

PUA 抗菌材料的制备及性能研究

郭良起 张立攀 王 永 伍 季

方少明

(河南省商业科学研究所有限责任公司, 郑州 450002) (郑州轻工业学院河南省表界面科学重点实验室, 郑州 450002)

摘要 采用不饱和季磷盐抗菌剂对聚氨酯丙烯酸酯(PUA)改性,制备了一种新型抗菌高分子材料。考察了抗菌剂用量对材料透光率、力学性能、玻璃化转变温度及热稳定性的影响,同时通过定量抗菌实验对材料的抗菌性能进行了测定。结果表明,季磷盐抗菌剂对PUA成功地进行了改性,在添加质量分数为1%的抗菌剂时,材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌24 h的抗菌率均已超过90%,且随抗菌剂用量增加而增大;当抗菌剂质量分数为1.5%时材料综合性能最佳,其拉伸强度为43.45 MPa,断裂伸长率为18.87%,透光率为91.6%,外推起始分解温度达到318.0℃。

关键词 聚氨酯丙烯酸酯 季磷盐 抗菌性能

抗菌材料是通过引入带有抗菌基团的抗菌剂对材料进行改性,从而使材料具有抑制或杀灭其表面细菌能力的一类新型功能材料^[1]。抗菌剂中用得最广泛的是银系无机抗菌剂,具有安全性好、抗菌时效长等优点,但其易发生氧化、光稳定性差,需要的用量大,成本较高。传统有机抗菌剂短期内杀菌效果明显,但稳定性差,有一定的毒性和挥发性^[2-3]。而制备带有抗菌基团的有机高分子材料则可以克服上述缺点,其性能稳定,使用寿命长,易于储存,加工方便,不会渗入人或动物表皮,因此这类抗菌材料正成为当今研究和开发的热点^[4-6]。

目前抗菌剂研究的最大进展之一是季磷盐的出现,这类化合物与季铵盐具有相似的结构,只是用含磷的阳离子代替含氮阳离子,但其抗菌活性比季铵盐高出两个等级,具有更好的抗菌性^[7]。而聚氨酯丙烯酸酯(PUA)兼有聚氨酯的柔韧性、耐磨性、抗老化性及高撕裂强度和丙烯酸酯良好的耐候性及优良的光学性能等多方面综合优点^[8],若利用其大分子单体的端基(如不饱和双键、环氧基、羧基、羟基等)表现出来的活性可以实现对材料分子结构的设计及控制,最终使材料功能化,可进一步扩大PUA的优点。因此,笔者通过不饱和季磷盐抗菌剂对PUA大单体进行改性,进而将抗菌基团引入到PUA聚合物网状结构中以达到抗菌改性的目的,从而扩大PUA的应用范围。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚乙二醇(PEG 400):化学纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;

异佛尔酮-二异氰酸酯(IPDI):工业品,上海

和氏璧化工有限公司;

甲基丙烯酸-β羟乙酯(HEMA):化学纯,天津市化学试剂研究所;

二月桂酸二丁基锡(DBTL):分析纯,中国远航试剂厂(上海);

偶氮二异丁腈(AIBN):化学纯,天津市福晨化学试剂厂;

烯丙基三苯基氯化膦:化学纯,南京康满林化工实业有限公司;

营养琼脂:生化试剂,北京奥博生物技术有限责任公司;

大肠杆菌、金黄色葡萄球菌:使用前活化,郑州轻工业学院食品与生物工程实验中心。

1.2 主要设备、仪器

超导数字核磁共振仪:Avance 300型,瑞士Bruker公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8 Advance型,德国Bruker公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR27型,德国Bruker公司;

热重(TG)分析仪:Diamond TG/DTA型,美国PE公司;

电子拉力机:CMT-6104型,深圳市新三思计量技术有限公司;

动态力学测试(DMA)仪:Q800型,美国TA公司。

1.3 试样制备

原料预处理 HEMA、PEG 400用无水硫酸钠干

燥过夜,除水过滤后备用; AIBN 用 95% 的乙醇重结晶精制,干燥后备用;取适量烯丙基三苯基氯化膦溶于蒸馏水中,60℃水浴中加热溶解,滤去不溶物,旋蒸除水,得白色固体,真空干燥后备用。

PUA 大单体的合成 在三颈瓶中加入一定配比的 IPDI、HEMA、PEG 400,水浴控制反应温度 25~30℃,5 min 后加入 DBTL,继续反应 25 min 后加入引发剂 AIBN,待其溶解完全后,停止搅拌,真空脱泡。

PUA 抗菌材料预聚物的制备 称取计量的烯丙基三苯基氯化膦加入到上述的 PUA 大单体中,在 25~30℃下继续搅拌 20~30 min,停止搅拌,真空脱泡。

交联固化 将 PUA 大单体及抗菌材料预聚物置于烘箱分阶段进行固化反应:第一阶段 40℃,2 h;第二阶段 50℃,2 h;第三阶段 60℃,3 h;最后阶段 75℃,7 h。固化结束后经加工得 PUA 抗菌材料试样。

1.4 性能测试

核磁共振(¹H NMR)测试:将材料溶解于氘代试剂 DMSO 中,对材料进行氢谱测试;

FTIR 测试采用 KBr 压片法,在 400~4 000 cm⁻¹范围内摄谱,波谱分辨率 4 cm⁻¹;

TG 测试在 N₂ 气氛下,升温速率为 10℃/min;

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试,温度为 25±5℃,拉伸速度为 50 mm/min,试样为拉伸用 I 型,150 mm×20 mm×4 mm,标距为 50 mm;

DMA 测试采用单悬臂梁模式,测试温度为 30~150℃,拉伸频率为 1 Hz,升温速率为 3℃/min,试样尺寸为 35 mm×12.5 mm×4 mm;

抗菌性能按 QB/T 2591-2003 测试,采用薄膜密着法,抗菌率计算公式如式(1)所示。

$$R = (B - C) / B \times 100\% \quad (1)$$

式中:R——抗菌率;

B——空白对照试样平均回收菌数;

C——抗菌材料平均回收菌数。

2 结果与讨论

2.1 PUA 大单体的核磁共振分析

图 1 为 PUA 大单体的核磁共振氢谱图。从图 1 可以清晰地看到结构式中各峰的位置。其中,化学位移 δ 为 0.97、1.87、2.5、3.55 附近的峰分别对应 IPDI 环上取代甲基、HEMA 的甲基、DMSO 的甲基及 PEG 上的亚甲基上的氢峰。而 δ 为 5.69 和 6.15 处

的峰归属为 HEMA 上端基 $\text{CH}_2=\text{C}-$ 中的氢峰, δ 为 7.1 处的峰归属为氨基甲酸酯—NH—中的氢原子。

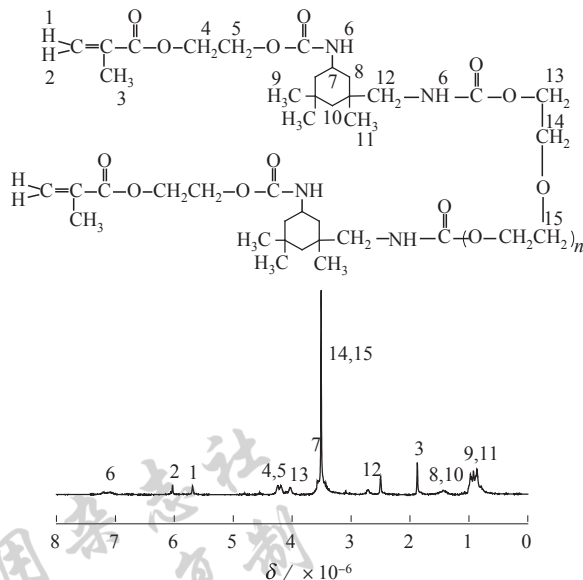
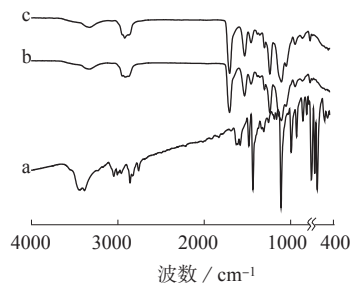


图 1 PUA 大单体的核磁共振氢谱

2.2 FTIR 分析

图 2 为抗菌剂及抗菌材料的 FTIR 谱图。图 2a 中 1 628 cm⁻¹ 处对应为不饱和 $\text{C}=\text{C}$, 在 691 cm⁻¹ 及 759 cm⁻¹ 处存在苯环的单取代峰。图 2b、图 2c 中 2 200~2 400 cm⁻¹ 处的异氰酸根吸收峰消失,说明异氰酸根基团与羟基已反应完全,且在 810、1 410、1 640 cm⁻¹ 附近的 $\text{C}=\text{C}$ 特征吸收峰基本消失,这表明发生了双键间的交联固化反应,同时曲线 a 和曲线 b 吸收峰无明显差别,这表明抗菌基团的引入没有影响 PUA 材料的规整结构。



a—不饱和季膦盐; b—PUA; c—抗菌 PUA

图 2 抗菌剂及抗菌材料的 FTIR 谱图

2.3 PUA 抗菌材料的透光率

表 1 为抗菌剂对 PUA 抗菌材料透光率的影响。从表 1 可知,PUA 抗菌材料透光率均在 90% 以上,保持了 PUA 基体较好的透光性能,抗菌基团的引入对 PUA 的晶型影响不大,光线通过材料时产生的折射和反射较少。

表 1 抗菌剂对 PUA 抗菌材料透光率的影响						
抗菌剂质量分数 / %	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
透光率 / %	92.0	91.9	91.1	91.6	90.6	90.2

2.4 PUA 抗菌材料的力学性能

抗菌材料只有当抗菌剂对材料本身力学性能影响不大时,其应用价值才能得到充分体现。表 2 为 PUA 抗菌材料的力学性能。从表 2 可以看出,随着抗菌基团的引入,PUA 材料的拉伸强度和断裂伸长率变化不大,这与抗菌剂的用量少有关,抗菌材料并没有因为抗菌基团的引入而产生明显的“脆性”点。其中当抗菌剂质量分数为 1.5% 时,材料的拉伸性能达到最大,其中拉伸强度为 43.45 MPa,断裂伸长率为 18.87%。

表 2 PUA 抗菌材料的力学性能						
抗菌剂质量分数 / %	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
拉伸强度 / MPa	34.34	28.11	36.42	43.45	31.96	34.09
断裂伸长率 / %	20.49	15.17	18.80	18.87	26.64	25.42

2.5 PUA 抗菌材料的 DMA 测试

图 3 为 PUA 抗菌材料的损耗因子曲线。由损耗因子曲线可以得出 PUA 及不同抗菌剂用量的抗菌材料的玻璃化转变温度(T_g)。由图 3 可以看出,随抗菌剂用量的增加,PUA 的 T_g 有所提高。这主要是因为抗菌基团的引入对高分子链段的运动起了阻碍的作用,分子链段需要更大的热能以克服分子内链段运动所需位垒,因此 PUA 抗菌材料的 T_g 较 PUA 基体有所上升。

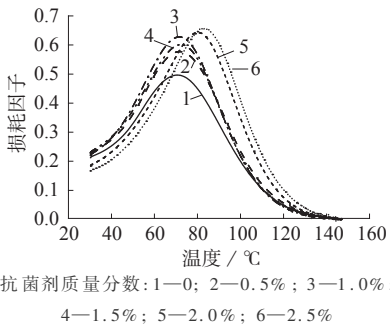


图 3 PUA 抗菌材料的损耗因子曲线

2.6 PUA 抗菌材料的 TG 分析

表 3 为不同抗菌剂用量对 PUA 抗菌材料的外推起始分解温度的影响。

表 3 抗菌剂用量对 PUA 材料外推起始温度的影响						
抗菌剂质量分数 / %	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
外推起始温度 / °C	311.6	314.2	312.2	318.0	307.3	305.4

由表 3 可以看出,抗菌剂及其用量对 PUA 抗菌

材料外推起始分解温度影响不大,抗菌材料保持了基体良好的耐热性能。

PUA 抗菌材料热降解总体上都是分两阶段进行,这与基体材料的含有两种不同的链段有关,即聚醇链段(软链段)和氨基甲酸酯等基团形成的链段(硬链段)。PUA 抗菌材料和基体的分解温度大约都在 310℃ 左右,在抗菌剂质量分数为 1.5% 时,PUA 抗菌材料的外推起始分解温度为 318℃,达到最高。

2.7 PUA 抗菌材料的抗菌性能测试

图 4 为抗菌剂用量对 PUA 抗菌材料抗菌率的影响。由图 4 可知,PUA 的抗菌性能随抗菌剂用量的增加而增加。根据 QB/T2591-2003《抗菌塑料-抗菌性能试验方法和抗菌效果》规定,抗菌率大于 90% 的塑料具有抗菌性能。当添加质量分数为 0.5% 的抗菌剂时,PUA 抗菌效果不佳;而抗菌剂质量分数为 1% 时 PUA 的抗菌性能已符合国家标准规定,从实用角度考虑,添加质量分数为 1%~1.5% 的抗菌剂已满足所要求的抗菌效果,且成本不大。另外,由图 4 可知,抗菌剂用量相同时,PUA 抗菌材料对金黄色葡萄球菌的抑制作用要优于大肠杆菌。

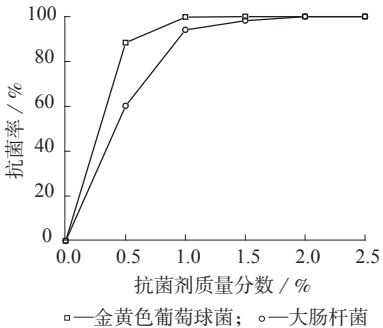


图 4 抗菌剂用量对 PUA 抗菌材料抗菌率的影响

3 结论

(1) 先由 IPDI、PEG、HEMA 合成由丙烯酸酯双键($C=C$)封端的 PUA 大分子单体,再将季磷盐不饱和单体(烯丙基三苯基氯化磷)通过共聚可制得交联网状结构透明 PUA 抗菌材料。

(2) 当抗菌剂质量分数不低于 1% 时,PUA 材料的抗菌性能均已符合国家标准规定,抗菌率随抗菌剂用量增加而增大。在相同抗菌剂用量时,PUA 抗菌材料对金黄色葡萄球菌的抑制作用要优于大肠杆菌。当抗菌剂质量分数为 1.5% 时,PUA 抗菌材料的综合性能最佳,其拉伸强度为 43.45 MPa,断裂伸长率为 18.87%,透光率为 91.6%,外推起始分解温度达到 318℃。

参考文献

- [1] 俞豪杰,王立,江山. 抗菌高分子的研究与应用[J]. 功能高分子学报,2002,15(4):496-502.
- [2] 李泽国,李毕忠. 高性能复合抗菌剂在抗菌塑料上的应用[J]. 新材料产业,2009(9):58-61.
- [3] 孙洪,夏英,陈莉,等. 国内外抗菌剂的研究现状及发展趋势[J]. 塑料工业,2006,34(9):1-4.
- [4] 江山,王立,俞豪杰,等. 高分子抗菌材料抗菌基团引入方式的研究进展[J]. 石油化工,2003,32(7):620-625.
- [5] Ahmed A El-Shafey I, Hay J N., Bushell M E, et al. Optimizing halogenation conditions of N-halamine polymers and investigating

- mode of bactericidal action[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(4):2404-2412.
- [6] Mizerska U, Fortuniak W, Chojnowski J, et al. Polysiloxane cationic biocides with imidazolium salt (ImS) groups, synthesis and antibacterial properties[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(3):779-787.
- [7] 傅佳骏,严莲荷,王瑛. 季磷盐类杀菌剂的研究进展[J]. 江苏化工,2003,31(6):12-16.
- [8] 方少明,周立明,张留城,等. IPDI/HEMA/PEG 大单体的合成及其聚合物的制备[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(5):109-112.

STUDY ON SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ANTIBACTERIAL POLYURETHANE-ACRYLATE

Guo Liangqi, Zhang Lipan, Wang Yong, Wu Ji

(The Commercial Scientific Research Limited Company of Henan Province, Zhengzhou 450002, China)

Fang Shaoming

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface and Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT A novel kind of antibacterial polymer material was prepared by using unsaturated quaternary phosphonium salts (QPS) as antibacterial agent to modify polyurethane-acrylate (PUA). The influence of the content of unsaturated QPS on the spectral transmittance, mechanical properties, T_g and thermal stability of antibacterial material were investigated, and the antibacterial property of the sample was measured by quantitative antibacterial experiment. The results showed that PUA was modified successfully and antibacterial rate of the antibacterial material to colibacillus and staphylococcus exceeded 90% when the mass fraction of unsaturated QPS was 1%, and the antibacterial rate increased along with the dosage of unsaturated QPS. The overall properties of the material were optimal when the mass fraction was 1.5%, and its tensile strength, breaking elongation, spectral transmittance and initial degradation temperature were 43.45 MPa, 18.87%, 91.6% and 318.0°C.

KEYWORDS polyurethane-acrylate, quaternary phosphonium salts, antibacterial property

台州市塑料模具行业发展方向

根据台州市塑料模具行业发展规划,对于未来四年行业的发展方向作出了明确的界定。其中包括以下四个方面。

其一,重点发展工业工程塑料。重点发展汽车、家电、电子电气、交通运输、邮电通讯等行业配套使用的塑料制品,开发和扩大汽车、摩托车及家电产品的塑料配件,提高台州市汽摩和家电行业塑料配件的自制自给率。

其二,大力提升日用塑料制品档次。充分发挥台州市模具设计制造的优势,开发高档日用塑料制品。引入工业设计技术,提升设计能力和设计水平,重视造型艺术化、色彩协调化、功效实用化,提高产品的附加值。

其三,拓宽塑料应用领域。重视开发具有高阻隔性、耐高温和保鲜等功能的新产品,如无菌包装膜、抗静电膜、耐蒸煮膜等。重点发展药品、热饮料及啤酒等包装制品,开发多层复合中空容器、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)瓶、农药瓶、无毒包装罐、易拉罐等。

其四,建设可降解塑料原料生产基地。依靠台州市医化行业的技术优势,利用海正集团研发的可降解塑料——聚乳酸的生产技术,建设可降解塑料原料生产基地。同时,加快可降解塑料原料应用和产品的技术开发,使台州市可降解塑

料生产应用开发技术走在国内前列。(商情网)

兰化生产出聚丙烯新品填补国内空白

中国石油兰州石化公司日前生产出一种聚丙烯(PP)新产品,填补了国内空白。该新产品是一种超高流动性、高刚性PP树脂,由兰州石化11万t/a PP装置生产成功。产品通过了美国FDA认证,各项技术指标符合标准,产品平均熔体流动速率达到54 g/10 min,填补了国内在超高流动性、高刚性PP开发生产方面的技术空白。(中化报)

帝人开发出碳素纤维增强塑料产品量产技术

日本材料生产商帝人株式会社宣布已开发出世界首个碳素纤维增强塑料模塑批量生产技术,可采用轻质碳素纤维生产汽车车架和其它产品。

总部位于日本东京的帝人株式会社在近日发布的新闻稿说:“这一突破性的技术克服了业内面临的一大挑战,在碳素纤维用于汽车和其它产品的批量生产上迈出了一大步。”

帝人株式会社称,其研究人员通过混合热塑性塑料和碳素纤维制成中间体材料,成功地把模塑循环时间缩短至不到1 min。

一直以来碳素纤维都是与热固性塑料相混合,但模塑时间需要5 min,因此只适用于高端的特种应用。(中资网)