



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111593326 A

(43)申请公布日 2020.08.28

(21)申请号 202010507237.4

(22)申请日 2020.06.05

(71)申请人 西北工业大学

地址 710072 陕西省西安市碑林区友谊西路127号

(72)发明人 宋青 李鹏 黄维 谢玫珍 韩芳 王瑜

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 王艾华

(51)Int.Cl.

G23C 16/44(2006.01)

C08F 226/10(2006.01)

C08F 222/14(2006.01)

C08F 8/00(2006.01)

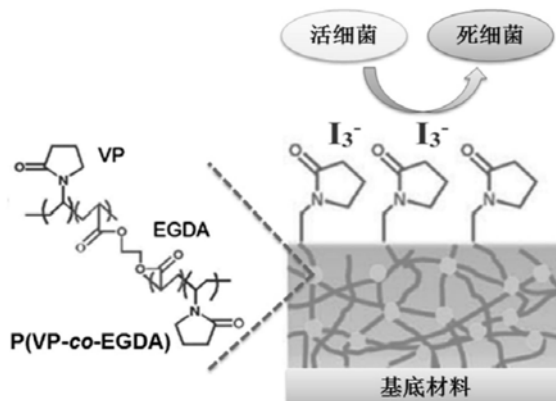
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

一种化学气相沉积法制备碘固定高分子涂层的方法及应用

(57)摘要

本发明公开了一种化学气相沉积法制备碘固定高分子涂层的方法及应用,属于材料技术领域。为了克服碘不易固定在生物医疗材料表面的缺点,本发明提供了一种简单、高效,在温和反应条件下通过高分子化学气相沉积方法先将1-乙炔基-2-吡咯烷酮(VP)通过交联分子乙二醇二丙烯酸酯(EGDA)稳定固定在材料表面形成P(VP-co-EGDA)薄膜,之后在温和条件下与碘(I)络合制备P(VP-co-EGDA)-I涂层,将I固定在材料表面,使材料具有杀灭微生物的功能,且对耐药菌效果明显。P(VP-co-EGDA)不溶性有利于将I固定于医疗器具表面,从而降低细菌在其表面引起的感染,且不产生耐药。



1. 一种化学气相沉积法制备碘固定高分子涂层的方法,其特征在于,包括以下步骤:

先将基底放置于化学气相沉积的反应器样品台上,再将引发剂二叔丁基过氧化物、1-乙烯基-2-吡咯烷酮以及交联剂乙二醇二丙烯酸酯分别加热到使其气化,并流入反应器;

将镍铬丝排列在反应台上方并且加热至预期温度;让引发剂进入反应器,经镍铬丝加热分解产生自由基,进而引发1-乙烯基-2-吡咯烷酮和交联剂自由基链式聚合反应,合成的高聚物沉积在基底材料上形成薄膜;通过监控薄膜厚度达到预期要求时,1-乙烯基-2-吡咯烷酮和交联剂停止流入;反应结束后,将基底上制备得到的样品水洗除去残留的单体,晾干得到高分子薄膜;

将制备的高分子薄膜浸没于 I_2/KI 溶液中,将其置于摇床上进行高分子薄膜与碘的络合反应,然后取出冲洗除去表面游离的碘,晾干得到稳定结合碘的高分子涂层。

2. 根据权利要求1所述的化学气相沉积法制备碘固定高分子涂层的方法,其特征在于,所述1-乙烯基-2-吡咯烷酮和交联剂的摩尔比为(1:1)~(4:1)。

3. 根据权利要求1所述的化学气相沉积法制备碘固定高分子涂层的方法,其特征在于,所述涂层厚度不小于100nm。

4. 根据权利要求1所述的化学气相沉积法制备碘固定高分子涂层的方法,其特征在于,所述的基底为塑料片、硅片或玻璃片;所述基底使用前,先用无水乙醇超声处理。

5. 根据权利要求1所述的化学气相沉积法制备碘固定高分子涂层的方法,其特征在于,沉积过程中基底温度由水循环系统控制并由热电偶监控温度不伤害基底材料的性能。

6. 根据权利要求1所述的化学气相沉积法制备碘固定高分子涂层的方法,其特征在于,镍铬丝排列在反应台上方2cm-3cm处,镍铬丝加热至200-400℃。

7. 根据权利要求1所述的化学气相沉积法制备碘固定高分子涂层的方法,其特征在于,反应器的压力由节流阀控制在0.1-1.0Torr,参与反应的各单体的流量由质量流量控制器来控制。

8. 根据权利要求1所述的化学气相沉积法制备碘固定高分子涂层的方法,其特征在于,沉积过程中通过实时激光干涉仪监控薄膜厚度;所述高分子薄膜为高分子薄膜P(VP-co-EGDA)。

9. 根据权利要求1所述的化学气相沉积法制备碘固定高分子涂层的方法,其特征在于,所述 I_2/KI 溶液由1g/mL的 I_2 溶液和0.5g/mL的KI溶液配置而成;所述摇床温度为20-40℃,避光,摇动速率为50-300r/min。

10. 权利要求1至9任意一项所述的方法制备得到的碘固定高分子涂层作为生物医用表面抗菌材料的应用。

一种化学气相沉积法制备碘固定高分子涂层的方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于材料技术领域,涉及碘释放抗菌高分子涂层的制备,具体涉及一种化学气相沉积法制备多聚1-乙烯基-2-吡咯烷酮薄膜固定碘的方法及应用。

背景技术

[0002] 生物材料表面病原微生物污染引起的感染已成为公共卫生面临的重大挑战之一,其发病率高甚至导致死亡,给社会带来了巨大经济负担。抗生素的发现在人类医疗发展史上具有极其重要的意义与深远的影响,抗生素使人类告别了细菌感染就能引起死亡的时代,同时显著提高了人类寿命。20世纪40~70年代是抗生素的“黄金时代”,但是临床应用半个世纪后,随着细菌对抗生素耐药性的不断增强,抗生素的效力正在普遍下降,一些常见的病原体正在变成耐药的“超级细菌”,如耐甲氧西林金葡菌、耐万古霉素肠球菌、耐万古霉素葡萄球菌、耐碳青霉烯肠杆菌科细菌、多重耐药铜绿假单胞菌、泛耐药不动杆菌科细菌、多重耐药结核杆菌等引起人们广泛关注。医学界和公众因耐药细菌感染疾病的重新出现而感到恐惧,一旦抗生素失效,人类有可能又回到轻微的感染就可能引起死亡的时代。

[0003] 聚维酮碘是一种对细菌、芽孢、病毒、真菌等均具有杀灭活性的强效抗菌剂。由于其广谱、高效、无毒、廉价等诸多优点,广泛应用于手术,且不会产生耐药。聚维酮碘是聚1-乙烯基-2-吡咯烷酮(PVP)与碘(I)的不定型结合物,是一种基于I释放的杀菌剂,PVP与I形成的络合物降低了I的毒性,并使碘在很长的时间段以缓慢的速率释放。如果将聚维酮碘作为涂层应用在医用材料表面,会显著提高材料的抗感染能力。但是,PVP-I的水溶性强,不易固定在材料表面,若直接将其涂覆在材料表面不能满足涂层稳定性要求。因此,如何在生物材料表面制备稳定的PVP-I涂层,赋予材料抗感染活性具有重要的研究意义。

[0004] 高分子化学气相沉积技术可以有效地在材料表面镀覆稳定的PVP高分子涂层,而且反应过程无需有机溶剂,且绿色可控。传统的液相高分子涂层制备方法(如喷涂、浸涂、旋涂等)较难控制涂层厚度,在结构复杂的表面难以形成均匀涂层;而且,涂层制备过程中往往需要使用有机溶剂,因此不适用于对有机溶剂敏感的基底(如塑料等),同时,有机溶剂的残留会对人体健康产生危害。因此,通过绿色的高分子化学气相沉积方法制备稳定的PVP-I涂层,在临床抗感染中具有广阔的应用前景。

发明内容

[0005] 为了将PVP-I稳定地固定在医用生物材料表面,本发明提供了一种化学气相沉积法制备碘固定高分子涂层的方法及应用,该制备方法是一种简单、高效、反应条件温和的涂层制备方法。通过高分子化学气相沉积方法,经交联剂EGDA,将VP稳定的固定在材料表面形成P(VP-co-EGDA)薄膜,之后在温和条件下,与I络合形成P(VP-co-EGDA)-I(VP:N-vinyl-2-pyrrolidone,1-乙烯基-2-吡咯烷酮;EGDA:ethylene glycol diacrylate,乙二醇二丙烯酸酯;I:碘)涂层。P(VP-co-EGDA)-I涂层通过I的释放杀灭病原微生物,使其修饰的材料具有高效的抗感染功能。

[0006] 为达到以上目的,本发明是采取如下技术方案予以实现:

[0007] 一种化学气相沉积法制备碘固定高分子涂层的方法,包括以下步骤:

[0008] 先将基底放置于化学气相沉积的反应器样品台上,再将引发剂二叔丁基过氧化物、1-乙烯基-2-吡咯烷酮以及交联剂乙二醇二丙烯酸酯分别加热到使其气化,并流入反应器;

[0009] 将镍铬丝排列在反应台上方并且加热至预期温度;让引发剂进入反应器,经镍铬丝加热分解产生自由基,进而引发1-乙烯基-2-吡咯烷酮和交联剂自由基链式聚合反应,合成的高聚物沉积在基底材料上形成薄膜;通过监控薄膜厚度达到预期要求时,1-乙烯基-2-吡咯烷酮和交联剂停止流入;反应结束后,将基底上制备得到的样品水洗除去残留的单体,晾干得到高分子薄膜;

[0010] 将制备的高分子薄膜浸没于 I_2/KI 溶液中,将其置于摇床上进行高分子薄膜与碘的络合反应,然后取出冲洗除去表面游离的碘,晾干得到稳定结合碘的高分子涂层。

[0011] 作为本发明的进一步改进,所述1-乙烯基-2-吡咯烷酮和交联剂的摩尔比为(1:1)~(4:1)。

[0012] 作为本发明的进一步改进,所述涂层厚度不小于100nm。

[0013] 作为本发明的进一步改进,所述的基底为塑料片、硅片或玻璃片;所述基底使用前,先用无水乙醇超声处理。

[0014] 作为本发明的进一步改进,沉积过程中基底温度由水循环系统控制并由热电偶监控温度不伤害基底材料的性能。

[0015] 作为本发明的进一步改进,镍铬丝排列在反应台上方2cm-3cm处,镍铬丝加热至200-400℃。

[0016] 作为本发明的进一步改进,反应器的压力由节流阀控制在0.1-1.0Torr,参与反应的各单体的流量由质量流量控制器来控制。

[0017] 作为本发明的进一步改进,沉积过程中通过实时激光干涉仪监控薄膜厚度;所述高分子薄膜为高分子薄膜P(VP-co-EGDA)。

[0018] 作为本发明的进一步改进,所述 I_2/KI 溶液由1g/mL的 I_2 溶液和0.5g/mL的KI溶液配置而成;所述摇床温度为20-40℃,避光,摇动速率为50-300r/min。

[0019] 作为本发明的进一步改进,所述的抗菌高分子涂层为P(VP-co-EGDA)-I。

[0020] 所述的方法制备得到的抗菌涂层作为生物医用表面抗菌材料的应用。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有以下技术效果和优点:

[0022] 与传统的液相高分子涂层制备方法相比,高分子化学气相沉积法是一种绿色新型的功能高分子涂层制备方法,其结合传统的液相自由基聚合反应与化学气相沉积技术,将聚合所需的引发剂和功能单体气化引入腔体,在较低加热温度下诱导引发剂裂解产生自由基,使单体通过自由基聚合反应生成高分子涂层并且沉积于基底上。高分子化学气相沉积反应过程不使用对人体有害的有机溶剂,它已经将P(VP-co-EGDA)镀覆在医用材料表面,促进材料的生物相容性,且使材料具有抗菌粘附的能力。本发明通过高分子化学气相沉积方法制备的P(VP-co-EGDA)与I络合,将I固定在材料表面,形成P(VP-co-EGDA)-I涂层,通过释放I杀菌,实现I的缓释抗感染,且抑制耐药菌的感染。

[0023] 优选地,涂层制备过程通过激光干涉仪的监控,精准地控制涂层厚度,在本发明

中,控制P (VP-co-EGDA) 不少于100nm。

[0024] 本发明采用高分子化学气相沉积方法一步合成P (VP-co-EGDA),通过与I络合在材料表面形成P (VP-co-EGDA)-I的稳定涂层。

[0025] P (VP-co-EGDA)-I涂层通过I的释放杀灭病原微生物,包括耐药菌,所得可应用于各种生物医用材料表面,减少微生物感染,具有很高的应用价值。

附图说明

[0026] 图1是本发明的实施例1涂层P (VP-co-EGDA)-I结构示意图;

[0027] 图2是本发明的对比例1和实施例1所得的P (VP-co-EGDA) 薄膜FT-IR光谱图;

[0028] 图3是本发明制得的P (VP-co-EGDA) 薄膜、聚苯乙烯 (PS) 基底、其与I络合的实物照片图;

[0029] 图4是本发明的对比例1、2和实施例1所得的P (VP-co-EGDA) 和P (VP-co-EGDA)-I涂层的水接触角分析;

[0030] 图5是本发明的对比例1、2和实施例1所得的涂层对耐甲氧西林金黄色葡萄球菌抑菌圈分析。

具体实施方式

[0031] 本发明一种化学气相沉积法制备抗菌的碘固定高分子涂层的方法,包括以下步骤:

[0032] 以塑料片、硅片、玻璃片为基底,放置于高分子化学气相沉积反应器的样品台上。引发剂二叔丁基过氧化物 (TBP),功能单体1-乙烯基-2-吡咯烷酮 (VP),以及交联剂乙二醇二丙烯酸酯 (EGDA) 分别加热到30、80和65℃,使其气化流入反应器,各单体的流量由质量流量控制器来控制。镍铬丝整齐排列在反应台上方2cm-3cm处并且加热至200-400℃。引发剂TBP进入反应器,经镍铬丝加热分解产生自由基,然后引发自由基链式聚合反应,合成的高聚物沉积在基底材料和对照物硅片上。沉积过程中基底温度由水循环系统控制并由热电偶监控在35℃,确保不会伤害基底材料的性能。反应器的压力由节流阀控制在0.1-1.0Torr。通过实时激光干涉仪的监控将薄膜厚度控制在100nm-2000nm (不小于100nm),当P (VP-co-EGDA) 镀膜厚度达到预期要求时,引发剂TBP以及单体VP和EGDA停止流入。反应结束后,将高分子化学气相沉积制备的薄膜样品用去离子水浸泡除去残留的单体。P (VP-co-EGDA) 薄膜材料在I₂/KI溶液 (1g/mL I₂和0.5g/mL KI) 中,20-40℃,50-300r/min,避光,与碘络合0.5-4h。

[0033] 所述的P (VP-co-EGDA) 为100nm-2000nm,VP/EGDA单体摩尔比为(1:1)~(4:1)。

[0034] P (VP-co-EGDA) 薄膜材料在I₂/KI溶液 (1g/mL I₂和0.5g/mL KI) 中,与碘络合时间不小于0.5h。

[0035] 所述的塑料片和玻璃片使用前,先用无水乙醇超声处理,去除其表面杂质,晾干后备用。

[0036] 以下结合具体实施例及附图对本发明作进一步的详细说明。

[0037] 实施例1

[0038] 本发明一种化学气相沉积法制备抗菌的碘固定高分子P (VP-co-EGDA)-I涂层的方法

法,包括以下步骤:

[0039] 以塑料片、硅片、玻璃片为基底,放置于高分子化学气相沉积反应器的样品台上。引发剂二叔丁基过氧化物(TBP),功能单体1-乙烯基-2-吡咯烷酮(VP),以及交联剂乙二醇二丙烯酸酯(EGDA)分别加热到30、80和65℃,使其气化流入反应器,各单体的流量由质量流量控制器来控制,VP/EGDA单体摩尔比为1.25:1。镍铬丝整齐排列在反应台上方2.5cm处并且加热至250℃。引发剂TBP进入反应器,经镍铬丝加热分解产生自由基,然后引发自由基链式聚合反应,合成的高聚物沉积在基底材料和对照物硅片上。沉积过程中基底温度由水循环系统控制并由热电偶监控在35℃,确保不会伤害基底材料的性能。反应器的压力由节流阀控制在0.25Torr。通过实时激光干涉仪监控薄膜厚度,当P(VP-co-EGDA)镀膜厚度达到400nm,引发剂TBP以及单体VP和EGDA停止流入。

[0040] 反应结束后,将高分子化学气相沉积制备的样品用去离子水浸泡除去残留的单体。

[0041] P(VP-co-EGDA)薄膜材料在I₂/KI溶液(1g/mL I₂和0.5g/mL KI)中,37℃,200r/min,避光,与碘的络合反应1h。

[0042] 对比例1

[0043] P(VP-co-EGDA)薄膜的制备:以塑料片、硅片、玻璃片为基底,放置于高分子化学气相沉积反应器的样品台上。引发剂二叔丁基过氧化物(TBP),功能单体1-乙烯基-2-吡咯烷酮(VP),以及交联剂乙二醇二丙烯酸酯(EGDA)分别加热到30、80和65℃,使其气化流入反应器,各单体的流量由质量流量控制器来控制,VP/EGDA单体摩尔比为1.25:1。镍铬丝整齐排列在反应台上方2.5cm处并且加热至250℃。引发剂TBP进入反应器,经镍铬丝加热分解产生自由基,然后引发自由基链式聚合反应,合成的高聚物沉积在基底材料和对照物硅片上。沉积过程中基底温度由水循环系统控制并由热电偶监控在35℃,确保不会伤害基底材料的性能。反应器的压力由节流阀控制在0.25Torr。

[0044] 通过实时激光干涉仪监控薄膜厚度,当P(VP-co-EGDA)镀膜厚度达到400nm,引发剂TBP以及单体VP和EGDA停止流入。反应结束后,将高分子化学气相沉积制备的样品用去离子水浸泡除去残留的单体。

[0045] 对比例2

[0046] P(VP-co-EGDA)-I涂层的制备:将P(VP-co-EGDA)薄膜材料在I₂/KI溶液(1g/mL I₂和0.5g/mL KI)中37℃,200r/min,避光,与I络合1h。

[0047] 反应结束后,将涂层样品用去离子水浸泡冲洗除去未结合的I,晾干后进行抗微生物检测。

[0048] 如图2所示,是本发明的对比例1和实施例1所得的高分子P(VP-co-EGDA)的FT-IR谱图;高分子薄膜P(VP-co-EGDA)中源于VP的C=O在1662cm⁻¹和源于EGDA的C=O在1733cm⁻¹的吸收峰,源于PVP吸收的水分子中的-OH以3460cm⁻¹为中心的宽峰,以上证明P(VP-co-EGDA)薄膜制备成功。

[0049] 如图3所示,是本发明的对比例1、2和实施例1所得的薄膜、涂层的照片实物颜色分析。基底聚苯乙烯(PS)片无色、镀覆P(VP-co-EGDA)薄膜后无色;在I₂/KI溶液反应后,PS片变为浅棕色,P(VP-co-EGDA)-I涂层为深棕色或紫色。

[0050] 如图4所示,是本发明的对比例1、2和实施例1所得的涂层的水接触角亲水性分析;

图4所示,P(VP-co-EGDA)薄膜和P(VP-co-EGDA)-I涂层的接触角分别为 28° 和 92° ,说明I与P(VP-co-EGDA)的络合显著降低了P(VP-co-EGDA)的亲水性,同时证明I与P(VP-co-EGDA)高效络合,以及P(VP-co-EGDA)-I涂层制备成功。

[0051] 如图5所示,是本发明的对比例1、2和实施例1所得的薄膜、涂层对耐药菌耐甲氧西林金黄色葡萄球菌的杀菌性能分析:通过抑菌圈分析,发现基底聚苯乙烯片、薄膜P(VP-co-EGDA)、以及在 I_2/KI 溶液反应后的聚苯乙烯片没有杀菌效果,只有P(VP-co-EGDA)-I对耐甲氧西林金黄色葡萄球菌有显著的杀菌活性。

[0052] 实施例2

[0053] 本发明一种化学气相沉积法制备抗菌的碘固定高分子P(VP-co-EGDA)-I涂层的方法,包括以下步骤:

[0054] 以塑料片、硅片、玻璃片为基底,放置于高分子化学气相沉积反应器的样品台上。引发剂二叔丁基过氧化物(TBP),功能单体1-乙烯基-2-吡咯烷酮(VP),以及交联剂乙二醇二丙烯酸酯(EGDA)分别加热到 $30^{\circ}C$ 、 $80^{\circ}C$ 和 $65^{\circ}C$,使其气化流入反应器,各单体的流量由质量流量控制器来控制,VP/EGDA单体摩尔比为2:1。镍铬丝整齐排列在反应台上方 $2.5cm$ 处并且加热至 $300^{\circ}C$ 。引发剂TBP进入反应器,经镍铬丝加热分解产生自由基,然后引发自由基链式聚合反应,合成的高聚物沉积在基底材料和对照物硅片上。沉积过程中基底温度由水循环系统控制并由热电偶监控在 $35^{\circ}C$,确保不会伤害基底材料的性能。反应器的压力由节流阀控制在 $0.2Torr$ 。通过实时激光干涉仪监控薄膜厚度,当P(VP-co-EGDA)镀膜厚度达到 $200nm$,引发剂TBP以及单体VP和EGDA停止流入。

[0055] 反应结束后,将高分子化学气相沉积制备的样品用去离子水浸泡除去残留的单体。

[0056] P(VP-co-EGDA)薄膜材料在 I_2/KI 溶液($1g/mL I_2$ 和 $0.5g/mL KI$)中, $30^{\circ}C$, $250r/min$,避光,与碘的络合反应 $1h$ 。

[0057] 实施例3

[0058] 本发明一种化学气相沉积法制备抗菌的碘固定高分子P(VP-co-EGDA)-I涂层的方法,包括以下步骤:

[0059] 以塑料片、硅片、玻璃片为基底,放置于高分子化学气相沉积反应器的样品台上。引发剂二叔丁基过氧化物(TBP),功能单体1-乙烯基-2-吡咯烷酮(VP),以及交联剂乙二醇二丙烯酸酯(EGDA)分别加热到 $30^{\circ}C$ 、 $80^{\circ}C$ 和 $65^{\circ}C$,使其气化流入反应器,各单体的流量由质量流量控制器来控制,VP/EGDA单体摩尔比为3:1。镍铬丝整齐排列在反应台上方 $2.5cm$ 处并且加热至 $280^{\circ}C$ 。引发剂TBP进入反应器,经镍铬丝加热分解产生自由基,然后引发自由基链式聚合反应,合成的高聚物沉积在基底材料和对照物硅片上。沉积过程中基底温度由水循环系统控制并由热电偶监控在 $35^{\circ}C$,确保不会伤害基底材料的性能。反应器的压力由节流阀控制在 $0.1Torr$ 。通过实时激光干涉仪监控薄膜厚度,当P(VP-co-EGDA)镀膜厚度达到 $100nm$,引发剂TBP以及单体VP和EGDA停止流入。

[0060] 反应结束后,将高分子化学气相沉积制备的样品用去离子水浸泡除去残留的单体。

[0061] P(VP-co-EGDA)薄膜材料在 I_2/KI 溶液($1g/mL I_2$ 和 $0.5g/mL KI$)中, $38^{\circ}C$, $240r/min$,避光,与碘的络合反应 $0.5h$ 。

[0062] 实施例4

[0063] 本发明一种化学气相沉积法制备抗菌的碘固定高分子P (VP-co-EGDA) -I涂层的方法,包括以下步骤:

[0064] 以塑料片、硅片、玻璃片为基底,放置于高分子化学气相沉积反应器的样品台上。引发剂二叔丁基过氧化物 (TBP),功能单体1-乙烯基-2-吡咯烷酮 (VP),以及交联剂乙二醇二丙烯酸酯 (EGDA) 分别加热到30、80和65℃,使其气化流入反应器,各单体的流量由质量流量控制器来控制,VP/EGDA单体摩尔比为1:1。镍铬丝整齐排列在反应台上方2.5cm处并且加热至350℃。引发剂TBP进入反应器,经镍铬丝加热分解产生自由基,然后引发自由基链式聚合反应,合成的高聚物沉积在基底材料和对照物硅片上。沉积过程中基底温度由水循环系统控制并由热电偶监控在35℃,确保不会伤害基底材料的性能。反应器的压力由节流阀控制在0.5Torr。通过实时激光干涉仪监控薄膜厚度,当P (VP-co-EGDA) 镀膜厚度达到2000nm,引发剂TBP以及单体VP和EGDA停止流入。

[0065] 反应结束后,将高分子化学气相沉积制备的样品用去离子水浸泡除去残留的单体。

[0066] P (VP-co-EGDA) 薄膜材料在I₂/KI溶液 (1g/mL I₂和0.5g/mL KI) 中,25℃,100r/min,避光,与碘的络合反应3h。

[0067] 实施例5

[0068] 本发明一种化学气相沉积法制备抗菌的碘固定高分子P (VP-co-EGDA) -I涂层的方法,包括以下步骤:

[0069] 以塑料片、硅片、玻璃片为基底,放置于高分子化学气相沉积反应器的样品台上。引发剂二叔丁基过氧化物 (TBP),功能单体1-乙烯基-2-吡咯烷酮 (VP),以及交联剂乙二醇二丙烯酸酯 (EGDA) 分别加热到30、80和65℃,使其气化流入反应器,各单体的流量由质量流量控制器来控制,VP/EGDA单体摩尔比为2:1。镍铬丝整齐排列在反应台上方3cm处并且加热至400℃。引发剂TBP进入反应器,经镍铬丝加热分解产生自由基,然后引发自由基链式聚合反应,合成的高聚物沉积在基底材料和对照物硅片上。沉积过程中基底温度由水循环系统控制并由热电偶监控在35℃,确保不会伤害基底材料的性能。反应器的压力由节流阀控制在1Torr。通过实时激光干涉仪监控薄膜厚度,当P (VP-co-EGDA) 镀膜厚度达到2000nm,引发剂TBP以及单体VP和EGDA停止流入。

[0070] 反应结束后,将高分子化学气相沉积制备的样品用去离子水浸泡除去残留的单体。

[0071] P (VP-co-EGDA) 薄膜材料在I₂/KI溶液 (1g/mL I₂和0.5g/mL KI) 中,40℃,300r/min,避光,与碘的络合反应3h。

[0072] 实施例6

[0073] 本发明一种化学气相沉积法制备抗菌的碘固定高分子P (VP-co-EGDA) -I涂层的方法,包括以下步骤:

[0074] 以塑料片、硅片、玻璃片为基底,放置于高分子化学气相沉积反应器的样品台上。引发剂二叔丁基过氧化物 (TBP),功能单体1-乙烯基-2-吡咯烷酮 (VP),以及交联剂乙二醇二丙烯酸酯 (EGDA) 分别加热到30、80和65℃,使其气化流入反应器,各单体的流量由质量流量控制器来控制,VP/EGDA单体摩尔比为4:1。镍铬丝整齐排列在反应台上方2cm处并且加热

至200℃。引发剂TBP进入反应器,经镍铬丝加热分解产生自由基,然后引发自由基链式聚合反应,合成的高聚物沉积在基底材料和对照物硅片上。沉积过程中基底温度由水循环系统控制并由热电偶监控在35℃,确保不会伤害基底材料的性能。反应器的压力由节流阀控制在0.1Torr。通过实时激光干涉仪监控薄膜厚度,当P(VP-co-EGDA)镀膜厚度达到2000nm,引发剂TBP以及单体VP和EGDA停止流入。

[0075] 反应结束后,将高分子化学气相沉积制备的样品用去离子水浸泡除去残留的单体。

[0076] P(VP-co-EGDA)薄膜材料在I₂/KI溶液(1g/mL I₂和0.5g/mL KI)中,20℃,50r/min,避光,与碘的络合反应4h。

[0077] 应用例1

[0078] 对本发明实施例1制备的P(VP-co-EGDA)-I碘固定高分子涂层的杀菌分析:络合后的P(VP-co-EGDA)-I涂层固定在聚苯乙烯(PS)片材表面,在水中浸泡1天和3天后,仍然具有显著的杀菌活性,说明P(VP-co-EGDA)薄膜对I的固定效果良好,且能通过缓释I来杀微生物,可应用于各种医疗器具表面。

[0079] 综上所述,本发明提供了一种简单、高效,在温和反应条件下通过高分子化学气相沉积方法先将1-乙烯基-2-吡咯烷酮(VP)通过交联分子乙二醇二丙烯酸酯(EGDA)稳定固定在材料表面形成P(VP-co-EGDA)薄膜,之后在温和条件下与碘(I)络合制备P(VP-co-EGDA)-I涂层,将I固定在材料表面,使材料具有杀灭微生物的功能,且对耐药菌效果明显。P(VP-co-EGDA)不溶性有利于将I固定于医疗器具表面,从而降低细菌在其表面引起的感染,且不产生耐药。

[0080] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以作出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

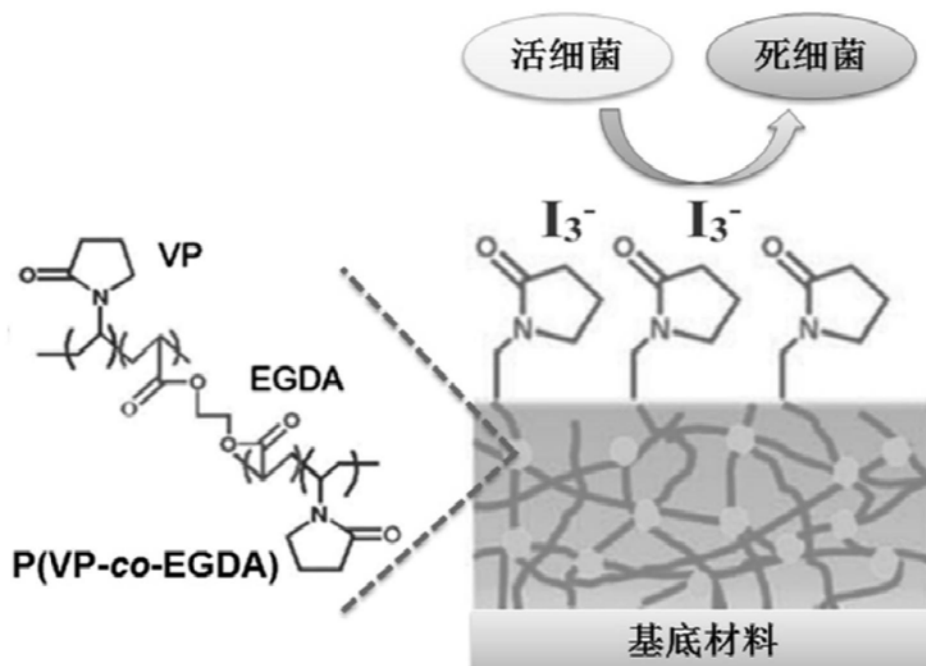


图1

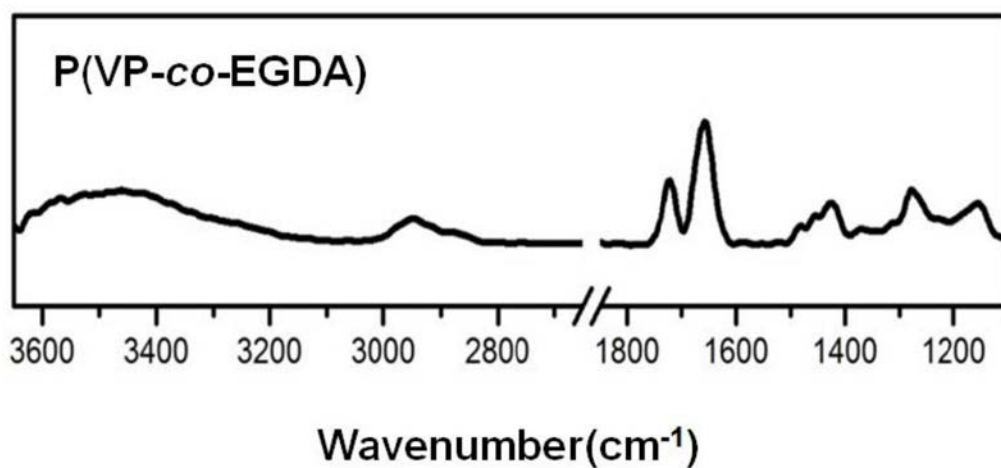
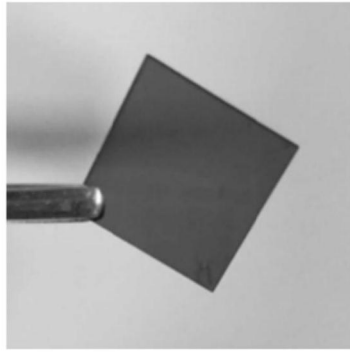
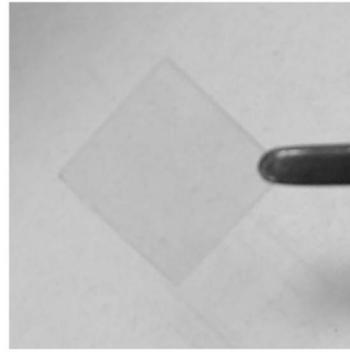


图2

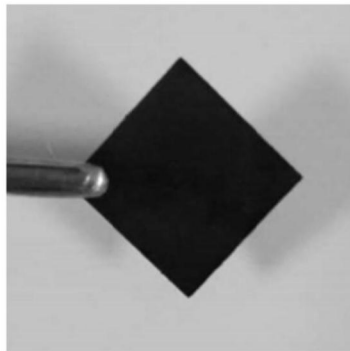
聚苯乙烯基底+I



聚苯乙烯基底



P(VP-co-EGDA)-I



P(VP-co-EGDA)

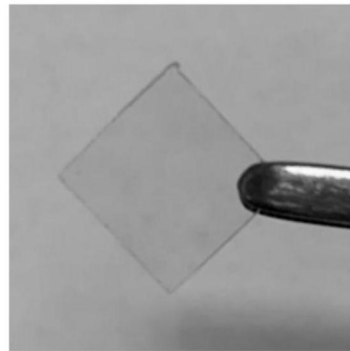


图3

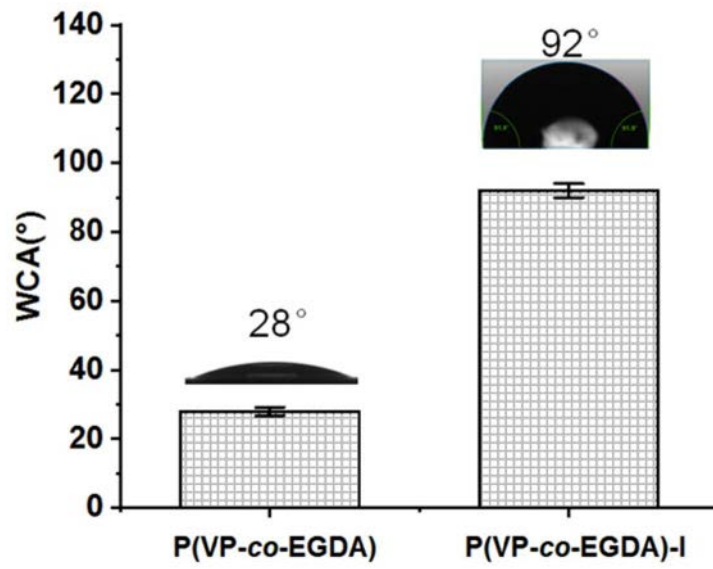


图4

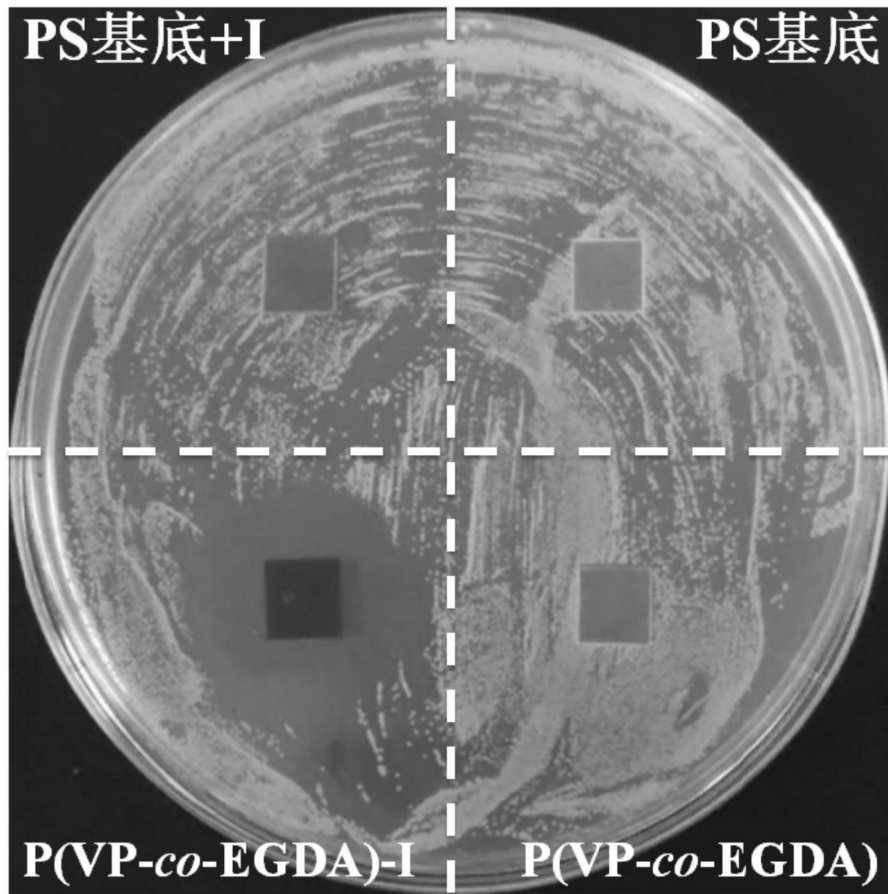


图5