

# 壳聚糖对羊毛染色及抗菌防毡缩整理

王译晗, 王利平

(内蒙古工业大学轻工与纺织学院, 内蒙古呼和浩特 010080)

**摘要** 壳聚糖的上染、固色及抗菌、防缩防皱作用优良, 已被广泛应用于羊毛织物的染色和整理中。介绍了壳聚糖及羊毛纤维的基本性质, 重点分析探讨了壳聚糖在羊毛染色及抗菌防皱整理中的应用以及当前的研究进展, 同时也涉及到了壳聚糖结合其他物质和技术在羊毛织物染色与整理中的应用研究。

**关键词** 壳聚糖; 羊毛; 染色; 抗菌; 防缩

**中图分类号:** TS 190.2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1005-9350(2014)08-0039-04

## Application of chitosan in wool dyeing, anti-bacterial and anti-felting finishing

WANG Yi-han, WANG Li-ping

(College of Textile and Light Industry, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010080, China)

**Abstract** Chitosan exhibits excellent dyeing, fixation, anti-bacterial and anti-wrinkle effect, which has been widely used for wool fabric dyeing and finishing. Basic properties of chitosan and wool fabric were introduced. The application of chitosan in wool dyeing, anti-bacterial, and anti-felting finishing and the current progress were mainly discussed. And the application of chitosan combined with other substances and technologies in wool dyeing and finishing was also analyzed.

**Key words** chitosan; wool; dyeing; anti-bacterial; anti-felting

随着人们审美观的提升, 高贵典雅、风格独特的羊毛织物越来越受到青睐。但是, 羊毛纤维结构因为鳞片层的覆盖, 其织物易毡缩、难护理、有刺痒感、染色性能较差。解决羊毛的染色及功能性整理问题一直受到企业的关注。壳聚糖具有优良的抗菌、吸湿、透气性, 而且作为匀染剂和固色剂, 已被广泛应用于羊毛的染色以及后整理中。本文就壳聚糖在羊毛染色及抗菌防皱整理中的应用及研究进展进行了探析, 同时介绍了壳聚糖结合其他物质和技术对羊毛的应用研究情况。

### 1 壳聚糖

壳聚糖 (Chitosan) 是甲壳素大分子脱 N-乙酰基的产物, 是甲壳素最重要的衍生物, 是少见的带正电荷聚合物。化学名称为 (1 → 4)-2-氨基-2-脱氧-β-D-葡萄糖, 由 2-氨基-脱氧-D-葡萄糖以

β-1,4 糖苷键缩合而成, 分子式为  $(C_6H_{11}NO_4)_n$ , 分子质量为  $10^3 \sim 10^5$ 。

壳聚糖为甲壳素在浓碱溶液中脱去乙酰基所得的衍生物, 是略带淡黄色的无定形、半透明、略有珍珠光泽的固体。不溶于水、碱溶液、稀的硫酸和磷酸, 可溶于稀的盐酸、硝酸等无机酸以及大多数有机酸。壳聚糖溶液的使用应遵循随用随配原则, 这是因为在稀酸条件下, 壳聚糖的主链会缓慢水解, 致使溶液的粘度逐渐降低。

壳聚糖良好的成丝成膜性能使其能在合适的溶剂中溶解成溶液, 用到涂布、喷丝工艺中, 也可以加工成需要的形式。选择适当的纺丝工艺, 能够获得较高强度、伸长率的壳聚糖纤维, 用于制造纱线、机织物、针织物以及纺织服装的生产中。

壳聚糖具有光谱抗菌性, Alcan 等发现它对绿脓杆菌、金黄色葡萄球菌、酿脓链球菌等有显著的抑菌

投稿日期: 2014-04-24

作者简介: 王译晗, 在读硕士研究生, 研究方向为纺织品染色、印花及其功能性整理。

作用,对表皮葡萄球菌、大肠杆菌、白色念珠菌等的抑菌作用也非常明显。

## 2 壳聚糖制备<sup>[1-2]</sup>

蟹壳壳 → 水洗干燥 → 浸洗 → 水洗中性 → 碱水解 → 水洗中性 → 氧化 → 水洗无红色 → 还原(60~70℃) → 水洗中性 → 甲壳素产品

取 20 g 甲壳素,在 60~80℃下,用 40%~60% 的氢氧化钠溶液浸泡 4~8 h,用热水洗涤至中性,60℃干燥后,研磨细即可得到壳聚糖产品。制备壳聚糖也需根据脱乙酰度的不同确定工艺参数,NaOH 质量分数低于 30% 时,脱乙酰度只能达到 50%,要制得 70%~90% 脱乙酰度的产品,NaOH 质量分数必须高于 30%。

## 3 羊毛纤维<sup>[3]</sup>

羊毛纤维可分为 3 部分:鳞片层、皮质层和髓质层。髓质层只存在于粗羊毛中,包覆在羊毛纤维外层的是鳞片层,由已角质化的扁平角蛋白细胞组成。这些薄片状细胞似鱼鳞状叠盖,包覆在毛干的外部。根部附着于毛干,梢部伸出毛干表面并且指向毛尖,按不同程度突出于纤维表面并对外张开,形成一个陡面阶梯结构。鳞片排列的疏密和附着程度的不同,对其表面光泽和性质有很大影响。羊毛的鳞片特性赋予羊毛纤维高雅的光泽和柔软的手感。吸湿性较好,公定回潮率 15%~17%,极限回潮率可达 40%。

羊毛纤维是天然角蛋白纤维,其化学组成和构造极为复杂,含有 170 多种不同的蛋白质分子,由多种  $\alpha$ -氨基酸以肽键结合而成。角蛋白大分子主链之间可以形成离子键、共价键、二硫键、氢键、疏水键及多肽键等。羊毛纤维分子式中含有主要结构单元—S—S—、—C—S—、—NH<sub>2</sub>—、—NH—、—CH<sub>2</sub>—、—CH<sub>3</sub>—、—C=O—、—OH—、—COOH—,还有各种氨基酸余基的侧链如—OH—、—COOH—、—NH<sub>2</sub>—等。

羊毛表面鳞片的根部附着于毛干,尖端伸出毛干的表面指向毛尖。鳞片的这一指向特点,使羊毛沿长度方向的摩擦因滑动方向不同导致摩擦系数不同。逆鳞片摩擦滑动方向从毛尖到毛根,顺鳞片摩擦滑动方向从毛根到毛尖。逆鳞片摩擦系数比顺鳞片摩擦系数大,这一差异是羊毛缩绒的基础。顺鳞片和逆鳞片的摩擦系数差异愈大,羊毛毡缩性愈好。通常用定向摩擦效应来表征其摩擦性能,公式如下:

资源丰富的蟹壳是制备甲壳素与壳聚糖的基础原料,甲壳素脱乙酰化后便得到壳聚糖,通常的方法有化学法、酶法和发酵法。常规方法为碱液法,其工艺流程及反应条件如下:

$$DEF = \frac{U_i - U_a}{U_i + U_a} \times 100\%$$

式中:DEF 为摩擦效应, $U_i$  为逆鳞片摩擦系数, $U_a$  为顺鳞片摩擦系数。

## 4 壳聚糖对羊毛的应用

### 4.1 染色

在稀溶液中,壳聚糖带正电荷,容易被吸附到织物表面,因此,在使用阴离子染料染羊毛时,多把壳聚糖作为增色剂应用。陈志锋<sup>[4]</sup>研究表明,使用壳聚糖整理经双氧水漂白的毛织物,然后用酸性蓝染料染色,能显著提高毛织物的染色深度,壳聚糖用量 0.4%(omf) 时能够得到最高的染色深度。在酸性条件下,壳聚糖分子由于氨基离子的存在而带正电荷,用其处理羊毛纤维后进行染色,可显著提高染料的上染速率和上染率。

羊毛织物用壳聚糖酸性溶液预处理后进行染色,羊毛纤维上的负电荷减少,负电荷对染料色素阴离子的库仑力也减小,便于染料吸附到羊毛纤维上,从而使阴离子染料的上染速率与上染率显著提高。在染浴中,壳聚糖可有效阻止染料分子的聚集和竞染,染料分子能够缓慢均匀地上染羊毛纤维,从而起到匀染、缓染作用。周文常<sup>[5]</sup>进一步确定了其促染作用,得出了壳聚糖处理后,雅格素类活性染料的最佳染色工艺:温度 95℃,时间 40 min, pH 5.0,壳聚糖 0.2 g/L。

壳聚糖应用于羊毛低温染色,可缩短染色时间,减小染色温度及时间对羊毛纤维的损伤。用壳聚糖处理羊毛后,羊毛纤维表面的氨基密度有所增加,表面活性增大,亲水性提高,染料迅速由染浴转移到羊毛壳聚糖的吸附层中,纤维表面与内部染料浓度梯度增大,有利于染料向羊毛纤维内部扩散,从而降低染色温度。周振兴<sup>[6]</sup>等利用壳聚糖预处理羊毛,以稀土为低温助剂,用兰纳素染料染色羊毛,实现了羊毛低温染色,染色温度 80℃,染色时间 50 min,且该工艺对羊毛纤维强力的损伤小,匀染性高。壳聚糖的成膜特性使其在羊毛纤维表层形成薄膜,为染浴中稀土

离子与壳聚糖的络合提供了有利条件,使染料与纤维的接触表面积增大,从而实现低温快染。

壳聚糖含有大量的氨基与羟基,对羊毛纤维的亲性和性好,可扩散到其内部,与羊毛纤维的活性基团以氢键和共价键牢固结合,是理想的固色剂。活性染料与羊毛纤维以共价键、离子键、范德华引力、偶极作用、氢键等多种形式结合。尤克非<sup>[7]</sup>等用1%的醋酸溶解壳聚糖,制成不同浓度的壳聚糖溶液,处理的织物用M型活性染料染色后,均获得了较高的固色率和K/S值。壳聚糖的脱乙酰度或浓度也影响活性染料染色羊毛织物的固色率和K/S值。龚蕴玉<sup>[8]</sup>用活性蓝BET染色壳聚糖处理的羊毛织物,结果也表明提高壳聚糖浓度或脱乙酰度能提高活性染料的固色率和K/S值。随着壳聚糖用量的增加,染色织物的K/S值逐渐增大,当壳聚糖分子质量 $< 1 \times 10^4$ ,用量为1%时,羊毛织物的增色效果最明显<sup>[9]</sup>。低分子质量壳聚糖对羊毛织物的增色作用优于高分子质量壳聚糖。

壳聚糖双胍盐酸盐联合处理羊毛,可提升染色的K/S值,当使用酸性媒介染料和毛用活性染料时,效果最显著<sup>[10]</sup>。何雪梅<sup>[11]</sup>等采用溶胶-凝胶法制备了壳聚糖/氨基磺酸硅杂化体系,处理的羊毛纤维表面形成了壳聚糖氨基磺酸硅杂化薄膜,引入了更多氨基,促进了对染料的吸收,染色性能及热性能提高。采用微波加热固着的方式用壳聚糖双胍盐酸盐处理羊毛,使其均匀地附着在羊毛纤维表面,羊毛织物的染色加深效果和抗菌性能比传统的烘干焙烘方法显著<sup>[12]</sup>。陶然<sup>[13]</sup>等用高碘酸钠制备选择性氧化壳聚糖,以KH550硅偶联剂为交联剂对等离子体改性的羊毛织物染色,提高了织物的可染性和染色牢度,并在纤维表面成功引入了羟基、羧基等活性基团。蛋白酶与壳聚糖结合处理羊毛,也可提高羊毛的上染率,降低染色温度<sup>[14]</sup>。

## 4.2 织物整理

### 4.2.1 抗菌整理

羊毛是蛋白质纤维,其脱落物与人体汗液接触,引发细菌、霉菌的生长繁殖,使织物发生霉变,不利于身体健康。用壳聚糖整理羊毛织物,可有效提高抗菌性,壳聚糖的抗菌机理主要有接触型抑菌和扩散型抑菌2种<sup>[15]</sup>。因壳聚糖具有良好的吸湿、透气性,且不因洗涤次数而减弱,因此,经壳聚糖处理的羊毛织物可快速吸汗与放汗,病菌丧失其附着滋生的环境,达到抗菌作用。壳聚糖及其衍生物的抗菌性

能都十分显著,将其应用于羊毛织物的抗菌整理中,可有效提高其附加值。壳聚糖衍生物获得抗菌性主要通过季铵化、羧烷基化、N-烷基化、胍化、磺酰化、壳聚糖-氨基酸共聚物及其复合体系等<sup>[10]</sup>。

以壳聚糖和双胍胺为原料制备壳聚糖双胍衍生物,应用于羊毛整理,可获得较优的抗菌效果。整理剂用量为20%(omf)时能达到最好的抑菌活性,洗涤数次后,抑菌率仍高达97%以上<sup>[16]</sup>。壳聚糖单胍盐酸盐应用于羊毛抗菌整理,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌效果显著<sup>[17]</sup>。用壳聚糖/纳米TiO<sub>2</sub>溶液对羊毛针织物进行功能性整理,可达到防缩可机洗效果,且具有抗菌性,染色性能也得到提高<sup>[18]</sup>。用柠檬酸和壳聚糖及其衍生物整理精纺呢绒,也可获得抗菌效果,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性较高<sup>[19]</sup>。

### 4.2.2 防缩整理

壳聚糖的成膜性使其在羊毛鳞片的表面形成1层薄膜,阻止相邻纤维间的相互咬合,从而减弱了羊毛纤维的定向摩擦效应。羊毛用壳聚糖醋酸溶液处理后,顺逆向摩擦系数均降低,定向摩擦系数减小,缩绒性降低。天然高聚物壳聚糖整理羊毛,其防毡缩性能可得到有效改善,是较理想的绿色环保型羊毛防毡缩方式,其中整理效果的优劣与浸轧液的浓度、pH、壳聚糖的溶解时间有关。同时,交联剂和较低分子质量壳聚糖处理的织物防毡缩性能显著<sup>[20]</sup>。花兆辉<sup>[21]</sup>等研究了低温等离子体、壳聚糖和等离子体/壳聚糖联合处理与单独处理对羊毛防缩性能的影响,优化出壳聚糖单独处理羊毛织物的条件:分子质量20万,质量浓度2.0 g/L,羊毛织物的毡缩率为12.3%;低温等离子体/壳聚糖复合整理能更有效地提高羊毛织物的防缩性能,最佳工艺条件为:壳聚糖分子质量20万,质量浓度1.0 g/L,等离子体功率150 W,压强25 Pa,时间3 min,羊毛织物的毡缩率为7.3%。权衡<sup>[22]</sup>等用双氧水和天然高分子聚合物壳聚糖对羊毛纤维进行防缩整理,获得了良好的防缩效果。黄玉丽<sup>[23]</sup>探讨了用壳聚糖对羊毛进行防缩整理的工艺,壳聚糖可作为羊毛防缩处理的树脂,但须进行氧化预处理,才能达到满意的防缩效果。氧化处理采用次氯酸钠和高锰酸钾,一起处理的效果比单独用次氯酸钠好,并可降低次氯酸钠用量。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、壳聚糖与蛋白酶结合对羊毛进行整理,毡缩率可降低到7.3%,防毡缩性能显著<sup>[24]</sup>。

## 5 结语

壳聚糖作为 1 种绿色天然产物, 已经被广泛应用于纺织印染产品之中。但是, 有些技术还处于试验研究阶段, 未能进行工业化大生产。壳聚糖因分子中氨基和羟基的存在, 极易进行化学改性, 从而引入功能性基团, 赋予更多的特殊功效, 拓宽在羊毛织物纺织印染生产中的应用, 这也将是今后壳聚糖研究的热点。

#### 参考文献:

- [1] 佟锡江, 李淑华, 柏薇薇. 虾壳制备甲壳素、壳聚糖、羧甲基壳聚糖 [J]. 齐齐哈尔大学学报, 2001, 17(1): 38-39, 42.
- [2] 颜 慧, 刘 方. 壳聚糖碱液法制作工艺的优化试验 [J]. 化工技术与开发, 2009, 38(6): 17-19.
- [3] 王洪燕, 潘福奎, 张守斌. 羊毛纤维结构和细化方法概述 [J]. 现代纺织技术, 2009(1): 55-58.
- [4] 陈志锋. 壳聚糖在毛织物染色中的应用 [J]. 毛纺科技, 2010, 38(1): 4-8.
- [5] 周文常, 汪南方. 壳聚糖处理对羊毛纤维染色性能的影响 [J]. 毛纺科技, 2007(10): 14-18.
- [6] 周振兴, 杨原梅, 葛静静, 等. 壳聚糖与稀土在羊毛低温染色工艺中的应用 [J]. 毛纺科技, 2011, 39(3): 10-13.
- [7] 尤克非, 章忠秀, 杨静新. 壳聚糖处理羊毛织物用 M 型活性染料染色工艺探讨 [J]. 南通工学院学报: 自然科学版, 2003, 2(1): 10-14.
- [8] 龚蕴玉. 壳聚糖在活性染料染羊毛织物上的应用工艺探讨 [J]. 上海毛麻科技, 2009(3): 16-18.
- [9] 王兰兰, 张 辉, 章德发. 壳聚糖分子质量对羊毛织物染色性能的影响 [J]. 纺织科技进展, 2008(3): 69-70.
- [10] 乔真真. 聚糖双胍盐酸盐的合成及在羊毛抗菌和染色中的应用 [D]. 上海: 东华大学, 2010.
- [11] 何雪梅, 谢孔良. 壳聚糖硅杂化体系对羊毛结构及染色性能的影响 [J]. 毛纺科技, 2012, 40(3): 9-12.
- [12] 赵 雪, 闵 洁. 微波在壳聚糖双胍盐酸盐处理羊毛染色和抗菌整理中的应用 [J]. 毛纺科技, 2012, 38(10): 1-6.
- [13] 陶 然, 何雪梅. 选择性氧化壳聚糖硅衍生物改性羊毛织物的染色 [J]. 辽宁丝绸, 2013(3): 26-29.
- [14] 黄玉丽, 王树兰, 王宪迎. 羊毛的蛋白酶 / 壳聚糖生物整理研究 [J]. 毛纺科技, 2001(1): 31-33.
- [15] 杨冬芝, 刘晓非, 李 治, 等. 壳聚糖抗菌活性的影响因素 [J]. 应用化学, 2000, 17(6): 598-602.
- [16] 乔真真, 赵 雪, 何瑾馨. 壳聚糖双胍衍生物的合成及在羊毛上的应用 [J]. 毛纺科技, 2009, 37(12): 1-5.
- [17] 王红丽, 吴云翀, 等. 壳聚糖单胍盐酸盐的合成及在羊毛抗菌整理工艺中的应用 [J]. 毛纺科技, 2012, 39(2): 1-6.
- [18] 郭凤芝, 黄玉丽, 丛 琳. 用壳聚糖 / 纳米 TiO<sub>2</sub> 对毛针织物进行功能性整理 [C]//2006 年中国国际贸纺织会议暨 IWTO 羊毛论坛论文集.
- [19] 邓炳耀, 卢 娜, 等. 壳聚糖及其衍生物整理精纺呢绒的抗菌性 [J]. 纺织学报, 2006, 27(6): 71-73.
- [20] 季 莉, 施亦东, 任元元, 等. 采用壳聚糖对羊毛进行防毡缩整理探讨 [J]. 纺织科技进展, 2004(5): 27-28.
- [21] 花兆辉, 杨 丹, 孙卫国. 等离子体 / 壳聚糖联合处理对羊毛防缩性能的影响 [J]. 西安工程大学学报, 2011, 25(3): 144-148.
- [22] 权 衡, 李明春. 羊毛的过氧化氢 - 脱乙酰甲壳质防缩整理 [J]. 毛纺科技, 2003(6): 16-18.
- [23] 黄玉丽. 壳聚糖在羊毛防毡缩整理中的应用 [J]. 印染, 1998(6): 12-16.
- [24] 张瑞萍. 壳聚糖 / 蛋白酶联合处理对羊毛抗毡缩性能的影响 [J]. 毛纺科技, 2008(4): 1-4.

（上接第 38 页）

元明粉用量对棉织物抗紫外性能的影响均为先增加后降低; 温度升高也能提高整理后织物的抗紫外性能, 可以忽略对织物白度的影响; 抗紫外性能随着整理时间的延长而提高, 但白度随之降低。

(3) 浸轧法整理工艺中, 随着 TINOFAST CEL 用量的增加, 织物抗紫外性能有较大幅度的提高, 但白度降低。织物 UPF 值随着纯碱用量的变化呈抛物线变化, 而织物白度却变化不大。

(4) 焙烘温度对棉织物白度的影响较大, 温度越高, 白度越低。

(5) TINOFAST CEL 能很好地改善织物的抗紫外性能, 同时具有较好的耐洗性。

#### 参考文献:

- [1] 严玉荣, 等. 紫外线吸收剂及紫外屏蔽纤维 / 织物的发展 [J]. 产业用纺织品, 2001(8): 5-8.
- [2] 陈 英. 染整工艺实验教程 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009: 151-152.

## ITMA-ASIA 展会亮点

### 佛山南海新元机械有限公司

该公司此次展出了其 SRK 新型针织橡胶丝光预缩机和针织开幅丝光机, 其加工的产品表面光滑, 手感良好, 其在针织物丝光或预缩时防止发生纬斜等方面有其独到之处, 并可采用机械手段实现良好的仿丝光, 在广东及浙江已经有多家企业应用生产。