

侧链悬挂辣素衍生结构丙烯酸树脂的合成及抗菌性能研究<sup>\*</sup>

赵海洲,倪春花,于良民,李 霞

(中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室,山东 青岛 266100)

**摘 要:** 以实验室自主合成的辣素类化合物——N-(4-羟基-2-甲基-5-甲硫基苄基)丙烯酰胺(HMMBA)为功能单体,通过与丙烯酸酯类单体的自由基聚合反应,合成出侧链悬挂辣素衍生结构的丙烯酸树脂,采用红外光谱(IR)和核磁氢谱(<sup>1</sup>H NMR)对其结构进行了表征。考察了引发剂用量、聚合温度、聚合时间对树脂合成的影响,并确定了树脂的最佳合成条件为,引发剂用量为单体质量的1.5%,聚合温度为100℃,聚合时间为8 h。以自然界常见细菌大肠杆菌作为受试菌对所合成的树脂进行了抗菌性能测试,实验结果表明,随着HMMBA含量的增加,树脂的抗菌率也相应增大。

**关键词:** 辣素;丙烯酸树脂;合成;抗菌性;防污

**中图分类号:** TQ637.2

**文献标识码:** A

**DOI:**10.3969/j.issn.1001-9731.2018.07.023

## 0 引 言

在海洋环境中,一切浸海设施都不可避免的遭受海洋生物污损的危害。海洋生物污损不仅会造成海洋监测仪器结构失灵、信号失真、寿命缩短,还会使船舶航行速度降低、能耗增加,是制约人类开发和利用海洋资源的重大难题之一<sup>[1-3]</sup>。在众多防除海洋生物污损的方法中,涂刷防污涂料是最为经济、有效和普遍采用的方法。传统的防污涂料主要由树脂、防污剂、辅助成份等组成,其防污作用是通过连续释放毒杀生物的防污剂实现的<sup>[4-5]</sup>。随着《斯德哥尔摩公约》等环保法规的实施,含有机锡(TBT)、滴滴涕(DDT)防污涂料因其对环境的严重危害而被全面禁用,因此,研发新型环境友好型防污涂料势在必行<sup>[6-8]</sup>。而树脂作为防污涂料的关键组分,其组成和性能决定着防污涂料的综合性能,开发具有防污活性的树脂是新型环境友好型防污涂料研发的重要方向之一。

辣素作为辣椒中辣味的主要成分,是一种稳定的生物碱,因其作为防污剂制备的防污涂料能有效地抑制和驱避藤壶等污损生物而越来越受到国际社会的重视<sup>[9-12]</sup>。于良民、徐焕志等从天然辣素类化合物出发,合成了一种具有辣素衍生结构的丙烯酰胺类衍生物—N-(4-羟基-2-甲氧基苄基)丙烯酰胺(HMBA),并将其聚合制备出侧链悬挂辣素衍生结构的聚合物,该聚合物作为海洋防污涂料的成膜物本身具有良好的防污活性<sup>[13-14]</sup>。

本文以实验室自主合成的辣素类化合物 HMMBA 为功能单体,通过与丙烯酸酯类单体共聚反应,合成出侧链悬挂辣素衍生结构的 HMMBA 丙烯酸树脂,

探讨了引发剂用量、聚合温度、聚合时间对树脂合成的影响。以常见细菌大肠杆菌作为受试菌种测试了所合成树脂的抗菌性能,为树脂进一步防污性能的评价起到了筛选作用。

## 1 实 验

### 1.1 试剂与仪器

HMMBA,自制;甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯均为工业品,青岛大唐化工有限公司;偶氮二异丁腈、甲苯、二甲基甲酰胺、对苯二酚、二甲苯、氯化钠均为分析醇,国药集团化学试剂公司;牛肉膏、蛋白胨、营养琼脂为生物试剂,北京奥博星生物技术责任有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪,AVATAR-380 型,美国 Thermo Nicolet 公司;核磁共振波谱仪,JNM-ECP600 型,日本电子株式会社;增力电动搅拌器,JJ-2 型,江苏省金坛市医疗仪器厂;生化培养箱,WMK-08 型,山东潍坊医疗器械厂;旋涡混合仪,WH-1 型,上海泸西分析仪器厂。

大肠杆菌由中国海洋大学生命学院微生物实验室提供。

### 1.2 HMMBA 丙烯酸树脂的合成

在装有冷凝器、温度计、恒压滴液漏斗和电动搅拌的 500 mL 四口圆底烧瓶中加入 20 g 甲苯和 0.4 g 引发剂,在氮气保护下搅拌加热至 100℃,2 h 内向反应器中滴加 38.6 g 甲基丙烯酸甲酯、25.7 g 丙烯酸丁酯、25.7 g 丙烯酸乙酯、1.2 g 偶氮二异丁腈和 30 g 甲苯的混合溶液,同时滴加 10 g HMMBA 单体和 30 g N,N-二甲基甲酰胺的混合溶液。滴加完毕保温 2 h 后补加

<sup>\*</sup> 基金项目:国家自然科学基金资助项目(41576077)

收到初稿日期:2018-01-15

收到修改稿日期:2018-04-02

通讯作者:李 霞,E-mail: xiali@ouc.edu.cn

作者简介:赵海洲 (1979—),男,河北保定人,实验师,硕士,主要从事功能高分子材料的相关研究。

0.4 g 偶氮二异丁腈的甲苯溶液,在同样的温度下继续反应 2~3 h,得到透明的 HMMBA 丙烯酸树脂。合成原理如图 1 所示。

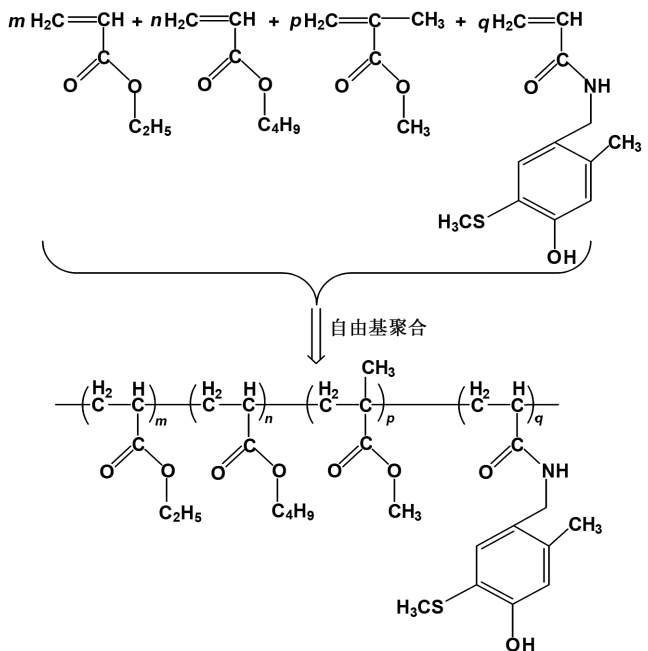


图 1 HMMBA 丙烯酸树脂的合成原理

Fig 1 Synthesis theory of HMMBA acrylate resin

制得的树脂编号、HMMBA 单体含量及树脂状态如表 1 所示。

表 1 HMMBA 丙烯酸树脂的合成		
Table 1 Synthesis of HMMBA acrylate resin		
树脂编号	HMMBA 含量/%	树脂状态
M0	0	无色透明粘稠液体
M1	5	淡黄色透明粘稠液体
M2	10	橙黄色透明粘稠液体
M3	15	橙黄色透明粘稠液体

1.3 单体转化率的测定

在反应过程中,称取 2 g 聚合物溶液置于已加入少量对苯二酚的洁净表面皿中,烘干至恒重后,按式(1)计算转化率

$$C = \frac{G_1 - G_0 W}{G_0 M} \times 100\%$$
 (1)

式中, $G_0$  为试样质量; $G_1$  为试样干燥后恒质量; $W$  为聚合配方中不挥发组分的质量分数; $M$  为配方中单体的质量分数。

1.4 HMMBA 丙烯酸树脂的表征

1.4.1 红外光谱的测定

采用美国 Thermo Nicolet 公司的 AVATAR-380 型傅里叶变换红外光谱仪测定其红外光谱。选用 KBr 做参照物,测定树脂在 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$  范围内的红外吸收。

1.4.2 核磁氢谱的测定

采用日本电子株式会社的 JNM-ECP600 型核磁共振波谱仪对样品进行分析,样品选用氘代氯仿作为溶剂。

1.5 HMMBA 丙烯酸树脂的抗菌性检测

将 HMMBA 丙烯酸树脂涂于玻璃片(75 mm×25 mm)上,涂布面积为 15  $\text{cm}^2$ ,然后放于通风处自然晾干,备用。

实验时,取 50  $\mu\text{L}$  培养好的菌液(稀释至  $1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^8$  cfu/mL) 分别滴加到试验样品上,在其上覆盖已灭菌的覆盖膜。再将样品置于已灭菌的平皿内在生化培养箱中以温度(37±1)  $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度  $RH > 90\%$  的条件进行培养。

取出培养后的样品,用镊子夹起覆盖膜,放在 250 mL 的三角瓶中,用 20 mL 洗脱液反复冲洗样品及覆盖膜,将样品上的菌全部冲入三角瓶中,充分摇匀后,分装于 3 个 10 mL 的离心管中,经旋涡混合仪振荡后各稀释 10 倍,各取 200  $\mu\text{L}$  接种于牛肉膏蛋白胨固体培养基(牛肉膏 3 g,蛋白胨 10 g,氯化钠 5 g,琼脂 20 g,水 1 000 mL,pH 值为 7.0~7.2,121  $^{\circ}\text{C}$  灭菌 20 min)上并用玻璃珠涂布均匀,温度保持在(37±1)  $^{\circ}\text{C}$  培养 24 h 左右,参照文献测定菌落数<sup>[15]</sup>。然后按式(2)计算抗菌率

$$R = \frac{B - C}{B} \times 100\%$$
 (2)

式中, $R$  为抗菌率,%; $B$  为空白对照样品平均回收菌落数,cfu; $C$  为 HMMBA 丙烯酸树脂涂层样品平均回收菌落数,cfu。

2 结果与讨论

2.1 HMMBA 丙烯酸树脂的表征

2.1.1 红外光谱分析

由图 2 可以看出,树脂样品均在 1 730  $\text{cm}^{-1}$  左右处出现了酯羰基伸缩振动吸收峰,说明具有丙烯酸酯类结构单元;与对照丙烯酸树脂相比,HMMBA 丙烯酸树脂除具有上述特征吸收峰外,还在 1 675  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了仲酰胺 I 带特征吸收峰,在 3 350  $\text{cm}^{-1}$  左右处出现了 OH 的伸缩振动吸收峰,说明 HMMBA 丙烯酸树脂中存在相应的辣素衍生结构单元。并且所有树脂在 1 617  $\text{cm}^{-1}$  左右处均没有  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动吸收峰,说明所有单体全部参与了聚合。

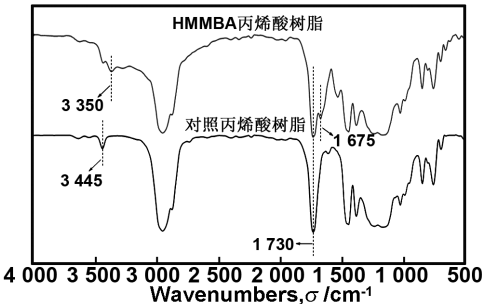


图 2 树脂的红外谱图

Fig 2 IR of the resins

2.1.2 核磁氢谱表征

对 HMMBA 丙烯酸树脂的<sup>1</sup>HNMR 谱图进行分

析发现, HMMBA 丙烯酸树脂均在化学位移  $7.0 \times 10^{-6}$  附近出现几组苯环上氢的吸收峰, 这表明含辣素衍生结构的丙烯酸树脂含有苯环结构, 即含有相应的功能单元; 化学位移  $8.0 \times 10^{-6}$  和  $9.6 \times 10^{-6}$  分别为仲酰胺氮上氢和羟基氢的特征峰, 进一步说明所合成的含辣素衍生结构丙烯酸树脂中存在着相应的辣素衍生结构单元。

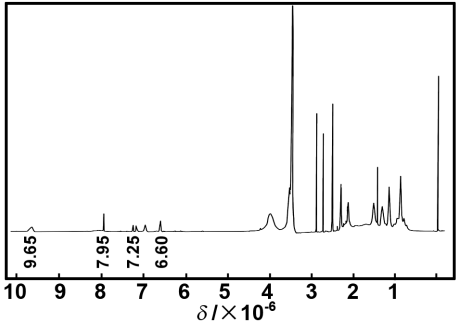


图3 HMMBA 丙烯酸树脂的核磁氢谱图  
Fig 3 <sup>1</sup>H NMR of HMMBA acrylate resin

2.2 HMMBA 丙烯酸树脂合成的影响因素

实验通用条件为 10 gHMMBA、38.6 g 甲基丙烯酸甲酯、25.7 g 丙烯酸乙酯、25.7 g 丙烯酸丁酯、30 g 二甲基甲酰胺、70 g 甲苯和 2 g 引发剂, 聚合温度为 100 ℃, 聚合时间为 8 h。在其它实验条件不变的情况下, 分别考察引发剂种类、引发剂用量、聚合温度、聚合时间对 HMMBA 丙烯酸树脂合成的影响。

2.2.1 引发剂用量对 HMMBA 丙烯酸树脂合成的影响

在其它实验条件不变的情况下, 引发剂 AIBN 用量分别为单体质量的 0.5%, 1%, 1.5% 和 2% 时对 HMMBA 丙烯酸树脂合成的影响如表 2 所示。

表2 引发剂用量对 HMMBA 丙烯酸树脂合成的影响  
Table 2 Effect of initiator on the synthesis of HMMBA acrylate resin

引发剂用量/%	产物状态
0.5	红色透明液体, 不聚合
1	橙红色透明粘稠液体
1.5	淡黄色透明粘稠液体
2	橙黄色透明粘稠液体

由表 2 可以看出, 在考察范围内, 当引发剂的量为 0.5% 时不能引发该体系聚合, 由于体系中 HMMBA 的酚羟基易被氧化呈红色而使得整个体系呈现出红色, 但随着引发剂用量的进一步增加, 产物体系颜色由红色过渡到淡黄色。这说明, 当引发剂的量高于 1.5% 时, 可以充分的引发该体系聚合。

2.2.2 聚合温度对 HMMBA 丙烯酸树脂合成的影响

在其它实验条件不变的情况下, 聚合反应温度分别为 80, 90, 100 和 110 ℃ 时对 HMMBA 丙烯酸树脂合成的影响如表 3 所示。

表3 聚合温度对 HMMBA 丙烯酸树脂合成的影响  
Table 3 Effect of polymerization temperature on the synthesis of HMMBA acrylate resin

聚合温度/℃	产物状态
80	红色透明粘稠液体
90	橙红色透明粘稠液体
100	橙黄色透明粘稠液体
110	橙黄色透明粘稠液体

由表 3 可以看出, 在考察范围内, 随着聚合温度的升高, 产物颜色由红色过渡到橙黄色。这说明, 适当提高聚合温度有利于该体系的完全聚合, 确定 HMMBA 丙烯酸树脂的聚合温度为 100 ℃。

2.2.3 聚合时间对 HMMBA 丙烯酸树脂合成的影响

在其它实验条件不变的情况下, 聚合时间对 HMMBA 丙烯酸树脂转化率的影响如图 4 所示。

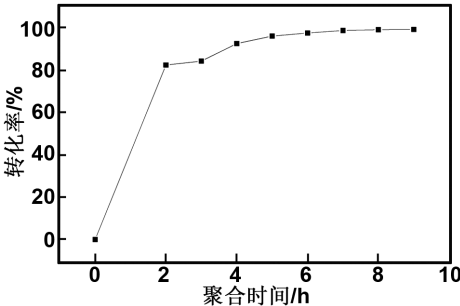


图4 聚合时间与转化率的关系  
Fig 4 Relationship between polymerization time and conversion rate

由图 4 可以看出, 聚合反应初期单体的转化率迅速增加, 当聚合时间达到 8 h 时, 转化率达到 95% 以上, 可以认为该体系聚合完全。

综上所述, 确定 HMMBA 丙烯酸树脂的最佳合成条件为: 引发剂用量为单体质量的 1.5%, 聚合温度为 100 ℃, 聚合时间为 8 h。

2.3 HMMBA 丙烯酸树脂的抗菌性检测

在大型污损生物附着之前, 涉水设施的表面往往会先附着上一层由细菌和藻类等微生物组成的微生物粘膜<sup>[16-17]</sup>, 这层粘膜是大型污损生物附着的基础。本文以自然界最常见的大肠杆菌为受试菌种, 通过抗菌实验来考察 HMMBA 丙烯酸树脂的实验室内防污活性, 实验结果如表 4 所示。

由表 4 可以看出, 随着培养时间的延长, 各树脂对大肠杆菌的抗菌率逐渐增加。与对照丙烯酸树脂 M0 相比, M1、M2、M3 共 3 种树脂对大肠杆菌的抑制作用更强, 而且随着 HMMBA 含量的增加, 抗菌率逐渐增大。因此, 实验结果表明以辣素衍生物 HMMBA 为功能单体所合成的丙烯酸树脂对细菌具有较好的抑制作用。



表 4 树脂样品不同培养时间对大肠杆菌的抗菌率

Table 4 Antibacterial activity of the resin samples on Escherichia coli at different culture time

树脂编号	HMMBA 含量	抗菌率/%				
	/%	3 h	6 h	12 h	24 h	48 h
M0	—	22.17	38.74	47.95	84.60	100
M1	5	27.31	62.19	83.56	100	100
M2	10	69.37	100	100	100	100
M3	15	80.83	100	100	100	100

3 结 论

以实验室自主合成的辣素类化合物 HMMBA 为功能单体制备了侧链悬挂辣素衍生结构的 HMMBA 丙烯酸树脂,通过红外光谱和核磁氢谱对其结构进行了表征,并确定了树脂的最佳合成条件为:引发剂用量为单体质量的 1.5%,聚合温度为 100 ℃,聚合时间为 8 h。制备的树脂对受试菌大肠杆菌的抗菌率随着 HMMBA 含量的增加而增加,说明辣素功能单体的引入能赋予丙烯酸树脂有效的杀菌作用,为进一步研发性能更优异的树脂及对应新型环保型防污涂料奠定了基础。

参考文献:

[1] Davis A R, Target N M, Mcconnell O J, et al. Epibiosis of marine algae and benthic invertebrates; natural products chemistry and other mechanisms inhibiting settlement and overgrowth [J]. Bioorganic Marine Chemistry, 1989 (3): 85-114.

[2] Liu Liping, Cao Xiufeng. Development of environmental friendly marine antifouling coatings [J]. Materials Review, 2014, 28(1): 355(in Chinese).  
刘丽萍, 曹秀凤. 环境友好型海洋防污涂层的研究进展 [J]. 材料导报, 2014, 28(1): 355.

[3] Ren Runtao, Liang Jun. Marine antifouling coatings: development and trends [J]. Development and Application of Materials, 2014, 29(1): 1-8(in Chinese).  
任润桃, 梁 军. 海洋防污涂料发展现状与研究趋势 [J]. 材料开发与应用, 2014, 29(1): 1-8.

[4] Zhang Xinsheng, Wang Jiexin, Le Yuan, et al. Research progress of biocides and resins for novel marine antifouling coatings [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(4): 848(in Chinese).  
张新生, 王洁欣, 乐 园, 等. 新型海洋防污涂料用防污剂及树脂的研究进展 [J]. 化工进展, 2011, 30(4): 848.

[5] Tao Zhiping. Research and progress of antifouling paints [J]. Contemporary Chemical Industry, 2011, 40(5): 505-507(in Chinese).  
陶志萍. 防污涂料的研究及其发展 [J]. 当代化工, 2011, 40(5): 505-507.

[6] Batista R M, Castro I B, Fillmann G. Imposex and butyltin contamination still evident in Chile after TBT global ban [J]. Sci Total Environ, 2016, 566-567: 446-453.

[7] Mekonen S, Ambelu A, Negassa B, et al. Exposure to DDT and its metabolites from khat (catha edulis) che-

wing; consumers risk assessment from southwestern Ethiopia [J]. Regul Toxicol Pharmacol, 2017, 87: 64-70.

[8] Li Shanwen, Chen Meiling, Yang Li, et al. Preparation of environmentally benign low surface energy antifouling coatings with nano-titanium oxide powder on seagoing vessels [J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39(5): 853-856(in Chinese).  
李善文, 陈美玲, 杨 莉, 等. 环保友好纳米二氧化钛低表面能船舶防污涂料 [J]. 功能材料, 2008, 39(5): 853-856.

[9] Ijichi T. Underwater antifouling agent: JP55105601 [P]. 1980-08-13.

[10] Fischer K J. Marine organism repellent covering for protection of underwater objects and method of applying same; US5226380 [P]. 1993-07-13.

[11] Watts J L. Anti-fouling coating composition containing capsaicin; US5397385 [P]. 1995-03-14.

[12] Chen Rongfa. China's anti-fouling paint product of capsaicin filling up the gaps in the country [J]. Marine Information, 2002(4): 32(in Chinese).  
陈荣发. 我国辣素防污漆产品填补国内空白 [J]. 海洋信息, 2002(4): 32.

[13] Yu Liangmin, Xu Huanzhi. A synthesis method of amide derivatives; ZL02151532.8 [P]. 2004-10-20(in Chinese).  
于良民, 徐焕志. 一种酰胺衍生物的合成方法: ZL02151532.8 [P]. 2004-10-20.

[14] Yu Liangmin, Xu Huanzhi. Preparation and application of amide derivative copolymer: ZL03111823.2 [P]. 2005-02-09(in Chinese).  
于良民, 徐焕志. 一种酰胺衍生物共聚物的制备方法及应用: ZL03111823.2 [P]. 2005-02-09.

[15] Ministry of Health of the People's Republic of China. National food safety standard food microbiological examination: aerobic plate count: GB/T 4789.2-2010 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2010(in Chinese).  
中华人民共和国卫生部. 食品微生物学检验菌落总数测定: GB 4789.2-2010 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.

[16] Chambers L D, Stokes K R, et al. Modern approaches to marine antifouling coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 3642.

[17] Li Yan, Gao Yahui, Yang Jinying, et al. Determination of adhesion strength of marine fouling diatom [J]. Marine Environmental Science, 2010, 29(1): 127(in Chinese).  
李 燕, 高亚辉, 杨金莹, 等. 海洋污损硅藻附着强度的定量测定 [J]. 海洋环境科学, 2010, 29(1): 127.