

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180100607

# 聚磺酸甜菜碱的合成及在棉织物抗菌整理中应用

周莉<sup>1,2</sup>, 王鸿博<sup>1,2</sup>, 杜金梅<sup>1,2</sup>, 傅佳佳<sup>1,2</sup>, 王文聪<sup>1,2</sup>

(1. 江南大学 江苏省功能纺织品工程技术研究中心, 江苏 无锡 214122;

2. 生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122)

**摘要** 为实现棉织物的高效持久抗菌功能, 制备了一种聚磺酸甜菜碱(PSPB)抗菌整理剂并将其应用于棉织物的抗菌整理。通过单因素分析法探讨了PSPB质量浓度、浴比、浸泡时间、烘焙温度与烘焙时间对棉织物抑菌圈大小的影响, 得到抗菌整理的优化工艺; 采用活菌计数法对经优化工艺整理的棉织物进行抗菌性能及耐洗牢度测试。结果表明, 抗菌整理的优化工艺条件为: PSPB质量浓度54 g/L, 浴比1:30, 浸泡时间50 min, 烘焙温度170 ℃, 烘焙时间150 s。红外光谱与扫描电镜表征证实PSPB成功合成且成功接枝到棉纤维表面。整理后织物对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为99.87%、99.99%, 且具有优异的耐洗性能。织物断裂强力及白度测试结果表明, PSPB抗菌棉织物的强力与白度均满足服用要求。

**关键词** 甜菜碱; 棉织物; 抗菌整理; 接枝

中图分类号: TS 195.5 文献标志码: A

## Synthesis of polysulfopropylbetaine and its application in antibacterial cotton fabric

ZHOU Li<sup>1,2</sup>, WANG Hongbo<sup>1,2</sup>, DU Jinmei<sup>1,2</sup>, FU Jiajia<sup>1,2</sup>, WANG Wencong<sup>1,2</sup>

(1. Jiangsu Engineering Technology Research Center of Functional Textiles, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 2. Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

**Abstract** In order to realize the efficient and durable antibacterial activities of cotton textiles, polysulfopropylbetaine (PSPB) antibacterial agents were prepared and applied in the functional finishing of cotton fabrics. The influence of finishing agent concentration, bath ratio, soaking time, baking time and baking temperature on the inhibition zone of cotton fabrics were carried out. The optimal conditions are 54 g/L of finishing agent concentration, 1:30 of bath ratio, 50 min of soaking time, 150 s of baking time and 170 ℃ of baking temperature. Additionally, counting viable bacteria method was adopted to test the antibacterial properties and fastness to washing of cotton fabrics finished under the optimum reaction conditions. Also, it was proved that PSPB is synthesized and grafted successfully onto the surface of cellulose by characterization of infrared spectrometer and scanning electro microscopy. It is shown that the cotton fabrics finished by PSPB possesses excellent washability, and exhibits good antibacterial activity against both gram-negative bacteria *Escherichia coli* and gram-positive bacteria *Staphylococcus aureus*, with 99.87% and 99.99%, respectively, in antibacterial ratio. In terms of tests on the breaking strength and whiteness, no significant influence exists on cotton fabrics finished with PSPB and both properties accord with wearing needs.

**Keywords** betaine; antibacterial agent; cotton fabric; antibacterial finishing; grafting

收稿日期: 2018-01-02 修回日期: 2018-08-20

基金项目: 江苏省产学研前瞻性研究项目(BY2016022-23); 江苏省先进纺织工程技术中心项目(XJFZ/2015/1); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUSRP51622A)

第一作者: 周莉(1993—), 女, 硕士生。主要研究方向为功能纺织材料。

通信作者: 王鸿博(1963—), 男, 教授, 博士。主要研究方向为功能纺织材料。E-mail: wxwanghb@163.com。

棉织物因吸湿透气、穿着舒适及生物可降解等优点备受青睐;但也极易滋生微生物,致其服用性能下降,不利于人体健康,因此对棉织物进行抗菌整理具有重要意义<sup>[1]</sup>。目前常用的抗菌整理剂主要有重金属离子、季铵盐、卤胺化合物、壳聚糖等,但这些抗菌剂均因存在一些问题而限制了应用<sup>[2]</sup>。重金属易溶出,造成重金属污染;季铵盐与阴离子助剂相容性差,且易溶出,可能会产生耐药性;卤胺化合物需要再生,在纺织品上残留的氯会产生异味;壳聚糖仅限酸性条件下抗菌,且影响织物手感<sup>[3-4]</sup>。因此,开发高效广谱持久抗菌、对人体无害、不影响织物原有性能、绿色环保的新型抗菌剂极其重要。

近年来,甜菜碱因广谱抑菌、绿色环保等优点备受相关学者重视,它是一种两性有机材料,在同一结构单元中同时含有阳离子基团(如季铵盐)和阴离子基团(如磺酸、羧酸、磷酸等)<sup>[5-6]</sup>。甜菜碱无毒无刺激,具有反聚电解质性、电解质效应、血液相容性<sup>[7-8]</sup>与抗蛋白吸附性、抗细菌黏附性及杀菌去污能力<sup>[9]</sup>,广泛应用于生物材料、组织工程等领域,在抗菌纺织品行业也显示出良好的应用前景。Chen等<sup>[4]</sup>制备了一种有机硅磺酸甜菜碱,硅氧烷基团水解后形成硅羟基可与棉纤维上羟基反应,但Si—O的存在导致该抗菌剂易自聚,不耐洗涤。对此,Chen等<sup>[10]</sup>又研发了异氰酸酯磺酸甜菜碱,其上的一NCO可与棉纤维上的一OH产生化学键合,使甜菜碱固定于棉纤维表面而不易溶出,但该抗菌剂制备工艺复杂,且与棉织物反应时条件过于苛刻。He等<sup>[11]</sup>研发了三嗪磺酸甜菜碱,利用三嗪基与纤维素上羟基的共价反应制备了具有持久抗菌活性的抗菌棉织物,但该抗菌剂制备工艺流程长,难以产业化应用。

本文制备了一种新型抗菌剂——聚磺酸甜菜碱(PSPB),并将其应用于棉织物的抗菌整理,探讨了PSPB质量浓度、浸泡时间、浴比、烘焙温度与烘焙时间对整理棉织物抗菌效果的影响,以确定最佳整理工艺,同时考察了经最优工艺整理棉织物的抗菌耐久性以及强力、白度等服用性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

棉织物:经纬纱线密度均为14.58 tex,经、纬密分别为524、283根/(10 cm),平纹,由华纺股份有限公司提供。菌种:大肠杆菌(革兰氏阴性菌代表,AATCC25922 *E. coli*),金黄色葡萄球菌(革兰氏阳性菌代表,AATCC6538 *S. aureus*),均由上海鲁微科技有限公司提供。试剂:N,N-二甲基烯丙胺(DMAA)、1,3-丙烷磺酸内酯(1,3-PS)、四氢呋喃(THF)、顺丁烯二酸酐(MAH)、过硫酸铵(APS)、一水合次亚磷酸钠(SHP),以上试剂均由国药集团化学试剂有限公司生产。

仪器:BSP-150型生化培养箱、YXQ-LS-75G型立式压力蒸汽灭菌锅、BSD-YF-2000型立式双层智能精密摇床(上海博迅实业有限公司);SW-24E型耐洗色牢度试验机(温州大荣纺织标准仪器厂);NICOLET is10型傅里叶红外变换光谱仪(赛默飞世尔科技中国有限公司);SU-1510型扫描电子显微镜(日本日立公司);OHD026NS型多功能电子织物强力仪(南通宏大实验仪器有限公司);Datacolor 650TM型电脑测色配色仪(美国Datacolor公司)。

### 1.2 抗菌织物制备

#### 1.2.1 甜菜碱抗菌整理剂的合成

取0.1 mol DMAA加入带有机械搅拌、氮气导入管、冷凝回流管与温度计的圆底烧瓶内,在50℃及N<sub>2</sub>环境下,用恒压漏斗缓慢滴加0.1 mol 1,3-PS(溶于100 mL THF中),滴加完毕后反应4 h,得最终产物,经旋转蒸发得甜菜碱单体SPB。分别取0.05 mol SPB、0.05 mol MAH与0.183 g APS,溶于100 mL去离子水中,取一半该溶液加入上述反应装置,70℃条件下反应1 h后用恒压漏斗滴加剩余溶液,继续反应4 h,经丙酮冲洗得白色物质,真空干燥后得甜菜碱聚合物PSPB,即为甜菜碱抗菌整理剂。图1示出SPB与PSPB的合成路线。

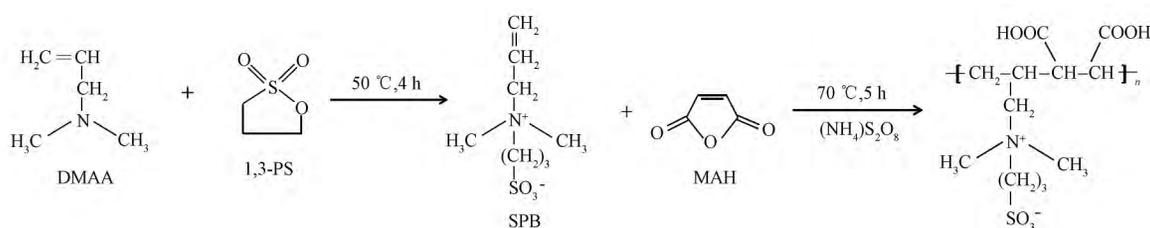


图1 SPB与PSPB的合成路线

Fig.1 Synthetic routine of SPB and PSPB

### 1.2.2 棉织物的整理

将纯棉织物经乙醇、去离子水充分清洗后于 45 °C 烘干。称取一定量 PSPB 与催化剂 SHP(质量分数为 6%) 溶于去离子水中,配制成一定浓度的抗菌剂溶液,调节 pH 值至 5.0,将烘干棉织物按一定浴比浸入该溶液。经轧—烘—焙工艺整理后用去离子水充分洗涤试样,于 45 °C 烘干,即得抗菌棉织物。

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 表面形貌观察

将试样用导电胶固定在铜片上,对其进行镀金处理,采用扫描电子显微镜对整理前后棉织物的表面形貌进行观察。

#### 1.3.2 化学结构表征

采用 KBr 压片法对 SPB 与 PSPB 进行红外光谱测试,分别表征其官能团特征;采用红外光谱 ATR 反射法测试经 PSPB 整理前后棉织物的结构,以分析接枝情况。测定波数范围为 4 000~500 cm<sup>-1</sup>。

#### 1.3.3 棉织物抗菌性能及耐洗牢度测试

参照 GB/T 20944.1—2007《纺织品 抗菌性能的评价 第 1 部分:琼脂平皿扩散法》评价不同工艺棉织物的抗菌性能,以确定最佳整理工艺,测试菌种为 *E.coli* 与 *S.aureus*。抑菌带宽度  $H$  的计算公式为

$$H = \frac{1}{2}(D - d) \quad (1)$$

式中: $H$  为抑菌带宽度,mm; $D$  为抑菌带外径的平均值,mm; $d$  为试样直径,mm。

为考察抗菌棉织物的耐洗牢度,参照 GB/T 20944.3—2008《纺织品 抗菌性能的评价 第 3 部分:振荡法》定量测试优化工艺整理棉织物经 30 次洗涤后的抗菌性能,测试菌种为 *E.coli* 与 *S.aureus*。试样抑菌率  $Y$  的计算公式为

$$Y = \frac{W_1 - Q_1}{W_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $Y$  为抑菌率,%; $W_1$  为原棉织物接种培养 24 h 菌落数; $Q_1$  为整理织物接种培养 24 h 菌落数。

#### 1.3.4 拉伸断裂强力测试

参照 GB/T 3923.1—2013《纺织品 织物拉伸性能 第 1 部分:断裂强力和断裂伸长率的测定 条样法》测试整理前后棉织物断裂强力。测试条件:夹持长度为 50 mm,拉伸速度为 100 mm/min,预加张力为 0。每份试样经纬向各测试 5 块,取其平均值。

#### 1.3.5 白度测试

参照 GB/T 17644—2008《纺织纤维白度色度试验方法》对整理前后棉织物的白度进行测试。将试样折叠 4 层使其不透光,测试直径为 25 mm,同一试样不同位置测试 4 次,取其平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 抗菌整理工艺优化

#### 2.1.1 PSPB 质量浓度

在浴比为 1:30,浸泡时间为 70 min,烘焙温度为 170 °C,烘焙时间为 150 s 的条件下,探讨不同 PSPB 质量浓度对整理棉织物抑菌圈的影响,结果如图 2 所示。可以看出,随着 PSPB 质量浓度的逐渐增大,整理织物的抗菌效果逐渐增强,当 PSPB 质量浓度为 54 g/L 时,抗菌性能最优,对 *E.coli* 与 *S.aureus* 的抑菌圈分别为 3.780、3.760 mm。一定范围内,抗菌剂浓度越大,浸轧过程中织物携带的 PSPB 越多,接枝到棉纤维上的 PSPB 越多,织物抗菌效果越好;但当达到一定饱和浓度后继续增加 PSPB 的质量浓度时,抗菌性能则不再继续增强,因此选择 PSPB 质量浓度 54 g/L 为整理工艺最适宜质量浓度。

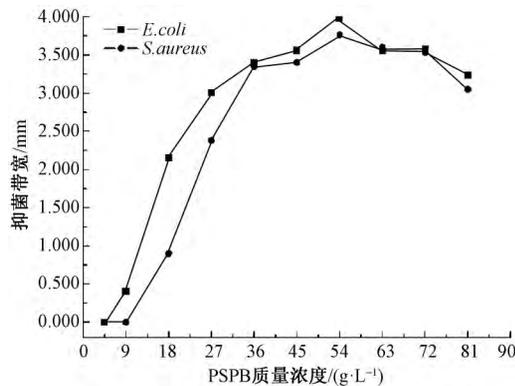


图 2 PSPB 质量浓度对整理棉织物抑菌圈的影响  
Fig.2 Inhibition zone of cotton fabric finished by PSPB with different concentrations

#### 2.1.2 浴比

在 PSPB 质量浓度为 54 g/L,浸泡时间为 70 min,烘焙温度为 170 °C,烘焙时间为 150 s 的条件下,探讨不同浴比对整理棉织物抑菌圈的影响,结果如图 3 所示。

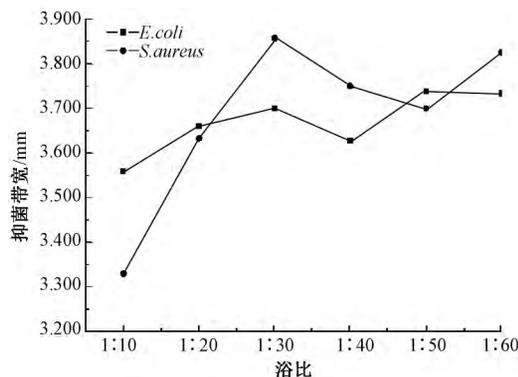


图 3 浴比对整理棉织物抑菌圈的影响  
Fig.3 Inhibition zone of cotton fabric finished at different bath ratios

从图 3 可以看出: 随着浴比逐渐增大, PSPB 整理棉织物的抗菌性能先提高后下降而后趋于平稳; 当浴比为 1:30 时, 织物抗菌效果最强, 对 *E. coli* 与 *S. aureus* 的抑菌圈分别为 3.723、3.857 mm。浴比过小, 织物易暴露于液面外而浸渍不均匀, 使织物表面产生斑痕, 更导致抗菌剂在其表面分布不均而影响织物抗菌性能<sup>[12]</sup>; 浴比过大, 织物抑菌效果增强效果不明显而又使成本增加。故选择最佳浴比为 1:30。

### 2.1.3 浸泡时间

在 PSPB 质量浓度为 54 g/L, 浴比为 1:30, 烘焙温度为 170 °C, 烘焙时间为 150 s 的条件下, 探讨不同浸泡时间对整理棉织物抑菌圈的影响, 结果如图 4 所示。可以看出, 随着浸泡时间的延长, 整理织物抗菌效果大幅提高后稍有下降并趋于稳定, 浸泡时间为 70 min 时, 抗菌性能最佳, 对 *E. coli* 与 *S. aureus* 的抑菌带宽分别增大至 3.875、3.760 mm。在一定范围内, 浸泡时间越长, 附着到织物上的抗菌剂数量越多, 烘焙过程中 PSPB 与棉纤维发生接枝反应的机会越多, 织物抑菌效果越好, 但超出该范围, 织物的抗菌能力呈下降趋势。故选择浸泡时间为 70 min。

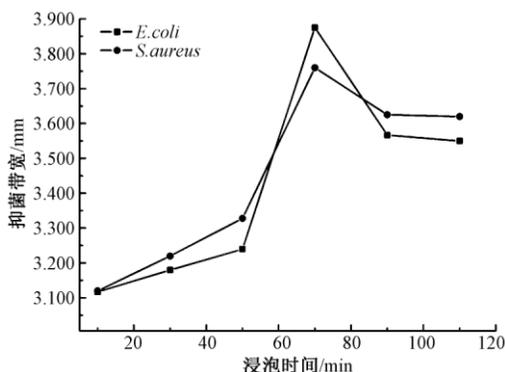


图 4 浸泡时间对整理织物抑菌圈的影响

Fig.4 Inhibition zone of cotton fabric finished for different soak time

### 2.1.4 烘焙温度

在 PSPB 质量浓度为 54 g/L, 浴比为 1:30, 浸泡时间为 70 min, 烘焙温度为 150 s 的条件下, 探讨不同烘焙温度对整理棉织物抑菌圈的影响, 结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 当烘焙温度在 120 °C 以下时, 整理织物对 *E. coli* 与 *S. aureus* 的抑菌圈均为 0, 但随着烘焙温度升高, 织物的抗菌效果不断增强, 其原因在于, 高温条件下, 抗菌剂与棉纤维发生反应的速率较快, 一定时间内接枝到棉织物上的抗菌基团越多<sup>[13]</sup>, 抗菌性能则相应提高, 但同时高温亦会使织

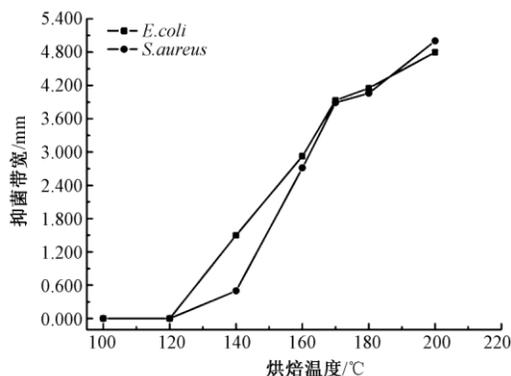


图 5 烘焙温度对整理棉织物抑菌圈的影响

Fig.5 Inhibition zone of cotton fabric finished at different baking temperatures

物强力下降、白度降低, 如表 1 所示。当烘焙温度升至 180 °C 时, 整理棉织物的强力及白度均大幅下降, 经、纬向强力保留率分别降至 78.72%、76.16%, 白度保留率降为 72.30%, 已不能满足服用要求, 因此, 综合考虑织物抗菌效果与基本服用性能, 选择烘焙温度为 170 °C。

表 1 烘焙温度对整理棉织物强力和白度的影响

Tab.1 Strength/whiteness of cotton fabric finished at different curing temperatures

烘焙温度/°C	断裂强力/N		白度/%
	经向	纬向	
原样	784.4	383.9	72.35
160	722.3	348.2	69.33
170	693.1	331.7	64.70
180	617.5	292.4	52.31

### 2.1.5 烘焙时间

在 PSPB 质量浓度为 54 g/L, 浴比为 1:30, 浸泡时间为 70 min, 烘焙温度为 160 °C 的条件下, 探讨不同烘焙时间对整理棉织物抑菌圈的影响, 结果如图 6 所示。可以看出, 烘焙时间越长, PSPB 整理棉织物的抗菌性能越好。这是由于随着烘焙时间的延长, 抗菌剂与棉纤维发生的接枝反应越多, 附着到棉织物表面的抗菌基团越多, 因此织物对 *E. coli* 与 *S. aureus* 的抑菌效果越好, 但当烘焙时间达到 150 s 后, 抑菌圈随着烘焙时间的延长增大不明显。考虑到过长的烘焙时间对织物强力及白度等服用性能会产生不良影响, 故选择最适宜烘焙时间为 150 s。

综上所述, PSPB 抗菌整理棉织物的优化工艺条件为: PSPB 质量浓度 54 g/L, 浴比 1:30, 浸泡时间 70 min, 烘焙温度 170 °C, 烘焙时间 150 s。

## 2.2 表面形貌分析

图 7 示出 PSPB 整理前后棉织物的表面形貌。

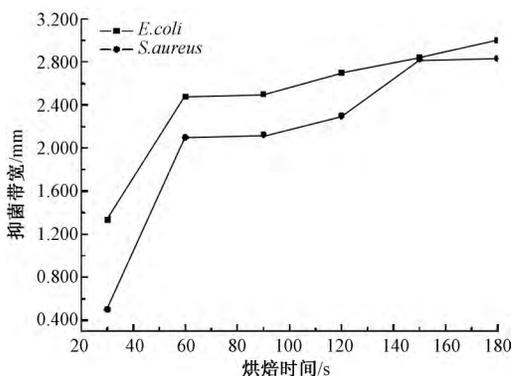


图 6 烘焙时间对整理棉织物抑菌圈的影响

Fig.6 Inhibition zone of cotton fabric finished for different baking time

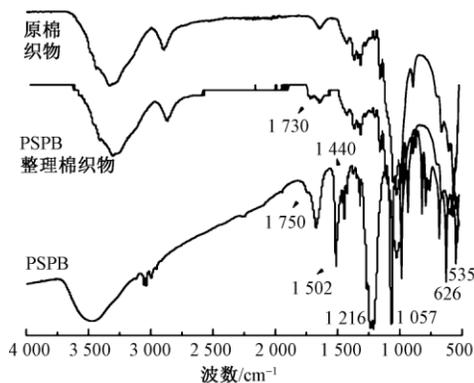


图 8 PSPB、原棉织物与 PSPB 整理棉织物的红外谱图

Fig.8 Infrared spectra of PSPB ,raw cotton fabric and cotton fabric finished with PSPB

相较于表面光滑而平整的原棉织物,经 PSPB 整理的棉织物表面覆盖有不连续的薄层絮状物及纳米级颗粒,粗糙度明显增加。这是由于 PSPB 接枝到棉织物上,导致其表面形貌发生改变。

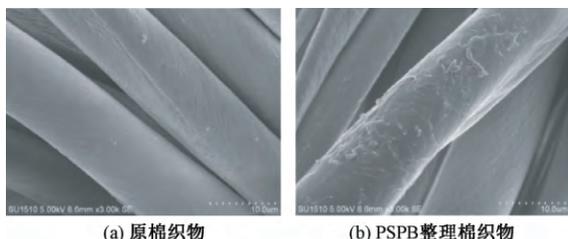


图 7 原棉织物与 PSPB 整理棉织物的 SEM 照片(×3 000)

Fig.7 SEM images of raw cotton fabric ( a) and cotton fabric finished with PSPB ( b) (×3 000)

### 2.3 接枝结果分析

对合成产物 PSPB 及整理前后棉织物进行红外光谱测试,结果如图 8 所示。分析 PSPB 红外谱图可知,在 1 216、1 057、636、535  $\text{cm}^{-1}$  处出现  $\text{SO}_3^-$  的特征吸收峰,1 502 与 1 440  $\text{cm}^{-1}$  处分别为  $\text{C}-\text{N}^+$  与  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动吸收峰,1 750  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动吸收峰,这些基团均为 PSPB 的主要基团,证实抗菌剂 PSPB 成功合成。此外,观察比较整理前后棉织物谱图可知,PSPB 整理棉织物在 1 730  $\text{cm}^{-1}$  处出现新的吸收峰,此为  $\text{C}=\text{O}$ ,表明 PSPB 上的  $-\text{COOH}$  与棉纤维上的  $-\text{OH}$  发生反应,即 PSPB 抗菌剂成功接枝到棉纤维表面。

### 2.4 棉织物抗菌持久性能分析

采用 2.1 节所得优化工艺整理棉织物,测试其经 30 次洗涤前后的抗菌性能,结果如图 9 所示。图 10 示出洗涤前后棉织物对 *E. coli* 及 *S. aureus* 的抗菌效果图。

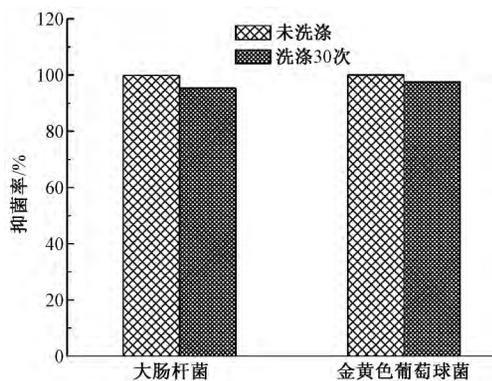


图 9 最优工艺整理棉织物未洗涤和洗涤 30 次对 *E. coli*/*S. aureus* 的抑菌率

Fig.9 Antibacterial rate against *E. coli*/*S. aureus* of cotton fabrics finished by optimum processing before and after 30 times of washing

观察图 9、10 分析可知,与原棉织物相比,整理棉织物的平板活菌数大大减少,对 *E. coli* 与 *S. aureus* 的抑菌率分别为 99.87%、99.99%。经 30 次洗涤后抑菌率分别为 95.34%、97.55%,仍远远高于 AAA 级抗菌纺织品的抑菌率(对 *E. coli* 与 *S. aureus* 分别为 70%、80%),表明 PSPB 整理棉织物具有优异的耐洗牢度。

### 2.5 服用性能分析

对经优化工艺整理棉织物的断裂强力及白度进行测试,结果如表 2 所示。可以看出:整理织物经向断裂强力保留率为 88.02%;纬向断裂强力保留率为 86.77%。这是由于烘焙过程中,棉织物在高温环境下出现葡萄糖剩基脱水、聚合度降低等变化,导致织物强力下降<sup>[14]</sup>。整理织物白度由 72.35%降至 64.82%。这是由于棉纤维长时间高温烘焙易发黄。综上,PSPB 抗菌整理使棉织物强力及白度略有下降,但在可接受范围内。

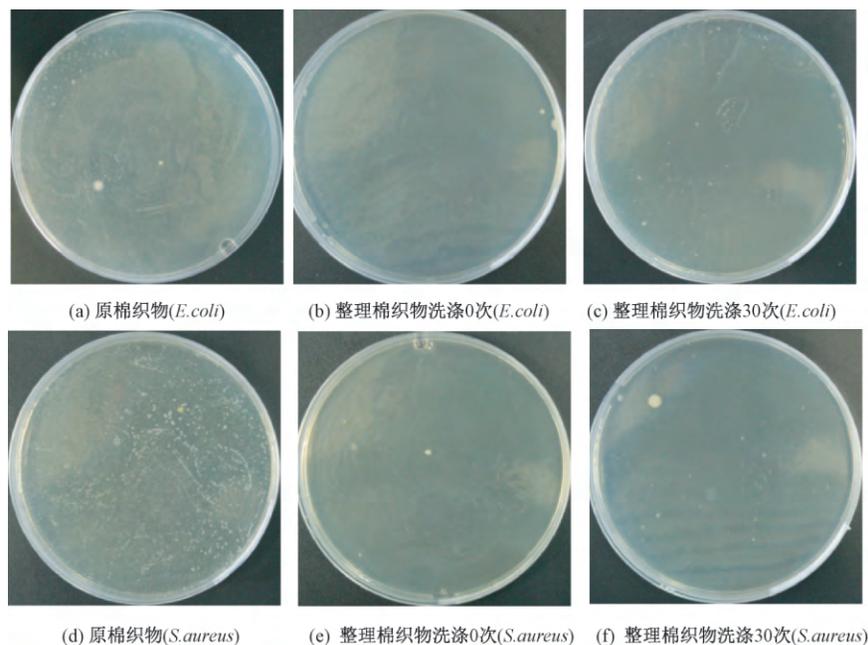


图 10 整理前后棉织物对 *E.coli*/*S.aureus* 的抗菌效果图

Fig.10 Photographs of antibacterial activities against *E.coli*/*S.aureus* of cotton fabrics before and after finishing.  
 (a) Raw cotton fabric (*E.coli*); (b) Finished cotton fabric before washing (*E.coli*); (c) Finished cotton fabric after 30 times of washing (*E.coli*); (d) Raw cotton fabric (*S.aureus*); (e) Finished cotton fabric before washing (*S.aureus*); (f) Finished cotton fabric after 30 times of washing (*S.aureus*)

表 2 最优工艺整理棉织物的服用性能

Tab.2 Wearability of cotton fabrics finished by optimum processing

试样	经向断裂强力		纬向断裂强力		白度	
	强力/N	强力保留率/%	强力/N	强力保留率/%	白度/%	白度保留率/%
原棉织物	784.4	—	383.9	—	72.35	—
最优工艺整理棉织物	690.4	88.02	333.1	86.77	64.82	89.59

### 3 结 论

1) 成功合成了聚磺酸甜菜碱 PSPB,且成功接枝到棉织物表面。

2) 以 PSPB 为抗菌剂整理棉织物的优化工艺条件为: PSPB 质量浓度 54 g/L,浴比 1:30,浸泡时间 50 min,烘焙温度 170 °C,烘焙时间 150 s。

3) 经优化工艺整理的棉织物具有高效、广谱、持久抗菌性能,对 *E.coli* 与 *S.aureus* 的抑菌率分别为 99.87%、99.99% 经 30 次洗涤后仍高于 95%。

4) 经最优工艺整理的棉织物的经、纬向强力保留率分别为 88.02%、86.77%,白度保留率为 89.59% 满足服用要求。

FZXB

#### 参考文献:

[1] 周莉,王鸿博,傅佳佳,等.应用电子束辐照技术的棉织物抗菌整理工艺优化[J].纺织学报,2017,38(10):81-87.  
 ZHOU Li,WANG Hongbo,FU Jiajia,et al.Optimization

on antibacterial finishing process of cotton fabric based on electron beam irradiation [J]. Journal of Textile Research 2017,38(10):81-87.

[2] SIMONCIC B,TOMSIC B. Structures of novel antimicrobial agents for textiles: a review [J]. Textile Research Journal 2010,80(14):1721-1737.

[3] LIU Y,JIANG Z,LI J, et al. Antibacterial functionalization of cotton fabrics by electric-beam irradiation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015,132(23):1-7.

[4] CHEN S,CHEN S,JIANG S,et al. Environmentally friendly antibacterial cotton textiles finished with siloxane sulfopropylbetaine [J]. Applied Materials & Interfaces 2011,3(4):1154-1162.

[5] GRIGORAS A G,RACOVITA S,VASILIU S,et al. Dilute solution properties of some polycarboxybetaines with antibacterial activity [J]. Journal of Polymer Research, 2012,19(11):1-8.

[6] ZOU H,CHEN N,SHI M,et al. The metabolism and biotechnological application of betaine in microorganism [J]. Applied Microbiology and Biotechnology 2016,100(9):3865-3876.

[7] CHEN S,CHEN S,JIANG S,et al. Study of zwitterionic

