

壳聚糖前处理工艺研究

孙晓婷¹, 张雪¹, 秦泗霞²

(1. 青岛大学, 山东 青岛 266071; 2. 青岛通标标准技术服务有限公司, 山东 青岛 266101)

摘要:采用碱、生物酶、冷轧堆练漂一步法在不同的工艺条件下对壳聚糖试样进行处理, 观察处理前后壳聚糖色泽的变化, 并测试其失重率、黏度和抑菌率。实验表明, 冷轧堆法优于其他处理工艺。

关键词:壳聚糖; 精练漂白; 色泽; 失重率; 黏度; 抑菌率

中图分类号: TS192

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2014)03-0013-03

壳聚糖常温下为白色无定形、半透明、略带珍珠光泽的固体, 其本身不含杂质、色素等物质。因其大多是与棉纤维混纺, 而棉纤维中含有大量果胶、蜡质等天然杂质及色素, 在使用前必须经过精练、漂白工艺以去除杂质和色素, 壳聚糖/棉的混纺织物也需经过此步骤^[1]。目前, 对棉织物的前处理已有大量的研究, 工艺也已相当成熟, 但仍在不断地改进。然而, 由于壳聚糖与棉的结构有较大差异, 对其混纺织物的前处理工艺仍存在许多问题, 如在混纺织物处理过程中, 所使用的试剂、温度及其他工艺条件等会对壳聚糖造成一定的损伤^[2]。由此可见, 对壳聚糖精练、漂白工艺的深入探讨对壳聚糖/棉混纺织物的前处理研究有着十分重要的意义。

试验采用处理棉织物的练漂工艺, 分别采用传统烧碱、复合生物酶和冷轧堆工艺对壳聚糖试样进行处理, 并测试处理后壳聚糖的色泽、失重情况、黏度和抑菌性的变化。

1.1 实验部分

1.1.1 材料及仪器

原料: 块状壳聚糖

试剂: 复合生物酶(济宁和美生物工程有限公司)、精练剂、渗透剂 SW-280、30% 双氧水、稳定剂(LD-110)、烧碱、大肠杆菌、营养琼脂、营养肉汤、PBS(磷酸盐缓冲液)。

仪器: JM6102 型电子天平、烘箱、数显恒温水浴锅、pH 试纸、温度计、NDJ-8S 旋转粘度计、不锈钢手提式压力蒸汽灭菌锅、恒温振荡器、721 可见分光光度

计、电热恒温培养箱、电子万用炉。

1.2 前处理工艺

1.2.1 精练

(1) 传统的碱精练

工艺处方:

氢氧化钠/g · L ⁻¹	20
渗透剂/g · L ⁻¹	1
精练剂/g · L ⁻¹	1.5
浴比	1:20

工艺条件: 将试样放入 30 °C 的水浴中 30 min 升温至 100 °C, 保温 90 min。投入浴缸前对试样进行润湿处理。精练后将试样用 60 °C 热水冲洗一次, 冷水冲洗至溶液呈中性。

(2) 酶精练

选取碱性果胶酶和纤维素酶用量为 1:2 的复合生物酶制剂进行精练处理, 试验处方及工艺条件如表 1 所示。

表 1 酶精练工艺

	用量 /g · L ⁻¹	温度 /°C	pH 值	渗透剂 /g · L ⁻¹	时间 /min
复合酶	2	45	5~9	1	40

各组试样反应前均需进行润湿处理, 精练后取出试样, 用 60 °C 热水冲洗 2 次, 每次 5 min, 再用常温水冲洗至中性。

1.2.2 漂白

工艺处方:

30% H ₂ O ₂ /ml · L ⁻¹	5
稳定剂/g · L ⁻¹	1.5
渗透剂/g · L ⁻¹	1
NaOH 调 pH 值	10.5~11.0
浴比	1:20

工艺条件: 将试样放入 30 °C 的水浴中 30 min 升

收稿日期: 2014-02-17; 修回日期: 2014-04-08

作者简介: 孙晓婷(1990-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为纺织材料与纺织品设计, E-mail: sxtyi58@126.com。

温至 100 °C,保温 60 min。漂白后试样用 60 °C 热水洗 2 次,每次 5 min,然后用常温水冲洗直至溶液为中性。

1.2.3 冷轧堆练漂工艺

采用碱氧法冷堆练漂工艺^[3],烧碱作为强碱性精练剂,通过分解及溶解的作用去除杂质,双氧水作为氧化剂,通过氧化分解破坏色素成份以达到漂白目的。

工艺处方:

NaOH/g · L ⁻¹	50
30% H ₂ O ₂ /g · L ⁻¹	15
稳定剂/g · L ⁻¹	10
渗透剂/g · L ⁻¹	2
浴 比	1 : 20

工艺条件:冷堆温度 20~30 °C,冷堆时间 16~20 h,反应后 60 °C 热水冲洗 2 次,每次 10 min,冷水反复冲洗至中性。

2 结果和分析

2.1 色泽

壳聚糖在常温下为白色、半透明、有珍珠光泽的聚合物,各工艺处理后,壳聚糖色泽有不同程度的改变。碱、酶处理后,壳聚糖的白度不如漂白前好,且短时间内出现泛黄现象;冷轧堆工艺处理后,壳聚糖明显变白,原因是使用的氧化剂将大分子中的 -NH₂ 氧化成双键结构^[4]。由于壳聚糖泛黄现象严重,且出现溶解,因此对于壳聚糖与棉纤维混纺织物的漂白条件不能完全按照棉纤维的漂白工艺进行。

2.2 失重率

将经过练漂后的壳聚糖试样反复洗涤多次,直至洗涤液为中性,并放至 50 °C 烘箱中干燥 2~3 次,恒重后称重,测定失重率情况如表 2 所示。

表 2 前处理工艺对失重率的影响

	未处理	碱处理	复合生物酶	冷轧堆工艺
失重率/%		8.8	5.8	1.8

从表 2 可看出,冷轧堆工艺中壳聚糖的降解量最少,传统的碱处理后壳聚糖的损失量最大,复合生物酶对其降解程度处于两者之间。实验过程中温度、双氧水浓度、烧碱浓度及其他工艺条件等都有可能对壳聚糖的含量产生影响,所以实验结果数据并不一定是唯一的,改变其中任何一个条件就可能出现不同的结果。

2.3 黏度

黏度反映了高分子物质的分子量大小,是一项重要的质量指标,其测定方法有多种。在壳聚糖生产上

常用旋转粘度计来测定其表观黏度,其数值可大体反映出壳聚糖的分子量大小,但并不能由此计算出其分子量。将壳聚糖样品干燥恒重后准确称取 5 g,溶于 500 ml 1.6% 的乙酸溶液中,配成壳聚糖样品溶液进行测定,测试结果如表 3 所示。

表 3 前处理工艺对黏度的影响

	未处理	碱处理	复合生物酶	冷轧堆工艺
黏 度/mPa · s	2 790	7	13	8

从表 3 可看出,几种方案处理后壳聚糖的黏度下降均较大,壳聚糖大分子结构均受到较大程度的破坏。

2.4 抑菌率

壳聚糖具有天然的抑菌能力,但易受实验试剂及工艺等因素的影响,实验探讨了上述各工艺处理对其抑菌性能的影响。试验采用振荡法^[5],将不同工艺处理后的壳聚糖试样剪成同样大小的碎片各 0.75 g,测试其对大肠杆菌的抑菌性能,结果如图 1 所示。

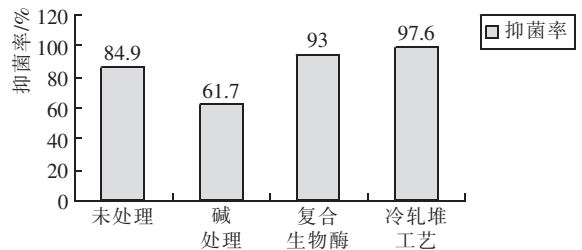


图 1 不同处理工艺的壳聚糖对大肠杆菌的抗菌性能

从图 1 可看出复合生物酶及冷轧堆工艺处理后壳聚糖对大肠杆菌的抑菌率提高,而碱处理后其抑菌率下降,因此在对壳聚糖的染整加工过程中应慎重使用 NaOH。

目前,壳聚糖的抗菌机理主要有 3 种说法:一是壳聚糖大分子链带正电,细菌的细胞壁带负电,两者相互接触,壳聚糖与细菌表面产生静电吸附作用从而影响细菌的活动,阻碍其生长;二是分子量比较小的壳聚糖可穿透细菌的细胞壁和细胞膜进入到细胞内,破坏细菌体内 RNA 的转录和 mRNA 与 tRNA 的相互作用,阻碍细菌的繁殖;三是壳聚糖可与金属离子进行螯合,抑制细菌对微量元素的摄取及与营养物质的结合^[6]。大多数研究都是将壳聚糖溶于酸性(甲酸、乙酸、乳酸等)溶剂中进行抑菌性能测试,但由于酸性溶剂本身带有一定的抑菌性,可能会导致其抑菌率有所提高。壳聚糖是一种弱电解质,其抑菌活性与 pH 值成反比关系,当使用碱剂处理时, pH > 6.2,有效抑菌因子 -NH₃⁺ 可转化为 -NH₂,壳聚糖的溶解性和质子化程度

降低,可能导致抗菌性能降低^[7]。

有研究证明生物酶可使壳聚糖发生一定程度的降解,使其分子量降低^[8]。同时,大肠杆菌为革兰氏阴性菌,细胞壁较薄,小分子的壳聚糖更易渗透到大肠杆菌细胞内,引起细菌絮凝,阻碍其正常的生理活动,从而使抑菌性能提高。

3 结论

通过对处理后壳聚糖试样的外观色泽、失重率、黏度以及对大肠杆菌的抑菌率四个指标测试结果的对比可看出,采用冷轧堆工艺处理后壳聚糖试样颜色明显变白,重量和黏度虽有损失,但同比其他工艺较优,同时对大肠杆菌的抑菌率明显提高。但目前对冷轧堆工艺处理后壳聚糖抑菌性能较好的原因并没有统一标准的解释,还有待进一步的研究。

参考文献:

- [1] 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京:化学工业出版社,2003.1-3.
- [2] 张洪玲,王建明,费立伟. 甲壳胺/棉混纺针织物的煮漂工艺探讨[C]. 第三届功能性纺织品及纳米技术应用研讨会论文集[A]. 北京,2013.
- [3] 刘学军,张均康. 节能降耗练漂工艺研究[J]. 广西纺织科技,2005,34(4):9-13.
- [4] 朱平,王炳,张建波,等. 甲壳素纤维漂白工艺初探[J]. 印染,2004,30(19):7-9.
- [5] GB/T 20944.3-2008, 纺织品抗菌性能的评价 第3部分:振荡法[S].
- [6] 杨文芳,王科林,贾志萍,等. 化学试剂及染色对壳聚糖纤维抗菌性能的影响[J]. 针织工业,2008,(7):43-47.
- [7] 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):145-150.
- [8] 周孙英,陈盛,余萍. 纤维素酶降解壳聚糖的研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版),2002,18(4):64-68.

Research on the Pretreatment Technology of Chitosan

SUN Xiao-ting¹, ZHANG Xue¹, QIN Si-xia²

(1. Qingdao University, Qingdao 266071, China;

2. Qingdao SGS-CSTC Standard Technical Service Co., Ltd., Qingdao 266101, China)

Abstract: The chitosan sample was pretreated with alkali, enzyme and cold pad-batch process in different conditions. The color, weightlessness rate, viscosity and antibacterial activity were tested and analyzed. Experimental results showed that the cold pad-batch method was superior to other processes.

Key words: chitosan; scouring and bleaching; color; weightlessness rate; viscosity; antibacterial activity

(上接第12页)

(3)分散红 S-2G、分散橙 S-3R、分散蓝 SE-BR、分散红玉 SE-BF、分散橙 SE-4RL、分散黄 E-3G 在碱性条件下染色和酸性条件下染色所得 T400 的耐洗和耐摩擦色牢度基本一致,符合实际使用需求。

参考文献:

- [1] 谢孔良,侯爱芹. 涤纶织物的分散染料碱性染色[J]. 印染,2011,(22):26-28.
- [2] 崔浩然. T400 纤维织物的染色技术[J]. 印染,2010,(3):25-27.

Research on the Dyeing Performance of T400 Alkaline Dyeing with Disperse Dyes

Ji Li

(Nantong Textile Vocational Technology College, Nantong 226007, China)

Abstract: The T400 was dyed under the conditions of different pH value and the dyeing effects were tested. The disperse dyes suitable for alkaline dyeing were selected. The dyeing experiments of T400 and PET were carried out with the disperse dyes of low and high temperature types which could use under alkaline condition, and the differences of the dyeing performance were discussed.

Key words: alkaline dyeing; disperse dye; T400; dyeing property