

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.10.027

扩链剂 ADR 对 PLA/Nano-ZnO/CCA 纳米复合抗菌材料的影响^{*}樊卫华^{1,2}, 张悦², 张臻臻², 赵月², 刘玉坤², 赵坤¹, 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: 将环氧系扩链剂 ADR 添加到聚乳酸 (PLA)/Nano-ZnO/叶绿素铜酸 (CCA) 纳米复合抗菌材料中, 研究了 ADR 添加量对复合材料抗菌性能和力学性能的影响。结果表明, 在 ADR 质量分数为 0%~1.0% 范围内, 随 ADR 含量的增多, 复合材料对大肠杆菌的抗菌性能略有减弱, 其缺口冲击强度有较大幅度的增加, 弯曲强度、拉伸强度略有增加, 断裂伸长率先增大后减小, ADR 质量分数小于 1.0% 时仍属强抗菌材料。当 ADR 质量分数为 1.0% 时复合材料的综合性能较好, 其抗菌率为 99.4%, 拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度、弯曲强度分别比 PLA/Nano-ZnO/CCA 复合材料提高了 4.6%, 11.6 倍、71.4%, 4.8%。

关键词: 聚乳酸; 环氧系扩链剂; 抗菌性能; 力学性能

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)10-0126-04

Influence of ADR on Properties of PLA/Nano-ZnO/CCA Antibacterial Nanocomposites

Fan Weihua^{1,2}, Zhang Yue², Zhang Zhenzhen², Zhao Yue², Liu Yukun², Zhao Kun¹, Chen Jinzhou²

(1. The Nurseing College of Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The epoxy chain extender ADR was added into polylactic acid (PLA)/nano-ZnO/chlorophyll copper acid (CCA) nanocomposites, and the effects of ADR contents on the antibacterial effects and machanical properties were researched. The results indicate that at the ADR content of 0%~1.0%, the antibacterial effects of the nanocomposites against bacterium coli gradually decrease slightly with the increasing of ADR content, and the notched impact strength increases significantly, the tensile strength and bending strength increase slightly, and the elongation at break first increases and then decreases, but they are still strong antibacterial materials when the ADR content is below 1.0%. The comprehensive properties of the composite are best while the content of ADR is 1.0%, the antibacterial rate against E coli of the nanocomposite is 99.4%, the tensile strength, the rupture elongation, the notched impact strength and the bending strength are improved by 4.6%, 1160%, 71.4%, 4.8% respectively.

Keywords: polylactic acid; epoxy chain extender; antibacterial property; mechanical property

随着全球自然资源的日益匮乏和环境问题的日益加重, 人们对可生物降解材料聚乳酸 (PLA) 的需求量越来越大。因此, 高抗菌 PLA 纳米复合材料的制备与研究已经成为目前研究开发领域的热点问题之一^[1-3]。

笔者前期研究中分析了扩链剂 TDI 对 PLA/nano-ZnO/叶绿素铜酸 (CCA) 复合材料的影响。结果发现, TDI 能够明显改善 PLA 的熔体强度、力学性能和加工性能, 但因其为芳香族异氰酸酯毒性大、易挥发, 耐光性差, 成品容易发黄, 且伴随副反应多不易控制, 产物分子链支化使分子量分布变宽, 限制材料的使用范围; 同时, TDI 对水分敏感, 超过一定范围扩链效果会大打折扣^[4]。过量的扩链剂使反应体系生成气泡且使制品表面变粗糙影响使用; 另外, TDI 的残余单体有生物毒性, 对抗菌有一定的影

响。因此, 选择一种安全无毒且能改善复合材料性能的扩链剂具有重要的科学和实用价值。

环氧官能化扩链剂由于具有安全无毒、工艺流程简单、反应快、效果好等特点, 常作为两种不相容或者部分相容的热塑性共混物的反应增容剂, 可以显著提高共混物的熔体强度、力学性能, 并通过改变聚合物的分子量和支化结构改变其热行为, 同时还可以提高纳米粒子在基体中的分散程度^[5]。

笔者采用多官能团环氧树脂 ADR 4368F 扩链剂, 对 PLA/nano-ZnO/CCA 纳米复合材料进行改性, 对其抗菌性能和力学性能进行研究。结果发现,

^{*} 河南省科技攻关项目 (142102210606)

联系人: 赵坤, 硕士, 助教, 主要从事高分子材料研究

收稿日期: 2016-07-26

改性材料的抗菌性能几乎不受影响,其力学性能得到明显提高。为更好地开发综合力学性能良好、抗菌性能优异的 PLA 纳米复合抗菌材料奠定了理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

nano-ZnO : (30 ± 10) nm, 阿拉丁试剂(上海)有限公司;

叶绿素铜钠盐: 郑州仁恒化工产品有限公司;

CCA : 自制^[6];

PLA : 4032D, 江苏昆山英普贸易有限公司;

氯仿、浓盐酸: 分析纯, 郑州瑞达化学试剂有限公司;

ADR : 4368F 型, 广东民骏生物科技有限公司;

聚乙烯灭菌覆盖膜: 规格为 $35\text{ mm} \times 35\text{ mm}$, 郑州广成化工有限公司。

1.2 主要设备与仪器

电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9146A 型, 上海精宏实验设备有限公司;

高速混合机: SHR-8 型, 江苏张家港瑞达机械制造有限公司;

双螺杆挤出机: TE-32 型, 宁波化工机械研究所;

平板硫化机: $700 \times 700 \times 2$ 型, 山东锦九洲橡胶机械有限公司;

注塑机: F80TZ 型, 宁波海天注塑机有限公司;

电子万能试验机: CMT-5103 型, 深圳新三思有限公司;

冲击试验机: XTR-26 型, 河北省承德试验机厂;

双人双面净化工作台: HG-9313K 型, 江苏安泰空气技术科技有限公司;

落地恒温振荡器: HZ-9312K 型, 金坛市盛蓝仪器制造有限公司;

恒温培养箱: ZHWY-102D 型, 上海智城分析仪器制造有限公司。

1.3 试样制备

(1) 抗菌母料的制备。

以 PLA 为基体树脂, 用 KH-550 改性过的 nano-ZnO 和 CCA 通过溶液法制成抗菌母料, 其中, nano-ZnO 和 CCA 质量比为 3 : 1, nano-ZnO 质量分数为 10%^[6]。

(2) PLA/nano-ZnO/CCA/ADR 复合抗菌材料的制备。

将 PLA, 抗菌母料, ADR 按适当配方, 经高速混合机均匀混合后在双螺杆挤出机上熔融共混, 挤出、造粒、烘干得到 PLA/nano-ZnO/CCA/ADR 纳米复合抗菌材料。从加料段到机头的温度依次为 160, 170, 170, 175, 170, 175, 175 °C; 主螺杆转速为 85 r/min。制备了抗菌母料质量分数为 10%, ADR 质量分数分别为 0%, 0.5%, 0.8%, 1%, 1.5% 的 5 个配方的 PLA/nano-ZnO/CCA/ADR 纳米复合抗菌材料, 分别记为 I, II, III, IV, V 号样品。此外, 还制备了不含抗菌母料、ADR 质量分数为 1% 的 PLA/nano-ZnO/CCA/ADR 共混对照样。

(3) 抗菌薄膜的制备。

用平板硫化机制造抗菌薄膜, 在 165 ~ 175 °C、预热时间为 3 ~ 4 min、压力为 2 ~ 3 MPa、保压时间为 5 ~ 6 min 的加工工艺条件下, 将试样的颗粒热压成 0.3 mm 厚度的薄膜, 再将薄膜裁切成 $45\text{ mm} \times 45\text{ mm}$ 的试样。

1.4 性能测试

抗菌性能测试: 试验采用贴膜接触抗菌法, 将一定浓度的大肠杆菌液置于复合材料薄膜上光照培养 24 h, 将菌液稀释转移下来, 在固体培养基上涂布均匀培养 24 h, 观察培养出来的细菌生长状况, 计算复合材料的抗菌率。

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试。

弯曲强度按 GB/T 9341-2006 测试。

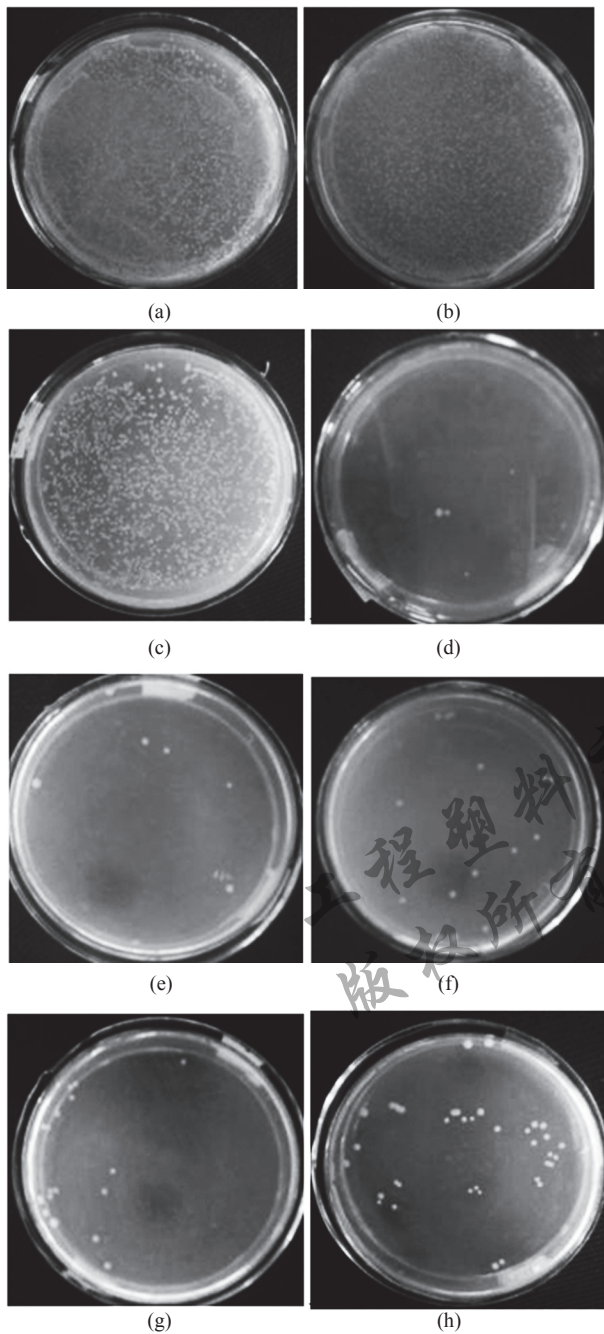
缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 ADR 含量对复合抗菌材料抗菌性能的影响

图 1 为不同 ADR 含量的 PLA/nano-ZnO/CCA/ADR 复合抗菌材料的抗菌效果。由图 1 可看出, 从纯 PLA 和 PLA/ADR 复合材料薄片上转移下来的大肠杆菌与纯菌相比没有明显的差别, 说明两种复合材料对大肠杆菌均无抗菌作用。PLA/nano-ZnO/CCA 的菌落数却很少, 说明 PLA/nano-ZnO/CCA 对大肠杆菌有明显的抑制作用, 原因在于抗菌母料中 nano-ZnO 的光催化作用所致^[7]。

由图 1 还可以看出, 随 ADR 添加量的增加, 从复合材料薄片试样上转移出的菌落数逐渐增多, 整体的抗菌作用受到抑制。这可能是由于 ADR 基团中的环氧基与羧基的反应活性大于羟基。因此, 当扩链剂含量较少时, ADR 中的环氧基会首先与 PLA 中的羧基反应, 而不会影响 nano-ZnO 光催化过程中活性氧自由基的生成, 因此抗菌作用明显;



a—纯菌；b—PLA；c—PLA/ADR；d—I号样品；
e—II号样品；f—III号样品；g—IV号样品；h—V号样品

图1 不同ADR含量的PLA/nano-ZnO/CCA/ADR
复合抗菌材料的抗菌效果

随着ADR的增多,ADR不仅会与PLA中的羧基反应,同时也会与PLA中的羟基和nano-ZnO表面的羟基反应,这就会影响nano-ZnO光催化过程中活性氧自由基的生成,从而影响抗菌作用的发挥^[8]。

表1为不同ADR含量的PLA/nano-ZnO/CCA/ADR复合抗菌材料的抗菌效果。由表1可看出,加入质量分数0.5%,0.8%,1%ADR扩链剂的

复合材料的抗菌率均为99%以上,属于强抗菌材料,而加入1.5%ADR扩链之后,复合材料的抗菌率为98.8%,属于抗菌材料。因此,为保证PLA/nano-ZnO/CCA/ADR复合材料的强抗菌性能,ADR的质量分数应不能超过1%。

表1 不同ADR含量的PLA/nano-ZnO/CCA/ADR

复合抗菌材料的抗菌效果		
样品	平均菌落数/($\times 10^6$ cfu·片 ⁻¹)	抗菌率/%
纯菌	2.872	/
PLA	2.106	26.7
PLA/ADR	1.988	30.8
I	0.004	99.9
II	0.007	99.8
III	0.014	99.5
IV	0.016	99.4
V	0.035	98.8

2.2 ADR含量对复合抗菌材料力学性能的影响

表2是PLA, PLA/ADR和不同ADR含量的PLA/nano-ZnO/CCA/ADR复合抗菌材料的力学性能。

表2 不同ADR含量的PLA/nano-ZnO/CCA/ADR

复合抗菌材料的力学性能				
样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	弯曲强度/MPa
PLA	69.3	12.9	4.7	80.0
PLA/ADR	67.9	212.0	7.8	78.7
I	60.9	5.4	4.9	72.8
II	62.9	151.5	6.3	76.2
III	63.8	121.9	7.8	75.3
IV	63.7	67.8	8.4	76.3
V	63.0	4.6	8.1	76.5

由表2可看出,纯PLA的拉伸强度为69.3 MPa,断裂伸长率仅为12.9%,冲击强度为4.7 kJ/m²。在PLA与扩链剂ADR的PLA/ADR共混物中,当ADR质量分数为1%时,和PLA相比,复合材料的拉伸强度、弯曲强度有轻微减小,但冲击强度和断裂伸长率分别为7.8 kJ/m²和212%,分别提高了166%和16.4倍。这可能是由于PLA本身在加工过程中热降解、机械降解导致分子量降低。而加入ADR之后,在熔融挤出的过程中,ADR中的环氧基能与PLA的端羧基反应,使PLA分子链连接在ADR上,不仅减缓了PLA摩尔质量的下降,同时也降低了端羧基的浓度,使其自催化解聚效果减弱,PLA基体的降解作用减弱^[9];同时,ADR的扩链作用使复合材料的熔体黏度升高,分子量提高,分子链链长增加,链间的缠结增多。当受到外界冲击时,分子链难以滑脱,一般通过改变分子链构型来吸收冲

击能,因此 PLA/ADR 共混物的冲击强度升高^[10]。但由表 1 可看出,此种共混物不具备抗菌性能。

将 PLA 与抗菌母料共混制得 PLA/nano-ZnO/CCA 复合抗菌材料(I 号样品)后,其抗菌性能突然增加,抗菌率达 99.9%,但力学性能明显降低,这主要是由于 ZnO, CCA 以及加工条件导致的。ZnO 的光催化作用中产生的活性氧自由基(ROS)不仅可杀灭大肠杆菌,同时也会对高分子链段造成破坏。而 CCA 带有羧基官能团,会加速酯键的水解,使复合材料的分子量降低。高温、剪切力、水分等加工条件同样会导致 PLA 基复合材料的降解。再将 PLA 与抗菌母料和 ADR 共混制成 PLA/nano-ZnO/CCA/ADR 复合材料(II、III、IV、V 号样品)时,与 I 号样品相比,其力学性能明显增加,且随着扩链剂 ADR 用量的增多,复合材料的拉伸强度、弯曲强度的增幅不大,缺口冲击强度明显提高,断裂伸长率先增大后减小。这是由于环氧扩链剂 ADR 为齐聚物型,环氧基团在链上分散分布,因此在扩链时会形成星型或支化型结构,从而导致拉伸强度变化不大^[11]。但当 ADR 加入过量后,过量的 ADR 与 PLA 链段反应生成的交联程度过大,使复合材料的黏度增加,链间的滑脱困难,从而断裂伸长率逐渐下降。

由表 2 还可以看出,当 ADR 质量分数为 1.0% 时, PLA/nano-ZnO/CCA/ADR 复合材料的综合力学性能相对最好,其拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度和弯曲强度与 PLA/nano-ZnO/CCA 相比分别提高了 4.6%、11.6 倍、71.4% 和 4.8%。

3 结论

(1) 扩链剂 ADR 的添加使 PLA/nano-ZnO/CCA/ADR 复合材料的抗菌作用受到抑制,当 ADR 质量分数少于 1.0% 时,复合材料的抗菌率保持在 99% 以上,属强抗菌材料。

(2) 随扩链剂 ADR 添加量的增多, PLA/nano-ZnO/CCA/ADR 复合材料的拉伸强度、弯曲强度有轻微的增加,缺口冲击强度增加较大,断裂伸长率先增大后减小。当 ADR 质量分数为 1.0% 时,复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度和弯曲强度与 PLA/Nano-ZnO/CCA 复合材料相比,分别提高了 4.6%、11.6 倍、71.4% 和 4.8%。

参考文献

[1] Solarski S, Ferreira M, Devaux E. Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry[J]. Polymer, 2005, 46(25):11 187-11 192.

[2] 樊国栋,黎永利.可生物降解聚乳酸的扩链研究进展[J].塑料工业,2013,41(9):16-20.
Fan Guodong, Li Yongli. Research progress on chain extension of biodegradable polylactic acid[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(9):16-20.

[3] Najafi N, Heuzey M C, Carreau P J. Polylactide(PLA)-clay nanocomposites prepared by melt-compounding in the presence of a chain extender[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(5):608-615.

[4] 杨斌.绿色塑料聚乳酸[M].北京:化学工业出版社,2007:97-104.
Yang Bin. Green plastic polylactic acid[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2007:97-104.

[5] 谢辉辉,周正发,徐卫兵,等.环氧扩链端羧基乳酸预聚物催化反应[J].合肥工业大学学报,2011,34(7):1 076-1 079.
Xie Huihui, Zhou Zhengfa, Xu Weibing, et al. Catalytic reaction of carboxyl-terminated latic acid prepolymer with epoxyresin[J]. Journal of Hefei University of Technology, 2011, 34(7):1 076-1 079.

[6] 樊卫华,赵月,章蔼静,等.抗菌母料中 Nano-ZnO/CCA 配比对 PLA/AMB/TBC 纳米复合材料性能的影响[J].工程塑料应用,2014,42(9):30-33.
Fan Weihua, Zhao Yue, Zhang Aijing, et al. Influence of nano-ZnO/CCA ratios in antibacterial masterbatch on the properties of PLA/AMB/TBC nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9):30-33.

[7] 樊卫华,张臻臻,赵月,等.扩链剂 TDI 对 PLA/AMB 纳米复合抗菌材料性能影响[J].工程塑料应用,2016,44(1):30-33.
Fan Weihua, Zhang Zhenzhen, Zhao Yue, et al. Influence of TDI on properties of PLA/AMB/TDI antibacterial nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(1):30-33.

[8] Qiao Hongqiao, Gao Weiji, Xu Changshan. The interactions of chlorophyll a with ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel method[J]. Journal of Luminescence, 2008, 29(3):591-595.

[9] 朱廷谭,张鹏,朱从山,等.两种新型扩链剂对聚乳酸性能影响的研究[J].塑料工业,2013,41(11):108-110.
Zhu Yantan, Zhang Peng, Zhu Congshan, et al. Study on the effect of two new chain extenders on the performance of PLA[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(11):108-110.

[10] Dong Weifu, Zou Benshu, Yan Yangyang, et al. Effect of chain-extendors on the properties and hydrolytic degradation behavior of the poly(lactide)/poly(butylenes adipate-co-terephthalate) blends[J]. Int J Mol Sci, 2013, 14:20 189-20 203.

[11] 宗胜男,胡国胜,张静婷,等.环氧类扩链剂制备高黏度尼龙 6 及其性能表征[J].工程塑料应用,2014,42(7):30-33.
Zong Shengnan, Hu Guosheng, Zheang Jingting, et al. Preparation and characterization of high viscosity PA6 via melting epoxy chain extender[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(7):30-33.