a E L, Lallam A, Jada A. Effect of hydrothermal polylactic acid degradation on polymer molecular weight and surface properties[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010, 18(4): 532–538.
- [55] Tisserat B, Finkenstadt V L. Degradation of poly(L-lactic acid) and bio-composites by alkaline medium under various temperatures[J]. *J Polym Environ*, 2011, 19: 766–775.
- [56] Araujo A, Oliveira M, Oliveira A, et al. Biodegradation assessment of poly (lactic acid) and its nanocomposites[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21: 9477–9486.
- [57] Luo Y B, Wang X L, Wang Y Z. Effect of TiO₂ nanoparticles on the long-term hydrolytic degradation behavior of PLA[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(5): 721–728.
- [58] Luo Y B, Lin Z C, Guo G. Biodegradation assessment of poly (lactic acid) filled with functionalized titania nanoparticles (TiO₂/PLA) under compost conditions[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2019, 14(1): 116–122.
- [59] Luo Y B, Lin Z B, Guo G. Effects of TiO₂ nanoparticles on the photodegradation of poly(lactic acid)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135: 46509–46517.
- [60] Shankar S, Wang L F, Rhim J W. Incorporation of zinc oxide nanoparticles improved the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of PLA-based nanocomposite films[J]. *Materials Science and Engineering*, 2018, 93: 289–298.
- [61] Chu Z Z, Zhao T, Li L, et al. Characterization of antimicrobial poly (lactic acid)/nano-composite film with silver and zinc oxide nanoparticles[J]. *Materials*, 2017, 10(6): 659–672.
- [62] Valerinia D, Tammaroa L, Benedetto F, et al. Aluminum-doped zinc oxide coatings on polylactic acid films for anti microbial food packaging[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2018, 56(2-3): 251–255.
- [63] Chi H, Xue J, Zhang C, et al. Effect of PLA nanocomposite films containing bergamot essential oil TiO₂ nanoparticles and Ag nanoparticles on shelf life of mangoes[J]. *Scientia Horticulturae*, 2019: 192–198.