

基于三聚氰氰的反应型抗菌剂 及其抗菌整理研究

蒋之铭^{1,2}, 朱平¹, 任学宏^{2*}, 梁杰³

(1. 青岛大学, 山东 青岛 266071; 2. 江南大学, 江苏 无锡 214122;
3. 上海师范大学, 上海 200234)

摘要:以三聚氰氰、2,2,6,6-四甲基哌啶胺和对氨基苯磺酸为原料合成了一种反应型卤胺抗菌前驱体2-(苯磺酸钠-4-氨基)-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶氨基)-6-氯-1,3,5-三嗪(BTMPA),并利用核磁对产物进行表征;然后通过活性染料的整理工艺接枝到棉织物上,探讨了碱、中性盐、BTMPA的质量分数、反应温度和反应时间对氯化后织物上活性氯质量分数的影响,得到最佳的整理工艺条件:NaOH质量浓度为4 g/L,Na₂SO₄质量浓度为100 g/L,BTMPA质量分数为15%,反应温度为60℃,反应时间为2 h;整理后的棉织物具有良好的抗菌性能和水洗稳定性能,能在30 min内杀死10⁵~10⁶ CFU的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。

关键词:三聚氰氰;卤胺;抗菌;功能整理

中图分类号:TS195

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)06-0107-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.06.025

Research on reactive antibacterial agent based on cyanuric chloride and its antibacterial finishing

JIANG Zhi-ming^{1,2}, ZHU Ping¹, REN Xue-hong^{2*}, LIANG Jie³

(1. Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. Jiangnan University, Wuxi 214122, China;
3. Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: A kind of reactive *N*-halamine antibacterial precursor BTMPA is synthesized from cyanuric chloride, 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine and *p*-aminobenzene sulfonic acid, and is then characterized by NMR. The synthesized BTMPA is then applied on cotton fabrics through the finishing process of active dyestuff. The effects of alkali, neutral salt, mass fraction of BTMPA, reaction temperature and reaction time on the mass fraction of active chlorine in the chlorinated fabrics are studied. The optimum finishing conditions are obtained as follows: mass concentration of NaOH is 4 g/L, mass concentration of Na₂SO₄ being 100 g/L, mass fraction BTMPA 15%, reaction temperature 60℃, and reaction time 2 h. The finished cotton fabrics show good antibacterial performance and water washing stabilities. It can inactivate 10⁵-10⁶ CFU of *S. aureus* and *E. coli* within 30 min.

Key words: cyanuric chloride; *N*-halamine; antibacterial; functional finish

卤胺化合物是具有1个或多个N—X键(X为Cl或者Br)的化合物,是通过含有胺类、酰胺类和亚酰胺类的化合物经过次卤酸盐如次氯酸钠的氧化作用使得其中的N—H键变成N—Cl键后得到,具有杀菌速率快,杀菌效率高,广谱杀菌,稳定,长效,抗菌性能可再生,不会使细菌产生抗药性,不产生有毒物质等优点^[1]。

自从Sun等将卤胺化合物应用到抗菌纺织品以来,卤胺化合物在纺织品的抗菌整理应用中越来越受到研究者的关注,涌现了一系列的卤胺抗菌整理剂和抗菌整理方法。最初,Sun等^[2]将卤胺前驱体1,3-二羟甲基-5,5-二甲基海因通过传统轧烘焙的

方式以共价键的方式整理到棉织物上。但是,该方法在处理 and 抗菌纺织品使用过程中会产生对人体和环境有害的甲醛和游离氯。为了避免这种情况的发生,研究者们开发出几类无甲醛和游离氯释放的卤胺抗菌整理剂,这些整理剂具有一些反应性基团,如双羟基、不饱和双键、环氧基团、有机硅氧烷等,能在一定条件下与纤维发生共价键结合并制备出持久的、可再生的抗菌纺织品^[3-8]。但是,该卤胺抗菌整理剂和整理方法也存在一定的缺陷,如水溶性差以及需要在交联剂、引发剂、高温、酸性条件下才能与纤维发生反应,严重影响整理后纺织品的服用性能和物理机械性能^[1,9]。

收稿日期:2016-12-12

作者简介:蒋之铭(1989-),男,博士,讲师,主要从事功能纺织品的研究,jzm070315@163.com;任学宏(1971-),博士,教授,研究方向为纤维改性 with 功能纺织品,通讯联系人,xhren@jiangnan.edu.cn。

笔者以三聚氯氰为反应活性基团,对氨基苯磺酸为水溶性基团,2,2,6,6-四甲基哌啶胺为卤胺载体合成了一种新型的反应型卤胺抗菌前驱体,然后通过活性染料的染色工艺整理到棉织物上,整理后的棉织物经次氯酸钠作用后,具有良好的抗菌性能和水洗稳定性能,能在短时间内杀死 $10^5 \sim 10^6$ CFU 的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。

1 实验

1.1 材料与试剂

三聚氯氰(质量分数 $\geq 98\%$)、2,2,6,6-四甲基哌啶胺(质量分数 $\geq 99\%$)、上海百灵威科技有限公司生产;全漂棉织物(15×15 tex, 524 cm \times $284/10$ cm),浙江冠东印染服饰有限公司生产;对氨基苯磺酸、碳酸钠、氢氧化钠、次氯酸钠溶液(有效氯质量分数为 5.2%)、丙酮,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 BTMPA 的合成

称取 3.64 g 三聚氯氰置于 250 mL 三口烧瓶中,加入 50 mL 丙酮使其溶解后于冰浴中搅拌 15 min;然后缓慢滴加 20 mL 含有 3.9 g 的对氨基苯磺酸钠水溶液,搅拌 2 h,通过 10% 碳酸钠溶液调节体系的 pH 在 $5 \sim 6$ 之间;将体系的温度升至 $40 \sim 42^\circ\text{C}$,并缓慢滴加 20 mL 含有 3.17 g (0.02 mol) 2,2,6,6-四甲基哌啶胺的丙酮溶液,调节 pH 在 $6 \sim$

7 之间,待稳定后,继续搅拌 2 h,反应结束后,抽滤,得到白色粉末状产物,用乙醇对滤饼进行洗涤,然后在 45°C 恒温干燥箱里放置 24 h,称重,得到粗产物,产率为 75% , $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ $1.44 \sim 1.52$ (12H), δ 1.58 (2H), δ $2.06 \sim 2.21$ (2H), δ $2.24 \sim 4.34$ (1H), δ $7.56 \sim 7.64$ (4H)。

1.3 棉织物抗菌整理

由于 BTMPA 是一种一氯均三嗪的结构,因此,采用活性染料染色工艺对棉织物进行整理,如图 1 所示。将棉织物浸渍于 $5\% \sim 25\%$ BTMPA 水溶液中,在恒温振荡水浴锅中处理 15 min 后加入

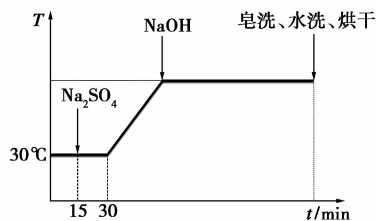


图 1 BTMPA 的整理工艺

$0 \sim 200$ g/L 的硫酸钠,继续振荡 15 min 后将温度升至 $50 \sim 90^\circ\text{C}$,然后加入 $0 \sim 5$ g/L 氢氧化钠,继续反应 $1 \sim 5$ h 后取出棉织物,经皂洗、水洗、烘干后得到 BTMPA 整理棉织物。

1.4 测试方法

1.4.1 氯质量分数的测定

将一定量的商用次氯酸钠溶液稀释 10 倍,调节

vermiculite on the synthesis and swelling behaviors of hydroxyethyl cellulose-g-poly (acrylic acid)/vermiculite superabsorbent nanocomposites[J].J Polym Res,2011,18:401-408.

[11] Eritsyan M L, Gyurdzhyan L A, Melkonyan L T, et al. Copolymers of acrylic acid with urea[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2006, 79(10): 1666-1668.

[12] Flory P J. Principles of polymer chemistry[M]. NY: Cornell University Press, 1953.

[13] Ni Boli, Liu Mingzhu, Lu Shaoyu. Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations[J]. Chemical Engineering Journal, 2009 155: 892-898.

[14] Liang Rui, Liu Mingzhu. Preparation and properties of coated nitrogen fertilizer with slow release and water retention[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 8610-8616.

[15] 谢丽华. 小麦秸秆基新型缓控释肥料的制备及其性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2013, 4.

[16] Zhang Mingyue, Cheng Zhiqiang, Zhao Tianqi, et al. Synthesis, characterization, and swelling behaviors of salt-sensitive maize bran-poly (acrylic acid) superabsorbent hydrogel[J]. J Agric Food Chem, 2014, 62: 8867-8874. ■

(上接第 106 页)

[5] Liu Chien-Hung, Wu Jane-Yii, Chang Jo-Shu. Diffusion characteristics and controlled release of bacterial fertilizers from modified calcium alginate capsules[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(6): 1904-1910.

[6] Ibrahi A A, Jibril B T. Controlled release of paraffin wax/rosin-coated fertilizers[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44: 2288-2291.

[7] Wu Lan, Liu Mingzhu, Liang Rui. Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(3): 547-554.

[8] Li J, Li Y, Dong H. Controlled release of herbicide acetochlor from clay/carboxymethylcellulose gel formulations[J]. J Agric Food Chem, 2008, 56: 1336-1342.

[9] Li Xiaodi, Li Qian, Su Yuan, et al. A novel wheat straw cellulose-based semi-IPNs superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 55: 170-179.

[10] Wang Jinlei, Wang Wenbo, Zheng Yian, et al. Effects of modified

pH 至 7,然后将 BTMPA 整理棉织物置于该溶液中,1 h 后取出织物,水洗后于 45℃ 恒温干燥箱中处理 1 h,去除残留的活性氯,制得卤胺抗菌棉织物,并通过硫代硫酸钠/碘量法测定织物上的活性氯的质量分数^[10]:

活性氯质量分数 =

$$[(0.001 \times V \times 35.45) / (2 \times W)] \times 100\% \quad (1)$$

式中:V 为所用硫代硫酸钠溶液的体积,L;W 为滴定时所用棉织物的质量,g。

1.4.2 抗菌棉织物的表征

通过全反射红外光谱(Nicolet Nexus)和扫描电子显微镜(SU1510)分别对整理前后棉织物上的官能团和纤维表面的外观形貌进行测试。

1.4.3 抗菌性能测试

根据修正后的 AATCC 100—2004 抗菌测试标准,使用金黄色葡萄球菌(ATCC 6538)和大肠杆菌(ATCC 43895)对改性棉织物进行抗菌性能测试。具体操作步骤如下:将样品剪成 2.54 cm×2.54 cm,然后将 0.1 mL 的细菌溶液滴加在 2 块样品之间,再分别接触 1、5、10、30 min 后,将抗菌样品浸于装有 5.0 mL 0.02 mol/L 无菌硫代硫酸钠溶液以去除活性氯;然后将上述溶液用 100 μmol/L pH=7 的磷酸盐缓冲液连续稀释,并将稀释后的溶液置于培养基中,于 37℃ 恒温培养 24 h 后测定细菌菌落的数量,计算杀菌率:

$$\text{杀菌率} = [(N_0 - N_1) / N_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中: N_0 为接种细菌数目; N_1 为残留细菌数目。

1.4.4 水洗性能测试

按照标准 AATCC61—2013 对抗菌棉织物进行水洗性能测试:将若干个大小为 2.54 cm×5.08 cm 的抗菌棉织物样品置于含有 150 mL 0.15% 皂洗溶液和 50 颗小钢珠的钢瓶中,然后将其固定在 SW-12A II 型耐洗色牢度试验机上,在 49℃ 下以 42 r/min 的速度旋转,经过 1、2、5、10 次水洗后,烘干后滴定织物上氯的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 棉织物 BTMPA 的抗菌整理工艺研究

2.1.1 碱的质量浓度对织物上活性氯质量分数的影响

氢氧化钠的质量浓度对含氯质量分数的影响如表 1 所示。从表 1 中可以看出,织物上的活性氯质量分数随着氢氧化钠质量浓度的增加呈现先上升后下降的趋势,并且在质量浓度为 4 g/L 时达到最佳,

活性氯质量分数为 0.20%。这是因为棉纤维在碱性条件下会产生纤维素负离子,能与三嗪环发生亲核取代反应,并且离子浓度随着 pH 的增加而增加;但当氢氧化钠质量浓度继续增加,会使得三嗪环上氯原子的水解程度增加,丧失反应活性,导致氯质量分数下降,而且 pH 的增加会导致纤维素电离程度提高,纤维上负电荷增多,对 BTMPA 的排斥力增强,从而直接使得棉织物上的活性氯质量分数降低^[11]。

表 1 氢氧化钠质量浓度对含氯质量分数的影响

$\rho(\text{NaOH}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0	1	2	3	4	5
活性氯质量分数/%	0.04	0.13	0.16	0.16	0.20	0.18

注: Na_2SO_4 的质量浓度为 50 g/L,BTMPA 的质量分数为 20%,浴比为 1:40,温度为 70℃,时间为 2 h。

2.1.2 中性盐的质量浓度对织物上活性氯质量分数的影响

中性盐的质量浓度对织物上活性氯质量分数的影响如表 2 所示。由表 2 可以看出,在 0~200 g/L 范围内,随着硫酸钠质量浓度的逐渐增加,织物上的活性氯质量分数会逐渐升高,当硫酸钠质量浓度为 200 g/L 时,活性氯质量分数高达 0.46%,这是因为 BTMPA 分子与棉纤维在碱性条件下均带有负电性,两者相互排斥,中性盐的加入能减少两者之间的排斥力,促进 BTMPA 分子与棉纤维的有效接触,提高接枝率;但是考虑到成本和抗菌性能,选择最佳中性盐质量浓度为 100 g/L,此时,活性氯质量分数为 0.25%。

表 2 中性盐质量浓度对含氯质量分数的影响

$\rho(\text{Na}_2\text{SO}_4) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0	50	100	150	200
活性氯质量分数/%	0.03	0.16	0.25	0.39	0.46

注:NaOH 的质量浓度为 2 g/L,BTMPA 的质量分数为 20%,浴比为 1:40,温度为 70℃,时间为 2 h。

2.1.3 反应温度对织物上活性氯质量分数的影响

在其他条件不变的情况下,考察反应温度对织物上活性氯质量分数的影响,结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,随着温度的增加,活性氯的质量分数会有所升高,当温度达到 60℃ 时,活性氯的质量分数达到 0.25%,继续升高温度并不会使活性氯的质量分数发生变化。这是因为三聚氯氰上的 3 个氯原子的反应不一样,能在特定的温度下发生反应^[12];并且在三嗪类衍生物的整理过程中,温度对整理剂的反应速率影响很大,温度越高,反应速率与整理剂

的水解速率均相应增加,对接枝率产生影响。

表 3 反应温度对含氯质量分数的影响

温度/°C	50	60	70	80	90
活性氯质量分数/%	0.13	0.25	0.25	0.26	0.26

注:NaOH 的质量浓度为 2 g/L,Na₂SO₄ 的质量浓度为 50 g/L, BTMPA 的质量分数为 20%,浴比为 1:40,温度为 70°C,时间为 2 h。

2.1.4 BTMPA 质量分数对织物上活性氯质量分数的影响

BTMPA 质量分数对织物上活性氯质量分数的影响如表 4 所示。由表 4 可以看出,随着 BTMPA 质量分数的增加,活性氯质量分数呈现先上升后下降的趋势,当 BTMPA 质量分数为 20%时,活性氯质量分数达到 0.25%,继续增加 BTMPA 的质量分数,反而会使得氯质量分数有所降低。这是因为增加整理剂的质量分数会提高 BTMPA 与纤维之间的接触几率,从而提高氯的质量分数,但是当 BTMPA 达到一定的质量分数后,由于 BTMPA 自身溶解度的限制以及 BTMPA 与纤维之间静电排斥力的增加反而会降低氯的质量分数。

表 4 BTMPA 的质量分数对含氯质量分数的影响

w(BTMPA)/%	5	10	15	20	25
Cl ⁺ 的质量分数/%	0.10	0.16	0.21	0.25	0.20

注:NaOH 的质量浓度为 2 g/L,Na₂SO₄ 的质量浓度为 100 g/L,浴比为 1:40,温度为 70°C,时间为 2 h。

2.1.5 反应时间对织物上活性氯质量分数的影响

反应时间对织物上活性氯质量分数的影响如表 5 所示。由表 5 可以看出,随着反应时间的增加,织物上的活性氯质量分数会逐渐提高,棉织物经 BTMPA 处理 1 h 后进行氯化,织物上的活性氯质量分数为 0.12%;随着反应时间的延长,活性氯质量分数进一步增加,2 h 后棉织物上的含氯质量分数分别提高到 0.21%,达到卤胺抗菌织物快速杀菌的目标。

表 5 反应时间对含氯质量分数的影响

时间/h	1	2	3	4	5
活性氯质量分数/%	0.12	0.21	0.25	0.28	0.33

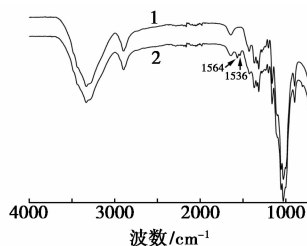
注:NaOH 的质量浓度为 2 g/L,Na₂SO₄ 的质量浓度为 100 g/L,浴比为 1:40,温度为 60°C。

综上所述,通过探讨碱的质量浓度、中性盐的质量浓度、BTMPA 的质量分数、反应温度和反应时间对 BTMPA 整理棉织物上活性氯质量分数的影响,

得到整理的最佳工艺条件:NaOH 质量浓度为 4 g/L,Na₂SO₄ 质量浓度为 100 g/L,BTMPA 的质量分数为 15%,反应温度为 60°C,反应时间为 2 h。

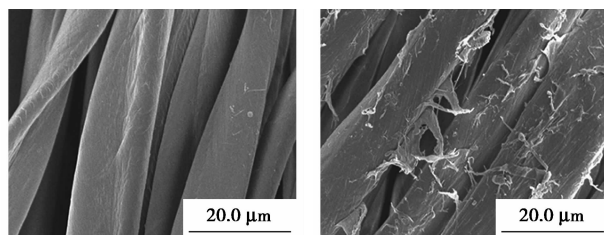
2.2 BTMPA 整理棉织物的表征

为了比较整理前后棉织物上官能团和外观形貌的变化,对原棉织物和经 BTMPA 整理后的棉织物进行红外光谱和扫描电镜测试,结果分别如图 2 和图 3 所示。



1—原棉织物;2—BTMPA 整理棉织物

图 2 整理前后棉织物的红外光谱图



(a) 原棉织物

(b) BTMPA 整理棉织物

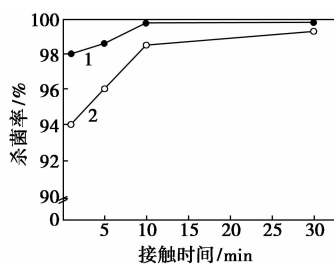
图 3 整理前后棉织物的外观形貌图

从图 2 中可以看出,与原棉织物相比,经 BTMPA 整理后的棉织物在 1564 cm⁻¹和 1536 cm⁻¹处多了 2 个红外吸收峰,分别为苯环和氨基二代的红外吸收峰^[13],说明 BTMPA 成功地接到了棉织物上。

从图 3 中可以看出,与原棉纤维相比,BTMPA 整理棉织物纤维的表面变得比较粗糙,处理效果明显,进一步说明 BTMPA 成功地接到了棉织物的表面。

2.3 BTMPA 整理棉织物的抗菌性能

对氯化后 BTMPA 整理棉织物(活性氯质量分数为 0.20%)进行抗菌性能测试,其接种的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的接种量分别为 10⁶ CFU/样品和 10⁵ CFU/样品,抗菌结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,活性氯质量分数为 0.20%的整理棉织物具有良好的杀菌性能,在 1 min 的接触时间内能分别杀死 98%和 94%的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌;随着接触时间的延长,杀菌效果进一步提高,30 min 时杀菌率分别为 99.9%和 99.3%。



1—金黄色葡萄球菌;2—大肠杆菌

图4 BTMPA整理棉织物的抗菌性能

2.4 BTMPA 抗菌棉织物的水洗稳定性

氯化后 BTMPA 抗菌棉织物的水洗稳定性测试结果如表 6 所示。由表 6 可以看出,随着水洗次数的增加,含氯质量分数呈现缓慢下降的趋势,主要是由于 N—Cl 键的水解造成的。经过 1 次水洗后,含氯质量分数从 0.20% 降到 0.12%,下降了 40%;10 次水洗后含氯质量分数为 0.05%,氯质量分数的保留率能达到 25%;但是经过再次氯化后,所有的活性氯都能再次恢复,具有良好的水洗稳定性。

表 6 BTMPA 抗菌棉织物的水洗稳定性

水洗次数 (家庭水洗循环)	活性氯质量分数/%	
	C	R
0(0)	0.20	0.20
1(5)	0.12	0.19
2(10)	0.10	0.19
5(25)	0.08	0.18
10(50)	0.05	0.18

注:C代表水洗后没有经过再次氯化;R代表水洗后经过再次氯化。

3 结论

以三聚氯氰为反应基团合成了一种水溶性卤胺抗菌前驱体 BTMPA,利用核磁对产物进行表征;然后通过活性染料的染色工艺整理到棉织物上,经过次氯酸钠的氯化作用制备卤胺抗菌棉织物;通过考察碱质量浓度、中性盐质量浓度、BTMPA 质量分数、反应温度和反应时间对织物上活性氯质量分数的影响,得到最佳的整理工艺条件:NaOH 质量浓度为 4 g/L,Na₂SO₄ 质量浓度为 100 g/L,BTMPA 质量分数为 15%,反应温度为 60℃,反应时间为 2 h;在该条件下制备的抗菌棉织物具有良好的杀菌性能,在 30 min 的接触时间内能分别杀死 99.9% 的金黄色

葡萄球菌和 99.3% 的大肠杆菌。

参考文献

- [1] Li J, Liu Y, Jiang Z, *et al.* Antimicrobial cellulose modified with nanotitania and cyclic *N*-halamine [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(33): 13058–13064.
- [2] Sun G, Xu X, Bickett J R, *et al.* Durable and regenerable antibacterial finishing of fabrics with a new hydantoin derivative [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(4): 1016–1021.
- [3] Sun Y, Sun G. Novel regenerable *N*-halamine polymeric biocides. II. Grafting hydantoin-containing monomers onto cotton cellulose [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81(3): 617–624.
- [4] Sun Y, Sun G. Durable and regenerable antimicrobial textile materials prepared by a continuous grafting process [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84(8): 1592–1599.
- [5] Liu S, Sun G. Durable and regenerable biocidal polymers: Acyclic *N*-halamine cotton cellulose [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(19): 6477–6482.
- [6] Liang J, Chen Y, Ren X, *et al.* Fabric treated with antimicrobial *N*-halamine epoxides [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(20): 6425–6429.
- [7] Ma K, Ying L, Xie Z, *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(22): 7413–7418.
- [8] Ren X, Kou L, Liang J, *et al.* Antimicrobial efficacy and light stability of *N*-halamine siloxanes bound to cotton [J]. *Cellulose*, 2008, 15(4): 593–598.
- [9] Ren X, Kocer H B, Worley S D, *et al.* Rechargeable biocidal cellulose: Synthesis and application of 3-(2,3-dihydroxypropyl)-5,5-dimethylimidazolidine-2,4-dione [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 75(4): 683–687.
- [10] Cerkez I, Kocer H B, Worley S D, *et al.* *N*-halamine biocidal coatings via a layer-by-layer assembly technique [J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2011, 27(7): 4091–4097.
- [11] Yan Z, Xue W L, Zeng Z X, *et al.* Kinetics of cyanuric chloride hydrolysis in aqueous solution [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(15): 5318–5322.
- [12] 顾坚, 蒋学, 田秀枝, 等. 2-氯-4,6-二苯氨基-1,3,5-三嗪改性纤维素的制备、结晶结构与水解性能 [J]. *化学学报*, 2011, 69(24): 2975–2980.
- [13] Jiang Z, Ma K, Du J, *et al.* Synthesis of novel reactive *N*-halamine precursors and application in antimicrobial cellulose [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 288(1): 518–523. ■