

综述

N—Cl 型卤胺抗菌材料紫外稳定性研究进展

万建升, 李红*, 张世豪, 闫俊

(大连工业大学 纺织与材料工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: N—Cl 型卤胺抗菌剂具有高效、快速、稳定、安全、可再生的抗菌性能, 由其开发的抗菌材料广泛应用于医疗卫生、纺织、水过滤等领域。然而, N—Cl 型卤胺抗菌材料在应用过程中受紫外光作用会使材料上的 N—Cl 键或抗菌剂与材料基质的连接共价键断裂, 导致活性氯的含量降低, 进而引起其抗菌性能的下降。如何提高 N—Cl 型卤胺抗菌材料的紫外稳定性受到了国内外学者的重点关注。该文首先阐述了 N—Cl 型卤胺抗菌剂的种类和造成 N—Cl 型卤胺抗菌材料中活性氯含量降低的因素; 然后, 综述了通过改变卤胺前驱体结构, 引入纳米 TiO₂、ZnO、AgCl 无机粒子和有机紫外吸收剂来提高 N—Cl 型卤胺抗菌材料紫外稳定性的研究进展; 最后, 讨论了该研究领域所面临的问题和挑战, 并对未来发展进行了展望。

关键词: N—Cl 型卤胺抗菌剂; 功能材料; 紫外稳定性; 氯含量; 应用

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 07-1320-10

Research progress on UV stability of N—Cl haloamine antibacterial materials

WAN Jiansheng, LI Hong*, ZHANG Shihao, YAN Jun

(College of Textile & Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China)

Abstract: Antibacterial materials developed from N—Cl haloamines are widely used in the fields of medical health, textile, water filtration etc due to their efficient, rapid, stable, safe, and renewable antibacterial properties. However, the N—Cl or covalent bonds formed between antibacterial agent and material matrix could be damaged by UV light, which would result in active chlorine content decrease thus leading to antibacterial performance decline. Therefore, how to improve the UV stability of N—Cl haloamine antibacterial materials has attracted the attention of scholars worldwide. Herein, types of N—Cl haloamine antibacterial agents and factors influencing active chlorine content decrease were firstly discussed, followed by summarization of UV stability improvement of N—Cl halogen amines by structure change of halogen amine precursor and introduction of nano TiO₂, ZnO, AgCl inorganic particles and organic UV absorbers. In the end, the existing problems and challenges and future development directions were discussed and prospected.

Key words: N—Cl haloamines antimicrobial agents; functional materials; UV stability; chlorine content; application

由病原体引起的微生物污染和感染对人类公共卫生安全产生了不可估量的影响, 新型冠状病毒的爆发凸显了这一问题^[1]。而抗菌剂的使用可以阻断病原体的传播途径, 在保护人类健康和改善环境卫生方面发挥重要作用^[2]。现阶段, 常用的抗菌剂包

括纳米银、纳米二氧化钛等无机抗菌剂, 季铵盐类、季磷盐类等有机抗菌剂以及壳聚糖、甲壳素等天然抗菌剂。尽管这些抗菌剂对病原体均产生抑制效应, 但其使用后抗菌性能逐渐衰竭, 导致抗菌功能耐久持续性较差^[3]。而卤胺抗菌剂凭借其快速灭活、广

收稿日期: 2021-10-26; 定用日期: 2022-04-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211095

基金项目: 辽宁省高等学校产业技术研究院教育服务“五大战略”项目(2018LY027)

作者简介: 万建升(1998—), 男, 硕士生, E-mail: 1947197452@qq.com。联系人: 李红(1971—), 女, 副教授, E-mail: Lihong@dpu.edu.cn。

谱抗菌、长期稳定、抗菌性能可再生以及对人体和环境的安全性等优势得到越来越多的关注^[4]。

1927年, GMELIN首次提出作为氮的卤素衍生物的N-卤胺化合物^[3]。20世纪70年代初, KOVACIC等^[5]对N—Cl和N—Br衍生物的化学性质进行了全面讨论。20世纪80年代, BARNELA等^[6]和WORLEY等^[7]合成了具有抗菌性的N-卤胺化合物。卤胺抗菌剂指含有一个或多个N—X(X通常为Cl、Br或I)共价键的有机化合物, 将含有胺、酰胺或酰亚胺基团的前驱体化合物经过次卤酸盐(如次氯酸钠)氧化后得到N—X卤胺抗菌剂。由于N—Br键和N—I键更加活泼、不稳定, 很难在实际中应用, 故卤胺抗菌剂中的卤素通常为氯。

N—Cl型卤胺抗菌材料的制备通常是通过化学^[8]、物理表面改性^[9]以及静电纺丝^[10]等方法将卤胺前驱

体与材料基质相结合, 再经次氯酸盐氯化得到。当N—Cl型卤胺抗菌材料吸附水分后, N—Cl键会发生水解反应, 释放出氯正离子, 通过氯正离子的强氧化作用破坏微生物的细胞膜与新陈代谢, 使细胞快速失活, 从而达到抗菌效果。病毒失活后, N—Cl被还原为N—H键, 但经过次氯酸盐的氯化之后, 又重新获得N—Cl键, 给N—Cl型卤胺抗菌材料带来可再生的抗菌性能^[11]。尽管由N—Cl型卤胺抗菌剂所开发的抗菌材料具有优异的抗菌以及抗菌再生性能, 但其315~400 nm长波紫外光下的不稳定性会导致活性氯含量在短时间内降低, 影响材料的抗菌性能。通过改变卤胺前驱体结构、引入有机和无机紫外吸收剂提高材料的抗紫外性能, 减缓活性氯含量的流失, 保持材料抗菌性能的持久性。N—Cl型卤胺抗菌材料紫外稳定性及其抗菌示意图如图1所示。

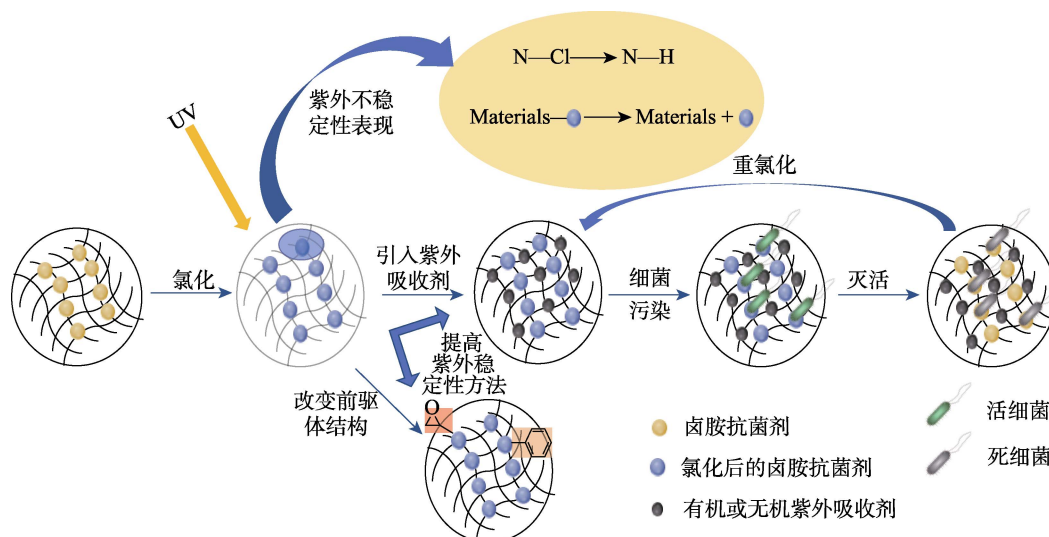


图1 N—Cl型卤胺抗菌材料紫外稳定性及其抗菌示意图

Fig. 1 UV stability and schematic diagram of N—Cl haloamines antibacterial materials

本文归纳了N—Cl型卤胺抗菌剂的种类, 总结了N—Cl型卤胺抗菌材料在紫外光下不稳定的原因并着重介绍了提高N—Cl型卤胺抗菌材料紫外稳定性的方法与途径。

1 N—Cl型卤胺抗菌剂的种类及卤胺抗菌材料的紫外不稳定性原因

1.1 N—Cl型卤胺抗菌剂的种类

N—Cl型卤胺抗菌剂根据其分子结构的不同可以分为环状、非环状、环状/非环状复合型。通过合成过程中使用的前驱体结构可进一步细分为不同类别。

环状N—Cl型卤胺抗菌剂通常为五元环或六元环结构, 同时含有一个或多个N—Cl键。环状卤胺抗菌剂由于其结构中不含 α -H, 阻止了脱卤化氢过程, 减少了活性氯含量的损失, 因此其抗菌性能更

加稳定、持久^[12-13]。最常见的包括乙内酰脲(海因)类(图2a)、咪唑烷酮类(图2b)、噁唑烷酮类(图2c)、琥珀酰亚胺类(图2d)、4-哌啶醇类(图2e)、氰尿酸类(图2f)、1,3,5-三嗪-2,4-二酮类(图2g)、巴比妥酸类(图2h)等。

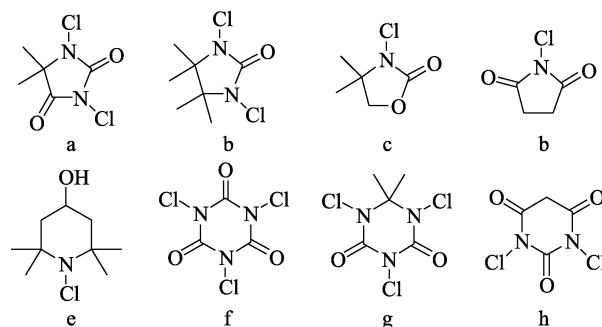


图2 环状卤胺抗菌剂^[4]

Fig. 2 Cyclic N-halamines antibacterial agents^[4]

非环状 N—Cl 型卤胺抗菌剂是指含有一个或多个 N—Cl 的化合物，而且 N—Cl 键不在环状结构内部。其结构不如环状卤胺抗菌剂稳定，N—Cl 键更容易发生分解，造成了不必要的活性氯损失。根据其结构特征，主要分为胺类（图 3a，其中 R₁ 指有机取代基，R₂ 指有机取代基或 H）、酰胺类（图 3b）、含氨基酸和肽类（图 3c）、含芳香族类（图 3d）、含三聚氰胺类（图 3e）、含多糖类（图 3f）等。

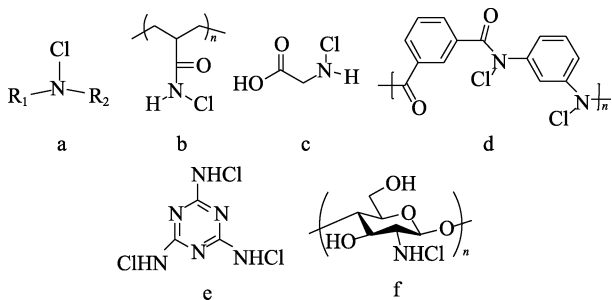


图 3 非环状卤胺抗菌剂^[4]

Fig. 3 Acyclic N-halamines antibacterial agents^[4]

为了制备新型 N—Cl 型卤胺抗菌剂，将环状和非环状卤胺的结构特征结合起来，共同增强 N—Cl 位点的活性，得到环状和非环状复合型卤胺抗菌剂（图 4）。

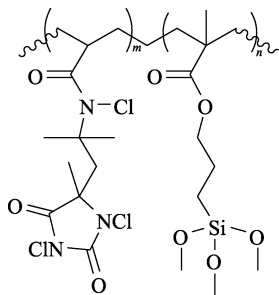


图 4 环状和非环状复合型卤胺抗菌剂^[4]

Fig. 4 Cyclic and acyclic compound N-halamines antibacterial agent^[4]

1.2 卤胺抗菌材料的紫外不稳定性原因

N—Cl 型卤胺抗菌材料中卤胺化合物的稳定性与抗菌性能密切相关，N—Cl 型卤胺抗菌剂稳定性受到结构^[14]、光^[15]、热^[16]、水^[17]、pH^[18]、化学物质^[19]和细菌^[20]的影响。其中，紫外光的影响最为显著。

为衡量 N—Cl 型卤胺抗菌材料的紫外不稳定性，常使用纺织品紫外加速老化实验机对材料中的活性氯含量进行测试，采用硫代硫酸钠/碘量法^[8]滴定卤胺抗菌样品，并根据式(1)计算其活性氯含量。对比紫外光照射一定时间（1、2、4、8、16、24 h 等）前后样品的活性氯含量，可知紫外光对材料中活性氯含量的影响。对光照一定时间后的材料用次氯酸钠重新氯化，然后测量其活性氯含量，评估光照所导致材料中活性氯损失的恢复情况，分析造成

N—Cl 型卤胺抗菌材料不稳定的原因。

$$\text{活性氯}(\text{Cl}^+) \text{含量} / \% = \frac{N \times 35.45 \times V}{2m} \times 100 \quad (1)$$

式中：N 为标准硫代硫酸钠溶液的浓度，mol/L；V 为滴定中使用的标准硫代硫酸钠溶液的体积，L；m 为滴定的抗菌材料质量，g。

1.2.1 N—Cl 键断裂

在紫外光照射下，未氯化前的卤胺抗菌材料中的 N—H 键不容易分解，而氯化后的 N—Cl 键通常倾向于断裂，转化为 N—H 键，导致 N—Cl 型卤胺抗菌剂无法发挥优异的抗菌性能，而这种氯含量的损失可以通过重氯化基本恢复至初始水平。

DING 等^[21]以异丁腈为引发剂，通过轧-烘-焙加工工艺将卤胺前驱体 3-(3'-丙烯酸丙酯)-5,5-二甲基乙内酰脲 (APDMH) 接枝到涤纶织物上，氯化后制得高效、耐用的 N—Cl 型卤胺抗菌涤纶织物。经紫外稳定性测试显示，活性氯含量随着织物受到紫外照射时间的延长而逐渐降低，24 h 后活性氯含量几乎为零。这表明紫外光能够使织物中的 N—Cl 键发生分解，引起活性氯的损失。而采用次氯酸钠对光照后的织物重新氯化后可使其活性氯含量恢复至初始含量的 98%。这说明活性氯的损失主要是由于 N—Cl 键的分解，使其转变为 N—H 键，而不是卤胺抗菌剂与织物的分离。

在化学接枝过程中，有机溶剂的使用会对环境造成损害，而层层自组装技术能通过静电作用将功能性单体整理到多种材料表面，相比于传统化学接枝法，其具有应用范围广、绿色环保等优点。LI 等^[22]通过层层自组的方式将 N—Cl 型卤胺抗菌剂与季铵盐聚电解质整理到棉织物上，赋予织物优异的抗菌性能。紫外稳定性测试显示，织物在紫外光照射 12 h 后，活性氯含量相较于初始值减少 63%，表明绿色整理工艺并不能减缓活性氯在紫外光下的损失。而再氯化后活性氯含量恢复至初始值的 92%，无法恢复的部分是由于组装的抗菌外层从织物表面脱落所致。

总之，紫外光能够引发 N—Cl 型卤胺抗菌材料中的 N—Cl 键断裂，形成 N—H 键和氯的自由基，导致材料抗菌性能下降。尽管 N—Cl 键的断裂可以通过重氯化恢复。但是对 N—Cl 型卤胺抗菌材料进行重氯化处理，会增加材料的使用成本，同时也会影响材料的使用寿命。因此，提高其紫外稳定性来减缓 N—Cl 键的断裂，保持材料的高效抗菌性显得尤为必要。

1.2.2 其他共价键断裂

除 N—Cl 键的断裂外，在紫外光照射下环状酰亚胺及酰胺类 N—Cl 型卤胺化合物容易发生 Hoffmann-Loeffler 重排（图 5，其中，R₁、R₂ 指有

机取代基或 H), 即卤胺化合物中的氯原子会转移到烷基链上, 造成卤胺化合物中 N—Cl 键减少, 且烷基链越长, 重排现象越容易发生, 严重影响了卤胺结构的稳定性。而且在此情况下, 活性氯含量损失是无法修复的, 导致材料的抗菌性能永久下降。

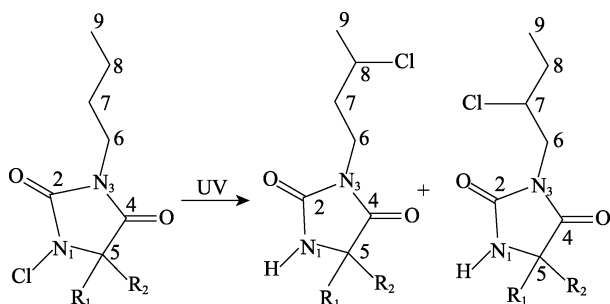


图 5 Hoffmann-Loeffler 重排^[23]

Fig. 5 Hoffmann-Loeffler rearrangement^[23]

KOCER 等^[23]研究发现, 硅氧烷类 N—Cl 型卤胺抗菌剂在紫外光下 N—Cl 键发生解离, 然后氯自由基迁移到硅氧烷的烷基侧链上, 与 α -H 发生置换反应 (图 6, 其中, R_1 、 R_2 指有机取代基或 H), 导致抗菌涂层与材料表面之间的碳硅键断裂, 材料抗菌性能下降。另外, FRANCK 等^[14]也发现, N—Cl 型卤胺的稳定性与耐久性与 α -H 的存在有关, 在 UV 辐射下 N—Cl 键会发生脱卤反应, 形成 HCl, 造成 N—Cl 键的数量减少。而环状 N—Cl 型卤胺抗菌剂中不含 α -H, 故此类抗菌剂具有更广泛的应用潜力。

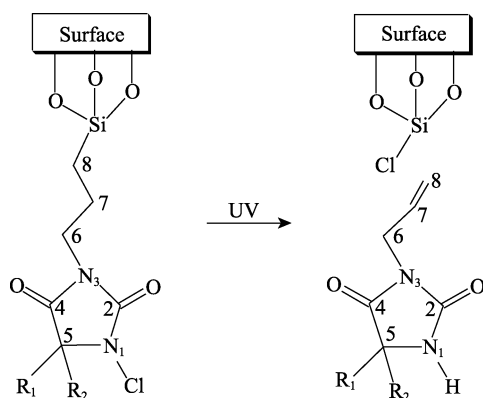


图 6 紫外光引起的硅氧烷 C—Si 键断裂^[23]

Fig. 6 Breakage of C—Si bonds of siloxane caused by UV light^[23]

另外, 在紫外光的作用下, 抗菌材料中的分子、原子、自由基或离子会发生光化学反应, 导致共价键断裂, 使抗菌剂从材料上脱落, 材料的抗菌性能大大减弱。

REN 等^[15]使用化学合成法制备了 4 种带有胺基或酰胺基的硅氧烷类卤胺前驱体 (a-d, a 含有一个酰胺基, b 含有一个酰胺和一个胺基, c、d 都只含

有一个胺基), 硅氧烷类化合物可以水解成 Si—OH 结构, Si—OH 具有较强的化学反应性, 可以与棉纤维上的羟基形成醚键^[24]。将 4 种硅氧烷卤胺前驱体通过高温焙烘整理到棉织物上, 制备了 4 种 N—Cl 型卤胺抗菌棉织物。紫外线处理织物 5 h 后, 其活性氯含量几乎全部消失。重氯化后, 两种织物活性氯含量恢复至初始值的 70% 左右; 另外两种织物活性氯含量恢复至初始值的 30% 左右。无法恢复的部分是由于在紫外光照射下, 接枝的硅氧烷类卤胺前驱体与棉纤维之间的醚键发生水解, 导致卤胺前驱体脱离纤维, 发生不可逆的活性氯损失。

KOCER 等^[25]研究发现, 以 5,5-二甲基乙内酰胺为涂层的抗菌共聚物氯化后经紫外光照射 24 h, 活性氯含量剩余 25% 左右。随着光照以及重氯化循环次数的增加, 活性氯含量几乎完全消失。这是由于聚合物的环氧化物涂层中含有对紫外线敏感的酯基基团, 而酯基基团在紫外线照射下会发生光氧化降解, 造成涂层从棉纤维表面脱离。

总的来说, 紫外光和环境光子都能引起 N—Cl 键的解离, 特别是前者, 因为其具有更高的能量。大部分解离过程都是 N—Cl 键均匀裂解成自由基, 而不是裂解成 Cl^+ 和 N^- ^[4]。

2 提升 N—Cl 型卤胺抗菌材料紫外稳定性方法

由于 N—Cl 型卤胺抗菌材料在紫外光下的不稳定性会影响其抗菌性能, 因此提高其紫外稳定性成为保证其发挥持续抗菌性能的主要途径。研究证明, 通过改变卤胺前驱体结构、负载紫外吸收剂等方法可以有效提高 N—Cl 型卤胺抗菌材料的紫外稳定性。

2.1 改变卤胺前驱体结构

2.1.1 引入环氧基

在紫外光的照射下, 环氧基内电子会吸收紫外光的能量而发生转移, 使紫外光对卤胺抗菌剂的影响减弱, 将其引入卤胺前驱体中可以有效提高 N—Cl 型卤胺抗菌材料的紫外稳定性。

CERKEZ 等^[26]将一种乙烯基-N-卤胺丙烯酰胺单体分别与含硅烷、含环氧化物和羟基的单体共聚, 形成涂层包覆在棉织物上, 氯化后对所制备的 3 种卤胺抗菌织物的紫外稳定性进行测试。结果显示, 紫外光照射 1 个循环 (24 h) 后, 含硅烷、含环氧基和含羟基的 N—Cl 型卤胺抗菌棉织物中活性氯含量相较于初始值分别剩余 17.8%、34.3% 和 31.2%。3 个照射循环 (72 h) 后含环氧基的织物中活性氯含量较初始值剩余 28%。经重氯化后, 含环氧基的棉织物有 25% 的活性氯无法恢复, 而含硅烷卤胺前驱

体和含羟基卤胺前驱体的织物中仍有 32%、59% 的活性氯无法恢复。这说明环氧基的引入可以使 N—Cl 型卤胺抗菌织物的紫外稳定性有一定的提升,但效果不是非常明显。

2.1.2 引入芳香烃结构

芳香烃结构中通常含有含共轭结构的苯环,通过体系中的 $\pi-\pi^*$ 键迁移来吸收光子,将紫外线转化为其他能量(热能、可见光),进而达到吸收紫外线的效果,而且苯环中的大 π 键使苯环中每个碳碳键的键能和键长都相等,使苯环结构非常稳定。利用这些特性,可以有效阻止 N—Cl 键的分解。

SANDSTROM 等^[27]利用 Nomex(间位芳纶) III A 纤维上的酰胺位点容易转化为卤胺结构的特性进行抗菌材料的研发,并研究其抗紫外性能。结果显示,室温下,365 nm 的紫外线照射 6 h 基本不会导致织物上的活性氯流失,这表明芳香结构可以吸收紫外线,有效阻止 N—Cl 键的断裂。但在高湿和高温的环境中,热量和水分的影响会加速活性氯的流失。此外,紫外光下释放的活性氯可能进一步与 Nomex III A 聚合物发生反应,从而抑制 N—Cl 的可再生性。

JIANG 等^[28]利用活性染料低温染色原理,将卤胺前驱体与三聚氯氰中的氯原子发生置换反应合成出了两种化合物 2,4-二氯-6-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-氧基)-1,3,5-三嗪(TMPT)和 2-氯-4-(苯磺酸钠-4-氨基)-6-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-氧基)-1,3,5-三嗪(BTMPT),然后通过反应性染色过程将其以共价键的形式结合到棉织物上制备了两种 N—Cl 型卤胺抗菌织物棉-TMPT 和棉-BTMPT(图 7)。紫外稳定性测试显示,织物经紫外光照射 24 h 后重新氯化,棉-TMPT-Cl 恢复了 63% 的活性氯含量,而棉-BTMPT-Cl 恢复了 77% 的活性氯含量。这是由于 BTMPT 上引入了水溶性基团对氨基苯磺酸,其含有芳香结构可以吸收紫外线,有效防止了卤胺前驱体与棉织物之间的醚键断裂,进而使 BTMPT 与棉纤维连接得更稳定。

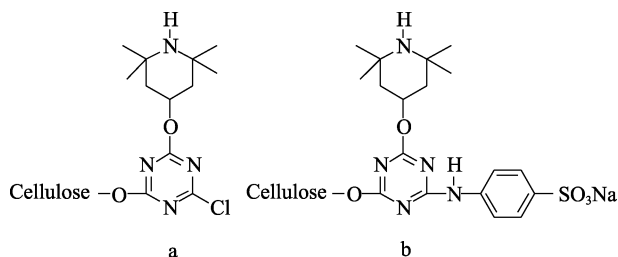


图 7 棉-TMPT (a)、棉-BTMPT (b) 结构^[28]

Fig. 7 Structures of cotton-TMPT (a) and cotton-BTMPT (b)^[28]

相比于部分传统硅氧烷类卤胺,在卤胺前驱体上引入环氧基和芳香烃结构 N—Cl 型卤胺抗菌材料

的紫外稳定性有一定改善,但环氧基的引入对减缓活性氯含量的流失作用有限,而 Nomex III A 纤维上的芳香环难以减缓高温高湿导致的活性氯含量降低。为弥补这些缺点,需要负载紫外吸收剂来达到目标效果。

2.2 使用紫外吸收剂

目前,紫外吸收剂大致可分为有机类和无机类两大类。比如:2,4-二羟基二苯甲酮(UV-O)属于有机类紫外吸收剂,纳米二氧化钛和纳米氧化锌属于无机类紫外吸收剂。各类紫外吸收剂对紫外光具有良好的吸收和屏蔽作用,可提升卤胺抗菌材料的紫外稳定性。

2.2.1 引入有机紫外吸收剂

有机紫外吸收剂的作用机理是基于其分子内氢键,苯环上的羟基氢和相邻的羰基氧形成的分子内氢键构成一个螯合环。吸收紫外光后分子发生热振动,导致氢键断裂,同时螯合环打开,形成高能量、不稳定的离子型化合物。为了恢复之前的低能稳定状态,就需要释放多余的能量,这时螯合环又闭环,这样循环往复的吸收紫外光对材料起到了很好的保护作用^[29]。而且有机紫外吸收剂具有吸收强度大、吸收波长范围广、效果好等优点^[30]。

LI 等^[31]以多元羧酸(BTCA)作为交联剂,将紫外吸收剂 UV-O、卤胺前驱体海因二醇通过酯键交联到棉织物表面,利用 UV-O 的紫外吸收作用有效提高了卤胺抗菌织物中 N—Cl 键和酯键的紫外稳定性。丁阳等^[32]以三聚氯氰为桥连剂,将卤胺前驱体四甲基哌啶胺和 UV-O 连接到一起,合成了一种抗菌抗紫外的整理剂,然后将其接枝到棉织物上。织物氯化后经紫外稳定性测试显示,紫外光照射 2 h 后,未经 UV-O 整理的织物活性氯含量为零,经 UV-O 整理的织物仍含有 44.4% 的初始活性氯含量,说明将有机紫外吸收剂 UV-O 引入 N—Cl 型卤胺抗菌材料中能够有效提升其紫外稳定性。但 UV-O 与 BTCA 之间的共价键会使各单元间的移动性受到限制,负担外力不均匀,导致棉纤维分子链易发生断裂,进而引起纤维强力的损失,最终影响织物的服用性能。同时在该抗菌剂合成过程中,需要使用 DMF 为整理液,其对人体皮肤有刺激性。另外,UV-O 在水中的溶解度很差,严重限制了 UV-O 在实际中的应用。

3,3,4,4-二苯甲酮四羧酸二酐(BPTCD)作为二苯甲酮的衍生物,其可以将紫外线的能量转化为热能释放,有着很好的紫外吸收功能。HOU 等^[33]发现,接枝了 BPTCD 的棉织物具有良好的防紫外功能。由于 BPTCD 结构中含有两个酸酐,溶于热水后会产生 4 个羧基,变成 3,3,4,4-二苯甲酮四羧酸(BPTCA),

其在高温烘焙下能与棉纤维上的羟基和卤胺前驱体上的羟基实现共价结合, BPTCD 的引入提高了 N—Cl 型卤胺抗菌材料紫外稳定性, 而且在紫外光的照射下, BPTCD 改性棉织物在水溶液中产生羟基自由基和过氧化氢, 从而使细菌灭活, 大大提高改性织物的抗菌性能^[34]。

总的来说, 有机紫外吸收剂虽然应用范围广、效果好, 但是其在光照下会发生分解, 产生对人体有害的自由基或产物, 这与绿色环保理念相悖。

2.2.2 负载无机纳米粒子

2.2.2.1 纳米二氧化钛

二氧化钛是一种半导体光催化材料, 凭借其稳定的物理化学性质、对人体无危害、价格低廉、抗菌性好等优点在各个领域得到广泛应用^[35]。低能价带和高能导带构成了 TiO₂ 的基本结构, 价带与导带之间存在着禁带间隙 (E_g), 当光的能量 $\geq E_g$ 时, 照射到 TiO₂ 表面的光会被吸收, 激发价带中的电子跃迁至空能级的导带中, 进而产生具有还原性的光生电子 (e^-) 以及具有氧化性的电子空穴 (h^+)。锐钛矿型和金红石型 TiO₂ 的 E_g 分别与 385 和 413 nm 的光子能量相当^[36]。当金红石型 TiO₂ 受到外界光照射时, 波长 < 413 nm 的紫外光会被吸收, 同时纳米颗粒的折射率较高, 入射的紫外光也会被反射, 这给予了金红石型 TiO₂ 优良的紫外吸收效果。

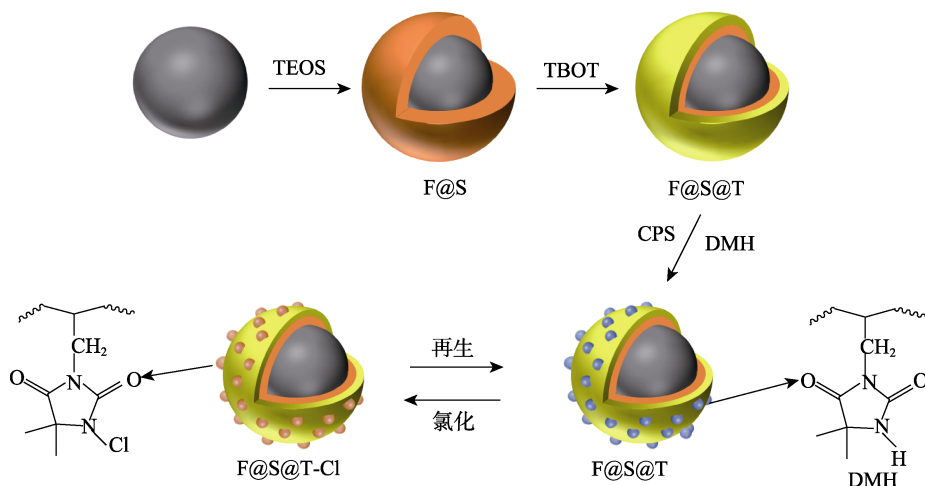
LI 等^[37]以 BTCA 作为交联剂, 通过轧-烘-焙工艺将乙内酰脲二醇卤胺前驱体和纳米 TiO₂ 整理到棉织物上, 氯化后制得耐紫外 N—Cl 型卤胺抗菌织物, 并比较了锐钛矿型和金红石型 TiO₂ 的抗紫外性能。结果显示, 紫外光照射 8 h 后, 未负载 TiO₂ 的抗菌棉织物上活性氯含量降为初始含量的 37%, 而负载金红石型 TiO₂ 的织物中活性氯含量剩余 77%, 负载锐钛矿型 TiO₂ 的织物中活性氯含量剩余 61%。这表明纳米 TiO₂ 能够提升卤胺结构的紫外稳定性, 而且金红石型 TiO₂ 比锐钛矿型 TiO₂ 具有更优异的抗紫外效果, 这是因为金红石型 TiO₂ 更容易造成光生电子和空穴复合, 禁带宽度小, 吸收紫外线的波长范围更大。另外, 棉织物的羟基与 BTCA 的羧基之间形成的酯键可以提高棉纤维的初始模量和拉伸变形恢复能力, 织物的褶皱恢复性能得到改善。但在 BTCA 的高温固化过程中, 过高的温度使纤维素糖苷键水解加快, 引起纤维强力下降, 影响织物的服用性能。而且 BTCA 和棉纤维形成的交联键一方面会使棉织物变硬变脆, 手感变差; 另一方面, 会限制棉纤维结构中每个单元的迁移, 导致织物在外力作用下的强度下降^[38]。

为解决过高的温度使棉纤维的强力下降问题, LI 等^[39]又通过回流法将合成的聚合物卤胺前驱体 5,5-二甲基-3-(3'-三乙氧基硅丙基)-乙内酰脲

(PSPH) 与金红石型 TiO₂ 及织物以共价键形式结合在一起, 制备有机-无机复合 N—Cl 型卤胺抗菌材料。氯化后经紫外光照射 4 h, 棉-PSPH-Cl 中活性氯含量剩余 23%, 而棉-TiO₂-PSPH-Cl 中活性氯含量剩余 97%。照射 24 h 后, 棉-PSPH-Cl 中活性氯含量完全消失, 而棉-TiO₂-PSPH-Cl 中活性氯含量仍保留 63%。结果显示, TiO₂ 利用其吸收和反射紫外线的功能, 可以在一定程度上保护硅氧烷结构不被分解, 提高硅氧烷 N—Cl 型卤胺化合物紫外稳定性。而且经水洗稳定性测试发现, 经 5~25 次循环洗涤后的材料再经紫外光照射 24 h, 重氯化后其活性氯含量基本保持不变。这说明通过共价键结合的 TiO₂/PSPH 具有良好的水洗稳定性。

为了解 TiO₂ 提高材料紫外稳定性的机制, LIU 等^[40]在 Li 等^[39]的基础上将纳米 TiO₂ 通过溶胶-凝胶工艺共价结合到 PSPH 上, 然后将 TiO₂/PSPH 固化到棉织物上, 经氯化后制得 TiO₂/PSPH-Cl 抗菌棉织物。织物经 50 次洗涤周期和紫外线照射 24 h 后, 其中残留的活性氯对细菌仍具有抑制作用, 显示出优异的耐水洗性和紫外稳定性。通过密度泛函理论 (DFT) 计算, TiO₂ 可增加碳硅键断裂反应的活化势垒, 使 C—Si 键断裂的速率降低, 避免 C—Si 键的断裂导致棉织物与抗菌剂的分离, 从而提高了 TiO₂/PSPH-Cl 体系的紫外稳定性。

由于纳米 TiO₂ 粒径小、比表面积大、表面能高、处于非热力学稳定态, 在应用过程中极易团聚形成二次颗粒。而且团聚后纳米 TiO₂ 具有一定的尺寸, 在棉纤维表面均匀分布时, 会导致微生物与抗菌织物的接触位点减少, 影响抗菌速率。为改善 TiO₂ 团聚现象, BU 等^[41]首先制备了以 SiO₂ 为涂层的磁性纳米 Fe₃O₄ 颗粒 (F@S), 然后将 TiO₂ 附着在含有 Si—OH 基团的 F@S 表层制得 F@S@T 颗粒, 再用 3-氯丙基三乙氧基硅烷 (CPS) 修饰 F@S@T 表层, 最后将卤胺化合物 5,5-二甲基海因 (DMH) 以共价键形式固定在 F@S@T 表层层上, 制备了具有多层共壳结构的复合卤胺抗菌材料 (F@S@T-H) (图 8, 其中, TEOS 为正硅酸四乙酯; TBOT 为钛酸四丁酯)。这样的多层共壳结构不但增加了材料的比表面积, 有利于提高 F@S@T-Cl 的抗菌性能, 而且能在一定程度上阻止纳米 TiO₂ 的团聚。紫外光照射 24 h 后, F@S-Cl 中活性氯含量为零, 而 F@S@T-Cl 中活性氯含量剩余 47.22%, 说明 TiO₂ 的加入提高了 N—Cl 型卤胺结构的紫外稳定性。该研究制备的卤胺固定化 F@S@T 纳米颗粒对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均具有良好的抗菌活性, 可应用于水净化、环境卫生、抗菌涂料、防污等多个领域。

图 8 N-卤胺固定化 F@S@T 的合成^[41]Fig. 8 Synthesis of N-halamine-immobilized F@S@T^[41]

在 N—Cl 型卤胺抗菌剂中引入芳香环结构可以进一步提高卤胺抗菌剂/纳米 TiO₂ 杂化颗粒的紫外稳定性。LI 等^[42]使用 γ -（甲基丙烯酰氧）丙基三甲氧基硅烷（MPS）对亲水性 TiO₂ 进行亲油修饰制得 MPS-TiO₂，然后采用细乳液聚合法将 4-（氯甲基）苯乙烯（VBC）涂覆在改性 MPS-TiO₂ 上制得 MPS-TiO₂@PVBC 纳米颗粒，最后将卤胺前驱体 DMH 附着在 MPS-TiO₂@PVBC 纳米颗粒上，制备了平均粒径为 166.6 nm 的抗菌和生物膜控制的核壳纳米颗粒 MPS-TiO₂@PVBC-DMH。无机纳米颗粒上的功能聚合物壳可以为 MPS-TiO₂@PVBC-DMH 提供优异的性能，并防止纳米颗粒的聚集。由于纳米 TiO₂ 与芳香环共轭结构的协同作用，使氯化后的聚合物材料在紫外线下照射 24 h，只有 39% 的活性氯丢失，重新氯化后，94% 的活性氯可以恢复，表明该 N—Cl 型卤胺抗菌材料具有很好的紫外稳定性。而且 MPS-TiO₂@PVBC-DMH-Cl 纳米粒子可直接与商业水基涂料混合，所制备的涂料对紫外光也显示出良好的稳定性。

静电纺丝成的纳米纤维材料因极细的纤维直径、较大的比表面积和优良的孔隙连接性，赋予材料更多的活性位点去结合功能单体。而将具有核壳结构的纳米颗粒沉积在纳米纤维膜上，使静电纺丝成的纳米纤维具有更加优异的性能。LIN 等^[43]以纳米 SiO₂ 为核，充当紫外吸收剂的纳米 TiO₂ 作为外壳，以硅氧烷偶联剂作为交联剂，将卤胺抗菌剂接枝到纳米 SiO₂@TiO₂ 外壳上进行改性，再以聚羟基丁酸酯/聚- ϵ -己内酯基静电纺丝纳米纤维膜作为可生物降解底物，将合成的 SiO₂@TiO₂ 壳复合纳米颗粒沉积在底物上，氯化后制得具有疏水性、抗菌性和抗紫外线性质的多功能纤维膜，这种可降解纤维膜在包装材料上具有很大的应用潜力。

总的来说，通过改善纳米 TiO₂ 粒子团聚、优化

负载工艺，纳米 TiO₂ 可以有效提升 N—Cl 型卤胺抗菌材料的紫外稳定性。这些核壳结构的纳米颗粒凭借优良的特性，在医疗设备、医疗材料以及其他容易被微生物侵染的领域具有很高的应用价值。

2.2.2.2 纳米氧化锌

纳米 ZnO 粒子凭借小尺寸（粒径 1~100 nm）效应，光催化性能好、易于合成、毒性和成本低的特点被广泛应用于紫外防护、抗菌、化工电子等领域。纳米 ZnO 在紫外线照射下，利用电子-空穴效应，对 320~400 nm 的长波紫外线有较强的屏蔽作用^[44]。

目前，制备杂化纳米复合材料的方法有溶胶-凝胶法^[40]、静电纺丝法^[43]、原位聚合法^[45]、原子转移自由基聚合法（ATRP）^[46]等。其中，ATRP 是当前高分子科学发展的主要技术手段。MA 等^[47]采用 ATRP 制备了平均粒径为 27 nm 的 ZnO-聚[3-（4'-乙炔苄基）-5,5-二甲基海因]杂化纳米颗粒（ZnO-PVBDMH NPs）。化学接枝纳米 ZnO 后 N—Cl 型卤胺化合物比表面积增加，导致抗菌剂与微生物的接触位点增加，从而抗菌性能得到提高。紫外稳定性测试发现，氯化后的 ZnO-PVBDMH NPs 在紫外光下照射 2 h 后，其活性氯含量由 1.92% 降到 1.58%，继续照射 24 h，活性氯含量无明显变化，72 h 后，活性氯含量维持在一个恒定的水平（约为初始氯含量的 50%）。虽然该杂化颗粒显示出高效的抗菌和抗紫外功能，但制备工艺复杂，限制了后期的应用。为了增强其实际应用价值，MA 等^[48]通过真空冷冻干燥工艺使用硅氧烷类卤胺聚合物直接对 ZnO 进行改性，将得到的纳米颗粒利用复合填充法添加到壳聚糖（CS）基体中制备了伤口敷料。测试表明，抗菌杂化颗粒具有显著的凝血、止血作用的同时，也具有优良的紫外稳定性。

2.2.2.3 纳米氯化银

AgCl 的光催化机理和 TiO₂ 相同，其禁带宽度

能量与 385 nm 光子能量相当, 即可吸收入射波长 <385 nm 的紫外光^[49]。MA 等^[50]先使用交替浸渍法将纳米 AgCl 颗粒引入到棉织物表面, 接着使用轧-烘-焙工艺增强银离子的负载牢度, 然后将织物浸渍在卤胺前驱体 3-烯丙基-5,5-二甲基海因 (ADMH) 溶液中, 并采用等离子体轰击织物表面制得具有纳米 AgCl 颗粒的 ADMH 接枝棉织物。利用等离子体中含有的激发态粒子与棉纤维表面分子相互作用, 在纤维表面产生大量自由基, 从而引发卤胺前驱体在含有纳米 AgCl 颗粒的纤维表面接枝聚合, 增强其耐洗性。银的持久抗菌和卤胺的快速循环抗菌协同作用, 使材料的抗菌性能大大增强的同时, 还具有较好的紫外防护作用。

以上研究发现, 相较于在 N—Cl 型卤胺抗菌材料中引入环氧基、芳香烃和有机紫外吸收剂, 引入无机纳米粒子后大大减少了材料中 N—Cl 键的断裂几率, 制备有机-无机杂化材料实现了有机物和无机物之间化学键的交联, 将有机物和无机物的性能优势保留并结合起来, 赋予材料更加全面、有效的性能。而且在负载无机纳米粒子过程中有机溶剂的使用得到了控制, 减少了对人体和环境的损害, 符合绿色环保的生活理念。但纳米颗粒的负载和交联剂的使用会导致织物透气性和强力的下降, 服用性能受到了些许影响。

2.3 其他

目前的紫外吸收剂和卤胺抗菌前驱体大都以传统的轧-烘-焙工艺共同整理到棉织物上, 在整理过程中, 过高的温度和较长的反应时间会给材料性能带来负面影响。选择合适的紫外吸收剂和协同整理的方法, 能够提高 N—Cl 型卤胺抗菌材料的整体性能。

电子辐照技术 (EB) 可以使纤维表面反应性基团和功能性单体形成共价键交联, 为功能性纺织品的开发开辟了新路径^[51]。LIU 等^[52]分别使用传统化学浸渍工艺 (IP) 和 EB 将合成的卤胺前驱体单体四甲基丙烯酸酯接枝到棉织物上。氯化后经紫外稳定性测试, 照射 4 h 后棉-IP-Cl 中活性氯含量全部消失, 而棉-EB-Cl 中活性氯含量还剩余 75%。出现此差异可能是因为由 EB 处理的棉织物上含有一层聚丙烯酸薄膜可反射或吸收紫外光, 保护 N—Cl 键不被分解。

以阳离子为中心的卤胺抗菌单元的设计与合成是实现更强大协同抗菌的重要手段。CHEN 等^[53]设计了一种具有季铵盐结构和两个 N-卤胺结构的硅烷单元, 随后硅烷单元水解产生的硅醇基团与纤维素上的羟基通过脱水缩合形成聚合物杀菌层。利用烷氧基硅烷作为抗菌剂的载体以及阳离子季铵盐对阴离子型细菌的静电吸引, 实现了整个单元协同抗

菌, 显著提高整个硅烷单元的抗菌性能 (图 9)。紫外稳定性测试发现, 照射 24 h 和 7 d 后, 活性氯含量分别恢复了 62% 和 50%, 这和其他的硅氧烷类卤胺相比, 卤胺结构稳定性有很大提升。提升的原因可能是 Si—O 主链的部分分解产生无机 SiO_x ($0 \leq x < 2$) 覆盖在表层, 阻止了 N—Cl 键的进一步分解。

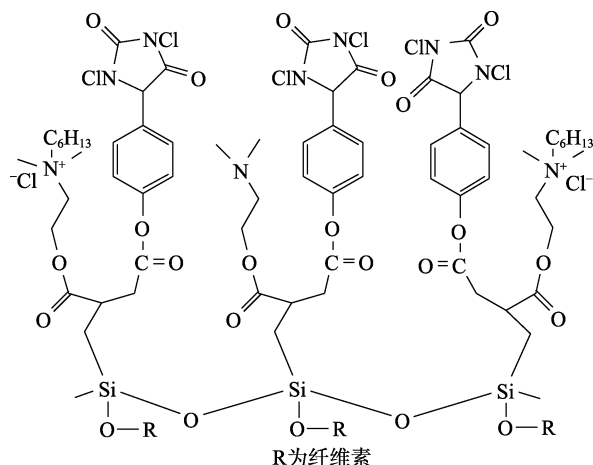


图 9 含季铵盐的硅烷单元^[53]

Fig. 9 A silane unit with quaternary ammonium salt^[53]

在此基础上, CHEN 等^[54]在棉纤维素上合成了一种含有一个吡啶和两个 N-卤胺结构的硅烷单元, 阳离子吡啶增加了单元的亲水性, 有利于 N-卤胺抗菌剂与阴离子型细菌的结合并发挥抗菌作用 (图 10)。测试发现, 紫外光照射 7 d 后重氯化, 活性氯含量恢复至初始值的 52%, 显示出较好的紫外稳定性。这主要归因于织物表面覆盖的 SiO_x 的屏蔽效应, 另外吡啶的紫外吸收作用也有助于增强硅烷涂层的稳定性。

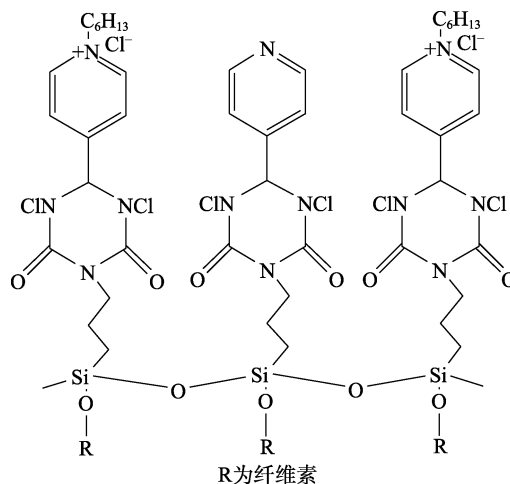


图 10 含吡啶的硅烷单元^[54]

Fig. 10 A silane unit with pyridinium^[54]

综上所述, 通过使用电子辐照接枝、功能单元复合等技术可以制备得到改性效率高、抗菌性能优

异、功能全面、紫外稳定性好的材料。

3 结束语与展望

紫外不稳定性是限制 N—Cl 型卤胺抗菌材料应用的最主要原因,有效提高其紫外稳定性可以拓展实际应用范围,并进一步提高其在各类抗菌材料中的竞争力。通过改变卤胺前驱体结构、引入无机、有机紫外吸收剂来提高紫外稳定性都有着一定的局限性,比如:含有芳香环的聚合物材料在高温高湿环境中难以恢复失去的氯;棉织物上负载的纳米 TiO₂ 容易团聚,影响抗菌剂与细菌的接触,在短时间内使织物的抗菌性能下降;有机物的负载工艺复杂,并且使用的化学溶剂可能会损害人体健康。未来的研究方向应从以下几个方面入手:

(1) 正确判断 N—Cl 型卤胺抗菌材料在紫外光照射下是 N—Cl 键的断裂还是其他连接键的断裂,针对不同断裂形式,提出有效解决方法。例如,针对硅氧烷类卤胺抗菌材料中紫外不稳定的问题,可以通过复合不同的纳米粒子进行协同作用,缓解 C—Si 键或连接键的断裂问题,大大提高紫外稳定性的同时,改善织物的抗菌、自清洁等性能。

(2) 虽然紫外吸收剂有着很好的紫外防护效果,但其如何与卤胺前驱体和织物、无机粒子等材料实现更好的结合是一个值得研究的问题。由于交联效果优异的 BTCA 价格昂贵,交联后导致织物强力损失较大,所以应寻找其他交联剂或者方法进行代替。

(3) 在紫外光的影响下,与苯环相连的亚甲基会被氧化产生羰基生色基团进而发生黄变,这需要在引入芳香烃结构时注意,避免对抗菌材料色泽造成影响。同样,纳米 TiO₂ 在应用过程中容易团聚形成二次颗粒,会使织物的透气性下降,影响服用性能。因此,探索对基体材料性能影响小的紫外吸收剂值得深入研究。

(4) 目前,对 N—Cl 型卤胺抗菌材料紫外稳定性的研究已经有了一定的进展。下一步应该通过简化工艺流程、降低生产成本,将研究成果转化为实际应用,尤其是在医疗、纺织等领域,这对卤胺抗菌剂今后全方位发展应用有着积极影响。

参考文献:

[1] HE W J, CHEN L, CHEN L, *et al.* COVID-19 in persons with haematological cancers[J]. *Leukemia*, 2020, 34(6): 1637-1645.
 [2] CLOUTIER M, MANTOVANI D, ROSEI F. Antibacterial coatings: Challenges, perspectives, and opportunities[J]. *Trends Biotechnol*, 2015, 33(11): 637-652.
 [3] WANG F, HUANG L Q, ZHANG P, *et al.* Antibacterial N-halamine fibrous materials[J]. *Composites Communications*, 2020, 22: 100487.
 [4] DONG A, WANG Y J, GAO Y Y, *et al.* Chemical insights into antibacterial N-halamines[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(6): 4806-

4862.
 [5] KOVACIC P, LOWERY M K, FIELD K W. Chemistry of N-bromamines and N-chloramines[J]. *Chemical Reviews*, 1970, 70(6): 639-665.
 [6] BARNELA S B, WORLEY S D, WILLIAMS D E. Syntheses and antibacterial activity of new N-halamine compounds[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1987, 76(3): 245-247.
 [7] WORLEY S D, WILLIAMS D E, BARNELA S B. The stabilities of new N-halamine water disinfectants[J]. *Water Research*, 1987, 21(8): 983-988.
 [8] WANG Y F, YIN M L, LI Z G, *et al.* Preparation of antimicrobial and hemostatic cotton with modified mesoporous particles for biomedical applications[J]. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 165: 199-206.
 [9] PAN N G, LIU Y, REN X H, *et al.* Fabrication of cotton fabrics through *in-situ* reduction of polymeric N-halamine modified graphene oxide with enhanced ultraviolet-blocking, self-cleaning, and highly efficient, and monitorable antibacterial properties[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 555: 765-771.
 [10] LI Y Y, WANG R, SI Y, *et al.* Rechargeable polyamide-based N-halamine nanofibrous membranes for renewable, high efficiency, and antibacterial respirators[J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1: 1948-1956.
 [11] KAUR R, LIU S. Antibacterial surface design-contact kill[J]. *Progress in Surface Science*, 2016, 91(3): 136-153.
 [12] AHMED A E S I, HAY J N, BUSHHELL M E, *et al.* Optimizing halogenation conditions of N-halamine polymers and investigating mode of bactericidal action[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(4): 2404-2412.
 [13] CHOI K, NAM M J, KIM J Y, *et al.* Synthesis and characterization of biocidal poly (oxyethylene)s having N-halamine side groups[J]. *Macromolecular Research*, 2011, 19(12): 1227-1232.
 [14] FRANCK H, CATHERINE D C. Antimicrobial N-halamine polymers and coatings: A review of their synthesis, characterization, and applications[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(3): 585-601.
 [15] REN X H, 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.
 [16] JIANG Q, JIANG Z, MA K, *et al.* Development of cytocompatible antibacterial electro-spun nanofibrous composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(19): 6734-6741.
 [17] GUTMAN O, NATAN M, BANIN E, *et al.* Characterization and antibacterial properties of N-halamine-derivatized cross-linked polymethacrylamide nanoparticles[J]. *Biomaterials*, 2014, 35(19): 5079-5087.
 [18] BASTARRACHEA L J, MCLANDSBOROUGH L A, PELEG M, *et al.* Antimicrobial N-halamine modified polyethylene: Characterization, biocidal efficacy, regeneration, and stability[J]. *Journal of Food Science*, 2014, 79(5): E887-E897.
 [19] CARROLL L, PATTISON D I, FU S L, *et al.* Reactivity of selenium-containing compounds with myeloperoxidase-derived chlorinating oxidants: Second-order rate constants and implications for biological damage[J]. *Free Radical Biology & Medicine*, 2015, 84: 279-288.
 [20] ORI G, MICHAL N, EHUD B, *et al.* Characterization and antibacterial properties of N-halamine-derivatized cross-linked polymethacrylamide nanoparticles[J]. *Biomaterials*, 2014, 35(19): 5079-5087.
 [21] DING F, ZHANG S M, REN X H, *et al.* Development of PET fabrics containing N-halamine compounds with durable antibacterial property[J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 23: 413-422.
 [22] LI L, JUNG J H, MA W, *et al.* Enhanced antimicrobial and antifungal property of two-dimensional fibrous material assembled by N-

- halamine polymeric electrolytes[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2020, 115: 111122.
- [23] KOCER H B, AKDAG A, WORLEY S D, *et al.* Mechanism of photolytic decomposition of N-halamine antimicrobial siloxane coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(8): 2456-2464.
- [24] LIU P S, GUO S, LIAN M M, *et al.* Improving water-injection performance of quartz sand proppant by surface modification with surface-modified nanosilica[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 470: 114-119.
- [25] KOCER H B, CERKEZ I, WORLEY S D, *et al.* Polymeric antimicrobial N-halamine epoxides[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2011, 3(8): 2845-2850.
- [26] CERKEZ I, KOCER H B, WORLEY S D, *et al.* N-halamine copolymers for biocidal coatings[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2012, 72(10): 673-679.
- [27] SANDSTROM A, SUN G. Durability of biocidal nomex fabrics for multi-functional firefighter uniforms[J]. *Research Journal of Textile and Apparel*, 2006, 10(4): 13-18.
- [28] JIANG Z M, MA K K, DU J M, *et al.* Synthesis of novel reactive N-halamine precursors and application in antimicrobial cellulose[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 288: 518-523.
- [29] YU S J (于淑娟), ZHENG Y B (郑玉斌), DU J (杜杰), *et al.* Review on development of sun screening agent[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业)*, 2005, 35(4): 248-251.
- [30] ZHANG Q J (张倩洁), SHEN X L (沈兴亮), CHANG S N (畅绍念), *et al.* Research progress of the crystallization rule and inhibition mechanism of sun-screening agent in emulsion[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(2): 234-240.
- [31] LI R, LV B Q, LI J, *et al.* Multi-functional properties of cotton fabrics treated with UV absorber and N-halamine[J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16(9): 1876-1881.
- [32] DING Y (丁阳), LI R (李蓉), YU Q B (喻庆波), *et al.* Synthesis of an antibacterial and anti-UV bifunctional finishing agent and its application in cotton fabrics[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2017, 45(7): 211-213, 216.
- [33] HOU A Q, SUN G. Multifunctional finishing of cotton with 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid functional performance[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 96(2): 435-439.
- [34] HOU A Q, FENG G C, ZHUO J Y, *et al.* UV Light-induced generation of reactive oxygen species and antimicrobial properties of cellulose fabric modified by 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(50): 27918-27924.
- [35] NASR M, VITER R, EID C, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of novel electrospun BN/TiO₂ composite nanofibers[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(1): 81-89.
- [36] FOSTER H A, DITTA I B, VARGHESE S, *et al.* Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: Spectrum and mechanism of antimicrobial activity[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2011, 90(6): 1847-1868.
- [37] LI J, LI R, DU J M, *et al.* Improved UV stability of antibacterial coatings with N-halamine/TiO₂[J]. *Cellulose*, 2013, 20(4): 2151-2161.
- [38] LI R, SUN M M, JIANG Z M, *et al.* N-halamine-bonded cotton fabric with antimicrobial and easy-care properties[J]. *Fibers and Polymers*, 2014, 15(2): 234-240.
- [39] LI J, LIU Y, JIANG Z M, *et al.* Antimicrobial cellulose modified with nanotitania and cyclic N-halamine[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(33): 13058-13064.
- [40] LIU Y, LI J, LI L, *et al.* Characterization and mechanism for the protection of photolytic decomposition of N-halamine siloxane coatings by titanium dioxide[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(5): 3516-3523.
- [41] BU D L, LI N, ZHOU Y, *et al.* Enhanced UV stability of N-halamine-immobilized Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanoparticles: Synthesis, characteristics and antibacterial property[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(25): 10352-10358.
- [42] LI L, MA W, DING J, *et al.* Rational design of TiO₂ nanomaterials using miniemulsion polymerization: Rapid antimicrobial efficiency and enhanced UV stability[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2020, 59(14): 1585-1594.
- [43] LIN X H, LI S S, JUNG J, *et al.* PHB/PCL fibrous membranes modified with SiO₂@TiO₂-based core@shell composite nanoparticles for hydrophobic and antibacterial applications[J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 23071-23080.
- [44] QIN Y (秦圆), LI H (李红), ZHU J L (朱炯霖), *et al.* Multifunctional finishing of cotton fabric by nano zinc oxide and nano silver[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(7): 1386-1392, 1458.
- [45] BARANI H. Preparation of antibacterial coating based on *in situ* synthesis of ZnO/SiO₂ hybrid nanocomposite on cotton fabric[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 320: 429-434.
- [46] BILLING M, RUDOLPH T, TÄUSCHER E, *et al.* Synthesis and complexation of well-defined labeled poly (N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)s (PDMAEMA)[J]. *Polymers*, 2015, 7(12): 2478-2493.
- [47] MA W, LI L, LIU Y, *et al.* Tailored assembly of vinylbenzyl N-halamine with end-activated ZnO to form hybrid nanoparticles for quick antibacterial response and enhanced UV stability[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 797: 692-701.
- [48] MA W, LI L, LIN X H, *et al.* Novel ZnO/N-halamine-mediated multifunctional dressings as quick antibacterial agent for biomedical applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(34): 31411-31420.
- [49] WANG P, HUANG B B, QIN X Y, *et al.* Ag@AgCl: A highly efficient and stable photocatalyst active under visible light[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(41): 7931-7933.
- [50] MA Z P, YIN M L, QI Z M, *et al.* Preparation of durable antibacterial cellulose with AgCl nanoparticles[J]. *Fibers and Polymers*, 2018, 19(10): 2097-2102.
- [51] KUMAR K, AMOL T, ANJAN K. Electro-conductive cotton fabric prepared by electron beam induced graft polymerization and electroless deposition technology[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(11): 44576.
- [52] LIU Y, JIANG Z M, LI J, *et al.* Antibacterial functionalization of cotton fabrics by electric-beam irradiation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(23): 42023.
- [53] CHEN Y, WANG Y Y, FENG C Y, *et al.* Novel quat/di-N-halamines silane unit with enhanced synergism polymerized on cellulose for development of superior biocidability[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 154: 173-181.
- [54] CHEN Y, WANG Y Y, WANG Z D, *et al.* Engineering of super bactericidal cotton using pyridinium/di-N-chloramine siloxane with intensified synergism[J]. *Cellulose*, 2021, 28: 6713-6725.