

# 聚丙烯无纺布接枝 NVP 的碘络合反应 及杀菌性能研究

孙玉凤<sup>1)</sup> 杨万泰<sup>\*1)</sup> 张淑荣<sup>2)</sup>

(北京化工大学 1)材料科学与工程学院; 2) 化学工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 以接枝 N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)的透明双向拉伸聚丙烯(BOPP)膜为模型,用紫外可见分光光度计研究了表面接枝 NVP 与碘的络合反应,考察了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)-碘的配比、络合温度、络合时间对络合反应的影响。结果表明,增大络合配比、升高络合温度及延长反应时间,均有利于提高与碘的络合程度。在此基础上,利用聚丙烯接枝 NVP 无纺布与碘络合制成了“消毒布”,并对其杀菌性能进行了初步评价。

**关键词:** 聚丙烯无纺布;接枝;络合反应;杀菌

**中图分类号:** TQ 325.14; TQ 316.343

## 引 言

用于医学临床的聚乙烯吡咯烷酮-碘(PVP-I),又称聚维酮碘,是一种灭菌、消毒剂,具有高效、广谱、低毒、无刺激、不易挥发、水中易溶、稳定性高的优点<sup>[1]</sup>。通常将其制成水溶液、膏状或无定形粉末等外用药,或吸附在基材上使用。由于是物理吸附,遇水容易解析出来,从而影响药用性能和持久性。

利用熔喷聚丙烯(PP)无纺布具有多孔、透气、价廉、质轻及易成型加工的优点,在其表面接枝 N-乙烯基吡咯烷酮(NVP),再将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)接枝链与碘(I<sub>2</sub>)络合,使其不但具有 PVP-I 的杀菌性能,而且由于 PVP-I 与 PP 无纺布以化学键连接,又具有性能持久、可重复使用等特点。可望用于外科治疗、无菌室过滤材料、生活中的杀菌日用品等。关于 PP 无纺布接枝 NVP 的研究将在另文中详细报道,本文则是对 PP 无纺布上的 PVP 接枝链进一步络合碘的反应进行研究,目前尚未查到相关文献。

## 1 实验部分

### 1.1 原 料

聚丙烯无纺布,厚度为 200 μm,北京达纶公司;

N-乙烯基吡咯烷酮(NVP),化学纯, FARCO CHEMICAL SUPPLIES, HONGKONG;碘(I<sub>2</sub>),分析纯,广东汕头新宇化工厂;95%乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH),分析纯,北京化工厂;庚烷,分析纯,北京益利精细化学制品有限公司。PP-g-NVP 无纺布,自制,具有亲水性。

### 1.2 实验方法及表征

**1.2.1 PP 无纺布-g-NVP 络合碘反应** 借鉴 PVP 均聚物与碘的络合反应,PP 无纺布上的接枝链聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与碘络合的实验方法为:将接枝 NVP 的无纺布放入含一定浓度 I<sub>2</sub> 的 95%乙醇溶液中,于 55~65℃ 进行反应。反应一定时间后将无纺布取出,先在室温中晾干,以除去溶剂;再将无纺布放在庚烷中浸泡 24 h,以除去游离碘;然后干燥以除去庚烷。

**1.2.2 表征** 用 756MC 紫外可见分光光度计测定络合碘的 PVP 来表征络合物<sup>[2]</sup>。由于 PP 无纺布不透明,不易测定,本文是通过测定透明双向拉伸聚丙烯(BOPP)膜接枝 NVP 的络合产物的紫外吸收峰来间接地表征 PP 无纺布的络合反应。首先,在 BOPP 膜上接枝 NVP 单体,然后用与 PP 无纺布相同的络合条件对 PVP 接枝链进行络合反应,再用 756MC 紫外可见分光光度计测定 PVP 的羰基吸收特征峰(295 nm)和 PVP-I 络合物的特征吸收峰(365 nm)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVP-I 络合反应机理

PVP 是一种具有高“溶解”能力的聚合物<sup>[1]</sup>,这

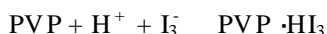
收稿日期: 2001-04-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29874004)

第一作者: 女,1950 年生,高级工程师

\* 通讯联系人

种“溶解”能力是因为其分子结构中有极性基团和能接受氢键的酰胺基团,同时又有非极性基团,两种基团都具有“溶解”小分子组分上相应基团的能力。这种能力使得 PVP 能够与许多物质生成固态络合物,例如碘。碘主要以  $\text{HI}_3$  的形式与 PVP 结合,生成比较稳定的  $\text{PVP} \cdot \text{HI}_3$ 。其化学反应过程如下



从上述反应可以推测,PVP 的存在促使反应不断向右移动,生成  $\text{PVP} \cdot \text{HI}_3$  ( $\text{PVP} \cdot \text{I}$ )。由红外和质谱分析结果证实,在  $\text{PVP} \cdot \text{HI}_3$  络合物中, $\text{H}^+$  质子以氢键被固定在两个吡咯烷酮环的两个羰基氧原子之间,又以离子键与  $\text{I}_3^-$  负离子相结合<sup>[1]</sup>。

PVP-I 的结构与它所处的物理状态有关,如果 PVP-I 为固体或软膏时,结构式为 (I),如果处于 PVP-I 水溶液时,则结构式为 (II)<sup>[3]</sup>,如图 1 所示。

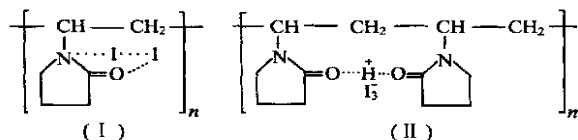


图 1 PVP-I 络合示意图

Fig. 1 Schematic of complex structure of PVP

在 PVP-I 中,只有一小部分聚合物单元是与  $\text{I}_2$  结合的<sup>[1]</sup>。在商品 PVP-I 中,这个比例大约为 18:2,即吡咯烷酮环  $\text{I}_2/\text{HI} = 20:1:1$ 。在 20 个吡咯烷酮环中,有两个环通过各自羰基的氧原子与一分子的  $\text{HI}_3$  结合,而其余 18 个环是自由的,正是这 18 个自由的吡咯烷酮单元,赋予 PVP-I 的化学稳定性及良好的水溶性。

考虑 PVP 接枝链的化学结构与 PVP 均聚物完全相同,故络合反应实验条件借鉴均聚物的络合条件。由于游离的元素碘可溶于庚烷溶剂,而络合碘不溶于庚烷<sup>[1]</sup>,所以可通过用庚烷浸泡的方法来去除游离碘。

## 2.2 络合反应表征

图 2 为 PVP 均聚物、PVP 均聚物与  $\text{I}_2$  络合物、BOPP 膜接枝 NVP 与  $\text{I}_2$  络合物的紫外光谱图,由图可见 3 条曲线在波长为 295 nm 处均有明显吸收峰,此峰为 PVP 的羰基吸收特征峰,表明 BOPP 膜上存

在着 PVP 接枝链;曲线 1、2 在 365 nm 处有明显吸收峰,此峰为  $\text{PVP} \cdot \text{I}$  络合物的特征吸收峰,表明 PVP 接枝链已经与碘发生了络合反应,在 BOPP 膜上存在  $\text{PVP} \cdot \text{I}$  络合物。因此,可以通过研究 365 nm 处的特征峰的吸收强度来考察络合反应的影响因素。

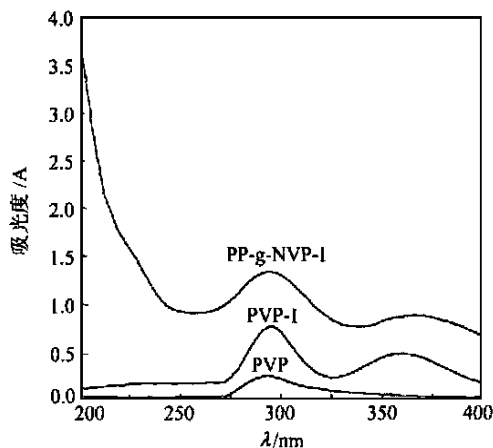


图 2 络合物的紫外光谱图

Fig. 2 UV spectrogram of complex

## 2.3 PVP-碘配比的影响

文献<sup>[1]</sup>报道了在 PVP 均聚物络合碘的反应中 PVP 与  $\text{I}_2$  的配比为 18:2 (即质量比为 1:0.28)。有研究表明<sup>[3]</sup>,在溶解度范围内,有效碘 (络合碘) 含量随投碘量的增加而增加。在本文中由于 PVP 大分子是作为接枝链连接在 PP 膜或 PP 无纺布上,且接枝量有限,因此其络合反应与 PVP 均聚物相比要困难。为了提高络合程度,采用提高配比的方法使得接枝链能够与碘充分反应,本文中采用的 PVP 与  $\text{I}_2$  的质量配比为 1:3、1:6。

如表 1 所示,当接枝时间相同、接枝量 ( $m$ ) 相近的情况下,配比为  $\text{PVP}:\text{I}_2 = 1:6$  的膜的吸收峰强度要比配比为  $\text{PVP}:\text{I}_2 = 1:3$  的高出 30%。这表明配比高,有利于络合反应的进行。可能的原因是:1) NVP 是在 PP 膜上接枝聚合的,尽管络合是在液相介质中进行,但是接枝聚合的 PVP 链很长,且末端卷曲、缠绕,形成无规线团,使  $\text{I}_2$  分子难以靠近。增大碘量将使得碘与 PVP 碰撞的几率增加,从而增加络合程度;2) 根据  $\text{I}_3^-$  络合物形成的原理  $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ ,提高碘量,将有助于平衡向右移动,使得生成物  $\text{I}_3^-$  增加,更易与 PVP 发生络合反应。

表 1 PVP-碘的配比对络合反应的影响

Table 1 Effect of complex proportion on complex reaction

PVP/I (m/ m)	m/ g	吸光度/ A
1 3	0.001 32	0.254
1 6	0.001 28	0.322

2.4 温度对络合反应的影响

温度对络合反应的平衡常数影响很大。根据范特霍夫方程

$$\frac{d(\log K)}{dT} = \frac{H^0}{2.3 RT^2}$$

式中,  $K$  为反应的平衡常数,  $H^0$  为反应热;  $T$  为反应温度。

假定  $H^0$  在所研究的温度区间是恒定的, 通过积分得到

$$\log K = - \frac{H^0}{2.3 RT} + C \quad (C = \text{常数})$$

因此, 吸热反应的平衡常数随温度的升高而增大, 放热反应的平衡常数则随温度的升高而减小。由图 3 可以看出, 温度升高, 络合程度增大。由此可推测, PVP-I 络合反应为吸热反应, 升高温度有利于络合反应的进行。温度升高, 接枝链在络合溶液中可充分伸展, 同时碘也易从溶液中向 PP 膜表面及内部扩散, 有利于络合反应进行; 温度升高, 增大了碘在溶液中的溶解度, 进而增大了反应体系中游离碘的浓度, 使络合反应向右移动, 有助于促进有效碘的生成, 提高络合程度。

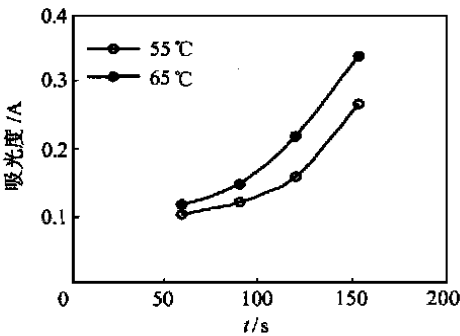


图 3 温度对络合反应的影响

Fig. 3 Effect of temperature on complex reaction

2.5 络合反应时间的影响

由图 4 可以看出, 随着络合反应时间的延长, 紫外吸收峰强度相应增大, 表明络合程度逐渐提高。这种现象可解释为: 1) 由于 PVP 链卷曲成无规线团,  $I_3^-$  不易接近, 延长反应时间将有助于  $I_3^-$  离子接近 PVP 链段或扩散进入靠内侧的 PVP 链段, 有利

于提高络合反应程度; 2) 根据络合理论, 反应时间越长, 反应越趋近于平衡。从图 4 中曲线的趋势看出, 络合时间接近 10 h, 络合程度已经很高。

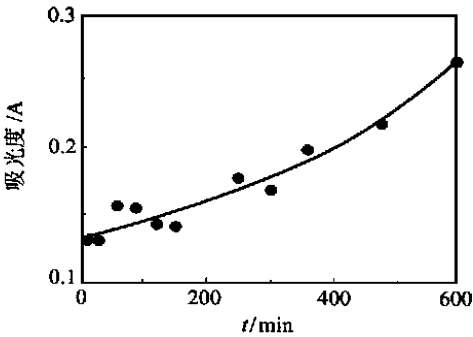


图 4 络合时间对络合反应的影响

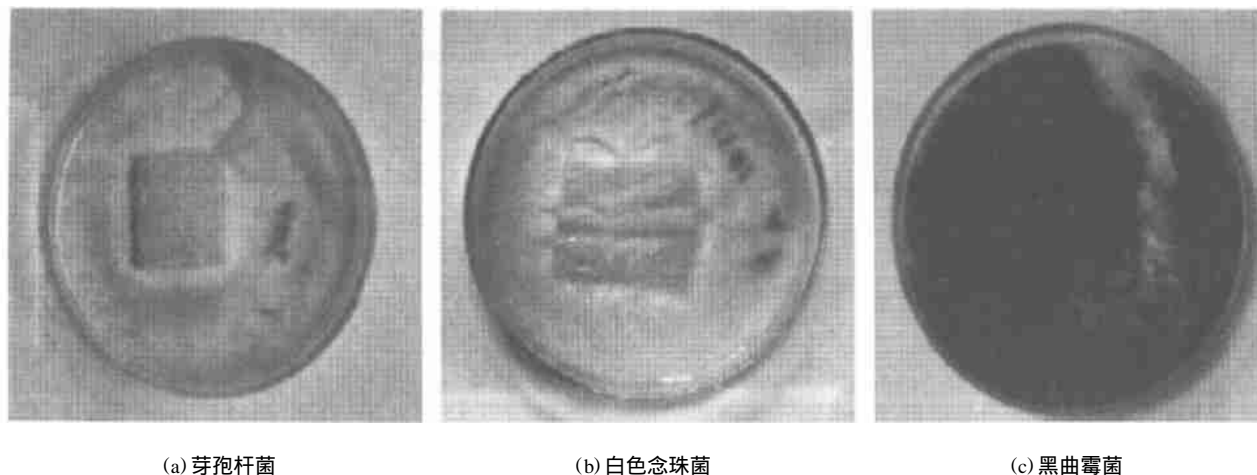
Fig. 4 Effect of complex time on complex reaction

2.6 PP 无纺布络合碘的杀菌实验

采用了 BOPP 膜上 PVP-I 络合反应的最佳反应条件进行 PP 无纺布-g-NVP 的络合反应, 并对 PP 无纺布络合产物进行杀菌实验的探索。主要考察了对芽孢杆菌、白色念珠菌和黑曲霉菌是否具有抑制或杀灭作用。

芽孢杆菌和白色念珠菌是通过发酵液制成菌悬液培养的, 黑曲霉菌是通过固体培养出孢子制成孢子悬液培养的。芽孢杆菌和白色念珠菌接种到普通细菌培养基上, 黑曲霉菌则接种到察氏培养基上。这些培养基事先经过在 0.1 MPa、121 °C 条件下灭菌 30 min 的处理; 然后将培养基泼平板, 待冷凝后加样品并将其固定住, 要保证样品全部湿润; 接着将 0.5 mL、浓度为  $10^7$  个/mL 菌悬液的菌液涂布于样品上, 使菌悬液分布均匀; 定植 10 min 后将其放入 37 °C 培养箱中倒置培养, 14 h 后进行观察。

图 5 中的照片分别为芽孢杆菌、白色念珠菌和黑曲霉菌的实验观察结果。在培养皿中央放置的是经过处理的无纺布, 主要观察无纺布表面、无纺布周围(是否存在抑菌圈)及远离无纺布三个区域的情况。由图 5a 照片中可以清晰地看到在无纺布周围存在明显的抑菌圈, 而远离无纺布的位置细菌长得很旺盛, 这表明 PP 无纺布接枝 N-乙烯基吡咯烷酮络合碘对芽孢杆菌有抑制及杀灭作用。在图 5b 中同样显示了络合后的无纺布对白色念珠菌的抑制、致死作用。由图 5c 中看出, 在无纺布上及其周围的霉菌长得较旺盛, 不存在抑菌圈, 表明对黑曲霉菌的抑制作用较差并且没有杀灭作用。



(a) 芽孢杆菌

(b) 白色念珠菌

(c) 黑曲霉菌

图 5 PP-g-NVP 无纺布杀菌实验照片

Fig. 5 Photograph of disinfection test of PP-g-NVP non-woven

### 3 结 论

(1) 以乙醇为溶剂,在一定的络合反应温度下,控制一定的络合配比,可以获得 BOPP 膜和 PP 无纺布接枝 NVP 与碘的络合产物。

(2) 增大 PVP-碘的配比、提高络合反应温度、延长络合反应时间,都有利于提高 PVP 接枝链的络合程度。

(3) 通过对芽孢杆菌、白色念珠菌和黑曲霉菌的杀菌实验比较,聚丙烯无纺布接枝 N-乙烯基吡咯烷酮络合碘对芽孢杆菌和白色念珠菌具有明显的杀

灭、抑制作用;对于黑曲霉菌的效果稍差。

### 参 考 文 献

- [1] 严瑞麟主编. 水溶性高分子. 北京:化学工业出版社, 1998. 586 ~ 696
- [2] Mazumdar N A, Vardarajan R, Singh H. Iodine-incorporated copolymer of methyl methacrylate and N-vinylpyrrolidone ( ): synthesis and characterization. J Macromol Sci: Pure Appl Chem, 1996, A33(3): 353 ~ 370
- [3] 崔英德, 易国斌, 廖列文. 聚乙烯吡咯烷酮的合成与应用. 北京:科学出版社, 2001. 162

## Complexation of polypropylene non-woven graft NVP with iodine and its disinfection

Sun Yu-feng<sup>1)</sup> Yang Wan-tai<sup>1)</sup> ZHANG Shu-rong<sup>2)</sup>

(1) College of Materials Science and Engineering;

2) College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** With the transparent biaxial orientation polypropylene graft N-vinyl-2-pyrrolidone (BOPP-g-NVP) as samples, the complexation of the surface grafted NVP functional groups with iodine was investigated, and the effects of proportion, temperature and time on complex reaction were studied. The results show that increasing the complex proportion and raising complex temperature and extending reaction time are favourable to raise the complex reaction degree. Then, the disinfection of PP-g-NVP-I was evaluated using "disinfectant cloth" prepared by polypropylene non-woven-g-NVP with iodine complexation. It is found that the "disinfectant cloth" has disinfectant and inhibition action to the bacillus and candida albicans evidently.

**Key words:** polypropylene non-woven; grafting; complex; disinfection