

卤胺抗菌共聚物改性丙纶无纺布的研究

张淑敏 任学宏* 李清芳

(江南大学纺织服装学院,无锡 214122)

摘 要 合成了卤胺抗菌剂 3-(3'-丙烯酸丙酯)-5,5-二甲基海因(APDMH),以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,和乙酸乙烯酯(VAc)共聚合成了 3-(3'-丙烯酸丙酯)-5,5-二甲基海因-乙酸乙烯酯聚合物[P(APDMH-co-VAc)]并通过浸渍工艺整理到丙纶无纺布上,研究了合成单体比例及浸渍溶液浓度对丙纶织物含氯量的影响。采用红外光谱、扫描电镜和热重测试对整理后丙纶无纺布的表面形貌及性能进行表征。抗菌测试表明,改性后的丙纶在与细菌接触到 30min 内,即可杀死 100%的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌,抗菌性能优异。

关键词 卤胺,丙纶织物,抗菌,共聚物

Study on antibacterial finishing of PP nonwoven fabric by N-halamine copolymer

Zhang Shumin Ren Xuehong Li Qingfang

(College of Textile & Clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract N-halamine antibacterial agent 3-(3'-acrylate propyl)-5,5-dimethylhydantoin (APDMH) was synthesized and copolymer of 3-(3'-acrylate propyl)-5,5-dimethylhydantoin and vinyl acetate [P(APDMH-co-VAc)] was synthesized with 2,2-Azobisisobutyronitrile (AIBN) as the initiator. The copolymer was coated on polypropylene (PP) nonwoven fabric by impregnation process. The influence of mole ratio of vinyl acetate to 3-(3'-acrylate propyl)-5,5-dimethylhydantoin and the copolymer concentration were studied. The surface morphology, characterization of modified PP were measured by SEM, FT-IR and TGA. The results of antibacterial test showed that with contact time of 30min, the chlorinated sample could inactivate 100% of *S. aureus* and *E. coli* O157:H7, which demonstrated chlorinated PP had excellent antibacterial property.

Key words N-halamine, polypropylene, antibiotics, copolymer

丙纶无纺布由于耐磨性好、化学性质稳定、价格低廉,常常被用于医疗卫生、服装和家居等领域。但是丙纶大分子链结构规整,没有极性基团,其微观结构呈平滑圆形,导致丙纶纤维亲水性差,限制了其应用范围。为了提高丙纶的应用性,目前许多研究采用化学接枝改性方法如引发剂接枝、等离子辐射、紫外线照射及电子束辐照接枝改性等^[1-4]。但接枝改性方法存在对丙纶无纺布强力影响较大、成本太高、反应不好控制等缺点。而通过物理粘附的作用在织物表面形成一层膜的改性方法不仅可赋予丙纶良好的应用性能,并且避免了丙纶无纺布强力损失严重的缺点。

卤胺化合物具有抗菌效果持久、抗菌功能可再生、对人体安全低毒等特点,卤胺化合物中的 N—H

键经次氯酸钠作用生成具有杀菌功能的 N—Cl 键,杀死细菌后, N—Cl 键部分或全部失活恢复到原来的 N—H 键,经次氯酸盐漂洗后又可生成具有杀菌效果的 N—Cl 键^[5-6]。乙酸乙烯酯易与其他化合物共聚,且共聚物成膜性好^[7]。本研究以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,合成了 3-(3'-丙烯酸丙酯)-5,5-二甲基海因-乙酸乙烯酯聚合物[P(APDMH-co-VAc)],通过浸渍工艺对丙纶无纺布进行了抗菌整理,对改性后织物进行抗菌测试,分析其抗菌性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

丙纶无纺布(40g/m²),绍兴耐宇纺织品有限公

基金项目:中央高校基本科研业务费(JUSRP51722B)

作者简介:张淑敏(1992-),女,硕士,主要研究方向为高效抗菌剂的合成及合成纤维的抗菌整理。

联系人:任学宏。

司;5,5-二甲基海因(工业品),河北亚光精细化工有限公司;3-氯-1-丙醇(AR)、丙烯酰氯(AR)、硫代硫酸钠(AR)、可溶性淀粉(AR),上海一基实业有限公司;丙酮(AR);三乙胺(AR);四氢呋喃(AR);次氯酸钠溶液(AR);氢氧化钠(AR);碘化钾(AR);硫酸(AR);无水乙醇(AR)。

扫描电子显微镜(SEM, SU-1510 型),日本 HITACHI 公司;傅里叶红外光变换谱仪(FT-IR, AVANCEⅢ型),赛默飞世尔科技(中国)有限公司;热重测试分析仪(TGA/DTG, Q500 型),美国 TA Instruments 公司;纺织品紫外光加速老化试验机(QUV/SPRAY 型),美国 Q-LAB 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 P(APDMH-co-VAc)的制备

3-(3'-丙烯酸丙酯)-5,5-二甲基海因(APDMH)的合成按文献[8]进行。首先,准确称取合成的 2.403g(0.01mol)APDMH 和 17.218g(0.2mol)乙酸乙烯酯(VAc)于烧瓶中,加入 5mL 乙醇作为溶剂,1%(wt,质量分数,下同)AIBN 作为引发剂,搅拌至溶解。在氮气保护作用下,搅拌的同时,升温至 75~80℃,冷凝回流反应 2.5h^[9]。反应后聚合物用大量的去离子水冲洗,然后烘干去除水分,再用一定量丙酮溶解产物,抽滤,旋蒸滤液以去除丙酮,得到白色的固体产物,即为 P(APDMH-co-VAc),记做 P(APDMH-co-VAc)-20。

再按上述方法制备出 1:10(摩尔比,下同)、1:40 的 P(APDMH-co-VAc),分别记做 P(APDMH-co-VAc)-10 和 P(APDMH-co-VAc)-40。

1.2.2 抗菌改性丙纶无纺布的制备

称取一定量 P(APDMH-co-VAc)溶于一定量丙酮中,将丙纶无纺布常温浸渍在溶液中 10min,所得织物在 45℃ 下干燥 30min,使其表面丙酮挥发。处理后织物用大量去离子水洗涤,45℃ 恒温烘燥 60min,烘干后织物氯化 60min(质量分数为 10% 的次氯酸钠溶液,稀硫酸调节 pH=7,常温浸渍,浴比 1:50),氯化后织物用大量去离子水洗涤,烘干至恒重。

1.3 含氯量滴定

采用硫代硫酸钠/淀粉碘化钾滴定法测定氯含量。称取一定质量的改性丙纶无纺布置于小烧杯中,加入一定量去离子水、KI 及淀粉溶液。由于 KI 中 I⁻ 会被卤胺抗菌剂中氧化性的 Cl⁺ 还原成 I₂,淀粉遇 I₂ 变蓝,使溶液呈蓝色。使用一定浓度的硫代硫酸钠溶液滴定,硫代硫酸钠具有还原性,会将 I₂

还原成 I⁻,当烧杯中的溶液颜色滴至无色时,记录消耗硫代硫酸钠的体积,含氯量通过式(1)计算^[10]。

$$\text{含氯量}(\%) = \frac{N \times V \times 35.45}{W \times 2} \times 100\%$$

(1)

式中,N 为滴定标准液 Na₂S₂O₃ 溶液浓度, mol/L;V 为滴定标准液 Na₂S₂O₃ 的体积,L;W 为改性丙纶织物的质量,g。

1.4 测试与表征

采用 FT-IR 和 SEM 对改性前后的丙纶织物进行表征,SEM 放大倍数为 1000;采用 TGA 对改性前后丙纶织物的热稳定性进行测试,温度范围 50~700℃;采用紫外线加速老化测试仪测试氯化后的丙纶织物的耐紫外稳定性,测试温度 60℃,光照强度 0.89W/m²;辐照一定时间后取出样品并滴定其氯含量或再次氯化并滴定;根据修正 AATCC 100—2004 标准检测方法,对丙纶织物进行抗菌测试,首先接种金黄色葡萄球菌(ATCC6538)和大肠杆菌 O157:H7(ATCC43895)悬浮于 pH=7,100μmol/L 的磷酸盐缓冲液中,随后将细菌悬浮液以“三明治”形式夹在 2 片 2.54cm×2.54cm 大小的试样中间,接触一定时间后将其浸入盛有 5mL 0.02mol/L 无菌硫代硫酸钠溶液的离心管中离心以去除氧化态氯,最后将离心后的溶液用 pH=7,100μmol/L 的磷酸盐缓冲液连续稀释,置于培养基中,37℃ 恒温条件下培养 24h,统计存活菌落数目,计算杀菌率^[10]。

2 结果与讨论

2.1 单体比例及共聚物浓度对织物含氯量的影响

表 1 为 APDMH 和 VAc 的摩尔比及共聚物溶液浓度对织物含氯量的影响。由表可知,卤胺抗菌剂与乙酸乙烯酯的共聚物中抗菌剂所占比例越大,含氯量越高,P(APDMH-co-VAc)-10 的含氯量高于其他两种试样。但当共聚物中乙酸乙烯酯的占比比较大时,在织物上形成的膜会使织物变硬,影响织物手感,故最终选用 P(APDMH-co-VAc)-10。

表 1 不同 P(APDMH-co-VAc)及其浓度对含氯量的影响

浓度/ %	Cl ⁺ / %		
	P(APDMH-co-VAc)-10	P(APDMH-co-VAc)-20	P(APDMH-co-VAc)-40
5	0.05	0.03	0.02
10	0.28	0.17	0.11
20	0.34	0.20	0.13

由表还可知,反应织物含氯量随着浸渍液中共聚物浓度增大呈上升趋势。P(APDMH-co-VAc)-

10 浓度为 20% 时, 织物含氯量可达 0.34%, 当其浓度为 10% 时, 含氯量达到 0.28%, 足以满足杀菌要求。因此, 为了节约资源, 最终选用共聚物浓度为 10%。

2.2 FT-IR 分析

对 P(APDMH-co-VAc)-10、原丙纶、改性丙纶、VAc 及 APDMH 进行 FT-IR 测试, 结果见图 1。由图可知, APDMH 在 1697cm^{-1} 处出现了一个强的吸收峰, 为酰胺的特征吸收峰^[8]。VAc 在 1645 和 1755cm^{-1} 处的强吸收峰分别对应于结构中 $\text{C}=\text{C}$ 和酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰。抗菌共聚物在 1730 和 1231cm^{-1} 处出现的两个特征峰分别对应于结构中 $\text{C}=\text{O}$ 所引起的伸缩振动峰和 VAc 单体单元中 $\text{C}-\text{O}$ 键的特征吸收峰^[11-12]。共聚物中 1645cm^{-1} 处的峰消失, 说明聚合反应中 VAc 结构中的 $\text{C}=\text{C}$ 被打开, 其吸收峰消失。丙纶经抗菌共聚物处理后在 1728 及 1229cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 的特征吸收峰, 由此说明抗菌共聚物成功整理到了丙纶上。

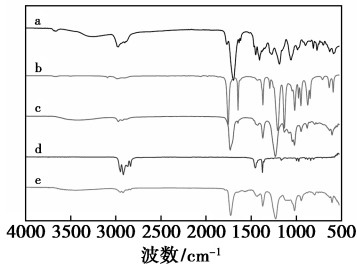


图 1 不同单体及织物整理前后的 FT-IR 谱图
(a: P(APDMH-co-VAc)-10; b: VAc; c: APDMH;
d: 原丙纶; e: 改性丙纶)

2.3 SEM 分析

对丙纶无纺布以及共聚物整理的丙纶织物进行 SEM 测试, 结果见图 2。由图可知, 原丙纶表面光滑, 纤维与纤维之间虽有交错, 但并无粘结, 经 P(APDMH-co-VAc)-10 整理后的丙纶纤维之间相互粘在一起, 似有一层膜覆盖在纤维表面, 表明 P(APDMH-co-VAc)-10 通过在丙纶表面形成一层薄膜与之结合, 成功整理到了丙纶织物上。

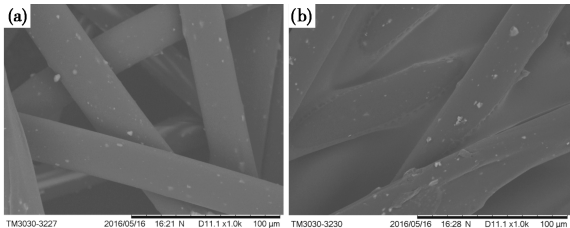


图 2 浸渍工艺下丙纶织物的 SEM 图
[(a) 原丙纶; (b) 改性丙纶]

2.4 TGA/DTG 分析

丙纶织物及经抗菌共聚物整理氯化前后的丙纶织物的 TGA/DTG 曲线见图 3。由图可知, 原丙纶无纺布起始分解温度为 412°C , 快速分解区在 $410\sim 510^{\circ}\text{C}$ 之间, 而经过整理后样品氯化前后初始分解温度均在 330°C 左右, 改性后的丙纶织物在快速分解前 $330\sim 410^{\circ}\text{C}$ 范围内持续失重, 这主要因为经抗菌整理后, 抗菌共聚物在丙纶无纺布表面形成一层薄膜, 其热分解温度较低^[13], 先于丙纶织物分解。由图还可知, 原丙纶无纺布及经抗菌整理后未氯化织物最大热失重速率峰值温度均为 487°C , 经氯化后升至 495°C , 而终止分解温度基本没有变化, 说明经抗菌共聚物整理后, 对丙纶无纺布的热性能基本没有影响。对比残留量发现, 丙纶织物经整理后残留量增加, 可能是抗菌共聚物残余的缘故。

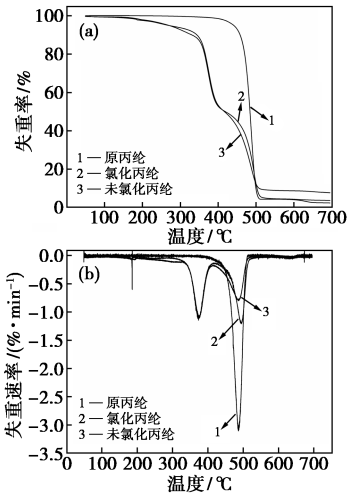


图 3 抗菌整理前后丙纶织物的 TGA(a)/DTG(b) 曲线图

2.5 耐紫外稳定性分析

织物耐紫外稳定性的测试结果见表 2。由表可知, 在紫外线的照射下, 含氯量急剧减少, 经过 24h 辐射后, 含氯量由开始的 0.23% 降到了 0.02%, 并且辐照后丙纶织物损伤严重。含氯量减少主要是因为紫外光照射条件下, 卤胺类抗菌剂结构中的 $\text{N}-\text{Cl}$ 键发生了断裂。由于丙纶耐光性很差, 紫外线长时间照射, 使得丙纶织物的大分子链断裂, 强力大幅度降低。可以通过添加光稳定剂和抗氧化剂来改善这一问题^[14]。经过 12h 照射的丙纶再进行氯化, 含氯量可达到原来的 96%, 说明抗菌丙纶织物具有良好的可重复利用性。

表 2 织物耐紫外稳定性测试

辐照时间/h	0	1	2	4	8	12	24	12(再氯化)
Cl ⁺ / %	0.23	0.18	0.14	0.09	0.07	0.03	0.02	0.22

2.6 抗菌性能分析

丙纶无纺布经整理后氯化前后的杀菌效果见表 3,其中未氯化的丙纶织物作为对照样。由表可知,未氯化试样在与金黄色葡萄球菌和大肠杆菌接触 30min 内,两种细菌的对数值均有减少,这主要是因为细菌会吸附到纤维表面上去。氯化后的丙纶与细菌接触到 30min 后,即可杀死 100% 的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌,抗菌性能优异,但在前 5min 内,杀菌效果提升不明显,这主要是因为抗菌剂与 VAc 的共聚物水溶性较差,释放 Cl⁺ 比较慢。由抗菌结果可知,经氯化后的抗菌丙纶对金黄色葡萄球菌的抗菌效果要优于大肠杆菌,这主要是因为大肠杆菌是细杆型结构的革兰氏阴性菌,其外部细胞膜内有由孔蛋白构成的输水管道,抗菌共聚物氯化后使 N—H 键变为 N—Cl 键,疏水作用增强,使得氯化丙纶对大肠杆菌的抗菌性能不如金黄色葡萄球菌^[15]。

表 3 浸渍工艺氯化前后织物的抗菌测试

样品	接触时间/min	金黄色葡萄球菌 ^①		大肠杆菌 ^②	
		抑菌率/%	对数减少值	抑菌率/%	对数减少值
未氯化 PP	30	38.03	0.208	68.73	0.505
氯化 PP	5	88.28	0.931	73.20	0.572
	10	92.74	1.139	85.48	0.838
	30	100.00	6.079	100.00	5.778

注:①细菌浓度为 2.95×10⁵cfu/样品;②细菌浓度为 8.71×10⁴cfu/样品。

3 结论

本研究合成了 P(APDMH-co-VAc),并对整理工艺条件进行了优化。FT-IR 测试表明抗菌共聚物成功合成并整理到丙纶无纺布表面;SEM 测试发现抗菌共聚物在丙纶织物表面形成一层薄膜;TGA/DTG 分析结果表明丙纶织物经抗菌整理后,热性能基本不受影响。氯化后织物在紫外线照射下含氯量急剧下降,且织物受损严重,但经再氯化后含氯量在一定程度上可得到恢复。由抗菌测试结果可知,在 30min 内抗菌丙纶织物可使全部金黄色葡萄球菌和大肠杆菌失活,抗菌性能优异。

[致谢:感谢江南大学纺织服装学院任学宏老师的悉心指导,感谢实验室同学们的热心帮助,感谢 Huang T S 教授(Department of Poultry Science, Auburn University, UAS)在抗菌测试中给予的技术支持。]

参考文献

[1] Huang J, Murata H, Koepsel R R, et al. Antibacterial polypropylene via surface-initiated atom transfer radical polymerization[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(5): 1396-1399.

[2] Shoushtari A M. RSM optimization of plasma initiated grafting of acrylic acid onto polypropylene nonwoven[J]. *Journal of Macromolecular Science Part A Pure & Applied Chemistry*, 2014, 51(1): 76-87.

[3] 石小丽. 紫外照射功能化接枝聚合改性丙纶织物及其微观结构性能与应用[D]. 苏州: 苏州大学, 2014.

[4] Dahal P, Kim Y C. Preparation and characterization of modified polypropylene by using electron beam irradiation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19(6): 1879-1883.

[5] Ren X, 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.

[6] Ren X, 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.

[7] Du J, Luo X, Zhang L, et al. Emulsion polymerization of N-halamine polymer for antibacterial polypropylene[J]. *Textile Research Journal*, 2015, 86(15): 1597-1605.

[8] Li Xiaolin, Liu Yin, Jiang Zhiming, et al. Synthesis of an N-halamine monomer and its application in antimicrobial cellulose via an electron beam irradiation process[J]. *Original Paper*, 2015, 22(6): 3609-3617.

[9] Ren X, Zhu C, Kou L, et al. Acyclic N-halamine polymeric biocidal films [J]. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 2010, 25(4): 392-405.

[10] Ren X, 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.

[11] Chowdhury S R, Sharma B K, Mahanwar P, et al. Vinyl acetate content and electron beam irradiation directed alteration of structure, morphology, and associated properties of EVA/EPDM blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(21): 43468.

[12] 李宝钗, 杨海刚, 王聪, 等. 乙酸乙烯酯/衣康酸共聚反应及其共聚物结构[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(12): 68-71.

[13] Farrokhi M, Abdollahi M, Rekabdar F, et al. Reverse iodine transfer radical copolymerization of vinyl acetate and dibutyl maleate: synthesis and characterization of alternating and block copolymers[J]. *Journal of Polymer Research*, 2015, 22(4): 1-15.

[14] 王全华, 付中玉, 朱金塘. 紫外光对聚丙烯纤维结构和拉伸强度的影响[J]. *北京服装学院学报*, 2006, 26(1): 13-18.

[15] Kim S S, Kim J, Huang T S, et al. Antimicrobial polyethylene terephthalate (PET) treated with an aromatic N-halamine precursor, m-aramid[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(6): 3835-3840.