http://pmse.scu.edu.cn

原子转移自由基聚合法制备氮卤胺型抗菌棉织物及性能

彭盼盼[1,2]，杨建军[1]，程传政[2]，吴庆云[1]，吴明元[1]，张建安[1]，刘久逸[1]

（1. 安徽大学 化学化工学院 安徽省水基高分子材料高性能化工程实验室，安徽 合肥 230601；
2. 中盐安徽红四方股份有限公司，安徽 合肥 231602）

摘要：合成了氮卤胺前驱体2-(3-(6-甲基-4-氧-1,4-二氢嘧啶-2-基)脲基)甲基丙烯酸乙酯(SCMHBMA)，通过原子转移自由基聚合(ATRP)法接枝在棉织物表面，制备出棉织物接枝SCMHBMA聚合物(Cotton-g-PSMA)，通过氯化处理得到抗菌棉织物。探究了棉织物接枝前后的元素变化、热力学性能等，并对氯化后的棉织物进行储存稳定性、洗涤耐久性和抗菌性能测试。结果表明，氯化棉织物(Cotton-g-PSMA-Cl)经过5次洗涤和60 d常规储存后，活性氯浓度(Cl^+%)仅分别降低22%和18%，并且降低的活性有效氯可以通过简单的再氯化作用得到有效的提高。在抗菌测试中，抗菌棉织物Cotton-g-PSMA-Cl与金黄色葡萄球菌和大肠杆菌接触1 min后，基本杀灭100%菌株。合成出的氮卤胺型抗菌棉织物表现优异的抗菌性能，在长期抗菌领域具有广阔的应用前景。

关键词：氮卤胺；抗菌；棉织物

中图分类号：TS195.5+8　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555(2023)08-0017-09

棉花作为天然纤维素材料之一，因其对皮肤无刺激、耐磨性好等特点，被广泛应用于保健、医疗、运动服装、卫生用品等领域。然而，由于环境的日益恶化，棉织物在使用中容易受到细菌、病毒和真菌的感染，尤其是天然棉纤维，从而引起棉织物的接触感染和损伤。值得庆幸的是，棉花作为一种天然纤维素，其自身结构中含有大量具有—OH基团的多糖和少量的羧酸基团，赋予了棉织物较好的可塑性。因此，研究人员通过化学方法将具有各种功能的结构单元引入到棉织物中，从而赋予棉织物新的优良性能，如抗菌活性[1,2]。

目前，银离子、季铵盐、氮卤胺化合物、壳聚糖等多种抗菌剂已被广泛应用于抗菌棉织物的制备。在上述抗菌物质中，氮卤胺前驱体因其高效、快速、耐用、可充电和广谱抗菌等特性，成为研究人员青睐的杀菌剂[3]。这类氮卤胺化合物，通过将N—H基团卤化成强氧化的N—Cl或N—Br抗菌单元，游离的卤素阳离子具有强氧化性，具有良好的杀灭各种真菌、细菌等微生物的能力。

Ren等[4]通过三步聚合法合成了一种氮卤胺型生物杀菌单体3-(4'-乙烯苄基)-5,5-二甲基乙内酰脲(VBDMH)，并在棉织物表面形成抗菌薄膜。再经氯化处理的高分子棉织物可有效地灭活金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。然而这种制备方法相对复杂，不利于产业化。Tian等[5]制备了一种经济的商业化氮卤胺化合物亚甲双丙烯酰胺(MBA)，通过在水溶液中催化反应接枝在棉织物上，接枝后的棉织物经氯化处理后，选取金黄色葡萄球菌和大肠杆菌进行测试，抗菌性能优良，但该方法存在接枝率不理想等问题。迄今为止，已有报道的制备方法的不足之处主要有副反应、多步反应导致的不可控性和棉纤维主链的不理想降解。因此，如何将抗菌药物引入棉织物中成为研究人员关注的热点。

在众多聚合技术中，原子转移自由基聚合(ATRP)具有很多的优势。自2002年来，Carlmark等首次运用ATRP法实现对纤维素表面的改性接枝后，近十多年来，ATRP方法广泛应用于纤维素的改性接枝。该方法可以防止副产物的产生，并有效地

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0179
收稿日期：2022-10-27
基金项目：安徽省水基高分子材料高性能化工程实验室2022年度开放课题；博士后项目资助
通讯联系人：杨建军，主要从事高分子复合材料及高分子材料流变学研究，E-mail：andayjj@163.com

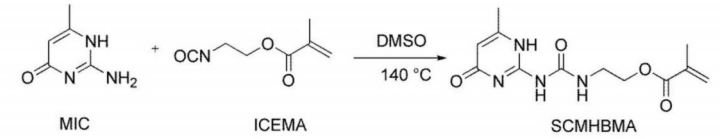


Fig. 1 Synthesis procedure of SCMHBMA

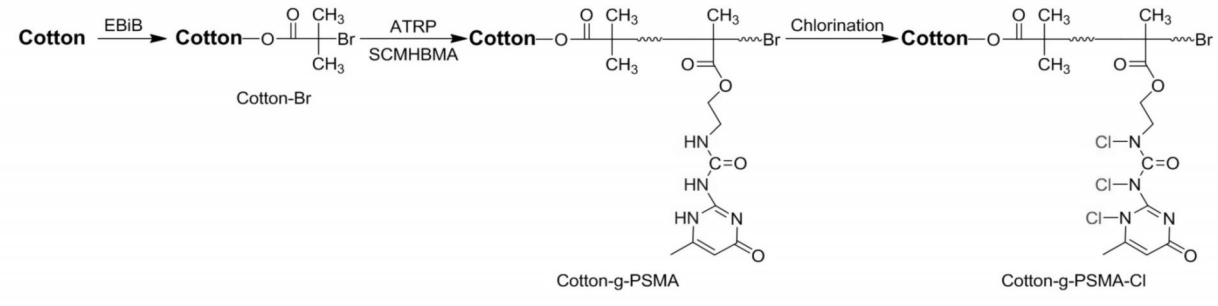


Fig. 2 Synthesis flow chart of Cotton-g-PSMA and Cotton-g-PSMA-Cl

制备可控的聚合物接枝在各种基底上[6,7]。此外，ATRP的聚合条件温和，有利于保护底物不受损伤。然而将氮卤胺型前驱体通过ATRP法直接接枝到棉织物上，采用卤化制备抗菌棉织物的相关内容鲜有报道。此方法制备的抗菌棉织物具有优异的抗菌性能和耐洗涤性能，通过简单的家用消毒液洗涤再卤化可保持持久的抗菌性能。

本文在温和条件下，采用原子转移自由基聚合（ATRP）方法，制备出氮卤胺型抗菌棉织物。合成丙烯酸酯类氮卤胺前躯体2-(3-(6-甲基-4-氧-1,4-二氢嘧啶-2-基)脲基)甲基丙烯酸乙酯(SCMHBMA)和棉基ATRP大引发剂Cotton-Br。在ATRP大引发剂存在下，常温聚合制备了氮卤胺基接枝抗菌棉织物共聚物Cotton-g-PSMA。该方法聚合过程中基本没有副产物，聚合条件温和，制备得到的抗菌目标物接枝率高。此外，本文还研究了功能化棉织物经氯化处理后对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌活性，并对抗菌棉织物的稳定性和再氯化能力进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酰乙酸乙酯（FEMA）、异辛酸亚锡（T-9）、2-溴异丁酸乙酯（EBiB）：分析纯，麦克林试剂；乙醇（EA）、盐酸（HCl）、甲醇（ME）、溴化铜、N,N-二甲基二甲酰胺（DMF）：分析纯，国药集团；三乙胺（TEA）、溴异丁酰溴（BiBB）、三[2-(二甲氨基)乙基]胺（Me6Tren）：分析纯，阿拉丁试剂；甲基丙烯酸异氰基乙酯（ICEMA）：分析纯，百灵威科技；2-氨基-4-羰基-6-甲基嘧啶（MIC）：自制，质量分数≥99.9%；棉布（Cotton）：合肥长江批发市场；家用漂白剂：永辉超市；去离子水：实验室自制；*Staphylococcusaureus*（*S. aureus*）ATCC29213，*Escherichia coli*（*E. coli*）ATCC25922：中科院微生物研究所。

傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）：VERTEX-80型，德国Bruker公司；热重分析仪（TGA）：JTGA-5500型，珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司；冷场扫描电子显微镜（SEM）：S-4800型，日本Hitachi公司；X射线光电子能谱分析仪（XPS）：ESCALAB 250Xi型，美国Thermo-VG Scientific公司；耐洗色固度测试仪：SW-12J，浙江大荣纺织仪器公司；微量移液枪：7030301008，大龙兴创实验仪器公司；智能恒温恒湿培养箱：YKHWS，右科仪器设备有限公司；洁净工作台：VD650，邦西仪器科技(上海)有限公司；电气测试机：CMT-2203型，美国MTS公司；加热磁力搅拌器：C-MAG-HS7型，艾卡仪器设备有限公司。

1.2 氮卤胺前驱体的制备

参照文献报道[8]的方法制备了氮卤胺前驱体（SCMHBMA），反应式如Fig.1。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$)：δ12.95 (s, 1H), 11.92 (s, 1H), 10.47 (s, 1H), 6.20 (s, 1H), 5.77 (s, 1H), 5.52 (s, 1H), 4.24 (s, 2H), 3.73 (s, 2H), 2.21 (s, 3H), 1.91 (s, 3H)。

1.3 大分子引发剂Cotton-Br的制备

在150 mL的史莱克反应瓶中,加入单片大小(3 cm×3 cm)的棉织物5 g,8 mL BiBB和15 mL的TEA搅拌分散在75 mL DMF溶剂中。室温下密封烧瓶搅拌24 h。反应结束后,用丙酮和水交叉清洗棉织物多次后,制备的Cotton-Br在50 ℃真空干燥12 h后备用。

1.4　ATRP法在棉织物上接枝SCMHBMA聚合物(Cotton-g-PSMA)

在100 mL史莱克反应瓶中加入40 mL DMF,升温至45 ℃,先加入23 g SCMHBMA,磁力搅拌分散溶解均匀,再加入2 g大分子引发剂Cotton-Br和10 mg自由基引发剂EBiB,23 uL配体Me6Tren(0.086 mmol),0.5 mL(5 mg/mL)$CuBr_2$溶液,通过氮气置换整个反应体系20 min后密封反应瓶。通过注射器加入配置好的氮气保护的T-9(10 mg/mL)0.5 mL,升温至60 ℃高速搅拌反应48 h。反应结束后的棉织物依次通过DMF、丙酮冲洗,确保棉织物上吸附的反应物被清洗干净,再真空干燥24 h得棉织物接枝聚合物Cotton-g-PSMA(Fig.2)。由自由基引发剂EBiB引发的SCMHBMA聚合物通过沉淀在甲醇溶液中,过滤,冲洗、真空干燥至质量不变后备用,GPC测试的M_n约为4.8727×10^4。

1.5　测试与表征

1.5.1　FT-IR和NMR分析:将棉织物样品通过傅里叶变换红外光谱仪进行分析,扫描范围600~4000 cm^{-1};核磁共振氢谱分析的溶剂为$CDCl_3$。

1.5.2　XPS分析:采用X射线光电子能谱(XPS)仪对棉织物样品表面进行元素分析。

1.5.3　SEM分析:将棉织物样品剪成小方块,分别粘贴在铜制圆盘样品台上喷金10 s处理后,装样检测,调整合适倍率观察表面面微观结构。加速电压为3 kV。

1.5.4　TGA分析:取适量干燥后的棉织物样品,在氮气(气体流速20 mL/min)氛围下进行热重分析,温度区间为30～800 ℃,升温速率为10 ℃/min。

1.5.5　GPC分析:通过凝胶渗透色谱测试聚合物样品的相对分子质量及其分布。以四氢呋喃为溶剂、聚苯乙烯为标准样品。

1.5.6　Cotton-g-PSMA的氯化和有效氯滴定:用2%的次氯酸钠溶液(NaClO)家用漂白剂在室温下加入稀盐酸(6 mol L)调节pH值为7。取100 mL上述漂白液于烧杯中加入接枝改性棉织物Cotton-g-PSMA,密封后磁力搅拌30 min后用镊子取出,再用大量无离子水冲洗,直至表面没有游离的氧化氯和吸附的其他杂质。拧干后在50 ℃真空干燥箱干燥24 h,得到的氯化接枝棉织物命名为Cotton-g-PSMA-Cl。Cotton-g-PSMA-Cl的有效氯通过碘量/$Na_2S_2O_3$法测定[9],计算公式如式(1)

$$Cl^+\% = \frac{N\times V\times 35.45}{2W} \tag{1}$$

式中:Cl^+%——氯化后棉织物样品上氧化氯的质量分数:N和V——滴定用$Na_2S_2O_3$的浓度(单位:mol/L)和体积(单位:L);W——Cotton-g-PSMA-Cl样品的质量,g。

1.5.7　Cotton-g-PSMA-Cl的洗涤耐久性和储存稳定性试验:采用美国纺织测试AATCC标准61-1996的试验方法对棉织物Cotton-g-PSMA-Cl的洗涤耐久性进行评价[10]。将150 mL含有0.15% AATCC标准洗涤剂的洗涤液加入到0.0381 m的不锈钢洗涤罐中,并加入50个不锈钢球,将棉织物样品放入洗涤罐中,设定转速42 r/min,温度49 ℃,洗涤45 min。该测试方法每个洗涤周期相当于5次普通洗衣机洗涤。经测试机0,1,3,5和10次洗涤后,用碘滴定法测定活性氯的浓度。每个棉织物样品检测3次,并给出平均值。参照报道的方法评价制备的棉织物Cotton-g-PSMA-Cl的贮存稳定性[11],将棉织物Cotton-g-PSMA-Cl置于室温、黑暗环境中保存,在静态贮藏0 d,7 d,15 d,30 d和60 d后,测定样品的有效氯含量。

1.5.8　抗菌性能测试:采用测试标准AATCC 100-2004来测试氯化前后棉织物的抗菌性能,并选择大肠杆菌(*E.coli*,ATCC25922)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*,ATCC29213)作为测试菌种[12]。首先将棉织物样品剪成2.54 cm×2.54 cm的大小,并在紫外灯下杀菌处理。将培养好的菌液用微量移液枪移取25 μL滴加在棉织物样品的中心位置,取另一块相同大小的同种棉织物样品覆盖在表面,然后在棉布的上面使用灭菌载玻片盖住以保证菌液与棉织物的完全接触。放入恒温恒湿培养箱培养一定时间后,将棉织物转移至含有0.2 mol/L硫代硫酸钠溶液的大试管中,搅拌涡流3 min,确保细菌能够分散于整个溶液中。取100 μL分散好的菌液于提前准备好的装有胰蛋白酶培养基的培养皿中,盖上盖子放入37 ℃恒温恒湿培养箱中培养24 h后取出,根据细菌的数量从而判定棉织物样品的抗菌性能。每个样品做3组平行试验,结果取平均值。

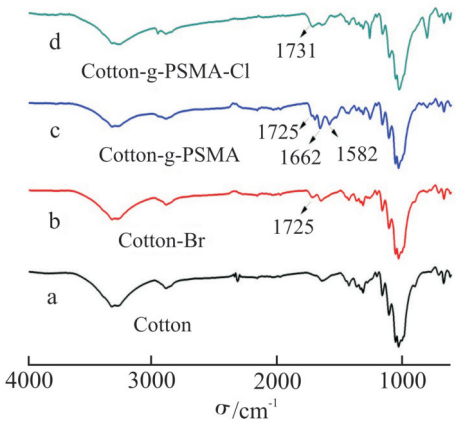


Fig. 3 FT-IR spectra of pristine Cotton, Cotton-Br, Cotton-g-PSMA and Cotton-g-PSMA-Cl

2 结果与讨论

2.1 改性棉织物的FT-IR分析

采用傅里叶红外光谱对聚合过程各阶段的合成产物进行了结构表征，结果如Fig.3所示。谱线b为制备的Cotton-Br红外光谱图，与谱线a原始棉织物（Cotton）的红外光谱图对比可以发现，Cotton-Br红外光谱图在1725 cm^{-1}处出现了新的羰基伸缩振动特种吸收峰，说明BiBB成功接枝到棉织物表面，制备出了Cotton-Br大分子引发剂。谱线c为接枝氮卤胺抗菌前驱体SCMHBMA后的棉织物Cotton-g-PSMA红外光谱图。由谱线b与谱线c的对比可知，在Cotton-g-PSMA红外光谱图中出现了1582 cm^{-1}和1662 cm^{-1}的新的特征吸收峰。该处出现的特征吸收峰主要是氮卤胺前驱体SCMHBMA上的酰胺基和尿羰基的红外吸收峰[13]，从而验证了棉织物的表面成功接枝了氮卤胺聚合物SCMHBMA。

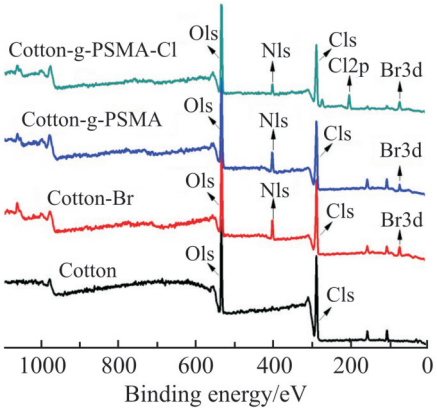


Fig. 4 XPS spectra of pristine Cotton, Cotton-Br, Cotton-g-PSMA and Cotton-g-PSMA-Cl

2.2 改性棉织物的XPS分析

采用XPS分析对聚合过程各阶段产物表面化学成分进行了进一步的测试表征，结果如Fig.4所示。在原始棉织物Cotton图中，主要检测到O1s和C1s吸收峰，这是因为原始棉织物主要化学元素为C，O和H。接枝酰溴BiBB和大分子引发剂Cotton-Br表面XPS分析图中出现了70.1 eV和400.1 eV的能量吸收峰。这2处能量吸收峰主要是BiBB上的Br3d和N1s能谱吸收带，说明BiBB已经成功接枝到棉织物表面[14]。在接枝氮卤胺前驱体SCMHBMA后制备的Cotton-g-PSMA棉织物表面XPS能谱图中，可以看到峰的位置基本没有变化，这主要是因为接枝的氮卤胺前驱体SCMHBMA聚合物与棉织

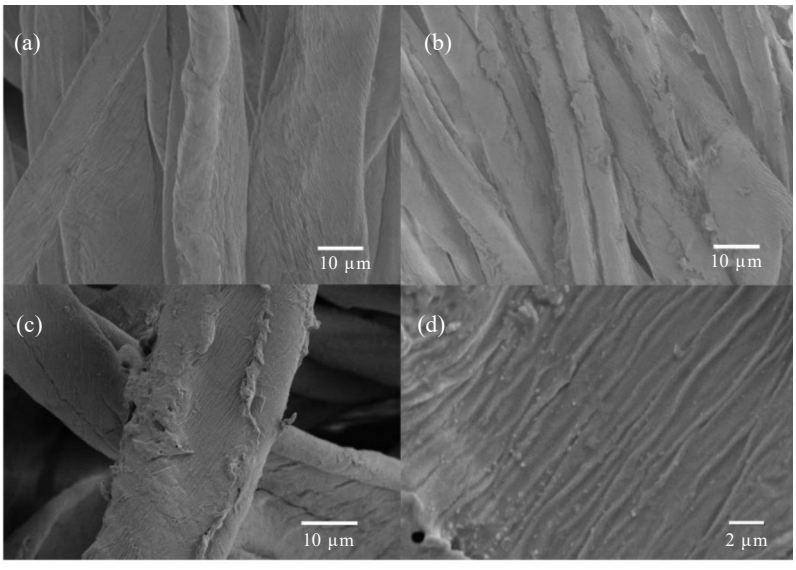


Fig. 5 SEM images of (a)pristine Cotton, (b)Cotton-Br, (c)Cotton-g-PSMA and (d)partial enlarged view of Cotton-g-PSMA

物自身元素组成相似，仅由 C，N，O 和 H 元素组成。因此，通过 XPS 能谱分析可以得出，成功制备出了氮卤胺型抗菌棉织物。

2.3　改性棉织物的 SEM 表征

通过 SEM 对原始棉织物以及改性聚合过程各阶段产物表面形态进行了观察，结果如 Fig.5 所示。在 Fig.5(a)中可以观察到，原始棉纤维表面光滑并有着规则的沟壑和扭曲的形态[15]。接枝酰溴 BiBB 后，可以看到棉织物 Cotton-Br 表面形态存着这明显变化。从 Fig.5(b)可以看出，Cotton-Br 表面粗糙度明显增加。这主要是由于棉织物表面的 O—H 键断裂后接枝 BiBB 的结果。Fig.5(c) 为进一步接枝 SCMHBMA 氮卤胺前驱体后的棉织物表面形态。从图中可以看出，Cotton-g-PSMA 表面有无规则条状突起，且出现明显颗粒状物质。通过对 Cotton-g-PSMA 表面局部区域放大倍率观察，可以看到，在 Fig.5(d)中棉织物表面覆盖着大量规则的颗粒状物质，这可能是接枝的 SCMHBMA 前驱体颗粒，从而说明 SCMHBMA 被接枝到棉织物表面。

2.4　棉织物的氯化及特性分析

通过 ATRP 反应接枝氮卤胺前驱体 SCMHBMA 后的棉织物 Cotton-g-PSMA 在次氯酸钠溶液中氯化 30 min 后制得 Cotton-g-PSMA-Cl 抗菌棉织物。Fig.3 中，谱线 d 为氯化后的棉织物 Cotton-g-PSMA-Cl 红外图，相对于未氯化的 Cotton-g-PSMA 棉织物红外图（谱线 c），谱线 d 中的 1582 cm^{-1} 处的酰胺基弯曲振动吸收峰消失，这主要是由于经过氯化作用后 N—H 被转化为 N—Cl。而 1725 cm^{-1} 处的羰基峰转移至 1731 cm^{-1} 处，这与文献报道的氯化后羰基向高位转移相符[16]。

为了进一步验证 Cotton-g-PSMA 经过氯化作用后表面 N—H 转化为 N—Cl，对氯化后的棉织物 Cotton-g-PSMA-Cl 进行 XPS 测试分析，如 Fig.6 的谱线 b 所示。从氯化后的棉织物 Cotton-g-PSMA-Cl 表面元素分析可以看出，在 200.3 eV 处出现了新的 XPS 能谱吸收带，这对应的为 Cl2p 的特征吸收峰，这说明经过氯化作用后，Cotton-g-PSMA-Cl 棉织物表面存在氯原子。此外，通过对 Cotton-g-PSMA 和 Cotton-g-PSMA-Cl 的 N1s 高分辨能谱图的对比分析可以看出，在未氯化棉织物 Cotton-g-PSMA 中 N1s 的峰值约在 400 eV，这一般认为是结构中的 N—H 键峰值。而经过氯化作用后，N1*s* 的峰值移至 401 eV，归属于 Cotton-g-PSMA-Cl 接枝的氮卤胺聚合物的 N—Cl。这一现象被认为是由于 Cl 的电负性高的原因，这与有关报道的氮卤胺型聚合物氯化后 N1s 向高结合能方向转移相吻合[15]，因此，通过 FT-IR 和 XPS 分析表明，Cotton-g-PSMA 经过氯化作用后表面 N—H 转化为 N—Cl，成功实现氮卤胺型抗菌棉织物 Cotton-g-PSMA-Cl 的制备。

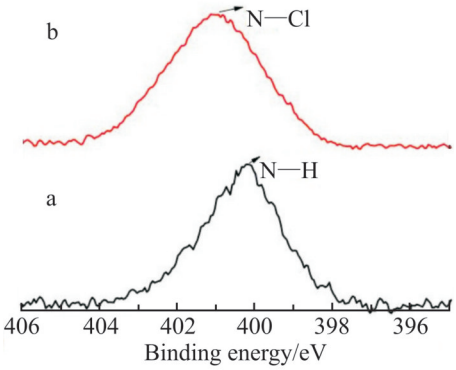


Fig. 6　N1s core-level spectra of (a)Cotton-g-PSMA and (b)Cotton-g-PSMA-Cl

2.5　抗菌棉织物的热力学性能分析

通过热重分析，探究原始棉 Cotton 以及接枝氮卤胺的抗菌棉织物的分解过程和热稳定性，结果如 Fig.7 所示。由曲线 a 可以看出，原始棉织物 Cotton 拥有较为稳定的热力学性能，最分解温度达到 294.6 ℃。曲线 b 为棉织物接枝 BiBB 后的 Cotton-Br 热重曲线图，可以看出 Cotton-Br 热稳定性较原始棉织物存在明显下降，最大热分解温度降至 198.3 ℃。这可能是由于溴烷基单元的引入在加热时容易分解并释放 HBr，而形成的 HBr 会进一步催化棉织物的进一步降解[17]。曲线 c 为通过 ATRP 反应接枝氮卤胺前驱体 SCMHBMA 后棉织物热重曲线，从图中可以看出 Cotton-g-PSMA 的热稳定性优于 Cotton-Br，但仍低于原始棉布 Cotton。这可以解释为接枝 SCMHBMA 后，Cotton-g-PSMA 表面形成了稳定的高分子聚合物。此外，接枝 SCMHBMA 后会在聚合物分子键形成 H 键，H 键的作用使得聚合物热稳定性有一定程度的提升。曲线 d 为经过氯化作用后的抗菌棉织物 Cotton-g-PSMA-Cl 的热分解曲线图。从图中可以看出，Cotton-g-PSMA-Cl 的热分解温度出现较为明显的降低，这主要是由于经过氯化作用后，棉织物表层结构产生了一定的影响，最终导致分解温度的下降[18]。但值得一提的是，经过表面改性和聚合物接枝后，Cotton-g-PSMA-Cl 抗菌棉织物的残留比原始棉布 Cotton 要高得多，这在一定程度上说明制备的氮卤胺抗菌棉织物的阻燃性能相对于原始棉布要好得多，这可能是接枝的高分

子聚合物在高温燃烧后在棉织物表面形成了一层炭化层，从而对内部棉织物起到了一定的保护作用。

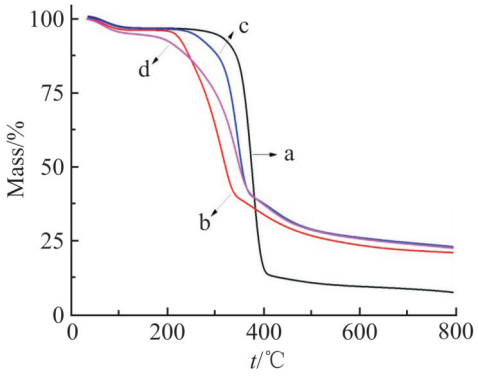


Fig. 7 TGA curves of (a)pristine Cotton, (b)Cotton-Br, (c)Cotton-g-PSMA and (d) Cotton-g-PSMA-Cl

2.6 抗菌棉织物Cotton-g-PSMA-Cl的洗涤耐久性和储存稳定性

采用实验部分所述的碘滴定法测定棉织物样品表面的氧化性有效氯的含量变化，从而对棉织物Cotton-g-PSMA-Cl的洗涤耐久性和贮存稳定性进行评价，具体结果见Tab.1。由Tab.1可知，随着洗涤次数的变化，有效氯含量也随之变化。抗菌棉织物Cotton-g-PSMA-Cl经过标准洗涤5次后（1次标准洗涤相当于5次普通洗衣机洗涤），氧化性有效氯从0.36%下降到0.28%，仅下降22%。由此可以看出合成的抗菌棉织物Cotton-g-PSMA-Cl具有良好的耐洗性，Cotton-g-PSMA-Cl上的N—Cl键在洗涤过程中相对稳定。

Tab. 1 Cotton-g-PSMA-Cl standard chlorine content after washing and rechlorination

Washing cycles	Chlorine content（Cl^+%）	Chlorine content after rechlorination（Cl^+%）
0	0.36 ± 0.01	
1	0.35 ± 0.01	
3	0.33 ± 0.01	0.35 ± 0.01
5	0.28 ± 0.01	0.32 ± 0.01
10	0.20 ± 0.01	0.27 ± 0.01

Tab.2给出了Cotton-g-PSMA-Cl在室温环境下密闭储存不同时间的有效氯变化。由Tab. 2测试数据可知，抗菌棉织物Cotton-g-PSMA-Cl在储存60 d后任然有80%的有效氯，这说明氯化后的抗菌棉织物Cotton-g-PSMA-Cl具有良好的储存稳定性，其抗菌活性较为稳定。制得注意的是，将标准洗涤5次和储存60 d后的抗菌棉织物Cotton-g-PSMA-Cl再次使用次氯酸钠进行氯化，其表面有效氯能达到0.32%和0.36%。这说明在多次洗涤或长期储存后，Cotton-g-PSMA-Cl的有效氯含量可以通过简单的氯化作用重新提高，也就是说通过简单的氯化作用，抗菌棉织物Cotton-g-PSMA-Cl的抗菌活性能在此提高。总之，通过ATRP反应接枝氮卤胺前驱体制备得到的抗菌棉织物Cotton-g-PSMA-Cl有着良好的耐洗性能和优异的储存稳定性，并拥有较好的循环使用性，具有很好的应用价值。

Tab. 2 Chlorine content of Cotton-g-PSMA-Cl for different storage time and after rechlorination

Storage time/d	Chlorine content（Cl^+%）	Chlorine content after rechlorination（Cl^+%）
0	0.36 ± 0.01	
7	0.35 ± 0.01	
15	0.32 ± 0.01	
30	0.30 ± 0.01	
60	0.29 ± 0.01	0.36 ± 0.01

2.7 抗菌性能分析

为了研究制备的氮卤胺抗菌棉织物的抗菌性能，选择金黄色葡萄球菌（*S.aureus*）和大肠杆菌（*E. coli*）为测试菌种，对原始棉布Cotton和改性接枝氮卤胺抗菌棉布氯化前Cotton-g-PSMA及氯化后Cotton-g-PSMA-Cl的抗菌性能进行了综合测试。其中相同条件下，不同样品与测试菌种经过不同时间的接触后，其杀菌率结果在Tab.3中给出。从Tab.3不同接触时间的杀菌率数据可以看出，原始棉织物在与测试菌种接触15 min后，对金黄色葡萄球菌的杀灭率只有12.1%，而大肠杆菌的杀灭率更低，只有9.5%。这些细菌的减少甚至可以解释为细菌黏附在原始棉花表面从而导致的细菌失活。也就是说，对于原始棉布其抗菌性能是非常差的，因此在使用过程中容易受到细菌的侵害，从而成为细菌传播和寄存的媒介。接枝氮卤胺前驱体后未经过氯化的棉布Cotton-g-PSMA也是不具备抗菌性能的。在与测试菌种接触15min后，其杀菌率和原始棉布的结果相同。但是，经过氯化后的棉织物Cotton-g-PSMA-Cl却有着良好的抗菌性能，在与测试菌种接触1 min后基本杀灭100%的测试菌种。这主要是由于经过氯化后，接枝在棉织物表层的氮卤胺前驱体SCMHBMA中的N—H结构被氯化为N—Cl结构。具有强氧化性的卤素阳离子可以对细胞膜进行破坏，进入生物细胞内部，使生物细胞酶的代谢过程和活性异常，从而致使细菌失活，氯化及抗菌过程

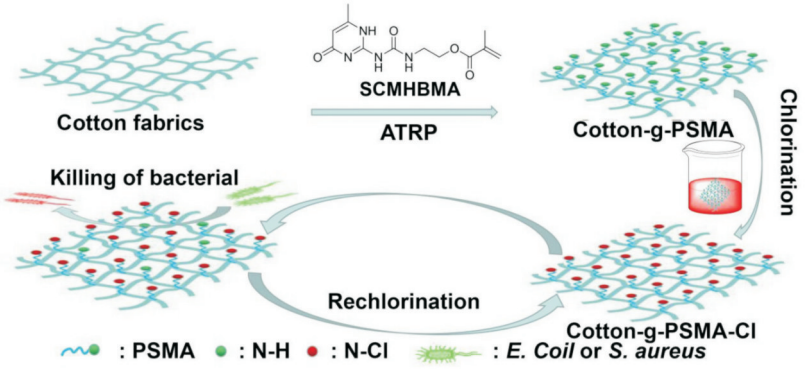


Fig. 8 Chlorination of Cotton-g-PSMA and antibacterial process of Cotton-g-PSMA-Cl

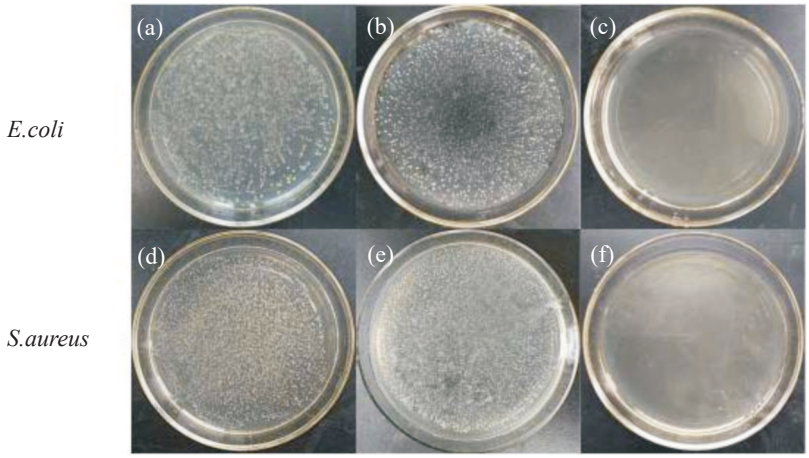


Fig. 9 Antibacterial activity of (a)pristine Cotton, (b)Cotton-g-PSMA, (c)Cotton-g-PSMA-Cl against *E. coli*, and (d) Cotton, (e)Cotton-g-PSMA, (f) Cotton-g-PSMA-Cl against S. aureus after 1 min of contact

如 Fig.8。

Tab. 3 Antibacterial test with different contact time for different cotton fabric samples

Sample	Contact time /min	Bacterial reduction/%	
		S.aureus	*E.coli*
Cotton	15	12.1	9.5
Cotton-g-PSMA	15	13.2	9.9
Cotton-g-PSMA-Cl	1	100	100
	5	100	100
	15	100	100

为了更直观地对棉织物抗菌性能进行考察与研究，在 Fig.9 中给出了不同棉织物样品与测试菌种接触 1 min 后的 24 h 菌种培养图。其中大肠杆菌的抑菌效果为 Fig.9(a~c)，金黄色葡萄球菌的抑菌结果为 Fig.9(d~f)。与预期的一样，培养基上的 *E.coli* 和 *S. aureus* 在与 Cotton-g-PSMA-Cl 接触 1 min 后在培养 24 h 后基本没有存活。但在与原始棉织物 Cotton 和未氯化的 Cotton-g- PSMA 接触 1min 后在经过 24 h 培养后存活率较好。因此，经氯化处理后棉纤维 Cotton-g-PSMA-Cl 具有良好的抗菌效果。

3　结论

在较为温和的条件下，通过原子转移自由基聚合成功地将丙烯酸酯类氮卤胺前驱体 SCMHBMA 接枝到棉织物上。将制备的 Cotton-g-PSMA 在稀释的次氯酸钠溶液中氯化，使氮卤胺前驱体上的 N—H 键转化为 N—Cl 键，从而制备出具有较好抗菌性能的氮卤胺型抗菌棉织物。通过 FT-IR，XPS，SEM，TGA 等对制备的棉织物进行了结构与性能表征，得出如下结论。

（1）氯化后的棉织物通过大肠杆菌和金黄色葡萄球菌测试，结果显示抗菌性能优异，在 1 min 的接触时间内几乎灭活了 100%的试验菌种。

（2）抗菌棉织物 Cotton-g-PSMA-Cl 有着良好的耐洗涤性能和储存稳定性，经过 10 次标准洗涤和常

温贮存60 d后，其有效氯含量损失较少。并且通过简单的再氯化作用可恢复抗菌棉表面的有效氯含量。

（3）这一新的氮卤胺接枝棉织物复合材料具有优良的抗菌性能和抗菌再生能力，存在着较好的应用潜力。

参考文献：

[1] Cai Q Q, Yang S L, Zhang C, *et al*. Facile and versatile modification of cotton fibers for persistent antibacterial activity and enhanced hygroscopicity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 38506-38516.

[2] 张孜文, 杨建军, 吴庆云, 等.γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷/聚六亚甲基胍盐酸盐在织物抗菌整理中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(12): 45-50

Zhang Z W, Yang J J, Wu Q Y, *et al*. Application of γ-glycidoxypropyltrimethoxy silane/polyhexamethylene hydrazine hydrochloride in antibacterial finishing of cottons[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(12): 45-50.

[3] Ma Y, Li J Y, Si Y, *et al*. Rechargeable antibacterial N-halamine films with antifouling function for food packaging applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 17814-17822.

[4] 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: 711-716.

[5] Tian H R, Zhai Y S, Xu C, *et al*. Durable antibacterial cotton fabrics containing stable acyclic N-halamine groups[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56: 7902-7909.

[6] Li Z, He Z J, Chen X D, *et al*. Preparation of hydrophobically modified cotton filter fabric with high hydrophobic stability using ARGET- ATRP mechanism[J]. RSC Advances, 2019, 9: 24659-24669.

[7] Wang X, Yu P X, Zhang K M, *et al*. Robust and durable polymer grafted cotton fabrics for sequential oil/water separation and heavy metal ions removal based on surface initiated ATRP[J]. Polymer, 2020, 210: 123002-123009.

[8] Beijer F H, Sijbesma R P, Kooijman H, *et al*. Strong dimerization of ureidopyrimidones via quadruple hydrogen bonding[J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120: 6761-6769.

[9] Liu Y, Li J, Li L, *et al*. Characterization and mechanism for the protection of photolytic decomposition of N- halamine siloxane coatings by titanium dioxide[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8: 3516-3523.

[10] Ma Z, Lin X, Ren X. Cellulose acetate nanofibrous membranes for antibacterial applications[J]. Recent Patents on Nanotechnology, 2019, 13: 181-188.

[11] Liu Y, He Q H, Li R, *et al*. Durable antimicrobial cotton fabrics treated with a novel N- halamine compound[J]. Fibers and Polymers, 2017, 17: 2035-2040.

[12] Li J, Liu Y, Jiang Z M, *et al*. Antimicrobial cellulose modified with nanotitania and cyclic N- halamine[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53: 13058-13064.

[13] Lewis C L, Anthamatten M. Synthesis, swelling behavior, and viscoelastic properties of functional poly(hydroxyethyl methacrylate) with ureidopyrimidinone side- groups[J]. Soft Matter, 2013, 9: 4058-4066.

[14] Yu P X, Wang X, Zhang K M, *et al*. Continuous purification of simulated wastewater based on rice straw composites for oil/water separation and removal of heavy metal ions[J]. Cellulose, 2020, 27: 5223-5239.

[15] Wu L, Xu Y, Cai L, *et al*. Synthesis of a novel multi N-halamines siloxane precursor and its antimicrobial activity on cotton[J]. Applied Surface Science, 2014, 314: 832-840.

[16] Ma K K, Liu Y, Xie Z W, *et al*. Synthesis of novel N-halamine epoxide based on cyanuric acid and its application for

antimicrobial finishing[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52: 7413-7418.

[17] Sui X F, Yuan J Y, Zhou M, *et al*. Synthesis of cellulose-graft-poly (N,N- dimethylamino- 2- ethyl methacrylate) copolymers via homogeneous ATRP and their aggregates in aqueous media[J]. Biomacromolecules, 2008, 9: 2615-2620.

[18] Dong A, Zhang Q, Wang T, *et al*. Immobilization of cyclic N-halamine on polystyrene- functionalized silica nanoparticles: synthesis, characterization, and biocidal activity[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114: 17298-17303.

Preparation of N-Haloamine Antibacterial Cotton Fabric by ATRP and Its Properties

Panpan Peng[1,2], Jianjun Yang[1], Chuanzheng Cheng[2], Qingyun Wu[1], Mingyuan Wu[1], Jian'an Zhang[1], Jiuyi Liu[1]

(*1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Engineering Laboratory of High Performance Waterborne Polymer Materials of Anhui Province, Anhui University, Hefei* 230601*, China;*

2. CNSG Anhui Hongsifang Co., Ltd, Hefei 231602, China)

ABSTRACT: An N-halamine precursor 2-(3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)ureido)ethyl methacrylate (SCMHBMA) was synthesized and the grafted SCMHBMA polymer (Cotton-g-PSMA) was prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP), the antibacterial cotton fabric was prepared through chlorination. The preparation and chlorination cotton fabric (Cotton-g-PSMA-Cl) were characterized by FT-IR, XPS, SEM and TGA. The properties of as-prepared Cotton-g-PSMA-Cl including thermal property, antibacterial efficiency, durability and stability were evaluated systematically. The results show that the chlorinated cotton-g-PSMA-Cl fabric possesses excellent antibacterial activity against *E.coli* and *S.aureus*. After 5 washing cycles and 60 d routine storage, the active chlorine concentration (Cl^+%) reduces only 22% and 18%, respectively. And the reduced Cl^+% could be effectively reverted by simple re-chlorination. Contact with *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* for 1 min, basically 100% strains are killed. The N-halamine antibacterial cotton composite with superior antibacterial performance shows a potential future application in long-term antibacterial field.

Keywords: N-halamine; antibacterial; cotton