

季铵盐抗菌剂整理涤纶织物的研究

张淑敏 李 蓉 栗志广 任学宏*

(生态纺织科学与技术教育重点实验室,江南大学纺织服装学院,无锡 214122)

摘 要 合成了一种季铵盐抗菌剂 2-二甲基-2-十六烷基-1-甲基丙烯酰氧乙基溴化铵(DEHMA),以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,采用轧烘焙的整理方式制备出抗菌涤纶织物。研究了不同工艺条件对织物增重率的影响,确定最佳工艺条件。采用红外光谱、扫描电镜和 X 射线光电子能谱等手段对整理后织物的表面形貌及性能进行测试。抗菌测试结果表明:整理后涤纶在与细菌接触 1min 即可杀死 100% 的金黄色葡萄球菌及大肠杆菌,抗菌性能优异。

关键词 季铵盐,涤纶,抗菌,轧烘焙

Study on antibacterial finishing of PET used by quaternary ammonium salt

Zhang Shumin Li Rong Li Zhiguang Ren Xuehong

(Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, College of Textile & Clothing,
Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract A quaternary ammonium salt 2-dimethyl-2-hexadecyl-1-methacryloxyethyl ammonium bromide (DEHMA) was synthesized. The synthesized DEHMA was bonded on PET fabrics by a pad-dry-cure process to obtain antibacterial PET fabrics by using 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator. The influence of different treatment conditions on weight gain of fabrics was studied, and the optimum conditions were determined. The surface morphology and characterizations of treated PET was measured by FT-IR, SEM and XPS. The results of antibacterial test showed that the treated fabrics could inactivate 100% *S. aureus* and *E. coli* O157:H7 with contact time of 1min, which demonstrated excellent antibacterial properties.

Key words quaternary ammonium salt, PET, antibacterial, pad-dry-cure

随着社会的不断发展和人民生活水平的不断提高,人们对于健康的观念也在不断增强。纺织品作为日常生活中人们接触较多的一类材料,其卫生性能也受到越来越多的关注。细菌等微生物的广泛存在使得纺织品在服用、贮存、运输等过程中极易成为细菌滋生的温床^[1]。其中医疗卫生相关纺织品极易成为疾病的传播媒介,给人类健康带来危害,因此纺织品的抗菌整理具有重要的应用价值。

涤纶纤维大分子由于其结构对称且排列紧密有序,因此涤纶纤维具有良好的机械性能及化学性能。但由于其大分子缺少亲水性极性基团,导致涤纶纤维吸湿性、染色性能较差,限制了其应用范围。目前对抗菌纺织品的研究主要为对棉织物进行抗菌改性,因此制备抗菌涤纶纤维织物不仅可提高涤纶织物的应用范围,并且具有重要的理论意义和市场前景。

目前,用于纺织品抗菌处理的抗菌剂主要有季铵盐类、卤胺类、壳聚糖及其衍生物、无机金属及其氧化物等^[2-3]。其中季铵盐类抗菌剂由于其性质较稳定、种类较多、毒性低、使用方便等优点,已广泛应用于各个领域^[4-6]。季铵盐的抗菌性与其氮元素所带正电荷有关。带正电荷的季铵盐分子可以通过静电吸引吸附于带负电荷的细菌细胞表面,并进一步穿透细胞膜侵入细胞内部使细菌失活^[7-8]。

国内外关于季铵盐类抗菌剂用于织物改性的研究已经非常充分,Goel 等^[9]通过高能 γ 射线辐照的方式将合成的季铵盐抗菌剂接枝到棉织物表面,制备出抗菌棉织物;Fan 等^[6]将合成的含不同碳链长度的季铵盐通过静电纺丝法制备出抗菌薄膜;Kou 等^[10]合成了一种水溶性卤胺-季铵盐聚合物,并应用于棉织物,抗菌结果显示整理织物可在 1~5min 内杀死所有细菌,抗菌效果显著。

基金项目:江苏省政策引导类计划(产学研)前瞻性联合研究项目(BY2015019-23);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,教授。

甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)分子含有碳碳双键、酯基、氨基等功能性基团,常用于合成季铵盐类化合物^[11-13]。本研究以 DMAEMA 和 1-溴十六烷为单体,合成出一种季铵盐抗菌剂 2-二甲基-2-十六烷基-1-甲基丙烯酰氧乙基溴化铵(DEHMA),并通过轧烘焙工艺整理到涤纶织物上,制备出抗菌涤纶织物。所得织物经红外光谱、扫描电镜和 X 射线光电子能谱等手段进行表征,同时对整理后织物进行了抗菌测试。

1 实验部分

1.1 主要药品与仪器

甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)、1-溴十六烷,北京百灵威科技有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),国药集团化学试剂有限公司;无水乙醚、三氯甲烷、己腈、无水甲醇、无水乙醇,均为分析纯试剂,国药集团化学试剂有限公司。

全数字化核磁共振谱仪(氢谱 $^1\text{H-NMR}$, AVANCE III 400MHz 型),德国 Bruker AXS 公司;红外光谱仪(FT-IR, Nicolet NEXUS 470 型),美国 Nicolet 仪器有限公司;场发射扫描电子显微镜(SEM, SU-1510 型),日本 HITACHI 公司;X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi 型),美国 Thermo Scientific 公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9123A 型),上海申贤恒温设备厂;台式轧车(MV5057 型),北京纺织机械器材研究所;定型烘干机(R-3 型),瑞比染色试机有限公司;电子天平(EL202 型),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 2-二甲基-2-十六烷基-1-甲基丙烯酰氧乙基溴化铵(DEHMA)的合成

称取 0.1mol DMAEMA 和 0.1mol 1-溴十六烷置于单口烧瓶中,50mL 三氯甲烷及 100mL 己腈作为溶剂,50℃搅拌反应 48h,反应后溶液冷却,加入无水乙醚搅拌直至产生白色结晶,抽滤溶液,所得

白色粉末用大量乙醚洗涤抽滤,45℃烘干 24h,制得 DEHMA^[11]。DEHMA 的 $^1\text{H-NMR}$ 测试结果见图 1。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ 6.15(1H, b), 5.68(1H, a), 4.67(2H, d), 4.18(2H, e), 3.61~3.65(2H, g), 3.53(6H, f), 1.96(3H, c), 1.76(2H, h), 1.26~1.34(26H, i-j), 0.86~0.90(3H, k)。

1.2.2 轧烘焙工艺整理涤纶织物

将涤纶织物用去离子水进行充分水洗,45℃烘干至恒重备用。以乙醇为溶剂,AIBN 为引发剂配制整理液,准确称取一定质量的涤纶织物,置于整理液中浸渍 20min 后,二浸二轧,轧余率 100%,50℃预烘 5min,然后焙烘。整理后织物经充分水洗,烘干至恒重,准确称取整理后涤纶织物质量,按式 1 计算增重率(%)。

$$\text{增重率} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_2 为整理后涤纶织物质量,g; W_1 为整理前涤纶织物质量,g。

1.3 测试与表征

采用 SEM 对改性前后涤纶织物进行扫描,观察织物表面形态,放大倍数为 1000 倍;对整理前后涤纶织物进行 FT-IR 测试,扫描波数范围为 4000~500 cm^{-1} ;采用 XPS 对整理前后涤纶织物表面元素进行分析。

根据修正 AATCC 100—1999 标准检测方法,对整理前后涤纶织物进行抗菌测试。接种细菌为金黄色葡萄球菌(ATCC6538)和大肠杆菌 O157:H7(ATCC 43895)。细菌悬浮于 pH=7,100 $\mu\text{mol/L}$ 的磷酸盐缓冲液中。每 2 片 2.54cm×2.5cm 大小的抗菌涤纶试样以“三明治”形式加入到 25 μL 细菌悬浮液中,分别接触一定时间后(1、5、10 和 30min)将其浸入盛有 5mL 0.02mol/L 无菌硫代硫酸钠溶液的圆锥形离心管中离心。离心后将上述溶液用 pH=7,100 $\mu\text{mol/L}$ 的磷酸盐缓冲液连续稀释,稀释后的溶液置于培养基中,在 37℃恒温条件下培养 24h。统计存活菌落数目,计算杀菌率^[14]。

2 结果与讨论

2.1 轧烘焙工艺影响因素

2.1.1 AIBN 浓度

在 15%(wt,质量分数,下同)DEHMA,焙烘温度 150℃,焙烘时间 3min 的条件下,考察引发剂 AIBN 浓度对织物增重率的影响,结果见图 2。由图

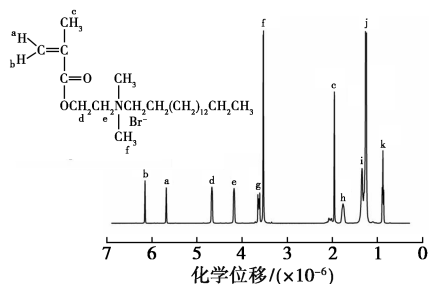


图 1 DEHMA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

可知,随着引发剂 AIBN 浓度的增加,织物增重率呈现先上升再趋于平缓的趋势,在引发剂浓度达到 2% 时,织物增重率最大,此后趋于平缓。AIBN 浓度增加,引发 DEHMA 产生的自由基浓度增加,与涤纶纤维结合的季铵盐分子也越多。由于体系中 DEHMA 的浓度一定,故引发剂对 DEHMA 引发产生的自由基数量有一个最大值。为节约资源考虑,AIBN 浓度选用 2%。

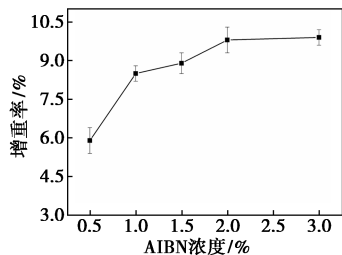


图 2 AIBN 浓度对织物增重率的影响

2.1.2 焙烘时间

在 2% AIBN, 15% DEHMA, 焙烘温度 150℃ 的条件下,探讨焙烘时间与织物增重率之间关系,结果见图 3。由图可知,随焙烘时间增加,织物增重率上升,当焙烘时间为 5min 时,织物增重率达到最大,此后上升趋势趋于平缓。随焙烘时间增加,引发剂的分解速率也随之增加,同时对季铵盐的引发量也上升,与涤纶纤维结合的季铵盐分子也越多、结合越紧密。在 150℃ 下长时间焙烘时,对织物的白度影响较大。因此,综合考虑选择焙烘时间为 5min。

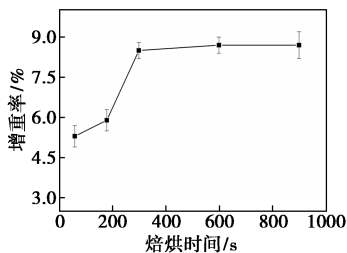


图 3 焙烘时间对织物增重率的影响

2.1.3 焙烘温度

在 2% AIBN, 15% DEHMA, 焙烘时间 5min 的条件下,探讨焙烘温度与织物增重率之间关系,结果见图 4。由图可知,随焙烘温度的升高,织物增重率上升,当达到 150℃ 时,织物增重率最大,此后不再上升。温度较低时,AIBN 对季铵盐分子的引发速率较低,故织物增重率较小。随着温度升高,AIBN 对季铵盐分子的引发速率加快,且涤纶与季铵盐分子间的结合也越紧密。考虑到温度过高时,织物泛黄严重,因此最佳焙烘温度为 150℃。

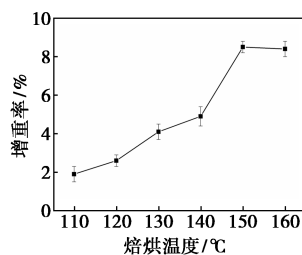


图 4 焙烘温度对织物增重率的影响

2.1.4 DEHMA 浓度

在 2% AIBN, 焙烘时间 5min, 焙烘温度 150℃ 的条件下,探讨季铵盐浓度与织物增重率之间关系,结果见图 5。由图可知,随 DEHMA 浓度增加,织物增重率也随之增加。这是因为随着 DEHMA 浓度增加,可被引发的自由基数量也随之增多,扩散进纤维内部的反应单体也随之增多。出于节约成本考虑,选择 DEHMA 浓度为 15%。

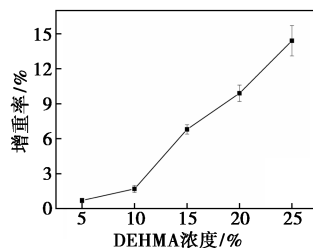


图 5 DEHMA 浓度对织物增重率的影响

综上,最佳工艺条件为 2% AIBN, 15% DEHMA, 焙烘时间 5min, 焙烘温度 150℃。选用此工艺条件下所制备的织物进行实验。

2.2 织物结构与形貌分析

2.2.1 SEM 分析

对原涤纶织物和 DEHMA 改性涤纶织物进行 SEM 观察,结果见图 6。由图可知,原涤纶纤维表面光滑,经 DEHMA 改性后涤纶纤维表面粗糙,表明 DEHMA 共聚整理到织物表面。

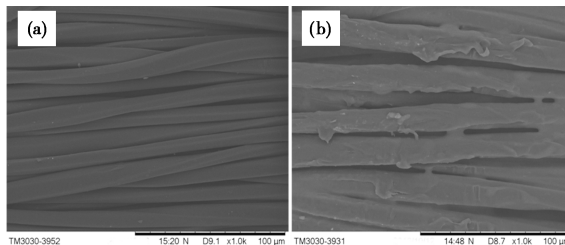


图 6 原涤纶织物(a)和 DEHMA 改性涤纶织物(b)的 SEM 图($\times 1000$)

2.2.2 FT-IR 分析

原涤纶织物和 DEHMA 改性涤纶织物的 FT-IR 谱图见图 7。由图可知,经 DEHMA 改性后

涤纶织物在 2851 和 2920 cm^{-1} 处出现明显特征峰, 分别对应 DEHMA 分子结构中 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 的 C—H 伸缩震动和分子中 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩震动^[15], 表明季铵盐分子成功整理到织物表面。

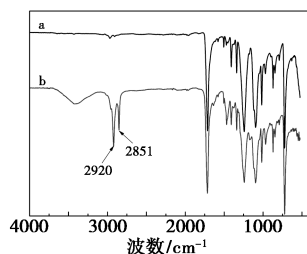


图 7 原涤纶织物(a)和 DEHMA 改性涤纶织物(b)的 FT-IR 谱图

2.2.3 XPS 分析

原涤纶织物和 DEHMA 改性涤纶织物的 XPS 能谱图见图 8。由图可知, DEHMA 改性涤纶织物出现了 N1s 及 Br3d 特征峰; 原涤纶在 284.7、286.2 和 288.7eV 处出现了特征吸收峰, 分别对应涤纶大分子中的 C—C/C—H、C—O 和 O—C=O 键^[16-17]。DEHMA 改性涤纶织物在 285.1eV 处出现了新的特征峰, 对应于 DEHMA 分子结构中 C—N 键^[18]。XPS 测试结果充分说明 DEHMA 成功整理到涤纶织物表面。

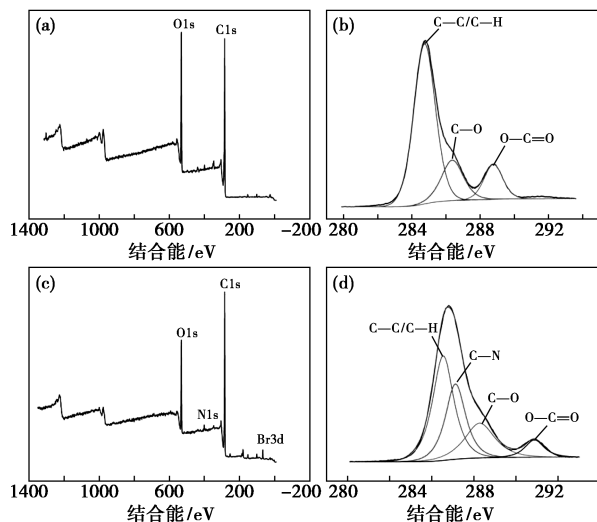


图 8 原涤纶织物和 DEHMA 改性涤纶织物的 XPS 能谱图

[(a) 原涤纶织物的 XPS 能谱图; (b) 原涤纶织物的

C1s XPS 能谱图; (c) DEHMA 改性涤纶织物的 XPS 能谱图;

(d) DEHMA 改性涤纶织物的 C1s XPS 能谱图]

2.3 抗菌性能分析

原涤纶织物和 DEHMA 改性涤纶织物的抗菌测试结果见表 1。由表可知, 原涤纶织物在接触细

菌 30min 可使 51.76% (对数减少值 0.317) 金黄色葡萄球菌和 60.80% (对数减少值 0.407) 的大肠杆菌失活, 这主要是细菌粘附在纤维表面导致的^[19]。DEHMA 改性涤纶织物在与细菌接触 1min 即可杀死 100% (对数减少值 6.176) 金黄色葡萄球菌和 100% (对数减少值 6.575) 的大肠杆菌, 抗菌性能优异。由于涤纶织物表面大量季铵盐的存在, 细菌在与织物接触后迅速被带正电荷的季铵盐分子吸引, 吸附在细菌表面的季铵盐分子可穿入细胞膜使细菌失活, 从而达到杀菌的目的。抗菌测试结果表明经 DEHMA 改性后的涤纶织物杀菌效果非常迅速, 抗菌性能优异。

表 1 原涤纶织物和 DEHMA 改性涤纶织物的抗菌测试结果

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
涤纶	30	51.76	0.317	60.80	0.407
改性涤纶	1	100	6.176	100	6.575
	5	100	6.176	100	6.575
	10	100	6.176	100	6.575
	30	100	6.176	100	6.575

注: ① 为细菌浓度: 1.50×10^6 CFU; ② 为细菌浓度 3.76×10^6 CFU。

3 结论

合成了季铵盐抗菌剂 DEHMA, $^1\text{H-NMR}$ 结果表明成功合成 DEHMA。通过轧烘焙工艺将合成抗菌剂整理到涤纶织物表面, 并对整理工艺条件进行优化得出最佳工艺条件为: 2% AIBN, 15% DEHMA, 焙烘时间 5min, 焙烘温度 150℃。FT-IR 及 XPS 测试结果表明抗菌剂成功整理到涤纶织物上。抗菌测试结果显示 DEHMA 改性涤纶织物 1min 即可杀死 100% 大肠杆菌和 100% 金黄色葡萄球菌, 杀菌速率快, 抗菌性能优异。

[致谢: 感谢黄天时教授(美国奥本大学家禽科学系)在抗菌测试中给予的技术支持]

参考文献

- [1] 朱亚伟, 任学宏, 胡韵. 纺织品抗菌后整理加工现状[J]. 印染助剂, 2005, 22(1): 10-14.
- [2] 龚兴建, 陆凯. 抗菌材料的发展及其在纺织品上的应用[J]. 上海纺织科技, 2005, 33(1): 22-24.
- [3] 任学宏, 刘颖, 蒋之铭. 卤胺抗菌纺织品和聚合物抗菌材料[C]. 北京, 抗菌科学与技术论坛, 2014.

- [4] Liu Y, Liu Y, Ren X, et al. Antimicrobial cotton containing *N*-halamine and quaternary ammonium groups by grafting copolymerization[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 296(296): 231-236.
- [5] 李俊英, 冯圣玉, 李天铎. 聚硅氧烷季铵盐抗菌整理剂的合成及应用[J]. *日用化学工业*, 2003, 33(4): 249-251.
- [6] Fan X, Yin M, Jiang Z, et al. Antibacterial poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) fibrous membranes containing quaternary ammonium salts[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 27(12): 1617-1624.
- [7] Kügler R, Bouloussa O, Rondelez F. Evidence of a charge-density threshold for optimum efficiency of biocidal cationic surfaces[J]. *Microbiology*, 2005, 151(5): 1341-1348.
- [8] Murugan E, Gopinath P, Shanmugayya V, et al. Antibacterial activity of novel insoluble bead-shaped polymer-supported multiquaternary ammonium salts[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(6): 3673-3678.
- [9] Goel N K, Kumar V, Rao M S, et al. Functionalization of cotton fabrics by radiation induced grafting of quaternary salt to impart antibacterial property[J]. *Radiation Physics & Chemistry*, 2011, 80(80): 1233-1241.
- [10] Kou L, Liang J, Ren X, et al. Synthesis of a water-soluble siloxane copolymer and its application for antimicrobial coatings[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(14): 6521-6526.
- [11] Ravikumar T, Murata H, Koepsel R R, et al. Surface-active antifungal polyquaternary amine [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(10): 2762.
- [12] Erdem M, Türk H. Preparation of cationic latexes with different length alkyl groups on their quaternary ammonium ions and their use as supports for IBA catalyst in the hydrolysis of PNPDP [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2008, 68(1): 321-331.
- [13] Lu G, Wu D, Fu R. Studies on the synthesis and antibacterial activities of polymeric quaternary ammonium salts from dimethylaminoethyl methacrylate[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2007, 67(4): 355-366.
- [14] 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.
- [15] Roy D, Knapp J S, Guthrie J T, et al. Antibacterial cellulose fiber via RAFT surface graft polymerization[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(1): 91-99.
- [16] Ying L, Yin C, Zhuo R X, et al. Immobilization of galactose ligands on acrylic acid graft-copolymerized poly (ethylene terephthalate) film and its application to hepatocyte culture [J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4(1): 157-165.
- [17] Uchida E, Iwata H, Ikada Y. Surface structure of poly (ethylene terephthalate) film grafted with poly (methacrylic acid) [J]. *Polymer*, 2000, 41(10): 3609-3614.
- [18] Xing T, Liu J, Li S. Surface-initiated atom transfer radical polymerization on cotton fabric in water aqueous[J]. *Textile Research Journal*, 2013, 83(4): 363-370.
- [19] Ma K, Jiang Z, Li L, et al. *N*-halamine modified polyester fabrics: preparation and biocidal functions[J]. *Fibers and Polymers*, 2014, 15(11): 2340-2344.

收稿日期: 2017-02-28

美国加州大学洛杉矶分校与上海有机所合作在天然产物来源的 新型除草剂研究方面取得重要进展

中国科学院上海有机化学研究所生命有机化学国家重点实验室的周佳海课题组近年来一直致力于天然产物生物合成的结构酶学研究, 其在前期工作中揭示了真核非核糖体肽大环环化的结构机制, 阐明了聚酮合酶负责延伸单元识别的酰基转移酶底物识别机制。

近期, 周佳海课题组与美国加州大学洛杉矶分校的 Yi Tang 以及 Steven Jacobsen 课题组合作, 以抗性基因为导向的基因组挖掘技术成功发现了一种新型天然产物除草剂 aspterric acid (AA), AA 通过靶向植物支链氨基酸合成途径 (BCAA) 中的二羟酸脱水酶 (DHAD) 而抑制植物的生长。

该研究首次解析了 DHAD 全酶的结构, 并利用计算

化学阐明了 AA 与酶活性中心的结合机制, 揭示了新型除草剂产生效能的分子机制。同时, 利用产生菌自身的邻近 AA 生物合成基因簇的抗性基因 *astD* (其编码蛋白与 DHAD 具有 60% 的同源性), 成功构建了具有 AA 耐受性的 *astD* 转基因作物。AA 抗性基因 *astD* 转基因植株的成功构建, 预示了 AA 作为新型除草剂的广阔应用前景。该工作为探索农业生产中开发新型除草剂提供了范例。

本工作中的 DHAD 蛋白是一个含有二铁二硫簇的金属蛋白酶, 在普通条件下纯化很容易发生氧化导致二铁二硫的丢失, 周佳海课题组利用手套箱环境下的定制蛋白质纯化与结晶系统克服了这一困难, 最终得到了高分辨率的含二铁二硫簇的拟南芥 DHAD 晶体结构。 (新型)