

含氟抗菌光固化涂层的制备及其性能

吴林芑 崔锡文 张悦 张兵斌 吴正涛 朱雪华 袁妍

(苏州科技大学 苏州 215009)

摘要 为开发高效的抗菌涂层材料,本研究将有机硅季铵盐(QAC)作为抗菌剂,含氟丙烯酸酯单体作为疏水单体改性环氧丙烯酸酯6215-100、二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)体系,配制基础配方。通过添加不同比例的抗菌剂和疏水单体配制了不同UV光固化配方,研究了含有不同比例添加剂的涂层表面形貌特征,固化过程的双键转化情况以及固化后的热稳定性、机械性能和抗菌性能。结果表明:涂层中的QAC含量越高,抗菌效果越好,1UV-F:9QAC添加量为25%时涂层的抑菌圈直径可以达到4.05 mm;固化的双键转化率均高于80%;机械性能随着添加剂的增加有所下降;润湿性方面1UV-F:9QAC涂层的水接触角最大达到91.1°。其中3UV-F:7QAC添加剂在添加量为15%时材料的综合性能最好:对金黄色葡萄球菌具有1.3 mm的抑菌范围,同时具有高达3.06 MPa的抗拉强度和44.0%的断裂伸长率;涂料的双键转化率高于90%,热稳定性并未显著降低。

关键词 UV固化, 抗菌涂层, 季铵盐, 含氟

中图分类号 TQ63, TL929

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0078

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2024-0078

引用该文:

吴林芑, 崔锡文, 张悦, 等. 含氟抗菌光固化涂层的制备及其性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2025, 43(2): 020201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0078.

WU Shupeng, CUI Xiwen, ZHANG Yue, *et al.* Preparation and properties of fluorine-containing antimicrobial UV-curing coatings[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2025, 43(2): 020201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0078.



Preparation and properties of fluorine-containing antimicrobial UV-curing coatings

WU Shupeng CUI Xiwen ZHANG Yue ZHANG Bingbin WU Zhengtao ZHU Xuehua YUAN Yan

(Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

ABSTRACT To develop an efficient antibacterial coating material, the basic formulas for epoxy acrylate 6215-100 and tripropanediol diacrylate are derived using silicone quaternary ammonium salt (QAC) as an antibacterial agent and fluorine-containing acrylate as a hydrophobic monomer. Different ultraviolet (UV) -photocuring formulations are established based on different proportions of antibacterial agents and hydrophobic monomers. The

基金资助: 国家自然科学基金(22202142)、江苏省基础研究计划自然科学基金青年项目(BK20230653)、苏州市产业前瞻与关键核心技术项目(SYC2022150)、江苏省高等学校基础科学(自然科学)研究项目(22KJB530009)资助

第一作者: 吴林芑,男,2001年8月出生,2023年6月获得学士学位

通信作者: 袁妍,副教授, E-mail: yuanyanustc@163.com

收稿日期: 初稿 2024-09-23; 修回 2024-11-15

Supported by National Natural Science Foundation of China (22202142), Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Youth Program) (BK20230653), the Foundation of Suzhou Science and Technology Project (SYC2022150), and the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (22KJB530009)

First author: WU Shupeng (male) was born in August 2001, and obtained his bachelor's degree in June 2023

Corresponding author: YUAN Yan, associate professor, E-mail: yuanyanustc@163.com

Received 23 September 2024; accepted 15 November 2024

surface morphology, double-bond transformation, thermal stability, mechanical properties, and antibacterial properties of coatings containing different proportions of additives are investigated. The results showed that the higher the QAC content in the coating, the better was the antibacterial effect. Moreover, the antibacterial-zone diameter of the coating reached 4.05 mm when 25% 1UV-F:9QAC was added. The double-bond conversion rate of all samples exceeded 80%. The mechanical properties deteriorated with the increase in the additives. The maximum water contact angle of the 1UV-F:9QAC coating was 91.1°. The 3UV-F:7QAC additive demonstrated the best comprehensive performance when the additive amount was 15%; it exhibited a bacteriostatic range of 1.3 mm against *Staphylococcus aureus*, a maximum tensile strength of 3.06 MPa, and an elongation at break of 44.0%. The coating exhibited a double-bond conversion rate exceeding 90%, and its thermal stability did not degrade significantly.

KEYWORDS UV-curing, Antibacterial coating, Quaternary ammonium salt, Fluorine-containing

CLC TQ63, TL929

细菌滋生可能导致各种疾病的发生。病原体细菌通过接触、食物、水等途径进入人体，可能引发各种感染症状，如感冒、肺炎、腹泻等。预防细菌滋生可以减少这些疾病的发生，保护人体健康。这一问题在儿童人群中更加严峻，有关报告指出^[1]，细菌感染是导致1岁以下婴儿死亡的重要原因。因此，解决细菌威胁已经成为当今的热门研究问题。暴露于环境中的材料表面受到细菌污染的问题一直困扰着人们，部分细菌可以产生酸或氧化剂等物质，这些物质可能对材料表面造成腐蚀和氧化，导致材料出现磨损、变色等问题，导致了材料损耗和资源浪费^[2]。为了缓解这一问题，可以在基材表面附着一层具有抗菌作用的涂层来缓解。然而，传统的热固化涂层加工工艺采用加热干燥法，该方法不仅能耗相对较高，而且会导致涂料中有机溶剂的挥发，进一步导致挥发性有机物（VOC）排放等环境污染问题。随着现在环保政策的要求逐渐提高，传统工艺方法已经不能满足，因此，光固化涂层的制备日益受到关注^[3]。紫外光是目前应用较为广泛的光固化辐射来源，适合用于涂层的制备；光固化的固化速度很快，一般在几分钟内可以完成固化^[3]；此外，光固化涂料一般不添加溶剂，配方中的原料都交联聚合，因此对环境的污染远小于传统热固化，并且一般无需特定温度即可反应，相比传统固化工艺能耗显著降低。目前，季铵盐（QAC）作为一种具有抗菌作用的结构已被广泛研究^[4-7]，由于QAC基团带正电，一般细菌的细胞膜磷脂双分子层带负电，因此，可以通过静电作用吸附到细胞膜表面，同时，QAC尾端的烷基链由于其亲脂性可以插入磷脂双分子层。之后通过QAC与细胞中的钙镁离

子进行离子交换、破坏细胞膜以及与细胞内蛋白质的结合最终杀死细菌细胞。添加QAC到光固化材料中可以使涂层材料具有抗菌性能。在光固化体系中，一般的QAC虽然具有抗菌能力，但是对涂层性能有影响，而有机硅聚合物可以很好地改善这些问题；Jiang等^[8]归纳了（甲基）丙烯酸氧基有机硅聚合物体系，发现有机硅化合物可以提升光固化涂层的耐久性；Li等^[9]通过季戊四醇四丙烯酸酯（PETTA）和氢化物封端聚二甲基硅氧烷（H-PDMS）一步氢化硅烷化获得三种具有紫外光固化活性的多功能丙烯酸有机硅酯预聚物，发现预聚体参与光固化后的涂层具有良好的疏水性和热稳定性。为了降低QAC对光固化涂层性能的影响，本研究添加到涂层中的是采用合成有机硅改性的QAC。Cui等^[10]研究表明，由于含氟化合物具有更低的表面能，将含氟化合物改性到单体材料上可以有效提高其在表面的分布，从而改善涂层的表面性能，例如增大水接触角等性质。Ghazali等^[11]研究了UV-LED光源对含氟光固化体系的固化效果，设计了一系列基于聚氨酯丙烯酸酯低聚物和氟化单体的光固化体系，成功制备了涂层材料并且体系具有高达96%~98%的双键转化率，经过测试发现，添加氟化单体降低了70%的表面能。由于异氟尔酮二异氰酸酯（IPDI）具有两个不同活性的异氰酸酯基，因此，采用IPDI与羟基反应能将含氟结构与含双键结构结合到一个分子上^[12]；本研究采用IPDI与氟醇、丙烯酸酯反应制备含氟单体添加剂。

本研究将QAC和含氟单体共同添加到光固化体系中，通过调整两者的比例和添加量，来制备不同性能的涂层材料。通过扫描电子显微镜

(SEM)表征发现, 3UV-F:7QAC添加剂在添加量为15%时在材料中的分散性较好; 通过实时红外分析发现, 添加剂中UV-F与QAC的比例以1:9为宜, 添加剂比例确定的情况下在添加量为10%时双键转化率最高, 固化效果最好; 通过比较不同涂层的硬度和拉伸性能可知, 添加量为10%~15%时涂层机械性能较好; 材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌能力, 抑菌圈范围随添加量的增加而增大, 在15%及以上添加量、UV-F和QAC混合比大于5:5时具有明显抗菌能力; 在同样添加量下, 1UV-F:9QAC混合比作为添加剂的涂层疏水性最好。

1 材料与方法

1.1 材料

异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、1H, 1H, 2H, 2H-全氟-1-辛醇、甲基丙烯酸羟乙酯、N,N-二甲基十二烷基胺、3-氯丙基三甲氧基硅烷购买自阿拉丁试剂(上海)有限公司; LB肉汤、纯化琼脂粉、甲苯购买自国药集团化学试剂有限公司; 改性环氧丙烯酸酯(Etercure 6215-100)购买自长兴化学工业股份有限公司; 三丙二醇二丙烯酸酯TPGDA(EM223)购买自江苏瑞阳化工股份有限公司; Irgacure-184购买自Chiba精化有限公司; 大肠杆菌(ATCC 25922)和金黄色葡萄球菌(ATCC 6538)购买自南京乐诊技术有限公司。

葡萄球菌(ATCC 6538)购买自南京乐诊技术有限公司。

1.2 有机硅QAC的合成

有机硅QAC采用一步季铵化法, 以脂肪胺和卤代硅烷为原料制备(图1)。取50 mmol N,N-二甲基十二烷基胺于三颈烧瓶中, 加入无水乙醇作为溶剂, 在80 °C下搅拌; 在恒压滴液漏斗中加入52.5 mmol 3-氯丙基三甲氧基硅烷, 回流反应36 h, 通过旋转蒸发去除多余的乙醇溶剂。

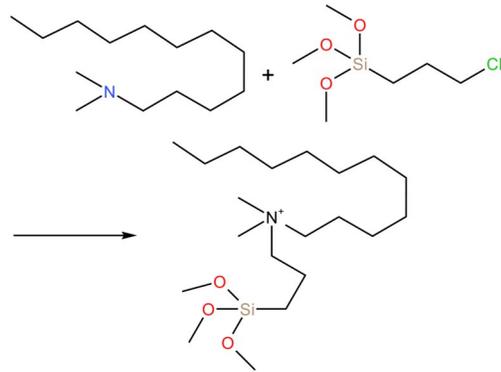


图1 有机硅QAC的合成

Fig.1 Synthesis of organosilicon quaternary ammonium salt

1.3 含氟光固化单体的合成

本研究合成含氟光固化单体(UV-F)的路径如图2所示。

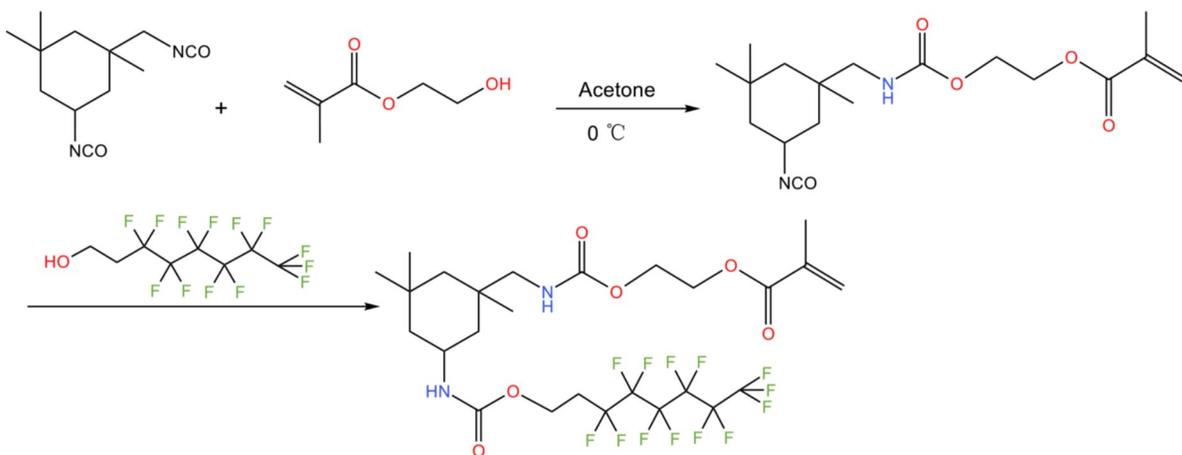


图2 含氟光固化单体的合成

Fig.2 Synthesis of fluorinated UV-curing monomer

利用羟基与异氰酸酯反应将甲基丙烯酸羟乙酯与IPDI结合, 再将氟醇通过同样的方法与IPDI结合, 使合成的产物既具有含氟基团, 同时可以

使产物在光固化过程中参与交联反应, 提高涂层性能。

在150 mL三口烧瓶内加入30 mmol IPDI、2~3

滴 DBTDL 及 10 mL 甲苯作为溶剂, 加入磁力搅拌转子, 通过滴液漏斗缓慢加入 30 mmol 氟醇, 通氮气 10 min, 充氮气气球并塞紧, 冰浴条件下搅拌 (温度 < 5 °C), 滴液漏斗缓慢滴加氟醇 (2 h), 滴加完毕油浴锅 30 °C 继续反应 3 h。加入 30 mmol 1H, 1H, 2H, 2H-全氟-1-辛醇及 5 mL 甲苯 (溶剂), 补加 2 滴 DBTDL, 油浴锅 60~70 °C 反应 4 h, 最后通过旋转蒸发去除甲苯溶剂。

1.4 涂层配方的配制和制样

将 Etercure 6215-100 (改性环氧丙烯酸树脂)、EM223 (三丙二醇二丙烯酸酯)、Irgacure-184 按质量分数分别为 60%、35%、5% 混合均匀, 作为基础配方。按表 1 中的比例和添加量加入到基础配方中, 在鼓风干燥箱中 60 °C 环境下干燥 4 h, 去除添加剂中可能存在的溶剂, 并消泡。

添加剂将 UV-F 和 QAC 按不同比例复配为 x UV-F: y QAC 使用 (x : y 表示 UV-F 与 QAC 的混合比例)。

表 1 添加剂在涂料配方中的比例和含量
Table 1 The ratio and content of additives in the coating formulation

添加剂 / %	0	5	10	15	20	25	30
Additives							
9UV-F:1QAC	0	5	10	15	20	25	30
7UV-F:3QAC	0	5	10	15	20	25	30
5UV-F:5QAC	0	5	10	15	20	25	30
3UV-F:7QAC	0	5	10	15	20	25	30
1UV-F:9QAC	0	5	10	15	20	25	30

涂层样品制备方法如下: 在马口铁上边缘滴加涂料配方, 用刮膜器刮涂均匀 400 μ m, 使用履带式 UV 固化机进行光固化, 履带速度为 5.3 cm/s, 辐照总能量为 800 mJ/cm², 制备的样品用于测试铅笔硬度和摆杆硬度。将涂料倒入哑铃型的聚四氟乙烯模具中, 在同样的条件下固化, 之后脱模获得哑铃型样条, 用于拉伸性能的测试。

1.5 涂层表征和测试

1.5.1 核磁共振氢谱仪 (¹H NMR) 表征

将合成的 UV-F 用氘带氯仿溶解, 通过化学位移和对应峰面积来分析样品结构。

1.5.2 表面形貌分析

使用扫描电子显微镜 (SEM) 拍摄不同放大倍

数的图片, 分析样品中成分的分散情况以及材料微观表面形貌结构。

1.5.3 固化效果分析

通过实时红外光谱仪 (RT-FTIR) 测试样品中甲基丙烯酸碳碳双键的转化率。使涂层配方在紫外点光源 (Omni-Cure 公司, SERIES1000) 的照射下进行固化, 在固化过程中实时测定红外吸收强度, 通过在 810 cm⁻¹ 处的峰面积变化计算样品中双键的转化速率。其中, 样品台中心光源强度为 50 mW/cm², 设定固化时间为 300 s, 前 50 s 为暗反应时间, 光谱的扫描范围为 4 000~500 cm⁻¹。

1.5.4 涂层热重分析

将涂层样条用锉刀磨成粉末, 通过热重分析测试涂层材料的热稳定性, 升温速率为 10 °C/min, 实验在 N₂ 氛围中进行。

1.5.5 涂层机械性能测试

铅笔硬度根据 GB/T 6739—2006^[13] 测量: 铅笔硬度范围选取 6B~6H 的铅笔, 确保笔芯尖锐平整, 以 45° 倾斜角划过涂有涂层的马口铁, 观察是否划破涂层。摆杆硬度根据 GB/T 1730—2007^[14] 测量: 使用摆杆硬度计测试不同涂层的摆动时长。

1.5.6 水接触角测试

在 SL200K 水接触角测量仪上检测涂层的表面润湿性。在室温 (约 20 °C) 下拍摄水的左右接触角和测定表面能, 每个样品表面选 5~7 个不同点测量。

1.5.7 抗菌性能测试

采用抑菌圈法测试涂层对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能。

配制培养基: 称取 12.5 g LB 肉汤, 加入 500 mL 水溶解, 配制成 LB 液体培养基; 再量取 2 份 200 mL LB 液体培养基, 各加入 3 g 琼脂粉, 加热溶解制成 LB 固体培养基; 量取 2 份 20 mL 液体培养基于小锥形瓶中备用; 所有培养基和实验仪器均在高温高压灭菌锅内以 121 °C 灭菌 20 min。

培养菌悬液: 分别从大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的培养平板上挑取单菌落, 分别加入到 2 瓶装 20 mL LB 液体培养基的溶液中, 做好标记; 放入 30 °C 恒温摇床中培养 12 h, 得到菌悬液。待 LB 固体培养基处于融化状态且冷却到温度不超过 50 °C 的条件下, 再各吸取 6.8 mL 菌悬液分别加入到 200 mL 固体培养基中混匀, 倒入培养皿中待其凝固。

测试抗菌性能的样品的制备：采用滤纸片作为基材，将涂料配方滴在滤纸上，固化后裁剪成直径约8 mm的圆片形状，实验前样品在紫外灯下灭菌20 min。

将添加剂比例不同、含量不同的涂层样品放在培养基表面，不同样品间隔一段距离以免抑菌圈出现重叠。平板均置于37 °C下培养12 h，之后测量圆片直径和抑菌范围的直径，通过公式(1)计算出抑菌圈直径(d)。

$$d = d_1 - d_2 \quad (1)$$

式中： d_1 表示抑菌范围的直径； d_2 表示圆片直径。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

含氟单体UV-F的核磁共振氢谱如图3(a)所

示。由图3(a)可知， $\delta=0.93$ 和 $\delta=1.06$ 两处的是IPDI上3个甲基上的氢与环上的两对氢互相影响形成的14个氢； $\delta=4.46\sim 4.23$ 处的是两个O=C-O之间碳上的4个氢和O=C-O与全氟碳链之间碳上的2个氢。由此可见，IPDI与全氟辛醇和甲基丙烯酸羟乙酯的反应按计划进行，UV-F合成成功。

根据图3(b)的FTIR光谱图并参考IPDI红外吸收光谱^[15-16]，IPDI在 $2\,245\text{ cm}^{-1}$ 处有-N=C=O的特征吸收峰，而合成产物在这个位置的吸收峰消失；合成产物在 $3\,349\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,526\text{ cm}^{-1}$ 处分别产生了氨基甲酯键中N-H和C-N的特征吸收峰，说明UV-F合成成功。

QAC的核磁共振氢谱数据见图4。在 $\delta=0.90$ 处是烷基长链上的甲基氢； $\delta=1.28$ 和 1.49 处是十二烷基碳链上的氢； $\delta=2.26$ 处是 $\text{CH}_3\text{-N}^+\text{-CH}_3$ 上的6个氢，由此证明QAC已经成功合成。

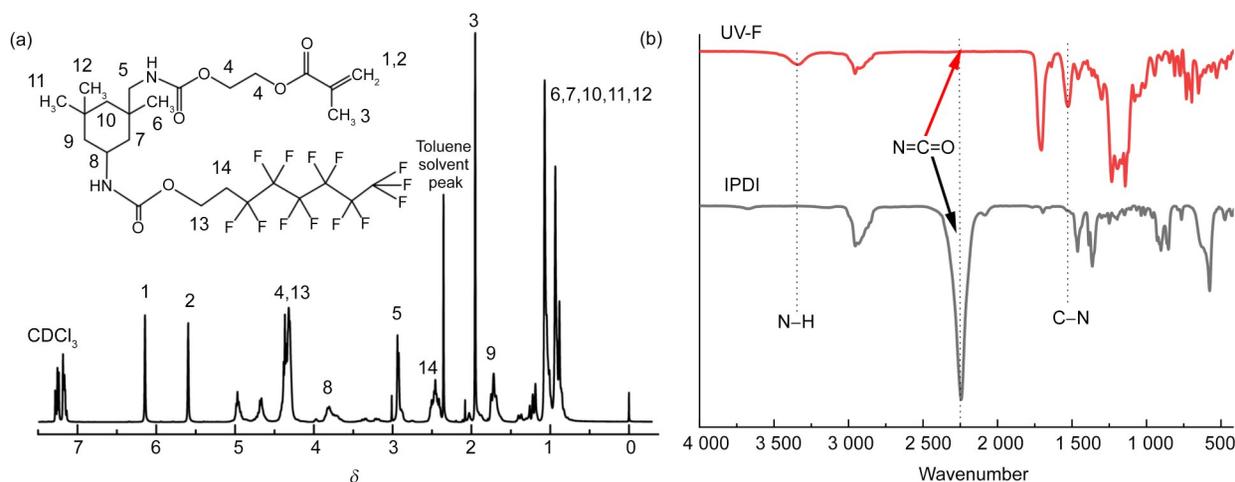


图3 UV-F的¹H NMR谱图(a)和FTIR图谱(b)
Fig.3 ¹H NMR spectrum (a) and FTIR spectrum of UV-F (b)

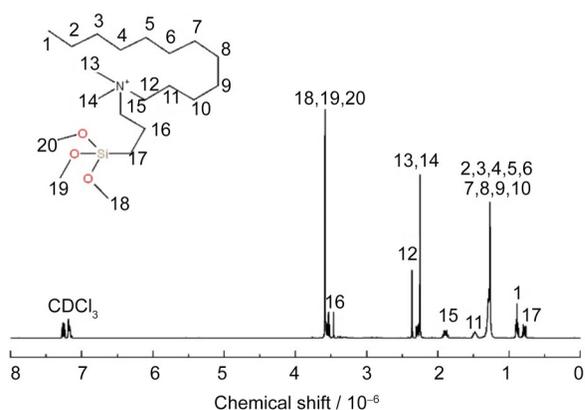


图4 QAC的¹H NMR谱图
Fig.4 ¹H NMR spectrum of QAC

2.2 涂层截面形貌

含有15%的3UV-F:7QAC和5UV-F:5QAC抗菌涂层的截面SEM照片如图5所示。在15%添加量下并未观察到抗菌剂大面积的团聚，说明所合成的抗菌剂在树脂中的分散性较好。由于QAC不含有碳碳双键，不具有光固化活性，仅以物理掺杂的方式混入涂层，被包埋在树脂中，从图5可以看到，虽然QAC并没有大量团聚，但是与树脂的结合力并不好，图5(c)中类似坑状的痕迹可能是断裂时QAC脱离树脂留下的，说明QAC添加剂可能从涂层中释放从而起到抑菌和杀菌的作用。

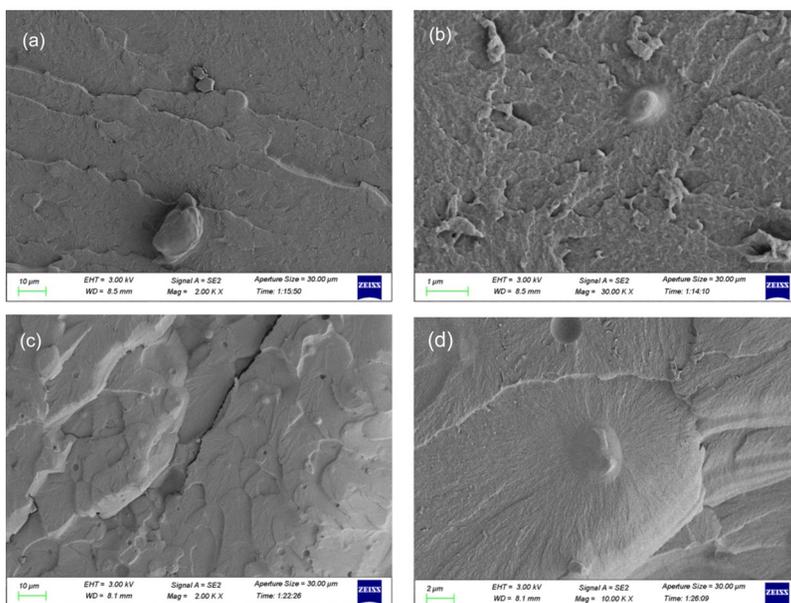


图5 涂层截面形貌:(a, b) 15%(质量百分数)3UV-F:7QAC添加剂;(c, d) 15%(质量百分数)5UV-F:5QAC添加剂
Fig.5 Coating morphology of cross-section: (a, b) coating with 15% (mass percent) 3UV-F:7QAC; (c, d) coating with 15% (mass percent) 5UV-F:5QAC

2.3 固化效果分析

添加剂含量为15%条件下,不同UV-F:QAC比例对甲基丙烯酸甲酯的双键转化率的影响如图6所示。最终双键转化率均高于80%,说明添加剂中QAC和UV-F的比例对最终双键转化率的影响较小,所有涂层固化均较为完全。从动力学角度看,UV-F:QAC添加比例为1:9的添加剂的聚合诱导期最短,5:5的聚合诱导期最长,说明配方体系中QAC和UV-F的相对含量可能导致不同程度的阻聚。

后续实验以3UV-F:7QAC作为添加剂,不同添加量对双键转化率的影响如图7所示,添加量为10%时双键转化率最高,可达到97%;添加量为20%时双键转化率最低,为83%;所有测试样品的双键转化率均超过了80%,说明添加剂含量对配方固化过程最终双键转化率的影响不大。从动力学角度看,25%添加量的配方聚合诱导期最短,约为72 s;5%添加量的配方聚合诱导期最长,约为125 s。在聚合加速阶段,未添加的配方固化速率最快,添加量为20%的配方固化速率最慢。最终结果表明,15%添加量的配方既具有较高的双键转化率,即固化较完全,同时又有较快的聚合速率,后续不同比例对双键转化率的影响将采用15%添加量的配方进行实验。

由于添加剂中UV-F含有碳碳双键,可以作为

单官能团单体参与聚合,因此,在不同添加量下最终双键转化率也不同;UV-F由于只有一个可反应的双键,相比于EM223,在交联体系中更容易完全转化。可能原因是每个UV-F单体分子仅参与一个链增长反应而不会交联,减少了形成复杂网络结构的可能性,从而降低了因高分子网络稠密导致的终止概率,以及提升最终双键转化率;但是过多的添加会导致消耗的自由基增加,同时引发剂的含量随着添加剂的增加而减少,因此降低了引发效率,反而使双键转化率降低。

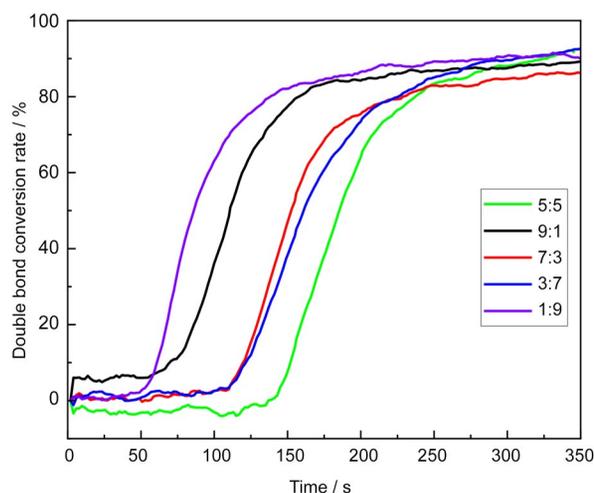


图6 15%添加量的不同混合比添加剂双键转化率变化(彩色见网络版)

Fig.6 Double bond conversion rate with 15% additives of different mix ratio (color online)

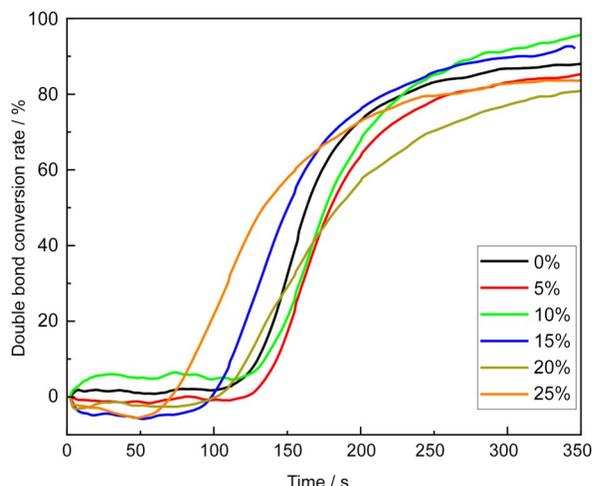


图7 不同含量3UV-F:7QAC添加剂对双键转化率的影响 (彩色见网络版)

Fig.7 Double bond conversion rate with different mass percent of 3UV-F:7QAC (color online)

2.4 涂层热重分析

图8为不同UV-F:QAC比例在15%添加量下的热重分析图。在添加量为15%时，涂层在212~225 °C之间开始分解，不同QAC与含氟单体比例对热失重温度影响较小，但是9:1和7:3比例的添加剂会增加其热分解速率。无添加剂的涂层分解温度为320 °C，说明QAC抗菌剂的添加会影响涂层的热稳定性，不同添加剂比例的残余率随着QAC比例的减小而减小。

根据图8可以对涂层的热稳定性进行分析。温度上升到212 °C时，各比例涂层开始出现热分解。其中9UV-F:1QAC的热分解温度最高，残余最低，这是因为该涂层中的双键含量最高，固化最彻底，因此最稳定。但是整体来看，热分解温度均比较接近，综合性能较优的3UV-F:7QAC涂层热分解温度是212.2 °C。相比于不含添加剂的基础树脂，添加剂的加入使涂层的热分解温度降低；且同样含量的不同混合比的添加剂中，QAC占比越大，热分解温度越低，说明QAC对涂层的热稳定性存在影响且影响比UV-F大。

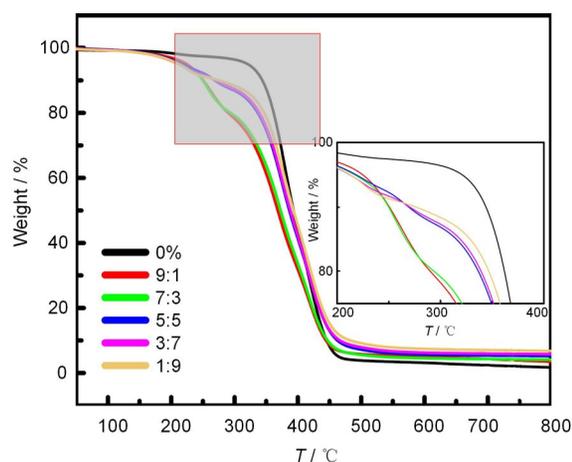


图8 15%添加量下不同混合比添加剂的热重分析 (彩色见网络版)

Fig.8 Thermogravimetric analysis (TGA) with 15% additives of different mix ratio (color online)

2.5 涂层机械性能分析

表2为涂层铅笔硬度、摆杆硬度、抗拉强度和断裂伸长率的测试结果。在抗菌剂添加量在0%~20%范围内摆杆硬度保持在一个较高的水平，其中UV-F与QAC比例为3:7、添加量为10%时摆杆硬度最高，涂层的耐磨性能也越好；随着抗菌剂添加量逐渐增加，摆杆硬度呈现先升高后降低的趋势，在添加量小于10%时，添加剂可以提高涂层的耐磨性能，但是当添加量大于15%时，由于树脂比例的减少，涂层强度反而会随添加剂的增加而减小。随着抗菌剂的加入，铅笔硬度随添加量的增加而降低，可能的原因是添加剂的增加会降低树脂的比例，从而影响涂层的固化。添加剂中QAC的比例越高，铅笔硬度下降越明显，说明QAC、UV-F可能一定程度导致涂层材料中形成缺陷，从而降低涂层的耐划伤性能。可能的原因是QAC作为填料并不参与涂层固化，UV-F是单官能团单体，在体系中只能线性聚合无法形成交联体系，因此，两种物质都会导致涂层硬度的降低；而QAC对硬度的影响更大。

表2 涂层机械性能测试
Table 2 Mechanical properties test of coating

	添加剂 / % Additives	0	5	10	15	20	25	30
铅笔硬度	9UV-F:1QAC	HB	B	B	B	2B	2B	2B
Pencil hardness	7UV-F:3QAC		HB	3B	6B	6B	<6B	<6B
	5UV-F:5QAC		5B	6B	<6B	<6B	<6B	6B
	3UV-F:7QAC		HB	2B	2B	<6B	<6B	<6B
	1UV-F:9QAC		5B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B

续表

	添加剂 / % Additives	0	5	10	15	20	25	30
摆杆硬度 / s	9UV-F:1QAC	115±5	210±5	162±2	205±5	180±3	110±4	174±4
Pendulum	7UV-F:3QAC		309±4	251±5	180±2	226±3	250±1	180±1
hardness	5UV-F:5QAC		260±5	170±3	78±4	140±5	167±4	122±2
	3UV-F:7QAC		340±5	380±3	240±2	155±3	92±1	87±1
抗拉强度 / MPa	1UV-F:9QAC		300±1	352±5	95±5	180±5	100±2	140±5
	9UV-F:1QAC	4.93	3.88	4.56	3.55	3.27	3.95	4.63
Tensile strength	7UV-F:3QAC		4.68	4.21	3.47	3.87	2.48	4.76
	5UV-F:5QAC		5.21	4.10	4.08	3.32	4.07	3.37
断裂伸长率 / %	3UV-F:7QAC		2.94	2.57	3.06	2.55	2.20	2.17
	1UV-F:9QAC		2.99	2.66	1.69	1.23	1.69	1.29
Elongation at break	9UV-F:1QAC	41.3	34.6	40.5	26.0	31.8	28.0	39.2
	7UV-F:3QAC		47.0	25.3	36.2	36.9	26.6	27.2
	5UV-F:5QAC		34.0	33.3	39.1	33.6	47.9	31.7
	3UV-F:7QAC		31.2	34.7	44.0	26.7	34.7	41.6
	1UV-F:9QAC		28.9	23.2	62.7	25.4	30.3	24.8

抗拉强度的实验结果表明，抗菌剂添加量在0%~25%范围内随着添加量的增加会导致材料的抗拉强度降低。随着添加剂中QAC比例的增加，抗拉强度呈逐渐降低的趋势，与铅笔硬度结果相符合。

2.6 抗菌性能分析

图9是含有不同含量、不同混合比的添加剂涂层的抑菌圈直径数据。图10是不同比例抗菌剂不同添加量的涂层对金黄色葡萄球菌的抑菌实验图。由图9可知，在添加剂相同的条件下，抑菌圈范围随添加量的增加而增大，说明涂层中抗菌剂的含量越高，抗菌效果越好；在添加剂含量相同的涂层中，添加剂中QAC:UV-F的比例也会影响涂层抑菌圈的大小，QAC的比例越高，抑菌圈范围越大，抗菌效果越好。在9UV-F:1QAC和7UV-F:3QAC抗菌剂中，由于QAC比例太低，即使添加量达到质量百分数30%时，抑菌圈也仅有1.4 mm，如果继续增加抗菌剂的含量，会导致配方中碳碳双键含量的降低，可能导致固化不完全和涂层其它性能的降低，因此从抗菌性能考虑，应当选择1UV-F:9QAC、3UV-F:7QAC和5UV-F:5QAC作为抗菌剂，三种抗菌剂制得的涂层分别在5%~30%显示出一定的抗菌能力，其中9QAC:1UV-F效果最好，通过调整QAC和UV-F的比例可以减少抗菌剂的用量，从而调整涂层的其他性能。

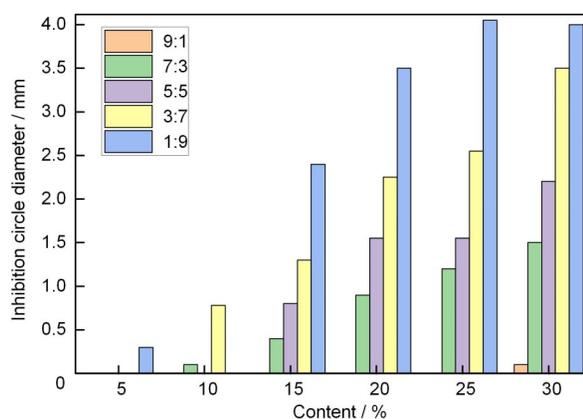


图9 不同混合比例添加剂在不同添加量下的抑菌圈直径
Fig.9 Inhibition circle diameter of additives with different content and mix ratio

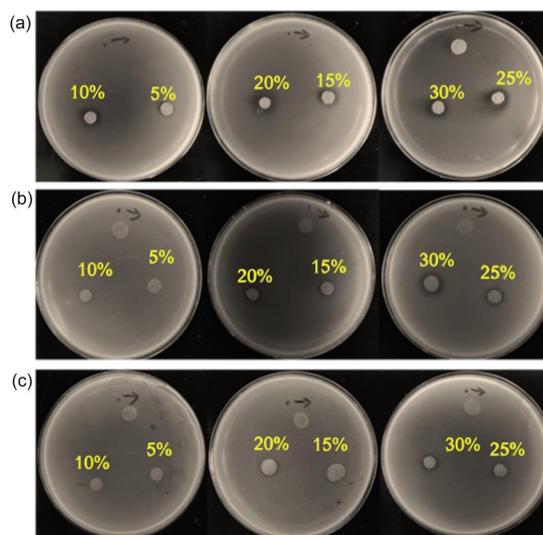


图10 抑菌圈实验图
Fig.10 Experiment of inhibition circle

2.7 涂层润湿性分析

图 11 为 15% 和 0% 含量的不同混合比添加剂涂层的水接触角照片和接触角数据，接触角数据如图 11(g) 所示。相比不含添加剂的 0% 对照组，所有添加了 $xUV-F:yQAC$ 的涂层的水接触角均有所提高。接触角增大可能是由于氟的低表面能，在

抗菌剂添加量相同的情况下，含氟单体比例更高的涂层水接触角更大，表面能更低，9UV-F:1QAC 涂层在测试中达到了 88.9° 。但在 1UV-F:9QAC 涂层中，水接触角不减反增，这可能是因为该涂层含有大量的 QAC，而 QAC 含有 Si-O 键，Si-O 键键能高，非常稳定，同样可以降低表面能，因此提高了涂层的水接触角。

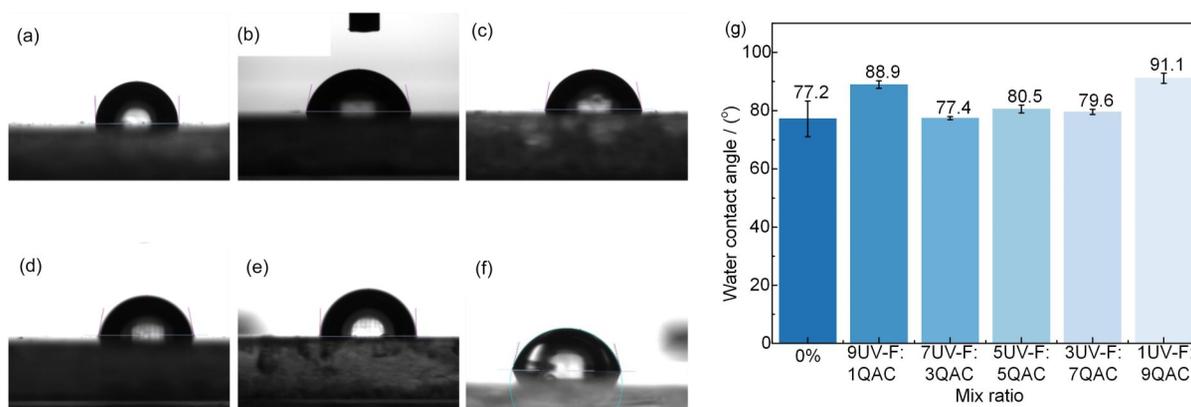


图 11 (a)~(e)含有 15% 添加剂的涂层水接触角:(a)9UV-F:1QAC;(b)7UV-F:3QAC;(c)5UV-F:5QAC;(d)3UV-F:7QAC;(e)1UV-F:9QAC;(f)0% 添加剂涂层;(g)不同涂层接触角数据

Fig.11 Water contact angle photos of coating with 15% additives of different mix ratios: (a) 9UV-F : 1QAC; (b) 7UV-F : 3QAC; (c) 5UV-F : 5QAC; (d) 3UV-F : 7QAC; (e) 1UV-F : 9QAC; (f) coating of 0% additives; (g) water contact angle of different coatings

3 结论

本研究将带有不饱和双键的甲基丙烯酸羟乙酯和带有全氟碳链的辛醇接到 IPDI 上，合成了具有光固化活性的单体 UV-F，同时制备了含有硅氧键的 QAC 抗菌剂。将合成的单体和抗菌剂按不同比例混合成添加剂，添加到光固化体系中制备了涂层材料。对涂层的表面形貌和结构进行了表征，测试了涂层的抗菌性能、热稳定性、固化效果和基本机械性能。结果表明，添加剂的加入使涂层具有了抗菌能力，抗菌能力随着添加剂用量的提高而增加。综合考虑其他性能，最优配方比例为 3UV-F:7QAC 作为添加剂，且添加量为 15%。

作者贡献声明 吴林芃负责涂层材料的抗菌实验、数据处理和论文撰写；崔锡文负责涂层的机械性能测试和数据处理；张悦负责添加剂的合成、添加剂的表征和双键转化率分析；张兵斌负责文献资料的收集；吴正涛负责文献资料的收集；朱雪华负责研究实验的设计；袁妍负责研究实验设计和论文的修改指导。所有作者均已阅读并同意最终文本。

参考文献

- Zahaimi N A, Pathmanathan S G, Norazlah B, *et al.* Bacterial infection as an important contributor to sudden unexpected death in infants under 1-year-old[J]. *International Journal of Infectious Diseases*, 2023, **130**: S95. DOI: 10.1016/j.ijid.2023.04.236.
- Xu S H, Wang Q, Tan Z W, *et al.* Sharply accelerated corrosion of copper and brass under action of sulfate reducing bacteria[J/OL]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. (2024-06-06) [2024-09-23]. <https://link.cnki.net/urlid/43.1239.tg.20240605.1751.008>.
- Ligon S C, Husár B, Wutzel H, *et al.* Strategies to reduce oxygen inhibition in photoinduced polymerization[J]. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(1): 557-589. DOI: 10.1021/cr3005197.
- Jennings M C, Minbiole K P C, Wuest W M. Quaternary ammonium compounds: an antimicrobial mainstay and platform for innovation to address bacterial resistance[J]. *ACS Infectious Diseases*, 2015, **1**(7): 288-303. DOI: 10.1021/acsinfecdis.5b00047.
- Rajkowska K, Koziróg A, Otlewska A, *et al.* Quaternary

- ammonium biocides as antimicrobial agents protecting historical wood and brick[J]. *Acta Biochimica Polonica*, 2016, **63**(1): 153-159. DOI: 10.18388/abp.2015_1134.
- 6 Kwaśniewska D, Chen Y L, Wieczorek D. Biological activity of quaternary ammonium salts and their derivatives[J]. *Pathogens*, 2020, **9**(6): 459. DOI: 10.3390/pathogens9060459.
- 7 Dubovoy V, Ganti A, Zhang T, *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of benzalkonium-templated mesostructured silica antibacterial agents[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**(42): 13534-13537. DOI: 10.1021/jacs.8b04843.
- 8 Jiang B, Shi X R, Zhang T, *et al.* Recent advances in UV/thermal curing silicone polymers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **435**: 134843. DOI: 10.1016/j.cej.2022.134843.
- 9 Li X Q, Bian F P, Hu J W, *et al.* One-step synthesis of novel multifunctional silicone acrylate prepolymers for use in UV-curable coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, **163**: 106601. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106601.
- 10 Cui Y T, Wei B X, Wang Y J, *et al.* Fabrication of UV/moisture dual curing coatings based on fluorinated polyoxetanes for anti-fouling applications[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, **163**: 106656. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106656.
- 11 Ghazali S K, Adrus N, Majid R A, *et al.* UV-LED as a new emerging tool for curable polyurethane acrylate hydrophobic coating[J]. *Polymers*, 2021, **13**(4): 487. DOI: 10.3390/polym13040487.
- 12 周丰城. 功能性有机硅光敏树脂的制备及其在3D打印中应用研究[D]. 杭州: 杭州师范大学, 2021. DOI: 10.27076/d.cnki.ghzsc.2021.000602.
- ZHOU Fengcheng. Preparation of functional silicone photosensitive resin and its application in 3D printing[D]. Hangzhou: Hangzhou Normal University, 2021. DOI: 10.27076/d.cnki.ghzsc.2021.000602.
- 13 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 色漆和清漆 铅笔法测定漆膜硬度: GB/T 6739—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022. State Administration for Market Regulation, National Standardization Administration. Paints and varnishes—Determination of film hardness by pencil test: GB/T 6739—2022[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.
- 14 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 色漆和清漆 摆杆阻尼试验: GB/T 1730—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007. State Administration for Market Regulation, National Standardization Administration. Paints and varnishes—Pendulum damping test: GB/T 1730—2007[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- 15 张璐, 程相林, 元子怡, 等. IPDI改性水性醇酸乳液的制备及性能研究[J]. *涂料工业*, 2024, **54**(6): 29-34. DOI: 10.12020/j.issn.0253-4312.2023-382 ZHANG Lu, CHENG Xianglin, QI Ziyi, *et al.* Preparation and properties of IPDI modified waterborne alkyd emulsion[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2024, **54**(6): 29-34. DOI: 10.12020/j.issn.0253-4312.2023-382
- 16 汪一波, 杨志萍, 何领, 等. 异佛尔酮二异氰酸酯固化剂的合成及性能研究[J]. *中国涂料*, 2024, **39**(1): 52-59. DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2024.01.006. WANG Yibo, YANG Zhiping, HE Ling, *et al.* Synthesis and properties of isoflurone diisocyanate curing agent[J]. *China Coatings*, 2024, **39**(1): 52-59. DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2024.01.006.