

文章编号 :0253-9721(2006)01-0089-04

柠檬酸和壳聚糖对棉织物抗菌整理的研究

王建刚^{1,2}, 王亚丽², 葛明桥³, 甘应进^{1,2}, 陈东生^{1,2}

(1. 闽江学院 服装系, 福建 福州 350108; 2. 长春工业大学 纺织工程系, 吉林 长春 130012;

3. 江南大学 纺织服装学院, 江苏 无锡 214122)

摘要 针对柠檬酸和壳聚糖在棉织物抗菌整理中的应用,研究了壳聚糖的浓度对棉织物抗菌性的影响,多元羧酸的含量对壳聚糖固着率的影响及焙烘温度对壳聚糖固着率和白度的影响;并对整理后棉织物的性能进行了测试分析。结果表明,用柠檬酸和壳聚糖的混合液对棉织物进行抗菌整理的效果是明显的,整理后棉织物的耐久定型和折皱回复率都有提高,而且经反复洗涤后,其抗菌性仍达到 80% 以上。

关键词 壳聚糖; 柠檬酸; 棉织物; 抗菌整理; 性能

中图分类号: TS195.58 文献标识码: A

Research on antimicrobial finishing of cotton fabrics with a citric acid and chitosan

WANG Jian-gang^{1,2}, WANG Ya-li², GE Ming-qiao³, GAN Ying-jin^{1,2}, CHEN Dong-sheng^{1,2}

(1. Department of Clothing, Minjiang Institute, Fuzhou, Fujian 350108, China; 2. Department of Textile Engineering,

Changchun University of Technology, Changchun, Jilin 130012, China;

3. School of Textile and Garment, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract Aiming at the application of citric acid and chitosan in antimicrobial finishing for cotton fabrics, the effect of the chitosan concentration on the antimicrobial property of the cotton fabric, the content of polycarboxylic acid on the fixation rate of chitosan and the curing temperature on the fixation rate of chitosan and whiteness of the fabric were investigated. The properties of the treated cotton fabric are tested, and the results showed that antimicrobial finishing effect of the cotton fabric treated with citric acid and chitosan are evident. The durable press and wrinkle recovery angle of the treated cotton fabric have improved, and despite repeated launderings, over 80% of the antimicrobial effect remained.

Key words chitosan; citric acid; cotton fabric; antimicrobial finishing; properties

壳聚糖具有抗菌性、无毒性、生物相容性和生物降解性等多种优异的性能,因其聚合作用和天然的抗菌性而成为织物抗菌整理剂,且符合环保要求^[1,2]。运用多元羧酸在纤维素纤维上固定壳聚糖,其目的是提高抗菌性。柠檬酸作为多元羧酸的代表,经酯化反应与棉发生交联。仅用柠檬酸对织物进行抗菌整理会使织物发黄,研究人员已开始研究能避免发生泛黄现象的添加剂^[3,4]。本文把柠檬酸作为壳聚糖溶剂的同时,研究其做为棉的交联剂的可行性。柠檬酸和纤维素之间、柠檬酸和壳聚糖之

间易于发生酯化反应,而且柠檬酸的自由羧基也会与壳聚糖中的氨基反应形成盐式键,从而实现了壳聚糖在棉织物上的固定。

1 实验部分

1.1 原料

壳聚糖(CS)脱乙酰度为 90%,分子量为 2 700(按照文献[5,6]方法自制)。柠檬酸(CA)、醋酸(分析纯)、次亚磷酸钠(SHP)、细菌(金黄色葡萄球菌)、

洗涤剂。

织物是 100% 纯棉漂白布。

1.2 整理工艺

在室温下把 CS 溶解在 7% 的 CA 溶液约 12 h, 然后添加催化剂 SHP 和 0.1% 非离子表面活性剂。为了进行比较, 把 CS 溶解在 2% 的醋酸水溶液中。将织物浸在溶液中当吸收率为织物重量的 $(80 \pm 3)\%$ 后, 取出晾干 → 在定型烘干机中预烘 $(100\text{ }^\circ\text{C}, 5\text{ min})$ → 焙烘 $(180\text{ }^\circ\text{C}, 2\text{ min})$ → 水洗 → 干燥。

1.3 测试方法

1.3.1 折皱回复角 (WRA)

在 YG 541 B 型弹性仪上按 GB 3819—1983 进行测定, 测试条件是温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度 65%。

1.3.2 断裂强力

采用 YG (B) 026D-250 型强力机按 GB 3923—1983 进行测试。

1.3.3 撕破强力

采用 YG 026 型强力机按 GB 3919—1983 进行测试。

1.3.4 织物抗菌性

以金黄色葡萄球菌为指示菌^[7]：

$$\text{抗菌率} = (N_0 - N_1) / N_1 \times 100\%$$

式中, N_0 为未整理布样的菌落数; N_1 为整理布样的菌落数。

1.3.5 耐洗性

家庭洗涤方法, 室温, 浴比为 1:30, 在洗衣机中洗涤 6 min, 晾干, 作为一次洗涤过程。

1.3.6 CA 和 CS 混合液的浓度

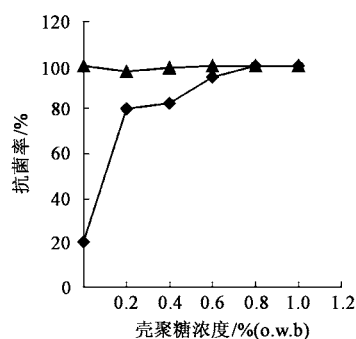
把整理后的棉织物用酸性染料 (C.I. 酸性红 88) 和碱性染料 (C.I. 碱性绿 4) 染色, 然后用紫外可见分光光度计 (UVmini-1240) 来测量反射率。K/S 值与 CS 中的氨基对酸性染料的吸附和 CA 中剩余的羧基对碱性染料的吸附有关。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖的浓度对抗菌作用的影响

CS 抗菌作用机理^[8]: 在酸性条件下, CS 分子中氨基转化成铵盐, 吸附带负电荷的细菌破坏其细胞壁, 从而阻碍其发育。另一种可能是 CS 分解成低分子, 吸附细菌后, 穿过微生物细胞壁进入到细菌细胞

内与 DNA 形成稳定的复合物, 干扰 DNA 聚合酶或 RNA 聚合酶的作用, 阻碍了 DNA 或 RNA 的合成, 从而抑制了细菌的繁殖。CS 的浓度对棉织物抗菌性的影响如图 1 所示。



◆ — 2% 醋酸处理的棉织物;

▲ — 7% CA 处理的棉织物, 0.1% Triton X-100, CA-SHP 物质的量比 1:1

图 1 壳聚糖浓度对棉织物抗菌性的影响

从图 1 看出, 当用醋酸溶液作溶剂时, 抗菌性随 CS 浓度的增大而提高。值得注意的是, 仅用 CA 溶液整理织物时抗菌率几乎达 100%, 所以 CA 可以看作是一种抗菌素。

2.2 多元羧酸含量对壳聚糖固着率的影响

在交联棉织物上固定的 CS 的量与多元羧酸含量的关系如图 2 所示。

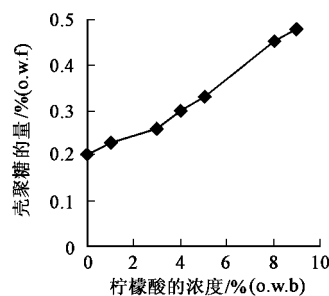
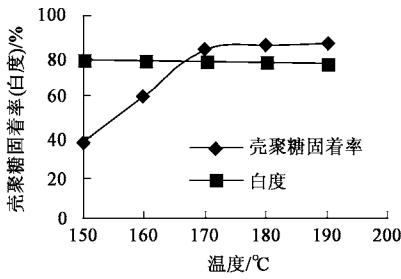


图 2 棉织物上固定的壳聚糖的量与柠檬酸浓度的关系

从图 2 看出, 交联织物上 CS 的固定量随着作为交联剂的 CA 量的增长而呈线性增长。这是因为随着织物上 CA 的增加, 交联后织物上的自由羧基显著增加, 从而使棉织物有足够的自由羧基没有参加与棉的交联反应, 织物上的 CS 可能通过与自由羧基间的酯化作用或盐式键得到固定。

2.3 焙烘温度对壳聚糖固着率及白度的影响

焙烘温度与 CS 固着率及白度的关系见图 3。



处理液:7% CA,0.8% (o.w.b) CS, 0.1% Triton X-100, CA-SHP 物质的量比 1:1

图 3 壳聚糖固着率及白度与烘焙温度的关系

随烘焙温度的升高,CA 的羧基和纤维素分子中的羟基间的酯化反应也增加,且如果加入弱碱性催化剂会使反应加速^[9,10]。随着烘焙温度的升高,织物上 CS 吸附量有所上升。当烘焙温度达到 170 °C 以上时,CS 的含量也更高,但当烘焙温度达到 190 °C 时织物明显呈黄色,因此在 180 °C 时烘焙 2 min 就足够了。

2.4 棉织物性能的变化

CA 既是 CS 的溶剂,本身也是一种交联剂,不同浓度的 CA 处理后棉织物的折皱回复角 WRA、断裂强力 TS、撕破强力 ARS 及耐久定型 DP 如表 1 所示。

从表 1 看出,随着 CA 浓度的增大,折皱回复角 (WRA)、K/S 值和耐久定型 (DP) 也随之增大,而断裂强力和撕破强力由于交联的增加而下降。因与棉发生反应的自由羧基和 CA 中羧基基团的存在,使棉可用碱性染料染色^[11]。因而经整理后的棉,用碱性染料染色后的 K/S 值间接表示在棉上 CA 的含量。

表 1 不同浓度柠檬酸处理的棉织物的性能

CA 浓度/ % (o.w.b)	K/S 值	WRA (经+ 纬)/ °	TS 保留 率/ %	ARS 保留 率/ %	DP			
					洗涤次数/次			
0	0.31	194	100	100	2	2	2	1
3	1.25	207	81.2	78.1	3.5	3.5	3~3.5	3
5	1.29	232	76.5	75.4	3.5	3.5	3.5	3
7	1.80	246	74.9	73.2	3.5~4	3.5~4	3.5	3.5
10	2.35	251	73.8	62.8	4	3.5~4	3.5~4	3.5

注:①处理液 0.8% (o.w.b) CS, CA-SHP 物质的量比 1:1, 0.1% Triton X-100; ② K/S 值用 2% (o.w.f) C.I. 碱性染料染色后,在 640 nm 下测试。

在 SHP 作为催化剂的情况下,用 CA 和 CS 整理

的棉织物的 WRA 和 DP 都有所提高,这是因为催化剂促进了纤维与羧酸的酯交联而使弹性上升,如表 2 所示。

表 2 不同浓度壳聚糖处理后棉织物的性能

CS 浓度/ % (o.w.b)	WRA (经+ 纬)/ °	TS 保留 率/ %	ARS 保留 率/ %	DP				
				洗涤次数/次				
0	0.29	250	74.8	73.2	3.5	3.5	3.5	3.5
0.2	0.50	252	81.4	74.0	4	3.5	3.5	3.5
0.4	0.86	253	81.9	75.4	3.5~4	3.5	3.5	3.5
0.6	1.64	259	82.3	76.1	4	3.5	3.5	3.5
0.8	1.96	267	82.5	75.7	4	3.5	3.5	3.5
1.0	2.02	257	83.2	75.1	3.5~4	3.5	3.5	3~3.5

注:①处理液 7% CA, CA-SHP 物质的量比 1:1, 0.1% Triton X-100; ② K/S 值用 2% (o.w.f) C.I. 酸性红 88 染料染色后,在 520 nm 下测试。

随着 CS 浓度的增大,用酸性染料染色的棉织物的 K/S 值也增大,这是由于 CS 结构上供酸性染料染色的氨基有所增加,也就是说 K/S 值间接表示 CS 的含量。

2.5 耐洗性

在反复洗涤的过程中,织物的抗菌持久性如表 3 所示。

表 3 棉织物的抗菌耐洗性

洗涤次数/次	抗菌率/%	洗涤次数/次	抗菌率/%
0	100.0	15	83.2
5	92.5	20	81.3
10	90.7	25	80.2

从表 3 看出,经 CA 与 CS 混合液处理的棉织物经洗涤 25 次后其抗菌性仍在 80% 以上,表明 CS 已被牢固地固着在棉织物上。

3 结 论

用柠檬酸和壳聚糖的混合液对棉织物进行抗菌整理的效果是明显的,整理后棉织物的耐久定型和折皱回复率都有提高,且织物耐久定型可达 3.5~4 级;用柠檬酸与壳聚糖的混合液处理的棉织物强力保留率比单独用柠檬酸处理的有所提高,壳聚糖作为交联链段的补充剂使其断裂和撕裂强力稍有增加;用柠檬酸与壳聚糖的混合液对棉织物整理可达很高的抗菌率,而且经反复洗涤后其抗菌性仍达

到 80 % 以上。

FZXB

参考文献：

- [1] Seventekin N, Ucarci O. The damage caused by micro-organisms to cotton fabrics[J]. J Textile Inst , 1993 , 84 (3) :304 - 312 .
- [2] 许树文,吴清基,梁金茹,等. 甲壳素·纺织品[M]. 上海:东华大学出版社, 2001 . 90 .
- [3] Andrew B A K, Blanchard E J, Reinhardt R M. Fabric whiteness retention in durable press finishing with citric acid [J]. Textile Chem Color , 1993 ,25(3) :52 - 54 .
- [4] Choi H M. Nonionic and cationic curing additives which improve the whiteness of citric acid treated cotton[J]. Textile Chem Color , 1993 ,25(5) :19 - 24 .
- [5] 王建刚,张凤涛,丁一光,等. 蛹皮制甲壳质的研究 [J]. 纺织学报 ,2000 , 21(3) :184 - 189 .
- [6] 王建刚,马洪月,于春阳. 蛹皮甲壳质性能 [J]. 长春工业大学学报 , 2004 , 25(1) :63 - 64 .
- [7] 郑连英,朱江峰,孙昆山. 壳聚糖抗菌性能研究[J]. 材料科学与工程 ,2000 , 18(2) :22 - 24 .
- [8] Osato J A, Santiago L A, Remo G M, et al . Antimicrobial and antioxidant activities of unripe papaya[J]. Life Sci , 1993 ,53 : 1383 - 1389 .
- [9] Bertoniere N R, King W D, Welch C M. Effect of catalyst on the pore structure and performance of cotton cellulose crosslinked with butanetetracarboxylic acid[J]. Textile Res J ,1994 ,64 :247 - 255 .
- [10] Yang C Q. Effect of nonformaldehyde durable press finishing of cotton fabric : FT-IR spectroscopy , Part II :for formation of the anhydride intermediate[J]. Textile Res J , 1993 ,63 : 706 - 711 .
- [11] Welch C M. Tetracarboxylic acids as formaldehyde-free durable-press finishing agents[J]. Textile Res J ,1988 ,58 : 480 - 486 .