

壳聚糖/烯丙基三苯基氯化磷抗菌材料的制备

方少明 郭良起 户敏 周立明 高丽君 王光义

(郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 郑州 450002)

摘要 以硝酸铈铵为氧化还原引发剂,在氮气保护下,研究了壳聚糖(CTS)与烯丙基三苯基氯化磷在2%的乙酸溶液中的接枝共聚反应,制备出具有较好抗菌性能的CTS/烯丙基三苯基氯化磷抗菌材料。重点讨论了反应时间、反应温度、引发剂浓度和烯丙基三苯基氯化磷用量对接枝共聚反应的影响。结果表明,当反应温度为60℃、反应时间为5.0 h、引发剂用量为3.5 mL(Ce^{4+} 质量浓度为0.01 g/mL)、烯丙基三苯基氯化磷用量为0.5 g、CTS用量为0.2 g时,接枝率最高,可达48.2%。与CTS相比,CTS/烯丙基三苯基氯化磷的亲水性和热稳定性都得到了提高,且其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有较高的抗菌活性。

关键词 壳聚糖 季磷盐 接枝反应 抗菌性能

壳聚糖(CTS)是甲壳素脱乙酰化产物,这种天然高聚物具有无毒、生物可降解性及生物相容性等特性,在生物医学、药理学和农学领域有着广泛的应用。关于CTS的抑菌性及生物相容性,国内外都有报道^[1-3]。然而通常情况下,CTS在中性、碱性溶液中不能溶解,仅溶于酸或酸性溶液,这就限制了CTS在各方面的应用。但CTS分子内存在游离的氨基、羟基,因而可以进一步改性,其衍生物不但溶解性会大大增加,而且抗菌活性也不会减弱。而作为wittig试剂、相转移催化剂、表面活性剂等季磷盐具有较广泛的用途,同时也是新一代高效、广谱、低毒的杀菌剂^[4-6]。而关于CTS接枝季磷盐的合成与表征还未见文献报道。笔者采用硝酸铈铵为氧化还原引发剂,探讨了CTS与烯丙基三苯基氯化磷的接枝共聚反应,研究了接枝共聚反应产物组成与烯丙基三苯基氯化磷用量和引发剂质量浓度之间的关系,以及CTS接枝前后的结晶状态、热性能、抗菌性能的变化。

1 实验部分

1.1 主要原材料与试剂

CTS:食品级,粘均相对分子质量约为 2.0×10^5 ,脱乙酰度大于等于91%,山东奥康生物科技有限公司;

烯丙基三苯基氯化磷:化学纯,南京康满林化工实业有限公司;

硝酸铈铵:分析纯,广东汕头西陇化工厂;

乙酸:分析纯,中国上海试剂一厂;

营养琼脂:北京奥博生物技术有限责任公司;

大肠杆菌(*E. coli*)、金黄色葡萄球菌(*S. aureus*):使用前活化,郑州轻工业学院生物中心。

1.2 仪器、设备

X射线衍射(XRD)仪: D8 Advance型,德国Bruker公司;

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

热重(TG)分析仪: Diamond TG/DTA型,美国Perkin-Elmer公司。

1.3 CTS/烯丙基三苯基氯化磷接枝共聚物的制备

向250 mL三颈瓶中加入0.2 g CTS和50 mL浓度为2%的乙酸溶液,待CTS完全溶解,体系升温到设定温度后依次加入引发剂硝酸铈铵溶液和反应单体烯丙基三苯基氯化磷,反应过程保持氮气环境,反应结束后,冷却到室温,然后用质量分数5%的NaOH溶液调节pH为12,得到白色絮状沉淀,过滤,用蒸馏水将沉淀物洗至中性,真空干燥至恒重,得到粗产物。在索氏抽提器中加入丙酮和干燥好的粗产物,抽提24 h除去均聚物,最终产物在50℃真空烘箱中干燥至恒重,得到CTS/烯丙基三苯基氯化磷接枝共聚物。

1.4 性能测试与表征

XRD测试: Cu靶 K_α 射线,扫描范围 $10 \sim 45^\circ$;

FTIR分析: KBr混合研磨压片测定;

TG分析: 氮气气氛,起始温度为25℃,结束温度为600℃,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;

定性抗菌测试: 参考FZ/T 01021-1992《织物抗菌性能实验方法》,将CTS、接枝共聚物分别压成薄厚均匀、直径为10 mm的薄片,测量抑菌圈直径。

接枝率(G)按下式计算^[7]:

$$G = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$$

其中, W_1 、 W_2 分别为 CTS 及其接枝共聚物的质量。

2 结果与讨论

2.1 接枝共聚物的结构表征

(1) FTIR 分析

图 1 示出 CTS 及其接枝共聚物的 FTIR 谱图。由图 1 可看出, CTS 在 1596 cm^{-1} 处的特征峰为胺基 N—H 的面内弯曲振动峰, 在 1658 cm^{-1} 处的特征峰为伯胺 N—H 的弯曲振动峰, 1157 cm^{-1} 归属为氧桥的反对称伸缩振动。 1658 cm^{-1} 和 1317 cm^{-1} 分别归属为酰胺 I 和酰胺 III 谱带, 这说明 CTS 分子中还存在部分乙酰基。而接枝共聚物在 744 、 695 cm^{-1} 处的特征峰分别为单取代苯环的 C—H 振动和苯环的变形振动, 这表明烯丙基三苯基氯化磷已经接枝到 CTS 主链上。特征吸收峰的强度之所以较弱, 可能是因为烯丙基三苯基氯化磷带有三个苯环, 自身的位阻较大使接枝率偏低造成的。

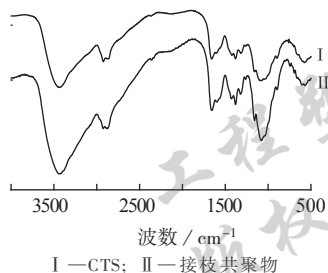


图 1 CTS 及其接枝共聚物的 FTIR 谱图

(2) XRD 分析

图 2 示出 CTS 及其接枝共聚物的 XRD 谱图。由图 2 可知, CTS 在 2θ 为 19° 附近出现较强的衍射峰, 说明其中存在着明显的有序结构, 即结晶相。而在接枝共聚物的 XRD 谱图中原本属于 CTS 的峰已消失, 而且其较强的衍射峰出现在 2θ 为 29° 附近。这说明 CTS 与烯丙基三苯基氯化磷之间发生了接枝共聚反应, 接枝到 CTS 分子上的侧链破坏了 CTS 的分子内氢键, 使 CTS 分子的结晶度和有序性均受到了破坏。

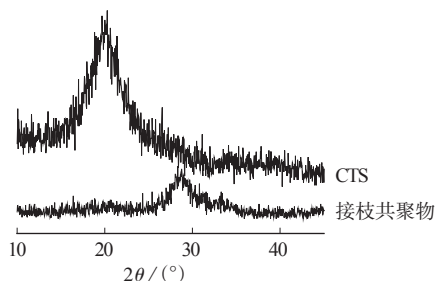


图 2 CTS 及其接枝共聚物的 XRD 谱图

(3) TG 分析

图 3 示出 CTS 及其接枝共聚物的 TG 曲线。从图 3 可以看出, CTS 在 100°C 附近有一个小的失重过程, 失重率约为 8%, 这是 CTS 中含有的结合水和结晶水所致。在 $270 \sim 320^\circ\text{C}$, CTS 发生强烈降解, 这与糖环脱水、聚合物中乙酰化和脱乙酰化单元的降解及分解的复杂过程密切相关^[3]。而接枝共聚物在第一阶段的失重出现在 150°C 附近, 失重率约为 10%, 应是接枝物中结晶水失重所致。这说明烯丙基三苯基氯化磷改善了 CTS 的亲水性。且从图 3 可知, 当材料失重率为 50% 时, CTS 在 350°C 附近, 而接枝共聚物在 420°C 左右, 由此表明, 接枝共聚物的热稳定性明显优于 CTS 的热稳定性。

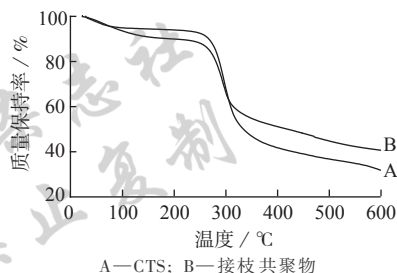
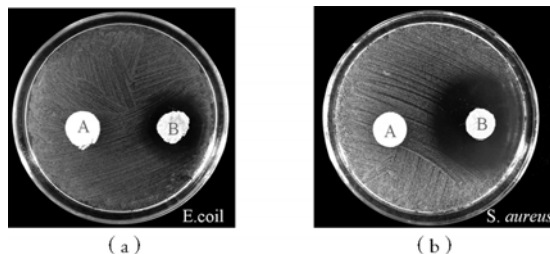


图 3 CTS 及其接枝共聚物的 TG 曲线

(4) 抗菌测试

图 4 示出 CTS 及其接枝共聚物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抗菌效果。从图 4 中抑菌圈的直径大小可以看出, 接枝共聚物的抗菌能力较 CTS 的抗菌能力有很大提高, 并且对于同样浓度的菌种, 接枝共聚物对金黄色葡萄球菌的抗菌效果优于对大肠杆菌的抗菌效果。



A—CTS; B—接枝共聚物

a—大肠杆菌; b—金黄色葡萄球菌

图 4 CTS 及其接枝共聚物的抗菌效果

2.2 反应条件对接枝共聚物接枝率的影响

(1) 反应温度

图 5 示出反应温度对 CTS/烯丙基三苯基氯化磷接枝共聚物接枝率的影响。从图 5 可以看出, 在反应温度为 60°C 时, 接枝率达到最大值, 这是由于实验过程中 CTS 与 Ce^{4+} 在一定的反应温度下通过

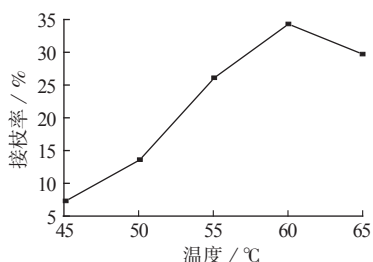


图5 反应温度对接枝共聚物接枝率的影响

氧化还原反应产生自由基,引发单体接枝聚合。但当温度高于60℃时,则会发生较多的链终止反应,并且活性中心的稳定性变差,降低了自由基的引发能力,这就使得接枝率呈现下降趋势。因此本实验选择反应温度为60℃。

(2) 反应时间

图6示出反应时间对接枝共聚物接枝率的影响。由图6可以看出,在反应刚开始的5.0 h内,延长反应时间时,接枝率迅速增大;进一步延长反应时间,接枝率的增加趋于缓慢,随后减小。这是由于在反应刚开始的5.0 h内, Ce^{4+} 能够保持较高的活性,当反应进行到5.0 h以后,反应基本停止,并且随着接枝链烯丙基三苯基氯化磷的增长,体系粘度变大,单体难以扩散到接枝活性中心附近,致使接枝率在反应一段时间后趋于降低。

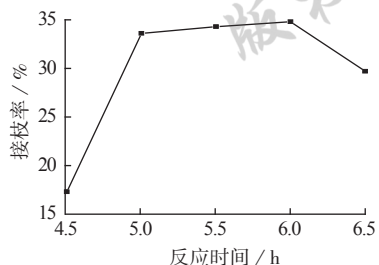


图6 反应时间对接枝共聚物接枝率的影响

(3) 引发剂用量

图7示出引发剂用量对接枝共聚物接枝率的影响。

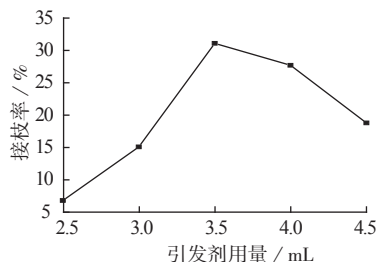


图7 引发剂用量对接枝共聚物接枝率的影响

由图7可知,当引发剂用量为3.5 mL(Ce^{4+} 浓度为0.01 g/mL)时,接枝率达到最大值;进一步增

加引发剂用量会导致接枝率的降低。这是由于CTS在接枝共聚中与引发剂硝酸铈铵反应产生聚合活性中心,随着引发剂用量的增大,产生的聚合活性中心也随之增多。但是硝酸铈铵超过3.5 mL后与CTS反应会产生大量自由基,这不仅可以引起过多的烯丙基三苯基氯化磷均聚,而且会加速接枝共聚过程中CTS链端自由基双基终止反应。因此在较高 Ce^{4+} 用量的情况下接枝率呈下降趋势。

(4) 烯丙基三苯基氯化磷用量

图8示出单体烯丙基三苯基氯化磷用量对接枝共聚物接枝率的影响。由图8可知,当烯丙基三苯基氯化磷用量为0.5 g时,接枝率达到最大值,而继续增加烯丙基三苯基氯化磷的用量则会导致接枝率降低。这是因为 Ce^{4+} 和CTS的恒定用量在接枝聚合反应中产生相对稳定数量的自由基,这就使得在较低单体用量的条件下接枝率由参与接枝聚合的单体用量决定。而在较高单体用量(大于0.5 g)的条件下,过多的烯丙基三苯基氯化磷单体会产生链转移反应,形成烯丙基三苯基氯化磷均聚物,从而导致接枝率降低。

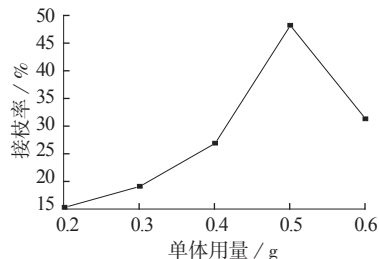


图8 烯丙基三苯基氯化磷用量对接枝共聚物接枝率的影响

3 结论

(1) 适量(0.2 g)CTS与烯丙基三苯基氯化磷进行接枝共聚反应的最佳工艺条件为:引发剂用量为3.5 mL(Ce^{4+} 质量浓度为0.01 g/mL),反应时间为5.0 h,反应温度为60℃,烯丙基三苯基氯化磷用量为0.5 g;接枝率最高可达48.2%。

(2) CTS/烯丙基三苯基氯化磷接枝共聚物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有较高的抗菌活性。

参考文献

- [1] Han J H, Floros J D. Simulating diffusion model and determining diffusivity of potassium sorbate through plastics to develop antimicrobial packaging films[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 1998, 22(2): 107-122.
- [2] 郑连英, 朱江峰, 孙昆山. 壳聚糖的抗菌性能研究[J]. 材料科学与工程, 2000, 18(2): 22-24.
- [3] Don T M, King C F, Chiu W Y, et al. Preparation and character-

ization of chitosan-g-poly (vinyl alcohol) /poly (vinyl alcohol) blends used for the evaluation of blood-contacting compatibility [J] . Carbohydrate Polymers, 2006, 63(3) : 331 - 339.

- [4] Kanazawa A, Ikeda T, Endo T. Novel polycationic biocides: Synthesis and antibacterial activity of polymeric phosphonium salts [J] . Journal of Polymer Science (Part A) : Polymer Chemistry, 1993, 31(2) : 335 - 343.
- [5] Kanazawa A, Ikeda T, Endo T. Polymeric phosphonium salts as a novel class of cationic biocides: IV. Synthesis and antibacterial activity of polymers with phosphonium salts in the main chain[J] .

Journal of Polymer Science (Part A) : Polymer Chemistry, 1993, 31: 3 031 - 3 038.

- [6] Kanazawa A, Ikeda T, Endo T. Polymeric phosphonium salts as a novel class of cationic biocides: VII. Synthesis and antibacterial activity of polymeric phosphonium salts and their model compounds containing long alkyl chains[J] . Journal of Applied Polymer Science, 1994, 53(9) : 1 237 - 1 244.
- [7] Elkholy S, Khalil K D, Elsabee M Z, et al. Grafting of vinyl acetate onto chitosan and biocidal activity of the graft copolymers[J] . Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(3) : 1 651 - 1 663.

SYNTHESIS OF CHITOSAN GRAFTED QUATERNARY PHOSPHONIUM SALTS

Fang Shaoming, Guo Liangqi, Hu Min, Zhou Liming, Gao Lijun, Wang Guangyi

(School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT Grafting of quaternary phosphonium salts (QPS) onto chitosan(CTS) was studied, which used ceric ammonium nitrate (CAN) as initiator under nitrogen atmosphere in 2% acetic solution, and the copolymer of good antibacterial activity was obtained. The effects of reaction time, reaction temperature, concentrations of initiator and monomer on the polymeric behaviors were discussed. The results showed that the grafting ratio reached the maximum 48.2% at the following conditions: the concentrations of CAN, QPS and CTS were 3.5 mL, 0.5 g and 0.2 g respectively, the reaction time and temperature was 5 h and 60℃ respectively. Thermal property and hydrophilic property of grafted copolymer were improved obviously, and the grafted material exhibited excellent antibacterial activities against E. coil and S. aureus.

KEYWORDS chitosan, phosphonium salts, grafting, antibacterial activity

塑料机械逐步替代进口产品

在塑料制品工业蓬勃发展的推动下,我国的塑料机械产销已位居世界第一。2007 年我国塑料机械产值超过 200 亿元,与此同时,出口量不断加大,且出口的增长速度远大于进口的增长速度。但业内专家指出,我国塑料机械产品的结构亟待调整。

中国海关总署 2007 年的统计数据显示,2007 年塑料机械出口总量为 100 633 台(配套件除外),比上年增长了 51%,进口量为 25 765 台(配套件除外),减少了 12%。从额度上看,2007 年塑料机械出口 14.5 亿美元,比上年增长了 40%,进口 25.6 亿美元,比上年增长了 7.2%。

从这些数据可以看出,虽然我国塑料机械出口的数量是进口数量的近 4 倍,但出口产品的价值却只是进口产品价值的一半(56.7%)。这表明我国出口的塑料机械“含金量”较低。同时,2007 年我国塑料机械进口数量虽比上年减少了 12%,而价值却增长了 7.2%,进一步说明目前我国进口的塑料机械价值相对较高,即大部分是高端产品,是国内不能生产或设备性能不能达到要求的品种。因此,专家指出,虽然经过不断的调整与发展,我国塑料机械的制造和配套水平在不断提高,但我们与国外先进水平相比,仍存在较大差距,尤其是高端产品仍无法满足需要,产品结构亟待提升。

2007 年我国注塑机的出口总量为 17 577 台,占塑料机械总出口量的 47%,比上年增长 20%;注塑机的进口量为 13 825 台,占塑料机械总进口量的 74%,比上年减少 10%。2007 年注塑机的出口额为 4.8 亿美元,占塑料机械总出口

额的 58%,出口金额增长 37%;注塑机的进口额为 9.3 亿美元,占塑料机械总进口额的 74%,进口金额减少 5%。

业内专家认为,这是一个可喜的变化,说明我国的注塑机在满足国内市场的同时正向国际市场迈进,但我们也要看到差距,特别是在大型和高精密注塑机方面我国每年还要花近 10 亿美元进口,因此塑机行业在高端产品研发方面还需做更多努力。

2007 年我国挤出机的出口总量为 13 311 台,占塑料机械总出口量的 35%;挤出机的进口量为 1 574 台,占塑料机械总进口量的 8%。2007 年挤出机的出口额为 3.0 亿美元,占塑料机械总出口额的 33%;挤出机的进口额为 2.7 亿美元,占塑料机械总进口额的 39%。2007 年挤出机出口量比上年增长 62%,出口金额增长 76%;而 2007 年挤出机进口量比上年减少 21%,进口金额减少 10%。

同注塑机一样,这种出口增长进口减少的局面,说明我国的挤出机行业有了很大发展,正在逐步替代进口产品,同时向国际市场迈进。

2007 年压延机的出口总量为 2 430 台,占塑料机械总出口量的 6%;压延机的进口量为 212 台,占塑料机械总进口量的 1%。2007 年压延机的出口额为 673 万美元,占塑料机械总出口额的 1%;2007 年压延机的进口额为 4 128 万美元,占塑料机械总进口额的 2%,2007 年压延机出口量比上年增长 4 倍多,出口金额增长 25%,说明出口产品的数量增加而价值并不高;而 2007 年压延机进口量比 2006 年减少 36%,进口金额增长 29%,进口产品价值反而较高。(慧聪网)