

超声波在卤胺抗菌纤维素纤维上的应用

彭文俊¹ 蒋之铭¹ 罗雨霓¹ 刘 敏¹ 刘 阳¹ 李 蓉¹ 任学宏^{1*} 黄东时²

(1.江南大学纺织服装学院,生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122;2.美国奥本大学,奥本 36849)

摘 要 探讨利用超声波的方法将卤胺抗菌剂前驱体接枝在麻纤维上的工艺及效果。首先以三聚氯氰为活性基团,对氨基苯磺酸为水溶性基团,5,5-二甲基海因为卤胺载体,合成一种一氯均三嗪衍生物类卤胺抗菌剂前驱体 HB;然后利用超声波的方法将 HB 接枝到麻纤维上,通过氯化制备抗菌麻纤维。研究了中性盐、碱、整理剂用量、超声温度和时间等因素对接枝效果的影响。结果表明:最佳工艺条件为中性盐 200g/L、碱 50g/L、整理剂 20%、温度 70℃、时间 2h;并采用红外光谱和扫描电镜对整理后的麻纤维进行表征;氯化后的麻纤维具有优良的杀菌性能,能在 10min 内杀死 $10^5 \sim 10^6$ CFU 的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。

关键词 卤胺,超声波,麻纤维,抗菌性能

Application of ultrasonic in cellulose fiber with N-halamine antibacterial agent

Peng Wenjun¹ Jiang Zhiming¹ Luo Yuni¹ Liu Min¹ Liu Yang¹ Li Rong¹
Ren Xuehong¹ Huang Tungshi²

(1.College of Textiles and Clothing,Key Laboratory of Eco-textiles,Ministry of Education,
Jiangnan University,Wuxi 214122;2.Department of Poultry Science,Auburn University,
Auburn,AL 36849)

Abstract The process and effect of hemp fiber treated with N-halamine precursor by ultrasonic method were discussed.Firstly,a kind of N-halamine precursor,monochloro triazine derivative (HB),was synthesized with cyanuric chloride as active group,aminobenzene sulphonic acid as soluble group and 5,5-dimethylhydantoin as the carrier of antimicrobial agent.Then it was grafted on hemp fiber by ultrasonic process and the antibacterial material was prepared after chlorination.The influence of concentration of salt,sodium carbonate concentration and HB,reaction temperature and time on treatment effect was studied.The optimum finishing conditions were obtained as follows:200g/L of salt,50g/L of sodium carbonate,20% (owf) of HB,70℃ and 2h.The treated hemp fiber was characterized by infrared spectroscopy and scanning electron microscope.The hemp fiber had excellent antibacterial property after chlorination, and $10^5 \sim 10^6$ CFU of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* 0157:H7 can be inactivated within 10min.

Key words N-halamine,ultrasonic,hemp fiber,antibacterial property

人们在生活中不可避免地会接触到各种各样的病毒、细菌和真菌等微生物,给人类带来了很大伤害,这使得具有抑菌、杀菌功能的抗菌材料成为当今研究的热点之一^[1]。在涌现出的各类抗菌剂中,卤胺抗菌剂具有高效广谱杀菌性、耐久性、再生性和无细菌耐药性,是一种绿色的新型广谱抗菌剂。卤胺是一类含有氮卤(N—X)官能团的有机化合物,其中 X 可为 Cl、Br,但因为 N—Br 不如 N—Cl 键稳定,故

实际使用中常用的卤胺化合物为氯胺化合物^[2-5]。

超声波技术在织物前处理(退、煮、漂)、织物染色和染料降解等方面具有良好的促进作用,其在织物染色中的作用主要有 3 个方面:分散、除气和扩散;在活性染料的染色技术中,超声波技术不仅能提高染料的上染率,还能在较大程度上提高染料的耐洗牢度^[6-7]。

本实验以三聚氯氰为活性基团,对氨基苯磺酸

基金项目:江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2014023-09);2015 年江苏省产学研联合创新资金项目(BY2015019-23)

作者简介:彭文俊(1995-),女,本科生,主要研究方向为抗菌剂的合成与应用。

联系人:任学宏,教授。

为水溶性基团,5,5-二甲基海因为卤胺载体,合成一种一氯均三嗪类卤胺抗菌剂前驱体 HB,由于三嗪类卤胺抗菌剂前驱体的结构与活性染料非常相似,具有相同的活性基团,故研究通过超声波的方法将整理剂接枝到麻纤维上^[8]。然后比较不同条件下麻纤维上的氯含量,得到最佳工艺条件。并用红外光谱和扫描电镜对麻纤维进行表征;同时测试氯化后麻纤维的抗菌性能及储存稳定性。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

5,5-二甲基海因,河北亚光精细化工有限公司;三聚氯氰、2-氯乙胺盐酸盐,百灵威科技有限公司;4-氨基苯磺酸、碳酸钠、氢氧化钠、氯化钠、次氯酸钠溶液(活性氯含量为 5.2%),市售;硫代硫酸钠,阿法埃莎中国化学有限公司;天然麻纤维,沈阳北江麻业发展有限公司。

超声波清洗机(163QDT 型),无锡南方声学工程有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9053A 型),上海风棱实验设备有限公司;扫描电镜(SEM, TM 3030 型),日本 HITACHI 公司;红外光谱仪(FT-IR, Nicolet NEXUS 470 型),Thermo 电子仪器公司;热压机(CARVER 4128 型),美国 CARVER 公司。

1.2 卤胺抗菌剂前驱体 HB 的制备与表征

称取 5.12g(0.04mol)5,5-二甲基海因和 4.64g(0.04mol)2-氯乙胺盐酸盐于 150mL 酒精中溶解,加入 3.2g(0.08mol)氢氧化钠作为催化剂,在 60℃ 油浴中反应 24h 后抽滤,55℃ 减压蒸馏得到固体中间产物氨乙基海因。

称取 6.92g(0.04mol)对氨基苯磺酸和 2.12g(0.02mol)碳酸钠于 50mL 水中溶解制成对氨基苯磺酸钠溶液。称取 7.38g(0.04mol)三聚氯氰溶解在装有 100mL 冰水的三口烧瓶中,在冰水浴中搅拌 20min 后加入配制好的对氨基苯磺酸钠溶液,调节反应体系 pH=5~6,0~5℃ 下搅拌反应 2h。升温至 40℃,加入预先合成的氨乙基海因水溶液反应 2h。其后,加入 10%氯化钠搅拌 2h 后常压抽滤,45℃ 烘箱干燥 24h,得到白色固体粉末,即为 HB^[9]。并采用 FT-IR 对原料及产物进行结构表征。

1.3 麻纤维的抗菌整理工艺及氯化滴定

天然麻纤维在 10%氢氧化钠溶液中浸泡震荡 1h 后洗涤烘干。准备 5 个编号的锥形瓶,用控制变量法测试某一变量的一系列参数对整理效果的影

响。称取 10%~50%(owf,相对织物百分比,下同)HB 于 40mL 蒸馏水中溶解,浸渍 1g 麻纤维,将锥形瓶放入 30℃ 超声仪中超声 15min,加入 0~200g/L 氯化钠溶解,再超声 15min 后将超声仪升温至 50~90℃,在锥形瓶中加入 20~60g/L 碳酸钠溶解,超声 1~5h。取出麻纤维,皂洗后烘干^[10]。工艺过程如图 1 所示。

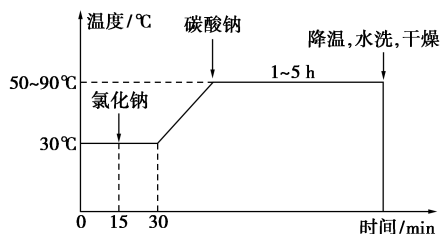


图 1 整理工艺过程图

干燥后的麻纤维在 10%次氯酸钠溶液中浸渍 1h,溶液 pH=7,氯化完毕取出织物,用蒸馏水反复洗涤,45℃ 干燥 1h。称取 0.2g 氯化麻纤维,置于水中,加入适量碘化钾和淀粉,用 0.001mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定。按式(1)计算氯含量:

$$\text{Cl}^+ \% = 35.45 \times N \times V \times 100 \% / 2W \quad (1)$$

式中, N 为硫代硫酸钠浓度, mol/L; V 为消耗的硫代硫酸钠的体积, L; W 为被测织物干燥时的质量, g。

1.4 测试与表征

采用压片法测定三聚氯氰、对氨基苯磺酸、海因和产物 HB 的 FT-IR 谱图,比较分析产物 HB 的结构,测试范围为 525~4000 cm^{-1} ,扫描次数 16 次,分辨率为 4 cm^{-1} ;采用 SEM 观察天然麻、氢氧化钠前处理麻、未整理麻及整理后麻纤维的表面形态,放大倍数 2000 倍。

储存稳定性测试:将氯化后的麻纤维置于室温条件下,每 5d 通过滴定分析的方法测定该样品上的含氯量,持续时间为 20d。

抗菌性能测试:将抗菌整理后的氯化样、整理后的未氯化样及未整理的麻纤维试样用热压机压片制成片状,并剪成 2.00cm×2.00cm 大小。以抗菌整理后氯化样为例,将 25 μL , pH=7 的细菌悬浮液添加在两块试样之间,施加压力,在试样与细菌分别接触 5、10 和 30min 后,将 9.5mL 磷酸盐缓冲液和 0.5mL 无菌硫代硫酸钠溶液与该织物一起离心。并用 pH=7 的 100 $\mu\text{mol/L}$ 磷酸盐缓冲液连续稀释,然后放入培养基中,在 37℃ 恒温培养 24h。最后测定细菌菌落的数量,计算杀菌率。未接枝与未氯化对照试样按上述同样方法进行抗菌测试,接种的

细菌为金黄色葡萄球菌(ATCC6538)和大肠杆菌 O157:H7(ATCC43895)^[11]。

2 结果与讨论

2.1 HB 的合成与表征

试样的 FT-IR 谱图如图 2 所示。由图可知,产物在 3275 和 2986cm⁻¹处可能为原料海因中仲胺 NH 基的伸缩振动吸收峰;1618、1564 和 1467cm⁻¹处为苯环与三嗪环的骨架振动交叠吸收峰;993~783cm⁻¹处为苯环在指纹区的 C—H 弯曲振动吸收峰^[12]。由此可以确定合成了一氯均三嗪衍生物 HB。

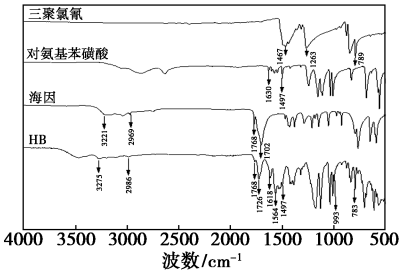


图 2 试样的 FT-IR 谱图

2.2 超声波整理麻纤维的最佳工艺分析

合成的卤胺化合物前驱体 HB 以三聚氯氰为反应基团,其中两个氯原子被取代,只剩下第 3 个氯原子可以与纤维素发生取代反应。在整理过程中,中性盐、碱、整理剂的用量以及温度和时间都会对该取代反应有所影响,从而影响整理效果。

2.2.1 氯化钠浓度的影响

氯化钠浓度与织物上氯含量的关系如表 1 所示。由表可知,在 0~200g/L 范围内,随着氯化钠浓度的增加,氯含量整体呈增加的趋势,故氯化钠以 200g/L 为佳。这是由于纤维素纤维在中性或弱碱性中带有负电荷,盐可以降低上染过程中纤维负离子与整理剂离子之间的库仑斥力,提高整理剂的接枝速率;盐可以增加整理液中的离子活度,提高整理剂的平衡吸附量^[13]。

表 1 氯化钠浓度对织物氯含量的影响

氯化钠浓度/(g·L ⁻¹)	0	50	100	150	200
氯含量/%	0.06	0.07	0.09	0.12	0.16

2.2.2 碳酸钠浓度的影响

表 2 表示碳酸钠浓度对麻纤维中氯含量的影响。由表可知,在 20~60g/L 范围内随着碱浓度的增加,氯含量略微增加,在 50g/L 时增加到最大值 0.22%后有下降的趋势,因此,纯碱浓度以 50g/L

为佳。类比于染色过程,碱性条件能促使纤维素阴离子的生成,促进取代反应,提高 HB 与纤维素的反应速率。但是,强碱性条件会增加纤维素阴离子与整理剂间的斥力,并会促使 HB 水解,降低反应效率^[14]。

表 2 碱浓度对织物氯含量的影响

碳酸钠浓度/(g·L ⁻¹)	20	30	40	50	60
氯含量/%	0.19	0.20	0.20	0.22	0.21

2.2.3 HB 含量的影响

HB 含量对整理效果有最直接的影响,其结果如表 3 所示。由表可知,在 10%~50% 范围内,随着 HB 含量的增加,织物中氯含量先增加后呈现下降趋势,后来虽然仍有增加,但不明显,说明整理剂在麻纤维上的接枝率趋向于饱和状态^[10]。在 HB 含量为 20% 时,氯含量已达到 0.28%,由于有效氯在 0.2% 以上就能使织物具有较好的抗菌性能^[15],再增加 HB 用量会增加成本,故综合考虑选择 HB 含量为 20%。

表 3 HB 含量对织物含氯量的影响

HB 含量/%	10	20	30	40	50
氯含量/%	0.18	0.28	0.36	0.33	0.41

2.2.4 超声温度的影响

表 4 表示了反应温度对麻纤维中氯含量的影响。由表可知,随着反应温度的升高,织物中含氯量呈先上升后下降的趋势,在 70℃ 时,活性氯达到最大为 0.20%,综合考虑,反应温度以 70℃ 为佳。这是由于在活性基团三聚氯氰的取代反应中,第一个氯原子的活性最高,在 0℃ 就能发生反应,第二和第三个氯原子的取代反应温度一般为 40℃ 和 80℃,而合成的 HB 是一氯均三嗪衍生物,只有第三个氯原子能与纤维素发生取代反应,需要的反应温度较高;但是,温度太高,会使三嗪环上的活性氯发生水解,导致其与纤维之间的反应活性降低。

表 4 反应温度对织物含氯量的影响

反应温度/℃	50	60	70	80	90
氯含量/%	0.18	0.19	0.20	0.19	0.18

2.2.5 超声时间的影响

表 5 表示了超声时间与麻纤维中氯含量的关系。由表可知,当时间为 2h 时,织物上的氯含量为 0.20%,已经达到很好的抗菌性能;继续延长反应时

间可能会使纤维的强力受损而氯含量提高并不明显。所以,较佳反应时间为 2h。

表 5 反应时间对织物氯含量的影响

反应时间/h	1	2	3	4	5
氯含量/%	0.18	0.20	0.22	0.20	0.19

2.3 麻纤维的性能分析

2.3.1 SEM 分析

麻纤维的 SEM 图片如图 3 所示。由图可知,麻纤维经过碱处理后相对于天然麻纤维白色点状杂质减少,但仍然存在;而超声处理后,麻纤维中的杂质进一步减少,其表面变得更加光洁,说明超声对麻纤维表面去除杂质有一定效用;经过整理剂处理后的麻纤维表面形貌发生了变化,由光滑变得粗糙,表明整理剂成功地接枝到麻纤维表面^[16],处理效果明显。

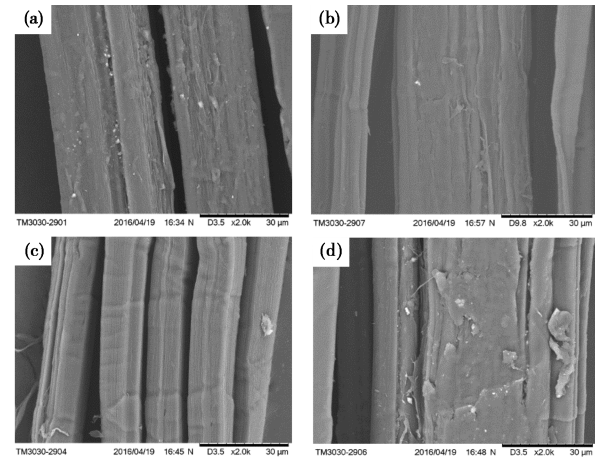


图 3 麻纤维的 SEM 图(×2000)

[(a)天然麻纤维;(b)碱处理麻纤维;(c)超声麻纤维;
(d)HB 整理麻纤维]

2.3.2 储存稳定性分析

将氯化后的麻纤维置于室温条件下,每 5d 通过滴定分析的方法测定该样品的含氯量,持续时间为 20d,实验结果如表 6 所示。由表可知,氯化后麻纤维的活性氯含量在前期下降较快,后期趋向于一个稳定的数值。初始氯含量为 0.26%,后期氯含量不到 0.1%,可见卤胺抗菌剂在储存和使用过程中可能会因为潮湿、微生物等原因降低其活性氯含量,从而会影响其抗菌性能^[17],储存稳定性有待提高。但再

表 6 织物储存稳定性

储存时间/d	0	5	10	15	20
氯含量/%	0.26	0.19	0.12	0.07	0.06

次氯化后氯含量基本能恢复至原有水平,且卤胺抗菌剂相对于其他抗菌剂来说活性更高,有它的优势。

2.3.3 抗菌测试分析

表 7 为整理前后织物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌 O157:H7 的杀菌情况。其中,接种金黄色葡萄球菌的浓度为 7.00×10^5 CFU/样品,接种大肠杆菌的质量分数为 2.60×10^6 CFU/样品。由表可知,未整理过的麻纤维在 30min 内对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 82.77%,对大肠杆菌的抑菌率达到 90.98%,说明其本身具有一定的抗菌性能。而接枝但未氯化的麻纤维抑菌率反而下降,原因可能是接枝在麻纤维表面的整理剂改变了麻纤维本身的结构,从而影响其抗菌性能。接枝并氯化后的麻纤维杀菌效果明显提高,在 5min 内的抑菌率便远远超过未整理纤维,在 10min 内使所有金黄色葡萄球菌和大肠杆菌全部失活,杀菌效果明显、迅速。

表 7 HB 处理麻纤维前后的抗菌性能

样品	接触 时间/ min	金黄色葡萄球菌		大肠杆菌 O157:H7	
		抑菌 率/%	对数 减少值	抑菌 率/%	对数 减少值
未接枝麻纤维	30	82.77	0.764	90.98	1.045
未氯化接枝麻纤维	30	68.41	0.500	90.21	1.009
氯化后接枝麻纤维	5	97.80	1.657	99.36	2.191
氯化后接枝麻纤维	10	100	5.845	100	6.415
氯化后接枝麻纤维	30	100	5.845	100	6.415

3 结论

- (1)以三聚氯氰为活性基团,对氨基苯磺酸为水溶性基团,5,5-二甲基海因作为卤胺载体,合成了一种一氯均三嗪类卤胺抗菌剂前驱体 HB。
- (2)利用超声波的方法将整理剂接枝在麻纤维上。探讨了各种因素对整理效果的影响,得到接枝的最佳工艺:氯化钠 200g/L,碳酸钠 50g/L,整理剂 20%,反应温度 70℃,反应时间 2h。
- (3)氯化后,经 HB 整理过的麻纤维具有良好的抗菌效果,能在 10min 内能使 7.00×10^5 CFU 的金黄色葡萄球菌和 2.60×10^6 CFU 的大肠杆菌全部失活。但其储存稳定性还有待提高。

参考文献

[1] Timofeeva L, Kleshcheva N. Antimicrobial polymers: mechanism of action, factors of activity, and applications[J]. Applied

- Microbiology and Biotechnology, 2011, 89(3): 475-492.
- [2] Cerkez I, Kocer H B, Worley S D, et al. N-halamine biocidal coatings via a layer-by-layer assembly technique[J]. Langmuir, 2011, 27(7): 4091-4097.
- [3] 李蓉, 刘喆, 任学宏. 环状卤胺化合物改性壳聚糖/PVA 纳米纤维的制备与表征[J]. 材料导报, 2013, 27(14): 45-48.
- [4] Ren X H, Kou L, Kocer H B, et al. Antimicrobial coating of an N-halamine biocidal monomer on cotton fibers via admicellar polymerization[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 317(1): 711-716.
- [5] Jiang Z, Ma K, Du J, et al. Synthesis of novel reactive N-halamine precursors and application in antimicrobial cellulose[J]. Applied Surface Science, 2014, 288(1): 518-523.
- [6] Simona V, Alenka M. Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes[J]. Dyes and Pigments, 2005, 65(2): 89-101.
- [7] Mistik S, Yukseloglu S. Hydrogen peroxide bleaching of cotton in ultrasonic energy[J]. Ultrasonics, 2005, 43(10): 811-814.
- [8] Akalin M, Merdan N, Kocak D, et al. Effects of ultrasonic energy on the wash fastness of reactive dyes[J]. Ultrasonics, 2004, 42(1-9): 161-164.
- [9] Sun G, Xu X, Bickett J R, et al. Durable and regenerable antibacterial finishing of fabrics with a new hydantoin derivative [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(4): 1016-1021.
- [10] 蒋之铭, 任学宏. 棉织物的三嗪类卤胺化合物抗菌整理[J]. 印染, 2014, 23(7): 11-14.
- [11] Ren X H, Kocer H B, Worley S D, et al. Rechargeable biocidal cellulose: synthesis and application of 3-(2,3-dihydroxypropyl)-5, 5, -dimethylimidazolidine-2, 4-dione [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75(4): 683-687.
- [12] 顾坚, 蒋学, 田秀枝, 等. 2-氯-4,6-二苯氨基-1,3,5-三嗪改性纤维素的制备、结晶结构与水解性能[J]. 化学学报, 2011, 69(24): 2975-2980.
- [13] 赵涛. 染整工艺与原理(下)[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009, 77-88.
- [14] Lee J, Broughton R M, Akdag A, et al. Preparation and application of an s-triazine-based novel N-halamine biocide for antimicrobial fibers[J]. Fibers and Polymers, 2007, 8(2): 148-154.
- [15] Ren X H, Kou L, Liang J, et al. Antimicrobial efficacy and light stability of N-halamine siloxanes bound to cotton[J]. Cellulose, 2008, 15(4): 593-598.
- [16] 刘殷, 任学宏. 卤胺类单体接枝棉织物的抗菌整理工艺[J]. 纺织学报, 2013, 34(2): 129-135.
- [17] 蒋之铭, 任学宏, 闫淑兰, 等. 氯化后棉织物的抗菌性能研究[J]. 棉纺织技术, 2015, 43(9): 9-12.

收稿日期: 2016-08-24

(上接第 217 页)

离子交换载药方式, 对阿霉素载药率 24h 可达 34.6%, 较纯 CCN 微球提高了 49.8%。该微球具有缓释药物的功能, 在抗肿瘤介入疗法上具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 吴汉平. 肝癌介入治疗的现状与展望[J]. 临床放射学杂志, 2005, 24(3): 273-276.
- [2] Liu X H, Heng W S, Li Q, et al. Novel polymeric microspheres containing norcantharidin for chemoembolization[J]. Journal of Controlled Release, 2006, 116(1): 35-41.
- [3] Juang R S, Wu F C, Tseng R L. Solute adsorption and enzyme immobilization Oil chitosan beads prepared from shrimp shell wastes[J]. Bioresource Technology, 2001, 80(3): 187-193.
- [4] Vaghani S S, Patel M M, Satish C S. Synthesis and characterization of pH-sensitive hydrogel composed of carboxymethyl chitosan for colon targeted delivery of ornidazole[J]. Carbohydrate Research, 2012, 347(1): 76-82.
- [5] He Q F, Li G M, Wu H Z, et al. Preparation of porous chitosan particles for pulmonary drug delivery[J]. Journal of Functional Materials, 2004, 21(2): 192-195.
- [6] 袁文, 尹学琼, 冯玉红, 等. 羧甲基壳聚糖的制备及其抗菌性能研究进展[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(11): 185-189.
- [7] Florence Croisier. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(4): 780-792.
- [8] Baldrick P. The safety of chitosan as a pharmaceutical excipient[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2010, 56(3): 290-299.
- [9] Majeti N V, Ravi Kumar. A review of chitin and chitosan applications[J]. Reactive & Functional Polymers, 2000, 46(1): 1-27.
- [10] Chen L Y, Du Y M, Wu H Q, et al. Relationship between molecular structure and moisture-retention ability of carboxymethyl chitin and chitosan[J]. Appl Polym Sci, 2002, 83(6): 1233-1241.
- [11] Weng L, Le H C, Lin J, et al. Doxorubicin loading and eluting characteristics of bioresorbable hydrogel microspheres: in vitro study[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2011, 409(1/2): 185-193.

收稿日期: 2016-10-08