

# *O*-季铵盐氧化壳聚糖的合成及对棉织物的抗菌整理

周晓龙<sup>1</sup>, 汪瑞琪<sup>1</sup>, 陈国丽<sup>1</sup>, 郭文明<sup>1</sup>, 陈飞<sup>1</sup>, 周炎<sup>2</sup>,  
孙立德<sup>2</sup>, 汤大保<sup>2</sup>, 许云辉<sup>1</sup>

(1. 安徽农业大学材料与化学学院, 合肥 230036; 2. 安徽京九丝绸股份有限公司, 阜阳 236000)

**摘要** 通过香草醛与壳聚糖C2位氨基形成席夫碱以保护氨基, 然后在C6位羟基上接枝2,3-环氧丙基三甲氯化铵(GTA)季铵盐, 利用稀HCl乙醇溶液脱除席夫碱后合成出*O*-季铵盐壳聚糖(*O*-HACC), 再用KIO<sub>4</sub>将*O*-HACC中C2和C3位的部分基团选择性地氧化为醛基, 制备出能与纤维反应结合且具有双重抗菌活性的*O*-季铵盐氧化壳聚糖(*O*-HAOCC), 随后接枝棉织物得到*O*-HAOCC改性棉织物. 傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、氢核磁共振波谱(<sup>1</sup>H NMR)、扫描电子显微镜(SEM)和差示扫描量热分析(DSC)等结果表明, *O*-HAOCC分子中保留了氨基, 同时引入了季铵盐结构和活性醛基, 结晶形态被破坏, 热稳定性降低. 测试结果表明, 氧化3 h的*O*-HAOCC的水溶性高达237 g/L, 2,2'-联氮双(3-乙基苯并咪唑-6-磺酸)二铵盐(ABTS)自由基清除率在40 min后达到65.58%. 当*O*-HAOCC质量分数为2%, 反应时间为2 h, 接枝温度为80 °C时, 改性棉织物的接枝率为9.84%. *O*-HAOCC改性棉织物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率分别为98.63%和93.38%, 水洗50次后的抗菌率仍在90.75%以上, 可应用于抗菌纺织服装、家纺面料和医疗卫生品等领域.

**关键词** 季铵盐壳聚糖; 香草醛; 选择性氧化; 结构性能; 抗菌织物

中图分类号 O636 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20230375

## Synthesis of *O*-quaternary Ammonium Salt-oxidized Chitosan and Its Antibacterial Finishing for Cotton Fabric

ZHOU Xiaolong<sup>1</sup>, WANG Ruiqi<sup>1</sup>, CHEN Guoli<sup>1</sup>, GUO Wenming<sup>1</sup>, CHEN Fei<sup>1</sup>,  
ZHOU Yan<sup>2</sup>, SUN Lide<sup>2</sup>, TANG Dabao<sup>2</sup>, XU Yunhui<sup>1\*</sup>

(1. School of Materials and Chemistry, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China;  
2. Anhui Jingjiu Silk Co., Ltd., Fuyang 236000, China)

**Abstract** By utilizing vanillin to form Schiff bases with the C2 amino group of chitosan in order to protect the amino group, and then grafting 2,3-epoxypropyl trimethylammonium chloride (GTA) quaternary ammonium salt on C6 site in chitosan, *O*-quaternary ammonium chitosan (*O*-HACC) was synthesized after removing Schiff-base from the solution of dilute HCl and ethanol. Subsequently partial groups at C2 and C3 positions in *O*-HACC were selectively oxidized into dialdehyde groups with KIO<sub>4</sub>, so the *O*-quaternary ammonium salt-oxidized chitosan (*O*-HAOCC) was finally obtained, which possessed the fiber-reactive and dual antibacterial activities, and then grafted with cotton fabric to obtain *O*-HAOCC modified cotton fabric. The characterizations of Fourier-transform infrared spectroscopy

收稿日期: 2023-08-23. 网络首发日期: 2024-01-23.

联系人简介: 许云辉, 男, 博士, 教授, 主要从事功能纳米纤维与生物质材料方面的研究. E-mail: xuyunhui@ahau.edu.cn

基金项目: 国家科技部重点专项项目[批准号: 国科发资(2020)151号]、安徽省科技重大专项计划项目(批准号: 202103a06020005)、绍兴“名士之乡”英才计划项目[批准号: 绍市委人领(2021)1号]和苏州市吴江区科技领军人才项目[批准号: 吴科(2018)131号]资助.

Supported by the Key Special Project of the Ministry of Science and Technology of China[No.(2020)151], the Anhui Provincial Major Science and Technology Project, China(No.202103a06020005), the Elite Program of Shaoxing Hometown of Famous Scholars, China[No.(2021)1] and the Suzhou Wujiang District Science and Technology Leading Talent Project, China[No.(2018)131].

(FTIR), X-ray diffraction (XRD), proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H}$  NMR), scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC) displayed that, major amino groups were retained while introducing the structure of quaternary ammonium salt and active dialdehyde groups in *O*-HAOCC molecules, and the crystal morphology was destroyed, as well as thermal stability reduced. Furthermore, the test results showed that the water solubility of *O*-HAOCC oxidized for 3 h achieved 23.7 g/100 mL, and the 2,2'-azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diamine salt (ABTS) radical scavenging rate after 40 min was 65.58%. The graft ratio of *O*-HAOCC modified cotton fabric arrived at 9.84% when the mass fraction of *O*-HAOCC was 2%, the reaction time was 2 h and the graft temperature was 80 °C. The antibacterial rate of modified cotton fabrics against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* was 98.63% and 93.38%, respectively, furthermore the antibacterial rate maintained above 90.75% after 50 times of washing, manifesting extensive application in antibacterial textile and garment, home textile and medical and sanitary products, etc.

**Keywords** Quaternary ammonium salt chitosan; Vanillin; Selective oxidation; Structure and property; Antibacterial fabric

壳聚糖是自然界中唯一已知的天然碱性多糖,因其来源丰富、可再生、独特的生理及生物活性而被广泛应用<sup>[1,2]</sup>.但壳聚糖分子间较强的氢键作用使其难溶于水,且其抗菌性受到分子量、脱乙酰度和pH值的影响,因而限制了其应用范围<sup>[3,4]</sup>.在壳聚糖中引入位阻大、水合能力强的季铵盐基团能削弱分子间氢键,提高壳聚糖的水溶性及抑菌性.目前壳聚糖季铵化研究已成为壳聚糖化学改性的重要方向<sup>[5,6]</sup>.

近年来,在壳聚糖分子C2位氨基上进行季铵化或接枝季铵盐引起很多学者的关注.Yin等<sup>[7]</sup>首先使用二甲氨基氯乙烷盐酸盐以及5,5-二甲基海因制备了(5,5-二甲基苯乙炔基)-3-乙基二甲胺(ENDMH),然后将ENDMH与壳聚糖在80 °C下反应24 h制备了季铵盐壳聚糖.Ke等<sup>[8]</sup>使用3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵,通过乳液交联反应对壳聚糖C2位的一NH<sub>2</sub>基进行取代,获得*N*-季铵化壳聚糖产物.也有学者在壳聚糖分子的一NH<sub>2</sub>上先形成席夫碱,再将席夫碱还原,然后与卤代烃反应后转化为季铵盐,此方法可以在壳聚糖分子中引入不同长度的烷基链<sup>[9,10]</sup>.但这些方法反应周期长,使用的化学助剂对人体和环境存在危害,应用受限,且在反应过程中会消耗大量的壳聚糖氨基,使壳聚糖的天然抑菌性和阳离子特性被破坏<sup>[11,12]</sup>.

为了保护壳聚糖的C2位氨基和天然性质,许多学者先在壳聚糖中的氨基上形成席夫碱进行保护,然后在C6位羟基上接枝季铵盐,再脱除保护基团,获得*O*-季铵化壳聚糖产物.高艳丽等<sup>[13]</sup>利用甲壳素分子中的C6位羟基的反应活性大于C2位乙酰氨基和C3位仲羟基的特性,在水体系中将 $\alpha$ 和 $\beta$ 两种不同晶型的甲壳素与环氧丙基三甲基氯化铵(GTMAC)发生C6位亲核取代,合成出C6位取代的*O*-甲壳素季铵盐衍生物.刘新等<sup>[14]</sup>和林友文等<sup>[15]</sup>均采用苯甲醛与壳聚糖先在C2位发生席夫碱反应,再在C6位接枝2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTA)后脱保护,合成出*O*-季铵盐壳聚糖.但苯甲醛化学性质不稳定,有一定毒性,且该类季铵盐壳聚糖分子中的反应基团较少,与纺织纤维缺少有效的化学键结合,耐水洗性能差.

香草醛被称为“食品香料之王”,安全无毒,应用面广,也常被用于合成香草醛-壳聚糖席夫碱<sup>[16]</sup>及香草醛-壳聚糖季铵盐<sup>[17]</sup>等壳聚糖衍生物.为了增强壳聚糖衍生物与纤维材料的结合牢度,一些学者采用高碘酸钠选择性氧化壳聚糖制备出双醛基壳聚糖<sup>[18]</sup>,并使其分别与棉织物和羊毛形成半缩醛和席夫碱等交联<sup>[19,20]</sup>,从而实现纤维材料的持久抗菌和低盐染色等性能.

本文采用香草醛与壳聚糖反应形成席夫碱保护C2位氨基,再在壳聚糖的C6位进行取代后脱去席夫碱,合成了*O*-季铵盐壳聚糖(*O*-HACC),然后使用KIO<sub>4</sub>将*O*-HACC中C2位和C3位的部分基团选择性氧化为醛基,得到了新型的*O*-季铵盐氧化壳聚糖(*O*-HAOCC).由于在C6位接枝了季铵盐基团,*O*-HAOCC的水溶性好,且保持了壳聚糖的聚阳离子氨基的抑菌活性,具有季铵盐与阳离子氨基的双重抗菌能力;同时*O*-HAOCC分子中的双醛基团可与纺织纤维形成半缩醛及席夫碱等化学键合,可广泛

用于持久抗菌的纤维材料、纺织服装、家纺面料和生物医疗等领域,拓展了壳聚糖的应用范围,为合成功能性壳聚糖衍生物与研发抗菌生态纺织品开辟了新途径.

## 1 实验部分

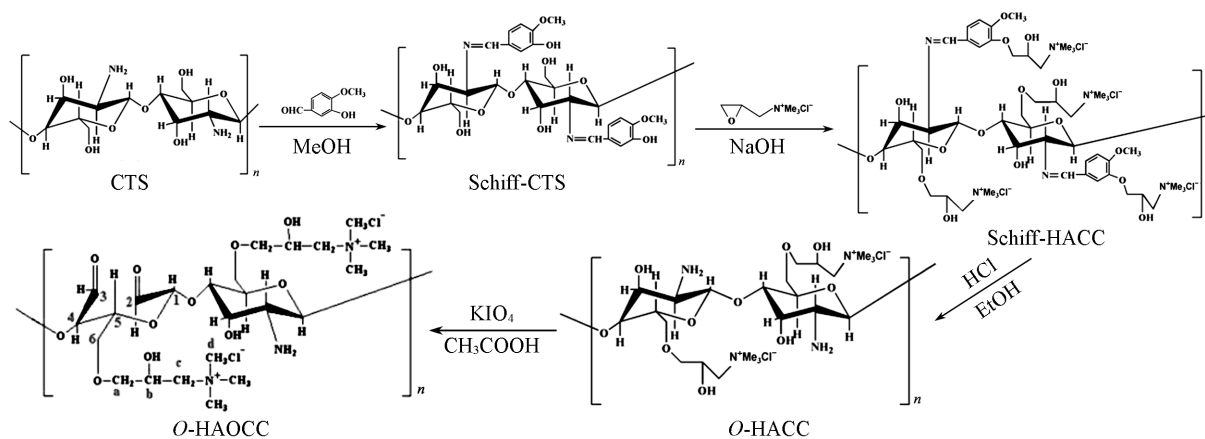
### 1.1 试剂与仪器

壳聚糖(CTS),脱乙酰度 $\geq 95\%$ ,黏均分子量为 $7.2 \times 10^5$ ,化学纯,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTA)和高碘酸钾( $\text{KIO}_4$ ),分析纯,上海阿达玛斯贝塔化学试剂有限公司;香草醛、过硫酸钾和丙酮,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;2,2'-联氮双(3-乙基苯并咪唑-6-磺酸)二铵盐(ABTS),分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;乙酸和无水乙醇,分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;纯棉织物( $118 \text{ g/m}^2$ ),绍兴丰锦纺织品有限公司;大肠杆菌(*E. coli*, ATCC 8099)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*, ATCC 6538),安徽医科大学.

Tensor II型傅里叶变换红外光谱仪(FITR),在 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围进行扫描,分辨率为 $4 \text{ cm}^{-1}$ ,德国Bruker公司;MXPAHF型X射线衍射仪(XRD),管电压为 $36 \text{ kV}$ ,管电流为 $20 \text{ mA}$ ,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ , $2\theta$ 范围为 $5^\circ\sim 50^\circ$ ,日本玛珂公司;Agilent DD2 600 MHz型超导傅里叶变换液体核磁共振波谱仪( $^1\text{H NMR}$ ),瑞士Bruker公司;Mettler Toledo型热重分析仪(TGA),瑞士梅特勒托利多集团;Hitachi S-4800型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;UV-4802S型紫外分光光度计,上海尤尼柯仪器有限公司;KDN-B型全自动凯氏定氮仪,上海欣嘉科技有限公司.

### 1.2 O-季铵盐壳聚糖的合成

1.2.1 壳聚糖席夫碱(Schiff-CTS)的合成 25 °C下,将2 g壳聚糖溶于120 mL体积分数为10%的乙酸中,加入40 mL无水乙醇,在搅拌下于30 min内滴加含有14.6 g香草醛的乙醇溶液,然后于60 °C加热回流20 h,冷却后在高速搅拌下滴加0.5 mol/L NaOH溶液调节pH值为7.0,将析出的沉淀抽滤后用甲醇充分超声洗涤,于50 °C真空干燥后得到Schiff-CTS粉末(Scheme 1).



Scheme 1 Synthetic route of O-HAOC

1.2.2 O-季铵盐席夫碱壳聚糖(Schiff-HACC)的合成 将Schiff-CTS置于三口烧瓶中,加入40 mL质量分数为0.1%~0.5%的NaOH溶液,搅拌使其分散均匀<sup>[16]</sup>,然后按照一定比例(Schiff-CTS与GTA摩尔比分别为2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4和1:5)分3次(每15 min加1次)加入GTA,在40~90 °C下搅拌反应1~7 h,得到黏稠状产物,用无水乙醇沉淀、过滤,再用80%的乙醇溶液超声洗涤30 min,所得粗产物在无水乙醇为溶剂的索氏萃取器中萃取24 h,然后于70 °C真空干燥,即得到Schiff-HACC固体粉末(Scheme 1).最优的合成条件为NaOH质量浓度0.2%,Schiff-CTS与GTA摩尔比1:3,反应温度80 °C,反应时间3 h;将最优条件下制备的产物命名为Schiff-HACC-0.2-1/3-80-3.

1.2.3 O-季铵盐壳聚糖(O-HACC)的合成 将Schiff-HACC置于50 mL 0.25 mol/L的HCl乙醇溶液中,室温搅拌24 h后蒸发去除大部分乙醇,得到胶状物,加入15 mL去离子水溶解,再用丙酮沉淀、抽滤,

80 °C真空干燥后获得粉末状固体,即为 *O*-HACC(Scheme 1),收率为 63.75%~88.62%。将利用最优条件下制备的 Schiff-HACC 合成的产物命名为 *O*-HACC-0.2-1/3-80-3。

### 1.3 *O*-季铵盐氧化壳聚糖的制备

将 *O*-HACC-0.2-1/3-80-3 按溶比[*O*-HACC 质量(g)与去离子水体积(mL)比]1:50溶于去离子水中,用体积分数为 10%的乙酸溶液调节 pH 值为 4.0,加入不同质量的高碘酸钾使溶液中的氧化剂浓度分别为 4 g/L 和 8 g/L,在 25 °C 下避光搅拌反应 1~8 h 后,添加 2 倍体积的无水乙醇终止反应,然后将反应液装入透析袋中流水透析 2~3 d,所得溶液经 60 °C 旋转蒸发,得到 *O*-季铵盐氧化壳聚糖(*O*-HAOCC)固体粉末(Scheme 1)。根据氧化剂浓度和反应时间,命名为 *O*-HAOCC-*x*-*y*[*x*(g/mL)为  $\text{KIO}_4$  浓度,取值为 4 和 8; *y*(h)为反应时间,取值为 1~8]。

### 1.4 *O*-季铵盐氧化壳聚糖改性棉织物的制备

将煮练退浆的棉织物浸渍在质量分数为 0.5%~4.0%的 *O*-HAOCC(由 *O*-HACC-3-80 用 4 g/L  $\text{KIO}_4$  溶液氧化 3 h 制得的样品)溶液中,使用稀盐酸调节反应液的 pH 值为 4.0 左右,在 80 °C 恒温水浴中搅拌反应 2 h。反应结束后取出棉织物,放入真空烘箱中于 60 °C 预烘 20 min,然后升温至 80 °C 干燥 2 h,再将干燥后的棉织物用清水浸泡 8 h,脱水、晾干后,即得到不同接枝率的 *O*-HAOCC 改性棉织物。

### 1.5 *O*-HACC 季铵盐取代度的测定

参照文献[21]方法测定 *O*-HACC 的季铵盐取代度(DS)。将 0.2 g *O*-HACC 季铵盐用去离子水定容至 50 mL,移取 25 mL 样品溶液,加入 25 mL 去离子水,然后用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节 pH 值在 8.6~9.2 之间,滴加 1 mL 质量分数为 8%的铬酸钾指示剂,使用 0.05 mol/L 的硝酸银进行滴定。

$$DS = \frac{10^{-3}Vc}{10^{-3}Vc + (m - 10^{-3}Vcn_0)/n_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: *c*(mol/L)为硝酸银溶液浓度; *V*(mL)为消耗的硝酸银溶液的体积; *m*(g)为被滴定的 *O*-HACC 的质量;  $n_0$ 为 *O*-HACC 的单元分子量,本文中为 297;  $n_1$ 为原壳聚糖的单元分子量,本文中为 163。

### 1.6 *O*-HAOCC 氧化度的测定

实验中使用  $\text{KIO}_4$  将 *O*-HACC 中 C2 位和 C3 位的部分基团选择性氧化为醛基,利用紫外-可见分光光度计法测试 *O*-HAOCC 中的醛基含量<sup>[22]</sup>。在最大吸收波长 245 nm 处测试一系列浓度的高碘酸钾溶液吸光度值,并绘制出标准曲线,然后测试氧化反应结束后高碘酸钾溶液的吸光度并计算其浓度,通过下式计算 *O*-HAOCC 的氧化度(DO, mmol/g):

$$DO = \frac{2(c_0 - c_1)V}{mM} \quad (2)$$

式中:  $c_0$ (mg/mL)为反应前高碘酸钾的浓度;  $c_1$ (mg/mL)为反应结束后高碘酸钾的浓度; *V*(mL)为反应液的体积; *M*(230)为高碘酸钾的摩尔质量; *m*(g)为加入的 *O*-HACC 干燥质量。

### 1.7 *O*-HAOCC 收率的测定

产物收率能一定程度上反映 *O*-HAOCC 的氧化降解程度,计算公式如下:

$$Y = \frac{m_1M_1}{m_2M_2} \quad (3)$$

式中: *Y*(%)为 *O*-HAOCC 收率;  $m_2$ (g)为反应前加入反应物 *O*-HACC 的干燥质量;  $m_1$ (g)为反应结束之后回收产物 *O*-HAOCC 的干燥质量;  $M_1$ (298.46)为原料 *O*-HACC 葡萄糖单元的摩尔质量;  $M_2$ (326.47)为产物 *O*-HAOCC 葡萄糖单元的摩尔质量。

### 1.8 水溶性测定

将 0.05 g 样品在室温下搅拌溶解在 10 mL 去离子水中,当加入的样品完全溶解后,再每次加入 0.05 g 样品,直至搅拌样品不再溶解为止。离心除去未溶解的样品,按下式计算样品在水中的溶解度(*S*, g/L):

$$S = (m_0 - m')/V \quad (4)$$

式中:  $m_0$ (g)为加入水中的样品质量;  $m'$ (g)为未溶解的样品质量; *V*(L)为去离子水的体积。

### 1.9 黏均分子量测定

将 *O*-HACC 或 *O*-HAOCC 溶解在 0.2 mol/L NaCl + 0.1 mol/L CH<sub>3</sub>COOH 溶液中, 配制成 2.0 mg/mL 的溶液. 采用黏度法测量并计算出其在 (25.0 ± 0.1) °C 下的特性黏度  $[\eta]$ , 从而计算其黏均分子量 ( $M_v$ )<sup>[23]</sup>. 当采用黏度法测试的样品是高分子的稀溶液时, 常数  $K$  和  $\alpha$  值的变化对检测结果影响较小. 测试发现, 当  $\alpha$  在 0.8~1.0 区间变化时, 壳聚糖黏均分子量误差在 4% 以内. 溶液的特性黏度与黏均分子量之间满足如下关系式:

$$[\eta] = KM_v^\alpha (K=1.81 \times 10^{-3}, \alpha=0.93) \quad (5)$$

### 1.10 抗氧化性测定

配制浓度为 2.6 mmol/L 的 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 溶液与浓度为 7.4 mmol/L 的 ABTS<sup>•+</sup> 溶液, 分别取 2 mL 混合均匀, 于 25 °C 下避光反应 12 h, 制得 ABTS<sup>•+</sup> 自由基溶液, 再用无水乙醇稀释 ABTS<sup>•+</sup> 自由基溶液 (稀释约 53 倍), 使其在 734 nm 处的吸光度为 (0.7 ± 0.025)<sup>[24]</sup>. 将 2 mg *O*-HACC 或 *O*-HAOCC 溶于 2 mL 去离子水中, 再与 8 mL 稀释后的 ABTS<sup>•+</sup> 溶液发生反应, 然后每 5 min 测定溶液在 734 nm 处的吸光度, 共测试 8 次. 另取 2 mL 去离子水与 8 mL 稀释后的 ABTS<sup>•+</sup> 溶液混合均匀, 作为空白样. 利用下式计算自由基消除率 ( $R, \%$ ),  $R$  越高, 则抗氧化性能越强.

$$R = [(A_0 - A_1)/A_0] \times 100\% \quad (6)$$

式中:  $A_0$  为空白样的吸光度;  $A_1$  为样品反应后的吸光度.

### 1.11 改性棉织物上 *O*-HAOCC 的接枝率测定

棉织物中不含 N 元素, 而 *O*-HAOCC 中含有较多的 N 元素, 使用凯氏定氮法测定 *O*-HAOCC 改性棉织物上 N 元素含量, 计算公式如下:

$$N = [14.007M(T - B)/m_t] \times 100\% \quad (7)$$

式中:  $N(\%)$  为样品中 N 元素含量;  $V_T$  和  $V_B$  (mL) 分别为样品和空白滴定中使用的盐酸溶液的体积;  $M$  (mol/L) 为标准盐酸溶液的浓度;  $m_t$  (mg) 为测试样品的干燥质量.

改性棉织物上的 *O*-HAOCC 接枝率 ( $G, \%$ ) 按下式计算:

$$G = (NM_2/14.007m_t) \times 100\% \quad (8)$$

式中:  $m_t$  (g) 为改性棉织物的干燥质量.

### 1.12 改性棉织物的服用性能测定

棉织物的力学性能、吸水毛细效应、白度和折皱回复角分别按照相关标准 GB/T 3923.1-2013《纺织品织物拉伸性能》(样品夹持长度 15 cm、拉伸速度 200 mm/min)、FZ/T 01071-2008《纺织品毛细效应试验方法》、GB/T 17644-2008《纺织纤维白度色度试验方法》和 GB/T 3819-1997《纺织品织物折痕回复性的测定》进行测试.

### 1.13 改性棉织物的抗菌性能测定

参照美国 AATCC Test Method 100-1999《定量测试方法》对空白棉织物或 *O*-HAOCC 改性棉织物进行抗菌性能测试. 根据下式计算织物的抗菌率 ( $D, \%$ ):

$$D = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\% \quad (9)$$

式中:  $C_0$  和  $C$  分别为空白棉织物和改性棉织物的细菌菌落数. 抗菌耐久性测试参照 FZ/T 73023-2006《抗菌针织品附录 C: 抗菌织物试样洗涤试验方法》进行 50 次洗涤测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 *O*-HACC 和 *O*-HAOCC 的制备条件分析

壳聚糖氨基中带有孤电子对的氮原子可与香草醛的醛基上的碳原子发生亲核加成反应形成壳聚糖席夫碱 (Schiff-CTS). 由于线型大分子壳聚糖存在较大的位阻影响, 本文采用过量的香草醛与壳聚糖进行均相反应使壳聚糖 C2 位氨基全部生成席夫碱. 理论上壳聚糖 C2 位的一 NH<sub>2</sub>, C3 位和 C6 位的一 OH 均为亲核基团, 其中 C2 位一 NH<sub>2</sub> 供电子性最强, 与香草醛形成席夫碱受到保护; C3 位一 OH 为仲醇羟

基,不活泼,且位于吡喃糖环内,空间位阻大,亲核取代反应难发生<sup>[25]</sup>.吡喃糖环外的C6位—OH为伯羟基,位阻小,活性较高,故Schiff-CTS与GTA的取代反应主要发生在壳聚糖的C6位—OH,生成了C6位取代的*O*-季铵盐壳聚糖.

DS是衡量壳聚糖C6位季铵盐基团接枝程度的物理量,图1示出了反应条件对壳聚糖季铵盐取代度的影响.由图1可见,Schiff-CTS与GTA在碱性条件下发生亲核取代反应,季铵盐取代度随着GTA用量的增加先增大后减小,Schiff-CTS与GTA的摩尔比为1:3时的取代度达到最高值(86.35%).因为Schiff-CTS与GTA的反应是非均相反应,随着GTA用量增多,与壳聚糖接触的几率增大,促进亲核取代反应的进行;但继续提高GTA的用量,由于Schiff-CTS中可供取代的基团数量有限,同时较大的GTA季铵盐基团的引入使壳聚糖空间位阻增大,取代反应不易继续进行,且过多的GTA导致GTA自身的副反应增多<sup>[26]</sup>,造成取代度降低.反应温度对季铵盐取代反应影响较大,随着反应温度升高,Schiff-CTS的季铵盐取代度明显增加,在80℃时,取代度最大.提高温度可加快反应物的动能,有利于GTA分子克服在Schiff-CTS表面的空间位阻,从而提高产物取代度;但温度过高会引起Schiff-CTS的主链降解和GTA的环氧键断裂形成交联,不利于Schiff-CTS和GTA的取代反应进行.

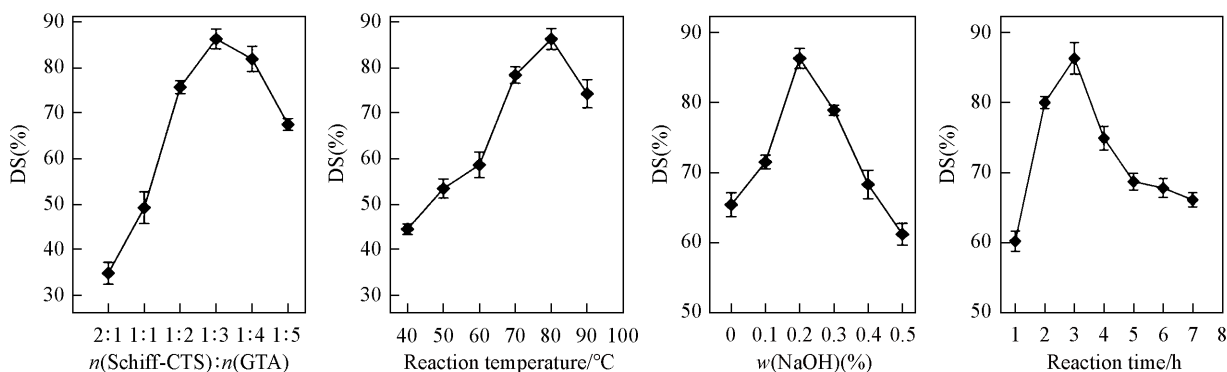


Fig. 1 Effects of different reaction conditions on the degree of substitution of quaternary ammonium salt for chitosan

(A)  $w(\text{NaOH})=0.2\%$ , reaction temperature was  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , reaction time was 3 h; (B)  $w(\text{NaOH})=0.2\%$ ,  $n(\text{Schiff-CTS}):n(\text{GTA})=1:3$ , reaction time was 3 h; (C)  $n(\text{Schiff-CTS}):n(\text{GTA})=1:3$ , reaction temperature was  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , reaction time was 3 h; (D)  $w(\text{NaOH})=0.2\%$ ,  $n(\text{Schiff-CTS}):n(\text{GTA})=1:3$ , reaction temperature was  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Schiff-CTS的结构中有多个可能发生取代反应的羟基,其中C6位的一级醇羟基和香草醛的酚羟基在碱性条件下可分别形成氧负离子和酚氧负离子,更容易发生取代反应生成Schiff-HACC(Scheme 1),而C3位的二级羟基位阻大,难以发生反应,因此理论上Schiff-CTS中接枝GTA季铵盐的位置不是唯一的,而是多种羟基的竞争反应<sup>[15]</sup>;同时NaOH溶液能充分溶胀Schiff-CTS,促使壳聚糖中的活性基团显露出来,增加与GTA接触的几率,这均有利于Schiff-CTS与GTA进行亲核取代反应,生成*O*-季铵盐席夫碱壳聚糖(Schiff-HACC).由图1可见,中性环境下Schiff-CTS的季铵盐取代度较低,不足65%,而加入催化剂NaOH溶液显著提高了取代度,当NaOH质量分数为0.2%时,Schiff-CTS的取代度达到86%以上.实验中发现,碱浓度增大,反应体系澄清速度加快,表明碱性条件促进了取代反应的发生;而当碱浓度过高时,GTA的环氧键易断裂,形成邻羟基<sup>[25,26]</sup>,反应活性降低,导致产物取代度减小.由图1可知,延长反应时间,Schiff-CTS中C6位取代度逐渐提高,反应3h的取代度达到最高;但反应时间继续延长,产物的季铵盐取代度反而降低.这是由于取代反应时间延长使Schiff-CTS的接枝链不断增长,反应体系黏度增大,不易与GTA接触反应,且反应时间延长易引起GTA水解,造成两者的取代反应效率降低.

高碘酸钾在氧化*O*-HACC的过程中能劈断季铵盐壳聚糖的吡喃糖环中的C2—C3键<sup>[18-20]</sup>,使C2位和C3位上相邻的氨基和羟基选择性氧化成醛基,得到双醛基季铵盐氧化壳聚糖(*O*-HAOCC).由图2可知,随着氧化时间的延长,不同浓度氧化剂处理的*O*-HAOCC的醛基含量逐渐增多,而氧化产物收率不

断减少,且相同时间下 8 g/L 的  $\text{KIO}_4$  氧化的季铵盐壳聚糖的醛基含量明显高于 4 g/L 的  $\text{KIO}_4$  氧化的产物,但其氧化产物的收率下降较大,8 g/L  $\text{KIO}_4$  氧化 3 h 的 *O*-HAOCC 收率已不到 74%,而 4 g/L  $\text{KIO}_4$  氧化 3 h 的产物收率较高(88.67%)。这是由于  $\text{KIO}_4$  选择性氧化反应中,季铵盐壳聚糖的葡萄糖苷键会发生氧化降解等副反应<sup>[18]</sup>,从而对产物收率产生显著影响,增加氧化剂浓度及氧化时间,季铵盐壳聚糖的降解反应加快,产物收率降低严重。因此,选择 4 g/L 的  $\text{KIO}_4$  对 *O*-HACC 进行局部有限氧化,氧化时间在 1~3 h,可得到醛基含量为 0.134~0.692 mmol/g (每 100 个 *O*-HACC 葡萄糖单元中有 2~10 个被氧化)、产物收率为 88.67%~97.21% 的 *O*-HAOCC。

*O*-HAOCC 分子中的活性醛基在酸性条件下可与纤维素纤维的羟基<sup>[16,19]</sup>或蛋白质纤维的氨基<sup>[20]</sup>分别发生交联反应,能用于纤维材料的持久抗菌,且 *O*-HAOCC 中仍含有大量的阳离子氨基,保持了壳聚糖的天然抑菌性,故 *O*-HAOCC 具有季铵盐与阳离子氨基的双重抗菌活性。

## 2.2 结构与形貌表征

图 3 为 *O*-HAOCC 合成过程中每个阶段产物的 FTIR 谱图。与 CTS 的红外谱图相比, Schiff-CTS 和 Schiff-HACC 分别在 724.1, 763.2 及 1580.8  $\text{cm}^{-1}$  处出现芳环邻二取代的特征双吸收峰和苯环骨架伸缩振动峰,且在 1644.6  $\text{cm}^{-1}$  处存在  $\gamma_{\text{C}=\text{N}}$  的强吸收峰,说明香草醛已在壳聚糖的 C2 位形成了席夫碱结合。而 Schiff-HACC 和 *O*-HACC 均在 1518.4  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了明显的季铵盐基团甲基的  $\delta_{\text{C}-\text{H}}$  特征峰,表明在壳聚糖 C6 位上成功接枝了季铵盐侧链。同时, *O*-HACC 红外谱线中的苯环特征峰全部消失,位于 1644  $\text{cm}^{-1}$  处的席夫碱吸收带显著减弱,表明 Schiff-HACC 经盐酸乙醇溶液处理后脱除了香草醛苯环,且在 1518.4 和 1590.6  $\text{cm}^{-1}$  处分别出现对应季铵盐基团与酰胺 II 的  $\beta_{\text{N}-\text{H}}$  振动峰,这进一步证明席夫碱能有效保护 CTS 的 C2 位氨基并方便去除保护基,从而在壳聚糖的 C6 位上引入季铵盐。此外,图 3 显示 *O*-HAOCC 在 1737.2 和 2846.1  $\text{cm}^{-1}$  位置分别存在归属于醛基的  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  和  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$  振动峰,且在 895.2  $\text{cm}^{-1}$  处出现半缩醛特征谱带,同时季铵盐特征峰偏移到了 1520.3  $\text{cm}^{-1}$  附近,说明  $\text{KIO}_4$  选择性氧化已在 *O*-HAOCC 分子中产生活性醛基。

通过 XRD 研究 CTS, *O*-HACC 与 *O*-HAOCC 的物相结构。由图 4 可以看出, CTS 在  $2\theta=10.78^\circ$  和  $20.11^\circ$  位置出现 2 个明显的衍射峰,分别归属于壳聚糖结晶形态 I 和 II 的 (100) 晶面<sup>[14]</sup>。在 *O*-HACC 的

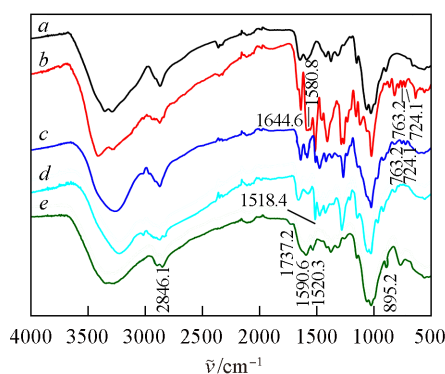


Fig. 3 FTIR spectra of products at each synthesis stage of *O*-HAOCC  
a. CTS; b. Schiff-CTS; c. Schiff-HACC-0.2-1/3-80-3;  
d. *O*-HACC-0.2-1/3-80-3; e. *O*-HAOCC-4-3.

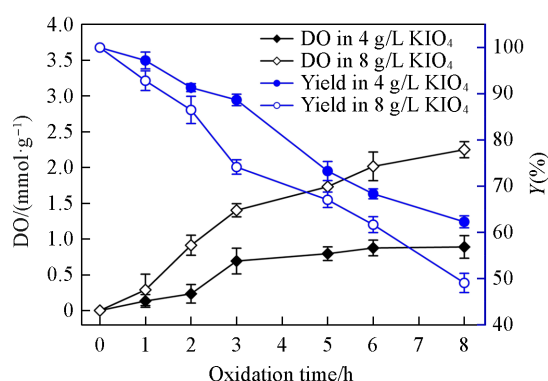


Fig. 2 Effects of oxidation concentration and time of  $\text{KIO}_4$  on the degree of oxidation and yield of *O*-HAOCC

The *O*-HACC used was *O*-HACC-0.2-1/3-80-3.

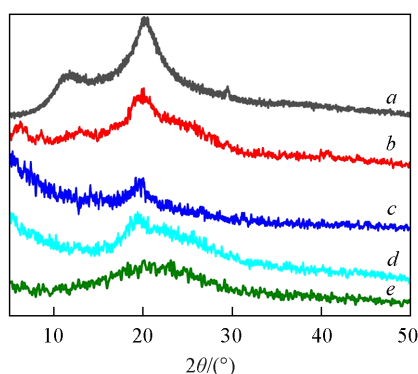


Fig. 4 XRD patterns of products at each synthesis stage of *O*-HAOCC  
a. CTS; b. Schiff-CTS; c. Schiff-HACC-0.2-1/3-80-3;  
d. *O*-HACC-0.2-1/3-80-3; e. *O*-HAOCC-4-3.

XRD 谱中,  $2\theta=10^\circ$  附近的衍射峰已基本消失, 同时  $2\theta=20^\circ$  附近的衍射峰强度下降较大, 表明壳聚糖两种晶型中分子链的规整程度不同, 其中结晶态 I 更易遭到破坏, 且壳聚糖的 C6 位羟基接枝季铵盐基团后, 侧链的位阻增大, 形成氢键的能力降低, 导致一部分结晶型转变成无定形. 而 *O*-HAOCC 在  $2\theta=10^\circ$  附近的衍射峰完全消失, 且在  $2\theta=20^\circ$  附近的衍射峰也减弱并且宽化, 这说明  $\text{KIO}_4$  选择性氧化使 *O*-HACC 的 C2—C3 键断裂发生开环反应<sup>[18]</sup>, 削弱了壳聚糖分子间的氢键作用, 造成 *O*-HAOCC 的晶体结构破坏和内部结构疏松, 即表现出 *O*-HAOCC 水溶性极大提高.

图 5 为壳聚糖及其衍生物的  $^1\text{H}$  NMR 谱图. 在  $\delta$  2.98 处为 CTS 上与氨基相连的 C2 上的质子峰,  $\delta$  3.45~3.90 处为 CTS 糖环上 C3, C4, C5 和 C6 的质子峰. *O*-HACC 在  $\delta$  3.14 附近出现了明显的强峰, 归属于季铵盐基团  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ , 且在  $\delta$  2.05 处出现了 C2 位的  $-\text{NH}_2$  质子峰, 表明通过席夫碱保护 CTS 的 C2 位氨基, 在其 C6 位  $-\text{OH}$  上引入了 GTA 侧链; 同时 *O*-HACC 在  $\delta$  7.42 和 7.23 处香草醛苯环的质子峰消失, 说明实验过程中 HCl 乙醇溶液已将 Schiff-HACC 中香草醛在壳聚糖 C2 位形成的席夫碱保护完全脱除. 而经  $\text{KIO}_4$  氧化反应后, *O*-HAOCC 在  $\delta$  2.05 处  $-\text{NH}_2$  质子峰和  $\delta$  2.98 处 C2 位质子峰的峰面积均有较大幅度下降, 这是由于 *O*-HACC 分子中 C2 和 C3 位上的部分氨基、羟基被  $\text{KIO}_4$  选择性氧化; 此外, 与 *O*-HACC 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图比较, *O*-HAOCC 在  $\delta$  2.48, 2.73, 3.14 和 4.23 附近对应于季铵盐基团中各碳位上的质子峰发生偏移, 可能是因为氧化后的 *O*-HAOCC 分子中的化学环境改变所致, 这也被红外分析所证实.

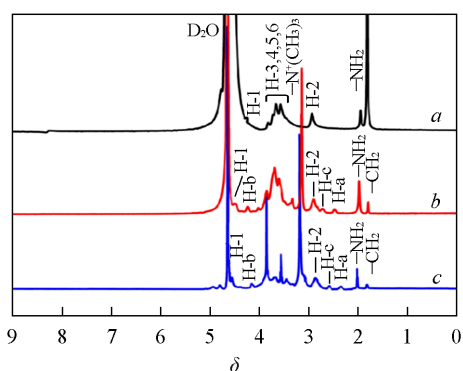


Fig. 5  $^1\text{H}$  NMR spectra of CTS(a), *O*-HACC-0.2-1/3-80-3(b) and *O*-HAOCC-4-3(c)

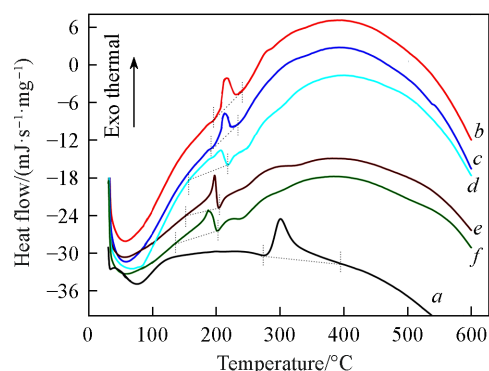


Fig. 6 DSC curves of CTS(a), *O*-HACC-0.2-1/3-40-3(b) and *O*-HACC-0.2-1/3-80-3(c), *O*-HAOCC-4-1(d), *O*-HAOCC-4-3(e) and *O*-HAOCC-4-6(f)

图 6 示出了 CTS, *O*-HACC 和 *O*-HAOCC 的 DSC 曲线. 所有样品均在  $68\sim 125^\circ\text{C}$  范围存在一个较宽的吸热峰, 主要与样品中结合水的蒸发有关. 由图 6 谱线 *b*~*f* 可知, *O*-HACC 和 *O*-HAOCC 的水吸热峰面积比 CTS 增大, 表明引入亲水性的季铵盐基团和醛基均可增强壳聚糖对水分子的吸附能力. 壳聚糖的 DSC 曲线在  $272\sim 360^\circ\text{C}$  区间有一个较强的分解放热峰, 反映了 CTS 的热稳定性能. 随着壳聚糖季铵盐取代度从 0 增加到 86.35%, *O*-HACC 的放热吸收峰从  $303.4^\circ\text{C}$  逐渐降低到  $206.8^\circ\text{C}$ , 且放热峰面积也减小, 这是因为较大位阻的 GTA 分子接枝到壳聚糖 C6 位, 造成 *O*-HACC 分子间氢键力的破坏, 减少了分子结晶形态, 这与 XRD 分析结果相一致. 另外, 随着  $\text{KIO}_4$  氧化时间延长, *O*-HAOCC 的 DSC 曲线 *e* 和 *f* 中的吸收峰起伏较多, 热分解模型变得复杂, 放热峰位置进一步下降到  $198.5^\circ\text{C}$  (氧化 3 h) 和  $186.2^\circ\text{C}$  (氧化 6 h), 说明季铵盐壳聚糖氧化中发生了吡喃糖环的开环反应, 其结晶结构被削弱, 同时氧化降解副反应导致 *O*-HAOCC 的分子量减小和分子间氢键结合减弱, 从而使氧化产物的热分解能和热稳定性降低.

图 7 为 CTS, *O*-HACC 与 *O*-HAOCC 的 SEM 照片. 大分子 CTS 是单斜晶系的  $\beta$ -壳聚糖, 其表面较光滑, 晶型结构完整[图 7(A)]. 随着季铵盐取代度的提高, *O*-HACC 的表面结构变得疏松, 出现了较多的空隙结构[图 7(B), (C)]. 从图 7(D)~(F) 可以看出, *O*-HAOCC 颗粒边界逐渐模糊, 表面出现结构坍塌, 部分区域呈弥散状态; 随着氧化度增大, *O*-HAOCC 表面形成更多的沟壑孔洞结构, 颗粒的松散程

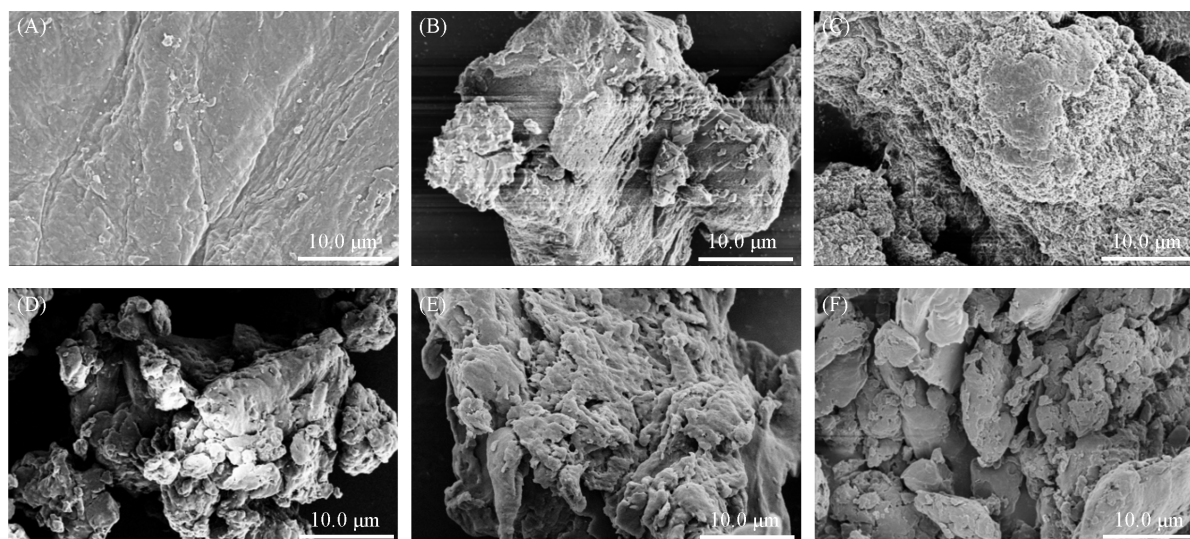


Fig. 7 SEM images of CTS(A), *O*-HACC-0.2-1/3-40-3(B) and *O*-HACC-0.2-1/3-80-3(C), *O*-HAOCC-4-1(D), *O*-HAOCC-4-3(E) and *O*-HAOCC-4-6(F)

度增加[图7(F)],这可能是由于 $\text{KIO}_4$ 选择性氧化反应破坏季铵盐壳聚糖的结晶形态所致<sup>[16,18]</sup>,这与XRD和热分析结果相符合.

### 2.3 *O*-季铵盐氧化壳聚糖性能分析

2.3.1 水溶性和分子量 表1为不同取代度的*O*-HACC和不同氧化度的*O*-HAOCC的水溶性及黏均分子量数据.由表1可以看出,随着取代度提高,在壳聚糖C6位上接枝的亲水性季铵盐基团增多,同时破坏了分子间氢键作用,水分子容易进入,故*O*-HACC具有良好的水溶性,且接枝季铵盐后的*O*-HACC分子量有所降低. $\text{KIO}_4$ 选择性氧化的季铵盐壳聚糖黏均分子量下降较大,氧化8 h的分子量降低到 $1.04 \times 10^5$ ,表明氧化时间延长,*O*-HACC分子链的氧化降解明显加快,但*O*-HAOCC在水中的溶解度增加,氧化6 h的*O*-HAOCC水溶性达到279 g/L,这是由于 $\text{KIO}_4$ 氧化反应一定程度上破坏了季铵盐壳聚糖的晶体结构<sup>[22]</sup>,*O*-HAOCC的内部结构更加松散,且分子量减小削弱了氢键结合力,因而水溶性极大提高;但过度氧化可能产生副产物,导致氧化8 h的*O*-HAOCC溶解度略有降低.

Table 1 Water solubility and molecular weight of *O*-HACC with different DS and *O*-HAOCC after oxidation with 4 g/L  $\text{KIO}_4$  for different time

Index	DS of <i>O</i> -HACC(%)				Oxidation time of <i>O</i> -HAOCC <sup>a</sup>			
	34.81	58.76	75.72	86.35	1	3	6	8
Water solubility <sup>b</sup> /(g·L <sup>-1</sup> )	26	65	142	176	188	237	279	261
$10^{-4} M_v^c$	62.7	56.8	67.2	59.1	38.5	20.3	13.7	10.4

a. *O*-HACC with DS of 86.35% (*O*-HACC-0.2-1/3-80-3) oxidized under different time; b. average value of 3 determinations, standard deviation(%) range -0.94~1.57; c. average value of 3 determinations, standard deviation(%) range -1.13~1.82.

2.3.2 抗氧化性能 将样品与 $\text{ABTS}^{\cdot+}$ 溶液反应使其褪色,测试734 nm处的特征吸光度值,得到 $\text{ABTS}^{\cdot+}$ 自由基清除率曲线(图8).反应5 min时,CTS的自由基清除率不到5%,抗氧化性弱;而*O*-HACC与*O*-HAOCC的自由基清除率分别达到44.11%和29.03%~41.15%,具有较强的抗氧化能力.3种抗氧化剂的 $\text{ABTS}^{\cdot+}$ 自由基清除率均随时间的延长而逐渐增加,但CTS的抗氧化性能提高缓慢,40 min的 $\text{ABTS}^{\cdot+}$ 自由基清除率只有18.13%,此时取代度为86.35%的*O*-HACC和氧化3 h的*O*-HAOCC的 $\text{ABTS}^{\cdot+}$ 自由基清除率分别高达71.21%和65.58%, $\text{ABTS}^{\cdot+}$ 反应液溶液明显褪色,紫外吸收峰急剧减弱;然而氧化时间达到6 h时,*O*-HAOCC的 $\text{ABTS}^{\cdot+}$ 自由基清除率降低至48.96%.

CTS,*O*-HACC和*O*-HAOCC中均存在伯氨基,具有较强的供电子能力, $\text{ABTS}^{\cdot+}$ 自由基能将氨基氧化成 $-\text{C}=\text{NH}$ ,而*O*-HACC和*O*-HAOCC两种壳聚糖衍生物中都有季铵盐结构,其分子聚阳离子性比

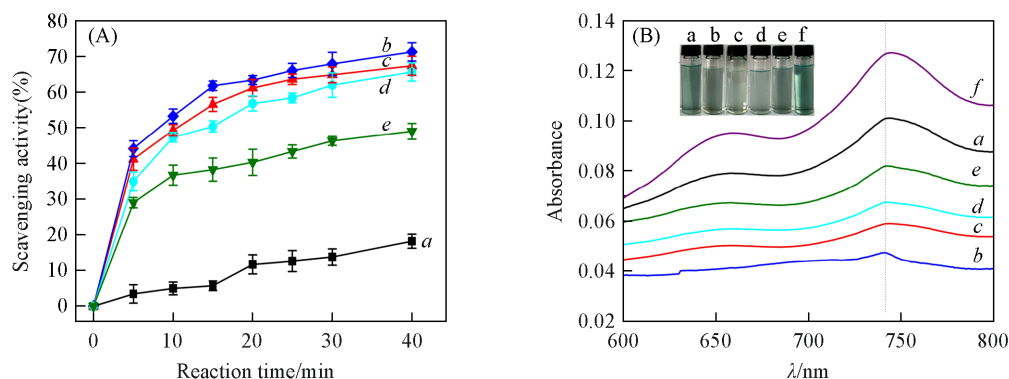


Fig. 8 ABTS<sup>•+</sup> radical scavenging activity(A) and UV absorption spectra(B) of ABTS solution after 40 min reaction with CTS(a), *O*-HACC-0.2-1/3-80-3(b), *O*-HAOCC-4-1(c), *O*-HAOCC-4-3(d) and *O*-HAOCC-4-6(e)

(B) f. control. The inset shows the color change of ABTS<sup>•+</sup> solution (f) after 40 min reaction with CTS (a), *O*-HACC-0.2-1/3-80-3(b), *O*-HAOCC-4-1(c), *O*-HAOCC-4-3(d) and *O*-HAOCC-4-6(e).

CTS增强, 自由基清除率明显高于CTS<sup>[27]</sup>, 两种壳聚糖衍生物的抗氧化活性提高间接地表明壳聚糖在碱性条件下接枝上季铵盐基团. 另外, KIO<sub>4</sub>短时间氧化(≤3 h)只是将*O*-HACC分子中小部分的C2-NH<sub>2</sub>和C3-OH氧化为醛基, 不会对*O*-HAOCC的抗氧化能力造成明显影响, 但长时间氧化会使*O*-HACC中的羟基和氨基数目大量减少, 导致其自由基清除率下降较大, 这也进一步证明了经KIO<sub>4</sub>氧化后, 季铵盐壳聚糖中生成了醛基.

#### 2.4 *O*-HAOCC改性棉织物的制备与表征

图9示出了不同质量浓度*O*-HAOCC处理的改性棉织物的含氮量和接枝率. 由图9可见, 随着*O*-HAOCC浓度的提高, 改性棉织物的含氮量和接枝率逐渐增加, 当*O*-HAOCC的质量分数为2%时, 改性棉织物的含氮量与接枝率分别达到0.84%和9.84%, 而后随*O*-HAOCC浓度进一步增大, 改性织物的接枝率及含氮量增加缓慢, 这表明棉织物上的反应位点有限, 随着*O*-HAOCC添加量增多, 接枝反应趋于饱和. 为了分析*O*-HAOCC与棉织物形成化学键接枝情况, 对改性棉织物进行红外光谱测试, 结果如图10所示. 与原棉织物相比, 接枝*O*-HAOCC后的棉织物在1720.8和2852.5 cm<sup>-1</sup>附近分别出现了*O*-HAOCC中醛基C=O和C—H的伸缩振动峰, 在1525.4 cm<sup>-1</sup>处出现*O*-HAOCC的N—H弯曲振动峰, 且在1461.6 cm<sup>-1</sup>处出现季铵盐基团的C—H弯曲振动峰, 说明*O*-HAOCC成功接枝到棉织物上; 同时, 随着*O*-HAOCC接枝率的增加, 改性棉织物在893.4 cm<sup>-1</sup>附近的半缩醛吸收峰强度增大, 进一步表明棉织物中的羟基与*O*-HAOCC分子中的醛基发生半缩醛反应<sup>[19,26]</sup>, *O*-HAOCC通过半缩醛化学键与棉织物交联结合.

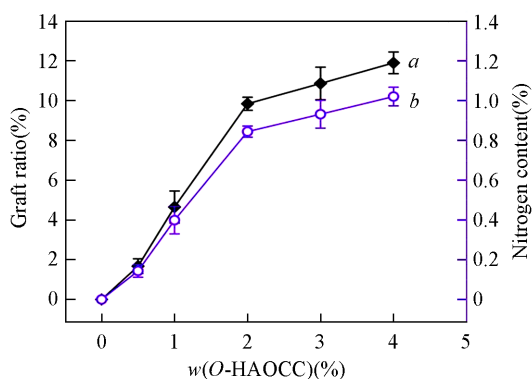


Fig. 9 Effect of *O*-HAOCC mass concentration(w, %) on graft ratio(a) and nitrogen content(b) of modified cotton fabric

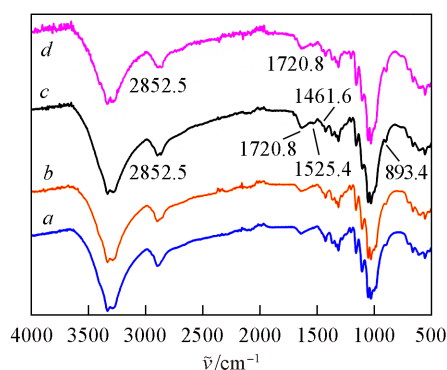


Fig. 10 FTIR spectra of cotton fabric(a) and *O*-HAOCC modified cotton fabric with graft ratio of 4.81% (b), 9.84%(c) and 10.95%(d)

图 11 是原棉和不同接枝率 *O*-HAOCC 改性棉织物的 SEM 照片。由图 11 可知,原棉纤维存在天然扭曲,表面较粗糙。经过 *O*-HAOCC 接枝处理后,棉纤维呈现出不同形貌,表面附着有片状物,在接枝率达到 9.84% 时,棉纤维表面形成均匀薄膜,且有部分纤维粘合在一起[图 11(C)];但随着接枝率继续增加,*O*-HAOCC 会在织物表面形成大面积的交联膜,可能影响织物的使用舒适性[图 11(D)].同时,通过 EDS 能谱分析可知,原棉织物中只含有 C 和 O 元素,而 *O*-HAOCC 改性棉织物上除了 C 和 O 元素外,还存在 N 和 Cl 两种元素,且两种元素含量随 *O*-HAOCC 接枝率提高而增加,说明 *O*-HAOCC 成功接枝到棉织物上。

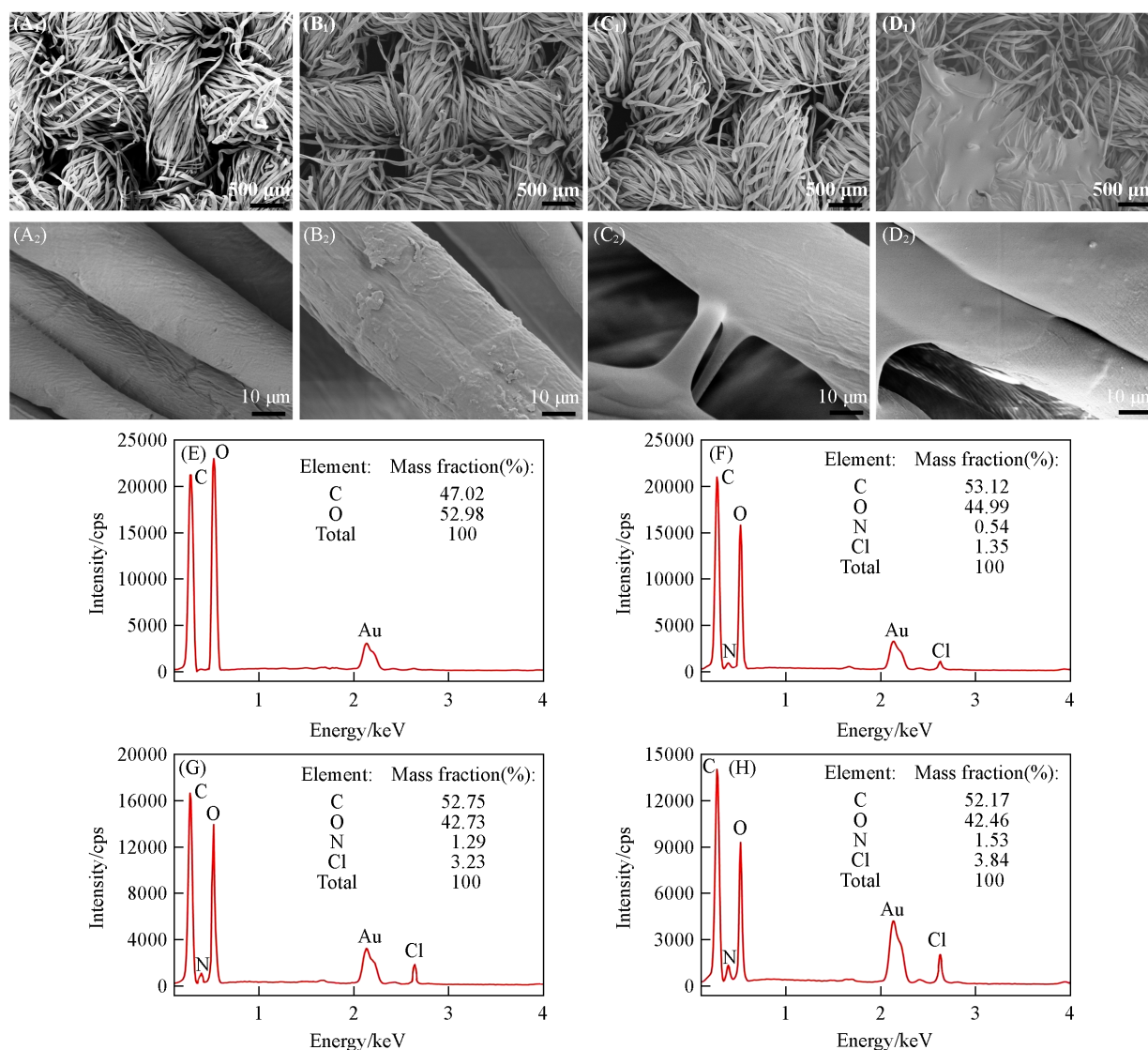


Fig. 11 SEM images(A<sub>1</sub>—D<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>—D<sub>2</sub>) and EDS analysis(E—H) of cotton fabric(A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, E) and *O*-HAOCC modified cotton fabric with graft ratio of 4.81%(B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, F), 9.84%(C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, G) and 10.95%(D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, H)

## 2.5 改性棉织物的服用性能

表 2 为不同接枝率改性棉织物的服用性能测试数据。从表 2 可以看出, *O*-HAOCC 改性棉织物的断裂强力呈现增加趋势,可能是 *O*-HAOCC 分子与棉纤维发生接枝反应,使改性棉纤维分子间作用力增强所致。改性棉织物的毛细效应随着接枝率的增大而提高,在接枝率为 9.84% 时上升了 36.63%,这是因为表面接枝 *O*-HAOCC 的棉织物中含有更多的季铵盐和氨基、醛基等亲水性基团,对水分子的吸附能力显著提升。而 *O*-HAOCC 改性棉织物的白度随接枝率增加而有较大下降,且实验中发现改性棉织物的颜色从白色变成淡黄色,这是由于 *O*-HAOCC 本身颜色是淡黄色,用其改性导致改性棉织物白度

降低. 经 *O*-HAOCC 处理后的棉织物折皱回复角明显增大, 接枝率 9.84% 的改性棉织物折皱回复角提高了 43.06°, 说明 *O*-HAOCC 与棉纤维形成半缩醛交联, 可在一定程度上增加改性棉织物的抗折皱性能.

Table 2 Changes in wearability of *O*-HAOCC modified cotton fabric

Sample	Graft ratio(%)	Breaking strength/N	Capillary effect/(cm·30 min <sup>-1</sup> )	Whiteness(%)	Wrinkle recovery angle/(°)
Origin cotton fabric	0	423.68	8.79	81.61	124.22
Modified cotton fabric	4.81	447.15	10.84	70.29	140.62
Modified cotton fabric	9.84	478.23	12.01	63.34	167.28

表 3 为本文制备的改性棉织物与文献[19,20]中样品的服用性能对比数据. 从表 3 可以看出, 实验制备的改性棉织物拥有更优良的服用性能, 其断裂强力、折皱回复角和毛细效应提升更显著, 在实际使用中改性棉织物舒适度及耐用性更好.

Table 3 The wearability of different materials

Wearability	Modified cotton fabric with graft ratio of 9.84%	Ref.[19]	Ref.[20]
Improvement effect of breaking strength	12.88%	-2.77%	—
Improvement effect of wrinkle recovery angle	34.66%	31.07%	—
Improvement effect of capillary effect	36.63%	—	—
Antibacterial rate(Antibacterial durability against laundry)	≥93.38%(≥90.76%)	—	—

## 2.6 改性棉织物的抗菌性能

为了考察 *O*-HAOCC 改性棉织物的抗菌活性, 采用美国 AATCC Test Method 100-1999 方法对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌两种细菌进行定量抗菌测试, 表 4 示出不同接枝率的改性棉织物的抗菌率数据. 由表 4 可知, 原棉织物上繁殖了大量细菌菌落, 对 *S. aureus* 和 *E. coli* 几乎没有抗菌作用. 而 *O*-HAOCC 改性棉织物具有较强的抗菌效果, 其中接枝率 9.84% 的改性棉织物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率分别高达 98.63% 与 93.38%, 且水洗 50 次后的改性棉织物仍保持了较高的抗菌率(≥90.76%), 达到 FZ/T 73023-2006《抗菌针织品》的 3A 级抗菌标准, 表现出优异的抗菌耐洗涤性能. 这是因为 *O*-HAOCC 分子中含有聚阳离子氨基与季铵盐双重抗菌基团, 同时 *O*-HAOCC 借助半缩醛化学键牢固接枝在棉织物表面, 从而使改性棉织物拥有更强的持久抗菌能力.

Table 4 Survival colony count(CFU/mL) and antibacterial rate(% , in parentheses) of cotton fabric before and after *O*-HAOCC modification

Sample	Number of washing time					
	0		20		50	
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
Raw cotton fabric	2.16×10 <sup>6</sup> (0)	4.29×10 <sup>6</sup> (0)	—	—	—	—
Modified cotton fabric with graft ratio of 4.81%	1.28×10 <sup>5</sup> (94.07)	3.32×10 <sup>5</sup> (92.26)	1.72×10 <sup>5</sup> (92.04)	3.96×10 <sup>5</sup> (90.77)	2.07×10 <sup>5</sup> (90.42)	4.62×10 <sup>5</sup> (89.23)
Modified cotton fabric with graft ratio of 9.84%	2.96×10 <sup>4</sup> (98.63)	2.84×10 <sup>5</sup> (93.38)	1.06×10 <sup>5</sup> (95.09)	3.55×10 <sup>5</sup> (91.72)	1.33×10 <sup>5</sup> (93.86)	3.96×10 <sup>5</sup> (90.76)

## 3 结 论

通过对壳聚糖的 C2 位用席夫碱保护, 并在其 C6 位接枝季铵盐制备出 *O*-HACC, 然后利用 KIO<sub>4</sub> 局部选择性氧化 *O*-HACC 的 C2 和 C3 位基团得到 *O*-HAOCC. *O*-HAOCC 保持了壳聚糖的氨基和天然抗菌性, 具有季铵盐和阳离子氨基的双重抗菌活性, 同时生成了可与纤维化学键合的活性醛基. 季铵盐氧化壳聚糖的优化制备工艺为: Schiff-CTS 与 GTA 摩尔比为 1:3, 反应温度为 80 °C, NaOH 质量分数为

0.2%, 反应时间为3 h,  $\text{KIO}_4$ 浓度为4 g/L, 氧化时间为3 h. FTIR, XRD,  $^1\text{H}$  NMR, SEM和DSC等分析显示, 季铵盐基团成功接枝在壳聚糖C6位, 且O-HACC的部分C2和C3位形成醛基, O-HACC与O-HAOCC内部结构变得松散, 热稳定性降低. 4 g/L  $\text{KIO}_4$ 氧化6 h的O-HAOCC水溶性达到279 g/L, 拓展了应用范围; 合成的O-HACC和O-HAOCC的均含有季铵盐结构和氨基, 其自由基清除率分别为71.21%和65.58%, 抗氧化能力较强. 当O-HAOCC质量分数为2%、反应时间为2 h和接枝温度为80 °C时, 改性棉织物中的O-HAOCC接枝率达到9.84%, O-HAOCC与棉织物形成半缩醛化学键结合, O-HAOCC改性棉织物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率分别为98.63%和93.38%, 水洗50次后的抗菌率仍在90.75%以上, 可作为持久抗菌纺织材料而广泛应用.

### 参 考 文 献

- [1] Saini S., Gupta A., Singh N., Sheikh J., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2020**, 82, 138—143
- [2] Bakshi P. S., Selvakumar D., Kadirvelu K., Kumar N. S., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2020**, 150, 1072—1083
- [3] Yang X. F., Liu J., Pei Y., Zheng X., Tang K., *Energy Environ. Mater.*, **2020**, 3(4), 492—515
- [4] Mo C. X., Xiang L., Chen Y. P., *Macromol. Rapid Commun.*, **2021**, 42(10), 2100025
- [5] Negm N. A., Hefni H. H., Abd-Elal A. A., Badr E. A., Abou-Kana. M. T., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2020**, 152, 681—702
- [6] Heydari A., Dušička E., Mičušík M., Sedláč M., Lacík I., *Polymer*, **2021**, 220, 123562
- [7] Yin M., Wang Y., Zhang Y., Ren X., Qiu Y., Huang T. S., *Carbohydr. Polym.*, **2020**, 232, 115823
- [8] Ke P., Zeng D., Xu K., Cui J., Li X., *ACS Omega*, **2020**, 5(38), 24700—24707
- [9] Mi Y., Chen Y., Tan W., Zhang J., Li Q., Guo Z., *Carbohydr. Polym.*, **2022**, 278, 118970
- [10] Wu Y., Xu W., Li J., Zhong Z., Huang L., Li S., Tan H., *Eur. Polym. J.*, **2024**, 202, 112592
- [11] Zhang J., Tan W., Luan F., Yin X., Dong F., Li Q., Guo Z., *Polymers*, **2018**, 10(5), 530
- [12] Ardean, C., Davidescu C. M., Nemeş N. S., Negrea A., Ciopec M., Duteanu N., Negrea P., Seiman D. D., Muntean D., *Pharmaceutics*, **2021**, 13(10), 1639
- [13] Gao Y. L., Zhang H., Wu Y. G., Bai S. X., Zhou L., Liu B., *Funct. Polym.*, **2004**, 17(1), 67—71(高艳丽, 张虹, 吴奕光, 白书欣, 周莉, 刘波. 功能高分子材料, **2004**, 17(1), 67—71)
- [14] Liu X., Chen H. X., Chen W. G., *J. Zhejiang Sci-Tech University*, **2009**, 26(5), 677—681(刘新, 陈海相, 陈维国. 浙江理工大学学报, **2009**, 26(5), 677—681)
- [15] Lin Y. W., Xu C., Lu C. H., *Synth. Chem.*, **2000**, 8(2), 167—170(林友文, 许晨, 卢灿辉. 合成化学, **2000**, 8(2), 167—170)
- [16] Lim S. H., Hudson S. M., *Carbohydr. Res.*, **2004**, 339, 313—319
- [17] Shi D. L., *Preparation and Inhibition Performance of the Vanillyl-chitosan Quaternary Ammonium Salts*, Ocean University of China, Qingdao, **2014**(史大历. 香草基壳聚糖季铵盐的制备及其缓蚀性能研究, 青岛: 中国海洋大学, **2014**)
- [18] Vold I. M., Christensen B. E., *Carbohydr. Res.*, **2005**, 340(4), 679—684
- [19] Liu Q., Ding B., Hao F. L., Guan C., Li X., Wang H. D., *Dyeing*, **2016**, 42(18), 33—36(刘群, 丁斌, 郝凤岭, 关昶, 李祥, 王海东. 印染, **2016**, 42(18), 33—36)
- [20] Tao R., He X. M., *Textile Auxiliaries*, **2015**, 32(12), 27—32(陶然, 何雪梅. 印染助剂, **2015**, 32(12), 27—32)
- [21] Pan Q. Y., Zhou C., Yang Z. M., He Z. Y., Wang C., Liu Y. H., Song S. H., Gu H., Yu L. J., Li X. R., Qu Y. H., Li P. W., *Mod. Food Sci. Technol.*, **2021**, 37(12), 136—144, 204(潘晴彦, 周闯, 杨子明, 何祖宇, 王超, 刘运浩, 宋书会, 谷会, 于丽娟, 李雪瑞, 屈云慧, 李普旺. 现代食品科技, **2021**, 37(12), 136—144, 204)
- [22] Zhang D. S., *Preparation of HBP-HTC and Its Modification on B. Mori Silk*, Soochow University, Suzhou, **2009**(张德锁. HBP-HTC的制备及其对真丝(绸)的改性研究, 苏州: 苏州大学, **2009**)
- [23] Wang W., Bo S., Li S., Qin W., *Int. J. Biol. Macromol.*, **1991**, 13(5), 281—285
- [24] Li X. C., Lin J., Gao Y. X., *Chem. Cent. J.*, **2012**, 6, 1—10
- [25] Lim S. H., Hudson S. M., *J. Macromol. Sci.*, **2003**, 43(2), 233—269
- [26] Liu Y. Z., Wei X., Zhang Y. Y., *Synth. Fiber China*, **2011**, 40(7), 23—25(刘玉章, 尉霞, 章媛媛. 合成纤维, **2011**, 40(7), 23—25)
- [27] Guo Z., Xing R., Liu S., Zhong Z., Li P., *Carbohydr. Polym.*, **2008**, 73(1), 173—177

(Ed.: W, K, M)

# Instructions for Authors of Chemical Research in Chinese Universities

The journal *Chemical Research in Chinese Universities* is a comprehensive academic journal in the field of chemistry, published bimonthly since 1984. The journal publishes research articles, letters/communications and reviews written by faculty members, researchers and postgraduates in universities, colleges and research institutes all over China and overseas. It reports the latest and the most creative results of important fundamental research in all aspects of chemistry and of developments with significant consequences across sub-disciplines. This journal is sponsored by Jilin University and mandated by the Ministry of Education of P. R. China.

## MANUSCRIPT SUBMISSION

To submit a manuscript, please visit <http://crcu.jlu.edu.cn>, or <http://www.springer.com/40242> (click the button "submission online"). When you first submit your paper, please upload the Word or PDF file. When your paper is accepted, you will be required to send the original source files. Submissions should be accompanied by a brief covering letter from the corresponding author. All correspondence, including the editor's decision and request for revisions, will be done by e-mail. If a paper is accepted for publication there will be a publication fee.

## MANUSCRIPT PREPARATION

**Title:** The paper title should be simple, concise and informative. **Author(s):** A list of all authors and their corresponding addresses with post codes for an effective mail delivery should be provided. The telephone and fax numbers (with country and area code) in addition to the e-mail address and the complete postal address of the corresponding author should be given. **Abstract:** An abstract is a summary of the content of the manuscript. Figures, tables, chemical structural formula, equations, reference citations should be avoided. **Keywords:** A list of 3—5 keywords should follow the abstract. **Text:** Organize the text as Introduction, Experimental, Results and Discussion, Acknowledgment and References. Physical quantities, units and symbols, etc., when used, should be consistent with the International System of Units (SI) and the Quantities and Units of the State Standards of the People's Republic of China. Latin and Greek Characters should be labeled. **Figures and Tables:** Figures and tables should be consecutively numbered with Arabic numerals in the order of in which they are mentioned in the text; each figure should have a descriptive legend. All illustrations should be in a finished form suitable for reproduction. No figures should exceed 10 cm×12 cm, which is large enough to take a reduction of 50%. Coordinate axes on figures should be labeled with the ordinate label written vertically and labels for quantities with dimensions should include units. Drawings should be of professional quality or generated by high-resolution computer graphics. **Equations:** An equation is numerically numbered (Arabic numeral), and has the number put on its right side. **References:** References to the literature should be cited in the text by Arabic numerals in square

brackets set on the text line, and listed numerically at the end of the paper. Style and punctuation of references should be in accordance with the following examples:

- [1] Hu S. Q., Huang K. K., Hou C. M., Yuang H. M., Hu B., Feng S. H., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2010**, 26 (5), 675
- [2] Pines H., *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversion*, Academic Press, New York, **1981**, 170

## PEER REVIEW

All submissions will be reviewed by at least two referees selected by the editor. The author will be informed whether the manuscript is accepted within 21 days. If case of rejection, the manuscript won't be returned to the authors. The revised manuscript must be sent to the editor within 10 days, from the date on which the editor sends the manuscript to the author, otherwise the editor will consider the manuscript has been withdrawn by the author voluntarily.

## COPYRIGHT TRANSFER

The Copyright Transfer Statement must be returned to the Editorial Department of Chemical Research in Chinese Universities when the manuscript is accepted for publication.

## RESEARCH DATA POLICY

The journal encourages authors, where possible and applicable, to deposit data that support the findings of their research in a public repository. Authors and editors who do not have a preferred repository should consult Springer Nature's list of repositories and research data policy.

- List of Repositories (<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>)
- Research Data Policy (<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>)

General repositories - for all types of research data - such as figshare and Dryad may also be used.

Datasets that are assigned digital object identifiers (DOIs) by a data repository may be cited in the reference list. Data citations should include the minimum information recommended by DataCite: authors, title, publisher (repository name), identifier.

- DataCite (<https://www.datacite.org/>)

Springer Nature provides a research data policy support service for authors and editors, which can be contacted at [researchdata@springernature.com](mailto:researchdata@springernature.com).

This service provides advice on research data policy compliance and on finding research data repositories. It is independent of journal, book and conference proceedings editorial offices and does not advise on specific manuscripts.

- Helpdesk (<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/helpdesk>)

## CONTACT

Editorial Department of Chemical Research in Chinese Universities, No. 2699 Qianjin Street, Jilin University, Changchun 130012, P. R. China  
Tel.: (86) 0431-88499216; Email: [cjcu@jlu.edu.cn](mailto:cjcu@jlu.edu.cn)  
**For more details, please visit** <http://crcu.jlu.edu.cn> or [www.springer.com/40242](http://www.springer.com/40242).