

## 4-乙烯基吡啶型两性离子共聚物树脂的制备及其性能

刘 胜<sup>1</sup>, 孙云龙<sup>1</sup>, 陈昌林<sup>1</sup>, 徐 衡<sup>2</sup>, 雷 昆<sup>3</sup>, 郎美东<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237; 2. 石油化工新材料协同创新中心, 安徽 安庆 246011; 3. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

**摘 要:** 将 4-乙烯基吡啶 (4-VP)、丙烯酸乙酯 (EA) 和丙烯酸丁酯 (BA) 进行自由基三元共聚, 得到不同共聚比例的聚 (4-乙烯基吡啶-丙烯酸乙酯-丙烯酸丁酯) 三元共聚物 (P(4-VP-co-EA-co-BA)); 随后用 1, 3-丙磺酸内酯 (1,3-PS) 对其进行季铵化改性, 得到了两性离子共聚物 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)。利用核磁共振氢谱 (<sup>1</sup>H-NMR)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、热重分析仪 (TG)、万能材料试验机、稀释涂布平板法和显微镜等对 P(4-VP-co-EA-co-BA) 和 P(4-VPPS-co-EA-co-BA) 的化学结构、热力学性能、杀菌性能和抗黏附性能进行了表征。结果表明: P(4-VPPS-co-EA-co-BA) 不仅具有较好的热稳定性、拉伸强度和韧性, 还具有优秀的抗菌与抗黏附性能。

**关键词:** 两性离子共聚物; 功能化; 抗菌性; 抗黏附; 防污涂料

**中图分类号:** TQ325.7

**文献标志码:** A

## Preparation and Properties of 4-Vinylpyridine Zwitterionic Copolymer Resin

LIU Sheng<sup>1</sup>, SUN Yun-long<sup>1</sup>, CHEN Chang-lin<sup>1</sup>, XU Heng<sup>2</sup>, LEI Kun<sup>3</sup>, LANG Mei-dong<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Collaborative Innovation Center for Petrochemical New Materials, Anqing 246011, Anhui, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** Zwitterionic polymers have been extensively studied in recent years due to their excellent antifouling properties. By radical copolymerization with 4-vinyl pyridine (4-VP), ethyl acrylate (EA) and butyl acrylate (BA), the zwitterionic copolymerization (P(4-VP-co-EA-co-BA)) with different copolymerization ratio was prepared. Then, P(4-VP-co-EA-co-BA) was modified by 1,3-propanesultone (1,3-PS) to obtain functional zwitterionic copolymer resin P(4-VPPS-co-EA-co-BA), which had excellent antibacterial and antifouling property. In order to improve the stability of materials in the water and mechanical properties, P(4-VPPS-co-EA-co-BA) was cross-linked by different amount of dichloroethane. Finally, P(4-VP-co-EA-co-BA) and P(4-VPPS-co-EA-co-BA)

**收稿日期:** 2018-03-17

**作者简介:** 刘 胜 (1992-), 男, 湖北武汉人, 硕士生, 主要研究方向为两性离子抗菌/防污材料。

**E-mail:** lstanggg@163.com

**通信联系人:** 郎美东, E-mail: mdlang@ecust.edu.cn

were characterized by H-nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H-NMR}$ ) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Thermal properties, mechanical properties, antibacterial properties and antifouling properties of P(4-VPPS-co-EA-co-BA) were examined by thermal-gravimetric analyzer (TG), universal material testing machine and the serial dilution and spread plate technique and microscope, respectively. Results indicated that P(4-VP-co-EA-co-BA) and P(4-VPPS-co-EA-co-BA) were successfully prepared. When the content of 4-VPPS unit in P(4-VPPS-co-EA-co-BA) ( $f(4\text{-VPPS})$ ) was changed from 15% to 30%, the tensile strength was improved from 6.51 MPa to 8.93 MPa, while the elongation was reduced from 219.00% to 147.60%. When  $f(4\text{-VPPS})$  was 25%, the mechanical properties of P(4-VPPS-co-EA-co-BA) became balanced with tensile strength and elongation reaching 7.02 MPa and 195.26%, respectively, meanwhile the thermal decomposition temperature was 299 °C. What's more, the tensile strength of P(4-VPPS-co-EA-co-BA) can be greatly improved by cross-linking reaction with dichloroethane. When Cross-linking degree was 6%, tensile strength and elongation reaching reached 9.97 MPa and 152.21%, respectively. And the water absorption of P(4-VPPS-co-EA-co-BA) can be reduced by cross-linking reaction with dichloroethane. Not only, when  $f(4\text{-VPPS})$  reached 20%, antibacterial and antifouling ability of P(4-VPPS-co-EA-co-BA) were excellent to *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. This functional zwitterionic copolymer resin can be applied to the marine antifouling coating and antibacterial film.

**Key words:** zwitterionic copolymer; functionality; antibacterial; anti-fouling; antifouling coating

生物污损是指细菌微生物、细胞、海藻和孢子等附着在仪器或设备表面并生长繁殖，从而影响到仪器或设备的正常使用的现象<sup>[1-3]</sup>。生物污损广泛出现在生物医学、航空航海、军工等各个领域，对国家和社会造成了不可估量的损失<sup>[4-5]</sup>。

两性离子聚合物又称为两性聚电解质，是一种同时具有阴、阳离子基团的聚合物<sup>[6-7]</sup>。两性离子聚合物可通过聚合物中离子基团的溶剂化作用与水分子进行结合，在其表面形成致密的水化层，从而具有优异的抗非特异性蛋白质吸附的特性<sup>[8-10]</sup>。Jiang 等<sup>[11]</sup>合成了一种磺酸盐甜菜碱型两性离子聚合物（PSBMA），该材料同时具有优秀的抗菌性能和抗黏附性能。Zuo 等<sup>[12]</sup>以甲基丙烯酰胺为单体，通过自由基聚合制备了一种具有双重抗菌作用的两性离子水凝胶，该水凝胶能有效防止细菌黏附并能通过释放水杨酸来杀死细菌。Sun 等<sup>[13]</sup>将吡啶型两性离子聚合物接枝到硅片表面，成功提高了硅片的抗非特异性蛋白质吸附性能。但是，两性离子聚合物同时具有阴阳离子基团的结构特点：一方面赋予了其优异的抗生物黏附性能，另一方面却给材料本身带来了一些缺陷（如力学强度不高、成膜性差、亲水性强等<sup>[14]</sup>）。这使得材料在某些应用上受到了很大的影响，尤其是在水环境中，常规的甜菜碱型两性离子聚合物中的酯键或者酰胺键容易水解，离子基团亲水性太强容易导致材料溶胀甚至脱落。如何克服这些缺陷正是目前广大学者的研究热点。本文用 4-乙烯基吡啶（4-VP）、丙烯酸乙酯（EA）和丙烯酸丁酯（BA）单体进行自由基三元共聚得到

P(4-VP-co-EA-co-BA)三元共聚物, 然后利用 1, 3-PS 对其进行季铵化修饰得到 4-乙烯基吡啶型两性离子共聚物 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)。相比于传统甜菜碱型两性离子聚合物, 本研究合成的以 4-VP 为功能单体的 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)解决了酯键和酰胺键容易水解的问题, 同时 EA 和 BA 的引入提高了材料的力学性能、成膜性能和热稳定性。之后用二氯乙烷对 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)进行了交联, 进一步提高了该材料在水中的稳定性, 可应用于抗菌包装材料和海洋防污涂料等领域。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

1,3-丙磺酸内酯 (1, 3-PS)、4-乙烯基吡啶 (4-VP)、二氯乙烷、丙烯酸乙酯 (EA)、丙烯酸丁酯 (BA): 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司; 乙醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 琼脂粉: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 2,2-偶氮二异丁腈 (AIBN): 分析纯, Damas beta; 乙醚、氯化钠: 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 蛋白胨、酵母粉: 分析纯, 安琪酵母股份有限公司。

### 1.2 P(4-VP-co-EA-co-BA)三元共聚物的制备

首先, 称取经减压蒸馏提纯的 EA 单体 3.25 g、4-VP 单体 0.828 g、BA 单体 1.28 g、引发剂 AIBN 2.68 mg 加入到 150 mL 的聚合瓶中, 加入 16 mL 乙醇作为溶剂, 在磁力搅拌器下慢速搅拌均匀, 待单体和引发剂混合均匀后, 向聚合瓶中注入氮气, 作为保护气的同时排除体系内的氧气; 接着, 将聚合瓶置于 70 °C 的油浴锅中反应 18 h, 然后将产物用旋转蒸发仪浓缩并用乙醚沉降, 得到白色固体; 最后, 将白色固体置于真空干燥箱中干燥 24 h, 即得纯净的 P(4-VP-co-EA-co-BA)三元共聚物, 保存待用。通过改变 3 种单体的加入量, 合成了不同共聚比例的三元共聚物 P(4-VP-co-EA-co-BA)。

### 1.3 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)两性离子共聚物的制备

首先, 称取 2 g 制备好的 P(4-VP-co-EA-co-BA)三元共聚物溶解于 14 mL 乙醇中, 将溶液加入到 50 mL 的单口圆底烧瓶中, 在磁力搅拌器下常温搅拌; 接着称取一定量的 1, 3-PS 加入到 25 mL 烧杯中并向烧杯中加入 2 mL 乙醇, 此时 1, 3-PS 与乙醇不互溶; 然后加热烧杯使 1, 3-PS 溶于乙醇, 并立即用塑料滴管吸取 1, 3-PS 的乙醇溶液逐滴加入到烧瓶中, 期间保持反应物常温搅拌状态, 待 1, 3-PS 乙醇溶液全部加入到圆底烧瓶后, 立即将圆底烧瓶体系转移到 45 °C 恒温油浴锅中, 加热反应 24 h 后得白色乳液; 最后将白色乳液在乙醇中透析 7 d, 并在真空干燥箱中干燥 24 h 得到白色固体 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)两性离子共聚物。通过对 1.2 节中不同共聚比例的三元共聚物 P(4-VP-co-EA-co-BA)进行同样的修饰反应, 制备了含不同  $f(4-VPPS)$  ( $f(4-VPPS)$  为 4-VPPS 结构单元与所有结构单元的物质的量之比) 的 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)两性离子共聚物。

### 1.4 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)两性离子共聚物的交联

称取 2 g P(4-VP-*co*-EA-*co*-BA)两性离子共聚物溶解于 18 mL 乙醇和水的混合溶液中, 然后加入到 50 mL 的单口圆底烧瓶中, 在磁力搅拌器下常温搅拌。称取一定量的二氯乙烷溶于 2 mL 乙醇溶液, 用塑料滴管将其逐滴加入到装有 P(4-VP-*co*-EA-*co*-BA)溶液的圆底烧瓶中, 然后置于 45 °C 恒温油浴锅中反应 18 h。待反应完全后, 圆底烧瓶内体系黏度增加, 将其倾倒在四氟乙烯板上, 在 30 °C 下缓慢挥发溶剂, 得到 P(4-VP-*co*-EA-*co*-BA)交联产物薄膜。通过改变二氯乙烷的加入量, 制备了交联度分别为 2%、4%、6%、8% 和 10% 的 P(4-VP-*co*-EA-*co*-BA)。P(4-VP-*co*-EA-*co*-BA)的制备和交联过程如图 1 所示。

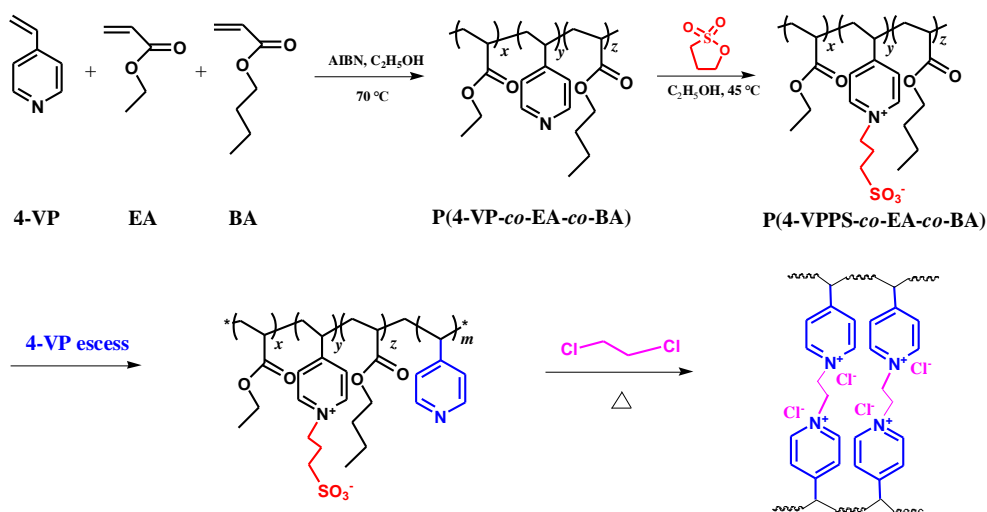


图 1 P(4-VP-PPS-*co*-EA-*co*-BA)的制备和交联过程

Fig. 1 Preparation and cross-linking process of P(4-VP-PPS-*co*-EA-*co*-BA)

### 1.5 材料接触角和吸水率实验

首先, 称取 P(4-VP-*co*-EA-*co*-BA)和 P(4-VP-PPS-*co*-EA-*co*-BA)各 0.2 g, 分别溶解于 10 mL 乙醇和乙醇与水混合溶液中, 之后将溶液均匀滴加到干净载玻片上, 控制每组载玻片上滴加溶液的量相等; 然后, 将载玻片置于烘箱中干燥, 除去溶剂; 最后用中国中晨数字技术设备有限公司 JC2000D3 型接触角测量仪测定各组材料的接触角。材料吸水率的测试方法为: 按照吸水实验标准要求, 取条状 P(4-VP-*co*-EA-*co*-BA)、P(4-VP-PPS-*co*-EA-*co*-BA)和交联度为 10% 的 P(4-VP-PPS-*co*-EA-*co*-BA)样条各 3 组, 控制样条质量和大小一样, 然后将其置于恒温恒湿的容器中, 每隔 30 min 将其取出, 用吸水纸除去表面残留的水分, 称量直到其质量不再变化为止, 记录数据。

### 1.6 P(4-VP-PPS-*co*-EA-*co*-BA)抗菌实验

称取 150 mg 的 P(4-VP-PPS-*co*-EA-*co*-BA)两性离子共聚物, 研磨粉碎之后分别加入到 20 mL 的大肠杆菌菌液 (光密度为 1.22) 和金黄色葡萄球菌菌液 (光密度为 1.03) 中, 接着置于振荡箱中振荡 2 h。然后用稀释涂布平板法将菌液稀释 10<sup>7</sup> 倍并均匀涂布在固体培养基表面, 培养 24 h 后观察细菌菌落生长情况。

### 1.7 P(4-VP-PPS-*co*-EA-*co*-BA)抗菌黏附实验

首先, 将 P(4-VPSS-co-EA-co-BA) 配制成 0.03 g/mL 的聚合物溶液, 然后各取 5 滴滴加到载玻片表面, 放入烘箱中烘干。然后将以上涂覆有聚合物的载玻片浸入大肠杆菌菌液 (光密度 1.86) 和金黄色葡萄球菌菌液 (光密度 1.72) 中, 24 h 后取出载玻片并去离子水清洗, 除去表面未黏附的细菌, 在烘箱中烘干。最后用甲基蓝染色剂染色并采用上海光学仪器六厂 XTZ-E 型连续变倍体视显微镜观察细菌黏附情况。

## 1.8 测试与分析

采用德国 AVANCE 500 超导傅里叶变换核磁共振波谱仪对 P(4-VP-co-EA-co-BA) (溶剂为  $\text{CDCl}_3$ ) 和 P(4-VPSS-co-EA-co-BA) (溶剂为  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl}$ ) 进行  $^1\text{H}$ -NMR 表征; 采用美国 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪, 通过 KBr 压片法对 P(4-VP-co-EA-co-BA) 和 P(4-VPSS-co-EA-co-BA) 进行红外表征; 采用德国 STA409PC 型综合热分析仪测定 P(4-VPSS-co-EA-co-BA) 热失重曲线; 参照 GB/T1040—92 标准, 利用 MTS 工业系统 (中国) 有限公司 E43.103. 型电子万能试验机测定不同  $f$  (4-VPSS) 和交联度的 P(4-VPSS-co-EA-co-BA) 力学性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 P(4-VP-co-EA-co-BA) 三元共聚物的表征

图 2 (a) 为 P(4-VP-co-EA-co-BA) 三元共聚物的  $^1\text{H}$ -NMR 谱图, 其中 a 峰 ( $\delta=8.4$ ) 和 b 峰 ( $\delta=6.8$ ) 分别为吡啶环上的 H 吸收峰, 而且两者峰面积比例为 1:1, 证明存在吡啶官能团。 $\delta=3.4\sim 4.1$  的 c 峰和 e 峰为 EA 和 BA 结构单元中  $-\text{COOCH}_2-$  亚甲基的 H 吸收峰。 $\delta=0.7\sim 0.9$  处的 d 峰和 h 峰为 EA 和 BA 结构单元中末端甲基 H 的吸收峰。共聚物主链上的次甲基 H 吸收峰出现在  $\delta=3.0\sim 3.4$  处, 表现为 j 峰、l 峰和 n 峰的叠加。

图 2 (b) 为 P(4-VP-co-EA-co-BA) 的红外光谱,  $1739\text{ cm}^{-1}$  处为 EA 和 BA 结构单元中的酯键吸收峰,  $1598\text{ cm}^{-1}$  处为吡啶官能团的特征吸收峰, 由此证明 P(4-VP-co-EA-co-BA) 三元共聚物的成功合成。

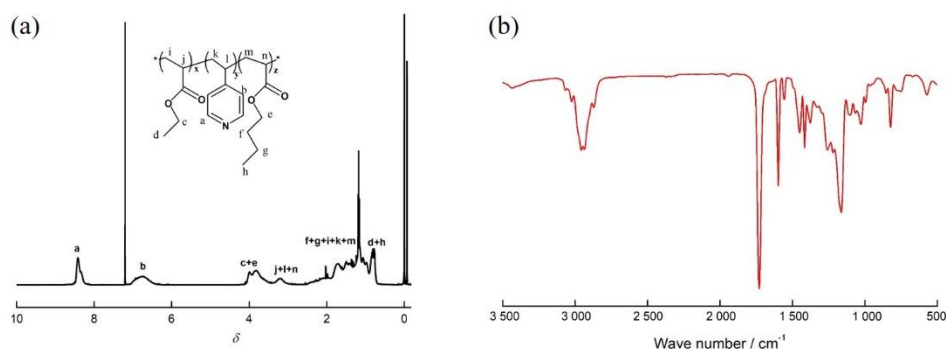


图 2 P(4-VP-co-EA-co-BA) 的核磁共振氢谱 (a) 和红外光谱 (b)

Fig. 2  $^1\text{H}$ -NMR spectrum (a) and FT-IR spectrum (b) of P(4-VP-co-EA-co-BA)

## 2.2 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)的表征

图3(a)为P(4-VPPS-co-EA-co-BA)的<sup>1</sup>H-NMR谱图,其中a峰( $\delta=8.7$ )和b峰( $\delta=7.3$ )分别为吡啶环上H的吸收峰,且两者峰面积比例仍为1:1。与图2(a)相比,这2个吸收峰出现明显的红移。这是因为吡啶环发生季铵化反应生成的N<sup>+</sup>具有明显的吸电子效应,使得相邻H质子的电子云密度更低,从而化学位移更高。

图3(b)为P(4-VP-co-EA-co-BA)和P(4-VPPS-co-EA-co-BA)的红外谱图,经1,3-PS修饰反应合成的P(4-VPPS-co-EA-co-BA)的红外谱图上,1598 cm<sup>-1</sup>处吡啶官能团的吸收峰消失,并且在1641 cm<sup>-1</sup>处出现C—N<sup>+</sup>吸收峰,同时在1033 cm<sup>-1</sup>处出现新的磺酸基团吸收峰,证明成功合成两性离子共聚物并且修饰反应进行完全。

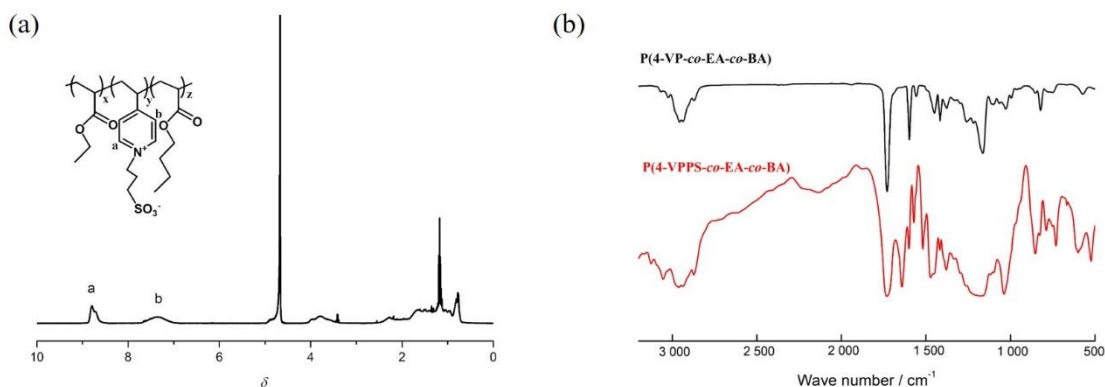


图3 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)的核磁共振氢谱(a)和红外光谱(b)

Fig.3 <sup>1</sup>H-NMR spectrum (a) and FT-IR spectrum (b) of P(4-VPPS-co-EA-co-BA)

## 2.3 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)的力学性能

固定4-VP投料比( $f(4-VP)$ , 单体4-VP占3种单体的摩尔分数)为20%, BA投料比( $f(BA)$ , 单体BA占3种单体的摩尔分数)。 $f(BA)$ 对P(4-VPPS-co-EA-co-BA)的力学性能的影响如图4所示。 $f(BA)$ 从5%提升到30%时,材料断裂伸长率从120.8%升高至210.6%,但是拉伸强度从7.02 MPa降低至5.96 MPa。这是由于,BA含量的提高能够增加P(4-VPPS-co-EA-co-BA)的支链平均长度,从而增加分子链柔顺性,使其韧性增强。当 $f(BA)$ 从5%升高至20%时,材料拉伸强度变化不大,但是超过20%时,拉伸强度明显降低。这是因为 $f(BA)$ 超过20%时,材料分子链间相互作用力会大幅度降低,从而导致材料拉伸强度大幅下降。结合材料的拉伸强度和断裂伸长率变化趋势,当 $f(BA)$ 为20%时,材料综合力学性能最好。

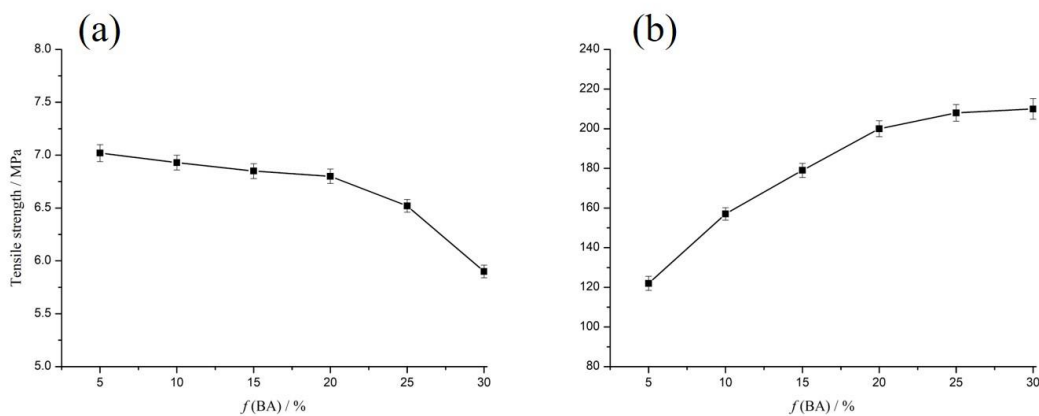


图 4  $f(\text{BA})$  对 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)的力学性能的影响

Fig.4 Effect of  $f(\text{BA})$  on mechanical properties of P(4-VPPS-co-EA-co-BA)

为了研究方便, 固定  $f(\text{BA})$  为 20%, 调控 4-VP 单体投料比, 根据核磁共振氢谱中特征峰积分面积计算共聚物中 4-VP 结构单元的实际摩尔分数 ( $f^*(4\text{-VP})$ ), 结果如下表 1。根据后修饰反应的特点, 4-VP 结构单元转换成 4-VPPS 结构单元, 故可得 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)两性离子聚合物中 4-VPPS 结构单元的摩尔分数  $f(4\text{-VPPS})$ 。

表 1 P(4-VP-co-EA-co-BA)的理论投料比与实际组成比的关系

Table 1 Relationship between theoretical feed ratio and actual composition ratio of P(4-VP-co-EA-co-BA)

$f(4\text{-VP})^{1)}$	$f^*(4\text{-VP})^{2)}$
0.10	0.096
0.15	0.144
0.20	0.192
0.25	0.242
0.30	0.289

1) Feed ratio of three monomers; 2) Molar content of 4-VP unit in P(4-VP-co-EA-co-BA)

图 5 (a) 为  $f(\text{BA})$  固定 20%, 不同  $f(4\text{-VPPS})$  的 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)的拉伸性能测试结果。当  $f(4\text{-VPPS})$  从 15%增加到 30%时, 断裂伸长率从 219.0%降低至 147.6%。这主要是由于  $f(4\text{-VPPS})$  的增加, 分子间的静电作用增强, 进而导致断裂伸长率降低。当  $f(4\text{-VPPS})$  超过 25%时, 分子间离子键作用大大加强, 进而导致材料的断裂伸长率急剧下降, 甚至会出现脆性断裂。同时, 随着  $f(4\text{-VPPS})$  从 15%增加到 30%, 材料断裂强度从 6.51 MPa 增加至 8.93 MPa。当  $f(4\text{-VPPS})$  在 25%时, 材料断裂强度为 7.02 MPa, 断裂伸长率为 195.26%, 力学性能比较均衡。图 5 (b) 为  $f(\text{BA})$  为 20%,  $f(4\text{-VPPS})$  为 25%时, 不同交联度的 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)的拉伸测试结果。随着交联度增加, 材料断裂强度增加, 但是断裂伸长率降低。没有交联的 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)断裂强度为 7.02 MPa, 断裂伸长率为 195.26%; 当交联度达到 10%时, 其断裂强度升高至 13.22 MPa, 断裂伸长率则降低至了 112.21%。这主要是因为, 随着交联度的增加,



分子链间由于交联剂的“连接”，分子链间相互作用加强，同时由于交联剂二氯乙烷的交联作用是通过卤素 Cl 原子与吡啶基团上 N 原子发生亲核取代反应完成的，由此产生了新的离子，这些离子之间的静电作用也导致了材料断裂强度的增加和断裂伸长率的降低。在这些不同交联度的实验组中，当交联度为 6% 时，材料断裂强度 9.97 MPa，断裂强度为 152.21%，综合力学性能比较好。

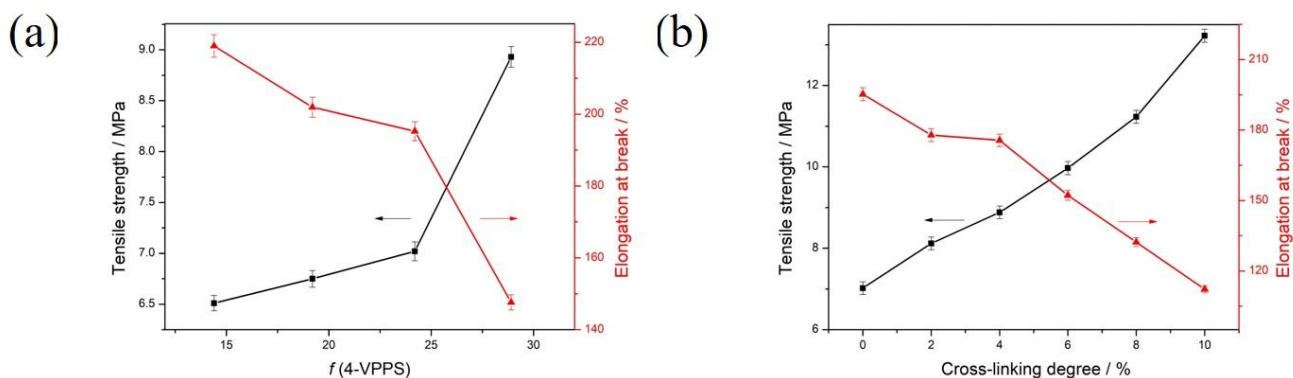


图 5 P(4-VPSS-co-EA-co-BA)的力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of P(4-VPSS-co-EA-co-BA)

## 2.4 P(4-VPSS-co-EA-co-BA)的热失重分析

$f(BA)$  为 20%， $f(4-VPSS)$  为 25% 的 P(4-VPSS-co-EA-co-BA) 的热重曲线如图 6 所示。分析可得：第 1 阶段为 0~299 °C，此时质量损失为 8%，这是由部分残留溶剂和水分挥发导致；第 2 阶段为 299~430 °C，此时质量损失为 62%，这是由于主链的裂解和酯键的断裂，聚合物整体结构碎片化；第 3 阶段为 430 °C 以上，断裂后的分子进一步氧化分解。从整体上看，P(4-VPSS-co-EA-co-BA) 在 300 °C 之前较为稳定，热稳定性较好。

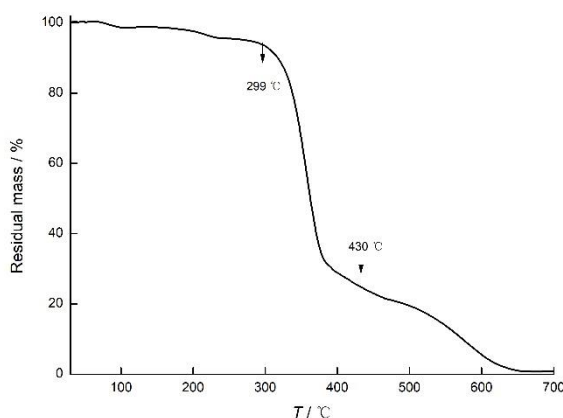


图 6 P(4-VPSS-co-EA-co-BA)的热重曲线

Fig. 6 TG curve of P(4-VPSS-co-EA-co-BA)

## 2.5 P(4-VPSS-co-EA-co-BA)的亲水性能

图 7 为样品的接触角（图 7（a，b））和吸水率曲线（图 7（c）），由图 7 可知，P(4-VP-co-EA-co-BA)



三元共聚物的接触角为  $96^\circ$ , 表现为疏水性, 但是随着 1, 3-PS 的修饰改性, 材料分子内出现了大量的两性离子, 离子键的引入使得 P(4-VP-*co*-EA-*co*-BA) 的接触角降低至  $42^\circ$ , 亲水性较强。由图 7 (c) 可知, P(4-VP-*co*-EA-*co*-BA) 的吸水率为 22.5%, 但是 P(4-VP-*co*-EA-*co*-BA) 的吸水率却达到了 43.2%, 而交联度为 10% 的 P(4-VP-*co*-EA-*co*-BA) 吸水率降低至 33.3%。这主要是因为, 经 1, 3-PS 的修饰改性后, 材料分子内出现大量离子基团, 这些离子基团可以通过水合作用结合水分子, 之后通过溶胀继续吸水, 从而使得吸水率增加, 但是随着材料的交联, 材料分子链间通过化学键连接, 溶胀率降低, 从而吸水率也降低。这说明可以通过交联来降低材料 P(4-VP-*co*-EA-*co*-BA) 的吸水率, 进一步提高其在水中的稳定性。

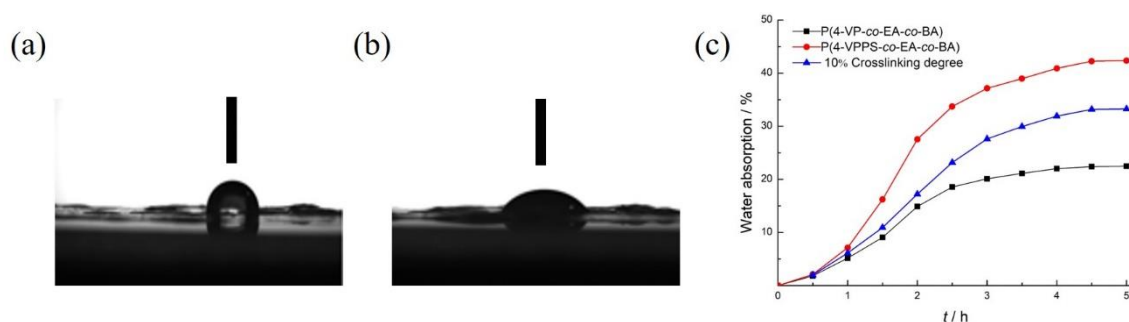


图 7 P(4-VP-*co*-EA-*co*-BA) (a) 和 P(4-VP-PS-*co*-EA-*co*-BA) (b) 的接触角和吸水率 (c)

Fig.7 Contact angle of P(4-VP-*co*-EA-*co*-BA) (a), P(4-VP-PS-*co*-EA-*co*-BA) (b) and their curves of water absorption(c)

## 2.6 P(4-VP-PS-*co*-EA-*co*-BA) 的抗菌性能

图 8 为 P(4-VP-PS-*co*-EA-*co*-BA) 抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌效果图。由图可知 P(4-VP-PS-*co*-EA-*co*-BA) 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都具有优异的杀菌性能, 这主要是由于 P(4-VP-PS-*co*-EA-*co*-BA) 中含有的大量季铵盐阳离子能够破坏细菌的细胞膜, 导致细菌死亡。同时当 P(4-VP-PS-*co*-EA-*co*-BA) 中  $f(4\text{-VP-PS})$  达到 20% 及以上时, 材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的杀菌效果都能达到 99% 以上。

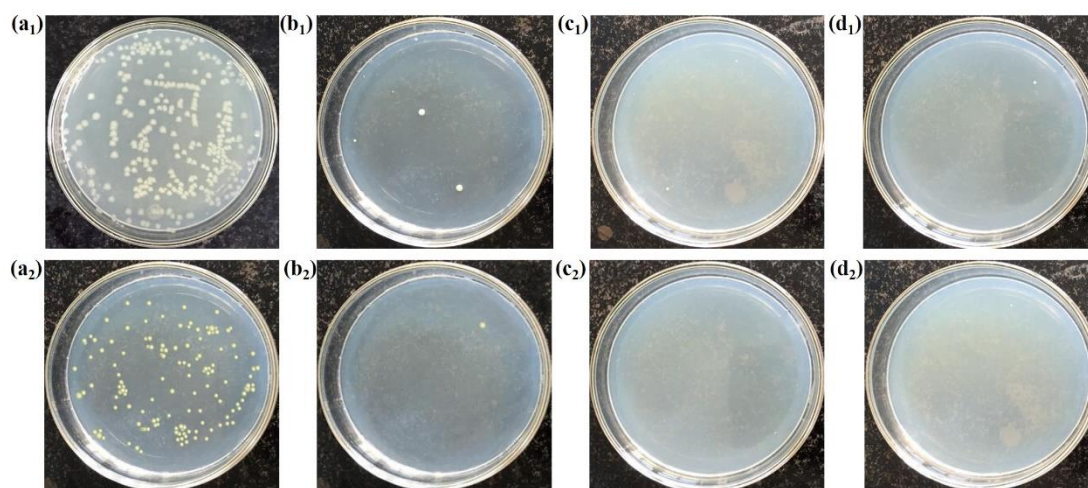


图 8 a-空白组;  $f(4\text{-VP-PS})$ : b-15%; c-20%; d-25% 的 P(4-VP-PS-*co*-EA-*co*-BA) 对大肠杆菌 (上) 和金黄色

葡萄球菌（下）的杀菌效果图

Fig.8 Antibacterial effects to *Escherichia coli* (up) and *Staphylococcus aureus* (down) of blank and P(4-VPPS-co-EA-co-BA)

## 2.7 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)的抗细菌黏附性能

图 9 为 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的黏附效果图，由图可知，P(4-VPPS-co-EA-co-BA)对两种细菌都有较好的抗黏附效果，随着  $f(4-VPPS)$  的增加，抗黏附效果变好。

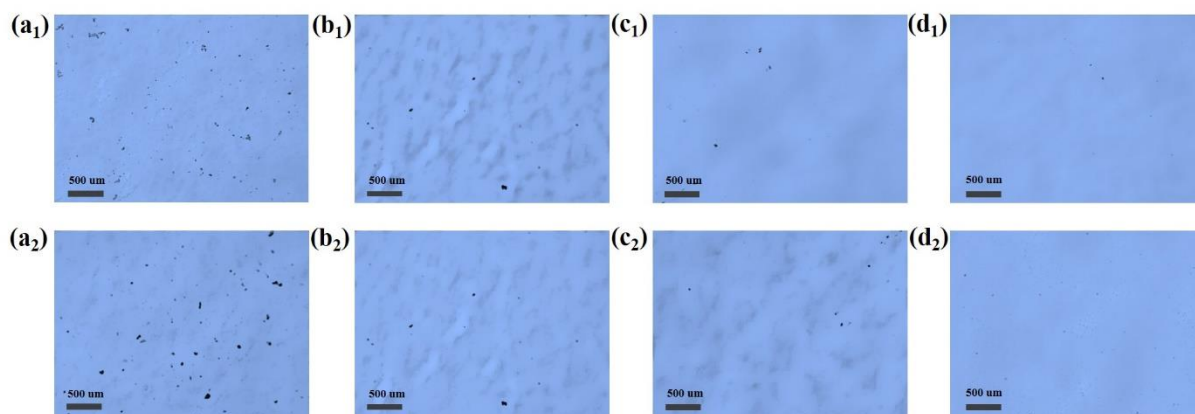


图 9 a-空白组； $f(4-VPPS)$ ：b-15%；c-20%；d-25%的 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)抗大肠杆菌（上）和金黄色葡萄球菌（下）的黏附效果图

Fig.8 Effect of reducing adhesion to *Escherichia coli* (up) and *Staphylococcus aureus* (down) of blank and P(4-VPPS-co-EA-co-BA)

## 3 结论

(1) 以 4-VP、EA 和 BA 进行自由基三元共聚并通过 1, 3-PS 后修饰反应，成功合成了 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)。

(2) 通过对 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)组成比的控制来调节材料力学性能，当  $f(4-VPPS)$  在 25%时，材料综合力学性能达到最佳值，其中断裂强度达到 7.02 MPa，断裂伸长率为 195.26%，同时材料热分解温度达到 299 °C，热稳定性较好。

(3) 通过二氯乙烷交联处理，P(4-VPPS-co-EA-co-BA)断裂强度得到提高，但是断裂伸长率略有降低，当 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)的交联度为 6%时，材料断裂强度提高至 9.97 MPa，断裂强度则为 152.21%。同时，交联改性有效地降低了 P(4-VPPS-co-EA-co-BA)的吸水率，提高了其在水中的稳定性。

(4) 当  $f(4-VPPS)$  达到 20%及以上时，P(4-VPPS-co-EA-co-BA)对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都具有优异的抗菌性能，同时抗细菌黏附性能也非常突出。

---

**参考文献:**

- [1] MAGIN C M, COOPER S P, BRENNAN A B. Non-toxic antifouling strategies [J]. *Materials today*, 2010, 13(4): 36-44.
- [2] SHAO Q, JIANG S Y. Molecular understanding and design of zwitterionic materials [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(1): 15-26.
- [3] ALMEIDA E, DIAMANTINO T C, SOUSA O D. Marine paints: The particular case of antifouling paints [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 59: 2-20.
- [4] CHAMBERS L D, STOKES K L, WALSH F C, *et al.* Modern approaches to marine antifouling coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201: 3642-3652.
- [5] SCHULTZ M P, BENDICK J A, HOLM E R, *et al.* Economic impact of biofouling on a naval surface ship [J]. *Biofouling*, 2011, 27(1): 87-98.
- [6] BLESIC M, GILMORE B F, HOLBREY J D, *et al.* An introduction to zwitterionic salts [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19: 4007-4011.
- [7] LENG C, SUN S W, ZHANG K X, *et al.* Molecular level studies on interfacial hydration of zwitterionic and other antifouling polymers in situ [J]. *Acta Biomaterialia*, 2016, 40: 6-15.
- [8] LOWE A B, MCCORMICK C L. Synthesis and solution properties of zwitterionic polymers [J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102: 4177-4189.
- [9] 慈吉良, 康宏亮, 刘晨光, 等. 两性离子聚合物的抗蛋白质吸附机理及其应用 [J]. *化学进展*, 2015, 27(9): 1198-1212.
- [10] CHEN S F, LI L Y, ZHAO C, *et al.* Surface hydration: Principles and applications toward low-fouling/nonfouling biomaterials [J]. *Polymer*, 2010, 51(23): 5283-5293.
- [11] MI L, JIANG S Y. Integrated antimicrobial and nonfouling zwitterionic polymers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53: 1746-1754.
- [12] 左彦, 邢晓东. 具有双重抗菌作用的两性离子水凝胶 [J]. *功能高分子学报*, 2014, 27(4): 386-391.
- [13] SUN Y L, CHEN C L, XU H, *et al.* Surface modification of silicon wafer by grafting zwitterionic polymers to improve its antifouling property [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 419: 642-649.
- [14] 孙云龙, 陈昌林, 雷昆, 等. P(4-VPPS-co-DMAPS)两性离子共聚物膜的制备及表征 [J]. *功能高分子学报*, 2018, 32(2): 181-188.