第 48 卷　第 3 期　材　料　工　程　Vol. 48　No. 3
2020 年 3 月　第 34－39 页　Journal of Materials Engineering　Mar. 2020　pp. 34－39

生物基没食子酸环氧树脂/纳米氧化锌抗菌涂层的制备与性能

Preparation and properties of bio-based gallic epoxy resin/nano-ZnO antibacterial coating

侯桂香，谢建强，姚少巍，张云杰，蓝　文
（华北理工大学 材料科学与工程学院 河北省无机非金属材料重点实验室，河北 唐山 063210）
HOU Gui-xiang，XIE Jian-qiang，YAO Shao-wei，ZHANG Yun-jie，LAN Wen
（Hebei Provincial Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials，College of Materials Science and Engineering，North China University of Science and Technology，Tangshan 063210，Hebei，China）

摘要：以没食子酸为主要原料制备生物基没食子酸环氧树脂（GAER），将硅烷偶联剂 KH550 表面改性的纳米 ZnO 与 GAER 进行复合，以丁二酸酐为固化剂，制备 KH550-nano-ZnO/GAER 生物基复合涂层。对纳米 ZnO 改性前后微观结构的变化进行表征；采用示差扫描量热仪对丁二酸酐/GAER 体系的固化过程进行研究，测试 KH550-nano-ZnO 的加入对 GAER 固化膜力学性能、热性能、动态力学性能以及抗菌性能的影响。结果表明：适量 KH550-nano-ZnO 的加入，可以增加 GAER 固化体系的玻璃化温度，提高涂层表面的抗冲击性，KH550-nano-ZnO 含量的增加使得涂层的硬度增加，附着力下降，热稳定性增加。复合涂层的起始热失重温度（$T_{5\%}$）比纯 GAER 高 12.6～15.4 ℃。当 KH550-nano-ZnO 含量为 2%（质量分数）时，玻璃化转变温度与纯 GAER 树脂相比增加了 30.7 ℃。KH550-nano-ZnO/GAER 固化涂膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均达到 99.99%。

关键词：没食子酸；纳米氧化锌；生物基环氧树脂；涂层；抗菌性
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000299
中图分类号：TQ322.4^{+}1　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2020)03-0034-06

Abstract：Bio-based gallic acid epoxy resin（GAER）was prepared by gallic acid as main raw material. Nano-ZnO surface modification by KH-550 was used to prepare KH550-nano-ZnO. In addition，it was combined with the bio gallic acid epoxy resin（GAER），GAER/KH550-nano-ZnO composite coating was prepared by using succinic anhydride as curing agent. The changes of microstructure before and after modification of nano-ZnO were characterized. The curing process of succinic anhydride/GAER system was studied by differential scanning calorimeter. The effects of the KH550-nano-ZnO content on the mechanical properties，the thermal properties，dynamic mechanical properties and the antibacterial properties of the coating film were tested. The results show that the addition of proper amount of KH550-nano-ZnO can increase the glass transition temperature（T_g）of the system and improve the impact resistance of coating surface. The hardness and thermal stability of the coating are increased and the adhesion is decreased with the increased content of KH550-nano-ZnO. The initial thermal decomposition temperature（$T_{5\%}$）of the composite coating is higher 12.6-15.4 ℃ than that of pure GAER. When the content of KH550-nano-ZnO is 2%（mass fraction），the T_g is increased by 30.7 ℃ compared with pure GAER resin. The anti-bacterial rate of the KH550-nano-ZnO/GAER cured coating to *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* reaches 99.99%.

Key words: gallic acid; nano-zinc oxide; bio-based epoxy resin; coating; antibacterial property

环氧树脂作为用途最为广泛的通用热固性材料，90%左右为双酚 A 型环氧，双酚 A 具有很强的生理毒性，已被多个国家禁用于人体接触和食品包装的领域。以环境友好、再生资源为原料的生物基环氧树脂的研究和开发越来越受到人们的重视。植物多元酚为植物体内的复杂酚类次生代谢物，多元酚中水解单宁可生成没食子酸，没食子酸具有抗氧化、抑菌、防龋齿等生物活性[1]，可与环氧氯丙烷反应合成多酚型环氧树脂[2-4]，由于结构中含有多个环氧官能团使得没食子酸环氧固化物的交联密度较高，与其他类型的生物基环氧树脂相比，具有优良的耐热性、机械强度、耐水性和耐腐蚀性等。因此，用没食子酸制备高性能生物基环氧树脂具有广阔的研究前景。

纳米氧化锌具有高生物活性、高吸收率、高抗氧化性能和强免疫调节能力等功能性作用[5-7]。将纳米氧化锌加入没食子酸环氧树脂固化体系中，形成生物基纳米复合涂料[8]，一方面起到提高涂层抗菌性，提高食品的保鲜期，提高制品耐老化的功能作用[9]；另一方面利用纳米无机粒子的刚性、尺寸稳定性、热稳定性和纳米粒子所具有的小尺寸效应、界面效应[10-11]，使得生物基聚合物基体的生物降解和力学、热、电等性能得到提高。

本工作利用没食子酸为主要原料合成生物基环氧树脂，加入 KH550 改性纳米氧化锌，以丁二酸酐为固化剂，研究固化物涂层的物性与抗菌性能。

1　实验材料与方法

1.1　主要原料

纳米氧化锌，纯度 99.9%，上海瀚思化工有限公司；硅烷偶联剂 KH550，分析纯，济南金辉化工有限公司；N,N-二甲基苄胺、四丁基碘化铵，分析纯，上海金鹿化工有限公司；没食子酸、环氧氯丙烷、异丙醇，分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；丙酮、氢氧化钠、丁二酸酐、盐酸，分析纯，天津市福晨化学试剂厂；三乙胺、无水乙醇，分析纯，天津市光复精细化工研究所。

1.2　KH550-nano-ZnO/GAER 复合涂膜的制备

(1)KH550 改性纳米氧化锌

2 g KH550、0.5 mL 三乙胺、2 mL 去离子水，混合均匀；然后加入 5 g 纳米 ZnO 和 100 mL 无水乙醇，室温下超声分散 0.5 h，然后在 60 ℃ 水浴中，800 r/min转速下持续搅拌反应 4 h，将混合液离心分离，沉淀用 V(无水乙醇)∶V(去离子水)=1∶1 的混合液洗涤 3 次，产物即为改性纳米 ZnO(KH550-nano-ZnO)，冷冻干燥 24 h，研细以备用。

(2)没食子酸环氧树脂的制备

没食子酸环氧树脂(GAER)按文献[12]方法合成，反应原理如图 1 所示，产物用红外和氢核磁进行表征，与文献[13]具有相同的结果，证明合成的为没食子酸多酚环氧树脂，盐酸-丙酮法测其环氧值为 0.86 mol/100 g。

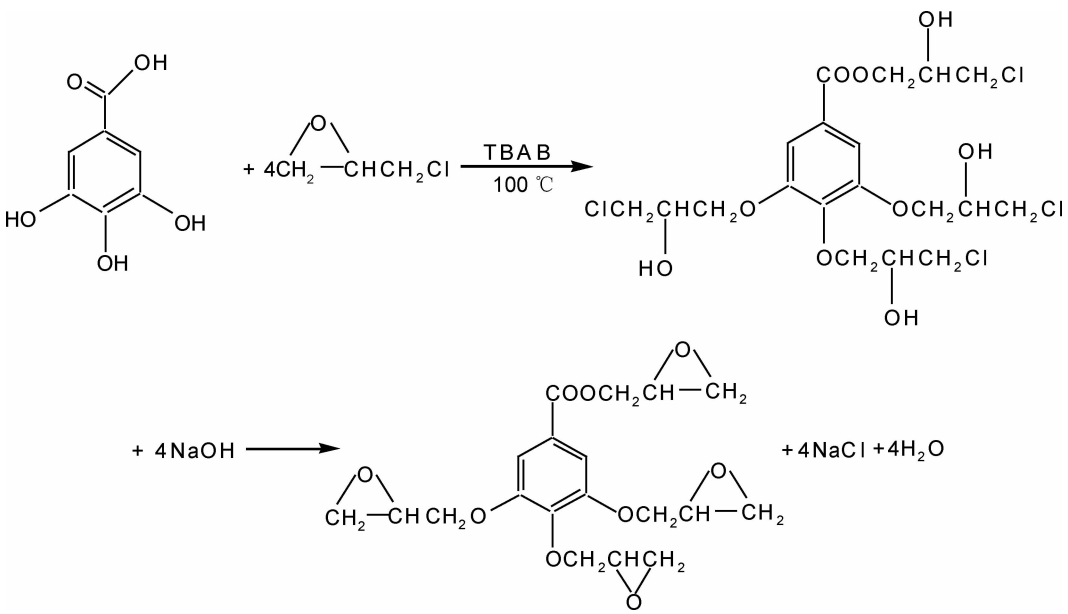


图 1　合成没食子酸环氧树脂的反应原理

Fig. 1　Reaction route for the synthesis of GAER

测得的环氧值较理论环氧值(1.01)低,是由所制备的结构中存在少量低聚体造成的。

(3)KH550-nano-ZnO/GAER 复合涂层的制备

将 GAER 加入到分散有 KH550-nano-ZnO 的乙醇溶液中,超声分散 1 h,加入固化剂丁二酸酐(摩尔用量为 GAER 中环氧基团摩尔量的一半),及少量促进剂 N,N-二甲基苄胺(GAER 质量的 0.2%)。固化机理[14]如图 2 所示。

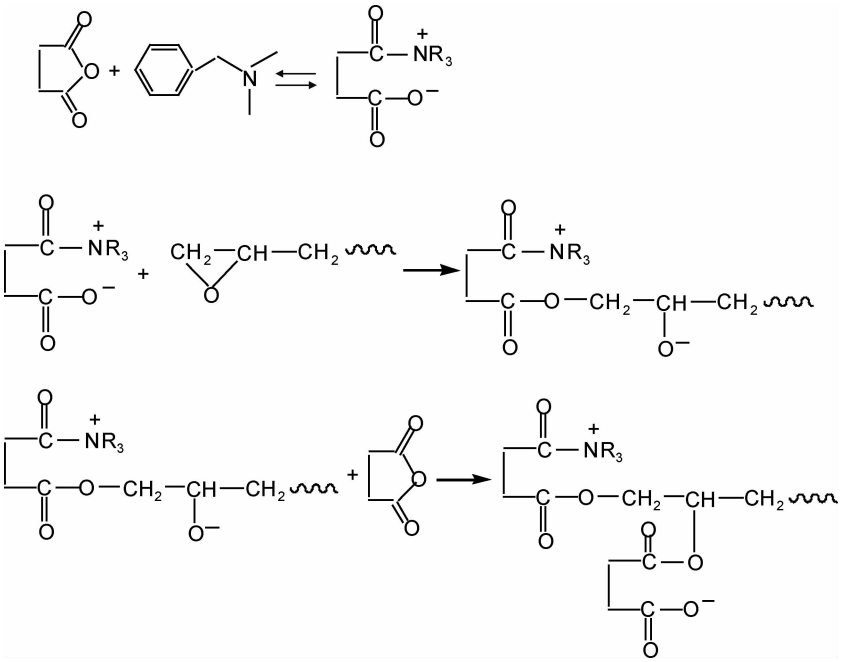


图 2 固化体系的固化反应原理

Fig. 2 Curing mechanism of curing system

以 GAER 的质量为基准,分别制备 KH550-nano-ZnO 质量分数为 0%,0.5%,1%,2%,3%的 KH550-nano-ZnO/GAER 复合体系。用涂膜器分别在玻璃片和马口铁上涂膜,按升温程序进行固化,样品分别标号为:0#,0.5#,1#,2#,3#。

1.3 测试与表征

采用 Nicolet-380 型傅里叶转换红外光谱仪对纳米氧化锌改性前后表面的官能团进行表征,KBr 压片,分辨率 8 cm^{-1},扫描范围 4000～400 cm^{-1}。将改性前后的纳米氧化锌在无水乙醇中超声分散,用 Nano ZS9003030810 纳米粒度仪分析其粒度分布,并将分散液滴于铜网上用透射电子显微镜观察其微观结构。

采用 Diamond 差示扫描量热仪,高纯 N_2 气流量为 20 mL/min,分别以 5, 10, 15, 20,25 ℃/min 的升温速率测试丁二酸酐/没食子酸环氧树脂的固化行为,质量约为 5 mg,扫描范围为 30～250 ℃。

按国标 GB/T6739－2006,GB/T9286－1988 和 GB/T1732－1993 采用铅笔硬度计(QHQ-A)、漆膜划格器(QFH-A)、漆膜冲击器(QCJ)对固化膜的硬度、附着力和抗冲击性进行测试;采用 8000-type 型动态力学谱仪测试固化样品的玻璃化温度,样品尺寸 24 mm×6 mm×1 mm,升温速率 2 ℃/min,频率 2 Hz,单旋模式,温度范围 50～200 ℃。采用 Pyris-6 型热分析仪对固化后的涂层进行热性能分析,升温速率 10 ℃/min,30～800 ℃,N_2 气氛。按照测试标准 GB/T21866－2008,将 GAER/KH550-nano-ZnO 涂覆于马口铁上,检测固化涂层对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率,以空白片为参照,记录 24 h 后的菌数,通过计算得到抗菌率。

2 结果与分析

2.1 改性前后纳米 ZnO 的微观结构分析

图 3 为经 KH550 表面改性前后纳米 ZnO 的红外光谱图,从图 3 可以看出,改性后的纳米 ZnO 在 2920 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 处出现了 KH-550 上所带的—CH_3 和—CH_2 的反对称伸缩振动吸收峰,在 3300～3400 cm^{-1} 处出现的小吸收峰,对应 N—H 键的伸展吸收,位于 1000～1100 cm^{-1} 处为 KH550 结构中的—Si—O 所对应的吸收谱带,由此可以确定 KH-550 已经成功修饰纳米 ZnO。

图 4 为纳米氧化锌改性前后的 TEM 图,从图 4(a)中可以看出所用纳米氧化锌形貌为球状,粒径分布较为均匀,粒径大小在 10～15 nm 范围内。经 KH550

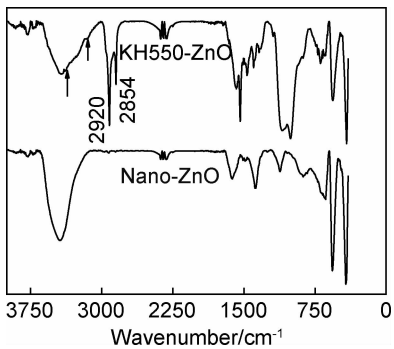


图 3　纳米 ZnO 和 KH-550 改性纳米 ZnO 的红外光谱图

Fig. 3　FTIR spectra of nano-ZnO and KH-550 modified nano-ZnO

改性后的纳米 ZnO(图 4(b))分散性能较好,表面由于有覆盖的偶联剂,使得改性后粒子尺寸变大。这一点可以通过纳米氧化锌改性前后的粒度分布(如图 5 所示)证明,通过纳米粒度仪测定的纳米氧化锌的粒度分布范围在 12～25 nm 之间,粒度分布仪测定过程中光路照射粒子时可能有粒子重叠,所以粒径分布比 TEM 值略大。经过 KH550 改性后粒度分布范围在 13～40 nm之间,平均粒度变大,粒度分布范围变宽。说明经过改性后,纳米氧化锌粒子表面包裹了硅烷偶联剂,一个偶联剂分子可以贯穿几个纳米粒子,改性剂如同粒子之间的架桥,固定着粒子的相对位置,防止粒子的团聚。

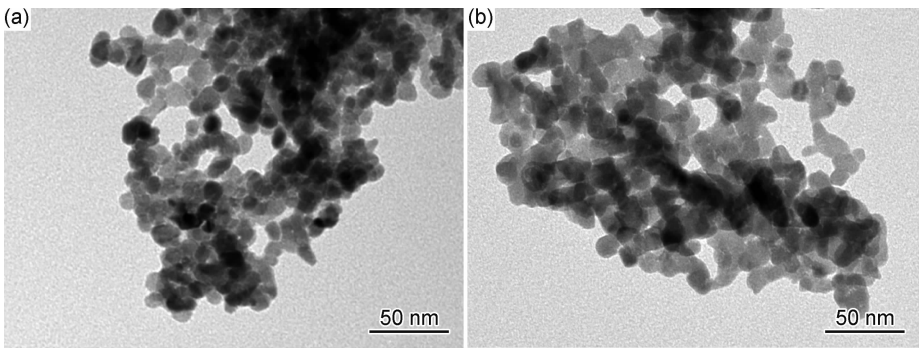


图 4　改性前后纳米 ZnO 的透射电镜图　(a)纳米氧化锌;(b)KH550 改性纳米氧化锌

Fig. 4　TEM images of nano ZnO before and after modification　(a)nano ZnO;(b)KH550-nano-ZnO

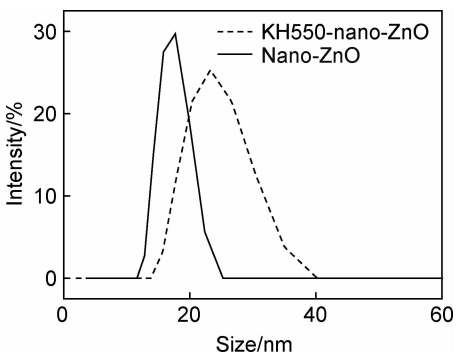


图 5　改性前后纳米 ZnO 的粒度分布

Fig. 5　Particle size distribution of nano-ZnO before and after modification

2.2　丁二酸酐固化没食子酸环氧的 DSC 分析

分别以不同的升温速率测试固化剂丁二酸酐与没食子酸环氧反应的固化过程放热量,测试曲线如图 6 所示。从中可以看出,试样基本呈现单一放热反应峰,说明制备的没食子酸环氧树脂与固化剂丁二酸酐具有较好的相容性,将不同升温速率(β)下的起始固化温度(T_i)、固化峰顶温度(T_p)、固化完成温度(T_f)分别对 β 作图,获得 T-β 曲线如图 7 所示。经线性回归,可得固化体系静态条件($\beta=0$)下的反应温度参数:起始固化温度 T_i = 92.6 ℃,固化速率最快的温度 T_p = 121.8 ℃、后固化(后处理)温度 T_f = 140.3 ℃。因此确定本研究中复合体系的固化升温程序为:90 ℃,1 h →120 ℃,2 h→140 ℃,1 h。

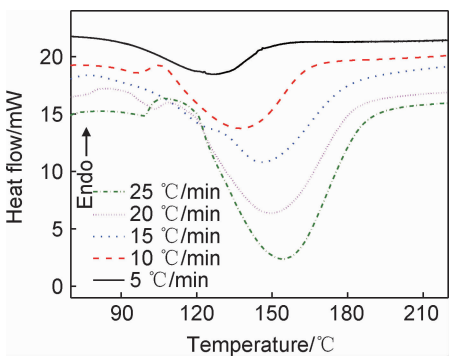


图 6　丁二酸酐固化没食子酸环氧树脂体系的 DSC 曲线

Fig. 6　DSC curves of gallic acid epoxy resin cured with succinic anhydride

2.3　KH550-nano-ZnO/GAER 涂层力学性能

不同样品固化膜力学性能的测试结果如表 1 所示。由表 1 中数据可知,固化后涂层的硬度随 KH550-nano-ZnO 含量增加而增加,对底材附着性能

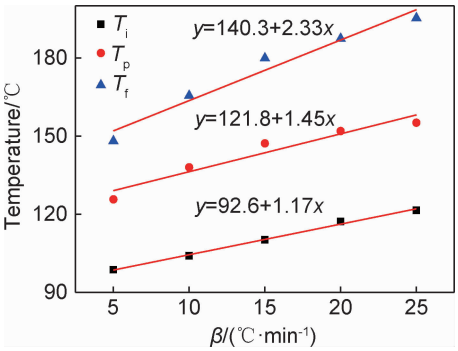


图 7 丁二酸酐固化没食子酸环氧工艺参数外推图

Fig. 7 Extrapolation diagram of technological parameters of gallic acid epoxy cured with succinic anhydride

降低，抗冲击性是呈现出先增加后降低的趋势。原因是随着无机刚性粒子纳米 ZnO 的增加，复合涂层刚性也会随之增加，导致复合涂层的硬度增加。在纳米 ZnO 含量较少的情况下，KH550-nano-ZnO 能够均匀分散在涂层中，通过表面 KH550 上的有机官能团与树脂基体实现化学键接作用，在涂层中起到增强的作用。但随着 KH550-nano-ZnO 含量的增加，纳米粒子的大表面能造成的团聚现象加大，使得涂层交联网络的不均匀性加剧，从而表现出较大的脆性，抗冲击性和附着力下降。

表 1 不同样品固化涂层的力学性能

Table 1 Mechanical properties of different samples cured coatings

Sample	Pencil hardness	Adhesion/grade	Impact resistance/(kg·cm)
0#	3H	0	20
0.5#	3H	0	30
1#	4H	1	40
2#	5H	1	40
3#	5H	2	35

2.4 KH550-nano-ZnO/GAER 固化涂层的热性能分析

图 8 为 KH550-nano-ZnO/GAER 复合涂层的热失重曲线，由图可以看出，KH550-nano-ZnO 的加入使得复合材料的热分解参数增加，起始热失重温度($T_{5\%}$)比纯 GAER 高出 12.6～15.4 ℃。800 ℃时的质量保留率随 KH550-nano-ZnO 加入而增加，说明 KH550-nano-ZnO 改性后 GAER 复合材料的热稳定性提高。这是因为纳米 ZnO 自身的稳定性和局部离子效应，当复合材料受热时，其可以转移到环氧树脂表面，形成一道自我修复的无机保护层阻挡热量和降低热降解[15]，从而提高了环氧树脂的耐热性。

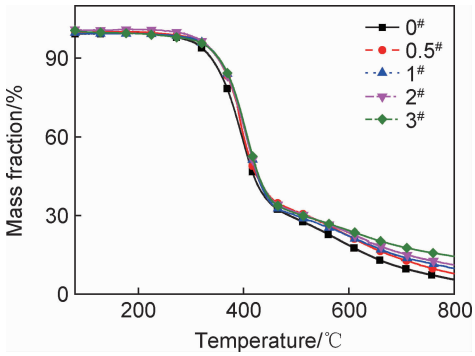


图 8 不同样品固化涂层的热失重分析曲线

Fig. 8 TG curves of different samples cured coatings

2.5 KH550-nano-ZnO/GAER 固化体系的动态力学分析

固化后的 KH550-nano-ZnO/GAER 复合体系的玻璃化温度测试结果如图 9 所示，随着 KH550-nano-ZnO 含量的增加，复合体系的玻璃化温度增加，当 KH550-nano-ZnO 含量为 2%时，玻璃化转变温度为 148.8 ℃，与纯 GAER 树脂相比增加了 30.7 ℃。这是由于体系中所加的纳米氧化锌是经过 KH550 改性的，表面吸附有机基团 Si—O 基和胺基等官能团，使得纳米氧化锌与基体的相容性增强，且胺基可以实现与环氧基团的共固化，从而使得纳米氧化锌在环氧树脂基体中具有良好的分散性，当外界应力作用时，可以产生大量的相界面效应，消耗应力的能量，抑制周围基体分子链的运动，使得玻璃化转变温度增加。但当 KH550-nano-ZnO 含量超过 2%时，纳米粒子的团聚效应破坏了其在基体中的均匀分散性，团聚的纳米粒子体阻碍了固化过程中基体分子链间的接触，从而使得固化交联网络的不均匀性增加，玻璃化温度下降。

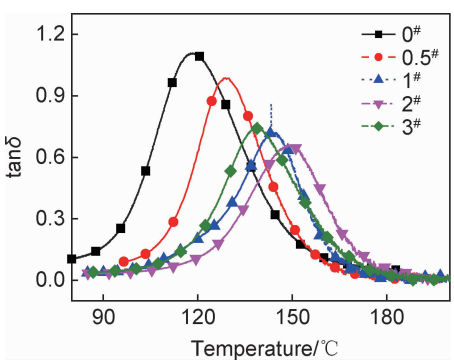


图 9 不同固化样品的玻璃化转变温度曲线

Fig. 9 Glass transition temperature curves of different cured samples

2.6 KH550-nano-ZnO/GAER 涂层表面抗菌率

将固化于马口铁的 KH550-nano-ZnO/GAER 纳

米复合涂层对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能进行了测试，以空白片为对照，记录 24 h 后的活菌数，抗菌率＝[(对照回收活菌数－样品回收活菌数)/对照回收活菌数]×100%，结果如表 2 所示。从表 2 可以看出，纯 GAER 和 KH550-nano-ZnO/GAER 复合涂层对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌均具有良好的抗菌性能，加入 KH550-nano-ZnO 的涂层样品的抗菌率几乎达到了 100%，符合测试标准的Ⅰ级要求。

表 2　不同样品固化涂层的抗菌率

Table 2　Antibacterial rate of different samples cured coating

Sample	Antibacterial rate/%	
	Staphylococcus aureus	*Escherichia coli*
0#	97.69	97.89
0.5#	98.36	98.99
1#	99.99	99.99
2#	99.99	99.99
3#	99.99	99.99

3　结论

(1)确定丁二酸酐固化没食子酸环氧树脂的工艺温度参数：起始固化温度 T_i＝92.6 ℃，固化速率最快的温度 T_p＝121.8 ℃，后固化(后处理)温度 T_f＝140.3 ℃。

(2)KH550-nano-ZnO 的加入使得混杂固化涂层的硬度增加，附着力下降，抗冲击性先增加后下降。

(3)KH550-nano-ZnO 的加入提高了 GAER 固化涂层的热稳定性和玻璃化温度。

(4)KH550-nano-ZnO/GAER 复合涂层对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率可达 99.99%，涂层可以应用于食品包装等抗菌材料领域。

参考文献

[1] 张雅丽，李建科，刘柳，等. 五倍子没食子酸研究进展[J]. 食品工业科技，2013，34(10)：386-390.
ZHANG Y L，LI J K，LIU L，et al. Research progress in gallic acid from Galla Chinensis[J]. Science and Technology of Food Industry，2013，34(10)：386-390.

[2] AOUF C，NOUAILHAS H，FACHE M，et al. Multi-functionalization of gallic acid：synthesis of a novel bio-based epoxy resin [J]. European Polymer Journal，2013，49(6)：1185-1195.

[3] PATIL D M，PHALAK G A，MHASKE S T. Synthesis of bio-based epoxy resin from gallic acid with various epoxy equivalent weights and its effects on coating properties[J]. Journal of Coatings Technology and Research，2017，14(2)：355-365.

[4] TARZIA A，MONTANARO J，CASIELLO M，et al. Synthesis，curing，and properties of an epoxy resin derived from gallic acid [J]. Bio-Resources，2017，13(1)：632-645.

[5] ESPITIA P J P，SOARES N F F，COIMBRA J S，et al. Zinc oxide nanoparticles：synthesis，antimicrobial activity and food packaging applications[J]. Food and Bioprocess Technology，2012，5(5)：1447-1464.

[6] 陈枭，石倩，杨乐，等. 纳米氧化锌表面修饰及其应用研究进展[J]. 化工进展，2018，37(2)：621-627.
CHEN X，SHI Q，YANG L，et al. Research progress in surface-modification and applications of nano zinc oxide[J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2018，37(2)：621-627.

[7] SIRELKHATIM A，MAHMUD S，SEENI A，et al. Review on zinc oxide nanoparticles：antibacterial activity and toxicity mechanism[J]. Nano-Micro Letters，2015，7(3)：219-242.

[8] MA J，ZHU W，TIAN Y，et al. Preparation of zinc oxide-starch nanocomposite and its application on coating[J]. Nanoscale Research Letters，2016，11(1)：200.

[9] MIZIELIŃSKA M，KOWALSKA U，JAROSZ 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.

[10] JI P，WANG C，JIANG Z，et al. Influence of surface modification of zinc oxide nanoparticles on thermal behavior and hydrophilic property of PET-PEG composites[J]. Polymer Composites，2016，37(6)：1830-1838.

[11] 左银泽，陈亮，朱斌，等. 纳米氧化锌负载氧化石墨烯/环氧树脂复合材料性能研究[J]. 材料工程，2018，46(5)：22-28.
ZUO Y Z，CHEN L，ZHU B，et al. Properties of graphene oxide loaded by nano-ZnO/epoxy resin composites[J]. Journal of Materials Engineering，2018，46(5)：22-28.

[12] RYU B Y，EMRICK T. Bisphenol-1，2，3-triazole (BPT) epoxies and cyanate esters：synthesis and self-catalyzed curing[J]. Macromolecules，2011，44(14)：5693-5700.

[13] 侯桂香，谢建强，李婷婷，等. 生物基没食子酸环氧树脂/氧化石墨烯纳米复合材料的制备及热性能[J]. 高分子材料科学与工程，2016，32(7)：159-163.
HOU G X，XIE J Q，LI T T，et al. Preparation and thermal properties of bio-based gallic epoxy resin / graphene oxide composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering，2016，32(7)：159-163.

[14] MA Z G，GAO J G. Curing kinetics of o-cresol formaldehyde epoxy resin and succinic anhydride system catalyzed by tertiary amine[J]. J Phys Chem：B，2006，110：12380-12383.

[15] 周茗萱，李文翔，高念，等. 纳米氧化锌改性环氧树脂的性能研究[J]. 粘接，2017，38(11)：28-31.
ZHOU M X，LI W X，GAO N，et al. Properties of epoxy resin modified with nano-ZnO[J]. Adhesion，2017，38(11)：28-31.

基金项目：河北省自然科学青年基金(E2015209264)；华北理工大学培育基金项目(SP201515)

收稿日期：2019-04-01；**修订日期**：2019-11-18

通讯作者：侯桂香(1981－)，女，副教授，博士，主要从事聚合物改性方面研究，联系地址：河北省唐山市曹妃甸区新城渤海大道 21 号华北理工大学材料科学与工程学院(063210)，E-mail：hougx@ncst.edu.cn

(本文责编：解　宏)