丙烯酸系列化学品

水性抗菌羟基丙烯酸树脂的制备及性能

王若男[1,2]，邹 滔[1,2]，彭开美[1,2]，周 曦[1,2]，涂伟萍[1,2]，胡剑青[1,2*]
（1. 华南理工大学 化学化工学院，广东 广州 510640；2. 广东省绿色化学产品技术重点实验室，广东 广州 510640）

摘要：以甲基丙烯酸甲酯（MMA）、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、丙烯酸羟丙酯(HPA)为单体，过氧化二苯甲酰（BPO）为引发剂，乙醇为助溶剂，采用半连续溶液聚合法合成得到了水性羟基丙烯酸树脂（hs-WA），再用三乙胺（TEA）中和，最后引入季铵盐抗菌剂 3-（甲氧基硅烷基）丙基二甲基十八烷基氯化铵（TSA），合成得到了水性抗菌羟基丙烯酸树脂（hs-WAT）。利用 FTIR、^{1}HNMR、接触角、SEM、TG 和 DSC 对样品进行了分析，并采用菌落计数法和抑菌圈法对样品进行了抗菌测试。结果表明：引入 TSA 反应后，树脂的表面形貌没有改变；水接触角从 78.5°增大至 87.5°；样品的分解温度范围为 299~456 ℃，热稳定性提高；聚合物链柔韧性增强（T_g= 8.3 ℃）。抗菌性能分析表明：当引入 TSA 的质量分数为 4%（以树脂的固含量计）时，hs-WAT 膜对大肠杆菌（革兰氏阴性菌）以及金黄色葡萄球菌（革兰氏阳性菌）的杀灭率达 99.9%以上，TSA 未发生迁移，合成的聚合物为水性非渗透性接触型抗菌材料。

关键词：羟基丙烯酸树脂；TSA；抗菌聚合物
中图分类号：TQ322.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1003-5214 (2019) 02-0336-06

Preparation and Properties of Anti-bacterial Waterborne Hydroxyl Polyacrylate

WANG Ruo-nan[1,2], ZOU Tao[1,2], PENG Kai-mei[1,2], ZHOU Xi[1,2], TU Wei-ping[1,2], HU Jian-qing[1,2*]
（1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology,Guangzhou* 510640, *Guangdong, China*; 2. *Guangdong Provincial Key Laboratory of Green Chemical Technology, South China University of Technology,Guangzhou* 510640, *Guangdong, China*）

Abstract: Waterborne hydroxyl polyacrylate(hs-WA) was synthesized by semi-continuous solution polymerization using methyl methacrylate(MMA),butyl acrylate (BA), acrylic acid (AA) and hydroxypropyl acrylate (HPA) as monomers, benzoyl peroxide (BPO) as intiator, ethanol as co-solvent and triethylamine (TEA) as neutralizer.Then, quaternary ammonium salt antibacterial agent, 3-(methoxysilyl) propyldimethyloctadecyl ammonium chloride (TSA) was introducedand reacted with hs-WA to synthesize an antibacterial waterborne hydroxy polyacrylate (hs-WAT).The samples were characterized by FTIR, ^{1}HNMR, contact angle measurement, SEM, TG and DSC.Their antibacterial properties were tested by colony counting method and inhibition zone method.The results showed that the introduction of TSA did not change the surface morphology of hydroxyl polyacrylate, but made the water contact angle increase from 78.5° to 87.5°. The thermal properties of samples were enhanced and their decomposition temperatures were between 299 ℃ and 456 ℃. In addition, the introduction of TSA improved the polymer chain flexibility, the minimum glass transition temperature (T_g) of samples was 8.3 ℃. When the mass fraction of TSA was 4% based on the solid content of the resin, the as-prepared hs-WAT film could eliminate over 99.9% of Gram-negative bacteria (*E. coli*) and Gram-positive bacteria (*S.aureus*) and no inhibition zone formed, which indicated that TSA did not migrate and the synthesized hs-WAT was a non-permeable contact antibacterial material.

收稿日期：2018-05-04; **定用日期：**2018-09-28; **DOI:** 10.13550/j.jxhg.20180319
基金项目：广东省自然科学基金（2018A030313483）
作者简介：王若男（1994—），女，硕士生。**联系人：**胡剑青（1975—），男，副研究员，E-mial：glennhu@scut.edu.cn

Key words: waterborne hydroxyl polyacrylate; TSA; antimicrobial polymer
Foundation item: Natural Science Foundation of Guangdong Province (2018A030313483)

随着全球范围内流行性疾病的传播，抗菌药物和卫生学日益受到人们的重视[1]。抗菌药物的创造和发展显著地降低了人类的细菌感染率，但是其滥用导致了细菌耐药性的产生[2]。常见的抗菌剂主要有常规抗菌物[3]、掺杂型抗菌聚合物、结构型抗菌聚合物等。其中只有结构型抗菌聚合物中抗菌分子不会扩散，不会耗尽，具有良好的稳定性和非挥发性，抗菌功效持久，并且在很大程度上不会产生耐药性[4-6]。

苯扎氯铵这类结构的季铵盐是一种杀菌剂，由多马克最早发现[7-8]。由于其能与带净负电的微生物细胞膜结合，扰乱其细胞膜外层及细胞质膜，并且微生物是在长久进化的过程中呈现出负电荷的特性，这种静电作用的抗菌方式使得其几乎不会产生耐药性[9-10]。此后季铵盐类杀菌剂作为消毒剂进行了广泛探索，但是大量使用这种小分子量的季铵盐类杀菌物会造成环境的污染。水性丙烯酸树脂具有较好的保光性、耐候性、耐化学品性、无污染、无毒性、无刺激等许多优异的特性，广泛应用于医疗、医药、家居等行业，但是目前很少有研究将季铵盐杀菌结构引入至水性丙烯酸树脂链上。

因此，本文拟将季铵盐结构接枝到水性丙烯酸聚合物链中，既可以解决小分子杀菌物质的扩散性问题又可以保持它的抗耐药性，研究同时可为其他杀菌分子和聚合物分子的改性提供思路的参考[11-12]。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

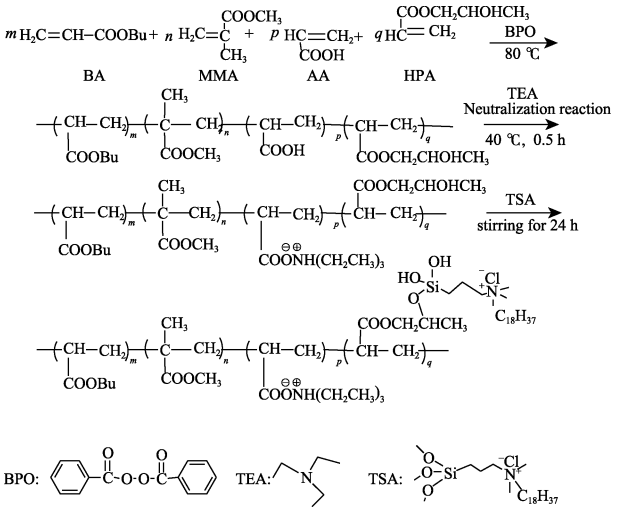
甲基丙烯酸甲酯（MMA），丙烯酸丁酯（BA）、三乙胺（TEA），AR，天津大茂化学试剂厂；丙烯酸（AA），AR，天津福晨化学试剂厂；丙烯酸羟丙酯（HPA）、过氧化苯甲酰（BPO），AR，阿拉丁生化科技股份有限公司；乙醇，AR，广东光华科技股份有限公司；3-（甲氧基硅烷基）丙基二甲基十八烷基氯化铵（TSA），质量分数 65%，上海麦克林生化科技股份有限公司；水为实验室自制去离子水。

Nicolet6700 傅里叶红外光谱仪，美国 Nicolet 公司；AVANCE Ⅲ HD 400 核磁共振波谱仪，Bruker 公司；JC2000C1 Powereach 1 静滴接触角测量仪，上海中晨公司；SU-82220 扫描电镜，日本日立公司；SDT-Q600 热重分析仪，美国 TA 仪器公司；DSC204C 型差示扫描量热分析仪，德国 Netzach 公司；SHA-2A 振荡摇床，常州万丰仪器制造有限公司；LHS-150SC 恒温恒湿培养箱，常州万合仪器制造有限公司；HS-1300-U 超净工作台，三智精密仪器科技有限公司；HD-E804-34A 鼓风干燥箱，海达国际仪器有限公司。

1.2　水性抗菌丙烯酸树脂的合成

在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计和蠕动泵的 250 mL 四口烧瓶中，加入 1/3 质量的单体（5.23 g MMA、5.23 g BA、0.67 g AA、3.87 g HPA）、1/4 质量的引发剂（BPO 0.315 g）、1/2 质量的醇水溶液（9.5 g 乙醇和 19.5 g 水），开动搅拌装置升温至 80 ℃，反应 15 min 后，滴加剩下的 2/3 质量的单体（10.46 g MMA、10.46 g BA、1.34 g AA、7.74 g HPA）与 1/2 质量的引发剂（BPO 0.63 g），滴加时间 3 h，滴完后补加 1/2 质量的醇水溶液、1/4 质量的引发剂，继续反应约 3 h，降温至 40 ℃，搅拌下，加三乙胺，继续反应 0.5 h 中和至中性，冷却后倒出，测得固含量为 42%，其中，单体总用量为 15.69 g MMA、15.69 g BA、2.01 g AA、11.61 g HPA，溶剂总用量为 19 g 乙醇和 39 g 水，引发剂 BPO 总用量为 1.26 g。

取 20 g 树脂 4 份，分别加入 TSA 0.129 g、0.258 g、0.387 g、0.516 g，30 ℃恒温搅拌 24 h，引入 TSA 的质量分数为 1%、2%、3%、4%（以树脂的固含量计，下同）的改性羟基丙烯酸，记为：hs-WAT1、hs-WAT2、hs-WAT3、hs-WAT4。合成路线如下所示：



1.3　固含量测定

采取质量分析法测量。称取 2 g 树脂加入质量 m 的恒重烧杯中，称其质量 m_1，将烧杯放在（120±3）℃

真空干燥箱中 2 h。再取出至干燥器中冷却到室温称重。重复称重过程，直到前后两次误差在 0.01 g 内。记录天平读数 m_2。固含量（X）计算公式如式（1）：

$$X/\% = \frac{m_2 - m}{m_1 - m} \times 100 \quad (1)$$

1.4 性能测定

FTIR 分析：样品的红外光谱分析法采用溶液涂覆法。测试范围：4000~600 cm^{-1}。

^{1}HNMR 分析：将制好的样品膜溶于 DMSO-d_6 中，在室温下进行测试。

接触角测试：25 ℃，每块膜上取 3 个点测得。

SEM 测试：将样品表面固定于样品台上，喷金，用扫描电子显微镜对样品进行观测。

TG 测试条件：温度范围 30~600 ℃，升温速率：10 ℃/min，N_2 氛围。

DSC 测试条件：温度扫描范围–80~120 ℃，升温速率：10 ℃/min，N_2 氛围。

抗菌测试：用菌落计数法[13-14]确定样品膜对金黄色葡萄球菌（*S.aureus*，ATCC29213 革兰氏阳性）以及大肠杆菌（*E.coli*，ATCC25922 革兰氏阴性）的抗菌活性。样品膜正面接种 100 μL 菌群浓度为 1×10^5 CFU/mL 菌液，恒温培养 8 h 后将水与菌液按体积比 9999∶1 稀释，涂布培养 12 h，对比空白组菌落数计算菌落减少率（K，%）从而确定抗菌效果，按式（2）计算。

$$K/\% = (A-B)/A \times 100 \quad (2)$$

式中：A 为空白组生长菌落数；B 为各浓度样品的菌落数。

抑菌圈测试[15]：将 120 μL 测试菌液均匀涂抹在琼脂培养基上，待表面菌液吸收，将边长为 1 cm×1 cm 的待测样品膜经紫外测试 30 min 后贴在培养基表面。在 37 ℃恒温恒湿环境下培养 24 h，观察抑菌圈的情况。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 和 ^{1}HNMR 测试

本文选择 TSA 加入量最多的样品 hs-WAT4 与空白样品 hs-WA 进行红外和 ^{1}HNMR 测试，TSA 的加入量多，特征峰更明显。样品 hs-WA 和 hs-WAT4 的红外与 ^{1}HNMR 测试结果见图 1、2。由图 1 可知，在 hs-WA 中 3556 cm^{-1} 是—OH 的特征峰，2935 cm^{-1} 为甲基、亚甲基的吸收峰，1733 cm^{-1} 处强而尖的吸收峰为—C═O 的特征吸收峰，1060 cm^{-1} 为 C—O—C 面外伸缩振动峰。与 hs-WA 不同的是，hs-WAT4 在 3537 cm^{-1} 处—OH 的伸缩振动吸收峰的峰面积小于 hs-WA 中—OH 的峰，说明有部分—OH 与 TSA 分子上的—$Si(OMe)_3$ 发生偶联反应，并且在 1163 和 1060 cm^{-1} 出现的 C—O—C 面外伸缩振动峰和硅氧键的伸缩振动峰，其峰强度明显大于 hs-WA，说明改性后聚合物的 Si—O—C 键和—C—O—多于改性前，表明 TSA 已成功与聚合物反应[16]。958 cm^{-1} 为季铵盐的特征吸收峰[17]，进一步证明 TSA 已引入羟基丙烯酸树脂中。由图 2 可知，与 hs-WA 不同的是，hs-WAT4 多了一些峰面积小的新的吸收峰，如 δ 2.63 为 Si—O—CH_2 的质子峰、3.38 为—N^+—CH_2—的质子峰、3.02 为—N^+—CH_3 的质子峰，同样表明 TSA 已引入羟基丙烯酸树脂中。

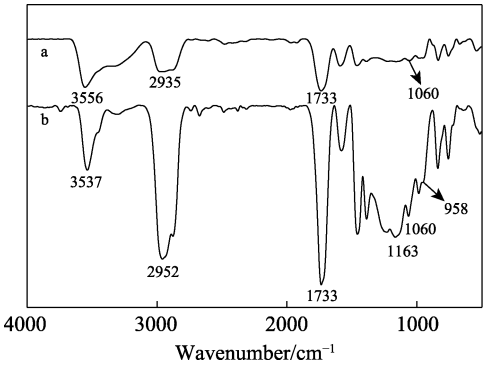


图 1 hs-WA（a）、hs-WAT4（b）的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of hs-WA (a) and hs-WAT4 (b)

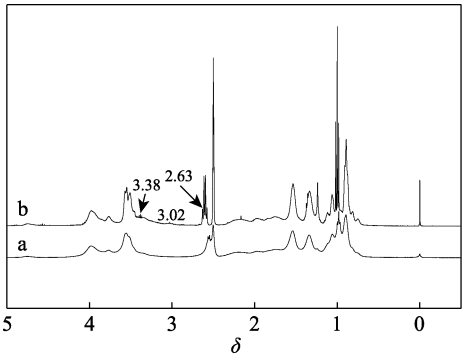


图 2 hs-WA（a）、hs-WAT4（b）的 ^{1}HNMR 谱图

Fig. 2 ^{1}HNMR spectra of hs-WA (a) and hs-WAT4 (b)

2.2 接触角

样品接触角测试结果见表 1。

表 1 样品接触角测试结果

Table 1 Water contact angles of samples

	样品编号				
	hs-WA	hs-WAT1	hs-WAT2	hs-WAT3	hs-WAT4
接触角/(°)	78.5	82.0	83.3	85.0	87.5

由表 1 可以看出，未加入抗菌物质的空白丙烯酸膜与水的接触角为 78.5°，加入抗菌单体后膜的接触角变大，膜的亲水性降低。这可能是由于 TSA 的

引入，与分子链中羟基反应，羟基减少，亲水基团减少，亲水性降低；另外，引入 TSA 后，聚合物增加 18 个碳的长烷基链[18]与疏水基团—Si(OR)$_3$[19]，导致膜的疏水性增强。因而，膜表面的亲水性降低，表面能增大，接触角增大。膜的亲水性降低可以提高膜的防水和防污性能[20]。

2.3　SEM 测试分析

样品 hs-WA 和 hs-WAT3 的测试结果见图 3。

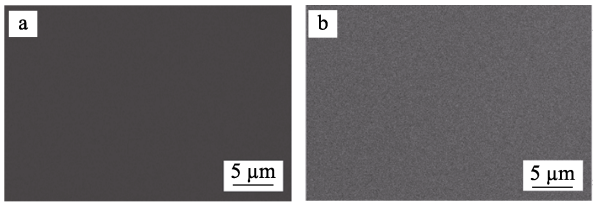


图 3　样品 hs-WA (a) 与样品 hs-WAT3 (b) 的扫描电镜分析图

Fig. 3　SEM images of hs-WA (a) and hs-WAT3 (b)

由图 3 所示，由于计算得到单体 TSA 的接枝率仅为 1.95%，发生缩合的羟基也较少，没有对树脂结构产生显著影响，膜表面形貌没有明显差异。图中 hs-WA 与 hs-WAT3 的表面光滑没有褶皱也没有断裂，可以避免微生物黏附物通过机械“铆合”作用渗入涂层内部，有一定的物理抑菌作用[21]，并且 TSA 的引入使膜具有了杀菌性能[22]。

2.4　聚合物膜的 TG 测试。

为了研究加入 TSA 对树脂的热稳定性能变化的趋势，作者选用 hs-WA 与 hs-WAT1、hs-WAT2、hs-WAT3 进行测试，4 个样品测试结果足以表明其变化趋势。样品的 TG 曲线与 DTG 曲线见图 4、5，热分析数据见表 2。由 TG 和 DTG 曲线可以看出，样品有两个分解阶段，分别是 100~246 ℃和 299~456 ℃。第一阶段失重主要是水分及一些小分子挥发，失重率小于 10%[23]。299~456 ℃为主分解阶段，失重率大于 50%，此时样品膜快速分解。在第二阶段，样品 hs-WA、hs-WAT1、hs-WAT2、hs-WAT3 达到最大分解速率时的温度分别为 392.97、394.95、395.00 和 395.69 ℃，温度略微升高。这是由于随着 TSA 添加量增大，TSA 中的—Si (OMe)$_3$ 基团能迅速形成 Si—O—C 共价键，Si—O 的键能高于 C—C 的键能，热稳定性表现出上升的趋势[24]。残余量分别是 0.495%、1.270%、1.760%、1.880%，残余量增加是由于其中的 Si 元素含量伴随 TSA 增加而增加[25]。这表明，随着 TSA 加入量的增加，聚合物热稳定性能得到了一定提升。

2.5　样品 DSC 测试分析

样品的 DSC 测试结果见图 6。

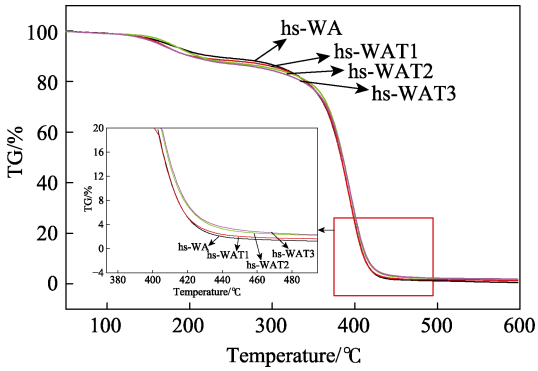


图 4　样品的 TG 曲线

Fig. 4　TGcurves of samples

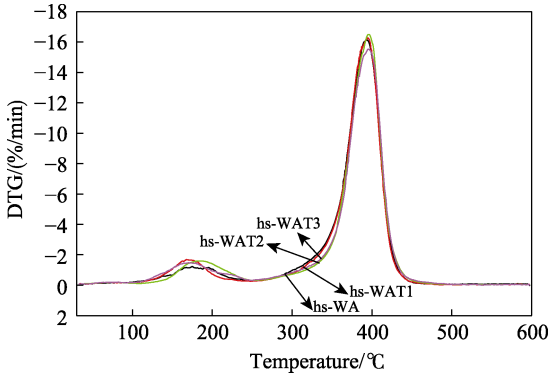


图 5　样品的 DTG 曲线

Fig. 5　DTG curves of samples

表 2　样品热分析数据

Table 2　Typical data of thermal analysis for samples

样品	T_{max1}/℃	T_{max2}/℃	PMLR$_1$/(%/min)	PMLR$_2$/(%/min)	600 ℃残余量/%
hs-WA	181.99	392.97	1.15	16.16	0.495
hs-WAT1	168.50	394.95	1.67	16.27	1.270
hs-WAT2	186.39	395.00	1.59	16.49	1.760
hs-WAT3	172.00	395.69	1.47	15.51	1.880

注：T_{max1}、T_{max2} 分别为第一、二阶段最大分解速率时温度；PMLR$_1$、PMLR$_2$ 分别为第一、二阶段的最大分解速率。

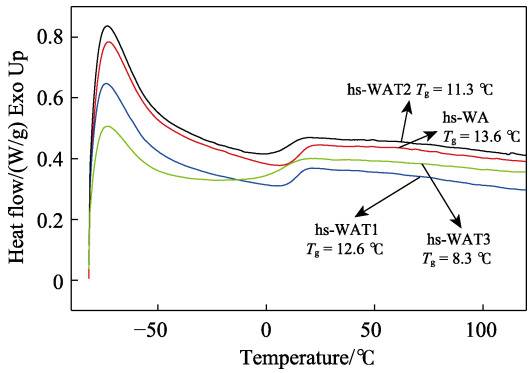


图 6　样品的 DSC 曲线

Fig. 6　DSC curves of samples

通过 DSC 分析可知，样品 hs-WA、hs-WAT1、hs-WAT2、hs-WAT3 的玻璃化转化温度（T_g）分别

是 13.6、12.6、11.3、8.3 ℃，聚合物 T_g 随着 TSA 的加入量增加而降低。这是因为 TSA 中的—$Si(OMe)_3$ 与羟基丙烯酸中的—OH 反应，使得分子链中羟基含量减少，范德华力作用减弱[26]，链的旋转和运动更加灵活，玻璃化温度降低，则链的柔韧性增强，膜弯曲性增大[22]。

2.6　抗菌与抑菌测试分析

样品的抗菌和抑菌测试结果见图 7、8，抗菌活性与接触后所存活菌落数见表 3。

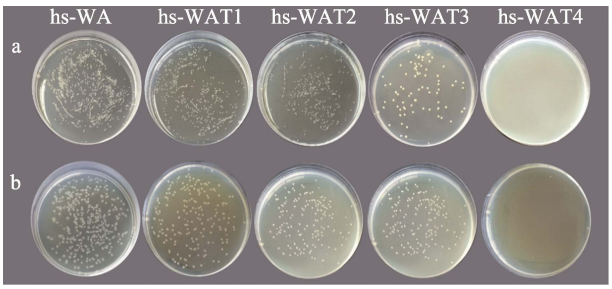


图 7　样品对金黄色葡萄球菌（a）与大肠杆菌（b）的抗菌活性

Fig. 7　Anti-microbial activities of samples against *S.aureus* (a) and *E.coli* (b)

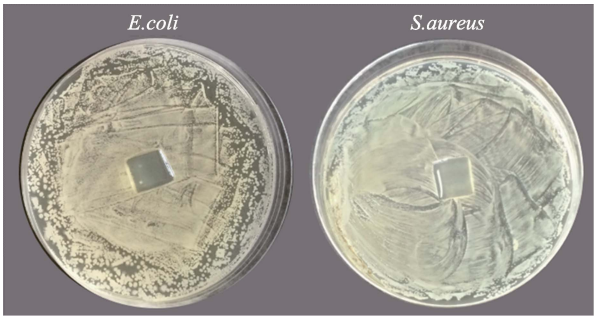


图 8　样品 hs-WAT4 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌测试

Fig. 8　Leaching test of hs-WAT4 for *S. aureus* and *E.coli*

表 3　样品的抗菌活性

Table 3　Antimicrobial activities of samples

样品名	*w*(TSA)/%	杀菌率/%	
		金黄色葡萄球菌	大肠抗菌
hs-WA	0	—	—
hs-WAT1	1	50.70	51.5
hs-WAT2	2	64.99	61.0
hs-WAT3	3	90.80	99.0
hs-WAT4	4	99.99	99.99

注：—表示未检测到相关数据。

由图 7、8 可见，膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌产生抗菌作用并且膜的周围没有产生抑菌圈，表明 TSA 成功化学键合至分子侧链中，未发生迁移。由表 3 可知，通过对含有不同 TSA 浓度的样品膜进行了抗菌测试，用菌落计数的方法对比样品膜的抗菌性能。当 TSA 的质量分数达到 3%时，对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌量都达到 90%，当 TSA 的质量分数达到 4%时，样品膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的杀灭率达到 99.9%以上，表现出了良好的抗菌活性。因此，随着 TSA 的引入量增加，膜表面电荷密度随之增大，膜的抗菌能力增强。

3　结论

（1）通过 TSA 分子上的—$Si(OMe)_3$ 与合成的水性羟基丙烯酸树脂上的羟基发生偶联反应将 TSA 引入树脂中。制备流程简单，反应条件温和。

（2）菌落计数法显示，当原料 TSA 加入量为 4%（以树脂的固含量计）时，对细菌的杀灭率达到 99.9%，抑菌测试没有看到抑菌圈，表明 TSA 未迁移出来，合成的聚合物为水性非渗透性接触型抗菌材料。

（3）通过对聚合物进行结构表征，表明 TSA 与 hs-WA 发生链接反应，树脂的表面形貌没有改变，表面疏水性能增强，表面自由能增大，聚合物链柔韧性更强。因此，利用 TSA 引入水性羟基丙烯酸能够改善树脂的基本性能，对于制备抗菌材料具有较好的应用前景。

（4）本文合成的水性抗菌羟基丙烯酸树脂，只引入一种抗菌物质，抗菌机理单一，今后可以在主链中继续引入不同抗菌机理的物质，使得聚合物中不同抗菌机理的物质，同时作用于细菌，这样抗菌作用增强，细菌更难产生耐药性。

参考文献：

[1] Willyard C. The drug-resistant bacteria that pose the greatest health threats[J]. Nature, 2017, 543: 15.

[2] Kugel A, Stafslien S, Chisholm B J. Antimicrobial coatings produced by “tethering” biocides to the coating matrix: A comprehensive review[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 72(3): 222-252.

[3] Lam S J, Wong E H H, Boyer C, *et al*. Antimicrobial polymeric nanoparticles[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 76(1): 40-64.

[4] Tiller J C, Liao C J, Lewis K, *et al*. Designing surfaces that kill bacteria on contact[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2001, 98(11): 5981-5985.

[5] Liu Haidi (刘海弟), Yue Renliang (岳仁亮), Zhang Jingkun (张婧坤), *et al*. Preparation of trichlosan/SiO_2 composite material and investigation into its antibacterial peformance[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2011, 28(11): 1046-1050.

[6] Milovi N M, Wang J, Lewis K, *et al*. Immobilized *N*-alkylated polyethylenimine avidly kills bacteria by rupturing cell membranes with no resistance developed[J]. Biotechnology& Bioengineering, 2005, 90(6): 715-722.

[7] Xue Y, Xiao H, Zhang Y. Antimicrobial polymeric materials with quaternary ammonium and phosphonium salts[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2015, 16(2): 3626-3655.

（下转第 353 页）