

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.01.019

烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 抗菌剂用于聚乙烯的性能

李侠¹, 张忠来², 陈玲霞¹, 聂莹¹

(1. 南通职业大学, 江苏南通 226007; 2. 上海现代制药海门有限公司, 江苏南通 226100)

摘要: 以纳米 SiO_x 粉体为载体, 通过共价接枝修饰, 制备出烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米抗菌剂, 将其添加到高聚物中制备出抗菌聚乙烯 (PE) 塑料。实验结果表明: 纳米 SiO_x 粉体已经成功接枝上了有机高分子基团, 添加 3% 这种抗菌剂制备的抗菌 PE 塑料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率都大于 96%, 达到了强抗菌效果, 并且制备的抗菌 PE 塑料具有良好的抗菌长效性。

关键词: 烷基化; 接枝; 聚乙烯亚胺; 纳米 SiO_x ; 抗菌聚乙烯塑料

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)01-0095-05

Properties of Antimicrobial Polyethylene Containing Alkylated Polyethyleneimine Grafted SiO_x Nano-Antimicrobial Agent

Li Xia¹, Zhang Zhonglai², Chen Lingxia¹, Nie Ying¹

(1. Nantong Vocational College, Nantong 226007, China; 2. Shanghai Shyndec Pharmaceutical(Haimen)Co., LTD., Nantong 226100, China)

Abstract: With nanometer SiO_x powder as the carrier, alkylated polyethyleneimine grafted SiO_x nano-antimicrobial agent was prepared by covalent grafting modification, added it to the polymer to prepare antibacterial polyethylene(PE). The experiment results show that the nano- SiO_x powders has been successfully grafted with organic polymer groups, the antibacterial rates of PE plastic by adding 3% of the prepared antibacterial agent to escherichia coli and staphylococcus aureus are both more than 96%, achieve strong antibacterial effect and the prepared antibacterial PE plastic has good antibacterial long-term performance.

Keywords: alkylate; graft; polyethyleneimine; nano- SiO_x ; antimicrobial polyethylene plastic

近年来频发的公共安全卫生事件,使人们越来越重视自身健康,重视对疾病的控制及预防。要阻止病毒和细菌的感染和传播,最简单直接的方法就是使用抗菌消毒产品将可能的致病菌和病毒杀灭。添加抗菌剂制成抗菌制品,是抑制细菌生长、阻止细菌繁殖的一种控制措施,可以减少人体受外来微生物活动的侵害^[1-3]。因此,20 世纪以来兴起了研究与开发抗菌剂及抗菌制品的热潮,人们迫切希望能够获得具有抗菌功能的家电、建材、纺织品、卫生洁具等各类产品^[4-6]。截至 2016 年,全球抗菌塑料的工业应用市场规模达到 23.7 亿美元,近年来年增长率在 4% 以上,全球 20% 以上的塑料制品具有抗菌功能,抗菌剂在塑料中的应用日益广泛,市场空间巨大^[7-9]。

高分子抗菌剂一般是以共价键方式键合在材料上的,具有安全性高、抗菌持久、稳定性好、对环境和制品无污染等优点^[10-12]。笔者选用纳米 SiO_x 粉体作载体,通过共价接枝修饰使纳米 SiO_x 粉体接枝聚乙烯亚胺,形成高分子抗菌剂,并将其添加到高聚物中制备出抗菌聚乙烯塑料,研究其应用价值。

1 实验部分

1.1 主要原材料

纳米 SiO_x 、4-溴丁酰氯:分析纯,阿拉丁试剂有限公司;

聚乙烯亚胺 (PEI)、溴己烷、碘甲烷:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

三氯甲烷:分析纯,上海化学试剂有限公司;

二氧六环:分析纯,上海展云化工有限公司;

基金项目: 江苏省教育科学“十三五”规划青年专项重点课题项目 (C-a/2016/03/03), 中国职业技术教育学会课题项目 (201610Y33),

2016 年江苏省南通市应用基础研究 - 工业创新科技计划项目 (GY12016052)

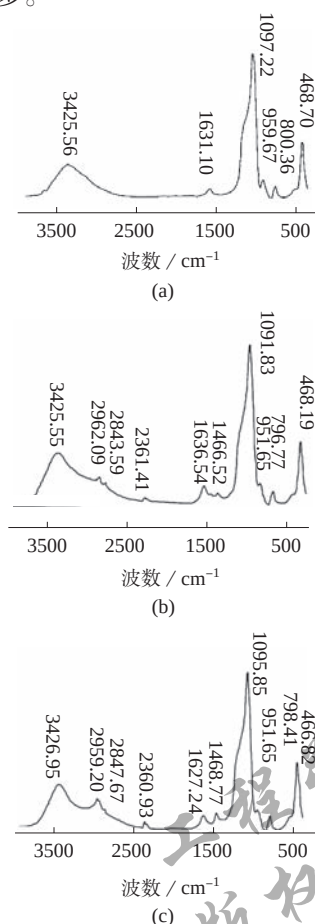
通讯作者: 李侠,副教授,主要从事高分子材料的应用研究 E-mail: lixia222@126.com

收稿日期: 2019-11-02

引用格式: 李侠,张忠来,陈玲霞,等. 烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 抗菌剂用于聚乙烯的性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(1):95-99.

Li Xia, Zhang Zhonglai, Chen Lingxia, et al. Properties of antimicrobial polyethylene containing alkylated polyethyleneimine grafted SiO_x nano-antimicrobial agent[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(1):95-99.

接枝在 SiO_x 粉体表面 PEI 的量及由卤代烷修饰引入的烷基不多。



a—纯纳米 SiO_x 粉体; b—PEI 接枝后纳米 SiO_x 粉体; c—最终制品

图3 纳米 SiO_x 粉体不同反应阶段制品的红外谱图

2.2 烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米抗菌剂的热重分析

取纯纳米 SiO_x 粉体及烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米粉体在氩气的保护下分别进行热重分析, 结果见表1。

表1 纳米 SiO_x 粉体及烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 粉体的 TG 数据

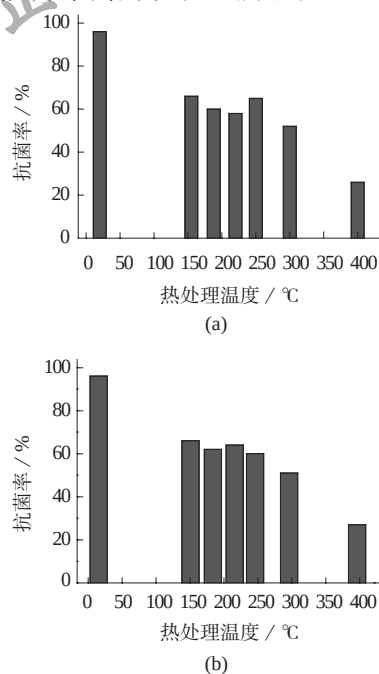
粉体种类	温度 / $^{\circ}\text{C}$	质量损失率 / %
纯纳米 SiO_x 粉体	70 ~ 140	9.76
	140 ~ 480	1.48
烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米粉体	80 ~ 150	18.86
	150 ~ 400	18.40

由表1可知, 在第一温度区间 70 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$, 由于温度升高导致粉体吸附的水分挥发, 使得纯纳米 SiO_x 粉体的失重率在 9.8% 左右, 烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米粉体的失重率达到 18.9%, 失重速度快, 失重幅度大。在第二温度区间 150 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$, 纯纳米 SiO_x 粉体出现了低速、轻微的失重, 推测可能是温度进一步升高后纳米 SiO_x 粉体表面的羟基

(—OH) 遭到破坏导致的, 失重率大约为 1.5%。烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米粉体在 150 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 区间出现了和第一区间相似的失重率, 因为纳米 SiO_x 粉体接枝的有机基团在高温作用下遭到破坏, 而且温度越高, 这种破坏速率越大, 所以 250 $^{\circ}\text{C}$ 以后这种粉体出现了更为快速的失重, 但是当温度高于 300 $^{\circ}\text{C}$ 以后, 失重幅度有所降低, 失重速率减缓, 说明少量的有机基团可以耐受高温, 制备的烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米粉体具有较强的耐热性能。

2.3 烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米抗菌剂的耐热性

虽然制备的烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米抗菌剂属于有机高分子抗菌剂, 它的耐热性比有机小分子抗菌剂要好, 但它对热仍具有一定的敏感性, 即温度对其抗菌性能有很大的影响。分别称取 2 g 制备的抗菌粉体放在坩锅中, 于 160, 190, 220, 250, 300, 400 $^{\circ}\text{C}$ 分别作用 5 min, 最后检测这些粉体对革兰氏阳性细菌金黄色葡萄球菌和阴性细菌大肠杆菌的抗菌性能, 抗菌结果如图4所示。



a—对金黄色葡萄球菌的抗菌率; b—对大肠杆菌的抗菌率

图4 不同温度下烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 抗菌剂对细菌抗菌率

由图4可知, 制备的烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米抗菌剂在低于 300 $^{\circ}\text{C}$ 条件下经热处理 5 min 后, 仍具备一定的抗菌效果, 这说明制备的高分子抗菌剂具有较强的耐热性, 耐热的主要原因是接枝在抗菌纳米 SiO_x 粉体上的抗菌功能基团属于有机高分子季铵盐, 能耐受较高的温度^[16]。此抗菌粉

体可以添加到塑料等材料中,制备出相应的抗菌制品来使用。

2.4 抗菌塑料的抗菌性能测试

为了考察烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米抗菌剂的添加量对抗菌 PE 塑料抗菌性能的影响,我们将制成的抗菌母粒按不同的比例添加到基体树脂 PE-HD 中,制成抗菌 PE 塑料,按实验方法检测抗菌剂的不同添加量对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率,抗菌效果如图 5 所示,检测结果见表 2 和表 3。

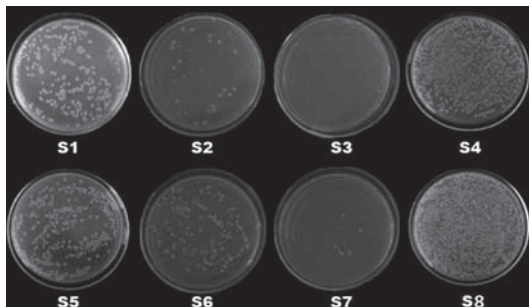


图 5 不同抗菌剂添加量制备的抗菌 PE 塑料板的抗菌效果

表 2 不同抗菌剂添加量的 PE 塑料板对大肠杆菌的抗菌率

编号	基体树脂	抗菌剂浓度 / %	大肠杆菌抗菌率 / %
S1	PE-HD-5200B	1	86 ± 1
S2	PE-HD-5200B	2	92 ± 1
S3	PE-HD-5200B	3	98 ± 1
S4	PE-HD-5200B	0 (空白)	-

表 3 不同抗菌剂添加量的 PE 塑料板对金黄色葡萄球菌的抗菌率

编号	基体树脂	抗菌剂浓度 / %	金黄色葡萄球菌抗菌率 / %
S5	PE-HD-5200B	1%	84 ± 1
S6	PE-HD-5200B	2%	90 ± 1
S7	PE-HD-5200B	3%	97 ± 1
S8	PE-HD-5200B	0 (空白)	-

由表 2 和表 3 的数据可知,由于制备烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米抗菌剂接枝的抗菌功能基团不够多,在低浓度时,添加其制备的抗菌 PE 塑料抗菌效果均不是很理想,如图中 S1, S5 样品所示(S4 为没有添加抗菌剂对大肠杆菌空白样板, S8 为没有添加抗菌剂对金黄色葡萄球菌空白样板)。在较高浓度时,添加其制备的抗菌 PE 塑料抗菌效果就比较理想,如图中 S3, S7 样品所示。当该抗菌剂的添加量为基体树脂的 3% 时,制备的抗菌 PE 塑料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率都大于 96%,达到了强抗菌效果。

2.5 抗菌塑料的抗菌长效性测试

作为一种新型的功能塑料,抗菌塑料必须具备良好的抗菌性能和抗菌长效性。考察添加 3% 烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米抗菌剂制备的抗菌 PE

塑料的长效性,分别在不同的时间按实验方法检测其抗菌效果,结果见表 4。

表 4 抗菌 PE 塑料的抗菌长效性测试结果

时间	检测菌种	空白对照样回收菌落数 / (cfu · 片 ⁻¹)	抗菌样回收菌落数 / (cfu · 片 ⁻¹)	抗菌率 / %
1 个月	大肠杆菌	2.5×10^5	6.0×10^3	97.60
	金黄色葡萄球菌	1.4×10^5	4.3×10^3	96.93
3 个月	大肠杆菌	2.5×10^5	6.2×10^3	97.52
	金黄色葡萄球菌	1.4×10^5	4.5×10^3	96.78
14 个月	大肠杆菌	2.5×10^5	6.8×10^3	97.28
	金黄色葡萄球菌	1.4×10^5	4.8×10^3	96.57

由表 4 数据可知,添加 3% 烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米抗菌剂制备的抗菌 PE 塑料在放置不同时间后,其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均维持在 97% 左右,即使放置 14 个月以后,仍然保持着较高的抗菌活性,因此添加这种抗菌剂制备的抗菌 PE 塑料抗菌长效性比较理想。

3 结论

(1) 对制备的抗菌剂进行红外分析,证明在纳米 SiO_x 粉体上已经成功接枝上了有机高分子基团,制备出了烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米抗菌剂。

(2) 制备的烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米粉体在不同温度下处理一定时间后,对细菌仍保持了良好的抗菌效果,说明这种高分子抗菌剂具有较强的耐热性能,与热重分析结果基本一致。

(3) 采用母粒法制备抗菌塑料,当烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米抗菌剂的添加量为基体树脂的 3% 时,制备的抗菌 PE 塑料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率都大于 96%,达到了强抗菌效果。

(4) 添加烷基化聚乙烯亚胺接枝 SiO_x 纳米抗菌剂制备出的抗菌 PE 塑料具有良好的抗菌长效性。

参考文献

- [1] 季君晖,史维明. 抗菌材料 [M]. 北京: 化学工业出版社,2003.
Ji Junhui, Shi Weiming. Antibacterial materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [2] 李毕忠,张迎增. 中国抗菌产业的发展历程与未来趋势 [C]. 第 8 届中国抗菌产业发展大会,2012:3-8.
Li Bizhong, Zhang Yingzeng. Development history and future trend of antibacterial industry in China[C]. The Eighth Chinese Antibacterial Industry Development Conference. 2012:3-8.
- [3] 王小娟. 抗菌剂的分类及应用 [J]. 染整技术,2018,40(7):14-17.
Wang Xiaojuan. Classification and application of antimicrobial

- agents [J]. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2018, 40(7):14-17.
- [4] 潘帅. 新型高分子抗菌剂的合成与性能研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2011.
- Pan Shuai. Study on the synthesis and properties of new polymer antibacterial agents[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2011.
- [5] 张宇, 赵晨阳, 王阳, 等. 复合抗菌高分子材料的研究现状及应用前景 [J]. 广东化工, 2016, 43(17):73-74.
- Zhang Yu, Zhao Chenyang, Wang Yang, et al. Research status and application prospects of composite antibacterial polymers[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(17):73-74.
- [6] 彭如群, 谢小保, 李金兰, 等. 抗菌塑料的应用及抗菌性能评价 [J]. 塑料工业, 2011, 39(10):95-98.
- Peng Ruqun, Xie Xiaobao, Li Jinlan, et al. Study on the application of antibacterial plastics and assessment criteria of antibacterial property[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(10):95-98.
- [7] 吴远根, 邱树毅, 王啸. 非缓释高分子季铵盐型抗菌材料的制备 [J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(12):80-84.
- Wu Yuangen, Qiu Shuyi, Wang Xiao. Preparation of the non-leaching bactericidal materials that containing macromolecular quaternary ammonium salts[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2008, 30(12):80-84.
- [8] Kim L, Alexander M K. Surpassing Nature: Rational Design of Sterile-surface Materials[J]. TREN DS in Biotechnology, 2005, 23:343-348.
- [9] 刘耀斌, 李彦锋, 拜永孝. 高聚物抗菌材料的研究现状及展望 [J]. 材料导报, 2010, 24(7):123-127.
- Liu Yaobin, Li Yanfeng, Bai Yongxiao. Research status and prospect of polymeric antibacterial material[J]. Materials Reports, 2010, 24(7):123-127.
- [10] 左华江, 温婉华, 吴丁财, 等. 高分子抗菌剂的研究现状 [J]. 化工进展, 2013, 32(3):604-609.
- Zuo Huajiang, Wen Wanhua, Wu Dingcai, et al. State-of-the-art of antibacterial polymers[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(3):604-609.
- [11] 马威, 拓婷婷, 张淑芬. 抗菌剂研究进展 [J]. 精细化工, 2012, 29(6):521-525.
- Ma Wei, Tuo Tingting, Zhang Shufen. Research and development of antibacterial agent[J]. Fine Chemicals, 2012, 29(6):521-525.
- [12] Zuo Huajiang, Wu Dingcai, Fu Ruowen. Preparation of antibacterial poly(methyl methacrylate) by solution blending with water-insoluble antibacterial agent poly[(tert-butyl amino)ethyl methacrylate][J]. J. Appl. Polym. Sci., 2012, 125(5):3 537-3 544.
- [13] 罗文彬. 新型多孔载银抗菌剂的研制和灭菌性能评价 [D]. 成都: 四川大学, 2003.
- Luo Wenbin. Preparation of a new type of inorganic antibacterial and evaluation of its antibacterial activity[D]. Chengdu: Sichuan University, 2003.
- [14] 冯学愚, 吴远根, 邱树毅. 以 γ -氯丙基三甲氧基硅烷作活化剂共价修饰季铵盐的纳米 SiO_x 粉体的抗菌性的研究 [J]. 功能材料, 2008, 30(12):1 534-1 537.
- Feng Xueyu, Wu Yuangen, Qiu Shuyi. Study on the antibacterial activity of nanometer SiO_x which was covalently bonded with quaternary ammonium salts with γ -chloropropyl trimethoxy siloxane as active agents[J]. Journal of Functional Materials, 2008, 30(12):1 534-1 537.

欢迎投稿、欢迎订阅、欢迎刊登广告