文章编号： 1008-9357(2026)01-0014-10 DOI： 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250916001

基于调节季铵盐臂长策略的抗菌聚氨酯的制备

吕兴霜， 孙玉芳， 李敬渲， 付小会， 李志波
（青岛科技大学高分子科学与工程学院，山东省高性能聚烯烃材料与循环利用重点实验室，山东青岛 266042）

摘 要： 聚氨酯（PU）因其良好的力学性能、加工性能和生物相容性，被广泛应用于生物医学植入领域。然而，传统聚氨酯植入物表面易发生细菌黏附，可能引发感染并威胁患者健康，因此开发具有高效抗菌性能的聚氨酯材料具有重要研究价值。以溴烷基酸甲酯为原料，通过引入季铵盐（QAS）基团和双羟基结构，并调控溴烷基酸甲酯中溴原子与酯基之间的烷基链连接臂长度（分别为 1、3、5 个碳原子），合成了 3 种具有不同烷基链连接臂长度的季铵盐扩链剂（B*n*，*n*=1，3，5）。将聚己内酯二醇（PCL）与六亚甲基二异氰酸酯（HDI）反应生成预聚物，以 1,4-丁二醇（BDO）和 B*n* 作为扩链剂进行共扩链反应，制备了 QAS 阳离子中心与主链间的烷基链连接臂长度可调控的聚氨酯（PU-B*n*）。系统研究了 QAS 臂长对材料的热力学性能、抗菌性能及溶血性能的影响。结果表明，所有 PU-B*n* 材料均表现出良好的热稳定性、优异的力学性能和较低的溶血率。抗菌实验显示，QAS 臂长对抗菌性能具有显著影响，其中具有较短臂长的聚氨酯具有更好的抗菌能力，抗菌效果依次为：PU-B1>PU-B3>PU-B5。

关键词： 聚氨酯；抗菌；季铵盐；结构；性能
中图分类号： TQ323.8 **文献标志码：** A

Preparation of Antibacterial Polyurethane Based on Strategy of Adjusting Arm Length of Quaternary Ammonium Salt

LYU Xingshuang, SUN Yufang, LI Jingxuan, FU Xiaohui, LI Zhibo
（Shandong Key Laboratory of High Performance Polyolefin Materials and Recycling, College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China）

Abstract: Polyurethane (PU) is widely used in the field of biomedical implants due to its tailorable mechanical properties, excellent processability and good biocompatibility. However, planktonic bacteria often adhere to the surfaces of PU implants, which may cause infections and threaten patient health. Therefore, the development of polyurethane materials with high antibacterial efficiency has significant research value. Using bromomethyl alkyl acid as the raw material, three quaternary ammonium salt (QAS) chain extenders B*n* (*n*=1, 3, 5) with different alkyl arm lengths were synthesized by introducing QAS groups and dihydroxyl structures, and regulating the alkyl chain linker lengths (1, 3, 5 carbon atoms, respectively) between

收稿日期： 2025-09-16
基金项目： 山东省自然科学基金 (ZR2024 MB058)
作者简介： 吕兴霜（1995—），女，山东济南人，博士生，主要研究方向为抗菌聚氨酯材料。E-mail：lvxingshuang95@163.com
通信联系人： 付小会，E-mail：fuxiaohui@qust.edu.cn；李志波，E-mail：zbli@qust.edu.cn
引用格式： 吕兴霜，孙玉芳，李敬渲，付小会，李志波. 基于调节季铵盐臂长策略的抗菌聚氨酯的制备［J］. 功能高分子学报，2026，39（1）：14-23.
Citation: LYU Xingshuang, SUN Yufang, LI Jingxuan, FU Xiaohui, LI Zhibo. Preparation of Antibacterial Polyurethane Based on Strategy of Adjusting Arm Length of Quaternary Ammonium Salt［J］. Journal of Functional Polymers, 2026, 39（1）: 14-23.

the bromine atoms and ester groups in bromomethyl alkyl acid. After the pre-polymerization of polycaprolactone diol (PCL) with hexamethylene diisocyanate (HDI), a co-chains extension reaction was carried out using 1,4-butanediol (BDO) and B*n* to prepare polyurethane (PU-B*n*) with adjustable alkyl arm lengths between the QAS cation center and the main chain. The influence of the QAS arm length on the thermodynamic properties, antibacterial properties and hemolytic properties of the material was systematically studied. The results show that all PU-B*n* materials exhibit good thermal stability, excellent mechanical properties and a low hemolysis rate. The antibacterial experiment reveals that the QAS arm length has a significant impact on the antibacterial performance. Polyurethane with a shorter arm length demonstrates better antibacterial ability, and the antibacterial effect follows the order: PU-B1 > PU-B3 > PU-B5.

Key words: polyurethane;　antibacterial;　quaternary ammonium salt;　structure;　property

聚氨酯(PU)通常是由异氰酸酯与多元醇/多元胺和扩链剂聚合而成[1-4], 因具有良好的力学性能、优异的加工性能和生物相容性, 被广泛用于软骨支架[5,6]、膝关节半月板支架[7,8]、导尿管[9,10]和血管移植物[11,12] 等生物医疗器械领域。然而, 浮游细菌易黏附在生物医学植入物或血液接触性医疗器械的表面, 并逐渐形成生物被膜。生物被膜会保护细菌, 使其抵抗传统抗生素的杀灭作用, 从而导致持续性感染。细菌感染不仅直接加重了患者的疾病负担, 还加剧了医疗资源的消耗, 显著提高了医疗成本[13-15]。因此, 赋予生物医学植入物有效且持久的抗菌活性, 对于预防细菌感染和相关并发症至关重要[16-18]。

通常, 本征抗菌策略通过化学键合方式引入抗菌分子, 该方法不会导致抗菌分子的脱落或释放[19]。因此, 本征抗菌材料具有诱导细菌耐药性风险低、细胞毒性低以及抗菌活性持久等优点。季铵盐(QAS)通常由带有长烷基链的季铵阳离子和相应的阴离子组成[20-22], 是制备抗菌聚氨酯材料中应用广泛的抗菌阳离子基团[23-25]。近年来, 科研工作者们针对 QAS 的构效关系开展了大量研究, 以有效提高其抗菌性能, 推动其实际应用。Tantisuwanno 等[26] 通过改变聚氨酯中侧链阳离子铵盐的位置, 合成了硬段型 PU(Lys-HS PU)和软段型 PU(Lys-SS PU)。接触杀菌实验结果表明, 硬段型 PU 和软段型 PU 在接触杀菌后, 大肠杆菌对数降低量分别为 1.5 和 1, 表明当阳离子铵盐位于硬段时, 材料表现出更强的抗菌性能。本课题组[27] 合成了季铵盐分别位于主链和侧链的聚氨酯。研究表明, 当季铵盐质量分数为 4.6% 时, 主链型季铵盐聚氨酯可完全杀灭金黄色葡萄球菌, 而侧链型仅需 1.6%(质量分数)的季铵盐即可实现 100% 的杀菌率, 说明当季铵盐位于聚氨酯侧链时具有更高效的抗菌活性。 Zhao 等[28] 制备了不同比例的亲水阳离子和疏水基团的聚硫阳离子聚合物。随着阳离子的减少和疏水基团的增多, 抗菌性增强, 当阳离子质量分数达到 34% 时, 最低抑菌浓度(MIC)和最低杀菌浓度(MBC)均达到最小值(16 μg/mL)。当阳离子质量分数继续减小时, 抗菌性不变。Liu 等[29] 合成并评估了具有 2 个立体异构亚基(顺式和反式)的新型尼龙-3 聚合物, 每个亚基都有 1 个乙基侧链和 1 个氨基甲基侧链。结果表明抑菌活性不受亚基立体化学的强烈影响, 但顺式构型破坏真核细胞膜的能力强, 溶血率高, 细胞毒性强。因此, 研究季铵盐与聚氨酯主链的距离与其抗菌效果的构效关系具有重要的研究意义。

本文以溴烷基酸甲酯为原料, 首先与 *N*,*N*-二甲基十四烷基胺通过亲核取代反应进行季铵盐化反应引入阳离子基团生成季铵盐中间体, 再将该中间体与二乙醇胺反应引入双羟基, 成功合成了具有不同烷基链连接臂长度的双羟基季铵盐扩链剂(B*n*, *n*=1, 3, 5)。将聚己内酯二醇(PCL)与六亚甲基二异氰酸酯(HDI)预聚后, 采用 1,4-丁二醇(BDO)和 B*n* 进行共扩链反应, 制备侧链臂长可调的季铵盐化聚氨酯(PU-B*n*)。系统研究了连接臂长对聚氨酯热学性能、力学性能、抗菌性能和溶血行为的影响。本研究通过分子设计实现了对聚氨酯性能的调控, 为其在高附加值生物医疗材料中的应用提供了有效的策略和依据。

1　实验部分

1.1　原料和试剂

溴乙酸甲酯(*w*=97%)、溴己酸甲酯(*w*=98%)、*N*,*N*-二甲基十四烷基胺、无水二甲基乙酰胺(DMAc)、HDI: 北京伊诺凯化学科技有限公司; BDO、溴丁酸甲酯(*w*=98%)、二乙醇胺: 阿拉丁工业有限公司; 二乙酸二丁锡(DBT): 上海麦克林有限公司; PCL(M_n=2 000): 北京普西唐生物科技有限公司; 金黄色葡萄球菌(*S. aureus*,

ATCC 6538 型)、MH 肉汤、LB 琼脂: 青岛高科技工业园海博生物技术有限公司; 兔红细胞(RBC): 南京全隆生物技术有限公司。

1.2 测试与表征

核磁共振氢谱(^{1}H-NMR): 采用德国 Bruker 公司 AVNEO400 ASCEND FT-NMR 型核磁共振波谱仪(400 MHz), 以氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂。

傅里叶变换红外光谱(FT-IR): 采用日本 JASCO 公司 FI/IR-4700 型傅里叶红外光谱仪, 测试范围为 4000～400 cm^{-1}。

X 射线光电子能谱(XPS): 采用美国 Thermo Scientific 公司 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪, 使用 Al Kα (1 486.6 eV, 150 W)辐射作为 X 射线源, 腔室真空度小于 2.0×10^{-5} Pa。

差示扫描量热(DSC)分析: 采用美国 TA Instruments 公司 DSC 25 型差示扫描量热仪, 在 N_2 气氛下以 50 mL/min 流速进行测试, 以 10 ℃/min 的加热速率将样品从−80 ℃ 加热到 200 ℃。

热重分析(TGA): 采用美国 PerkinElmer 公司 STA 800 型热重分析仪, 样品在 N_2 气氛下以 40 mL/min 流速、20 ℃/min 的加热速率从 30 ℃ 升温至 800 ℃。

拉伸测试: 采用美国 Instron 公司 5900 型万能材料试验机, 测试速率为 50 mm/min, 工作区间长度为 15 mm。

静态水接触角(WCA): 采用美国科诺工业公司 SL200 KS 型接触角测量仪。

1.3 实验步骤

1.3.1 季铵盐扩链剂的合成 将溴乙酸甲酯和 *N*,*N*-二甲基十四烷基胺(物质的量之比为 1.5∶1)溶于四氢呋喃(THF), 在 50 ℃ 下反应 24 h, 将反应混合物在乙醚中沉淀, 减压干燥得到 *N*,*N*-二甲基十四烷 *N*-乙酸甲酯季铵盐。将 *N*,*N*-二甲基十四烷 *N*-乙酸甲酯季铵盐与过量的二乙醇胺于 80 ℃ 熔融反应 12 h, 向反应液中加入盐酸调节 pH 至酸性, 先用 CH_2Cl_2 萃取, 再用无水硫酸镁除去萃取液中的水, 旋蒸除去溶剂 CH_2Cl_2, 减压干燥得到含双羟基的季铵盐 B1。采用同样的方法, 制备得到不同臂长的季铵盐扩链剂 B3 和 B5。B1、B3 和 B5 的合成路线如图 1 所示。

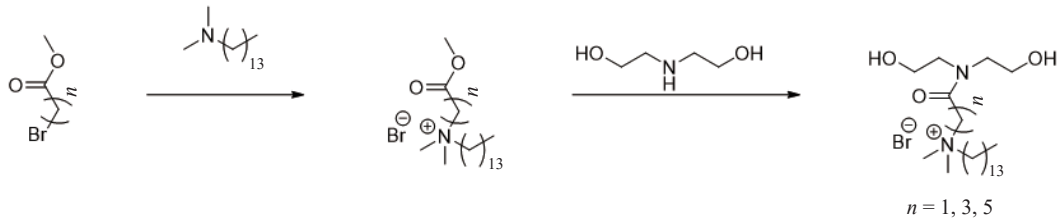


图 1 B1、B3 和 B5 的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes of B1, B3 and B5

1.3.2 PU 与 PU-B*n* 的合成 将 PCL 在 70 ℃ 下抽真空除水 1 h, 然后在干燥的氮气气氛下加入 HDI 和催化剂 DBT 以及无水 DMAc, 在 70 ℃ 下搅拌反应 5 h, 得到预聚物。接着加入扩链剂, 搅拌过夜。将混合物冷却至室温后, 加入甲醇沉淀聚合物, 真空干燥得到 PU。以 B*n*(B1、B3、B5)与 BDO 的混合物为扩链剂, 通过调整 B*n* 与 BDO 的物质的量之比, 制备了一系列聚氨酯材料(PCL、HDI、扩链剂的物质的量之比为 10.5∶5∶5), PU 与 PU-B*n* 的合成路线如图 2 所示, 命名及具体组成如表 1 所示。

1.3.3 聚氨酯膜的制备 先将所得聚氨酯材料溶解于 THF 中制备成均相溶液, 再将所得溶液浇铸在玻璃片上, 待溶剂完全挥发后, 得到均匀的聚氨酯薄膜。如图 3 所示, 所有薄膜均表现出良好的透光性, 表明材料在宏观上具有均匀的相结构, 适用于对透明度有要求的应用场景。

1.4 抗菌测试

首先, 将 PU 膜经紫外线照射消毒 3 min 后置于 24 孔板中; 接着, 将金黄色葡萄球菌 *S.aureus* 悬液(5×10^5 CFU/mL, 50 μL)加在膜表面, 37 ℃ 孵育 24 h; 然后, 将膜放入含有 5 mL MH 肉汤的离心管中, 旋涡搅拌 2 min 以清洗黏附的细菌; 最后, 取 350 μL 稀释后的菌悬液涂在固体 LB 琼脂板上, 于 37 ℃ 培养箱中培养 24 h。

采用涡流混合器(MX-S)在 25 ℃ 下用去离子水洗涤所有样品。每个洗涤周期(2 min)更换 1 次去离子水。干燥后, 通过接触抗菌实验对样品的抗菌性能进行评价。

将与细菌接触后的膜在 4%(体积分数)戊二醛溶液中浸泡 4 h, 然后进行梯度脱水、干燥和导电胶固定、喷金。用场发射扫描电子显微镜(FESEM, 美国 FEI 公司 Quanta 250 FEG 型)对附着在膜上的细菌形态进行表征。

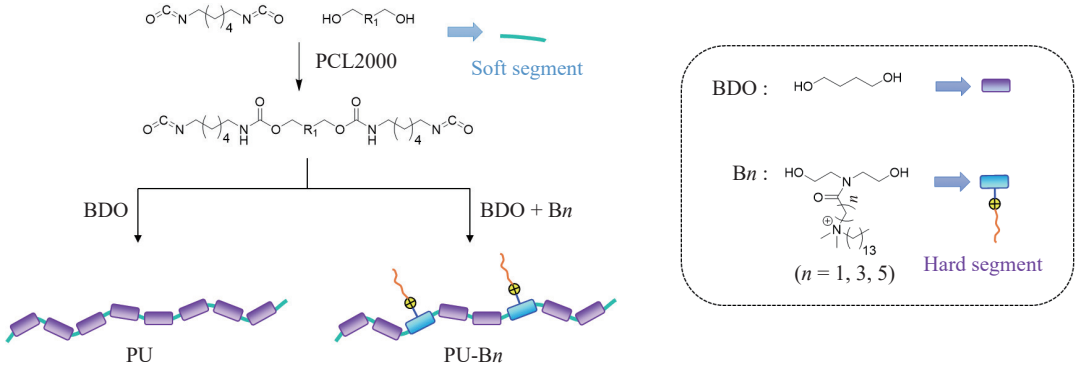


图 2　PU 与 PU-B*n* 的合成路线

Fig. 2　Synthetic routes of PU and PU-B*n*

表 1　样品的命名与投料的物质的量之比

Table 1　Nomenclature and the molar ratio of feedstocks of samples

Sample	*n*(PCL)	*n*(HDI)	*n*(Chain extender)			
			BDO	B1	B3	B5
PU	0.5	1.05	0.50	-	-	-
PU-B1-0.4%	0.5	1.05	0.49	0.01	-	-
PU-B3-0.4%	0.5	1.05	0.49	-	0.01	-
PU-B5-0.4%	0.5	1.05	0.49	-	-	0.01
PU-B1-1.1%	0.5	1.05	0.47	0.03	-	-

0.4%, 1.1% represent the mass fractions of QAS group

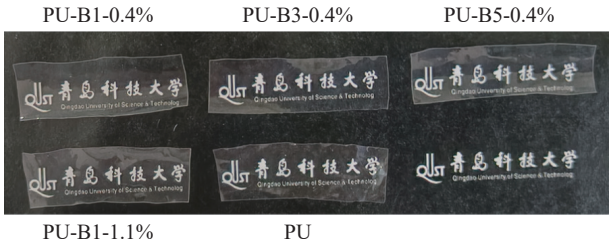


图 3　PU 与 PU-B*n* 的照片

Fig. 3　Photos of PU and PU-B*n*

1.5　溶血测试

将合法获得的新鲜兔血在 4 ℃ 下离心(1 000 r/min, 15 min), 从血浆和淋巴细胞中分离红细胞。用生理盐水稀释红细胞得到 5%(体积分数)的红细胞生理盐水稀释液, 用水稀释红细胞得到 5%(体积分数)的红细胞水稀释液。在 24 孔板中放入 1 cm×0.5 cm 的样品膜, 每个孔加入 1.5 mL 红细胞生理盐水稀释液。含有样品膜的孔为实验组, 不加膜、只加红细胞生理盐水稀释液的孔为阴性对照组, 不加膜、只加红细胞水稀释液的孔为阳性对照组。于 37 ℃ 下孵化 2 h 后, 将红细胞溶液离心(3 000 r/min, 5 min)得到上清液, 将每组上清液转移到 96 孔板, 用公式(1)计算溶血率(Hemolysis ratio)[30]:

$$\text{Hemolysis ratio} = \frac{A - A_1}{A_2 - A_1} \tag{1}$$

其中: A、A_1、A_2 分别为实验组、阴性对照组、阳性对照组的上清液吸光度。溶血数据取 3 次重复实验的平均值。

1.6 统计分析

所有定量数据以均数±标准差(SD)表示，n=3。所有统计分析均使用 SPSS 统计分析软件(版本 IBM SPSS 27)进行。采用单因素方差分析(ANOVA)，置信水平分别为 95%(*表示 p<0.05)、99%(**表示 p<0.01)。

2 结果与讨论

2.1 季铵盐扩链剂的核磁共振氢谱

采用^{1}H-NMR 谱图(图 4)对 Bn 的化学结构进行了表征，所有信号峰均得以明确归属。其中，化学位移位于 3.4(B1)、3.3(B3)和 3.3(B5)处的单峰归属于季铵盐基团上的甲基质子；1.26 处的多重峰为长烷基链中亚甲基(－CH_2－)质子信号，0.88 处的三重峰则对应于末端甲基(－CH_3)质子。谱图结果与预期结构一致，表明成功合成了目标扩链剂。

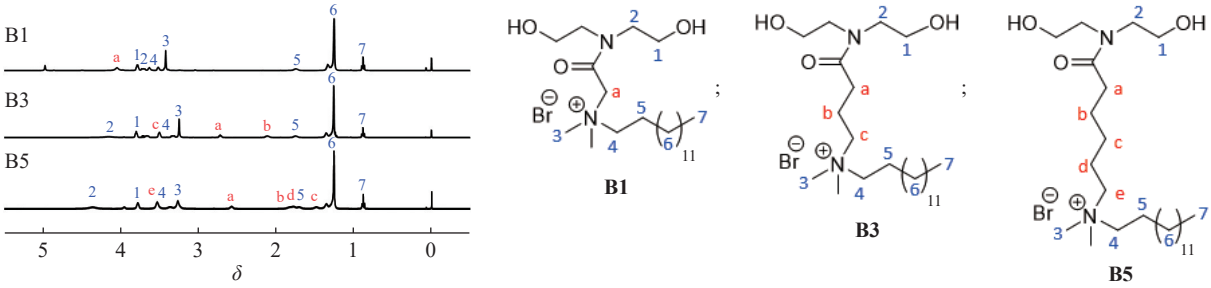


图 4 B1、B3 和 B5 的^{1}H-NMR 谱图

Fig. 4 ^{1}H-NMR spectra of B1, B3 and B5

2.2 聚氨酯膜的表征和表面性质

PU 与 PU-Bn 的 FT-IR 谱图如图 5 所示。所有聚氨酯薄膜的红外谱图中均未观察到位于 2 270 cm^{-1} 处的异氰酸酯基(－NCO)特征吸收峰，表明反应体系中异氰酸酯基团已完全反应。在羰基(C═O)伸缩振动区域，聚氨酯薄膜呈现出 3 个特征吸收峰：1 733 cm^{-1} 处的吸收峰归属于游离态羰基，1 684 cm^{-1} 和 1 661 cm^{-1} 处的吸收峰则对应于形成氢键的羰基。由于所引入的季铵盐扩链剂含量较低，未显著改变聚氨酯硬段间的相互作用，因此所有样品在氢键羰基区域均呈现出较强的吸收峰。

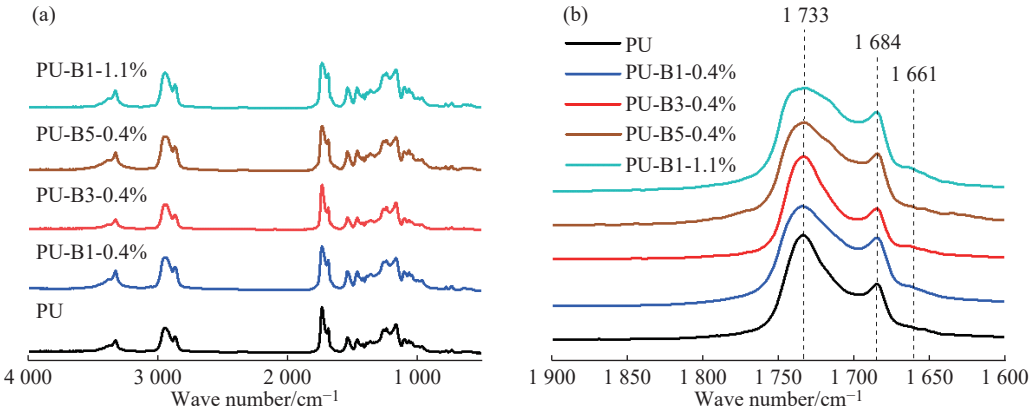


图 5 PU 与 PU-Bn 的 FT-IR 谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of PU and PU-Bn

PU 与 PU-Bn 的^{1}H-NMR 谱图如图 6 所示。由于所引入的 QAS 基团含量较低，所有聚氨酯样品的核磁共振谱图整体较为相似。经局部放大观察，在化学位移 3.5～3.7 范围内出现的特征峰可归属于 QAS 中与氮原子相连的甲基质子。该信号的出现证实了 QAS 基团已成功接入聚氨酯分子链中。

通过水接触角测试对所得薄膜的亲、疏水性进行了表征，结果如图 7 所示。纯 PU 膜的水接触角为 84.5°±0.8°。引入 QAS 基团后，所有改性聚氨酯膜的水接触角均有所下降，表明亲水性得到增强。在 QAS 质

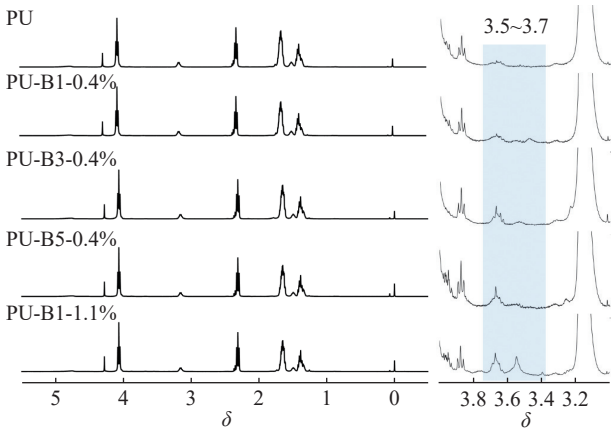


图 6　PU 和 PU-B*n* 的^{1}H-NMR 谱图

Fig. 6　^{1}H-NMR spectra of PU and PU-B*n*

量分数为 0.4% 的情况下, 不同臂长季铵盐改性聚氨酯 PU-B1-0.4%、PU-B3-0.4%、PU-B5-0.4% 的水接触角分别为 79.9°±2.1°、80.3°±2.9°、80.1°±2.5°。三者数值接近, 说明在该 QAS 质量分数下, 季铵盐烷基链连接臂长度的变化对材料亲水性影响不显著。对于相同结构的季铵盐(B1), 亲水性随 B1 质量分数的增加而增强。当 B1 质量分数从 0.4% 增加至 1.1% 时, 相应薄膜的水接触角从 79.9°±2.1°降低至 75.3°±1.3°, 表明更高的季铵盐含量有助于增强聚氨酯亲水性。

采用 XPS 对纯 PU 膜及季铵盐改性膜 PU-B1-1.1% 的表面元素组成进行了表征, 结果如图 8 所示。纯 PU 膜中 C、N、O 元素的质量分数分别为 69.41%、1.65% 和 28.94%。与之相比, PU-B1-1.1% 膜除含有 C(w=68.86%)、N(w=1.29%)和 O(w=29.79%)元素外, 还在结合能约 70 eV 处检测到微量 Br 元素(w=0.06%)。Br 元素的出现直接证实季铵盐基团已成功引入聚氨酯表面, 尽管其含量较低, 但仍可表明 PU-B*n* 薄膜表面存在微量 QAS 结构。

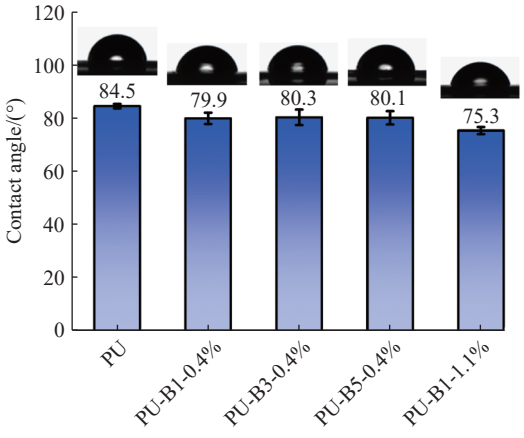


图 7　PU 与 PU-B*n* 薄膜的水接触角

Fig. 7　Water contact angles of PU and PU-B*n* films

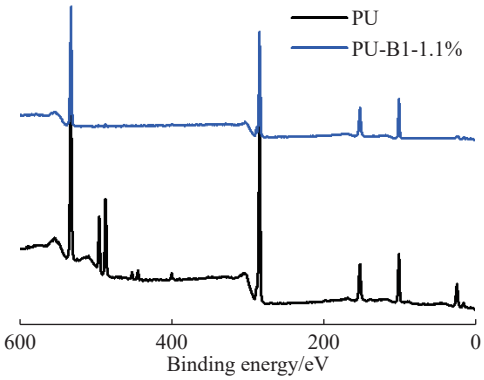


图 8　PU、PU-B1-1.1% 薄膜的 XPS 谱图

Fig. 8　XPS spectra of PU and PU-B1-1.1% films

2.3　聚氨酯膜的热力学性能

聚氨酯膜的 DSC 曲线如图 9 所示, 具体数据汇总于表 2。在冷却曲线上, 所有样品均在约−10 ℃ 附近出现强结晶峰, 在 60 ℃ 附近出现弱结晶峰, 分别归属于软段结晶(SS)和硬段结晶(HS)。随着季铵盐烷基链连接臂长度的增加, 软段结晶温度(T_c)基本保持不变, 而软段结晶焓($\Delta H_{c,ss}$)有所上升。在二次升温曲线中, 所有样品均表现出相近的软段玻璃化转变温度(T_g), 约−55 ℃。随着温度升高, 软段熔融和硬段熔融过程依次出现。相比于硬段熔融, 软段熔融峰更明显, 而季铵盐的引入也影响了软段熔融行为。随着季铵盐臂长的增加, 软段熔融温度(T_m)和对应的软段熔融焓($\Delta H_{m,ss}$)略有升高。对于含 B1 结构的样品, 随着季铵盐质量分数的提高, 软段 T_m 与 ΔH_m 也呈现上升趋势。结果表明, 季铵盐臂长的增加和 QAS 质量分数的提高对软段 T_m 和 ΔH_m 的变化趋势具有相似的影响。上述现象可归因于季铵盐结构引入所带来的空间位阻效应: 无论是烷

基臂增长还是季铵盐质量分数增加，均会抑制硬段间氢键的形成并减少物理交联密度，从而增强软段链段的移动能力。相比之下，提高季铵盐质量分数对硬段间位阻的增强作用更为显著，因此对热性能参数的影响也更为明显。随季铵盐臂长从 1 增加至 5，软段 T_m 从 34.1 ℃ 升至 35.5 ℃，ΔH_m 从 20.3 J/g 增至 21.7 J/g；而随 B1 质量分数从 0.4% 提高至 1.1%，软段 T_m 从 34.1 ℃ 升高至 39.3 ℃，ΔH_m 从 20.3 J/g 显著增加至 25.3 J/g。

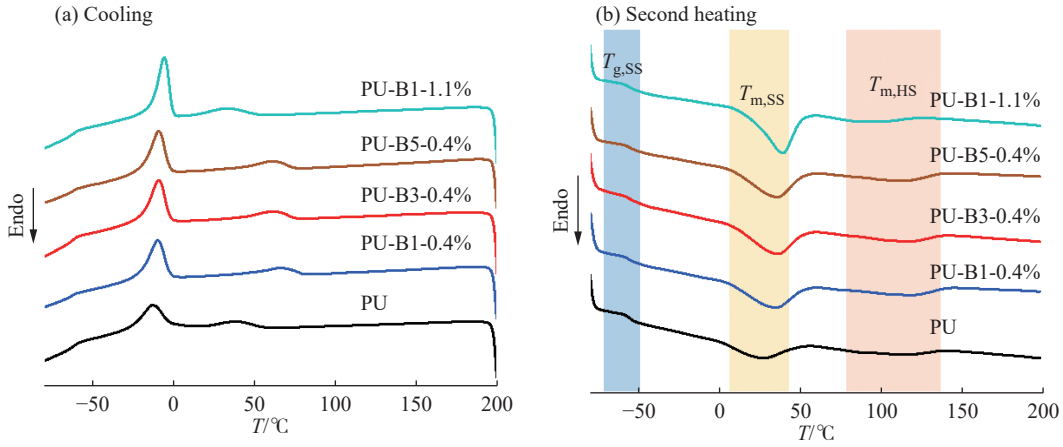


图 9 PU 和 PU-B*n* 的 DSC 曲线

Fig. 9 DSC curves of PU and PU-B*n*

通过热重分析及其导数热重曲线(DTG)对所制备聚氨酯膜的热稳定性进行了评估(图 10)，相应的特征降解温度汇总于表 2。PU 的 5% 失重温度($T_{d,5\%}$)为 291 ℃，少量引入长烷基链季铵盐后，聚氨酯的 $T_{d,5\%}$ 并未发生显著变化，表明初始热稳定性得以保持。DTG 曲线显示，所有样品在 320~400 ℃ 范围内出现第 1 次降解

表 2 聚氨酯膜的热学和力学性能

Table 2 Thermal and mechanical properties of PU films

Sample	$T_{g,SS}$/℃	T_m/℃		T_c/℃		$\Delta H_{m,SS}$/(J·g^{-1})	$\Delta H_{c,SS}$/(J·g^{-1})	$T_{d,5\%}$/℃	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
		SS	HS	SS	HS					
PU	−55.0	26.0	115.1	−13.2	38.9	15.4	14.6	291	69.0	1 341
PU-B1-0.4%	−55.0	34.1	118.9	−9.2	66.2	20.3	18.7	274	64.9	1 388
PU-B3-0.4%	−54.3	35.3	116.4	−9.2	61.8	21.2	21.8	289	53.2	1 314
PU-B5-0.4%	−53.8	35.5	115.7	−9.1	61.1	21.7	22.5	277	46.8	1 265
PU-B1-1.1%	−56.1	39.3	90.3	−5.3	33.2	25.3	24.0	279	33.9	1 300

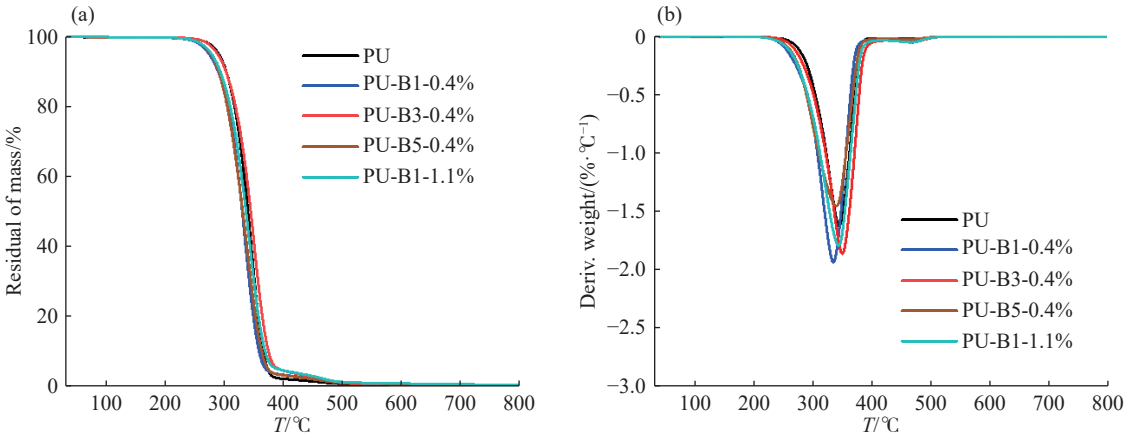


图 10 PU 和 PU-B*n* 膜的 (a) TGA 曲线和 (b) DTG 曲线

Fig. 10 (a) TGA curves and (b) DTG curves of PU and PU-B*n* films

峰, 对应于聚氨酯中氨基甲酸酯键的断裂; 在 450~500 ℃ 范围内出现第 2 次降解峰, 归因于软段聚己内酯的分解[23]。整体而言, 少量 QAS 基团的引入对聚氨酯的热稳定性影响较小, 其主要降解行为与未功能化的 PU 基本一致。

聚氨酯膜的应力-应变曲线如图 11 所示。纯 PU 膜表现出优异的力学性能, 其抗拉强度为 69.0 MPa, 断裂伸长率达 1341%。对于季铵盐质量分数为 0.4% 的改性样品, 其应力-应变曲线形状与纯 PU 相似, 但随着季铵盐烷基链连接臂长度的增加, 拉伸强度与断裂伸长率均呈现逐渐下降趋势: 拉伸强度从 64.9 MPa(B1) 降至 53.2 MPa(B3) 和 46.8 MPa (B5), 断裂伸长率则由 1388% 相应降至 1314% 和 1265%。此外, 随着季铵盐质量分数的提高, PU-B1-1.1% 的拉伸强度显著下降至 33.9 MPa, 断裂伸长率也降低至 1300%, 说明季铵盐质量分数的增加使材料的力学性能减弱。

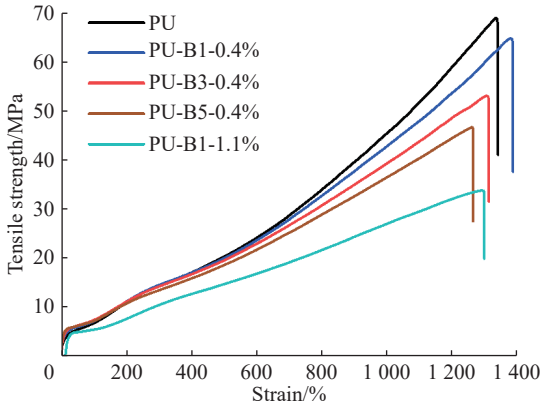


图 11　PU 和 PU-B*n* 膜的拉伸曲线

Fig. 11　Stress-strain curves of control PU and PU-B*n* films

2.4　聚氨酯膜的抗菌性能

采用接触抗菌实验对金黄色葡萄球菌的抑菌活性进行了评价, 结果如图 12 所示。随着 QAS 臂长的增加, 材料的抗菌性能逐渐下降, 其中 PU-B1 的杀菌率显著高于 PU-B3 和 PU-B5 的相应值。此外, 季铵盐质量分数也对杀菌效果具有显著影响: 当 B1 的质量分数从 0.4% 增加至 1.1% 时, 其对金黄色葡萄球菌的杀菌率从 85% 提高到 100%。这可能是由于较短的连接臂能够增强阳离子中心的局部电荷密度, 进而提高 QAS 基团与带负电的细菌细胞膜的静电吸附能力, 最终有利于快速破坏膜结构, 因此表现出更强、更快的接触杀菌活性。由于 QAS 通过共价键方式接枝于聚氨酯链上, 在连续进行 10 次洗涤后, PU-B1-1.1% 膜仍保持了 100% 的抗菌活性, 表明其具有优异的结构稳定性和长效抗菌性能。该结果进一步证实了此类抗菌聚氨酯的杀菌机制主要依赖于接触性杀灭, 而非杀菌剂释放。这种非释放型抗菌特性有效避免了化学物质的溶出与累积, 赋予材料良好的环境友好性。

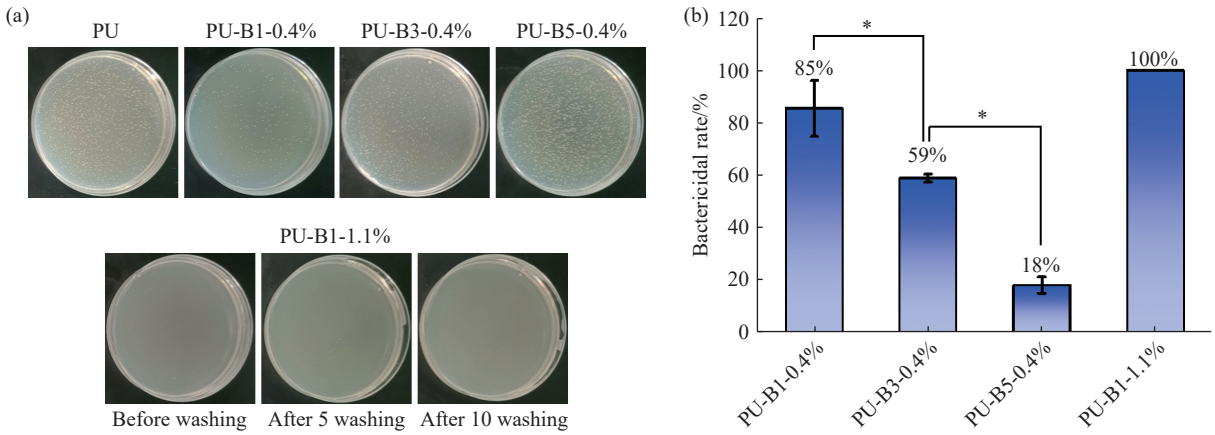


图 12　体外杀菌活性: (a) PU 和 PU-B*n* 膜与 *S. aureus* 孵育 24 h 的琼脂平板图像; (b) 杀菌率

Fig. 12　Bactericidal activity *in vitro*: (a) Agar plate images of PU and PU-B*n* films incubated with *S. aureus* for 24 h; (b) Bactericidal rate

为了进一步阐明抗菌机制, 对与不同聚氨酯膜接触后的金黄色葡萄球菌形貌进行了观察, 结果如图 13 所示。对照组 PU 膜表面的细菌细胞形态完整, 饱满圆润且表面光滑。相比之下, 经 PU-B1-0.4%、PU-B3-0.4% 和 PU-B5-0.4% 膜处理的样品表面可同时观察到存活细菌及因生物被膜破裂而产生的细菌碎片。在 PU-B1-1.1% 组中未检测到完整活菌, 所有细菌均彻底裂解并连接成片状残留物。该观察结果与前述接触抗菌实验的抗菌趋势一致, 进一步证实了此类聚氨酯材料通过破坏细菌细胞膜结构实现高效接触杀灭的抗菌机制。

2.5　聚氨酯膜的体外溶血性能

为评价聚氨酯膜的生物相容性, 本研究通过兔红细胞溶血实验对其血液相容性进行了分析。将 RBC 悬

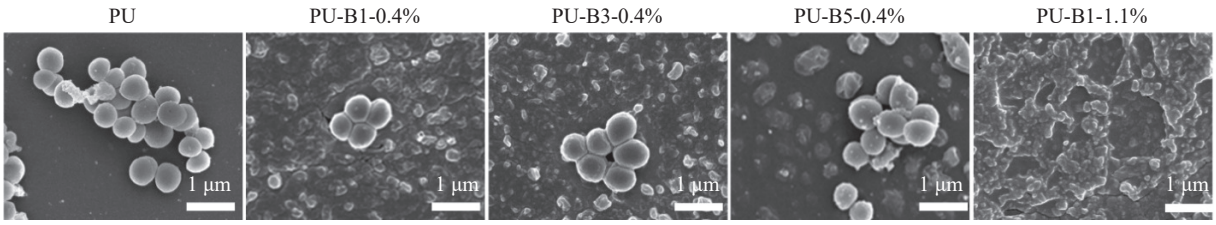


图 13 *S. aureus* 在 PU 和 PU-B*n* 膜表面孵育 24 h 后的 FESEM 形貌

Fig. 13 FESEM morphologies of *S. aureus* after 24 h incubation on the surfaces of PU and PU-B*n* films

液滴加于薄膜表面，于 37 ℃ 下孵育 2 h 后，观察红细胞溶解情况，结果如图 14 所示。PU 与 PU-B*n* 膜的溶血率均低于 0.2%。PU-B*n* 薄膜与对照组之间的溶血率无显著性差异，表明其溶血效应可忽略不计。该结果证明所制备的抗菌聚氨酯材料具有优良的血液相容性，为其在生物医学领域的应用提供了重要的安全性依据。

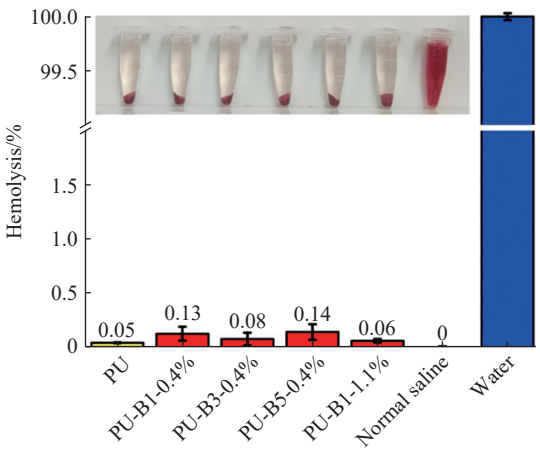


图 14 PU 和 PU-B*n* 膜的溶血率

Fig. 14 Hemolysis of the PU and PU-B*n* films

3 结 论

(1)以溴烷基酸甲酯为原料，通过调控其分子中溴与酯基之间的烷基链长度，设计并合成了一系列具有不同烷基链连接臂长度的季铵盐扩链剂 B*n*(*n*=1, 3, 5)。

(2)制备了季铵盐阳离子中心与主链间臂长可调的本征抗菌聚氨酯材料 PU-B*n*，随着季铵盐连接臂长度的增加，抗菌效果逐渐减弱，其活性顺序为 PU-B1 > PU-B3 > PU-B5。

(3)当 B1 质量分数为 1.1% 时，聚氨酯膜对金黄色葡萄球菌可实现完全杀灭，并且在连续 10 次洗涤后仍保持 100% 的抗菌活性，显示出优异的耐久性。

参考文献：

[1] DAS A, MAHANWAR P. A brief discussion on advances in polyurethane applications [J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2020, 3(3): 93-101.

[2] DELEBECQ E, PASCAULT J P, BOUTEVIN B, GANACHAUD F. On the versatility of urethane/urea bonds: Reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane [J]. Chemical Reviews, 2013, 113(1): 80-118.

[3] JANIK H, MARZEC M. A review: Fabrication of porous polyurethane scaffolds [J]. Materials Science and Engineering C, 2015, 48: 586-591.

[4] ZHAO H, GAO W C, LI Q, KHAN M R, HU G H, LIU Y, WU W, HUANG C X, LI R K Y. Recent advances in superhydrophobic polyurethane: Preparations and applications [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2022, 303: 102644.

[5] HUNG K C, TSENG C S, HSU S H. Synthesis and 3D printing of biodegradable polyurethane elastomer by a water-based process for cartilage tissue engineering applications [J]. Advanced Healthcare Materials, 2014, 3(10): 1578-1587.

[6] GRAD S, KUPCSIK L, GORNA K, GOGOLEWSKI S, ALINI M. The use of biodegradable polyurethane scaffolds for cartilage tissue engineering: Potential and limitations [J]. Biomaterials, 2003, 24(28): 5163-5171.

[7] SAVIN G, CAILLOL S, BETHRY A, RONDET E, ASSOR M, DAVID G, NOTTELET B. Collagen/polyester-polyurethane porous scaffolds for use in meniscal repair [J]. Biomaterials Science, 2024, 12(11): 2960-2977.

[8] AMIRI F, BABAEI M, JAMSHIDI N, AGHEB M, RAFIENIA M, KAZEMI M. Fabrication and assessment of a novel hybrid scaffold consisted of polyurethane-gellan gum-hyaluronic acid-glucosamine for meniscus tissue engineering [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 203: 610-622.

[9] ZANDER Z K, CHEN P, HSU Y H, DREGER N Z, SAVARIAU L, MCROY W C, CERCHIARI A E, CHAMBERS S D, BARTON H A, BECKER M L. Post-fabrication QAC-functionalized thermoplastic polyurethane for contact-killing catheter applications [J]. Biomaterials, 2018, 178: 339-350.

[10] AUDIFRED-AGUILAR J C, PINO-RAMOS V H, BUCIO E. Synthesis and characterization of hydrophilically modified Tecoflex® polyurethane catheters for drug delivery [J]. Materials Today Communications, 2021, 26: 101894.

[11] ZHANG B, XU Y, MA S, WANG L, LIU C, XU W, SHI J, QIAO W, YANG H. Small-diameter polyurethane vascular graft with high strength and excellent compliance [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2021, 121: 104614.

[12] BERGMEISTER H, SEYIDOVA N, SCHREIBER C, STROBL M, GRASL C, WALTER I, MESSNER B, BAUDIS S, FRÖHLICH S, MARCHETTI-DESCHMANN M, GRIESSER M, di FRANCO M, KRSSAK M, LISKA R, SCHIMA H. Biodegradable, thermoplastic polyurethane grafts for small diameter vascular replacements [J]. Acta Biomaterialia, 2015, 11: 104-113.

[13] HANCOCK R E W, SAHL H G. Antimicrobial and host-defense peptides as new anti-infective therapeutic strategies [J]. Nature Biotechnology, 2006, 24(12): 1551-1557.

[14] PADERA R F. Infection in ventricular assist devices: The role of biofilm [J]. Cardiovascular Pathology, 2006, 15(5): 264-270.

[15] BI Y, XIA G, SHI C, WAN J, LIU L, CHEN Y, WU Y, ZHANG W, ZHOU M, HE H, LIU R. Therapeutic strategies against bacterial biofilms [J]. Fundamental Research, 2021, 1(2): 193-212.

[16] WANG Y, WANG F, ZHANG H, YU B, CONG H, SHEN Y. Antibacterial material surfaces/interfaces for biomedical applications [J]. Applied Materials Today, 2021, 25: 101192.

[17] PIOZZI A, FRANCOLINI I, OCCHIAPERTI L, VENDITTI M, MARCONI W. Antimicrobial activity of polyurethanes coated with antibiotics: A new approach to the realization of medical devices exempt from microbial colonization [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2004, 280(1): 173-183.

[18] LU Z, WU Y, CONG Z, QIAN Y, WU X, SHAO N, QIAO Z, ZHANG H, SHE Y, CHEN K, XIANG H, SUN B, YU Q, YUAN Y, LIN H, ZHU M, LIU R. Effective and biocompatible antibacterial surfaces via facile synthesis and surface modification of peptide polymers [J]. Bioactive Materials, 2021, 6(12): 4531-4541.

[19] NAKIB R A, TONCHEVA A, FONTAINE V, VANHEUVERZWIJN J, RAQUEZ J M, MEYER F. Design of thermoplastic polyurethanes with conferred antibacterial, mechanical, and cytotoxic properties for catheter application [J]. ACS Applied Bio Materials, 2022, 5(12): 5532-5544.

[20] ZHANG H, FANG T, YAO X, LI X, ZHU W. Catalytic amounts of an antibacterial monomer enable the upcycling of poly(ethylene terephthalate) waste [J]. Advanced Materials, 2023, 35(20): 2210758.

[21] UPPU D S S M, KONAI M M, BAUL U, SINGH P, SIERSMA T K, SAMADDAR S, VEMPARALA S, HAMOEN L W, NARAYANA C, HALDAR J. Isosteric substitution in cationic-amphiphilic polymers reveals an important role for hydrogen bonding in bacterial membrane interactions [J]. Chemical Science, 2016, 7(7): 4613-4623.

[22] 黄睿, 刘治国, 钟柳, 饶静一. 季铵盐阳离子聚合物对耐甲氧西林与敏感金黄色葡萄球菌的抗菌选择性 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(5): 420-429.
HUANG R, LIU Z G, ZHONG L, RAO J Y. Antibacterial selectivity of quaternary ammonium cationic polymers against methicillin-resistant and susceptible *S. aureus* [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(5): 420-429.

[23] WANG Y, CHEN R, LI T, MA P, ZHANG H, DU M, CHEN M, DONG W. Antimicrobial waterborne polyurethanes based on quaternary ammonium compounds [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 59(1): 458-463.

[24] ZHANG Y, HE W, LI J, WANG K, LI J, TAN H, FU Q. Gemini quaternary ammonium salt waterborne biodegradable polyurethanes with antibacterial and biocompatible properties [J]. Materials Chemistry Frontiers, 2017, 1(2): 361-368.

[25] 张乐兴, 李 婷, 东为富. 季铵盐接触型水性聚氨酯的制备及其抗菌性能 [J]. 功能高分子学报, 2022, 35(6): 575-582.
ZHANG L X, LI T, DONG W F. Preparation of waterborne polyurethane bonded with quaternary ammonium salts and antibacterial properties via contact-killing [J]. Journal of Functional Polymers, 2022, 35(6): 575-582.

[26] TANTISUWANNO C, JAIN T, TSENG Y M, JOY A. Pendant amines in the hard or soft segments of PCL-polyurethanes have contrasting effects on the mechanical and surface properties [J]. Macromolecules, 2024, 57(9): 4448-4459.

[27] LV X, LI Z, ZHANG Z, WANG H, SONG H, YUAN S, FU X, LI Z. Quaternary ammonium salt-based intrinsic antibacterial polyurethanes: Optimizing the antibacterial activity via cationic main- or side-chain design in hard segments [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(42): 56862-56873.

[28] ZHAO Y, WANG X, HU Y, ZHAO J, SUN M, YANG M, XUAN H, WANG X, ZHANG J, ZHU Z, RAO J. Enhanced synergistic antibacterial and antibiofilm efficacy of main-chain polysulfoniums with antibiotics by balancing charge density and amphiphilicity [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(6): 4437-4447.

[29] LIU L, COURTNEY K C, HUTH S W, RANK L A, WEISBLUM B, CHAPMAN E R, GELLMAN S H. Beyond amphiphilic balance: Changing subunit stereochemistry alters the pore-forming activity of nylon-3 polymers [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(8): 3219-3230.

[30] XU Y J, CHEN Q, XIA L, YUAN S S, LI Z B. Fabrication of oleophilic polypeptide nanoparticle from complexing of cross-linked epsilon-poly-*L*-lysine with docusate sodium for preparation of bactericidal thermoplastic polyurethanes [J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2024, 10(1): 599-606.

（责任编辑：王吉晶）