

The Modification of ZnO/Ag Composite Antibacterial and Its Application in Medical PVC

Zhen-jiang Li¹, Jun-kai Han¹, A-lan Meng², Hong-lin Wang²

¹College of Electromechanical Engineering,

Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061 China

²Key Laboratory of Eco-chemical Engineering, Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042 China

Email: zjli126@126.com

Abstract: In this paper, ZnO/Ag composite antibacterial was firstly modified by using titanate coupling agent TC-27. Modified and unmodified ZnO/Ag antibacterial were then used as functional additives to add into the medical PVC to prepare antibacterial PVC. The effects of modification and the adding amount of antibacterial on the mechanical properties and antibacterial performances of the antibacterial PVC were investigated. Results indicated that the activation rate and lipophilicity of the modified composite antibacterial were enhanced, which induced tensile strength and elongation at break of antibacterial PVC superior to those of common PVC. The surface modification had little influence on antibacterial performances of the antibacterial PVC. When modified and unmodified ZnO/Ag composite were both added to 3wt%, the inhibition rates of the antibacterial PVC on *E. coli* and *Staphylococcus aureus* were both above 90%.

Keywords: ZnO/Ag; titanate coupling agent; medical antibacterial PVC

ZnO/Ag 复合抗菌剂的改性及在医用 PVC 中的应用

李镇江¹, 韩军凯¹, 孟阿兰², 王红林²

¹青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛, 中国, 266061;

²青岛科技大学 教育部生态化工重点实验室 化学与分子工程学院, 山东 青岛, 中国, 266042

E-mail: zjli126@126.com

摘 要: 本文用钛酸酯偶联剂 TC-27 对 ZnO/Ag 复合抗菌剂进行表面改性, 并分别以改性前后的抗菌剂为功能添加剂制备出抗菌 PVC, 考察了表面改性及抗菌剂用量对抗菌 PVC 力学性能及其抗菌性能的影响。研究表明, 以 TC-27 对 ZnO/Ag 复合抗菌剂进行表面改性能够提高复合抗菌剂的活化率, 增强其亲有机相程度, 从而使抗菌 PVC 的拉伸强度和断裂伸长率均优于普通 PVC; 表面改性对抗菌 PVC 的抗菌性能影响不大; 当 ZnO/Ag 复合抗菌剂的添加量达到 3wt% 时, 抗菌 PVC 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均超过 90%。

关键词: ZnO/Ag; 钛酸酯偶联剂 TC-27; 医用抗菌 PVC

1 引言

当今, 医用塑料在疾病的诊断、治疗, 患者监护及人体保健等方面发挥着重要作用^[1], 尤其是软质聚氯乙烯(PVC), 由于具有质轻、价廉、易加工及良好的耐

化学药品腐蚀等优异特性, 成为医用塑料制品的主要原料之一。但由于其在加工过程中添加了各种助剂, 使普通 PVC 制品表面极易污染和滋生细菌^[2], 对医患人员的健康构成了一定的威胁, 甚至导致院内感染和疾病的传播。医护人员常用紫外线照射来解决这一问题, 但却存在着操作频繁、难以彻底灭菌及对人体有害等缺点。赋予医用 PVC 制品以抗菌或杀菌功能, 无疑是解决这一问题的最佳途径。

无机抗菌剂以其耐热性好、无毒副作用, 且抗菌性能优良、长效等优点, 成为目前广泛应用于塑料制品中的一类抗菌剂。但无机抗菌剂与塑料基体的不相容性^[3],

基金项目: 国家自然科学基金(50572041, 50972063), 山东省自然科学基金(Y2007F64), 山东省科技攻关计划(2006GG2203014), 山东省教育厅科研发展计划(J06A02), 青岛市应用基础研究项目(09-1-3-27-jch), 青岛市关键技术重大攻关计划(09-1-4-21-gx)
作者简介: 李镇江(1963-), 男, 山西陆平人, 博士, 教授(博导), 研究方向: 纳米材料, E-mail: zjli126@126.com, Tel: 0532-88958602

往往会引起抗菌制品力学性能的下降,影响其使用性,因此,如何在赋予医用 PVC 抗菌性能的同时兼顾其力学性能便成为一个亟待解决的问题。

本文以经钛酸酯偶联剂 TC-27^[4]改性处理的自制 ZnO/Ag 复合抗菌剂^[5]为功能添加剂制备出抗菌 PVC,研究了改性处理及 ZnO/Ag^[6-9]添加量对相应抗菌 PVC^[10-11]力学性能及抗菌性能的影响,以期为其应用推广提供一定的试验数据和理论基础。

2 实验

2.1 复合抗菌剂改性与抗菌 PVC 制备

称取 1.00g 自制 ZnO/Ag 复合抗菌剂置于 250ml 三口烧瓶中,加入 30ml 异丙醇,超声 30min 后,再加入一定质量分数的偶联剂 TC-27,在 20℃下,控制搅拌速度为 800r·min⁻¹,搅拌 1.5h,然后离心、烘干,得到改性复合抗菌剂。以 ZnO/Ag 复合抗菌剂作为功能添加剂,采用双辊混炼法制备抗菌 PVC。然后用平板硫化机压片,并将抗菌 PVC 裁成 5cm×5cm 的样片备用。

2.2 测试与表征

准确称取 1.00g 改性前后的复合抗菌剂于盛有 50ml 去离子水的小烧杯中,超声 15min 后静置 1h,取上层漂浮粉体烘干,称重,按下式计算活化率:

$$\text{活化率} = \frac{\text{漂浮粉体质量}}{\text{粉体总质量}} \times 100\% \quad (1)$$

按照 GB/T1040-92《塑料拉伸性能试验方法》考察抗菌 PVC 的拉伸强度和断裂伸长率,拉伸速度 100mm·min⁻¹±10%。

按照 QB/T2591-2003《抗菌塑料抗菌性能试验方法和抗菌效果》^[12],以抗菌率表征抗菌 PVC 的抗菌性能。

3 结果与讨论

3.1 偶联剂用量对活化率的影响

图 1 是 ZnO/Ag 复合抗菌剂活化率随偶联剂 TC-27 用量的变化曲线。由图 1 可以看出,活化率随偶联剂用量的增加,总体上呈现先增大后减小的趋势。这是因为本实验中所用钛酸酯偶联剂 TC-27 的结构简式为 (CH₃)₂CHOTi(OP(OR)₂)₃,分子中含有一个异丙氧基和三个有机长链,异丙氧基可与无机粉体表面的羟基(源

于颗粒表面的结合水、结晶水、化学吸附水和物理吸附水)反应,形成化学键,而三个亲油的有机长链端朝外,从而在颗粒表面覆盖了一层单分子膜^[13],使 ZnO/Ag 表面由原来的亲水性变为亲油性,表面张力提高,更易漂浮在水面上,故偶联剂 TC-27 用量增加,活化率增大,当偶联剂用量增加至能够在 ZnO/Ag 表面形成单分子层覆盖,如 4wt%时,活化率达到最大值 97.5%,此时改性效果最好,即复合抗菌剂表面亲有机相程度最高,与 PVC 基体相容性最好。但如果继续增加偶联剂用量,粉体表面会形成多层物理吸附的界面薄弱层,导致活化率略有降低。因此,后续实验均按优选偶联剂用量 4wt%进行 ZnO/Ag 复合抗菌剂的表面改性。

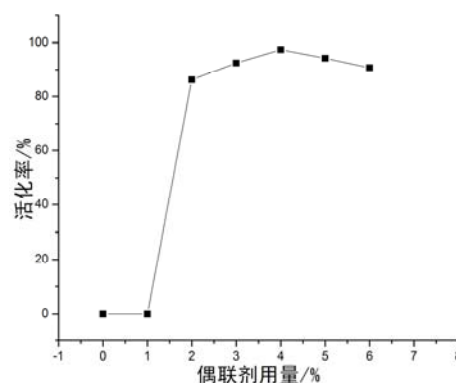


Figure 1. The effect of amount of coupling agent on activation rate

图 1 偶联剂用量对活化率的影响

3.2 抗菌 PVC 力学性能的测试与分析

分别以改性前后的 ZnO/Ag 纳米复合抗菌剂为功能添加剂制备了抗菌 PVC,并分析其拉伸强度和断裂伸长率,结果见表 1。

Table 1. Changes in tensile strength and elongation at break of antibacterial PVC

表 1. 抗菌 PVC 的拉伸强度及断裂伸长率

复合抗菌剂用量(wt%)	拉伸强度 (MPa)		断裂伸长率 (%)	
	未改性	改性	未改性	改性
0	17.09		346.1	
1	16.58	18.34	323.5	370.7
3	16.23	18.30	313.9	365.7
5	15.52	17.56	305.8	346.8

从表 1 中的数据可以看出, 以未改性 ZnO/Ag 为抗菌功能添加剂制得的抗菌 PVC 的拉伸强度和断裂伸长率均小于普通 PVC, 且随抗菌剂用量增大而逐渐降低。这可能是由于改性前的复合抗菌剂易团聚且与 PVC 基体相容性较差, 在外力作用下, 复合抗菌剂容易与 PVC 基体脱离, 在材料中形成了较大的空洞, 导致应力集中和破坏性裂纹的迅速生长, 在宏观上表现为拉伸强度和断裂伸长率的下降。

以改性 ZnO/Ag 为抗菌功能添加剂制得的抗菌 PVC 的拉伸强度和断裂伸长率均超过了普通 PVC, 更优于添加未改性抗菌剂制得的抗菌 PVC。这是因为经偶联剂 TC-27 改性后, 纳米粉体在基体中的分散性得到改善, 且由于偶联剂的“桥连”作用, 复合抗菌剂与 PVC 基体的界面粘结强度增大。另一方面, TC-27 分子还会和 PVC 基体产生许多物理缠结, 分散在基体中的改性纳米粒子相当于一个个物理交联点, 聚合物大分子通过这些“点”发生相互连接。这两种因素使得纳米粒子起到了多向分散负荷的作用, 受到外力时能够较好地传递应力, 从而使得抗菌 PVC 得到增强。

3.3 抗菌 PVC 抗菌性能分析

以改性前后的 ZnO/Ag 为抗菌功能添加剂制备得到的抗菌 PVC 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别如表 2 和表 3 所示。

Table 2. The inhibition rate of antibacterial PVC on E. coli
表 2. 抗菌 PVC 对大肠杆菌的抗菌率

复合抗菌剂用量 (wt%)	空白样回收菌数 (cfu·片 ⁻¹)	未改性样回收菌数 (cfu·片 ⁻¹)	未改性样抗菌率 (%)	改性样回收菌数 (cfu·片 ⁻¹)	改性样抗菌率 (%)
1	1.90×10^6	3.5×10^5	82	4.2×10^5	78
3	1.90×10^6	1.0×10^5	95	1.5×10^5	92
5	1.90×10^6	0	100	1.9×10^4	99

Table 3. The inhibition rate of antibacterial PVC on Staphylococcus aureus
表 3. 抗菌 PVC 对金黄色葡萄球菌的抗菌率

复合抗菌剂用量 (wt%)	空白样回收菌数 (cfu·片 ⁻¹)	未改性样回收菌数 (cfu·片 ⁻¹)	未改性样抗菌率 (%)	改性样回收菌数 (cfu·片 ⁻¹)	改性样抗菌率 (%)
1	1.85×10^6	3.0×10^5	84	4.1×10^5	77

3	1.85×10^6	1.1×10^5	94	1.6×10^5	91
5	1.85×10^6	4.0×10^4	98	8.9×10^4	95

从表 2、表 3 可以明显看出, 与未改性样相比, 改性样对两种细菌的抗菌率略有降低, 这可能是因为偶联剂 TC-27 在增强 ZnO/Ag 与 PVC 的界面相容性的同时, 在一定程度上束缚了复合抗菌剂的渗出^[14~15], 影响了其抗菌性能的发挥。但随着复合抗菌剂用量的增加, 抗菌 PVC 对两种细菌的抗菌率也不断提高, 当复合抗菌剂用量达到 3wt% 时, 改性样和未改性样对两种细菌的抗菌率均超过 90%, 根据 QB/T2591-2003, 可判定该材料具备抗菌作用。

从表 2、表 3 中的数据还可以看出, 相对于大肠杆菌, 抗菌 PVC 对金黄色葡萄球菌的抑制作用要略差一些。这可能是因为金黄色葡萄球菌的细胞壁比大肠杆菌厚^[16], 对 ZnO/Ag 复合抗菌剂的抵抗力要强一些。

4 结论

(1) 经钛酸酯偶联剂 TC-27 改性后, ZnO/Ag 复合抗菌剂表面由亲水性变为亲油性, 亲有机相程度提高, 其与 PVC 基体界面结合强度提高;

(2) 以改性后的 ZnO/Ag 复合抗菌剂作为抗菌功能添加剂制备的抗菌 PVC, 其拉伸强度和断裂伸长率均超过了普通 PVC;

(3) 当抗菌剂用量为 3wt% 时, 所制备的抗菌 PVC 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均超过 90%, 高于 QB/T2591-2003 规定值。

References (参考文献)

- [1] Douglas R M, Luiz F G, Aline S T, et al. The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver[J]. *International Journal of Antimicrobial Agent*, 2009, 34:103-110.
- [2] U.Samuel, J.P Guggenbichler. Prevention of catheter-related infections: the potential of a new nano-silver impregnated catheter[J]. *International Journal of Antimicrobial Agent*, 2004, 23:75-78.
- [3] Liu Bin, Zhang Dong, Zhang Pu Liang, et al. Study on the Bio-material Applications of LZB-GC Antimicrobial Agent in PP Plastic[J]. *China Plastic industry*, 2009, 37(5): 53-55(Ch). 刘斌, 张东, 张普亮, 等. LZB-GC 抗菌剂在医用聚丙烯中的应用研究[J]. *塑料工业*, 2004, 23: 75-78.
- [4] Chen Chuan Zhi, Zhou Zuo Wan, Hu Shu Chun, et al. Preparation and Investigation of Nano-ZnO/HDPE Composite[J]. *China Plastic industry*, 2003, 31(10): 18-19(Ch). 陈传志, 周祚万, 胡书春, 等. 纳米 ZnO/HDPE 复合材料的制备与研究[J]. *塑料工业*, 2003, 31(10): 18-19.
- [5] Li Zhen Jiang, Guo Feng, Meng A Lan, et al. The effect of Process Parameter on the Synthesis Yield of Ag/ZnO

- Nano-Composite Antimicrobial[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(2): 35-37(Ch).
- 李镇江, 郭峰, 孟阿兰, 等. 工艺参数对合成 ZnO/Ag 纳米复合抗菌剂产率的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(2): 35-37.
- [6] Ivan Sonodi, Branka Salopek-Sonodi. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275: 177-182.
- [7] Yao Hui Lv, Hong Liu, Zhen Wang, et al. Antibiotic glass slide coated with silver nanoparticles and its antimicrobial capabilities[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19: 1455-1460.
- [8] Nagarajan Padmavathy, Rajagopalan Vijayaraghavan. Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2008, 9(3): 1428-1435.
- [9] Kalyani Ghule, Anil Vithal Ghule, Bo-Jung Chen, et al. Preparation and characterization of ZnO nanoparticles coated paper and its antibacterial activity study[J]. *Green Chemistry*, 2006, 8:1034-1041.
- [10] Emma Weir, Antoin Lawlor, Aine Whelan, et al. The use of nanoparticles in anti-microbial materials and their characterization[J]. *The analyst*, 2008, 133:835-845.
- [11] Uma Chatterjee, Suresh K Jewrajka, Suparna Guha. Dispersion of Functionalized Silver Nanoparticles in Polymer Matrices: Stability, Characterization, and Physical Properties[J]. *Polymer Composite*, 2009, 30(6): 827-834.
- [12] Chinese National Development and Reform Commission. [S] QB/T2591-2003, 2003(Ch).
中国国家发展和改革委员会. [S] QB/T2591-2003.
- [13] Shi Kai, Tian Li Ying, Li Hua, et al. The effect of amount of titanate coupling agent in the CaCO_3 filling system[J]. *China Plastic*, 1990, 4(1): 35-40(Ch).
施凯, 田丽英, 李华, 等. CaCO_3 填充体系中钛酸酯系列偶联剂用量关系[J]. *中国塑料*, 1990, 4(1): 35-40.
- [14] Jiang Zhi Min, Li Huan Xin, Ji Jun Hui. Influence of Crystallinity on the Silver Ion Release in LDPE Containing Silver-Ion Antimicrobial Agent[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2009, 25(12): 55-58(Ch).
蒋志敏, 李焕新, 季君晖. 聚乙烯结晶度对银抗菌剂溶出的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(12): 55-58.
- [15] Radhesh K, Helmut M. Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(16): 2081-2088.
- [16] Feng Q L, Wu J, Chen G Q, et al. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2000, 52(4): 662-668.