

功能材料

基于丁香酸改性的阳离子水性聚氨酯 制备及抗菌性能

王延蕾, 杨盼盼, 杨建军*, 吴庆云, 吴明元, 张建安, 刘久逸

(安徽大学 化学化工学院 安徽省水基高分子材料高性能化工程实验室, 安徽 合肥 230601)

摘要: 以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG) 和 1,4-丁二醇 (BDO) 为原料, 采用含叔胺基团的扩链剂 3-二甲氨基-1,2-丙二醇 (DMAD) 与生物基抗菌剂丁香酸 (SGA) 进行季铵化反应, 制备了一系列水性聚氨酯 (SWPU) 乳液和薄膜。采用 FTIR、¹HNMR 对 SWPU 薄膜进行了表征, 并对 SWPU 乳液的粒径进行了测定, 通过 SWPU 薄膜的 DSC、力学、水接触角、抑菌圈测试, 考察了 SGA 用量对 SWPU 薄膜力学性能、疏水性和抗菌能力的影响。结果表明, 由 $n(\text{IPDI}) : n(\text{PTMG}) : n(\text{DMAD}) : n(\text{BDO}) : n(\text{SGA}) = 11 : 3 : 5 : 1 : 5$ 制备的 SWPU-3 乳液和薄膜性能最佳, SWPU-3 乳液的平均粒径为 19.3 nm, 具有 6 个月以上的状态稳定期; SWPU-3 薄膜玻璃化转变温度为 $-29.02\text{ }^{\circ}\text{C}$, 水接触角为 79.1° , 拉伸强度为 35.6 MPa, 断裂伸长率为 987.7%, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出 99.1% 以上的抗菌活性。SWPU 薄膜基于季铵盐和酚酸协同抗菌机理, 采用接触杀伤的抗菌方式而非抗菌成分的释放。

关键词: 丁香酸; 抗菌性能; 阳离子水性聚氨酯; 中和剂; 力学性能; 功能材料

中图分类号: TQ323.8 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 06-1265-07

Preparation and antibacterial properties of syringic acid-modified cationic waterborne polyurethane

WANG Yanlei, YANG Panpan, YANG Jianjun*, WU Qingyun, WU Mingyuan,
ZHANG Jian'an, LIU Jiuyi

(Engineering Laboratory of High Performance Waterborne Polymer Materials of Anhui Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China)

Abstract: A series of waterborne polyurethane (SWPU) emulsions and films were prepared from quaternization of isophorone diisocyanate (IPDI), polytetrahydrofuran ether diol (PTMG) and 1,4-butanediol (BDO) with chain extender 3-dimethylamino-1,2-propylene glycol (DMAD) containing tertiary amine group and syringic acid (SGA), and characterized by FTIR and ¹HNMR, with the particle size of SWPU emulsions determined. The effects of the SGA amount on the mechanical properties, hydrophobicity and antibacterial activity of SWPU films were evaluated by DSC, mechanical properties, water contact angle and antibacterial zone tests. The results showed that the SWPU-3 emulsion and film prepared at $n(\text{IPDI}) : n(\text{PTMG}) : n(\text{DMAD}) : n(\text{BDO}) : n(\text{SGA}) = 11 : 3 : 5 : 1 : 5$ exhibited the best property, with the SWPU-3 emulsion showing an average particle size of 19.3 nm, and stable for more than 6 months. The SWPU-3 film had a glass transition temperature of $-29.02\text{ }^{\circ}\text{C}$, water contact angle of 79.1° , tensile strength of 35.6 MPa, elongation at break of 987.7%, with the antibacterial activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* of more than 99.1%. The antibacterial mechanism of the SWPU film was attributed to contact killing rather than the release of antibacterial components.

收稿日期: 2024-07-22; 定用日期: 2024-08-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240577

基金项目: 2020 年度安徽省重大科技成果工程化研发项目 (202003c08020015)

作者简介: 王延蕾 (2000—), 男, 硕士生, E-mail: 2313858123@qq.com. 联系人: 杨建军 (1960—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: andayjj@163.com.

Key words: syringic acid; antibacterial properties; cationic waterborne polyurethane; neutralizing agent; mechanical properties; functional materials

随着人们对健康和卫生的重视程度提高, 抗菌产品在各个领域的需求也不断增加。在医疗、食品、家居用品等领域, 需要具有良好抗菌性能的材料来保障使用者的健康和安全^[1-3]。水性聚氨酯(WPU)是一种环境友好的高分子材料, 具有不燃、低毒、无污染等特点, 并具有良好的可加工性。WPU可分为阴离子型、阳离子型和非离子型水性聚氨酯3种类型^[4]。相比阴离子型和非离子型水性聚氨酯, 阳离子型水性聚氨酯(CWPU)分子结构中含有大量阳离子基团, 这些阳离子基团可以与微生物的细胞膜产生相互作用, 从而破坏微生物的结构和功能, 赋予CWPU材料优异的抑菌或抗菌能力^[5]。

在聚氨酯的组成控制和结构优化中, 中和剂是离子型聚氨酯的重要组成部分^[6]。WANG等^[7]以3-二甲氨基-1,2-丙二醇(DMAD)为扩链剂, 不同烷基链长度的溴代烷烃为中和剂进行中和反应, 制备了一系列具有良好抗菌活性的WPU薄膜。但长烷基链的引入增加了分子之间的空隙, 使分子之间的相互作用减弱, 进而降低了薄膜的力学性能。此外, 原料中含有卤素等, 对环境污染性较大, 影响WPU的环境友好性。

天然酚酸是一类在自然界中常见的含有羟基和羧基的有机化合物, 通常具有芳香的气味。天然酚酸广泛存在于植物中, 具有很好的环境友好性^[8]。丁香酸(SGA)是天然酚酸的一种典型代表, SGA分子中含有1个酚羟基, 因而具有较强的抗菌活性。酚羟基能够与细菌细胞膜的脂质分子发生氢键或范德华力相互作用, 导致细胞内外物质的渗透失衡, 最终导致细胞死亡^[9]。

本文拟以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)和1,4-丁二醇(BDO)为原料, 采用含叔胺基团的扩链剂DMAD与SGA进行季铵化反应制备WPU, 促使芳香环结构和酚羟基发生接枝反应, 制备系列CWPU乳液。引入SGA不仅可以优化CWPU的抗菌性能, 与季铵结构形成协同抗菌体系, 而且可以提高CWPU薄膜的力学性能。以期简单实用的SGA功能化CWPU的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

IPDI, 工业级, 万华化学集团股份有限公司; PTMG ($M_n=1000$), 工业级, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; SGA、DMAD、BDO、乙酸(AA)、

二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、丙酮, 化学纯, 上海阿达玛斯试剂有限公司; 营养肉汤培养基(NB)、营养琼脂(NA), 广东环凯微生物科技有限公司; 大肠杆菌(*E. coli*, BGWW23210), 南京便诊生物科技有限公司; 金黄色葡萄球菌(*S. aureus*, FS0041), 中国科学院微生物研究所; 磷酸盐缓冲液(PBS, pH=7.4), 常德比克曼生物科技有限公司; 去离子水, 自制。

Vertex80+Hyperion2000型傅里叶变换红外显微系统(FTIR)、Avance-500 MHz型核磁共振波谱仪(NMR), 德国Bruker公司; Zetasizer Nano ZS90型纳米粒度电位仪, 英国Malvern公司; DSA100型光学接触角测量仪, 德国KRÜSS公司; XLW(M)型智能电子拉力试验机, 济南兰光机电技术有限公司; Q2000型差示扫描量热仪(DSC), 美国TA Instruments公司。

1.2 方法

1.2.1 水性聚氨酯制备

以SWPU-3乳液的制备为例, 具体步骤为: 首先, PTMG经120 °C真空脱水2 h后, 称取8.75 g (8.8 mmol)置于三颈烧瓶中, 在N₂氛围保护下, 向三颈烧瓶中加入7.00 g (31.5 mmol)IPDI、DBTDL (100 μL)和丙酮(2 mL), 在85 °C预聚2 h; 降温后, 将0.26 g (2.9 mmol)BDO、(1.74 g, 14.6 mmol)DMAD逐滴加入到反应体系中, 控温在70 °C左右反应3 h, 期间加入少量丙酮(5~7 mL)调节黏度; 当采用二正丁胺法^[10]测定剩余异氰酸酯基团含量, 达到理论剩余量时, 将反应体系冷却至50 °C以下, 加入2.89 g (14.6 mmol)SGA(或AA)中和反应30 min; 最后, 在高速剪切下, 加入61.92 g去离子水乳化1 h后, 将上述分散体转移到旋转蒸发器中, 脱去残留的丙酮, 得到固含量(质量分数)为25%的SGA改性WPU(SWPU)乳液或AA改性WPU(AWPU)乳液。SWPU合成路线如下所示, 各组分用量如表1所示。

表1 样品的组分用量
Table 1 Composition dosage of samples

WPU	用量/g					
	PTMG	IPDI	DMAD	BDO	SGA	AA
SWPU-1	8.75	7.00	1.04	0.79	1.73	0
SWPU-2	8.75	7.00	1.39	0.53	2.31	0
SWPU-3	8.75	7.00	1.74	0.26	2.89	0
SWPU-4	8.75	7.00	2.08	0	3.47	0
AWPU	8.75	7.00	1.74	0.26	0	0.70

将 *S. aureus* 和 *E. coli* 分别制成 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ CFU/mL 的菌悬液，用无菌聚丙烯薄膜将 50 μ L 的菌悬液分散在样品表面。接种细菌的 WPU 薄膜在 37 $^{\circ}$ C、相对湿度 90% 的恒温恒湿培养箱中孵育 1~4 h，孵育后将样品放入 10 mL 的 PBS 中振荡 30 s，回收并稀释存活细菌，取 100 μ L 稀释后的菌悬液均匀地涂覆于营养琼脂上，于 37 $^{\circ}$ C 下培养 12~16 h 后进行菌落计数。

抑菌圈测试：根据 GB/T 20944.1—2007《纺织品抗菌性能评价第 1 部分：琼脂平皿扩散法》检测 WPU 薄膜的抗菌性及杀菌物质的渗出性^[12]。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 FTIR 分析

图 1 为 WPU 薄膜的 FTIR 谱图。

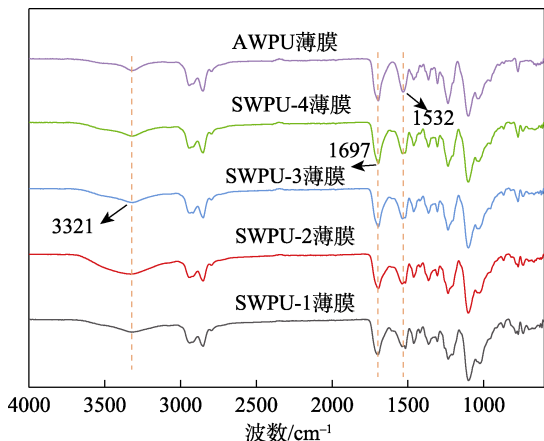


图 1 WPU 薄膜的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of WPU films

从图 1 可以看出，3321 和 1532 cm^{-1} 为 N—H 键的伸缩和弯曲振动吸收峰，1697 cm^{-1} 为 C=O 键的伸缩振动吸收峰，表明 WPU 的成功合成。2250~2280 cm^{-1} 内无明显吸收峰，表明无异氰酸酯基团残留，反应完全。

2.1.2 ¹HNMR 分析

图 2 为 SGA、SWPU-3 薄膜和 AWPU 薄膜的 ¹HNMR 谱图。

从图 2 可以看出，SGA 有 4 种不同的氢， δ 3.80 处为苯环上甲氧基质子的信号峰， δ 7.21 处为苯环上质子的信号峰， δ 9.22 处为酚羟基中质子的信号峰， δ 12.62 处为苯环上羧基质子的信号峰。使用 SGA 为中和剂制备的 SWPU-3 中可以明显观察到酚羟基质子特征峰 (δ 9.22)、甲氧基质子特征峰 (δ 3.80) 和苯环上质子特征峰 (δ 7.21)，而以 AA 为中和剂制备的 AWPU 中并没有出现这些特征峰。表明通过简单的中和反应，成功地将 SGA 中的苯酚结构引入到聚氨酯分子链上。

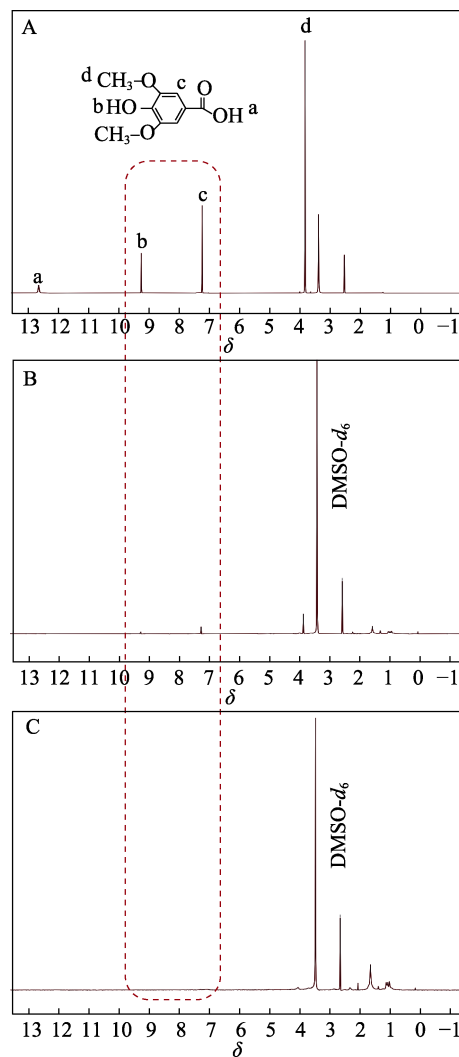


图 2 SGA (A)、SWPU-3 薄膜 (B) 和 AWPU 薄膜 (C) 的 ¹HNMR 谱图
Fig. 2 ¹HNMR spectra of SGA (A), SWPU-3 (B) and AWPU (C) films

2.2 乳液性能分析

图 3 为 WPU 乳液外观图，表 2 为 WPU 乳液的性质数据。



图 3 WPU 乳液外观图
Fig. 3 Images of WPU emulsions

从图 3 和表 2 可以看出，制备的 WPU 乳液粒径较小，状态稳定，经离心测试未发现沉淀，乳液具有 6 个月以上的储存期。随着 DMAD (8.8~17.6 mmol) 和 SGA (8.8~17.6 mmol) 用量的增加，SWPU 乳液 (SWPU-1~SWPU-4) 平均粒径逐渐减小 (42.1~12.1 nm)，

乳液外观逐渐从乳白色变为浅黄色。这是因为, DMAD 为亲水扩链剂, 随着 DMAD 和 SGA 用量的增加, 亲水链段增多, 预聚体易乳化, 乳液粒径减小。SWPU-3 乳液平均粒径 (19.3 nm) 大于 AWPU 乳液平均粒径 (10.6 nm), 这是因为, SWPU-3 使用的中和剂 SGA 含有苯环结构, 苯环的刚性结构和疏水性对聚合物分子链段的亲水性产生影响, 导致乳液粒径增大。

表 2 SWPU 乳液的性质
Table 2 Properties of SWPU emulsions

WPU 乳液	指标			
	离心稳定性	外观	固含量/%	平均粒径/nm
SWPU-1	稳定	乳白蓝光	26	42.1
SWPU-2	稳定	透明蓝光	25	22.4
SWPU-3	稳定	透明泛黄	25	19.3
SWPU-4	稳定	透明泛黄	26	12.1
AWPU	稳定	透明蓝光	25	10.6

2.3 薄膜 DSC 分析

图 4 为 SWPU 薄膜的 DSC 曲线。

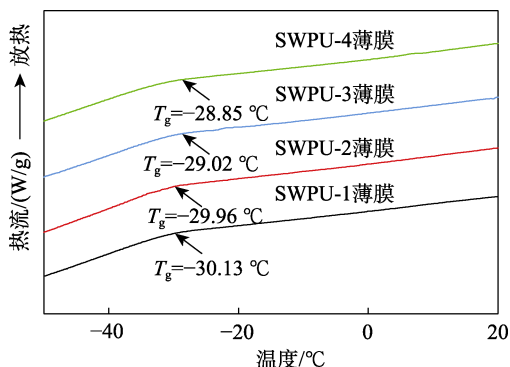


图 4 SWPU 薄膜的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of SWPU films

玻璃化转变温度是衡量微相分离程度的重要指标, 显著影响聚氨酯的力学性能^[13]。由图 4 可知, SWPU-3 薄膜的玻璃化转变温度为-29.02 °C, 随着中和剂 SGA 用量 (8.8~17.6 mmol) 的增加, SWPU 薄膜的玻璃化转变温度从-30.13 °C 提高到-28.85 °C, 表明在聚合物网络中引入酚酸结构后, 其相分离程度变小。这是因为, SGA 作为悬挂在主链上的硬段, 对分子链的内旋转空间阻碍效应较大, 可以阻碍大分子链的运动及单键内旋转, 分子链柔顺性下降, 因此玻璃化转变温度升高。此外, SGA 含有酚羟基, 有利于在分子链间形成氢键, 使聚合物的内聚能增大, 也会提升玻璃化转变温度。

2.4 薄膜力学性能分析

图 5 为 WPU 薄膜的应力-应变曲线。

从图 5 可以看出, AWPU 薄膜的拉伸强度为 8.8 MPa, 断裂伸长率为 1045.0%; SWPU-4 的拉伸

强度为 42.2 MPa, 断裂伸长率为 879.0%。随着 SGA 用量 (8.8~17.6 mmol) 的增加, 薄膜的拉伸强度逐渐增强, 断裂伸率先增加后减小。这是因为, 适量的 SGA 酚酸结构有利于交联网络的形成, 而过多刚性结构的引入则会降低 SWPU 薄膜的柔顺性, 导致断裂伸长率降低。相比于使用 AA 为中和剂的 AWPU 薄膜, 以 SGA 为中和剂的 SWPU-3 薄膜断裂伸长率为 987.7%, 降低了 5.5%, 但拉伸强度为 35.6 MPa, 提高了 305.0%, 薄膜的力学性能显著增强。这是因为, SGA 为聚合物分子链上引入了酚酸结构, 提供了大量氢键的供体或受体, 有利于形成致密的交联网络。另一方面, 苯环作为刚性结构, 也有利于增强 SWPU 薄膜的强度。

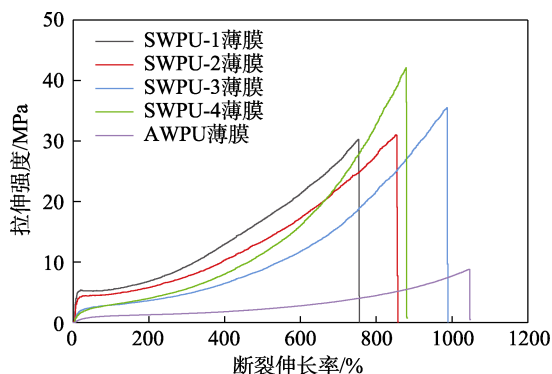


图 5 WPU 薄膜的应力-应变曲线
Fig. 5 Stress-strain curves of WPU films

2.5 薄膜水接触角分析

图 6 为各 WPU 薄膜的水接触角测定结果。

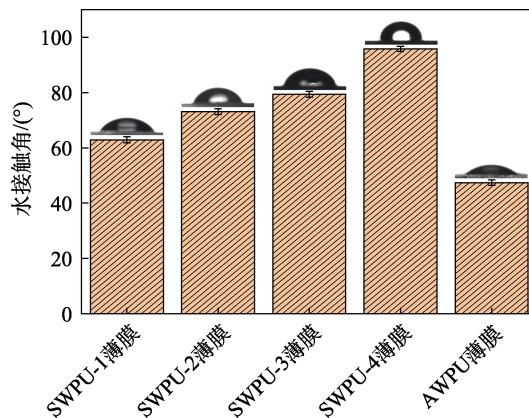


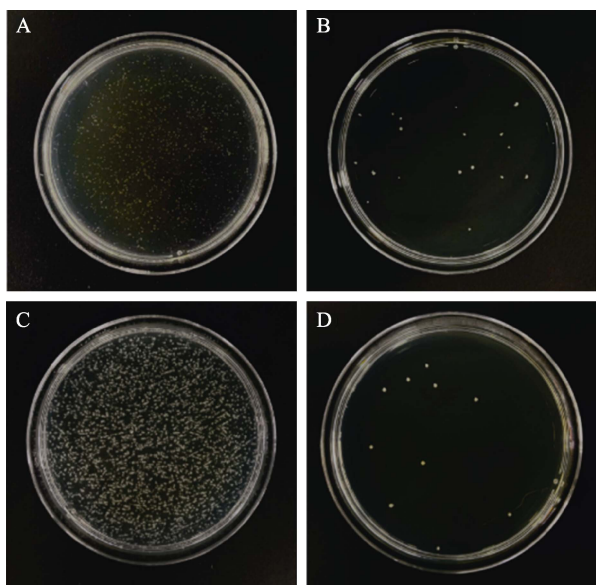
图 6 WPU 薄膜的水接触角
Fig. 6 Water contact angle of WPU films

由图 6 可以看出, 随着 SGA 用量 (8.8~17.6 mmol) 的增加, SWPU 薄膜的水接触角逐渐增大, 从 SWPU-1 薄膜的 62.9° 增加到 SWPU-4 薄膜的 95.8°, 膜表面的疏水性得到改善。与 AWPU 薄膜的水接触角 (47.4°) 相比, SWPU-3 薄膜的水接触角 (79.1°) 更大, 疏水性更强。这是因为, 未添加 SGA 的 AWPU

交联度较小，薄膜致密性较差。随着 SGA 的引入，其自身带有的酚酸结构为分子链提供了大量氢键反应位点，有利于形成致密的分子网络结构，大幅提升了薄膜的疏水性。

2.6 薄膜抗菌性能分析

图 7 为采用平板计数法测定 SWPU-3 薄膜和 AWPU 薄膜的抑菌结果。



A—AWPU 对金黄色葡萄球菌的抑菌结果；B—SWPU-3 对金黄色葡萄球菌的抑菌结果；C—AWPU 对大肠杆菌的抑菌结果；D—SWPU-3 对大肠杆菌的抑菌结果

图 7 AWPU 薄膜和 SWPU-3 薄膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的平板计数测试结果

Fig. 7 Plate count test results of AWPU and SWPU-3 films for *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*

从图 7 可以看出，AWPU 薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抑菌活性均较小，而 SWPU-3 薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出 99.1% 以上的抗菌活性，表明 SGA 的引入赋予了薄膜高效的抗菌性能。这是因为，中和后的季铵盐和天然酚酸具有协同抗菌的能力，季铵盐结构通过静电作用吸引部分阴离子细菌膜，导致细菌膜破裂，进而导致细菌死亡；SGA 则能通过抑制外排泵的方式有效地抑制病原菌的生物膜形成和细胞生长^[14]。

图 8 为大肠杆菌细菌分别与 AWPU 薄膜、SWPU-3 薄膜作用后的 SEM 图。

从图 8 可以看出，经 AWPU 薄膜处理的大肠杆菌，细菌形态规则，细胞壁结构完整（图 8A）；经 SWPU-3 薄膜处理的大肠杆菌，细菌形态发生明显变形，细胞壁发生破裂，细菌内容物流出（图 8B）。这进一步证实了 SGA 改性的 WPU 薄膜具有优异的抗菌性能。

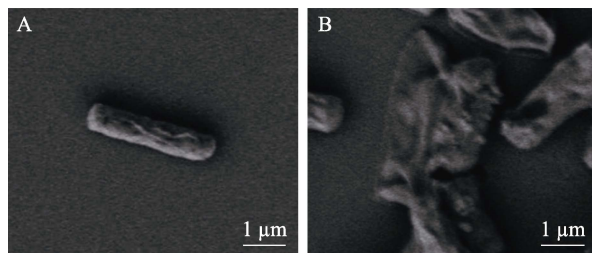
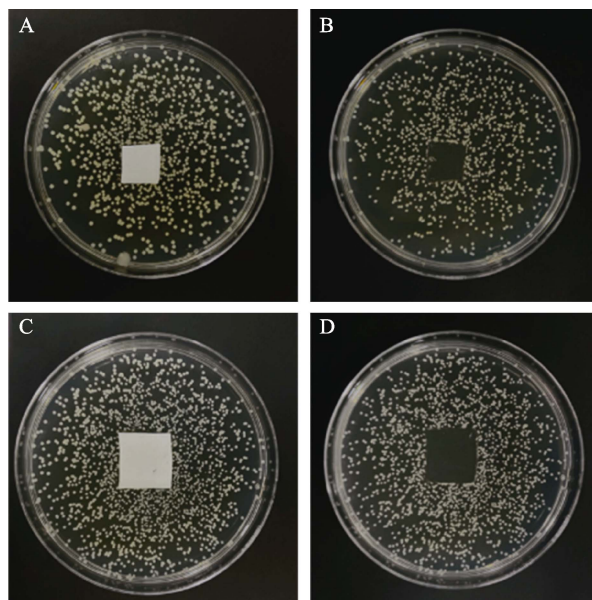


图 8 大肠杆菌细菌分别与 AWPU 薄膜（A）、SWPU-3 薄膜（B）作用后的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of *Escherichia coli* after interaction with AWPU thin film (A) and SWPU-3 thin film (B)

2.7 SWPU 薄膜抗菌机理分析

图 9 为 SWPU-3 薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌实验测试^[15]结果。



A—金黄色葡萄球菌实验结果；B—金黄色葡萄球菌实验结果（取下薄膜）；C—大肠杆菌实验结果；D—大肠杆菌实验结果（取下薄膜）

图 9 SWPU-3 薄膜的抑菌实验结果

Fig. 9 Antibacterial experiment results of SWPU-3 film

由图 9 可看出，SWPU-3 薄膜对周围金黄色葡萄球菌（图 9A）和大肠杆菌（图 9C）的生长未造成影响，未观察到明显抑菌圈；而与 SWPU-3 薄膜所接触的琼脂表面均无菌落产生（图 9B、D），表明样品膜的抗菌性能是基于杀菌活性表面与细菌的接触，而不是抗菌成分的释放。

图 10 为 SGA 改性 WPU 薄膜的抗菌机理示意图。

SGA 具有抗氧化作用，能有效地抑制病原菌的生物膜形成和细胞生长，季铵盐基团和 SGA 基团富集在聚氨酯表面，带正电荷的季铵盐结构可以吸附带负电荷的细菌，细菌表层结构上带负电荷的组成物质在阳离子、疏水表面的特定吸附和膜电位的干扰下，细菌发生强烈的形状变形，产生无法恢复的膜损伤。

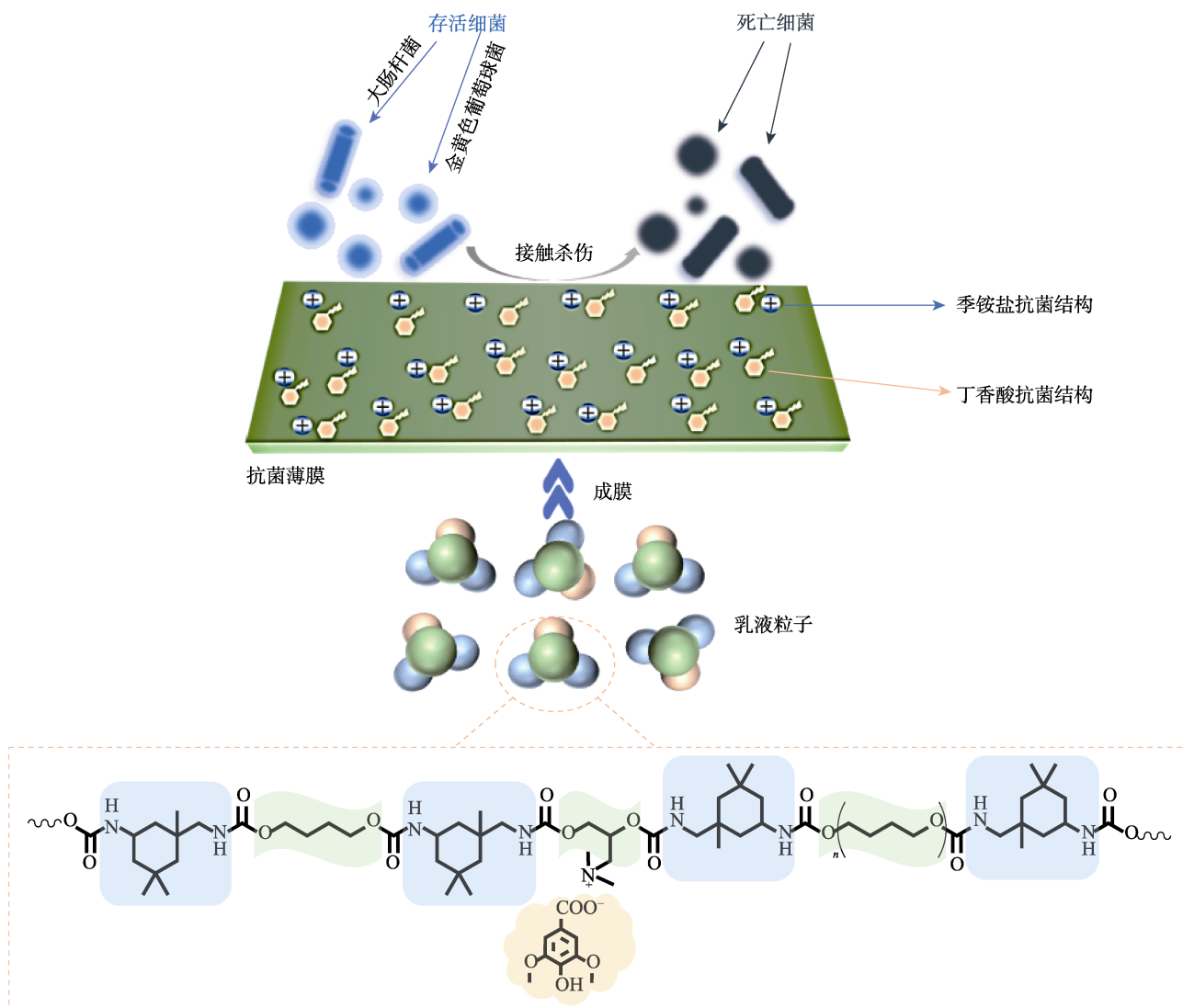


图 10 SWPU 薄膜抗菌机理示意图

Fig. 10 Schematic diagram of antibacterial mechanism of SWPU film

3 结论

本文以 IPDI、PTMG、DMAD、SGA、BDO 为原料, 经季铵化反应, 成功制备了系列阳离子型抗菌 WPU 薄膜。结论如下:

(1) 系列 SWPU 乳液平均粒径较小 (42.1~12.1 nm), 乳液状态稳定。

(2) SWPU 薄膜的玻璃化转变温度为 $-30.13\sim-28.85\text{ }^{\circ}\text{C}$, 聚合物的内聚能增大导致 SWPU 薄膜的玻璃化转变温度升高。

(3) SWPU-3 薄膜的拉伸强度为 35.6 MPa, 较 AWPU 薄膜 (8.8 MPa) 提高了 305.0%; 断裂伸长率为 987.7%, 较 AWPU 薄膜 (1045.0%) 降低了 5.5%; 水接触角 79.1° , 较 AWPU 薄膜 (47.4°) 高 31.7° 。SGA 的引入明显提升了薄膜的力学性能和表面疏水性。

(4) SWPU-3 薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出 99.1% 以上的抗菌活性, SWPU 薄膜通过表

面接触对细菌进行杀灭效果, 并没有抗菌剂的渗出。

本文以生物基抗菌剂 SGA 制备的 SWPU 薄膜, 基于季铵盐和酚酸协同抗菌机理, 采用接触杀伤的抗菌方式, 防止了对环境的污染, 不会导致细菌耐药性。有望在医疗器械、产品包装等方面得到应用。

参考文献:

- [1] RUDLONG A M, MORENO REYES E, GODDARD J M. Synthesis and characterization of antimicrobial hydrophobic polyurethane[J]. *Materials*, 2023, 16: 4446.
- [2] WANG Y L (王延蕾), YANG J J (杨建军), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Research status and latest progress of antibacterial waterborne polyurethanes[J]. *Polyurethane Industry (聚氨酯工业)*, 2024, 39(2): 1-6.
- [3] HU J G (胡继广), YANG J J (杨建军), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Synthesis and properties of waterborne polyurethane-acrylate copolymer emulsion based on anthraquinone dye[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(9): 1923-1929.
- [4] SI L B, YU P, HUANG J, *et al.* Advances in gas-sensitive materials based on polyurethane film, foam, and fiber[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 38: 108528.

(下转第 1330 页)