

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.01.026

扩链剂 TDI 对 PLA/AMB 纳米复合抗菌材料性能影响^{*}

樊卫华^{1,2}, 张臻臻¹, 赵月¹, 刘玉坤¹, 郭凯¹, 陈金周¹

(1. 郑州大学材料学科与工程学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学护理学院, 郑州 450001)

摘要: 在聚乳酸 (PLA)/ 自制抗菌母料 (AMB) 纳米复合材料中添加扩链剂甲苯二异氰酸酯 (TDI), 研究了 TDI 含量对纳米复合材料抗菌性能和力学性能的影响。结果表明, TDI 质量分数在 0~2.5% 范围内, 随着 TDI 含量的增加, 复合材料对大肠杆菌的抗菌性能逐渐轻微减弱, 但仍为强抗菌材料; 拉伸强度、缺口冲击强度和弯曲强度逐渐增加, 断裂伸率先增加后减小。当 TDI 质量分数为 2.5% 时, 复合材料的综合性能最好, 与 PLA/AMB 相比, 其拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度和弯曲强度分别提高了 7.9%, 147.6%, 29.4% 和 22.0%, 抗菌率为 99.1%, 仍为强抗菌材料。

关键词: 聚乳酸; 抗菌母料; 甲苯二异氰酸酯; 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)01-0115-04

Influence of TDI on Properties of PLA/AMB/TDI Antibacterial Nanocomposites

Fan Weihua^{1,2}, Zhang Zhenzhen¹, Zhao Yue¹, Liu Yukun¹, Guo Kai¹, Chen Jinzhou¹

(1. College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. The Nursing College of Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Toluene diisocyanate (TDI) was added into polylactic acid (PLA) / self-made antibacterial masterbatch (AMB) nanocomposites, and the effects of TDI contents on the antibacterial effects and mechanical properties of the nanocomposites were researched. The results indicate that at the TDI content of 0~2.5%, the antibacterial effects of the nanocomposites against *Bacterium coli* gradually decrease slightly with the increasing of TDI content, but they are still strong antibacterial materials; the tensile strength, notched impact strength and bending strength gradually increase, and the rupture elongation increases firstly and then decreases. The comprehensive properties of the composite are best while the content of TDI is 2.5%. Compared with the PLA / AMB nanocomposite, the tensile strength, rupture elongation, notched impact strength and bending strength are improved by 7.9%, 147.6%, 29.4% and 22.0% respectively, the antibacterial rate is 99.1%, which is still strong antibacterial materials.

Keywords: polylactic acid; antibacterial masterbatch; toluene diisocyanate; antibacterial property; mechanical property

随着科技的发展和人们生活水平的不断提高, 再生环保可降解生物材料聚乳酸 (PLA) 越来越受到人们的关注和青睐。其中, 高抗菌 PLA 纳米复合材料的制备与研究已成为目前研究开发的热点之一^[1-3]。

笔者在前期的研究中, 以 PLA 为基体树脂, nano-ZnO 和叶绿素酮酸 (CCA) 为复合抗菌剂, 通过溶液共混制得抗菌母料 (AMB)。然而, 在 PLA / AMB 纳米复合抗菌材料的研究中发现, AMB 使 PLA 复合材料抗菌性能大幅度提高的同时, 却使复合材料的黏度比纯 PLA 大幅降低, 分子量降低了 21.5%, 同时力学性能也有较大幅度的降低^[4-5]。众所周知, PLA 易受酸、碱、高温、剪切力的影响而降解, 热稳定性较差。因此, 减少 PLA / AMB 复合材料在加工过程中的降解, 提高其综合性能的研究具

有十分重要的意义。

笔者在 PLA / AMB 纳米复合抗菌材料中加入甲苯二异氰酸酯 (TDI) 扩链剂, 实现了 PLA / AMB / TDI 纳米复合材料保持强抗菌性能的前提下, 综合力学性能均有不同程度提高。为进一步开发抗菌性能优异、综合力学性能良好的 PLA 纳米复合抗菌材料打下了良好的理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

AMB: 以 PLA 为基体树脂, nano-ZnO 和 CCA 为复合抗菌剂, 其中, nano-ZnO 与 CCA 质量比为 18 / 6, nano-ZnO 质量分数为 12%, 自制^[4];

^{*} 河南省科技攻关项目 (142102210606)

联系人: 樊卫华, 博士, 副教授, 主要从事高分子复合材料研究

收稿日期: 2015-11-20

TDI:大中原联合化学郑州有限公司;

聚乙烯灭菌覆盖膜:规格为30 mm×30 mm,郑州志诚化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机:SHR-5A型,张家港市锦冠机械有限公司;

双螺杆挤出机:TE-34型,深圳新三思检测仪器有限公司;

平板硫化机:600×600×2型,青岛锦九洲橡胶机械有限公司;

注塑机:HT680R-W2型,宁波市海曙泰力机械有限公司;

电子万能试验机:CMT6104型,深圳新三思试验设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-22型,长春创元测试设备有限公司;

双人双面净化工作台:SW-CJ-2F型,谦科仪器设备上海有限公司;

落地恒温振荡器:HZ-9311K型,金坛市汉康有限公司;

恒温培养箱:DHP-360型,江苏省金坛市友联仪器研究所。

1.3 试样制备

(1) PLA/AMB/TDI 纳米复合材料的制备。

将AMB, PLA, TDI按适当配比,经高速混合机混合均匀后在双螺杆挤出机上熔融共混,挤出、造粒、烘干即得PLA/AMB/TDI纳米复合抗菌材料。从加料段到机头的温度依次为155,165,175,170,175,170,170℃;主螺杆转速为80 r/min。制备了AMB质量分数为10%,TDI质量分数分别为0%,0.5%,1.5%,2.5%,3.5%的5个配方的PLA/AMB/TDI纳米复合抗菌材料,分别记为PLA/AMB/TDI(0), PLA/AMB/TDI(0.5), PLA/AMB/TDI(1.5), PLA/AMB/TDI(2.5), PLA/AMB/TDI(3.5)。此外,还制备了不含AMB,TDI质量分数为1.5%的PLA/TDI共混物对照样。

(2) 抗菌薄膜的制备。

使用平板硫化机以温度165~175℃、预热时间2~3 min、压力2~4 MPa、保压时间2~5 min的工艺,将挤出制备的粒料热压成厚度为0.32 mm的薄膜,将薄膜裁切成40 mm×40 mm的试样。

1.4 性能测试

复合材料抗菌性能的定量试验采用贴膜接触

抗菌法,将一定浓度的大肠杆菌液置于复合材料薄膜上,通过光照培养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 1042-1992测试;弯曲强度按GB/T 9341-2000测试;缺口冲击强度按GB/1843-1980测试。

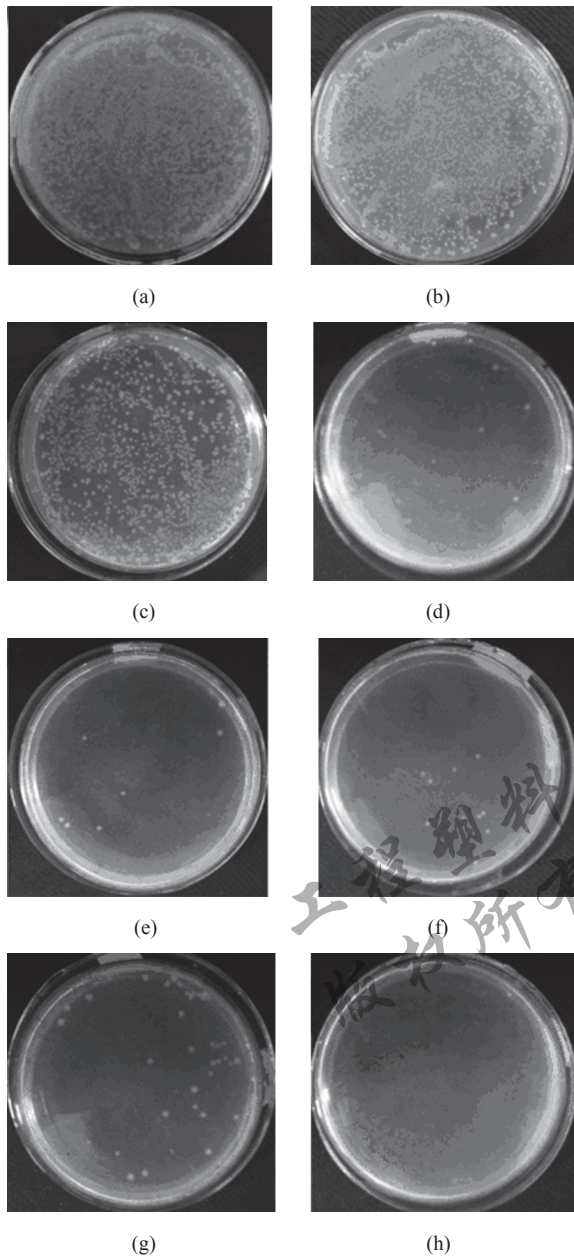
2 结果与讨论

2.1 TDI含量对材料抗菌性能的影响

图1示出不同TDI含量的PLA/AMB/TDI材料的抗菌效果,表1为统计及计算结果。

由图1和表1可以看出,纯PLA和PLA/TDI的大肠杆菌与纯菌的菌落数相比没有明显减少,说明PLA和PLA/TDI两种材料对大肠杆菌没有抗菌作用。PLA/AMB的菌落数很少,说明PLA/AMB对大肠杆菌有明显的抗菌作用,主要是因为AMB中nano-ZnO的光催化作用。具体来说,在光照过程中,当nano-ZnO吸收的能量大于等于其能带隙(3.37 eV)时,电子就会被激发到导带上,留下一个空穴在价带上,从而形成空穴-电子对。导带电子具有很好的还原性,可以还原溶解氧并生成超氧阴离子自由基,同时超氧阴离子自由基在一定条件下会转变为单分子氧。而价带空穴可以与表面的羟基或水分子反应,生成具有强氧化性能的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),从而降解或者矿化大多数有机物。这三种活性氧自由基能够同时起到抗菌的作用^[6]。然而nano-ZnO的光催化作用所需要的紫外光只占太阳光能量的约4%,因此改性激发光波长向可见光扩展是必要的。而CCA含有带两个共轭双键的卟啉环,能够吸收太阳光中的红光和蓝光^[7]。因此,通过光敏化剂CCA对nano-ZnO进行改性,CCA吸收光子受激发产生的自由电子,自由电子转移到nano-ZnO导带,从而扩大激发波长范围,提高光催化反应效率,发挥抗菌作用^[8]。

随着扩链剂TDI添加量的增多,图1中e~g转移出的菌落数有轻微增多,说明扩链剂TDI的加入对PLA/AMB材料的抗菌效果有轻微的抑制,但由表1可以看出,抗菌率仍然都在99%以上,为强抗菌材料。抗菌效果有轻微抑制作用的主要原因是TDI的增多会对nano-ZnO具有包覆作用,材料表面的nano-ZnO与细菌的接触几率降低,同时nano-ZnO的溶出率也会减小,导致抗菌效果受到抑制。而当TDI质量分数为3.5%时,如图1h中没有任



a—纯菌; b—PLA; c—PLA/TDI; d—PLA/AMB/TDI(0);
e—PLA/AMB/TDI(0.5); f—PLA/AMB/TDI(1.5);
g—PLA/AMB/TDI(2.5); h—PLA/AMB/TDI(3.5)

图1 不同材料的抗菌效果图

表1 不同材料的抗菌率

样品	平均菌落数 ($\times 10^6 \text{cfu} \cdot \text{mL}^{-1}$)	抗菌率/%
纯菌	4.109	0
PLA	3.532	14.0
PLA/TDI	3.098	24.6
PLA/AMB/TDI(0)	0.006	99.9
PLA/AMB/TDI(0.5)	0.007	99.8
PLA/AMB/TDI(1.5)	0.012	99.7
PLA/AMB/TDI(2.5)	0.035	99.1
PLA/AMB/TDI(3.5)	0	100

何菌落出现,这可能是由于复合材料中没有反应的

TDI 残余单体对大肠杆菌产生细胞毒性,使大肠杆菌全部死亡^[6-7]。

2.2 TDI 含量对材料力学性能的影响

表2示出 PLA, PLA/TDI 和不同 TDI 含量 PLA/AMB/TDI 纳米复合抗菌材料的力学性能数据。

表2 不同材料的力学性能

样品	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa
PLA	55.9	3.2	4.2	81.2	3.3
PLA/TDI	60.8	3.7	3.6	90.3	3.4
PLA/AMB/TDI(0)	51.6	6.3	3.4	60.8	3.4
PLA/AMB/TDI(0.5)	49.4	11.1	3.6	57.9	3.4
PLA/AMB/TDI(1.5)	53.5	11.1	3.6	73.3	3.4
PLA/AMB/TDI(2.5)	55.7	15.6	4.4	74.2	3.4
PLA/AMB/TDI(3.5)	60.3	1.8	4.6	86.6	3.4

由表2可以看出,加入质量分数为0.5%的TDI时复合材料的拉伸强度和弯曲强度有所降低,这可能是由于低含量的TDI小分子在复合材料中与PLA反应的分子数较少,增黏作用没有未参加反应的TDI的增塑作用大,相对削弱了PLA分子链间的作用力,使链段的运动能力增强,从而导致强度降低,韧性增加。而当TDI的质量分数高于0.5%时,拉伸强度、冲击强度、弯曲强度均随TDI含量的增大而逐渐提高。当TDI质量分数为2.5%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/AMB相比分别提高了7.9%,147.6%,29.4%和22.0%,这是由于TDI的扩链作用使PLA分子链段间的作用力增强,链间的缠绕增多,从而降低了PLA降解的程度,提高了分子量,使力学性能提高。

由表2还可以看到,复合材料的断裂伸长率随TDI添加量的增加先增大后减小。这可能是由于断裂伸长率与聚合物内部颗粒的分布以及界面状态有关^[9]。而TDI基团中的异氰酸酯基($-\text{NCO}$)可以与PLA中的羟基($-\text{OH}$)、羧基($-\text{COOH}$)和nano-ZnO中的羟基($-\text{OH}$)反应。但同时 $-\text{NCO}$ 基团与 $-\text{OH}$ 基团的反应活性大于与 $-\text{COOH}$ 的反应活性,因此在 $-\text{NCO}$ 不过量的情况下,TDI主要与PLA或者nano-ZnO的 $-\text{OH}$ 基团反应,将PLA与nano-ZnO通过 $-\text{NCO}$ 基团连接起来,从而减少了降解带来的影响,提高了分子量,使力学性能提高。

但当TDI过量时,一方面过量的TDI会与nano-ZnO反应,导致nano-ZnO内部团聚情况加重,

与基体 PLA 的界面相容性变差;同时过量的 TDI 会与—COOH 反应,生成氨基甲酸酯,而氨基甲酸酯中的一NH 基团会进一步与—NCO 基团反应,生成脲基甲酸酯,副反应增多,同时产物分子链支化,分子间距离增加,分子间作用力减小,断裂伸长率降低^[10]。

可见,当 TDI 质量分数为 2.5% 时,PLA/AMB/TDI 复合材料的力学性能最好。

3 结论

在所研究的范围内,TDI 的加入使 PLA/AMB 纳米复合材料对大肠杆菌的抗菌性能轻微减弱,综合力学性能逐渐增强,断裂伸长率先大幅度增加而后有所减小。当 TDI 质量分数为 2.5% 时,PLA/AMB/TDI 纳米复合材料的综合性能最好,与 PLA/AMB 相比,其拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度和弯曲强度分别提高了 7.9%,147.6%,29.4% 和 22.0%,抗菌率从 99.9% 减为 99.1%,但仍为强抗菌材料。

参考文献

- [1] Chinsirikul W, Rojsatean J, Hararak B, et al. Flexible and tough poly(lactic acid) films for packaging applications: Property and processability improvement by effective reactive blending[J]. Packaging Technology & Science, 2015, 28: 741–759.
- [2] Dong Weifu, Zou Benshu, Yan Yangyang, et al. Effect of chain-extenders on the properties and hydrolytic degradation behavior of the poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2013, 14: 20189–20203.
- [3] 秦宗杰, 李树材, 胡汉林, 等. LLDPE/纳米 ZnO 复合材料的制备与性能研究 [J]. 塑料工业, 2010, 38(2): 12–14.
- [4] 樊卫华, 赵月, 章菡静, 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.
- [5] 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.
- [6] Therias S, Larché J F, Bussière P O, et al. Photochemical behavior of polylactide/ZnO nanocomposite films[J]. Biomacromolecules, 2012, 13(10): 3283–3291.
- [7] Fan Weihua, Zhao Yue, Zhang Aijing, et al. Effect of a chain extender on the properties of poly(lactic acid)/zinc oxide/copper chlorophyll acid antibacterial nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(9): 41561.
- [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] 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.
- [10] 晏梦雪, 陈开源, 周楠桥, 等. PLA 扩链/支化改性研究 [J]. 工程塑料应用, 2013, 41(12): 32–35.

Yan Mengxue, Chen Kaiyuan, Zhou Nanqiao, et al. Research on PLA chain extension/branching modification[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(12): 32–35.

中研高塑彩色 PEEK 粒子问世

为增强企业核心竞争力,扩大市场份额,中研高塑不断进行新产品的研发,目前已经成功掌握彩色聚醚醚酮(PEEK)粒子生产工艺。

彩色 PEEK 粒子的问世,不仅是中研高塑一项新的科研突破,也是领先同业的重要标志,同时对中国 PEEK 行业的发展亦颇具意义。作为一家高新技术创新型企业,中研高塑始终走在市场和科技创新的最前沿。近 10 年的 PEEK 研发、生产经验的积累,使中研高塑 PEEK 技术工艺日臻成熟,如今已经可以生产 12 种基本色的 PEEK 粒子。

据中研高塑专门从事彩色 PEEK 粒子研发工作的技术人员介绍,纯 PEEK 因本身有颜色并耐高温,并不像聚亚苯

基砜树脂、聚醚砜树脂等透明树脂材料那么易于上色,在彩色 PEEK 研发生产过程中,对色粉种类选择、调色剂用量要求十分高;有机颜料颜色艳丽、色谱齐全,但不具耐高温性,因此只能选用着色力低、颜色鲜艳度差、遮盖力强的无机颜料;经过多次的研究试验,如今可以生产各种不同颜色的粒子,来满足客户对不同颜色 PEEK 的要求。

目前已经有来自于电子、家具行业的零部件生产制造商向中研高塑订购白色、绿色 PEEK 试验料。

近年来,全球高性能聚合物需求不断攀升,其在各行各业的广泛应用正在颠覆传统的思维和观念。中研高塑彩色 PEEK 粒子的推出,或又将给家具、电子、汽车等一些发展迅速的领域带来一次新的产品升级和技术革新。(中塑在线)