

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.09.022

偶联剂对 PP/nano-TiO₂ 纳米复合抗菌材料性能的影响

樊卫华^{1,2}, 李文², 张悦², 张臻臻², 刘玉坤², 陈金周²

(1. 郑州大学护理学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 分别利用硅烷偶联剂 KH-560 与 KH-570、钛酸酯偶联剂 NDZ-105 及硬脂酸对纳米二氧化钛 (nano-TiO₂) 进行表面改性, 将这 4 种改性 nano-TiO₂ 粉体分别与聚丙烯 (PP) 熔融共混, 制得 PP/改性 nano-TiO₂ 复合抗菌材料, 并通过平板硫化机制得相应的复合抗菌薄膜。通过傅里叶变换红外光谱研究了 4 种偶联剂对 nano-TiO₂ 的改性效果, 利用贴膜抗菌法和力学性能测试研究了 4 种偶联剂对薄膜抗菌性能和材料力学性能的影响。结果表明, 4 种偶联剂对 nano-TiO₂ 改性效果从大到小依次为 KH-570 > NDZ-105 > KH-560 > 硬脂酸; KH-570 改性 nano-TiO₂ 与 PP 复合的体系综合性能最佳, 当 KH-570 改性 nano-TiO₂ 质量分数为 2% 时, 复合抗菌薄膜对大肠杆菌的抗菌率达到 90.6%, 具备较好的抗菌作用, 复合抗菌材料拉伸性能、断裂伸长率、冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 29.7 MPa, 612%, 80.1 kJ/m², 20.3 MPa 和 820 MPa, 比未改性材料分别提高 12%, 33%, 16%, 6.3% 和 28%。

关键词: 聚丙烯; 偶联剂; 纳米二氧化钛; 抗菌性能; 力学性能

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)09-0122-05

Effect of Coupling Agent on Properties of PP/nano-TiO₂ Antibacterial Composite Materials

Fan Weihua^{1,2}, Li Wen², Zhang Yue², Zhang Zhenzhen², Liu Yukun², Chen Jinzhou²

(1. Nurseing College, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The surface of nano-titanium dioxide (nano-TiO₂) powders were modified respectively with silane coupling agent KH-560 and KH-570, titanate coupling agent NDZ-105 and stearic acid. The four kinds of modified nano-TiO₂ powders were melted and blended with polypropylene (PP) respectively for preparing PP/modified nano-TiO₂ antibacterial composite material, then the corresponding antibacterial composite membranes were obtained by plate vulcanizer. The modification effects of the four coupling agents on nano-TiO₂ were studied by FTIR and their effects on the membrane antibacterial performances and material mechanical properties were studied by using the membrane coating antibacterial method and the mechanical properties test method. The results show that, the modification effects of the four coupling agents on the nano-TiO₂ from large to small is KH-570 > NDZ-105 > KH-560 > stearic acid. The comprehensive properties of PP/KH-570 modified nano-TiO₂ system are the best, when the mass fraction of nano-TiO₂ modified by KH-570 is 2%, the antibacterial rate of the membrane against *Bacterium coli* is 90.6%, which indicate that the membrane has good antibacterial effect, and the tensile strength, elongation at break, impact strength, flexural strength and flexural modulus of the material are 29.7 MPa, 612%, 80.1 kJ/m², 20.3 MPa, 820 MPa, respectively, which increase by 12%, 33%, 16%, 6.3% and 28% compared with those of unmodified material.

Keywords: polypropylene; coupling agent; nano-titanium dioxide; antibacterial property; mechanical property

抗菌包装材料为在包装材料中添加适量的抗菌剂制得具备抗菌作用的复合材料, 其在人们的生产生活中运用越来越广泛, 已成为目前塑料行业研究的热点之一^[1-7]。

聚丙烯 (PP)/纳米二氧化钛 (nano-TiO₂) 复合抗菌材料具备安全性能高、广谱抗菌、持久性高等优异性能。但是由于 nano-TiO₂ 的极性极强, 在 PP 中难以均匀分散, 极易发生团聚, 在制备抗菌材料前需

通讯作者: 刘玉坤, 副教授, 主要从事高分子复合材料研究 E-mail: liuyukun@zzu.edu.cn

收稿日期: 2018-07-10

引用格式: 樊卫华, 李文, 张悦, 等. 偶联剂对 PP/nano-TiO₂ 纳米复合抗菌材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(9):122-126, 130.

Fan Weihua, Li Wen, Zhang Yue, et al. Effect of coupling agent on properties of PP/nano-TiO₂ antibacterial composite materials[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(9):122-126, 130.

对其进行改性处理^[8-11]。

笔者采用 4 种偶联剂,包括硅烷偶联剂 KH-560 和 KH-570、钛酸酯偶联剂 NDZ-105 及硬脂酸,分别对 nano-TiO₂ 进行表面改性处理,并将 4 种改性 nano-TiO₂ 粉体分别与 PP 熔融共混、挤出造粒,最终制得 PP/改性 nano-TiO₂ 复合抗菌材料,同时将制得的粒子用平板硫化机制成 PP/改性 nano-TiO₂ 复合抗菌材料薄膜。对不同偶联剂改性的材料力学性能和薄膜抗菌性能进行研究,探索出改性效果较好的偶联剂,为制备抗菌性能和综合力学性能优良的复合抗菌材料提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: K8003,陕西省榆林化工塑料生产有限公司;

nano-TiO₂: 粒径 (25 ± 10) nm,阿拉丁公司;

无水乙醇、异丙醇: 分析纯,北京世纪拓鑫精细化工有限公司;

硅烷偶联剂 KH560: 分析纯,郑州康亚达化工有限公司;

硅烷偶联剂 KH570: 分析纯,国药化学试剂化工有限公司;

钛酸酯偶联剂 NDZ-105、硬脂酸: 分析纯,石家庄东恒化工助剂有限公司;

大肠杆菌: DH5a 型,郑州大学生命科学学院。

1.2 主要设备及仪器

无菌超净工作台: JB-CJ1500FX 型,吴江瑞洁净化工程设备有限公司;

菌种震荡摇床: THZ-82B 型,上海柏欣仪器设备有限公司;

手提式压力蒸汽灭菌器: YXQ-LS-18SI 型,上海巴玖实业有限公司;

高速乳化机: BRS-300 型,安徽博进化工有限公司;

超声波分散机: JP-080ST 型,深圳市洁盟超声波清洗机有限公司;

双螺杆挤出机: GTE-20 型,江苏图瑞机械有限公司;

注塑机: HTF80W2 型,宁波海天股份有限公司;

平板硫化机: XLB-D/Q 型,郑州英赛机械设备有限公司;

电子万能试验机: YK-3660 型,东莞市友科自动化仪器设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: NicolletProtege 460 型,美国 Nicollet 公司。

1.3 改性 nano-TiO₂ 粉体的制备

(1) KH-560 与 KH-570 改性 nano-TiO₂ 粉体的制备。

配置两份无水乙醇和去离子水体积比为 95 : 5 的溶液并搅拌均匀,分别称取 50 g nano-TiO₂ 粉体加入至溶液中,利用高速乳化机高速剪切 (转速 1×10^4 r/min) 使混合溶液充分分散,调节 pH 值为 8.0; 利用超声波分散机超声震荡分散混合液 20 min 得到分散液,分别取 5 g KH-560 和 7.5 g KH-570 缓慢滴加至分散液中,70℃油浴条件下搅拌回流反应 2 h,将反应物离心,无水乙醇洗涤数次去除未反应的 KH-560 与 KH-570,真空干燥得到 KH-560 与 KH-570 改性 nano-TiO₂。

(2) NDZ-105 改性 nano-TiO₂ 粉体的制备。

称取 50 g nano-TiO₂ 粉体加入至适量异丙醇中充分分散得到分散液,超声 1 h 至均匀分散;向分散液中加入用量为 nano-TiO₂ 质量 6% 的 NDZ-105,继续超声 0.5 h,80℃油浴条件下搅拌回流反应 2 h,将反应物离心去除未反应的 NDZ-105,无水乙醇洗涤数次,真空干燥得到 NDZ-105 改性 nano-TiO₂。

(3) 硬脂酸改性 nano-TiO₂ 粉体的制备。

称取 50 g nano-TiO₂ 粉体加入至适量的无水乙醇中充分分散得到分散液,同时取 4 g 硬脂酸加入至适量无水乙醇中磁力搅拌溶解,将两种混合液混合并超声 0.5 h 至均匀分散;80℃油浴条件下搅拌回流反应 2 h,将反应物离心去除未反应的硬脂酸,无水乙醇洗涤 5 次,真空干燥得到硬脂酸改性 nano-TiO₂。

1.4 PP/改性 nano-TiO₂ 复合抗菌材料试样的制备

将制备的不同改性 nano-TiO₂ 分别与 PP 混合均匀 (各改性 nano-TiO₂ 质量分数均为 2%),利用双螺杆挤出机进行熔融、挤出、切粒,制得 PP/KH-560 改性 nano-TiO₂, PP/KH-570 改性 nano-TiO₂, PP/NDZ-105 改性 nano-TiO₂, PP/硬脂酸改性 nano-TiO₂ 复合抗菌材料,分别记为 AC₅₆₀, AC₅₇₀, AC_{NDZ}, AC_{HSt}, 同时制得 PP/未改性 nano-TiO₂ 复合抗菌材料,记为 AC_{un}。挤出机的各段加工温度分别为 190, 195, 200, 200, 205, 200℃; 螺杆转速为 120 r/min。切粒干燥后,在注塑机上注射成型为标准试样,注塑机温度分别设为 170, 185, 195, 195℃,注塑压力 45 MPa,注射速度 200 mm/s,注射时间 6 s,保压压力 4.5 MPa,室温下静置 24 h 后测试注塑试样的力学性能。

1.5 PP/改性 nano-TiO₂ 复合抗菌薄膜的制备

使用平板硫化机将上述 5 种复合抗菌材料粒料压制成薄膜,尺寸为 80 mm×80 mm×0.5 mm,将薄膜裁制成尺寸为 40 mm×40 mm×0.5 mm 的试样。

1.6 测试与表征

(1) FTIR 表征。

采用 FTIR 仪对改性 nano-TiO₂ 粉体进行结构表征,采用 KBr 压片法制样,扫描范围为 50 ~ 4000 cm⁻¹。

(2) 抗菌性能测试。

根据 QB/T 2591-2003,采用贴膜法测试复合抗菌薄膜试样的抗菌效果。

(3) 力学性能测试。

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试,拉伸速率为 20 mm/min ;

弯曲性能按 GB/T 9341-2006 测试,测试速率为 2 mm/min ;

冲击性能按 GB/T 1040.1-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 表征

图 1 为未改性 nano-TiO₂ 和偶联剂 KH-560, KH-570, NDZ-105 与硬脂酸以及这 4 种偶联剂改性 nano-TiO₂ 粉体的 FTIR 谱图。由图 1 可以看出,未改性 nano-TiO₂ 大约在 676 cm⁻¹ 处有 Ti—O—Ti 强特征吸收峰,且在 3400 cm⁻¹ 处有 O—H 伸缩振动吸收峰。

图 1a 中,改性后的 nano-TiO₂ 在 2923 cm⁻¹ 和 2856 cm⁻¹ 处出现了硅烷偶联剂 KH-560 分子基团的特征峰,分别为其—CH₂ 的不对称和对称伸缩振动吸收峰,在 1091 cm⁻¹ 处出现了 nano-TiO₂ 与 KH-560 相连接的 Ti—O—Si 的振动吸收峰,说明 KH-560 已成功包覆到 nano-TiO₂ 表面,即 KH-560 已成功对 nano-TiO₂ 表面进行了改性。

图 1b 中,改性后的 nano-TiO₂ 在 2946,1640,1160 cm⁻¹ 分别出现了硅烷偶联剂 KH-570 分子基团中的—CH₃,以及酰氧基官能团中的 C=O 与 Si—O 的特征吸收峰;在 1040 cm⁻¹ 处出现了 KH-570 与 nano-TiO₂ 相连接的 Si—O—Ti 的特征吸收峰。说明硅烷偶联剂 KH-570 成功实现了对 nano-TiO₂ 的表面改性。

由图 1c 可知,改性后的 nano-TiO₂ 在 2920,2854 cm⁻¹ 处分别出现了钛酸酯偶联剂 NDZ-105 分子基团中的—CH₃ 和—CH₂ 伸缩振动特征吸收

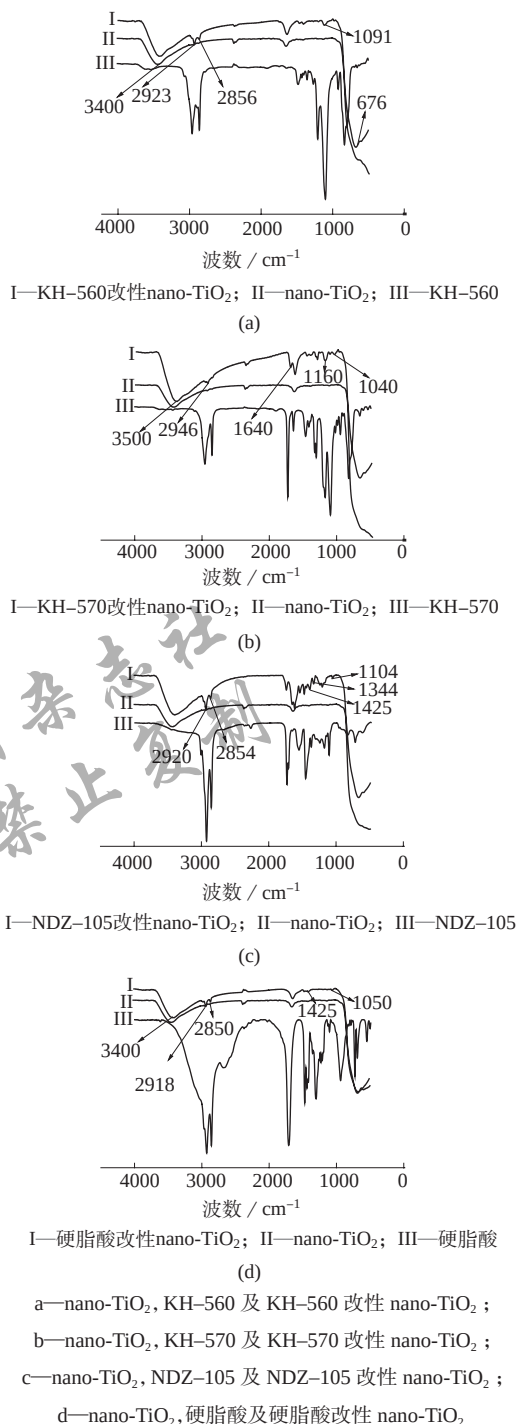


图 1 未改性 nano-TiO₂ 和 4 种偶联剂及其改性 nano-TiO₂ 的 FTIR 谱图

峰,在 1425 cm⁻¹ 和 1344 cm⁻¹ 处分别为—CH₃ 和—CH₂ 的弯曲振动特征吸收峰,这说明 nano-TiO₂ 颗粒表面接枝了 NDZ-105 中的长链烷烃,形成了有机活性单分子层,表面极性发生了变化,因此具备亲油性特征。1344 cm⁻¹ 附近出现 Ti—O 键特征峰^[12],在 1104 cm⁻¹ 处出现 NDZ-105 与 nano-TiO₂ 相连接的 Ti—O—Ti 键的特征吸收峰,说明 nano-TiO₂

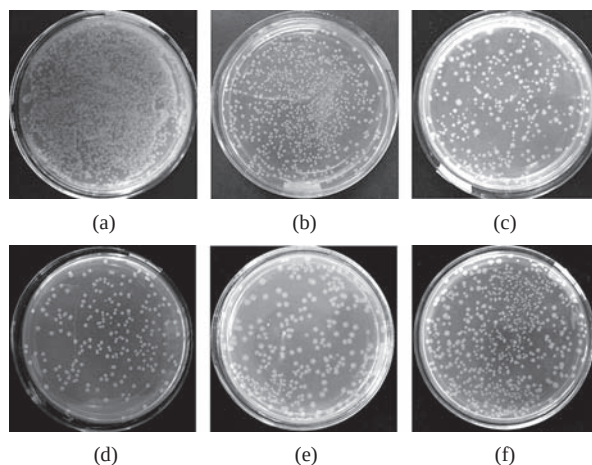
颗粒表面已经成功引入了钛酸酯偶联剂 NDZ-105,即实现了钛酸酯偶联剂 NDZ-105 对 nano-TiO₂ 的改性。

由图 1d 可知,改性后的 nano-TiO₂ 在 2918, 2850 cm⁻¹ 附近出现与硬脂酸相对应的—CH₃ 和—CH₂ 特征吸收峰,在 1425 cm⁻¹ 和 1050 cm⁻¹ 附近分别出现了较弱的—COOH 基团中 O—H 和 C—O 面内弯曲振动吸收峰,这些峰的出现说明硬脂酸对 nano-TiO₂ 实现了一定程度的表面改性。

对比图 1a 至图 1d 可知,利用 KH-560, KH-570, NDZ-105 和硬脂酸改性 nano-TiO₂ 均已获得成功,从 4 种偶联剂改性 nano-TiO₂ 的 FTIR 谱图中的特征官能团或化学键特征峰数目推测,偶联剂的改性效果从大到小依次应为:KH-570, NDZ-105 > KH-560 > 硬脂酸。KH-570 的分子式为 CH₂=C(CH₃)COO(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, NDZ-105 为异丙基三油酸酰氧基钛酸酯,当两者分别与 nano-TiO₂ 复合时,其亲水性基团可通过水解反应与 nano-TiO₂ 表面的吸附水反应,形成牢固的 Si—O—Ti 或 Ti—O—Ti 化学键,使 nano-TiO₂ 表面羟基减少,降低了 nano-TiO₂ 的极性;而亲油性基团的—CH₃ 和—CH₂ 等可接枝到 nano-TiO₂ 表面,使 nano-TiO₂ 与 PP 界面之间能形成一层有机活性单分子层,增大了 nano-TiO₂ 之间的间距,从而可使 nano-TiO₂ 在 PP 中的团聚几率减小、分散性提高。KH-560 的分子式为 CH₂(O)CHCH₂O(CH₂)₃Si(OCH₃)₃,其与 nano-TiO₂ 复合时,虽然能够形成牢固的 Si—O—Ti 化学键,使 nano-TiO₂ 表面羟基减少,从而降低 nano-TiO₂ 的极性,但是 KH-560 分子式亲油性基团的端基含有封闭的环氧官能团 [CH₂(O)CH—],不含有一CH₃,与 PP 的相容性较差一些,因此与前两种偶联剂相比,KH560 改性 nano-TiO₂ 的效果应不如前两者。硬脂酸分子式为 CH₃(CH₂)₁₆COOH,是一种弱极性分子,它与 nano-TiO₂ 复合时,尽管亲油性基团中的一CH₃ 和—CH₂ 能够接枝到 nano-TiO₂ 表面,但它的一COOH 与 nano-TiO₂ 表面吸附水的羟基反应程度极小,因此,和前 3 种偶联剂相比,硬脂酸对 nano-TiO₂ 的改性效果应最差。

2.2 抗菌性能分析

图 2 为空白样品(未放入抗菌复合薄膜)及未改性和改性后的 nano-TiO₂ 与 PP 复合制得的复合抗菌薄膜试样对大肠杆菌的抗菌效果。表 1 为相应的平均菌落数及由其计算得到的抗菌率数据。



a—空白样品; b—AC_{un}; c—AC₅₆₀; d—AC₅₇₀; e—AC_{NDZ}; f—AC_{HSt}

图 2 空白样品及 PP/改性 nano-TiO₂ 复合抗菌薄膜的抗菌效果

表 1 空白样品及 PP/改性 nano-TiO₂ 复合抗菌薄膜的抗菌性能数据

试样类型	平均菌落数 / (× 10 ⁶ cfu · mL ⁻¹)	抗菌率 / %
空白样品	2.35	
AC _{un}	0.63	73.2%
AC ₅₆₀	0.31	86.7%
AC ₅₇₀	0.22	90.6%
AC _{NDZ}	0.28	88.0%
AC _{HSt}	0.58	75.5%

结合图 2、表 1 可以看出,对比 PP/未改性 nano-TiO₂ 复合抗菌薄膜的抗菌效果,4 种偶联剂改性 nano-TiO₂ 后,薄膜的抗菌率均有不同程度的提升,其抗菌性能按强弱顺序依次为 KH-570 改性薄膜 > NDZ-105 改性薄膜 > KH-560 改性薄膜 > 硬脂酸改性薄膜。KH-570 改性的效果最好,薄膜抗菌率由未改性时的 73.2% 提高到 90.6%,硬脂酸改性的效果最差,薄膜抗菌率仅提高到 75.5%。这主要有以下几个方面的原因:① 4 种偶联剂的结构不同,其与 nano-TiO₂ 复合改性时会产生不同的效果,具体原因已在 2.1 部分中进行了分析;② 当偶联剂改性 nano-TiO₂ 与 PP 热机械共混时,偶联剂中的 KH-570 (分子量为 248.35) 和 NDZ-105 (分子量为 935) 亲油性基团均含有较多的一CH₃, —CH₂ 和双键,它们能与基体树脂 PP 相容或反应(PP 在热机械共混时可能会产生自由基,而双键可与生成的自由基发生反应),在 nano-TiO₂ 与基体树脂之间形成一个界面层,从而改善 nano-TiO₂ 的分散性,提高其抗菌效果,但是 KH-570 分子的双键相对含量较高,因此,在热机械共混过程中, KH-570 改性 nano-TiO₂ 与 PP 的反应程度要大于 NDZ-105 改性 nano-TiO₂ 的反应程度,相应薄膜的抗菌性能也更好;③ KH-560 和硬脂酸亲油性基团中尽管含有一定的—CH₂ 或—CH₃,但均不含双键,所以两者改性

的 nano-TiO₂ 与 PP 热机械共混过程中,与基体树脂 PP 反应的程度弱于前两者,从而使 nano-TiO₂ 的分散性改善程度相对较低,相应薄膜的抗菌性能改善程度也相对较差,尤其是硬脂酸的亲油性基团为长链烷烃,不含有反应性基团,因此其薄膜抗菌性能提升幅度最低。抗菌性能的测试结果也验证了 2.1 中不同偶联剂对 nano-TiO₂ 改性效果的推测结果。

2.3 力学性能分析

表 2 为不同 PP / 改性 nano-TiO₂ 复合抗菌材料的力学性能。由表 2 可以看出,PP / 未改性 nano-TiO₂ 复合抗菌材料拉伸强度为 26.5 MPa,断裂伸长率为 455%,冲击强度为 69.2 kJ/m²,弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 19.1 MPa 和 640 MPa。当 nano-TiO₂ 经偶联剂改性后,材料的力学性能均有不同程度的提升。这是因为偶联剂分子中的亲油性基团可与 PP 相容或反应,亲水性基团可与 nano-TiO₂ 表面的吸附水反应,在 nano-TiO₂ 与基体树脂 PP 之间形成一个粘合强度较高的界面层,其能传递应力和耗散能量,从而提高了复合材料的力学性能。特别是当 nano-TiO₂ 经 KH-570 改性后,材料的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量提升幅度最为明显,分别为 29.7 MPa,612%,80.1 kJ/m²,20.3 MPa 和 820 MPa,相比于 PP / 未改性 nano-TiO₂ 复合抗菌材料分别提高了 12%,33%,16%,6.3% 和 28%。

表 2 不同 PP / 改性 nano-TiO₂ 复合抗菌材料的力学性能

试样类型	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa
AC _{un}	26.5 ± 0.3	455 ± 5.4	69.2 ± 0.5	19.1 ± 0.2	640 ± 7.6
AC _{S60}	27.7 ± 0.2	555 ± 5.6	77.9 ± 0.6	19.3 ± 0.2	760 ± 8.3
AC _{S70}	29.7 ± 0.3	612 ± 6.7	80.1 ± 0.5	20.3 ± 0.2	820 ± 7.9
AC _{NDZ}	27.6 ± 0.2	589 ± 6.3	78.2 ± 0.6	20.2 ± 0.2	820 ± 6.3
AC _{HSt}	27.9 ± 0.4	539 ± 5.6	75.8 ± 0.7	19.8 ± 0.2	800 ± 4.5

力学性能测试结果表明,不同偶联剂对复合抗菌材料的力学性能的影响有较大区别,按照力学性能提升幅度从大到小依次为 KH-570 改性材料 > NDZ-105 改性材料 > KH-560 改性材料 > 硬脂酸改性材料。这主要是由于偶联剂分子本身的化学结构与抗菌剂 nano-TiO₂ 和基体树脂 PP 共同相互作用所致,具体原因已在 2.1 和 2.2 部分中进行了分析。力学性能的测试结果进一步验证了 2.1 中不同偶联剂对 nano-TiO₂ 改性效果的推测结果。

3 结论

(1) FTIR、抗菌性能和力学性能测试结果表明,硅烷偶联剂 KH-570 对 nano-TiO₂ 的改性效果最好,

其次为钛酸酯偶联剂 NDZ-105,再次为硅烷偶联剂 KH-560,硬脂酸的改性效果最差。

(2) 当 KH-570 改性 nano-TiO₂ 质量分数为 2% 时,PP / KH-570 改性 nano-TiO₂ 复合抗菌材料的力学性能最好,拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量相比于 PP / 未改性 nano-TiO₂ 复合抗菌材料分别提高了 12%,33%,16%,6.3% 和 28%。其复合抗菌薄膜的抗菌率达到 90.6%,具有较好的抗菌作用。

参考文献

- [1] Taheri S. Synthesis and antibacterial properties of a hybrid of silver potato starch nanocapsules by miniemulsion / polyaddition polymerization[J]. Journal of materials chemistry B, 2014, 2:1838-1845.
- [2] 刘利,龙必强,周亮,等. 抗菌材料研究进展 [J]. 科技视界, 2017(7):220-224.
Liu Li, Long Biqiang, Zhou Liang, et al. Research progress of antibacterial materials[J]. Science & Technology Vision, 2017(7):220-224.
- [3] Niu X, Liu Y, Song Y, et al. Rosin modified cellulose nanofiber as a reinforcing and co-antimicrobial agents in polylactic acid / chitosan composite film for food packaging[J]. Carbohydr Polym, 2018, 183:102-109.
- [4] 袁园,张岩,杨会歌,等. 抗菌薄膜包装材料对马铃薯贮藏品质的影响 [J]. 包装工程, 2018, 39(7):72-79.
Yuan Yuan, Zhang Yan, Yang Huige, et al. Effect of packaging materials on potato storage quality with antibacterial film[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(7):72-79.
- [5] Li S, Zhao S, Qiang S, et al. A novel zein / poly (propylene carbonate) / nano-TiO₂, composite films with enhanced photocatalytic and antibacterial activity[J]. Process Biochemistry, 2018, 70:198-205.
- [6] 邢亚阁,刘茜,江雨若,等. 壳聚糖 / 纳米 TiO₂ 复合涂膜抗菌及物理性能分析 [J]. 西华大学学报:自然科学版, 2018, 37(2):34-39.
Xing Yage, Liu Qian, Jiang Yuruo, et al. Antibacterial and physical properties of chitosan / nano-TiO₂ composite coatings[J]. Journal of Xihua University:Natural Science Edition, 2018, 37(2):34-39.
- [7] 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.
Yin Xing, Sun Cheng, Fu Chunying, et al. Preparation and properties of nano-titanium dioxide / polylactic acid antibacterial film[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(15):36-40.
- [8] Seentrakoon B, Junhasavasdikul B, Chavasiri W. Enhanced UV-protection and antibacterial properties of natural rubber / rutile-TiO₂ nanocomposites[J]. Polymer Degradation & Stability, 2013, 98(2):566-578.

(下转第 130 页)

维经硅烷偶联剂 KH550 处理后,其表面引入大量氨基基团,表面活性点增多,从而使纤维与 MAPP 的反应活性得到增强。而通过 HPAMAM 改性,纤维表面引入了更多的可反应性基团,其与 MAPP 的反应活性得到进一步增强。因此, C_{H+M} 中 PP 与纤维的界面相容性更好,其拉伸及弯曲性能总体上也更高。与未改性复合材料 C_0 相比, C_{H+M} 的拉伸强度提高 80%, 拉伸弹性模量提高 88%, 弯曲强度提高 115%, 弯曲弹性模量提高 41%; 而与 KH550 改性剑麻纤维增强 PP 复合材料 C_{K+M} 相比, C_{H+M} 的拉伸强度提高 5.9%, 拉伸弹性模量提高 19.3%, 弯曲强度提高 10.2%。

表 2 各类剑麻纤维增强 PP 复合材料的拉伸及弯曲性能

复合材料 编号	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模 量 / MPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模 量 / MPa
C_0	14.95 ± 0.69	868 ± 36	23.80 ± 2.80	1650 ± 95
C_M	25.09 ± 0.41	1086 ± 17	41.46 ± 1.67	1798 ± 88
C_K	17.07 ± 0.83	733 ± 34	42.12 ± 2.41	2075 ± 110
C_{K+M}	25.41 ± 0.64	1370 ± 20	46.53 ± 2.15	2443 ± 90
C_{H+M}	26.91 ± 0.72	1634 ± 33	51.27 ± 2.91	2328 ± 115

3 结论

(1) FTIR 及氨基含量分析结果表明, HPAMAM 成功接枝到剑麻纤维表面, HPAMAM 的成功引入提高了纤维与 PP 基体间的界面相容性。

(2) 与未改性复合材料相比, 1 代 HPAMAM 改性剑麻纤维增强 PP 复合材料的拉伸强度与拉伸弹性模量分别提高了 80% 和 88%, 弯曲强度及弯曲弹性模量分别提高 115% 和 41%; 与 KH550 改性剑麻纤维增强 PP 复合材料相比, 其拉伸强度、拉伸弹性模量及弯曲强度分别提高 5.9%, 19.3% 和 10.2%。

参考文献

- [1] Bledzki A K, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibers[J]. Progress in Polymer Science, 1999, 24:221-274.
- [2] 刘昊, 许宏武, 刘宛宜, 等. 木塑复合材料用增容剂研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2015, 43(5):149-152.
- [3] Li X, Tabil L G, Panigrahi S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2007, 15:25-33.
- [4] 曹金星, 张玲, 张云灿. 木塑复合材料界面改性方法研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(8):171-176.
- [5] Cao Jinxing, Zhang Ling, Zhang Yuncan. Advances in interfacial modification methods of wood plastic composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(8):171-176.
- [6] Ratna D. Toughened FRP composites reinforced with glass and carbon fiber[J]. Composites Part A, 2008, 39:462-469.
- [7] DeCarli M, Kozielski K, Tian W, et al. Toughening of a carbon fiber reinforced epoxy anhydride composite using an epoxy terminated hyperbranched modifier[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65:2156-2166.
- [8] Burkinshaw S M, Froehling P E, Mignaneli M. The effect of hyperbranched polymers on the dyeing of polypropylene fibers[J]. Dyes Pigments, 2002, 53:229-235.
- [9] Hassan M L. Preparation and thermal stability of new cellulose-based poly(propylene imine) and poly(amido amine) hyperbranched derivatives[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101:2079-2087.
- [10] Yang Qiang, Pan Xuejun, Huang Fang, et al. Synthesis and characterization of cellulose fibers grafted with hyperbranched poly(3-methyl-3-oxetanemethanol)[J]. Cellulose, 2011, 18(6):1611-1621.
- [11] Xiao Xiane, Lu Shaorong, Qi Bo, et al. Enhancing the thermal and mechanical properties of epoxy resins by addition of a hyperbranched aromatic polyamide grown on microcrystalline cellulose fibers[J]. RSC Advances, 2014, 4:14928-14935.
- [12] Fujiki K, Sakamoto M, Yoshikawa S, et al. Surface grafting of hyperbranched dendritic polymer onto glass fiber[J]. Composite Interfaces, 1999, 6:215-226.
- [13] Yang Haiping, Yan Rong, Chen Hanping, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86:1781-1788.
- [14] 何娉婷. TiO₂ 纳米粒子和纳米管的生物学效应及其在 PP 复合材料中抗菌作用的研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2012.
- [15] He Pinting. Biototoxicity of TiO₂ nonaparticles / nanotubes and their antibacterial actions in PP composite materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2012.
- [16] 伍玉娇, 何辉, 蒙日亮, 等. PP / 纳米 TiO₂ 复合材料的晶体形貌和非等温结晶行为 [J]. 中国塑料, 2010, 24(5):51-58.
- [17] Wu Yuqiao, He Hui, Meng Riliang, et al. Nonisothermal crystallization behaviors and crystal morphology of PP / nano-TiO₂ composites[J]. China Plastics, 2010, 24(5):51-58.
- [18] 王洋, 刘博, 段武彪. 纳米二氧化钛光催化材料研究进展 [J]. 化学教育, 2014, 35(8):1-5.
- [19] Wang Yang, Liu Bo, Duan Wubiao. Research progress of nano-TiO₂ photocatalytic Materials[J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2014, 35(8):1-5.
- [20] Brunet L, Lyon D Y, Hotze E M, et al. Comparative photoactivity and antibacterial properties of C60 fullerenes and titanium dioxide nanoparticles[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(12):4355-4360.

(上接第 126 页)