

季铵盐型抗菌玻璃纤维膜的抗菌性能研究

骆霁月 李国平 孟繁轲 马依文 夏 雪

(深圳安吉尔饮水产业集团有限公司,深圳 518108)

摘 要 以玻璃纤维膜为基体,通过等离子体表面处理和化学接枝季铵盐,制备出一种季铵盐型抗菌玻璃纤维膜材料。采用红外光谱、X 射线光电子能谱、热重和 Zeta 电位等表征手段研究了改性前后玻璃纤维膜结构与性能的变化,考察了改性玻璃纤维膜的抗菌性能。结果表明:季铵盐分子成功接枝到材料表面。抗菌测试结果表明:改性玻璃纤维膜对大肠杆菌有明显的抗菌效果,接触 20min 抗菌率达到 98.5%,经通水过滤 500L/m² 后该材料的抗菌率仍保持在 95% 以上。

关键词 季铵盐,玻璃纤维膜,抗菌,等离子体,化学接枝

Study on the antibacterial property of glass fiber membrane modified with quaternary ammonium salt

Luo Jiyue Li Guoping Meng Fanke Ma Yiwu Xia Xue

(Shenzhen Angel Drinking Water Industrial Group Corporation, Shenzhen 518108)

Abstract A novel antibacterial membrane was prepared by plasma treatment and chemical grafting of quaternary ammonium on glass fiber membrane. FT-IR, XPS, TG and Zeta potential techniques were employed to characterize the structures and properties of the samples. FT-IR, XPS and TG indicated that quaternary ammonium was attached onto the surface of the samples successfully. Zeta potential results showed that water dispersion solution of modified glass fiber membrane had positive charges, while non-modified glass fiber membrane had negative charges. The results of antibacterial test showed that the modified glass fiber membrane had obvious antibacterial effect on E.coli. The antibacterial rate reached 98.5% after contact with 20min, and the antibacterial rate of the membrane remained above 95% after running 500L/m².

Key words quaternary ammonium salt, glass fiber membrane, antibacterial, plasma, chemical grafting

分离膜在使用中,膜表面常被水中的细菌等微生物所污染,使得膜的性能降低从而增加使用成本。因此开发高效的抗微生物污染分离膜迫在眉睫。在各种膜材质中,玻璃纤维膜具有耐热性能好、化学稳定性好、质地柔软易于加工成膜组件等优良特点,在水处理方面得到了很好的发展^[1]。为了更好地发挥玻璃纤维膜的膜分离效果,本研究对其进行抗菌改性处理,使该玻璃纤维膜兼具抗菌和过滤性能,拓宽该膜材料在水处理领域的应用范围。

目前玻璃纤维膜抗菌改性的研究报道比较少。陈建龙^[2]利用硅烷偶联剂将溶菌酶固定在空气过滤玻纤滤纸表面,制备出抗菌空气过滤玻纤滤纸。但溶菌酶容易受到外界因素如溶液 pH 和温度的影响^[3],因此其抗菌效果不理想。李果^[4]采用酸碱刻

蚀表面处理法活化复合玻纤过滤膜,再偶联接枝有机硅季铵盐,虽然改性后复合玻纤过滤膜获得了较好的抗菌性能。但是酸碱处理存在“三废”排放、抗菌性能稳定性较差、且规模化生产难度较大等问题。针对现有玻璃纤维膜抗菌改性技术中存在的以上诸多问题,研究一种工艺简单、环保、性能持久的抗菌玻璃纤维膜的生产工艺显得十分必要。

等离子体处理技术具有处理时间短、无污染的优点,已经成为目前广泛使用的表面改性技术。经过空气等离子体处理后,材料表面形成不同的活性基团从而达到材料表面改性的目的^[5-6]。有机硅季铵盐抗菌剂是一类高效抗菌剂,它具有耐高温、耐水洗、抗菌广谱和持久的效果。其中,3(三甲氧基硅烷基)丙基二甲基十八烷基氯化铵(Si-QAS)是广受关

基金项目:深圳市技术创新计划技术攻关项目(201774433)

作者简介:骆霁月(1987-),女,硕士,膜技术工程师,主要从事水过滤膜材料的研究。

注的一种抗菌剂^[7],其具有季铵盐长碳链基团,还有3个—OCH₃基团,能够在水解后与材料表面的羟基脱水缩合,形成共价键从而稳固在材料表面。其作用方式是利用N⁺离子吸引带负电的细菌,季铵盐长碳链接触并刺穿细胞膜,使细胞膜破裂进而导致细菌失活。

本研究利用等离子体处理技术和化学接枝法将Si-QAS接枝到玻璃纤维膜表面,制备出季铵盐型抗菌玻璃纤维膜。研究开发的季铵盐型抗菌玻璃纤维膜兼具工艺简单环保和抗菌性能优异稳定的特点,在小规模饮用水处理的杀菌消毒方面有潜在的应用前景。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

玻璃纤维膜(平均孔径0.5μm),珠海菲伯过滤材料有限公司;3(三甲氧基硅烷基)丙基二甲基十八烷基氯化铵(Si-QAS),美国Aegis公司;正硅酸乙酯(分析纯),阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇(分析纯),天津富宇精细化工有限公司;营养琼脂、大肠杆菌ATCC25922,广东环凯微生物科技有限公司。

1.2 季铵盐型抗菌玻璃纤维膜的制备

在室温下将Si-QAS、正硅酸乙酯、无水乙醇和去离子水配制成抗菌处理液,于30℃水解反应4.5h,得到可反应性抗菌处理液。将玻璃纤维膜固定于常压等离子体设备上,进行等离子体处理。将其立即放入可反应性抗菌处理液中浸泡2min,取出去除多余溶液并在室温下放置5min,随后放置在120℃烘箱中进行化学接枝反应2h。按50mL/cm²的水量用去离子水对化学接枝反应完成的样品进行洗涤。最后将样品置于80℃的烘箱中烘干30min,得到季铵盐型抗菌玻璃纤维膜。

1.3 分析与测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Thermo Nicolet is50型, Thermo Fisher Scientific公司)对样品进行测试,扫描范围4000~400cm⁻¹;采用X射线光电子能谱仪(XPS, PHI 5000 Versaprobe II型, ULVAC-PHI公司)对样品表面元素进行分析,Al Kα作为特征X射线入射光;采用热重分析仪(TG, TGA2型, Mettler-Toledo公司)对样品进行测试,由30℃升温到800℃,升温速率10℃/min,氮气气氛;采用固体表面Zeta电位仪(SurPASS 3型, Anton Paar公司)对样品进行测试,以KCl溶液为测量介质,pH测量范围为4.0~9.5。

采用“滤膜法”对样品的抗菌性能进行表征。使用布氏漏斗对菌浓度约5.0×10³CFU/mL的大肠杆菌菌悬液进行膜过滤。操作条件如下:将无菌膜片样品放入无菌布氏漏斗内,打开真空泵,然后缓慢倒入600mL菌悬液,待样品表面悬菌液被抽干后取出样品,接触菌悬液的膜面向下贴在半凝固的营养琼脂培养基表面,室温凝固后倒置培养基,在37℃的生化培养箱中培养24h。

采用“振荡法”对样品的抗菌性能进行表征。根据《GBT 20944.3—2008 纺织品 抗菌性能的评价》标准方法进行抗菌测试,其中本测试菌悬液浓度为3.8×10⁴CFU/mL,振荡条件为35℃、150r/min、20min。

抗菌稳定性测试方法。采用死端过滤装置对膜样品进行通水过滤。操作条件如下:深圳自来水,进水压力0.25MPa,温度25℃,出水流速4L/min,分别通水0L/m²、100L/m²、300L/m²和500L/m²。通水过滤后取出放入50℃烘箱中烘干。最后采用“振荡法”表征样品的抗菌性能。

2 结果与讨论

2.1 改性玻璃纤维膜的结构与性能分析

2.1.1 FT-IR 分析

图1为原玻璃纤维膜和改性玻璃纤维膜的FT-IR谱图。由图可见,改性后的玻璃纤维膜在1338.35cm⁻¹处出现了C—N特征吸收峰,722.67cm⁻¹处为分子中(CH₂)_n(n≥4)亚甲基链的特征吸收峰,表明季铵盐分子成功接枝到玻璃纤维膜表面。

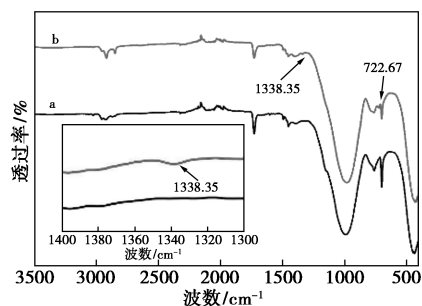


图1 原玻璃纤维膜(a)和改性玻璃纤维膜(b)的FT-IR谱图(插图为局部放大图)

2.1.2 XPS 分析

图2为原玻璃纤维膜和改性玻璃纤维膜的N元素XPS谱图。由图可见,改性玻璃纤维膜出现了两个电子峰,第一个电子峰位于399.5eV,这是由于等离子体处理过程中空气中的氮气被电离成离子

化,然后溅射进入玻璃纤维膜基体材料中,形成了掺杂进入纤维材料的间隙 N 原子;第二个子峰位于 402.3eV,这是典型的季铵盐结构中的 C—N 键^[8-9],XPS 测试结果充分说明季铵盐成功接枝到玻璃纤维膜表面。

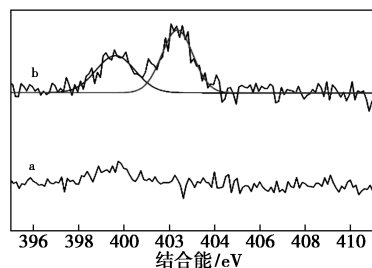


图 2 原玻璃纤维膜(a)和改性玻璃纤维膜(b)的 N 元素 XPS 谱图

2.1.3 TG 分析

由 TG 测试改性玻璃纤维膜的季铵盐百分含量,结果见图 3。由图可见,3 种膜的热稳定性表现出相似的变化规律,热分解过程分为 5 个阶段。第一阶段是 150℃ 以下的吸附水和其他气态物质的溢出阶段。由于膜生产过程中添加了聚丙烯酸粘结剂,第二阶段为 150~380℃ 区间,约 2% 的质量损失可能为该粘结剂的少量挥发。第三阶段为 380~450℃ 区间,是粘结剂和季铵盐分子中 C—C 链的热分解、分解产生的小分子的挥发阶段。第四阶段为 450~650℃ 区间,主要是玻璃纤维膜与季铵盐分子间连接的 Si—O—Si 键的断裂引起的失重,可反应出这两种物质发生了化学接枝反应。第五阶段为 650~800℃ 区间,氧化硅的结构垮塌和少量有机碳残余物的分解溢出阶段。其中,纤维 Si—O 结构开始垮塌(>650℃),改性玻璃纤维膜和等离子处理的玻璃纤维膜的质量差为 2.5%。这说明接枝季铵盐的量占纤维总重的 2.5%。

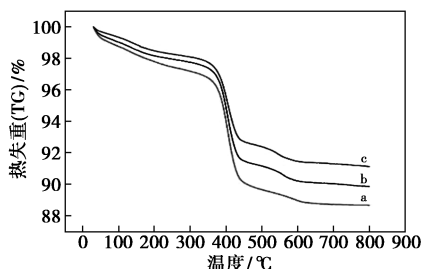


图 3 改性玻璃纤维膜(a)、原玻璃纤维膜(b)和等离子体活化玻璃纤维膜(c)的 TG 曲线图

2.1.4 Zeta 电位分析

图 4 为原玻璃纤维膜和改性玻璃纤维膜的 Zeta 电位图。由图可知,在 pH=4~9.5 的测试范围内,

改性玻璃纤维膜的 Zeta 电位明显高于原玻璃纤维膜的 Zeta 电位。pH=7 时,原玻璃纤维膜的 Zeta 电位为 -62.87mV,改性玻璃纤维膜的 Zeta 电位为 51.12mV。Zeta 电位测试结果表明,接枝季铵盐后,引入带正电荷的季铵盐分子,从而使膜的 Zeta 电位显著升高,能够增强对带负电性的细菌的吸附。

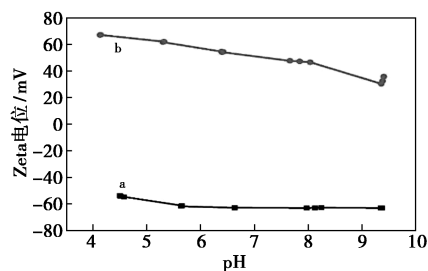


图 4 原玻璃纤维膜(a)和改性玻璃纤维膜(b)的 Zeta 电位图

2.2 抗菌性能分析

2.2.1 改性玻璃纤维膜的抗菌性能-滤膜法

图 5 为原玻璃纤维膜和改性玻璃纤维膜的贴片培养图。由图可见,原玻璃纤维膜片周围长出大量菌落,说明原玻璃纤维膜本身不具有抗菌性能。改性玻璃纤维膜片周围几乎没有菌落生长,抗菌边界清晰,说明接枝的季铵盐对膜表面的细菌起到了优越的杀菌效果,而且对细菌的生长繁殖也起到了一定的抑制作用。

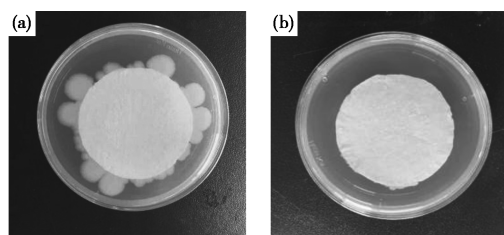


图 5 原玻璃纤维膜(a)和改性玻璃纤维膜(b)的贴片培养图

2.2.2 改性玻璃纤维膜的抗菌性能-振荡法

原玻璃纤维膜和改性玻璃纤维膜的抗菌测试(振荡法)结果见表 1。由表 1 可见,两种膜接触细菌 1min 分别可使 10.5% 和 13.2% 的大肠杆菌失活,这主要是细菌粘附在纤维表面导致的^[10]。接触 20min 后,在原玻璃纤维膜体系中,细菌发生了繁殖,导致细菌量的增大。改性玻璃纤维膜在与细菌接触 20min 可杀死 98.5%。这是因为改性玻璃纤维膜表面季铵盐的存在,细菌与膜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长碳链可穿入细胞膜使细菌失活,从而达到杀菌

的目的。抗菌测试结果表明季铵盐改性后的玻璃纤维膜具有明显的抗菌性能。

表1 原玻璃纤维膜和改性玻璃纤维膜的抗菌测试结果

样品	接触“1min”的 抗菌率/%	接触“20min”的 抗菌率/%
原玻璃纤维膜	10.5	—
改性玻璃纤维膜	13.2	98.5

2.2.3 抗菌稳定性评价

过滤水量对抗菌性能的影响见图6。由图可见,改性玻璃纤维膜经自来水过滤后,抗菌率出现缓慢降低趋势。这是由于随着过滤水量增多,膜表面被越来越多的细菌残骸和其他污染物覆盖。在抗菌实验时,导致膜表面的部分季铵盐分子活性基团无法与细菌接触,削弱了膜材料吸附细菌和杀菌的能力。但过滤500L/m²水后,膜材料的抗菌率仍然保持在95%以上,这说明改性玻璃纤维膜具备良好的抗菌稳定性。

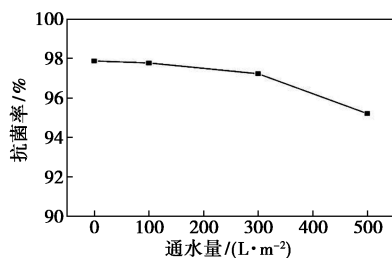


图6 过滤水量对抗菌性能的影响

3 结论

采用等离子体表面活化法和表面化学接枝法制备了季铵盐型抗菌玻璃纤维膜。FT-IR、XPS 及 TG 测试表明:抗菌剂成功接枝到玻璃纤维膜上,季

铵盐接枝量约为2.5%。Zeta 电位测试表明:季铵盐改性的玻璃纤维膜表面带正电荷,而未改性玻璃纤维膜表面显负电。抗菌性能测试表明:改性后的玻璃纤维膜对大肠杆菌具有优秀的杀菌性能,接触20min后对浓度为 3.8×10^4 CFU/mL的大肠杆菌抑菌率达到98.5%。且经过通水处理500L/m²后,仍保持了良好的抗菌性能,满足持久抗菌的要求。

参考文献

- [1] 刘新年,张红林.玻璃纤维新的应用领域及发展[J].陕西科技大学学报,2009,27(5):169-171.
- [2] 陈建龙.溶菌酶在高效空气玻纤滤材上的固定化及其应用研究[D].兰州:兰州大学,2006.
- [3] 杨皓程,陈一夫,叶辰,等.有机-无机复合多孔膜制备与应用[J].化学进展,2015,27(8):1014-1024.
- [4] 李果.长效抗菌材料在饮用水净化中的应用技术研究[D].成都:西南交通大学,2018.
- [5] 李志军,程光旭.等离子体处理在玻璃纤维增强聚丙烯复合材料中的应用[J].中国塑料,2000,14(6):45-49.
- [6] Guruvanket S, Rao G M, Komath M, et al. Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene[J]. Applied Surface Science, 2004, 236(1-4): 278-284.
- [7] Song J, Kong H, Jang J. Bacterial adhesion inhibition of the quaternary ammonium functionalized silica nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 82(2): 651-656.
- [8] Kistamah N, Carr C M, Rosunee S. X-ray photoelectron spectroscopic study of tencel treated with a cationic β -cyclodextrin derivative[J]. Surface and Interface Analysis, 2009, 41(9): 710-713.
- [9] Caschera A, Mistry K B, Bedard J, et al. Surface-attached sulfonamide containing quaternary ammonium antimicrobials for textiles and plastics[J]. RSC Advances, 2019, 9(6): 3140-3150.
- [10] 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:2019-09-20

(上接第161页)

- [7] 王忠强,胡国胜,张静婷,等.熔融聚合耐高温聚酰胺的非等温结晶动力学研究[J].材料导报,2017,31(6):161-170.
- [8] Jape S P, Deshpande D. Nonisothermal crystallization kinetics of nylon 66/LCP blends[J]. Thermochimica Acta, 2017, 655: 1-12.
- [9] 师文博,胡国胜,张静婷,等.半芳香族耐高温 PA10T/1010 的非等温结晶动力学研究[J].工程塑料应用,2016,44(3):100-104.
- [10] Mandelkern L. Crystallization of polymers[M]. New York: McGraw-hill Press, 1964, 254-257.
- [11] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by D.S.C[J]. Polymer, 1978, 19(10): 1142-1144.
- [12] 张声春,韩冰,张春祥,等.半芳香共聚尼龙 6T/6 的非等温结

晶动力学研究[J].塑料工业,2013,41(11):91-94.

- [13] 王忠强,胡国胜,周秀苗.原位增容 PA6/PE-HD 共混物的非等温结晶动力学研究[J].中国塑料,2011,25(2):52-59.
- [14] 莫志深.一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法[J].高分子学报,2008(7):656-661.
- [15] Wang Zhongqiang, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of Nylon 10T and Nylon 10T/1010 copolymers: effect of sebacic acid as a third comonomer[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017, 25(7): 963-970.
- [16] Kissinger H E, Chem A. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 2002, 29(11): 1702-1706.

收稿日期:2019-02-20

修稿日期:2019-04-08