

抗菌性聚氨酯涂料的最新研究进展

张孜文 杨建军* 吴庆云 吴明元 张建安

(安徽大学化学化工学院与安徽省绿色高分子重点实验室,合肥 230601)

摘 要 聚氨酯凭借其优异的性能被广泛应用于涂料行业,而提高聚氨酯涂料的抗菌性能对延长聚氨酯涂料的使用寿命和拓宽其应用领域具有非常重要的意义。从 3 种抗菌改性方法出发总结了近年来国内外学者在抗菌性聚氨酯涂料方面的研究进展,并列举了一些新思路新方法,展望了抗菌性聚氨酯涂料未来的发展方向。

关键词 抗菌聚氨酯涂料,抗菌改性方法,新思路新方法

Latest research progress of antibacterial polyurethane coating

Zhang Ziwen Yang Jianjun Wu Qingyun Wu Mingyuan Zhang Jianan

(School of Chemistry and Chemical Engineering of Anhui University & Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials of Anhui Province, Hefei 230601)

Abstract Polyurethanes are widely used in coatings industry due to their excellent properties, and the antibacterial properties of polyurethane coatings are very important for prolonging the service life of polyurethane coatings and expanding their application fields. The research progress of antibacterial polyurethane coatings by domestic and foreign scholars in recent years was summarized from three kinds of antimicrobial modification methods, and some new ideas and new methods were listed. Finally, the prospect of the future development of antibacterial polyurethane coatings was put forward.

Key words antibacterial polyurethane coating, antibacterial modification method, new idea and new method

涂料对保护金属、木材或者其他材料表面免受腐蚀、环境降解以及生物降解有非常重要的作用。在食品工业、土壤埋管、海洋结构和废水处理系统中,涂料应用广泛,在这样的环境中,涂料与不同种类的细菌接触,在适宜的条件下细菌会大量繁殖,使涂料原有性质遭到破坏,品质严重下降,甚至腐败变质而报废,因此提高涂料的抗生物降解性对提高涂料的寿命有重要的意义。随着卫生要求的提高,抗菌涂料已广泛应用于医疗器械、储油、儿童玩具和家具等领域^[1-5],其中在医疗器械领域的应用最为广泛。

聚氨酯(PU)材料已广泛用于现代生活的许多方面,如涂料、粘合剂、弹性体、家具、建筑材料、汽车、纤维和合成皮革等领域。它们对许多物质展现出优异的附着力,且具有优异的耐磨性、电性能、耐候性以及耐水性、耐油和耐溶剂性。由于环境和安全问题,科研人员已经开展了大量的研究活动来减

少挥发性有机化合物(VOC)和有害空气污染物的排放,采用水性体系作为涂料和粘合剂。因此,对聚氨酯涂料进行抗菌改性是制得热力学性能优异,生物相容性好的抗菌涂料的一个很好选择。

赋予聚氨酯抗菌性主要有 3 个思路:(1)对涂层的表面进行改性;(2)将有一种或多种纳米材料与乳液混合后成膜;(3)将有反应活性的抗菌剂以化学键合的方式连接到聚氨酯中。笔者主要从这 3 个方面进行阐述和梳理。

1 改性方法

1.1 表面改性

表面改性是对聚氨酯涂膜的表面进行改性,将抗菌剂通过范德华力或者化学键牢牢地吸附在涂膜的表面,使涂膜拥有抗菌性。

Gotzmann 等^[6]采用物理气相沉积技术将铜-银的混合物沉积在聚氨酯基体表面形成铜-银镀层,并

基金项目:安徽省 2017 年度科技攻关项目(1704a0902018);安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2016A792)

作者简介:张孜文(1995-),男,硕士,主要从事抗菌性水性聚氨酯涂料研究。

联系人:杨建军,教授,博士生导师。

研究了铜和银 2 种金属的抗菌性能,重点研究了 2 种金属的协同作用,涂层上的铜和银,形成了银和铜簇均匀的分布,簇大小为 10~50nm。抗菌研究表明不同涂层对大肠杆菌的抗菌作用随银含量的增加而增加,然而 2 种金属并没有协同作用。

聚多巴胺(PDA)与贻贝粘附蛋白具有相似的分子结构,PDA 的邻苯二酚基团经过氢键、静电相互作用和 π - π 与各种表面的相互作用,使材料具有良好的细胞/组织粘附性能,这为制备抗菌材料提供了新的思路。可以将 PDA 作为聚氨酯与抗菌剂连接起来的桥梁,即 PDA 将聚氨酯膜包覆起来,然后 PDA 通过其活性邻苯二酚与胺基团连接抗菌剂。Luo 等^[7]将壳寡糖(COS)修饰到聚氨酯膜表面,并表征了原始和改性聚氨酯膜的表面组成、形态、亲水性和表面能。PDA 包覆聚氨酯后形成 D-PU 膜,采用 PDA 层中存在的儿茶酚官能团和胺基团,COS 可以通过去质子化与 PDA 层的分子间发生迈克尔加成反应固定在 D-PU 膜表面上。采用 PDA 和 COS 修饰后,聚氨酯膜的表面粗糙度和亲水性明显提高;经 COS 进一步修饰后聚氨酯膜的抗菌活性明显增加,且其表面更有利于胚胎成纤维细胞的粘附和增殖。Xu 等^[8]提出了一种赋予聚氨酯基材抗菌/防污性能的简单,温和的表面改性工艺。在研究中,他们采用 PDA 包覆聚氨酯,然后通过 PDA 涂层中的活性邻苯二酚和胺基团将加入的硝酸银(AgNO_3)吸附到表面上。同时,被吸附的银离子通过 PDA 涂层这个桥梁还原成银纳米粒子(Ag NPS),形成具有良好抗菌性能的涂层。最后,通过迈克尔加成反应将含氟单体(F-SH)附着在 PDA 表面上,以达到疏水防污效果。抗菌研究表明,F-SH 与 Ag NPS 有协同抗菌作用,此外经 F-SH 进一步修饰的涂层能显著降低血小板粘附,因此该涂层在预防细菌污染和血管内导管相关感染方面具有很好的应用前景。

除此之外,Zander 等^[9]采用巯基和双键的点击化学反应,将抗菌单体直接键合到聚氨酯膜的表面,形成良好的抗菌表面。麦伟忠等^[10]采用微波将聚乙二醇接枝到聚氨酯膜表面,以增加聚氨酯表面的亲水性和抗细菌粘附作用^[11],除聚乙二醇以外,还可以采用微波将抗菌单体接枝到聚氨酯膜的表面,以达到表面抗菌的效果。

1.2 物理共混改性

物理共混改性通常是将一种或多种无机纳米材料在成膜之前与乳液混合,通过搅拌或者超声的方

法将纳米材料均匀分散在乳液中,然后成膜。虽然操作简单,但是这种改性方法所面临的首要问题就是由于纳米材料具有很高的表面能,容易发生团聚,影响涂层的性能和抗菌效果;此外抗菌效果的实现主要是通过抗菌剂的扩散来实现,所以抗菌耐久性有待提高。

Nguyen 等^[12]采用金红石二氧化钛(R-TiO_2)纳米粒子加入到丙烯酸多元醇的溶液中,超声处理后与多异氰酸酯反应得到了 R-TiO_2 改性的丙烯酸聚氨酯。研究发现在纳米复合涂层中, R-TiO_2 纳米颗粒提高了涂层的力学性能、热稳定性和耐候性,且具有光催化抑制大肠杆菌生长的作用,但是抑菌效率较低,1h 的抑菌效率只有 6.1%,要想有实际应用,可能还需要再引入其他的抗菌基团来提高抗菌性。

Kim 等^[13]采用羟基磷灰石浸渍在硝酸银的溶液中,通过银离子和铜离子之间的离子交换机制制备了一种掺银羟基磷灰石,然后将这种掺银羟基磷灰石与事先采用蓖麻油制备的生物聚氨酯溶液在二甲基甲酰胺(DMF)中混合,超声后得到一种掺银羟基磷灰石改性的聚氨酯。抗菌研究表明,这种掺银羟基磷灰石改性的复合薄膜具有优良的抗菌活性,对金黄色葡萄球菌、肺炎克雷伯菌显示 99.9% 的减少。

为了克服纳米粒子容易团聚的缺陷,Ramirez 等^[14]采用油酸和油胺对银纳米粒子进行了处理,得到稳定的纳米粒子,然后再与油酸相互作用使其双功能化,之后通过原位聚合的方法合成聚氨酯。扫描能谱仪测试表明经过双功能化后银非常均匀地分散在了聚氨酯材料中,纳米粒子的尺寸在 5~50nm 之间,银降低了复合材料的低温热稳定性,但在较高的温度条件下提高了热稳定性,且银的加入大大提高了聚氨酯基体的力学性能,弹性模量是基体的 2.5 倍,对大肠杆菌有良好的杀菌效果。

为了达到更好的抗菌效果,有的学者采用 2 种或多种抗菌剂引入到聚氨酯中,多种抗菌剂协同作用,起到更好的杀菌效果,而多种抗菌剂之间合适的配合比直接影响最终的抗菌效果。一般确定最佳配合比最直接的方法是做正交试验,但是这种方法得到的结果并不准确,有时候可能会有很大的偏差。Khwanmuang 等^[15]采用中心复合设计(CCD)^[16-17]与响应面法(RSM)^[18]相结合,研制出了抗菌活性好、颜色变化最小的银-二氧化钛/聚氨酯($\text{Ag-TiO}_2/\text{PU}$)纳米复合材料,并对制备工艺条件

进行了优化。采用中心复合设计结合响应面法对制备抗菌活性优良的 Ag-TiO₂/PU 纳米复合材料的各种变量进行了评价,以优化制备工艺条件。研究表明,二阶多项式可以准确地描述大肠杆菌减少率[决定系数(R^2)=0.975],金黄色葡萄球菌减少率(R^2 =0.985),色差值(R^2 =0.967),Ag⁺释放量(R^2 =0.839)。三维响应面图显示 AgNO₃ 和 TiO₂ 的最佳含量分别为 0.36%(wt,质量分数,下同)和 0.29%。中心复合设计和响应面法的结合为寻求最好的合成工艺与最佳配合比找到了新的出路。

1.3 化学键合改性

将有反应活性的抗菌剂以化学键合的方式连接到聚氨酯的主链或支链上叫作化学键合改性。一般为了获得更好的抗菌效果,会在聚氨酯中引入聚乙二醇链段(PEG)并制备成阳离子型水性聚氨酯作为辅助抗菌。通过这种方法制备的涂层不仅抗菌效果好,而且抗菌耐久性极高,但是工艺复杂,且成本较高,不利于工业化生产。

季铵盐(QAS)作为一种良好的抗菌基团在制备抗菌聚氨酯时被广泛引入,Hua 等^[19]根据闭环解聚过程^[20]合成了 5-((烯丙氧基)甲基)-5-乙基-1,3-二噁烷-2-酮(AO MEC),AO MEC 与三(2-氨基乙基)胺(TAEA)反应生成不饱和羟基氨基甲酸酯前驱体,然后再在紫外光的照射下与 2,2'-(亚乙二氧基)二乙硫醇(EG-SH₂)交联固化成膜,最后将涂层浸渍在碘代甲烷和四氢呋喃的混合溶液中季铵化,得到一种新型的将 QACs 固定在交联网络中的抗菌性非异氰酸酯聚氨酯。这种 QAC 负载膜具有优异的杀菌性能(>99.9%),其抗菌机理为扩散杀菌和接触活性杀菌。

Chua 等^[21]通过甘油与己二酸的缩聚反应,在无溶剂和非催化的一锅法合成条件下与氢氧化钴(II)反应合成了钴引入的聚甘油酯(Co-PGE)。Co-PGE 对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、铜绿假单胞菌和白色念珠菌具有抗微生物抑制作用。然后将 Co-PGE,聚乙二醇 6000,聚己内酯二醇 2000 和添加剂混合后与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)反应,制备了一种含钴聚甘油酯作为抗菌剂的聚氨酯涂料,制得的聚氨酯在琼脂扩散测试中表现出对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌和白色念珠菌菌株的轻度至高度抗微生物活性,随着 Co-PGE 含量的增加抗菌性能逐渐由温和抑菌变为高度抑菌。

Sahraro 等^[22]报道了一种高效抗菌、细胞相容性良好的新型伤口吸收敷料的制备与评价。他们将

制备的氨基封端的聚六亚甲基盐酸胍(PHMG)用作不同环氧封端的聚氨酯预聚物的固化剂。环氧封端的聚氨酯预聚物通过六次亚甲基二异氰酸酯(HDI)与 PEG 反应后,采用 2,3-环氧-1-丙醇(GD)或丙三醇缩水甘油醚(GDGE)封端制备。结果表明,通过化学键的连接 PHMG 均匀分散在敷料中,同时适量 PHMG 的嵌入使敷料拥有优异的抗菌性,杀菌效率达到 100%,而且使细胞相容性得到了提高,这种材料具有作为抗菌、吸收性伤口敷料的潜力。

Muzaffar 等^[23]采用两步合成工艺制备了一系列聚氨酯和低分子量壳聚糖[CS_(LMW)]的水性分散体,并研究了低相对分子量壳聚糖分散体对水性聚氨酯分散体抗紫外线和抗菌性能的影响。抗菌试验和抗紫外试验表明,随着 CS_(LMW) 含量的增大,抗菌性和抗紫外性先增大然后减小,在 COS 的摩尔量为 IPDI 摩尔量的 9.8%条件下抗菌性和抗紫外性能最佳。

近年来,紫外固化技术在制备抗菌聚氨酯领域得到了广泛应用。通过将抗菌剂键合到可紫外固化聚氨酯乳液,或将抗菌剂双键功能化后进行紫外固化,是采用紫外固化技术制备抗菌聚氨酯的 2 种主要策略。Du 等^[24]制备了含侧脒修饰的胍基乙酸改性的自抗菌 UV 固化水性聚氨酯(WPU)。在制备出 4-NCO 预聚物后,将 N,N-二甲基乙醇胺(DMEA)与甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),甲氧基聚乙二醇(MPEG)混合后一步终止预聚体中的一NCO 基团,最后把乙酸和胍基乙酸混合作为成盐剂加入其中获得中和的 UV 固化 WPU。该策略以阳离子聚氨酯为基础,将胍基乙酸与侧链连接形成大分子 QAS,其中还含有胍,同时辅以聚乙二醇。这些抗菌部分一起工作,以实现可重复性和自我抗菌效果。充分利用了悬挂胺和胍基乙酸的优势,这种改性的 WPU 在革兰氏阴性(92.05%)和革兰氏阳性(94.77%)的抗菌试验中表现出了优异的性能。这种将胍基乙酸以成盐剂的形式引入到 WPU 体系中的改性方法为以后制备抗菌性 WPU 提供了一种新的思路。

Liu 等^[25]报道了一种新型 UV 固化酶抗菌涂料的设计与制造。通过将蓖麻油基阳离子水性聚氨酯-丙烯酸酯分散体(WPUA)与丙烯酰氯修饰的溶菌酶简单混合后,采用 UV 固化来制备涂层。结果表明含有溶菌酶(2.5%)的涂层在 2h 内通过细胞壁降解高效地杀死金黄色葡萄球菌(91.3%)和大肠杆

菌(62.9%)2个菌株的菌落数在孵育24h后显著降低至小于1%。此外,连续使用6次后,涂料的杀灭率仍保持68.3%。这种共价双键修饰溶菌酶嵌入的方法,为聚氨酯丙烯酸涂料采用UV固化,来开发高效杀菌表面提供了一种简单的路线,这种方法还可以推广到一些防污酶(如蛋白酶、脂肪酶和淀粉酶),来制备高活性、稳定、环保的防污涂料。

2 展望

近年来,抗菌涂料领域得到了快速的发展,技术重点从仅基于扩散(短期抗菌)的涂料转向长期抗菌和本质上有抗菌功能的涂料。未来长期抗菌涂料的研究重点应主要集中于寻求简单工艺、降低生产成本,这对其能否工业化生产尤为重要。同时,对新型抗菌剂的研发可以为长期抗菌涂料的研发提供更多可能性。随着卫生要求的提高,人们越来越重视预防感染,长期抗菌涂层的需求前景广阔。

参考文献

- [1] Fuchs A D, Tiller J C. Contact-active antimicrobial coatings derived from aqueous suspensions[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45(40): 6759-6762.
- [2] Huang Y H, Chen M H C, Lee B H, et al. Evenly distributed thin-film Ag coating on stainless plate by tricomponent Ag/silicate/PU with antimicrobial and biocompatible properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(22): 20324-20333.
- [3] Kumar M, Bala R, Gondil V S, et al. Combating food pathogens using sodium benzoate functionalized silver nanoparticles: synthesis, characterization and antimicrobial evaluation[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(14): 8568-8575.
- [4] Wynne J H, Fulmer P A, McCluskey D M, et al. Synthesis and development of a multifunctional self-decontaminating polyurethane coating[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(6): 2005-2011.
- [5] Xu X, Zheng A N, Zhou X D, et al. Antimicrobial polyethylene wax emulsion and its application on active paper-based packaging material[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(27): 42214-42219.
- [6] Gotzmann G, Jorsch C, Wetzel C, et al. Antimicrobial effects and dissolution properties of silver copper mixed layers[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 336: 22-28.
- [7] Luo C, Liu W J, Luo B H, et al. Antibacterial activity and cytocompatibility of chito oligosaccharide-modified polyurethane membrane via polydopamine adhesive layer[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 156: 235-243.
- [8] Xu D Q, Su Y L, Zhao L L, et al. Antibacterial and antifouling properties of a polyurethane surface modified with perfluoroalkyl and silver nanoparticles[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2017, 105(2): 531-538.
- [9] Zander Z K, Chen P R, Hsu Y H, et al. Post-fabrication QAC-functionalized thermoplastic polyurethane for contact-killing catheter applications[J]. *Biomaterials*, 2018, 178: 339-350.
- [10] 麦伟忠, 王培连, 屠美, 等. 聚氨酯材料表面微波辅助接枝聚乙二醇的研究[J]. *功能材料*, 2012, 43(6): 783-787.
- [11] Ho C H, Tobis J, Sprich C, et al. Nanoseparated polymeric networks with multiple antimicrobial properties[J]. *Advanced Materials*, 2010, 16(12): 957-961.
- [12] Nguyen T V, Nguyen T A, Dao P H, et al. Effect of rutile titanium dioxide nanoparticles on the mechanical property, thermal stability, weathering resistance and antibacterial property of styrene acrylic polyurethane coating[J]. *Advances in Natural Sciences-Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 7(4): 045015-045024.
- [13] Kim Y S, Min B G. Preparation of bio-polyurethane using castor oil and antibacterial hybrid films thereof with silver-doped hydroxyapatite[J]. *Fibers and Polymers*, 2017, 18(10): 1841-1847.
- [14] Ramirez D, Jaramillo F. Improved mechanical and antibacterial properties of thermoplastic polyurethanes by efficient double functionalization of silver nanoparticles[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(17): 46180-46188.
- [15] Khwanmuang P, Rotjanapan P, Phuphuakrat A, et al. In vitro assessment of Ag-TiO₂/polyurethane nanocomposites for infection control using response surface methodology[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2017, 117: 120-130.
- [16] Stiefel U, Cadnum J L, Eckstein B C, et al. Contamination of hands with methicillin-resistant staphylococcus aureus after contact with environmental surfaces and after contact with the skin of colonized patients[J]. *Infection Control and Hospital Epidemiology*, 2011, 32(2): 185-187.
- [17] Su C, Liu L, Zhang M, et al. Fabrication of Ag/TiO₂ nanostructures with visible light photocatalytic function via a solvothermal approach[J]. *Crystengcomm*, 2012, 14(11): 3989-3999.
- [18] Singh N, Khanna P K. In situ synthesis of silver nanoparticles in polymethylmethacrylate[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 104(2/3): 367-372.
- [19] Hua G, Odelius K. Isocyanate-free, UV-crosslinked poly(hydroxyurethane) networks: a sustainable approach toward highly functional antibacterial gels[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2017, 17(11): 758-764.
- [20] Buruiana T, Melinte V, Popa I D, et al. New urethane oligodimethacrylates with quaternary alkylammonium for formulating dental composites[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 2014, 25(4): 1183-1194.
- [21] Chua B W, Lee C S, Lim W H, et al. One-pot synthesis of cobalt-incorporated polyglycerol ester as an antimicrobial agent for polyurethane coatings[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(13): 2163-2171.