

棉纤维/季铵盐接枝共聚物的合成及抗菌性能研究*

左华江^{1,2}, 罗照文¹, 吴丁财¹, 符若文^{1,2}

(1. 中山大学化学与化学工程学院//聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275; 2. 中山大学化学与化学工程学院//新型聚合物材料设计合成与应用广东省高校重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要: 采用硝酸铈铵为引发剂, 在棉纤维表面引发甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)接枝聚合, 并使接枝的DMAEMA季铵化, 以赋予棉纤维良好的抗菌性能。实验对影响DMAEMA接枝率的关键因素进行了细致研究, 发现, 当 φ (DMAEMA)为10%, 引发剂浓度为20 mmol/L, pH为1~1.5时, 在45℃反应5 h后, 得到较好的接枝效果。同时发现, 溶剂类型对棉纤维/DMAEMA接枝共聚物的季铵化反应影响很大, 丙酮对季铵化最为有利。接枝率的提高可加强棉纤维/季铵盐接枝共聚物的抗菌性能; 与单独采用溴代正丁烷为季铵化试剂相比, 先后采用溴代正丁烷和溴代十二烷作为季铵化试剂, 所得材料的抗菌性能更为优良, 说明长链季铵盐聚合物与短链季铵盐聚合物间存在协同抗菌作用。

关键词: 棉纤维; 接枝; 季铵化; 抗菌高分子

中图分类号: O631.3 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2010)05-0061-06

Synthesis of Cotton Fiber/QAS Grafting Copolymer and Its Antibacterial Characterization

ZUO Huajiang^{1,2}, LUO Zhaowen¹, WU Dingcai¹, FU Ruowen^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering//PCFM Laboratory, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering//DSAPM Laboratory, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: An excellent antibacterial cotton fiber/QAS copolymer was synthesized by a two step method. Dimethyl amino ethyl methacrylate (DMAEMA) was first grafted onto the surface of cotton fiber using ceric ammonium nitrate as the initiator, followed by quaternization with alkyl bromide agents. The optimum grafting conditions were found as following: the concentration of DMAEMA and initiator were 10% (φ) and 20 mmol/L, respectively; the reaction time, solution pH and reaction temperature were 5 h, 1~1.5 and 45℃, respectively. Moreover, it was found that the type of solvents had a great effect on the quaternization of grafted DMAEMA, and the best solvent was acetone. The antibacterial activity of the cotton fiber/QAS copolymers depended on the grafting ratios of antibacterial monomers on the cotton fiber. Furthermore, the alkyl chain length of QAS substitution had a significant effect on the antibacterial performance. The grafted DMAEMA cotton fibers quaternized by using mixture of butyl bromide and dodecyl bromide possessed better antibacterial performance than that with butyl bromide alone.

Key words: cotton fiber; grafting; quaternary ammonium compound; antibacterial polymer

棉纤维在服装、医疗护理等行业应用广泛, 但它的化学组成, 导致它易受微生物污染而威胁使用

* 收稿日期: 2010-01-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50673101); 广东省科技计划资助项目(0711020600015)

作者简介: 左华江(1984年生), 女, 博士研究生; 通讯作者: 符若文; E-mail: cesfrw@mail.sysu.edu.cn

者的健康, 所以, 开发抗菌活性的棉纤维具有重要的实用价值^[1]。在棉纤维的抗菌改性中, 最初常通过非共价键的方法结合抗菌组分, 赋予棉纤维适当的抗菌性能。银、铜等无机金属、吡唑等有机小分子抗菌剂、壳聚糖和吡啶类聚合物等高分子抗菌剂, 都有相关研究报道^[2-6]。但由于是非共价键结合, 使用过程中抗菌组分易流失, 导致抗菌有效期短, 并对环境造成二次污染。因而, 研究兴趣逐渐转向使用固定化消毒剂, 即把抗菌活性基团结合在纤维表面, 通过与细菌的直接接触从而发挥抗菌性能。这不仅可以有效避免抗菌剂析出造成环境的二次污染, 而且可在固体表面形成高浓度消毒区, 提高杀菌速度^[7]。棉纤维表面丰富的化学基团, 也为化学改性提供了有利条件^[1]。

本实验试图通过化学改性的方法, 在棉纤维的表面接枝季铵盐类高分子抗菌剂, 从而赋予棉纤维优良而稳定的抗菌性能。季铵盐型高分子抗菌剂, 具有抗菌性能良好, 化学性质稳定, 不挥发, 低毒性和低皮肤刺激性等优点, 因而倍受研究者的青睐^[8-10]。本实验中采用硝酸铈盐引发接枝的方法, 在棉纤维改性中已有报道, 相对于辐照接枝、偶联接枝、可逆加成断裂链转移聚合 (RAFT) 和原子转移自由基聚合 (ATRP) 等方法^[11-14], 应用该法可避免复杂而繁琐的表面处理工艺, 有望简便、低成本地获得合适的抗菌棉纤维。

本实验采用二步法, 首先在棉纤维上引发甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 的接枝聚合, 对影响枝率的因素进行了较详细的研究; 并采用溴代烷使 DMAEMA 季铵化。相对于通常的采用单一季铵盐组分对材料进行表面改性, 在成功接枝 DMAEMA 单体后, 先后采用溴代正丁烷和溴代十二烷使 DMAEMA 季铵化, 使棉纤维上同时存在长链的季铵盐组分和短链的季铵盐组分。在以前的研究中发现, 季铵盐链节的烷基链长度对抗菌性能有重要影响^[15-16]。本组曾以 DMAEMA 为基础, 制备了一系列抗菌单体及聚合物^[17], 对单体而言, 烷基取代基的碳链长度由 4 增加到 16, 抗菌性能明显增强, 但聚合之后, 短链季铵盐聚合物的抗菌性更为优良。这可能烷基取代基的链长度对聚合物的形态及其与细菌的接触产生重要影响。故本实验试图在棉纤维上同时结合短链/长链烷基取代基季铵盐聚合物, 与仅结合短链烷基取代基季铵盐聚合物的进行对比, 研究两者是否可以产生协同抗菌作用。

1 实验部分

1.1 实验主要原料

甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA), 齐鲁石化公司, 经减压蒸馏提纯后使用; 溴代正丁烷 (CP), 溴代十二烷 (CP), 上海化学试剂采购供应五联化工厂; 棉坯布, 广州瀚迪纺织品有限公司; 硝酸铈铵 (AR), 国药集团化学试剂有限公司; 铜粉 ($w \geq 99.7\%$), 上海润捷化学试剂有限公司; 二甲亚砷 (AR), 丙酮 (AR), 天津市化学试剂一厂; *N,N*-二甲基甲酰胺 (AR), 硝酸 ($\varphi = 65\% \sim 68\%$), 广州化学试剂一厂; 无水乙醇 (AR), 天津市富宇精细化工有限公司; 乙腈 (AR), 江苏强盛化工有限公司; 营养琼脂, 伊红美蓝琼脂, 细菌学蛋白胨, 广东环凯微生物科技有限公司。

1.2 棉纤维素纤维基体接枝共聚

用一定浓度的硝酸铈溶液, 在 25 °C 下浸泡棉纤维 2 h 后, 取出棉纤维, 洗去多余引发剂。在反应器中加入反应介质 (硝酸水溶液) 和预处理的棉纤维, 并加入少量铜粉, 加入 DMAEMA, 在氮气氛围中反应。一定时间后取出棉布, 充分水洗, 得到接枝棉纤维。接枝率 (GR) 用下面的公式进行计算

$$GR = [(m_g - m_0) / m_0] \times 100\% \quad (1)$$

其中: m_0 和 m_g 分别为接枝前后棉纤维的质量。

1.3 接枝纤维素的季铵化反应

在 18 mL 的西林反应瓶中, 加入接枝棉纤维和一定量的溴代正丁烷和溶剂, 在 40 °C 下振荡反应 10 h 后, 取出纤维, 用乙醇洗涤、烘干。需再用溴代十二烷季铵化时, 把溴代正丁烷处理过的棉纤维, 浸泡在一定量的溴代十二烷和溶剂中, 在 40 °C 下振荡反应 10 h 后, 取出纤维, 用乙醇洗涤、烘干。季铵化程度 (QR) 用下面的公式计算

$$QR = \frac{m_q - m_g}{m_g - m_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中: m_0 和 m_g 分别为接枝前后棉纤维的质量; m_q 为接枝棉纤维季铵化后的质量。

1.4 热稳定性

用 NETZSCH TG209C 热重分析仪在氮气气氛下测定热稳定性, 升温速率 10 °C/min, 温度范围 40 ~ 600 °C。

1.5 振荡烧瓶法表征抗菌性能

按文献 [17] 方法, 准备好 10^8 CFU (colony forming units) /mL 大肠杆菌 *Escherichia coli* ATCC

25922 菌悬液, 置于 4 °C 的冰箱中备用。

在试管内加入 1 g 接枝季铵盐的棉纤维和 10 mL 1×10^8 CFU/mL 的菌悬液后, 把试管转移到振荡培养箱内, 在 150 r/min、37 °C 的条件下, 振荡培养 1 h 后, 取 1 mL 溶液对其进行梯度稀释, 稀释倍数为 10, 采用平板活菌计数法, 计算杀菌率, 比较不同条件下接枝季铵盐的棉纤维的抗菌性能。杀菌率可通过下式进行计算

$$\text{杀菌率} = (1 - A/B) \times 100\% \quad (3)$$

其中: A 是接枝季铵盐的棉纤维处理后的活菌数; B 是所加入菌的初始浓度。

2 结果与讨论

2.1 影响棉纤维接枝 DMAEMA 的主要因素

自由基接枝聚合反应符合自由基聚合的一般规律, 即一般由链引发、链转移、链终止等基元反应组成。在链引发剂阶段, 引发剂分解, 形成单体活性种; 在链增长阶段, 单体活性种与单体反应形成新的自由基, 并与其他单体分子继续反应形成更多单元的链自由基; 链终止有偶合终止和歧化终止两种方式。由链引发速率和聚合速率方程式

$$R_d = 2fk_d[I][M]^n$$

$$R_p = k_p \frac{fk_d}{k_t} [I]^{1/2} [M]^n$$

可知, 影响反应速率的因素主要有温度, 引发剂浓度和单体浓度^[18]; 同时, 硝酸铈需在酸性条件下分解。本实验中, 硝酸铈铵浸泡棉纤维, 在棉纤维上产生自由基引发 DMAEMA 接枝聚合, 但溶液中也不可避免地会存在少量的自由基, 从而使反应过程中存在接枝聚合和均聚反应的竞争, 使得反应过程更为复杂。本文着重考查了单体浓度、反应时间、反应体系 pH 值、引发剂浓度及反应温度对棉纤维接枝 DMAEMA 的影响, 比较了不同因素对接枝率的影响规律。

图 1 是单体浓度对接枝率的影响。单体体积浓度从 5% 提高到 10%, 接枝率从 1% 增加到 25%; 但单体浓度的进一步增加, 接枝率反而降低, 当单体体积浓度为 15% 时, 接枝率为 18%。这是因为, 在反应体系中, 存在着棉纤维上接枝聚合和溶液中均聚反应的竞争。在低浓度时增加的单体, 主要参与接枝反应, 有利提高接枝率; 但在一定浓度之后, 所增加的单体更多地参与溶液中的均聚反应, 导致了接枝率的降低。从实验结果来看, 单体浓度为 10% 时接枝率比较高。

由图 2 可知, 反应时间从 2 h 延长到 5 h, 接

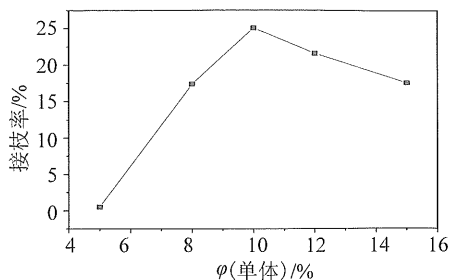


图 1 单体浓度对 DMAEMA 接枝率的影响

Fig. 1 Effect of monomer concentration on the grafting ratio of DMAEMA

反应时间为 4 h, pH 值为 1.5, 引发剂浓度为 20 mmol/L, 温度为 45 °C

枝率从 7% 迅速上升到 27%; 但反应时间从 5 h 延长到 10 h, 接枝率也仅仅上升到 30%。这说明反应初期, 接枝率随着时间的延长而不断增加; 但随着反应的进行, 自由基浓度不断下降, 活性中心减少, 同时单体浓度也有所下降, 使接枝率保持稳定。

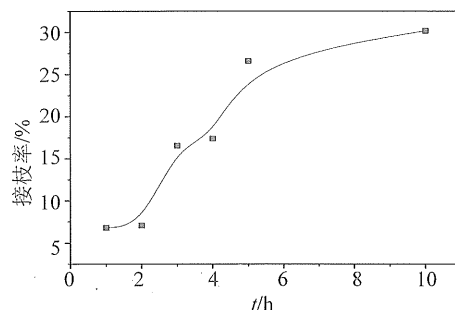


图 2 反应时间对 DMAEMA 接枝率的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on the grafting ratio of DMAEMA

单体体积浓度为 8%, pH 值为 1.5, 引发剂浓度为 20 mmol/L, 温度为 45 °C

反应体系的 pH 值对接枝聚合影响较大, 见图 3。pH 在 1.0 ~ 2.0, 对接枝反应有利, 接枝率最高可达 22.1%; pH 增加, 接枝率降低, 当 pH = 2.0 时, 接枝率仅为 2.3%; pH 从 1.0 降到 0.5 时, 接枝率降到几乎为 0。许多研究也发现了类似的现象, 如在纤维素纤维上接枝丙烯酸和甲基丙烯酸, pH 由 1.2 升至 2.2, 接枝率急剧下降。人们认为这是由于纤维素铈盐络合物的离解常数在高 pH 值时急剧下降的缘故, 导致反应体系的活性中心减少, 反应难以进行, 接枝率很低^[19]; 但体系 pH 值又不能过低, 因为过低的 pH 下, 硝酸和铜粉反应, 体系同样不稳定, 接枝率不高。从实验结果来看, 最优的反应条件是 pH 介于 1.0 ~ 1.5 之间。

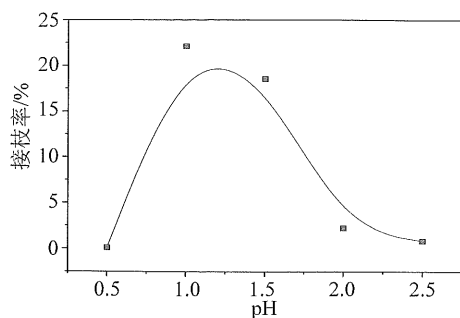


图 3 pH 值对 DMAEMA 接枝率的影响

Fig. 3 Effect of pH the grafting ratio of DMAEMA
单体体积浓度为 8%，反应时间为 4 h，引发剂浓度为 20 mmol/L，温度为 45 °C

图 4 是引发剂浓度对接枝率的影响。从图 4 中可以看到，在一定的浓度范围内 (0 ~ 20 mmol/L)，引发剂浓度的增加对接枝率的提高是有利的，当引发剂浓度从 15 mmol/L 升高到 20 mmol/L，接枝率从 7% 迅速上升至 18%；但引发剂用量进一步增加，将导致接枝率降低。这也是因为，铈盐除了可与棉纤维作用，在棉纤维上产生自由基外，也会使溶液中产生引发剂自由基。铈盐浓度的增加，起初会使棉纤维上的自由基含量增加，对接枝反应有利；但浓度增加到某一值后，将会使溶液中产生更多的自由基，引发 DMAEMA 的均聚反应，导致接枝到棉纤维上的单体减少。从实验结果来看，最优的反应条件是引发剂浓度为 20 mmol/L。

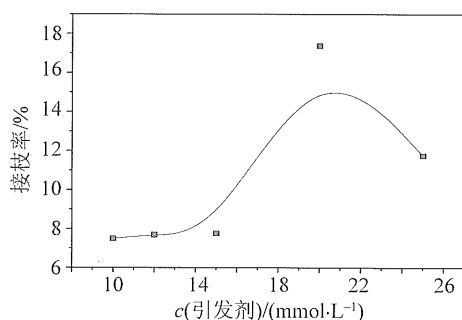


图 4 引发剂浓度对 DMAEMA 接枝率的影响

Fig. 4 Effect of concentration of initiator on the grafting ratio of DMAEMA

单体体积浓度为 8%，反应时间为 4 h，pH 值为 1.5，温度为 45 °C

由图 5 可见，随着反应温度的提高，接枝率也表现出先增加、后减少的规律，45 °C 为转折点。当温度为 65 °C 时，接枝率低至 0.4%。这是因为，反应温度的上升，有利于引发剂的分解和链增长的

加快，表现为同样反应时间内的接枝率的提高；但同时，温度的增加，也会导致链转移和链终止反应及溶液中的均聚反应的速度加快，这些都不利于接枝反应的进行，所以表现为 45 °C 后，接枝率随温度的增加而下降。从实验结果来看，最优的反应条件是温度为 45 °C。

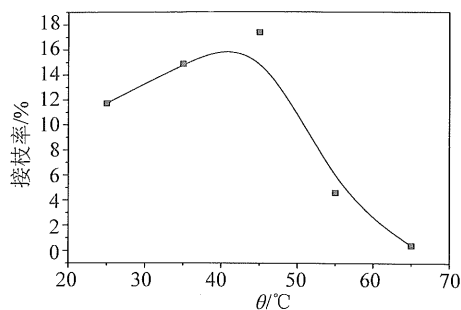


图 5 温度对 DMAEMA 接枝率的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on the grafting ratio of DMAEMA

单体体积浓度为 8%，反应时间为 4 h，pH 值为 1.5，引发剂浓度为 20 mmol/L

2.2 棉纤维接枝 DMAEMA 的季铵化

在棉纤维上接枝 DMAEMA 后，需要选择合适的烷基化试剂，使 DMAEMA 季铵化而赋予棉纤维抗菌性能。本文按照文献 [17] 的方法进行，但季铵化程度较低。在实验中发现，溶剂对季铵化反应影响较大，故选择了乙腈、丙酮、二氯乙烷、二甲基甲酰胺和乙醇这几种常用的有机溶剂，在溴代正丁烷和溶剂的体积比为 1:4 时，比较不同溶剂下的季铵化效果。

实验结果 (图 6) 表明，以丙酮和二甲基甲酰胺为溶剂的体系中，DMAEMA 的季铵化程度较高，且丙酮中可达到 78%；而用其他 3 种溶剂时，季铵化程度较低。以二氯乙烷为溶剂的体系中，反应后溶液颜色从无色透明变为黄橙色，可能有副反应发生；以乙腈为溶剂，棉纤维由软变硬，可能乙腈不利于棉纤维的溶胀，导致不利于溴代正丁烷靠近棉纤维上的 DMAEMA，季铵化程度低。从实验结果来看，丙酮对季铵化过程是最有利的，有可能是因为棉纤维在丙酮中的溶胀较好，有利于单体与棉纤维上的活性中心接触反应。

2.3 抗菌棉纤维的热稳定性

比较原料棉纤维、接枝 DMAEMA 的棉纤维和季铵化后的棉纤维的热失重曲线 (图 7) 发现，原料棉纤维的热稳定性最好，接枝 DMAEMA 后，在

相对较低的温度下出现了热失重峰; DMAEMA 季铵化后, 热失重温度比季铵化前略有降低。但总体而言, 改性前后棉纤维的热失重峰均出现在 200 °C 之后, 只要不超过该温度, 季铵盐就可以保持抗菌活性, 这在织物的抗菌整理中是适用的。

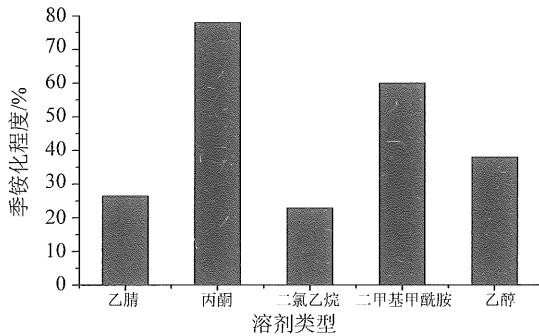


图6 溶剂类型对 DMAEMA 季铵化反应的影响

Fig. 6 Effect of solvent on the quaternization of DMAEMA

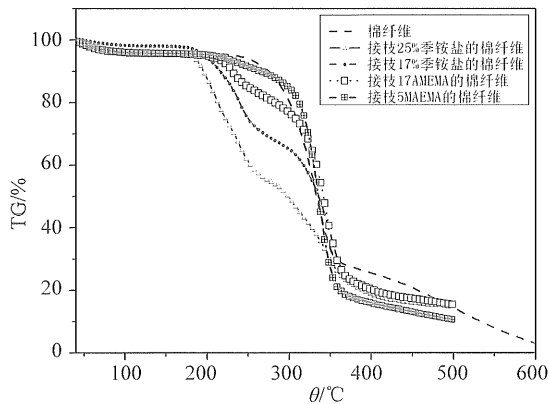


图7 棉纤维、接枝 DMAEMA 的棉纤维和季铵化后的棉纤维的热稳定性

Fig. 7 Thermal stability of cotton fiber, grafted cotton fiber and quaternized cotton fiber

2.4 抗菌性能表征

随着接枝率的提高, 棉纤维上的抗菌活性基团增加, 抗菌能力也随之增强 (见图 8), 当接枝率达到 20% 时, 可杀死溶液中 100% 的 *E. coli* (10^8 CFU/mL)。一般认为, 季铵盐的抗菌活性, 是基于它的正电荷性质, 细菌的细胞膜带负电, 季铵盐类抗菌剂能与细菌细胞膜发生电荷的相互吸引而接近, 然后季铵盐的烷基链穿透细胞膜, 导致细胞破坏死亡^[20]。但也有人认为, 当两者因正负电荷吸引而接近后, 带正电的季铵盐能与细胞膜的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等发生离子交换, 而这些二价的离子, 对于维持细胞膜的电荷平衡和完整性有重要意义, 失去

这些离子将导致细菌细胞结构破坏而死亡^[21]。从这两种机理而言, 阳离子的增加, 都必将增强与细菌细胞的作用, 因而接枝率提高也就增加了棉纤维的抗菌活性。

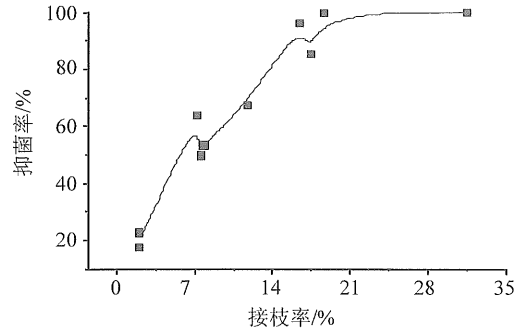


图8 接枝率对棉纤维抗菌活性的影响

Fig. 8 Effect of grafting ratio on the antibacterial activity of cotton fiber

实验制备了单纯用溴代正丁烷作为烷基化试剂, 和使用溴代正丁烷季铵化后再使用溴代十二烷基季铵化的两组接枝棉纤维, 比较了它们的抗菌性能 (图 9)。实验发现, 在 A 组的两个样品中, 棉纤维上的 DMAEMA - BB 的质量均为 0.040 g, 但当有少量的 DMAEMA - DB (0.000 5 g) 存在时, 杀菌率从 54% 增加到 79%, 抗菌活性有明显的增强; B 组中棉纤维上的 DMAEMA - BB 的质量均为 0.074 g, 少量的 DMAEMA - DB (0.000 5 g) 存在, 也能使杀菌率从 86% 增加到 96%, 抗菌活性也得到增强。这说明, DMAEMA - BB 和 DMAEMA - DB 之间存在协同抗菌的作用。这是因为, 季铵盐的亲水亲油性对其抗菌活性也有重要影响。在以前的研究中也发现, DMAEMA - DB 单体的抗菌活性比 DMAEMA - BB 强, 但聚合之后, 反而是 poly (DMAEMA - BB) 比 poly (DMAEMA - DB) 强^[17]。这可能是由于单体都是水溶性的, 而 DMAEMA - DB 带有长烷基取代基, 更易穿透亲油性的细胞膜, 但聚合之后, poly (DMAEMA - DB) 不溶于水, 与细菌的接触受阻, 抗菌活性变差; 而 DMAEMA - BB 聚合后, 使得表面电荷密度提高, 抗菌性能增强, 而且聚合物具有良好的水溶性, 易与悬浮在溶液中的细菌接触。本实验所制备的纤维, 相当于 DMAEMA - DB 单体分散在 poly (DMAEMA - BB) 主链中, 结合了 DMAEMA - DB 单体和 poly (DMAEMA - BB) 聚合物两者的优点, 提高了抗菌活性。

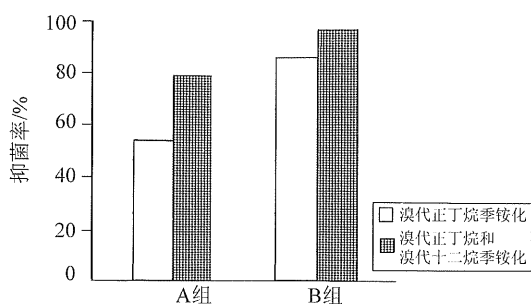


图 9 季铵化试剂类型对棉纤维抗菌性能的影响

Fig. 9 Effect of quaternization agent on the antibacterial activity of cotton fiber

3 结 论

本文考查了单体浓度、反应时间、反应体系 pH 值、引发剂浓度及反应温度对棉纤维接枝 DMAEMA 的影响,发现单体浓度为 10%、反应时间为 5 h、反应体系 pH 值为 1.5、引发剂浓度为 20 mmol/L 和反应温度为 45 °C 的条件,对棉纤维接枝 DMAEMA 最为有利,接枝率可以达到 30.2%。溶剂对接枝 DAMEMA 棉纤维的季铵化反应影响很大,其中丙酮和二甲基甲酰胺有利于季铵化反应的进行。接枝棉纤维的抗菌性能与季铵盐的量有关,季铵盐含量越高,杀菌率越高,接枝棉纤维的质量为 1 g 时接枝率为 25% 的棉纤维与 1×10^8 CFU/mL 的 *E. coli* 接触时,杀菌率达 100%。实验证明,先后使用溴代正丁烷和溴代十二烷作为季铵化试剂生成的棉纤维具有较高的抗菌活性,表明这两种季铵盐存在一定的协同抗菌作用。

参考文献:

[1] REN X, AKDAG A, KOCER H B, et al. N-Halamine-coated cotton for antimicrobial and detoxification applications [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78(2): 220 - 226.

[2] PERELSHTEIN I, APPLEROT G, PERKAS N, et al. Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity [J]. Nanotechnology, 2008, 19(24): 245705 - 245710.

[3] CHEN C Y, CHIANG C L. Preparation of cotton fibers with antibacterial silver nanoparticles [J]. Materials Letters, 2008, 62(21/22): 3607 - 3609.

[4] PERELSHTEIN I, APPLEROT G, PERKAS N, et al. CuO-cotton nanocomposite: Formation, morphology, and antibacterial activity [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 204(1/2): 54 - 57.

[5] BEKHIT A A, ABDEL-AZIEEM T. Design, synthesis and biological evaluation of some pyrazole derivatives as anti-inflammatory-antimicrobial agents [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2004, 12(8): 1935 - 1945.

[6] HOU A Q, ZHOU M E, WANG X J. Preparation and

characterization of durable antibacterial cellulose biomaterials modified with triazine derivatives [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75(2): 328 - 332.

[7] LU D N, ZHOU X R, XING X D, et al. Quaternary ammonium salt (QAS) grafted cellulose fiber - Preparation and anti-bacterial function [J]. Acta Polymerica Sinica, 2004(1): 107 - 113.

[8] LEE S B, KOEPEL R R, MORLEY S W, et al. Permanent, nonleaching antibacterial surfaces. 1. Synthesis by atom transfer radical polymerization [J]. Biomacromolecules, 2004, 5(3): 877 - 882.

[9] GEORGES S, WITOLD F, KRAYSZTOF K, et al. Amphiphilic block and statistical siloxane copolymers with antimicrobial activity [J]. J Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2003, 41(19): 2939 - 2948.

[10] KENAWY E R, ABDEL-HAY F I, AERR El-Shan-shoury, et al. Biologically active polymers. V. Synthesis and antimicrobial activity of modified poly (glycidyl methacrylate-co-2-hydroxyethyl methacrylate) derivatives with quaternary ammonium and phosphonium salts [J]. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2002, 40(14): 2384 - 2393.

[11] HONG K H, LIU N, SUN G. UV-induced graft polymerization of acrylamide on cellulose by using immobilized benzophenone as a photo-initiator [J]. European Polymer Journal, 2009, 45(8): 2443 - 2449.

[12] CHEN J C, YEH J T, CHEN C C. Crosslinking of cotton cellulose in the presence of alkyl diallyl ammonium salts. I. Physical properties and agent distribution [J]. J Applied Polymer Science, 2003, 90(6): 1662 - 1669.

[13] ROY D, KNAPP J S, GUTHRIE J T, et al. Antibacterial cellulose fiber via RAFT surface graft polymerization [J]. Biomacromolecules, 2008, 9(1): 91 - 99.

[14] TANG F, ZHANG L F, ZHANG Z B, et al. Cellulose filter paper with antibacterial activity from surface-initiated ATRP [J]. J Macromol Sci Part a-Pure and Appl Chem, 2009, 46(10): 989 - 996.

[15] HU FX, NEOH K G, CEN L, et al. Antibacterial and antifungal efficacy of surface functionalized polymeric beads in repeated applications [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2005, 89(4): 474 - 484.

[16] TILLER J C, LIAO C J, LEWIS K, et al. Designing surfaces that kill bacteria on contact [J]. PNAS, 2001, 98(11): 5981 - 5985.

[17] LU G Q, WU D C, FU R W. Studies on the synthesis and antibacterial activities of polymeric quaternary ammonium salts from dimethylaminoethyl methacrylate [J]. Reactive & Functional Polymers, 2007, 67(4): 355 - 366.

[18] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1997: 36 - 42.

[19] 马建标. 功能高分子材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 56.

[20] TATSUO T. Antibacterial and bacterium adsorbing macromolecules [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2001, 286(2): 63 - 87.

[21] LENOIR S, PAGNOULLE C, GALLEN M, et al. Polyolefin matrixes with permanent antibacterial activity: preparation, antibacterial activity, and action mode of the active species [J]. Biomacromolecules, 2006, 7(8): 2291 - 2296.