

纳米 Ag/HACC 复合抗菌整理

来水利¹, 颜珩焯², 杜经武¹, 朱 雷¹

1. 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室 陕西科技大学, 陕西 西安 710021;
2. 中国石化河南油田分公司第一采油工程研究所, 河南 桐柏 474780

摘 要: 结合壳聚糖季铵盐 (HACC) 和纳米 Ag 的优点, 采用无机-有机复配方式, 制备了新型纳米 Ag/HACC 复合抗菌整理剂, 并将其用于棉织物的抗菌整理。结果表明, 经 1% HACC + 0.1 g/L Ag + 0.2 g/L PVP 整理后, 棉织物经 30 次洗涤仍能保持 80% 以上的抑菌率, 且具有良好的手感和白度。纳米 Ag/HACC 复合抗菌整理剂实际是纳米 Ag 与 HACC 酰胺基间的分子识别, 协同起到杀菌作用。

关键词: 抗微生物整理; 整理剂; 壳聚糖季铵盐; 纳米银; 棉织物

中图分类号: TS195.58 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4017(2010)05-0035-03

Antibacterial finish with nano-silver/HACC composite

LA I Shui-li, YAN Heng-ye, DU Jing-wu, ZHU Lei

Abstract: A novel nano-silver/HACC (2-hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride chitosan) composite was prepared by organic-inorganic compounding method, and it was applied to antibacterial finish of cotton fabric. Results showed that the cotton fabric treated by the combination of 1% HACC, 0.1 g/L Ag and 0.2 g/L PVP remained 80% bacterial inhibition even after 30 laundering cycles, and had good handle and whiteness as well. In fact, there is a molecular recognition between nano-silver and amide group of HACC in nano-silver/HACC composite antibacterial agent, which generates sterilization effect synergically.

Key words: antibacterial finish; finishing agent; chitosan quaternary ammonium salt; nano-silver; cotton fabric

0 前言

壳聚糖季铵盐 (HACC) 和纳米 Ag 均具有优异的抗菌特性, 并都已成功应用于纺织品的抗菌整理。壳聚糖季铵盐类抗菌剂是非溶出性的^[1], 其氨基质子化后生成的质子化铵 ($-\text{NH}_3^+$) 能以化学键结合在纤维表面, 吸引带负电荷的细菌、真菌等, 束缚其活动、抑制其呼吸功能, 从而起到持久的抗菌效果。但 HACC 只能抑制纤维本身有害细菌的生成, 难以对已感染的皮肤或非接触性部位产生杀菌作用。此外, HACC 对革兰氏阴性菌的抗菌效果不佳。银系抗菌剂是溶出性的, 不但能杀灭已感染的细菌^[2], 且当菌体被 Ag^+ 杀灭后, Ag^+ 还可从细菌尸体中游离出来, 继续与其它细菌接触并发挥作用, 因而其抗菌性持久。虽然纳米 Ag 抗菌谱广, 但 Ag 元素在空气中不稳定, 易氧化发黑, 影响织物外观, 且耐洗性不理想。本试验结合 HACC 和纳米 Ag 的优点, 采用无机-有机复配方式, 制备出新型纳米 Ag/HACC 复合抗菌整理剂, 并考察其在纺织品上的应用性能。

1 试验

1.1 材料、药品与仪器

织物 纯棉纱卡 (经退煮漂和丝光, 28 tex \times 28 tex 417 根 / 10 cm \times 220 根 / 10 cm, 陕西华昌印染)。

药品 壳聚糖 (工业级, 脱乙酰度 80%, 黏均分子量 32.0×10^4 , 浙江省玉环县化工厂), 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵 (自制), 纳米 Ag (60 ~ 90 nm), 33% 三甲胺水溶液, 环氧氯丙烷, 106 黏合剂, 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP); 金黄色葡萄球菌, 大肠杆菌 (陕西科技大学生命科学学院提供)。

仪器 WS-SD d/o 型白度计, SHZ-B 水浴恒温振荡器, 高压灭菌锅, KQ-50DE 型超声波清洗器。

1.2 HACC 的制备

在三颈烧瓶中加入 2 g 壳聚糖和 25 mL 异丙醇, 搅拌回流。待水浴升温至 60 $^{\circ}\text{C}$, 缓慢滴加 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵溶液, 滴加完毕后升温至 80 $^{\circ}\text{C}$, 反应 14 h。冷却、抽滤, 滤液在 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中浓缩至 20 mL 左右。室温下放置 7 d 左右, 析出晶体即为 HACC^[3]。

1.3 复合抗菌整理液的配制

预先配制一定浓度的 PVP (纳米 Ag 的高分子分散剂) 溶液, 置于超声波发生器内, 机械搅拌下加入一定质量的纳米 Ag 及少许 106 黏合剂 (自交联丙烯酸酯型), 加去离子水至 100 mL。超声波分散 30 min 后, 得到纳米 Ag 分散悬浮液。最后加入一定量 HACC 的水

收稿日期: 2009-10-28

基金项目: 陕西省咸阳市科技计划项目 (NO: XK06012-8)

作者简介: 来水利 (1965-), 男, 副教授, 硕士, 研究方向为天然高分子改性及纳米材料, E-mail: laisl@sust.edu.cn

溶液,得到 Ag/HACC复合抗菌整理液。

1.4 抗菌整理工艺

浸轧 Ag/HACC抗菌整理液(二浸二轧) 80 预烘 120 焙烘 3 min。

1.5 测试方法

(1) 抗菌性能

将抗菌整理织物剪成 0.75 g 方片,经高压灭菌。在盛有稀释液的具塞三角烧瓶中,投入抗菌整理织物,加入菌液,于 37 摇床上振荡 1 h。从中取 1 mL 液体置于固体培养基上,用稀释平板计数法计数,按式(1)计算抑菌率:

$$\text{抑菌率} = \frac{n_A - n_B}{n_A} \times 100\% \quad (1)$$

式中: n_A ——原有菌液的平均活菌数/(个/mL);

n_B ——抗菌织物浸渍振荡后平均活菌数/(个/mL)。

(2) 耐洗涤性

采用标准皂洗方法,即皂片 4 g/L,纯碱 2 g/L,浴比 1:30,皂洗温度 40,皂洗时间 20 min(前、中、后各搅拌一次)。经 30 次洗涤后,用大肠杆菌进行抗菌效果测试。

(3) 柔软性

采用稀释的抗菌整理剂对棉织物进行二浸二轧,100 烘干,130 焙烘 3 min,进行手感评价。用 1~5 级表示,5 级为最柔软。

(4) 白度

将试样折成 8 层,分别在三个不同部位用白度计进行测定,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 抗菌机理

通常,具有高级结构的分子配位化合物至少由一个主体部分和一个客体部分组成,主客体的关系实际上是主体和客体分子间的结构互补和分子识别。Ag/HACC 复合抗菌整理剂实际是纳米 Ag 与 HACC 酰胺基间的分子识别,协同起杀菌作用。

(1) 纳米 Ag 与 HACC 间存在较弱的相互作用

将纳米 Ag 看作受体, HACC 看作底物,受体底物的结合发生在表面表面相互作用的过程中。由于 HACC 分子在水中呈现弱正电性,而纳米 Ag 粒子表面存在双电层(Ag_n^+ 负吸附质),这种静电相互作用有助于 HACC 分子的吸附。同时,在纳米 Ag 粒子的形成过程中,其表面存在原子尺寸的缺陷、台阶或凸凹,不同表面位的能量有所不同,有助于 HACC 分子吸附于

Ag 粒子表面。

(2) 成膜包覆作用

充分利用凹凸不平的外表面及内部空腔作为底物受体位,纳米 Ag 颗粒表面存在的邻近配位原子(如 $-N$ 和 $-CONH$),使其在微观层次上具有选择性表面键合作用,从而实现水平上的识别控制黏合。此外,单位表面纳米 Ag 粒子间的吸附力下降,粒子表面活性降低,某种程度上还能减少团聚,有助于分散。Ag/HACC 复合抗菌整理剂整理到织物上后, HACC 分子除了具有良好的抗菌作用以外,还会在织物表面形成一层有机薄膜,有效地将纳米 Ag 包覆在织物表面,大大提高纳米 Ag 粒子的耐洗牢度和耐摩擦牢度,且不影响透明性。

2.2 Ag/HACC 配比对抗菌效果的影响

按 1.3 节配制不同配比的 Ag/HACC 复合抗菌整理剂,按 1.4 节整理织物,测定整理织物的抗菌性能,结果见表 1。

表 1 Ag/HACC 配比对抗菌效果的影响

复合抗菌整理液			大肠杆菌		金黄色葡萄球菌	
HACC /%	Ag / (g/L)	PVP / (g/L)	抑菌圈直径 /mm	抑菌率 /%	抑菌圈直径 /mm	抑菌率 /%
1	0.25	0.05	14.2	89.0	14.7	90.6
1	0.5	0.1	16.2	99.0	15.8	99.6
1	0.1	0.2	17.4	100.0	17.1	100
2	0.05	0.1	14.5	98.2	15.6	99.9
2	0.1	0.2	16.8	100.0	16.3	100.0
2	0.2	0.4	17.5	100.0	18.1	100.0

从表 1 可见,随着 HACC 和纳米 Ag 用量的增加,复合抗菌整理液处理的纯棉纱卡坯布对大肠杆菌的抑菌效果有明显提高,从最初的 89% 均提高到了 100%。在不同浓度的 HACC 溶液中加入相同质量的纳米 Ag 和 PVP 时,2% HACC 溶液抑菌率明显高于 1% HACC 的抑菌率,增加纳米 Ag 和 PVP 用量,对抑菌率的改变不大。但在 1% HACC 溶液中,随着纳米 Ag 和 PVP 用量增加,抑菌率明显提高。对于金黄色葡萄球菌来说,两种浓度的溶液对其都有很好的抑菌效果。

2.3 抗菌整理织物的各项性能

考察各种抗菌整理织物的抗菌性、柔软性、白度等指标,结果见表 2。

由表 2 可知,单独使用 HACC 整理织物的抑菌效果较差,且成本较高;单独使用 Ag 整理织物的抑菌效果较好,但织物的柔软性和白度有明显下降;纳米 Ag/HACC 复合抗菌整理织物的抑菌性、柔软性和白度都较单独使用 HACC 整理织物的有一定程度的提高。综合考虑抗菌整理效果和经济成本,选择 1% HACC +

表 2 抗菌整理织物的各项性能

	金葡萄菌抑菌圈直径/mm	大肠杆菌抑菌圈直径/mm	柔软性/级	白度	折皱回复角/(经+纬)
1% HACC	12.6	11.3	5	83.7	214
0.1 g/L Ag+0.2 g/L PVP	15.8	16.2	2	78.6	196
1% HACC + 0.1 g/L Ag + 0.2 g/L PVP	17.1	17.4	4	81.3	242.3
2% HACC + 0.2 g/L Ag + 0.4 g/L PVP	18.1	17.5	4	79.5	230.5

0.1 g/L Ag+0.2 g/L PVP为优化整理配方。通过添加柔软剂可进一步改善整理织物的柔软性,提高综合整理效果。

2.4 抗菌整理的耐洗性

对经 Ag/HACC 复合抗菌整理剂 (1% HACC + 0.1 g/L Ag + 0.2 g/L PVP)整理的纯棉织物进行耐洗试验,结果见表 3。

表 3 Ag/HACC 复合抗菌整理的耐洗性

洗涤次数	浸渍前大肠杆菌菌数/(个/mL)	浸渍后大肠杆菌菌数/(个/mL)	抑菌率/%
0	1.06×10^8	1.35×10^6	100.0
1	1.48×10^8	19.6×10^6	99.5
10	2.5×10^8	39.2×10^6	85.3
30	2.36×10^8	44.5×10^6	82.1

由表 3 可知,Ag/HACC 复合抗菌整理织物经 30 次洗涤后仍能保持 80%以上的抑菌率,说明其具有良

好的耐洗性。这是因为 HACC 中的阳离子 (N^+)能与纤维表面所带的负电荷形成离子键结合,提高了抗菌作用的耐久性。

3 结论

(1) 结合 HACC 和纳米 Ag 的优点,采用无机有机复配方式,制备了新型纳米 Ag/HACC 复合抗菌整理剂。当棉织物采用 1% HACC + 0.1 g/L Ag + 0.2 g/L PVP 处理后,即使经 30 次洗涤仍能保持 80%以上的抑菌率。

(2) 纳米 Ag/HACC 复合抗菌整理剂是利用纳米 Ag 与 HACC 酰胺基间的分子识别,协同起杀菌作用。既提高了抗菌的耐久性、扩大了抗菌谱、增强了抑杀病菌效果,又降低了抗菌剂用量,且 HACC 还能赋予织物良好的吸水性、柔软性、平滑性和回弹性。

参考文献:

- [1] 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): 5-7.
- [2] 龚兴建, 陆凯. 抗菌材料的发展及其在纺织品上的应用 [J]. 上海纺织科技, 2005, 33(1): 22-24.
- [3] 周俊, 郭舜芝, 吴湘江, 等. 一种含壳聚糖的有机硅纺织柔软剂的研制 [J]. 有机硅材料, 2004, 18(3): 13-15.
- [4] 陈英主著. 染整工艺实验教程 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2004.

(上接第 28 页)

1.2.6 预缩

预缩的影响参数有织物含湿率,加热转鼓的表面温度,压力和施压时间(车速)。对织物含湿率的要求是,35 g/m² 织物需含湿 1%,依此类推。加热转鼓表面温度为 105 ~ 110 ;压力依织物克重分薄、中、厚三档,240 g/m² 以下织物压力为 60 ~ 120 kN,270 ~ 340 g/m² 织物压力为 120 ~ 150 kN,400 g/m² 以上织物压力为 200 kN;车速控制在 40 ~ 55 m/min^[4]。

2 结论

(1) 半制品品质稳定优良是染色的基础。对棉织物先进行阳离子化改性处理,再进行后媒染染色,栀子黄植物染料上染率高,匀染性好。

(2) 植物染料在染色过程会受到诸多因素影响而

出现染色不匀、色光不稳的问题,需严格控制各个工艺环节。

(3) 植物染料对纺织品的染色牢度及拼色较合成染料差,成本较高(为合成染料的近百倍),并缺少权威认证和标识,但符合人们追求生态环保理念之上的绿色消费,值得人们不断研究和改进。

参考文献:

- [1] 朱月琴,汪媛. 天然染料及其染色 [J]. 染整技术, 2007, 29(6): 14-18.
- [2] 张峰,陈宇岳,张德锁,等. 棉织物 HBP-NH₂ 改性无盐染色工艺的影响 [J]. 印染, 2007(22): 5-7.
- [3] 吴坚,罗丹实,崔永珠. 改性竹原纤维的苏木染料染色 [J]. 印染, 2007(22): 11-14.
- [4] 李嘉. 机械压缩法的基本元素 [C]. 第四届全国染整行业技术改造研讨会, 2008: 114-119.