

壳聚糖季铵盐在木薯蚕丝抗菌整理中的应用

赵树强^{1,2}, 宁晚娥^{1,2}, 林海涛^{1,2}, 黄继伟^{1,2}, 陶立全^{3,4}

(1. 广西科技大学 生物与化学工程学院 广西 柳州 545006; 2. 广西糖资源绿色加工重点实验室 广西 柳州 545006; 3. 柳州市产品质量监督检验所 广西 柳州 545006; 4. 国家茧丝绸产品质量监督检验中心(柳州) 广西 柳州 545006)

摘要: 为了改善壳聚糖在水中的溶解性,将氯化缩水甘油三甲基铵与壳聚糖反应,在一定条件下合成了壳聚糖季铵盐(HACC),并将其用于木薯蚕丝的改性处理,采用红外光谱仪、X射线衍射仪及热分析方法对处理前后木薯蚕丝的结构,以及热学性能进行表征与分析。研究表明,从X射线衍射图谱和红外光谱图谱来看,HACC的化学改性使木薯蚕丝纤维中的部分结构发生变化,而且抗菌整理后的木薯蚕丝对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌有较好的抗菌持久性。另外,从热分析的测试结果来看,抗菌整理后的木薯蚕丝的内部结构与未整理相比变得更加紧密且热稳定性增强。

关键词: 壳聚糖; 木薯蚕丝; 金黄色葡萄球菌; 抗菌持久性; 热稳定性

中图分类号: TS195.644 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2018)07-0013-08 引用页码: 071103

Application of chitosan quaternary ammonium salt in antibacterial finishing of cassava silk

ZHAO Shuqiang^{1,2}, NING Wan'e^{1,2}, LIN Haitao^{1,2}, HUANG Jiwei^{1,2}, TAO Liqun^{3,4}

(1. College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China; 2. Guangxi Sugar Resource Green Processing Key Laboratory, Liuzhou 545006, China; 3. Liuzhou Product Quality Supervision Testing Institute, Liuzhou 545006, China; 4. National Cocoon and Silk Quality Supervision and Inspection Center (Liuzhou), Liuzhou 545006, China)

Abstract: In order to improve the solubility of chitosan in water, trimethylammonium chloride reacted with chitosan to synthesize chitosan quaternary ammonium salt (HACC) under certain conditions and it was used for the modification of cassava silk. Infrared spectroscopy, X-ray diffractometer and thermal analysis methods were used to characterize and analyze the structure and thermal properties of cassava silk before and after treatment. The research results show that, from the X-ray diffraction spectrum and the infrared spectrum, the chemical modification of HACC causes some changes in the structure of cassava silk fiber, and the cassava silk after antibacterial finishing has better antibacterial persistence to staphylococcus aureus and escherichia colim. In addition, from the test results of thermal analysis, the internal structure of cassava silk after antibacterial finishing becomes righter and the thermal stability is enhanced compared with the untreated one.

Key words: chitosan; cassava silk; staphylococcus aureus; antibacterial persistence; thermal stability

壳聚糖^[1]作为一种相对廉价、易于获得的生物高分子材料,由于具有优良的生物相容性、可控的降解性和对人体无毒等特性,使其在食品^[2-4]、生物医学材料^[5]、废水处理、纺织品整理等领域中得到了广

泛的应用^[6]。然而由于壳聚糖难溶于水,一定程度上限制了其应用,因此对其进行改性成为了许多学者的研究热点。研究发现,壳聚糖季铵盐作为壳聚糖的改性产物^[7-8],不仅具有壳聚糖的优良特性,还具有优于壳聚糖的特性(如抗菌持久性^[9]、吸湿、放湿性等),使其在功能材料、纺织品整理等有着比壳聚糖更广泛的应用^[10-11]。

木薯蚕丝(野蚕丝)作为一类性能优良的天然蛋白纺织纤维,以其为原料制作而成的寝被用品、丝绸装饰品等纺织品手感爽滑、光泽鲜亮,一直以来深受

收稿日期: 2017-12-12; 修回日期: 2018-05-10

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科AA16380045)

作者简介: 赵树强(1987—),男,硕士研究生,研究方向为茧丝绸新工艺与新产品的开发。通信作者: 林海涛,教授, lthost@163.com。

人们的喜爱。然而随着人们日益增强的保健意识,他们对一些木薯蚕丝面料有了更高的保健服用要求,如一些木薯蚕丝面料使用一段时间后,会出现纤维板结、起毛、水渍、异味等问题。因此有必要对其进行改性,以提高其服用性能。目前对木薯蚕丝的结构及功能整理方面的研究也有一定的成果,如杨莹莹等^[12-13]通过对比分析的方法,对一些野蚕丝进行了比较系统的研究,木薯蚕丝的部分性能指标(如回潮率、伸长度、热传导系数、断裂强度、断裂伸长率等)均优于桑蚕丝,同时也具有较强的耐酸碱性、耐磨性及抗压性^[14],具有优异的力学性能;姜为青等^[15]采用凹凸胶体改性处理木薯蚕丝,当凹凸的质量分数达到10%时,木薯蚕丝对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为88.9%和84.3%。然而关于壳聚糖季铵盐在木薯蚕丝抗菌整理方面的研究却鲜有报道,为此本文采用自制的壳聚糖季铵盐(HACC)对木薯蚕丝进行改性整理,并对其工艺进行研究,形成的实验数据对完善已有成果的木薯蚕丝整理工艺具有一定的实际应用价值。

1 实验

1.1 材料与试剂

木薯蚕丝(实验室处理),渗透剂(JFC,宜兴市可信的化工有限公司),三乙醇胺(广州广醇化工科技有限公司),柠檬酸(天津市大茂化学试剂厂),壳聚糖(脱乙酰度80%~90%)、氯化缩水甘油三甲基铵、异丙醇、乙醇(均为化学纯)。

1.2 仪器

Y(B)802N八篮恒温烘箱、WSB-3A白度计(温州大荣纺织仪器有限公司),YB71旦尼尔电子天平(常州市幸运电子有限公司),HH-6数显恒温水浴锅(国华电器有限公司),S-570型扫描电子显微镜(日本日立公司),Discovery TGA 55热重分析仪、Q2000差示扫描量热仪(美国TA仪器公司)。

2 方法

2.1 抑菌率测试

按照FZ/T 73023—2006《抗菌针织品》中附录D的振荡法对木薯蚕丝的抗菌性能进行测定^[16],其抑菌率公式如下:

$$\text{抑菌率}/\% = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (1)$$

式中:A为未处理木薯蚕丝上的菌落数;B为HACC整理的木薯蚕丝上的菌落数。

2.2 白度的测定

将实验前后检测白度的木薯蚕丝做一些前处理,然后将其均匀放入试验盒,用标准白度板来校准过的WSB-3A白度计对其进行测试,测试3次,取平均值。

2.3 手感

挑选一定数量的成年人组成木薯蚕丝手感测定小组,每间隔一段时间,每位组员要对抗菌整理后的木薯蚕丝进行单独手感测试^[17],记录下木薯蚕丝手感好坏的测试结果,并对记录结果运用数学方法进行统计整理。结果用★进行评定:★表示手感较差,★★表示手感一般,★★★表示手感好,★★★★表示手感较好。本文中的测试小组为8人组,分别是4男4女,年龄在20~25岁。

2.4 壳聚糖季铵盐的制备

向三口烧瓶分别加入1.5~2.5g壳聚糖、25~35mL的异丙醇,水浴加热,并让其升温至65~95℃,紧接着向其加入一定量的氯化缩水甘油三甲基铵水溶液,让其在恒定的温度下反应8~12h,然后过滤,并用无水乙醇浸泡洗涤后,在索氏提取器中抽滤24h,最后将其产物在一定温度(65~95℃)下干燥,即得HACC^[18]。

2.5 HACC抗菌溶液的配制

将5g/L的HACC、2%柠檬酸(相对木薯蚕丝质量百分比)、1%三乙醇胺(相对木薯蚕丝质量百分比)、0.5%渗透剂(JFC)(相对木薯蚕丝质量百分比)配置成HACC溶液,其中浴比为1:50。

2.6 HACC整理工艺

通过大量的实验确定HACC整理剂浓度、浸渍温度、渗透剂、浸渍时间为木薯蚕丝抗菌整理的因素水平,选择正交表设计四因素三水平共9组正交实验,对其进行木薯蚕丝抗菌整理,重复3次,方案如表1所示。

表1 正交实验的因素水平

Tab. 1 The factor level table of orthogonal experiment

水平	A HACC整理剂 浓度/(g·L ⁻¹)	B 渗透 剂/%	C 浸渍时 间/min	D 浸渍温 度/℃
1	6	0.2	20	40
2	8	0.5	30	60
3	10	0.8	40	80

3 结果与分析

3.1 HACC 的红外分析

图 1 分别为壳聚糖与 HACC 的的红外光谱图。从图 1 的傅里叶红外光谱曲线中可以看出,壳聚糖与壳聚糖季铵盐(HACC)的红外光谱曲线图^[19-20]大体上相似,如壳聚糖季铵盐(HACC)与壳聚糖在 $3\,444.83\text{ cm}^{-1}$ 处均有吸收峰,说明二者的结构中均含有羟基。然而,从壳聚糖季铵盐(HACC)的红外光谱曲线中发现,壳聚糖季铵盐(HACC)在 $1\,597\text{ cm}^{-1}$ (聚糖中的伯胺 N—H 面内弯曲振动强吸收峰^[21]) 处的红外吸收峰消失,而在 $1\,639\text{ cm}^{-1}$ (季铵基团上甲基的 C—H 伸缩振动峰^[22]) 处出现了新吸收峰,说明在壳聚糖分子的一 NH_2 基上发生了取代反应,即一 NH_2 基上的 H 被季铵盐基团部分取代。

3.2 整理前后木薯蚕丝的热学性能

3.2.1 木薯蚕丝表面的形貌变化

图 2 分别为壳聚糖季铵盐(HACC)处理木薯蚕丝前后的电镜扫描图。从图 2 可以看出,未处理的木薯蚕丝纤维表面光滑,且沿着纵向方向存在多条

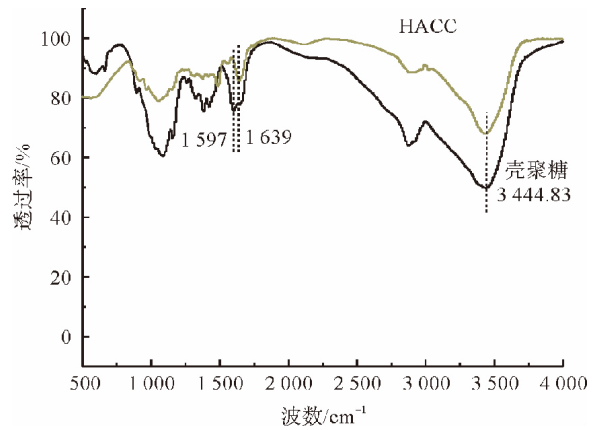


图 1 壳聚糖与 HACC 的红外光谱图

Fig. 1 The infrared spectrum of chitosan and HACC

凹凸不平的裂纹,可能是在前期处理的过程中,一些工艺条件(如温度、时间等)处理不当,造成其丝素受到了不同程度的损伤;而经壳聚糖季铵盐处理后的木薯蚕丝表面出现了很多细小的白色颗粒物质,说明壳聚糖季铵盐(HACC)在柠檬酸和渗透剂(JFC)的作用下,通过一定的途径(吸附与交联)成功地附着在了木薯蚕丝的表面。

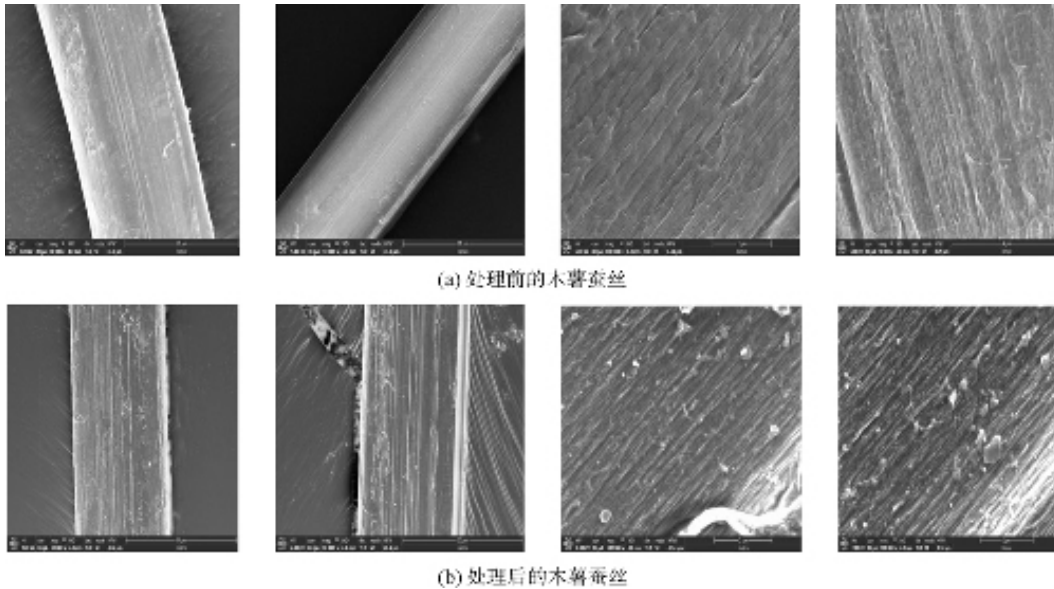


图 2 木薯蚕丝处理前后的电镜图

Fig. 2 The SEM images of cassava silk before and after treatment

3.2.2 木薯蚕丝的 XPS 分析

图 3 分别为木薯蚕丝处理前后的全谱图。图 3(a)中有三个显著的谱峰,其结合能分别为: 400.06 eV ($\text{N}1\text{s}$ 峰)、 287.08 eV ($\text{C}1\text{s}$ 峰)、 533.29 eV ($\text{O}1\text{s}$ 峰);而经过壳聚糖季铵盐(HACC)处理后的木薯蚕丝的全谱图如图 3(b)所示,也有三个显著的谱峰,其结合能分别为: 397.93 eV ($\text{N}1\text{s}$ 峰)、 287.08 eV ($\text{C}1\text{s}$ 峰)、

533.29 eV ($\text{O}1\text{s}$ 峰)。木薯蚕丝经过壳聚糖季铵盐(HACC)处理后,全谱图中 $\text{N}1\text{s}$ 峰的结合能从原来的 400.06 eV 变为了 397.93 eV ,而其他两个显著峰($\text{C}1\text{s}$ 峰和 $\text{O}1\text{s}$ 峰)不变。另外,从表 2 中的数据可以看出,木薯蚕丝纤维表面元素中 C 元素含量有所增加,可能是木薯蚕丝纤维表面处理液中柠檬酸与 HACC 中的 C 元素含量与木薯蚕丝纤维相比较;高;

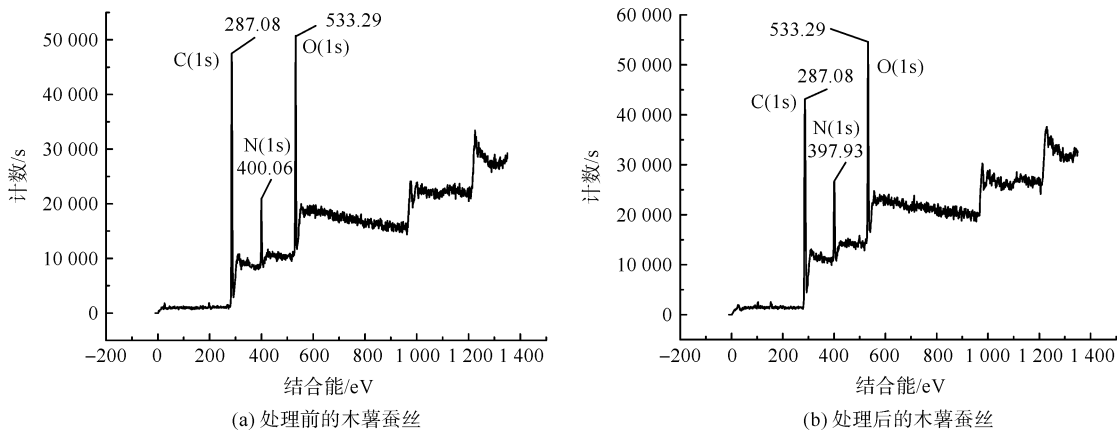


图3 木薯蚕丝处理前后的全谱图

Fig. 3 The full spectrum of cassava silk before and after treatment

表2 HACC 处理前后木薯蚕丝的主要表面元素组成

Tab.2 The main elements on the surface of cassava silk treated with HACC

木薯蚕丝样品	表面元素质量分数/%			
	C	O	N	其他
处理前	81.34	10.32	6.24	2.10
处理后	83.47	9.54	4.98	2.01

而 N、O 元素含量明显降低,可能是 HACC 通过不同的方式(吸附与交联)改性处理木薯蚕丝,使得木薯蚕丝中 N 元素的含量有所降低。

3.2.3 X 射线衍射分析

图4分别为 HACC 处理木薯蚕丝前后的 X 射线

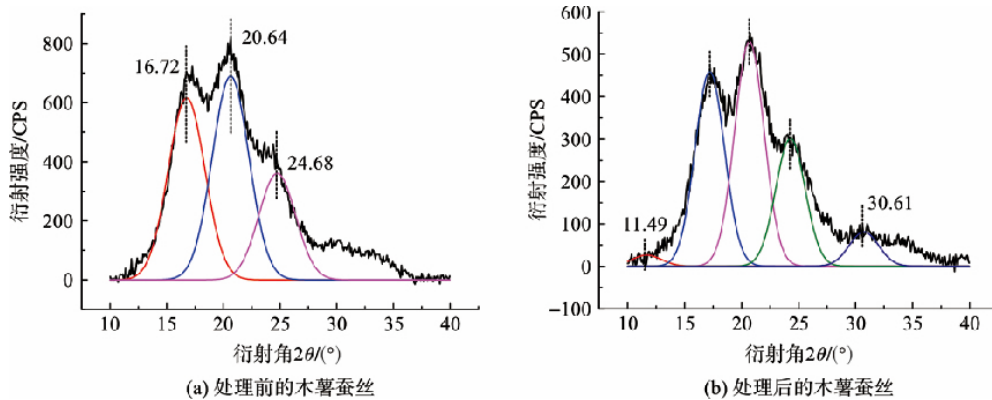


图4 木薯蚕丝处理前后的 X 射线衍射图

Fig. 4 The X-ray diffraction spectrum of cassava silk before and after treatment

3.2.4 木薯蚕丝的红外分析

图5分别为 HACC 处理木薯蚕丝前后的红外光谱图谱。由图5可知,HACC 改性处理后的木薯蚕丝的红外光谱的吸收峰较未处理之前增强了些许,如在 1624 cm^{-1} (酰胺 I^[26])、 1515 cm^{-1} (酰胺 II^[27]) 等;同时 HACC 改性处理的木薯蚕丝在 1480 cm^{-1} 处产生了吸收峰,说明 HACC 的改性处理使得木薯蚕

衍射图谱,其中 11.8° 附近为 α -螺旋结构的衍射峰,而 16.5° 、 20.2° 、 24.9° 、 30.9° 附近为 β -折叠结构的衍射峰。由图4可知,HACC 改性处理后的木薯蚕丝 X 射线衍射曲线大体上类似,但是其衍射峰却较之前上升了些许,如 HACC 改性处理后的木薯蚕丝在 11.49° 、 16.72° 、 20.64° 、 24.68° 、 30.61° 处较之前有较强的衍射特征峰。说明木薯蚕丝里的晶体形态结构产生了局部变化,可能是 HACC 改性处理后的木薯蚕丝纤维中的部分无规线团构象的丝蛋白分子链^[23-25]受到温度、HACC、柠檬酸、渗透剂(JFC)等因素的影响,向能量更低且更稳定的 β -折叠结构转变。

丝纤维上含有一些季铵基团,改变了木薯蚕丝纤维里的部分结构,使其结构更紧密且稳定。对比发现,它们在整体结构上没有明显差异,与木薯蚕丝 X 射线衍射及木薯蚕丝的 XPS 分析处理的结果大体上是一样的。

3.2.5 木薯蚕丝热失重性能分析

图6分别是木薯蚕丝处理前后的 TGA 曲线和

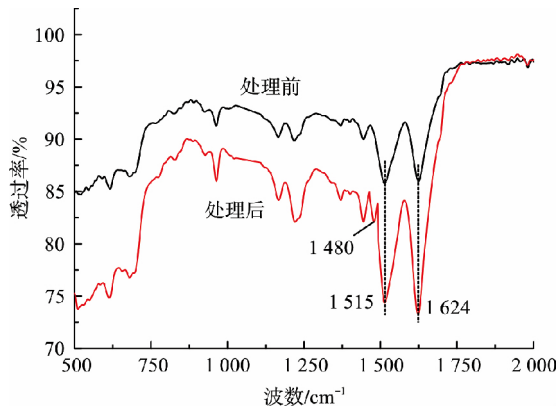


图 5 木薯蚕丝处理前后的红外光谱图

Fig. 5 The infrared spectrum of cassava silk before and after treatment

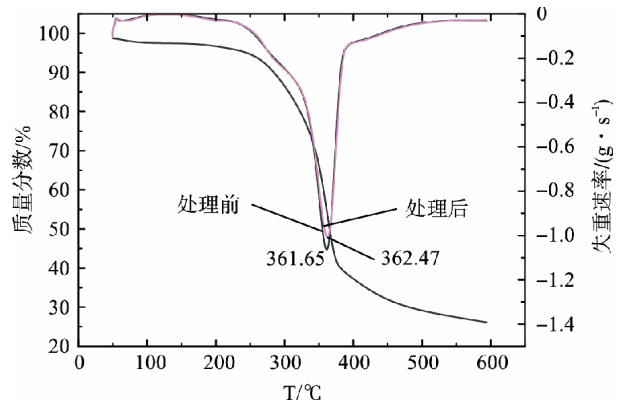


图 6 木薯蚕丝处理前后的 TGA 曲线和 DTG 曲线

Fig. 6 The TGA curve and DTG curve of cassava silk before and after treatment

DTG 曲线。由图 6 可知, HACC 处理前后的木薯蚕丝在 0~600 °C 出现了 2 个显著的质量损失。对应于木薯蚕丝 DTG 曲线上的 2 个热分解峰, HACC 处理后的木薯蚕丝受热分解产生的最大峰值温度相比之前略高, 可能是 HACC 对木薯蚕丝的改性处理使丝素蛋白中的部分结构发生变化, 使其更加紧密且稳定。

3.3 HACC 处理木薯蚕丝的工艺优化

3.3.1 木薯蚕丝抗菌整理工艺参数优选

依据表 1 将实验的工艺条件优化, 得到正交实验的抑菌率、白度及木薯蚕丝整理后的手感, 如表 3

表 3 正交实验结果

Tab. 3 Orthogonal experimental results

实验号	因子				实验方案	抑菌率/%		白度/%		手感	
	A	B	C	D		大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
1 [#]	6	0.2	20	40	A ₁ B ₁ C ₁ D ₁	85.39	88.98	63.47	65.57	★	★
2 [#]	6	0.5	30	60	A ₁ B ₂ C ₂ D ₂	87.47	89.23	67.90	69.93	★	★★
3 [#]	6	0.8	40	80	A ₁ B ₃ C ₃ D ₃	89.53	90.46	71.43	72.47	★	★
4 [#]	8	0.2	30	80	A ₂ B ₁ C ₂ D ₃	94.34	95.54	74.37	76.53	★	★
5 [#]	8	0.5	40	40	A ₂ B ₂ C ₃ D ₁	95.45	98.78	75.65	78.45	★★	★★
6 [#]	8	0.8	20	60	A ₂ B ₃ C ₁ D ₂	96.93	99.73	79.95	79.34	★★★★	★★★★
7 [#]	10	0.2	40	60	A ₃ B ₁ C ₃ D ₂	98.44	99.32	69.77	72.12	★★	★★
8 [#]	10	0.5	20	80	A ₃ B ₂ C ₁ D ₃	99.77	99.74	77.23	73.47	★	★
9 [#]	10	0.8	30	40	A ₃ B ₃ C ₂ D ₁	99.57	99.34	78.57	74.67	★★	★★

3.3.2 自然放置抗菌持久性

将抗菌处理后的木薯蚕丝分别自然放置不同的时间后, 测试其抗菌性能, 如表 5 所示。

从表 5 可知, 木薯蚕丝自然放置 6 周后, 木薯蚕丝对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率均大于 98%, 然而当木薯蚕丝自然放置 16 周后, 对金黄色葡萄球菌的抑菌率为 98%, 而对大肠杆菌的抑菌率

所示。由表 3 可知, 木薯蚕丝整理工艺的最佳工艺参数为: HACC 整理剂浓度为 8 g/L, 0.8% 渗透剂 (JFC) (相对木薯蚕丝质量百分比), 浸渍时间为 20 min, 浸渍温度为 60 °C。在此工艺条件下得到的抑菌率为 96.93% (大肠杆菌) 和 99.73% (金黄色葡萄球菌), 白度为 79.95% (大肠杆菌) 和 79.34% (金黄色葡萄球菌), 手感较好。另外从表 4 正交实验数据极差分析可知, 各因素对木薯蚕丝的抑菌率、白度及手感的影响次序为: HACC 整理剂浓度 > 渗透剂 (JFC) > 浸渍时间 > 浸渍温度。

虽下降为 90%, 仍达到了抗菌要求, 说明木薯蚕丝对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌有较好的抗菌持久性。

3.3.3 木薯蚕丝耐洗抗菌持久性

将抗菌芳香处理后的木薯蚕丝分别水洗 0 次、2 次、4 次、6 次、8 次、10 次、12 次后, 测试其抗菌性能, 如表 6 所示。

从表 6 可知, 未整理的木薯蚕丝对金黄色葡萄球

表4 正交实验数据极差分析

Tab.4 Range analysis of orthogonal experimental data

极差分析	抑菌率/%								白度/%							
	大肠杆菌				金黄色葡萄球菌				大肠杆菌				金黄色葡萄球菌			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
K_1	262.39	278.17	282.09	287.10	268.67	283.84	288.45	287.10	202.80	207.61	220.65	217.69	207.97	214.22	218.38	218.69
K_2	294.05	282.69	281.38	288.28	283.84	287.75	284.11	288.28	229.97	220.78	220.84	217.62	234.32	221.85	221.13	221.39
K_3	298.40	285.80	283.42	285.74	289.53	289.53	288.56	285.74	225.57	229.95	229.95	223.03	220.26	226.48	223.04	222.47
k_1	87.46	92.72	94.03	95.70	89.56	94.61	96.15	95.70	67.60	69.20	73.55	72.56	69.32	71.41	72.79	72.90
k_2	98.02	94.23	93.79	94.28	94.61	95.92	94.70	96.09	76.66	81.10	73.61	72.54	78.11	73.95	73.71	73.80
k_3	99.47	95.27	94.47	95.25	96.51	96.51	96.19	95.25	75.19	76.65	76.65	74.34	73.42	75.49	74.35	74.16
R	36.01	7.63	2.00	4.26	20.86	5.69	4.45	2.54	27.17	22.34	9.30	5.41	26.35	12.26	4.66	3.78

表5 木薯蚕丝放置不同周数的抑菌率

Tab.5 Antibacterial rate of cassava silk placed in different weeks

时间/周	抑菌率/%	
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
0	98.93	99.73
2	98.93	99.63
4	98.43	99.54
6	98.93	99.12
8	96.44	98.76
10	94.12	98.23
12	92.21	98.12
14	90.00	98.00
16	90.00	98.00

表6 木薯蚕丝整理前后的白度、抑菌率及手感

Tab.6 Whiteness, Inhibition rate and hand feeling of cassava silk before and after treatment

木薯蚕丝状态	白度/%	抑菌率/%		手感
		大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	
未整理	65.34	28.46	36.68	★
整理后	79.35	98.93	99.73	★★★★
水洗2次	-	97.23	99.23	-
水洗4次	-	96.56	98.89	-
水洗6次	-	96.61	97.27	-
水洗8次	-	95.24	96.84	-
水洗10次	-	94.73	96.25	-
水洗12次	-	93.51	95.72	-

菌和大肠杆菌有一定的抑菌作用,而经过抗菌/芳香整理后的木薯蚕丝的抑菌效果、白度及手感与未处理之前相比,均得到了不同程度的改善。木薯蚕丝水洗12次后,木薯蚕丝对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为93.51%和95.72%,说明木薯蚕丝对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌有较显著的抑菌效果。

4 结论

选用自制的壳聚糖季铵盐(HACC)整理剂改性处理木薯蚕丝,通过大量的实验确定了木薯蚕丝抗菌整理的最优工艺: HACC整理剂浓度为8 g/L, 0.8%渗透剂(JFC),浸渍时间为20 min,浸渍温度为60℃。在此工艺下处理的木薯蚕丝对金黄色葡萄球菌有较好的抗菌持久性,符合国家织物抗菌的优质要求,同时木薯蚕丝的改性整理也使其内部结构更加紧密且热稳定性增强。

参考文献:

- [1]SAJOMSANG W. Synthetic methods and applications of chitosan containing pyridylmethyl moiety and its quaternized derivatives: a review [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80(3): 631-647.
- [2]NO H K, MEYERS S P, PRINYAWIWATKUL W, et al. Applications of chitosan for improvement of quality and shelf life of foods: a review [J]. Journal of Food Science, 2007, 72(5): 87-100.
- [3]DOTTO G L, MOURA J M, CADAVAL T R S, et al. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 214(4): 8-16.
- [4]ALISHAHI A, AYDER M. Applications of chitosan in the seafood industry and aquaculture: a review [J]. Food & Bioprocess Technology, 2012, 5(3): 817-830.
- [5]KANG M L, CHO C S, YOO H S. Application of chitosan microspheres for nasal delivery of vaccines [J]. Biotechnology Advances, 2009, 27(6): 857-865.
- [6]CRINI G, BADOT P M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature [J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33(4): 399-447.

- [7] LIM S H , HUDSON S M. Application of a fiber-reactive chitosan derivative to cotton fabric as an antimicrobial textile finish [J]. *Carbohydrate Polymers* , 2004 , 56 (2) : 227-234.
- [8] SHIN Y , YOO D I , JANG J , et al. Molecular weight effect on antimicrobial activity of chitosan treated cotton fabrics [J]. *Journal of Applied Polymer Science* , 2001 , 80 (13) : 2495-2501.
- [9] 雷万学, 韩春亮, 赵雪萍, 等. 季铵盐型壳聚糖衍生物的合成与抗菌性能 [J]. *河南教育学院学报(自然科学版)* , 2010 , 19(2) : 18-21.
LEI Wanxue , HAN Chunliang , ZHAO Xueping , et al. Synthesis and antimicrobial activity of chitosan derivative with quaternary ammonium salts [J]. *Journal of Henan Institute of Education (Natural Science Edition)* , 2010 , 19(2) : 18-21.
- [10] ZHANG W , ZHU B , CHEN Y , et al. Application of chitosan quaternary ammonium salt to antibacterial finishing of *Bombyx mori* silk fabrics [J]. *Journal of Textile Research* , 2010 , 31(10) : 70-74.
- [11] JIA Z S , SHEN D F , XU W L , et al. Synthesis and antibacterial activities of quaternary ammonium salt of chitosan [J]. *Carbohydrate Research* , 2001 , 333(1) : 1-6.
- [12] 杨莹莹, 张旻爽, 田伟, 等. 天然木薯蚕丝脱胶工艺优化与性能分析 [J]. *现代纺织技术* , 2017 , 25(5) : 47-51.
YANG Yingying , ZHANG Minshuang , TIAN Wei , et al. Optimization of degumming process of and performance analysis of natural cassava silk [J]. *Advanced Textile Technology* , 2017 , 25(5) : 47-51.
- [13] 杨莹莹, 吕智宁, 田伟, 等. 木薯蚕丝结构与性能表征 [J]. *纺织学报* , 2017 , 38(6) : 1-5.
YANG Yingying , LÜ Zhining , TIAN Wei , et al. Structure and properties of cassava silk [J]. *Journal of Textile Research* , 2017 , 38(6) : 1-5.
- [14] 董凤春, 潘志娟, 贾永堂. 野蚕丝的结构和性能分析 [J]. *丝绸* , 2006(3) : 18-20.
DONG Fengchun , PAN Zhijuan , JIA Yongtang. Structure and properties of wild silk [J]. *Journal of Silk* , 2006(3) : 18-20.
- [15] 姜为青, 刘艳, 高小亮, 等. 凹凸胶体粒子改性蓖麻蚕丝的结构与抗菌性能研究 [J]. *现代纺织技术* , 2017 , 25(3) : 45-48.
JIANG Weiqing , LIU Yan , GAO Xiaoliang , et al. Study on structure and antibacterial property of castor silk modified by attapulgite colloid nanoparticles [J]. *Advanced Textile Technology* , 2017 , 25(3) : 45-48.
- [16] 岳新霞, 林海涛, 闫腾, 等. 葡聚糖纳米银的制备及其对丝绸织物的抗菌整理 [J]. *上海纺织科技* , 2014 , 42(8) : 22-25.
YUE Xinxia , LIN Haitao , YAN Teng , et al. Synthesis of silver nanoparticle by dextran and its application in antibacterial finish of silk fabric [J]. *Shanghai Textile Science and Technology* , 2014 , 42(8) : 22-25.
- [17] 吴小海, 李世琪, 郭玉良, 等. 多功能精练剂在棉机织布前处理工艺中的应用研究 [J]. *染整技术* , 2016 , 38(5) : 37-41.
WU Xiaohai , LI Shiqi , GUO Yuliang , et al. Study on the application of multi-functional scouring agent in cotton weaving pretreatment [J]. *Textile Dyeing and Finishing Journal* , 2016 , 38(5) : 37-41.
- [18] 张艳艳, 马启敏, 江志华. 壳聚糖季铵盐的合成及性质研究 [J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)* , 2005 , 35(3) : 459-462.
ZHANG Yanyan , MA Qimin , JIANG Zhihua. Studies on the synthesis and properties of chitosan quaternary ammonium Salts [J]. *Periodical of Ocean University of China* , 2005 , 35(3) : 459-462.
- [19] 孟小华, 杨建洲. 壳聚糖季铵盐抗菌剂的合成 [J]. *纸和造纸* , 2009 , 28(8) : 41-44.
MENG Xiaohua , YANG Jianzhou. Synthesis of antimicrobial-quaternary ammonium salt of chitosan [J]. *Paper and Paper Making* , 2009 , 28(8) : 41-44.
- [20] 陈锡其, 欧骏, 程建华, 等. 壳聚糖季铵化衍生物结构表征及特性研究 [J]. *香料香精化妆品* , 2011(6) : 19-21 , 24.
CHEN Xiqi , OU Jun , CHENG Jianhua , et al. Study on Structure characterizations and properties of quaternized derivatives of chitosan [J]. *Flavour Fragrance Cosmetics* , 2011(6) : 19-21 , 24.
- [21] 林友文, 林青, 蒋智清, 等. 羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖的制备及其吸湿、保湿性能 [J]. *应用化学* , 2002 , 19(4) : 351-354.
LIN Youwen , LIN Qing , JIANG Zhiqing , et al. Preparation , moisture adsorbability and retentivity of 2-Hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride chitosan [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry* , 2002 , 19(4) : 351-354.
- [22] 廖珊, 曾甜, 李军, 等. 棉织物的壳聚糖季铵盐抗菌整理 [J]. *印染* , 2013 , 39(20) : 16-19.
LIAO Shan , ZENG Tian , LI Jun , et al. Antibacterial finish of cotton fabrics with quaternary ammonium salt of chitosan [J]. *Dyeing and Finishing* , 2013 , 39(20) : 16-19.
- [23] 凌新龙, 林海涛, 冀彩萍, 等. 家蚕丝用琥珀酸脱胶的工艺条件优化试验 [J]. *蚕业科学* , 2017 , 43(2) : 282-287.
LING Xinlong , LIN Haitao , JI Caiping , et al. Process optimization for degumming *bombyx mori* silk with succinic acid [J]. *Science of Sericulture* , 2017 , 43(2) : 282-287.

- [24]路艳华,陈宇岳,张伟,等.壳聚糖季铵盐处理柞蚕丝的结构与热性能[J].蚕业科学,2008,34(3):482-485.
LU Yanhua, CHEN Yuyue, ZHANG Wei, et al. Structure and thermal property of tussah silk treated with quaternary ammonium salt of chitosan [J]. Science of Sericulture, 2008, 34(3): 482-485.
- [25]袁青青,姚晋荣,邵正中,等.蚕丝纤维/丝蛋白复合材料力学性能的优化[J].高分子学报,2011(11):1329-1335.
YUAN Qingqing, YAO Jinrong, SHAO Zhengzhong, et al. Improving the mechanical properties of silk fiber/fibroin composites by interfacial modification [J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(11): 1329-1335.
- [26]周小进,董雪.不同脱胶方法对蚕丝性能的影响分析[J].针织工业,2013(4):44-48.
ZHOU Xiaojin, DONG Xue. An analysis on the influence of different degumming methods on silk properties [J]. Knitting Industry, 2013(4): 44-48.
- [27]高香芬,左保齐.不同脱胶方法对蚕丝机械性能的影响[J].丝绸,2008(12):30-33.
GAO Xiangfen, ZUO Baoqi. Influence of different degumming method on silk mechanical property [J]. Journal of Silk, 2008(12): 30-33.