

摘 要

竹纤维是一种新型的绿色环保型纤维,具有良好的服用性能,包括绿色环保性、抗菌性、抗紫外性、吸湿放湿性等,是一种有着广泛应用前景的纺织纤维。而竹纤维诸多优良服用性能中,其抗菌性最受瞩目。

由于生产方式不同,竹纤维分为两种:一种是由物理方法加工而成的竹原纤维,另一种是由化学方法加工而成的竹浆纤维。本文介绍了两种纤维的制造过程,分析比较了两种纤维的形态结构、超分子结构、化学基团、热性能。发现竹原纤维和竹浆纤维基本组成物质相似,但两者在结构与性能上具有不同之处:竹原纤维属于典型的纤维素Ⅰ,竹浆纤维为典型的纤维素Ⅱ;竹原纤维的热稳定性比竹浆纤维好。

重点研究了竹原纤维的抗菌成分的结构及性质。推测竹原纤维中抗菌成分主要是含有 α 位酚羟基和 β 位酚羟基的蒽醌化合物。它是一种桔红色结晶物,溶于热水、丙酮、乙酸乙酯、乙醇、甲醇等有机试剂,不溶或微溶于乙醚、氯仿、四氯化碳等有机试剂;在强碱中的溶解度大于弱碱中。

主要研究了两种纤维在染整加工过程中使用的各种化学药品如NaOH、 H_2O_2 、 H_2SO_4 、NaCl、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_3 以及常用染料对纤维抗菌性的影响。结果表明,低温稀酸处理,竹原纤维抑菌率可以保持在75%以上;不同条件的碱处理竹原纤维抑菌率可保持在55%~85%之间;酸、碱处理对竹浆纤维的影响比竹原纤维小,酸、碱处理后竹浆纤维的抑菌率一般在70%以上。而在染整加工过程中常用的氧化剂、还原剂、盐、表面活性剂,在正常工艺条件下处理两种纤维的抑菌率能保持在60%以上;直接染料染色对两种纤维抗菌性的影响比活性染料大,可选用常见活性染料按正常工艺条件染色。

另外,还研究了两种纤维与棉、涤纶、蚕丝、苎麻等不同纤维混纺对抗菌性的影响。结果发现两种纤维与不具有抗菌性的纤维混纺,抗菌性随竹纤维含量的降低而下降。

关键词:竹原纤维;竹浆纤维;抗菌性;染整加工

ABSTRACT

The bamboo fiber is a kind of new green environmental friendly textile fiber, it has good wearing performance and natural anti-bacterial property, it is of widespread application prospect.

There are two kinds of bamboo fibers, one is natural bamboo fiber, and the other is regenerated bamboo fiber. This article introduced how to produce this two kinds of bamboo fibers, compared morphological structure, supermolecular structure, chemical group, thermal property. These two kinds of bamboo fibers had similar chemical group. The structure of natural bamboo fiber and regenerated bamboo fiber were cellulose I and II, respectively. The thermal stability of natural bamboo fiber were better than regenerated bamboo fiber.

This paper focused on the structure and property of the anti-bacterial component. Conjectured that anthraquinone with α and β phenolic hydroxyl group was responsible for anti-bacterial function. It was an orange crystal substance. It could dissolve in boiling water, acetone, acetic ester, ethanol, methanol, but could not dissolve in ethylether, chloroform, tetrachloromethane. It had a biggish solubility in strong alkali than the weak one.

Mainly studied the influence of various chemicals like NaOH, H_2O_2 , H_2SO_4 , NaCl, Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , common used dyes on anti-bacterial properties of bamboo fiber. And it showed that the anti-bacterial rate of natural bamboo fiber was above 75% after treated with dilute acid under room temperature condition, it was between 55%~85% under different alkali treatment conditions. The influence of alkali and acid was smaller on regenerated bamboo fiber than on natural bamboo fiber, the anti-bacterial rate of regenerated bamboo fiber was above 70% after alkali and acid treatment. The anti-bacterial rate of two kinds of fibers could be up to 60% after treated with oxidizing agents, reducing agents, salts, surfactants used in the dyeing and finishing process. The influence of direct dyes was larger than reactive dyes on these two fibers, so we can use common reactive dyes to dye natural bamboo fiber and regenerated bamboo fiber under common dyeing conditions.

Blended with other fiber like cotton, polyester fiber, silk and ramie was also researched in this paper. The anti-bacterial rate decreased as the bamboo fiber content

decreased.

Key words: bamboo fiber; regenerated bamboo fiber; anti-bacterial properties; dyeing and finishing process

独 创 性 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果,除了文中特别加以标注和致谢之处外,论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含为获得 天津工业大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名: 孙居娟

签字日期: 2007年 1月12日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津工业大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津工业大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索,并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名: 孙居娟

导师签名: 刘树臣 田俊莹

签字日期: 2007年 1月12日

签字日期: 2007.1.12

年 月 日

学位论文的主要创新点

- 一、对竹原纤维的抗菌性能的研究，探究其抗菌组分结构及性质。
- 二、染整加工中常用的化学药剂和染料对竹原纤维和竹浆纤维抗菌性的影响。为确定染整加工工艺提供参考数据。
- 三、和不同纤维混纺对竹原纤维和竹浆纤维抗菌性的影响，为竹纤维抗菌性混纺织物的开发提供基础数据。

第一章 引言

1.1 竹纤维发展概况

竹子是一种速生植物,栽培成活后2-3年即可连续砍伐使用。我国是世界上竹类资源最丰富的国家,有500多种(慈竹、黄竹、西风竹、水竹、鸡爪竹等),栽培面积达420万公顷之多,年产量居世界之冠,且分布十分广泛,尤其是四川、浙江、福建、江西等地竹子资源十分丰富。天然竹子的应用有着源远流长的历史,竹子的嫩芽(称竹笋)是鲜美的绿色蔬菜;成竹可制成各种日常用品,如:凉席、凉椅、餐具、竹箩、蒸笼等;竹子又被广泛用于建筑行业,如:桥梁、篱笆、房屋等;竹浆也早已被用于造纸原料;国外最近研究报道了竹子和竹子束纤维可用于制造增强复合材料^[1-8]。近年来,我国科技人员对竹子的综合利用取得了较大成果,从天然竹子中提取竹纤维(bamboo fiber)进行纺纱、织造、染整加工,开发出了多种竹纤维及其混纺交织纺织品^[9-14],受到了国内外消费者的青睐。

竹子的主要组成物质是纤维素,不同品种的竹子纤维素含量不同,有些竹材中纤维素含量达到40%-50%,这引起了我国纺织科技人员的重视。目前,竹纤维的制造方法主要有两种^[9-10]:一种是将竹材通过物理机械的方法经过整料、制竹片、浸泡、蒸煮、分丝、梳纤、筛选等工艺除去竹子中的木质素、多戊糖、竹粉和果胶等杂质,提取天然纤维素部分,直接制得竹原纤维,生产这种竹纤维的有浙江丽水地区缙云县南方竹木制品有限公司、株洲雪松公司等;另一种是采用化学方法将竹材制成竹浆粕,将浆粕溶解制成竹浆纺丝溶液,然后通过湿法纺丝制得竹浆纤维。这种竹浆纤维已批量工业化生产,例如:吉林化纤集团有限责任公司(下属的河北藁城化纤公司)、上海化纤浆粕总厂、上海月季化学纤维有限公司、四川成都天竹竹资源开发有限公司等生产竹浆粕及竹浆纤维。

据报道,有关纺织企业开发的竹原纤维纺织面料具有质地轻、吸湿导湿性强、透气舒适、穿着清凉爽快,并有抗紫外线、抑菌防臭防霉等保健功能,纤维光泽好、染色色彩艳丽,尤其是夏天穿着使人感到特别凉爽舒适。竹原纤维是一种能迎合当今世界崇尚自然、追求舒适保健消费潮流的新颖绿色环保型纺织原料。因此充分利用我国丰富的竹子资源从竹材中提取竹原纤维,不仅是林业产品深加工的重要途径,也为纺织工业获得新纤维原料和生产高档舒适性天然纤维面料提供了新途径^[15]。

目前,我国有些企业生产的竹浆纤维开辟了植物粘胶纤维的又一原料资源,与常规的木浆和棉短绒粘胶纤维相比,由于纤维素原料的变化和生产工艺的改进,生产的竹浆纤维在某些性能上不同于普通粘胶纤维。竹浆纤维具有可纺性好、纤维吸

湿导湿透气性好、手感柔软、织物悬垂性好、染色性能优良、光泽亮等特点。又由于我国森林覆盖面积并不大，是木材短缺的国家，为了造纸、生产粘胶纤维，每年砍伐过多木材，还满足不了生产需求，还要花去很多外汇进口木浆或木材。所以，调整我国的纸业原料和粘胶纤维原料结构已迫在眉睫，大力发展竹浆以取代木浆制造竹浆粘胶纤维、开发竹浆粘胶纤维纺织品有着重要的社会和经济意义。

1.2 竹纤维生产过程简介

目前生产的竹纤维主要有两种：一种称竹原纤维，另一种称竹浆纤维(再生纤维素纤维)，分别将两种竹纤维的制造过程简述如下：

1.2.1 竹原纤维生产^[9]

竹原纤维的生产过程是由竹原料前处理、竹纤维分解、竹纤维成型、竹纤维后处理工序组成，工艺流程如图1-1所示。

工艺实例：

- (1) 整料工艺：将竹子去枝节、去尖梢，锯成定长竹筒；
- (2) 制竹片：用撞竹机或手工将竹筒劈成2cm左右宽；
- (3) 浸泡：将竹片浸泡在特制的脱胶软化剂中(脱胶软化剂和水的配比浓度为30%)浸泡4小时，脱胶剂不含酸碱化学剂，为天然植物配方；
- (4) 蒸煮：竹片连同浸泡液一起加热到150℃，同时加压5kg/cm²，时间为3小时，进行脱糖、脱脂、脱胶、杀菌；
- (5) 水洗：把蒸煮过的竹片取出，用水洗去浸泡液；
- (6) 分丝：用机械压扁竹片，后用成丝机分解出粗纤维，并用水冲洗脱胶；
- (7) 蒸煮：把竹纤维放在蒸煮锅中，加入浸泡液，加热至120℃，加压4kg/cm²，处理4小时；
- (8) 水洗：同工序(5)；
- (9) 分丝：将竹纤维继续分解成较细纤维，并用水冲洗脱胶；
- (10) 蒸煮：方法同工序(7)，加温到100℃，加压到3kg/cm²，处理5小时；
- (11) 水洗：同(5)；
- (12) 分丝：同(9)；
- (13) 蒸煮：在浸泡液中加入漂白粉，其余同工序(10)；
- (14) 分丝：用手工将竹纤维继续分解成更细纤维，长度为原自然节长度；
- (15) 还原：把竹纤维放入浸泡液中，加入适量助剂，以增加竹纤维强度；
- (16) 脱水：离心脱水；

- (17) 软化：用软化剂把竹纤维软化，达到麻类植物纤维的柔软度；
- (18) 干燥：在专用设备上于80~120℃烘30min，使含水率低于10%；
- (19) 梳纤：用梳纤机将竹纤维梳理，整理成竹纤维丝；
- (20) 筛选检验：去掉短纤维及竹粉末，竹纤维丝含量在95%以上，检验合格包装；
- 作为纺织原料的竹原纤维细度为3.4~6.6dtex，长度为2~36cm，平均长度为8cm。

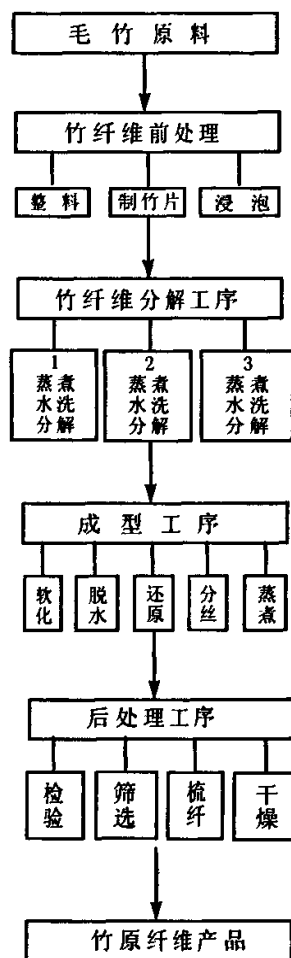


图 1-1 竹原纤维的生产过程

1.2.2 竹浆纤维制造^[10]

1 竹浆粕生产流程

备料→切料→筛选→洗料→预水解→洗料→蒸煮→倒料→洗涤→筛选→疏解→除砂→脱水浓缩→氯化→洗料→碱化→漂白→酸处理→洗涤→除砂→浓缩→抄造→竹浆粕。

2 竹材组分及制浆工艺

竹材为：慈竹、黄竹、西风竹、水竹、鸡爪竹、白夹竹、绿竹、方竹等。竹子

主要由纤维素、木质素、果胶和淀粉糖类组成，其中纤维素含量为40-50%，木质素为20-30%、多戊糖为17-21%、灰分1-3%。竹茎秆是制浆中主要部分，它由茎秆和薄壁组织组成，茎秆中有少量比例的表皮层，其余部分是纵向排列的脉管状纤维束和包围着纤维素的薄壁组织。在纤维束中的木质素、薄壁组织、竹节以及表皮等是制浆过程需要除去的主要物质。

竹浆粕的生产目的是脱除木质素，降低半纤维素、多戊糖含量(小于4%)，保证纤维素含量在93%以上，调整纤维素聚合度，保证纤维强度。竹子中含有较多的木质素，采用碱法可以脱除，而多戊糖含量也较高，它不能在碱蒸煮过程中除去，必须在蒸煮前采用预水解法使竹片中半纤维素和多戊糖在蒸煮前水解溶出，同时预水解还能破坏纤维的胞壁，使其在制浆过程中便于脱离，提高浆粕反应能力，在预水解过程中木质素的化学键部分断裂，可溶出一定量木质素。这样经预水解——碱法蒸煮后制得的竹浆粕中纤维素含量为93%，平均聚合度为600~700，达到粘胶纤维浆粕要求。

3 纺丝成形

竹浆粕的溶解纺丝工艺基本上与木浆粕为原料的粘胶纺丝工艺相同：竹浆粕浸碱→粉碎→碱纤维素→磺化(CS_2)→熟成→粘胶液→湿法纺丝成形→牵伸→后处理→竹浆纤维

生产的竹浆粘胶纤维主体长度为85mm和38mm，纤度为3.85dtex和1.67dtex。

1.3 竹纤维的性能

1.3.1 绿色环保性

竹子是一种生长广泛，栽种成活2~3年后即可成林砍伐的速生高产纤维原料。我国竹资源的产业化程度较低，对竹资源进行合理开发，利用竹材生产竹纤维，既可缓解植物纤维原料与日俱增的供需矛盾，有利于木材资源的综合保护，也为我国竹资源的综合利用寻找了一条理想途径。竹子属常绿植物，大多生长在山区，极少受到农药和其他有害物质的污染，且竹子自身的抗菌性，使其在生长期內无需使用任何农药，没有任何污染，保证了竹纤维资源无生态毒性。竹纤维纺织品在加工过程中不加入有机溶剂，不会造成环境污染，故用竹纤维生产的纱线及面料也是绿色原料的延伸，属绿色产品。且竹纤维及纺织品在使用后可完全自然分解，具有优良的生物可降解性，可完全回归自然，对自然环境不会产生毁灭性的破坏^[16]。从生态纺织品发展而言，开发新型纺织纤维将不再过度依赖于石油，而转向于价格低廉、储量丰富的自然资源。传统的粘胶纤维是以棉短绒或木材为原料，但棉田的减少以及森林资源日趋匮乏，都使粘胶纤维的原料供应境况越来越窘迫，多元化调整原料

资源、合理使用竹资源,是解决再生纤维素纤维资源不足的关键^[16]。可见竹纤维的开发对纺织生态学具有重要的意义。使用后废弃物不会造成环境污染。竹纤维纺织品来于自然,最终再回归于自然。

1.3.2 天然抗菌性

所谓抗菌性,是指持续的杀菌、消毒或抑菌作用。对纺织材料而言,主要是抑菌作用(不能杀灭细菌,但能抑制细菌繁殖,使细菌数减少)。竹子与其他木材相比,其自身就具有抗菌性,在生长过程中无虫蛀、无腐烂、无需使用任何农药。经日本纺织检测协会检测,同样数量的细菌在显微镜下观察,在棉、木纤维织品上生存繁衍,在竹纤维织品上不仅不能长时间生存,而且在短期内减少,具有天然抗菌性是竹纤维的特点^[16]。在生产过程中采用高新工艺,较大程度的保持竹纤维的抗菌物质不被破坏,使抗菌物质始终结合在纤维素大分子上,即使竹纤维织物经反复洗涤、日晒也不会失去其独特的抗菌性能。竹纤维的天然抗菌性,使其在服用时不会对皮肤造成任何过敏性反应,这与后整理过程中加入了抗菌剂的纺织品有很大的区别^[17]。尽管大量文献资料表明它具有优良的抗菌性,但其抗菌机理至今尚不明确。

1.3.3 抗紫外性

防紫外线的功效可用吸收率即100%减去对紫外线的反射率来表示。研究证明:UVC(波长200~280nm)能对地球生物产生较大的不良影响,以前被臭氧层吸收,不能到达地球。最近由于臭氧层的破坏,有部分会到达地球,所以亟待开发对UVC具有防护作用的纤维制品。竹纤维织物对紫外线的反射率比麻、棉织物低,这就意味着具有更强的吸收紫外线作用,特别是对UVC吸收效果更加明显。研究还显示,竹纤维中所含的叶绿素铜钠是安全、优良的紫外线吸收剂。其抗紫外线功能是棉纤维的20倍左右^[17]。

1.3.4 吸湿放湿性

竹纤维的微观结构(详见4.2)使得竹纤维及其产品的吸湿、放湿、导湿性很好,业内专家称之为“会呼吸的纤维”。纺织物不粘搭、不滞湿、具有舒适的干爽手感。竹纤维纺织品这种“呼吸作用”具有净化空气,调节湿度之作用。而且随着人们对服装舒适性要求越来越高,竹纤维的这种优良的吸湿放湿性必将使它备受欢迎^[16]。

1.4 本课题研究的内容及意义

人们对竹纤维具有天然抗菌功能已经形成共识，但对其抗菌性能的研究却很少，本文主要研究了竹原纤维抗菌组分的结构和性能；染整加工中常用的化学药剂对竹原纤维和竹浆纤维抗菌性的影响；以及与不同纤维混纺对两种纤维抗菌性的影响等。本课题研究的意义在于了解抗菌组分及性质，为确定染整加工工艺提供参考数据，为竹纤维混纺织物开发提供基础数据。

该项目的完成，为在染整加工中保护竹纤维的天然抗菌性提供理论基础和指导意义，有助于合理开发利用我国丰富的竹子资源，为开发绿色天然抗菌纤维找到了一个新的突破口。

第二章 实验材料仪器和药品

2.1 实验材料

竹原纤维（株洲雪松公司）

竹浆纤维（河北吉藁化纤有限公司）

苧麻纤维、棉纤维、涤纶、蚕丝

2.2 实验仪器

表 2-1 实验仪器

仪器名称	生产厂家或规格
HZQ-C 空气浴振荡器	哈尔滨市东明医疗仪器厂
电热恒温培养箱	天津市中环实验电炉有限公司
手提式不锈钢蒸汽消毒器	上海三申医疗器械有限公司
电子天平 JA5003N	上海精密科学仪器有限公司
可调微量移液器	上海亚荣生化仪器厂
电热鼓风干燥箱	天津市中环实验电炉有限公司
密封式恒温可调电加热器	浙江嘉兴市凤桥电热器厂
恒温水浴锅	天津市中环实验电炉有限公司
培养皿（平皿）	皿底直径为 9cm 或 10cm
4mm 铂接种环	——
酒精灯	——
锥形瓶	容量为 100ml,250ml
试管	15mm×100mm
容量瓶	1000ml

2.3 实验药品

表 2-2 实验药品

药品	纯度	生产厂家
蛋白胨	生化试剂	天津市光复精细化工研究所
牛肉浸膏	生化试剂	天津市珠江卫生材料厂
营养琼脂	生化试剂	天津市福晨化学试剂厂
氯化钠	分析纯	天津市化学试剂三厂
无水碳酸钠	分析纯	天津市永大化学试剂开发中心
硫酸钠	分析纯	天津市化学试剂三厂
磷酸氢二钠	分析纯	天津市化学试剂三厂
磷酸二氢钾(无水)	分析纯	天津市化学试剂六厂
无水乙醇	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
甲醇	分析纯	天津化学试剂有限公司
乙醚	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
氯仿	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
四氯化碳	分析纯	天津市化学试剂二厂
丙酮	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
乙酸乙酯	分析纯	天津市化学试剂二厂
氢氧化钠	分析纯	天津化学试剂批发公司正光化工经营部
磷酸钠	分析纯	天津市化学试剂一厂
匀染剂 1227	工业纯	天津市化学试剂一厂
ABS	工业纯	天津市助剂厂
APE-9	工业纯	天津市助剂厂

AEO-9	工业纯	天津市助剂厂
LAS	工业纯	天津市助剂厂
30%双氧水 (H_2O_2)	分析纯	天津市东方化工
无水亚硫酸钠	分析纯	天津市化学试剂三厂
冰醋酸 (HAc)	分析纯	天津市北方天医化学试剂厂
硫酸	分析纯	天津市化学试剂三厂
乙醇 (95%)	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
直接黄 R	工业纯	天津染化料厂
直接嫩黄 5GL	工业纯	天津染化料厂
汽巴直接蓝 G	工业纯	汽巴公司
直接大红 4BS	工业纯	天津染化料厂
直接耐晒黑 G	工业纯	天津染化料厂
雅格素蓝 EC	工业纯	上海雅运染料有限公司
活性紫 K-3R	工业纯	天津染化料厂
活性黄 B-4RFN	工业纯	天津染化料厂
活性嫩黄 M-7G	工业纯	天津染化料厂
克隆橙 FN-R	工业纯	汽巴公司

第三章 抗菌性测试方法

3.1 抗菌性测试方法概述

抗菌防臭纺织品的最重要的性能指标是抗菌性。抗菌性指纺织品抑制细菌繁殖和杀灭细菌的性质。

3.1.1 抗菌性测试菌种的选择

抗菌性测试方法分定量与定性两种。测试时,要求培养基浓度、温湿度、pH值及实验时间与穿着条件相一致,实验仪器应为微生物实验常用仪器,且对任何形状的纺织材料都能测试^[18]。

在实际测试中,大多数实验是用能产生气味的细菌和皮真菌进行的,而不是致病菌。常用测试菌种见表3-1。

表3-1 抗菌性能测试时使用的代表性菌种

菌种		所致疾病或状态
革兰氏 阳性菌	金黄色葡萄球菌	化脓性感染
	表皮葡萄球菌	体臭
	白喉类棒状杆菌	体臭
	生氨短杆菌	尿布皮疹
	枯草芽孢菌	食物腐烂菌
革兰氏 阴性菌	大肠杆菌	尿路感染
	肺炎杆菌	肺炎及其它感染
	绿脓杆菌	伤口及烧伤感染
	变形杆菌	尿路感染
真菌	白色念珠菌	指间糜烂、皮肤念珠菌病
	趾间发癣菌	香港脚
	皮肤癣菌	指甲与皮肤感染

由于实验室条件的限制,本课题选择了大肠杆菌作为革兰氏阴性菌的代表,枯

草芽孢菌作为革兰氏阳性菌的代表。

3.1.2 抗菌性测试方法的现状

对于如何测定抗菌防臭产品的抗菌性,美国、日本等国在这方面开展的研究较早,已建立了一些有代表性、相对稳定的、可在多个实验室中模拟同一条件的测定方法,见表 3-2^[19]。1992 年我国参考美国的 AATCC-81 标准制定了纺织行业标准 FZ/T01021-92《织物抗菌性能实验方法》(已废除);1996 年卫生布也发布了国家标准 GB15979-1995《一次性使用卫生用品卫生标准》。

表 3-2 国外抗菌防臭产品抗菌性能测试方法

		名称	定量/定性	评价依据
Halo法 (抑菌环宽度)		AATCC实验法90	定性	阻止带宽度
		改良AATCC实验法90 (喷雾法)	定性	显色的程度
		改良AATCC实验法90 (比色法)	定量	显色的程度
		Petrocci法	定性	阻止带
菌数减少法	浸渍法	AATCC实验法100	定量	菌减少率
		改良AATCC实验法100	定量	菌减少率
		细菌增殖抑制实验法	定量	增殖抑制效果
		改良增殖抑制实验法	定量	菌减少率
		菌数测定法	定量	菌减值差
		Latief法	定量	菌减少率
		Isquith法	定量	菌减少率
		Majors实验法	半定量	滴定值
		新琼脂平板法	定量	杀菌抑菌活性
	振荡法	振荡瓶法	定量	菌减少率
		改良振荡瓶法	定量	菌减少率
	其它方法	Quihn实验法	定量	菌减少率
		平行划线实验法	定性	阻止带
		AATCC-147	半定量	——

3.1.3 几种典型的抗菌性测试法

1. AATCC-90实验法

又称晕圈实验法^[20]，其原理是：在琼脂培养基上接种实验菌，再紧贴试样，于37℃下培养24小时后，用放大镜观察菌类繁殖情况和试样周围无菌区的晕圈大小，与对照样的实验情况比较。

此法一次能处理大量的试样，操作较简单，时间短。但没有规定往培养基中加1mL菌液时的菌浓度。该法要求抗菌织物中的抗菌物质必须能在琼脂中扩散。晕圈大小代表的是扩散性和抗菌效力，与对照样比较是有意义的，却不能作为抗菌活力的定量评定^[21]。

喷雾法——AATCC-90实验法改良之一，是在培养后的试样上喷洒一定量TNT试剂(2-(p-Iodophenyl)-3-(p-nitrophenyl)-6-phenyltetrazolium chloride)，肉眼观察试样上菌的生长情况。其发色原理为TNT试剂因实验菌的琥珀酸脱氢酶的作用被还原，变成称作fromazan的不溶性红色色素而显红色，从而达到判定抗菌性的目的。

比色法——AATCC-90实验法改良之二，是在培养后试样的菌洗出液中加入一定量的TNT试剂使发色，15分钟后用分光光度计测定波长为525nm的吸光度，以求出活菌个数。以上两种方法不适用于无琥珀酸脱氢酶的实验菌^[22]。

新琼脂平板法——AATCC-90实验法改良之三，是将待测试样放置在琼脂平板上，用0.1mL菌液均匀接种，在37℃下培养18小时后，用冷却的生理盐水将菌洗脱，测洗脱液中的菌浓度^[23]，计算抑菌率和杀菌率。

2. AATCC-100实验法

该法于1961年由AATCC委员会提出，分别在1965年、1981年、1988年、1993年作了修订。是目前国外使用较广泛的抗菌性测试方法之一^[24]。

该方法原理为：在待测试样和对照试样上接种测试菌，分别加入一定量中和液，强烈振荡将菌洗出，以稀释平板法测洗脱液中的菌浓度，与对照样相比计算织物上细菌减少的百分率。

此法一次实验的检体不能太多，且花费时间较长。对于非溶出型试样，不能进行抗菌性评价；没有详细规定中和溶液的成份；菌液中营养过于丰富，与实际穿着条件相差太大；容器太大，不易操作^[34]。

3. 振荡瓶法

振荡瓶法即Shake Flask法(CTM 0923法)，是由美国道康宁公司开发出的可评价非溶出型纤维制品抗菌性能的一种方法^[25]。对于粉末状、有毛或羽的衣物、凹凸不平的织物等有任意形状的试样都能使用。

此法为增强试样与菌的接触，将样品投入盛有磷酸盐缓冲液的三角瓶中，移入菌液后在一定条件下振荡24小时，取1mL实验液，置于培养基上使细菌繁殖一定时

间，检查菌落数与空白样品比较，计算细菌减少率。

本实验所使用的竹原纤维和竹浆纤维均为散纤维，且属于非溶出型抗菌纤维，分析各种方法及本实验室条件，我们采用了振荡瓶法。

3.2 振荡瓶法

3.2.1 实验准备

1. 培养基及溶液的配制

a. 液体培养基

蛋白胨 0.4g，牛肉浸膏 0.2g，氯化钠 0.2g，蒸馏水 40mL。加热使配料溶解，用 0.1mol/LNaOH 调 pH 值至 6.8，分装于两个锥形瓶中，每瓶 20mL，封口，在 121℃ 下灭菌 20min，备用。

b. 固体培养基

营养琼脂 42g，蒸馏水 1000mL。将营养琼脂溶于蒸馏水中，加热煮沸至溶解。分装于锥形瓶中，封口，在 121℃ 下灭菌 20min，备用。

c. 0.03MPBS 缓冲溶液

磷酸氢二钠 2.84g，磷酸二氢钾 1.36g，配成 1000mL 溶液。分装于锥形瓶中，封口，在 121℃ 下灭菌 20min，备用。

2. 干法灭菌

培养皿：将培养皿由一底一盖组成一套，用报纸将 10 套培养皿（皿底朝里，皿盖朝外，5 套、5 套相对）包好。放于电热鼓风干燥箱中在 160℃ 下灭菌 2h，备用。

纤维：分别称取待测试样 $0.75\text{g} \pm 0.05\text{g}$ ，并分装于生化培养皿中；依上述方法包好，放于电热鼓风干燥箱中在 160℃ 下灭菌 2h，备用。

3. 湿法灭菌

缓冲溶液：试管内各装 9mL 0.03M PBS 缓冲溶液，封口，每 10 个试管匝成一捆，锥形瓶中各装 70mL 0.03M PBS 缓冲溶液，封口。在 121℃ 下灭菌 20min，备用。

纤维：分别称取待测试样 $0.75\text{g} \pm 0.05\text{g}$ ，剪成 0.5cm 大小的碎片装于含 70mL 0.03M PBS 缓冲溶液的锥形瓶中，封口。在 121℃ 下灭菌 20min，备用。

3.2.2 测试步骤

1. 菌悬液的准备

用接种环从 3 ~10 代的菌种试管斜面中移取细菌到盛有液体培养基的锥形瓶

中, 然后, 在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$, 130 转/min 条件下振荡培养 24h, 即制成了接种菌悬液。菌悬液中活菌数应达到 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^9 \text{ cfu/mL}$ 。

2. 细菌的接种

将准备好的菌悬液静置 15min, 用可调微量移液器移取 1mL 菌液注入到盛有 9mL 0.03M PBS 缓冲溶液的试管中, 振荡试管, 使菌液与 PBS 缓冲溶液混合均匀(即十倍稀释法)。再从该试管中移取 1mL 液体注入到另一支试管, 摇匀。以此类推, 稀释 3 次(即稀释 1000 倍)使菌液含活细菌数目为 $3 \sim 4 \times 10^5 \text{ cfu/mL}$ 。再从稀释后的试管中移取 1mL 菌液注入到锥形瓶中, 并缓慢摇动片刻。将灭菌后的待测纤维放入锥形瓶中, 封口, 在 37°C 下于空气浴振荡器中振荡培养 24h。

取出锥形瓶, 分别移取 1mL 液体注入到灭过菌的平皿中, 每个锥形瓶对应两个平皿。将加热后熔化了了的固体培养基冷却到 $40 \sim 50^\circ\text{C}$, 注入平皿约 15mL, 并转动平皿使其混合均匀。

待固体培养基凝固后, 翻转平皿, 在 37°C 下于电热恒温培养箱内培养 24h。取出, 计算平皿内菌落数目。

3. 记录结果: 对测试同一样品的两个平皿, 求出平均菌落数, 再乘以稀释倍数, 即可求出试样锥形瓶内菌液浓度的平均数:

$$K = Z \times 10^N \quad (3-1)$$

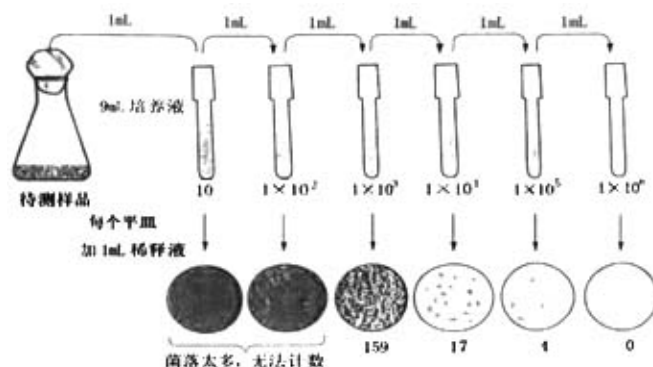
式中:

K — 试样锥形瓶内的活菌浓度 (cfu/ml)

Z — 活菌数目 (两个平皿的平均值)

N — 稀释倍数, $N = 0, 1, 2, \dots$

3. 菌落计数方法



$$\text{菌落数} \times \text{稀释倍数} = \text{菌体个数} / (\text{mL 原样}) \quad [26] \quad (3-2)$$

图 3-1 菌落计数方法

计数平皿菌落时,可用肉眼观察,必要时要用放大镜检查,以防遗漏。记下各平皿的菌落数后,求出相应平皿的平均菌落数。

a) 平皿菌落数的选择

选取菌落数在 30—300 之间的平皿作为菌落总数测定标准。一个稀释度使用两个平皿,应采用两个平皿菌落数平均值。其中一个平皿有较大片状菌落生长时,则不宜采用,而应以无片状菌落生长的平皿作为该稀释度的菌落数;若片状菌落分布不到平皿的一半,而其余一半中菌落分布又均匀,即可计算半个平皿后乘 2 以代表全皿菌落数。

b) 稀释度的选择

应选择平均菌落数在 30~300 之间的稀释度,乘以稀释倍数得到细菌总数。若有两个稀释度,其生长的菌落数均在 30~300 之间,则计算二者之比,若其比值小于 2,应取二者平均数;若大于 2 则取其中较小的数值。若所有稀释度的平均菌落数均大于 300,则应按稀释度最高的平均菌落数乘以稀释倍数得到细菌总数。若所有稀释度的平均菌落数均小于 30,则应按稀释度最低的平均菌落数乘以稀释倍数得到细菌总数。若所有稀释度的平均菌落数均不在 30~300 之间,其中一部分大于 300 或小于 30 时,则以最接近 30 或 300 的平均菌落数乘以稀释倍数得到细菌总数。菌落数在 100 以内时,记录其真实数据,大于 100 时,采用二位有效数字后面的数值。为了缩短数字后面的零数,也可用 10 的指数来表明。

3) 抗菌效果计算

$$Y = \frac{W - Q}{W} \times 100\% \quad (3-3)$$

式中:

Y — 抑菌率

W — 空白试样与细菌接触 24h 后的活菌数(cfu/mL)

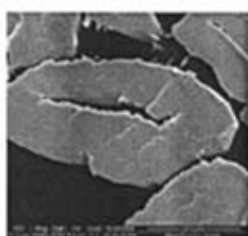
Q — 待测试样与细菌接触 24h 后的活菌数(cfu/mL)

第四章 竹纤维结构和热性能的表征

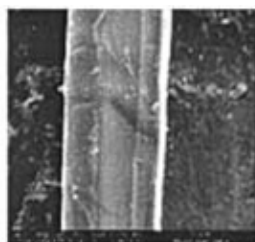
4.1 测试方法

- (1) 扫描电镜: 用哈氏切片法制取纤维切片, 在扫描电镜下观察纤维横截面和表面形态结构。
- (2) 红外光谱: 将样品剪成粉末, KBr压片法制片后进行红外光谱测定, 测定范围为 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 。
- (3) X-射线: 将束状样品绑在样品夹上进行X-射线测定。
- (4) 热重分析: 将样品剪成粉末, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热得TG。

4.2 形态结构分析



a 竹原纤维横截面SEM图 (5000倍)

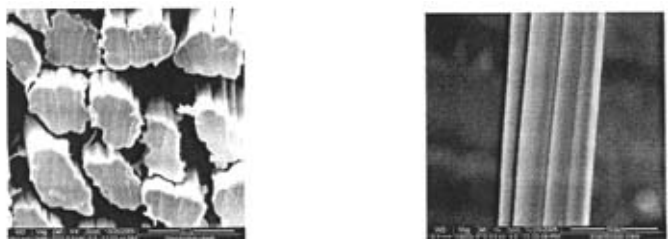


b 竹原纤维纵向SEM图 (2500倍)

图4-1 竹原纤维SEM图

经扫描电子显微镜观察(如图4-1), 竹原纤维纵向(如图4-1b)有横节, 粗细分布不均匀, 无天然扭曲。横向(如图4-1a)为不规则的椭圆形、腰圆形等, 内有中腔, 且边缘有裂纹。这些中腔裂纹犹如毛细管, 可以在瞬间吸收和蒸发水分, 使得竹原纤维具有优良的吸湿性和放湿性。

竹浆纤维纵向(如图4-2b)无横节, 粗细分布比竹原纤维均匀, 纤维表面有无数微细凹槽, 亦无天然扭曲; 横截面(如图4-2a)呈多瓣型, 没有中腔, 竹浆纤维的截面形状与纤维加工过程中的成型条件有关^[27]。竹浆纤维表面的凹槽使其也具有较好的吸湿、放湿性, 同时增强了纤维之间的抱合力, 有利于纺纱加工。



a 竹浆纤维横截面SEM图（5000倍） b 竹浆纤维纵向SEM图（2500倍）

图4-2 竹浆纤维SEM图

4.3 超分子结构分析

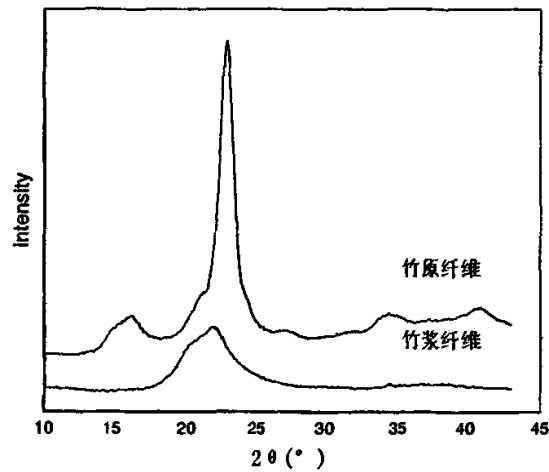


图4-3 竹原纤维与竹浆纤维X-射线衍射图

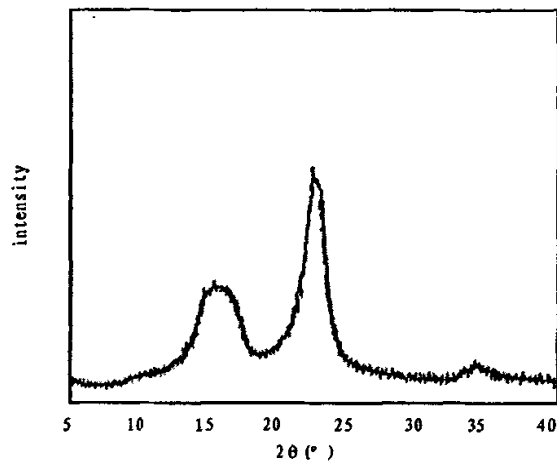


图 4-4 棉纤维 X-射线衍射图

竹原纤维的特征衍射峰（如图4-3）的 2θ 角位置（ 16.5° 、 23.5° 、 33.4° ）与棉纤维特征衍射峰（如图4-4）对应的 2θ 角位置（ 15.1° 、 23.6° 、 33.7° ）^[15]十分接近，这说明竹原纤维结晶变体属于典型的纤维素I结构。说明由竹材提取竹原纤维的工艺未改变天然竹纤维的结晶结构属性。竹浆纤维的特征衍射峰的 2θ 角位置（ 10° 、 20.4° 、 21.8° ）与理论计算得到的纤维素II特征（ 12.3° 、 20.2° 、 21.8° ）^[15]衍射峰对应的 2θ 角位置比较接近^[28]，说明它属于纤维素II的晶体结构。

对比竹浆纤维与竹原纤维的特征衍射峰（如图4-3），发现竹原纤维的特征衍射峰比竹浆纤维的窄且尖锐，说明竹原纤维的结晶区中晶体较竹浆纤维的大，主要是因为竹浆纤维生产过程中其他化学物质形成了结晶中心，而纤维素分子以此为中心逐步靠拢形成小的晶体^[28]。从图中还可以看出竹浆纤维的结晶度低于竹原纤维。

4.4 红外光谱分析

根据纤维的红外光谱吸收图谱可以推断出纤维中基团的类型及数量。由图4-5可以看出，竹原纤维、竹浆纤维的红外光谱图中吸收峰的位置基本相似，说明竹原纤维和竹浆纤维都属于纤维素纤维，其主要成分的化学结构相同。

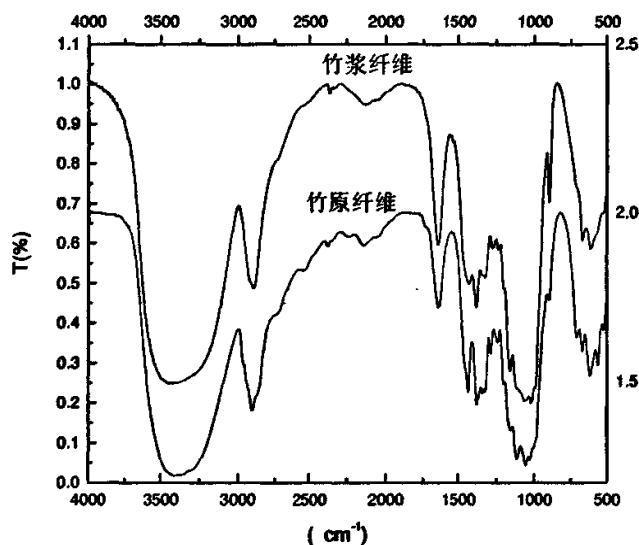


图4-5 竹原纤维与竹浆纤维红外光谱图

图4-5中 3400cm^{-1} 附近（竹原纤维 3406.46cm^{-1} 、竹浆纤维 3439.80cm^{-1} ）宽而强的吸收峰认为是-OH基的伸缩振动吸收所引起的，是纤维素纤维的特征吸收峰。

2900cm^{-1} 附近（竹原纤维 2901.94cm^{-1} 、竹浆纤维 2893.31cm^{-1} ）的中强吸收峰可归于-CH的伸缩振动吸收。

1640 cm^{-1} 附近(竹原纤维1641.33 cm^{-1} 、竹浆纤维1643.51 cm^{-1})的弱吸收峰认为样品吸湿所致。且竹浆纤维此处的吸收强于竹原纤维,说明竹浆纤维吸水性较竹原纤维强,与竹浆纤维结晶度较低相吻合,水分容易进入纤维无定形区。

竹原纤维在1430 cm^{-1} 处的尖锐吸收,称作结晶谱带,在再生纤维素的竹浆纤维中这种吸收就不明显;而竹浆纤维在895 cm^{-1} 的非结晶性谱带的吸收强。这可作为区分天然竹纤维和再生竹纤维的一个标志。

1370 cm^{-1} 附近(竹原纤维1372.14 cm^{-1} 、竹浆纤维1375.92 cm^{-1})的中强吸收峰为一 CH_3 的弯曲振动。

竹原纤维在1058.7 cm^{-1} 、116.06 cm^{-1} 及竹浆纤维在1161.62 cm^{-1} 、1019.64 cm^{-1} 附近的吸收谱带(稍有不同的是后者的伴随的吸收峰分开明显且较尖锐)认为是一 OH 的弯曲振动和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动。这也是纤维素纤维的特征吸收^[29-31]。

由此可见,属于再生纤维素纤维的竹浆纤维在组成及分子结构上与属于天然纤维素纤维的竹原纤维基本上是相同的,只是竹原纤维的结晶度高于竹浆纤维,这与X-射线衍射图分析结果一致。

4.5 热性能分析

为进一步比较竹原纤维与竹浆纤维的热性能,对竹原纤维和竹浆纤维进行了热重分析。热重分析图中,每一个失重阶段对应一个TG曲线平台,DTG是对TG曲线的微分,每一个TG平台,对应一个DTG波峰,其DTG波峰处为失重速率最快时的温度,可用来表征物质的热稳定性^[28]。

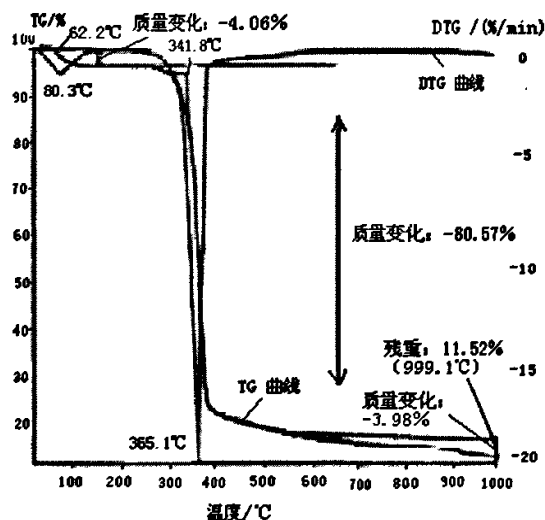


图4-6 竹原纤维热分析

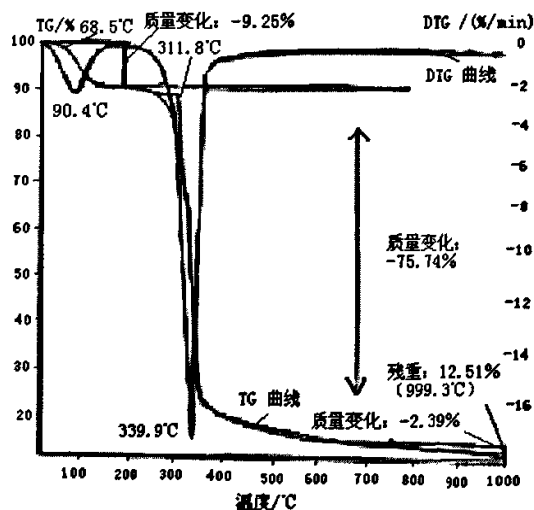


图4-7 竹浆纤维热分析

两种竹纤维的热重曲线如图4-6、4-7所示，随着温度的升高，都经历三个失重阶段。第一阶段为初始阶段失重，即160℃以下的失重可归因于样品中水分的损失。竹原纤维的脱水始温在62.2℃，低于竹浆纤维的68.5℃，通常纤维结晶度越高，吸收水分数量越少，水分就会在更低的温度下蒸发。这与X-射线衍射图的分析结果一致。第二阶段为主要分解阶段，竹原纤维在160~340℃之间热分解速率较小，当温度高于340℃时，分解速率迅速加快，到达365℃时失重速率达到最大值。该阶段的热失重为80%。竹浆纤维在160~310℃之间热分解速率较小，当温度高于311.8℃时，分解速率迅速加快，到达340℃时失重速率达到最大值。该阶段的热失重为76%。第三阶段为残余物分解阶段，竹原纤维残余物分解阶段失重为4%，最后残重为12%；竹浆纤维残余物分解阶段失重为4%，最后残重为13%。

竹原纤维的分解加快时的温度及失重率最大时的温度均高于竹浆纤维，这说明竹原纤维的热稳定性较好。

4.6 本章小结

竹原纤维和竹浆纤维均由竹子加工而成，由红外谱图可以看出它们的基本组成物质相似。由于两种纤维的加工过程不同，它们在结构与性能上具有不同之处。通过观察两者的SEM图发现两者具有不同的形态结构；由X-射线衍射图可以看出它们属于不同的结晶变体，竹原纤维属于典型的纤维素I，竹浆纤维为典型的纤维素II；由热重曲线图可以看出它们的热性能的差别，竹原纤维的热稳定性比竹浆纤维好。

第五章 抗菌成分的研究

据有关文献报道,近年来日本三洋化成公司从竹子中成功提炼出一种叫“竹美人”(商品名)的有机抗菌防霉剂^[32]。另有文献称从竹子中提取出一种“竹醌”的抗菌成分^[33]。但国内外尚无关于竹纤维中抗菌成分的结构及性能的报道。

竹纤维就其本质而言是纤维素,而纤维素是一种缺水葡萄糖,其分子式为: $(C_6H_{10}O_5)_n$ 或者 $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, 是微生物赖以生存的营养物。微生物适宜在温暖潮湿的环境中滋生,竹原纤维内有中腔,且边缘有裂纹,竹原纤维中的裂纹犹如毛细管,可以在瞬间吸收和蒸发水分,这种优良的吸湿性和放湿性使得纤维能够保持干爽的状态,从而使微生物失去了滋生繁殖的条件。另外,竹原纤维所具有的中空结构使纤维内富含氧气,从而使得厌氧细菌无法存活。

但这些不能成为竹原纤维具有优良抗菌抑菌性能最强有力的证据,只是具有抗菌性能的因素之一。竹原纤维之所以具有优良抗菌抑菌性能的原因,应该是由于竹子中含有一些具有抗菌作用的化学成分,而且这些物质在纤维的加工过程中没有被完全破坏,保证了抗菌物质始终结合在纤维素大分子上。本课题的重点和难点就是研究竹原纤维抗菌成分的结构和性质以及染整加工条件对它的影响。

注:本章以下实验菌种均为大肠杆菌。

5.1 竹原纤维和竹浆纤维的抑菌率

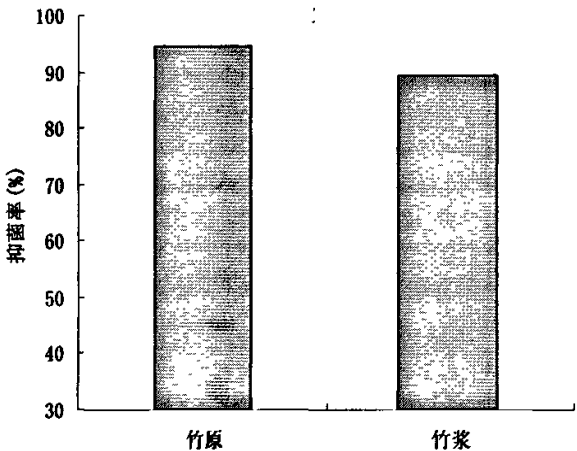


图 5-1 未经处理竹纤维的抑菌率

从图 5-1 中可以看出,竹原纤维与竹浆纤维都具有优良的抗菌抑菌效果,但竹原纤维比竹浆纤维的抑菌率稍高一些。竹原纤维是采用物理方法加工,不使用任何化学试剂,加工过程对竹原纤维中的抗菌成分破坏较小,从而使天然竹子的抗菌性得到较大程度的保留。而竹浆纤维是经过一系列的化学加工而成的,加工过程对竹子中的抗菌物质有一定的破坏。

5.2 抗菌成分的提取及结构分析

为提取竹纤维中抗菌成分,选择不同的有机溶剂萃取竹原纤维和竹浆纤维。在料液比为 1:50 的无水乙醇中浸泡 24h,将萃取后的竹纤维做抗菌测试,结果发现:竹原纤维的抑菌率明显下降,由 93.6% 降至 56.6%,而竹浆纤维抑菌率无明显变化。将萃取液蒸干,可得到桔红色结晶物,而竹浆纤维萃取液中无结晶物析出。将从竹原纤维萃取液中得到的结晶物质做红外光谱分析,红外谱图如图 5-2 所示。

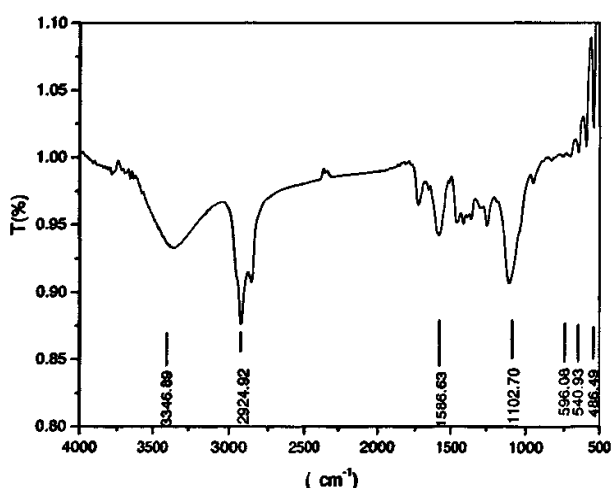


图 5-2 竹原纤维萃取物红外谱图

分析红外谱图,可以得到如下结论:

3400cm^{-1} 附近的中强吸收峰可归于羟基 ($-\text{OH}$) 的伸缩振动吸收。

1580cm^{-1} 附近吸收峰为羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 吸收峰。

596cm^{-1} 、 540cm^{-1} 和 486cm^{-1} 附近的吸收峰为芳环的伸缩吸收峰。

推测该物质可能属于羟基蒽醌化合物。另外由于羰基吸收峰的位置与分子中 α -酚羟基的数目和位置有比较明显的规律性,可以进一步分析蒽醌化合物的结构。

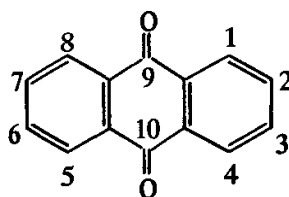


图 5-3 蒽醌基本母核结构

当 9, 10-蒽醌母核上无取代时, 由于两个 $C=O$ 的化学环境完全相同, 在 1675cm^{-1} 只出现一个 $C=O$ 基团吸收峰。当芳环上引入 α -酚羟基时, α -酚羟基会与 $C=O$ 缔合, 使缔合羰基的吸收位置降低, 而另一侧没有缔合的羰基峰位置则变化较小。 α -酚羟基的数目和位置对 $C=O$ 吸收的影响见表 5-1。

表 5-1 蒽醌 α -酚羟基的数目和位置对 $C=O$ 吸收的影响^[34]

α -酚羟基的数目	$C=O$ 伸缩吸收带/ cm^{-1}
无羟基	1653~1678
1	1645~1675, 1621~16
2 (1, 5-二羟基或 1, 5-二羟基)	1608~1645
2 (1, 8-二羟基)	1661~1678, 1616~16
3	1592~1616
4	1572~1592

由此可推测竹原纤维中的抗菌物质是一种含有四个 α -酚羟基的蒽醌化合物。蒽醌 (anthraquinone) 是具有如图 5-3 所示基本母核结构的化合物的总称, 1、4、5、8 位称 α 位, 2、3、6、7 位称 β 位。蒽醌化合物常与糖结合成苷, 成蒽醌苷 (anthraglycosides)。蒽醌化合物在天然药物中以游离的蒽醌和蒽醌苷的形式存在, 游离态的约占总蒽醌的 $1/10 \sim 1/3$, 结合态常见的是葡萄糖苷。各种蒽醌及其苷都具有多方面的生物活性, 重要的是致泻和抗菌作用。蒽醌化合物按结构的不同可分为羟基蒽醌、蒽酮及蒽酚类、二蒽酮类、二蒽醌苷^[34]。羟基蒽醌是蒽醌的羟基衍生物。

蒽醌化合物抗菌作用强, 能抑制细菌核酸的生物合成和呼吸过程而具有抗菌活性, 其作用机制主要是抑制细菌糖及糖代谢中间产物的氧化和脱氢, 抑制氨基酸的同化及氨基酸的氧化、脱氢、和脱氨, 抑制蛋白质和核酸的合成^[34]。

蒽醌化合物物理化学性质如下^[34]:

a) 物理性质:

性状: 蒽醌及其苷的衍生物多呈黄色或桔红色的结晶, 有一定的熔点。

溶解性: 蒽醌成苷后易溶于甲醇、热水, 在稀醇中的溶解度比在高浓度的醇中高,

难溶于乙醚、氯仿或其它与水不相混溶的有机溶剂。蒽醌苷元大多具有结晶形，不溶或难溶于水，可溶于乙醇、氯仿、乙醚等有机溶剂中。蒽醌溶于浓硫酸，在溶有蒽醌的浓硫酸溶液中加入水蒽醌又可以析出。

b) 化学性质：

羟基蒽醌一般具有两个以上的酚羟基，因此具有一定的酸性，易溶于碱性溶液，酸化时又析出沉淀。其酸性的强弱与酚羟基的数目和位置有关。一般来说有 α 位酚羟基，由于能与 $C=O$ 形成分子内氢键，因此酸性较弱，仅能溶于氢氧化钠溶液中；有 β 位酚羟基的蒽醌则酸性较强，能溶于碳酸钠水溶液。如分子中含多个 β 位酚羟基则酸性更强，甚至可溶于碳酸氢钠水溶液。

为了进一步验证所萃取物质属于含有 α -酚羟基的蒽醌化合物，做了以下关于萃取物性质的研究。

5.3 抗菌成分的性质分析

5.3.1 水中的溶解性

干灭：竹原纤维置于生化培养皿中，放于电热鼓风干燥箱中在 160°C 下灭菌 2h。

湿灭：竹原纤维置于含 PBS 缓冲溶液的锥形瓶中，在 121°C 下灭菌 20min。

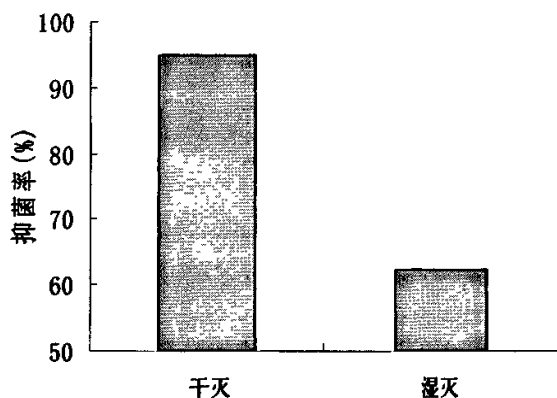


图 5-4 不同灭菌方式的影响

从图 5-4 中可以看出，采用湿灭方式纤维的抑菌率明显低于采用干灭方式的纤维，由此推断竹原纤维中的抗菌成分在 121°C 时可溶于水，这与蒽醌化合物的溶解性是相符的。

5.3.2 不同有机溶剂中的溶解性

处理条件：料液比为 1: 50，竹原纤维分别在无水乙醇、乙醚、甲醇、氯仿、四氯化碳、丙酮、乙酸乙酯等有机溶剂中浸泡 24h，然后充分水洗，测其抑菌率。

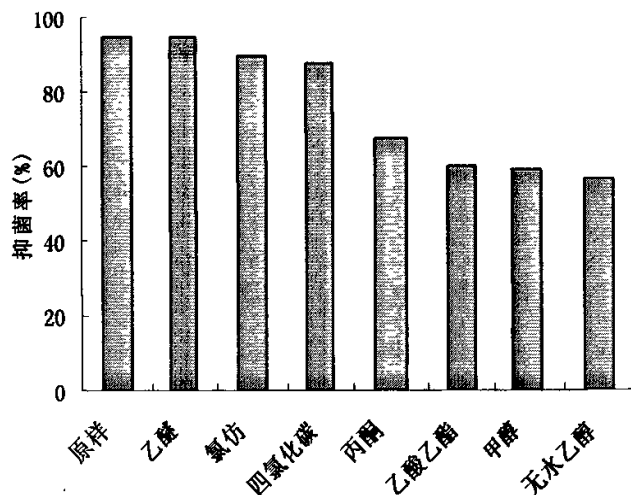


图 5-5 不同有机溶剂的影响

从图 5-5 中可以看出：经乙醚、氯仿、四氯化碳萃取后的竹原纤维的抑菌率仍能保持在 90%左右，而经丙酮、乙酸乙酯、无水乙醇、甲醇萃取后的竹原纤维的抑菌率却有明显的下降，其中无水乙醇萃取后抑菌率下降到 55%左右。这说明竹原纤维中的抗菌成分不溶或微溶于乙醚、氯仿、四氯化碳等有机试剂，可溶于或者说易溶于丙酮、乙酸乙酯、无水乙醇、甲醇等有机试剂，而在这四种有机溶剂中，在甲醇和无水乙醇中的溶解度最大，乙酸乙酯次之，丙酮最小。这也符合蒽醌化合物在有机溶剂中的溶解情况。

5.3.3 不同浓度乙醇溶液中的溶解性

处理条件：料液比为 1: 50，常温下竹原纤维分别在质量分数为 10%、20%、40%、60%、80%和无水乙醇中浸泡 24h，然后充分水洗，测其抑菌率。

从图 5-6 中可以看出：不同浓度的乙醇萃取液萃取后，竹原纤维的抑菌率是不同的。当乙醇浓度大于 40%时，随着乙醇萃取液浓度的减小，抑菌率呈下降趋势。乙醇萃取液浓度在 60%~100%之间，虽然抑菌率有一定的下降趋势但并不明显，抑菌率保持在 50%以上，40%乙醇萃取液萃取后纤维的抑菌率下降到了 20%左右，然而继续降低乙醇萃取液的浓度竹原纤维的抑菌率则会升高。这说明当乙醇萃取液浓度在 40%以上时，竹原纤维中的抗菌成分随醇浓度的升高而降低，而当乙醇萃取液

浓度降低于 40% 时，竹原纤维中的抗菌成分的溶解度则会大大降低。

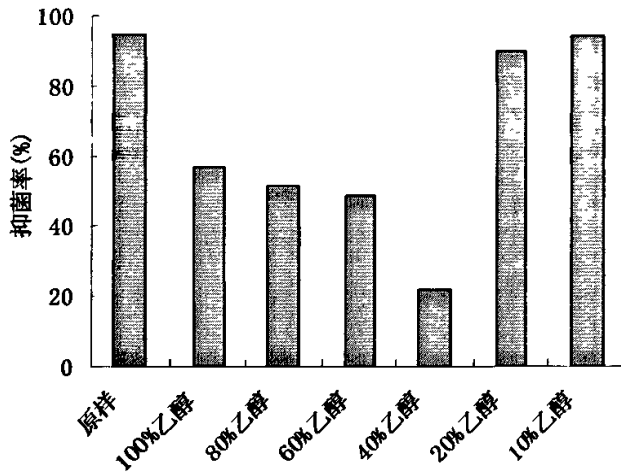


图 5-6 乙醇溶液不同浓度的影响

5.3.4 不同碱剂中的溶解性

处理条件：分别使用 NaOH 、 Na_3PO_4 、 Na_2CO_3 溶液处理竹原纤维，处理温度为 65°C ，处理时间为 40min，浴比为 1: 50。处理浓度分别为 5g/L, 10g/L, 15g/L, 20g/L, 25g/L。处理后充分水洗至中性，测其抑菌率。

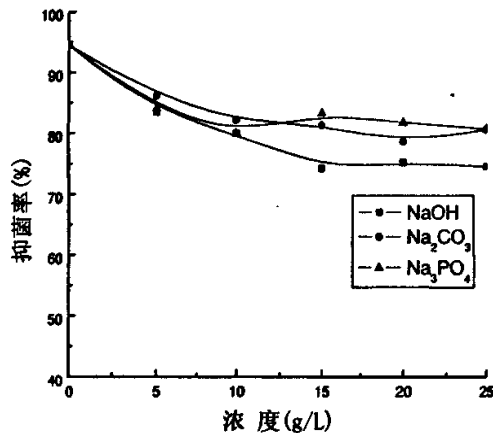
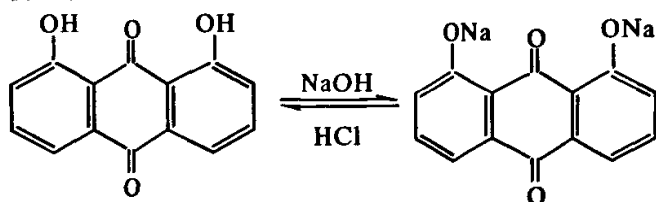


图 5-7 不同碱剂的影响

从图 5-7 中可以看出，经不同碱剂处理以后的竹原纤维，其抑菌率都有一定程度的下降。经比较发现随着 NaOH 处理浓度的增加竹原纤维抑菌率下降最为明显，抑菌率最终下降到 73.5%，而经 Na_3PO_4 、 Na_2CO_3 处理抑菌率下降趋势相对比较平缓，纤维的抑菌率基本上保持在 85% 左右。数据表明：强碱对竹原纤维的抑菌率有较大的影响，这说明竹原纤维中的抗菌成分在强碱中的溶解度较大。如果在残液中

加酸，发现会有沉淀析出。这是由于羟基蒽醌上的酚羟基具有一定的酸性可溶于碱中，酸化时又析出沉淀^[34]。



如果蒽醌化合物含有 α 位酚羟基则酸性较弱，仅能溶于氢氧化钠溶液中；若含有 β 位酚羟基的蒽醌则酸性较强，能溶于碳酸钠水溶液。如图 5-7 可以看出竹原纤维经强碱氢氧化钠和弱碱碳酸钠处理后抑菌率都有所下降，所以推测竹原纤维中的抗菌性物质应该是同时含有 α 位酚羟基和 β 位酚羟基蒽醌化合物。

5.4 本章小结

通过分析实验结果可知，竹原纤维中起抗菌作用的成分主要是含有 α 位酚羟基和 β 位酚羟基蒽醌化合物。它是一种桔红色结晶物，它溶于热水，不易溶于冷水；不溶或微溶于乙醚、氯仿、四氯化碳等有机试剂，可溶于或者说易溶于丙酮、乙酸乙酯、乙醇、甲醇等有机试剂；它在稀醇中的溶解度比在高浓度的醇中高（醇浓度大于 40%）；它在强碱中的溶解度大于弱碱中。实验中还发现蒽醌溶于浓硫酸，而在溶有蒽醌的浓硫酸溶液中加水蒽醌析出。

第六章 化学试剂对竹纤维抗菌性的影响

由于抗菌性测试影响因素比较多,而且有些因素不易控制,因此在做实验前分析了主要影响因素和误差的主要来源及控制措施,并通过实验考察了所采用抗菌测试方法的精密度。精密度的分析方法为:在确定的实验条件下,将测试方法实施多次,求出所得结果之间的一致程度。精密度的高低用偏差来衡量。偏差是指个别测定结果与几次测定结果的平均值之间的差别。

测未经处理的竹原纤维和竹浆纤维的抑菌率,做四个平行样用于误差分析。

表 6-1 误差分析

抑菌率 (%)	竹原纤维	92.0	93.3	95.4	97.0
	竹浆纤维	91.0	90.0	87.0	89.5
平均 偏差	竹原纤维	1.53			
	竹浆纤维	1.15			
相对平均 偏差(%)	竹原纤维	1.67			
	竹浆纤维	1.29			

$$\text{平均偏差} = \frac{\sum |x - \bar{x}|}{n} \times 100\% \quad (6-1)$$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\sum |x - \bar{x}|}{n\bar{x}} \times 100\% \quad (6-2)$$

数据表明:此测试方法误差在 2% 左右。

6.1 竹纤维对不同菌种抑菌率的对比

从图 6-1 中可以看出:本次实验所用的竹原纤维及竹浆纤维对大肠杆菌和枯草芽孢菌都具有良好的抑菌能力,且竹原纤维及竹浆纤维对大肠杆菌的抵御性能均比枯草芽孢菌稍强一些。

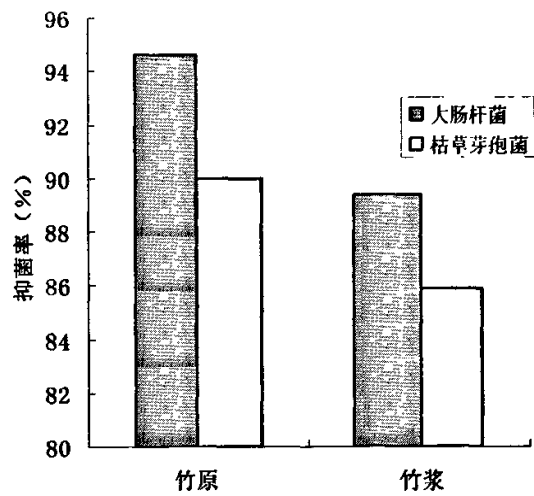


图 6-1 不同菌种的比较

采用革兰染色法可将细菌分为革兰氏阳性菌(枯草芽孢菌)和革兰氏阴性菌(大肠杆菌)两大类。大肠杆菌属于革兰氏阴性菌，枯草芽孢菌属于革兰氏阳性菌。

细菌细胞壁的主要成分是肽聚糖。肽聚糖是保护细胞结构和功能完整的主体部分，凡能破坏肽聚糖分子结构或抑制其合成的物质都有溶菌或抑菌作用。枯草芽孢菌的细胞壁比大肠杆菌的厚，而且枯草芽孢菌具有芽孢，即有营养体能进行自我保护，很难杀死。因此，两种纤维对枯草芽孢菌的抑菌率均小于大肠杆菌的抑菌率。

注：以下章节的抗菌测试菌种均为大肠杆菌。

6.2 酸处理对竹纤维抑菌率的影响

6.2.1 无机酸（H₂SO₄）处理对竹纤维抑菌率的影响

a) H₂SO₄不同浓度的影响

工艺条件：处理温度为 50℃，处理时间为 1h，硫酸浓度分别为 5g/L、10 g/L、15 g/L、20 g/L、25 g/L，浴比 1：50，处理后水洗至中性，测定抑菌率。

从图 6-2 中可以看出：与未经处理的竹原纤维相比，经 5g/L 硫酸处理后其抑菌率明显下降。当硫酸浓度在 5g/L~20g/L 之间时，竹原纤维的抑菌率变化不大，基本保持在 80%左右。当硫酸浓度超过 20g/L 时，竹原纤维抑菌率迅速下降，硫酸浓度达到 25g/L 时，其抑菌率下降到 57%。说明竹原纤维中抗菌物质在稀酸中相对稳定，在低浓度范围内，酸浓度变化对竹原纤维抑菌率影响不大。这可能是因为蒽醌在酸性介质中能被还原生成蒽酚及其互变异构体蒽酮。而蒽酚、蒽酮由于仍含有酚羟基

和羰基，所以仍具有抗菌性。

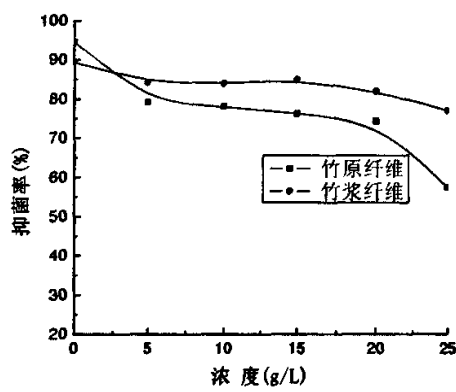


图 6-2 H₂SO₄处理浓度的影响

竹浆纤维经硫酸处理后其抑菌率下降幅度不大，在硫酸浓度为 5g/L 到 20g/L 之间时，竹浆纤维的抑菌率变化不大，抑菌率基本上保持在 85%左右。当硫酸浓度增加到 25g/L 时，其抑菌率仍能达到 77%。数据表明硫酸对竹浆纤维的抗菌性影响较小。

b) H₂SO₄ 处理不同时间的影响

工艺条件：硫酸浓度为 10 g/L, 处理温度为 50℃, 处理时间分别为 30min、60 min、90 min、120 min，浴比 1：50，处理后水洗至中性，测定抑菌率。

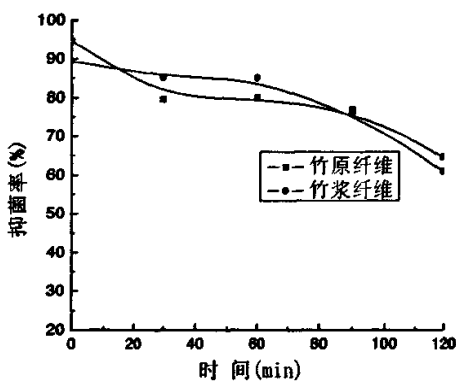


图 6-3 H₂SO₄处理时间的影响

从图 6-3 中可以看出：用 10g/L 硫酸处理 30min 后竹原纤维抑菌率明显下降，而处理时间从 30min 到 90min，竹原纤维的抑菌率变化不明显，基本保持在 80%左右。继续延长时间到 120min 则有明显下降；竹浆纤维的抑菌率在前 60min 内变化不明显，之后随着酸溶液处理时间的延长呈明显下降趋势，当时间达到 120min 时抑菌率下降到 60%。

数据表明：竹原纤维及竹浆纤维的抗菌性对硫酸的稳定性是相对的。短时间稀硫酸处理对竹原纤维抗菌性的影响比竹浆大。长时间的处理则会导致两种纤维抑菌率明显下降。

c) H_2SO_4 处理不同温度的影响

工艺条件： H_2SO_4 浓度为 10g/L，处理时间为 1h，处理温度分别为 20℃、40℃、60℃、80℃、100℃，浴比 1: 50，处理后水洗至中性，测定抑菌率。

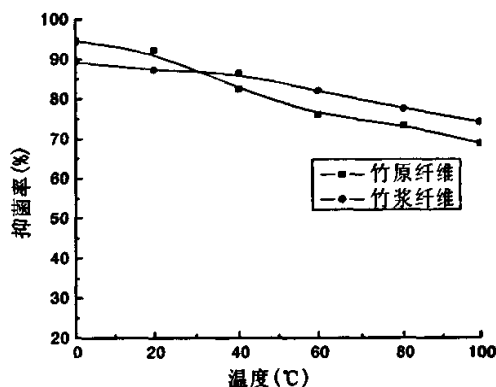


图 6-4 H_2SO_4 处理温度的影响

从图 6-4 中可以看出：随着处理温度的不断增加，两种纤维的抑菌率均有一定的下降。竹原纤维的下降趋势更为明显，竹浆纤维的下降趋势相对平缓。

分析认为，随着温度的不断升高，竹原纤维中的蒽醌不断遭到破坏，破坏程度随着温度的升高逐渐增大，但总的来说处理温度的变化对蒽醌影响不大，因为在 100℃ 条件下处理竹原纤维的抑菌率依然能保持在 70% 左右。

随着处理温度的不断增加，竹浆纤维的抑菌率逐渐下降。但当温度升高到 100℃ 时，仍能保持抗菌率在 74.2%。

因此，在实验温度范围内，无论是竹原纤维，还是竹浆纤维的抗菌率均能达到纺织品对抗菌性的要求。

总而言之，硫酸的浓度及处理时间对竹原纤维的抑菌率影响较大，而温度影响则相对较小；而硫酸的处理时间对竹浆纤维的影响较大，硫酸处理的浓度和温度对竹浆纤维的抑菌率影响不大。

6.2.2 有机酸 (CH_3COOH) 处理对竹纤维抑菌率的影响

工艺条件：处理温度为 60℃，处理时间为 30min， CH_3COOH 浓度 (o.w.f) 分别为 1%、2%、3%、4%，浴比 1: 50，处理后水洗至中性，测定抑菌率。结果如图 6-5 所示。

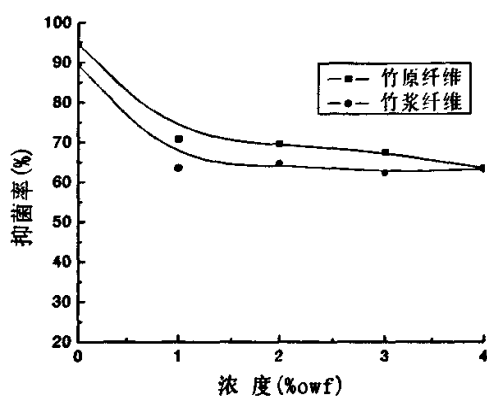


图 6-5 CH_3COOH 处理浓度的影响

从图 6-5 中可以看出：经 CH_3COOH 处理后的两种纤维比未经处理的纤维抑菌率有明显下降，这可能是由于 CH_3COOH 对竹原纤维中的蒽醌和竹浆中的抗菌成分发生了化学反应，破坏了具有抗菌作用的基团。但 CH_3COOH 浓度变化对两种纤维的抑菌率的影响不大。

6.3 碱（NaOH）处理对竹纤维抑菌率的影响

6.3.1 稀碱处理对竹纤维抑菌率的影响

a) NaOH 不同浓度的影响

工艺条件：处理温度为 100°C ，处理时间为 1h，NaOH 浓度分别为 5g/L、10g/L、15g/L、20g/L、25g/L、30g/L，浴比 1: 50，处理后水洗至中性，测定抑菌率。

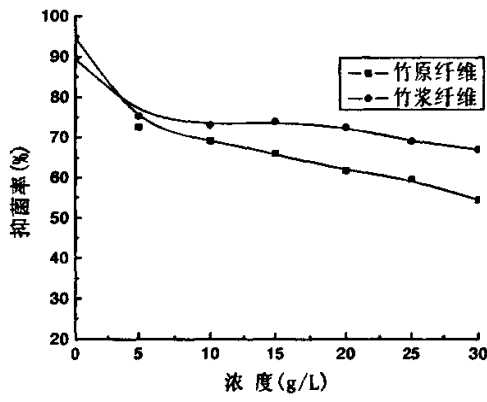


图 6-6 稀 NaOH 处理浓度的影响

从图 6-6 中可以看出：经氢氧化钠处理后，两种纤维抑菌率比未经处理的纤维有明显的下降，而且随着氢氧化钠浓度的增加，两种纤维的抑菌率都呈下降趋势。

当氢氧化钠浓度小于 10g/L 时，竹原纤维抑菌率能保持在 70%以上，随着氢氧化钠的浓度继续增加抑菌率不断下降；当氢氧化钠浓度达到 30 g/L 时，竹原纤维的抑菌率下降到 54%。数据表明稀氢氧化钠对纤维中蒽醌有较为严重的破坏作用。这可能是由于羟基蒽醌具有一定的酸性，易溶于碱性溶液。因此，在染整加工中使用烧碱处理竹原纤维时浓度最好小于 10g/L。

竹浆纤维的抑菌率随着氢氧化钠浓度的增加呈平缓的下降趋势，在氢氧化钠浓度小于 20g/L 时，纤维抑菌率保持在 70%以上，即使氢氧化钠浓度增加到 30g/L 时，抑菌率仍能达到 67%。

b) NaOH 不同处理时间的影响

工艺条件：NaOH 浓度为 10g/L，处理温度为 100℃，处理时间分别为 30min、60 min、90 min、120 min，浴比 1：50，处理后水洗至中性，测定抑菌率。

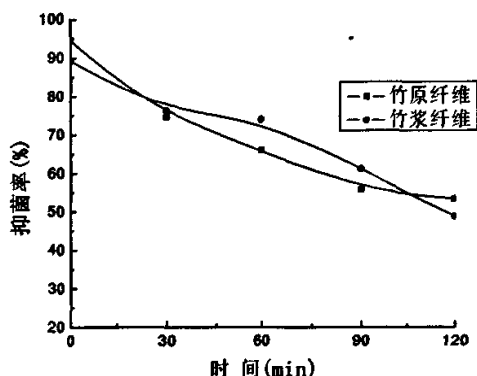


图 6-7 稀 NaOH 处理时间的影响

从图 6-7 中可以看出：稀氢氧化钠处理时间对两种纤维抑菌率都有较大的影响。处理时间在 0~90min 这一时间段内，随着时间的增加，竹原纤维的抑菌率严重下降，当处理时间为 90min 时，抑菌率已下降到 55.8%，此后随着处理时间进一步延长抑菌率下降趋于平缓。这要求我们在竹原纤维的染整加工过程中尽量缩短稀碱处理的时间。

竹浆纤维的抑菌率随着碱处理时间的延长不断下降，当处理时间为 120min 时，抑菌率下降到 48.9%。表明竹浆纤维的抗菌性受稀碱液影响很大，尤其是长时间处理，对竹浆纤维抗菌物质的破坏比较严重。

c) NaOH 不同处理温度的影响

工艺条件: NaOH 浓度为 10g/L, 处理时间为 1h, 处理温度分别为 20℃、40℃、65℃、80℃、100℃, 浴比 1: 50, 处理后水洗至中性, 测定抑菌率。

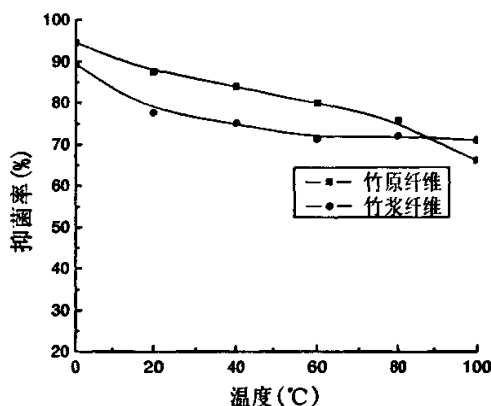


图 6-8 稀 NaOH 处理温度的影响

从图 6-8 中可以看出: 随着温度的不断增加, 竹浆纤维的抑菌率下降趋势比竹原纤维明显。

竹原纤维的蒽醌在稀碱中的溶解度随着温度的升高逐渐升高, 抗菌作用不断减小。但总的来说, 温度的变化对蒽醌的影响不严重, 因为在 100℃条件下处理竹原纤维的抑菌率依然能保持在 70%左右。

稀碱处理温度从 20℃上升到 100℃, 竹浆纤维的抑菌率基本上保持在 70%左右, 表明处理温度对竹浆纤维的抑菌率有一定的影响, 但是影响不大。

总的来说, 稀碱处理的浓度、温度、时间对两种纤维抑菌率影响程度的顺序为:

处理时间>处理浓度>处理温度

6.3.2 浓碱处理对竹纤维抑菌率的影响

竹浆纤维不耐浓碱, 即使氢氧化钠浓度为 120 g/L 处理 1min 纤维也会受到严重破坏, 所以以下只讨论浓碱对竹原纤维抑菌率的影响。

a) NaOH 不同浓度的影响

工艺条件: 处理温度为室温, 时间为 5min, NaOH 浓度分别为 160 g/L、180g/L、200 g/L, 浴比 1: 50, 处理后酸洗、水洗至中性, 测定抑菌率。

从图 6-9 中可以看出: 经浓碱处理后的竹原纤维, 其抑菌率从 94.6%下降到 60%左右。但是, 氢氧化钠浓度从 160 g/L 增加到 200 g/L, 纤维抑菌率却只下降了 10%左右, 说明浓碱的浓度对纤维抑菌率的影响并不大。这可能是由于蒽醌在浓碱中溶解度随氢氧化钠浓度的增加并无较大提高造成的。

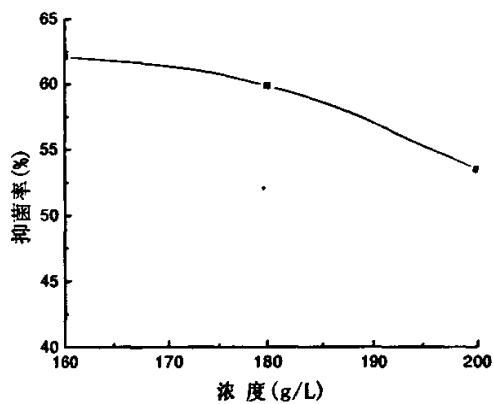


图 6-9 浓 NaOH 处理浓度对竹原纤维的影响

b) NaOH 不同处理时间的影响

工艺条件: NaOH 浓度为 160 g/L, 处理温度为室温, 处理时间分别为 1min、3 min、5 min, 浴比 1: 50, 处理后酸洗、水洗至中性, 测定抑菌率。

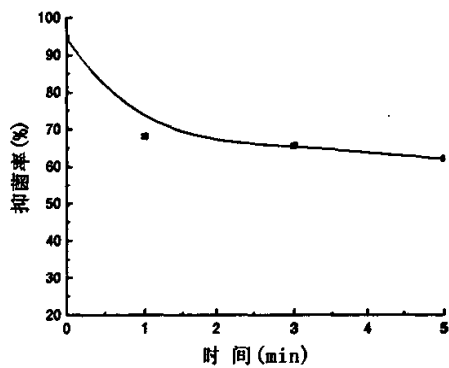


图 6-10 浓 NaOH 处理时间对竹原纤维的影响

从图 6-10 中可以看出: 经浓碱处理 1min 竹原纤维抑菌率即有明显下降, 但此后随着时间的延长曲线下降平缓, 这可能是因为蒽醌在浓碱中的溶解随时间没有太大变化。表明处理时间的长短对其抑菌率没有太大的影响。

以上数据表明, 即使浓碱处理浓度、时间都采用较缓和条件也会对竹原纤维中的蒽醌造成比较严重的破坏, 使得纤维抑菌率明显下降。由于竹原纤维本身已经具有较好的光泽, 而经浓碱处理后的纤维手感变硬, 颜色发黄, 所以前处理过程中应该避免使用碱丝光。

6.4 不同碱剂处理对竹纤维抑菌率的影响

工艺条件：分别使用 NaOH 、 Na_3PO_4 、 Na_2CO_3 处理纤维，处理温度为 65°C ，处理时间为 40min，处理浓度分别为 5 g/L、10g/L、15g/L、20 g/L、25 g/L，浴比 1:50，处理后水洗至中性，测定抑菌率。

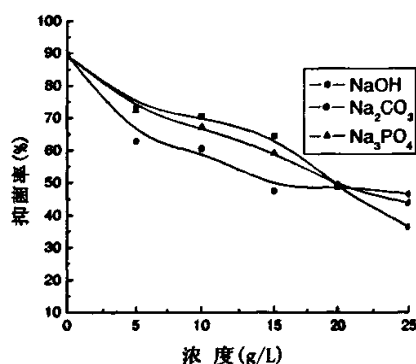


图 6-11 不同碱剂处理对竹浆纤维的影响

对比图 5-7、6-11 中可以看出：经不同碱剂处理以后的两种纤维，尽管其抑菌率都有所下降。但三种碱处理的竹原纤维抑菌率曲线下下降趋势均比较平缓，而竹浆纤维无论经哪种碱处理后抑菌率均有明显下降。

在第五章中已介绍了竹原纤维中的抗菌成分蒽醌由于具有一定的酸性，可以溶在碱中造成抑菌率下降，而且其中 NaOH 处理后下降最为明显，其次为 Na_3PO_4 ， Na_2CO_3 的下降最小。

分析竹浆纤维抑菌率曲线下降的总体趋势可以看出：使用 NaOH 处理竹浆纤维，抑菌率随浓度下降趋势最明显，当 NaOH 浓度为 25 g/L 时，纤维抑菌率下降到 36.3%；经 Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 处理的纤维，抑菌率曲线下下降趋势相对来说比较平缓，尤其是 Na_2CO_3 处理的纤维，当 Na_2CO_3 浓度由 15g/L 增加到 25g/L 时，抑菌率一直保持在 47%。

由此看出：不论是竹原纤维还是竹浆纤维使用不同种类的碱剂处理时，强碱对它们抗菌性的破坏性均大于弱碱，因此固色时建议尽量使用弱碱。竹浆纤维经碱剂处理后抗菌性遭到比较严重的破坏，在染整加工中使用的碱的工序需多加注意加工条件。

6.5 还原剂 (Na_2SO_3) 处理对竹纤维抑菌率的影响

a) Na_2SO_3 不同浓度的影响

工艺条件: 处理温度为 100℃, 处理时间为 1h, Na_2SO_3 浓度分别为 5g/L、10 g/L、15 g/L、20 g/L, 浴比 1: 50, 处理后水洗至中性, 测定抑菌率。

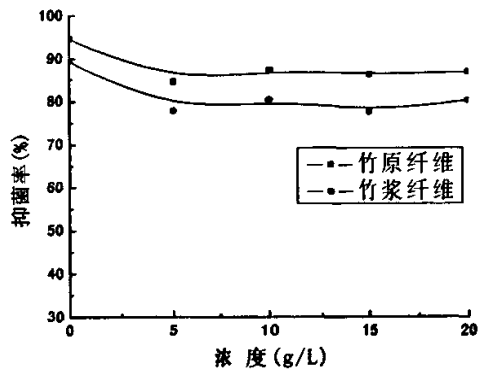


图 6-12 Na_2SO_3 处理浓度的影响

从图 6-12 中可以看出: Na_2SO_3 处理后竹原纤维和竹浆纤维抑菌率均有所下降。但 Na_2SO_3 浓度从 5 g/L 变化到 20 g/L, 竹原纤维抑菌率基本保持在 86%左右, 竹浆纤维抑菌率保持在 79%左右, 这表明还原剂浓度对两种纤维抑菌率无太大影响。竹原纤维出现此现象的原因可能是由于蒽醌是一种比较稳定的物质, 不易被还原剂还原。

b) Na_2SO_3 不同处理时间的影响

工艺条件: Na_2SO_3 浓度为 10g/L, 处理温度为 100℃, 处理时间分别为 30min、60 min、90 min、120 min, 浴比 1: 50, 处理后水洗至中性, 测定抑菌率。

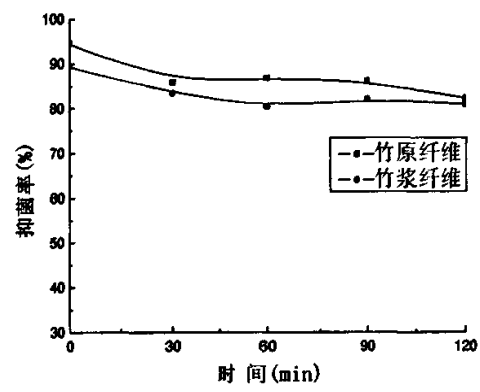


图 6-13 Na_2SO_3 处理时间的影响

从图 6-13 中可以看出: 还原剂处理不同时间对两种纤维的抑菌率影响也很小, 即使是长时间处理 (120min), 两种纤维抑菌率仍然能到达 80%以上。这也进一步显示了蒽醌的优良的化学稳定性。

c) Na_2SO_3 不同处理温度的影响

工艺条件: Na_2SO_3 浓度为 10 g/L, 处理时间为 1h, 处理温度分别为 40℃、60℃、80℃、100℃, 浴比 1: 50, 处理后水洗至中性, 测定抑菌率。

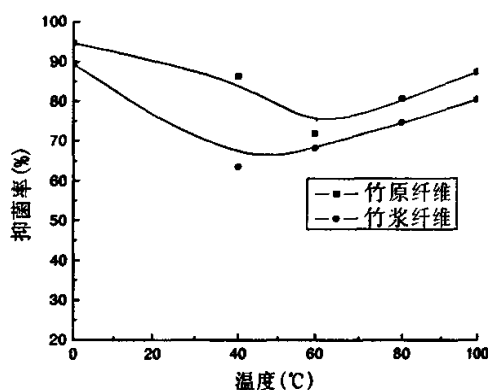


图 6-14 Na_2SO_3 处理温度的影响

从图 6-14 中可以看出: Na_2SO_3 处理温度对两种纤维的抑菌率影响较大。在 Na_2SO_3 处理温度为 60℃时, 竹原纤维的抑菌率达到了最低, 但总体来看均保持在 70%以上。其原因可能是在温度为 60℃时, 还原剂对蒽醌有较大的破坏, 导致其抑菌率下降较大。

Na_2SO_3 对竹浆纤维的抑菌率的作用受温度的影响是: 当温度为 40℃左右时, 竹浆纤维的抑菌率最低。此后, 随着温度的提高纤维抑菌率不断升高。这可能是由于低温时 Na_2SO_3 对竹浆纤维的抑菌成分的破坏比较严重。

总之, 还原剂处理温度对两种纤维的抑菌率影响较大, 而浓度、时间对两种纤维的影响很小。竹原纤维抑菌率基本能保持在 85%左右, 最低亦能达到 71.9%; 竹浆纤维基本能保持在 80%左右, 最低为 63.5%。

6.6 氧化剂 (H_2O_2) 处理对竹纤维抑菌率的影响

a) H_2O_2 不同浓度的影响

工艺条件: 处理温度 90℃, 处理时间为 1h, 处理浓度分别为 2 g/L、4 g/L、6 g/L、8 g/L、10 g/L, 浴比 1: 50, 处理后水洗至中性, 测定抑菌率。

从图 6-15 中可以看出: 使用双氧水处理两种纤维, 纤维抑菌率随着浓度的提高而下降, 竹浆纤维的下降较竹原纤维明显。

竹原纤维抑菌率曲线下降趋势平缓, 最终能保持在 70%以上。表明经双氧水处理以后的竹原纤维虽然对其抑菌率有一定的影响, 但双氧水浓度的变化对竹原纤维抑菌率的影响不大, 这是由于蒽醌在强氧化剂的作用下其羰基被氧化为 $-\text{COOH}$, 而

-COOH 也具有一定的抗菌作用,所以双氧水处理后竹原纤维抑菌率有一定的下降但最终还能保持较高水平。

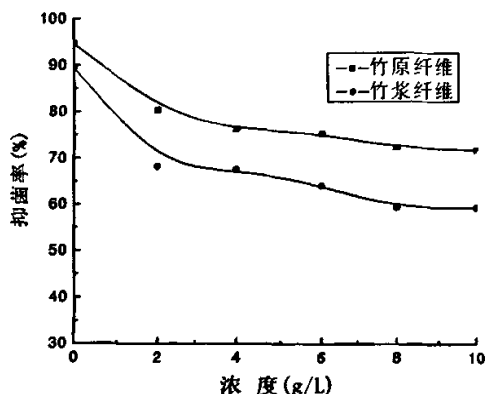


图 6-15 H₂O₂ 处理浓度的影响

双氧水对竹浆纤维中抑菌物质的破坏作用比较严重。且随着双氧水浓度的增加,抑菌率下降幅度较大。因此,在生产实践中使用双氧水时应注意工艺条件以最大程度减小其对抑菌物质的破坏作用。

b) H₂O₂ 不同处理时间的影响

工艺条件: H₂O₂ 浓度为 2g/L, 温度为 90℃, 处理时间分别为 20min、40 min、60 min、80min, 浴比 1: 50, 处理后水洗至中性, 测定抑菌率。

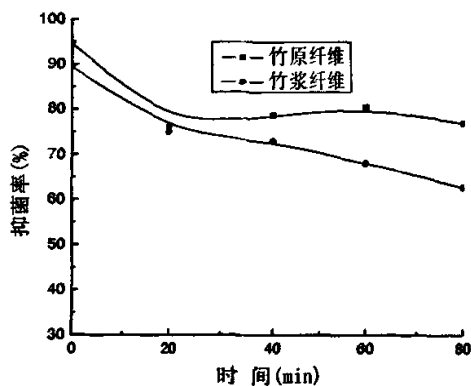


图 6-16 H₂O₂ 处理时间的影响

从图 6-16 中可以看出: 双氧水处理 20min 内, 竹原纤维抑菌率下降比较明显, 再延长处理时间抑菌率变化不大。

竹浆纤维的抑菌率随处理时间的延长而下降趋势比较明显。也就是说双氧水对竹浆纤维中抑菌物质的破坏作用会一直进行下去。结合图 6-15, 在竹浆织物双氧水

漂白时，要控制好双氧水的浓度和时间。

c) H_2O_2 不同处理温度的影响

工艺条件： H_2O_2 浓度为 2g/L ，处理时间为 1h ，处理温度分别为 60°C 、 70°C 、 80°C 、 90°C 、 100°C ，浴比 $1:50$ ，处理后水洗至中性，测定抑菌率。

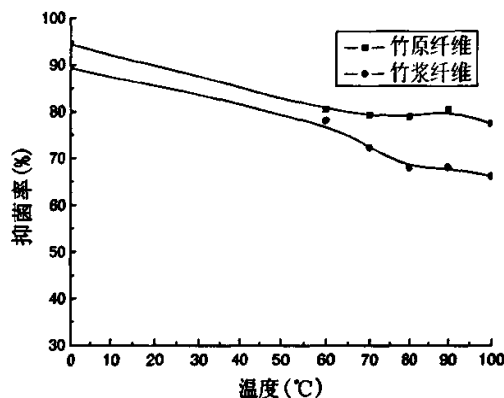


图 6-17 H_2O_2 处理温度的影响

从图 6-17 中可以看出：随着温度的不断升高，竹原纤维的抑菌率降低，但降低程度比较小，表明氧化剂的处理温度对竹原纤维的抑菌率没有太大影响。温度对竹浆纤维的抑菌率的有一定的影响，但当处理温度小于 100°C 抑菌率均能达到 65% 以上。

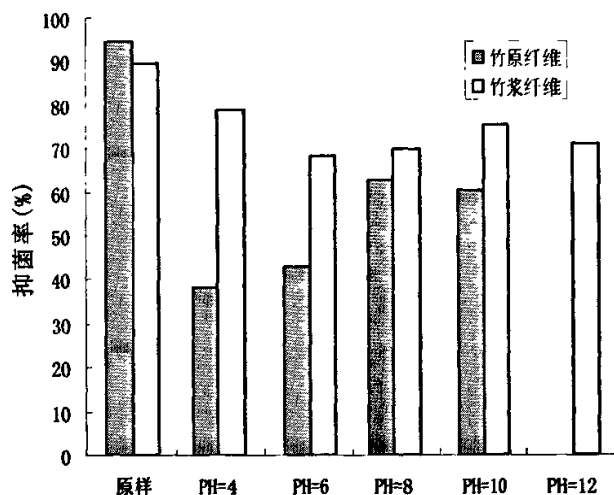
d) H_2O_2 不同 pH 值的影响

工艺条件： H_2O_2 处理浓度为 2g/L ，处理温度为 90°C ，处理时间为 1h ，pH 值分别为 4、6、8、10、12，浴比 $1:50$ ，处理后水洗至中性，测定抑菌率。

从图 6-18 中可以看出：在近中性或稍偏碱性条件下，氧化剂对纤维抑菌率的影响较小。随着反应体系酸性的增强，纤维的抑菌率呈下降趋势，当 pH 值为 4 时，竹原纤维抑菌率下降到 38%。而当反应体系呈强碱性（即当 pH 值为 12）时，竹原纤维失去了抗菌性，这是由于蒽醌中的羰基被氧化成 $-\text{COOH}$ ，在强碱性反应体系中 $-\text{COOH}$ 被中和，使蒽醌失去了抗菌性基团。

竹浆纤维在不同 pH 值的反应体系中其抑菌率相对于竹原纤维变化较小，基本都保持在 70% 到 80% 之间。

总之，竹原纤维除双氧水反应体系酸碱度对其抑菌率有较大影响外，双氧水处理的浓度、时间、温度对其抑菌率影响都不大，最终都能保持在 80% 以上；竹浆纤维在不同条件下经双氧水处理抑菌率有较大变化，因此，使用双氧水处理竹浆纤维时要多加注意工艺条件。

图 6-18 H_2O_2 处理不同 pH 值的影响

6.7 盐处理对竹纤维抑菌率的影响

工艺条件：分别使用 NaCl 、 Na_2SO_4 处理纤维，处理温度为 90°C ，处理时间为 1h，处理浓度分别为 5 g/L、10g/L、20 g/L、30g/L，浴比 1: 50，处理后水洗，测定抑菌率。

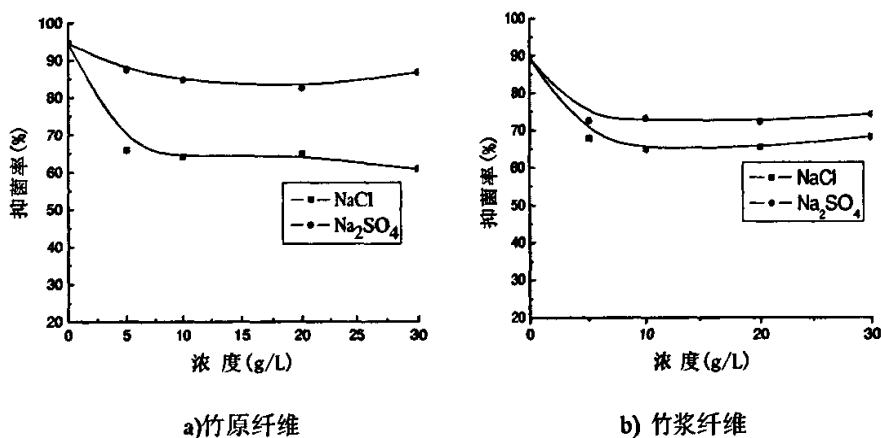


图 6-19 不同盐的影响

从图 6-19 中可以看出：经两种盐处理后两种纤维的抑菌率都有所下降，但经 NaCl 处理后的两种纤维抑菌率均小于经 Na_2SO_4 处理的样品。

经 NaCl 处理的竹原纤维，其抑菌率有明显的下降，而经 Na_2SO_4 处理的竹原纤维，其抑菌率变化相对较小。而竹浆纤维经过两种盐处理后都有抑菌率下降的更明显些。由于无机盐是微生物生长繁殖所必需的养份之一。经盐处理后尽管经过了水

洗, 纤维上仍残留了一些盐, 所以做抗菌测试时这些纤维表面残留的盐给细菌的生长繁殖提供了养分, 造成了纤维抑菌率的下降。另外由于 SO_4^{2-} 对钠离子的束缚能力大于 Cl^- , 使得 NaCl 溶液中游离离子的数量大于 Na_2SO_4 溶液, 从而造成经 NaCl 处理后纤维表面上吸附了较多的盐, 因此两种纤维经过抗菌测试后都出现了经过 Na_2SO_4 处理后抑菌率大于经过 NaCl 处理的。而盐处理对竹浆纤维的抑菌率影响更明显些, 这可能是因为竹浆无定形区含量高, 离子容易进入无定形区。另外由于其纤维表面有无数微细凹槽在处理过程中容易吸附盐, 而且这种结构使得水洗过程中盐也不容易被除去, 这就造成了竹浆纤维经过盐处理后抑菌率的下降较竹原纤维更明显一点。因此, 在两种纤维的染整加工过程中应尽量避免使用 NaCl , 尽可能使用 Na_2SO_4 代替。

6.8 不同表面活性剂处理对竹纤维抑菌率的影响

工艺条件: 处理浓度为 1g/L , 处理温度为 90°C , 处理时间为 30min , 浴比 1:50, 处理后水洗至中性, 测定抑菌率。

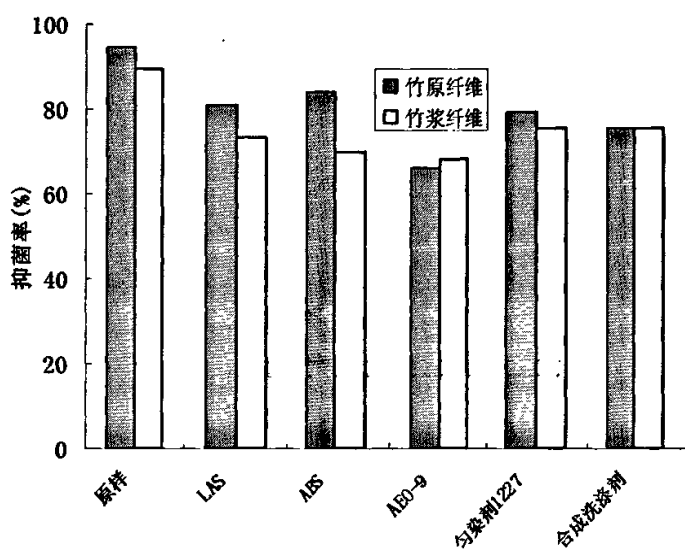


图 6-20 不同表面活性剂的影响

从图 6-20 中可以看出, 两种纤维抑菌率受表面活性剂影响趋势是一致的。阳离子表面活性剂 (匀染剂 1227)、阴离子型表面活性剂 (LAS、ABS) 及合成洗涤剂对纤维抑菌率的影响较小, 非离子 (AEO-9) 的影响较大。

尽管不同表面活性剂对纤维抑菌率影响程度不同, 但是总的来说表面活性剂对纤维的抑菌率的影响不大。即使是对纤维抑菌率影响最大的非离子表面活性剂处理

后，纤维的抑菌率仍能得到 70%左右。

6.9 本章小结

分析实验结果发现：碱处理比酸处理对竹原纤维和竹浆纤维抑菌率的影响大；有机酸处理的影响大于无机酸的；强碱处理的影响大于弱碱的；氧化剂处理的影响大于还原剂的；NaCl 处理的影响大于 Na_2SO_4 ；表面活性剂对两种纤维的抑菌率的影响不大。

第七章 染色及混纺对竹纤维抗菌性的影响

7.1 直接染料染色对竹纤维抑菌率的影响

a) 不同染色温度对竹纤维抑菌率的影响

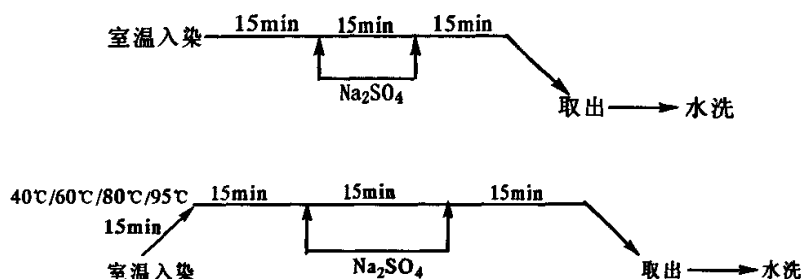
染色处方:

直接黄 R 2%owf

Na₂SO₄ 4g/L

浴比为 1: 50。

染色工艺曲线:



抗菌性测试结果如图 7-1 所示。

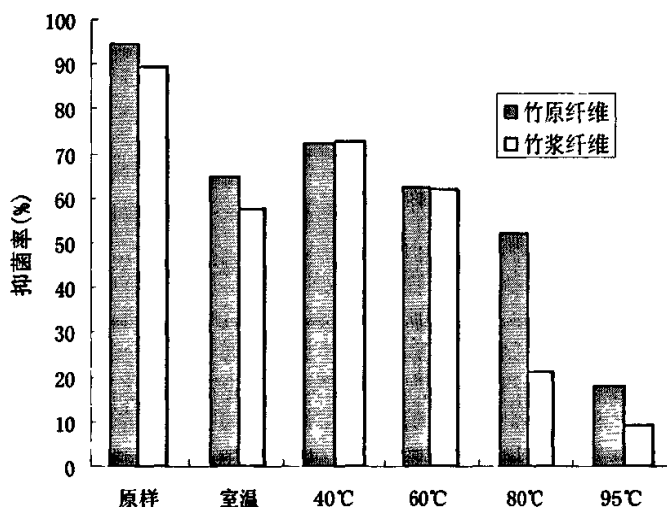


图 7-1 不同染色温度的影响

从图 7-1 中可以看出：两种纤维受染色温度的影响基本一致。

两种竹纤维经直接染料染色后，抑菌率比原样有所下降，在染色温度为室温和

40℃时,其抑菌率较高,其后随温度的升高,抑菌率呈下降趋势,95℃染色后,抑菌率下降严重,竹原纤维的抑菌率已下降到19.1%,竹浆纤维仅为9.8%。这是由于在直接染料染色时,随着温度的不断升高染料的上染率越来越高,吸附在纤维上的染料使得纤维中所含的抗菌物质无法充分接触细菌,也就无法发挥它的抗菌作用(详见7.2a)。

b) 不同染料染色对竹纤维抑菌率的影响

直接染料: 直接嫩黄 5GL、直接黄 G、直接大红 4BS、直接耐晒黑 G 和直接黄 R

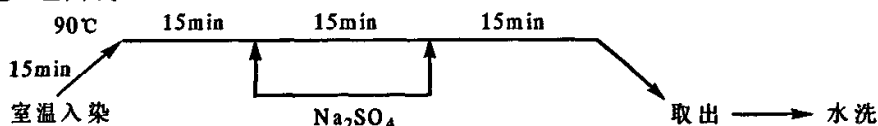
染色处方:

染料 2% (o.w.f)

Na_2SO_4 4g/L

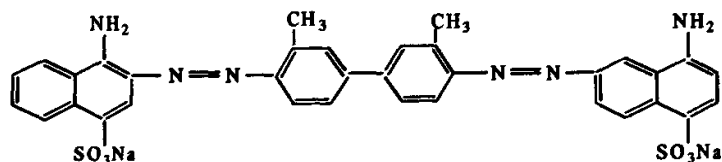
浴比为 1: 50。

染色工艺曲线:

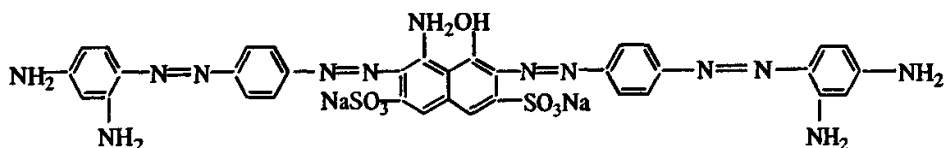


染料结构:

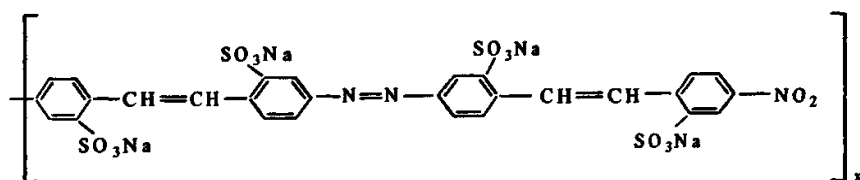
直接大红 4BS: (联苯胺类)



直接耐晒黑 G (多偶氮类)



直接黄 R (三苯乙烯类)



直接嫩黄 5GL (杂环类)

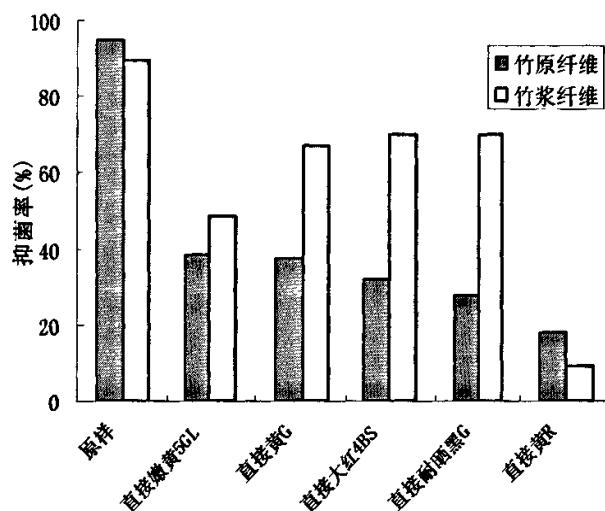
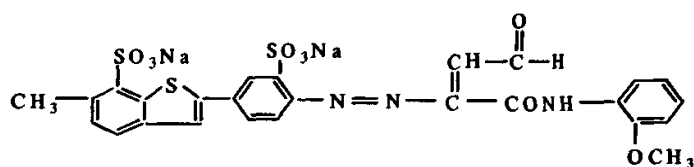


图 7-2 不同类型染料的影响

从图 7-2 中可以看出：使用直接嫩黄 5GL、汽巴直接蓝 G、直接大红 4BS、直接耐晒黑 G 染色后，竹原纤维抑菌率基本上保持在 35% 左右，竹浆纤维在 67% 左右。直接黄 R 染色后两种纤维抑菌率下降明显，竹原纤维的抑菌率已下降到 19.1%，竹浆纤维仅为 9.8%。

由染料结构式可以看出，直接黄 R 分子最大、结构最复杂，其次为直接耐晒黑 G，直接嫩黄 5GL、直接大红 4BS 分子大小相似，小于直接耐晒黑 G。染料分子越大对纤维中抗菌成分的屏蔽作用就越大，所以直接黄 R 染色后纤维的抑菌率下降最明显。而尽管直接耐晒黑 G 分子比直接大红 4BS、直接嫩黄 5GL 大，但使用三种染料染色后，纤维的抑菌率相差无几，这可能是由于直接耐晒黑 G 中有酚羟基，它具有一定的抗菌性，所以这三种染料染色后，纤维抑菌率基本相同。对于竹浆纤维染色后抑菌率高于竹原纤维，这可能是由于竹原纤维中的羟基含量高于竹浆纤维，所以它对染料的吸附能力也高于竹浆纤维，而染料吸附的越多对抗菌成分的屏蔽作用越强，从而造成了染色后竹浆纤维抑菌率高于竹原纤维。

7.2 活性染料染色对竹纤维抑菌率的影响

a) 不同染色工艺对竹纤维抑菌率的影响

染色处方:

克隆橙 FN-R	1~5%owf
Na_2SO_4	20 g/L
Na_2CO_3	10 g/L
浴比为 1: 50。	

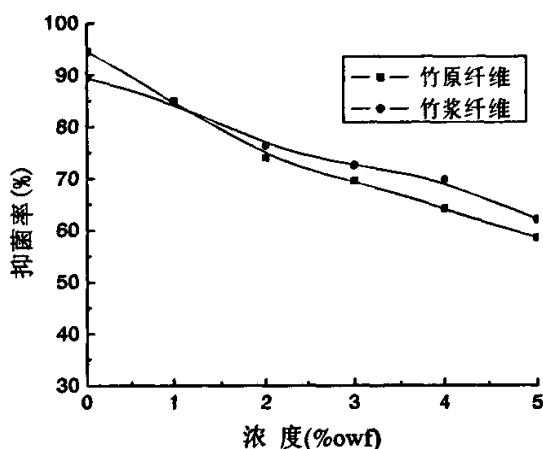


图 7-3 不同染色浓度的影响

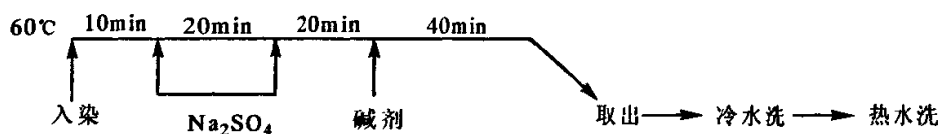
从图 7-3 中可以看出: 随着染色浓度的不断增加, 竹原纤维和竹浆纤维的抑菌率均呈下降趋势。这是由于随着纤维上染率的提高, 与纤维上羟基结合的染料量增多, 造成屏蔽作用, 使得纤维中的抗菌成分无法充分接触细菌, 从而造成纤维抑菌率的不断下降。

b) 不同染色工艺对竹纤维抑菌率的影响

染色处方:

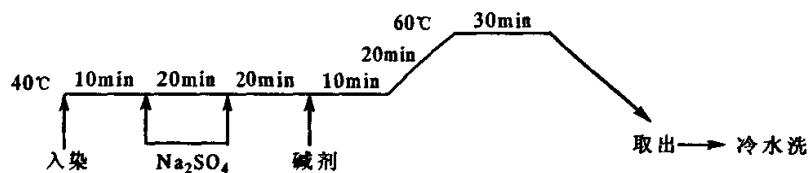
克隆橙 FN-R	2%owf
Na_2SO_4	20 g/L
Na_2CO_3	10 g/L
浴比为 1: 50。	

染色工艺曲线^[36]如下:



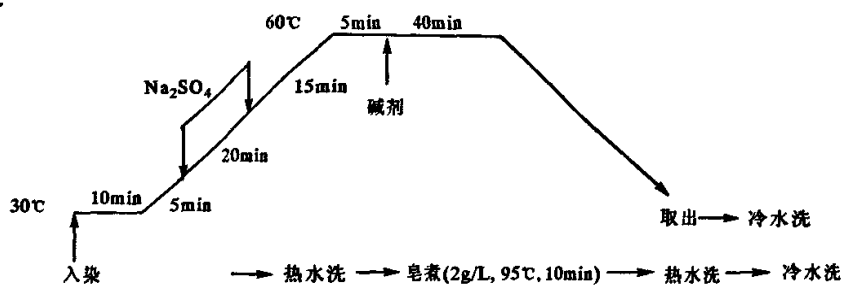
→ 皂煮(2g/L, 95°C, 10min) → 热水洗 → 冷水洗

恒温法



→ 热水洗 → 皂煮(2g/L, 95°C, 10min) → 热水洗 → 冷水洗

升温法



→ 热水洗 → 皂煮(2g/L, 95°C, 10min) → 热水洗 → 冷水洗

高温加碱法

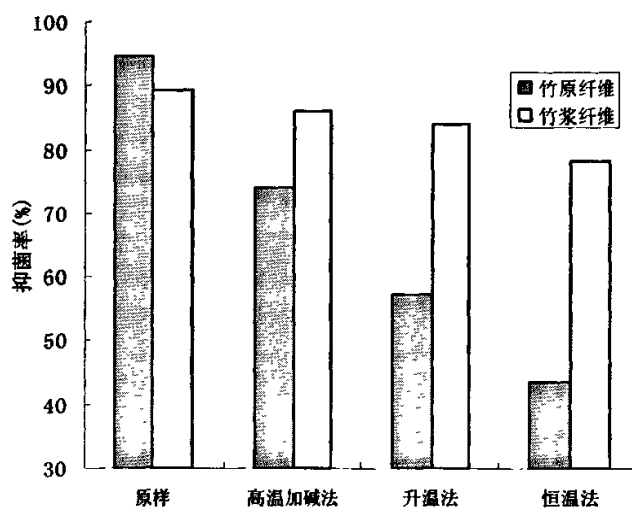


图 7-4 不同染色工艺

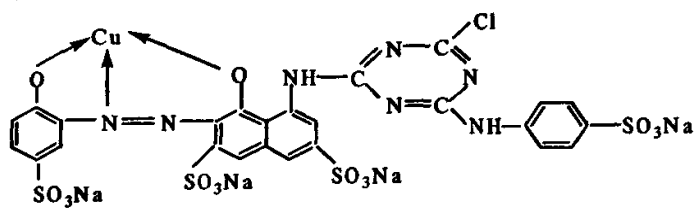
从图 7-4 中可以看出：经活性染料染色后，采用高温加碱法对竹原纤维的抑菌率影响最小，升温法次之，恒温法影响最大，这表明在高温染液中停留的时间越长，染色时染料对纤维中的抗菌物质的破坏程度越大。活性染料染色对竹浆纤维的抑菌率影响很小，采用不同的染色方法，竹浆纤维的抑菌率都能保持在 85%左右。

c) 不同染料染色对竹纤维抑菌率的影响

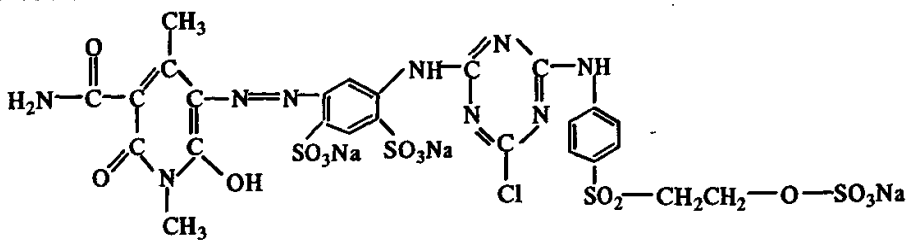
染料分别为活性紫 K-3R，活性黄 B-4RFN，雅格素蓝 EC，活性嫩黄 M-7G，克隆橙 FN-R

染料结构：

活性紫 K-3R：



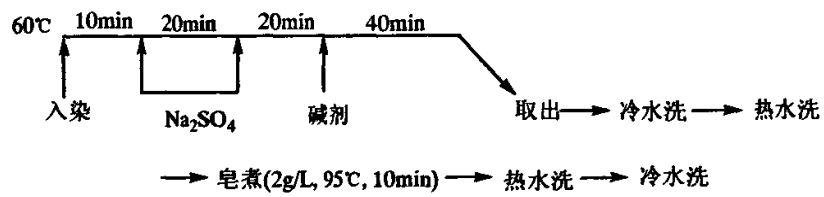
活性嫩黄 M-7G：



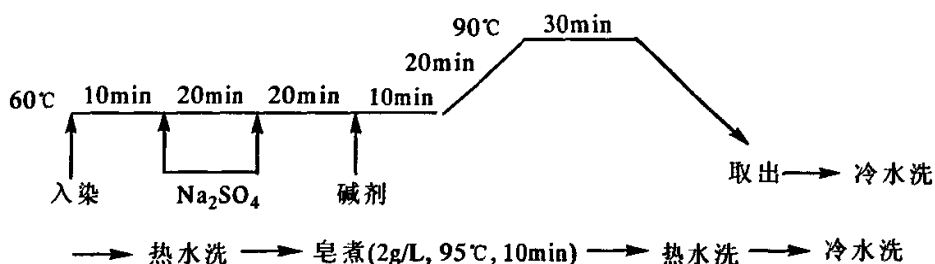
染色处方：

染料	2%owf
Na ₂ SO ₄	20 g/L
Na ₂ CO ₃	10 g/L
浴比为 1： 50。	

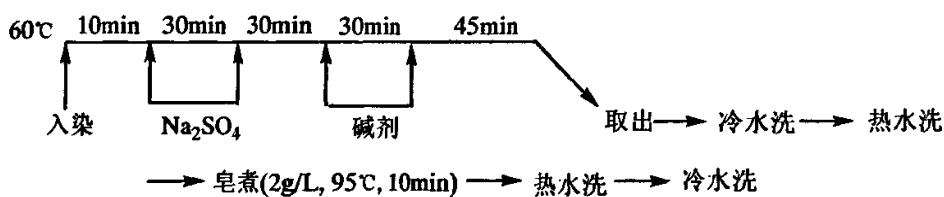
染色工艺曲线如下：



活性黄 B-4RFN、活性嫩黄 M-7G、克隆橙 FN-R 的染色曲线



活性紫 K-3R 的染色曲线



雅格素蓝 EC 的染色曲线

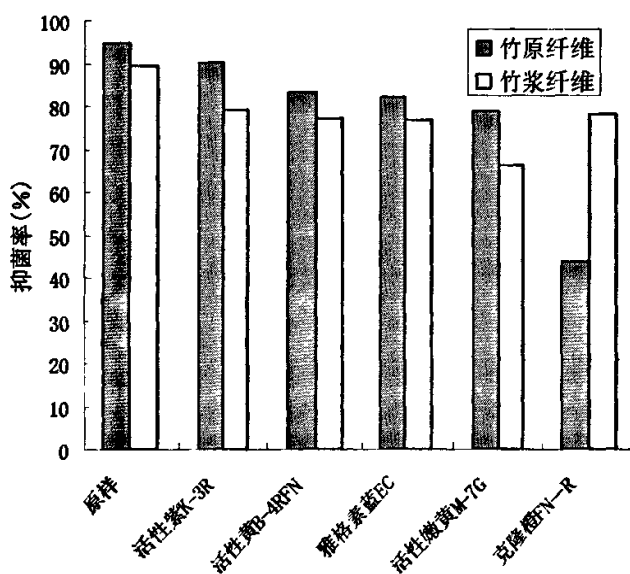


图 7-5 不同染料的染色

从图 7-5 中可以看出：大多数活性染料(如 K 型、B 型、M 型及雅格素)染色对竹原纤维和竹浆纤维的抑菌率的影响不大。竹原纤维除了经克隆橙 FN-R 染色后抑菌率下降明显以外，经其它几种染料染色后抑菌率均能达到 80% 以上。而不同染料对竹浆纤维抑菌率的影响程度相差不大。

7.3 与不同纤维混纺对竹纤维抑菌率的影响

a) 竹纤维与苎麻混纺

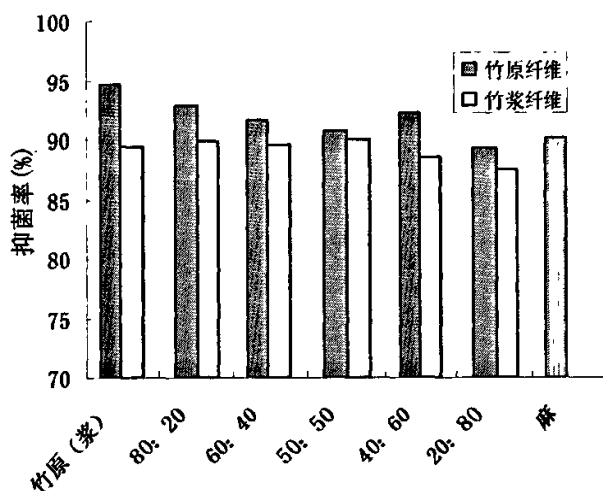


图 7-6 与苎麻混纺

从图 7-6 中可以看出：两种竹纤维分别与苎麻混纺后，不同混纺比之间抑菌率无显著差异，且抑菌率都比较高。这是由于苎麻本身具有抗菌性，两种纤维的抗菌物质共同发挥抗菌作用作用，因此混纺后抑菌率保持在较高水平。

b) 竹纤维与涤纶混纺

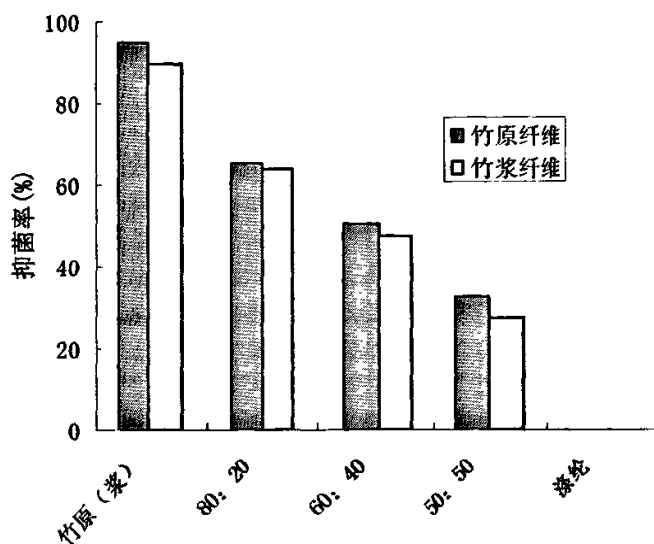


图 7-7 与涤纶混纺

从图 7-7 中可以看出，随着竹纤维（竹原纤维、竹浆纤维）在混纺中比例的不

断降低，混纺纤维的抑菌率也在逐渐减小。实验过程中还发现：当竹纤维比例小于40%时，抑菌率降为0。这是由于涤纶本身不具有抗菌性，只有竹纤维有抗菌性，因此，随着竹纤维含量的不断减少，抑菌率不断降低。

c) 竹纤维与棉混纺

从图 7-8 中可以看出：当竹纤维的在混纺中所占比例小于 50%时，其抑菌率降为 0。因为只有竹纤维有抗菌性，而棉不但本身不具有抗菌性，且由于纤维素可以给细菌的生长繁殖提供所必要的碳源，所以随着竹纤维含量的不断减少，抑菌率不断降低。

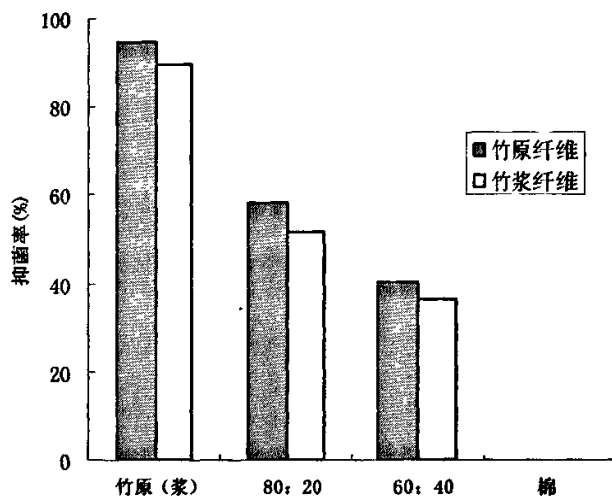


图 7-8 与棉混纺

d) 竹纤维与蚕丝混纺

蚕丝与竹原纤维混纺后，在竹原：蚕丝混合比例在 80：20 时，抑菌率可以达到 35.5%，竹浆：蚕丝在 80：20 时抑菌率可以达到 41.7%。当竹纤维在混纺中所占比例小于 80%时，混纺纤维并无任何抑菌性。这是由于蚕丝属于蛋白质纤维，它的存在为细菌的生长繁殖提供了碳源，竹纤维与其混纺后无法有效发挥抗菌性能。

7.4 本章小结

总而言之，竹原纤维和竹浆纤维抑菌率受直接染料染色的影响大于活性染料染色；竹原纤维受不同染色工艺的影响较大，而竹浆纤维受其影响较小。

两种纤维与棉、涤、蚕丝混纺后抑菌率均有下降，其中以与蚕丝混纺后抑菌率下降最明显。两种纤维与苧麻混纺后抑菌率无明显变化。

第八章 结论

实验证明无论是竹原纤维还是竹浆纤维都具有抗菌性。竹原纤维经乙醇萃取其抗菌成分可析出桔红色结晶物。经分析,推测其可能是一种含有酚羟基的蒽醌化合物。

竹原纤维与竹浆纤维均对大肠杆菌、枯草芽孢菌有良好的抑制作用,抑菌率相对较高。但纤维若经过了一系列的染整加工过程,其抗菌能力会受到不同程度的影响。通过实验得出以下结论:

1、竹原纤维和竹浆纤维对不同菌种的细菌抑菌率不同。两种纤维对大肠杆菌的抑制作用较好。

2、硫酸的浓度及处理时间对竹原纤维的抑菌率影响较大,而温度影响则相对较小;硫酸的处理时间对竹浆纤维的影响较大,硫酸处理的浓度和温度对竹浆纤维的抑菌率影响不大。两种纤维经醋酸处理后,抑菌率明显下降。

3、稀碱处理的浓度、时间、温度对竹原纤维及竹浆纤维抗菌性的影响较大,稀碱处理后的竹原和竹浆纤维抑菌率均呈下降趋势。浓碱处理后竹原纤维手感变硬,抑菌率下降比较明显,表明竹原纤维在染整加工过程中应尽量避免进行浓碱处理。竹浆纤维不耐浓碱。

4、使用不同的碱剂处理竹原纤维和竹浆纤维时,强碱对它们抗菌性的破坏性均大于弱碱,因此固色时建议尽量使用弱碱。竹原纤维经不同碱剂处理后抑菌率仍能保持在 80%左右,而竹浆纤维经碱剂处理后抗菌性遭到比较严重的破坏,抑菌率下降到 45%左右。

5、还原剂处理温度对两种纤维的抑菌率影响较大,而浓度、时间对两种纤维的抗菌性的影响很小。不同条件的还原剂处理后竹原纤维抑菌率基本能保持在 85%左右,最低亦能达到 71.9%;竹浆纤维基本能保持在 80%左右,最低为 63.5%。

6、氧化剂处理的浓度、pH 值对竹原纤维的抑菌率有较大影响,而处理时间、处理温度对纤维抑菌率无太大的影响,在染整加工过程中应选择近中性条件反应体系,并选择浓度较低的氧化剂处理纤维,这样对其抗菌作用影响比较小;竹浆纤维抑菌率受氧化剂的浓度、时间、温度的影响较大,但是反应体系的 pH 值对竹浆纤维抑菌率影响不大。

7、不同浓度 NaCl 处理后的竹原纤维,其抑菌率有明显的下降,而不同浓度 Na_2SO_4 处理后的竹原纤维,其抑菌率能够保持在 85%左右;竹浆纤维经 NaCl 处理后抑菌率下降到 65%左右,经不同浓度 Na_2SO_4 处理后抑菌率基本保持 75%左右。因此在染整加工中应尽量避免使用 NaCl,可用 Na_2SO_4 代替,使其抗菌物质不会受

到太大的影响，从而使纤维保持较强的抑菌作用。

8、各类表面活性剂对两种纤维抑菌率的影响均较小，处理后纤维抑菌率均能保持在 70%以上。

9、直接染料染色后两种纤维抑菌率下降较大，而活性染料染色后，大多数对两种纤维抑菌率影响不大，可以保持在 70%以上。所以两种纤维均适宜用活性染料染色，若用直接染料染色需控制温度在 80℃以下，这样可以保证纤维抑菌率保持在较高水平。

10、只有与苎麻混纺后，两种纤维抑菌率可以保持在 90%左右，而与其它纤维混纺后抑菌率均有明显下降，所以两种纤维均不适宜混纺。

由于竹浆纤维生产过程中涉及到碱蒸煮，而蒽醌溶于碱，由此可判断竹浆纤维中起主要抗菌作用的并非蒽醌。但由于实验时间和实验条件的原因，本实验只对竹原纤维抗菌成分进行了较完整的研究，而并未展开对竹浆纤维抗菌成分的研究。是本课题的不足之处及有待进一步研究的内容。

参考文献

- [1]张齐生, 关明杰, 纪文兰, 毛竹材质生成过程中化学成分的变化, 南京林业大学学报(自然科学版), 2002, 26 (2): 7-10
- [2]夏玉芳, 料慈竹纤维形态和造纸性能及其与其他竹种的比较研究, 竹子研究汇刊, 1997, 16 (4): 16-20.
- [3]肖加余, 曾竟成, 王春奇等, 高性能天然纤维复合材料及其制品研究与开发现状, 玻璃钢/复合材料, 2000,(2):38-43.
- [4]杨仁党, 陈克复, 竹子作为造纸原料的性能和潜力, 林产工业, 2002, 29 (3): 8-11
- [5]张达俊, 广西的竹子及制浆造纸, 中华纸业, 2002, 23 (7): 16-19.
- [6]Anon. Bamboo is ideal alternative fiber for pulp, Recycled Paper News, 2002, 12 (5):5-6
- [7]Deshpande A. P., Rao M. B., Rao C. L. Extraction of bamboo fibers and their use as reinforcement in polymeric composites, Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76(1):83-92.
- [8]Thwe M. M., Liao K.. Characterization of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composite, Journal of Materials Science Letters 2000: 1873-1876.
- [9]赵子群, 竹纤维及其制造方法, CN 1375578A, 2002年10月
- [10]朱长生, 郑书华等, 利用竹材生产粘胶纤维浆粕工艺, CN1308160A, 2001年8月
- [11]褚才根, 杨文斌, 贺兰发等, 竹绢纤维色织针织面料的开发, 丝绸, 2002, (11): 38-40
- [12]刘金辉, 吴书莹, 陈建祥, 竹纤维/Modal纤维与棉纤维混纺纱的开发, 棉纺织技术, 2003, 31(3): 41-42
- [13]陶振才, 竹纤维在毛巾产品中的应用, 纺织装饰科技, 2002, (4): 17
- [14]李有辉, 竹纤维筒子纱染色工艺, 印染, 2003, (1): 13, 15
- [15]徐苒丹, 松弛式烧碱处理对竹原纤维结构和性能的影响, 硕士学位论文, 2003: 1-10
- [16]曹泰钧.刘刚毅, 竹纤维纺织品开发及前景, 湖南文理学院学报(自然科学版), 2005, (17): 58
- [17]李辉芹, 青青翠竹化霓裳, 知识就是力量, 2004 (2) : 38-39
- [18]杨锦钊, 抗菌防臭纤维制品的最近动向及课题(上), 译自日本纤维科学, 1991, (6): 61
- [19]中岛照夫.快适性能そ付与した纤维制品の仕上加工纤维制品の抗菌防臭加工.

加工技术, 1999, 34(6): 18-20

[20]冯西宁, 纺织品的抗菌防臭整理技术, 成都纺织高等专科学校学报, 1997, 14(1): 19-22

[21]姜文侠, 对抗菌防臭纤维制品抗菌效力评价方法的评论.纺织学报, 1999, (2): 63-64

[22]杨锦钊, 抗菌防臭纤维制品的最近动向及课题(下), 译自日本纤维科学, 1991, (7): 39

[23]中岛照夫.抗菌防臭加工に关する效力评价法の問題と対策.加工技术, 1999, 31(10): 634-639

[24]American Association Textile Chemical Color Technical Manual:AATCC Test Method 100-1993, 1997:143-144

[25]纤维制品卫生加工协议会编:Shake Flask法, 纤维制品卫生加工协议会, 1985: 1-5

[26]张青,葛菁萍, 微生物学, 北京: 科学出版社, 2004

[27]夏建明, 染整工艺学(第一册), 北京: 中国纺织出版社, 2004, 86-89

[28]阎贺静, 徐水, 龙家杰, 再生竹纤维的结构和热性能测试, 丝绸, 2004, (8): 48-49

[29]中西香尔, 索罗曼 P.H., 红外光谱分析 100 例(王绪明译), 北京:科学出版社, 1984

[30]崔永芳, 实用有机物波谱分析, 北京: 中国纺织出版社, 1994

[31]黄一石, 仪器分析, 北京: 化学工业出版社, 2002

[32]朱静芳, 纤维素纤维的新宠—竹纤维, 针织工业, 2003, (6): 23-24.

[33]郑明伟,陈夏生, 粘胶竹纤维抗菌抑菌功能探秘, 上海造纸, 2004, (1): 19-21

[34]卢艳花, 中药有效成分提取分离技术, 北京: 化学工业出版社, 2005

[35]钟铮, 抗菌除臭纺织品的研究与开发, 硕士学位论文, 2001: 15-25.

[36]国外纺织染料助剂使用指南, 纺织导报增刊, 2000: 39

发表论文：

1. 孙居娟、田俊莹、顾振亚，两种竹纤维结构与性能的比较研究.天津工业大学学报，2006.12

致 谢

本研究是在我的导师田俊莹副教授、顾振亚教授的悉心指导下历经一年多完成的。在本课题研究的一年多时间里，无论从资料的收集、整理，还是实验的进行、结果的论证都得到两位老师关怀和支持。尤其是顾老师的治学态度和田老师的谆谆教导，不仅在学业上，更在做人上，使我受益匪浅。值此论文完成之际，谨向我的两位导师致以衷心的感谢和深深的敬意。

在课题的实验过程中得到了戴晓红老师、张环老师的鼎力相助和杨文芳、杨丽老师提供的染料。在实验中还得到了崔洁、赵忠亮、孙柳、王鹏等同学的帮助。借此机会，向他们及所有在本论文完成过程中给予关怀的人们致以最衷心的感谢。