

·研究简报·

紫外光接枝季铵盐抗菌聚乙烯膜的制备和表征*

邢晓东 王晓工**

(清华大学化学工程系高分子研究所 北京 100084)

关键词 紫外光接枝, 季铵盐, 抗菌膜

近年来出现的高分子杀菌剂, 又称表面接触消毒剂, 是将杀菌基团结合在不溶性载体上. 此类杀菌剂不仅可以有效的避免二次污染, 而且可以重复利用. 由于杀菌基团集中在载体表面且浓度高, 也使得消毒时间缩短. 这些优点使高分子杀菌剂成为目前研究的热点^[1,2].

在聚合物膜引入抗菌功能, 一般是在聚合物成膜时加入抗菌剂. 相比之下, 通过化学方法使抗菌单体接枝到膜表面, 形成的抗菌聚合物链覆盖在膜表面并与基材化学键连接, 是一种更为便捷的表面改性方式^[3-5].

与在这方面已经研究较多的化学接枝和辐射接枝相比, 由紫外光引发的光接枝聚合反应可比较严格地控制接枝反应在基材的表面进行, 不会损坏基材的本体性能^[6-9]. 同时, 紫外光源还具有价格低廉、操作简便的优势. 因此这一方法具有很大的发展潜力. 但有关紫外光引发接枝抗菌膜表面的研究还缺乏系统研究的报道.

在本文中, 我们以高压汞灯为紫外光源在聚乙烯薄膜上接枝季铵盐单体甲基丙烯酰氧乙基-苄基-二甲基氯化铵 (DMAE-BC), 通过 XPS 和 FTIR 等手段证明了接枝层的存在. 通过 SEM 考察了接枝膜的表面形貌及其接枝层厚度.

1 实验

丙烯酸(AA), 北京益利精细化学品有限责任公司, 化学纯, 减压蒸馏提纯. 二苯甲酮 (Benzophenone, BP), 中国医药(集团)上海化学试剂公司, 化学纯, 乙醇重结晶两次. 甲基丙烯酰氧乙基-苄基-二甲基氯化铵 (DMAE-BC), 自制^[10]. PE 膜, 北京市塑料公司.

在两片待接枝的 PE 膜中间, 注入适量的丙

烯酸(AA)和二苯甲酮的丙酮溶液 (AA, 2 mol/L; BP, 0.2 mol/L), 压紧后置于紫外灯下照射 1 min 后, 将两片 PE 膜分开, 以丙酮漂洗除去粘在膜上的聚丙烯酸均聚物, 于室温下晾干待用. 其基本原理是在膜上引入一层短链接枝层, 其链端由 PAA 链增长自由基与 BP 光还原产物半频那醇自由基偶合而成. 在适当的紫外光强或温度下, 链端的化学键可再度均裂而重新生成具有引发活性的表面自由基, 从而引发其它单体的接枝反应^[11].

将上述预接枝膜置于设定浓度的 DMAE-BC 水溶液中, 通氮 10 min 后, 开启紫外光源, 氮气保护下紫外光照射一定时间. 反应完毕, 取出膜, 以清水洗净后置于去离子水中搅拌 12 h, 之后再以丙酮抽提 12 h, 以充分除去均聚物. 烘干, 称重.

接枝率 (Grafting yield, GY) 由下式计算:

$$GY = (W_1 - W_0) / S (\text{mg/cm}^2)$$

其中 W_0 、 W_1 和 S 分别为接枝反应前后 PE 膜的重量以及接枝前膜面积.

接枝膜表面的 X 射线光电子能谱化学分析在 PHI5300 ESCA/610 SAM 仪器上进行. FTIR 分析由 Nicolet MAGNA-IR 560 红外光谱仪完成. 通过 HITACHI SEM450 扫描电子显微镜观察样品的表面和断面形貌.

2 接枝膜的 XPS 分析

图 1 为光接枝前后 PE 膜的 XPS 谱图. 与未接枝 PE 膜相比, 接枝 DMAE-BC 后膜的 XPS 谱图上出现了 533 eV 处的峰, 为 -O1s 的电子结合能, 并在 401 eV 处出现对应于 -N1s 电子结合能的峰. 这是 PE 膜上存在 DMAE-BC 聚合物的直接证据, 从而证明 DMAE-BC 确已成功接枝于 PE 膜上.

从表 1 中可以看到, 在接枝率较低时, 随接枝

* 2004-06-08 收稿, 2004-08-18 修稿; ** 通讯联系人

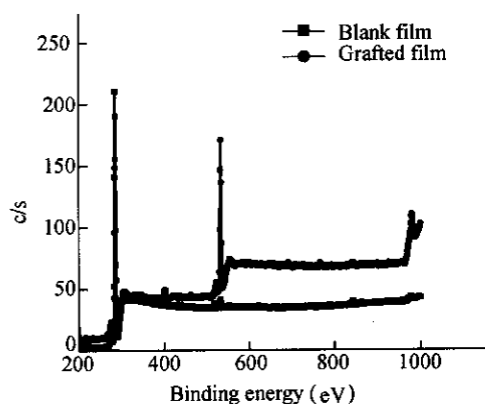


Fig. 1 The XPS spectra of PE film and photografted PE films

率提高 N 元素含量也提高.但当达到一定接枝率后,再提高接枝率,不同接枝膜表面元素含量几乎一致.其原因在于,表面光接枝是在膜的表面形成一层接枝物,当接枝率很低时,接枝层没有覆盖膜表面,还有部分基膜暴露在表面;随着接枝程度的提高,接枝层几乎全部覆盖膜表面,所测得的 XPS 谱图几乎不随接枝率的增加而增加.

Table 1 The element abundance of different grafted film surfaces

| | C (%) | N (%) | O (%) |
|-------------------------------|-------|-------|-------|
| Virgin film | 98.98 | 0.00 | 1.02 |
| GY = 0.102 mg/cm ² | 75.87 | 2.45 | 21.68 |
| GY = 0.388 mg/cm ² | 73.48 | 3.59 | 22.93 |
| GY = 0.581 mg/cm ² | 74.96 | 3.50 | 21.53 |
| GY = 0.724 mg/cm ² | 73.57 | 3.19 | 23.24 |
| DMAE-BC polymer | 83.33 | 5.56 | 11.11 |

3 接枝膜的红外表征

在透射红外谱图中(图 2a),在 1740 cm⁻¹附近出现了羰基吸收峰,这说明在聚乙烯的表面已经成功地接枝了 DMAE-BC 杀菌类聚合物.

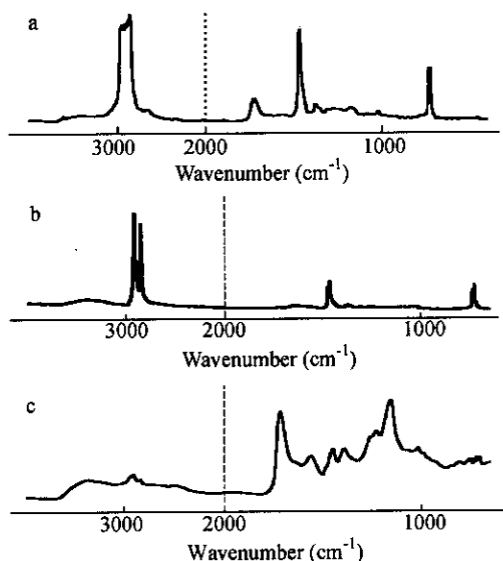


Fig. 2 FTIR spectra of photografted PE films

a) FTIR spectra of photografted films; b) FTIR spectra of photografted films(back); c) FTIR spectra of photografted films(front)

在反射红外光谱图(图 2b、c),可看出明显不同的光谱特征.表面光接枝时,紫外光照射的面才发生接枝反应,因此接枝膜根据紫外光是否照射到分为正反两面.从接枝膜正面红外光谱看到,接枝膜表面表现为接枝聚合物的红外谱图,进一步

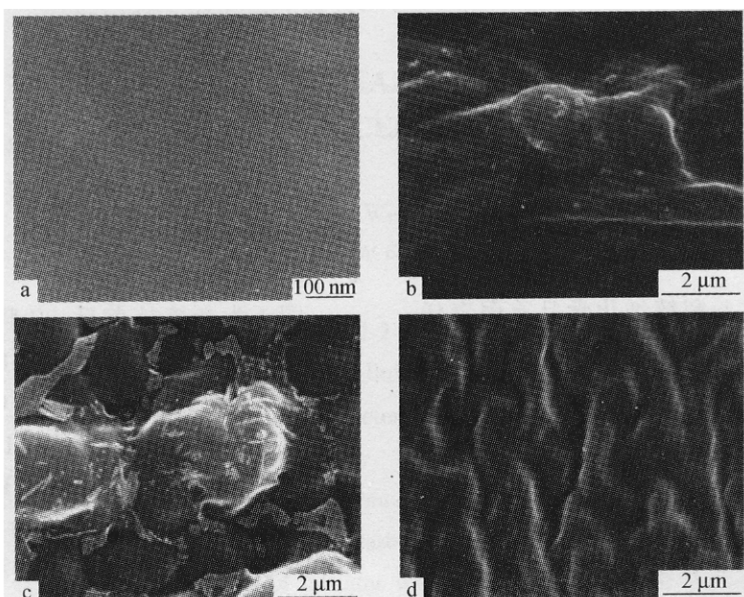


Fig. 3 SEM images of PE and photografted PE films

a) Blank film; b) 5 min; c) 20 min; d) 40 min

证明膜基本全被接枝聚合物覆盖,而未进行光照接枝的膜表面为典型的 PE 谱图。

4 接枝膜的表面形貌

图 3 中可以看出,未接枝的 PE 膜的表面平整。当接枝 DMAE-BC 后,接枝物呈现出表面起伏的形貌。随着光照时间的增加,可以看到表面的突起逐渐增加的过程。光照时间 5 min,表面出现起伏形貌,光照时间增加到 20 min,突起增多,当光

照 40 min 的时候,突起连接在一起,形成波纹形貌。

5 接枝膜断面扫描电镜/能谱分析

由于接枝层和基材的分子链结构,排列方式不同,低温下力学性能也不同,在淬断接枝层和基材形成不同形貌,可以看到接枝层里拥挤在一起的球形突起的侧面形貌。从图 4 中估计接枝层厚度为几个微米。

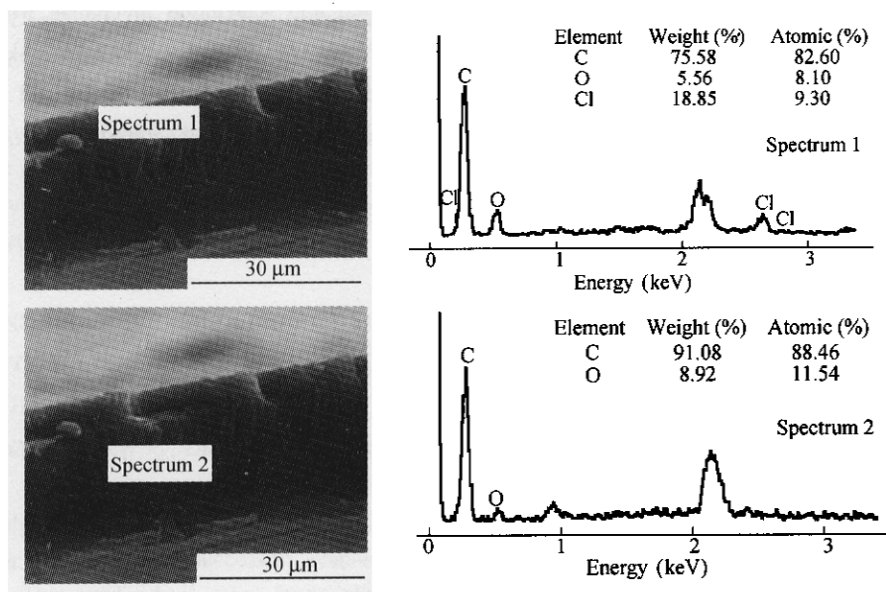


Fig. 4 SEM-EDX photografted films
[M]: 1.6 mol/L; 20 min

由于 DMAE-BC 中含有 Cl 元素,可利用表面能谱分析进一步确认有关接枝层结构。SEM-EDX 的结果表明,在接枝层区域,Cl 元素含量为 18.85

wt%,与 DMAE-BC 中 Cl 元素含量接近;在基材区域内,检测不到 Cl 元素的存在。证明上述接枝层和基材层的指认是正确的。

REFERENCES

- 1 Cao Jian(曹健), Li Huansan(李焕三). Surface Contact Disinfecting of Drinking Water(饮水的固相接触净化消毒). Beijing(北京): People's Military Medical Press(人民军医出版社), 1993. 9 ~ 10
- 2 Shi Weixing, Xu Xiangjing, Sun Gang. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71: 1841 ~ 1850
- 3 Xu Ling(许零), William Lee, Takanobu Sugo, Keizo Makuuchi. Journal of Radiation Research and Radiation Processing(辐射研究与辐射工艺学报), 1999, 17(4): 231 ~ 239
- 4 Cen L, Neoh K G, Kang E T. Langmuir, 2003, 19: 10295 ~ 10300
- 5 Ghanshyam S Chauhan, Baljit Singh, Surya K D. J Appl Polym Sci, 2003, 91: 2456 ~ 2464
- 6 Kondo T, Koyama M, Kubota H. J Appl Polym Sci, 1998, 67: 2057 ~ 2064
- 7 Geuskens G, Etoc A, Michele D M. Eur Polym J, 2000, 36: 265 ~ 271
- 8 Ulbricht M. Reactive & Functional Polymers, 1996, 31: 165 ~ 177
- 9 Percot A, Zhu X X, Lafleur M. J Polym Sci, Part B: Polym Physics, 2000, 38: 907 ~ 915
- 10 Lu Diannan(卢滇楠), Zhou Xuanrong(周轩榕), Xing Xiaodong(邢晓东), Wang Xiaogong(王晓工), Liu Zheng(刘铮). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (1): 107 ~ 113
- 11 Yang W, Ranby B. Macromolecules, 1996, 29: 3308 ~ 3310

QUATERNARY AMMONIUM SALT (QAS) GRAFTED PE FILMS

XING Xiaodong, WANG Xiaogong

(*Polymer Research Institute Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract A quaternary ammonium salt (QAS), Methacryloxyethyl benzyl dimethyl ammonium chloride, was introduced onto the surface of PE films by UV photografting technique. The photografted films were characterized by FTIR, XPS and SEM. Morphology of the grafted layers were studied and was found to change with th UV Light irradiation time. The PE film surfaces were uniformly covered with the QAS moieties and the thickness was about several μm . A clear boundary between the grafted layer and the substrate surface was also observed.

Key words UV-induced photografting, Quaternary ammonium salts (QAS), Antibacterial film