

摘要

棉织物具有柔软、透气、吸湿性好、穿着舒适等优点,但也存在易起皱的麻烦,并且非常容易滋生细菌,因此需要对这类织物进行抗皱抗菌整理。目前,棉织物使用的抗皱整理剂大多为 N-羟甲基酰胺类化合物,如 2D 树脂等,这类整理剂虽有良好的抗皱效果,但存在甲醛释放问题。本研究采用环保型化学物质—柠檬酸和壳聚糖同浴整理体系,按轧-烘-焙工艺整理棉织物,使其同时获得抗皱抗菌的功能。

通过实验,分析整理过程中柠檬酸、壳聚糖与棉纤维素之间的化学反应,整理后棉织物抗皱性能提高的原因。通过红外光谱图,证实柠檬酸与棉纤维素按环酐机理发生了酯化反应,壳聚糖通过柠檬酸的桥联作用以化学键的形式固定在棉纤维上,使棉织物同时获得持久的抗皱抗菌性能。

采用单因素分析法,从单一用柠檬酸整理棉织物和柠檬酸/壳聚糖同浴整理棉织物两个方面,分析柠檬酸浓度、壳聚糖浓度、壳聚糖分子量、催化剂用量、浸渍温度和时间、焙烘温度和时间对整理效果的影响。

从添加剂、复合酸和复配催化剂三个方面探讨改善整理效果的方法。添加剂聚乙二醇可以明显地提高整理织物的白度,添加剂三乙醇胺可改善整理棉织物断裂强力下降的问题。酒石酸/柠檬酸复合酸可以明显提高整理织物的白度,聚马来酸/柠檬酸复合酸可以明显提高整理织物的抗皱性能。次磷酸钠/溴化钠复配催化剂体系可将次磷酸钠的用量减少 50%。

综合对柠檬酸/壳聚糖同浴整理工艺因素和改善整理效果的研究,最佳整理条件:柠檬酸 5%,次磷酸钠与柠檬酸摩尔比为 1:1,壳聚糖 5%,壳聚糖相对分子质量为 2.3×10^4 ,添加剂三乙醇胺 5%、聚乙二醇 5%,室温浸渍 10min, 170°C 焙烘 2min。在这种条件下整理的棉织物折皱恢复角达到 311.5 度,断裂强力保留率达到 81.6%,白度保持率为 97.8%。整理后棉织物仍保持优良的吸湿透气性。

采用 FZ/T01021-92 测试方法,结果表明,壳聚糖整理棉织物对大肠杆菌、金黄色葡萄杆菌抗菌率达 99%。抗枯草杆菌的性能稍差,抗菌率为 75.4%。若用水溶性壳聚糖整理后棉织物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌抗菌率达 99.7%,抗枯草杆菌率为 90.2%。

柠檬酸/壳聚糖同浴整理获得的抗皱抗菌性能具有良好的耐洗涤性。

本论文系统研究柠檬酸/壳聚糖同浴整理棉织物的机理、工艺、改善整理效果的方法、整理后棉织物的物理机械性能和抗菌性能,对加快环保纺织品的生产具有实用的指导意义。

关键词: 棉织物; 整理; 抗皱抗菌; 壳聚糖; 柠檬酸

Abstract

Cotton fabric shows the advantages of softness, breathe freely, good air permeability, comfortable wearing, meanwhile goes with the trouble of wrinkling easily, ironing after-washing, poor resistance to bacterial.

It has been recognized as necessary to improve its resistance to wrinkle and bacterial. N-methylol reagents such as dimethylol dihydroxyethyleneurea (DMDHEU) have long been used as anti-wrinkle agents for cotton fabric, which imparts good anti-wrinkle but with the problem of formaldehyde releasing. In this work, using friendly environmental substance-chitosan and citric acid to impart the properties of anti-wrinkle and anti-bacterial simultaneously to cotton fabric through pad-dry-cure treatment.

Analyzing the chemical reaction occurring between citric acid and chitosan and cotton cellulose, the reason for wrinkle recovery angle increasing after treated by citric acid. The FTIR spectra proves that there undergo esterification between citric acid and OH-cellulose according to cyclic anhydride mechanism, chitosan combine with cotton fibers through chemical bond under the bridge of citric acid, in which impart durable anti-wrinkle and anti-bacterial simultaneously.

From the two side of citric acid-treating and citric acid/chitosan-treating respectively, analyzing the factors in the treatment process: citric acid concentration, chitosan concentration, chitosan molecule weight, catalyst dosage, immersing temperature and time, curing temperature and time.

Groping the ways to improve the finishing effect from additive and complex acid and compound catalyst. The experiments show that the PEG400-600 additive can increase treated-fabric whiteness apparently, the TEA additive can increase treated-fabric breaking strength evidently, TA/CA complex can increase treated-fabric whiteness, while PMA/CA complex can increase treated-fabric wrinkle recovery angle, respectively, SHP/NaRr compound catalyst can decrease the dosage of SHP to 50%.

The optimized treatment condition: citric acid concentration is 5%, chitosan concentration is 0.6%, chitosan molecule weight is 2.3×10^4 , catalyst dosage and citric acid mole ratio is 1:1, additive TEA concentration is 5%, PEG concentration is 5%, immersing temperature and time is room temperature \times 10min, curing temperature and time is $170^\circ\text{C} \times 2\text{min}$. The WRA of treated fabric is 311.5 with 81.6% breaking strength retain and 97.8% whiteness retain.

Using the FZ/T01021-92 standard to test antibacterial property of treated cotton

fabric, the result shows that cotton fabric treated by chitosan obtains better anti-Escherichia and anti-Coli,poorer anti- Bacillus.cotton fabric treated by water soluble chitosan exhibits excellent anti-Escherichia and anti-Coli and anti- Bacillus.

The mechanical and antibacterial properties imparted by citric acid/chitosan treatment can endure repeated home washing.

This paper investigates on the mechanism, technics, the way to improve treatment effect,mechanical and antibacterial properties of citric acid/chitosan treatment, which will push the development of environmental friendly textile product.

Key words: cotton fabric; finishing; chitosan; citric acid; anti-wrinkle and anti-bacterial

华南理工大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：董华芹

日期：2003年6月3日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权华南理工大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密，在____年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：董华芹

日期：2003年6月3日

导师签名：高伟

日期：2003年6月5日

第一章 绪 论

1.1 壳聚糖研究开发概况

自然界的甲壳类、昆虫类动物体和霉菌类细胞壁之中存在着一种多糖类物质，称为甲壳素。Braconot 于 1811 年首次描述甲壳素，Odiier 在 1823 年取其名为甲壳素。1859 年，法国人 Rouget 将甲壳素放在浓 KOH 溶液中煮沸，洗净后可溶于有机酸，1894 年，F.Hopper-Seiler 把这种化学修饰过甲壳素称为壳聚糖^[1]。自 80 年代以来，在全球范围内形成甲壳素、壳聚糖的开发研究热潮，其中以日本走在各国的前列。1994 年，功能性保健食品“救多善”的销售额达到 1000 亿日圆以上^[2]。

在甲壳素分子中，因其内外氢键的相互作用，形成有序的大分子结构，溶解性能很差，这限制了它在许多方面的应用，就目前研究情况来看，除了少量用作医用敷料外，在其他方面应用很少。而甲壳素在浓碱溶液中加热处理后，可脱除乙酰基得到壳聚糖。由于壳聚糖中存在氨基，其溶解性能比甲壳素好得多，可溶于稀酸溶液中，并且具有独特的物化性质及生理功能，在医药、食品、化妆品、纺织品及环保诸方面具有广阔的应用前景，特别是以此制成的壳聚糖生物保健品具有诸多对人体有益的功效，已被欧美各国誉为除蛋白质、脂肪、糖类、纤维素、和矿物质之外人体所需的第六大生命元素^[3]。在纺织工业中，壳聚糖最早是作为染色增深剂。目前，随着对壳聚糖认识深入，其在纺织工业开发应用也在快速进行，就目前研究开发情况看，主要从两方面来研究应用，一方面是利用壳聚糖成纤性，纺制出纤维，制作持久高效抗菌织物。另一方面利用其在稀酸中的溶解性和其反应活性，采用浸-轧-焙整理工艺对织物后整理，以赋予织物抗菌、防皱、防缩性能。

1.1.1 纺丝方面

壳聚糖是线形高分子，具有成纤性，可纺成丝。由于壳聚糖具有生物相溶性且无抗原性、生物可降解性以及广谱抗菌性、防腐性、止血和促进皮肤愈合等特殊功能，因而壳聚糖纤维在可吸收外科缝合线，人造皮肤（无纺布），止血材料，伤口包扎材料及抗菌织物的应用颇具吸引力。

日本公开特许公报昭 60-59123 介绍由壳聚糖制备纤维的方法：在搅拌下将壳聚糖溶解在 5%醋酸水溶液和 1%尿素的混合液中，经过过滤脱泡后得浓度为 3.5%，粘度为 1.52pa·s 的纺丝浆液。用孔径 0.14mm、180 孔的喷丝头，将纺丝浆液挤到室温凝固浴中，凝固浴为不同浓度的氢氧化钠和乙醇混合液，成型的纤

维用温水洗涤，按 1.25 倍的牵伸率卷绕，在张力状态下 80℃干燥半小时即得壳聚糖纤维。

将壳聚糖纤维加捻制成各种规格的手术缝合线，易于打结，易于被吸收，成本低，性能优于羊肠手术缝合线。也可将壳聚糖纤维切成长度为 3—5cm 丝束，于盖尔梳理机上开松成棉絮状纤维，再辊压打片，制成医用无纺布，可在烧伤创面和供皮区使用。也可将其开松制成止血棉，用于各种手术创口止血，并可留在体内被吸收^[4]。

为了降低壳聚糖纤维生产成本和改善机械强度低的性能，壳聚糖与其他纤维材料混合进行纺丝，有着更为广阔的研究发展的前景。

日本富士纺织株式会社采用研制的特殊超微粉碎机，制成粒径 5 μ m 以下稳定的壳聚糖微细粉末，然后将其混炼入粘胶纤维中制成壳聚糖/粘胶纤维共混的纤维 chitopoly，具有长久高效的抗菌能力^[5]。

也有研究采用溶液纺丝法制备壳聚糖/聚乙烯醇 (PVA) 共混纤维，研究表明在壳聚糖中引入适量的分子结构规整、分子链柔顺且易于拉伸取向的 PVA，可提高纤维的取向度和结晶度，从而改善其力学性能。并且，因为 PVA 具有更强的亲水性，因而，共混纤维的保水值远大于纯壳聚糖纤维的保水值，这一性能使共混纤维用作人造皮肤创口贴和伤口包扎材料时，可使伤口无积液，有利于伤口干燥和防止细菌繁殖^[6]。

还可将超微细壳聚糖细粉混入聚丙烯中纺出壳聚糖/聚丙烯纤维。

1.1.2 织物后整理方面

1.1.2.1 织物防皱和抗微生物整理

壳聚糖在常温下溶于醋酸溶液中配制成壳聚糖溶液，通过浸轧，干燥处理织物，可以改善织物的染色性能，提高上染率，赋予织物抗菌防臭性^[7]。同时还可提高折皱恢复角，但提高的不多，这是因为壳聚糖是高分子化合物，基本上附着在纤维表面，对内部结构的变化没有产生多大影响。另一方面，壳聚糖因为靠分子间作用力（如范德华力，氢键）附着在织物表面，缺乏耐水洗性。因此，如何固定壳聚糖以产生持久的抗菌性，这是一个研究热点。

Shin 研究通过紫外线 (UV) 辐照技术，在光氧化作用下使纤维素侧基形成部分醛基和羧基，可以与壳聚糖的氨基产生化学结合，从而达到固定壳聚糖的目的。此研究表明，UV 光改性可能是不需任何附加化学品固定壳聚糖有效途径^[8]。

20 世纪 60 年代初，Gagliardi 和 Sippee 首次提出了多元羧酸作为无醛整理剂，但当初由于效果不佳而停止研究和开发。1988 年，Welch 报道了 1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸 (BTCA) 用于棉布整理，整理后棉布褶皱恢复角、洗涤平整度、强力保留率都较高，能代替 2D 树脂，但是，由于 BTCA 价格贵、加工成本高，

而无法实现工业化生产^[9]。其次是柠檬酸 CA, 柠檬酸可由天然柠檬酸纯化而得, 也可由糖发酵制备, 原料易得, 成本低廉, 是一种颇具研究价值的无甲醛防皱整理剂。但柠檬酸的整理效果不及 BTCA, 整理后织物泛黄和色变较显著, 耐水洗牢度较差, 强力下降显著。H.shin 研究了壳聚糖在与聚羧酸发生交联反应后纤维素织物上的固定行为, 固定的目的是提高可染性和抗菌性。对于多元羧酸与纤维素大分子的酯化反应机理, 现在一般认为是分两步进行: 即多元羧酸中相邻的两个羧酸首先脱水成酐, 然后具有较高反应活性的环状酸酐再进一步与纤维素大分子上的羟基反应生成酯, 并且释放一个羧基。由此推知, 用多元羧酸整理后的棉织物上有可观数量的未参加酯化反应的羧酸基团, 壳聚糖则可能通过与自由羧酸基团间的酯化作用或氨基化合物的形成而固定。另一方面, 多元羧酸类整理棉织物后, 因为整理后织物上残余一定数量自由羧酸基-COOH, 使纤维表面带负电荷, 大大降低对染料的亲和力, 对直接、活性等阴离子染料产生拒染现象。K.F.El-Tahiewy 等通过测定整理前后织物的染色性能指标 K/S 表明, 在柠檬酸整理浴中加入壳聚糖, 可以大大改善整理织物的染色性能, 因为壳聚糖分子中含有氨基, 壳聚糖沉积于纱线和纤维空隙中, 这些氨基使织物呈阳离子性, 增强了对带相反电荷染料的吸附能力, 同时, 它们还可以作为活性染料与纤维素或壳聚糖中-OH 交联反应的内在催化剂^[10]。所以, 研究柠檬酸、壳聚糖共同处理棉织物, 有很大研究价值和意义, 一方面, 柠檬酸作为壳聚糖溶剂, 又同时作为交联剂, 将抗皱整理和抗菌整理合二为一, 并且整理剂对环境对人体无毒, 无副作用。现在, 研究难点在于如何选择高效对环境无毒、无副作用的催化剂和如何改善整理织物手感和泛黄以及断裂强力下降的问题。

用反应性有机硅和壳聚糖混合整理丝/棉牛仔绸, 一方面有机硅能改善织物的手感, 另一方面壳聚糖也可能与有机硅发生反应, 在纤维和有机硅之间形成一定的交联, 或在纤维表面成膜, 起到防皱的作用。经过反应性有机硅和壳聚糖混合整理后, 丝/棉牛仔绸的干湿折皱恢复角普遍提高 70℃ 左右, 缩水率大大降低。整理织物手感柔软, 壳聚糖耐水洗牢度有所提高, 白度、透气性、毛效、强力基本不变, 较好地保持了丝/棉牛仔绸的原有特性^[11]。

采用戊二醛 (GA) 为棉织物的交联剂。通过交联剂的架桥作用, 既提高整理织物的抗皱性, 又提高壳聚糖抗菌的耐水洗牢度。因为纤维素分子中的羟基, 能与 GA 分子中的醛基产生缩醛结合, 使被处理纤维交联, 从而提高织物的弹性, 同时壳聚糖分子中 2 位的伯胺, 3 位的仲羟基都可以和 GA 中的醛基反应, 其反应顺序应是 2 位的-NH₂, 6 位的-OH, 3 位的-OH, 由于酸能使-NH₂ 成盐, 导致氮的未共用电子对受到封闭, 有利于 6 位-OH 和 3 位-OH 的反应, 可以使壳聚糖发挥持久有效的抗菌性^[12]。

醛交联的壳聚糖整理剂用于棉纤维具有优良性能, 但存在释放甲醛问题。有

研究尝试利用壳聚糖的可溶性与成膜性以及壳聚糖与甲壳素化学结构可相互转换的特点,采用乙酸酐作为壳聚糖→甲壳素的转型固化剂,从而研制一种甲壳素型真正不含甲醛的新型织物整理剂,既保留甲壳素天然高聚物的优点,又保证了整理剂与整理工艺无毒无害,经测试,整理后织物褶皱恢复角提高 60%-70%^[13]。

研究表明,壳聚糖在特定分子量下,才具有抗微生物活性,这样必须用特定分子量的壳聚糖来对织物进行整理,因此大大提高生产成本。有研究尝试将季铵基团附着在壳聚糖上,这样任何分子量的壳聚糖都具有抗菌性。使用环氧丙基三甲基氯化铵(GTMAC)和壳聚糖反应,合成 N-(2-羟基)丙基—3—三甲基壳聚糖氯化铵(HTCC)。在 HTCC 处理浴中,即使其浓度很低,例如为 0.025%也能显示优良的抗菌性,细菌减少率几乎为 100%。HTCC 是水溶性的,从而显著地增加它在许多不同领域,尤其在用可弃产品中,用作抗菌整理。然而 HTCC 的水溶性,同时限制它在非可弃产品中的耐久性。为了改善 HTCC 的耐久性,用 0.5% (对浴重) HTCC 和非离子粘合剂处理棉织物,结果表明,在 6 次洗涤仍能保持细菌减少率在 90%以上,因此认为非离子粘合剂在提高 HTCC 处理棉织物的耐洗性方面是相当有效的^[14]。

1.1.2.2 增湿, 抗静电整理

聚酯(PET)织物不能很好地吸水和吸湿,因此磨擦可以引起静电。而壳聚糖即使在低的相对湿度时,也显示出高的回潮率。有研究采用丙二酸为交联剂,在醋酸钠作催化剂下,交联反应联结了丙二酸、壳聚糖和聚酯,静电测定结果表明,经壳聚糖处理的聚酯织物静电降低到 500 伏以下,低于未处理的 1/10。用壳聚糖对聚酯织物进行抗静电整理,不仅是因为整理剂亲水性作用的效能,而且,这个处理也可以赋予聚酯织物导电性能,交联反应形成的共轭双键-NH-CO-CH₂-CO-可能对织物诱生导电性能,此外,反应催化剂中的钠离子可能有着掺杂剂的作用。因此壳聚糖有潜力改善聚酯织物的吸水性和抗静电性能^[15]。

1.1.2.3 羊毛防毡缩整理

目前,羊毛织物 90%以上的防缩用氯或氯化剂处理的,由于氯化会在纺织废水中产生大量的可吸附的有机卤(AOX)污染,像广泛采用的氯/赫科塞特(Hercosett)等羊毛防缩在环保上已不再允许了。有关壳聚糖作为羊毛防缩剂的研究,早在 70 年代已经开始,例如,简单地直接施加或采用乙二醛或戊二醛使壳聚糖与羊毛交联增加效能,效果并不理想,而最近研究证实,在羊毛用壳聚糖处理之前,先用过氧化氢处理获得理想的效果。

过氧化氢预处理时,处理浴的酸碱性对处理效果影响极大。虽然在酸性和碱性条件下氧化处理羊毛会产生同样数量的磺基丙氨酸,但只有碱性过氧化氢预处理后进行壳聚糖处理,才能获得最佳的防缩效果,而酸性过氧化氢预处理,即使在活化剂存在下,也没有产生任何防缩效果。这很可能是,碱性过氧化氢预处理

如同碱处理一样，可部分除去羊毛表面的脂肪酸，从而，增加壳聚糖对羊毛的粘附力和在羊毛中的扩散^[16]。

1.2 纺织品功能化整理研究开发概况

纺织品的原始功能是遮体，起到保温和保护的作用，随后采用印染技术将功能延伸到美观。织物的后整理是通过物理的、化学的或物理化学两者兼有的方法来改善织物外观和内在质量，提高织物服用性能或赋予织物某些特殊用途的加工过程。最早的织物整理，如上浆、拉幅、轧光，大多采用机械物理方法进行，织物整理在印染工业中处于从属地位。但在 20 世纪以后，随着高分子化学的发展，特别是化学纤维的发展，使纺织用纤维种类发生巨大的变化。为了弥补天然纤维和化学纤维的各自缺点，提高织物的服用性能，促使染整科技工作者对织物整理方法进行新的探索，由此发展了化学整理，使染整学科的内容和理论和实践不断完善，并使织物整理从从属地位逐渐变为独立的分支。染整学科是一门综合性应用技术学科，集高分子材料、有机、无机化学、高分子化学、计算机应用、机电等学科于一体^[17]。21 世纪是发展信息科学技术、生命科学技术、高新技术产业化的知识经济时代，应用高新技术发展染整新技术、生产功能性纺织品是纺织工业发展的关键。。

按功能纺织品所具有的功能可将其分为以下六类^[18]：（1）舒适功能：蓬松、柔软、凉爽、保暖、透气、透湿、轻盈滑爽、弹性自如等。（2）防护功能：防紫外线辐射、防电磁波、防静电、阻燃、防尘、防 X 射线、防微波、防化学有毒、防蚊虫、防酸雨、防弹等。（3）易保管性：防缩防皱免烫、防水防油、防蛀等。（4）环保功能：微生物可分解性、可循环利用性等。（5）卫生功能：抗菌防臭消臭、防霉、防污、防虫、芳香性。（6）保健功能：发热保暖、磁电疗、药物、防过敏性、矿泉浴、森林浴等。其中目前应用较广泛的有：阻燃整理；防紫外线整理；耐久压烫整理；抗菌卫生整理；拒水及防油污整理等，现分述如下。

1.2.1 阻燃整理

有关资料表明，由纺织品燃烧引起的火灾已成为现代社会中重大灾害之一，严重威胁着人类生命财产的安全。因而发达国家在 20 世纪中叶已相继制定了有关法规，明令某些场合的纺织品必须达到一定的阻燃标准。在这种背景下，各国的工业部门和研究部门竞相进行阻燃纤维的研究，并在国际市场形成剧烈竞争，从而推动了纺织品阻燃整理的发展。

纺织品阻燃整理早在 300 多年前就已开始，但是 Sabittine 在意大利出版了有关阻燃方面的书，谈及装饰帆布的阻燃整理。1735 年英国专利 BP551 公布了采

用硼砂、明矾、硫酸盐等作为纺织品阻燃剂。阻燃整理开始用于棉织物，从最初的不耐久阻燃整理发展到目前的耐久性阻燃整理。

后整理阻燃加工采用轧烘焙法、浸渍法、涂布法、喷雾法和烟熏法（Proban 工艺），国外的用于纯棉织物耐久性阻燃整理的方法较多，目前国际上最流行、效果也最佳的阻燃整理剂是：Pyrovatex cp, Proban, THPC—脲-Tmm 体系，Fyrol-76 四种^[19]。

Pyrovatex CP 是瑞士汽巴-嘉基推出的含氮有机磷酸酯类化合物—N-羟甲基-3-(二甲氧基磷酰基)丙烯酰胺。一般与甲醚化羟甲基三聚氰胺等化学助剂联合使用，采用浸-轧-焙常规工艺。当其用量为 30%-45%时，所整理的纯棉厚织物和薄织物的阻燃性、耐洗涤性、强力损失都较为理想，又因该阻燃剂具有合成简单，应用方便，低毒等优点而备受推崇。

Proban 是英国 Albright-Wilson 公司八十年代的产品和技术，它的加工机理是第一步用水溶性低分子齐聚物渗透到纤维的缝隙，第二步是通过氨气焙固，使低分子 Proban 聚合成高分子不溶性的聚合物。该阻燃织物耐洗牢度好，可耐热皂洗涤 200-300 次。

THPC 意为四羟甲基卤化磷，是美国农业部开发的用于棉布的耐久性整理，由于 THPC 在生产和使用中，有可能产生致癌物质，所以又开发了四羟甲基硫酸磷（THPS），到 1981 年改为 THPS—脲—TMM 体系。该产品对涤棉混纺织物的耐久性整理有较好的效果，而且对纯棉的阻燃整理也可获得极佳的阻燃性和耐洗涤性，但粗硬的织物手感和高温焙烘产生较大的气味，是长时间未能解决的问题。

Fyrol 76 是美国 Stauff 化学公司 1976 年开发的产品，2-(β-氯乙基)乙烯亚磷酸酯与甲基丙烯酸酯进行缩聚后的齐聚物，含磷量高达 22.5%。也采用传统的轧烘焙，该方法适用于薄性织物，阻燃剂成本较高。

纤维素纤维的耐久性阻燃整理，国内于 1958 年开始。当时主要应用四羟甲基氢化磷（THPC）和脲醛树脂，以轧烘焙工艺进行整理，由于生产过程中气味大，织物强力损失高，而未能批量生产。到七十年代改用 THPC-APO、磷酸二氢氨等阻燃剂整理纯棉织物，除磷酸二氢氨整理的半耐久性、轻薄织物一直进行小批量生产外，其他品种因毒性或工艺复杂都未能工业化生产。八十年代初，由于国内市场的需要，北京、辽宁两地先后从英国 Albright—Wilson 公司引进两条阻燃纯棉-Proban 生产线，接着北京、上海、天津、大连、常州、西安等地广泛开展了阻燃剂的合成和应用研究^[20]。

1.2.2 抗紫外线整理

阳光是生命之源，阳光中少量的紫外线能帮助人体合成骨骼发育所必须的维生素 D，并具有杀菌消毒作用。但是，过量的紫外线对人体是十分有害的，它会

诱发皮肤癌和色斑、使皮肤老化、萎缩、和产生皱纹，它能导致角膜炎、白内障和免疫机能的降低。因此对织物进行紫外线防护整理，特别是夏季服装，显得尤为重要。

在印染加工中一般是在织物上施加紫外线防护剂，以赋予纺织品屏蔽紫外线的性能。紫外线防护剂可分为紫外线散射剂和紫外线吸收剂。

紫外线散射剂主要是无机材料，如氧化锌、二氧化钛、陶瓷粉、碳酸钙等，无机紫外线散射剂不溶于水，对纤维几乎无亲和力，在纤维上的吸附量极低，需借助粘合剂将之粘着在纤维上。它的商品形式通常是分散液，在印染中常采用轧烘焙法或涂层法进行加工。目前，超细氧化锌粉末已成功地用于纺织品的紫外线防护整理，它还具有优良的耐热性、抗菌、防霉、消臭等功能，如日本佳友水泥公司开发的氧化锌超细粉分散液 ZE-110 和 ZE-113（含粘合剂）对棉、麻或涤纶的混纺交织物采用轧烘法进行整理，整理后织物具有优良的抗紫外线性能^[21]。

目前，应用的紫外线吸收剂主要有以下几类：金属离子螯合性光稳定剂、水杨酸酯类、二苯甲酮类、苯并三唑类、三嗪类、不对称草二芳酰胺剂（草酸衍生物）化合物。

羊毛和涤纶分子结构中的芳基对紫外线有吸收，但棉和尼纶则能使紫外线通过，因此，对棉进行紫外线防护整理成为必需。

我国厦门华普高技术产业有限公司开发纳米级陶瓷棉纺织品，同时具有抗紫外线、抗菌、远红外保温作用^[22]。

二苯甲酮类化合物依靠分子结构中酮式与烯醇式的转换，把吸收的紫外线光能转换成热能，如 BASF 公司的 Uvinul D-49，分子结构中有多个羟基，对棉纤维有较高的吸附能力，可作为棉织物防紫外线整理剂，把二苯甲酮类化合物磺化后，就具有酸性染料的性质，可用于丝绸的抗紫外线整理。但二苯甲酮类化合物价格较高，应用不多。

苯并三唑类价格相对较低，是目前应用最为广泛的紫外线吸收剂，在涤纶纤维上应用较多，如 Ciba Tinuvin 326 等，可用于涤纶高温高压同浴染色的紫外线防护整理。

三嗪类紫外线吸收剂对应用工艺的适应性强，可以较为方便地制成水溶性和非水溶性产品，故它在印染中的应用将会日趋广泛。如 Ciba 公司开发的棉用紫外线吸收剂，用于地毯间歇式染色的 1, 3-氯-5-(4-苯磺酸)均三嗪，它可吸收 UV-AH 和 UV-B，其中吸收最多的是 300nm 左右的紫外线。

1.2.3 拒水拒油防污整理

我国早在 4 世纪就有织物的拒水整理工艺，到 19 世纪，出现了铝皂和石蜡乳液做拒水剂的织物整理两浴工艺。由于两浴法的缺陷，后来把胺基树脂加入到

乳液中，提高了耐久性，并形成了一浴工艺。20世纪30年代出现了具有反应性官能团的长碳链拒水剂，如著名的 Velan PF，整理后纺织品可获得持久的拒水效果。19世纪50年代，改进了拒水剂相继问世，如 Phobotex FT、FTS 等，但这些拒水剂结果均为脂肪烃。

有机硅拒水剂最初出现在 1947-1948 年，但当时实用性较差。最早有美国道康宁公司用含氢有机硅聚合物做拒水剂的主要成分，用于织物拒水整理，但由于聚甲基含氢硅烷整理后织物手感发硬，故而以后又将有机硅弹性体配合使用。但这种织物耐久性不够，所以在纤维素纤维上应用时，一般加交联剂。1959 年 Hyde 发明了乳液聚合生产羟基硅油乳液，Weyenbery 于 1969 年给出了生产报告，1972 年 Rooks 将其应用与工业中，至 1976 年推出了商品 DC-1111^[23]。

80 年代以来，美国、日本、德国、荷兰等国家不断报道用含氢有机硅油或改性有机硅油做拒水剂，或兼作防水、防静电、防污染及柔软抗皱整理剂。尤其以胺基改性硅油季胺基改性氟代硅油作织物整理剂，赋予织物高度持久的防水性。而羊毛经硅油整理后，除具有抗静电和防水性能外，还能使污染性降低 1.5-2.5 倍，表面绒毛丰满度增加。而亲水性有机硅的出现，又赋予织物柔软、清爽、抗污、防静电等性能，且具有耐洗性^[24]。

有机氟化学的历史较有机硅还要短。最简单的有机氟产物氟烯烃，产生于 19 世纪末期，氟烯烃的创始工作是由 Swarts 完成的。第一个工业化的重要氟烯烃是三氟氯乙烯，而目前四氟乙烯是应用最广泛的氟碳聚合物单体。

在纺织品拒水加工中，氟烷基化合物的实用化是在 20 世纪 50 年代，最早有美国杜邦公司进行氟聚合物织物拒水拒油整理的尝试，而 3M 公司首先合成了含氟烷基丙烯酸酯共聚物，并用于织物拒水拒油整理，推出的商品为 Scotchgard，而后杜邦公司的 Teflon、日本旭硝子公司的 Asahi Guard AG、大金工业株式会社的 Unidyne、汉高化学油脂公司的 Repellent OH 等相继问世。这些含氟拒水剂具有拒水、拒油性，而且不损失纤维的原有风格，因此得到迅速普及推广，成为当今拒水剂的主流^[25]。

1.3 棉织物的抗皱整理研究开发概况

在亚太地区天然纤维方面，中国、印度、巴基斯坦占全球棉花产量的 44%。目前，中国是棉花产量最大的国家，取代了美国的地位。在人造纤维方面，主要的生产者有台湾地区、中国、韩国和印度，占全球产量大约 35%。另外 9%来自东南亚国家，8%来自日本，1997 年中国人造纤维总产量达到 410 万吨，加强了其在该地区的领导地位。

纤维素纤维是纺织工业的主体原料之一，据报道，到 2000 年世界纤维的需求量将近 230 万吨，纯天然纤维产品的发展方向是注重后整理工艺，提高加工深度和精度，提高产品的档次和附加值。

自 80 年代以来，世界服装逐渐流行“回归自然”的风格，天然纤维日益成为人们的崇尚品。虽然天然纤维织物大多有柔软、透气、吸湿性好、穿着舒适等优点，但也存在易起皱、洗后需熨烫的麻烦，因此需要对这类织物进行抗皱免烫整理^[26]。

1.3.1 织物树脂整理的历史

织物树脂防缩防皱整理是随着高分子化学的发展而发展起来，最早开始于棉织物，而后转向粘胶纤维织物，现已广泛用于各种纯纺织物和混纺织物。棉织物的防缩防皱整理先后经历了三个阶段^[27]：

(1) 防缩、防皱整理：防缩、防皱整理只赋予织物干防缩防皱性能。1919 年以前，人们开始研究甲醛与纤维素的交联及在棉织物上进行防缩、防皱整理的应用，但整理后棉织物强力损失过大，失去了实用价值，因此未获推广。1926 年有人通过实验提出使用尿素-甲醛等可自身缩合的树脂初缩体，通过高温焙烘使初缩体形成网状缩聚在纤维中，从而赋予织物的抗皱性，但由于初缩体的稳定性差，整理后织物泛黄和强力下降，这一工艺未能得到实际应用。1935 年研究并发现三聚氰胺-甲醛树脂，被用于棉织物的防缩防皱整理，特别是轧光和轧花整理。1946 年二战后，由于第一种合成纤维-尼纶从军用品转为民用品，才促使棉织物抗皱整理的真正发展起来。树脂整理剂开始由自身缩合型树脂向纤维反应型交联剂方向发展。与此同时，树脂整理的理论研究工作逐步深入，提出了树脂沉积理论和纤维交联理论。

(2) “洗可穿”整理 (Wash-Wear) 或“免烫整理” (Non Iron)：其含义是洗涤后不需熨烫即可穿用，整理后织物的不仅提高干折皱性、还提高湿折皱性能。从 1940 年到 1965 年，发展了许多树脂整理剂，而其中纤维反应型交联剂占有很大的比例，如二羟甲基乙烯脲、二羟甲基二羟基乙烯脲等。1967 年，国际棉业研究所成立了研究部，其研究方向是提高棉织物的洗可穿性，以此与合成纤维竞争。从那时起，树脂抗皱整理面大大扩大，从服装扩大到床单、枕套、窗帘等日用纺织品。

(3) 耐久压烫整理 (Durable Press)：它要求整理后织物在成衣后平整、挺括、不起皱，同时保持经久耐洗的折痕（如裤线、裙子褶皱等）和优良的洗可穿性。20 世纪 60 年代，美国 Koret 公司提出 Koretron 加工法，采用含甲醛整理剂成功地研究了延迟焙烘加工的耐久压烫整理工艺，但加工后织物强力下降很多而未能得到广泛应用。到 1992 年，日本东洋纺推出经 VP（气相）整理的，形态稳

定的服装“Miraclecare”。VP整理是东洋纺、富士纺和尤尼契卡三家公司和美国ATP公司（美国纺织品加工公司）通过技术协作产生的工业化产品整理技术。当时这种技术只能用于涤/棉混纺织物，后来，1995年东洋纺单独采用VP整理技术对纯棉织物进行整理。到目前为止，虽然整理后纯棉织物在耐久压烫、强力和手感之间的平衡有了很大的提高和改进，但纯棉织物的耐久压烫整理仍是一大研究课题。

1.3.2 抗皱整理剂研究和生产现状

现在工业上普遍用N-羟甲基酰胺类作为交联剂，我国常用二羟甲基二羟基乙烯脲（简称2D树脂），2D树脂的初缩体十分稳定，2D树脂有四个羟基与纤维素纤维发生醚化反应，在纤维中形成网状交联，经2D树脂整理棉织物可获得很高的干湿抗皱性能，其折皱恢复角可提高到300度以上，对一些染料的日晒牢度也无影响，是价格低廉、效果最好的抗皱整理剂。

N-羟甲基酰胺类整理剂虽有良好的耐久压烫效果，但缺点是吸氯和氯损现象及在整理加工和穿着过程中释放出对人体和环境有害的甲醛。70年代，纺织品释放甲醛作为安全问题受到社会关注，日本首先制定法规明确规定各类服装允许释放甲醛的最高限量。从2003年1月1日起，我国质量监督检验检疫局正式实施《纺织品甲醛含量的限定》，此标准属国家强制性标准，所有相关企业必须执行。标准对纺织品中甲醛含量规定：不接触皮肤和室内装饰材料应低于300mg/kg，直接接触皮肤低于75mg/kg，婴幼儿类服装应低于20mg/kg。凡面料中甲醛含量超过标准规定的，一律不得上柜销售^[28]。

随着人们对环保、健康意识的增强和对甲醛危害性的逐渐了解，研究降低或完全消除织物上甲醛已成为抗皱免烫的研究重点。

1.3.2.1 低甲醛、超低甲醛整理剂

降低N-羟甲基酰胺类树脂甲醛释放量一条有效途径是对树脂分子中的羟基进行醚化改性^[29]。因为整理织物甲醛释放量与树脂和纤维素分子生成交联键耐水解稳定性有关，醚化N-羟甲基酰胺类树脂可使交联键耐酸、碱水解稳定性大大提高，甲醛释放量减少。如德国汉高公司和东华大学等研制的醚化改性2D树脂都取得比较成熟的效果。但醚化改性2D树脂减少甲醛释放的代价是免烫效果的降低，而且随着醚化基的增大和醚化度的提高，树脂的甲醛释放量减少，树脂的交联活性也减少，免烫性能随之降低。

在2D树脂整理剂中，适当拼混无甲醛树脂和其它助剂，也可减少甲醛的释放量，提高服用效果。在含甲醛类整理液中添加甲醛吸收剂，也是降低游离甲醛的有效途径，环乙脲、碳酰肼是效果很好的甲醛吸收剂。一般说来，游离甲醛含量较高时，甲醛吸收剂较为有效。当游离甲醛含量较少时（如低于0.5%时），

用甲醛吸收剂不明显。因此对甲醛释放限制严格的织物，不能依靠甲醛吸收剂降低甲醛，而且甲醛吸收剂都会降低整理效果^[30]。

1.3.2.2 无甲醛整理技术

无甲醛整理剂的研究始于 50-60 年代，当时研究着眼点是解决抗皱整理织物的氯损问题。近年来，国内外对无甲醛抗皱整理剂进行广泛的研究，主要有以下几类：

(1) 生物整理剂

生物整理剂主要采用天然物质，如壳聚糖、丝素蛋白质、水解淀粉等。如有研究表明，用壳聚糖乙酸溶液整理棉织物，壳聚糖在棉纤维表面形成一层高分子弹性膜，从而在一定程度上提高了织物的抗皱性能^[31]。为使抗皱性能好，并具有其它性能，天然整理剂一般采用混合整理剂，如在东华大学，用水解淀粉与乙二醛和柠檬酸等复配成 AR508 非甲醛整理剂，整理效果也较好。改性淀粉作为整理剂，具有原料来源广泛、价格低廉、无甲醛的优点。

(2) 聚氨酯 (PU)

聚氨酯有其独特的结构，两端有一个异常活泼异氰酸酯基 (-NCO)，可与许多类型的化合物 (醇、酸、氨基酸、水等) 反应，也可发生聚合反应。因此，根据其活泼性可作为织物的交联剂，来达到抗皱等功能性效果。还可用于织物表面涂层，能改善织物表面的各种性能。应用于抗皱整理剂一般是反应型水性聚氨酯，主要依靠活性度很高的异氰酸酯基 (-NCO-) 与纤维发生反应，在纤维中形成三维网状交联结构，从而提高织物的抗皱性。由于整理剂与纤维素纤维发生化学反应，整理后织物的耐水洗性、耐摩擦牢度等都较好。

常用的这类助剂有汽巴精化公司的 Turpex VU (水溶性氨基甲酸乙酯化合物)、Dicrylan WSR (由改性氨基甲酸酯与聚二甲基硅氧烷组成)、水溶性聚氨酯树脂 WPU; 拜耳公司的 Synthappret 和日本的 BAPelastron MF-9, 用这些整理剂整理织物，都能提高棉织物的抗皱性^[32]。

(3) 环氧化合物

常用的环氧类树脂是环氧氯丙烷与多元醇或多元胺的缩合物，环氧类整理剂整理织物没有甲醛释放和吸氯问题，耐水解稳定性和防缩性也较好。环氧类整理剂交联生成 -C-C- 或 -C-O- 比用 N-羟甲基防皱剂生成的 -N-C- 具有较好的湿抗皱性能。

各种研究表明，用环氧树脂整理后的织物可获得较高的干、湿弹性、DP 等级和牢度，耐洗性好，并且织物的防缩性能也大为改善，但由于整理需在碱性强的催化剂下高温处理，易使织物泛黄和脆损。环氧类树脂特别适用于丝绸类织物的防皱整理，但整理后织物的手感较差，强力损失也大，价格也较高。

(4) 双官能团类化合物

这类交联剂如乙二醛、戊二醛、4, 5-二羟基乙烯脲 (DHEU) 等可作为无甲醛交联剂整理纤维素纤维, 由于整理效果不佳, 强力损失大, 织物易泛黄等问题, 未能工业化生产。二甲基脲和乙二醛的缩合物 1, 3-二甲基 4, 5-二羟基乙烯脲 ((DMDHEU) 合成技术和应用工艺有较大进展, 已经实现工业化生产。如 BASF 公司的 Fixapret NFG, 汽巴精化的 Knittex FF, Clariant 公司的 Arkofix NZF New 等^[33]。

(5) 多元羧酸类化合物

多元羧酸类抗皱整理剂是一类国内外研究广泛, 并具有广阔发展前景的无甲醛类抗皱整理剂。多元羧酸品种很多, 已研究用于织物抗皱整理剂的有 10 多个品种, 其中, 研究最多, 整理效果最突出的是 1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸 (BTCA), 其次是柠檬酸。

20 世纪 60 年代初, Gagliardi 和 Sippee 首次提出了多元羧酸可作为棉织物的无醛整理剂, 并提出多元羧酸直接与纤维素羟基发生酯化反应的交联反应机理, 但当初由于效果不佳而停止研究和开发^[34]。80 年代后期和 90 年代初, Welch、Andrews BAK、Yang 等人研究用含磷的无机酸钠盐作为多元羧酸与纤维素分子酯化反应的催化剂, 取得较好效果。磷酸盐、多磷酸盐、亚磷酸盐和次磷酸盐是已被考虑的四大类催化剂。根据固着速度、织物的白度及 DP 整理后耐碱洗性, 这些催化剂中最有效的是次磷酸钠。实验证实用次磷酸钠整理棉织物后, 织物的抗皱性能得到提高, 耐洗牢度得到改善, 即使在碱性条件下洗涤, 酯键也不易水解。在催化剂上的突破促使多元羧酸作为抗皱整理剂的研究和开发, 并取得较大的进展^[35]。

1988 年, Welch 报道了 1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸 (BTCA) 用于棉布整理, 整理后棉布折皱恢复角、洗涤平整度、强力保留率都较高, 能代替 2D 树脂, 但是, 由于从丁二烯和马来酸酐制备 BTCA 的过程中需两步合成, 相比市场上以甲醛为基础的整理剂合成成本过高, 所以, BTCA 的大规模应用主要受到了价格方面的限制。另外, BTCA 织物抗皱整理剂能取得进展, 关键是经过很多试验研究, 找到了目前为止最有效催化剂次磷酸钠。但采用次磷酸钠作催化剂, 从生产角度考虑, 首先用量不低, 价格较高, 因此使价高的 BTCA 成本难以下降。其次是次磷酸钠对染色织物会产生色变, 特别是对硫化染料和部分活性染料, 色变更加严重^[36]。从环保方面考虑, 含磷化合物排放到江河和海洋中, 这些含磷化合物可能成为营养品, 加速藻类植物的生长, 这不仅降低了饮用水的质量, 而且耗尽了鱼类和其它水生物所需的溶解氧。在这种情况下, 目前已在研究混合催化剂以降低次磷酸钠的用量, 或研究无磷催化剂。

此外对柠檬酸 CA 的研究也很广泛, 柠檬酸可由天然柠檬酸纯化而得, 也可由糖发酵制备, 原料易得, 成本低廉, 而且可作为食品中的添加剂, 对人体和环

境无毒，所以，是一种颇具研究价值的无甲醛防皱整理剂^[37]。柠檬酸的整理效果虽不及 BTCA，整理后织物泛黄和色变较显著，耐水洗牢度较差，强力下降显著，但在抗皱性能方面也有明显的作用，具有研究开发价值。现国内外研究通过各种添加剂来改善其整理效果的报道也很多。有研究采用酒石酸与柠檬酸摩尔比 1:1 复配成多元羧酸类整理剂，因为两种多元羧酸在棉织物上与纤维素反应形成 1:1 的交替共聚物，从而，提高折皱恢复角和耐水洗牢度^[38]。还有研究在柠檬酸进行防皱整理时加入三乙醇胺，聚乙二醇和四硼酸钠，可明显提高织物的交联程度、染色性和强度，三乙醇胺还提高织物的耐水洗牢度，而四硼酸钠对提高织物的白度非常有效。

1, 2, 3-三羧酸丙烷 (PTCA)，聚马来酸 (PMA) 等有一定特点，也在研究。酒石酸 (2, 3-二羟基丁二酸) 和苹果酸 (羟基丁二酸) 等原料充足，价格低廉，无毒，与 BTCA 混用，可降低 BTCA 的用量，改进整理效果^[39]。

其它研究过的羧酸有马来酸 (顺丁二烯二酸) 和乙二酸等，近年来有研究不饱和二羧酸等，加工时加入自由基引发剂，在织物上聚合，可得到强力和曲磨更好的免烫棉织物。

(6) 反应型有机硅

这类助剂具有抗皱和提高弹性的反应性有机硅，如美国 Witco 公司生产的 Magnasoft SPS (嵌段有机硅共聚物)、Magnasoft UE-875、UE-882、XE-183、XE-175 (氨基改性有机硅)，澳大利亚 Zen Trading 公司的 Srisoft-WF、Srisoft-SIL (氨基有机硅微乳液)，汽巴精化公司的 Uitratex EMI (氨基有机硅微乳液)，南通崇川科光新材料研究所生产的 KGA-901、KGF-902B 等。具有多种活性基团-氨基、环氧基、羟基等，目前，能达到免烫效果的反应性有机硅整理剂品种较少。

纵上所述，对天然纤维织物的抗皱整理带来甲醛污染，这与追求自然的初衷相违背，因此降低和消除整理织物上甲醛一直是人们努力的目标。从过去仅用甲醛含量较高的 N-羟甲基酰胺类树脂发展到应用低醛、超低醛改性 N-羟甲基酰胺类化合物整理剂，现进入大力研究、开发无甲醛抗皱整理。从发展趋势上看，今后必须采用无甲醛类整理剂，其中多元羧酸类化合物的整理剂具有广阔的发展前景。

由于甲醛类整理剂 (以 2D 为代表) 的整理效果已达很高水平，因此对研制的新无甲醛整理剂也提出很高的要求，只有在质量上达到或超过 2D 树脂，在成本上与 2D 树脂接近、毒性远低于 2D 树脂或无毒，才有可能被产业界接受。经多年的努力，国内外都开发出一些无甲醛抗皱整理剂。如多元羧酸类整理剂 BTCA 等具有很好的整理效果，因为成本太高而未能大规模应用，因此，无甲醛抗皱整理剂的推广应用，将在很大程度上取决于国家对甲醛的限制性法规的实施和消费者对甲醛危害性的认识，由于环境保护的大趋势和对健康的关注，对甲醛

的限制是越来越严格，因此从发展的角度预测，无甲醛抗皱整理剂的应用是必然趋势。

目前，最新的研究方向是近代的转基因技术，据美国农业技术公司宣布，他们已培育出带有外源基因的“不皱棉花”。这种基因来自能够产生“PHB”聚合物的细菌，将这种基因导入棉花的细胞，生长出来的新棉花仍保留原来的吸水、柔软等特性，但其保温性、强度、抗皱性均高于普通棉纤维，用其制成的衬衫可免烫，从而消除化学抗皱剂对人体健康的影响^[40]。

1.4 抗菌整理研究开发概况

在人们生活的环境中，微生物无处不在，有的微生物对人体是有利的，但有些微生物（如致病细菌，病毒）对人体的健康造成了威胁。纺织品是多孔性物质，在人们穿着过程中会沾污很多汗液、皮脂、皮屑及其它人体分泌物，也会吸附、沾污环境中的污物，细菌以这些污物为营养源，在人体和纺织品构成温暖和潮湿的微环境中迅速繁殖，会引起皮肤湿疹、脚癣以及呼吸疾病，纺织品也会受细菌的作用发生分子链降解、变色，并生成挥发性恶臭物质，产生异味。纤维素纤维织物具有优良吸湿性、保暖性和穿着舒适性，广泛用于与人体皮肤亲密接触的地方，如内衣、袜子、床单，医疗绷带等。但纤维素纤维织物放湿性却很差，有资料和我们生活经验表明，天然纤维（如棉布）比合成纤维更敏感，因为它们有多孔亲水结构，可保留水、氧、氮，为微生物生长提供适宜的环境，微生物在这种条件下快速生长，给我们的安全健康、舒适生活造成了潜在的威胁。

人类进入 21 世纪，随着社会的开放及人们社交范围的世界化，由细菌引起的交叉感染几率愈来愈增加；随着纺织工业的不断发展，纺织品与人们生活愈来愈密切；随着人们生活水平的提高，人们愈来愈追求纺织品的卫生健康性、日常生活环境的清洁性和舒适性。用抗菌剂处理纺织品，使其获得抗菌、防霉、防臭，不仅是为了防止纺织品被微生物沾污而损伤，更重要的是为了防止传染疾病，保护人体的安全健康和穿着舒适，降低公共环境的交叉感染率，使织物获得卫生保健的新功能^[41]。所以，纺织品的抗菌卫生整理的发展是适应时代的需求，也是 21 世纪高级化和差别化的方向，可以预测这将是一项可持续发展的技术。

1.4.1 纺织品抗菌整理的历史

纺织品的抗菌整理可追溯至四千年前，埃及的木乃伊包尸布就采用过药物处理，使之防霉防腐。在人类发明用天然纤维织布技术之后，不久就掌握可用天然染料的染色技术，当时染色的主要目的是防止纤维变质。二次世界大战中，德军采用季胺盐浸渍方法处理各种军服和战地医院的医用纺织品，发现伤员的继发性

感染大大降低，由此引起人们对抗菌纺织品的极大兴趣^[42]。1947年美国市场上出现了由季胺盐处理的尿布、绷带、毛巾等。1952年英国 Engel 等人用十六烷基三甲基溴化铵处理毛毯和床垫面料。到70年代，日本开始重视纺织品的抗菌卫生整理，70年代中期以后日本的抗菌防臭纺织品开始了高速发展阶段，研制各种抗菌防臭整理剂，开发了大量抗菌防臭产品，包括抗菌防臭化学纤维和纺织品的后整理加工。进入八十年代，抗菌卫生整理效果的耐久性和整理产品的风格等又有了改进，这标志着抗菌卫生整理已走向稳定的发展阶段。从军服开始的卫生加工，现在已经发展到遍及所有衣料产品的各个领域，并随着交通业、旅游业和文化生活的发展，还在进一步扩大到衣料纤维以外的其它领域，如医疗环境、居住环境、制造环境领域，如医院、学校、住宅、汽车、火车、飞机等公共场所的内部装饰产品的抗菌卫生整理。据资料介绍，美国的抗菌卫生整理袜子已成为稳定的商品，日本仅83年抗菌产品的销售达到350亿日元^[43]。

我国的抗菌卫生整理尚属早期开发和生产阶段，但也已在国内市场推出服装内衣、床上用品及鞋、袜等的抗菌、防臭功能纺织品。如由天津纺织工学院与纺织、针织企业联合研制的防菌、远红外纺织品获得社会的好评和丰厚的经济效益。随着人民生活水平的不断提高，人们对纺织品提出了舒适、方便、卫生的要求，纺织品的抗菌卫生整理已列入纺织品的特种整理的新课题。

1.4.2 纺织品抗菌卫生整理的加工技术

纺织品的抗菌卫生整理是化学、医学、染整技术的结合。对纺织品赋予抗菌防臭效果，抗菌剂一般是通过纤维形成过程中或通过后整理方法与纺织品结合。

最早采用后整理方法（浸轧或浸渍法），后整理法包括^[44]

（1）用反应性树脂将抗菌剂热固于纤维的表面，代表性商品如日本敷纺的 nonstack，郡是的 santiyte 等。

（2）抗菌剂吸附固定在纤维的表面，代表商品如内外棉 odoyte。

以上两种方法的抗菌作用通过从纤维表面溶出抗菌剂显示抗菌作用。

（3）利用抗菌剂的活性基团与纤维反应，与纤维形成牢固的共价键结合，提高抗菌防臭的耐久性。此法由抗菌剂完全固定，抗菌作用通过抗菌剂的抗菌基团与细菌细胞表面接触，产生抗菌效果。代表商品如日本东洋纺的 Viosil，仓纺的 Cransil 等。

后整理方法更适用于天然纤维，因为纤维素纤维上有羟基，蛋白质纤维中有氨基和羟基，可以作为与抗菌剂反应的基团，天然纤维超分子结构中有无定型区，易于吸附抗菌剂，并通过氢键或范德华力相结合。因为这种加工方法工艺、设备简单方便，可以纤维、纱线、织物、或成衣形式加工，又可根据用户或用途需要，选用不同的抗菌剂生产出不同抗菌特性的纺织品，一直是主要的加工方法。但这

种整理加工方法也存在抗菌防臭效果不持久,对织物风格有不良的影响,有些抗菌剂也会从织物中游离出来或与人体皮肤接触,对人体或环境产生负面影响。

随着合成纤维应用面的扩大,人们开始逐渐把纺织品后整理加工转向纤维改性,以获得具有持久性抗菌防臭效果的纺织品。目前,日本开发的抗菌纤维较多,有抗菌粘胶纤维、铜氨纤维、醋酯纤维、腈纶和涤纶等^[45]。

1.4.3 抗菌卫生整理剂研究发展概况

具有广谱抗菌能力的抗菌剂种类很多,但可安全、有效的用于纺织品的抗菌整理还要进行细致的研究工作。在国外,纺织品用的抗菌整理剂都要按规定经过严格的化学品毒性审查检验,同时还要符合生态环境的要求。例如,美国道康宁公司开发的 DC-5700,其开发历经 25 年的时间,其中毒性试验就花了 15 年才获得投放市场的许可证 (U.S.EPA NO.34292)^[46]。尽管如此,某些著名的抗菌剂在使用过程中,人们还是陆续发现其副作用,被禁用或限制使用。如著名的瑞士汽巴-嘉基公司生产的商品 Irgasan DP300,其整理产品与含氯漂白剂作用后,会生成有毒物质,并在热和紫外线照射下,可能进一步生成致癌物,在日本已被禁止用于服装。目前用于纤维或纺织品抗菌剂大多数属于低毒性或中等毒性,今后需要开发毒性小或无毒的抗菌防臭整理剂。

经二十多年的研究开发,目前抗菌防臭整理剂主要有以下几类:

(1) 有机硅季铵盐类

1972 年美国道康宁 (Dow Corning) 公司开发的 DC-5700,是一个具有代表性的优良抗菌剂,一直使用至今。其活性成分的学名为十八烷基二甲基-3-三甲氧基硅烷基丙基氯化铵,其结构上的三个甲氧基能与纤维素纤维上的羟基进行脱甲醇反应,生成共价键使抗菌剂牢固地附着在纤维的表面;同时,三个甲氧基能水解聚合,在纤维表面形成薄膜而坚牢地附着在纤维的表面,从而产生良好的耐久性。其抗菌机理是籍季铵盐分子中阳离子,通过静电吸附细菌细胞表面的阴离子部位,使细胞内容物漏泄,致使细菌停止呼吸而致死。国内也开发出类似产品:如上海树脂厂 SAQ-1、山东大学 STU-AM101 等。

(2) 铜化合物

日本蚕毛染色株式会社的商品 sandaron-SSA,是将聚丙烯腈织物或纤维浸渍于含铵及羟胺硫酸盐的硫酸铜溶液中,进行还原处理,使聚丙烯腈上的腈基与硫化亚铜产生络合反应,生成稳定的含铜配位高分子化合物,赋予织物抗菌性和导电性。

由旭化公司开发的商品 Asahi BCY,是在铜氨再生纤维素制造过程中控制硫化铜量,使铜化合物均匀分散于纤维中,这种改性粘胶除具有抗菌性外,还具有导电和阻燃性能^[47]。

此外,棉和羊毛等天然纤维,也可藉化学改性后,导入铜金属,同样可产生抗菌防臭性。

(3) 无机金属离子抗菌剂

以无机化合物作抗菌防臭剂是近年来开发较为成功的品种,它适宜添加于合成纤维熔融纺丝原液中。银、铜、锌等有抗菌作用,以硅胶、沸石、二氧化钛及磷酸锆等为载体,合成各种抗菌剂。代表性产品如日本种纺公司的是用沸石载体银离子抗菌剂混入纺丝液,制成抗菌纤维。

厦门华普高技术产业有限公司报道,利用独家专有植入法技术,可以在各种纯棉、涤棉织物中植入纳米级镀银陶瓷粉体,使棉织物高效持久地抗菌。并能具有一定的干爽功能,消除纯棉织物因汗湿而紧贴皮肤的夏日粘腻感与冬日冰凉感^[48]。

(4) 双胍类抗菌剂

在医用双胍结构的杀菌剂药品中,凡水溶性低而对纤维有强烈吸附性能的产品均可用于纺织品的抗菌防臭整理,效果也较好。在20世纪80年代,ICI公司将双胍结构的抗菌剂开发用于抗菌防臭整理,并由Zeneca公司推向市场,结构为聚六甲撑双胍的盐酸盐(PHMB),是聚阳离子化合物,主要用于棉、粘胶纤维等织物,耐久性较好^[49]。

(5) 防霉抗菌染料

抗菌卫生整理一般是在染色前或染色后利用抗菌剂进行专门整理。近年来报道某些染料本身具有抗菌性能,如以对氨基苯磺酰衍生物为重氮组分的偶氮染料具有抗菌特性,其作用机理是抑制细菌生成叶酸。将某些抗菌剂作为合成染料的中间体引入活性染料,近年来研究较为活跃。国内有研究将季胺盐引入活性染料中,形成具有抗菌效果的新染料,将染色、整理合二为一。

(6) 天然抗菌剂

近年来,在“衣服毒性”或“衣柜内化学品”宣传声浪中,由于回归自然和环境意识的增加,人们向往绿色纺织品。天然抗菌物质毒性小,对环境无害,更易受到消费者的欢迎,开发以天然物质制成的抗菌剂是这个领域的动向之一。天然抗菌剂包括植物类和动物类^[50]。

一 植物类天然抗菌剂

人们走进森林,松柏等树木发出芳香精油,不仅使人心旷神怡,而且杀死人体上的一些细菌,故称之为“森林浴”。植物抗菌剂大多是液体,包覆在为微胶囊中,再以树脂固着在织物上。

(a) 松柏油是罗汉柏的蒸馏物,它抗菌面广,尤其对真菌有较强的杀灭效果。日本Union化学公司的“Union MCAS-25”及三木理研工业公司的Nonbol HO Retine,是一种1-10微米的松柏油微胶囊加工产品,可用于纯棉织物。

(b) 艾蒿是一种草药，我国民间端午节用此驱虫防病，它具有抗菌消炎、抗过敏和促进血液循环的作用。日本有以艾蒿染布，用以制作患变异反应性皮炎患者的睡衣和内衣。

(c) 茶叶含多酚类化合物，起降低血压和杀菌消炎的作用。日本钟纺公司利用茶叶和茶叶茎，经过分离加工技术处理，开发的“阿沓粟”有效成分，经高科技处理渗透到纯棉和纯毛材料，开发出可以中和人体的体臭，起到抗菌防臭的保健产品。

(d) 石榴果皮含有良好的抗菌活性物质，日本东京都立研究所用石榴果皮萃取物对毛巾染色，同时具有抗菌作用。

(e) 芦荟具有抗菌消炎和抗过敏作用，日本东洋纺芦荟提取物加工成皮肤护理品及抗菌、消炎、抗过敏的纺织品。

二 动物类中以甲壳素和脱乙酰甲壳素（壳聚糖）为主，壳聚糖是当今一门独立的学科，是世界七个前沿学科领域之一，它在医药方面的应用也是十分引人注目^[51]。如日本富士纺公司生产的商品“Chitopoly”，用5微米以下壳聚糖粉末，直接混入粘胶纤维纺丝原液中，使它均匀分散在纤维内部，从而获得具有抗菌效果的粘胶纤维。壳聚糖是线形高分子，具有成纤性，可纺成丝。由于壳聚糖具有生物相容性且无抗原性、生物可降解性以及广谱抗菌性、防腐性、止血和促进皮肤愈合等特殊功能，因而壳聚糖纤维在可吸收外科缝合线，人造皮肤（无纺布），止血材料，伤口包扎材料及抗菌织物的应用颇具吸引力。

1.5 本研究课题的来源及研究内容

1.5.1 课题来源

广州市科委科技攻关重点项目：多功能环保型织物整理添加剂的研制与应用，编号：2002Z2-D0111。

1.5.2 主要研究内容

本课题研究用柠檬酸和壳聚糖对棉织物进行处理，采用轧—烘—焙后整理工艺，使棉织物同时获得抗皱抗菌功能。

棉织物是一种非常优异的纺织品，具有柔软、舒适、吸湿透气等优点，但存在抗皱和抗菌性能差的缺点，很难符合现代消费的要求。目前所用的抗皱整理剂虽然使棉织物的抗皱性能达到要求，但又存在甲醛释放问题，棉织物抗菌整理还处于研究和生产的初期，所以，对棉织物进行抗皱抗菌整理研究是时代的要求。

采用轧—烘—焙后整理工艺，因为这种工艺生产流程和生产周期短，设备投资小，却可以在很大程度上提高棉织物的附加值。

在现有研究的抗皱整理剂中,最有发展前途是多元羧酸类整理剂,因为这类整理剂完全不存在甲醛释放问题,BTCA整理剂抗皱效果可以与2D树脂相比,但是因为成本问题难于推广应用。柠檬酸是一种来源广泛,成本低廉,对人体和环境无害的多元羧酸,研究柠檬酸抗皱整理剂具有成本和环境优势。

壳聚糖是一种可再生的天然资源,理论研究和生产实践证实壳聚糖具有独特生理活性,是一种优异的天然抗菌物质。壳聚糖最早是采用浸轧的方法用壳聚糖的乙酸溶液,使壳聚糖成膜涂敷在纤维的表面,作为染色增深剂用于织物整理上。这种方法壳聚糖与棉纤维素靠氢键和范德华力相结合,耐久性能差。本课题选用柠檬酸为壳聚糖的溶剂,因为柠檬酸与纤维反应形成酯键过程中,是先相邻两个羧基脱水成酐与纤维素羟基反应,再释放出另一个羧基,这样未形成酯键而残留在纤维内的自由羧基能与壳聚糖发生共价键结合,使壳聚糖固定在纤维素上,提高壳聚糖的耐水洗牢度,从而可以获得持久的抗菌性。所以,柠檬酸发挥了溶剂、交联和桥联三方面作用,并且抗皱抗菌整理通过同浴一步法完成。

本课题从以下四个方面内容进行研究:

1) 研究柠檬酸/壳聚糖同浴整理棉织物的机理

分别从单一用柠檬酸整理棉织物和用柠檬酸/壳聚糖同浴整理棉织物两个方面,分析在整理过程中,柠檬酸、壳聚糖、棉纤维素之间的化学反应,说明壳聚糖通过柠檬酸的桥联作用靠化学键合力固定在棉织物上,并分析用柠檬酸整理的棉织物抗皱性能得到提高的原因。

2) 研究柠檬酸/壳聚糖同浴整理棉织物的工艺

分别从单一用柠檬酸整理棉织物和壳聚糖/柠檬酸同浴整理棉织物两个方面分析各因素对整理效果的影响。主要因素包括:柠檬酸浓度、催化剂用量、壳聚糖浓度、壳聚糖相对分子质量、浸渍温度、浸渍时间、焙烘温度、焙烘时间。以折皱恢复角、白度保持率、断裂强力保留率为主要指标来评价整理效果。

3) 研究改善柠檬酸/壳聚糖同浴整理棉织物的整理效果

柠檬酸/壳聚糖同浴整理后的棉织物还存在一些问题,如交联程度还较差,强力下降较严重,泛黄较严重,手感粗糙,织物的润湿性下降,以及含磷催化剂环境污染问题。论文从添加剂(聚乙二醇 400-600、三乙醇胺)、复合酸(柠檬酸/酒石酸、柠檬酸/聚马来酸)、次磷酸钠/溴化钠复配催化剂体系三个方面探讨改进整理效果的方法。

4) 柠檬酸/壳聚糖同浴整理棉织物的性能

改变壳聚糖条件(不同浓度壳聚糖、不同相对分子质量壳聚糖、不同脱乙酰度壳聚糖)对整理棉织物抗菌性能的影响,以及优化整理工艺获得的物理机械性能,并对整理织物抗皱抗菌性能的耐洗涤性进行实验。

1.6 本课题研究目的和意义

1.6.1 本课题研究的目

第一位目的：目前所知，大部分甲壳素资源尚处于未开发阶段，并且随着海产业的发展，越来越多虾蟹被当作废物，对生活环境造成越来越大的污染，所以，掀起开发应用壳聚糖研究高潮是应时代的迫切需求。本研究首要目的是进一步开拓壳聚糖在纺织工业更广泛，更深入的用途。

第二位目的：传统 N-羟甲基酰胺类免烫整理剂存在释放甲醛问题，无甲醛免烫整理剂是免烫整理发展方向。本研究第二位目的是进一步推动多元羧酸类整理剂在生产实践中的应用。

第三位目的：随着人们生活水平提高，追求卫生健康成为织物的另一热点。本研究第三位目的是进一步开发天然抗菌物质在棉织物抗菌整理中的应用，增加棉织物的附加值。

1.6.2 本课题研究的意义

1.6.2.1 从开发利用天然资源的角度

人类在 17 世纪以前只利用自然界赠予的天然产物，随着人口增长，天然产物无论在质量和数量上都无法满足人类的需求，于是人类设法把那些无法直接利用的物质通过化学工程转变为可利用的物质。近代以煤和石油为原料的有机化学已合成制造出纤维、化肥、药品、塑料等大量生活必需品，极大丰富了人类的社会生活，提高人类的生活质量。

但是，在人类欢呼化学合成的伟大性同时，石油、天然气等不可更新资源出现日益耗竭迹象，化学合成也产生许多人们不期望的副产物，人类将面临严重的资源危机与环境污染。因此人类又不得不把目光投向天然生物质。天然生物质包括农作物、植物及其他任何通过光合作用生成的物质。传统上，废弃生物质被放置或被焚烧，不仅消耗大量费用，而且也对土壤或空气产生污染。

当今世界生物技术日益发达，为生物资源再利用方面提供强大的技术支持。其中多糖类聚合物是自然界存在和每年产生最多的有机物，是环境友好的聚合物之一，可成为一种优良的可再生性的替代原料。利用多糖做原料的另一个环境方面优点是其在使用后可在生物系统中生物降解。多糖中数量最大的是纤维素，其次是甲壳素，再次是淀粉。千百年来，纤维素和淀粉早已为人们熟知，前者为人们解决了穿衣，后者为人们解决吃饭。然而第二大天然资源甲壳素却远未被利用，约在 200 年前，人类发现了甲壳素，然而该物质真正引起重视还是在发现该物质 100 多年后，掀起研究热潮乃是近十年的事。壳聚糖是当今一门独立的学科，是

世界七个前沿学科领域之一。目前地球上甲壳素年产量约为 100 亿吨, 完全可利用的至少也有几十万吨, 然而现阶段已利用仅仅为几千吨每年^[52]。分析其原因, 其中最主要一点可能就是该物质必须从动物外壳或骨骼中提取, 在此过程中不仅要去除无机盐、蛋白质, 还得进行化学修饰, 成本较高。然而在大力开发绿色资源的时代要求下, 凭借突飞猛进的科学技术, 人们对甲壳素的认识大大深入。现在除了在工业上用于污水处理, 农业上用于促进动植物生长以及在医药、化妆品、食品、纺织业的应用外, 还陆续发现许多新功能, 并开发出许多新产品。因此, 许多科学家认为甲壳素是 21 世纪的希望, 就像 19 世纪 80 年代的塑料一样, 21 世纪可能是甲壳素的时代^[76]。

中国是一个湖泊众多, 海域辽阔的国家, 虾蟹资源非常丰富, 因此大力研究开发绿色资源—甲壳素, 使废弃物资源化, 这无论从经济和环境上都具有长远的意义。

1.6.2.2 从环保的角度

目前, 棉织物使用的免烫整理剂大多为 N-羟甲基酰胺类化合物, 如 2D 树脂等, 这类整理剂虽有良好的耐久压烫效果, 但整理加工和穿着过程中释放出对人体和环境有害的甲醛。随着各国对纺织品甲醛释放量的限制越来越严格, 降低乃至完全消除织物上的甲醛成为免烫整理的重点, 从环保的角度看, 无甲醛整理是免烫整理的发展方向。

多元羧酸类整理剂是一类国内外研究广泛, 并具有广阔发展前景的无甲醛类免烫整理剂。多元羧酸的防皱机理与传统 N-羟甲基树脂不同, 后者是以活泼的羟甲基与纤维素上的羟基发生醚化反应。而多元羧酸则是脱水成酐中间产物与纤维素上羟基发生酯化反应。1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸 (BTCA) 是一种效果较好多元羧酸类整理剂, 但由于 BTCA 价格相对比较昂贵, 这限制了它在工业上大规模推广。柠檬酸整理效果较差, 但它价格低廉, 并且已证明对人体对环境无毒性, 有大规模推广的环境优势和成本优势。另一方面, 近年来崇尚自然, 强调舒适随意, 不追求高回弹的趋势, 柠檬酸在多元羧酸类整理剂具有明显的优势和发展潜力。

中国是一个纺织品出口大国, 加入 WTO 后, 纺织服装产品的环保、安全、卫生问题成为影响出口较大的屏障, 因此加快环保产品的研究开发, 是提高国际竞争力和市场占有率的重要手段。本研究选用柠檬酸、壳聚糖一类绿色整理剂, 对加快环保产品的生产具有实用的指导意义。

1.6.2.3 从保护人体健康角度

纺织材料是由多孔性纤维组成的, 容易吸附气相液相和固相中的杂质, 成为微生物的繁殖载体。纺织品在人体穿着过程中, 会沾污很多汗液、皮脂、皮屑及其它人体分泌物, 这些污物是各种微生物良好的营养源, 在微生物迅速繁殖过程

中会引起皮肤湿疹、脚癣以及呼吸疾病。

近年来,随着科学技术的发展和人民生活水平的提高,人们对纺织品的要求越来越高,从单纯遮体保暖功能到美观休闲感觉,还要追求纺织品的卫生健康性。棉织物对微生物具有低劣的耐抗性,而因此具有对人体伤害的可能性,并且棉织物因受微生物的代谢产物作用会发生分子链降解变色,影响其使用寿命。棉织物因为其吸湿性优良,柔软舒适,宜于制成各种内衣、休闲运动衣、袜子等和专业用纺织品,如工作服(医院,食品工业用)等都迫切需要进行抗菌防臭整理。这是时代的需要,也是 21 世纪社会的高级化和差别化的方向。我国在这方面的规模研究只有 10 年左右的时间,近年来国内较多企业重视抗菌防臭纺织品的开发。

近年研究发现壳聚糖在特定分子量下具有抗微生物活性。壳聚糖中质子化氨基,能通过吸住带负电荷的微生物离子,而抑制微生物的生长。同时壳聚糖是对人体无害,在环境中可降解的天然抗菌高分子物质^[53]。从目前开发的抗菌剂来看,绝大多数属于农药范畴,因而,在追求抗菌性同时,更要着眼于抗菌剂是否对人体有毒有副作用,对环境是否友好,否则,将会本末倒置,违背人们追求卫生健康,生活环境清洁的初衷。

21 世纪的纺织品潮流是自然与科技的结合,用高科技生产的面料已成为国际纺织品市场上的佼佼者,有着广阔的市场。因此,从保护人体,保护环境角度出发,深入研究将柠檬酸、壳聚糖用于棉织物抗皱抗菌整理具有广阔的前景和深远意义。

第二章 实验部分

2.1 实验材料

已退浆、精练、漂白 100%本色纯棉机织物，其物理机械性能见表 2-1。棉织物在整理前，用洗衣粉洗涤并漂洗干净。

表 2-1 棉机织物的物理机械性能

Table 2-1 cotton fabric performance

	经×纬/支数	折皱恢复角(经+纬)/度	断裂强力/N	白度/%
整理前棉织物	60×60	224.1	480	79.8

2.2 主要化学药品及试剂

壳聚糖:	工业级	山东荣成鲁阳化工有限公司
柠檬酸:	CR	广州新建精细化工厂
茚三酮:	AR	上海伯奥生物科技有限公司
氢氧化钠:	AR	天津福祿化工试剂厂
无水乙酸钠:	AR	广东台山粤侨化工厂
次亚磷酸钠:	CR	广州化学试剂厂
乙酸:	AR	广州东红化工厂
三乙醇胺:	AR	广州新港化工厂
聚乙二醇 400-600:	AR	广州市医药公司化学试剂批发部
酒石酸	CR	广州化学试剂厂
马来酸酐	AR	广州新建精细化工厂
琼脂	生化试剂	广东汕头水产品综合加工厂
营养肉汤培养基	生化试剂	广东凯环生物科技有限公司。

2.3 主要设备装置

P-A0 实验室电动轧车	冈崎机械制造有限公司
MLS-I 织物焙烘定型机	冈崎机械制造有限公司
H. H. S. 4 恒温水浴锅	上海浦东荣丰科学仪器有限公司

HN101-2AS 烘箱

南通沪南科学仪器有限公司

78-1 电磁加热搅拌器

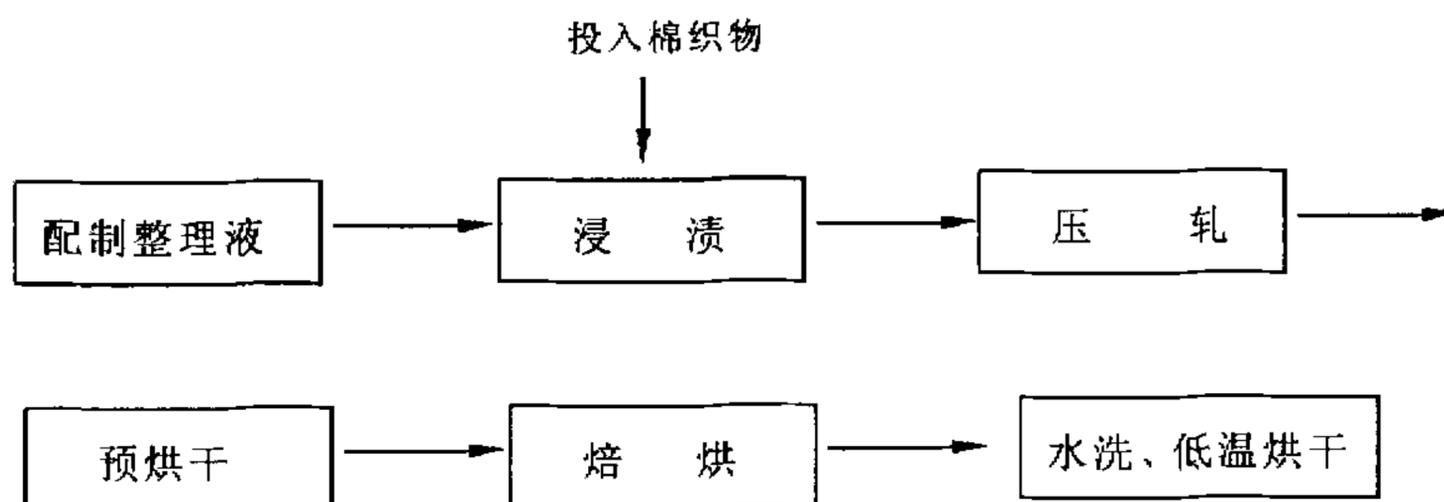
杭州仪表电机厂

JB90-D 型电动搅拌机

上海标准模型厂

2.4 整理棉织物的工艺技术路线

将粉碎后的壳聚糖在常温下溶于一定浓度的柠檬酸水溶液中,过滤后添加适当的催化剂和 0.1%渗透剂 JFC、1%有机硅柔软剂混合搅拌均匀后配成整理液,将纯棉织物在一定温度下浸渍在整理液中一定时间,再在实验室电动轧车上压轧,然后在一定温度下预烘干,再在一定高温下焙烘处理后,用流动的水冲洗以洗去未参加反应的柠檬酸,最后低温烘干。



2.5 测试方法

2.5.1 壳聚糖相对分子质量的测定

将壳聚糖样品干燥恒重,精确称取 1g 左右,用 0.1mol/L 乙酸-0.2mol/L 氯化钠溶剂配成 50ml 样品溶液,精确量取 10ml 样品溶液,经 3 号砂芯漏斗过滤,移入乌氏粘度计,按稀释法测得壳聚糖的特性粘度 $[\eta]$ 。再按 Mark-Houwink 经验公式 $[\eta]=KM^\alpha$ 计算相对分子质量 M(其中 $K=1.81 \times 10^{-3}$, $\alpha=0.93$)

2.5.2 壳聚糖脱乙酰度的测定

碱量法:准确称取 0.2g 壳聚糖置于 250ml 三角烧瓶中,加入 0.1mol/L 标准盐酸溶液 30ml,搅拌至壳聚糖完全溶解。以溴甲基酚绿-甲基红为指示剂,用 0.1mol/L NaOH 溶液滴定过量的盐酸至终点。另取一份试样置于 105℃ 烘箱中,烘至恒重,测定试样的含水率。

$$\text{计算: } DD = (C_1V_1 - C_2V_2) \times 0.016$$

$$G(100 - W) \times 0.0994$$

式中: C_1 -盐酸标准溶液的浓度 (mol/L)
 V_1 -加入盐酸标准溶液的体积 (ml)
 C_2 -NaOH 标准溶液的浓度 (mol/L)
 V_2 -消耗 NaOH 标准溶液的体积 (ml)
 G -试样重 (g)
 0.016-与 1ml 1mol/L 盐酸溶液相当的胺量 (g)
 0.0994-壳聚糖理论胺基含量 (16/161)

2.5.3 整理棉织物上交联酯键量及自由羧基量的测定

用柠檬酸及催化剂配制成整理液按轧-烘-焙整理棉织物,用酸碱滴定法可测定整理后棉织物上生成的酯键含量及自由羧基含量^[54]。

准确称取三份 1 克左右棉布,经整理液浸渍、压轧后,低温 (40℃烘箱)干燥后,一份布样未经高温焙烘,其余两份经高温焙烘。经高温焙烘后的布样,其中一份未经水洗,另一份用蒸馏水冲洗,以洗去未参加酯化反应的附着在布样上的柠檬酸,将这三份经不同处理的布样分别剪碎浸于 20 毫升 1.5%NaOH 中 10 分钟,分别用标准 HCl 溶液滴定。

空白实验:准确称取 1 克左右未经整理的棉布,按上述各步骤经蒸馏水处理,剪碎浸于 20 毫升 1.5%NaOH 中 10 分钟,用标准 HCl 溶液滴定。

结果计算:

单位棉布上的羧基含量 (mmol/g):

$$= \frac{(\text{空白样的滴定量} - \text{处理布样的滴定量}) \times \text{HCl 当量浓度}}{\text{处理布样质量}}$$

单位棉布上的酯键含量 (mmol/g):

$$= \text{未经高温焙烘样的羧基含量} - \text{经过高温焙烘未经水洗样的羧基含量}$$

单位棉布上的自由羧基含量 (mmol/g) = 经高温焙烘并水洗后布样的羧基含量

2.5.4 整理棉织物上的壳聚糖固定量的测定

剪取整理后的棉布 1 克左右,剪碎浸于 0.1%茚三酮/乙酸钠溶液,在 100℃恒温水浴中加热 30min,溶液经显色反应后定容,用上海第三仪器厂的 721 型分光光度计测定溶液在 568 纳米下的吸光度 A 或透光度 T,用 (100-T)%来间接反映壳聚糖的固定量^[55]。(100-T)%越大,表示壳聚糖固定量越多。

2.5.5 棉织物断裂强力的测定

用温州大荣纺织仪器厂的 YG(B)026 型织物强力仪,按 GB3923-83 方法测试:由机械方法对试样给予逐步增加的拉力,使试样伸长,直至在规定的断裂时间

20±2 秒内发生断裂，读取试样断裂时的最大拉力，单位牛顿（N）。本实验测的是织物纬向断裂强力。

$$\text{断裂强力的保留率}\% = \frac{\text{整理后棉布断裂强力}}{\text{未整理棉布断裂强力}} \times 100$$

2.5.6 棉织物折皱恢复角的测定

用宁波纺织仪器厂的 YG541A 型折皱恢复角测定仪，按 GB3819-83 方法测试：将凸形布样装夹于夹持器上，并沿折叠线对折试样，在对折好的试样上面加上透明压板，将这样形成的折皱放在重锤加压下放置 5min，再拆除压力负荷，用测角装置测得折皱恢复角。

计算：织物的折皱恢复角：

$$= 10 \text{ 个经向布样的折皱恢复角平均值} + 10 \text{ 个纬向布样折皱恢复角平均值}$$

$$\text{折皱恢复角提高率}\% = \frac{\text{整理后织物折皱恢复角} - \text{未整理织物折皱恢复角}}{\text{未整理织物折皱恢复角}} \times 100$$

2.5.7 棉织物白度的测定

用上海悦丰仪表仪器有限公司的 SBDY-1 织物白度仪，按 GB3291-87 方法，先校正标准白板，再将棉布折叠成四层测得白度。

$$\text{白度保持率} = \frac{\text{整理后棉布白度}}{\text{未整理棉布白度}} \times 100$$

2.5.8 棉织物抗菌性能的测定

按 FZ/T 01021-92 方法测定：将已灭菌的两份试样和一份对照织物（未经抗菌整理的织物），分别放于三角烧瓶中，用实验菌接种，接种后，立即将对照样织物和其中一份试样上的细菌洗涤，按稀释平板法测定活菌数（即“0”接触时间织物上的细菌数），将另一个装有接种试样的三角烧瓶，在 37±1℃ 恒温箱中培养 24h 后，洗涤细菌后，按稀释平板法测定活菌数。

为保证试验的有效性（无菌性、细菌典型性）应当在试验同时另做两个试验：

a. 试样不接种，在“0”接触时间制取菌样，其菌落数为“0”个；b. 对照织物接种并培养 24h，制取菌样，其菌落数比对照织物“0”接触时间的菌落数明显增加。

$$\text{计算：细菌的减少率}\% (\text{抗菌率}\%) = (B - A) \times 100 / B$$

$$\text{或} \quad \text{细菌的减少率}\% (\text{抗菌率}\%) = (C - A) \times 100 / C$$

式中：A—定期培养的试样上的细菌数

B—“0”接触时间试样上的细菌数

C—“0”接触时间对照织物上的细菌数

如果“B”和“C”差别较大时，取较大值

如果“B”和“C”差别不大时，取平均值

2.5.9 织物表面扫描电镜观察

本实验采用德国的 LED 1530 VP 扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, 缩写为 SEM) 对织物整理前后纤维表面进行观察, 试样经喷金处理。

2.5.10 红外光谱测试

采用德国布鲁克公司的 Vector33 型傅立叶红外光谱仪, 利用红外漫反射测试技术 (Diffuse reflection using infrared Fourier-Transform Spectroscopy, 简称为 DRIFT) 测定织物整理后表面接枝情况。

2.5.11 织物透气性测定

根据标准 GB 5453-85, 用宁波纺织仪器厂的 YG461 型织物中压透气量仪, 在标准状态下测定棉织物的透气量, 单位为 $L/m^3 \cdot s$ 。测得的透气量越大, 表示棉织物的透气性能越好。

2.5.12 织物湿润性测定

参照 AATCC Test method 39-1997, 将织物平铺绷紧在一个烧杯上, 在距织物约 2cm 处滴一滴水 (约 0.025ml), 测定织物上水滴反光点消失时间, 以此时间表示织物的润湿性, 单位为秒。时间越短, 表示织物的润湿性越好。

第三章 结果与讨论

3.1 柠檬酸/壳聚糖整理棉织物的机理研究

柠檬酸(CA)是一种正在研究中的有发展前途的无甲醛抗皱整理剂,壳聚糖(CS)是一种天然抗菌剂。壳聚糖在织物整理中的应用,传统的方法是用壳聚糖的醋酸溶液,按浸轧工艺整理织物,醋酸挥发后,壳聚糖沉积在纤维或织物的表面,但这种方法不能使壳聚糖与棉纤维素之间产生任何牢固的化学键,因而不耐重复洗涤。

本实验将壳聚糖溶于柠檬酸,配制成整理液,按轧-烘-焙工艺整理棉织物,使棉织物同时获得抗皱抗菌功能。本节分别从单一用柠檬酸整理棉织物和用柠檬酸/壳聚糖同浴整理棉织物两个方面,分析在整理过程中柠檬酸、壳聚糖、棉纤维素之间的化学反应,以及用柠檬酸整理后棉织物抗皱性能得到提高的原因。

3.1.1 用柠檬酸整理棉织物

将柠檬酸配成一定浓度的水溶液,并添加次磷酸钠作催化剂配成整理液,按轧-烘-焙工艺整理棉织物。用酸碱滴定法和红外光谱法证明柠檬酸与棉纤维素发生酯化交联反应,分析用柠檬酸整理后棉织物抗皱性能得到提高原因。

3.1.1.1 柠檬酸与棉纤维素之间的化学反应

棉纤维基本由纤维素组成(93%-95%),还含有少量的伴生物或共生物,如:蜡质、果胶物质、多糖类等。纤维素是一种天然高分子化合物,属多糖类物质,分子式是 $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n 为聚合度),棉花纤维初生壁的聚合度为2000-6000。

纤维素是由许多 β -D-葡萄糖基通过1-4苷键连接起来的线形高分子化合物,其葡萄糖剩基上有三个自由存在的醇羟基,分别是位于 C_2 , C_3 上的仲羟基, C_6 上伯羟基,这三个羟基对纤维素的性质有决定性影响,它们都具有一般羟基的特性,如棉纤维素的氧化、酯化、醚化、交联和接枝等。

纤维素的超分子结构,是由结晶区和无定型区交错结合的体系,沿长度方向一个纤维素分子链可以通过若干个结晶区和无定型区,从结晶区到无定型区是逐步过渡的,无明显界限。结晶区的特点是纤维素分子链取向良好,分子间的结合力最强。无定型区的特点是纤维素分子链取向较差,分子排列无秩序,分子间距离较大,且分子间氢键结合数量少。据测定,棉花和麻类纤维素的结晶度为70%-80%。低分子化学试剂可以逐渐渗透和扩散到纤维素的无定型区和结晶区的表面,与棉纤维素发生化学反应。

柠檬酸是 α -羟基三羧酸，柠檬酸的羧酸基与棉纤维素的羟基之间可发生酯化反应，这类反应属大分子侧链的反应。本实验通过酸碱滴定法和红外光谱法，证实柠檬酸与棉纤维素之间发生了酯化交联反应。

(1) 酸碱滴定法

乙酸是一元羧酸，酒石酸是二元羧酸，柠檬酸是三元羧酸，本实验分别选用7%乙酸、7%柠檬酸、7%酒石酸，在其他整理工艺相同条件下，用酸碱滴定法测定整理后棉织物上的酯键量、自由羧基量，实验结果见表3-1：

表3-1 整理后棉织物上酯键量的比较

Table3-1 Comparison of ester content on treated fabric

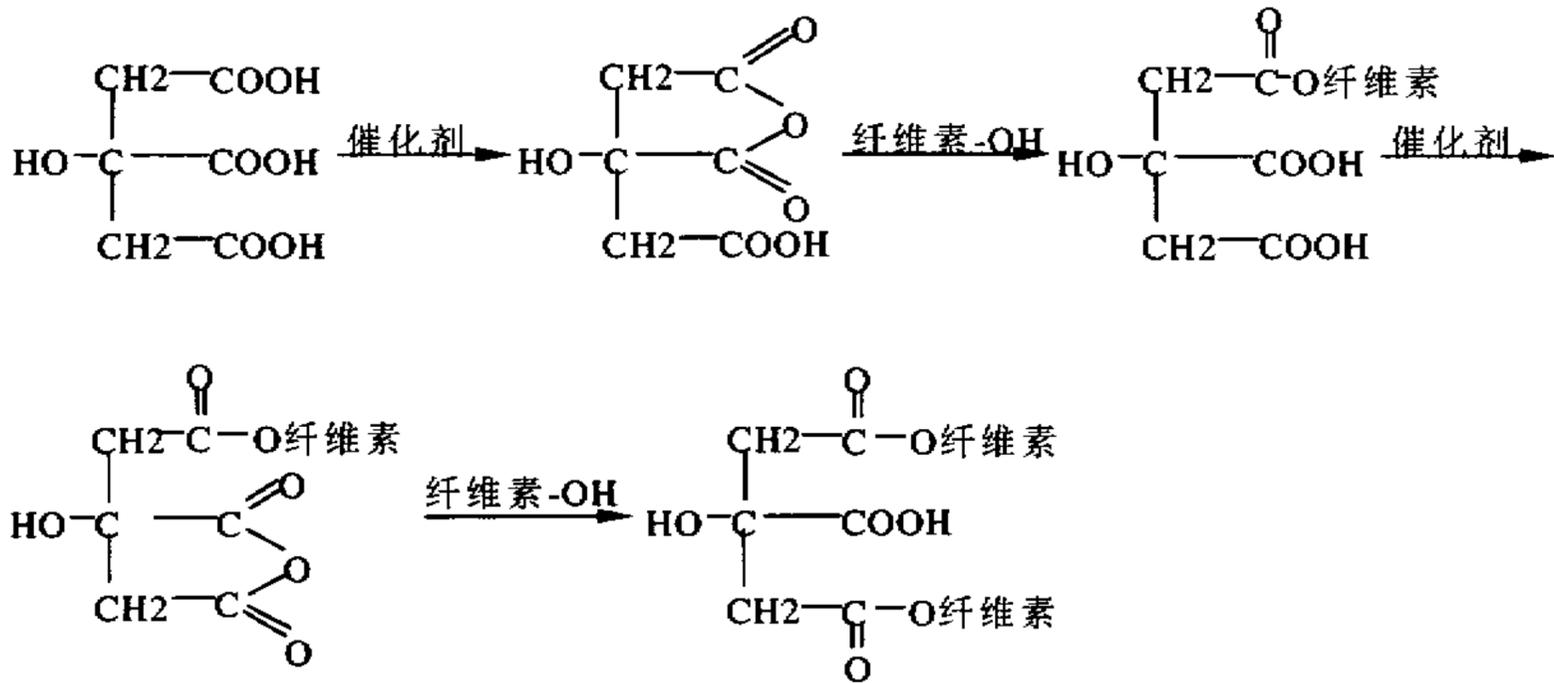
整理液	焙烘前羧酸基 含量 mmol/g	焙烘后羧酸基 含量 mmol/g	酯键含量 mmol/g	自由羧酸基 含量 mmol/g	酯化反应率 %	折皱恢复角 度
未整理棉织物	0	0	0	0	0	224.2
7%乙酸	0.6912	0.6910	0	0	0	226.2
7%酒石酸	0.7896	0.6743	0.1153	0.1068	51.9	230.6
7%柠檬酸	0.9368	0.6781	0.2587	0.2521	50.6	299.5

从实验结果看到：用柠檬酸和酒石酸整理的棉织物，焙烘后羧酸基含量比焙烘前减少了，说明柠檬酸和酒石酸上的部分羧酸基与纤维素的羟基发生了酯化反应。而乙酸整理的棉织物上的羧酸基在焙烘前和焙烘后无变化，说明乙酸上的羧酸基没有与纤维素的羟基发生酯化反应。

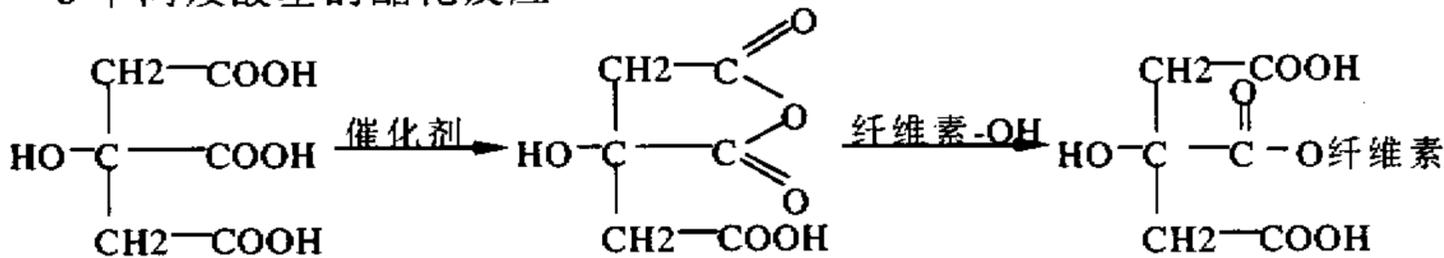
乙酸、酒石酸和柠檬酸都有羧酸基，但乙酸却无法与纤维素发生酯化反应，这说明纤维素上的羟基不是按低分子醇类与羧酸类的酯化反应机理进行：即 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。

多元羧酸整理棉织物的酯化反应机理现在一般研究认为是环酐机理^[56]：反应分两步进行：第一步，多元羧酸中相邻的两个羧酸基首先脱水形成五元环状酸酐，这种环状酸酐具有较高反应活性；第二步，环状酸酐与纤维素大分子上的醇羟基反应生成酯，并且释放一个羧酸基，在不存在空间位阻情况下，被释放的这个羧酸基还可再与另一个相邻羧酸基脱水成酐，然后再与同一或相邻纤维素大分子的羟基发生酯化反应。柠檬酸与棉纤维素羟基的反应方程式如下：

a 端羧酸基的酯化反应



b 中间羧酸基的酯化反应



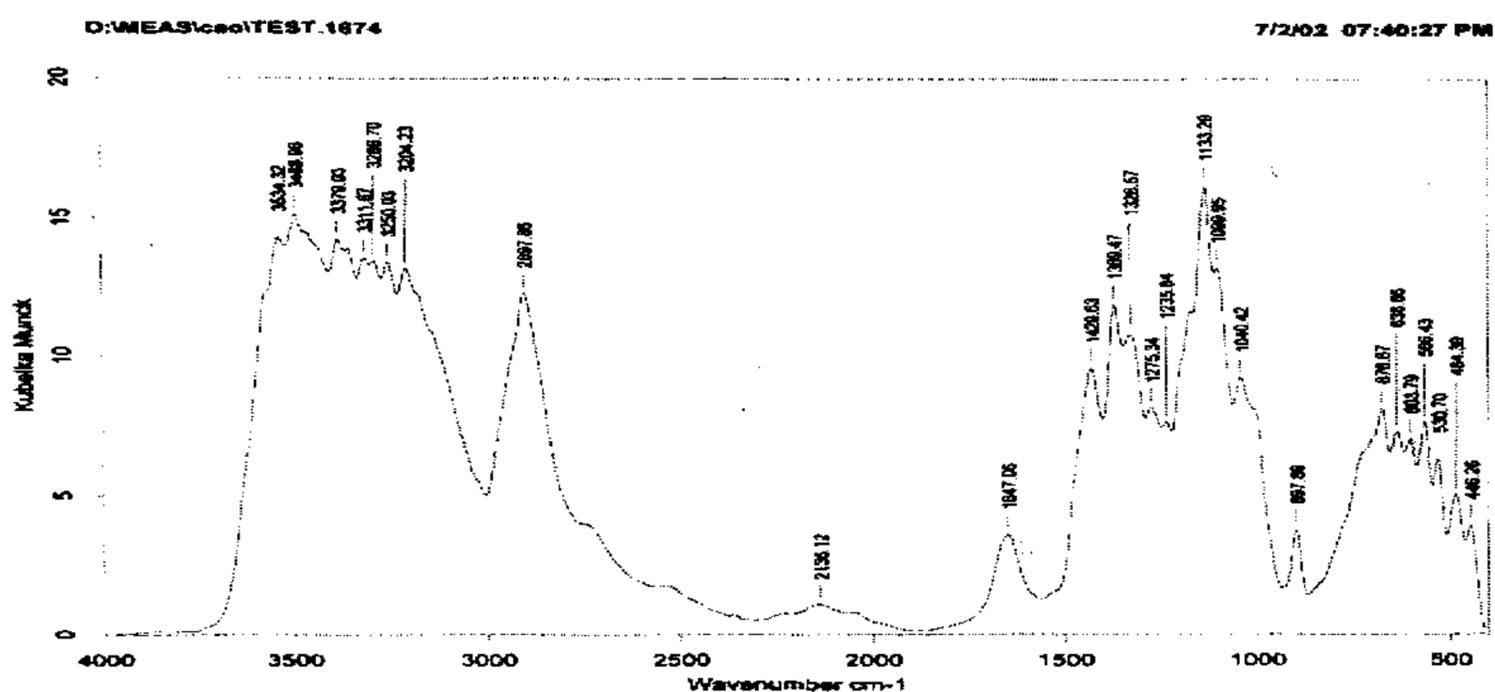
此实验结果还表明，只有柠檬酸整理的棉织物折皱恢复角得到了提高，而乙酸和酒石酸整理棉织物折皱恢复角没有得到提高。

乙酸与棉纤维素没有发生酯化反应，所以，用乙酸整理棉织物后折皱恢复角不会提高。酒石酸和柠檬酸都与棉纤维素发生酯化反应，但只有用柠檬酸整理提高了棉织物的折皱恢复角。这是因为酒石酸是二元羧酸，一个分子只能形成一个酸酐，与棉纤维素形成单端连接，这种单端连接无法提高棉织物的折皱恢复角。而柠檬酸是三元羧酸，一个分子可相继形成两个酸酐，有可能与相邻纤维素大分子链发生酯化反应，在纤维素大分子链间产生酯交联，从而提高了整理棉织物的折皱恢复角。

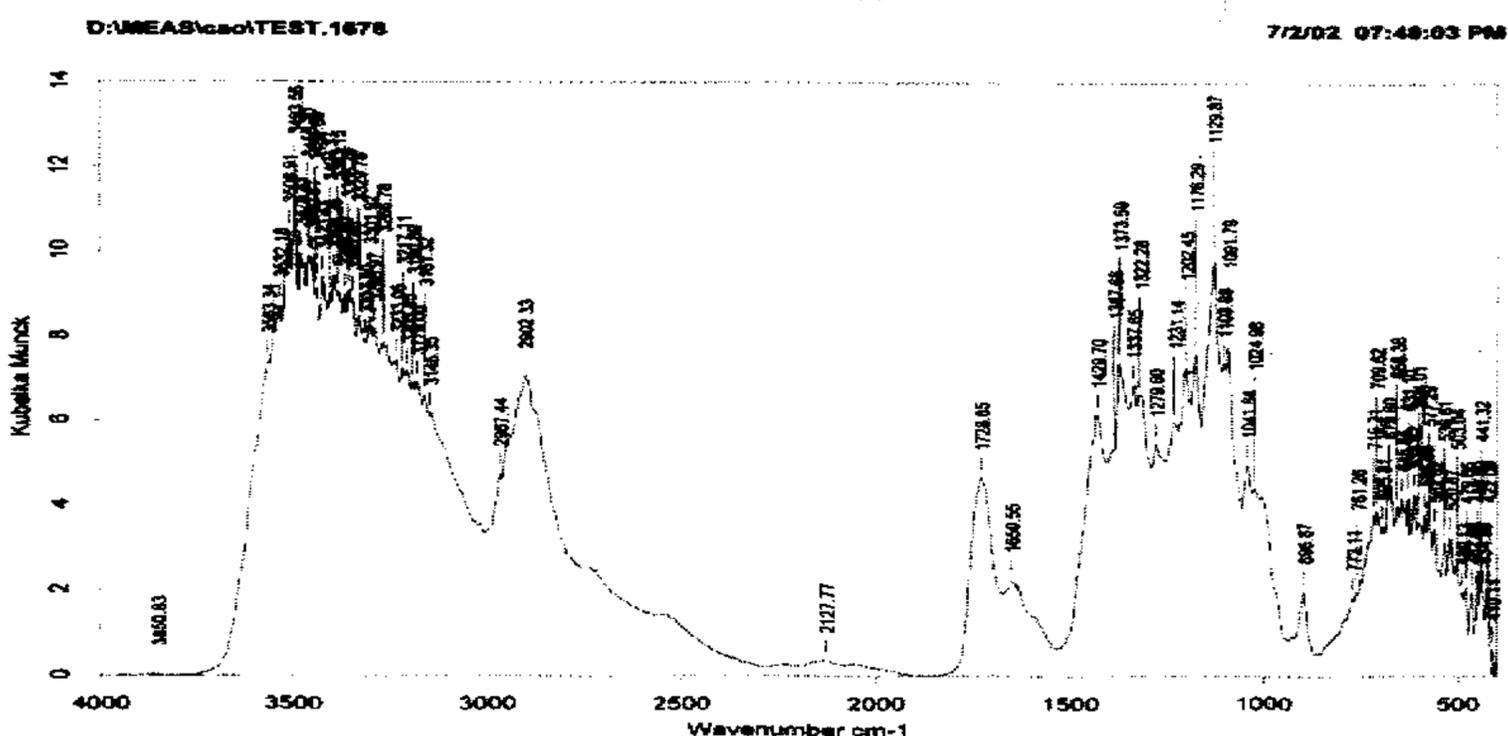
(2) 红外光谱法

红外光谱主要来源于分子的振动和转动，对于具有相同化学键或官能团的一系列化合物有近似的共同的红外吸收频率，可对有机化合物的结构和基团进行定性分析。

为了获得高聚物表面的红外光谱，方法有透射光谱法、表面研磨法、反射-研磨法、内反射光谱法、漫反射光谱法等^[57]。本实验利用红外漫反射测试技术测试棉织物整理前和用柠檬酸整理后化学基团的变化，见图 3-1a 和图 3-1b:



(a) 整理前



(b) 用柠檬酸整理后

图 3-1 棉纤维素漫反射红外光谱图

Fig3-1 DRIFT spectra of cotton fabric

在图 3-1a 整理前棉纤维素的红外谱图中，主要的吸收峰如下^[58]：

- | | |
|----------------------------|-------------------------|
| 3000-3700cm ⁻¹ | 游离 OH 伸缩振动 |
| 2800-3000cm ⁻¹ | CH、CH ₂ 伸缩振动 |
| 1650 cm ⁻¹ | 吸附 H ₂ O |
| 1430 cm ⁻¹ | CH ₂ 弯曲振动 |
| 1300-1400 cm ⁻¹ | C-OH、CH 弯曲振动 |
| 1000-1200 cm ⁻¹ | C-O、OH 弯曲振动 |

1110 cm^{-1}	C-C 骨架振动
700-900 cm^{-1}	CH 面外弯曲振动, CH_2 摇摆振动
400-700 cm^{-1}	羟基和氢键的弯曲振动

在一定条件下,柠檬酸的羧酸基可与棉纤维素的羟基按环酐机理发生酯化反应,这样棉纤维素应接枝了酯基-CO-O-和羧酸基-COOH。

柠檬酸整理后棉纤维素的红外谱图和整理前棉纤维素的红外谱图相比,在 1728.85cm^{-1} 、 1337.65cm^{-1} 、 1176.29cm^{-1} 位置增加了吸收谱带,对照标准谱图^[59]分析: 1728.85cm^{-1} 是 C=O 伸缩振动谱带, 1176.29cm^{-1} 是酯基对应 C-O 谱带, 1337.65cm^{-1} 是羧酸基对应 C-O 谱带。由此,证实柠檬酸与棉纤维素发生酯化反应,并且同时在棉纤维素上引入自由羧酸基。

综上所述,通过酸碱滴定法和红外光谱法证实在适当条件下,柠檬酸的羧酸基与棉纤维素大分子上的羟基,按环酐机理,发生了酯化反应,从而在棉纤维素之间形成酯键交联。

3.1.1.2 用柠檬酸整理棉织物使其折皱弹性提高的原因

织物在穿用和保管过程中往往会产生折皱,折皱的形成可简单看成是由于外力使该处的纤维弯曲变形,放松后未能够完全回复所造成的。织物受折皱变形,外力消除后能回复原来状态至一定程度的性能称折皱弹性^[60]。织物的折皱弹性指标可用织物经、纬两向的折皱恢复角之和表示,折皱恢复角越高,织物的折皱弹性越好。

织物的折皱弹性主要取决于组成织物纤维的固有性质,如,羊毛和聚酯纤维制成的织物就有很好的折皱弹性^[61]。棉织物折皱弹性较差,因为当受外力作用时,棉纤维素结晶区中的分子链排列规整致密,氢键数量多,能够共同承受外力的作用,发生较小的形变,在去除外力后,这种形变可瞬时回复。而在棉纤维的无定性区,大分子链排列松散,氢键数量比结晶区少,分子间的作用力小,受外力作用时,有一些氢键被拆散而发生基本结构单元的相对位移,并能在新位置形成稳定的氢键,当外力去除后,这种形变不能完全回复,形成永久形变,造成折皱。

作为抗皱整理剂至少应含有两个活性基团,在一定条件下,可以和纤维素的羟基发生反应,把相邻的纤维素大分子链互相连接起来,减少分子链间相对滑移,减少纤维素大分子在新的位置重建氢键的能力,从而提高织物的抗皱性能。

在催化剂和高温下,柠檬酸按环酐机理与棉纤维素发生酯化反应,在无空间位阻的情况下,一个柠檬酸分子上的两个羧酸基可与相邻纤维素链上的羟基发生酯化反应,使棉纤维素链间产生酯键交联,所以用柠檬酸整理棉织物,可以提高棉织物的折皱恢复角。

为了探讨柠檬酸与棉纤维素之间酯化交联反应与折皱恢复角提高之间的关

系，本实验用不同浓度柠檬酸整理液（1%、3%、5%、7%、10%、12%、14%），催化剂次磷酸钠与柠檬酸的摩尔比为 1: 1，按轧-烘-焙整理棉织物。用酸碱滴定法测定整理棉织物上羧酸基变化情况和整理棉织物的折皱恢复角，结果见表 3-2:

表 3-2 柠檬酸与纤维素的酯化交联反应和折皱恢复角的关系

Table 3-2 Relation between esterification and wrinkle recovery angle

柠檬酸浓度 %	焙烘前羧酸基 含量 mmol/g	焙烘后羧酸基 含量 mmol/g	酯键含量 mmol/g	自由羧酸基 含量 mmol/g	酯化反应率 %	折皱恢复角 度
1	0.1930	0.1852	0.0078	0.1592	4.7	262.2
3	0.2986	0.2693	0.0293	0.1911	13.3	281.4
5	0.5524	0.4480	0.1044	0.2158	32.6	290
7	0.9368	0.6781	0.2587	0.2521	50.6	299.5
10	1.0071	0.7028	0.3043	0.3026	49.6	308.4
12	1.1915	0.8885	0.3030	0.3059	49.8	309.6
14	1.1863	0.9008	0.2855	0.3501	44.9	303.6

注：焙烘后通过酯化反应固定在棉织物上的总羧酸基含量 (A) = 酯键含量 + 自由羧酸基量
 酯化反应率 = 酯键含量 / A

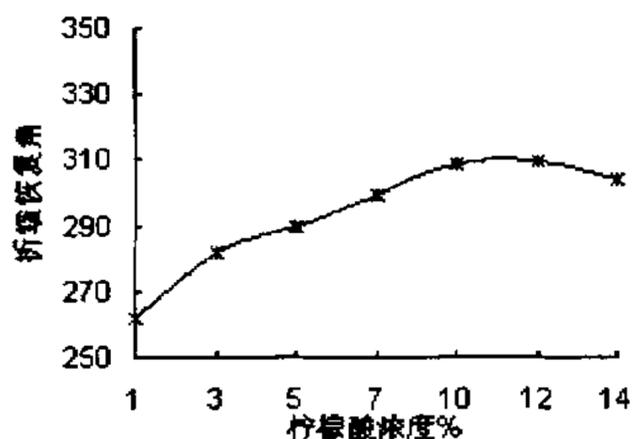


图 3-2a 柠檬酸浓度与折皱恢复角的关系

Fig3-2a CA concentration and WRA

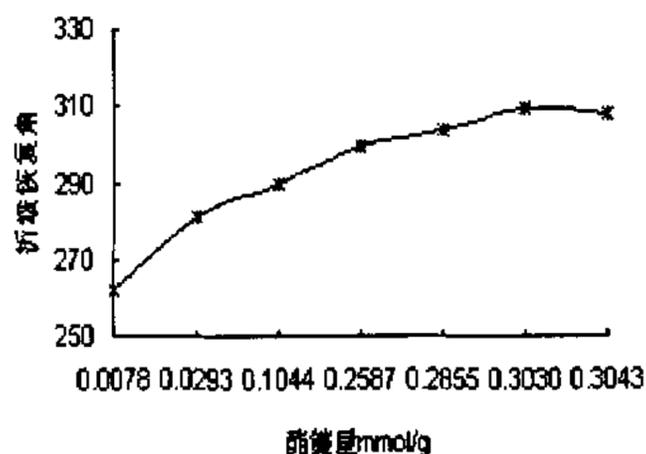


图 3-2b 酯键量与折皱恢复角的关系

Fig3-2b Ester content and WRA

图 3-2 柠檬酸与纤维素的酯化反应和折皱恢复角的关系

Fig3-2 Relation between esterification and wrinkle recovery angle

从以上实验结果看到：第一、随着整理织物上酯键量增加，织物的折皱恢复角随之增加，说明折皱恢复角和酯键量有良好的相关性，所以，柠檬酸整理棉织

物折皱恢复角得到提高是柠檬酸与棉纤维素的发生酯化交联反应的结果。

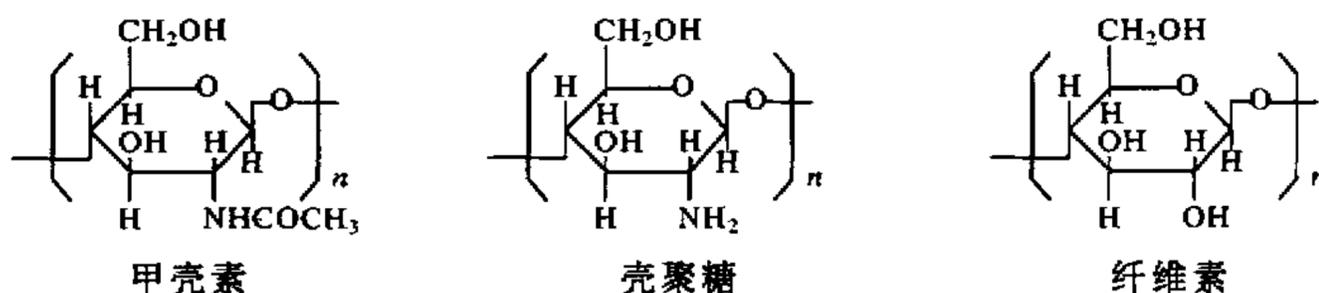
第二、随着柠檬酸浓度增加,焙烘后棉织物上的酯键量和棉织物的折皱恢复角均增加,当柠檬酸浓度增加到 10%-12%时,棉织物的酯键量和折皱恢复角达到最大值,但柠檬酸浓度超过 12%时,它们开始下降。因为当柠檬酸浓度较低时,产生交联酯键量少,交联网密度小,所以,整理织物的折皱恢复角较低。随着柠檬酸浓度的增加,棉织物上形成的酯键量增多,交联网密度提高,棉织物的折皱恢复角相应得到提高。但当柠檬酸浓度过高时,可能因为形成酸酐的空间位阻增加,使酯键量减少,导致折皱恢复角下降。

第三、酯化反应率随着柠檬酸浓度增加而提高,当柠檬酸浓度在 7%-12%范围内,酯化反应率较高,尤其当柠檬酸浓度为 7%,酯化反应率达到最高值 50.6%。当柠檬酸浓度增到 12%时,酯化反应率下降。因为,当柠檬酸浓度过高时,可能因空间位阻增大,酯键量减少,酯化反应率降低。

3.1.2 用柠檬酸/壳聚糖同浴整理棉织物

3.1.2.1 柠檬酸、壳聚糖、棉纤维素之间的化学反应

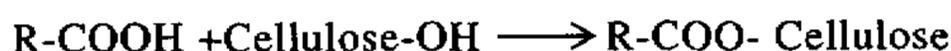
壳聚糖是线性天然高分子聚合物,由甲壳素用热碱脱乙酰制成的,其结构类似与纤维素,只是第二个碳原子上连结的不是羟基而是氨基。甲壳素、壳聚糖、纤维素的分子结构式如下:



壳聚糖不溶于水和碱溶液,可溶于稀的盐酸、硝酸等无机酸和大多数有机酸。壳聚糖具有明显的碱性,在稀酸水溶液中溶解时,壳聚糖的伯氨基被质子化,使壳聚糖酸溶液具有聚阳电解质的性质。壳聚糖在高温下有良好的稳定性,而它的伯氨基、伯羟基和仲羟基具有高度的活性,可以发生各种反应,如酰化、醚化、酯化、羧甲基化、烷基化等。

用柠檬酸/壳聚糖同浴整理棉织物过程中,柠檬酸、壳聚糖、棉纤维素之间可发生如下化学反应:

(1) 柠檬酸的羧酸基与棉纤维素的羟基按环酐机理发生酯化交联反应:



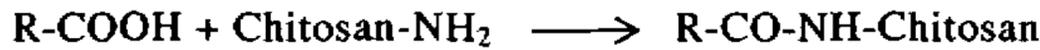
(2) 柠檬酸的羧酸基与壳聚糖的羟基发生酯化交联反应:



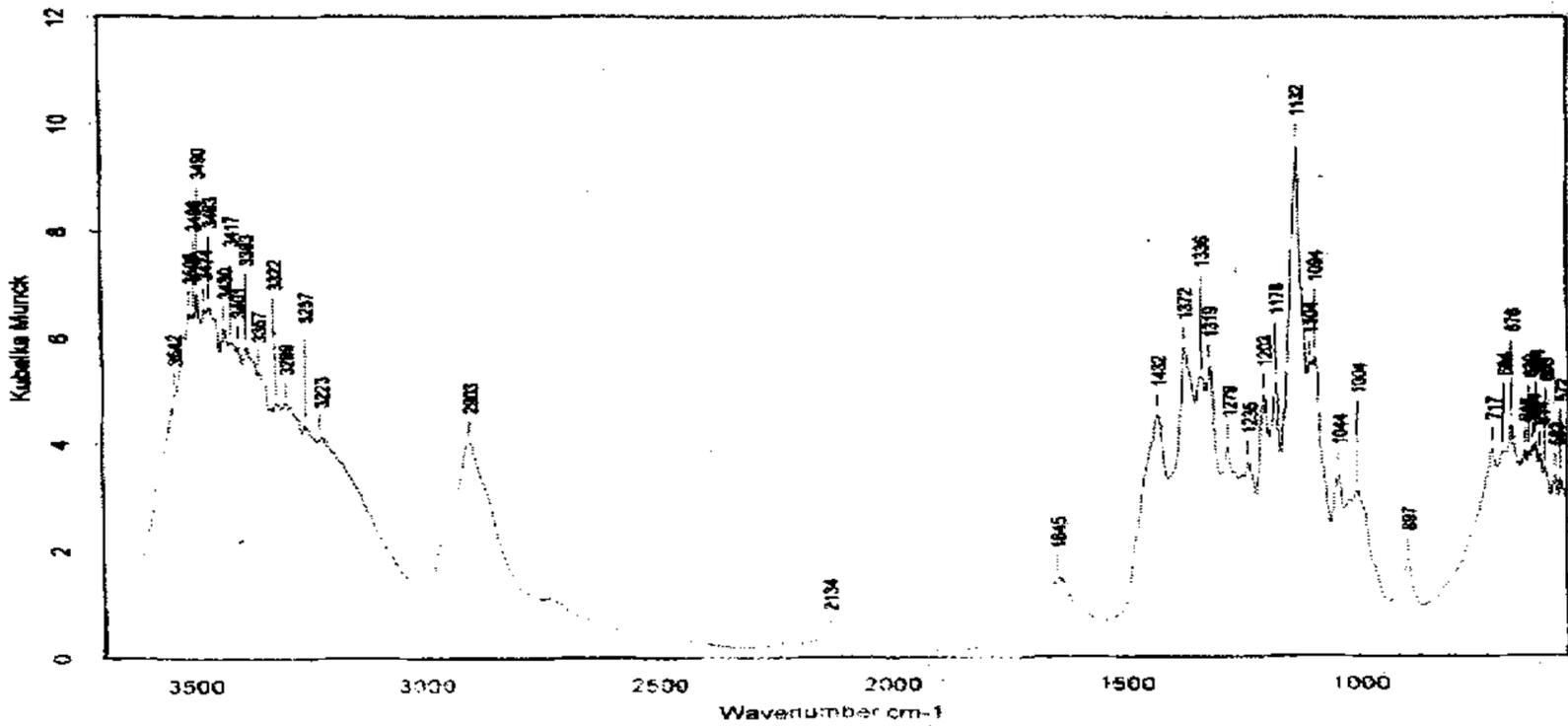
(3) 柠檬酸上的自由羧基可与壳聚糖的自由氨基形成盐键相结合:



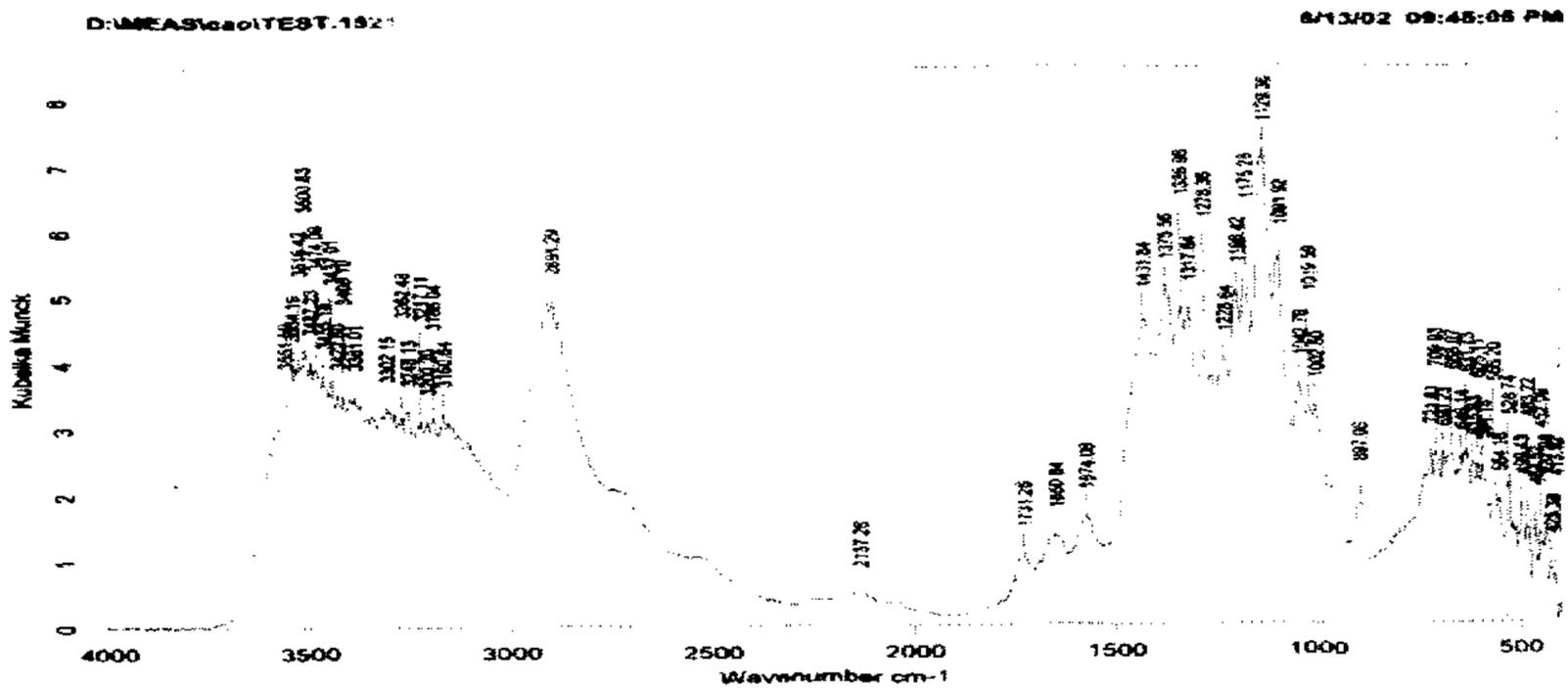
或以酰胺键相结合:



本实验分别用壳聚糖/醋酸溶液和壳聚糖/柠檬酸溶液, 在同样条件下整理棉织物, 它们的红外光谱图见图 3-3:



(a) 用壳聚糖/醋酸溶液整理



(b) 用壳聚糖/柠檬酸溶液整理

图 3-3 棉纤维表面漫反射红外光谱图

Fig3-3 DRIFT spectra of cotton surface

壳聚糖上部分氨基与柠檬酸上自由羧基可形成酰胺, 或形成盐键。从图

3-3 发现：用壳聚糖/柠檬酸溶液整理棉纤维素的红外谱图和用壳聚糖/醋酸溶液整理棉纤维素红外谱图相比，在 1731.26cm^{-1} , 1574.08cm^{-1} 增加了吸收谱带，对照标准谱图分析：其中 1728.85cm^{-1} 是 C=O 伸缩振动谱带， 1574.08cm^{-1} 是酰胺 II 谱带，酰胺 I 谱带可能和纤维素的吸附 H_2O 的谱带 1650cm^{-1} 相重叠，N-H 的伸缩振动可能与纤维素的 O-H 谱带相重叠，由此，证实壳聚糖/柠檬酸整理棉织物，柠檬酸的羧酸基与棉纤维素的羟基发生酯化反应，柠檬酸自由羧酸基和壳聚糖氨基以酰胺键或盐键相结合。

3.1.2.2 壳聚糖在棉织物上的固定方式

分别以 5%乙酸或 5%柠檬酸为壳聚糖的溶剂，再加以催化剂次磷酸钠，并在相同的整理工艺下处理棉织物。用茚三酮/乙酸钠的显色反应法比较以 5%乙酸或 5%柠檬酸为壳聚糖的溶剂，整理棉织物后壳聚糖在棉纤维上固定方式的不同。

壳聚糖的固定量可用茚三酮/乙酸钠的显色反应，茚三酮反应又称苯并环三环反应或林海宁反应，是蛋白质、肽、氨基酸、及其它伯胺类等含有自由氨基化合物所共有的显色反应，一般与茚三酮生成蓝紫色^[62]。为了比较壳聚糖在棉织物上的结合方式不同，整理后的棉织物再用 5%乙酸溶液煮沸一定时间，以去除靠物理吸附在棉织物上的壳聚糖。实验结果见表 3-3：

表 3-3 壳聚糖固定量和煮沸时间的关系

Table 3-3 Relation between boiling time with HAC and chitosan content on fabric

5%乙酸溶液煮沸时间/h	0	0.5	1	1.5	3	
壳聚糖固定量 /100-T%	5%乙酸/0.6%壳聚糖					
	32.6	29.6	15.6	8.6	1.1	
	5%柠檬酸/0.6%壳聚糖					
	21	17.9	17	15.6	14	

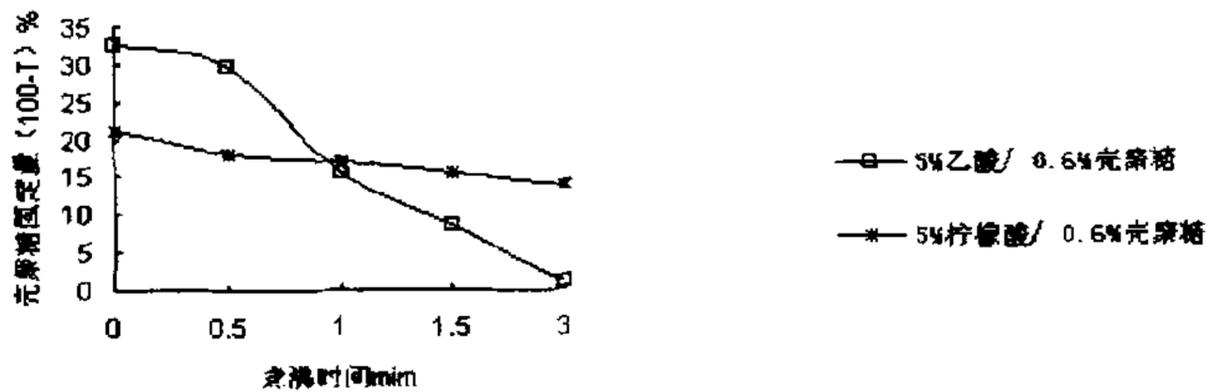


图 3-4 壳聚糖固定量和煮沸时间的关系

Fig 3-4 Relation between boiling time with HAC and chitosan content on fabric

从表 3-3 结果发现：经过壳聚糖/乙酸整理液整理后，壳聚糖吸附在棉织物上。随 5%乙酸煮沸时间延长，壳聚糖含量随之下降，煮沸时间达到 3h 后，几

乎全部从棉织物中脱落而溶解于乙酸溶液中。

棉纤维素纤维无论在何种介质条件下，其表面电位符号均为负号^[75]。壳聚糖在弱酸性介质中，其分子链上-NH₂结合H⁺带正电荷。另外，壳聚糖与棉纤维素分子结构相似，有较多的羟基和氨基，可与棉纤维素的羟基形成氢键，所以壳聚糖对棉织物有吸附作用。

用壳聚糖/乙酸整理液整理织物时，在焙烘过程中乙酸挥发，壳聚糖上的氨基脱质子固化，沉积在棉纤维的表面和织物缝隙或表面，形成一层不溶于水的薄膜附着在棉纤维上。壳聚糖、乙酸和棉纤维素之间在浸轧和焙烘过程中没有发生化学反应，因为没有产生新的化学键，只是一个物理吸附过程，壳聚糖与棉纤维素的结合是靠分子间的氢键、范德华力。用5%乙酸溶液煮沸时，靠物理吸附在棉织物上的壳聚糖会重新溶解于乙酸溶液中。

而用壳聚糖/柠檬酸整理液整理的棉织物，壳聚糖经过整理后固定在棉织物上。经5%乙酸溶液煮沸后，壳聚糖含量开始有一定下降，之后不再下降，基本保持不变。

因为壳聚糖、柠檬酸和棉纤维素之间在浸轧和焙烘过程中发生了化学反应，酯键证实柠檬酸与棉纤维素发生酯化反应，而且柠檬酸也可能与壳聚糖的羟基发生酯化反应。柠檬酸的自由羧酸基可与壳聚糖-NH₂发生酰胺化反应或以盐键联接，这样，壳聚糖在棉织物上的固定有两种方式：物理吸附，即靠分子间的氢键、范德华力；化学固定，即靠化学键合力固定在棉织物上。所以，靠物理吸附固定的壳聚糖在乙酸煮沸过程中溶解在乙酸溶液中，靠化学键合力固定的壳聚糖在乙酸溶液煮沸过程中，不会溶解在乙酸溶液中，保留在棉织物上。因此，用柠檬酸/壳聚糖同浴整理棉织物过程中，柠檬酸发挥了三方面的作用：(1)壳聚糖的溶剂；(2)棉纤维的交联剂；(3)壳聚糖靠化学键合力固定在棉纤维上的桥联作用。

本节结论

一、多元羧酸柠檬酸按环酐机理，可与棉纤维素发生酯化交联反应，使棉织物的抗皱性能得到提高。

二、柠檬酸/壳聚糖同浴整理棉织物，柠檬酸与棉纤维素发生酯化交联反应，壳聚糖通过柠檬酸的桥联作用，靠化学键合力固定在棉纤维上，使棉织物的抗皱性能得到提高的同时，又可获得抗菌性能。

3.2 影响棉织物整理效果的工艺因素

棉织物的后整理是一个复杂的物理化学过程,影响整理效果的因素是多方面的,以及各因素也是相互影响的。而且不同的使用目的对整理效果的要求也不同。

本论文分析整理过程中各个因素对整理效果的影响,主要因素包括:柠檬酸浓度、催化剂用量、壳聚糖浓度、壳聚糖相对分子质量、浸渍温度、浸渍时间、焙烘温度、焙烘时间。以折皱恢复角、白度保持率、断裂强力保留率为主要指标来评价整理效果。分别从单一用柠檬酸整理棉织物和壳聚糖/柠檬酸同浴整理棉织物两个方面分析各因素对整理效果的影响,为生产实践提供理论依据。

3.2.1 柠檬酸浓度对整理效果的影响

整理液配方: 改变柠檬酸浓度 (1%、3%、5%、7%、10%、12%)

催化剂与柠檬酸摩尔比 1: 1

壳聚糖浓度: 0.6% (实验中所用的壳聚糖都是相对分子质量为 2.3×10^4 , 脱乙酰度为 97.5%, 除有特别说明)

整理工艺: 二浸二轧, 轧余率: 70%-75%

浸渍: 室温 $\times 10 \text{ min}$

预烘干: $80^\circ\text{C} \times 10\text{min}$ 焙烘: $170^\circ\text{C} \times 2\text{min}$

改变柠檬酸浓度, 固定其他工艺条件, 探讨柠檬酸浓度对整理效果的影响。为了比较单一用柠檬酸整理棉织物和用壳聚糖/柠檬酸同浴整理棉织物, 实验中对每个柠檬酸的浓度, 都采用不加壳聚糖和加壳聚糖两组并行实验。下面从柠檬酸浓度对折皱恢复角的影响, 柠檬酸浓度对断裂强力的影响, 柠檬酸浓度对白度的影响三方面分别说明柠檬酸浓度对整理效果的影响。

1 柠檬酸浓度对整理织物折皱恢复角的影响

柠檬酸浓度对整理织物折皱恢复角的影响见表 3-4 :

表 3-4 柠檬酸浓度对折皱恢复角的影响

Table 3-4 The effect of CA concentration on WRA

柠檬酸 / %		未整理棉织物	1	3	5	7	10	12	14
折皱恢复角 (度)	无壳聚糖	224.1	262.2	281.4	290	299.5	308.4	309.6	303.6
	有壳聚糖		270.2	290.2	300.8	319.8	315.6	313.2	—
折皱提高率 %	无壳聚糖	100	17.0	25.6	29.4	33.6	37.6	38.2	35.5
	有壳聚糖		20.6	29.5	34.2	42.7	40.8	39.8	—

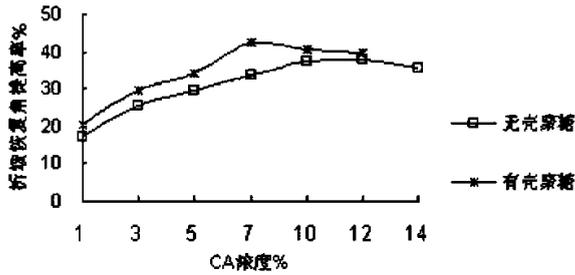


图 3-5 柠檬酸浓度对折皱恢复角的影响

Fig 3-5 The effect of CA concentration on WRA

从表 3-4 看到：用柠檬酸整理液整理的棉织物，折皱恢复角随着柠檬酸浓度的增加而提高，当柠檬酸的浓度为 10%-12%时，折皱恢复角达到最大值 309.6 度，但当柠檬酸浓度为 14%时，整理的棉织物折皱恢复角开始下降。

如前所述，纤维素大分子与柠檬酸形成交联酯键数目的多少，决定了棉织物的抗皱性能的好坏。因为柠檬酸浓度较低时，羧酸基的浓度较低，酯化反应率也较低；随着柠檬酸浓度的增加，羧酸基含量增加，酯化反应率也提高。但两者不是成简单的比例关系。当柠檬酸浓度过高时，柠檬酸分子之间相互竞争与 OH-纤维素反应，反应的空间位阻增大，所以酯化反应率开始下降。

从表 3-4 还看到：用柠檬酸/壳聚糖同浴整理的棉织物，其折皱恢复角稍高于用柠檬酸整理棉织物的折皱恢复角，但随柠檬酸浓度变化的趋势两者相似。

通过扫描电镜观察用柠檬酸/壳聚糖同浴整理后棉织物的织态结构和棉纤维纵向表面，见图 3-6 和图 3-7，其中图 3-6 是棉织物织态结构，图 3-7a,图 3-7b 是棉纤维整理前纵向表面 SEM 照片，图 3-7b, 图 3-7d 是棉纤维整理后纵向表面 SEM 照片。

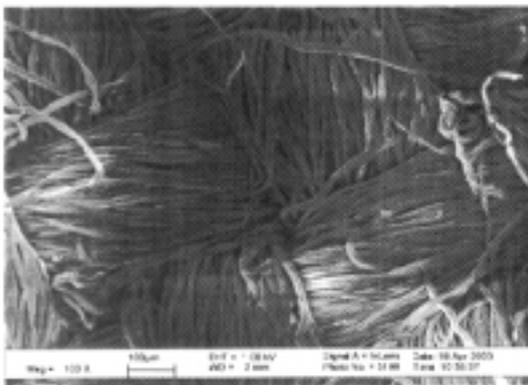


图 3-6 棉织物织态(×100 倍)

Fig3-6 fabric weaving SEM

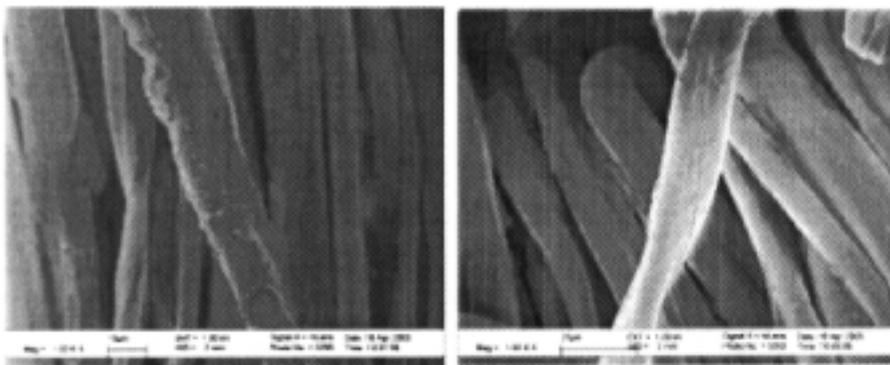


图 3-7a 整理前棉纤维 (×1000 倍)

图 3-7c 整理后棉纤维 (×1000 倍)

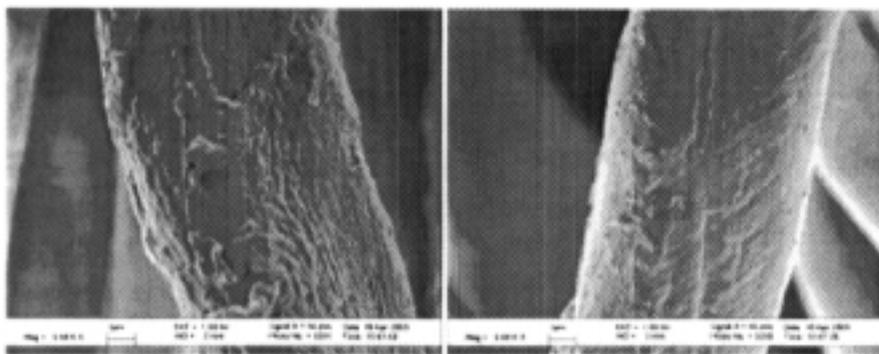


图 3-7b 整理前棉纤维 (×3500 倍)

图 3-7d 整理后棉纤维 (×3500 倍)

图 3-7 棉纤维纵向表面 SEM 照片

Fig3-7 SEM images of cotton surface

从图 3-6 棉织物的织态图清晰地看到很多根棉短纤维加捻纺纱形成棉纱线，棉纱线再按经纬交织成机织棉织物。前已述及，织物的折皱弹性主要取决于组成织物纤维的固有性质，但从织物结构上说，纱线的粗细和捻度、织物组织、单位面积重量、经纬纱密度等以及织物整理加工情况，也会影响织物的折皱弹性^[61]。在外力作用下，纱线中的棉短纤维之间会发生位移，当外力去除后，若棉纤维表面比较粗糙，回复时纤维之间的摩擦阻力较大，这种位移不能很好地回复，使织物产生折皱。从图 3-7 棉纤维表面扫描电镜照片清晰地看到，整理前棉纤维表面粗糙，有很多天然细小沟纹；经柠檬酸/壳聚糖整理后，壳聚糖沉积在棉纤维表面，使棉纤维表面变得平整和光滑，回复时纤维之间的摩擦阻力减少了，从而使这种位移能够较好地回复，相应提高了织物的折皱恢复角。所以，壳聚糖的加入对折皱恢复角的提高有一定贡献。

2 柠檬酸浓度对整理织物断裂强力的影响

柠檬酸浓度对整理织物断裂强力的影响见表 3-5:

表 3-5 柠檬酸浓度对断裂强力的影响

Table 3-5 The effect of CA concentration on breaking strength

柠檬酸 / %		未整理 棉织物	1	3	5	7	10	12
断裂强力 (牛顿)	无壳聚糖	480	399.8	340.0	315.0	290.0	285.1	250.1
	有壳聚糖		401.3	341.8	335.0	330.0	315.0	295.0
断裂强力 保留率 %	无壳聚糖	100	83.3	70.8	65.6	60.4	59.4	52.1
	有壳聚糖		83.6	71.2	69.8	68.8	65.6	61.5

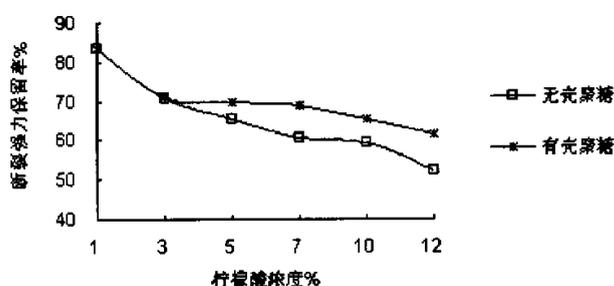


图 3-8 柠檬酸浓度对断裂强力的影响

Fig3-8 The effect of CA concentration on breaking strength retain

从表 3-5 实验结果看到,用柠檬酸整理的棉织物断裂强力随着柠檬酸浓度增加而下降。从理论上分析,用柠檬酸整理棉织物断裂强力的损失由以下三方面引起的:棉织物的热损失、棉织物的酸性降解损失,棉织物的交联引起的损失。

(1) 棉织物断裂强力的热损失

本实验将原棉织物,在不同温度下焙烘 2 分钟,探讨在热的作用下,棉织物断裂强力损失情况,结果见表 3-6:

表 3-6 焙烘温度与断裂保留率的关系

Table 3-6 Relation between curing temperature and breaking strength retain

焙烘温度/℃	150	160	170	180	190	200
断裂强力保留率/%	98.8	97.7	95.6	94.3	91.9	87.6

由以上结果看到：随着焙烘温度的升高，棉织物断裂强力的损失也随之增加，并且温度越高，断裂强力损失显著增加，因为棉纤维素在高温焙烘过程中，发生氧化降解，引起纤维断裂强力的下降。

(2) 断裂强力的酸性降解损失

本实验通过加碱液来调节 5%柠檬酸溶液（不加催化剂）的 pH 值，按轧-烘-焙整理棉织物，探讨整理液 pH 值，对棉织物的断裂强度损失的影响。结果见表 3-7：

表 3-7 整理液 pH 值与断裂强力保留率的关系

Table 3-7 Relation between pH of treating solution and breaking strength retain

整理液 pH 值	3	4	5
断裂强力保留率/%	83.2	87.8	90.1

由以上实验结果看到：随着整理液 pH 值的增加，棉织物断裂强力保留率也随之增加。因为棉纤维素的 1, 4-糖苷键在酸性环境中会发生断裂，从而引起纤维素的降解，其酸性降解程度随酸液 pH 值降低而加剧。

(3) 棉纤维素的交联引起断裂强力的损失

按纤维断裂机理，棉纤维中交联键的生成限制纤维素大分子链在外力作用下的相对滑移，引起应力集中，使断裂强力下降^[63]。从纤维素纤维的形态和超分子结构来看，在保持纤维状态下进行化学反应时，具有不均一性，所以棉织物在整理液浸渍、压轧、预烘干、焙烘整个过程中，每根纤维、每个纤维素大分子链反应具有极不均匀现象，这导致在纤维间形成不均匀的交联网，使纤维在整理中产生了应力，造成断裂强力下降。

用以下二种整理液按相同的整理工艺整理棉织物，探讨折皱恢复角和断裂强力之间的关系，实验结果见表 3-8：

表 3-8 折皱恢复角与断裂强力保留率的关系

Table 3-8 Relation between WRA and breaking strength retain

整理液	整理前棉织物	5%柠檬酸	5%柠檬酸+2.5%次磷酸钠
折皱恢复角/度	224.1	231.5	290
断裂强力保留率/%	100	83.2	65.6

由以上实验结果可看到：经 5% 柠檬酸整理的棉织物，由于没有催化剂，柠檬酸不能与棉纤维素形成酯交联，其折皱恢复角几乎没有提高，断裂强力有所下降。若加入催化剂，柠檬酸与棉纤维素形成酯交联，折皱恢复角明显提高，但断裂强力大大下降。

因为酯键在碱性条件下会发生水解反应，本实验用 0.1mol/L 的 NaOH 水解用 5% 柠檬酸+2.5% 次磷酸钠整理后的棉织物，探讨不同水解时间后，整理棉织物的折皱恢复角和断裂强力的变化。实验结果见表 3-9：

表 3-9 整理棉织物碱性水解

Table 3-9 Enduring alkalescence of treated-cotton

碱性水解时间/h	原棉织物	0	2	4	6	8	12
折皱恢复角/度	224.1	290.0	284.6	271.6	260.5	235.6	233.7
断裂强力保留率 /%	100	65.5	67.3	70.5	72.6	75.9	78.1

由实验结果看到，随着水解时间延长，由于交联酯键的水解，整理棉织物的折皱恢复角逐渐下降，当水解时间超过 10h 后，交联酯键完全水解，使整理织物的抗皱性能消失，但断裂强力却随水解时间增加而提高。由此证实交联酯键的形成使断裂强力下降，并且由交联引起断裂强力的损失具有一定的可逆性。

对引起断裂强力三个原因进行分析比较，发现在用柠檬酸整理棉织物过程中，引起断裂强力下降的主要原因是纤维素间不均匀的交联。

从表 3-5 实验结果还发现：柠檬酸/壳聚糖同浴整理的棉织物，其断裂强力稍高于用柠檬酸整理棉织物的断裂强力，但随柠檬酸浓度变化断裂强力变化趋势两者相似。因为壳聚糖沉积在棉纤维的表面，填充了纤维的裂缝和空洞，减少了纤维中的弱点，使纤维的强力有所提高。

3 柠檬酸浓度对整理织物白度的影响

柠檬酸浓度对整理织物白度的影响见表 3-10

表 3-10 柠檬酸浓度对白度的影响

Table 3-10 The effect of CA concentration on whiteness retain

柠檬酸 / %		未整理 棉织物	1	3	5	7	10	12
白度 %	无壳聚糖	79.8	78.9	77.4	75.8	73.7	73.0	68.8
	有壳聚糖		77.3	76.2	75.6	72.9	72.1	68.3
白度保持率 %	无壳聚糖	100	98.9	97.0	95.0	92.3	91.5	86.2
	有壳聚糖		96.9	95.5	94.7	91.4	90.3	85.6

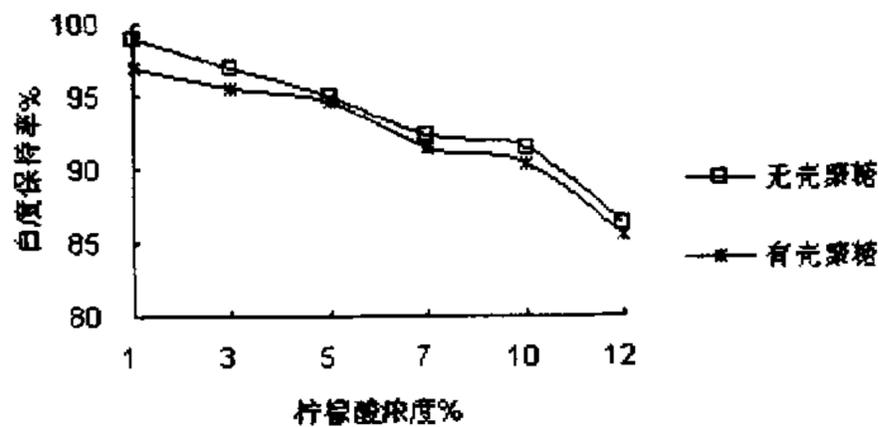


图 3-9 柠檬酸浓度对白度的影响

Fig3-9 The effect of CA concentration on whiteness retain

用柠檬酸单一整理液和壳聚糖/柠檬酸同浴整理液整理的织物，其白度都随着柠檬酸浓度增大而下降，并且在浓度高于 10% 后，下降更加明显。白度下降是因为柠檬酸在焙烘过程 α -羟基与相邻碳原子上的氢脱水反应生成不饱和有色物质，如乌头酸、衣康酸等所引起的^[64]。

所以，从抗皱性能和织物泛黄、断裂强力三方面综合考虑，柠檬酸浓度一般取 5% 为宜。

3.2.2 催化剂用量对整理效果的影响

整理液配方：柠檬酸浓度： 5%

改变催化剂与柠檬酸摩尔比：0: 1、0.25: 1、0.5: 1、1: 2、1: 3: 1

壳聚糖浓度：0.6%

整理工艺：二浸二轧，轧余率： 70%-75%

浸渍： 室温 × 10 min

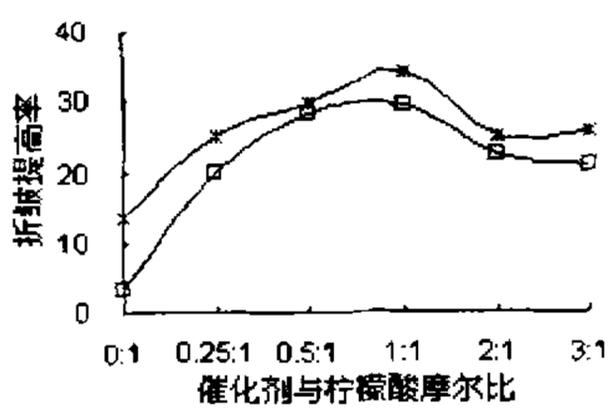
预烘干：80℃ × 10min 焙烘： 170℃ × 2min

选用高效催化剂次磷酸钠，改变催化剂的用量，固定其他工艺条件，探讨催化剂用量对整理效果的影响。实验中对每个催化剂用量，都采用不加壳聚糖和加壳聚糖两组并行实验。实验结果见表 3-11：

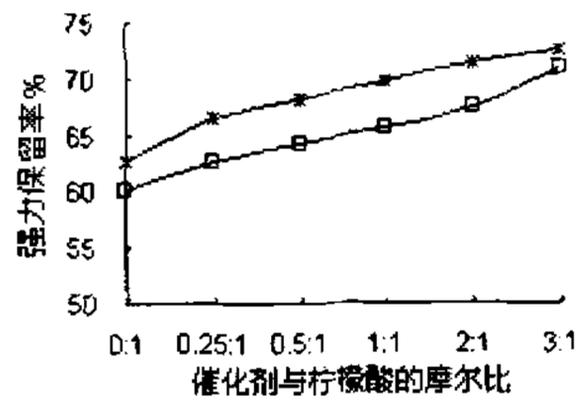
表 3-11 催化剂用量对整理效果的影响

Table 3-11 The effect of catalyst concentration on cotton performance

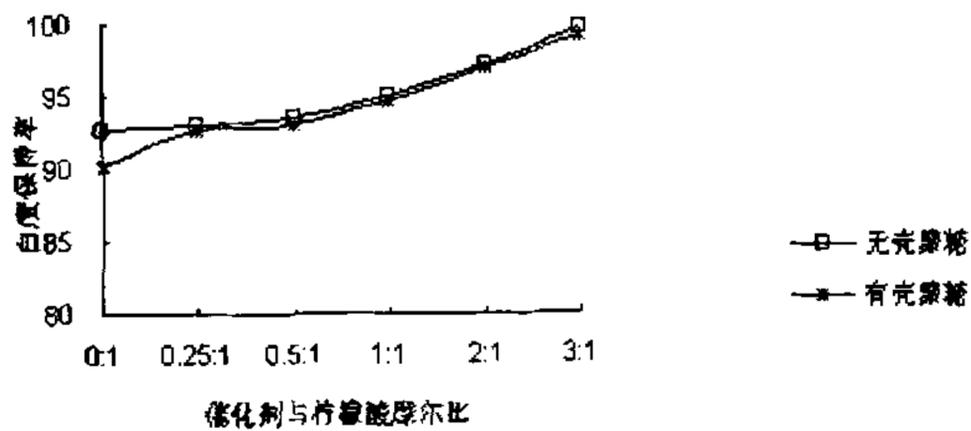
催化剂：柠檬酸/摩尔比	0:1	0.25:1	0.5:1	1:1	2:1	3:1	
折皱恢复角/度	无壳聚糖	231.5	268.6	287.2	290	274.4	271
	有壳聚糖	254.4	280.2	290.5	300.8	280.3	281.6
折皱提高率/%	无壳聚糖	3.3	19.9	28.2	29.4	22.4	20.9
	有壳聚糖	13.5	25.0	29.6	34.2	25.1	25.7
强力保留率/%	无壳聚糖	60.1	62.7	64.3	65.6	67.4	70.8
	有壳聚糖	62.5	66.5	68.1	69.8	71.3	72.5
白度保持率/%	无壳聚糖	92.6	93.0	93.6	95.0	97.2	99.7
	有壳聚糖	90.2	92.6	93.1	94.7	96.9	99.1



(a) 催化剂用量与折皱恢复角提高率



(b) 催化剂用量与强力保留率



(c) 催化剂用量与白度保持率

图 3-10 催化剂用量对整理效果的影响

Fig 3-10 The effect of catalyst concentration on cotton performance

实验结果表明：第一、在无催化剂情况下，折皱恢复角基本与整理前棉织物一样，说明在柠檬酸酯化交联棉织物的反应中催化剂是必不可少的。随着催化剂用量的增加，折皱恢复角也随之增加，当催化剂次磷酸钠与柠檬酸的摩尔比为 1:1 时，织物的折皱恢复角达到最大值 290 度，当催化剂用量超过 1:1 后，折皱恢复角开始下降。

根据环酐机理，柠檬酸相邻羧酸基在催化剂的作用下，脱水形成五元环状酸酐，然后进一步与纤维素分子中的羟基发生酯化反应。催化剂用量增多，就能生成较多的五元环状酸酐，增加酯化反应几率，提高折皱恢复角。当次磷酸钠用量过多时，因为次磷酸钠是还原剂，可能会还原部分交联的酯键，使得折皱恢复角下降。

第二、随着催化剂次磷酸钠用量的增加，织物白度也随着明显增加，当其用量与柠檬酸摩尔比为 3:1 时，织物白度与原棉布相同。因为次磷酸钠是强还原剂，有还原漂白作用^[65]，所以，过量的次磷酸钠可还原柠檬酸在高温焙烘中脱水生成的不饱和带色的化合物，提高织物的白度。

第三、整理织物的断裂强力保留率随着次磷酸钠用量的增加而提高，因为，次磷酸钠是弱碱性盐，加入次磷酸钠会使整理液的 pH 值提高，相应降低了整理织物酸性降解引起强力损失。综合考虑，次磷酸钠用量与柠檬酸摩尔比为 1:1 较合适。

3.2.3 壳聚糖浓度对整理效果的影响

整理液配方：柠檬酸浓度： 5%

催化剂与柠檬酸摩尔比 1:1

改变壳聚糖浓度：(0%，0.2%，0.4%，0.6%，0.8，1.0%，1.2%)

整理工艺：二浸二轧，轧余率： 70%-75%

浸渍： 室温 × 10 min

预烘干：80℃ × 10min

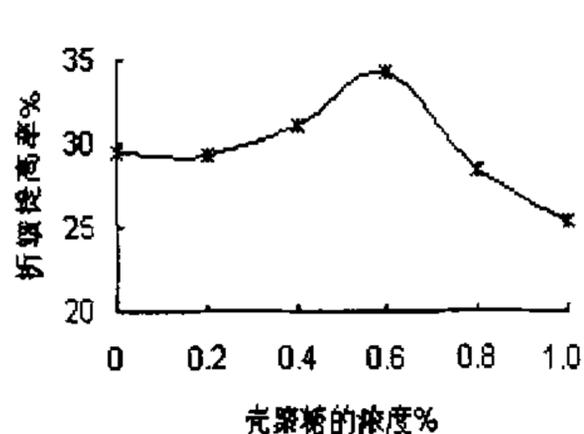
焙烘： 170℃ × 2min

改变壳聚糖浓度，固定其他工艺条件，探讨壳聚糖浓度对整理效果的影响，实验结果见表 3-12:

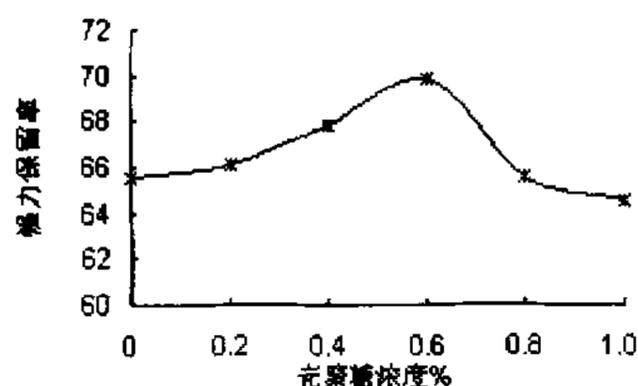
表 3-12 壳聚糖浓度对整理效果的影响

Table3-12 The effect of CS concentration on cotton performance

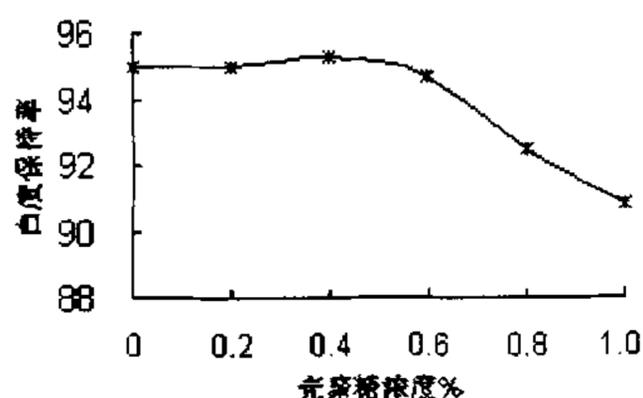
壳聚糖/%	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
折皱恢复角/度	290	289.6	293.8	300.8	287.8	280.8
折皱提高率/%	29.4	29.2	31.1	34.2	28.4	25.3
强力保留率/%	65.6	66.1	67.8	69.8	65.6	64.5
白度保持率/%	95.0	95.0	95.3	94.7	92.5	90.8



(a) 壳聚糖浓度与折皱恢复角提高率



(b) 壳聚糖浓度与强力保留率



(c) 壳聚糖浓度与白度保持率

图 3-11 壳聚糖浓度对整理效果的影响

Fig3-11 The effect of CS concentration on cotton performance

由以上结果知：第一、折皱恢复角提高率、断裂强度保留率都随着壳聚糖的浓度提高而增加，当壳聚糖浓度为 0.6%时，折皱恢复角提高率、断裂强度保留率都达到最大值。但壳聚糖浓度超过 0.6%后，折皱提高率、断裂强度保留率开始下降。

当壳聚糖浓度较低时，壳聚糖均匀地沉积在纤维的表面，形成比较光滑的薄膜，并填补了纤维表面的微小裂缝和孔洞，对织物折皱恢复角和断裂强力的提高有一定的作用。但是壳聚糖浓度过大时，使整理液粘度增大，柠檬酸向纤维内部

的渗透扩散能力受阻，与纤维素酯化反应几率减少，所以折皱恢复角下降。整理液粘度增大，使壳聚糖分子不易渗入纤维表面的微小裂纹、空洞中，纤维表面形成的薄膜厚薄均匀性较差，纤维在拉伸时这些均成为应力集中点，使织物断裂强力下降。

第二、壳聚糖浓度为 0.6%之前，整理棉织物的白度变化不大，在壳聚糖浓度高于 0.6%后，白度下降较为明显。因为壳聚糖浓度过高时，整理液粘度太大，壳聚糖涂布在棉织物的表面形成一层高分子膜，在高温下有黄变情况。另外，壳聚糖浓度过高时，实验室轧车会发生粘辊现象，所以壳聚糖浓度取 0.6%为宜。

3.2.4 壳聚糖相对分子质量对整理效果的影响

整理液配方：柠檬酸浓度： 5%

催化剂与柠檬酸摩尔比 1: 1

壳聚糖浓度： 0.6%

不同相对分子质量的壳聚糖：8000, 2.3×10^4 , 3.5×10^5 , 1.8×10^6

整理工艺：二浸二轧，轧余率： 70%-75%

浸渍： 室温 $\times 10$ min

预烘干：80℃ $\times 10$ min

焙烘： 170℃ $\times 2$ min

用不同相对分子质量的壳聚糖，其中相对分子质量为 8000 的壳聚糖可溶于水，固定其它工艺条件，探讨不同相对分子质量壳聚糖对整理效果的影响。实验结果见表 3-13：

表 3-13 壳聚糖相对分子质量对整理效果的影响

Table3-13 The effect of CS molecule weight on cotton performance

壳聚糖相对分子质量 ($\times 10^4$)	0.8	2.3	35	180
折皱恢复角/度	298	300.8	296.3	288.1
折皱提高率/%	33.0	34.2	32.2	28.6
强力保留率/%	78.9	69.8	60.4	58.6
白度保持率/%	95.4	94.7	94.3	92.9

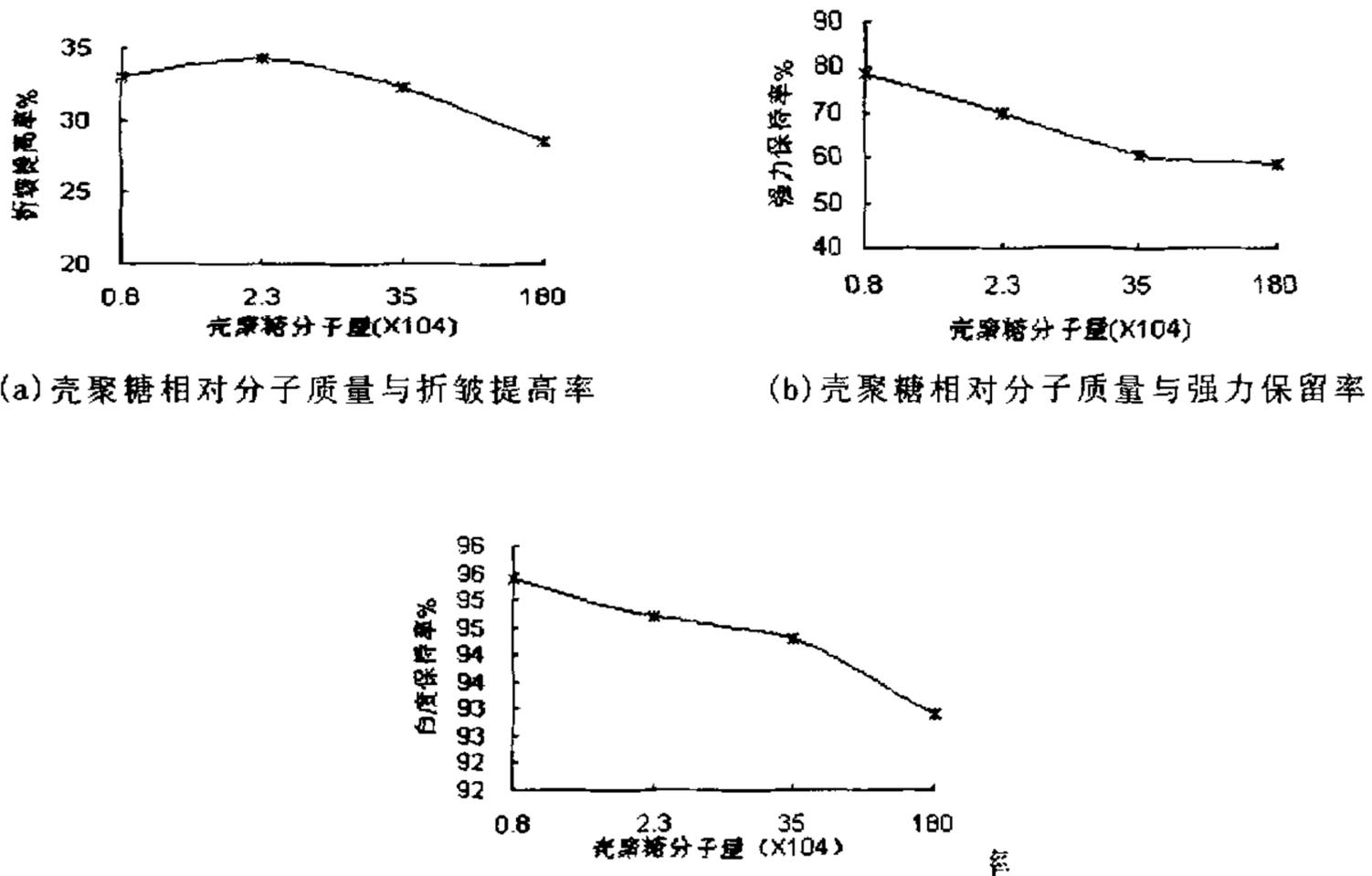


图 3-12 壳聚糖相对分子质量对整理效果的影响

Fig3-12 The effect of CS molecule weight on cotton performance

从实验结果发现：随壳聚糖相对分子质量的降低，折皱恢复角、强力保留率和白度保持率都增加。因为随壳聚糖相对分子质量降低，大分子尺寸变小，整理液粘度下降，有利于整理液在棉织物内的扩散和渗透，使柠檬酸、壳聚糖和棉纤维素之间的交联均匀充分。

用水溶性壳聚糖/柠檬酸溶液整理棉织物，手感比用相对分子质量大的壳聚糖整理的棉织物较好，折皱恢复角可以达到 298 度，而且断裂强力保留率达到 78.9%（抗皱整理的棉织物，强力保留率一般要求达到 75%以上），所以，将水溶性壳聚糖用于棉织物的整理是有发展前途的。但因为水溶性壳聚糖价格较高，综合考虑一般选用壳聚糖分子量为 2.3×10^4 较适宜。

3.2.5 浸渍温度对整理效果的影响

整理液配方：柠檬酸浓度： 5% 催化剂与柠檬酸摩尔比 1: 1

壳聚糖浓度： 0.6%

整理工艺： 二浸二轧，轧余率： 70%-75%

改变浸渍温度： （室温，40℃，70℃，90℃） × 10 min

预烘干： 80℃ × 10min 焙烘： 170℃ × 2min

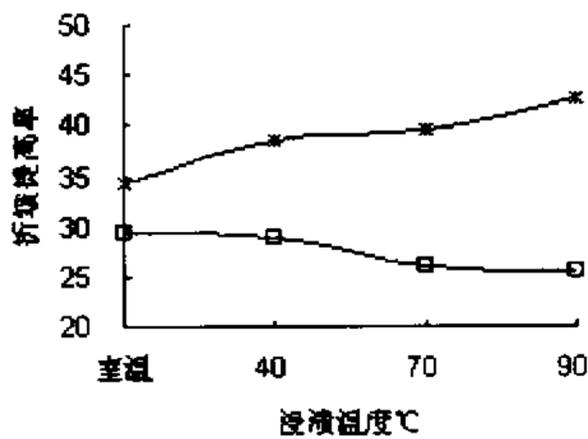
改变浸渍温度，固定其他工艺条件，探讨浸渍温度对整理效果的影响，实

验结果见表 3-14:

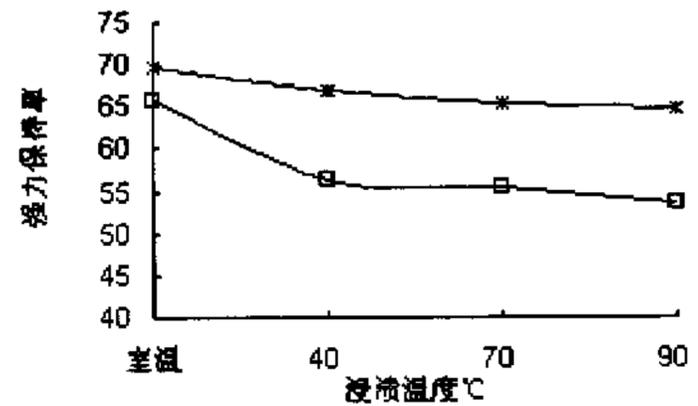
表 3-14 浸渍温度对整理效果的影响

Table3-14 The effect of immersing temperature on cotton performance

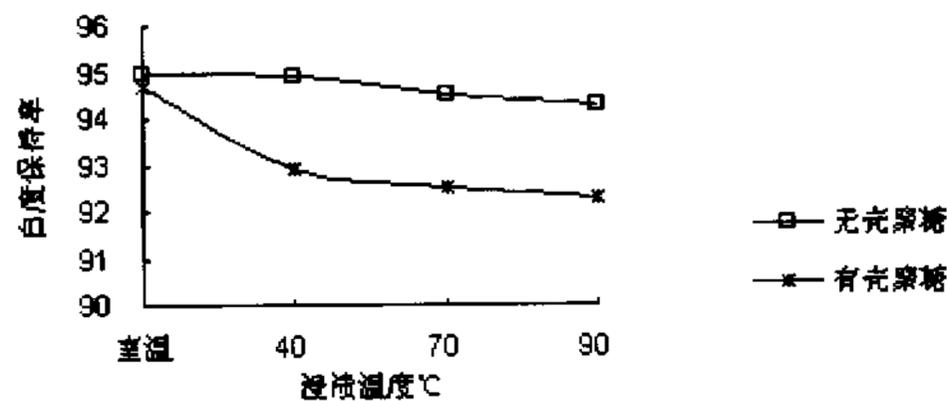
浸渍温度/℃		室温	40	70	90
折皱恢复角/度	无壳聚糖	290	289	282.4	281.1
	有壳聚糖	300.8	310.6	313	319.8
折皱提高率/%	无壳聚糖	29.4	29.0	26.0	25.4
	有壳聚糖	34.2	38.6	39.7	42.7
强力保留率/%	无壳聚糖	65.6	56.3	55.4	53.6
	有壳聚糖	69.8	67.1	65.4	64.9
白度保持率/%	无壳聚糖	95.0	94.9	94.5	94.3
	有壳聚糖	94.7	92.9	92.5	92.3



(a) 浸渍温度与折皱恢复角提高率



(b) 浸渍温度与强力保留率



(c) 浸渍温度与白度保持率

图 3-13 浸渍温度对整理效果的影响

Fig3-13 The effect of immersing temperature on cotton performance

实验结果表明：浸渍温度对柠檬酸单一体系整理浴和柠檬酸/壳聚糖同浴体系在折皱提高率方面的影响是相反的。前一体系中升高温度使折皱恢复角下降，后一体系中，升高温度使折皱恢复角也随之提高。这说明在浸渍工序中，影响两种体系主要因素是不同的。因为柠檬酸是低分子物质，它在棉纤维内的扩散和渗透速度大，受温度的影响不大，柠檬酸在棉织物上的吸附可能会发生放热反应，因此低温有利于柠檬酸在浸渍过程中对棉织物的吸附。

壳聚糖/柠檬酸同浴体系中，壳聚糖是大分子物质，温度对其在棉织物内的扩散和渗透有很大影响，因为含壳聚糖的整理液粘度随温度的升高而降低，大分子运动能量增加，有助于整理液向棉纤维的渗透和扩散，壳聚糖均匀地沉积在棉纤维的表面，使棉纤维折皱弹性增强。

浸渍温度升高，对织物的白度影响不大。但浸渍温度升高，使纤维素大分子在酸性介质中的降解加剧，导致织物强力下降。

3.2.6 浸渍时间对整理效果的影响

整理液配方：柠檬酸浓度： 5%

催化剂与柠檬酸摩尔比 1: 1

壳聚糖浓度： 0.6%

整理工艺： 二浸二轧，轧余率： 70%-75%

浸渍温度： 室温×（改变时间 1min, 10 min, 30min, 60min）

预烘干： 80℃×10min

焙烘： 170℃ × 2min

改变浸渍时间，固定其他工艺条件，探讨浸渍时间对整理效果的影响，实验结果见表 3-15：

表 3-15 浸渍时间对整理效果的影响

Table3-15 The effect of immersing time on cotton performance

浸渍时间/min		1	10	30	60
折皱恢复角/度	无壳聚糖	286.6	290	291.9	291.4
	有壳聚糖	297.5	300.8	299.6	301.7
折皱提高率/%	无壳聚糖	27.9	29.4	30.3	30.0
	有壳聚糖	32.8	34.2	33.7	34.6
强力保留率/%	无壳聚糖	67.9	65.6	54.8	50.4
	有壳聚糖	71.4	69.8	62.5	60.2
白度保持率/%	无壳聚糖	96.0	95.0	94.8	95.1
	有壳聚糖	95.6	94.7	94.0	95.0

从实验结果可看到：对柠檬酸整理液和柠檬酸/壳聚糖整理液，在实验范围内，改变浸渍时间，织物的折皱恢复角、白度变化不大。但随浸渍时间增加，织物断裂强力下降，因为浸渍时间过长使纤维素降解加剧，相应影响到织物的断裂强力。因为整理液在棉织物内的渗透和扩散过程运动可在比较短的时间内完成，所以，延长浸渍时间对柠檬酸的酯化反应和壳聚糖在纤维表面的吸附影响不大。

3.2.7 焙烘温度对整理效果的影响

整理液配方：柠檬酸浓度： 5%

催化剂与柠檬酸摩尔比 1: 1

壳聚糖浓度： 0.6%

整理工艺： 二浸二轧，轧余率： 70%-75%

浸渍温度： 室温 × 10 min 预烘干： 80℃ × 10min

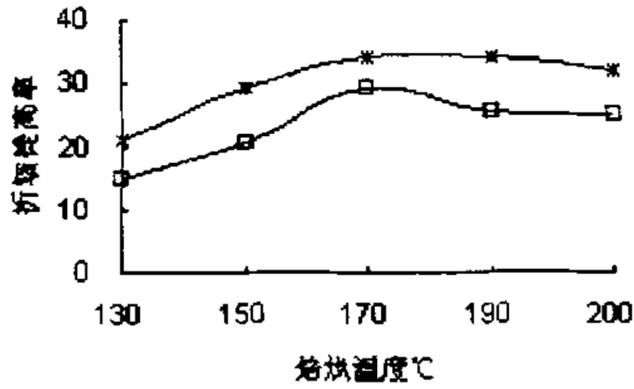
改变焙烘温度： (130℃, 150℃, 170℃, 190℃, 200℃) × 2min

改变焙烘温度，固定其他工艺条件，探讨焙烘温度对整理效果的影响，实验结果见表 3-16：

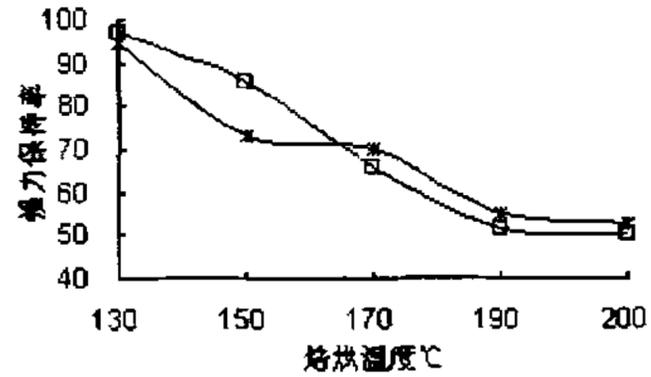
表 3-16 焙烘温度对整理效果的影响

Table3-16 The effect of curing temperature on cotton performance

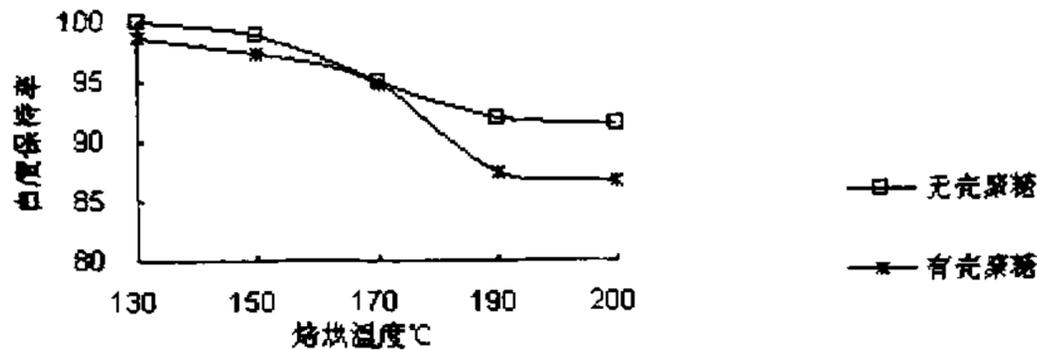
焙烘温度/℃		130	150	170	190	200
折皱恢复角/度	无壳聚糖	257.6	270.2	290	281.6	280.5
	有壳聚糖	271.4	289.6	300.8	300.8	296.6
折皱提高率/%	无壳聚糖	14.9	20.6	29.4	25.7	25.2
	有壳聚糖	21.1	29.2	34.2	34.2	32.4
强力保留率/%	无壳聚糖	97.3	85.4	65.6	51.4	50.0
	有壳聚糖	94.8	72.9	69.8	55.2	52.6
白度保持率/%	无壳聚糖	100.0	99.0	95.0	92.0	91.5
	有壳聚糖	98.7	97.5	94.7	87.5	86.8



(a) 焙烘温度与折皱恢复角提高率



(b) 焙烘温度与强力保留率



(c) 焙烘温度与白度保持率

图 3-14 焙烘温度对整理效果的影响

Table 3-14 The effect of curing temperature on cotton performance

实验结果表明：在焙烘时间保持一定情况下，随焙烘温度提高，折皱恢复角先提高到最大值后下降，白度和强力随焙烘温度升高而下降，并温度越高，下降的幅度越大。因为温度过低提供的反应活化能不足，使交联酯化反应不充分，相应折皱恢复角较低。温度过高，使酯化反应中的副反应增加，纤维素大分子降解加剧，导致织物的折皱恢复角及断裂强力下降。所以，优选焙烘温度为 170°C 较合适。

3.2.8 焙烘时间对整理效果的影响

整理液配方：柠檬酸浓度： 5%

催化剂与柠檬酸摩尔比 1: 1

壳聚糖浓度： 0.6%

整理工艺：二浸二轧，轧余率： 70%-75%

浸渍温度： 室温 × 10 min

预烘干： 80°C × 10min

改变焙烘时间： 170°C × (0.5min、2min、4min、10min、15min)

改变焙烘时间，固定其他工艺条件，探讨焙烘时间对整理效果的影响，实验

结果见表 3-17:

表 3-17 焙烘时间对整理效果的影响

Table3-17 The effect of curing time on cotton performance

焙烘时间/min		0.5	2.0	4.0	10.0	15.0
折皱恢复角/度	无壳聚糖	280.6	290	298.4	286.6	280.5
	有壳聚糖	282.2	300.8	306.6	310.4	304.9
折皱提高率/%	无壳聚糖	25.2	29.4	33.2	27.9	25.2
	有壳聚糖	25.9	34.2	36.8	38.5	36.1
强力保留率/%	无壳聚糖	66.7	65.6	59.4	60.4	58.3
	有壳聚糖	85.4	69.8	60.4	52.1	50.1
白度保持率/%	无壳聚糖	95.8	95.0	94.0	94.0	94.0
	有壳聚糖	98.6	94.7	93.6	90.6	88.3

实验结果表明：在一定的范围内，温度和时间对酯化交联的影响是等效的，焙烘温度保持一定情况下，随焙烘时间增加，织物折皱恢复角也是先提高到最大值后下降，白度和强力随焙烘时间增加而下降，并且时间越长，下降越明显。因为焙烘时间过短，使交联酯化反应不充分，相应折皱恢复角较低。时间过长，使酯化反应中的副反应增加，纤维素大分子降解严重。所以，优选焙烘时间为 2min 较合适。

选择合适的焙烘温度和时间，使酯化反应充分，又使副反应减少，可达到较好的整理效果。

本节结论

- 一、在柠檬酸浓度低于 12% 情况下，随着柠檬酸浓度的增加，整理织物的折皱恢复角提高，但伴随着断裂强力和白度下降。
- 二、当催化剂：柠檬酸（摩尔比）为 1：1 时，折皱恢复角达到最大值。随着催化剂用量的增加，白度明显增加，断裂强力保留率也有所提高。
- 三、当壳聚糖浓度为 0.6% 时，整理织物的折皱恢复角、断裂强力保留率达最大值，白度保持率随着壳聚糖浓度的增加而降低。
- 四、随壳聚糖相对分子质量的降低，整理织物的折皱恢复角、强力保留率和白度保持率均增加。用水溶性壳聚糖/柠檬酸溶液整理棉织物，手感比用其它相对分子质量大的壳聚糖整理的棉织物较好。折皱恢复角可以达到 298 度，而且断裂强力保留率为 78.9%。

五、对于柠檬酸整理浴，提高浸渍温度使织物折皱恢复角下降，对于柠檬酸/壳聚糖整理浴，织物的折皱恢复角随浸渍温度升高而增大。

六、浸渍时间对折皱恢复角和白度保持率影响不大，但延长浸渍时间会使断裂强力下降。

七、当焙烘温度为 170℃，焙烘时间为 2min 时，折皱恢复角达到最大值。白度保持率和断裂强力保留率随着焙烘温度提高或焙烘时间的延长而下降。

八 优化整理条件

整理液配方：柠檬酸浓度： 5%

 催化剂与柠檬酸摩尔比 1: 1

 壳聚糖浓度： 0.6%

整理工艺： 二浸二轧，轧余率： 70%-75%

 浸渍： 室温 × 10 min

 预烘干： 80℃ × 10min

 焙烘： 170℃ × 2min

整理后棉织物的折皱恢复角达到 300.8 度，断裂强力保留率为 69.8%，白度保持率为 94.7%。

3.3 改善柠檬酸/壳聚糖同浴整理的效果

柠檬酸/壳聚糖同浴整理后的棉织物虽然获得较为理想的抗皱抗菌性能，但与 1,2,3,4-四羧酸丁烷 (BTCA)和传统的 2D 树脂相比，还存在一些问题，如交联程度还稍差，强力下降和泛黄较严重，以及含磷催化剂环境污染问题，这些都使柠檬酸/壳聚糖同浴整理棉织物的产业化进程严重受阻。

本论文从以下三个方面探讨改进整理效果，为推动柠檬酸/壳聚糖同浴整理棉织物的产业化应用提供理论研究。

3.3.1 添加剂对棉织物整理效果的影响

本实验研究聚乙二醇 400-600、三乙醇胺两种添加剂对整理效果的改善情况，整理条件如下：

整理液配方：柠檬酸浓度： 5%
 催化剂与柠檬酸摩尔比 1: 1
 壳聚糖浓度： 0.6%
 添加剂： X%
整理工艺： 二浸二轧，轧余率： 70%-75%
 浸渍： 室温 × 10 min
 预烘干： 80℃ × 10min
 焙烘： 170℃ × 2min

3.3.1.1 添加剂聚乙二醇 400-600 对整理效果的影响

聚乙二醇也叫聚乙二醇醚 (PEG)，分子式为 $\text{HO}[-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-]_n\text{H}$ ，是一种水溶性高分子化合物。它是一种温和、低毒物质，作为纺织品的整理剂，能提供柔软性和良好的手感。

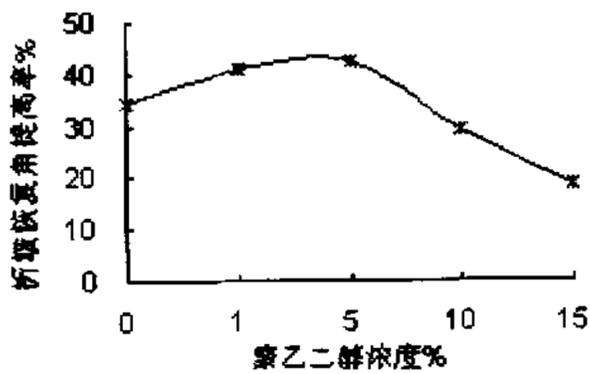
聚乙二醇是分子链的两端带有羟基的二醇，能发生所有表征脂肪族羟基的化学反应，如酯化反应、醚化反应等^[66]。PEG400-600 在常温下是液态，聚合度为 $n=8-9$ 。

本试验选择 PEG400-600 为添加剂，探讨 PEG 对整理效果的改善情况。选用不同浓度 PEG400-600 (1%、5%、10%、15%)，按上述整理工艺处理棉织物，试验结果见表 3-18：

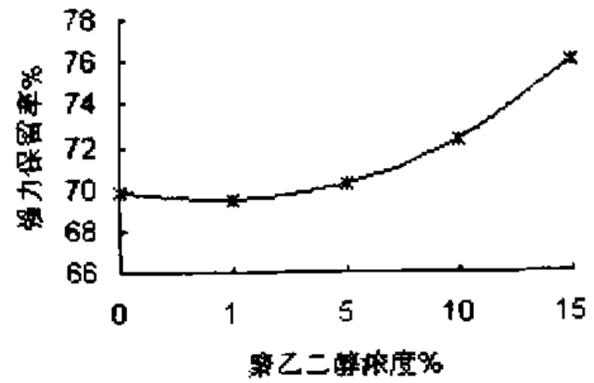
表 3-18 添加剂聚乙二醇对整理效果的影响

Table 3-18 The effect of PEG additive on cotton performance

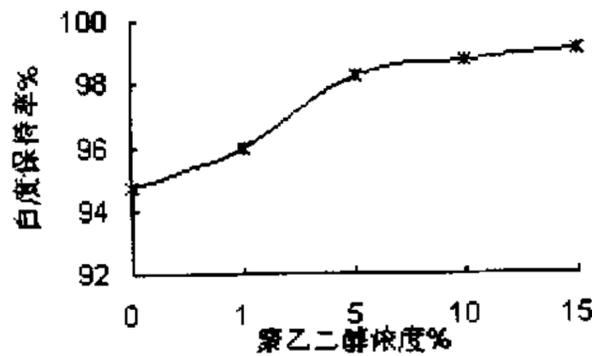
聚乙二醇浓度/%	0	1	5	10	15
折皱恢复角/度	300.8	315.8	319.2	289.2	266.2
折皱提高率/%	34.2	40.9	42.4	29.0	18.8
强力保留率/%	69.8	69.5	70.2	72.3	76
白度保持率/%	94.7	96	98.3	98.8	99.1



(a) 聚乙二醇浓度与折皱提高率



(b) 聚乙二醇浓度与强力保留率



(c) 聚乙二醇浓度与白度保持率

图 3-15 添加剂聚乙二醇对整理效果的影响

Fig3-15 The effect of PEG additive on cotton performance

由以上实验结果可看到：一、添加剂聚乙二醇可明显改善整理织物白度，随着聚乙二醇浓度的增加，整理织物的白度明显得到提高，当聚乙二醇用量为 15% 时，整理织物的白度已接近原棉织物。

产生这种结果的原因是：(1) 因为较低分子量的聚乙二醇末端羟基有亲水性，

在焙烘时,这种以氢键结合的水在一定程度上可抑制柠檬酸发生脱水反应生成有色物质。(2)聚乙二醇中的羟基可能会与柠檬酸的-OH形成醚键,使柠檬酸中的-OH封锁,防止柠檬酸在高温时脱水而生成不饱和羧酸,从而,改善柠檬酸整理后棉织物的泛黄现象。

二、折皱恢复角提高率随着聚乙二醇的浓度增加而增加,当聚乙二醇添加量增至5%时,折皱恢复角提高到最大值319.2度,当聚乙二醇浓度超过5%后,折皱恢复角随聚乙二醇浓度的增加而下降,所以添加剂聚乙二醇浓度在1%-5%范围内可适当提高整理织物的折皱弹性。

聚乙二醇可使纤维素纤维膨胀,利于整理液在棉纤维素中渗透和扩散。另外,焙烘时,这种以氢键结合的水在一定程度上,降低了纤维在焙烘过程中的干瘪程度,使交联反应充分均匀。但聚乙二醇用量过多时,柠檬酸中-COOH过多与聚乙二醇的-OH发生酯化反应,相应减少柠檬酸与棉纤维素的交联反应,使整理棉织物的折皱弹性下降。

三、随着添加剂聚乙二醇浓度的增加,整理织物的强力也随之提高。因为柠檬酸中羧酸基可与聚乙二醇-OH发生酯化反应,这样在交联链中引入具有一定柔顺性的高分子链,增加交联链的长度和支化度,使得交联网变得更有弹性,而且,增加应力分配长度,在一定程度上提高棉织物的断裂强力。

四、当在柠檬酸/壳聚糖整理液中添加5%聚乙二醇,整理织物折皱恢复角提高到319.2度,白度保留率为98.3%,强力保留率也可保持在70.2%,所以,添加剂聚乙二醇可有效的改善整理效果。

五、未整理棉织物的润湿时间是34.2秒,柠檬酸/壳聚糖整理后棉织物的润湿时间是60.2秒,因为酯化交联整理后棉纤维素上的羟基有一部分参与酯化交联反应,所以整理后棉纤维素上亲水羟基量减少,使得整理后棉织物润湿性有一些降低。通过添加5%聚乙二醇,整理织物的润湿时间是35.9秒,说明添加聚乙二醇使整理织物的润湿性得到改善。因为焙烘后固定在棉布上的聚乙二醇的端羟基具有一定的亲水性,在空气中可吸收潮气,从而提高整理棉织物的润湿性。添加聚乙二醇还使整理织物的手感变得柔软。

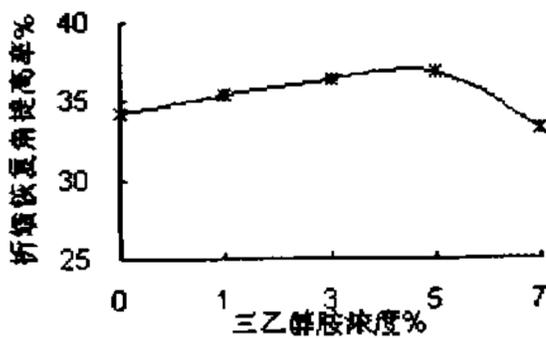
3.3.1.2 添加剂三乙醇胺对整理效果的影响

本实验选用添加剂三乙醇胺(TEA),探讨三乙醇胺对整理效果的影响。选用不同浓度的三乙醇胺(1%、3%、5%、7%),按上述整理工艺处理织物,实验结果见表3-19

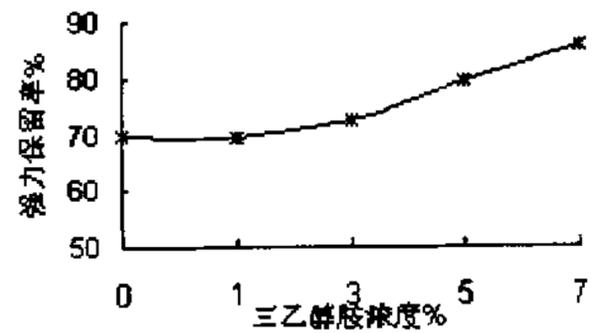
表 3-19 添加剂三乙醇胺对整理效果的影响

Table3-19 The effect of TEA additive on cotton performance

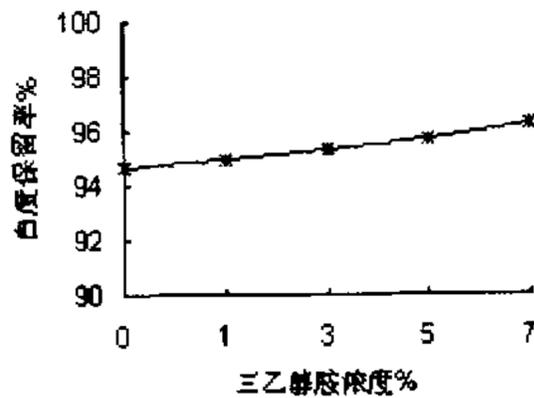
三乙醇胺浓度/%	0	1	3	5	7
折皱恢复角/度	300.8	303.4	305.6	306.9	298.6
折皱提高率/%	34.2	35.4	36.4	36.9	33.2
强力保留率/%	69.8	69.1	72.3	79.6	85.7
白度保持率/%	94.7	95	95.3	95.7	96.3



(a) 三乙醇胺浓度与折皱提高率



(b) 三乙醇胺浓度与强力保留率



(c) 三乙醇胺浓度与白度保持率

图 3-16 添加剂三乙醇胺对整理效果的影响

Fig3-16 The effect of PEG additive on cotton performance

实验结果表明：第一、随着添加剂三乙醇胺浓度的增加，整理织物的强力保留率随之提高，说明添加剂三乙醇胺可有效地改善柠檬酸/壳聚糖整理织物强力下降的问题。

对此可从两个方面加以解释：(1) 在焙烘时，三乙醇胺上的羟基可能会与柠檬酸的羧酸基发生酯化反应，所以在柠檬酸与棉纤维素的酯化交联链中引入三乙醇胺，增加交联链的长度，使应力较为均匀分配。(2) 因为三乙醇胺是碱性物质，使柠檬酸整理液的酸度降低，纤维素大分子的降解减少，使整理织物断裂强力保

留率提高。

所以在不追求高回弹性能情况下,可考虑通过添加适量的三乙醇胺,来改善整理后棉织物断裂强力下降的问题。但如加入量过多时,当整理液的 PH=6 时,壳聚糖会沉析出来。

第二、整理织物的白度随添加剂三乙醇胺浓度的增加而得到一定提高,但效果不明显。

第三、整理织物的折皱恢复角随三乙醇胺浓度增加而得到一定的提高,当三乙醇胺浓度为 5% 时,整理织物的折皱恢复角达到最大值,但当三乙醇胺浓度高于 5% 后,折皱恢复角随三乙醇胺添加量的增加而下降。

由于三乙醇胺具有碱性,对棉纤维起溶胀作用,有利于整理剂向纤维内部的渗透和扩散,从而可提高棉织物的抗皱弹性。但当三乙醇胺浓度过高时,使过多的柠檬酸与碱性三乙醇胺结合成盐,从而降低了整理液中柠檬酸的浓度,酯化反应几率降低,使整理后的抗皱效果下降。

如果将添加剂聚乙二醇和三乙醇胺混合使用,整理效果会进一步提高,整理条件如下:

整理液配方: 柠檬酸浓度: 5%
 催化剂与柠檬酸摩尔比 1: 1
 壳聚糖浓度: 0.6%
 聚乙二醇: 5% 三乙醇胺: 5%

整理工艺: 二浸二轧, 轧余率: 70%-75%
 浸渍: 室温 × 10 min
 预烘干: 80℃ × 10min
 焙烘: 170℃ × 2min

整理后棉织物的折皱恢复角为 311.5 度,断裂强力保留率为 81.6%,白度保持率为 97.8%。所以,若在整理液中添加适当配比的聚乙二醇和三乙醇胺,整理后棉织物折皱恢复角、断裂强力保留率、白度保持率均达到了比较理想的水平。

3.3.2 复合酸对棉织物整理效果的影响

据文献报道,配合型多元羧酸可以发挥协同作用,提高整理织物的折皱弹性和克服织物泛黄的缺点,降低成本等优点,将成为多元羧酸防皱整理剂的发展方向^[67]。本实验选用柠檬酸/酒石酸(CA/TA)及柠檬酸/聚马来酸(CA/PMA),探讨这两种复合多羧酸对整理效果的改善。

为了在相同条件下比较复合多元羧酸在整理效果方面的改善,我们在实验中保持整理液酸液浓度为 5%,分别按 CA:PMA 或 CA:TA(质量比)为 1:4, 2:3, 3:2,4:1,配制整理液。

3.3.2.1 柠檬酸/酒石酸复合型多元羧酸整理液

整理液配方：复合酸浓度：5%CA/0%TA，1%TA/4%CA，2%TA/3%CA，3%TA/2%CA，4%TA/1%CA

催化剂与5%柠檬酸摩尔比 1: 1

壳聚糖浓度：0.6%

整理工艺：二浸二轧，轧余率：70%-75%

浸渍：室温 × 10 min

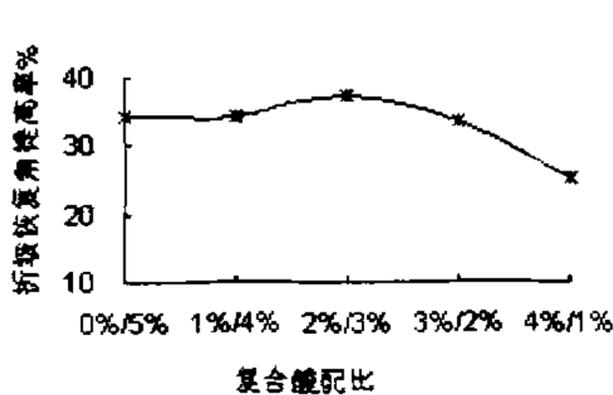
预烘干：80℃ × 10min 焙烘：170℃ × 2min

本试验选用柠檬酸/酒石酸复合多羧酸，按上述整理工艺整理棉织物，实验结果见表 3-20。

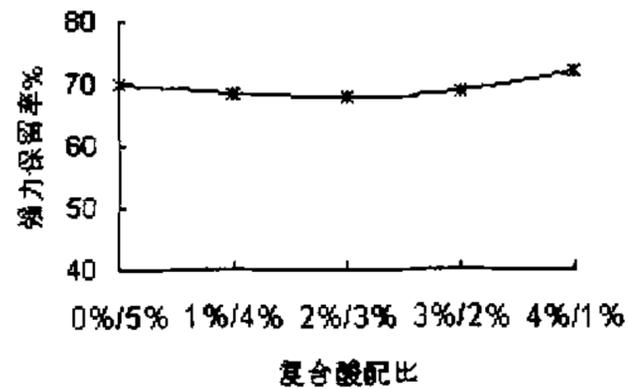
表 3-20 酒石酸/柠檬酸复合酸的整理效果

Table3-20 The effect of TA/CA compound on cotton performance

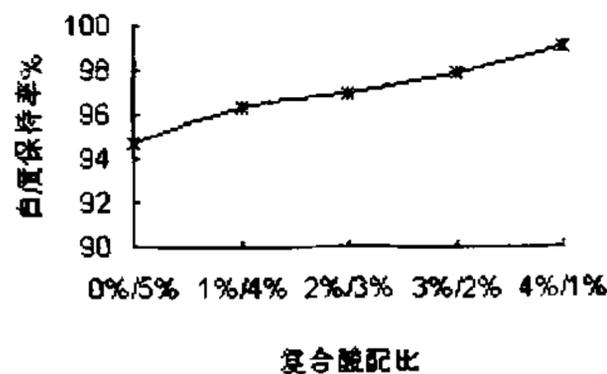
酒石酸%/柠檬酸%	0%/5%	1%/4%	2%/3%	3%/2%	4%/1%
折皱恢复角/度	300.8	301.2	307.5	299.6	280.8
折皱提高率/%	34.2	34.4	37.2	33.7	25.3
强力保留率/%	69.8	68.4	67.9	68.7	71.9
白度保持率/%	94.7	96.3	97	97.9	99.1



(a) 复合酸配比与折皱提高率



(b) 复合酸配比与强力保留率



(c) 复合酸配比与白度保持率

图 3-17 酒石酸/柠檬酸复合酸的整理效果

Fig3-17 The effect of TA/CA compound on cotton performance

实验结果表明：一、随着柠檬酸浓度减少，酒石酸浓度的增加，整理后织物的白度明显得到改善，当酒石酸浓度为 4%，柠檬酸浓度为 1%时，整理后棉织物的白度已接近未整理棉织物。

我们比较用 1%柠檬酸和用 1%柠檬酸+4%酒石酸，及用 3%柠檬酸和 3%柠檬酸+2%酒石酸整理织物的白度保持率，见表 3-21：

表 3-21 酒石酸对整理织物白度的影响

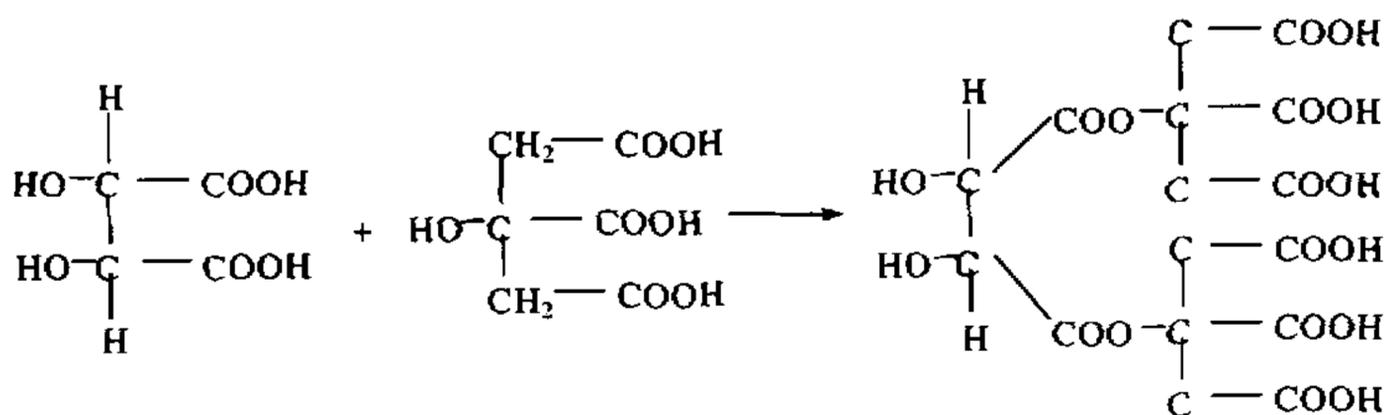
Table3-21 The effect of TA on whiteness of treated-cotton

整理液	1%CA	1%CA+4%TA	3%CA	3%CA+2%TA
白度保持率/%	96.9	99.1	95.5	97

从上表发现：当柠檬酸同一浓度时，加入酒石酸可明显改善柠檬酸整理织物的泛黄现象。因为加入酒石酸后，酒石酸的羧酸基与柠檬酸的羟基发生酯化反应，使柠檬酸上的羟基被封闭，抑制柠檬酸在高温下脱水生成不饱和有色物质，从而明显改善织物的泛黄现象。

当复合酸配比为 4%酒石酸/1%柠檬酸时，可能有足够多的酒石酸羧酸基与柠檬酸 α-羟基发生酯化反应，使柠檬酸在高温下脱水生成有色物质的反应几乎完全被抑制，所以整理后棉织物的白度已接近未整理棉织物。

二、酒石酸 (TA) 是 2, 3-二羟基丁二酸，在适当条件下，酒石酸和柠檬酸同样可能发生酯化反应,主要酯化反应如下：



一个酒石酸分子能联结二个柠檬酸分子，增加了纤维素分子间的网联密度，有利于织物抗皱性能的改善。由表 3-20 看到：对于柠檬酸/酒石酸整理液，当酒石酸浓度为 1%和 2%时，随着酒石酸的添加量的增加，整理织物的折皱恢复角

有一定的提高，但不是很明显。当酒石酸浓度为 3% 后，随着酒石酸添加量的增加，整理织物的折皱恢复角却会下降。

因为当酒石酸浓度较低时，柠檬酸浓度较高，酒石酸与柠檬酸发生酯化反应，增加了纤维素之间的交联点，使折皱恢复角提高，但当酒石酸浓度增加到 3% 以上时，柠檬酸浓度相对减少，形成交联点较少，多余的酒石酸仅可能与纤维素形成单端酯化，对折皱恢复角提高没有作用，所以整理织物折皱恢复角下降。

三、用不同配比的柠檬酸/酒石酸整理液，整理的棉织物强力变化不大。

3.3.2.2 柠檬酸/聚马来酸复合型多元羧酸整理液

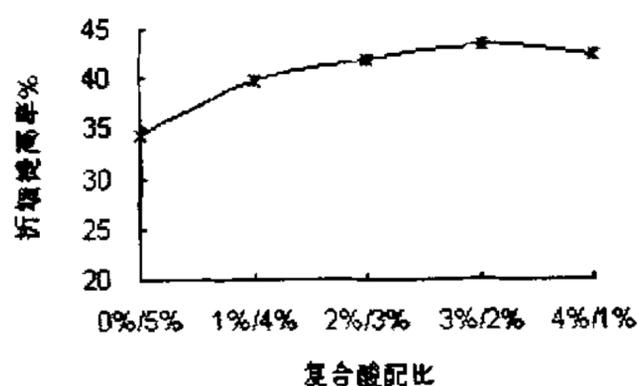
聚马来酸 (PMA) 分子式为 $-\text{[CH} \begin{array}{c} | \\ \text{COOH} \end{array} \text{— CH} \begin{array}{c} | \\ \text{COOH} \end{array} \text{]}_n$ ，易溶于水。本试验按专利自制

聚马来酸，含固量为 63%，聚合度为 5-6^[68]。有研究报道，聚马来酸结构与 1, 2, 3, 4-四羧酸丁烷 (BTCA) 类似，也可与棉纤维素纤维发生酯化交联反应，使整理棉织物获得较好的抗皱性能^[69]。但聚马来酸本身带色，限制了它的研究和应用。本试验选用聚马来酸与柠檬酸复合，探讨它们的协同作用。实验结果见表 3-22。

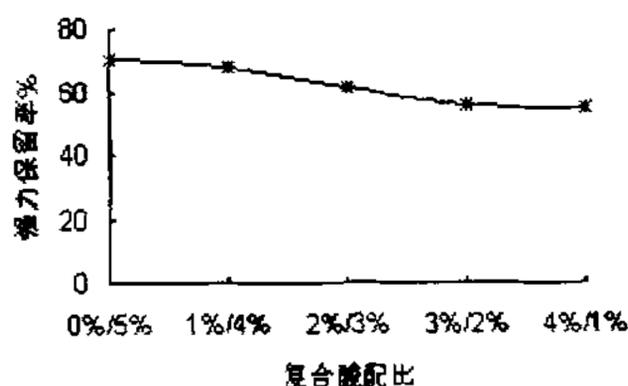
表 3-22 聚马来酸/柠檬酸复合酸的整理效果

Table 3-22 The effect of PMA/CA compound on cotton performance

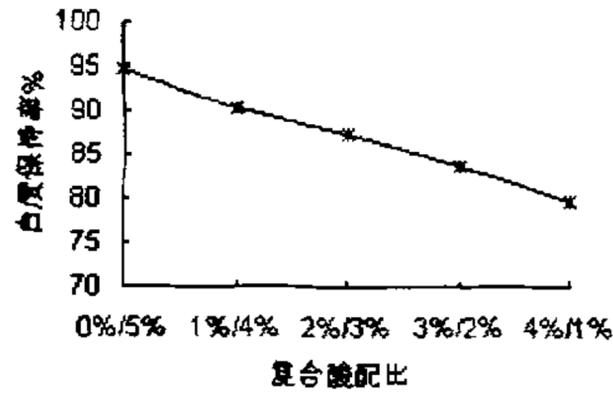
聚马来酸/柠檬酸	0%/5%	1%/4%	2%/3%	3%/2%	4%/1%
折皱恢复角/度	300.8	313.0	318.2	321.7	318.9
折皱提高率/%	34.2	39.7	42.0	43.6	42.3
强力保留率/%	69.8	67.7	61.5	55.8	54.6
白度保持率/%	94.7	90.3	87.3	83.8	79.8



(a) 复合酸配比与折皱提高率



(b) 复合酸配比与强力保留率

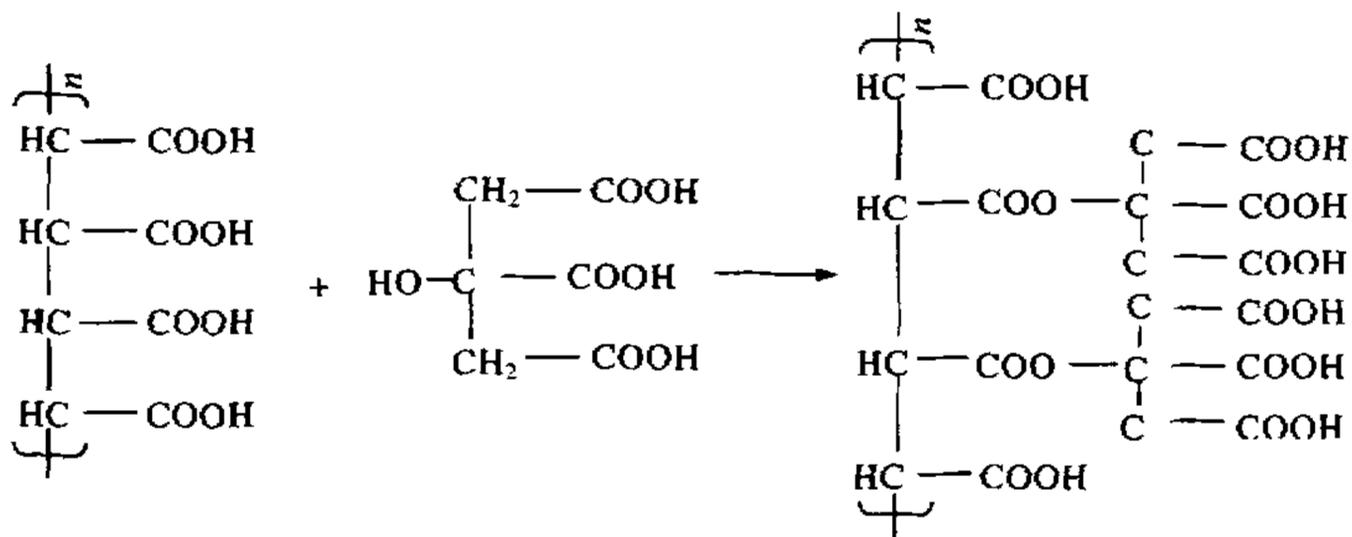


(c) 复合酸配比与白度保持率

图 3-18 柠檬酸/聚马来酸复合酸的整理效果

Fig3-18 The effect of PMA/CA compound on cotton performance

实验结果表明：一、聚马来酸/柠檬酸复合型整理液，整理棉织物的折皱恢复角获得较为明显的改善。当 3%聚马来酸+2%柠檬酸时，整理棉织物的折皱恢复角达到最大值 321.7 度。因为聚马来酸与柠檬酸在焙烘时可能发生如下酯化反应：



柠檬酸与聚马来酸在焙烘时生成的这种酯化产物中，有很多相邻的羧酸对，在适当条件下，脱水成酐，与纤维素发生多端交联和多重接枝，所以，聚马来酸/柠檬酸复合型整理液可明显改善整理织物的抗皱性能。

为什么聚马来酸/柠檬酸复合酸比酒石酸/柠檬酸复合酸对整理织物的抗皱性能改善较为明显。

因为酒石酸/柠檬酸复合酸中仅靠柠檬酸与纤维素形成酯交联，酒石酸的作用仅仅是将两个柠檬酸连接起来，而本身不能与纤维素发生酯化交联。所以，酒石酸/柠檬酸复合酸对整理织物的抗皱性能改善不明显，但对整理织物的白度改善是很明显的。

聚马来酸/柠檬酸复合酸中聚马来酸除了与酒石酸起同样作用外，其本身也可与棉纤维素纤维发生酯化交联反应，所以聚马来酸/柠檬酸复合酸整理液可有

效地提高整理棉织物的抗皱性能。

二、随着聚马来酸用量的增加，整理织物的强力保留率下降，因为整理液酸性随聚马来酸浓度的增加而增强，使织物在焙烘时，酸性降解加剧，导致整理织物的强力保留率下降。

三 随着聚马来酸用量的增加，整理棉织物的白度明显下降，这是因为聚马来酸本身带有桔黄色，所以聚马来酸/柠檬酸复合型整理剂只适宜于深色织物抗皱整理，不适宜浅色和漂白织物，去除聚马来酸的色素工作有待于进一步的研究。

3.3.3 次磷酸钠/溴化钠复配催化剂对棉织物整理效果的影响

在环保日益受到重视的今天，适应时代发展的多元羧酸整理剂也备受青睐，但其含磷催化体系污染环境 and 成本问题，限制了多元羧酸抗皱整理剂的发展。有研究报道：溴化钠与多元羧酸在焙烘时形成的环酐相互作用，产生很小浓度的酰基溴，是一种极为活泼的纤维素酯化剂和交联剂，在少量溴化钠存在下，可相应减少次磷酸钠的用量^[70]。本实验选用次磷酸钠（SHP）/溴化钠（NaBr）催化剂复配体系，以寻求降低催化剂次磷酸钠用量的方法。按如下整理工艺处理棉织物，实验结果见表 3-23：

整理液配方：柠檬酸浓度： 5%
 总催化剂用量与柠檬酸摩尔比 1: 1，减少次磷酸钠的用量为总量的 80%、50%、20%，相应溴化钠用量分别为总量的 20%、50%、80%。
 壳聚糖浓度： 0.6%
 整理工艺：二浸二轧，轧余率： 70%-75%
 浸渍： 室温 × 10 min
 预烘干： 80℃ × 10min
 焙烘： 170℃ × 2min

表 3-23 次磷酸钠/溴化钠复配催化剂的整理效果

Table 3-23 The effect of SHP/NaBr catalyst on cotton performance

SHP%/NaBr%	100%/0%	80%/20%	50%/50%	20%/80%	0%/100%
折皱恢复角/度	300.8	293.8	304.4	270.6	238.9
折皱提高率/%	34.2	31.1	35.8	20.7	6.6
强力保留率/%	69.8	67.9	67.2	70.2	72.9
白度保持率/%	94.7	93.4	95.1	94.6	94.0

由实验结果看到：次磷酸钠/溴化钠复配催化剂体系中，当次磷酸钠用量减少到总量的 80%和 50%，折皱恢复角可保持原来的水平，强力保留率和白度保持率没有很大变化。所以，采用次磷酸钠/溴化钠复配催化剂体系，在不影响整理效果的情况下，可以将次磷酸钠用量减少 50%。

本节结论

一、添加剂聚乙二醇可明显地提高整理织物的白度，但用量过多时，对织物抗皱性能的提高有不利影响。在 5%浓度下，整理织物折皱恢复角达 319.2 度，白度保持率从 94.7%提高到 98.3%，断裂强力保留率也提高到 72.3%。同时，使整理织物获得柔软的手感和良好的润湿性。

二、添加剂三乙醇胺可明显地提高整理织物断裂强力保留率，但用量过多时，会对织物抗皱性能的提高有不利影响。在 5%浓度下，折皱恢复角达到 306.9 度，断裂强力保留率从 69.8%提高到 79.6%，白度保持率为 95.7%。

三、若同时在整理液中添加 5%聚乙二醇和 5%三乙醇胺，整理后棉织物的折皱恢复角为 311.5 度，断裂强力保留率为 81.6%，白度保持率为 97.8%。

四、酒石酸/柠檬酸复合酸整理剂，随酒石酸用量的增加，整理织物的白度得到明显提高。但对抗皱性能提高不显著，若酒石酸用量过大时，整理织物的抗皱性能会下降。当酒石酸/柠檬酸为 2/3 时，整理织物折皱恢复角达 307.6 度，白度保持率从 94.7%提高到 97%，断裂强力保留率为 67.9%。

五、聚马来酸/柠檬酸复合酸整理剂，可比较有效地提高整理织物的抗皱性能。当聚马来酸/柠檬酸为 3/2 时，整理织物折皱恢复角可达 321.7 度，但白度保持率和断裂强力保留率下降较多。

六、采用次磷酸钠/溴化钠复配催化剂体系，在不影响整理效果的情况下，可以将次磷酸钠用量减少 50%。

3.4 柠檬酸/壳聚糖同浴整理后棉织物的性能

用壳聚糖/柠檬酸同浴整理棉织物,使其同时获得抗皱抗菌功能,本节研究当改变壳聚糖条件(不同浓度壳聚糖、不同相对分子质量壳聚糖、不同脱乙酰度壳聚糖)对整理后棉织物抗菌性能的影响,以及在最佳整理条件下获得的物理机械性能及其它性能,并对整理织物抗皱抗菌性能的耐洗涤性进行了实验。

3.4.1 柠檬酸/壳聚糖同浴整理后棉织物的物理机械性能

3.4.1.1 整理后棉织物的物理机械性能

综合对柠檬酸/壳聚糖同浴整理工艺条件和改善整理效果方法的研究,得到最佳整理条件如下:

整理液配方: 柠檬酸浓度: 5% 壳聚糖浓度: 0.6%

催化剂与柠檬酸摩尔比 1: 1

三乙醇胺: 5% 聚乙二醇 400-600: 5%

渗透剂 JFC: 0.1% 有机硅柔软剂: 1%

整理工艺: 二浸二轧, 轧余率: 70%-75%

浸渍: 室温 × 10 min

预烘干: 80°C × 10min 焙烘: 170°C × 2min

整理后棉织物的折皱恢复角达到 311.5 度, 断裂强力保留率达到 81.6%, 白度保持率为 97.8%。

3.4.1.2 整理棉织物物理机械性能的耐洗涤性

本实验模拟家庭洗衣状态,在电动搅拌轴搅拌下,用 pH 为 8-9 的皂液洗涤,搅拌 10min,低温烘干,为洗涤一次。按这种方式洗涤用上述整理条件整理后的棉织物,探讨整理后棉织物物理机械性能的耐洗涤性。实验结果见表 3-24:

表 3-24 整理后棉织物物理机械性能的耐洗涤性

Table 3-24 Durable to multi-washing of mechanical performance

水洗次数	0	5	20	30	50	100
折皱恢复角/度	311.5	306.2	298.6	294.1	289.6	260.1
折皱恢复角提高率/%	39.0	36.6	33.2	31.2	29.2	16.1
强力保留率/%	81.6	82.0	83.9	84.6	86.7	90.4
白度保持率/%	97.8	97.9	98.0	98.1	98.5	98.8

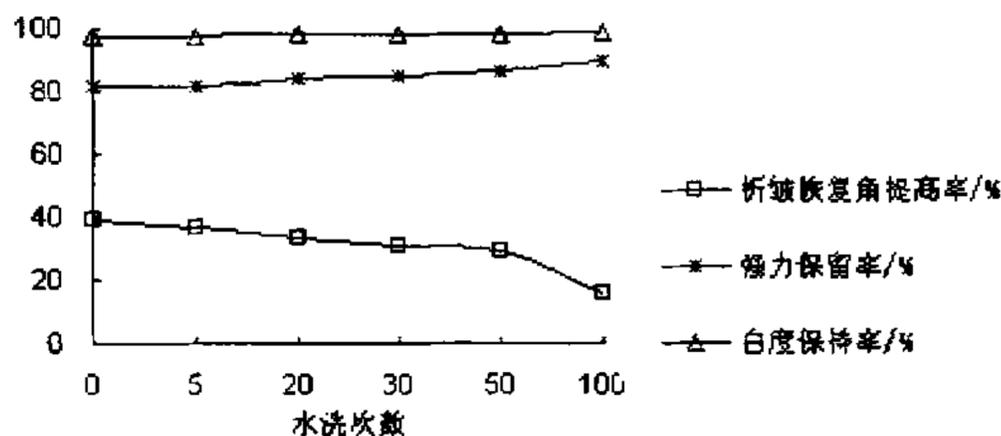


图 3-19 整理棉织物物理机械性能的耐洗涤性

Fig 3-19 Durable to multi-washing of mechanical performance

由实验结果可看到：柠檬酸/壳聚糖整理后的棉织物，随着洗涤次数的增加，抗皱性能逐渐下降，但强力和白度均有一些提高，整理后棉织物可以耐 50 次洗涤性。因为柠檬酸与纤维素上羟基形成的酯键，在碱性条件下部分水解，使交联酯键含量减少，因而织物的折皱弹性逐渐下降。随着织物中交联酯键含量的减少，断裂强力损失得到一定程度的回复，这从另一个侧面反映，在棉织物抗皱整理中，交联引起整理棉织物断裂强力的下降。

3.4.2 柠檬酸/壳聚糖同浴整理后棉织物的抗菌性能

早在 1979 年，Allan 等就提出壳聚糖具有广谱抗菌性，此后有许多学者对壳聚糖的抗菌性进行了研究。

本实验选用自然界中常分布的四种菌种作为代表菌种，分别研究用不同浓度壳聚糖、不同相对分子量壳聚糖及不同脱乙酰度壳聚糖的柠檬酸溶液整理棉织物，测试整理后棉织物的抗菌性。四种菌种分别是：大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草杆菌、白色念珠菌，其中大肠杆菌是革兰氏阴性菌的代表，金黄色葡萄球菌是革兰氏阳性菌的代表，它是一种引起新生儿皮肤和脐部感染的主要致病菌，白色念珠菌是作为真菌的代表^[71]。

目前已提出的壳聚糖抗菌机理大致有三种：(1) 壳聚糖分子中的氨基阳离子与构成微生物细胞壁的唾液磷酸酯等阴离子相结合，能有效地阻碍细菌增殖和生长合成机能和阻止细菌细胞壁内外物质的输送，从而起到抑制细菌增殖和生长的作用，简称为电荷结合机理；(2) 壳聚糖通过吸附在细胞的表面，形成一层高分子膜，阻止营养物质向细胞内的运输，从而起到抗菌作用；简称为成膜机理(3) 相当低相对分子质量的壳聚糖侵入微生物细胞内，阻碍微生物的遗传密码由 DNA 向 RNA 复制，由此阻碍微生物的繁殖，简称为渗透机理^[71]。

在本实验中，根据中华人民共和国纺织行业标准 FZ/T01021-92《织物抗菌

性能实验方法》规定的方法，测定织物的抗菌率。实验结果用抗菌率 $\% = (N_0 - N) * 100 / N_0$ 计算和表示（其中 N_0 是未整理样菌落生长数， N 是整理样菌落生长数）。一般抗菌材料抗菌率标准如下表 3-25 所示：

表 3-25 抗菌材料抗菌性能评价^[73]

Table 3-25 evaluation of antibacterial property of antibacterial materials

抗菌材料	培养时间 (小时)	抗菌率 (%)	
		有抑菌性	强抑菌性
非透明塑料	24	50	90
透明塑料	6	50	90
发泡型塑料	2	50	90
一次性卫生用品	1/3	50	90
抗菌织物	24	50	90

3.4.2.1 壳聚糖浓度对整理棉织物的抗菌性的影响

选用壳聚糖相对分子质量是 2.3×10^5 ，脱乙酰度是 97.5%，以 5% 柠檬酸/不同壳聚糖浓度（0.2%、0.6%、1.0%），按轧-烘-焙整理棉织物，测试整理后棉织物的抗菌性，结果见表 3-26：

表 3-26 壳聚糖浓度对抗菌性能的影响

Table 3-26 The effect of chitosan concentration on antibacterial property

壳聚糖浓度/%	0.2	0.6	1.0
抗大肠杆菌/%	99.6	99.3	98.9
抗金黄色葡萄球菌/%	99.1	97.8	99.5
抗枯草杆菌/%	75.4	74.8	74.2
抗白色念珠菌/%	—	83.2	—

测试结果表明：用壳聚糖/柠檬酸整理的棉织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有优异的抗菌性，但对枯草杆菌和白色念珠菌的抗菌性较差。

抗菌性的差异可能因为白色念珠菌属于真菌类，其细胞壁主要成分是多糖

(占 80%-90%), 抗菌作用机理与细菌不同。有文献报道: 壳聚糖分子中的氨基可以与真菌的细胞膜结合, 使细胞膜受损害, 导致菌体内重要的代谢物与辅酶漏出, 真菌因而死亡, 但真菌繁殖能力强, 所以织物对白色念珠菌的抗菌性较弱。对枯草杆菌的抗菌性低原因有待于进一步的研究。

当整理液中壳聚糖浓度在 0.2%-1.0% 范围之内, 壳聚糖的浓度对各种菌种的抗菌性都无影响。说明整理液中壳聚糖浓度超过 0.2% 后, 壳聚糖浓度对整理后棉织物的抗菌性影响不大。因为壳聚糖是高分子物质, 聚合度大, 少量的壳聚糖就具有强大的抗菌性。因此壳聚糖作为织物的抗菌剂, 施加很少用量, 就可达到优异的抗菌效果。

3.4.2.2 壳聚糖脱乙酰度对整理棉织物抗菌性的影响

以 5% 柠檬酸/0.6% 壳聚糖整理棉织物, 选用四种相对分子质量相近, 不同脱乙酰度 (66.8%、78%、90%、97.5%) 的壳聚糖, 按轧-烘-焙整理棉织物, 测试整理后棉织物的抗菌性, 结果见表 3-27:

表 3-27 壳聚糖脱乙酰度对抗菌性能的影响

Table 3-27 The effect of chitosan deacetyl degree on antibacterial property

壳聚糖脱乙酰度/%	66.8	78	90	97.5
抗大肠杆菌/%	90.1	92.6	96.8	99.3
抗金黄色葡萄球菌/%	91.7	93.5	96.6	97.8
抗枯草杆菌/%	74.9	73.2	74	74.8

测试结果表明: 壳聚糖脱乙酰度对整理棉织物的抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌性能有影响, 随着脱乙酰度的降低, 壳聚糖整理棉织物对抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的性能随之降低。可能壳聚糖整理棉织物抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的机理是电荷结合机理, 因为脱乙酰度越大, 自由氨基量越多, 对细菌的结合力越大, 从而抗菌性也越大。

壳聚糖的脱乙酰度对整理棉织物的抗枯草杆菌性能无明显的影响, 可能整理后棉织物抗枯草杆菌机理与抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的机理有所不同。

3.4.2.3 壳聚糖相对分子质量对整理棉织物抗菌性的影响

以 5% 柠檬酸/0.6% 壳聚糖整理棉织物, 选用四种脱乙酰度相近, 不同相对分子质量的壳聚糖 (1.8×10^6 、 3.5×10^5 、 2.3×10^4 、 8×10^3), 按轧-烘-焙整理棉织物, 测试整理后棉织物的抗菌性, 结果见表 3-28:

表 3-28 壳聚糖相对分子质量对抗菌性能的影响

Table3-28 The effect of chitosan molecular weight on antibacterial property

壳聚糖相对分子质量	1.8×10^5	3.5×10^5	2.3×10^1	8×10^3
抗大肠杆菌/%	98.5	99.2	99.3	99.7
抗金黄色葡萄球菌/%	99.3	98.7	97.8	99.8
抗枯草杆菌/%	81.2	77.1	74.8	90.2

测试结果表明：壳聚糖的相对分子质量对整理棉织物的抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌性能无明显的影响，但壳聚糖的相对分子质量对整理棉织物的抗枯草杆菌有较为明显的影响，随着壳聚糖相对分子质量的下降，整理棉织物的抗枯草杆菌性能随之下降。可能壳聚糖整理棉织物抗枯草杆菌的机理是成膜机理。所以，壳聚糖相对分子量越大，所形成的外层膜越致密，越能阻止营养物质进入细菌细胞，因而抗菌效果好^[71]。

用相对分子量为 8×10^3 的水溶性壳聚糖整理棉织物的抗菌性能非常优异，尤其是抗枯草杆菌性能提高到 90.2%，而没有随着壳聚糖相对分子质量的下降，抗枯草杆菌性能随之下降。相对分子质量为 8×10^3 壳聚糖，其分子尺寸比较小，可能可以侵入微生物细胞内，阻碍微生物的遗传密码由 DNA 向 RNA 复制，由此阻碍微生物的繁殖^[75]。

3.4.2.4 整理棉织物抗菌性的耐洗涤性

本实验模拟洗衣状态，在电动搅拌轴搅拌下，用 pH 为 8-9 的皂液洗涤，搅拌 10min，低温烘干，为洗涤一次。按这种方式洗涤用 5%柠檬酸/0.6%壳聚糖同浴整理后的棉织物，探讨整理后棉织物抗菌性能的耐洗涤性。实验结果见表 3-29：

表 3-29 整理织物抗菌性能的耐洗涤性

Table3-29 Durable to multi-washing of antibacterial property

水洗次数	0	30	50	100
抗大肠杆菌/%	99.3	95.1	85.6	80.2
抗金黄色葡萄球菌/%	97.8	94.0	82.8	78.9
抗枯草杆菌/%	74.8	65.4	60.1	51.3

注：用 5%柠檬酸/0.6%壳聚糖整理后棉织物的抗菌性能的测试由广东微生物检测中心测得的结果是：抗白色念珠菌率为：83.2%，水洗 30 次后抗菌率为 70.5%，抗大肠杆菌率为 99.8%，水洗 30 次后为 97.8%。抗金黄色葡萄球菌为 99.7%，水洗 30 次后为 96.9%。

测试结果表明：用柠檬酸/壳聚糖整理后的棉织物，随着洗涤次数的增加，抗菌性能逐渐下降。但整理后棉织物的抗大肠杆菌、抗金黄色葡萄球菌性能有较好的耐水洗性，经 30 次洗涤后抗菌率稍有下降，洗涤 50 次后还能保持 80%以上的抗菌率。因为柠檬酸/壳聚糖同浴整理棉织物，通过柠檬酸桥联作用，壳聚糖以化学键固定在棉织物上，所以经 50 次洗涤，仍保持较好的抗菌性。但抗枯草杆菌性能的耐水洗性较差。

3.4.3 柠檬酸/壳聚糖同浴整理后棉织物的其它性能

本整理工艺是在染色后进行的，整理后的棉织物会有少许色差，这种色差可通过染色工艺中染料的调配来消除。柠檬酸/壳聚糖整理后棉织物和 2D 树脂整理后棉织物性能比较见表 3-30：

表 3-30 不同方法整理后棉织物性能比较

Table3-31 performance comparison between different treated fabric

	未整理棉织物	2D 树脂整理后	柠檬酸/壳聚糖整理后
折皱恢复角/度	224.1	303.4	311.5
断裂强力保留率/%	100	83.1	81.6
白度保持率%	100	98.1	97.8
润湿时间/s	34.2	50.1	35.9
透气性 (l/m ² .s)	160.2	158.3	200.4

从表 3-30 看到用柠檬酸/壳聚糖整理棉织物，其折皱弹性得到很大提高，断裂强力保留率和白度保持率也均达到了要求，并且没有影响棉织物固有的优良吸湿透气性和柔软的手感。用柠檬酸/壳聚糖整理棉织物的折皱弹性、润湿性和透气性优于 2D 树脂整理的棉织物，断裂强力保留率和白度保持率稍差于 2D 树脂整理效果，有待于进一步改进。

本节结论

一、在最佳整理条件下整理的棉织物，其折皱恢复角达到 311.5 度，断裂强力保留率达到 81.6%，白度保持率为 97.8%，并且这种物理机械性能可耐 50 次洗涤。

二、用壳聚糖/柠檬酸整理的棉织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有优异的抗菌性，但对枯草杆菌和白色念珠菌的抗菌性较差。

三、当整理液中壳聚糖的浓度在 0.2%-1.0% 范围之间，壳聚糖的浓度对各种菌种的抗菌性都无影响。因此壳聚糖作为织物的抗菌剂，施加很少用量，就可达到优异的抗菌效果。

四、壳聚糖的相对分子质量对整理棉织物的抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌性能无明显的影响。

五、若用相对分子量为 8×10^3 水溶性壳聚糖整理棉织物的抗菌性能非常好，抗大肠杆菌性能达到 99.7%，抗金黄色葡萄球菌性能达到 99.8%，尤其是抗枯草杆菌性能也能达到为 90.2%。

六、用柠檬酸/壳聚糖同浴整理后棉织物的对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性能，具有较好耐水洗性，30 次洗涤后抗菌率为 95% 以上，50 次洗涤后抗菌率为 80% 以上。但抗枯草杆菌性能的耐水洗性较差。

结 论

本研究采用柠檬酸/壳聚糖同浴整理体系，按轧-烘-焙整理工艺整理棉织物，使其同时获得抗皱抗菌功能，系统研究了柠檬酸/壳聚糖整理棉织物的反应机理、整理工艺、改善整理效果的方法、整理后棉织物的物理机械性能和抗菌性能，得出如下结论：

1. 用柠檬酸/壳聚糖同浴整理棉织物，柠檬酸与棉纤维素发生酯化交联反应，使棉织物的抗皱性能得到提高。在织物抗皱性能得到提高的同时，伴随着断裂强力和白度的下降。壳聚糖通过柠檬酸的桥联作用，靠化学键合力固定在棉纤维上，使棉织物的抗皱性能得到提高的同时，又可获得持久的抗菌性能。

2. 在最佳整理条件：

整理液配方：柠檬酸浓度： 5%	壳聚糖浓度： 0.6%
催化剂与柠檬酸摩尔比 1: 1	
三乙醇胺： 5%	聚乙二醇 400-600: 5%
渗透剂 JFC: 0.1%	有机硅柔软剂: 1%
整理工艺：二浸二轧，轧余率： 70%-75%	
浸渍： 室温 × 10 min	
预烘干： 80℃ × 10min	焙烘： 170℃ × 2min

整理后棉织物的折皱恢复角达到 311.5 度，断裂强力保留率达到 81.6%，白度保持率为 97.8%，可耐 50 次洗涤。整理后棉织物仍保持优良的吸湿透气性和柔软的手感。

3. 添加剂聚乙二醇可明显地提高整理织物的白度，在 5% 浓度下，整理织物折皱恢复角达 319.2 度，白度保持率从 94.7% 提高到 98.3%，断裂强力保留率也提高到 72.3%。同时，使整理织物获得柔软的手感和良好的润湿性。

添加剂三乙醇胺可明显地提高整理织物断裂保留率，在 5% 浓度下，折皱恢复角达到 306.9 度，断裂强力保留率从 69.8% 提高到 79.6%，白度保持率为 95.7%。

4. 酒石酸/柠檬酸复合酸整理剂，随酒石酸用量的增加，整理织物的白度得到明显提高。当酒石酸/柠檬酸为 2/3 时，整理织物折皱恢复角达 307.6 度，白度保持率从 94.7% 提高到 97%。

5. 聚马来酸/柠檬酸复合酸整理剂，可比较有效的提高整理织物的抗皱性能。当聚马来酸/柠檬酸为 3/2 时，整理织物折皱恢复角达 321.7 度。聚马来酸本身是有色物质，对整理织物的白度有不良的影响。

6. 采用次磷酸钠/溴化钠复配催化剂体系，在不影响整理效果的情况下，可以将

次磷酸钠用量减少 50%。

7. 用壳聚糖/柠檬酸整理的棉织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有优异的抗菌性, 但对枯草杆菌和白色念珠菌的抗菌性较差。整理液中壳聚糖的浓度在 0.2%-1.0% 范围之内, 壳聚糖的浓度对各种菌种的抗菌性都无影响。因此壳聚糖作为织物的抗菌剂, 施加很少用量, 就可达到优异的抗菌效果。壳聚糖的相对分子质量对整理棉织物的抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌性能无明显的影响。

用柠檬酸/壳聚糖同浴整理后棉织物的对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性能, 具有较好耐水洗性, 30 次洗涤后抗菌率为 95% 以上, 50 次洗涤后抗菌率为 80% 以上。但抗枯草杆菌性能的耐水洗性较差。

8. 若用相对分子质量为 8×10^3 水溶性壳聚糖整理棉织物的抗菌性能非常好, 抗大肠杆菌性能达到 99.7%, 抗金黄色葡萄球菌性能达到 99.8%, 尤其是抗枯草杆菌性能也能达到 90.2%。

本研究创新之处:

1. 目前, 除 1, 2, 3, 4-四羧酸丁烷, 国内外无甲醛抗皱整理剂均达不到 2D 抗皱整理剂的整理效果, 我们将 5% 聚乙二醇和 5% 三乙醇胺添加到柠檬酸/壳聚糖整理液中整理棉织物, 其折皱恢复角达到 311.5 度, 断裂强力保留率达到 81.6%, 白度保持率为 97.8%, 能耐 50 次洗涤, 达到或超过 2D 抗皱整理剂的整理效果, 整理后棉织物仍保持优良的吸湿透气性。

2. 首次应用相对分子质量为 8×10^3 , 脱乙酰度 >90% 的壳聚糖整理棉织物, 整理后棉织物抗大肠杆菌性能达到 99.7%, 抗金黄色葡萄球菌性能达到 99.8%, 尤其是抗枯草杆菌性能达 90.2%, 抗菌性能超过现有文献所报道的。

本研究的应用前景和社会、经济价值:

中国是纺织品出口大国, 加入 WTO 后, 纺织服装产品的环保、安全、卫生问题成为影响出口较大的屏障, 传统的 2D 抗皱树脂, 因为甲醛释放问题已严重影响了高档耐久压烫棉纺织品的出口, 所以, 迫切需要发展无甲醛抗皱整理剂。本研究采用环保型化学物质-柠檬酸对棉织物进行抗皱整理, 具有现实经济价值。

随着人类物质文化水平的提高和老龄化社会的到来, 对抗菌纺织品的需求更加普及和迫切, 本研究将天然抗菌剂壳聚糖通过柠檬酸固定在棉织物上, 赋予棉织物持久的抗菌性能, 具有广阔的应用前景。

进一步研究工作的展望和设想:

- 1 进一步研究复配催化剂体系, 减少次磷酸钠的用量, 或探讨无磷催化剂体系。
- 2 进一步研究整理浴添加剂, 使整理后的棉织物各方面综合性能更好。

参考文献

- 1 蒋挺大. 壳聚糖. 第一版, 化学工业出版社, 2001:1
- 2 柴平海, 张文清等. 甲壳素/壳聚糖开发和研究的新动向. 化学通报. 1999, (7):8
- 3 Sandford, P, A, and Steinnes, A. Biomedical Application of High-Purity Chitosan , in "water-soluble polymer," American Chemical Society , 1991:430
- 4 黄是是, 高怀生等. 壳聚糖无纺布的制备工艺及性能试验. 医疗卫生装备. 1999, (5):1
- 5 罗先珍, 甲壳素和壳聚糖纤维的制造与应用, 广西化纤通讯, 1999 (1): 23
- 6 郑化等, 壳聚糖/聚乙烯醇共混纤维的结构与性能, 武汉大学学报, 2000 (4): 187
- 7 Chong Yong_SIK, Lee Kwang_Keun, Klnt Jin_Woo. Durable press and antimicrobial finishing of cotton fabrics with a citric acid and chitosan treatment .TRJ, 1998, 68 (10): 72
- 8 H. Shin 等. 紫外线辐照对壳聚糖在棉织物上固定的影响. 李柯译. 染整. 1998, (11):18
- 9 Schramm. C, Rinderer, B, and Bobbleter, O. Nonformaldehyde Durable Press Finishing with BTCA - Evaluation of degree of esterification by isocratic HPLC. Textile Chem. Color. 1997, 29(9):38
- 10 H. Shin. 壳聚糖在与聚羧酸交联后的纤维素织物上的固定. 李柯译. 国外纺织术, 1999, (7):35
- 11 何新杰, 丝/棉牛仔绸用有机硅和壳聚糖防皱整理, 丝绸, 2000 (3): 14
- 12 封云芳. 壳聚糖用于棉纺织物整理的研究. 浙江工程学院学报. 2000, 17(4)
- 13 蔡伟民等, 以甲壳素制备亚麻织物防皱整理剂, 应用化学, 1995, (2): 115
- 14 何中琴译, 脱乙酰甲壳质季铵衍生物的合成及其在棉抗微生物整理上的应用, 印染译丛, 2000 (4): 65
- 15 Seong-il Eom. Using chitosan as an antistatic finish for polyester fabric. AATCC view 2001(3):57
- 16 Julia M. R, Cot M. R, Cot M, Erra P. The use of chitosan on hydrogen peroxide pretreated wool, TCC, 1998, 3 (8): 78
- 17 梅士英. 纺织品功能整理发展趋势. 上海丝绸. 2000, (2):15
- 18 Warren S. Perkins. Functional finishes and high performance textiles.

- Textile Chem and colo& Amer dye rep. 2000, (4):24
- 19 Colour B. M. M. The chemistry and uses of fire retardants. Fire retardant chemistry. 191998, 25(19):23
- 20 秦华军. 阻燃剂的现状与展望. 华北工学院学报. 2001, 22(2):113
- 21 唐人成等. Lylocell 纺织品染整加工技术. 第一版. 中国纺织出版社. 2001:330
- 22 吴银清, 王水菊. 镀银抗菌、远红外、抗紫外等新型纳米陶瓷棉纺织品的开发和应用针织工业. 2000, (5):30
- 23 S. B. 塞洛. 纺织品功能整理(中译本上册). 纺织工业出版社, 1992:174
- 24 罗巨淘, 姜维利. 纺织品有机硅及有机氟整理, 第一版, 中国纺织出版社, 1999:2
- 25 谢孔良. 防水、防油、防污多功能后整理技术研究进展. 染整技术. 1996, 18(6):14
- 26 Dr sekar N. Recent developments in textile finishing. Colorage Journal. 1999, (12):39
- 27 《树脂整理应用技术》编写组. 树脂整理应用技术. 纺织工业出版社. 1985:13
- 28 赵亚平. 关注纺织品中危害人体健康的甲醛含量. 针织工业. 2003, (2):76
- 29 Amin, M, N. Bhuiyan, A, M. The effect of formaldehyde resin on the properties of bleached fabrics. Textile Jonournal. 1990, (2):168
- 30 王学杰. 我国纺织品免烫整理的研究现状. 纺织科学研究. 1999, (2):15
- 31 Holme, I. New developments in chemical finishing of textile. Text res. 1984, (4):520
- 32 Welch. C. M. and Andrews .B. A. K. A route to high-performance non-formaldehyde finishing of cotton. Text. Che. Col. 1999(12):13
- 33 Welch. C. M. Formaldehyde-free durable_press finishes. Rev Prog color. 1992, (22):32-41
- 34 M. J. Lees. Formaldehyde-free Durable Press Finishing Based on Polymaleic Acid Chemistry. J. Text. Inst, 1999, 90(3):556
- 35 Welch .C. M. Catalysts and processes for formaldehyde-free durable press finishing of cotton textile with polycarboxylic acids. U. S. patent 4, 820, 307, April 1989
- 36 Brown. R, Tomsino. O. Catalysis of 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic acid in the durable press finishing of cotton textiles. Textile Chem color. 1998(4):94
- 37 Andrews .B. A. K. Non-formaldehyde durable press finishing of cotton

- with citric acid. *Text Chem. Color.* 1990():63
- 38 Clark. M. Welch. DP finishing using citric and tartaric acid with methyl hydrogen silicone. *Textile Chem and colo& Amer dye Rep.* 1999, 1(11):56
- 39 M. J. Lees. Formaldehyde-free Durable Press Finishing Based on Polymaleic Acid Chemistry. *J. Text. Inst.* 1999, 90(3):556
- 40 郭晓玲, 孙晓华. 绿色纺织品的开发途径. *棉纺织技术.* 2002, 30(4):221
- 41 谢孔良. 防霉抗菌整理剂的研究进展. *精细化工.* 1993, (10): 20
- 42 苗乃耕. 浅述纺织品的抗菌卫生整理. *人造纤维.* 2000, (3): 10
- 43 信息之窗. *国外纺织技术.* 1999, (8):45
- 44 孙向东. 棉用复合型抗菌整理剂的应用研究. *针织工业.* 2000, (4):77
- 45 信息之窗. *国外纺织技术.* 1999, (4):47
- 46 何中琴. 纤维制品抗菌、防臭、消臭加工的基本概念和今后研究开发的方向. *印染译丛* 1999, 3(6):87
- 47 Yamamoto, K., and Komatsu. Y. Conductivity and anti-microbial cellulose fiber Asahi BCY. *J. Textile Mach. soc.* 1991, (44):90
- 48 吴银清, 王水菊. 镀银抗菌、远红外、抗紫外等新型纳米陶瓷棉纺织品的开发和应用 *针织工业.* 2000, (5):30
- 49 杨栋梁. 双胍结构抗菌防臭整理剂. *印染.* 2003, (1):40
- 50 信息之窗. *国外纺织技术.* 2000, 209(5):46
- 51 杨栋梁. 纤维用抗菌防臭整理剂. *印染.* 2001, (3):51
- 52 甘景镐等. 天然高分子化学. 第一版. 北京高等教育出版社, 1999:85
- 53 Yoshihiro hasebe. Chitosan hybrid deodorant agent for finishing textile. *AATCC Review.* 2001, (110):23-24.
- 54 Yang, C. Q. Quantitative analysis of the nonformaldehyde durable press finish on cotton fabric: acid-base titration an infrared spectroscopy. *Textile Res. J.* 1996, (66):377-384
- 55 刘昌龄. 棉织物应用柠檬酸和脱乙酰甲壳质的耐久定型和抗微生物整理. *印染译丛.* 1998, 10:772-775
- 56 Weilin Xu. Cotton Fabric Strength Loss from Treatment with Polycarboxylic Acids for Durable Press Performance. *Textile Res.* 2000, 70(11):957-961
- 57 吴人洁等, 高聚物的表面和界面, 第一版, 科学出版社, 1998: 64-68
- 58 杨之礼, 高洸等, 纤维素醚基础与应用, 第一版, 华南理工大学出版社, 1990: 253-254
- 59 曾幸荣, 吴振耀. 高分子近代测试技术, 第一版, 华南理工大学出版社, 2000:

63-65

60 Olofsson, B. The mechanics of creasing and crease recovery. *Textile Res J.* 1968, (38):776

61 赵书经等. 纺织材料实验教程. 第一版. 纺织工业出版社. 1987:398

62 恽魁宏. 有机化学. 第一版, 高等教育出版社, 第二版, 1990:575

63 Weilin Xu, Yi Li. Crosslinking Analysis of Polycarboxylic Acid Durable Press Finishing of Cotton Fabrics and Strength Retention Improvement. *Textile Res. J.* 2000, 70(7):588-592

64 Yun Lu. Fabric Yellowing Caused by Citric Acid as a crosslinking Agent for Cotton. *Textile Res. J.* 1999, 69(9):685-690

65 Bertone, N. R, King. W. D. Effect of catalyst on the pore structure and performance of cotton cellulose crosslinked with butanetetracarboxylic acid. *Textile Res J.* 1994, (64):247-255

66 tatsuro ouchi, hidetoshi nishizawa. Aggregation phenomenon of PEG-grafted chitosan in aqueous solution. *Polymer Vol.* 1998, 39No. 21:5171-5175

67 Clark M. Welch. DP Finishing Using Citric and Tartaric Acid with Methyl Hydrogen Silicone. *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter.* 1999, 1(3):55

68 严瑞瑄. 水溶性高分子. 第一版. 化学工业出版社, 1998:312

69 M. J. Lees. Formaldehyde-free durable press finishing based on polymaleic acid chemistry. *Text. inst. J.* 1990, 90(3):45

70 C. M. Welch 等. 多元羧酸非甲醛 DP 整理的低磷和无磷催化剂. 钟秀英译. *Text. Chem. Col.* 1993, (10), 25-29

71 无锡轻工业学院, 华南工学院等. 微生物学. 轻工业出版社. 1980:18

72 Yong-Sik Chung. Durable Press and Antimicrobial Finishing of Cotton Fabrics with Citric Acid and Chitosan Treatment. *Textile Res.* 1998, 68(10):772

73 董晓旭. 抗菌高分子材料抗菌性检验方法研究. *工程塑料应用.* 2000, 28(2):27-29

74 许莹. 壳聚糖整理蚕丝非织造布的抗菌性研究. *纺织学报.* 2002, 23(1):13

75 邵宽. 纺织加工化学. 第一版. 中国纺织出版社. 1995:22

76 连业良. 21 世纪的新材料-甲壳素及其衍生物应用现状. *环境导报.* 1994(3):39

攻读硕士学位期间发表的学术论文

- 1 黄华芹, 高洸, 李文国. 壳聚糖在纺织工业中的应用研究. 针织工业. 2003, (2): 125-127
- 2 黄华芹, 高洸, 李文国. 柠檬酸酯化交联棉织物的基础研究. 广东化纤. (已收录)
- 3 Huang huaqin, Gao Guang, Li Wenguo. A study on citric acid forming crosslink between cotton fabric. 华南理工大学研究生学报. 2003, 17 (3): 67-73
- 4 黄华芹, 高洸, 李文国. 绿色纺织功能整理剂-壳聚糖. 华南理工大学研究生学报. 2003, 17 (2): 57-61

致 谢

经过三年的学习研究，我的硕士论文即将完成，这凝聚了指导老师，帮助我、关心我、支持我的老师、家人、同学、朋友们的心血，在此表示衷心的感谢。

首先，我要衷心感谢我的导师高洸副教授，在论文的选题、实验方案的确定、以及论文撰写过程中始终给予我精心的指导。每当实验陷于困境，高老师总会指点迷津，使我终能有所突破，顺利完成论文工作。高老师精益求精的治学态度和渊博的知识必将使我终身受益。高老师对我在学术上的培养和生活上关心，使我终身难忘。

其次，衷心感谢刘维锦副教授在论文工作中给予的技术指导，在论文实验和论文撰写中提供了大量宝贵的意见，在生活中对我的帮助和关心，这都使我非常感动，在此向刘老师表示诚挚的谢意。

感谢赵耀明教授三年来在本人论文工作和生活上的关心和帮助，在本论文的撰写和修改提供了大量的宝贵意见，在此向赵老师表示衷心的感谢。

感谢刘海敏老师、罗美香老师在生活和工作中给予的无私帮助和真情关心，在此向两位良师益友表示诚挚的谢意。

感谢柯琼华老师和曾维平老师在学习和论文工作过程中提供的帮助和支持。

在测试工作中，感谢食品学院杨汝德教授、林晓珊老师在抗菌实验中给予的帮助和支持。

感谢颜玉蓉老师、汪朝阳、游革新、严冰、高茜斐、何一帆、李文国、王浚、郭熙桃、李素芝、曾显华、王方等同学在论文工作中所提供的帮助，本科生周团、陈永刚同学也参与了本论文的部分工作，在此对他们的协助表示感谢。

感谢广州市科委的科技攻关重点项目经费资助。广州市纺织工业研究所在设备和仪器方面提供了大力帮助，广州鸿运丝绸印染厂提供了技术帮助，在此表示感谢。

最后，我要感谢我的家人们，是他们亲切的关怀和默默无闻的不解支持，才使我能安心从事论文工作。

黄华芹

2003.5