

壳聚糖基抗菌整理剂在纺织服装领域中的研究现状

文 | 王思凡 邓咏梅 王尚军

摘要: 为深入研究壳聚糖基抗菌整理剂在纺织服装上的应用,对壳聚糖抗菌整理剂的开发应用现状进行综述,发现将壳聚糖基抗菌剂应用到服装面料上可满足人们的卫生需求。本文介绍了壳聚糖、改性壳聚糖以及壳聚糖复合抗菌整理剂的研究现状,总结了不同整理剂的耐洗性以及使用后对织物的影响,提出壳聚糖-银抗菌剂值得重点研究,尤其是在降低其对织物白度和手感的影响方面。

关键词: 壳聚糖; 抗菌剂; 抑菌率; 手感; 白度

中图分类号: TS195.2 **文献标志码:** A

Research of Chitosan-based Antibacterial Agent in Textiles and Apparel

Abstract: The application of chitosan-based composite antibacterial agent in textile was reviewed in this paper. After finished with chitosan-based antimicrobial agent, textiles could meet people's sanitary requirement. Research status of chitosan, modified chitosan and chitosan composite antibacterial agent were concluded, as well as their properties. Further research should be focused on chitosan-silver antimicrobial finishing agent, especially on reducing its negative impacts on hand feel and whiteness of finished fabric.

Key words: chitosan; antibacterial agent; inhibition rate; hand feel; whiteness

抗菌服装的功能在于抑菌除臭、防止细菌滋生和皮肤传染病等,目前其在军事、医疗、运动竞技、日常保健等领域均得到了应用和发展。采用后整理方法赋予服装面料抗菌功能的技术至今已经非常成熟和广泛,后整理工艺简便且易于调整,可以整理的织物种类较多,可选择的抗菌剂范围也较广。在种类众多的抗菌材料中,壳聚糖作为一种天然抗菌剂具有生物相容性好、安全性高、可降解等优点,还具有亲肤、消炎、止痛及促进伤口愈合等作用,因此成为重点研究对象。利用壳聚糖开发环保、无毒、低成本且穿着舒适的抗菌面料并应用于服装上有着良好的前景。

1 壳聚糖基抗菌整理剂的研究现状

1.1 壳聚糖抗菌整理剂的研究现状

作者简介: 王思凡,女,1989年生,硕士在读,研究方向为功能服装设计 & 评价。

作者单位: 王思凡、邓咏梅,西安工程大学服装与艺术设计学院; 王尚军,浙江纺织服装职业技术学院、宁波市先进纺织技术与服装CAD重点实验室。

基金项目: 宁波创新团队项目(2012B82014);宁波市重点实验室开放基金资助项目(2011ZDSYS-A-001)。

壳聚糖来自于天然贝壳、虾蟹壳、鱼骨及昆虫等动物壳体,经甲壳素脱去N-乙酰基55%以上获得,无味、无臭、无毒,具有良好的生物相容性。一般认为壳聚糖的抗菌机理有两种:一种是壳聚糖氨基阳离子与微生物细胞壁阴离子相吸附,在细胞表面形成一种高分子膜,进而阻碍菌体代谢繁殖;另一种是一定低分子量的壳聚糖侵入到微生物细胞内部,阻碍微生物DNA向RNA转录,从而阻碍微生物的繁殖。

壳聚糖抗菌性能受浓度、pH值、相对分子量、脱乙酰度的影响,这使其应用范围受到很大的限制。No H K等发现,高聚壳聚糖比低聚壳聚糖能更明显地抑制大多数细菌;同样分子量下,脱乙酰度高的壳聚糖有更好的抗菌效果;不同分子量、脱乙酰度的壳聚糖对不同菌种的抗菌机理也不同。

用壳聚糖溶于稀酸后的溶液处理棉织物能够获得良好的抗菌和抗皱效果。El-tahlawy等采用丁烷四羧酸和树脂交联剂将壳聚糖整理到棉织物上,抗菌效果明显,但成本较高,且会产生甲醛不利于人体健康。Alonso等以柠檬酸为交联剂,多元羧酸为交联点,NaH₂PO₄为催化剂,通过紫外照射将壳聚糖以酯键形式固着到棉织物上,使织物产生明显的抗菌性能,且抗皱性能可达AATCC标准的3.5~4级。

与成熟的抗菌剂相比壳聚糖广谱抗菌效果不足,若增加壳聚糖的用量则会导致整理到织物上手感较硬,影响穿着舒适度,因此需要对壳聚糖进行改性处理。

1.2 改性壳聚糖抗菌整理剂的研究现状

壳聚糖分子中的氨基和羟基均是理想的分子结构修饰位点,经改性可以提高壳聚糖水溶性和抗菌活性。常用的壳聚糖改性方法有羧化和阳离子化(季铵盐化)。

1.2.1 羧化壳聚糖抗菌整理剂

壳聚糖羧化通常是将羧甲基引入壳聚糖的N位和O位,从而制得不同取代度的羧甲基壳聚糖。El-Shafei等在阳离子化棉纺织品上交联羧甲基化壳聚糖使棉织物获得抗菌功能,其抗菌活性明显提高,织物力学性能也有所提高。该研究者还在不同温度下制备纳米氧化锌并与羧甲基化壳聚糖复合,采用干燥固化法整理棉织物,获得很好的抗菌性能和紫外线防护功能。Gupta等将羧化壳聚糖应用于棉织物的抗菌整理上,发现整理后织物的可染色性极佳,抗皱性能良好,对革兰氏阳性菌与革兰氏阴性菌有较好的抗菌效果。

羧化壳聚糖常通过交联剂或与纳米氧化物复合整理到棉织物上并获得抗菌、防皱、防紫外线等功能,其抗菌性能有一定提高,但抗菌持久性还有待提高。

1.2.2 季铵盐化壳聚糖抗菌整理剂

有研究表明采用少量壳聚糖季铵盐衍生物整理织物,可获得更为明显的抗菌效果。张伟用2,3-环氧丙基三甲基氯化铵与壳聚糖合成了壳聚糖季铵盐并将其整理到蚕丝织物上,测试表明其抗菌效果和持久性要优于壳聚糖,皂洗30次后织物的抑菌率仍能达到90%。Lim通过冷堆法在碱性催化剂条件下将季铵盐壳聚糖整理到棉织物上,经50次洗涤后抗菌性能依然保持在99%以上。潘虹认为长链烷基是季铵盐壳聚糖抗菌效果突出的原因,N-羟甲基丙烯酰胺作为交联剂可以提高季铵盐壳聚糖耐久抗菌效果。

季铵盐活性氨基阳离子可与带负电荷的细菌细胞壁相结合,本身具有一定的抗菌性能,与壳聚糖结合可进一步提高抗菌效果。壳聚糖季铵盐化后水溶性也有了很好的改善,但也因此导致其耐洗抗菌性仍然不佳,引入交联剂可以提高耐洗抗菌性能,但工艺复杂,成本较高。

FZ/T 73023—2006《抗菌针织品》标准规定抗菌针织品水洗50次后对革兰氏阳性菌的抑菌率要达到80%以上。改性壳聚糖由于耐洗性不佳而难以满足标准的要求,而且季铵盐还会使细菌产生耐药性,对人体的安全问题也有待考究,因此研究人员还需将壳聚糖与其他的抗菌材料兼容互补,在成本没有明显上升的情况下,制得性能优异的复合抗

菌剂。

2 壳聚糖复合抗菌整理剂的研究现状

2.1 壳聚糖-银复合抗菌整理剂的研究现状

银离子具有高效、持久和广谱抗菌性,通过破坏细菌遗传因子或光催化产生活性氧自由基来灭菌。银离子的化学性质非常活泼,易转变为棕色的氧化银或银单质,影响织物的外观和抗菌性能。壳聚糖分子中含有活泼羟基、氨基,可作为银离子或纳米银的稳定剂,与棉织物表面的羧基发生酯化反应,增强银的结合牢度,其本身具有的抗菌性还可以起到辅助抗菌作用,起到很好的协同效果。

2.1.1 壳聚糖-银二元复合抗菌整理剂

Ali等通过磷酸钠离子凝胶合成纳米壳聚糖并负载银离子整理到涤纶织物上,实验结果证明壳聚糖与银具有协同抗菌效应。Thomas也证实了壳聚糖可以将纳米银负载到棉织物上,且负载的银越多抗菌效果越好,但织物发生严重变色。Hu等通过硝酸银与壳聚糖混合溶液制得纳米氧化银与壳聚糖的悬浊液,其稳定性较高,在pH值为5和7时对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌有良好的抗菌效果,洗涤20次后抗菌效果仍为100%,而且整理后棉织物的白度无明显变化。

为验证壳聚糖与银复合整理到织物上的可能性,笔者进行了初步的实验,以市售SCJ-2000抗菌剂(抗菌性能高于国际标准要求)整理棉织物为对照组,分别将羧化壳聚糖-银溶液、羧化壳聚糖-银溶胶、不同浓度羧化壳聚糖溶液整理到棉织物上。定性抗菌检测表明,浓度在1%时羧化壳聚糖抗菌效果依然不理想,而0.2%羧化壳聚糖/15 ppm银溶液整理的棉织物抗菌效果与SCJ-2000整理的棉织物抗菌效果相当;就织物的白度来说,减少银的添加量或使用银溶胶可降低对织物白度的影响。

2.1.2 壳聚糖-银三元复合抗菌剂研究现状

壳聚糖与银的三元复合往往需要加入稳定剂以减轻织物的变色和银释放过快等问题,增加织物的抗菌持久性、高效性。夏金兰等以壳聚糖为基体并键合银和噻苯咪唑研制了羧甲基壳聚糖银噻苯咪唑,克服了单一银抗菌的变色缺陷。高冬梅用阿拉伯胶、壳聚糖包裹纳米银制备了微胶囊,从而防止银变色,并减缓银的释放速度,抗菌整理的稳定性和持久性得到增强,通过控制微胶囊的浓度和焙烘温度可以减轻织物白度的下降。曾晓峰等认为传统沉淀法制备的纳米银粒度大,容易团聚影响抗菌性能,于是采用纳米吸附法将Ag/SiO₂纳米颗粒附着于壳聚糖/PVA海绵内壁,实现持续缓慢释放银离子,从而获得持久高效抗菌效果。

2.2 壳聚糖-纳米氧化物复合抗菌剂的研究现状

纳米氧化物可用做抗菌材料,其粒径小,比表面积大,与壳聚糖复合可增强抗菌效果,同时还可赋予织物抗紫外性能。吴峰等将壳聚糖与TiO₂溶胶超声混合并通过旋涂的方法制备了壳聚糖/纳米TiO₂杂化膜,获得了较强的抗菌效果。董战峰等以共混法制备出壳聚糖、明胶和纳米TiO₂三元复合膜,纳米TiO₂的引入可以大大提高壳聚糖/明胶复合膜的抑菌活性;明胶可改善三元复合膜的力学性能;壳聚糖、明胶和纳米TiO₂之间存在强烈的氢键作用,具有良好的相容性。

2.3 壳聚糖-天然抗菌剂复合整理剂的研究现状

高冬梅等以中草药黄芩甙和壳聚糖制作整理剂对毛织物进行处理,整理后织物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草杆菌的抗菌率均在92%以上,水洗20次后对金黄色葡萄球菌抗菌率仍在80%以上,并基本保持了织物原有风格,此外对真菌也有抑菌能力。侯莹等用氧化解聚法制备了壳聚糖并将其纳米化,后以天然乳胶为基材共混制得具有抗菌性能的医用抗菌乳胶,其对大肠杆菌的抑菌效果良好。

3 结语

抗菌服装是功能性服装发展的重要方向,而壳聚糖基抗菌剂在抗菌服装领域具有重要研究和应用价值。目前,壳聚糖基抗菌整理剂多用于天然纤维织物,测试菌种多为大肠杆菌和金黄色葡萄球菌,对真菌的抑制效果还需继续考察。从应用情况看,经壳聚糖复合抗菌剂整理后,织物的抗菌效果相对较好,壳聚糖-银复合抗菌剂的应用前景较好,但还存在白度和手感方面的问题需要继续研究和解决。 **CTI**

参考文献

- [1] 商成杰. 纺织品抗菌及防螨整理[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2008: 132-135.
- [2] 韩永萍, 李可意, 杨宏伟, 等. 壳聚糖的抗菌机理及其化学改性研究[J]. 化学世界, 2012, 53 (4): 58-62.
- [3] 梁成军, 徐军. 抗菌功能服装的整理研究[J]. 陕西纺织, 2005 (3): 40-41.
- [4] 郭开华. 壳聚糖及其在染整技术上的应用展望[J]. 染整技术, 2013, 35 (2): 11-13, 28.
- [5] 刘伦杰, 吴大洋, 汪涛. 壳聚糖的抗菌性研究进展与抗菌纺织品开发[J]. 纺织学报, 2010, 31 (7): 145-149.
- [6] No H K, Park N Y, Lee S H, et al. Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights[J]. International Journal of Food Microbiology, 2002, 74 (1-2): 65-72.
- [7] Eaton P, Fernandes JC, Pereira E, et al. Atomic force microscopy study of the antibacterial effects of chitosans on Escherichia coli and Staphylococcus aureus[J]. Ultramicroscopy, 2008, 108 (10): 1128-1134.
- [8] Zheng L Y, Zhu J F. Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 54 (4): 527-530.
- [9] El-tahlawy K F, El-bendary M A, Elhendawy A G, et al. The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60 (4): 421-430.
- [10] Alonso D, Gimeno M, Olayo R, et al. Cross-linking chitosan into UV-irradiated cellulose fibers for the preparation of antimicrobial-finished textiles[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77 (3): 536-543.
- [11] El-Shafei A M, Fouda M M G, Knittel D, et al. Antibacterial activity of cationically modified cotton fabric with Carboxymethyl chitosan[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110 (3): 1289-1296.
- [12] El-Shafei A, Abou-Okeil A. ZnO/carboxymethyl chitosan bionano-composite to impart antibacterial and UV protection for cotton fabric[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83 (2): 920-925.
- [13] Gupta D, Haile A. Multifunctional properties of cotton fabric treated with chitosan and carboxymethyl chitosan[J]. Carbohydrate Polymers. 2007, 69 (1): 164-171.
- [14] 吕海宁. 壳聚糖及其季铵盐在纺织品抗菌方面的应用[J]. 染整技术, 2005, 27 (9): 5, 11-13.
- [15] 张伟. 壳聚糖季铵盐在桑蚕丝织物抗菌整理中的应用[J]. 纺织学报, 2010, 31 (10): 70-74.
- [16] Lim S H, Hudson S M. Application of a fiber-reactive chitosan derivative to cotton fabric as an antimicrobial textile finish. Carbohydrate Polymers, 2004, 56 (2): 227-234.
- [17] 潘虹. 壳聚糖改性及其在抗菌方面的应用[J]. 纺织学报, 2011, 32 (2): 96-100.
- [18] 魏剑英. 载银麦饭石的制备及其抗菌性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 36 (6): 353-356.
- [19] Ali S W, Rajendran S, Joshi M. Synthesis and characterization of chitosan and silver loaded chitosan nanoparticles for bioactive polyester[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83 (2): 438-446.
- [20] Thomas V, Bajpai M, Bajpai S K. In situ formation of silver nanoparticles within chitosan-attached cotton fabric for antibacterial property[J]. Journal of Industrial Textiles, 2011, 40 (3): 229-245.
- [21] Hu Z, Zhang J, Chan W L, et al. Suspension of silver oxide nanoparticles in chitosan solution and its antibacterial activity in cotton fabrics[A]. Cambridge University Press. MRS Proceedings[C]. 2006, 920.
- [22] 夏金兰. 羧甲基壳聚糖银噻苯咪唑的制备及其抑菌性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2005, 30 (36): 34-37.
- [23] 高冬梅, 金菊花, 韩菲菲, 等. 纳米银微胶囊的抗菌整理[J]. 毛纺科技, 2008, 36 (9): 20-22.
- [24] 曾晓峰, 魏坤, 韩雪, 等. 含纳米银壳聚糖/聚乙烯醇抗菌敷料的制备和性能[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2011, 15 (8): 1413-1416.
- [25] 吴峰, 蔡继业. 壳聚糖/纳米TiO₂杂化材料的制备及抗菌性能表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24 (3): 152-155.
- [26] 董站峰, 杜子民, 樊李红, 等. 壳聚糖/明胶/TiO₂三元复合膜的制备与功能特性[J]. 功能高分子学报, 2004, 17 (1): 61-66.
- [27] 高冬梅, 薛双, 赵卫. 壳聚糖和黄芩甙对毛织物的抗菌整理[J]. 毛纺科技, 2011, 39 (8): 6-8.
- [28] 侯莹. 壳聚糖改性及抗菌胶乳制备[J]. 材料热处理学报, 2010, 31 (5): 36-39.