

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.10.028

抗菌聚丙烯的制备及应用研究进展

龙思宇¹, 曾舒¹, 钟安澜¹, 钟颜阳², 王富龙², 张怡¹

(1. 贵州省冶金化工研究所, 贵阳 550014; 2. 贵州省纳米材料工程中心, 贵阳 550014)

摘要:介绍了天然、有机、无机抗菌剂的抗菌机理及优缺点;从复合制备法、后加工处理法(涂覆与浸渍)和熔融共混法等方面,综述了典型抗菌聚丙烯材料的制备研究进展;总结了近年来抗菌聚丙烯在包装材料、纤维制品及医用医药领域的应用。通过分析和梳理现阶段抗菌聚丙烯材料亟须解决的问题,对未来抗菌聚丙烯材料的主要发展趋势进行了展望。

关键词: 抗菌剂;聚丙烯;抗菌机理;制备;应用

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)10-0186-06

Research Progress in Preparation and Application of Antimicrobial Polypropylene

Long Siyu¹, Zeng Shu¹, Zhong Anlan¹, Zhong Yanyang², Wang Fulong², Zhang Yi¹

(1. Guizhou Institute of Metallurgy and Chemical Industry, Guiyang 550014, China;

2. Guizhou Nanomaterials Engineering Center, Guiyang 550014, China)

Abstract : The antibacterial mechanism, merits and demerits of natural, organic and inorganic antibacterial agent were introduced. The research progress in the preparation of typical antibacterial polypropylene materials from the perspectives of composite preparation methods, post processing methods (coating and impregnation), and melt blending methods were reviewed. The application of antibacterial polypropylene in packaging materials, fiber products and medical medicine in recent years were summarized. By analyzing and sorting out the urgent problems that need to be solved in the current stage of antibacterial polypropylene materials, the main development trends of antibacterial polypropylene materials in future were prospected.

Keywords : antimicrobial agent ; polypropylene ; antimicrobial mechanism ; preparation ; application

聚丙烯具有成本低、密度低、易加工、耐化学药品性好、力学性能优良等优点,是日常生活中最常用的热塑性聚合物^[1]。近年来,人们对材料的抗菌性能要求逐渐提升,聚丙烯表面的疏水性和惰性往往会导致细菌的污染,阻碍了其在抗菌领域的潜在应用。引入具有抗菌活性的物质,从而达到抗菌效果,受到了高分子材料和医疗卫生领域的广泛关注,制备抗菌聚丙烯材料成为研究抗菌塑料的一个热点方向^[1-3]。

早在20世纪80年代末,日本的品川染料首次开发出银基沸石抗菌剂,制成具有除臭、抗菌、安全的抗菌袜,在很多国家得到了广泛应用。在此基础上,抗菌产品层见叠出,涉及医药、建材、家电、纺织等多个领域,市场规模日益扩大。目前,国内外市场上的抗菌剂以日本、美国等发达国家呈垄

断格局存在^[4-7]。近年来,随着我国对抗菌剂的研究不断深入和优化,自主研发的抗菌材料逐步进入市场,如中石化庆阳分公司合作研发了医用防护性聚丙烯抗菌纤维料QY40S,中石化镇海炼化分公司开发了抗菌非织造布专用料N40Q^[8-9]。这些抗菌材料已在抗菌、耐热性能改善中取得良好成效,但仍无法完全满足工业化推广应用。

笔者综述了抗菌剂的分类和机理、抗菌聚丙烯的制备工艺和应用领域,简要分析抗菌聚丙烯现阶段亟须解决的问题并展望了未来主要发展趋势。

1 抗菌剂的分类及抗菌机理

抗菌剂是一类对病原微生物具有杀死或抑制生长作用的化合物,添加少量到材料中即可赋予其抗微生物性能,是目前提高聚丙烯抗菌性能的主要方法。在聚丙烯基体中加

基金项目: 贵阳市科技计划(筑科合同[2020]37-4),贵州省科技计划(黔科合支撑[2020]4Y224),贵州科学院青年基金(黔科院J字[2024]3),贵阳市科技计划(筑科合同[2021]43-21),贵州科学院青年基金(黔科院J字[2021]1)

通信作者: 张怡,高级工程师,主要研究方向为高分子材料改性及应用

收稿日期: 2023-08-13

引用格式: 龙思宇,曾舒,钟安澜,等. 抗菌聚丙烯的制备及应用研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(10): 186-191.

Long Siyu, Zeng Shu, Zhong Anlan, et al. Research progress in preparation and application of antimicrobial polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(10): 186-191.

入一定量的抗菌剂,进而可使聚丙烯具有一定的抗菌性能,目前在抗菌聚丙烯中常用的抗菌剂分为天然抗菌剂、有机抗菌剂和无机抗菌剂3种。

1.1 天然抗菌剂及作用机理

天然抗菌剂主要存在于自然界的动植物中,如甲壳素、壳聚糖、蜂胶和大蒜素等,是人类使用最早的抗菌剂,天然抗菌剂虽来源丰富、无毒、生物相容性强,但存在耐温性、稳定性差及加工工艺复杂等缺点,影响抗菌寿命^[10-11]。壳聚糖是一种来源于海洋的高聚物,是甲壳素的脱酰胺基的产物,因具有抗菌性能受到科研人员的青睐^[12]。抗菌机理主要体现在酸性条件下,壳聚糖中的 -NH_4^+ 与革兰氏阳/阴性菌肽聚糖层中的阴离子磷壁酸进行非共价键的结合,利用表面静电作用在细胞外形成一层高分子膜,进而壳聚糖中的 $\text{C}_2\text{-NH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{-OH}$ 和 $\text{C}_3\text{-OH}$ 3个亲核活性官能团破坏了细胞壁的完整并与金属离子产生螯合作用,使细胞壁中的肽聚糖被水解,导致细胞内成分泄漏,使细胞壁溶解,导致细菌死亡,达到抗菌效果^[13]。

Gao等^[7]利用溶胶-凝胶技术合成的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ /壳聚糖粉体和十六烷基甲氧基硅烷通过浸涂法对纺织品进行疏水处理,实验结果表明,通过疏水化作用涂覆的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ /壳聚糖纺织品的抗菌效果得到了增强,为解决因保存环境潮湿而造成的纺织品细菌生长提供了有效方案。Gagon等^[14]通过共混法将壳聚糖添加到聚丙烯中,制备可重复使用的光活化抗菌塑料,其可在10次循环内保留90%以上的抗菌性能。

天然抗菌剂因其本身带有一定的抗菌性、生物相容性及较强的可降解性能,备受抗菌领域的学者关注,但天然抗菌剂原料处理较为复杂、耐温性不足、加工条件较为苛刻、成本相对较高,不利于工业化生产,如何合理利用天然抗菌剂,提高工业价值是目前亟须解决和探究的问题。

1.2 有机抗菌剂的作用机理

有机抗菌剂为含有季铵盐类、季磷盐和有机胍类等化合物构成的液体抗菌剂,其特点是初始杀菌力强、杀菌效能佳、抗菌广谱性高、基体分散性好,主要是利用季铵盐类化合物 -NH_4^+ 正电荷,与细菌细胞膜表面类脂-蛋白质结合,形成负电环境,使细胞壁溶解,进而使细菌死亡^[1-3,15]。但有机抗菌剂遇热、光等易挥发或氧化分解,毒性安全性较差,会产生微生物耐药性,在塑料高温、高压、高剪切加工条件下不稳定,一定程度上限制了其在抗菌塑料中的应用。这类抗菌剂的抗菌能力是由碳链中碳原子数量决定的,一般来说,当碳原子数为14时,抗菌能力最强。有机抗菌剂在烷基链相同时,含有长烷基链且带有甲基基团的季铵盐类化合物毒性较小,此外,小分子抗菌剂经高分子化后稳定性增大。

Zhang等^[16]使用异佛尔酮二异氰酸酯、聚氧丁二醇、聚乙二醇、L-赖氨酸和新型的L-赖氨酸衍生的二胺类双子季铵盐,合成了一系列双子水性聚氨酯(GWPU),实验结果表明双子季铵链增长及GWPU对广谱的革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌均表现出优异的抗菌活性。随后,Dong等^[15]构建共

价键固定季铵盐(QAS)基团,制备了具有悬垂QAS基团的羟基封端聚硅氧烷,用于制备本征抗菌硅橡胶。实验结果表明,该抗菌剂与硅橡胶具有高度的相容性,且放置3个月后对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌仍有较高抗菌活性。Zhou等^[17]通过两步法合成了含双季铵盐的单甲基丙烯酸酯,将其应用于可聚合抗菌剂。实验结果表明,烷基链长度可提高抗菌剂抗菌性能,在抗菌剂质量分数为9%时,其涂覆的薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率接近100%。

有机抗菌剂具有杀菌效果显著、分散性好、材料适用性强、易于加工和储存等优点,虽对它的研究已趋近成熟,但有机抗菌剂大多为合成材料,价格较高,且合成条件苛刻,结合绿色化学理念,渐渐被有机-无机抗菌剂或无机抗菌剂取代。

1.3 无机抗菌剂的作用机理

无机抗菌剂是以银(Ag)为首的具有抗菌活性的金属离子与不同载体结合而形成的,在安全性、毒性、耐热性、抗菌活性及持久性方面具备优势,根据不同载体材料与金属之间的作用机理,达到适用于不同聚丙烯材料。Mourad等^[18]利用原位合成方法,制备具有裸露表面的二氧化硅负载的Ag纳米粒子(NPs),对其进行细胞毒性测试表明,该材料不会对人体细胞造成明显损害,在日常生活中具有良好的抗菌应用潜力。其作用机理是利用配位能力不饱和的 Ag^+ 与菌体表面的N/O作用,依靠库伦引力牢牢吸附在带有负电荷的细胞壁上,并发生肽聚糖反应,进而穿透细胞壁进入细胞内, Ag^+ 氧活化的 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 及活性氧自由基ROS能破坏微生物电子传输系统、呼吸系统、物质传输系统,使菌体细胞失去增殖与分裂的能力而死亡,而 Ag^+ 又会从菌体中游离出来,重复杀菌,因此其抗菌效果持久^[4,19]。

Wu等^[20]利用原位合成法将Ag固定在聚多巴胺(PDA)改性的石墨氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)上,制备出 $\text{Ag/PDA/g-C}_3\text{N}_4$ 抗菌剂,实验结果表明,Ag离子与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片之间存在一定的协同作用,Ag质量分数仅为0.18%就可对大肠杆菌具有良好的抑菌活性,且具有生物相容性和低毒性。Jiang等^[21]利用气溶胶法将Ag和Cu负载到 SiO_2 材料中制备 Ag-Cu/SiO_2 纳米复合抗菌剂,实验结果表明,双金属抗菌剂较单金属表现出更优异的抗菌性能,并证明了Ag与Cu粒子在材料中存在协同效应是抗菌性能增强的主要原因。

无机抗菌剂体积小、表面积大且在抗菌的同时还具有抑菌的特性,在同种条件下抗菌效果最优^[19]。但现阶段Ag的运用体系尚未成熟,纳米Ag仍存在不稳定的情况,在光照下易转化成氧化银,影响制品的抗菌性能,如何增强金属Ag-载体之间的协同作用,防止金属Ag从载体中析出,仍是现阶段无机抗菌剂主要的研究方向。

总体来看,虽然每种类型的抗菌剂具有自身独有的抗菌性能,仍很难适用于工业生产,随着对抗菌剂的深入开发及应用,有机-无机、有机-天然、有机-天然-无机等复合型抗菌剂成为热门研究课题,在未来的发展中最终实现抗菌聚丙烯的产业化生产。

2 抗菌聚丙烯的制备方法

抗菌聚丙烯主要是由抗菌剂、载体树脂和助剂按一定比例混匀制备而成,需要根据抗菌剂成分、抗菌机理选择不同的制备方法。常见的制备方法主要包括复合制备法、后加工处理法和熔融共混法。

2.1 复合制备法

复合制备法包括表面黏合法或层压法,是将抗菌剂喷洒在制品成型模具表面或将添加了抗菌剂的塑料薄片先安置于成型模具内,然后在注塑或模压的过程中使抗菌剂黏附在聚丙烯基体表面^[21]。Shiu等^[9]将阻燃剂、静电驻极体母粒与沸石咪唑框架-8(ZIF-8)通过层压工艺接枝到聚丙烯熔喷非织造布,发现非织造布的抗菌率可达85%,对PM 0.3的过滤效果为 $(88\pm 2.2)\%$,呼吸阻力为 (51 ± 3.6) Pa。Park等^[22]利用层压法开发了一种具有驱虫和抗菌活性的聚丙烯薄膜,其对金黄色葡萄球菌和罗克福尔青霉表现出强烈的抑制作用,实验结果表明,其驱虫活性大于3周,抗菌活性大于2周,抗真菌活性为1周,为食品包装工业提供了新的可能。复合制备法较后加工处理法更稳定,具有抗菌剂用量少、抗菌剂利用率高、节约成本等优点,但也存在持久性差的缺陷,在工艺中对抗菌剂的耐热性要求较高,一旦表面黏附的抗菌剂薄片掉落或在使用过程中破损,就会失去抗菌效果。该方法常被用在聚丙烯增韧、阻燃改性过程中。

2.2 后加工处理法

后加工处理法,是在成型结束后,在塑料制品表面利用浸渍或涂覆的方式,将抗菌剂附着在塑料制品上,使塑料制品的表面具有抗菌性能。该法主要应用在纤维或具有吸附性能的材料中,在制备过程中,基体与抗菌剂充分融合,抗菌剂逐渐沉积吸附于基体表面,然后再除去多余液体或气体,最终制得抗菌聚丙烯材料。后加工处理法具有活性物质利用率较高且操作简单的优点。目前,工业化生产以涂覆法和浸渍法为主。涂覆法是将制备的抗菌凝胶均匀地涂抹、吸附在聚丙烯基体上,形成抗菌涂层。Šutka等^[23]利用一步法制备ZnO NPs抗菌涂层,在甲苯中的浆料通过旋涂实现ZnO NPs在聚丙烯材料沉积,在500次敲击后,抗菌性能保持不变。涂覆法工艺简单,活性组分利用率高、添加量可控制,但持久性较差,还需进一步研究改良。Skvortsova等^[24]将三维周期性金属有机骨架1,3,5-苯三羧酸铜(CuBTC)涂层与医用聚丙烯(PP)共价固定。被固定化的CuBTC层可从其内源性供体中释放NO·自由基,有效抑制了细菌对PP的黏附。Huang等^[25]通过磁控溅射将含铈二氧化钛薄膜涂覆在聚丙烯无纺布上,制备出具有抗菌、防紫外线的多功能聚丙烯纺织品,该制品在吸收紫外线的同时保持较好抗菌能力,并且样品的形态和光泽没有明显变化。Nafady等^[26]将干燥固化的硝酸银和苯胺单体浸轧到等离子非织造聚丙烯织物中,通过三甲氧基十六烷基硅烷进行微波辅助固化,制得的抗菌聚丙烯纺织品具有超疏水特性、刚性、透气性及优异的导电性,使这些织物有望用于伤口治疗、防护涂层和可穿戴电子产品

等领域。

浸渍法是将聚丙烯制品放置在含有抗菌剂的气体或液体中,浸渍一定时间将抗菌剂附着于聚丙烯制品表面,然后除去制品表面多余抗菌剂,进而制得抗菌聚丙烯。Muzio等^[27]将具有良好均匀性和黏附性的Ag/SiO₂涂层分别沉积轻质网和透明聚丙烯薄膜以制备疝气假体,发现仅沉积15 min,假体即可获得抗菌性能。Zefirov等^[28]将碳酸水溶液处理过的壳聚糖溶剂浸渍沉降至多孔聚丙烯基体中,再将铜离子沉积在壳聚糖涂层纤维上,制备多孔抗菌聚丙烯材料(如图1所示)。实验结果表明,壳聚糖中间层可显著提高黏附性和分散性,从而使抗菌性能更持久。Cox等^[29]制备出多种肉桂醛类抗菌涂层,通过浸渍的方法制备多孔无纺聚丙烯布,在循环洗涤17次后,无纺聚丙烯布仍表现出优异的抗菌功效。李露露等^[30]以不同结构的聚丙烯非织造布为基材,通过浸渍法在聚丙烯非织造布表面沉积PDA,为防止纳米Ag颗粒团聚,添加一定量的聚丙烯吡咯烷酮,发现抑菌效果显著,抗病毒活性达到74.22%。Jiang等^[31]以氧化石墨烯作为载体材料,采用浸渍法制备氧化石墨烯/纳米银复合材料,结果表明,用柠檬酸钠和硼氢化钠还原的硝酸银混合溶液可将银离子在氧化石墨烯中均匀分散,利用平板涂布法制得的抗菌聚丙烯材料在抗菌效果测试中表现良好。浸渍法操作简单,聚丙烯材料形状可控,但对载体材料的性质要求较高,常用于纤维、网状结构、透明膜等材料^[25,32]。

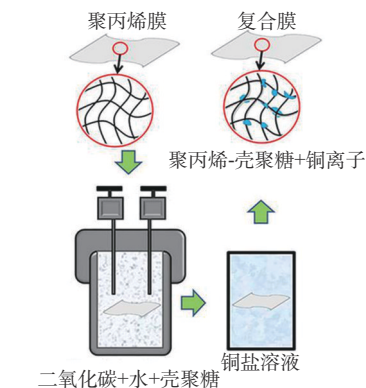


图1 浸渍法制备抗菌聚丙烯复合膜示意图

2.3 熔融共混法

熔融共混法将两种或多种材料在高温下熔融混合,使它们的分子间相互作用增强,从而形成均匀的混合物,在混合的过程中,要控制温度、投料速率及主机转速等因素,以确保混合物的均匀性和稳定性,进而通过冷却固化得到抗菌聚丙烯材料^[9,12,33]。该方法是近年来重要的材料制备方法之一,可用于制备各种材料,且具有简单、高效、成本低等特点,在功能聚丙烯材料领域的应用越来越广泛。

Wen等^[34]将聚丙烯与Ag装饰多壁碳纳米管(NWCNTs-Ag)熔融共混,制备抗菌聚丙烯材料,与纯聚丙烯相比,该材料具有更好的抗菌能力、更低的水蒸气渗透率和更好的氧气阻隔性能,以及更高的热稳定性和拉伸强度,在包装和医疗

材料领域显示出广阔的前景。邵磊山等^[35]将化学还原法制备的石墨烯/纳米Ag抗菌剂与聚丙烯粉料熔融共混制备抗菌聚丙烯母粒,在抗菌剂添加量仅为0.03%时,材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率达到了99%以上,且不影响基体的力学性能。Gao等^[7]采用熔融共混法,制备自由基接枝三氯生(TCS)的抗菌聚丙烯复合材料(PP-f),其在大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌剂均超过99%。实验证明,TCS和聚丙烯链之间形成共价键结构,其抗菌效果持久且不会浸出。利用熔融共混法制得的抗菌聚丙烯材料可将抗菌剂与聚丙烯基体充分融合,对原料要求较低,是目前抗菌聚丙烯使用较为广泛的制备方法之一。李杰等^[36]利用异噻唑啉酮类抗菌剂与聚丙烯熔融共混,并添加质量分数0.75%的ZnO,有效改善了抗菌聚丙烯的变色现象,材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均大于99%。娄小安^[37]分别将含有银、锌的无机抗菌剂及有机抗菌剂与聚丙烯通过双螺杆熔融挤出的方式制备抗菌材料,实验结果表明,在高温抗黄变效果方面,锌系抗菌剂表现出较高的性能,且对材料力学性能的影响较小,制得的抗菌聚丙烯放置6个月后仍保持良好的抗菌活性。王晶等^[38]发现与共混法相比,熔融接枝法制备的材料可有效将具有反应性的有机抗菌剂引入到聚丙烯中,实现了抗菌剂与聚丙烯分子的化学链接,且抗菌剂的接枝量可以通过反应物浓度进行调节,有机抗菌剂添加量仅为1.04%时,可使聚丙烯对大肠杆菌和金黄色葡萄糖菌的抗菌率大于99%。Liang等^[39]以废弃扇贝壳为原料,采用热分解煅烧法合成高效杀菌的CaO抗菌剂,再采用熔融法制备了聚丙烯/CaO复合材料。在高温高压实验15 d后细菌活力提高到40%以上。Chen等^[40]利用壳聚糖掺杂Ag纳米离子制备Ag质量分数为5%的Ag NPs-壳聚糖抗菌剂,通过简单的熔融共混方法使聚丙烯具有抗菌活性。实验结果表明,该抗菌聚丙烯复合材料对革兰氏阴性菌(大肠杆菌)和革兰氏阳性菌(金黄色葡萄球菌)具有良好的抗菌活性。

当前方法中,复合制备法虽然方法简单,但持久性较差;后加工处理法利用离子之间吸附作用将具有抗菌性的金属(Ag, Zn, Ti等)与材料表面结合,制品形状可控,抗菌剂活性分子不易析出,但对抗菌材料的要求极高,常用于纤维、膜、网状材料等具有吸附性的材料;熔融共混法可以将抗菌剂均匀地分散在聚丙烯树脂中,充分发挥抗菌效果的同时也有效提高时效性和广谱性,也是近年来最常用的抗菌聚丙烯制备方法。

3 抗菌聚丙烯应用领域

抗菌材料最早出现在20世纪80年代,随着抗菌聚丙烯材料的研究逐渐深入,已被广泛应用于包装材料、衣物纤维、医用医疗等领域^[40-42]。

3.1 抗菌聚丙烯在包装材料中的应用

塑料袋、塑料膜是食品中最常用的塑料制品,随着使用时间的增加,塑料袋/膜表面受到细菌、真菌的感染,致使食品在常温下容易发生变质。抗菌聚丙烯可延长易腐坏食物

的保质期。Zawadzka等^[43]将天然高分子材料壳聚糖固定在经等离子活化过的聚丙烯薄膜中,实验表明,该聚丙烯抗菌材料具有良好的抗菌性能且可以安全地用于食品包装。Potrč等^[44]将壳聚糖添加到聚乙烯/聚丙烯基料中,实现了可用于食品包装袋的薄膜制品。实验结果表明,该薄膜对于金黄色葡萄球菌的抗菌率达90%以上,有较高的透过率且抗氧化活性增加10倍以上。Acik等^[45]以氯化聚丙烯(PP-Cl)为原料,利用叠氮化物-炔环加成“点击”反应(CuAAC)合成含季铵盐的聚丙烯材料(PP-QAS)。实验结果发现,CuAAC工艺可使叠氮官能团引入到PP-Cl主链中,将其应用于聚丙烯薄膜上,PP-QAS的抗菌性能使薄膜在革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌上具有良好的抑制作用。

3.2 抗菌聚丙烯在纤维制品中的应用

抗菌纤维制品最早出现于二战时期,聚丙烯材料的轻质、耐腐蚀、高强度等特点,适用于制造轻型衣服等。空气中含有大量的细菌,极易在纤维表面或缝隙中生长^[43-44]。因此,提高聚丙烯纤维的抗菌性能,是聚丙烯纤维功能化的重点研究方向。Chen等^[41]将季铵盐类抗菌剂浸渍到聚丙烯纤维中,形成61 nm的抗菌涂层。结果表明,该材料显示出较强的协同抗菌能力,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率达到100%,涂层对洗涤循环、储存和紫外线照射有良好的稳定性。随着无机抗菌剂的优势愈发明显,Li等^[46]通过双螺杆挤出机制备了含不同含量的纳米ZnO颗粒抗菌剂的抗菌聚丙烯母粒,再利用自制的静电纺丝设备进行电纺,得到超细抗菌聚丙烯纤维。实验结果表明,聚丙烯纤维平均直径仅为16 μm,抗菌剂有效含量大于1% (质量分数),抗菌性能优良。Thinkohkaew等^[47]通过将2,2,2-甲基丙烯酸三氟乙酯(TFEM)和二氧化钛(TiO₂)接枝到聚丙烯(PP)纺粘非织造布上,成功地提高了聚丙烯(PP)纺粘非织造布的多种性能,包括织物接触角高达120°、防紫外指数122~124和较高的抑菌性,可实际用于医疗、工业和户外等。Zefirov等^[28]将碳酸水溶液中的壳聚糖涂覆在聚丙烯无纺布的纤维上,发现壳聚糖中间层的存在可以提高黏附性,从而使纤维具有抗菌性能。胡定军等^[48]将单原子铜抗菌剂与硅烷偶联剂混合,通过熔融共混制备抗菌聚丙烯纺丝织物,提高了纤维的热稳定性,对大肠杆菌的抗菌率达到99.8%,对金黄色葡萄球菌的抗菌率达到97.2%,抗病毒活性率达到96.7%,防霉达到0级。王辉宇等^[49]将有机抗菌剂与纤维级聚丙烯粉料熔融共混挤出,制备非织造布用抗菌聚丙烯纤维,纤维的断裂强度为1.9 cN/dtex,断裂伸长率为325.4%,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均大于99%,抗菌长效性达250 d以上。

3.3 抗菌聚丙烯在医用材料中的应用

日常环境中存在大量的细菌和真菌,致使医疗材料成为抗菌材料应用最广泛的领域之一,无论是伤口敷料还是医用耗材、医疗设备都应保持无菌的状态,有利于伤口的愈合和恢复。Gutiérrez等^[50]将含有壳聚糖的抗菌防霉涂层涂覆在聚丙烯网状材料中。发现其对周围环境的细菌有一定的抑

制作用,有效避免细菌黏附到网孔表面,在预防疝气的聚丙烯材料中具有潜在的应用价值。无机抗菌剂中高性能的杀菌、抑菌能力使其在医用材料中具有较大的发展空间,Mehta等^[13]开发了一种两步法制备具有优异透气性的丙烯酸接枝无纺聚丙烯织物(AA-g-NWPP),用柠檬酸三钠还原后的抗菌银纳米粒子(Ag NPs)浸渍固定。当银含量为2 mg/g时,抗菌聚丙烯织物对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌均表现出最优的抗菌活性,有望用作伤口敷料材料。Medvedev等^[51]利用化学金属化方法将Ag NPs对熔喷聚丙烯布进行改性,在纤维表面形成4~14 nm的微晶。发现改性后的材料不仅具有较高的抗细菌和抗真菌活性,且对SARS-CoV-2病毒也存在一定抑制作用,可应用于液体/气体介质过滤器材料。Han等^[52]研制了一种掺杂陶瓷材料纳米氮化硅(Si_3N_4)的抗菌聚丙烯熔喷无纺布。当 Si_3N_4 的质量分数为0.6%时,制品对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率高达96%以上。实验结果表明该材料还具有一定的疏水功能,可用于制备呼吸器或口罩材料。陈卓等^[53]以熔喷聚丙烯树脂为原料,通过自由基熔融接枝改性制备1-烯丙基乙内酰脲接枝聚丙烯(PP-g-AHD),利用熔体静电纺丝方法制备功能抗菌聚丙烯纤维。实验所得的聚丙烯纤维直径为2~11 μm ,纤维之间呈交错结构且分布均匀,三次氯化后的PP-g-AHD纤维在与大肠杆菌与金黄色葡萄球菌接触超30 min后,抗菌效果均超过99%。

目前,具有安全、无毒、不易变形及加工简单的抗菌聚丙烯材料在市场的利用率逐年增多,相关制品的研究、开发与生产也越来越得到重视。随着人们对生活水平的提高,抗菌聚丙烯材料应用范围也会愈加广泛。

4 结语

抗菌聚丙烯材料的开发与应用在国内外有良好的发展前景,随着抗菌产品应用范围逐年扩大,人们的需求量急速增长。高效、广谱、耐热的抗菌性能使聚丙烯材料拥有巨大应用潜力。目前,结合抗菌剂机理发现,单一类型抗菌剂几乎不能完全达到安全稳定、高效广谱的抗菌性能,基于天然抗菌剂的绿色环保、有机抗菌剂的加工方便与无机抗菌剂的耐热安全,制备的有机-无机-天然抗菌复合材料具有极大的应用前景。抗菌聚丙烯制备中仍存在抗菌剂与聚丙烯基体融合不完全或抗菌剂析出的情况,导致抗菌性和长效性差,如何制备粒径小、金属稳定性高、与聚丙烯基体相容性强的抗菌剂,是抗菌聚丙烯材料的重要研究方向。同时,由于抗菌聚丙烯材料的发展相比其它功能的聚丙烯相对滞后,同时在包装材料、纤维制品和医用材料领域的应用影响机理研究不够深入,在工业化生产技术上存在一定的难度。因此根据各类抗菌剂的特点,制备多样化抗菌聚丙烯复合材料及改进抗菌聚丙烯加工工艺是未来亟须解决的问题。

参考文献

- [1] Kanerva M, et al. *Materials Today Communications*, 2019, 20. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2019.05.003.
- [2] Rilda Y, et al. *Heliyon*, 2020, 6(4). DOI: 10.1016/j.heliyon. 2020. e03710.
- [3] 樊晨,等. *化工新型材料*, 2022, 50(9):229-234, 241. Fan Chen, et al. *New Chemical Materials*, 2022, 50(9): 229 - 234, 241.
- [4] 来宇超,等. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(5):56-63. Lai Yuchao, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2020, 36(5):56-63.
- [5] Feng Y, et al. *Materials Science and Engineering*, 2021. DOI: 10.1155/2021/1837729.
- [6] 陈媛媛,等. *工程科学学报*, 2023, 45(6):967-978. Chen Yuanyuan, et al. *Chinese Journal of Engineering*, 2023, 45(6): 967-978.
- [7] Gao Y C, et al. *European Polymer Journal*, 2023, 187. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.111892.
- [8] Hasan M, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(6): 2 327-2 338.
- [9] Shiu B, et al. *Polymers*, 2021, 13. DOI:10.3390/polym13213773.
- [10] Long S Y, et al. *Nanomaterials*, 2022, 12(17). DOI: 10.3390/nano12172968.
- [11] Pei X L, et al. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2023, 17:1 289-1 300.
- [12] Zheng X L, et al.. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 241. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.124615.
- [13] Mehta K, et al. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29(5). DOI: 10.1007/s10965-022-03001-w.
- [14] Gagon A T, et al. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(46):13 076-13 082.
- [15] Dong F Y, et al. *Materials Today Communications*, 2021, 26. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101695.
- [16] Zhang Y, et al. *Science Bulletin*, 2015, 60(12):1 114-1 121.
- [17] Zhou X P, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2022, 33 (4):1 244-1 256.
- [18] Mourad R M, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2020.08.063.
- [19] Liu D, et al. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(13):3 453-3 470.
- [20] Wu Y Y, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6 (11):14 082-14 094.
- [21] Jiang X M, et al. *Chinese Journal of Textile Science*, 2020, 41(11): 102-108.
- [22] Park M, et al. *Journal of Food Science*, 2018, 83(12):3 035-3 043.
- [23] Šutka A, et al. *Molecules*, 2022, 27. DOI: 10.3390/molecules27227672.
- [24] Skvortsova A, et al. *Applied Surface Science*, 2023, 623. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.157048.
- [25] Huang C B, et al. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2019, 14. DOI:10.1177/1558925019843222.
- [26] Nafady A, et al. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2023, 33:1 306-1 316.

- [27] Muzio G, et al. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 319: 326–334.
- [28] Zefirov V V, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139 (9). DOI:10.1002/app.52111.
- [29] Cox H, et al. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, 9: 2 918–2 930.
- [30] 李露露,等. *丝绸*, 2022, 5(59):20–27.
Li Lulu, et al. *Journal of Silk*, 2022, 5(59):20–27.
- [31] 蒋佳佳,等. *化工新型材料*, 2019, 47(12):121–126.
Jiang Jiajia, et al. *New Chemical Materials*, 2019, 47(12):121–126.
- [32] Kong C C, et al. *International Journal of Nanomedicine*, 2022, 17: 2 629–2 641.
- [33] 吴国峰,等. *工程塑料应用*, 2022, 50(6):44–48.
Wu Guofeng, et al. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(6): 44–48.
- [34] Wen Y H, et al. *Nano*, 2020, 15(9). DOI:10.1142/s1793292020501 12x.
- [35] 邵磊山,等. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(11):134–138.
Shao Leishan, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2020, 36(11):134–138.
- [36] 李杰,等. *合成树脂及塑料*, 2020, 37(5):5–10.
Li Jie, et al. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2020, 37(5):5–10.
- [37] 娄小安. *工程塑料应用*, 2021, 49(6):53–57.
Lou Xiaolan. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(6):53–57.
- [38] 王晶,等. *合成树脂及塑料*, 2021, 38(2):1–5.
Wang Jing, et al. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2021, 38(2): 1–5.
- [39] Liang X K, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 650. DOI: 10.1016/j. colsurfa.2022.129446.
- [40] Chen J X, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 161:1 286–1 295.
- [41] Chen Y, et al. *Applied Surface Science*, 2017, 419:683–691.
- [42] Zhang D X, et al. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2020, 59(14):1 595–1 607.
- [43] Zawadzka K, et al. *Bulletin of Materials Science*, 2016, 39: 57–68.
- [44] Potrč S, et al. *Polymers*, 2020, 12. DOI:10.3390/polym12091855.
- [45] Acik G, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 125. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.08.029.
- [46] Li Q S, et al. *Polymers*, 2020, 12(3). DOI:10.3390/polym12030606.
- [47] Thinkohkaew K, et al. *Materialia*, 2022, 21. DOI: 10.1016/j.mtla.2022.101355.
- [48] 胡定军,等. *工程塑料应用*, 2023, 51(5):51–55.
Hu Dingjun, et al. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(5): 51–55.
- [49] 王辉宇,等. *合成纤维工业*, 2023, 46(2):33–37.
Wang Huiyu, et al. *China Synthetic Fiber Industry*, 2023, 46(2): 33–37.
- [50] Gutiérrez F M, et al. *Polymers*, 2020, 12. DOI: 10.3390/ polym12081829.
- [51] Medvedev A Z, et al. *Materials Letters*, 2023, 346. DOI:10.1016/j. matlet.2023.134557.
- [52] Han M C, et al. *Polymers*, 2022, 14. DOI:10.3390/polym14142952.
- [53] 陈卓,等. *材料导报*, 2023, 37(S1):516–521.
Chen Zhuo, et al. *Materials Reports*, 2023, 37(S1):516–521.