

文章编号:1673-9981(2012)04-0246-05

季铵盐型抗菌粘胶纤维的抗菌性能研究*

王雪,林洁龙,陈水挾

中山大学材料科学研究所聚合物复合材料与功能材料教育部重点实验室,广东 广州 510275

摘 要:以粘胶纤维为基体,通过接枝含季铵基烯类单体制备了一种季铵盐型抗菌纤维材料.使用反射红外、单丝拉伸及热重分析等表征手段,考察了接枝前后粘胶纤维的结构及性能的变化.结果表明,接枝率达31%的改性纤维在200℃内失重也不超过2%,且其力学强度保持在原纤维力学强度的70%以上,能够满足实际使用的要求.抗菌试验显示,该改性抗菌纤维对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌及白色念珠菌有优越的抗菌性能,抗菌率均达到了99.99%;经过20次洗涤后该材料的抗菌率仍保持在90%以上.
关键词:粘胶纤维;季铵基;抗菌
中图分类号:TS102.6 **文献标识码:**A

粘胶纤维具有优良的吸湿性、透气性、不产生静电、染色性能好、纤度和长度可灵活调整等优点,历来被人们认为是一种高档的纺织面料.但由于粘胶纤维是以纤维素、胶原等为主要成分的有机系纤维,非常容易滋生微生物,成为微生物的生存载体,致病菌、致臭菌、真菌等微生物皆可轻易附着于织物表面,严重影响织物的穿着性能^[1-2].因此,开发一种能抑制细菌的生长繁殖和异味产生的永久抗菌粘胶纤维新品种是十分必要的.

本文报道了,通过在粘胶纤维表面接枝对皮肤安全无毒的含季铵基团的烯类单体(QAC),制备了一种广谱、安全的持久性抗菌纤维,并同时进一步提高改性纤维及织物的吸湿性和透气性,增强其穿着性能.

1 实验部分

1.1 原料

粘胶纤维(VF),吉林化纤有限公司生产;氢氧

化钠(AR),天津启轮化学科技有限公司生产;无水乙醇(AR)、硫酸亚铁铵(AR)、氯化钠(AR)、磷酸氢二钠(AR),均由广州化学试剂厂生产;磷酸二氢钾(AR),天津市福晨化学试剂厂生产;牛肉浸膏,上海中科昆虫生物技术开发有限公司生产;蛋白胨、琼脂粉,由广州环凯微生物科技有限公司生产;大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌,均由广东工业大学微生物实验室提供;洗涤剂为雕牌强效加酶无磷洗衣粉.

1.2 粘胶纤维的接枝

首先称取2g粘胶纤维(VF),将其放入100 mL的三颈烧瓶中,加入65 mL去离子水,通N₂,搅拌10 min,再加入0.08 g硫酸亚铁铵及0.6 mL的H₂O₂(浓度为30%)及35 mL含季铵基烯类单体(QAC)的混合物,然后在40℃下反应2 h,产物用去离子水洗涤,80℃下水煮除去均聚物,过滤后在60℃烘箱中真空干燥,即得改性纤维((VF-QAC). 改性纤维的接枝率按下式计算.

$$G=\frac{W_g-W_0}{W_0}\times100\%.$$
 (1)

收稿日期:2012-11-01
* 基金项目:广东省科技计划项目(2010B010800040);广东省教育部产学研结合项目(2011B090400030);
珠海市产学研合作专项资金(2010B050102024)
作者简介:王雪(1989-),女,安徽阜阳人,研究生.

式(1)中: G 为接枝率, W_0 为接枝前纤维干重, W_g 为接枝后纤维干重.通过改变接枝反应温度、时间及单体浓度等条件,可得到不同接枝率的改性纤维.

1.3 红外谱图分析及热稳定性分析

用 Nicolet 670 型红外光谱分析仪(FT-IR Analyzer),采用 ATR 反射法对原纤维及改性纤维进行红外分析.分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 $4000\sim 1000\text{ cm}^{-1}$.

采用 NetzschTG-20 型热重分析仪检测样品的热稳定性能.测试条件:保护气、吹扫气为氮气,流速分别为 40 mL/min 和 20 mL/min ;升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$,温度范围为 $35\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.4 力学性能分析及吸水率测试

使用太仓纺织厂生产的 YG001A 型纤维电子强力仪,测量纤维单丝的拉伸伸长率和断裂最大负荷值.样品夹间距(纤维长度)为 10 mm ,电子强力仪的最大拉断负荷量程为 100 cN ,纤维拉伸速度为 10 mm/min .记录单丝伸长长度及断裂强度,每个样品平行测量有效样品数不少于 7 个,计算平均值.

粘胶纤维的吸水率采用重量法测定.向干燥的纤维中通水蒸汽,直至吸附纤维质量不再变化为止.吸附前后纤维的质量的增重百分率即是吸附纤维的吸水率.样品的吸水率 W_s 按下式进行计算:

$$W_s=\frac{m_1-m_0}{m_0}\times 100\%.$$

(2)

式(2)中 m_0 和 m_1 分别为样品吸水前后的质量, g .

1.5 抗菌性能评价

根据中华人民共和国国家标准 GB/T 20944.3-2008 纺织品抗菌性能的评价中第 3 部分的振荡瓶法^[3],将 $(0.75\pm 0.05)\text{ g}$ 的纤维放入高压灭菌锅中,在温度为 $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和压强 103 kPa 条件下灭菌 15 min ,然后将其置于盛有 70 mL 的 PBS 缓冲溶液的三角瓶中,再加入 5 mL 的接种菌液.为使纤维和试验菌充分接触,在温度 $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和转速为 150 r/min 条件下,在摇床上振荡培养 18 h .最后采用稀释平板法,测定振荡后三角瓶中的活菌浓度.抗菌纤维的抗菌性能,通过测试菌的减少率来评价.抑菌率按下式计算:

$$Y=\frac{W_t-Q_t}{W_t}\times 100\%.$$

(3)

式(3)中: Y 为试样的抑菌率; W_t 为 3 个对照样经 18 h 振荡接触后,三角瓶内的活菌浓度的平均值, cfu/mL ; Q_t 为 3 个抗菌样经 18 h 振荡接触后,三角瓶内的活菌浓度的平均值, cfu/mL .

2 结果与讨论

2.1 改性纤维表面的化学结构和理化性能

图 1 为粘胶纤维接枝前后的红外谱图.从图 1 可见,与原 VF 的红外谱图相比,经过接枝改性后的 VF-QAC 在红外谱图上的吸收峰发生了相应的改变.相对于原 VF,在 1722 cm^{-1} 处出现的强吸收峰应归属于接枝单体结构中酯羰基 C=O 的伸缩特征振动峰,在 950 cm^{-1} 处出现的吸收峰应属于 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3-$ 的骨架的特征振动峰,在 1477 cm^{-1} 处出现的吸收峰应属于与 N^+ 键合的甲基的振动特征峰.这些都反映了接枝纤维结构中有接枝单体的官能基团出现,表明功能单体通过共价键结合至纤维的表面.

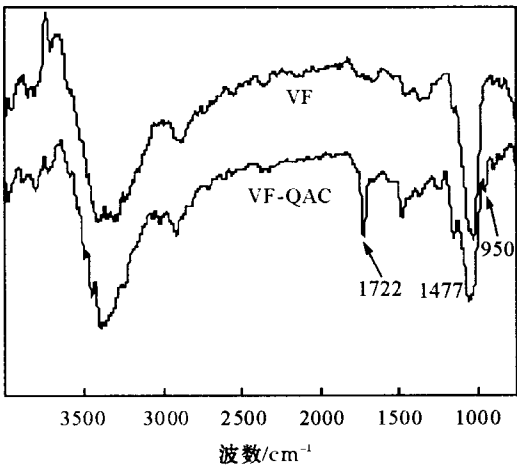


图 1 粘胶纤维接枝前后的红外谱图

Fig.1 FT-IR spectra of original and grafted viscose fiber

图 2 为不同接枝率改性纤维的强度及拉伸伸长率比较曲线.从图 2 可见,粘胶纤维经接枝改性后,平均断裂强度和断裂伸长率均有所下降,这是由于接枝过程中纤维结晶度和表面形态的改变,使纤维遭受一定的损伤,导致纤维变得脆而硬,使纤维力学性能有所下降,但 VF-QAC 具有的力学性能仍然能满足实际使用时的力学要求.

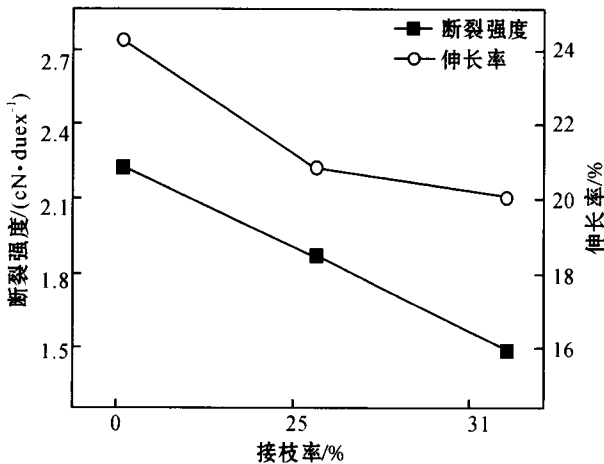


图2 不同接枝率改性纤维的强度和拉伸伸长率比较
Fig.2 Tensile tests of original and grafted fiber with different grafting degree

图3为粘胶原纤维与改性纤维的热失重曲线.从图3可以看出,改性纤维的热稳定性比原纤维的差,当接枝率为23%和31%时,改性纤维分别在246℃和239℃左右开始分解.由此可知,接枝率高的改性纤维,其热稳定性相对较差一些.不过,图3的数据也表明,即使接枝率达到31%的改性纤维,其在200℃内失重也不超过2%,这主要是由于吸附了水蒸汽所致,即在实际应用场合温度下,该改性纤维也完全保持了良好的热稳定性.

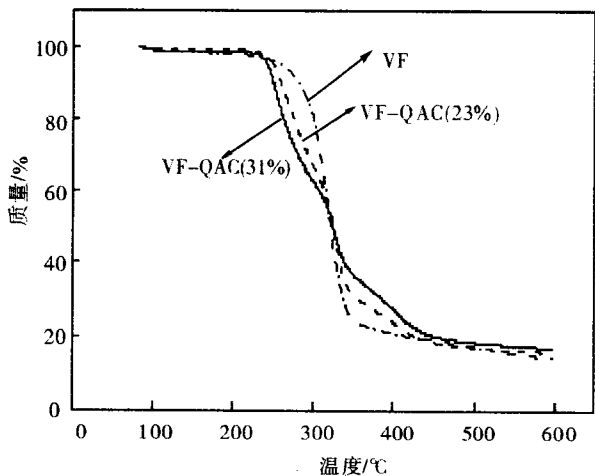


图3 粘胶原纤维与改性纤维的热失重曲线
Fig.3 TG of parent and grafted fiber with different grafting degree

图4为不同接枝率的VF-QAC的吸水率.从图4可以看出,原VF的吸水率为129%,随着接枝率的增大,吸水率也随着升高,当接枝率为20%时VF-QAC的吸水率提高到了138%.表明,接枝QAC单体后纤维吸湿性能变好,这可更好地满足实际穿着的需要.

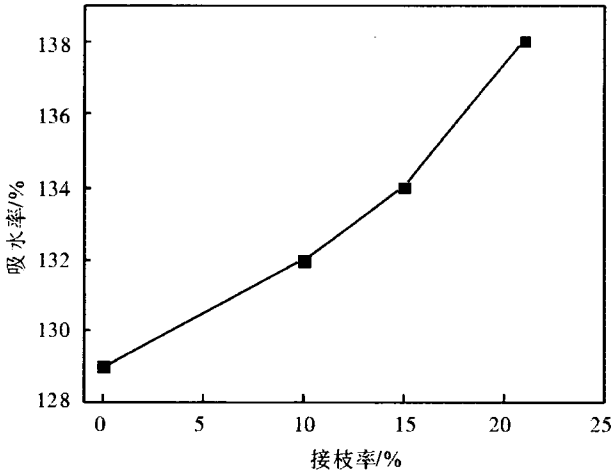


图4 不同接枝率的VF-QAC的吸水率
Fig.4 Water uptake of parent and grafted fiber with different grafting degree

2.2 抗菌性能评价

不同接枝率抗菌纤维在不同接触时间下对大肠杆菌的杀菌率的比较结果列于表1.由表1可知,以大肠杆菌为实验菌种,在接触时间为12 h,接枝率分别为12%,20%和28%时,抗菌粘胶纤维对溶液中大肠杆菌的杀菌率,随着抗菌纤维的接枝率的提高而提高.接枝率为28%的抗菌纤维VF-QAC,对溶液中大肠杆菌的抑杀率可达到98.1%.这是因为接枝率的提高,使得纤维上具有抗菌能力的季铵基团的密度也相应提高,抗菌基团与大肠杆菌的接触几率也相应增大,从而提高了抗菌纤维对细菌的杀灭率.当延长接触时间为18 h(参照国家标准)时,上述三种接枝率的抗菌纤维对溶液中大肠杆菌的杀菌率均能达到99.99%.

表 1 不同接枝率抗菌纤维在不同接触时间下对大肠杆菌的杀菌率的比较

Table 1 Antibacterial rate of grafted viscose fibers with different grafting degree against E. coli under different exposing time

接枝率/%	接触 12 h		接触 18 h	
	残余菌数/对照菌数/(cfu·mol ⁻¹)	细菌减少率/%	残余菌数/对照菌数/(cfu·mol ⁻¹)	细菌减少率/%
12	3.45×10 ³ /1.23×10 ⁴	80.0	0/1.23×10 ⁴	99.99
20	2.0×10 ² /1.02×10 ⁴	97.5	0/1.02×10 ⁴	99.99
28	2.38×10 ² /1.23×10 ⁴	98.1	0/1.23×10 ⁴	99.99

图 5 为 G=28% 时 VF-QAC 对不同菌液浓度的大肠杆菌的抗菌率. 当菌液浓度在 1×10⁴~1×10⁵ cfu/mL 之间(国家标准测试时的菌液浓度)时, 接枝率为 28% 的粘胶纤维的抗菌率达到了 99.99%, 当菌液浓度高达 1×10⁸ cfu/mL 时, 纤维的杀菌率仍能达到 85% 以上, 表明接枝改性的抗菌粘胶纤维对大肠杆菌具有良好的杀菌能力.

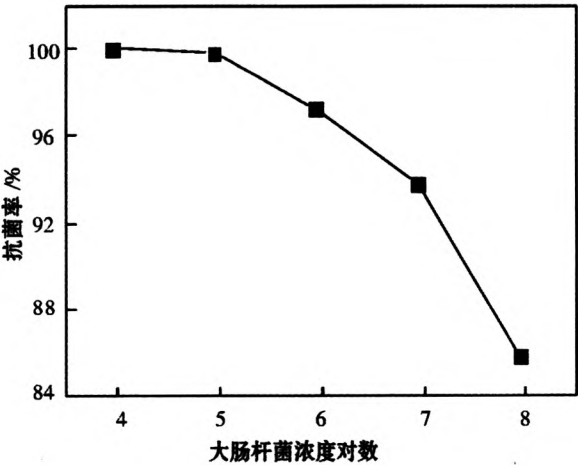


图 5 不同菌液浓度下抗菌粘胶纤维 VF-QAC (G=28%) 对大肠杆菌的抗菌率

Fig.5 Antibacterial rate of VF-QAC (grafting degree 28%) against E. coli with different concentrations

图 6 为 G=28% 时洗涤不同次数后 VF-QAC 对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌及白色念珠菌的抗菌率. 从图 6 可见, 接枝率为 28% 的粘胶纤维对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌的杀菌率均达到了 99.99%, 洗涤 20 次后该纤维对三种菌的杀菌率仍在 90% 以上, 保持了较好的杀菌效果.

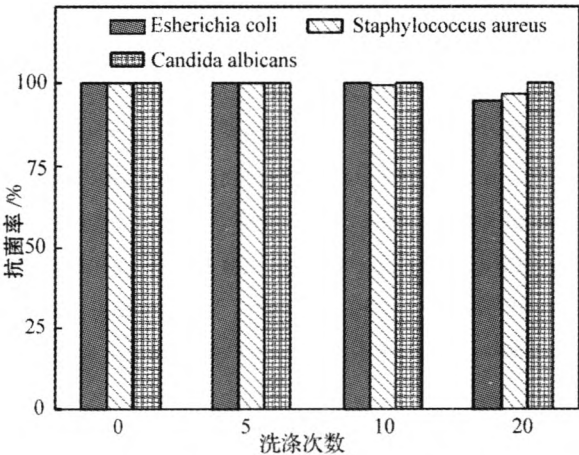


图 6 洗涤不同次数后 VF-QAC(G=28%) 对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌及白色念珠菌的抗菌率

Fig.6 Effect of washing on antibacterial activity of the Grafted fiber with 28% grafting degree

4 结 论

通过在粘胶纤维上接枝含季铵盐基团的单体, 制备了一种抗菌粘胶纤维. 接枝纤维不但保持了良好的力学性能及热稳定性, 而且接枝纤维的吸湿性能也有较大地提高, 从而能够更好地满足穿着的需要. 同时该种材料还显示了较好的抗菌性能, 其对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌的杀灭率可达到 99.99%, 且经过 20 次洗涤后, 仍保持了保持良好抗菌性能, 满足了广谱、安全和持久的抗菌要求.

参考文献:

[1] 王淑花. 粘胶纤维表面改性技术及机理的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2008.
[2] 狄友波, 王淑花, 马印, 等. 抗菌粘胶纤维结构性能研究[J]. 日用化学品科学, 2010, 33(2): 30-36.
[3] 邹海清, 王俊起, 王友斌, 等. GB/T 20944.3—2008 纺织品抗菌性能的评价[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

Studies on the antibacterial properties of an viscose fiber modified with quaternary ammonium salt

WANG Xue, LIN Jielong, CHEN Shuixie

*PCFM Lab, Materials Science Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University,
Guangzhou 510275, China*

Abstract: In this paper, a novel antibacterial fiber was prepared by grafting copolymerization of olefin monomer with a quaternary ammonium group on viscose fiber. Fourier transformation IR, monofilament tensile test and Thermo-gravimetric (TG) techniques were employed to characterize the surface chemistry, mechanical properties, and pyrolysis performance of the fiber before and after grafting. The experimental results showed that the mass loss of the grafted fiber with a 31wt% grafting degree was not more than 2% at 200 °C, and its mechanical strength maintained more than 70% of the original, can meet the requirement of practical application. The grafted fiber showed an excellent antibacterial performance against *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Candida albicans*. The antibacterial rate against these three bacteria could reach 99.99%. After 20 times of washing, the antibacterial rate of the grafted fiber is above 90%.

Key words: viscose fiber; quaternary ammonium group; antibacterial