

壳聚糖在纺织品抗菌整理中的研究

杨俊玲

(天津工业大学材料化工学院,天津,300160)

摘要:用甲壳素与季铵化试剂水溶性缩水甘油三甲基氯化铵(GTMAC)反应生成的季铵盐 HPTC 处理短纤单丝,可产生耐久抗菌性,织物使用一个月后,对表皮葡萄球菌的灭菌率为 99.8% 至 100%。

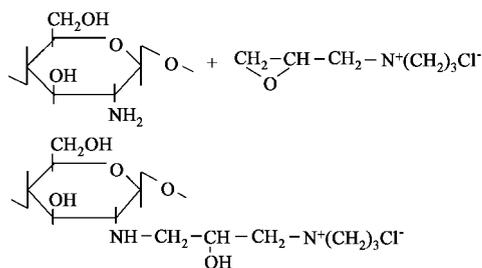
关键词:壳聚糖 季铵化脱乙酰甲壳素 织物 抗微生物整理 研究

中图法分类号:TS 195.58 文献标识码:A

以天然高分子聚合物壳聚糖为母体季铵化后的产物 HPTC-2 为抗菌剂,对丝、棉等天然织物抗菌整理后,灭菌性能试验结果优良。

1 HPTC-2 抗菌剂的合成方法

使已经季铵化的化合物与脱乙酰甲壳素反应,季铵盐化。可采用水溶性缩水甘油三甲基氯化铵(GTMAC)作为季铵化试剂,反应如下:



2 HPTC-2 的抗菌试验工艺及监测试验结果

试验材料:20支短纤单丝;季铵盐化的脱乙酰甲壳素(HPTC-2);交联剂:聚乙二醇缩水甘油醚($n=4$)。工作液组成:HPTC-2 1.0%;交联剂 1.0%;NaCl 0.3%;NaOH 2.0%。将短纤丝浸入工作液中2次,然后将其放在聚乙烯袋中,室温放置24h,皂洗。将该丝用喷气织机织成经纬密度为21根/英寸 \times 26根/英寸的织物。将它叠成6层,制成经纬为30cm \times 32cm的多相体系。由13名工作人员分别在自己家中使用试制的多相体系1个月。

回收后的多相体系用pH指示剂溴酚蓝(BPB)作显色反应,检查其抗菌性能^[1,2]。pH值在4.6以上,呈蓝紫色,为阴离子型。将用HPTC-2加工的织物浸渍在BPB水溶液中,由于离子键使织物呈现蓝紫色,这种上色深度和抗菌性的关系如图1所示。13名工作人员监测的结果,如图2所示。

用HPTC-2加工的抗菌性多相体系在使用1个月后,对表皮葡萄球菌的抗菌性(灭菌率)为99.8%

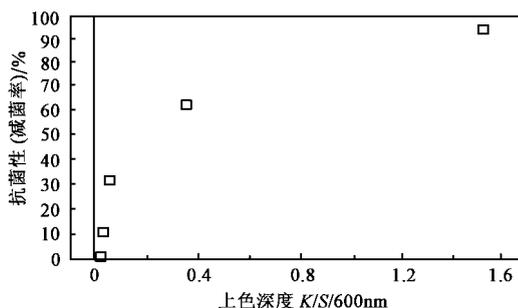


图1 抗菌性和上色深度的关系

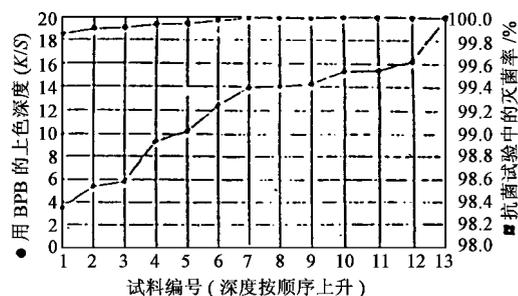


图2 在监测使用后,多相体系的BPB上色深度和灭菌率的关系
~100%,获得良好的结果。

3 壳聚糖在家用纺织品上的抗菌效果

3.1 甲壳素处理丝织物的抗菌性^[3,4]

试验材料采用经退浆和精练过的双绉丝织物。支数:经丝,生丝27D \times 3并丝;纬丝,生丝27D \times 8。加捻数:纬丝S.Z,1根交替2000捻/m。密度:经59根/cm,纬24根/cm。重量:145.0g/m²。厚度:0.384mm。组织:白色平纹布。将织物分为两份,分别进行常规前处理和壳聚糖处理。

常规前处理工艺:将丝织物浸渍于0.2%的Na₂CO₃水溶液中,浴比为1:100,70℃浸渍20min,然后用热水洗,再用常温水充分洗涤,自然干燥后人工干燥。以下把此作为未处理丝织物。

壳聚糖处理工艺:在12mL/L热醋酸水溶液中溶解壳聚糖0.625g/L,1.25g/L,2.5g/L,5g/L,10

g/L后,织物在常温溶液中充分浸渍,两浸两轧后,150℃处理 10 min,充分水洗,自然干燥后真空干燥。壳聚糖附着率分别为 0%,0.2%,0.40%,0.50%,0.75%,0.90%。以下将这些作为经壳聚糖处理后的织物。

壳聚糖附着率 = (壳聚糖处理后的布重 - 壳聚糖处理前的布重) / 壳聚糖处理前的布重 × 100%

厚度:用岛津公司的测厚计在加压荷重 50 g 下测定(20 处平均值)。硬挺度:用 45 度悬臂法,对 5 块布的经纬、表、里测平均值。后处理,1) 水处理:40℃,浴比 1:100(下同),水洗 100 min 后,自然干燥。2) 中性洗涤剂处理:中性洗涤剂 2 g/L,40℃,洗 100 min 后再充分水洗,自然干燥。3) 抗菌皂处理:抗菌皂 2 g/L,40℃,洗 100 min 后水洗,自然干燥。4) 全氯乙烯处理:全氯乙烯 100%,40℃处理 100 min 后,水洗,自然干燥。试料均在自然干燥后封装在聚乙烯袋中。经壳聚糖处理后的各试料的抗菌效果采用 Escherichia Coli(简称 E. Coli) 按日本防菌防霉学会 1985 年规定的细菌发育抑制试验法进行。即剪成 2 cm × 2 cm 大小的试料,分别加入一定量的 1/2 HIB (heart infusion broth),装在培养瓶中,接种一定量的 E. Coli,对规定时间内培养瓶中产生的菌数计数。根据培养后的菌数变化进行抗菌效果测定。菌量的计数用 3 盘 HIB 进行,求得其平均值。本实验的初始菌量为 180/mL,37℃培养 18 h 后的菌量为 360 万/mL。各试料的菌量为 3 份试料的平均值。壳聚糖处理与 E. Coli 繁殖抑制效果如表 1 所示。随着壳聚糖处理丝织物的壳聚糖附着率增加,细菌繁殖抑制

表 1 不同净洗处理的壳聚糖处理丝织物的壳聚糖附着率与菌数

无处理	水处理	中性洗涤剂处理	抗菌皂处理	全氯乙烯处理
	* 2.825			
(0)	3.900(0)	5.160(0)	3.700(0)	0.586(0)
	* * 6.4			
* 2.695	1.540	2.286	3.530	0.526
(0.20)	(0.19)	(0.19)	(0.18)	(0.19)
* * 6.4	6.2	6.4	6.5	6.7
* 1.860	2.010	5.566	0.956	0.031
(0.40)	(0.37)	(0.36)	(0.36)	(0.39)
* * 6.3	6.3	6.7	6.0	4.5
* 0.887	0.740	0.350	0.490	0.059
(0.50)	(0.47)	(0.47)	(0.46)	(0.48)
* * 5.9	5.9	5.5	5.7	4.7
* 0.750	0.446	0.460	0.093	0.087
(0.75)	(0.71)	(0.70)	(0.69)	(0.73)
* * 5.9	5.7	5.7	5.0	4.9
* 0.091	0.210	0.150	0.111	0.063
(0.90)	(0.85)	(0.84)	(0.83)	(0.87)
* * 5.0	5.3	5.2	5.0	4.8

* 菌数(×100 万),* * 菌数的对数,()壳聚糖附着率/%。

效果也增大,附着率为 0.2%时就有效果;附着率为 0.5%时,与 0%附着率相比约为 1/3,附着率为 0.9%时约为 1/30,得到明显抑制,可见其抗菌性。壳聚糖处理丝织物后壳聚糖附着率与硬挺度关系由表 2 可知,厚度和硬挺度随附着率升高而增大,附着率为 0.9%时,厚度增大 31%,硬挺度增大 84%。

表 2 未洗净的壳聚糖处理丝织物的厚度、硬挺度

附着率 (%)	厚度 (mm)	增减率 (%)	硬挺度 (mm)	增减度 (%)
0	0.472	0	37.8	0
0.20	0.433	- 8.3	39.3	4.0
0.40	0.475	0.6	43.7	15.6
0.50	0.480	1.7	52.4	38.6
0.75	0.544	15.3	62.9	66.4
0.90	0.617	30.7	69.7	84.4

3.2 壳聚糖处理纯棉织物的抗菌性

3.2.1 机理 一般来说,壳聚糖易溶于醋酸的水溶液中,但是,棉纤维和壳聚糖的稀醋酸溶液间无法产生牢固的化学键。有鉴于此,考虑用柠檬酸(CA)作为壳聚糖的溶剂,可起到与棉纤维的交联剂作用。此酯化反应不仅发生在 CA(-COOH)与纤维素(-OH)之间,而且也在(-COOH)与壳聚糖(-OH)间产生。另外,游离的羧酸酯与壳聚糖上的氨基(-NH₂)可形成盐。以此处理的棉织物具有极佳的抗微生物能力,同时还发现具有很好的抗皱能力。

3.2.2 实验材料 织物:经退浆练漂的纯棉布;交联剂:柠檬酸(CA,也作为壳聚糖的溶剂);催化剂:NaH₂PO₄·H₂O(SHP);壳聚糖:脱乙酰度 90%,分子量约 2700;JFC:非离子润湿剂。

交联工艺:将壳聚糖置于含 7%CA 的蒸馏水中,室温下 24 h 后加入 SHP 和 0.1%JFC,再把棉织物浸到上述处理液中 10 min,浸轧[轧液率(80 ± 5)%],100℃下预烘 5 min,180℃下烘干 2 min。然后皂洗、水洗、烘干。取另一块同规格的棉织物浸于壳聚糖(以 2%醋酸取代 7%CA)溶解的处理液中,其余条件同上以作比较。

抗菌性试验方法^[3,5]:采用摇瓶法 C. T. M. 0923 试验法,用金黄色葡萄球菌作为微生物来测定。壳聚糖在棉织物上的抗菌性源自壳聚糖上的 -NH₂,在稀酸液中会转变成呈阳离子活性的铵盐与微生物中带负电荷的原生质接触而破坏其细胞壁,从而起到灭菌的作用。图 3 是壳聚糖浓度与抗菌活性的关系。当醋酸浓度为 2%时,棉织物的抗菌性随着壳聚糖用量的增加而提高。当浴比 ≥0.8 时,壳聚糖有完全的抗菌性;有趣的是 7%CA 交联棉不加壳聚糖,CA: SHP = 1: 1(摩尔比)时,同样有近乎 100%的

抗菌性。由此可见,CA起了抗菌素的作用。图4是经过不同次数洗涤的抗菌活性,在洗20次以后抗菌

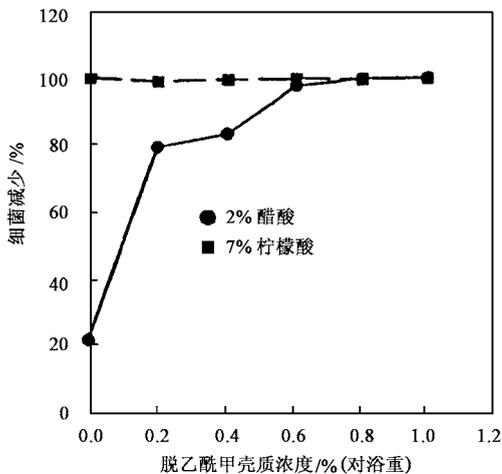


图3 壳聚糖的浓度与抗菌性的关系

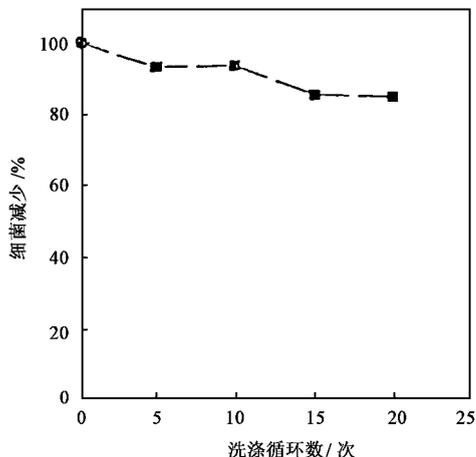


图4 经过不同次数洗涤的抗菌活性

性还在80%以上。

经上述处理的棉织物在作折皱回复试验时发现壳聚糖在柠檬酸中比在醋酸中有更大的折皱回复角。

4 结 论

1. 用 HPTC-2 加工的抗菌性多项体系在使用 1 个月后,对表皮葡萄球菌的抗菌性(灭菌率)为 99.8%~100%,获得良好效果。

2. HPTC-2 处理丝织物时,随着壳聚糖在织物上附着率的增加,细菌繁殖率可以明显抑制,附着率为 0.9%时细菌繁殖抑制效果可达 1/30。同时织物的厚度和硬挺度也随着附着率的升高而增加。附着率为 0.9%时,厚度增大 31%,硬挺度增大 84%。

3. HPTC-2 处理纯棉织物时,洗涤 20 次后仍保持有大于 80%的抗菌性,并赋予织物优良的永久免烫性能。

参 考 文 献

- 1 鹤谷胜正等.四级盐化キトサンによる纤维の抗菌加工.(日)加工技术,1996(2):125~127.
- 2 坂井和男.キテニ.キトサニの開発和应用.(日)加工技术,1987:111.
- 3 抗菌防臭加工纤维の抗菌效果简易判定法.(日)加工纤维,1994(11):21~24.
- 4 甲壳胺处理丝织物的抗菌性.日本蚕丝学杂志,1996(6):507~509.
- 5 以柠檬酸和脱乙酰甲壳质同时进行棉织物的永久免烫及抗菌加工. Textile Research Journal,1998(10):772~775.