

抗菌染料研究进展

胡竞强 马威 张淑芬

(大连理工大学, 精细化工国家重点实验室, 大连 116024)

摘要: 抗菌染料是一种近些年来受到广泛关注的功能性染料, 它实现了染色与抗菌性整理的同步进行。本文从抗菌机理、设计合成、抗菌和染色性能等方面分类介绍了最新开发出的抗菌染料。提出了设计抗菌染料的性能要求, 对于目前已有的抗菌染料的优缺点也进行了评述。

关键词: 抗菌; 抗菌染料; 纺织品; 季铵盐

中图分类号: TQ617 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-1179 (2013) 03-12-05

纺织品由于具有微生物生长所需要的大表面积和吸湿性, 加之蛋白质纤维和纤维素纤维等天然纤维可提供细菌生长与繁殖所需要的营养物质, 因而被视为支持细菌和真菌等微生物生长的良好媒介。这些微生物在自然界中几乎无处不在, 遇到适宜的温度、湿度和养分等条件便可以在纤维表面迅速生长繁殖^[1]。

细菌不断的生长繁殖可能导致生物膜的形成, 进而加强细菌的抗药性^[2]。有害微生物一方面可能引发皮肤感染、过敏等疾病, 威胁生命健康; 另一方面也可能导致天然纤维(如棉纤维)降解、变色、产生恶臭味、降低机械强度, 影响应用性能^[3]。因此开发具有抗菌效果的纺织品十分必要。

传统上, 织物染色和织物抗菌性整理是两个独立的环节。这样的处理方法存在一些问题, 一方面, 某些抗菌性整理有可能会影响染色性能, 或者其他的功能性整理; 另一方面, 抗菌性整理往往需要单独的后处理过程, 分步进行染色和整理会导致成本的增加和资源的浪费, 也会造成更大的环境破坏, 不符合可持续发展的要求^[4]。

随着社会对于环境保护和资源节约的要求越来越高, 染料研究者开发了一类功能性染料, 即具有整理功能的染料, 如拒水型染料^[5]、抗紫外线染料^[6]及抗菌型染料。这些染料将染料的染色功能同整理剂的后整理功能结合在一起, 在染色的同时就赋予织物以功能性。这类染料的优点在于减少了一步湿处理过程、降低了能耗、减少了用水量和废水排放量^[7]。本文关注最新开发出的抗菌染料的机理、设计、合成和性能等方面的研究进展。

1 抗菌染料概述

与其他普通抗菌材料不同, 抗菌染料需要与人体直接接触, 因而对抗菌染料的性能要求也不相同。首先, 抗菌染料必须具有广谱抗菌性; 其次, 抗菌染料对于人体应该无毒、无刺激性、无抗原性; 第三, 抗菌染料必须具有良好的稳定性和耐久性, 各项牢度包括水洗牢度、日晒牢度、摩擦牢度等都必须符合一定的标准; 第四, 应尽量减少抗菌染料对织物性能(包括吸湿性、柔韧性等)的不利影响。

抗菌染料在医疗、服饰、食品行业有着广泛的应用前景。目前, 抗菌染料主要分为天然抗菌染料和合成抗菌染料。

2 天然抗菌染料

天然染料是指从植物、动物或矿产资源中获得的, 很少或没有经过化学加工的染料, 是最早用于纺织品的着色剂。天然染料具有色调高雅、便于储存、具有良好的生态相容性、来源广、可生物降解, 毒性低等优点。已知的天然染料包括: 茜草、苏木、姜黄、红花、石榴、藏红花、黄柏、黄连、靛蓝、落蓝、泰尔红紫、指甲花等, 其中很多具有抗菌消炎等药用功能^[8], 因而具有开发为抗菌染料的可能。

Rajni Singh^[9]等人研究了儿茶、紫胶虫、没食子、茜草、长刺酸模染液对织物的抗菌性。研究结果表明天然染料没食子对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、克雷伯氏肺炎球菌、普通变形杆菌和绿脓杆菌几种细菌显示了良好的杀灭效果。然而, 因为这些染料在纺织品上的吸附量低于最小抑菌浓度(MIC), 导致用上述天然染料处理过的纺织品抗菌性较低。

Shinyoung Han^[10]等考察了姜黄素(curcumin)

作者简介: 胡竞强(1988-), 硕士研究生, 主要从事新型染料分子结构设计及性能研究。E-mail: weima@dlut.edu.cn.

染料的染色及抗菌性能。姜黄素是一种无毒的黄色天然染料, 其结构如图1。

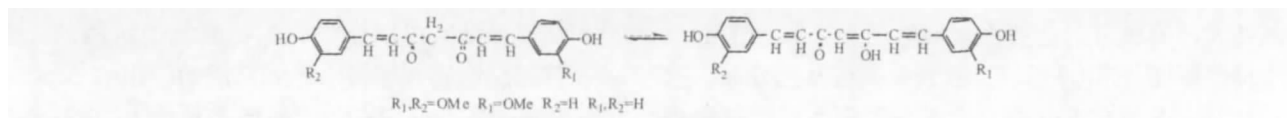


图1 姜黄素的结构

所合成的染料包括了以姜黄素为主的分子结构略有差异的三种双酮结构的化合物, 可按照常规的染色法上染羊毛等纤维。染色后的羊毛纤维对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有杀灭作用, 但染色后纤维对水洗及光照的抵抗力不是很高。

Deepti^[11]等测试了11种商业化天然染料对于3种革兰氏阴性细菌的抗菌性能, 并且测试染色后的洗涤牢度。其中粗糠柴、石榴、没食子对于3种测试的细菌都有抗菌活性, 以没食子抗菌效力最强。3种染料对棉染色后的洗涤牢度都很好。但是对于人工合成纤维的染色后抗菌活性还需考察, 对于起抗菌作用的基团也需要进一步研究。

由于天然抗菌染料多数对纺织纤维没有亲和力或直接性, 需要和媒染剂一起使用才能固着在纤维上, 这样会产生大量的重金属盐污水, 经媒染工艺处理的织物也没有直接染色工艺处理的织物的抗菌性高。而且天然抗菌染料还存在各项牢度, 特别是日晒牢度较差, 重现性不好的缺点^[8]。

3 合成抗菌染料

由于天然抗菌染料存在各种缺陷和限制, 合成抗菌染料受到越来越多的重视。目前, 合成抗菌染料从抗菌基团的不同可分为季铵盐类、金属离子类、杂环类、磺胺类等, 其中以季铵盐类抗菌染料目前研究开发应用最为广泛。

3.1 季铵盐类抗菌染料

季铵盐是一类阳离子表面活性化合物, 含长碳链的季铵盐类化合物是一种被广泛应用的消毒剂^[12]。季铵盐分子中疏水长链有利于与细胞膜的接触, 而氮原子上的正电荷可以使蛋白质变性、破坏细胞膜和细胞结构, 从而达到杀灭细菌的作用^[13]。在杀灭细菌之后, 季铵盐仍然可以保持结构完整并保留抗菌性, 这些优点使得季铵盐类抗菌染料成为目前研究开发的热点^[1]。

MingHua Ma^[4, 7, 14]等人在蒽醌母体染料中接入了含不同碳链长度的季铵盐基团, 合成了蒽醌型抗菌阳离子染料, 结构如图2。该类染料可上染腈纶, 上染后的纤维对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有抗

菌活性。随着碳链长度增加, 染料抗菌活性增强, 而且含双长链的染料具有更强的抗菌活性。但该类染料的抗菌持久性欠佳, 在多次洗涤后, 纤维的抗菌活性消失。

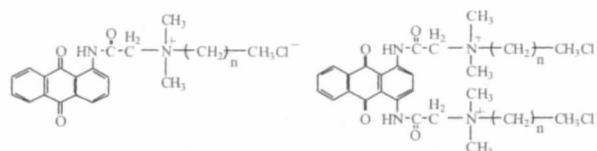


图2 蒽醌型抗菌染料结构

Junshu Liu^[15, 16]等人设计合成了一种结构类似的季铵盐型的阳离子氨基蒽醌染料, 结构如图3。作者考察了这两种结构中碳链长度对抗菌性能的影响。结果显示, 当碳原子数目为12个时, 抗菌效力最强。所合成的两种结构染料抗菌效力差别不大, 对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌都表现出较高的抗菌活性。

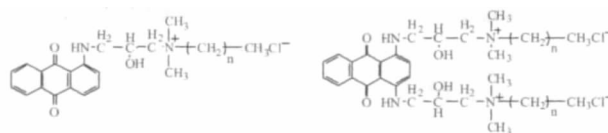


图3 季铵盐型阳离子氨基蒽醌染料

作者同时考察了温度、pH、染色浓度以及表面活性剂对染料抗菌活性的影响。结果显示, 浓度和温度的升高都可以增强抗菌性能。在弱酸性和弱碱性条件下, 抗菌性能也会得到提高。而阴离子表面活性剂和二价阳离子加入都会导致抗菌性能的下降, 这是由于, 阴离子表面活性剂可以与阳离子季铵盐结合, 使抗菌染料失去了抗菌作用, 而二价阳离子可以与细胞壁上的阴离子结合, 从而与季铵盐形成竞争反应, 使其抗菌性下降。

Tao Zhao^[17]等人合成了一种季铵盐类抗菌阳离子活性染料, 结构如图4:

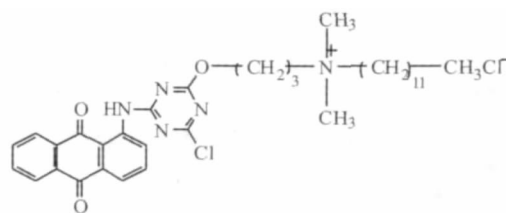


图4 抗菌阳离子活性染料结构

经过测试,这种抗菌活性染料表现出良好的抗菌性能,染料对于金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的最小抑菌浓度(MIC)只有 10 ppm。在染色方面,这种染料由于带有正电荷,易于与带负电荷的纤维表面吸附,从而可以实现对于棉织物的无盐染色。当染色浓度大于 1% 时,上染织物表现出较高的抗菌性能和光照牢度。但是,这种染料染色后耐水洗牢度低,导致染色织物在多次水洗后抗菌性消失。

Mustafa Tutak^[18]等人研究了 C. I. 碱性红 18:1 和 C. I. 碱性黄 51 这两种已经商业化的含有季铵盐结构的阳离子染料的抗菌性。试验中分别测试了染料水溶液以及对腈纶染色后的抗菌性,结果显示,C. I. 碱性红 18:1 在各个测试浓度下对所选的三种细菌都表现出良好的抗菌性,而 C. I. 碱性黄 51 仅在较高的染色浓度下才有抗菌效果,对于大肠杆菌则没有抗菌性。

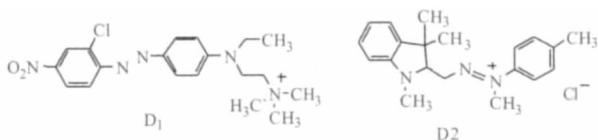
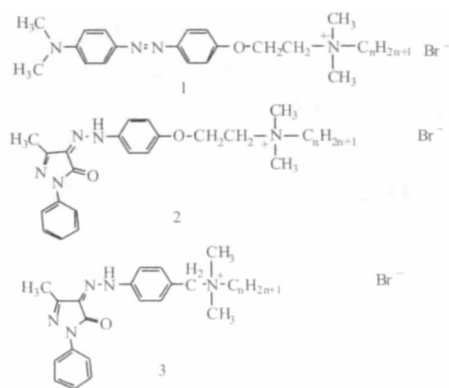


图 5 C. I. 碱性红 18:1 (D1) 和 C. I. 碱性黄 51 (D2) 结构

Shen Liu^[19]等人设计并合成了三支黄色季铵盐型抗菌染料,结构见图 6。作者考察了碳链长度对于染料染色和抗菌性能的影响,实验结果表明,碳链长度对于最大吸收波长影响不大,而随着碳链的增加(3 至 12),染料的抗菌能力也随之增强。三种染料的抗菌强度依次为 1 > 2 > 3。



1: 1a(n=3) 1b(n=8) 1c(n=12); 2: 2a(n=3) 2b(n=8) 2c(n=12); 3: 3a(n=3) 3b(n=8) 3c(n=12)

图 6 3 种抗菌阳离子单偶氮染料结构

3.2 含金属染料

许多以游离态或以化合物形式存在的金属在很低的浓度下对微生物就有毒性,它们通过结合细胞

内的蛋白质使微生物失活而加以杀死^[12]。金属铜、锌和钴已被证实可以作为纺织物有效的抗菌剂,银已在普通纺织物和绷带中得到广泛的应用。

Masuhiko Tsukada 等^[20]使用多种含 Cr、Cu、Co 的染料对丝绸进行染色,通过晕圈法考察染色后织物的抗菌性。当染色浓度为 1% ~ 3% 时,染色后纤维不具备抗菌活性,只有当染色浓度增至 20% 时,纤维才表现出抗菌活性,其中含 Co 和 Cr 的染料抗菌性较好。

该方法中,染色和抗菌同步进行,节省了能源,降低了废水的排放,染色后机械性能和拉伸性能也能得以保留。但纤维的染色浓度要大大高于传统的染色浓度(1% ~ 5%)时,纤维的抗菌活性才能表现出来。另外,重金属离子的引入对人体和环境也造成了一定的损害。金属离子释放速度的控制也需要进一步研究。

由于某些染料在染色时需要加入媒染剂促进织物对染液的吸收,媒染剂一般为重铬酸盐、铝盐、铜盐及钴盐等金属化合物,媒染剂在增强染料染色性能的同时往往也能带来一定的抗菌性能。Daryoush Abedi^[21]等人就对使用 C. I. 直接蓝 168 对腈纶染色时加入的媒染剂硫酸铜所带来的抗菌性能进行了研究。当腈纶染色时,染料、纤维及铜离子通过分子间的相互作用牢固地吸附在一起,吸附有抗菌活性的重金属离子的纤维便可杀灭细菌了。作者考察了预媒法、无盐染色和后媒法三种染色方法对染色后织物的抗菌性能的影响。结果显示,在使用无盐染色时,色强度最低并且无抗菌性。在预媒法和后媒法中使用 2% 浓度硫酸铜时抗菌性能最强,并且具有良好的耐洗牢度,媒染过程中升高温度也有利于抗菌性的提升。

对于含金属抗菌染料来说,决定染料抗菌质量的是金属离子释放速度,释放太快会减少使用寿命,释放太慢则性能达不到要求。同时,金属离子的释放可能造成重金属污染,对于人体本身是否有刺激性也还需要进一步研究。

3.3 杂环类染料

杂环上的活性组分可以与细菌体内的 DNA 形成氢键,破坏 DNA 结构使其失去自我复制能力,导致细菌死亡。常用于抗菌剂的杂环化合物主要包括:异噻唑啉酮类、咪唑啉类、噻唑类、吡啶类等。

染料合成中经常用到杂环化合物,比如作为重

氮组分、偶合组分等,这也使得抗菌性往往成为杂环染料的潜在性能。Zeynel Seferoglu^[22]等制备出一系列以杂环化合物为偶合组分,以4,4'-二氨基二苯基磺胺(DADPSA)和4,4'-二氨基二苯基脲(DADPU)为重氮组分的偶氮染料,评估了它们的抗菌活性。发现染料对于金黄色葡萄球菌、伤寒杆菌、志贺氏菌都有不同程度的抗菌活性。但是,所有染料对于李氏杆菌和白念珠菌却没有抗菌活性。

Hatem E. Gafer^[23]等人设计合成了一系列含噻吩结构分散染料,结构如图7。作者希望利用噻吩基团的抗菌性,制备出用于涤纶染色的抗菌染料。

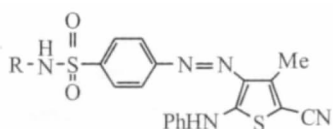


图7 噻吩分散染料

染色后的涤纶具有良好的水洗牢度、汗渍牢度以及日晒牢度。抗菌测试结果显示,所合成的系列染料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都表现出不同程度的抗菌性,其中以氰基取代噻吩的抗菌性能最强。

Divyesh R. Patel^[24]等人设计合成了一类具有不同偶合组分的喹啉酮单偶氮活性染料(最大吸收波长430 nm~530 nm),结构如图8。这类染料对丝绸的竭染率为84%~91%,羊毛竭染率为84%~90%,棉织物竭染率为83%~91%,各项牢度也符合使用标准。作者同时测试了对于细菌和真菌的最小抑菌浓度。结果显示,其中一些染料的抗菌性甚至不弱于用于对照的药用抗生素,具有良好的应用前景。

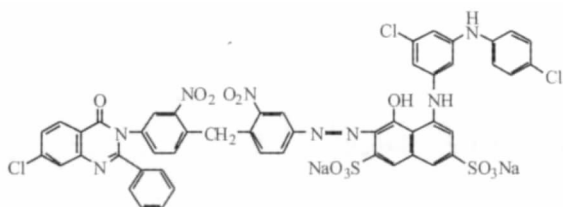


图8 喹啉酮单偶氮活性染料(H酸为偶合组分)

3.4 磺胺类

磺胺是现代医学中常用的一类抗菌消炎药,在青霉素被发现之前,磺胺是最好的抗菌药物。磺胺与细菌生长所需要的对氨基苯甲酸在化学结构上十分相似,可以被细菌吸收而又不起养料作用,从而

杀灭细菌。其实,磺胺正是从一种叫“百浪多息(proto-sil)”的红色染料中第一次被发现。

Ahmed Z Sayed^[25]等人以磺胺衍生物为重氮组分与茚满-1,3-二酮偶合,制备出一系列含磺胺结构的分散染料,合成步骤如图9。所合成的染料可以用于上染羊毛和尼龙66,其中羊毛的竭染率为84%~89%,尼龙66的竭染率为82%~87%。

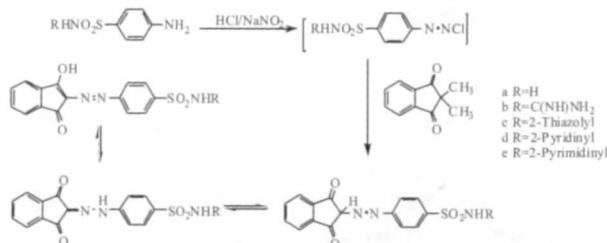


图9 磺胺分散染料合成步骤

通过测试最小抑菌浓度和抑菌圈法测试,染料对所选择的几种细菌和真菌都有明显的抗菌性。实验结果表明,磺胺的引入在没有降低染料性能的同时,带来了良好的广谱抗菌性。

4 结论

消费者对日常用纺织品健康、舒适、卫生方面的要求使得抗菌织物成为近些年的研究热点,在各种可以赋予织物抗菌性的方法中,使用抗菌染料染色最为快捷、经济、环保。

抗菌染料设计需要考虑诸多因素,在抗菌性必须达到要求的同时应尽可能减少对染色性能的影响,更重要的是必须对人体和环境不造成危害。这就对染料研究者提出了更高的要求。

天然抗菌染料虽然具有来源广泛、安全无毒的优点,但是染色性能差和抗菌性弱的缺陷决定了它们不能成为抗菌染料的“主力”。因此研究者将目光投向了带有各种抗菌基团的合成染料,包括季铵盐类、金属离子、杂环类、磺胺类染料等。目前合成的抗菌染料在抗菌性能方面大多能达到要求,但是仍然存在很多缺陷,比如,季铵盐型抗菌染料往往存在水洗牢度差的问题,多次水洗后抗菌性能减弱,对染料光牢度也有一定影响。金属离子型抗菌染料的释放速度不宜控制等。加上微生物可能产生的抗药性、染料废水的生物降解等问题,抗菌染料的设计开发依然具有很大的空间。

致谢:感谢国家自然科学基金(Nos. 20806013, 20923006)和国家科技支撑计划(No.

2011BAE07B08) 对本项研究的资助。

参 考 文 献

- [1] Cranston Y G A R. Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles [J]. *Textile Research Journal*, 2008, 78 (1): 60–72.
- [2] Donlan R M. Biofilm formation: A clinically relevant microbiological process [J]. *CLINICAL INFECTIOUS DISEASES*, 2001, 33 (8): 1387–1392.
- [3] Simoncic B, Tomsic B. Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles – A Review [J]. *Textile Research Journal*, 2010, 80 (16): 1721–1737.
- [4] Ma M, Sun Y, Sun G. Antimicrobial cationic dyes: part 1: synthesis and characterization [J]. *Dyes and Pigments*, 2003, 58 (1): 27–35.
- [5] Chao Y C, Chang M J, Chang C H. Water-repellent acid dyes: The influence of the perfluorobutamido group on the colour, dyeing and fastness properties of 2-(p-alkyl) phenylazo-1-naphthol acid dyes [J]. *Dyes and Pigments*, 1998, 39 (3): 183–191.
- [6] Freeman H S, Mason M E, Lye J. Disperse dyes containing a built-in oxalanilide stabilizer [J]. *Dyes and Pigments*, 1999, 42 (1): 53–63.
- [7] Ma M, Sun G. Antimicrobial cationic dyes. Part 3: simultaneous dyeing and antimicrobial finishing of acrylic fabrics [J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 66 (1): 33–41.
- [8] 李漠. 浅议天然植物染料现状及发展方向 [J]. *北京农业*, 2010, (6): 61–63.
- [9] Singh R, Jain A, Panwar S, et al. Antimicrobial activity of some natural dyes [J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 66 (2): 99–102.
- [10] Han S, Yang Y. Antimicrobial activity of wool fabric treated with curcumin [J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 64 (2): 157–161.
- [11] Gupta D, Khare S K, Laha A. Antimicrobial properties of natural dyes against Gram-negative bacteria [J]. *Coloration Technology*, 2004, 120 (4): 167–171.
- [12] McDonnell G, Russell A D. Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance [J]. *Clinical Microbiology Reviews*, 1999, 12 (1): 147–179.
- [13] Pavlíková – Mořnická M, Lacko I, Devínský F, et al. Quantitative relationships between structure and antimicrobial activity of new “Soft” bisquaternary ammonium salts [J]. *Folia Microbiologica*, 1994, 39 (3): 176–180.
- [14] Ma M, Sun G. Antimicrobial cationic dyes: part 2—thermal and hydrolytic stability [J]. *Dyes and Pigments*, 2004, 63 (1): 39–49.
- [15] Liu J, Sun G. The synthesis of novel cationic anthraquinone dyes with high potent antimicrobial activity [J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 77 (2): 380–386.
- [16] Liu J, Sun G. The biocidal properties of anthraquinoid dyes [J]. *Dyes and Pigments*, 2009, 81 (3): 231–234.
- [17] Zhao T, Sun G, Song X. An antimicrobial cationic reactive dye: Synthesis and applications on cellulosic fibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108 (3): 1917–1923.
- [18] Tutak M, Gün F. Antimicrobial effect of C. I. Basic Red 18: 1 and C. I. Basic Yellow 51 on some pathogenic bacteria [J]. *Fibers and Polymers*, 2011, 12 (4): 457–460.
- [19] Liu S, Ma J, Zhao D. Synthesis and characterization of cationic monoazo dyes incorporating quaternary ammonium salts [J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 75 (2): 255–262.
- [20] Tsukada M, Katoh H, Wilson D, et al. Production of antimicrobially active silk proteins by use of metal-containing dyestuffs [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86 (5): 1181–1188.
- [21] Abedi D, Mortazavi S M, Mehrizi M K, et al. Antimicrobial properties of acrylic fabrics dyed with direct dye and a copper salt [J]. *Textile Research Journal*, 2008, 78 (4): 311–319.
- [22] Seferoğlu Z, Ertan N, Yılmaz E, et al. Synthesis, spectral characterisation and antimicrobial activity of new disazo dyes derived from heterocyclic coupling components [J]. *Coloration Technology*, 2008, 124 (1): 27–35.
- [23] Gafer H E, Abdel-Latif E. Antimicrobial activity of some new 4-aryloxy-3-methylthiophene disperse dyes on polyester fabrics [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122 (1): 83–89.
- [24] Patel D R, Patel K C. Synthesis, antimicrobial activity and application of some novel quinazolinone based monoazo reactive dyes on various fibres [J]. *Dyes and Pigments*, 2011, 90 (1): 1–10.
- [25] Sayed A Z, El-Gaby M S A. Synthesis of novel dyestuffs containing sulphonamido moieties and their application on wool and polyamide fibres [J]. *Coloration Technology*, 2001, 117 (5): 293–297.

Reserch Progress in Antimicrobial Dyes

HU Jing-qiang MA Wei ZHANG Shu-fen

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning China)

Abstract: Antimicrobial dye, which unifies dyeing and antimicrobial finishing in one bath, is a kind of functional dyes that attract extensive attention in recent years. Antimicrobial mechanism, design and synthesis, and dyeing performances of some latest developed antimicrobial dyes were introduced. The performance requirements that should be considered when designing an antimicrobial dye were proposed. The advantages and disadvantages of the existing antimicrobial dyes were also reviewed.

Keywords: antimicrobial; antimicrobial dye; fabric; quaternary ammonium salt

(收稿日期: 2012年6月)