

DOI: 10.13475/j.fzxb.20171006407

季铵化改性壳聚糖在羊毛织物酸性染料染色中的应用

车秋凌^{1,2}, 辛梅华^{1,2}, 李明春^{1,2}, 陈 帅^{1,2}

(1. 华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 362021; 2. 华侨大学 环境友好
功能材料教育部工程中心, 福建 厦门 362021)

摘要 为改善中性条件下羊毛酸性染料染色效果,以 3 种不同分子量(1 万、5 万、10 万)的壳聚糖(CS)为原料,采用甲醛甲酸法合成 N,N,N-三甲基壳聚糖(TMC),再在其—OH 上引入三聚氯氰,合成 O-一氯均三嗪-TMC(MCT-TMC),并借助红外光谱进行表征。将产物应用于羊毛织物的酸性染料染色中,讨论了壳聚糖分子量及衍生物用量对羊毛织物酸性染料染色的影响。结果表明,MCT-TMC 的染色加深效果明显优于 TMC,随着壳聚糖分子量的增加,壳聚糖衍生物整理的织物上染率、固色率、K/S 值、色牢度和抑菌率均有提高,而对强力影响不大。使用分子量为 10 万的壳聚糖制得的 MCT-TMC,其用量为 2% (o. w. f) 时,改性羊毛织物的染色性能最佳,上染率为 95.5%,固色率为 91.7%,K/S 值为 12.2,对大肠杆菌的抑菌率为 82.4%,对金黄色葡萄球菌的抑菌率为 84.2%。

关键词 壳聚糖; 季铵盐; 羊毛; 酸性染料; 增染

中图分类号: TS 193.5; O 636.1 文献标志码: A

Application of quaternization modified chitosan in dyeing of wool fabric with acid dye

CHE Qiuling^{1,2}, XIN Meihua^{1,2}, LI Mingchun^{1,2}, CHEN Shuai^{1,2}

(1. College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen, Fujian 362021, China;
2. Engineering Research Center of Environment Friendly Functional Materials,
Ministry of Education, Huaqiao University, Xiamen, Fujian 362021, China)

Abstract In order to improve the dyeing effect of wool fabric using acid dye under neutral condition, chitosan (CS) of three different molecular weights (100 000, 50 000 and 10 000) was used to synthesize N,N,N-trimethyl chitosan (TMC) by formaldehyde-formic acid method. Then it was reacted with cyanuric chloride to prepare the final product O-monochlorotrazinyl-N,N,N-trimethyl chitosan (MCT-TMC). FT-IR was used to characterize the products. The dyeing effects of wool fabric by acid dye were discussed by changing the molecular weight and consumption of the chitosan derivatives. The results show that the dye effect of wool fabric treated by MCT-TMC are far better than that by TMC. The molecular weight of chitosan derivatives is positively related to the dyeing rate, fixation rate, K/S value, color fastness and antimicrobial activity of wool fabrics, but it has little effect on the fabric strength. When the raw material molecular weight of MCT-TMC is 100 000 and its consumption is 2% (o. w. f), the modified wool fabric has optimum performance. The dyeing rate is 95.5%, the fixation rate is 91.7%, the K/S value is 12.2, and the inhibition rates against *E. coli* and *S. aureus* are 82.4% and 84.2%, respectively.

Keywords chitosan; quaternary ammonium salt; wool; acid dye; dyeing improvement

收稿日期: 2017-10-19 修回日期: 2018-07-05

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2016J01234); 福建省海洋高新技术产业发展专项项目(闽海洋高新[2015]22号)

第一作者简介: 车秋凌(1988—),女,博士生。主要研究方向为功能高分子。

通信作者: 李明春, E-mail: mcli@hqu.edu.cn.

羊毛的鳞片层是由角质化的扁平状细胞通过细胞间质黏结而成,是羊毛纤维的外保护层^[1]。鳞片层包覆在羊毛表面,对羊毛染色性能起到一定负面影响,主要表现在 2 个方面:一是鳞片层妨碍了染料向羊毛纤维内部的扩散,对染料的吸附上染起到阻碍作用;二是羊毛鳞片层最外层具有疏水性,不易润湿,对染料的吸附和扩散也起到阻碍作用^[2]。羊毛织物常用酸性染料进行染色。一般情况下,酸性染料对羊毛进行染色需在羊毛的等电点以下进行,加入助剂或者对羊毛纤维进行改性可以增加羊毛的上染性能^[3-4]。

壳聚糖及其衍生物在纺织工业中广泛用于提高抗菌性能、增加染色性能和废水处理等^[5-7]。用于羊毛织物增染主要原理是壳聚糖为碱性阳离子多糖,降低羊毛织物表面电负性,有利于阴离子染料与羊毛织物的吸附和结合;壳聚糖在染色过程中有较多的活性部位,可在织物表面形成一层阳离子薄膜,有助于染料吸附在织物表面^[8]。甄莉莉等^[9]将 2-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖 (HTCC) 用于羊毛织物酸性染料染色中,在酸性条件下,HTCC 的加入提高了酸性染料的上染速度、上染率及色牢度。沈加加等^[10]利用壳聚糖对羊毛进行预处理,在酸性条件下使用与羊毛织物亲和力较低的栀子蓝色素进行染色,得到了良好的染色效果,并初步探讨了其染色机制。Jocic 等^[11]首先对羊毛进行低温等离子体改性和壳聚糖改性,再使用酸性红 27 对羊毛织物进行染色,结果表明,经改性的羊毛织物增染效果明显,但是最终的上染率仅达到 35%。综上,壳聚糖及其衍生物在染色中作为预处理整理剂,在酸性浴中可提高羊毛织物的染色性能,但在中性浴中单独使用的报道较少,并且染色效果不理想。如果壳聚糖及其衍生物在中性条件下能对羊毛产生良好的增染效果,则染液无需再加入其他助剂,可有效减轻环境负担,同时降低羊毛织物因助剂产生的强力损失。

本文首先对壳聚糖 (CS) 进行季铵化改性,合成 N,N,N-三甲基壳聚糖 (TMC)^[12],再与三氯均三嗪进行反应,合成具有水溶性的 O-氯均三嗪-TMC (MCF-TMC)。将合成产物在中性条件下应用于羊毛织物酸性染料染色中,研究了壳聚糖分子量及其衍生物 MCT-TMC 用量对羊毛织物染色性能的影响,并测定了染色后织物的色牢度、强力及抑菌率。

1 实验部分

1.1 材料

羊毛织物(泰安昊杰纺织品有限公司);酸性大

红 3R(邢台欧诺化工);壳聚糖(CS,分子量分别为 10 万、5 万、1 万,浙江澳兴生物技术有限公司);甲醛、乙醇、乙醚、醋酸、过氧化氢、氢氧化钠、氯化钠(国药集团化学试剂有限公司);甲酸、碘甲烷(山东西亚化学工业有限公司);N-甲基-2-吡咯烷酮、三聚氰氨、酵母浸粉、蛋白胨、琼脂(上海阿拉丁生化科技有限公司);大肠杆菌、金黄色葡萄球菌(泉州市鲤城区卫生防疫站)。

1.2 仪器设备

IS50 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);UV-3100PC 型紫外分光光度计(上海美谱达仪器有限公司);MLS-3750 型全自动灭菌锅(日本三洋公司);SPH-211C 型全温摇床、SPA-111R 型恒温摇床(上海世平实验设备有限公司);SHP-150 型生化培养箱(上海森信实验仪器有限公司);SW-CJ-1F 型洁净工作台(苏州净化设备有限公司);YG(B)031PL 型台式电子织物顶破强力机(温州大荣纺织仪器有限公司);SW12 A-1 型耐洗色牢度试验机、Y571D 型摩擦牢度测试仪(温州方圆仪器有限公司);Datacolor 800 测色仪(德塔颜色科技苏州有限公司);CTA 评定沾色用灰卡(中国纺织科学研究院、纺织工业标准化研究所)。

1.3 MCT-TMC 的制备

量取 15 mL 甲酸加入 45 mL 蒸馏水中,准确称取 5 g 壳聚糖加入混合溶液中,搅拌至完全溶解,将 30 mL 37% 甲醛溶液缓缓加入混合物中,于 70 °C 条件下反应 118 h。使用 40% 氢氧化钠溶液调节反应产物的 pH 值至产物完全沉淀,抽滤,使用蒸馏水多次洗涤去除残余小分子,烘干得到 N,N-二甲基壳聚糖 (DMC)。在溶有 2 g DMC 的 100 mL N-甲基-2-吡咯烷酮溶液中迅速加入 16 mL 碘甲烷,于 40 °C 条件下遮光反应 120 h 后加入 100 mL 乙醇/乙醚(体积比为 1:1)混合溶液使产物固体析出,使用乙醇/乙醚混合液洗涤至产物呈白色或者淡黄色,用 1% 氯化钠溶液透析至产物呈透明胶体,再使用二次水透析后,经冷冻干燥得到 TMC。

取 0.4 g 氢氧化钠于 10 mL 蒸馏水中溶解,置于冰浴中降温;称取 0.9 g 三聚氰氨,分 3 次加入氢氧化钠溶液中,同时伴随加入少量碎冰,在冰浴条件下反应 1~2 h,至 pH 值保持在 8~10,得溶液 1。使用 20 mL 蒸馏水溶解 0.2 g TMC,用滴管加入溶液 1 中,随即加入 0.2 g 氢氧化钠,于 30 °C 反应 12 h。使用二次水对反应完成的溶液进行透析后进行冷冻干燥,得 O-氯均三嗪-N,N,N-三甲基壳聚糖。合成反应如图 1 所示。

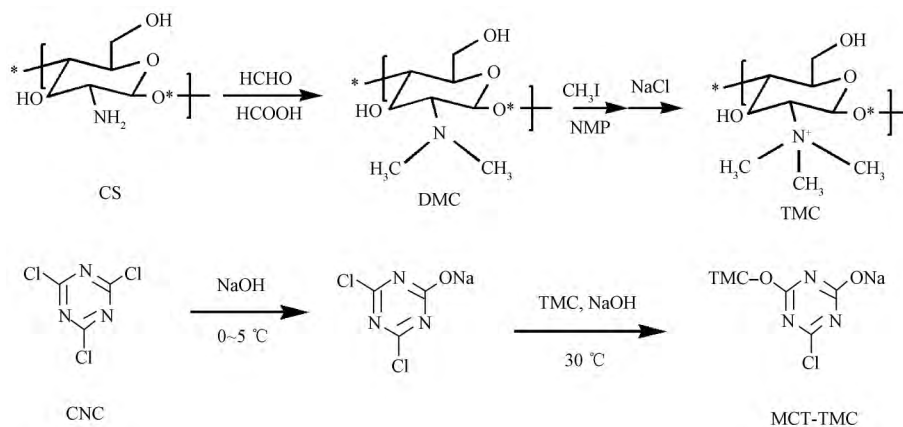


图 1 MCT-TMC 的合成路线
Fig. 1 Synthesis of MCT-TMC

1.4 羊毛的酸性染料染色工艺

皂洗工艺: 浴比为 1:25 织物在 2 g/L 洗涤剂中于 95 °C 条件下洗涤 10 min。

双氧水预处理工艺: 浴比为 1:25 织物在 18 g/L 双氧水和 2 g/L 硅酸钠于 70 °C 弱碱性浴中预处理 1 h。

羊毛织物酸性染料染色标准染色工艺为: 浴比 1:20, 织物置于 50 °C 水中浸渍 15 min, 加入 2% (o. w. f) 染料及 4% (o. w. f) HAc, 升温至 95 °C, 保温 45 min, 50 °C 温水洗 1 次, 冷水洗 2 次, 烘干。

壳聚糖衍生物对羊毛织物酸性染料染色工艺为: 浴比 1:20 织物于 50 °C 水中浸渍 15 min 后加入壳聚糖衍生物, 保温 1 h, 加入 2% (o. w. f) 染料, 升温至 95 °C, 保温 45 min, 降温后 50 °C 温水洗 1 次, 冷水洗 2 次, 烘干。

1.5 产物的结构测试

采用 IS50 型傅里叶变换红外光谱仪, 使用压片法对 CS、TMC 和 MCT-TMC 进行表征。

1.6 织物的上染率和固色率测试

根据朗伯比尔定律测试织物的上染率和固色率, 即在一定波长下, 染料的浓度和吸光度成正比, 通过测试染料的吸光度得到染料相应的浓度。首先配制不同浓度的标准液, 用 UV-3100PC 型紫外分光光度计测得最大吸收波长为 515 nm, 在最大吸收波长下测得各浓度染液的吸光度并建立标准曲线。测试初始染液及残液的吸光度, 可得相应染液浓度, 并计算上染率及固色率, 计算公式如下:

$$D = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

$$F = \frac{A_0 - A_2}{A_0} \times 100\%$$

式中: D 为上染率, %; F 为固色率, %; A_0 为染色原液质量浓度, g/L; A_1 为染色后染液质量浓度, g/L;

A_2 为洗涤后染液质量浓度, g/L。

1.7 织物的 K/S 值测试

使用 Datascolor 800 测色仪测试染色后单层试样表面得色深度 K/S 值。

1.8 织物的强力测试

使用 YG(B) 031PL 型台式电子顶破强力机, 根据 GB/T 19976—2005 《纺织品 顶破强力的测定 钢球法》测定织物的强力。测试条件: 温度为 (20 ± 2) °C, 相对湿度为 (65 ± 3) %, 钢球直径为 25 mm, 样本数量为 5。

1.9 织物的色牢度测试

使用 Y571D 型摩擦牢度测试仪, 根据 GB/T 3920—2008 《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》测定织物的耐摩擦色牢度。

使用 SW12 A-1 型耐洗色牢度试验机, 根据 GB/T 3921—2008 《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》测定织物的耐皂洗色牢度。测试条件: 皂液质量浓度为 5 g/L, 温度为 (40 ± 2) °C, 时间为 30 min, 贴衬织物符合 GB 11404—1989 《纺织品 色牢度试验 多纤维标准贴衬织物规格》。

牢度评级根据 GB 251—2008 《评定沾色用灰色样卡进行》。

1.10 织物的抑菌率测试

根据 AATCC 100—2004 《抗菌纺织品的评价方法》测定织物的抑菌率。实验菌种为大肠杆菌 (ATCC 43895) 和金黄色葡萄球菌 (ATCC 6538), 织物质量为 (1 ± 0.005) g, 接种 (1 ± 0.1) mL 活菌浓度为 $(1 \sim 5) \times 10^5$ CFU/mL 的菌液, 在 (37 ± 2) °C 条件下培养 2 h, 取 50 μ L 稀释到 600 ~ 6 000 CFU/mL 的菌液于琼脂板上均匀涂覆, 在 37 °C 的培养箱中培养 19 ~ 37 h, 计算平板上的菌落数, 根据稀释倍数算出稀释前的菌落数, 据此计算抑菌率。样本容量为

3. 织物的抑菌率计算公式为

$$I = \frac{B_0 - B}{B_0} \times 100\%$$

式中: I 为抑菌率, %; B_0 为空白样菌落数, CFU; B 为整理后织物菌落数, CFU。

2 结果与讨论

2.1 产物的化学结构分析

图 2 示出 CS、TMC 和 MCT-TMC 的红外光谱。相比 CS 的红外谱线, TMC 的红外谱线发生以下变化: $1\ 480\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的 CH_3 的 C—H 弯曲振动吸收峰; $1\ 590\ \text{cm}^{-1}$ 处左右的一 NH_2 峰基本消失, 证明形成了一 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 。MCT-TMC 的红外谱线在 $1\ 568$ 、 $816\ \text{cm}^{-1}$ 处出现明显的新吸收峰, 是三嗪环上的 C=N 振动谱带, $1\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 左右为三嗪环上 C—Cl 的伸缩振动峰, 强度不大, 因大部分 C—Cl 与 TMC 发生反应^[13], 由红外谱图说明已成功合成 MCT-TMC。

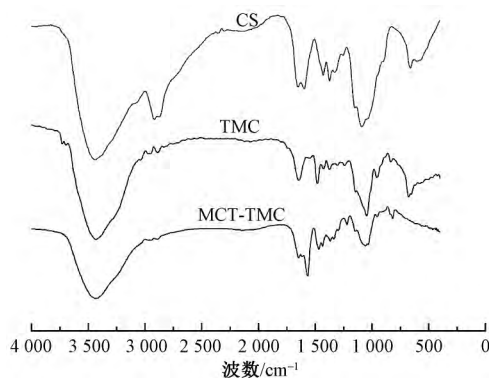


图 2 CS、TMC 和 MCT-TMC 的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of CS, TMC and MCT-TMC

2.2 壳聚糖用量对羊毛染色的影响

根据 1.4 节羊毛的酸性染料染色工艺, 加入不同用量的相对分子质量为 10 万的 TMC 及 MCT-TMC 进行染色, 测试其上染率、固色率及 K/S 值, 并与未加助剂及标准方法染色的羊毛进行对比, 结果如表 1 所示。

由表 1 可见, 随着壳聚糖用量的增加, TMC 及 MCT-TMC 对羊毛染色的上染率、固色率及 K/S 值都是先上升后下降。这是因为羊毛分子在中性浴中带负电荷, 酸性染料也属于阴离子型染料, 织物与染料之间存在斥力, 不易结合, 所以一般情况下, 羊毛酸性染料染色会加入一定量的酸, 使染浴 pH 值在羊毛的等电点以下, 使羊毛分子带上正电, 减少染料与羊毛之间的静电作用, 有利于染料与织物的结合。而本文实验合成的 TMC 及 MCT-TMC 均为阳离子高

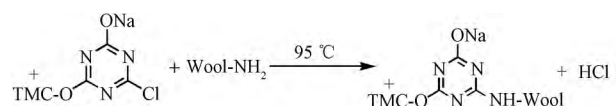
表 1 壳聚糖用量对羊毛染色性能的影响

Tab. 1 Effect of concentration of finishing agent on dyeing properties of wool fabric

助剂	壳聚糖用量/(% (o. w. f))	上染率/%	固色率/%	K/S 值
无	0	28.7	3.6	0.4
HAc	4	95.4	82.3	10.5
	1	35.5	14.0	0.9
	2	47.4	35.3	1.4
	3	54.9	50.8	2.3
	4	58.5	55.5	2.8
TMC	5	49.8	46.1	1.9
	1	71.0	64.2	5.1
	2	95.5	91.7	12.2
	3	95.2	91.9	12.3
	4	93.2	85.2	11.2
MCT-TMC	1	71.0	64.2	5.1
	2	95.5	91.7	12.2
	3	95.2	91.9	12.3
	4	93.2	85.2	11.2

分子, 加入染浴中, 中性条件下即可与羊毛结合, 减少纤维上所带的负电荷, 增加染料和纤维的亲合力。先将织物与 TMC 或 MCT-TMC 反应, 使 TMC 及 MCT-TMC 覆盖在纤维表面, 在纤维表面增加一 $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 可以作为酸性染料的“染座”, 酸性染料吸附在 TMC 或 MCT-TMC 层上形成离子键结合, 与纤维内部形成较大的浓度差, 有利于染料扩散到纤维内部^[14]。然而, 当加入 TMC 或 MCT-TMC 到一定用量时, 羊毛织物的上染率、固色率及 K/S 值开始下降。这是因为 TMC 或 MCT-TMC 分子在纤维表面富集, 形成一层壳聚糖薄膜, 阻碍了染料分子向纤维内部扩散^[15], 同时纤维上吸附的 TMC 及 MCT-TMC 达到一定量, 会产生静电力排斥壳聚糖衍生物的吸附, 更多的壳聚糖衍生物留在溶液中与染料结合, 与织物纤维形成竞染关系。综上所述, TMC 对羊毛酸性染料染色的最佳用量为 4% (o. w. f), MCT-TMC 对羊毛酸性染料染色的最佳用量为 2% (o. w. f)。

加入 TMC 对羊毛进行酸性染料染色, 上染率、固色率及 K/S 值远高于不加任何助剂的情况, 但是与在酸性条件下染色效果差距较大, 而加入 MCT-TMC 之后上染率和酸性条件下的染色效果相近, 固色率和 K/S 值有所提高。这主要是因为 MCT-TMC 与织物反应会产生 HCl, 在酸性条件下, 羊毛分子带上正电, 有利于羊毛分子与酸性染料结合, 反应方程式如图 3 所示。同时部分染料分子与 MCT-TMC 上的一 $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 结合, 也提高了羊毛织物的染色性能。



注: W 为羊毛。

图 3 MCT-TMC 与羊毛织物的反应

Fig. 3 Reaction between MCT-TMC and wool

2.3 壳聚糖分子量对羊毛染色的影响

在 2.2 节中得出的染色最佳用量下,按照 1.4 节羊毛的酸性染料染色工艺,选择不同壳聚糖分子量制得的 TMC 及 MCT-TMC 进行染色,其上染率、固色率及 K/S 值见表 2。可见,随着壳聚糖分子量的增大,上染率、固色率及 K/S 值略有增大,TMC 染色受分子量影响较 MCT-TMC 大。这可能是因为 TMC 与羊毛织物是以分子间作用力结合,分子量较小的 TMC 比较容易从羊毛纤维上脱落到染浴中,造成上染率降低;而 MCT-TMC 与羊毛织物以共价键结合,受分子量影响较小。

表 2 壳聚糖分子量对羊毛织物染色性能的影响

Tab.2 Effect of molecular weight of chitosan on dyeing properties of wool fabrics

助剂种类	壳聚糖分子量/万	上染率/%	固色率/%	K/S 值
TMC	1	54.4	52.7	2.6
TMC	5	55.6	53.5	2.7
TMC	10	58.5	55.5	2.8
MCT-TMC	1	94.6	91.1	11.7
MCT-TMC	5	95.0	91.2	11.7
MCT-TMC	10	95.5	91.7	12.2

2.4 羊毛织物的色牢度

对 2.3 节中整理的羊毛织物进行色牢度测试,结果如表 3 所示。可见,经壳聚糖衍生物整理的羊毛织物的耐摩擦色牢度较标准方法染色的略有下降,耐水洗牢度与标准方法染色相近,这是因为部分染料与 TMC 和 MCT-TMC 上的 $-N(CH_3)_3^+$ 以离子键结合,随 TMC 或者 MCT-TMC 从纤维上脱落而脱落。MCT-TMC 整理织物的色牢度比 TMC 整理织物的好,因为 MCT-TMC 与纤维结合的牢度高于 TMC。分子量较高的壳聚糖衍生物整理后的羊毛织物牢度略高,因为其羊毛织物的分子间作用力较大。

表 3 羊毛织物的色牢度

Tab.3 Color fastness of wool fabrics

助剂种类	壳聚糖分子 子量/万	耐摩擦色牢度/级		耐水洗色牢度/级	
		干摩擦	湿摩擦	变色	沾色
无		5	4~5	4	4
HAc		5	4~5	4	4
TMC	1	4	3~4	4	4
TMC	5	4	3~4	4	4
TMC	10	4	4	4	4
MCT-TMC	1	4	4	4	4
MCT-TMC	5	4	4	4	4
MCT-TMC	10	4~5	4~5	4	4

2.5 羊毛织物的强力

对 2.3 节中整理羊毛织物的强力进行测试,结果如表 4 所示。采用普通染色方法染色的织物强力

略有下降,因为高温和助剂会造成一定的纤维损伤。用壳聚糖季铵盐整理的羊毛织物染色之后强力较空白样仍有所提升,因为壳聚糖季铵盐在羊毛纤维表面形成一层“保护膜”,减少了纤维的损伤,并且增加了织物的强力^[16]。MCT-TMC 整理的羊毛织物强于 TMC 整理的羊毛织物,结合上面染色数据分析,可能是因为 MCT-TMC 与羊毛纤维结合的量更多,结合牢度更大,对织物强力性能的提高更为显著。

表 4 羊毛织物的强力

Tab.4 Strength of wool fabrics

助剂种类	壳聚糖分子量/万	强力/N
无	-	998.5
HAc	-	993.3
TMC	1	1 049.7
TMC	5	1 056.1
TMC	10	1 054.1
MCT-TMC	1	1 113.7
MCT-TMC	5	1 116.5
MCT-TMC	10	1 124.3

注:未染色羊毛的强力为 1 011.8 N。

2.6 羊毛织物的抗菌性

对 2.3 节中染色的羊毛织物进行抗菌测试(其中染色前样品不加入染料,其余整理条件相同),结果如表 5 所示。

表 5 羊毛织物的抗菌性

Tab.5 Antibacterial properties of wool fabrics

助剂种类	壳聚糖分子 量/万	抑菌率/(% (染色前))		抑菌率/(% (染色后))	
		大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
HAc		0	0	0	0
TMC	1	95.3	98.2	63.1	65.5
TMC	5	96.8	98.5	66.9	68.3
TMC	10	98.3	99.1	69.7	71.8
MCT-TMC	1	95.7	97.2	75.4	78.2
MCT-TMC	5	95.9	98.0	78.9	80.6
MCT-TMC	10	98.6	99.8	82.4	84.2

可以看出,TMC 及 MCT-TMC 整理均赋予羊毛织物一定的抗菌性,对金黄色葡萄球菌的抗菌性优于对大肠杆菌的抗菌性,MCT-TMC 整理的羊毛织物抗菌性较 TMC 整理的抗菌性好。但是,经过染色之后,织物的抗菌性均有明显下降。这是因为 TMC 及 MCT-TMC 为壳聚糖季铵盐,主要靠与细菌表面的负电荷发生静电作用,破坏细菌结构,达到抗菌的作用。金黄色葡萄球菌表面比大肠杆菌表面带有更多的正电荷,所以对金黄色葡萄球菌抗菌性更好^[17]。MCT-TMC 整理织物的抗菌性能优于 TMC 整理织物,因为 MCT-TMC 中引入的一氯均三嗪基团具有疏水性,与细胞膜上疏水性磷脂膜结合,提高了其抗

菌性^[18]。染色之后,壳聚糖季铵盐表面的部分正电荷与阴离子型酸性染料结合,表面的电荷密度降低,抗菌性能有一定程度的降低^[19]。

3 结 论

1) 合成 N,N,N-三甲基壳聚糖(TMC)和 O-一氯均三嗪-N,N,N-三甲基壳聚糖(MCT-TMC),通过红外光谱证明成功合成产物。将产物在中性条件下应用于羊毛酸性染料染色中,上染率、固色率及 K/S 值随着 TMC 和 MCT-TMC 的用量增加呈先上升后下降趋势,TMC 整理的最佳用量为 4% (o. w. f),MCT-TMC 的最佳整理用量为 2% (o. w. f),经 MCT-TMC 整理的羊毛织物染色性能明显优于 TMC 整理的羊毛织物。

2) 不同壳聚糖分子量制备的 TMC 和 MCT-TMC 对羊毛酸性染料染色的各项性能测试结果表明,随着分子量的增加,织物的上染率、固色率、K/S 值、色牢度均有提高,对织物强力影响不大。

3) 染色后的羊毛织物的抑菌率较染色前有所下降,经 TMC 预处理的羊毛织物的抑菌率下降更多,经 MCT-TMC 预处理的羊毛织物染色后的抑菌率仍可达 80% 以上。

FZXB

参考文献:

- [1] 邓雄波. 羊毛纱线盐缩处理及高锰酸钾氧化防毡缩研究[D]. 上海: 东华大学, 2010: 1-3.
DENG Xiongbo. Study on salt-shrinking treatment and anti-felting finishing of wool yarns by potassium permanganate [D]. Shanghai: Donghua University, 2010: 1-3.
- [2] DEMIR A, ARIK B, OZDOGAN E, et al. The comparison of the effect of enzyme, peroxide, plasma and chitosan processes on wool fabrics and evaluation for antimicrobial activity [J]. *Fibers & Polymers*, 2010, 11(7): 989-995.
- [3] SUN S S, CHEN N, YAO F, et al. Applying syntan to improve the solid effect of silk/wool blends dyed with acid dyes [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 441: 342-345.
- [4] NAGASHIMA N, TAKAGISHI T, HAMADA K, et al. Dyeability of acid dyes on wool fabrics treated with an oxidizing agent and an enzyme [J]. *Fiber*, 2009, 65(10): 267-275.
- [5] PERIOLATTO M, FERREO F, VINEIS C, et al. Multifunctional finishing of wool fabrics by chitosan UV-grafting: an approach [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98(1): 624-629.
- [6] SADEGHI-KIAKHANI M, SAFAPOUR S. Eco-friendly dyeing of treated wool fabrics with reactive dyes using chitosanpoly(propylene imine) dendreimer hybrid [J]. *Clean Technologies & Environmental Policy*, 2015, 17(4): 1019-1027.
- [7] GUO F, ZHANG M, GAO Y, et al. Modified nanoparticles with cell-penetrating peptide and amphipathic chitosan derivative for enhanced oral colon absorption of insulin: preparation and evaluation [J]. *Drug Delivery*, 2016, 23(6): 2003.
- [8] PASCUAL E, JULIA M R. The role of chitosan in wool finishing [J]. *Journal of Biotechnology*, 2001, 89(2/3): 289-296.
- [9] 甄莉莉, 付小蓉, 程坚, 等. 经壳聚糖季铵盐整理的羊毛织物酸性染料染色性能 [J]. *纺织学报*, 2014, 35(8): 59-63.
ZHEN Lili, FU Xiaorong, CHENG Jian, et al. Dyeing properties of HTCC treated wool fabrics with acid dyes [J]. *Journal of Textile Research*, 2014, 35(8): 59-63.
- [10] 沈加加, 高普, 杨颖, 等. 栀子蓝上染壳聚糖处理羊毛的染色动力学 [J]. *纺织学报*, 2014, 35(11): 85-88.
SHEN Jiajia, GAO Pu, YANG Ying, et al. Dyeing dynamics of gardenia blue on wool pretreated with chitosan [J]. *Journal of Textile Research*, 2014, 35(11): 85-88.
- [11] JOCIC D, VILCHEZ S, TOPALOVIC T, et al. Effect of low-temperature plasma and chitosan treatment on wool dyeing with Acid Red 27 [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97(6): 2204-2214.
- [12] 王朝, 辛梅华, 李明春, 等. O-乙酰化壳聚糖季铵盐的合成及其抗菌活性研究 [J]. *功能材料*, 2013, 44(15): 2148-2151.
WANG Chao, XIN Meihua, LI Mingchun, et al. Synthesis and antibacterial activity of O-acetylated chitosan quaternary ammonium salt [J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(15): 2148-2151.
- [13] 周斌. 一氯三嗪-β-环糊精的合成工艺及色谱分离研究 [D]. 天津: 天津大学, 2007: 54-57.
ZHOU Bin. Study on Synthesis and chromatographic separation of monochlorotriazinyl-β-cyclodextrins [D]. Tianjin: Tianjin University, 2007: 54-57.
- [14] JOCIC D, VILCHEZ S, TOPALOVIC T, et al. Chitosan/acid dye interactions in wool dyeing system [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 60(1): 51-59.
- [15] 王辉. 壳聚糖用量对羊毛纤维染色性能的影响 [J]. *毛纺科技*, 2016, 44(10): 45-48.
WANG Hui. Influences of properties of wool fabrics dyeing finished by different concentrations of chitosan [J]. *Wool Textile Journal*, 2016, 44(10): 45-48.
- [16] AHAN G, DEMIR A, GOKCE Y. Improving certain

properties of wool fibers by applying chitosan nanoparticles and atmospheric plasma treatment [J]. *Fibers & Polymers* ,2016 ,17(7) : 1007 – 1012.

[17] ZHOU Jingrun , XIN Meihua , LI Mingchun. Research progress of preparation of chitosan quaternary ammonium salt and its application [J]. *Chemical Industry & Engineering Progress* ,2008 ,27(5) : 679 – 686.

[18] LANCIOTTI R , BELLETTI N , PATRIGNANI F , et al. Application of hexanal , (E) -2-hexenal , and hexyl acetate to improve the safety of fresh-sliced apples [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry* , 2003 , 51(10) : 2958 – 2963.

[19] LIM S H , HUDSON S H. Application of a fibre-reactive chitosan derivative to cotton fabric as a zero-salt dyeing auxiliary [J]. *Coloration Technology* , 2004 , 120(3) : 108 – 113.

(上接第 85 页)

[15] 柴丽琴 , 邵建中 , 周岚 , 等. 栀子黄在棉织物上的染色动力学研究 [J]. *纺织学报* ,2010 ,31(9) : 56 – 61.

CHAI Liqin , SHAO Jianzhong , ZHOU Lan , et al. Dyeing kinetics of gardenia yellow on cotton [J]. *Journal of Textile Research* ,2010 ,31(9) : 56 – 61.

[16] 隋淑英 , 朱平 , 徐长海 , 等. 竹纤维的染色动力学性能研究 [J]. *印染* ,2006(1) : 11 – 15.

SUI Shuying , ZHU Ping , XU Changhai , et al. Dyeing dynamics of bamboo fiber [J]. *China Dyeing & Finishing* ,2006(1) : 11 – 15.

[17] 高静 , 赵涛. 直接染料对牛角瓜纤维的染色性能 [J]. *印染助剂* ,2012 ,29(6) : 33 – 38.

GAO Jing , ZHAO Tao. Dyeing behavior of calotropis gigantea fiber with direct dyes [J]. *Textile Auxiliaries* , 2012 ,29(6) : 33 – 38.