

# 聚氨酯/醋酸洗必泰-蒙脱土复合 抗菌材料的制备与研究

邵晓林<sup>1</sup> 邱化廷<sup>2</sup> 毛植森<sup>1</sup> 李建通<sup>1</sup> 梁红军<sup>1</sup> 费长书<sup>1</sup>

(1. 浙江华峰氨纶股份有限公司 浙江温州 325204)

(2. 南京师范大学化学与材料科学学院 南京 210046)

**摘要:** 在聚氨酯(PU)中加入一定量的醋酸洗必泰-蒙脱土(CA-MMT)纳米抗菌剂,制备剥离弥散型的PU/CA-MMT抗菌材料。通过热重分析(TG)、原子力显微镜(AFM)、扫描电镜(SEM)、细菌粘附、贴膜抗菌实验等进行表征和测试抗菌性能。细菌粘附实验结果表明,相比于CA,MMT的加入使CA-MMT耐高温性能明显提高,能适应高温的加工条件,同时由于CA-MMT在材料中被剥离,易于释放出来,因此PU/CA-MMT的抗菌效果更优异。贴膜抗菌实验结果表明,未加CA的菌落数太多,无法计数;而含CA的,有明显的抗菌性,且PU/CA-MMT材料使PU基体具有良好抗菌性能,同时抗菌性能比PU/CA更优异。

**关键词:** 聚氨酯;醋酸洗必泰-蒙脱土;抗菌材料

中图分类号: TQ 323.8

文献标识码: A

文章编号: 1005-1902(2014)01-0010-04

聚氨酯材料是重要的生物医用材料之一,在生物工程领域得到了较广泛应用。但生物材料植入人体会引起炎症等副反应<sup>[1]</sup>,生物材料为游离细菌提供粘附位点,并逐渐形成水合多聚糖性质的生物膜,膜内细菌的抗药性远大于游离细菌,传统的抗菌治疗作用不大。因此,研究本身具有抗菌能力的生物医用材料已成为生物材料领域的研究热点。

根据抗菌剂的介入方式的不同,对聚氨酯材料的抗菌改性可以分为物理改性法、化学改性法和复合改性法。物理改性是一种简单易行的方法,但药物的释放主要通过扩散来实现,药物释放浓度随着使用时间下降较快、不稳定,抗菌效果不能持久。Crisante F,等<sup>[2]</sup>研究了含有牛血清蛋白和聚丙烯胺纳米颗粒的聚氨酯抗菌材料,其抗菌活性亦不足10天。化学改性可使抗菌材料使用寿命长,易于储存,加工方便,但一般对本基材有一定的破坏作用,且抗菌性能单一,效果有限。硬段侧链含有双季铵盐的系列聚氨酯,对革兰氏阳性细菌效率良好,但对于革兰氏阴性细菌效果较差<sup>[3]</sup>。而含无机或有机抗菌剂与纳米SiO<sub>2</sub>、ZnO等纳米材料或层状纳米材料一起与聚醚多元醇共混,得到有抗菌性的高弹聚氨酯纳米复合材料,其具有优

异的抗菌性能,且材料综合力学性能还得到全面提升<sup>[4]</sup>。本研究采用复合改性方法,通过合成一种廉价、安全、高效的纳米抗菌剂来改性聚氨酯弹性材料,使制备的聚氨酯抗菌材料具有长效、稳定、安全可靠和良好力学性能,且这种材料成本低廉、容易加工、适合应用于聚氨酯医用绷带材料。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

热塑性聚氨酯(TPU)颗粒,工业级,南京先邦科技有限公司;醋酸洗必泰(CA)阿拉丁试剂,上海晶纯实业公司;蒙脱土,钠基-MMT K-10,比表面积240 m<sup>2</sup>/g,浙江丰虹粘土化工有限公司。

### 1.2 CA-MMT制备

称取约12.0 g CA溶于200 mL超纯水中,称取4.0 g MMT搅拌、分散于200 mL超纯水中。将两溶液加入500 mL四口圆底烧瓶中于约80 °C下混合搅拌3 h。抽滤,洗涤,得到的抽滤物于110 °C的真空干燥箱中干燥24 h,得到块状固体,经研磨、过300目筛后得纳米粉末抗菌剂CA-MMT,密闭保存备用。

### 1.3 PU/CA-MMT复合抗菌材料的制备

首先将TPU溶于DMF中,制得质量分数35%

聚氨酯 DMF 溶液放于干燥箱中。往聚氨酯溶液中依次分别加入 CA、MMT 和 CA-MMT 纳米颗粒(约总重的 3%)充分搅拌混合,并制成 PU、PU/CA、PU/MMT、PU/CA-MMT 的纳米抗菌材料的聚氨酯薄膜。

## 2 测试及分析

### 2.1 XRD 表征

测试条件: CuK $\alpha$  靶,石墨单色器,40 kV(管电压),100 mA(管电流),3°/min(扫描速度),0.02°(步长),0.5°~40°(扫描范围)。

### 2.2 红外光谱(FT-IR)

测试条件: KBr 压片,分辨率 4 cm<sup>-1</sup>,扫描 32 次,扫描的范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>,全红外反射扫描。

### 2.3 复合材料的热失重(TG)测试

测试条件: 空气气氛(气流量 = 100 mL/min),以  $\Delta t = 10$  °C/min 的升温速率对样品加热,加热范围为室温至 700 °C。

### 2.4 原子力显微镜(AFM)

测试条件: 样品在 80 °C 条件下干燥 10 h,测试环境应为干燥,显微镜为轻敲模式,扫描速率为 0.5 Hz。

### 2.5 抗菌性能测试

#### 2.5.1 SEM 观察细菌粘附情况

样品表面真空喷金后,用日本 JEOL 公司的 JSM-5610 型扫描电镜观察纳米复合材料的微观相态结构。

#### 2.5.2 贴膜抗菌

制备活化的大肠杆菌悬浮液。取 200  $\mu$ L 试验菌悬液滴于阴性对照、PU 空白、PU/MMT、PU/CA 和 PU/CA-MMT 厚度为 5 mm 纳米抗菌高分子材料表面(30 cm  $\times$  30 cm),用盖玻片覆盖在材料上面使菌液均匀分布并无气泡,放入(37  $\pm$  1) °C 的培养箱培养 24 h。然后用 0.8% 的生理盐水将样品上的细菌在涡旋振荡器上震荡 5 min,洗脱。后取 150  $\mu$ L 的生理盐水推洗平板。

将试样洗脱液依次放入 5 个灭过菌的培养皿中。培养皿编号 A: 阴性对照, B: PU, C: PU/MMT, D: PU/CA 和 E: PU/CA-MMT。将 200  $\mu$ L 洗脱液均匀涂布到配制好的固体培养基上,每个样做 3 个平行,放入(37  $\pm$  1) °C 的恒温培养箱中培养 48 h 后计数计算抗菌率。

### 2.5.3 抗菌率计算

阴性对照样品平行样的菌落数要不低于  $1.0 \times 10^5$  cfu/片,空白对照样品菌落数值要不低于  $1.0 \times 10^4$  cfu/片。

满足以上条件则抗菌率按下面公式计算:

$$\text{抗菌率 } R = \frac{(B - X)}{B} \times 100\%$$

R—抗菌率; B—B 样品菌落数, cfu/片; X—C、D、E 样品菌落数, cfu/片。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 测试分析

MMT、CA-MMT 的 XRD 谱图见图 1。

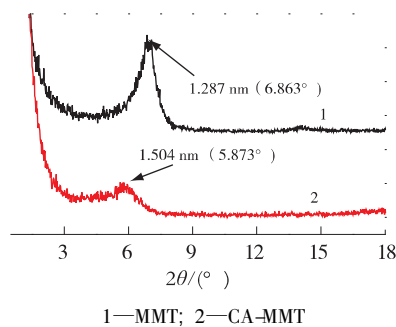


图 1 MMT、CA-MMT 粉末 XRD 谱图

从图 1 中可知, MMT d001 衍射峰  $2\theta$  角出现在 6.863°, 而 CA-MMT 的 d001 衍射峰  $2\theta$  角出现在 5.873° 处。布拉格方程:  $2d\sin\theta = n\lambda$  ( $\lambda \approx 0.154$  nm;  $n = 1, 2, 3$ ) 计算可得: 插层前 MMT 层间距是 1.287 nm, 插层后的 CA-MMT 层间距变为 1.504 nm。表明 CA 成功插层到了 MMT 层间, 使 MMT 层间距增大。

### 3.2 FT-IR 分析

图 2 分别为 MMT、CA、CA-MMT 红外谱图。

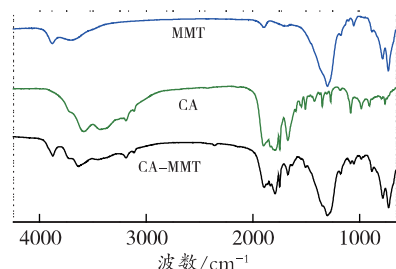


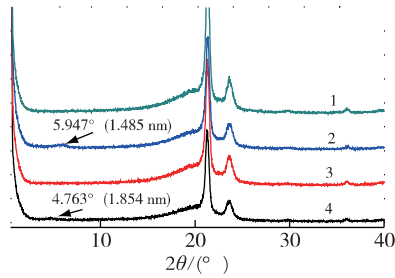
图 2 MMT、CA、CA-MMT 粉末红外光谱

从图 2 中可看出, CA-MMT 的红外光谱中既含有 CA 的特征吸收峰, 又含有 MMT 的特征吸收峰,

进一步说明 CA 已插入 MMT 的层中。

### 3.3 复合材料的 XRD 测试分析

图 3 是 PU 纳米抗菌材料 XRD 图谱。



1—PU; 2—PU/MMT; 3—PU/CA; 4—PU/CA-MMT

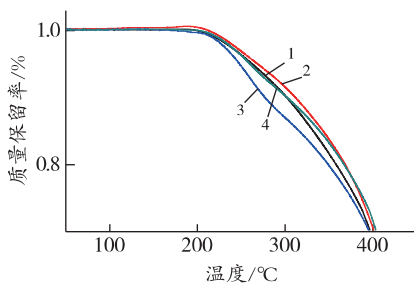
图 3 复合材料 XRD 图谱

从图 3 中曲线 1 和 3 可看出  $2\theta$  角小于  $16^\circ$  时 ( $d_{001}$ ) PU 和 PU/CA 无衍射峰,但 PU/MMT 在  $2\theta = 6.844^\circ$  左右出现 MMT  $d_{001}$  衍射特征峰,同 MMT 粉末比  $2\theta$  角变小,层间距由原来的 1.287 nm 增大为 1.485 nm,说明部分 PU 分子链插层进入 MMT 的层间,但 MMT 并没有剥离分散。

与 PU/MMT 相比,PU/CA-MMT 中  $2\theta$  角的变化则更为明显,出现在  $2\theta = 6.159^\circ$  处,相应层间距由 CA-MMT 粉末时的 1.504 nm 增大到样品的 1.854 nm,说明经过 CA 改性后的 MMT 在样品中发生了剥离分散。这是因为作为抗菌剂的 CA 有一定的表面活化和分散的作用,改善了 MMT 的疏水特性,使得 PU 分子链在熔融共混加工中更容易插层进 MMT 中,制备得到剥离弥散型的 PU/CA-MMT 抗菌材料。

### 3.4 复合材料的热失重(TG) 测试分析

图 4 是升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、空气气氛条件下 PU、PU/MMT、PU/CA 和 PU/CA-MMT 的 TG 图。



1—PU; 2—PU/MMT; 3—PU/CA; 4—PU/CA-MMT

图 4 复合材料的 TG 图

从图 4 可知,PU 和 PU/CA 150  $^\circ\text{C}$  左右就开始分解,后来 PU/CA 的分解更快,但两者的变化规律基本相同。而 PU/MMT、PU/CA-MMT 的分解温度则要高一些,分别在 200  $^\circ\text{C}$  和 210  $^\circ\text{C}$  左右开始分

解,两者的分解规律也基本相同,这是由于 MMT 的加入改变了聚氨酯材料的热稳定性。

### 3.5 原子力显微镜测试分析

图 5 为 PU、PU/MMT、PU/CA 和 PU/CA-MMT 复合材料 AFM 图。

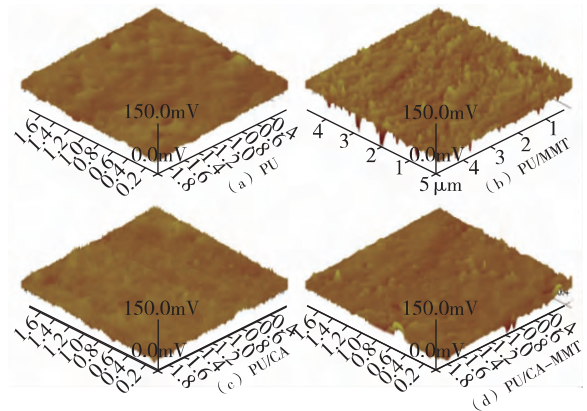


图 5 PU、PU/MMT、PU/CA、PU/CA-MMT 材料 AFM 图

从图 5 可以看出,PU、PU/CA 的 AFM 图比较平整光滑,而 PU/MMT 和 PU/CA-MMT 的 AFM 图则有不少的突起并且比较粗糙,这是由 MMT 暴露于材料表面造成的。同 PU/MMT 相比,PU/CA-MMT 的突起要少而且较平滑,这是因为没有经过处理的 MMT 不容易分散,但是经过 CA 处理的 CA-MMT 则更容易分散。

### 3.6 抗菌性能研究

#### 3.6.1 SEM 观察抗粘附效果

通过 SEM 照片可以直观地看到材料表面细菌粘附数量和生长情况,材料表面大肠杆菌粘附情况见图 6(放大倍数 10000 倍)。

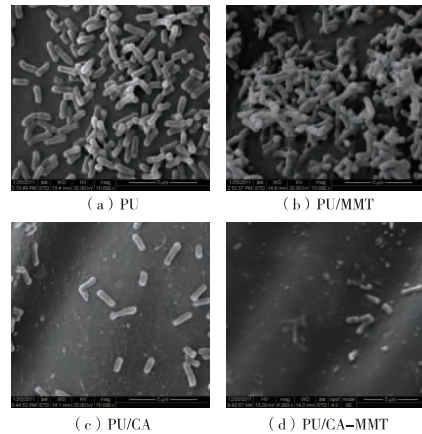


图 6 大肠杆菌在复合材料表面粘附的 SEM 图

从图 6 可知,PU 空白膜表面粘附了很多细菌,

且细菌生长良好,表明 PU 膜不能抑制细菌的粘附。PU-MMT 材料的表面粘附了更多的大肠杆菌并且生长良好,表明添加 MMT 使得 PU 材料细菌粘附能力更强。PU/CA 材料表面粘附细菌数量明显减少,且部分细菌的形态出现了褶皱、塌陷的现象,表明 CA 的加入使得材料有了一定的抗菌抑菌效果,但是效果并不是很明显,这是由于 CA 在高温情况下容易分解使其失去原有的抗菌性能。PU/CA-MMT 材料细菌的粘附数量最少,并且大部分细菌的生长受到了破坏,菌体饱满感消失,起皱、干瘪、无光泽、呈分解状,说明 CA-MMT 的加入起到了明显的抗菌抑菌作用,可能是由于 CA-MMT 耐高温性能明显提高,可适应高温的加工条件。

### 3.6.2 贴膜抗菌实验

根据 GB4789.2—2000 规定,制备贴膜实验所要求的细菌浓度进行试验。表 1 为抗菌实验后,不同样品的洗脱液所含细菌数和材料的抗菌率。

表 1 复合材料贴膜抗菌后的菌落数和抗菌率

样品	原洗脱液	稀释 10 倍	稀释 100 倍	总菌落数	抗菌率 %
阴性对照	无法计数	2950	313	$2.88 \times 10^5$	-
PU 空白	无法计数	2765	295	$2.62 \times 10^5$	-
PU/CA	3097	320	29	$3.07 \times 10^4$	88.4
PU/CA-MMT	289	37	-	$3.08 \times 10^3$	98.7

从表 1 中可以看出,阴性对照组的细菌浓度非常大,不能得到其原洗脱液的菌落数,PU/CA 组的

虽然可以得到,但是菌落数还是太多。相比于前面的样品组 PU/CA-MMT 的菌落数要小的多,通过计算可以得出其抗菌率为 98.7%,相比于 PU/CA 88.4% 的抗菌率有了明显的提高,进一步证明了 PU/CA-MMT 纳米抗菌材料的抗菌性能。

## 4 结论

用 CA 插层 MMT 制得纳米抗菌剂 CA-MMT,用于 TPU 的改性,制得抗菌聚氨酯复合材料 PU/CA-MMT。该复合材料对大肠杆菌的抗菌率达到 98.7%,高于 PU/CA 的 88.4% 的抗菌率,具有耐高温性能,是一种优良的抗菌材料。

## 参 考 文 献

- 1 李红梅,季君晖,崔德健,等. 抗菌塑料对其表面菌膜形成的抑制作用研究[J]. 中华医院感染学杂志,2006,16(6): 615-618
- 2 Crisante F, Francolini I, Bellusci M. Antibiotic delivery polyurethanes containing albumin and polyallylamine nanoparticles[J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2009, 36(4/5): 555-564
- 3 罗建斌,李洁华,马晨,等. 硬段侧链含有脂肪族双季铵盐的聚氨酯的表面性质及抗菌性能分析[J]. 中国生物医学工程学报, 2008, 27(5): 760-763
- 4 马永梅. 抗菌高弹性聚氨酯纳米复合材料及其制备方法[P]. CN 1478817, 2004-03-03

收稿日期 2013-10-29 修回日期 2014-01-06

## Preparation and Research of Polyurethane/Chlorhexidine Acetate-Montmorillonite Compound Antibacterial Materials

Shao Xiaolin<sup>1</sup> Qiu Huating<sup>2</sup> Mao Zhisen<sup>1</sup> Li Jiantong<sup>1</sup> Liang Hongjun<sup>1</sup> Fei Changshu<sup>1</sup>

(1. Zhejiang Huafeng Spandex Co. Ltd, Wenzhou, Zhejiang 325204, China)

(2. Nanjing Normal University, College of Chemistry and Materials Science, Nanjing 210046, China)

**Abstract:** A peel-dispersion polyurethane/chlorhexidine acetate-montmorillonite (PU/CA-MMT) antibacterial material was prepared by CA-MMT nano-antibacterial agent mixed with PU. It was characterized by TG, AFM, SEM test. The antibacterial properties were tested by the bacterial adhesion and film antibacterial experiment. The bacteria adhesion experimental results showed that, compared for the CA, adding MMT could make the CA-MMT resistance high temperature performance significantly improved. It could be adapted in high temperature. The CA-MMT had more excellent antibacterial properties because CA-MMT was stripped and released from the material more easily. The antibacterial experiments result showed that, the experimental group which didn't adding CA had many colonies, while adding CA group had few bacteria. The PU/CA-MMT nano-antibacterial material had good antibacterial properties which was excellent than PU/CA.

**Keywords:** PU; CA-MMT; antibacterial material

作者简介 邵晓林 男,1986 年出生,研究生,从事高分子材料研究。