

文章编号 :0253-9721(2006)02-0045-04

壳聚糖抗菌整理棉织物的研究

邓炳耀,高卫东,姚静,卢哪

(江南大学 纺织服装学院,江苏 无锡 214122)

摘要 选择脱乙酰度 90% 以上,粘均分子量 $4.5 \times 10^5 \sim 5.0 \times 10^5$ (占 60%) 与 $1.0 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^5$ (占 40%) 组合的壳聚糖原料,采用 5% 壳聚糖溶解于 6% 柠檬酸溶液可获得淡黄色透明壳聚糖溶液,与氨基硅微乳复配制得了一种高效的壳聚糖抗菌整理剂。结果表明,经这种整理剂整理的棉织物洗涤 30 次后,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌仍保持较高的抗菌性。

关键词 壳聚糖; 抗菌整理; 棉织物

中图分类号: TS195.58 文献标识码:A

Treatment of cotton fabrics using chitosan anti microbial agent

DENG Bing-yao, GAO Wei-dong, YAO Jing, LU Na

(School of Textiles and Clothing, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract The blended chitosan with a deacetylation degree over 90%, a viscosity-average molecular weight from 4.5×10^5 to 5.0×10^5 , amounted for 60% of the total weight, and a viscosity-average molecular weight from 1.0×10^5 to 1.5×10^5 , accounted for 40% was used. An effective chitosan antimicrobial agent was made from amino-organic-silicon micro-emulsion, evenly blended with 5% chitosan dissolved in 6% citric acid solution. Results show that the cotton fabrics treated with this agent exhibit good antimicrobial properties against staphylococcus aureus and Escherichia coli after 30 laundering cycles.

Key words chitosan; antimicrobial treatment; cotton fabric

壳聚糖是天然的高分子抗菌材料,它不仅抗菌性能优异,而且具有良好的物理、化学性能和生物相容性,生物可降解性,小免疫抗原性,对人体亲和性好,无刺激作用,无毒副性。国内外均有一些关于壳聚糖在织物功能整理中的应用及其用于棉织物抗菌整理的报道^[1-4]。

目前典型的壳聚糖抗菌整理剂有 KIT-120(日本大和公司)及 Chitosante(上海龙头生物技术有限公司),但耐洗性都不够理想。本文通过壳聚糖溶解、改性、复配等技术研制了一种高效的壳聚糖抗菌整理剂,并通过特殊的加工整理方法,将壳聚糖抗菌整理剂整理到棉织物上,克服了以往产品不耐洗涤的短处,增强了产品的时效性。

1 实验部分

1.1 实验材料

药品:壳聚糖(江苏南通甲壳素厂),灰分小于 3%,水分小于 8%;醋酸、柠檬酸(无锡市民丰试剂厂);氨基硅微乳(自制,粒径 100~150 nm,透光率大于 60%以上,具有氨基和环氧基)。

菌种:大肠杆菌(Escherichia coli)、金黄色葡萄球菌(staphylococcus aureus)。

织物:纯棉本白机织布半制品。质量要求:织物布面 pH 值为 6~7,不含表面活性剂,渗透性好,毛效在 10 cm/30 min 以上。

收稿日期:2005-05-27 修回日期:2005-10-05

基金项目:无锡市“十五”攻关资助项目(DI02003)

作者简介:邓炳耀(1963-),男,副教授。主要研究领域为功能性纺织材料。

1.2 实验仪器

HH-S 14S 恒温水浴锅(金坛市大地自动化仪器厂)、Y802A 恒温烘箱(常州纺织仪器厂)、PL203 电子天平、SW-CJ-IBU 洁净工作台(苏州安泰空气技术有限公司)、HYG A 全温摇瓶柜(太仓市实验设备厂)、MF-160B II 恒温恒湿培养箱(上海跃进医疗器械厂)、P-AO 轧车(台湾)、Mini-tenter 8112 拉幅定型车(台湾)。

1.3 实验方法

1.3.1 壳聚糖的溶解

壳聚糖不溶于水,可溶于酸性溶剂^[1-4]。从保护 $-NH_2$ 考虑,用稀的有机酸比较合适,利用壳聚糖的 $-NH_2$ 和有机酸生成盐式键,如与醋酸生成壳聚糖醋酸盐,与柠檬酸生成壳聚糖柠檬酸盐等,也有利于改性和复配抗菌整理剂。本实验采用了醋酸和柠檬酸。

1.3.2 壳聚糖抗菌整理剂的配制

壳聚糖溶解于有机酸后形成的壳聚糖有机酸盐水溶性好,但仅仅用壳聚糖有机酸溶液配成工作液用于织物整理,会出现织物手感发硬而无法满足使用要求,因此必须将壳聚糖有机酸溶液与其它辅助材料复配。为了保证综合功能,将壳聚糖有机酸溶液与自制的氨基硅微乳聚合物共混研制出了 JD 壳聚糖抗菌整理剂。在小样实验的基础上成功地进行了生产性实验,经测试达到了使用要求。

1.3.3 整理工艺流程

半制品棉织物→加壳聚糖抗菌剂→浸轧(轧液率 90%~100%)→预烘(90℃、2 min)→烘焙(140℃ 10 min)→酸洗(1%柠檬酸,100℃)→水洗→拉幅→预缩→抗菌织物成品。通过水洗可以将织物 pH 值控制在 6~7,不会因酸度过高影响织物的舒适度。

1.3.4 抑菌测试方法

按 FZ/T 01021—1992 织物抗菌性能试验方法进行测试。

1.3.5 洗涤方法

按 GB 8629—88 纺织品试验时采用的家庭洗涤及干燥程序执行。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖脱乙酰度对抗菌效率的影响

壳聚糖与纤维素结构不同之处在于 C2 上存在

氨基,从而引起它们在性质和功能上的差异。壳聚糖抗菌作用显然应与氨基有关。壳聚糖游离氨基含量的多少由脱乙酰度的高低来反映,直接影响其物理、化学性能,如溶解度、粘度及抗菌性能等。选择粘均分子量大致相同的 4 种壳聚糖,脱乙酰度分别约为 60%、70%、80%和 90%以上。选择 2 种有代表性的腐败菌(大肠杆菌和金黄色葡萄球菌)为实验菌种,测定 4 种壳聚糖的抗菌率,见表 1。

表 1 不同脱乙酰度壳聚糖的抗菌率 %

脱乙酰度	菌种	
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
约 60	5.7	89.1
约 70	12.4	92.4
约 80	24.1	95.0
90 以上	24.3	100

由表 1 看出,在壳聚糖粘均分子量大致相同且质量分数较低(质量分数为 0.08%)的条件下,脱乙酰度越高,抗菌率也越高。这是因为在酸性条件下, $-NH_2$ 易与 H^+ 结合形成 $-NH_3^+$ 正电离子,随着壳聚糖脱乙酰度的增大,其分子链上的正电荷 $-NH_3^+$ 也增多,对于细菌(带有负电荷)的静电引力增强,更多的细菌被絮凝、聚沉,其生长繁殖也随之减弱,即表现为壳聚糖的抗菌性随着其脱乙酰度的增大而增强。从表 1 还可看出,对金黄色葡萄球菌的抗菌效果较好,对大肠杆菌的抗菌效果不佳,这主要是由于壳聚糖质量分数较低的原因,只要适当提高壳聚糖的质量分数就可提高对大肠杆菌的抗菌效果。所以,单纯从脱乙酰度高低的角选择壳聚糖原料时,应尽可能选择高脱乙酰度(即 90%以上)的壳聚糖原料。

2.2 壳聚糖分子量对抗菌效率的影响

壳聚糖游离氨基抗菌活性除了直接与脱乙酰度高低有关外,粘均分子量的大小也是影响其抗菌活性的重要因素。壳聚糖是一种结构复杂的高分子化合物,其抗菌活性与分子链的长短以及内部氢键的强弱都有关系,因此,从粘均分子量的角度可以很好地分析它的抗菌性能。选择脱乙酰度大致相同的壳聚糖,粘均分子量分别约为 1.0×10^5 、 3.0×10^5 、 5.0×10^5 、 7.0×10^5 、 8.0×10^5 ,将它们配制成不同质量分数的溶液,并测试其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率,见表 2、3。

表 2 显示,当壳聚糖质量分数为 0.1%时,随着

粘均分子量逐渐增加,对大肠杆菌的抗菌率逐渐增大(粘均分子量为 5.0×10^5 时达到最大 96.7%),之后逐渐减弱;随着壳聚糖质量分数的增加,对大肠杆菌的抗菌率逐渐增高,质量分数达 0.25% 时抗菌率达到最高(100%)。

表 2 不同质量分数及粘均分子量的壳聚糖对大肠杆菌的抗菌率 %

壳聚糖质量分数	粘均分子量				
	1.0×10^5	3.0×10^5	5.0×10^5	7.0×10^5	8.0×10^5
0.05	<10	<10	<10	<10	<10
0.1	48.2	51.3	96.7	65.8	44.1
0.25	100	100	100	100	100
0.5	100	100	100	100	100
1.0	100	100	100	100	100

表 3 不同质量分数及粘均分子量的壳聚糖对金黄色葡萄球菌的抗菌率 %

壳聚糖质量分数	粘均分子量				
	1.0×10^5	3.0×10^5	5.0×10^5	7.0×10^5	8.0×10^5
0.005	90.9	81.9	78.5	73.3	70.3
0.01	100	99.4	100	100	100
0.05	100	100	100	100	100
0.1	100	100	100	100	100
0.25	100	100	100	100	100
0.5	100	100	100	100	100
1.0	100	100	100	100	100

表 3 显示,当壳聚糖采用较小的质量分数(0.005%)时,随着粘均分子量逐渐增加,对金黄色葡萄球菌的抗菌率逐渐减小;随着壳聚糖质量分数的增加,对金黄色葡萄球菌的抗菌率逐渐增大,质量分数达 0.01% 时抗菌率达到 100%。

表 2、3 还表明,不论分子量高低,0.25% 和 0.01% 的壳聚糖分别能完全抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长,相对大肠杆菌对壳聚糖的敏感性而言,金黄色葡萄球菌对它的敏感性更强。显然粘均分子量对壳聚糖的抗菌效率有很大的影响。但对于不同的细菌,这种影响也是不同的,对于革兰氏阳性金黄色葡萄球菌,抗菌能力随着分子量的增加而逐步减弱;而对于革兰氏阴性大肠杆菌,粘均分子量在较大(如 5.0×10^5) 时,抗菌能力最强,当分子量太大或较小时,这种能力逐渐下降。这种差异可能是由壳聚糖对革兰氏阳性菌和阴性菌不同的抗菌机理所导致的。粘均分子量越大,高分子溶液的粘度越大,壳聚糖分子内和分子间的氢键作用越强烈,其分子链也越容易缠绕而变得更加僵硬,这样就减少了有效 $-NH_3^+$ 离子浓度,即使提高壳聚糖脱乙酰度(以增加游离氨基含量),而有效的抗菌基团 $-NH_3^+$

已没有了与细菌充分接触的空间,或者说削弱了有效的抗菌基团 $-NH_3^+$ 与细菌充分接触的空间,壳聚糖的抗菌能力也就会下降。

由于目前对壳聚糖的抗菌机理还不是非常明确,因此,还无法很好地解释分子质量为什么会对不同类细菌的抗菌能力有不同的影响。由此可见,相对每种腐败菌,只有处于最佳的脱乙酰度、粘均分子量范围内的壳聚糖才会有最强的抗菌能力,从以上对 2 种细菌的结果分析,选择脱乙酰度 90% 以上,粘均分子量 $4.5 \times 10^5 \sim 5.0 \times 10^5$ (占 60%) 与 $1.0 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^5$ (占 40%) 的壳聚糖原料组合取得了较好的效果。

2.3 有机酸对壳聚糖溶解性的影响

文献[4]表明用醋酸溶解壳聚糖,醋酸质量分数越高,溶解时间越短,抗菌效果越好。用溶解于醋酸的壳聚糖溶液复配成抗菌整理剂虽然抗菌效果好,但会使织物带上酸味。柠檬酸是一较合适的酸剂,溶解后生成壳聚糖柠檬酸盐,无酸味,且稀释性好,有利于复配抗菌整理剂,也不影响抗菌效果。实验方案及结果见表 4、5。

表 4 因素水平表

水平	壳聚糖质量分数/ %	柠檬酸质量分数/ %
1	5	6
2	6	8
3	7	10

表 5 壳聚糖溶解实验

实验号	壳聚糖质量分数水平	柠檬酸质量分数水平	溶解时间/h	粘度/(Pa·s)
1	1	1	2	4.8
2	1	2	1.5	3.4
3	1	3	1	5.1
4	2	1	>5,且冷却放置一夜后又变混浊	高(>10)
5	2	2	2	高
6	2	3	1.5	高
7	3	1	5 h 仍未完全溶解	很高(搅拌困难)
8	3	2	2	很高
9	3	3	1.5	很高

注:水浴温度为 75~80℃。

表 4、5 表明,柠檬酸质量分数较低时,随着壳聚糖质量分数的增加,溶解时间延长,溶液变得混浊,粘度增大,甚至出现不溶物并且搅拌困难;随着柠檬酸质量分数的加大,尽管可缩短溶解时间,但溶液颜色加深不利于织物整理。经比较,采用 5% 壳聚糖

溶解于 6% 柠檬酸溶液获得了淡黄色透明壳聚糖溶液,效果较理想。

2.4 氨基硅微乳对共混的影响

仅用壳聚糖与柠檬酸盐溶液配成工作液用于织物整理,会使织物手感变硬,耐洗性差,无法满足使用要求。选用自制的氨基硅微乳聚合物与壳聚糖柠檬酸盐溶液复配可提高织物的柔软性。所选氨基硅微乳聚合物系采用二甲基硅氧烷单体与有机硅偶联剂,以水为分散介质,低浓度弱酸为催化剂,十二烷基三甲基氯化铵(阳离子)/TX 系列和 AEO 系列(非离子)为乳化剂,在中低温聚合形成微乳液。它与壳聚糖柠檬酸盐溶液混溶性好,适合与壳聚糖配伍形成抗菌整理剂。

表 6 不同规格纯棉织物对金黄色葡萄球菌的抗菌率

抗菌整理剂	不同洗涤次数下对金黄色葡萄球菌的抗菌率/%						线密度/tex		经纬密/(根·(10 cm) ⁻¹)	
	0	10	20	30	40	50	经	纬	经	纬
JD	100	97.9	90.5	80.5	65.5	30.6	14.5	14.5	523	283
JD	100	95.5	88.2	75.2	55.5	21.5	14.5	14.5	523	393
JD	100	98.8	93.5	90.3	70.9	36.4	48.5	58	362	291
KIF120(日本)	97.4	86.1	43	21.5	0	0	14.5	14.5	523	283
Chitosante(上海)	93.2	63.5	22.3	0	0	0	14.5	14.5	523	283

表 6 表明,由 JD 壳聚糖抗菌整理剂整理的纯棉织物对金黄色葡萄球菌的抗菌率随洗涤次数的增加逐渐下降,洗涤 30 次后抗菌率显著下降,这说明壳聚糖与棉纤维的结合牢度还不够,有待提高;厚型棉织物抗菌效果优于薄型棉织物,紧度小的棉织物抗菌效果优于紧度大的棉织物,这可能与吸附壳聚糖的量有关;经 JD 壳聚糖抗菌整理剂整理的纯棉织物对大肠杆菌的抗菌率与表 6 结论相似;表 6 还表明 JD 壳聚糖抗菌整理剂优于日本及上海的同类产品。

3 结 论

1) 选择脱乙酰度 90% 以上,粘均分子量 $4.5 \times 10^5 \sim 5.0 \times 10^5$ (占 60%) 与 $1.0 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^5$ (占 40%) 的壳聚糖原料组合,采用 5% 该壳聚糖溶解于 6% 柠檬酸溶液可获得淡黄色透明壳聚糖溶液。

2) 氨基硅微乳用于整理剂复配有助于改善棉织物手感,提高棉织物抗菌时效性。

含有氨基、环氧基、羟基的整理剂,能与棉纤维发生一定的交联反应,有助于提高棉织物的耐洗性;同时,表面活性剂有助于将抗菌整理剂渗透到纤维内部、织物内部和表面,并形成连续的微孔弹性薄膜,赋予织物耐久而优良的蓬松度、弹性和柔软手感。经过壳聚糖抗菌整理的织物接触到易滋生细菌的潮湿处时,具有良好吸湿性的壳聚糖或其抗菌衍生物溶出,脱乙酰甲壳质中质子化的氨基与带负电荷细菌的细胞表面结合,破坏其新陈代谢,抑制其生长,达到高效抗菌和耐洗效果。

2.5 壳聚糖抗菌整理剂的抗菌性能对比

对几种不同规格经壳聚糖抗菌整理的纯棉织物进行抗菌性能测试,结果见表 6。

3) 由 JD 壳聚糖抗菌整理剂整理的纯棉织物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率随织物规格的不同出现差异:厚型棉织物抗菌效果优于薄型棉织物,紧度小的棉织物抗菌效果优于紧度大的棉织物,但都能满足 30 次洗涤要求。

FZXB

参考文献:

- [1] 程博闻,周锋,郭建民,等.壳聚糖及其衍生物整理织物的抗菌性研究[J].纺织学报,2003,24(4):55-57.
- [2] 杨栋樑.壳聚糖在织物功能性整理中的应用(一)[J].印染,2003,(4):34-36.
- [3] 杨栋樑.壳聚糖在织物功能性整理中的应用(二)[J].印染,2003,(5):36-41.
- [4] Young Ho Kim, Chang Woo Nam, Jae Won Choi, et al. Durable antimicrobial treatment of cotton fabrics using N-(2-Hydroxy) propyl-3-trimethylammonium chitosan chloride and polycarboxylic acids [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88:1567-1572.