http://pmse.scu.edu.cn

聚乳酸/季铵盐-寡聚乳酸双接枝聚合松香抗菌纤维的制备及其性能

叶 豪[1], 王艳红[1], 王慧杰[1], 刘 强[1], 黑明泽[1], 侯秀良[1], 刘庆生[1], 徐荷澜[1,2]
(1. 江南大学 纺织科学与工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 南京海关纺织工业产品检测中心, 江苏 无锡 214101)

摘要:文中采用熔融纺丝技术成功制备了不同质量配比的聚乳酸(PLA)/改性聚合松香(PR-g-OLA_{10}-N^+)抗菌纤维。通过化学接枝法将季铵盐阳离子(N^+)与寡聚乳酸链段成功接枝至聚合松香(PR)骨架上。差示扫描量热仪与 X 射线衍射仪分析表明,低添加量(质量分数≤2%)改性剂通过异相成核作用使 PLA 结晶度提升至 32.55%,而高添加量(质量分数为 5%)时仍保持良好热稳定性(熔融温度 158.1 ℃)。力学性能测试表明,2%改性松香的加入使纤维断裂强度较纯 PLA 下降约 15%,但断裂伸长率显著提高(23%),材料韧性得到有效改善。扫描电子显微镜分析显示,当改性聚合松香质量分数为 5%时,季铵盐阳离子均匀分布于纤维表面,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率均超过 99%。研究旨在开发兼具良好力学性能与高效抗菌活性的聚乳酸基复合纤维,并探究改性聚合松香添加量对材料结晶行为、热稳定性及抗菌性能的影响。

关键词:聚乳酸;聚合松香;化学接枝;功能性纤维;抗菌性能;熔融纺丝;寡聚乳酸
中图分类号:TQ342$^+$.8 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)04-0148-11

聚乳酸(PLA)是一种源自可再生资源的生物基可降解聚合物[1],因其优异的可降解性和生物相容性,在纤维材料领域备受关注,尤其在医用敷料[2]、抗菌包装等场景中展现出广阔前景。然而,PLA 固有的局限性,如脆性高、热加工易降解、缺乏抗菌活性等,严重制约了其在高附加值领域的应用[3]。近年来,研究者们尝试通过共混纳米颗粒(如纳米银、氧化锌(ZnO)纳米颗粒)抗菌剂赋予 PLA 抗菌功能[4~6]。然而,这些纳米颗粒在材料使用过程中易由于磨损或降解持续释放,引发潜在生态与健康风险。此外,纳米颗粒的高比表面积导致在熔融加工过程中易热团聚,使抗菌效率低下,且降低材料的力学性能。朱燕龙等[7]以 ZnO 为功能材料,采用熔融共混方法制备了 PLA/ZnO 纤维,其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 99%以上,但是纳米粒子在降解过程中的持续释放会对人体及环境造成较大的危害。

相比于纳米粒子,聚合松香(PR)具有可再生性、良好的生物相容性、刚性骨架及可修饰性,为规避纳米颗粒风险提供了新途径。但是,齐浩彤等[8]利用 PLA 和 PR 进行分子动力学模拟得出,在聚合松香低添加量时,2 种材料的界面相容性较差,且聚合松香提供的抗菌性能有限。季铵盐化合物(QAS)作为一种典型的阳离子型抗菌剂,已广泛应用于涂层、织物、纤维及包装等材料的表面微生物防控领域[9]。Shao 等[10]通过静电纺丝利用季铵盐和 N-卤胺的协同作用制备了具有抗菌性能的多尺度聚乳酸纳米纤维膜,虽然具有优异的抗菌性能、力学性能、过滤性能,但是静电纺丝的复杂工艺及高成本限制了其规模化应用。

本文提出双接枝化学改性策略,将季铵盐(QAS)和寡聚乳酸(OLA)同时接枝到聚合松香骨

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0064
收稿日期: 2025-04-28
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52303039)
通讯联系人: 徐荷澜, 主要从事生物质纺织材料研究, E-mail: xuhelan@jiangnan.edu.cn

架,季铵盐通过化学键牢固锚定于 PR 骨架,能避免抗菌成分的快速释放,从而延长抗菌周期并降低毒性风险;OLA 柔性链段一方面增加了与 PLA 基体的界面相容性[11],另一方面改善了 PR 刚性骨架,有效平衡了 PLA 的强度与韧性。同时,采用熔融纺丝方法制备出抗菌纤维,对其性能进行了分析表征。研究为兼具高效抗菌性和可控力学性能的功能化 PLA 纤维提供了一种经济、可行的策略[12]。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

聚乳酸:FY801,熔点为 170 ℃,密度为 1.24 g/cm^3,熔融指数为 4 g/10 min(190 ℃/2.16 kg),丰原;聚合松香:140,吉田化工;丙交酯、顺丁烯二醇酐、二氯甲烷(DCM,99.9%)、四氢呋喃(THF,99.5%)、辛酸亚锡(95%)、3-二甲基氨基丙胺(99.7%)、4-二甲氨基吡啶(DMAP,99%)、N,N′-二环己基碳二亚胺(DCC,99%):上海麦克林生化技术有限公司;营养肉汤、营养琼脂:国药集团化学试剂有限公司;大肠杆菌、金黄色葡萄球菌:实验室自培养。

双螺杆挤出机:WLG10G 型,上海新硕精密机械有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):Nicolet is10 型,美国赛默飞世尔科技有限公司;全自动热重分析仪(TGA):TGA2 型,瑞士 METTLER TOLEDO

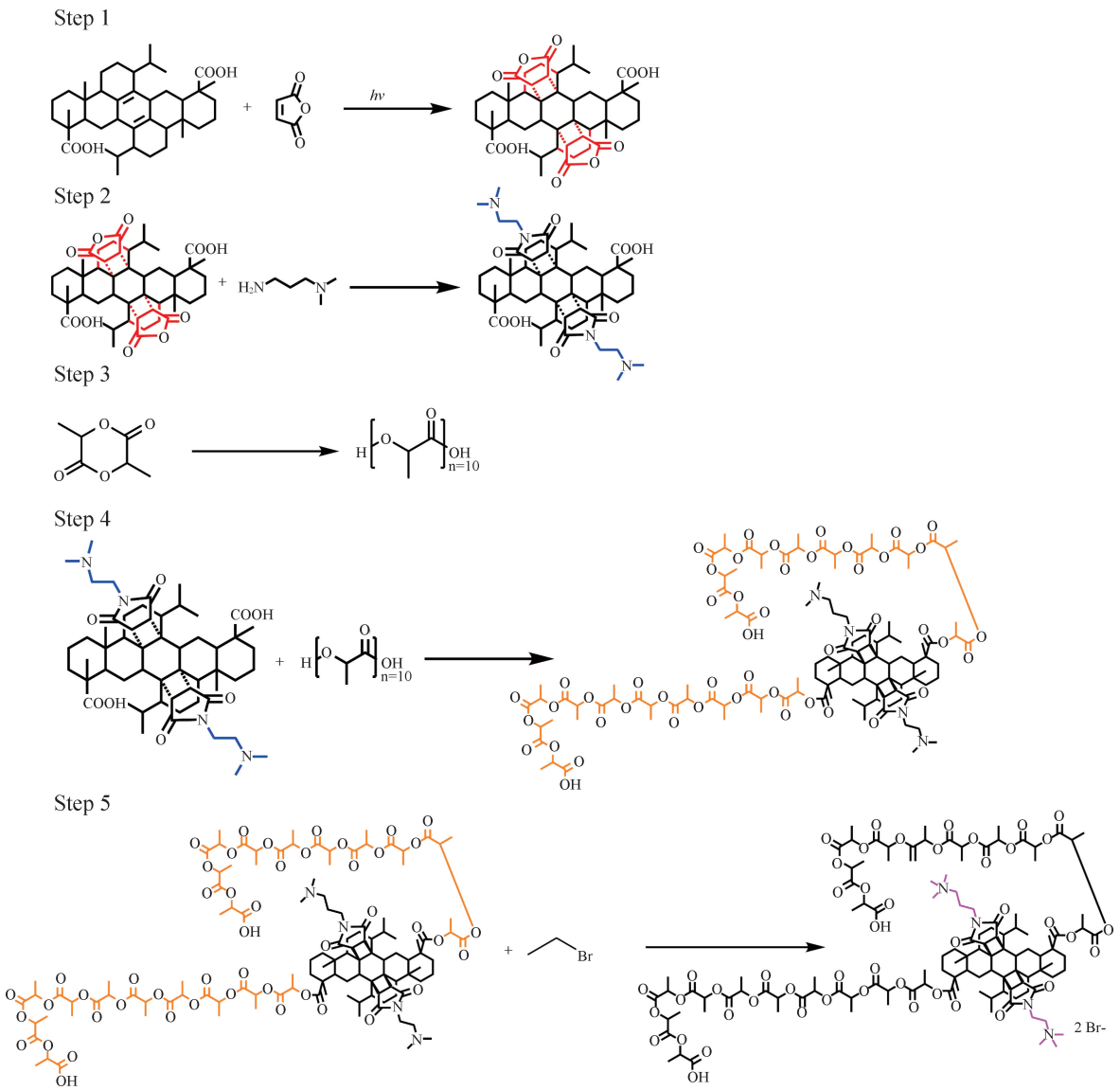


Fig. 1　Synthetic route of PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$

公司;差示扫描量热仪(DSC):Q200 型,美国 TA 仪器公司;X 射线衍射仪(XRD):D2 PHASER 型,德国布鲁克 AXS 公司;电子单纤维强力机:YG004 型,常州德普纺织科技公司;场发射扫描电子显微镜(SEM):Regulus 8100 型,日本日立株式会社。

1.2 PR-g-OLA_{10}-N^+的合成

根据 Fig.1 Step1~2 所示的合成过程制备了一种新的聚合松香基抗菌剂[13],Step3~5 将聚合度 $n=10$ 的寡聚乳酸接枝到了聚合松香基抗菌剂上[14]。

(1)将 40 g 聚合松香溶解于 250 mL 乙醇装入 500 mL 三颈烧瓶,加入 15 g 顺丁烯二醇酐,加装紫外灯(254 nm,30 W)并在室温反应 3 h。加入 100 mL 乙酸以沉淀晶体,通过抽滤得到马来松香的粗产物,然后通过用乙酸结晶 2 次进行纯化,得到 35 g 马来松香,收率为 63.6%。

(2)将接收的 35 g 马来松香溶解在 250 mL 乙醇中,将 10 mL 3-二甲基氨基丙胺滴加到烧瓶中,并在 85 ℃反应 3 h 后,在冷却温度下结晶得到 25 g 粗产物,收率为 71.4%。

(3)将 75 g 丙交酯于 160 ℃熔化,加入 0.2 g 辛酸亚锡,反应 3 h 后溶解于 500 mL DCM 备用,反应体系无水且充氩气保护。

(4)将 25 g 季铵化的马来松香溶于 250 mL DCM 中,加入 0.5 g DMAP 和 5 g DCC,加入上步溶液,于室温反应 6 h,蒸发溶剂抽滤得到粗产物,用乙醇洗涤结晶 2 次得到步骤 4 的产物,收率为 89.9%。将得到的产物溶于 250 mL THF 中,加热至 60 ℃,获得澄清均匀的溶液。然后,逐滴加入 10 mL 溴乙烷,反应 24 h。产物在反应过程中不断析出,收集并用 THF 洗涤 3 次。最后在 60 ℃干燥,得到 100 g 抗菌双接枝聚合松香,收率为 94.6%。

1.3 PLA/PR-g-OLA_{10}-N^+共混纤维的制备

PLA/PR-g-OLA_{10}-N^+共混纤维的制备流程如下,主要包括 2 个步骤。

(1)制备 PLA 粉末:将 PLA 置于中药打粉机中进行粉碎处理,粉状 PLA 的粒径控制在 20~50 目;理论上粒径越小越好,但在实际操作中,由于机械磨粉过程中会产生大量热量,PLA 磨的太细会导致部分 PLA 发生热降解。

(2)共混熔融纺丝:实验前将 PLA 粉末、PR-g-OLA_{10}-N^+粉末置于 60 ℃真空干燥箱中干燥 12 h 以除去水分。将干燥后的粉末进行共混,PR-g-OLA10-N^+质量分数分别为 0.5%,1%,2%,3%,4% 和 5%。将混合物加入到双螺杆挤出机中进行熔融挤出,温度为 180 ℃,螺杆转速为 20~30 r/min,然后通过自组装卷绕辊($D=24$ cm)进行收集。制备出的共混纤维在 60 ℃热牵伸 5~10 min,得到 PLA/PR-g-OLA_{10}-N^+共混纤维。

1.4 测试与表征

1.4.1 FT-IR 分析:采用傅里叶变换红外光谱仪对 PR 粉末和 PLA/PR-g-OLA_{10}-N^+粉末进行分析。分别将 2 种粉末与 KBr 粉末充分研磨均匀,粉末与 KBr 比例为 2∶200,在压片模具中压成透明薄片。先进行背景采集,再在 400~4000 cm^{-1} 光谱范围内测试其红外特征吸收谱图,光谱分辨率为 2 cm^{-1},扫描 32 次。

1.4.2 TGA 分析:采用全自动热重分析仪测试不同含量共混纤维的热稳定性能。氮气氛围,测试温度为 30~600 ℃,升温速率为 10 ℃/min。

1.4.3 DSC 分析:采用差示扫描量热仪进行测试。氮气氛围,气体流动速率为 50 mL/min,以 10 ℃/min 从 30 ℃升到 200 ℃。

1.4.4 XRD 分析:采用 X 射线衍射仪测试样品的晶面衍射峰,确定 PR-g-OLA_{10}-N^+在共混纤维中的存在形式。扫描范围为 10°~35°(2θ),扫描速率为 5(°)/min。

1.4.5 力学性能测试:采用电子单纤维强力机测试共混纤维力学性能。采用定长法测量 4 种纤维的线密度,每组选取 20 根纤维进行测试。夹持距离为 20 mm,拉伸速度为 20 mm/min。

1.4.6 SEM 和 EDS 分析:将不同含量共混纤维喷金后使用场发射扫描电子显微镜观测纤维表面微观形貌。扫描电压为 2 kV。将电压调至 10 kV,对纤维切面进行面扫描。

1.4.7 抗菌性能分析:根据国标 GB/T 20944.3—2008《纺织品抗菌性能的评价—第 3 部分:振荡法》定量测试样品的抑菌性能,细菌采用金黄色葡萄球菌(*S. aureus*,ATCC6538,革兰氏阳性细菌)和大肠杆菌(*E. coil*,ATCC8009,革兰氏阴性细菌)。比较样品组和对照组在培养基上的细菌数,抑菌率可根

据式(1)计算

$$Y=\frac{W_t-Q_t}{W_t} \quad (1)$$

式中:Y——试样的抑菌率;W_t——3 个对照样 18 h 振荡接触后烧瓶内的活菌浓度的平均值,CFU/mL;Q_t——3 个抗菌织物(或 3 个未抗菌处理织物)试样 18 h 振荡接触后烧瓶内的活菌浓度的平均值,CFU/mL。

2　结果与讨论

2.1　PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$的 FT-IR 分析

Fig.2 是聚合松香、改性接枝聚合松香及中间产物的 FT-IR 结果。根据红外光谱分析,改性接枝聚合松香(PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$)相较于原始聚合松香在关键区域呈现显著特征峰变化,季铵盐阳离子(N$^+$)的引入被证实,体现在 2850~2960 cm^{-1} 处 C—H 伸缩振动峰的增强,以及在 1240~1260 cm^{-1} 处出现 C—N 键的伸缩振动峰。寡聚乳酸的特征峰则表现为 1740 cm^{-1} 处 C═O 伸缩振动峰的显著增强,同时在 1180~1200 cm^{-1} 处出现 C—O—C 不对称伸缩振动峰,进一步验证了 OLA 链段的引入。此外,PR 中羧酸基团(—COOH)的宽峰(2500~3300 cm^{-1})在改性后减弱,表明羧酸可能通过酯化或离子交换反应参与接枝过程[15]。改性聚合松香(PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$)在 2360 cm^{-1} 处特征峰的消失可归因于材料表面化学环境的改变,该峰源于未改性聚合松香中极性基团(如—COOH 或—OH)对空气中 CO_2 的物理吸附[16],其反对称伸缩振动信号(2340~2360 cm^{-1})在接枝季铵盐和寡聚乳酸后因表面疏水性增强而被抑制。粗产物红外光谱(b)作为反应中间状态的直接证据,同时保留了原料和最终产物的特征,其明显呈现酯羰基峰(1740 cm^{-1})与残余的羧酸 C═O 峰(1700 cm^{-1}),且 2275~2430 cm^{-1} 处的 CO_2 吸附峰依然可见,但强度减弱,表明样品中既有已接枝的 PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$,也含有未完全反应的聚合松香及中间体,与未经纯化的样品组成特征高度吻合。该系列光谱的对比分析充分证明了 PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$ 的成功合成:季铵盐基团和 OLA 链段逐步接枝到松香骨架上,消耗了原有羧基,并显著改变了材料的表面性质。

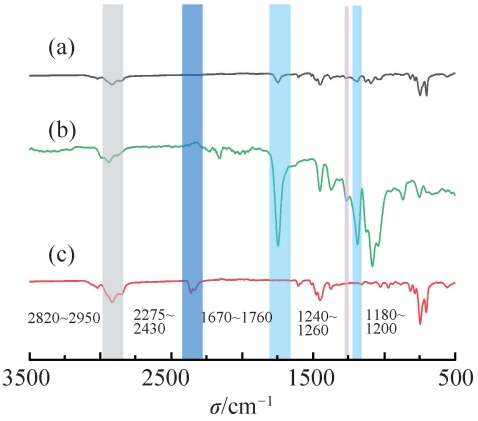


Fig. 2　FT-IR spectra of (a) PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$, (b) PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$ coarse product and (c) PR

2.2　PLA/PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$的热稳定性分析

Fig.3 是 PLA 和 PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$ 粉末的热失重曲线图。由图可知,接枝后的聚合松香在 200 ℃左右质量有所损耗,在 400 ℃分解最快;其中 DTG 曲线中改性聚合松香出现了双峰,其热分解行为可归

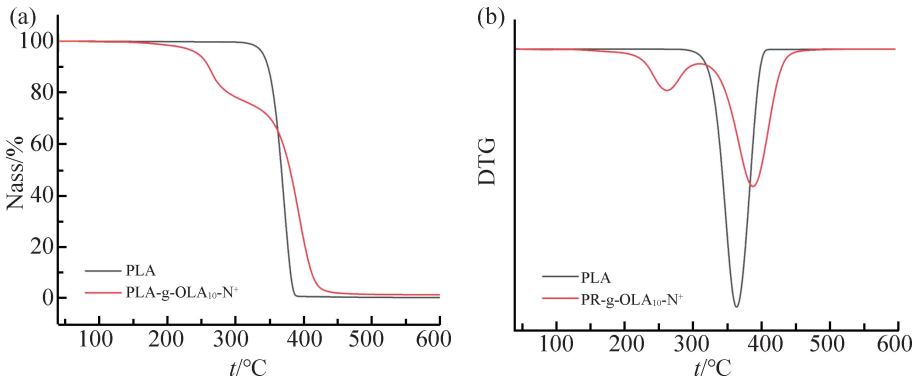


Fig. 3　(a) TGA and (b) DTG curves of PLA and PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$

因于接枝结构的复杂性和多阶段分解机制;250 ℃的低强度峰源于季铵盐(N^+)基团的优先分解,其离子特性导致低温脱质子化或离子键断裂,释放小分子(如 NH_3),但因接枝比例有限且仅破坏局部物理交联,质量损失速率较低;400 ℃的高强度峰对应 PLA 主链及 OLA 链段的深度降解,寡聚乳酸链的空间位阻效应延缓主链运动,进一步稳定结构并推迟分解。PLA 开始分解的温度在 300 ℃左右,在 360 ℃左右分解最快。试验中应尽量避免聚合物的热分解,因此,后续纺丝温度需控制在 200 ℃以内。

2.3 PLA/PR-g-OLA_{10}-N^+纤维的结晶和熔融行为分析

Fig.4 是不同含量共混纤维的 DSC 曲线,相应参数如 Tab.1 所示。根据 DSC 分析结果,PLA/PR-g-OLA_{10}-N^+共混纤维的结晶与熔融行为随改性剂添加量(0%~5%)的变化呈现显著的非单调性特征。纯 PLA 的玻璃化转变温度(T_g)为 59.2 ℃,添加改性聚合松香后(0.5%~5%),T_g 在 59.4~60.8 ℃范围内轻微波动,表明改性剂对 PLA 分子链的玻璃态运动影响有限,2 种材料界面相容性较好;纯 PLA 的熔融温度(T_m)为 162.8 ℃,随着改性剂添加量的增加,T_m 逐渐降低至 158.1 ℃,表明接枝的 PR-g-OLA_{10}-N^+可能通过界面相互作用干扰 PLA 分子链的规整排列,导致晶区热稳定性下降。熔融焓(ΔH_m)与结晶度(X_c)在低添加量时(≤2%)显著提升(在质量分数 2%时,X_c 达到 32.55%,ΔH_m 为 41.62 J/g),说明改性剂在 0%~2%质量分数范围内可作为有效成核剂,促进 PLA 分子链的局部有序堆积;然而,当添加量超过 2%时,X_c 与 ΔH_m 均出现回落,推测高含量改性剂会因团聚或相分离引入界面缺陷,阻碍晶核生长,并限制分子链运动。

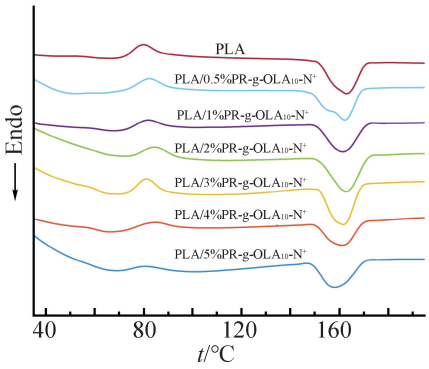


Fig. 4 DSC curves of PLA/PR-g-OLA_{10}-N^+ composite fibers with different addition amounts

2.4 PLA/PLA-g-OLA_{10}-N^+纤维的 XRD 分析

通过 XRD 研究了 PLA-g-OLA_{10}-N^+含量对共混纤维晶体结构的影响,结果如 Fig.5 所示。Fig.5 中,纯 PLA 纤维在 2θ = 16.6°出现 α 晶型的(200)/(110)衍射峰[17]。改性接枝聚合松香的引入使得结晶峰的强度呈现先增后减的趋势。在低添加量(0.5%~2%)时,结晶峰强度逐渐增强,并且 PLA 的特征峰向低角度偏移,表明晶面间距增大,这是由于接枝的季铵盐和寡聚乳酸链段部分嵌入 PLA 晶区,

Tab. 1 DSC characteristic parameters of PLA/PLA-g-OLA_{10}-N^+ composite fibers with different addition amounts

Sample	T_g/℃	T_m/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	ΔH_c/(J·g^{-1})	X_c/%	T_c/℃
PLA	59.2	162.8	39.49	19.16	21.72	79.8
PLA/0.5	60.6	162.2	33.09	17.32	16.85	82.1
PLA/1	60.5	162.5	33.46	11.52	23.44	84.5
PLA/2	60.8	161.2	41.62	11.15	32.55	81.4
PLA/3	60.7	161.8	34.28	11.91	23.91	80.9
PLA/4	60.7	161.1	34.71	13.93	22.19	84.2
PLA/5	59.4	158.1	31.35	5.15	27.99	79.8

note: glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), melting enthalpy (ΔH_m), crystallization enthalpy (ΔH_c) for the crystallization; percent crystallinity (X_c) for the melting; crystallization temperature (T_c)

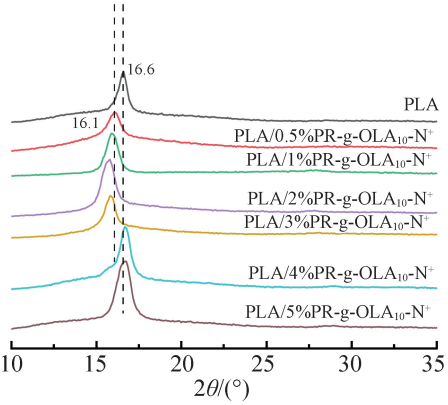


Fig. 5　XRD patterns of PLA/PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$ composite fibers with different addition amounts

干扰分子链的紧密堆积;在添加量为 2% 时结晶峰的强度最大,这与 DSC 测试结果中结晶度从 21.72% 提升至 32.55% 相符;当添加量大于 2% 时,结晶峰强度逐渐减弱,且峰位略微向高角度偏移,这是由于过量改性剂会引发相分离,形成独立富集区域,导致 PLA 结晶区分子链重排为更紧密的构型。

2.5　PLA/PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$纤维的力学性能分析

Fig.6 是不同含量共混纤维的力学性能。从图中可以看出,随着改性聚合松香的引入,纤维的断裂强度整体呈现下降的趋势,断裂伸长率呈现增长趋势。这主要是由于寡聚乳酸链段与 PLA 基体相容性好,其柔性链段嵌入 PLA 分子网络,对 PLA 基体起到了增塑作用,链段滑移阻力减小,从而降低了纤维抵抗外部拉伸应力的能力,表现为断裂强度下降。柔性链段的引入赋予 PLA 基体更高的链段运动能力,拉伸过程中分子链可沿外力方向重新取向发生塑性变形,而非脆性断裂,因此,断裂伸长率得到了提升。在 2% 添加量时,改性聚合松香在基体中分散均匀,其自身的刚性松香结构及形成的异相成核点有效促进了 PLA 分子链的规整排列与结晶,结晶度的提升(见 DSC 和 XRD 测试)在一定程度上补偿了因增塑作用导致的强度损失。因此,虽然断裂强度

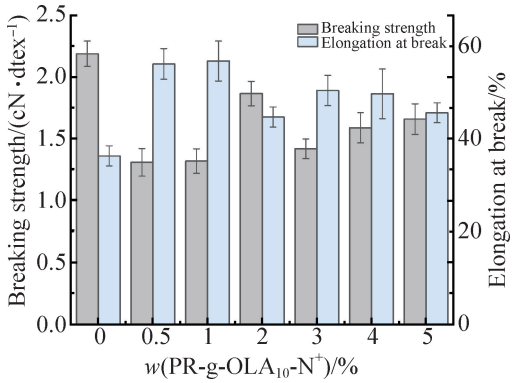


Fig. 6　Tensile properties of PLA/PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$ composite fibers with different addition amounts

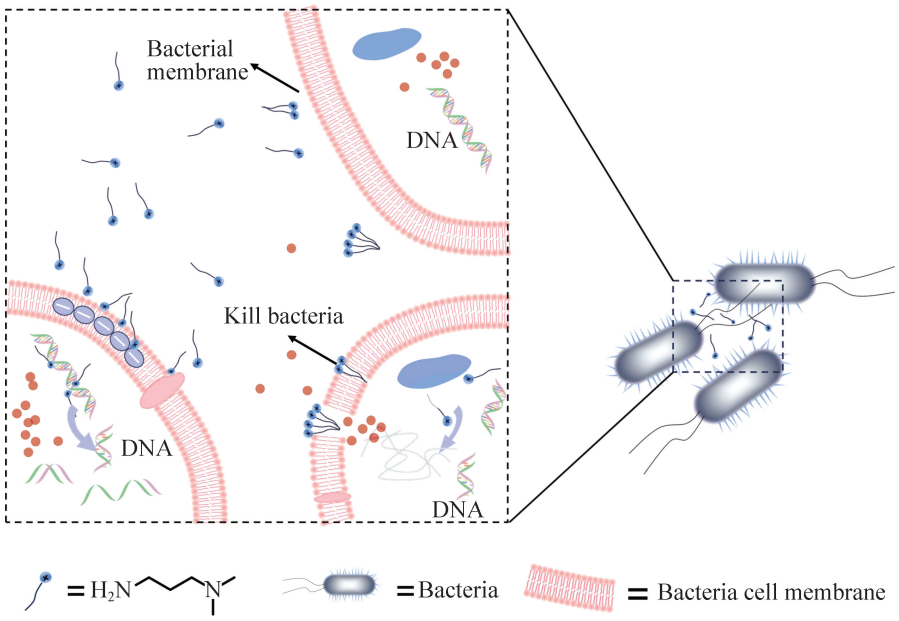


Fig. 7　Antibacterial mechanism diagram of quaternary ammonium salts

较纯 PLA 下降约 15%，但仍显著高于更高添加量的样品。与此同时，适度增塑效应和较高的结晶度共同作用，使分子链在外力作用下既能有效取向又不易发生脆性断裂，从而在保持相对较高强度的同时，断裂伸长率显著提升了约 23%，实现了韧性的最优平衡。

当改性聚合松香的添加量大于 2% 时，断裂强度不断降低，但是能够满足织造的基本要求。当添加量超过 2% 后，柔性 OLA 链段的增塑效应占据主导，虽然异相成核作用依然存在，但过量柔性链段大幅降低了 PLA 分子链间的作用力，严重阻碍了晶区的完善发展，导致结晶度下降，分子网络承载力减弱，因此，断裂强度进一步降低。

2.6 PLA/PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$纤维的抗菌性能分析

Fig.7 为季铵盐的抗菌机理图。细菌的厚层肽聚糖表面富含带负电的磷壁酸，季铵盐阳离子可通过静电作用高效吸附并破坏肽聚糖网络，其疏水烷基插入脂质双层，通过诱导膜的相分离来破坏膜的结构并引发通透性的丧失[18]。Fig.8 是纯 PLA 纤维与 PLA/PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$共混纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率测试图。可以发现，季铵盐对 2 种细菌的细菌活性均有明显的抑制作用，较高浓度的改性接枝聚合松香对细菌的抑制作用进一步增强。共混纤维在添加量增加到 2% 时开始展现优异的抗菌性能，在 5% 时对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别达到了 99% 和 99.99%。

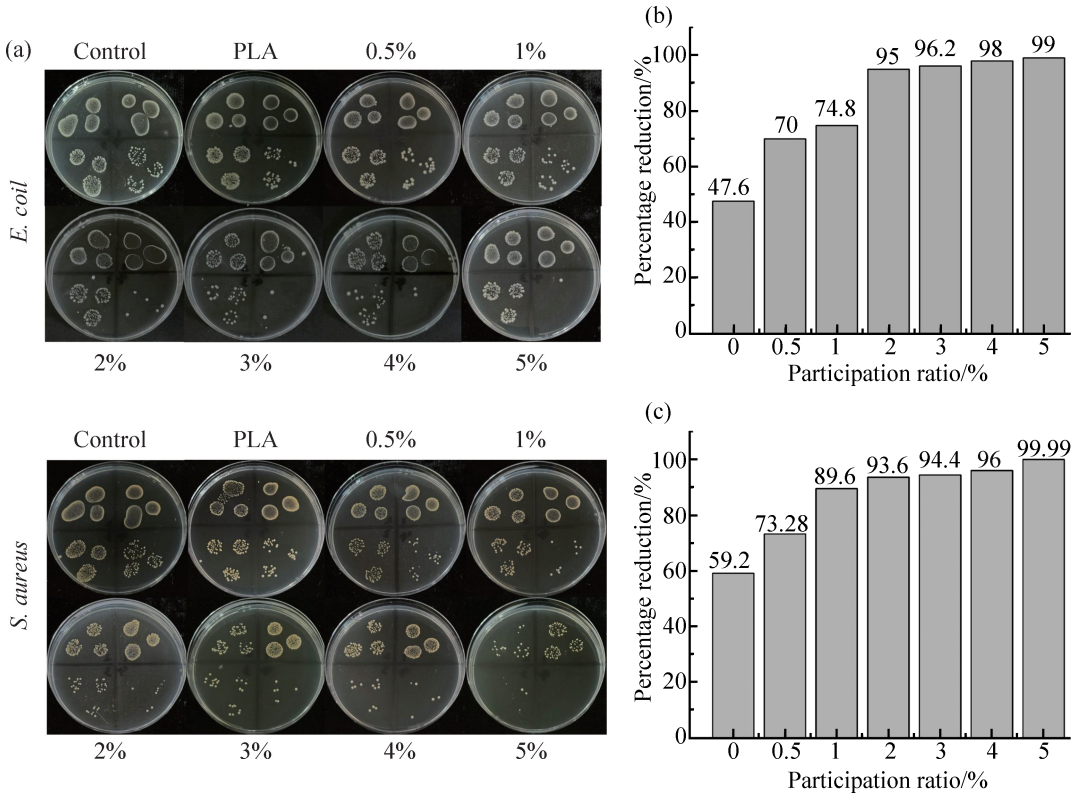


Fig. 8 (a) Antibacterial properties of composite fibers at different proportions against *E. coli* and *S. aureus*; (b) antibacterial rates of *E. coli* by composite fibers at different proportions; (c) antibacterial rates of *S. aureus* by composite fibers at different proportions

2.7 PLA/PR-OLA$_{10}$-N$^+$纤维的形貌及元素分析

Fig.9 是改性聚合松香不同添加量的复合纤维的扫描电镜表面形貌图。从图中可以发现，随着改性聚合松香的添加，表面出现了孔洞，且直径随着改性剂质量分数的增加不断增大。在添加量小于 2% 时，如 Fig.9(b, c)所示，表面相对光滑，仅存在少量微小孔洞，表面改性剂与 PLA 基体具有较好的相容性。当添加量大于 2% 时(Fig.9(d~f))，纤维表面的孔洞显著增加，可能的原因是随着改性剂添加量增加，季铵盐与 PLA 基体的相容性下降，发生团聚形成刚性

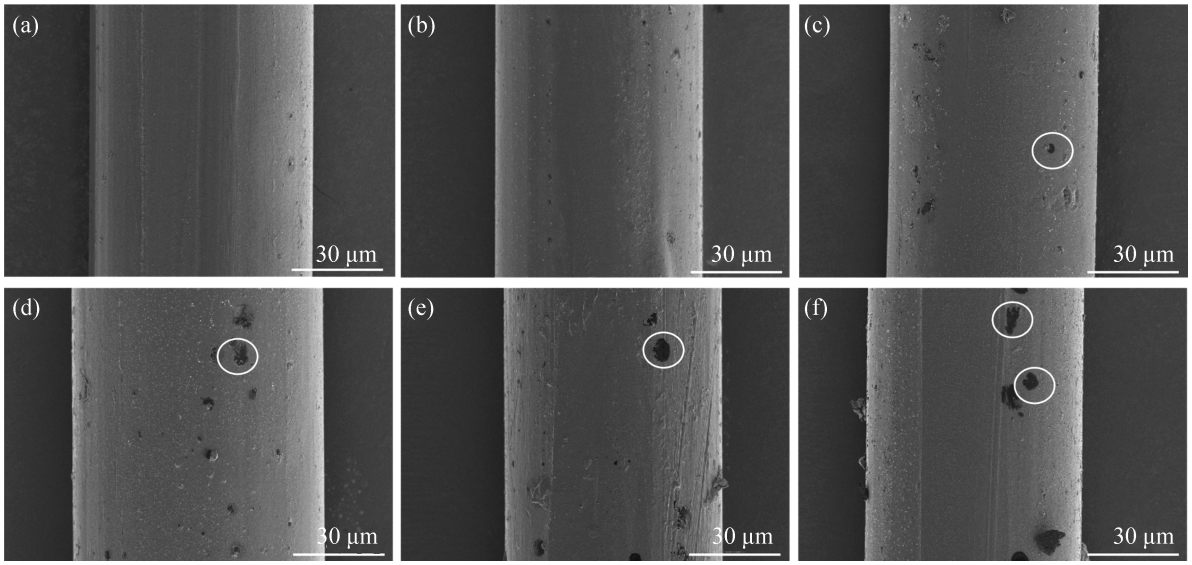


Fig. 9　SEM surface images of PLA/PR-g-OLA_{10}-N^+ composite fibers: (a) PLA; (b) PLA/1% PR-g-OLA_{10}-N^+; (c) PLA/2% PR-g-OLA_{10}-N^+; (d) PLA/3% PR-g-OLA_{10}-N^+; (e) PLA/4% PR-g-OLA_{10}-N^+; (f) PLA/5% PR-g-OLA_{10}-N^+

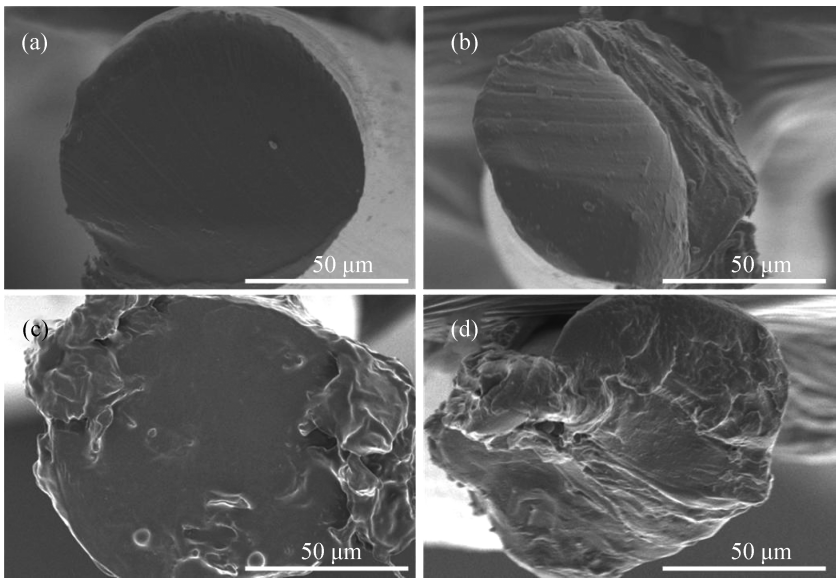


Fig. 10　SEM cross-section images of PLA/PR-g-OLA_{10}-N^+ composite fibers: (a) PLA; (b) PLA/1% PR-g-OLA_{10}-N^+; (c) PLA/3% PR-g-OLA_{10}-N^+; (d) PLA/5% PR-g-OLA_{10}-N^+

颗粒,在熔融纺丝冷却过程中因热收缩差异产生微裂纹,进而拓展为孔洞。如 Fig.10 所示,纯 PLA 纤维截面呈现典型的均相结构。添加 1% 改性聚合松香后,出现了比较均匀的纳米级分散相,界面模糊,说明寡聚乳酸链段通过分子间作用改善了两者的相容性;当含量增加到 3% 时,微区略有增大但仍分布均匀,界面连续性良好;当添加量进一步提高到 5% 后,仍可观察到较为均匀的微区分布,仅局部出现较大孔隙和撕扯状结构,这可能是由于制样时切割纤维的同时施加了外力所致,而非材料间的相容性下降所引起。结合表面与截面的扫描电镜图可见,双接枝抗菌聚合松香与 PLA 之间具有较好的相容性。

为了确定 PLA/PR-g-OLA_{10}-N^+共混纤维的表面元素分布情况,通过 EDS 进行元素分析,如 Fig.11 所示。纯 PLA 纤维表面通常仅含有 C(59%)和 O(40.2%)元素,扫描出的 0.2% 的 N 元素是仪器误差

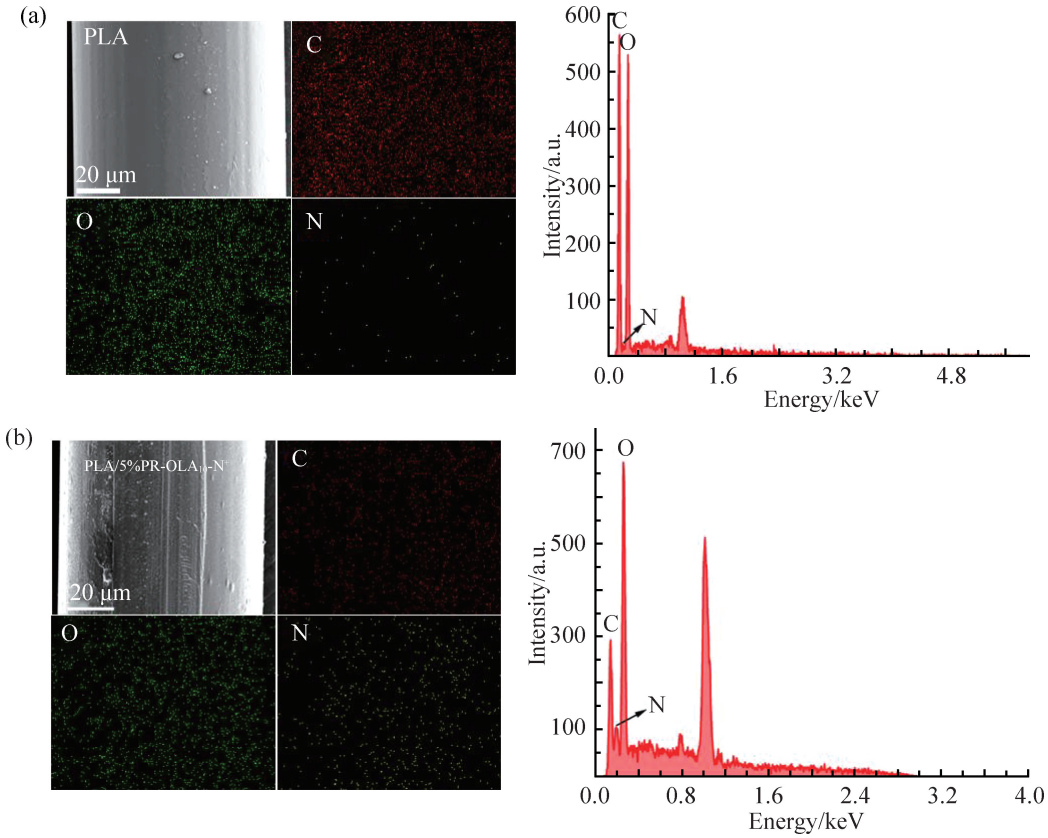


Fig. 11 EDS mapping and EDS spectra of (a) PLA and (b) PLA/5% PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$ composite fibers

导致。PLA/5% PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$ 纤维表面收集到了 10.6% 的 N 元素,并且从 EDS 面扫描图中可以看出,N 元素均匀分布在纤维表面(Fig.9(b))[19]。

Tab. 2 Proportion of each element in PLA and PLA-5% PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$ fibers

Element	Mass/%	
	PLA	PLA-5% PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$
C	59.0	39.3
O	40.2	50.1
N	0.8	10.6

3 结论

通过化学接枝的方法成功将季铵盐和寡聚乳酸接枝到了聚合松香上,制备了一种聚合松香基季铵盐抗菌剂,并通过熔融纺丝技术制备了 PLA/PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$ 抗菌纤维。在 PLA/PR-g-OLA$_{10}$-N$^+$ 添加量为 2% 时,结晶度从纯 PLA 纤维的 21.72% 提升到了 32.55%;力学性能测试结果表明,当改性聚合松香的添加量为 2% 时,与纯 PLA 纤维相比,断裂强度下降约 15%,断裂伸长率提升了 23%,韧性得到显著增强。改性接枝聚合松香添加量为 5% 时,纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别达到了 99% 和 99% 以上。研究为熔融纺丝法制备兼具高效抗菌性和可控力学性能的功能化 PLA 纤维提供了新策略,在医用敷料、抗菌包装等领域展现出潜在应用价值。

参考文献:

[1] Zhao X, Li J, Liu J, *et al*. Recent progress of preparation of branched poly(lactic acid) and its application in the modification of polylactic acid materials[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 193: 874-892.

[2] Shams S, Shahrousvand M, Mohammadi R J, *et al*. Encouraging collagen and epithelial layer formation via poly (lactic acid)/hyaluronic acid hybrid wound dressing containing niacinamide[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 306: 141463.

[3] Jing Y, Lan X, Adnan A. Batch preparation and characterization of electrospun porous polylactic acid-based nanofiber membranes for antibacterial wound dressing[J]. Advanced Fiber Materials, 2022, 4: 832-844.

[4] Vieira D C V P, Dos S D M, Da S A R, *et al*. Bilayer nonwovens using natural rubber, poly(lactic acid) and bactericidal nanoparticles for wound dressings[J]. Materials Today Communications, 2023, 37: 107620.

[5] Wei J C, Shirley S, Yuncang L, *et al*. Additive manufacturing of antibacterial PLA-ZnO nanocomposites: benefits, limitations and open challenges[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 111: 120-151.

[6] Suryanegara L, Fatriasari W, Zulfiana D, *et al*. Novel antimicrobial bioplastic based on PLA-chitosan by addition of TiO_2 and ZnO[J]. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2021, 19: 415-425.

[7] 朱燕龙, 谷英姝, 谷潇夏, 等. 抗菌和防紫外线双效功能聚乳酸/ZnO 纤维的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2022, 43(8): 40-47.
Zhu Y L, Gu Y S, Gu X X, *et al*. Preparation and properties of dual-functional antibacterial and UV-resistant polylactic acid/ZnO fibers[J]. Journal of Textile Research, 2022, 43(8): 40-47.

[8] 齐浩彤, 王文刚, 钱裕洁, 等. 基于三环二萜类小分子取向诱导聚乳酸微纳纤维化的分子模拟与实验研究[J]. 应用化工, 2023, 52(4): 1126-1132.
Qi H T, Wang W G, Qian Y J, *et al*. Molecular simulation and experimental study on the orientation induction of poly(lactic acid) micro/nanofibrillation by tricyclic diterpenoids[J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(4): 1126-1132.

[9] 梁淦博. 季铵盐改性纳米纤维素增强聚乳酸复合膜的制备及性能研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2024.
Liang G B. Preparation and performance study of poly(lactic acid) composite films reinforced by quaternary ammonium salt modified nanocellulose[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2024.

[10] Shao W, Niu J, Han R, *et al*. Electrospun multiscale poly(lactic acid) nanofiber membranes with a synergistic antibacterial effect for air-filtration applications[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5: 9632-9641.

[11] Liu Y, Yang M, Wang J, *et al*. Ag-CNC nanoparticles decorated thermoplastic starch/PLA/PBAT composite film with superior antibacterial property, enhanced barrier capacity and high UV-shielding effect[J]. Industrial Crops and Products, 2025, 225: 120510.

[12] 钱裕洁, 王文刚, 皮秋月, 等. 聚合松香增容聚乳酸/聚(己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯)共聚物共混纤维的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(7): 52-62.
Qian Y J, Wang W G, Pi Q Y, *et al*. Structure and properties of poly(lactic acid)/poly(butylene terephthalate-bis(p-tolyl adipate)) copolymer blended fibers with modified rosin additives[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(7): 52-62.

[13] Liao L, Ke Z, Wang X, *et al*. Recyclable ethyl cellulose film modified by rosin based quaternary ammonium salt for antimicrobial packaging[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 198: 116692.

[14] 罗贵清, 徐荷澜, 魏世锦, 等. 寡聚乳酸接枝壳聚糖的高效干态制备和产物表征[J]. 塑料工业, 2019, 47(10): 37-40.
Luo G Q, Xu H L, Wei S J, *et al*. High-efficiency dry preparation of graft copolymer of poly(lactic acid) and chitosan and characterization of the products[J]. Plastics Industry, 2019, 47(10): 37-40.

[15] Aldas M, Ferri J M, Lopez M J, *et al*. Effect of pine resin derivatives on the structural, thermal, and mechanical properties of Mater-Bi type bioplastic[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 137: 48236.

[16] Bekhti H, Boucheffa Y, Blal A H A, *et al*. In situ FT-IR investigation of CO_2 adsorption over MgO-impregnated NaY zeolites[J]. Vibrational Spectroscopy, 2021, 117: 103313.

[17] López B J, Díaz D A M, Fernández P E, *et al*. A relatively simple look at the rather complex crystallization kinetics of PLLA[J]. Polymers, 2023, 15: 1880.

[18] Zhang H, Zhao S, Li A, *et al*. Structure-dependent antimicrobial mechanism of quaternary ammonium resins and a novel synthesis of highly efficient antimicrobial resin[J]. Science of the Total Environment, 2021, 768: 144450.

[19] Li Z, Liu H, Xu X, *et al*. Surface modification of silicone elastomer with rosin acid-based quaternary ammonium salt for antimicrobial and biocompatible properties[J]. Materials & Design, 2020, 189: 108493.

Preparation and Properties of Polylactic Acid/Quaternary Ammonium Salt-Oligolactic Acid Double Graft Polymerized Rosin Antibacterial Fibers

Hao Ye[1], Yanhong Wang[1], Huijie Wang[1], Qiang Liu[1], Mingze Hei[1], Xiuliang Hou[1]
Qingsheng Liu[1], Helan Xu[1,2]
(*1. School of Textile Science & Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;*
2. Textile Industrial Products Testing Center of Nanjing Customs District, Wuxi 214101, China)

ABSTRACT: Polylactic acid (PLA)/modified polymerized rosin (PR-g-OLA_{10}-N^+) antibacterial fibers with different mass ratios were successfully prepared by melt spinning technology. The quaternary ammonium salt cations (N^+) and oligolactic acid chain segments were successfully grafted onto the framework of polymer rosin (PR) by chemical grafting method. Differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) analyses indicate that the modifier with low mass fraction (≤2%) increases the crystallinity of PLA to 32.55% through heterogeneous nucleation, while maintaining good thermal stability (melting temperature of 158.1 ℃) at high mass fraction (5%). Mechanical property tests show that the addition of 2% modified rosin reduces the fiber breaking strength by approximately 15% compared to pure PLA, but significantly increases the elongation at break by 23%, and the material toughness is effectively improved. Observation by scanning electron microscopy (SEM) shows that when the mass fraction of modified rosin is 5%, quaternary ammonium salt cations are uniformly distributed on the fiber surface, and the antibacterial rates against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* both exceed 99%. This study aims to develop polylactic acid-based composite fibers with both excellent mechanical properties and efficient antibacterial activity, and to investigate the influence of the addition amount of modified polymerized rosin on the crystallization behavior, thermal stability and antibacterial effect of materials.

Keywords: polylactic acid; polymerized rosin; chemical grafting; functional fibers; antibacterial performance; melt spinning; oligomeric lactic acid