

超支化聚合物的制备及对棉纤维的功能化改性

中文提要

天然棉纤维, 因具有手感柔软、可再生性、生物可降解性和吸湿性能优异等优点, 被广泛应用于纺织领域, 但在活性染料染色过程中, 往往需要加入 30~150g/l 的无机盐来提高上染率和固色率, 容易对环境造成污染; 同时在服用过程中极易附着微生物, 并为其繁殖和传播创造条件, 从而造成纤维强力的损伤、产生污点和褪色、产生令人不愉快的气味, 甚至造成疾病的传播, 影响人体的健康。因此本文的研究目的就是制备一种水溶性超支化聚合物 HBP-NH₂ 及其季铵盐 HBP-HTC, 并将其应用于棉纤维的功能化改性, 以提高棉纤维的染色性能和赋予其抗菌性能。

以丙烯酸甲酯和二亚乙基三胺为原料, 通过缩聚反应制备了 HBP-NH₂; 然后以 2, 3-环氧丙基三甲基氯化铵 (GTMAC) 为改性剂, 继续与 HBP-NH₂ 反应, 制备了 HBP-HTC。分别采用 FTIR、¹HNMR 和 GPC 对产物结构和分子量分布进行了分析, 并讨论了 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的溶解性能、紫外吸收性能及热性能等。

采用 HBP-NH₂ 水溶液直接改性棉织物以提高其染色性能, 应用于部分活性染料的无盐染色, HBP-NH₂ 直接法改性棉织物 (HCF) 取得了和未改性棉织物传统有盐染色相当的得色量、色牢度、匀染性能和透染性能。为了进一步提高棉织物的染色性能, 先用 NaIO₄ 将棉织物轻微选择性氧化, 然后与 HBP-NH₂ 反应, 制得 HBP-NH₂ 接枝法改性棉织物 (HGCF); FTIR 分析表明, 氧化棉纤维中的醛基和 HBP-NH₂ 发生了反应, 并以共价键结合; 在优选的工艺条件下, HCF 和 HGCF 表面 HBP-NH₂ 的吸附量约为 1.52 mg/g 和 3.68 mg/g; 应用于活性染料无盐染色, HGCF 的 K/S 值、耐摩擦色牢度、耐洗色牢度和匀染性能均令人满意。同时研究了水溶液中 HCF 和 HGCF 纤维表面的 ζ 电位、活性染料染色热力学、染色动力学以及 HCF 和 HGCF 染色色光的变化等。

以 *E. coli* 和 *S. aureus* 为例研究了 HBP-HTC 水溶液的抑菌性能, HBP-HTC 的最小抑菌浓度约为 20 ppm; 采用 HBP-HTC 水溶液浸渍法处理棉织物以赋予其抗菌性能, 测试结果表明, HBP-HTC 整理棉织物对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抑菌率分别为 99.92% 和 99.66%; 洗涤 20 次后, 仍保留 99.00% 的抑菌率, 体现了一定的耐久性。

以 HBP-NH₂ 和 AgNO₃ 为原料一步法制备了纳米银胶体溶液; 分别采用 FTIR、DLS、TEM、UV-vis 和 XRD 表征纳米银的形成; 纳米银的平均粒径约为 5~30 nm。以 *S. aureus* 和 *E. coli* 为例研究纳米银胶体溶液的抗菌性能, 纳米银最小抑菌浓度为 3μg/ml。采用 20 mg/l 纳米银胶体溶液对棉织物进行抗菌整理, 抗菌棉织物对 *S. aureus*

和 *E. coli* 的抑菌率分别为 99.01% 和 99.26%，洗涤 20 次后，仍保留 98.77% 的抑菌率，体现了优异的耐洗性能；同时采用 SEM 和 XPS 分析了纤维表面纳米银的形态和化学状态。

研究表明，超支化聚合物可应用于棉纤维的功能化改性，这不仅拓宽了超支化聚合物的应用领域，同时也为其它纺织纤维的功能化改性提供了一种新的思路。

关键词：功能化改性；棉；超支化聚合物；染色；抗菌

作者：张峰

指导老师：陈宇岳教授

Synthesis of the Hyperbranched Polymers and Their Application in Functional Modification of Cotton

ABSTRACT

Cotton, a most important natural textile, is widely used in clothing fields for its excellent properties such as regeneration, bio-degradation, softness, affinity to skin, and hygroscopic property. However, when dyeing cotton fabric with reactive dyes, large quantities of salt (30-150 g/l) are needed to overcome the static repulsion between cotton fibers and reactive dyes in order to promote dyeability and simultaneously result in heavy environmental pollution. In addition, cotton fabric is susceptible to micro-organisms, such as bacteria and fungi. When multiplying in cotton fabric, micro-organisms not only cause physicochemical degradation such as discoloration, mechanical strength loss, and foul odor generation, but also may adversely affect human health. The purpose of the present work is to synthesize a water-soluble amino-terminated hyperbranched polymer (HBP-NH₂) and 2-Hydroxypropyltrimethylammonium chloride hyperbranched polymer (HBP-HTC). Then apply the HBP-NH₂ and HBP-HTC to functional modification of cotton fabric to improve its dyeability and provide it with antimicrobial properties.

The HBP-NH₂ was synthesized from methyl acrylate and diethylene triamine by polycondensation. Then the HBP-HTC was synthesized from HBP-NH₂ and 2, 3-Epoxypropyltrimethylammonium chloride (GTMAC) as a grafting agent in aqueous solution. Their molecular weights and possible structure were characterized by Gel permeation chromatography (GPC), Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR) and Nuclear magnetic resonance spectroscopic (¹H-NMR) respectively. Dissolution characteristic, thermal performance and UV absorbing capability of the HBP-NH₂ and HBP-HTC were also studied for their application in textile fields.

In order to improve the dyeability of the cotton fabric with reactive dyes, the cotton fabric was pretreated with HBP-NH₂ aqueous solution directly. The dyed HBP-NH₂ pretreated cotton fabric (HCF) exhibited similar K/S value even in the absence of electrolyte when dyed with some reactive dyes. The washing fastness, rubbing fastness and levelling properties of the dyed HCF in salt-free dyeing were also good in comparison to the dyed CF in conventional dyeing. To further improve the dyeability of the cotton fabric and achieve salt-free dyeing with reactive dyes, the oxidized cotton fabrics were obtained

firstly by selective oxidation of cotton fabric with sodium periodate aqueous solution. Subsequently, the HBP-NH₂ grafted oxidized cotton fabric (HGCF) was prepared by the reaction between the oxidized cotton fabric and the HBP-NH₂ as a grafting agent in aqueous solution. Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR) indicated that all the aldehyde group of the oxidized cotton fibers have reacted with amino groups of HBP-NH₂. Under the selected conditions, the amount of the HBP-NH₂ adsorbed or grafted onto the HCF and HGCF is about 1.52 mg/g and 3.68 mg/g respectively. The dyed HGCFs with reactive dyes in salt-free dyeing displayed markedly enhanced colour strength, and the washing fastness, rubbing fastness and leveling properties were satisfactory. In order to reveal the mechanism of salt-free dyeing on HCF and HGCF with reactive dyes, the ζ -potential of HCF and HGCF in the liquid phase, dyeing thermodynamics, dyeing dynamics and hue changes of HCF and HGCF dyed with reactive dyes were examined.

The antimicrobial activity the HBP-HTC aqueous solution was studied against Gram-negative bacteria *E. coli* and Gram-positive bacteria *S. aureus*. The minimum inhibitory concentration of the HBP-HTC aqueous solution is about 20 ppm. The cotton fabric was treated with HBP-HTC aqueous solution by the impregnation method to provide it with antimicrobial properties. The antimicrobial activities of the HBP-HTC treated cotton fabrics were evaluated quantitatively. The results indicated that the HBP-HTC treated cotton fabric showed 99.92% of bacterial reduction to *S. aureus* and 99.66% of bacterial reduction to *E. coli*, respectively. The antimicrobial activities of the HBP-HTC treated cotton fabrics were maintained at over 99.00% reduction level even after being exposed to 20 consecutive home laundering conditions.

Nano-silver colloidal solutions were prepared in one step by mixing AgNO₃ aqueous solution and HBP-NH₂ aqueous solution. The formation of silver colloid nanoparticles was characterized by Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FTIR), Dynamic Light Scattering (DLS), Transmission Electron Microscopy (TEM), UV/Visible Absorption Spectrophotometry and X-ray Diffraction (XRD). The produced silver colloidal nanoparticles have average sizes ranged from 5 to 30 nm. The antimicrobial activity of the nano-silver colloidal solutions was evaluated quantitatively against *E. coli* and *S. aureus*. The minimum inhibitory concentration of the nano-silver colloidal solution is about 3 μ g/ml. To provide cotton fabrics with antibacterial properties, cotton fabric samples were treated with 20 mg/l nano-silver colloidal solution by the impregnation method. The silver-treated cotton fabrics showed excellent and durable antimicrobial effect against both *S. aureus* and *E. coli*. Still over 98.77 % of bacterial reduction was maintained even after

exposure to 20 consecutive home laundering conditions. In addition, the Ag-clusters on the cotton fabrics were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

All these studies indicated that hyperbranched polymer can be applied to functional modification of cotton. And these studies may widen the application fields of the hyperbranched polymer and provide a new idea for functional modification of other fibres or fabrics.

Keywords: functional modification; cotton; hyperbranched polymer; dyeing; antimicrobial properties

Written by Feng Zhang
Supervised by Chen Yuyue

苏州大学学位论文独创性声明及使用授权的声明

学位论文独创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果，也不含为获得苏州大学或其它教育机构的学位证书而使用过的材料。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

研究生签名： 张峰 日期： 2009.5.18

学位论文使用授权声明

苏州大学、中国科学技术信息研究所、国家图书馆、清华大学论文合作部、中国社科院文献信息情报中心有权保留本人所送交学位论文的复印件和电子文档，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。除在保密期内的保密论文外，允许论文被查阅和借阅，可以公布（包括刊登）论文的全部或部分内 容。论文的公布（包括刊登）授权苏州大学学位办办理。

研究生签名： 张峰 日期： 2009.5.18
导师签名： 陈学兵 日期： 2009.5.18

第 1 章 序 言

1.1 超支化聚合物及其在纺织加工中的应用

1.1.1 超支化聚合物概述

超支化聚合物(Hyperbranched Polymer)概念的明确提出可追溯到上世纪五十年代。1952年, Flory 在他的一篇论文^[1]中提到了这类聚合物, 从理论上论述了通过 AB_x 型单体分子间的缩聚制备高度支化大分子超支化聚合物的可能性, 但是对于这种非结晶和无链缠绕的超支化聚合物, 当时并未引起足够重视。直到 90 年代初, 杜邦公司的 Kim 等制备了超支化的聚苯之后^[2-3], 人们才开始对它产生兴趣。由于超支化聚合物新奇的结构、独特的性能和潜在的应用前景, 近年来已受到广大研究者的重视与青睐, 成为高分子研究领域中的热门课题之一^[4]。

超支化聚合物(Hyperbranched Polymer)与树状大分子(Dendrimer)合称为树枝状聚合物。它们都具有三维结构和大量官能团, 但相对于树状大分子及普通的线型高分子, 超支化聚合物具有独特的结构, 如图 1-1 所示。树状大分子的分子具有完美的分枝结构, 整个分子中无缺陷, 因此树状大分子的单分子形状是圆球形的; 而超支化聚合物的分子中有缺陷, 整个分子不完全对称, 所以超支化聚合物的单分子形状为椭球形。传统的线型高分子在无外力作用下总是自发地呈蜷曲形态。当与线型高分子具有相同的端基数目时, 超支化聚合物的多端基结构决定了它的无链内缠绕性, 因此超支化聚合物具备溶解性高、粘度低、化学反应活性强等性质。

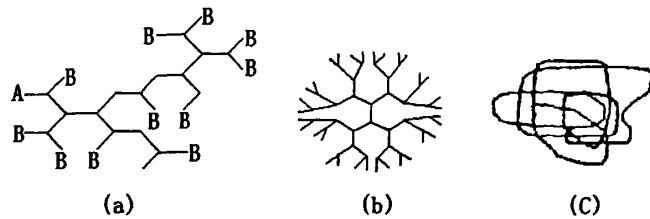


图 1-1 超支化聚合物 (a)、树状大分子 (b)、线型聚合物 (c) 的分子结构示意图

Figure 1-1 Molecular structure of hyperbranched polymer (a) dendrimer (b) and linear polymer (c) respectively

树状大分子具有规则的和可控制的支化结构, 有确定的分子量, 分子中只有支化和端基两种单元, 官能团都处在球形大分子的表面。通常它们必须经过多步连续合成来制备, 每一步合成后都要经过“保护-去保护及分离、提纯等操作, 过程十分繁琐。

制备的困难导致价格的昂贵,限制了其作为消耗性材料的应用。超支化聚合物具有一定的官能团分布,大分子中包含部分线性单元,部分官能团位于链端,部分官能团则连接在分子中的线性结构单元上,支化结构不完善,而且难以控制,往往可通过 AB_x 单体的直接缩聚一步制得,简单易得。

尽管这两类聚合物在结构和性质上存在差别,但有许多物理化学性质却十分相近。例如,在分子结构的表面上都有很高的官能度;在有机溶剂中都有很大的溶解度;与相应的线性分子相比,它们的熔融体和溶液的粘度都很低,分子量对玻璃化转变温度的影响很小,而端基结构才是影响玻璃化温度的主要因素。

由于超支化聚合物可通过一步法聚合直接获得,它显然比树状高分子更有可能实现大规模工业生产、更具有应用潜力,因此近年来人们对它们表现了更大的兴趣,并有望在农业、医药、液晶、功能材料、生命科学、化妆品、涂料业、油漆业等领域得到广泛应用,但目前大多还处于探索阶段^[5]。

1.1.2 超支化聚合物的结构与性质

如图 1-1a 所示,超支化聚合物一般由 AB_x 型 ($X \geq 2$, A, B 为反应性基团) 单体制备,在反应过程中,生成的中间产物通常不作纯化,聚合条件也不如树枝状分子严格,产物分子结构允许出现缺陷,反应最终产物将只含 1 个 A 基团和 $(x-1)n+1$ 个 B 基团 (其中 n 为聚合度)。

与传统线型高分子相比,超支化聚合物具有以下结构特点:

- (1) 超支化聚合物具有独特的支化分子结构,这种支化结构虽然没有树形分子那么规整,但超支化聚合物的单分子结构亦呈准球形,分子内和分子之间无缠结现象;
- (2) 超支化聚合物具有极其丰富的表面官能团;
- (3) 超支化聚合物具有分子量多分散性,由于超支化高分子通常是由 AB_x 型单体自聚合得到,所以超支化高分子的分子量分布比普通的线型高分子宽;
- (4) 异构也是超支化聚合物与线型高分子之间的一个显著差异。因为每个单体的加入点都是随机的,因此,即使对于指定了分子量和分支程度的超支化高分子,也会有大量的异构体出现。

超支化聚合物特殊的分子结构导致了它的特殊性能^[6],一些分子式相同的超支化聚合物与线型高分子之间的性能差异较大,体现了超支化聚合物与普通线型高分子不同的特殊性质:

(1) 粘度低

超支化聚合物最突出的性质是粘度低。这是由于流体的粘度来源于聚合物的流体力学体积和分子间的内摩擦,超支化聚合物的分子尺寸小,有大量短支链存在,以及分子链本身及分子之间无链的缠绕使得分子间相互作用力小,因而粘度较低。

(2) 溶解性能好

与相对分子量相近的线型大分子相比,超支化聚合物的溶解性有很大的提高。例如,超支化聚苯和芳香聚酰胺可溶解在有机溶剂中,而与之相对应的线型聚合物则由于主链的刚性,在有机溶剂中几乎不能溶解;一些超支化聚酰胺胺可以溶解于水溶液中,而与之相对应的线型聚合物在水中溶解性能很差。

(3) 多功能性

一方面,由于超支化聚合物表面含有极其丰富的官能团,不同的官能团结构就赋予了超支化聚合物不同的应用性能和功能;另一方面,如果这些官能团具有一定的反应性能,就能接枝一些功能性基团,使超支化聚合物的功能进一步得到扩展。

(4) 化学反应活性强^[7]

一些超支化聚合物表面含有丰富的反应性官能团,化学反应活性较强。如可以接枝一些功能性基团,得到新型的超支化聚合物;可以在线型高分子上接枝超支化聚合物,改变线型高分子的性能;亦可以以超支化聚合物为核,接枝线型高分子等。

(5) 其它性质

超支化聚合物具有良好的流动性,容易成膜。如具有硅氧烷超支化聚合物结构侧基的乙烯基聚合物和热塑性树脂组成,具有优异的气体渗透性,并具有阻水性、可模塑加工性、耐热性和耐候性等。

超支化聚合物可以将一种非极性的内层结构与另外一种极性的外层结构结合在一起,如具有憎水的内层结构和亲水的端基。有研究指出,具有酯端基的超支化聚苯可作为一种单分子胶束,酯端基使得该聚合物是水溶性的,而憎水性的内层则可以捕获客体分子。

另外,利用超支化聚合物的结构特点,通过适当的物理或化学手段,还可以赋予超支化聚合物其他一些特殊性能,如光物理及光化学性能、吸附及解吸附性能等。

1.1.3 超支化聚合物的制备方法

超支化聚合物的合成方法主要有二种^[4],一种是单分子聚合法,即超支化聚合物是由一种 AB_x 型的单体聚合而成;另一种是双分子聚合法,即超支化聚合物是由二种或二种以上单体,如 AB 型和 B_x 型单体聚合而成。目前主要采用单分子聚合法,理论上,任何已知的聚合方法如缩聚、加聚、开环等都可用来聚合 AB_x 型的单体。一般而言,溶液聚合是使用最广泛的聚合方法之一,但也有关于本体聚合及固体聚合的报道。

1.1.3.1 缩聚反应

用于缩聚反应的单体都具有 AB_x 的结构,而且分子中的 A 基团只能与另一分子

中的 B 基团反应, 这样就不至于发生分子内环化而使反应终止。因此, 缩聚反应是合成超支化聚合物最常用的聚合方法, 如聚醚酮类、聚醚类、聚氨酯类、聚酰胺类、聚碳酸酯、聚酯类、聚硅烷类等就是用一步法缩聚反应得到的一系列超支化大分子^[8]。其中“一步法”指由 AB_x 型单体不加控制一步反应, 即一次性将所需的核组分及支臂原料、催化剂投入反应釜合成即可。其优点是合成方法简单, 一般无需逐步分离提纯。但是一步法合成超支化聚合物产率不高, 支化产物具有随机支化的特点, 相对分子质量分布较宽, 分子质量无法控制。

1.1.3.2 加聚反应

加聚反应制备超支化聚合物的缺点主要是较难控制聚合度和支化度。用加聚反应制备超支化聚合物时, 原料单体分子中应该同时包含一个引发基和一个增长基。与缩聚聚合机理不同, 加聚反应是在已存在的引发基团上通过乙烯基加成反应而逐步反应生成超支化高分子的。带有一个悬挂基团且含有乙烯基团的单体可用于加成聚合制备超支化高分子, 其中悬挂基团必须在外界刺激下能转变为引发基团^[9]。

如 Frechet 等^[10]报道了“自缩合乙烯基聚合”合成超支化聚合物新方法, 即在自缩活性自由基聚合中, 单体既是引发剂也是支化点, 乙烯基单体在外激发作用下活化, 产生多个活性自由基, 形成新的反应中心, 引发下一步反应, 反应历程如图 1-2 所示。

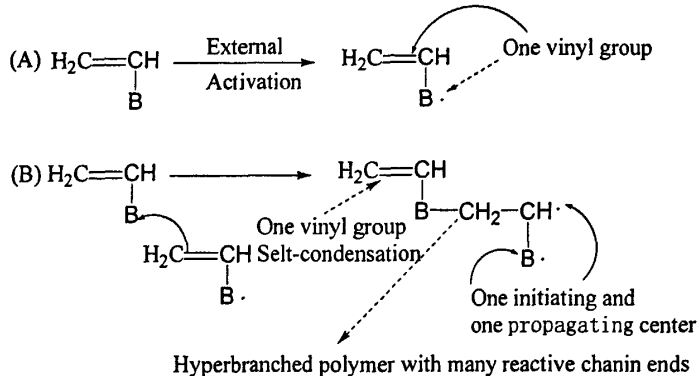


图 1-2 乙烯基单体自缩合聚合反应

Figure 1-2 Scheme of the self condensing vinyl polymerization

1.1.3.3 开环聚合

用于制备超支化聚合物的开环反应与制备线性聚合物的开环反应机理相似。近几年来随着可控的开环聚合技术同支化技术相结合, 不断出现了许多开环聚合新单体, 并涉及许多新机理。Suzuki 等^[11]采用 5-亚甲基-2-全氢化-1, 3-恶嗪-2-酮为单体, 以钯为催化剂, 在 25℃和苯胺引发下, 通过脱羧开环聚合合成了含一级、二级(无支化)、三级(支化)胺的超支化聚合物; Sunder 等^[12]通过开环多支化聚合合成了分子量可控、分子量分布较窄的超支化脂肪聚醚; Kudo 等^[13]报道了用阴离子开环反应得到超

支化聚醚。

1.1.3.4 质子转移聚合

除了以上所述的几种主要的合成超支化聚合物的反应以外, Chang 等^[14]报道了质子转移法开环聚合方法, 其聚合原理如图 1-3 所示。Gong 等^[15]通过这种聚合方法合成了环氧基团封端的新型的超支化聚酯。

另外合成超支化聚合物的一种方法是树状接枝法, 即在已有聚合物接枝链上再进行接枝, 形成发散扇形树枝状超支化聚合物。Tomalia^[16]、Gauthier 等^[17]通过此法合成了此类超支化聚合物。

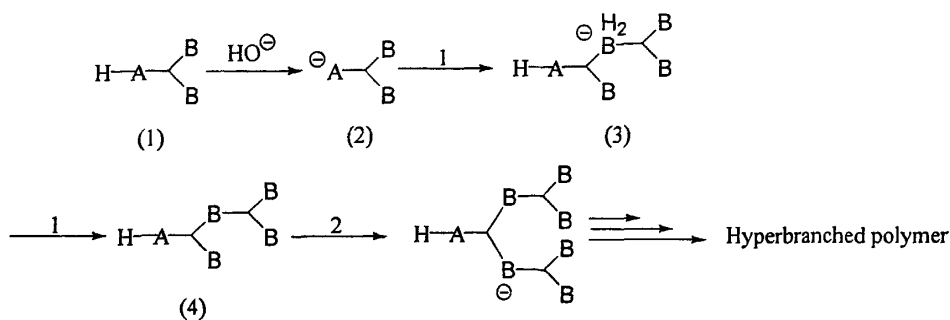


图 1-3 质子转移聚合示意图

Figure 1-3 A simplified illustration of proton-transfer polymerization

1.1.4 超支化聚合物的应用

超支化聚合物与传统线型聚合物不同, 具有特殊三维结构和丰富端基, 溶解性高、粘度低、化学反应活性强, 因此具有很多传统线型高分子所不具有的功能。近几年已引起了广大研究者的关注, 并有大量超支化聚合物在涂料、聚合物共混改性、药物缓释、导电材料和电致发光材料、纳米材料制备等领域的应用与研究报道。

1.1.4.1 在涂料工业中的应用

将超支化聚合物应用于涂料工业, 具有很多优点^[18-19]。首先, 将超支化聚合加入线性高分子聚合物体系中, 超支化聚合物的低粘度特性可以大大降低体系的粘度, 并能改善涂料的流动性; 其次, 超支化聚合物优异的溶解性能, 可以减少溶剂的用量, 降低成本, 减少排放; 另外超支化聚合物的非结晶性和无缠绕性, 使得聚合物具有优良的成膜性能, 而丰富的端基功能团, 可用于进一步改性, 并使漆膜具有极好的附着力和力学性能。因此不少研究将超支化聚合物用于制作光固化涂料、粉末涂料、无溶剂涂料、高固体组分涂料以及涂料中的添加剂^[20-24]。

如 Kou Huigang 等^[25]报道了一类改性的甲基丙烯酸酯化超支化聚(胺-酯), 该类聚合物可作为光固化涂料的齐聚物, 在光引发剂存在时和紫外光辐照下发生快速聚

合反应，反应速率和双键转化率随支化分子的结构不同而变化，所得的高度交联的涂膜具有较好的热学性能。A. T. M. Rolf^[26]合成了一类新型的羟基官能化的超支化聚酯酰胺，由于该超支化聚合物存在三维分子结构和大量的羟基端基，可作为粉末涂料的理想交联剂。

1.1.4.2 在聚合物共混改性中的应用

超支化聚合物具有较低的熔融粘度，在传统聚合物加工性能改善方面存在着巨大的潜力^[27]。如 Mulkern T. J. 等^[28]研究了超支化聚酯与聚苯乙烯 (PS) 的共混改性。在 PS 中加入少量的超支化聚酯，PS 的流变性发生了显著的变化。当超支化聚酯的含量为 5wt% 时，共混物在 120℃ 时的熔体粘度为原来的 80%，在 180℃ 共混物的熔体粘度为原来的 50%，大大提高了加工性能。又如 Gang Xu^[29-30]等研究了超支化聚氨酯-丙烯酸酯和聚丙烯的共混改性。当加入 5wt% 的超支化聚氨酯-丙烯酸酯后，共混物的冲击强度提高了 2.2 倍，拉伸强度稍微提高，但断裂伸长率没有明显的降低，扫描电镜观察结果表明超支化聚合物与基体聚丙烯间有很强的界面粘接力。

1.1.4.3 在药物缓释中的应用

采用生物相容、低毒性原料制成超支化药物载体，可控制药物在一定时间内释放药力，分子质量增大，药力释放更缓慢更均匀。通过合成超支化聚合物，其核组分为憎水基团，能较好与憎水药物相容，而支臂的亲水性则增加了憎水药物在体液中的溶解性，控制超支化聚合物分子尺寸与支化度，可生产可控药物缓释剂。

如 Liu 等人^[31]合成了作为药物缓释剂的超支化聚合物，其核分子为 1, 1, 1-三羟基苯基乙烷，高度憎水，支臂为聚乙二醇长链，亲水性较好，增加了憎水药物在极性介质中的溶解性。

1.1.4.4 在导电材料和电致发光材料中的应用

Miller 等人^[32]报道了合成一种导电超支化聚合物粉末，方法是首先对合成的超支化聚(胺-酰胺)用阳离子萘二酰亚胺修饰，再用硫代硫酸钠在水溶液或甲酰胺中还原为阴离子，最后通氩气保护使水分挥发，从而得到导电超支化聚合物粉末。以甲酰胺为溶剂，将改性后的超支化聚(胺-酰胺)制备成膜，在中性环境下，完全还原膜电导率为 10^{-3}S/cm ，半还原膜电导率为 10^{-2}S/cm 。

Tao 等人^[33]报道用超支化聚合物制备光发射二极管。他们以超支化聚吡啶作为电子传导层，电离势为 $915 \times 10^{-19}\text{J}$ ；以聚[9-十四烷基-3, 6(二丁烯二炔基)]吡啶的主链聚合物为空穴传导层，电离势为 $817 \times 10^{-19}\text{J}$ ，电子亲和力分别为 314 和 214，成功制备了双层光发射二极管。

1.1.4.5 在纳米材料制备中的应用

一方面，通过超支化聚合物为模板来制备纳米材料，并可改变超支化分子结构和

尺寸, 控制生成不同大小的纳米粒子。如 Bao 等人^[34]通过在超支化聚氨酯体系中, 用 NaBH_4 化学还原金离子, 得到稳定性好的单分散金纳米粒子。分析表明, Au 纳米粒子是在超支化聚氨酯内部生成的, 说明可以通过超支化聚合物模板有效控制纳米粒子生长, 并保护生成纳米粒子。

另一方面, 超支化聚合物可以作为优异分散剂, 来保护纳米材料的稳定性。如 Siliu Tan 等^[35], 将超支化聚乙烯亚胺作为稳定剂保护紫外光照射下制得的纳米银胶体溶液, 并利用超支化聚乙烯亚胺在纳米银表面的吸附, 获得带正电荷的纳米银颗粒。

1.1.4.6 在其它方面的应用

由于超支化聚合物的特殊结构和性能, 超支化聚合物在大分子催化剂、大分子引发剂、非线性光学材料、超支化分子液晶、功能薄膜、固体粒子表面改性、聚电解质等领域也有了广泛的应用研究, 并逐渐成为研究的热点。

1.1.5 超支化聚合物在纺织加工中的应用

自超支化聚合物的概念提出至今, 虽然已有了大量超支化聚合物合成方法的研究和超支化聚合物的应用研究, 但超支化聚合物在纺织加工中的应用研究还很少, 目前国内外包括树状大分子和超支化聚合物二者在内涉及纺织加工中应用的研究也仅有几篇报道。

1.1.5.1 在染料相转移中的应用

由于树状大分子和超支化聚合物独特的结构、大量的分子内空穴、可修饰的表面端基, 可以作为主体分子对客体分子染料进行包结或复合, 从而实现染料的相转移。这种相转移包括将染料从水溶液转移至有机溶液、纤维、甚至超临界 CO_2 ^[36]。

如 Baars 和 Forehling 等^[37]制备了一种端基采用脂肪酰胺修饰的聚丙烯亚胺树状大分子, 这种树状大分子在非极性有机溶剂如甲苯中以可溶性单分子胶束形式存在。含有这种聚丙烯亚胺树状大分子的甲苯溶液可以将水溶液中的酸性染料提取出来, 如图 1-4 所示。其中, 聚丙烯亚胺树状大分子内部的叔胺基团在酸性条件下对阴离子染料具有吸引作用, 有一个叔胺基团就可以吸引一分子酸性染料, 也就是说, 对于一个四代的聚丙烯亚胺树状大分子来说, 由于含有 30 多个叔胺基团, 理论上就可以吸引 30 多个酸性染料分子。另外当溶液呈酸性时, 聚丙烯亚胺树状大分子对酸性染料具有吸附作用, 而当溶液呈碱性时, 又能将酸性染料释放出来。国内, 方宇等^[38]研究了将基于 AB_2 单体的两亲性超支化聚(酯-胺) 直接用于染料分子的相转移, 可以将甲基橙从水溶液中转移至含有超支化聚(酯-胺) 的氯仿溶液。25

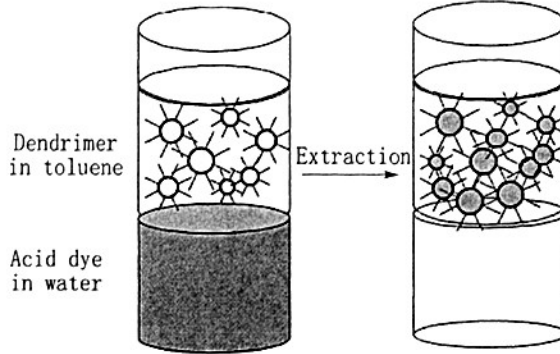


图 1-4 利用烷基改性聚丙烯亚胺树状大分子甲苯溶液从水溶液中提取酸性染料

Figure 1-4 Extraction of an acid dye from aqueous solution by an alkyl modified poly(propylene imine) dendrimer in toluene

基于上述原理,可以将烷基化树状大分子与聚丙烯共混纺丝,得到共混改性聚丙烯纤维^[39]。传统的聚丙烯纤维很难用传统的方法进行染色,而共混改性聚丙烯纤维可采用适当的分散染料进行染色,在进行染色时,由于纤维内部的烷基化树状大分子的作用,分散染料可以进入纤维内部,实现染色效果,其原理如图 1-5 所示。如 S.M. Burkinshaw 等^[40]将 Hybrane PS2550 与聚丙烯纤维共混纺丝,并采用 C.I. Disperse Blue 56 染色,结果改性聚丙烯纤维的染色性能显著提高。

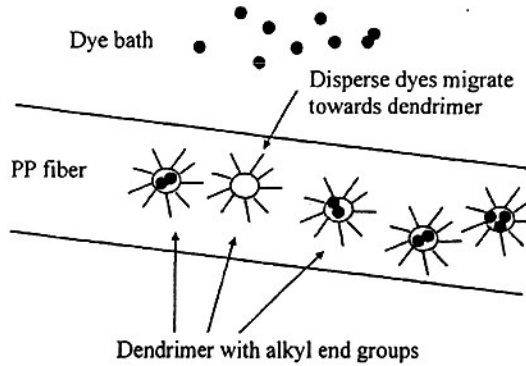


图 1-5 树状大分子或超支化聚合物改性聚丙烯纤维的染色

Figure 1-5 Dyeing of Poly(propylene) fiber modified with dendrimers or hyperbranched polymers

另外,利用超支化聚合物与树状大分子对染料的包结作用,形成分子微胶囊。如 Froehling 等^[41]将一些含有非极性端基的超支化聚合物或树状大分子去包结一些不溶性染料形成微胶囊,这些单分子微胶囊可以用于一些不能用极性染料进行染色的材料(如塑料),从而代替颜料,避免了颜料对这些材料光学性能的影响。

1.1.5.2 在纤维素纤维染色中的应用

随着超支化聚合物和树状大分子的应用研究的发展,已有一些利用阳离子型树状大分子对纤维素纤维进行阳离子改性的研究报道。如 S.M. Burkinshaw 等^[42]将烷基化

聚酰胺-胺(PAMAM)树状大分子对棉纤维进行改性,并采用活性染料无盐染色,取得了和未改性棉纤维传统活性染料染色相似的效果。徐厚才等^[43]将低代数聚酰胺-胺树状大分子 PAMAM 对棉纤维进行预处理,可以有效地促进直接染料的上染,增加上染率,部分直接染料染色后甚至可以超过采用 NaCl 为促染剂的传统染色织物表面深度。

1.1.5.3 在印染污水处理方面的应用

利用树状大分子改性棉纤维促进染色相似的原理,一些树状大分子被研究用于印染污水处理。如周贵忠等^[44]将低代数聚酰胺-胺树状大分子 PAMAM 运用于印染污水的脱色处理。结果表明,PAMAM 树状大分子对水溶性染料具有优异的脱色效果,在 pH=1~9 较宽的范围内,PAMAM 在 10mg/l 的条件下,10min 左右即能使多数模拟废水脱色 98%以上, COD_{Cr} 去除率大多在 96%左右。

当然,在纤维素纤维染色和印染污水处理方面的应用研究,目前还仅限于上述少量关于树状大分子的研究,而树状大分子相比较于超支化聚合物来讲,其合成过程十分繁琐,价格昂贵,难以在工业生产中进行大规模推广应用。综上考虑,一方面,对于树状大分子和超支化聚合物在纺织加工中的应用研究应将重点放在超支化聚合物上;另一方面,可研究如何利用超支化聚合物的特殊性能,将其应用于纺织加工,拓宽超支化聚合物的应用领域,并实现纺织品的功能化。

1.2 棉纤维低盐和无盐染色研究进展

近年来,随着人们生活质量和环境意识的不断提高,棉纤维以其穿着舒适性、可再生性和生物可降解性等优点而倍受人们青睐,但与日新月异的人工合成纤维相比,其功能性存在明显不足,尤其在纺织加工过程中所形成的水污染依然是一个难于解决的大问题。为了充分开发棉纤维潜在的功能和实现清洁化生产,对棉等纤维素纤维进行的各种功能化改性研究已成为人们研究的一个重要方向^[45-46]。

在棉纤维改性研究中,一个极其重要的研究方向就是解决棉纤维无盐染色的问题,这是一个困扰国内外纺织加工领域多年但却至今没能真正解决的问题^[47-48]。众所周知,目前应用在棉纤维染色方面最重要、最具潜力的染料是活性染料,因为活性染料染色的颜色鲜艳度和耐湿处理牢度都较好。但由于棉纤维在染液中呈负电性,染色过程中对活性染料和直接染料等阴离子型染料的吸附性很弱,使上染率和固色率较低,传统染色工艺中需要应用大量的电解质来提高染料的上染率,根据染料结构、颜色的不同,用盐量也不同,一般为 30~150 g/l。大量电解质的使用产生了许多问题,一方面染色残液中大量的无机盐排入污水中后,不仅对污水的后续生化处理带来很多麻烦,而且无机盐在污水处理过程中难以去除,从而造成严重的环境污染;另一方面,

大量电解质的使用严重影响了印染污水的回用,虽然目前已提出了一些超滤和渗透膜技术用于污水的深度处理,以去除污水中的无机盐,但投入和运行成本高,企业还难以接受。

活性染料染色无机盐的用量和许多因素有关,如染料的分子结构和性能、纤维的结构及性能、染色工艺(如浴比、温度和碱剂)等。为了实现无盐染色或降低无机盐的用量,国内外进行了广泛的研究,现有的研究主要集中在三个方面:合成新型低盐活性染料、棉纤维的阳离子改性和无盐或低盐染色助剂^[49]。

1.2.1 合成新型低盐活性染料

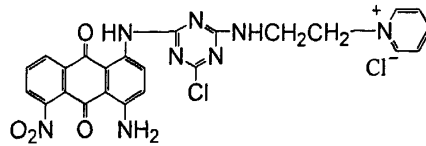
低盐活性染料的研究与应用始于1994年,为满足低盐或无盐染色的要求,一些染料公司先后开发了许多新的染料品种和染色工艺。如日本住友公司采用 Sumifix Supra NF 及 E-XF 等环保型系列染料,盐用量为一般染料的60%;瑞士汽巴公司推出的一种活性染料,染料名叫 Cibacron LS, LS 是低盐(Low Salt)的意思,它的主要优点是对纤维亲和力特别高,染料溶解性好,成键牢度高,用盐量低,盐的用量为一般活性染料的1/4,上染率在90%以上,固色率为80%;日本化药公司开发的 Kayacion E-CM 染料、Kayacion E-MS 染料、Kayacion E-S133 染料,德司达公司的 Levafix EA、Levafix ES、Levafix OS 系列染料都具有低盐染色的功能,染料溶解性好,匀染性好,用盐量少,是对环境友好的新产品。国内近年来也致力于开发低盐染色的染料,主要是一些双活性基染料,例如上海染化八厂生产的 EF 系列染料^[50]。

这些低盐活性染料的研究与开发一般从以下三个方面考虑。

(一) 提高活性染料的反应活性。如 Cibacron LS 系列染料,合理地组合了不同反应性的活性基(例如一氟均三嗪与乙烯砜活性基组成的异双活性基染料,2个活性基的反应配伍性好),使染料反应性增强,固色率较高。

(二) 提高活性染料的直接性。近年来开发的低盐染色活性染料大都有较高的直接性。如在保证染料溶解性和匀染性的前提下,减少磺酸基的数目,并尽可能的不让磺酸基处于分子中央;一些双活性基染料的连接基都采用柔顺性较好的烷胺基或烷基,也提高了染料的直接性;某些染料分子中具有暂溶性的阴离子基(例如 β -羟基乙砜硫酸酯基),虽然 β -羟基乙砜硫酸酯基也含有一个负电荷,但当染料扩散进纤维内部后,它遇碱很快转变成乙烯砜基,负电荷消失,与纤维的斥力减小,直接性提高。

(三) 活性染料阳离子化^[51]。为减小或消除染料与纤维分子负电荷间的斥力,近年来还研制了阳离子活性染料,在染料分子中引入了一定数量的阳离子基,与纤维间存在异性电荷间的吸引力,可以进行无盐染色,例如下式结构的染料:



虽然已有不少低盐活性染料的研究,但由于染料结构等方面的原因,目前低盐染色染料色谱不易配齐,仅有个别颜色品种可用于低盐染色^[45]。

1.2.2 棉纤维的阳离子改性

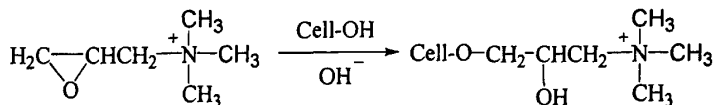
棉纤维阳离子化是一种比较直接有效解决活性染料染色问题的途径之一。其工艺主要是通过化学结合或物理吸附使阳离子化合物(主要是含氮化合物)固着在棉纤维上,提高染料与纤维之间亲和力,从而提高染料的易染率和固色率,在染色过程中减少甚至不使用无机盐,从而大大地降低染色废水的排放。

棉纤维阳离子化试剂按试剂与棉纤维的结合方式分为反应型和非反应型,按试剂分子大小分为单体类和聚合物类。

1.2.2.1 反应型阳离子化试剂改性

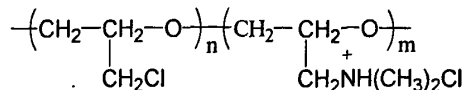
反应型改性试剂主要通过和棉纤维上的羟基作用实现化学结合,即对棉纤维进行化学改性,化学改性后,大大增加了染料与纤维的亲和力。反应型阳离子化试剂分子结构中既包括可与棉纤维反应的活性基团,又含有可以促染的阳离子基团或氨基。

环氧类含氮化合物^[52-53]是最早采用的一类反应型阳离子化改性试剂。如 Scheme 1-1 所示,在碱性条件下,2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(即缩水甘油三甲基氯化铵,简称为 GTMAC)可以与棉纤维上的羟基反应,改性后棉纤维活性染料无盐染色性能良好。但 GTMAC 具有直接性差,气味难闻,易水解,热稳定性不好,高温固色处理阶段易出现泳移等缺点。



Scheme 1-1

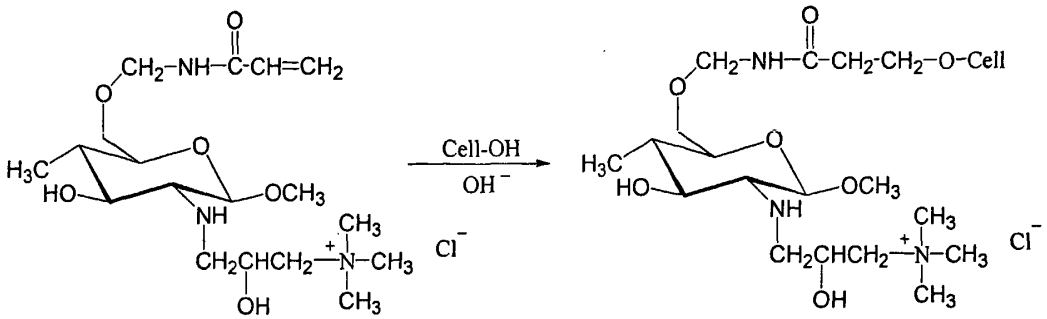
聚环氧化合物 PECH-amine 在一定程度上解决了单体环氧化合物的缺点^[54-57]。PECH-amine 是由环氧丙烷预先聚合,再用二甲胺氯化制得的叔胺盐。其结构为:



在碱性条件下,PECH-amine 中的氯甲基可以与纤维素纤维以共价键结合,并且聚合物的端基转化成能与纤维素反应的环氧基而接到纤维上,从而实现纤维素的阳离子化,由于 PECH-amine 分子大,提高了直接性,但渗透性不好,易造成不匀。

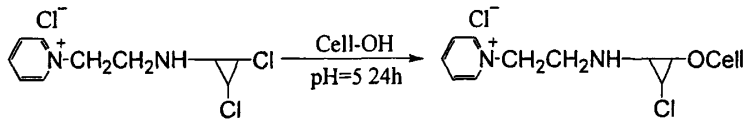
N-甲基丙烯酰胺及其衍生物是另一类重要的反应型阳离子化改性试剂。如 N-甲

基丙烯酰胺 (NMA) 在 Lewis 酸催化下与纤维素纤维发生共价结合, 处理后的棉纤维进一步用氨或某些胺处理氨化, 即可实现棉纤维的阳离子改性^[58]。利用相同的原理, Lim S H 等^[59]制备了壳聚糖的衍生物 NMA-HTCC 来处理纤维素纤维, 得到的阳离子化纤维素纤维 (Scheme 1-2) 可以在无盐条件下染色, 同时各项牢度也有所提高, 但染色后日晒牢度下降。



Scheme 1-2

一氯均三嗪型、二氯均三嗪型季铵盐化合物是一类反应活性较高的阳离子化试剂。由于反应活性高, 在弱碱条件下, 可以使棉纤维有效的接上阳离子, 而且它们比环氧类小分子化合物有更好的热稳定性。如采用 2, 4-二氯-6-(2'-吡啶乙胺基)-均三嗪 (DCPEAT) 处理棉纤维 (Scheme 1-3)。为了进一步提高对纤维的直接性和促染活性, 郑庆康等^[60]将环氧类试剂与三聚氯氰、对苯二胺按不同摩尔比反应制备了双活性多季铵反应型阳离子改性剂, 并用于纤维素纤维的阳离子改性。



Scheme 1-3

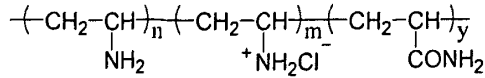
另外, N'-二甲基氮杂环丁烷氯化物 (DMAC)、含有氮丁杂环丁烷阳离子活性基的聚酰胺氯代环氧丙烷树脂 (Hercosett 125)^[61]和以 GTMAC 的表氯醇为母体得到的衍生物^[62]等也可作为棉纤维的反应型阳离子化改性剂。

1.2.2.2 非反应性阳离子化试剂改性

非反应性改性阳离子化试剂, 即通过物理改性实现纤维的阳离子化, 然后用于活性染料无盐染色。非反应性阳离子化试剂除了要求分子中含有起促染作用的阳离子基团外, 还要求它对棉纤维亲和力大, 通过浸渍、轧、培烘等工艺手段可暂时固着在棉纤维上, 改性剂主要为聚合物型的阳离子试剂。

如马威等^[63]将聚乙烯胺盐酸盐 (PVAmHCl) 应用于棉纤维的预处理, 在无盐条件下, 对棉纤维采用活性染料染色, 取得了与传统有盐染色相似的效果。PVAmHCl

的结构为:



Richard S B 等^[64]将聚(4-乙烯吡啶)季铵盐化合物应用于棉纤维的预处理,虽然聚(4-乙烯吡啶)季铵盐分子中没有可与棉纤维反应的基团,但该化合物可以通过氢键、 π 电子和离子-偶极相互作用吸附到棉纤维上,其中吡啶环的引入,增加了聚合物的平面性,加大了它对棉纤维的亲合力,更利于化合物的吸附。

另外,不少研究者还尝试将天然生物质材料及其衍生物作为非反应性阳离子化试剂应用于棉纤维的改性。如张敏等^[65]将干燥法合成的低粘度高直接性阳离子水解淀粉应用于棉织物的预处理,在改性剂合成时用叔胺或季铵作为水解淀粉的醚化剂,这种试剂价格低,性能好,可降解,并且可用于活性染料的竭染法。张淑芬等^[66]采用由淀粉与缩水甘油三甲基氯化铵制成的阳离子化淀粉改性剂对棉纤维的进行改性,并应用于活性染料的轧染中,染色效果较好,但适用于竭染时匀染性差。

壳聚糖是一种含氮的天然阳离子型聚合物,壳聚糖及其衍生物也可以直接对棉纤维进行处理,提高其染色效果。如 Deepti Gupta 等^[67]将研究了不同分子量壳聚糖对棉纤维预处理后,棉纤维的染色性能和抗菌性能; Saowanee Rattanaphani 等^[68]将壳聚糖对棉纤维进行改性处理,发现改性后的棉纤维对紫胶染料的吸附性能大大提高。

1.2.3 无盐或低盐染色助剂

为了实现棉纤维的活性染料无盐或低盐染色,人们在染色助剂方面也作了大量的工作,合成了一系列无盐染色交联剂,其作用原理类似于固色剂固色,在染色的过程中交联剂与染料、纤维形成交联共价键,以提高染料的利用率和提高染色纤维的染色牢度。

用于棉纤维阳离子化改性的试剂,大多数都可作为无盐染色交联剂使用。无盐染色交联剂的分子结构中一般都含有反应性或活性基团^[69],有文献报道的无盐染色交联剂主要包括 1,3,5-三丙烯酰胺六氢化均三嗪(FAP)、N,N-亚甲基二丙烯酰胺(MBA)、环氧类化合物、活化乙烯基化合物、多异氰酸酯类、三聚氯氰及其衍生物等非醛交联剂。虽然目前已成功合成了一些符合环保要求的无盐染色交联剂,但不同的交联剂其性能各异,并且存在染色品色光变化等问题,因此还未得到推广应用。

除了采用无盐交联剂外,用有机盐代替无机盐用于活性染料的染色也开始研究。较早使用 EDTA (乙二胺四乙酸钠) 作为活性染料的促染剂^[70],在此情况下虽然达到可降解的目的,但此类有机盐为强酸弱碱盐,碱性加速活性染料的水解,工艺难以控制。柠檬酸三钠具有较佳的促染效果,对环境友好,但其价格昂贵,不适合用于工业生产。最近有人用聚羧酸钠有机盐作为促染剂,研究了用聚丙烯酸钠(PA)和聚马来酸钠盐(PM)的混合物作为促染剂。聚羧酸盐毒副作用小,原料价廉易得,

在等当量钠离子浓度的条件下,其染色效果与氯化钠的效果相当,且染色牢度也未受到很大影响^[71, 72]。

综上所述,国内外研究者已对棉纤维低盐或无盐染色进行了广泛的研究,其中尤其关注棉纤维的阳离子改性,但到目前为止还都没有得到真正的推广应用。主要存在的问题体现在以下几个方面:

(1) 目前报道的一些阳离子改性剂的制备过程复杂,或者本身在制备过程中就产生了大量的污染,如聚乙烯胺的制备过程中,不管采用聚丙烯酰胺的霍夫曼降级重排,还是采用聚(N-酰基)乙烯胺的水解,都不可避免造成大量的污染;

(2) 一些高分子阳离子改性剂由于是线型大分子,如聚乙烯胺、壳聚糖、季铵盐型阳离子淀粉等,其水溶液的粘度较大,处理织物时易造成不匀,织物的匀染性和透染性明显下降,而且染料的染色牢度降低,造成染色后水洗过程中染料的脱落,增加废水中的染料,增加污染,违反了纺织生态学原则;

(3) 一些低分子阳离子化助剂改性处理的时间太长,需要较高的温度和强碱性条件。另外,低分子阳离子化助剂在与棉纤维反应的同时会发生水解,不仅造成浪费使成本增加,而且会增加污水处理负担,如提高污水的 AOX 值。

要解决这一问题,必须寻找到一种合适的阳离子改性剂,其必须满足的条件是:

- (1) 制备过程简单,在制备过程中不会对环境造成污染;
- (2) 阳离子改性剂本身具有环境友好性,能生物降解,对人体没有危害;
- (3) 水溶性好,溶液粘度低,能均匀地对棉纤维进行处理,保证染色的匀染性和透染性;
- (4) 阳离子改性剂的应用方法简单,可在现有的染色工艺中加以应用;
- (5) 高效性,即以较低的阳离子改性剂用量,实现较好的染色效果,降低应用成本。

1.3 棉纤维抗菌整理研究进展

天然棉制品虽然具有穿着舒适性、可再生性和生物可降解性等优点,但在服用过程中,因棉纤维具有较大的比表面积和较强的吸湿能力,棉制品极易附着微生物,并为其繁殖和传播创造条件,从而造成纤维强力的损伤、产生污点和褪色、产生令人不愉快的气味,甚至造成疾病的传播,影响人体的健康。因此在棉纤维改性研究中,另一个重要的研究方向就是实现棉纤维的抗菌性能,减少细菌对人体的侵害^[73]。

抗菌纺织品的开发通常有二种方法,即原液纺丝法和后整理法。原液纺丝法主要适用于合成纤维,不能用于棉、麻、丝、毛等天然纤维的抗菌加工,因此棉纤维的抗菌加工主要采用后整理法,即通过物理吸附或化学反应(共价交联、接枝、聚合和配位结合的方法)将抗菌整理剂吸附或固着在棉制品上^[74]。抗菌剂在棉纤维上的固着方

式,不仅影响了抗菌整理的耐久性,也决定了所需采用的抗菌整理方法。根据抗菌剂在棉纤维上吸附或固着方式的不同,可以采用的抗菌整理方法有浸渍法、轧蒸法、轧焙法等。

理想的抗菌整理剂必须符合下列基本要求:无毒,不引起皮肤过敏或不适,不影响纺织品性能或外观,能与常规加工工艺相容和一定的耐洗性。棉纤维的抗菌整理剂大致可以分为三大类,即无机抗菌剂、有机抗菌剂和复合抗菌剂。

1.3.1 无机抗菌剂

无机抗菌剂的抗菌机理主要是二种,一种是溶出机理,另一种是光催化作用产生活性氧机理。因此无机抗菌剂分为溶出型和光催化型。

溶出型无机抗菌剂的杀菌机理是:当微量金属离子接触到微生物的细胞膜时,因细胞膜带负电荷而与金属离子发生库仑吸引,使两者结合,导致金属离子穿透细胞膜,进入微生物内,与微生物体内蛋白质上的巯基发生作用,使蛋白质凝固,破坏微生物合成酶的活性,并可能干扰微生物 DNA 的合成,造成微生物丧失分裂繁殖能力而死亡。溶出型无机抗菌剂的主要品种包括以沸石、活性炭、羟基磷灰石等为载体的银、铜、锌等金属离子无机抗菌剂。光催化型无机抗菌剂的杀菌机理主要是基于光催化反应:当纳米无机抗菌剂受到紫外线照射时,可以分解出自由移动的带负电的电子(e^-)和带正电的空穴(h^+),电子使空气中的氧气还原成原子氧,空穴使空气中的水氧化成羟基自由基,生成的羟基自由基和原子氧具有很强的化学活性,能够氧化大多数致病细菌,生成 CO_2 和 H_2O ,从而在很短的时间内杀死细菌。光催化型无机抗菌剂的主要品种包括纳米 TiO_2 、 ZnO 和 SiO_2 等。

在无机抗菌剂中,银系抗菌剂极强的杀菌和抑制病原体的能力,以及良好的耐久性,已占据主导地位。在抗菌性能方面,当银离子的浓度为 10^{-6} 级时便具有一定的抑菌效果;在安全性方面,银为人体内的组织成分之一,用浓度很低的银离子处理后的细胞没有明显的细胞聚集、细胞变形、细胞溶解和 pH 值等的变化,可见少量的银离子对人体没有明显的伤害作用。因此将银系抗菌剂用于棉纤维的抗菌功能改性方面,具有足够的安全性,目前已有不少关于纳米银和纳米载银无机抗菌材料作为抗菌整理剂的研究报道^[75-76]。

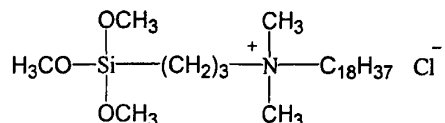
1.3.2 有机抗菌剂

有机抗菌剂的研究起步较早,制备工艺较成熟。有机抗菌剂的杀菌作用机理是:带有正电荷的有机分子链与细菌和霉菌的细胞膜表面阴离子结合或与巯基反应,从而破坏有害微生物细胞膜的组成,使其细胞内物质如: K^+ 、DNA、RNA 等泄漏,最终导致菌体死亡,从而起到抑菌、杀菌的目的。目前国内外研制的有机抗菌剂可以分为

天然和合成两类。

天然有机抗菌剂是人类最早使用的抗菌剂，它是从某些动、植物体内提取出的具有抗菌活性的高分子有机物。最常用的天然抗菌剂是壳聚糖及其衍生物。壳聚糖具有安全广谱的抗菌性能，但是壳聚糖只在酸性领域内显示出抗菌活性，为了更好的发挥壳聚糖的抗菌活性，研究人员开始对其进行改性，制备壳聚糖衍生物，如壳聚糖季铵盐衍生物 HTTC (N-(2-羟基)-丙基-三甲基氯化铵壳聚糖)，它是由缩水甘油三甲基氯化铵 (GTMAC) 与壳聚糖反应得到的^[77]。

合成型有机抗菌剂包括低分子有机抗菌剂和高分子有机抗菌剂。低分子有机抗菌剂主要有季铵盐、季磷盐、有机锡、卤代胺和双胍盐类等。目前国际上使用最广泛的是季铵盐类有机杀菌剂。如美国道康宁公司的 DC-5700，其活性成分的学名为 3-(三甲氧基硅烷基)丙基二甲基十八烷基氯化物[3-(Trimethoxyriyl) propyloctadecyl dimethyl ammonium chloride]，其结构式如下：



低分子杀菌剂虽然表现出杀菌速度快、抗菌效能高、颜色稳定性好等优异特性；但是也存在耐热性能差、容易在溶剂存在的环境下析出、在使用一段时间后会产耐药性等缺陷，并且分解产物常带有毒性。

高分子抗菌剂是近些年兴起的抗菌剂品种，目前研究和使用的集中于高分子季铵盐、季磷盐等。高分子抗菌剂主要是通过带官能团单体的聚合反应或以接枝的方式在高分子链上引入抗菌官能团而获得抗菌性能的。如季铵化聚乙烯胺 (QPEI)^[78]和超支化吉米奇 (Gemini) 季铵盐^[79]等。相对于低分子抗菌剂，高分子抗菌剂具有性能稳定，杀菌效果显著，不挥发，易于加工、贮存，不会渗入人或动物表皮的优点；虽然对它的研究还处于刚刚起步的阶段，但具有非常广阔的应用前景，近年来受到研究人员越来越多的重视。

1.3.3 复合抗菌剂

复合抗菌剂是将不同类型的抗菌剂简单混合或经化合制成的，通过它们之间的协同作用和优势互补，可大大提高抗菌剂的性能和适用范围。

将溶出型无机抗菌剂和光催化型无机抗菌剂复合，如何秀玲等^[80]以纳米级硅基氧化物为载体负载银离子制得纳米载银无机抗菌剂，经该抗菌剂整理的棉织物具有优异的耐洗涤性抑菌效果高效持久，对棉织物本身的性能没有大的影响。

将有机抗菌剂和无机抗菌剂复合，如关芳兰^[81]采用季铵盐型阳离子表面活性剂 1227 对壳聚糖载银抗菌剂进行改性来制备复合抗菌剂，对棉织物进行抗菌整理后，

取得了较好的效果。

归纳近几年来抗菌整理剂的研究和应用情况,可能看出目前抗菌整理剂的几个研究方向。一是研究广谱抗菌性能的高效抗菌整理剂;二是研究对人体无害、无过敏或不良反应的抗菌整理剂,如天然抗菌整理剂和高分子抗菌整理剂;三是研究整理工艺简单的抗菌整理剂;四是研究耐久性好的抗菌整理剂。

1.4 本课题的研究内容

本课题的研究内容就是根据棉纤维功能化改性的需要,制备一定结构的超支化聚合物 HBP-NH₂ 及其季铵盐 HBP-HTC,并将其应用于棉纤维的功能化改性,以提高棉纤维及其制品的染色性能和赋予其抗菌性能。具体的研究内容包括以下几个方面:

(1) HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的制备、表征与性能测试

制备端氨基超支化化合物的 HBP-NH₂ 及其季铵盐 HBP-HTC,并对其结构和性能进行表征与测试。采用 ¹HNMR、¹³CNMR、FTIR、GPC 等表征 AB₂ 和 AB₃ 单体、HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的分子结构与分子量分布;采用 TG 分析 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的热性能,并研究其溶解性能等。

(2) HBP-NH₂ 直接法改性棉织物 (HCF) 及其无盐染色性能

利用 HBP-NH₂ 与棉纤维大分子之间的氢键、范德华力、偶极力等使 HBP-NH₂ 吸附在棉纤维表面,实现棉纤维的阳离子改性。研究 HBP-NH₂ 改性工艺对棉织物无盐染色性能的影响;采用 K/S、匀染性测试 (S_λ)、色牢度测试、染色渗透性等研究 HBP-NH₂ 改性棉织物 (HBP-NH₂ treated cotton fabric, HCF) 的无盐染色性能;采用染色动力学、染色热力学、ζ 电位的测试等研究 HBP-NH₂ 改性棉织物的无盐染色机理。

(3) HBP-NH₂ 接枝法改性棉织物 (HGCF) 及其无盐染色性能

利用 HBP-NH₂ 表面丰富的氨基与选择性氧化棉织物纤维表面的醛基反应,得到 HBP-NH₂ 接枝法改性棉织物 (HBP-NH₂ grafted cotton fabric, HGCF),以进一步提高棉织物的无盐染色性能和提高 HBP-NH₂ 在棉织物表面的耐洗牢度。采用 FTIR 研究 HGCF 改性机理;测定 HCF 和 HGCF 表面吸附和接枝的 HBP-NH₂ 量;研究 HGCF 制备过程对棉织物无盐染色性能的影响;研究 HGCF 的无盐染色性能和 HGCF 的无盐染色机理。

(4) HBP-HTC 改性棉织物的抗菌性能

在研究 HBP-HTC 溶液抗菌性能基础上,将 HBP-HTC 应用于棉织物的抗菌整理,以提高棉织物的抗菌性能。以 *Escherichia coli* (ATCC8099) 和 *Staphylococcus aureus* (ATCC6538) 为例采用抑菌圈法、动力学研究和吸光光度法研究 HBP-HTC 溶液的抗菌性能;以 *Escherichia coli* 和 *Staphylococcus aureus* 为例采用振荡烧瓶法测试经

HBP-HTC 整理棉制品的抗菌性能、耐洗性能等。

(5) 基于 HBP-NH₂ 的棉纤维纳米银抗菌整理

采用端氨基超支化聚合物 (HBP-NH₂) 与硝酸银为原料, 制备纳米银胶体溶液, 并将其应用于棉织物的抗菌整理。采用透射电镜 (TEM)、激光粒径分布仪 (DLS) 和紫外分光光度计测定纳米银胶体溶液中纳米银形貌特征和粒径分布、紫外吸收曲线的变化规律及其稳定性等; 以 *Escherichia coli* 和 *Staphylococcus aureus* 为例研究基于 HBP-NH₂ 的纳米银胶体溶液的抗菌性能; 采用扫描电镜 (SEM) 观察棉织物表面纳米银的分布情况, 采用 XPS 分析棉织物表面纳米银的含量和化学状态, 采用 ICP 分析纳米银整理纺织品中银的含量; 以 *Escherichia coli* 和 *Staphylococcus aureus* 为例采用振荡烧瓶法测试经纳米银整理棉织物的抗菌性能, 并测定经纳米银整理棉织物的白度和耐洗性能等。

1.5 本课题的研究目的和意义

棉纤维是最具代表性的一种天然纤维, 棉纤维以其穿着舒适性、可再生性和生物可降解性等优点而倍受人们青睐; 超支化聚合物则因其新奇的结构、独特的性能和潜在的应用前景, 已成为新材料领域的一个热点。研究具有一定结构的超支化聚合物, 并将其应用于棉纤维的功能化改性, 其研究目的和意义有以下几个方面:

(1) 获得制备超支化聚合物 HBP-NH₂ 及其季铵盐 HBP-HTC 的成功工艺;

(2) 利用超支化聚合物 HBP-NH₂ 含有丰富氨基、亚胺基、叔胺基的特点, 对棉纤维直接改性或接枝改性, 实现棉纤维的阳离子化, 提高棉织物的活性染料染色性能, 甚至实现无盐染色, 降低印染污水中无机盐的含量, 减少环境污染; 利用超支化聚合物 HBP-NH₂ 优异的溶解性能, 实现了阳离子改性棉织物无盐染色的匀染性能;

(3) 利用端氨基超支化聚合物季铵盐 HBP-HTC 的抗菌性能, 对棉织物进行抗菌整理, 实现棉织物的抗菌性能;

(4) 以超支化聚合物 HBP-NH₂ 为吸附剂、还原剂、稳定剂制备稳定性较好的纳米银胶体溶液, 获得一种纳米银胶体溶液的简单制备方法; 并将该纳米银胶体溶液对棉织物进行抗菌整理, 实现棉织物的抗菌性能;

(5) 将超支化聚合物应用于棉纤维的功能化改性, 一方面拓宽了超支化聚合物的应用领域, 另一方面为棉纤维的功能化改性提供了一种新的思路。

第2章 HBP-NH₂和HBP-HTC的制备、

表征与性能测试

超支化聚合物因其独特的准球形分子结构和丰富的端基,表现出高溶解度、低粘度、高反应活性等许多线型聚合物所不具有的特殊性能;同时超支化聚合物的合成又往往采用一步法,不需繁琐耗时的纯化与分离过程,使得超支化聚合物在涂料、聚合物共混改性、药物缓释、导电材料和电致发光材料、纳米材料制备等领域显示出诱人的应用前景。然而在纺织加工领域,超支化聚合物的应用研究还鲜有报道,本课题试图制备具有一定结构的超支化聚合物,并应用于棉纤维的功能化改性,以拓宽超支化聚合物的应用领域,并为棉纤维的功能化改性提供新的思路。

端氨基超支化聚合物 HBP-NH₂ (超支化聚(酰-胺))具有典型的聚阳离子特征,应用于纤维素纤维的阳离子改性,可提高棉纤维活性染料的染色性能;将端氨基超支化聚合物季铵盐 HBP-HTC 应用于棉织物的处理,有望实现棉织物的抗菌性能。

相对于端羟基超支化聚合物的应用与研究而言,端氨基超支化聚合物的研究报道较少。Gao C.等^[82-83]研究并公开了一种端氨基超支化聚合物的制备方法,即采用丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)等含有双键并含有羧基或酯基的单体与乙二胺、二乙烯基三胺、三乙烯基四胺、四乙烯基五胺、五乙烯基六胺等多胺基化合物以1:100~100:1的摩尔比,于-50~100℃的温度下反应1小时至10天,再将上述所得的混合物升温至50~280℃,减压下继续反应30分钟至5天,制得超支化聚酰胺,所得聚合物含有大量端胺基。另计兵等^[84]以丁二酸酐和二乙基三胺为起始原料采用熔融缩聚法合成了端氨基超支化聚酰胺。然而这些端氨基超支化聚合物还处于研究阶段,目前还未见商品化的端氨基超支化合物。

李健婷等^[79]以十二叔胺、环氧氯丙烷为原料,在80℃反应4h先合成季铵盐,然后再在催化条件下,85℃反应8h聚合成超支化 Gemini 季铵。曾宏波等^[85]以双羟基或三羟基的叔胺为原料合成二官能度或三官能度卤代单季铵卤酸盐,然后以二氯甲烷作为萃取剂合成二官能度或三官能度卤代叔胺单体,最后加入沸石,加热回流反应,合成超支化聚季铵盐。这些超支化聚季铵盐的合成过程较为复杂,若采用端氨基超支化合物为母体,制备聚季铵盐,虽然属于边缘节点季铵化,但合成方法简单,产物也同样具备超支化聚合物与聚阳离子的双重特性。目前端氨基超支化聚合物的季铵盐 HBP-HTC 的研究还尚未见报道。

本课题以丙烯酸甲酯、二亚乙基三胺(二乙烯基三胺)和2,3-环氧丙基三甲基氯化铵为原料,制备了端氨基超支化聚合物及其季铵盐,并对其结构以及分子量分布

进行了表征，同时研究了其溶解性能和热性能等。

2.1 实验部分

2.1.1 实验材料

二亚乙基三胺，丙烯酸甲酯，甲醇，丙酮，无水乙醇，邻苯二甲酸二丁酯，硝酸，硝酸银，氯化钠，硫酸铁铵和硫氰酸钾，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；2，3-环氧丙基三甲基氯化铵（GTMAC），工业品，烟台市三贡化工有限公司。

2.1.2 试验方法

2.1.2.1 HBP-NH₂和HBP-HTC的合成

HBP-NH₂的合成：将52ml二亚乙基三胺置于250ml三口烧瓶中，冰水浴冷却，在N₂保护下，用恒压漏斗慢慢滴加43ml丙烯酸甲酯和100ml甲醇的混合溶液，滴加完毕后在常温下反应4h，得到淡黄色透明AB₃和AB₂型单体。然后转移至旋转蒸发器茄形烧瓶中，减压除去甲醇，升温至150℃继续减压反应4h，停止反应，得到粘稠淡黄色端氨基超支化聚合物HBP-NH₂。

HBP-HTC的合成：将端氨基超支化聚合物HBP-NH₂10g放入三口烧瓶中，加入一定量的水，搅拌溶解，然后向三口烧瓶中滴加含有2，3-环氧丙基三甲基氯化铵（GTMAC）的水溶液，控制GTMAC和HBP-NH₂的投料比为0.4:1~2.0:1，80℃搅拌反应5min，得到HBP-HTC水溶液。反应结束后，加入丙酮沉淀分离，沉淀产物用乙醇溶解，再次用丙酮沉淀分离，真空干燥，得淡黄色固体HBP-HTC，用于其结构与性能的测试。若HBP-HTC水溶液直接应用于棉织物的抗菌整理，则不需要丙酮的提纯。

2.1.2.2 HBP-NH₂和HBP-HTC的表征

(1) 红外光谱（FT-IR）分析

将干燥的AB₃和AB₂型中间单体、HBP-NH₂和HBP-HTC样品分别涂在单晶KBr表面，采用Nicolet 5700红外光谱仪（Nicolet，USA）进行傅里叶红外光谱分析。

(2) 核磁共振（¹HNMR和¹³CNMR）

将干燥的HBP-NH₂和HBP-HTC样品溶解在D₂O中，用Unity Ivova 300M核磁共振仪（Ivova，USA）测定样品的¹HNMR和¹³CNMR。

(3) 凝胶色谱（GPC）分析

Waters 600高效液相色谱仪（配Waters 2410紫外检测器，waters，USA），凝胶柱TSKgel2000 SW XL 300mm×7.8mm，磷酸盐缓冲液（pH=7.0）为流动相；检测波

长为 UV222nm; 流速 0.5ml/min; 柱温 30℃; 进样体积 10ul, 并用 Epower 数据处理软件计算样品分子量。

采用 Sigma 公司标准品为标准样: 细胞色素 C (cyochrome, MW12500)、杆菌酶 (bacitracin, MW1450)、乙氨酸-乙氨酸-酪氨酸-精氨酸 (MW451) 和乙氨酸-乙氨酸-乙氨酸 (MW189)。

2.1.2.3 佛尔哈德法测定 HBP-HTC 中季铵盐基团的含量

精确称取一定量干燥的 HBP-HTC 溶解于去离子水中, 转移至 250ml 容量瓶中, 稀释至满刻度并摇匀。用移液管准确吸取 50ml HBP-HTC 溶液于 250ml 锥形瓶中, 加入 5ml 硝酸溶液和 30ml 硝酸银溶液摇动至沉淀分层, 加入 5ml 邻苯二甲酸二丁酯, 摇动片刻。再加入 2ml 硫酸铁铵指示液, 用硫氰酸钾标准溶液滴定剩余的硝酸银, 至出现浅橙红色或浅砖红色为止。同时以 30ml 硝酸银溶液作空白试验。

HBP-HTC 中季铵盐基团的含量 X (mol/kg) 按下式计算^[86, 87]:

$$X = \frac{(V_0 - V_2) \times C \times 5}{W} \quad (\text{mol/kg}), \quad \text{式中:}$$

V₀-空白试验 (30ml 硝酸银溶液) 所消耗的硫氰酸钾滴定液的体积, ml;

V₂-滴定季铵盐溶液中剩余硝酸银所消耗的硫氰酸钾滴定液的体积, ml;

C-硫氰酸钾标准滴定液的标定浓度, mol/L;

W-端氨基超支化合物季铵盐重, g。

2.1.2.4 HBP-NH₂和 HBP-HTC 的性能测试

(1) 紫外吸收性能测试

将干燥的 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 样品分别溶解于水, 得到 1.5×10⁻⁴ g·ml⁻¹ 的水溶液, 采用 751MC 型紫外-可见分光光度计 (中国) 在 200-400nm 范围内测定其紫外吸收性能。

(2) 热性能测试

HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 样品的 TGA 采用 Diamond TG-DTA (Perkin-Elmer, U.S.) 热分析仪, 升温速度 10℃/min、50~500℃; 氮气气氛, 流量 20ml/min。

(3) 溶解性能测试

将干燥的 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 样品分别取少量溶解于去离子水、甲醇、乙醇、丙酮、二甲亚砜 (DMSO)、N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、苯和四氯化碳中, 考察其溶解性能。

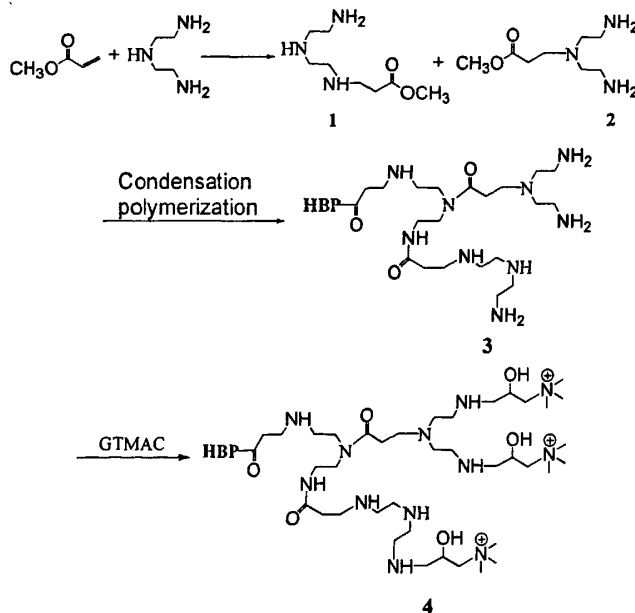
2.2 结果与讨论

2.2.1 HBP-NH₂和 HBP-HTC 的合成与表征

2.2.1.1 HBP-NH₂和 HBP-HTC 的合成路线

如 Scheme2-1 所示, 在常温下丙烯酸甲酯首先和二亚乙基三胺发生 Michael 加成反应, 得到淡黄色 AB₃ (1) 和 AB₂ (2) 型单体, 然后升温至 150℃, AB₃ 和 AB₂ 型单体发生缩聚反应, 得到粘稠淡黄色端氨基超支化聚合物 HBP-NH₂ (3)。

HBP-HTC (4) 的合成, 则以端氨基超支化聚合物 HBP-NH₂ 为母体, 加入缩水甘油三甲基氯化铵 (GTMAC), 发生接枝反应而得到, 由于超支化聚合物 HBP-NH₂ 表面含有丰富的端基, 反应活性较高, 80℃ 搅拌反应 5min, 即可完成反应得到 HBP-HTC 水溶液。得到的 HBP-HTC 水溶液若用于纺织品的加工, 则不需提纯处理; 若用于结构的表征和性能的检测, 则在反应结束后, 加入丙酮沉淀分离, 沉淀产物用乙醇溶解, 再次用丙酮沉淀分离, 真空干燥, 得淡黄色固体 HBP-HTC。



Scheme 2-1

2.2.1.2 HBP-NH₂和 HBP-HTC 的红外光谱分析

为了表征 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的合成过程和分子结构, 分别采用红外光谱 (FTIR)、核磁共振谱 (¹HNMR 和 ¹³CNMR) 进行分析。

图 2-1 为 AB₃ 和 AB₂ 型单体 (1 和 2)、HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的红外光谱图。三者的红外谱图基本相似, 典型的差别是在 AB₃ 和 AB₂ 型单体的红外谱图中存在

1728.8cm⁻¹ 的酯键 $\nu_{C=O}$ 特征吸收峰, 而在 HBP-NH₂ 红外谱图中, 在 1728.8cm⁻¹ 的酯键 $\nu_{C=O}$ 特征吸收峰完全消失, 可以推断, AB₂ 型单体中的酯键完全与氨基或亚胺基反应, 转变为酰胺键, 证明了 HBP-NH₂ 的合成。在 HBP-HTC 的红外谱图中, 1481.2cm⁻¹ 和 1098.6cm⁻¹ 分别对应于季铵盐侧链中 -CH₃ 的 δ_{C-H} 特征吸收峰^[88]和仲羟基 ν_{C-OH} 特征吸收峰。

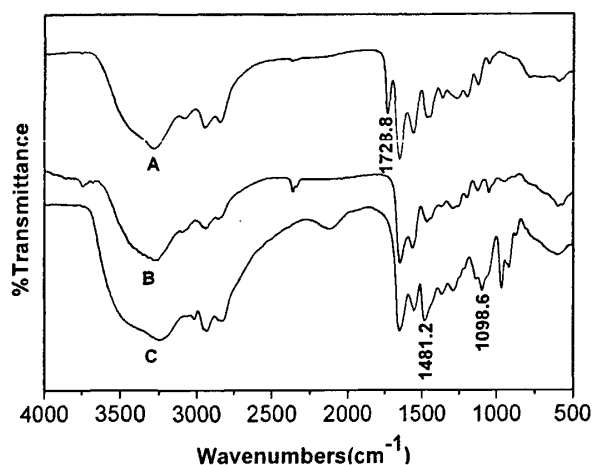


图 2-1 FTIR 光谱图 (A. AB₂ 和 AB₃ 型单体 B.HBP-NH₂ C.HBP-HTC)

Figure 2-1 FTIR spectra (A. AB₂ and AB₃ type monomer B.HBP-NH₂ C.HBP-HTC)

2.2.1.3 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的核磁共振谱分析

图 2-2、图 2-3 分别为 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的 ¹H NMR 谱图, 可以看出, 两者的 ¹H NMR 图相差很大, 在 HBP-HTC 的 ¹H NMR 图中, $\delta=3.1102$ 处出现了季铵盐支链 3 个甲基中 H 的强吸收峰, 而在 $\delta=4.1761$ 处出现了季铵盐支链 C₂ 位上 H 的吸收峰。

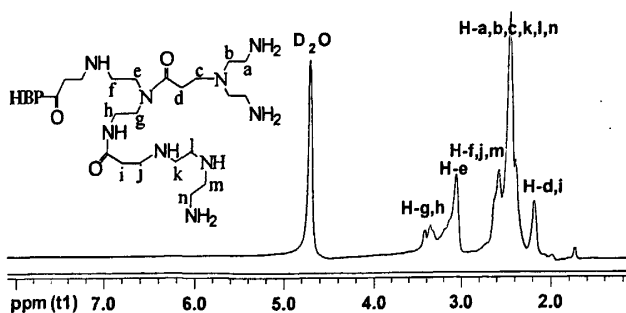


图 2-2 HBP-NH₂ 的 ¹H NMR 谱图

Figure 2-2 ¹H NMR spectrum of HBP-NH₂

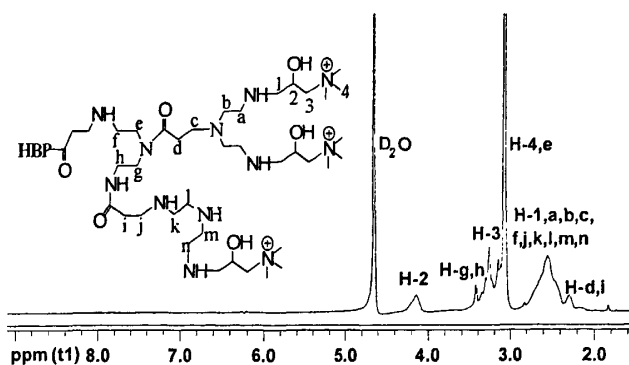
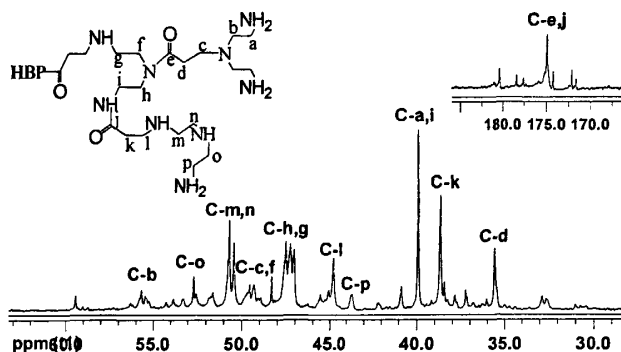
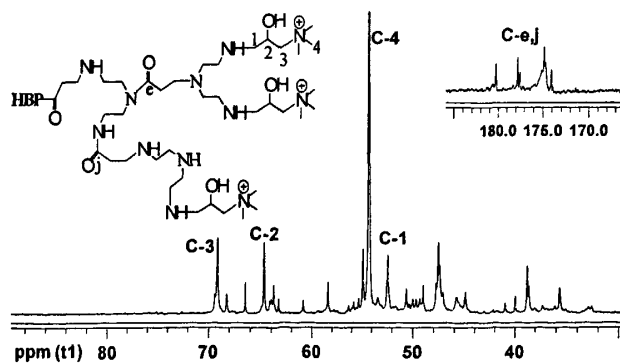
图 2-3 HBP-HTC 的 ¹H NMR 谱图Figure 2-3 ¹H NMR spectrum of HBP-HTC图 2-4 HBP-NH₂ 的 ¹³C NMR 谱图Figure 2-4 ¹³C NMR spectrum of HBP-NH₂图 2-5 HBP-HTC 的 ¹³C NMR 谱图Figure 2-5 ¹³C NMR spectrum of HBP-HTC

图 2-4 和图 2-5 分别为 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的 ¹³C NMR 谱图, 虽然接枝反应使 HBP-HTC 的 ¹³C NMR 谱图变得更加复杂, 但可以清楚的看到, $\delta=52.414$, 64.007 , 69.397ppm 分别对应于季铵盐侧链的 C₁, C₂ 和 C₃, 而 $\delta=54.286\text{ppm}$ 则与季铵盐氮上的三个甲基 C₄ 相对应^[89]。基于上述红外光谱和核磁共振谱的分析, 可以推断在

HBP-NH₂ 中的 N 上引入了羟丙基三甲基氯化铵盐侧链, 得到了季铵盐 HBP-HTC。

2.2.1.4 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的凝胶色谱分析

端氨基超支化聚合物 HBP-NH₂ 及其季铵盐 HBP-HTC 的分子量大小, 直接影响了它们的溶解性能和应用于棉纤维功能化改性时与纤维的亲合力。采用凝胶色谱 (GPC) 技术测定 HBP-NH₂ 和在不同 GTMAC~HBP-NH₂ 投料比时制备得到的 HBP-HTC 分子量分布情况, 结果如表 2-1。

表 2-1 端氨基超支化合物 (HBP-NH₂) 及其季铵盐 (HBP-HTC) 分子量

Feed weight ratio m(GTMAC):m(HBP-NH ₂)	HBP-NH ₂		HBP-HTC			
	-	0.4:1	0.8:1	1.2:1	1.6:1	2.0:1
M _p	7405	8161	9223	14030	25499	28359
M _w	7759	8247	9494	12223	13882	13672
M _n	2684	3011	3865	5356	4704	3757
Polydispersity index M _w /M _n	2.9	2.7	2.5	2.3	3.0	3.6

可以看出, 超支化聚合物 HBP-NH₂ 的质均分子量大约在 7759 左右; 当采用不同 GTMAC 和 HBP-NH₂ 投料比制备 HBP-HTC 时, 随着投料比的增加, HBP-HTC 的分子量逐渐增加, 当投料比达到 1.6:1~2.0:1 时, HBP-HTC 的分子量增加不明显, 说明接枝反应已基本完成; 当投料比达到 2.0:1 时, HBP-HTC 的质均分子量大约在 13672 左右。另外, 从 M_w/M_n 的比值可以看出, 制备得到的 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的多分散性指数较高, 分子量分布范围较宽, 这说明在 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的合成过程中, 反应具有较大的随机性。图 2-6 和图 2-7 分别是 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的 GPC 图, 从中也可以看出 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 较宽的分子量分布范围。

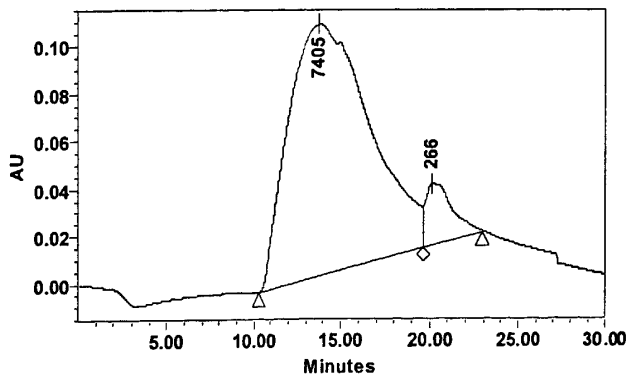


图 2-6 端氨基超支化聚合物 HBP-NH₂ 的 GPC 谱图

Figure 2-6 GPC curve of the amino-terminated hyperbranched polymer HBP-NH₂

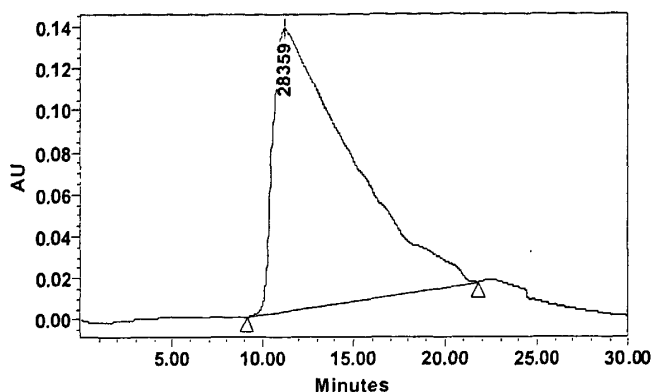


图 2-7 HBP-HTC 的 GPC 谱图

Figure 2-7 GPC curve of the HBP-HTC

2.2.1.5 HBP-HTC 中季铵盐基团含量的测定

通过测定聚合物溶液中氯离子的含量可以确定 HBP-HTC 中季铵盐基团的含量，并可评价 GTMAC 对 HBP-NH₂ 的接枝程度。目前，氯离子含量的测定方法主要有电位滴定法、莫尔法和佛尔哈德法。HBP-NH₂ 含有丰富的氨基，易与 Ag⁺ 形成络合物，从而消耗过量的 Ag⁺，影响测试结果。与电位滴定法和莫尔法相比，佛尔哈德法最大的优点是在酸性条件下进行滴定，在酸性条件下氨基以 -NH₃⁺ 形式存在，配位能力较弱，因而可以避免 HBP-NH₂ 中未反应的氨基以及溶液中其它弱酸根离子对滴定的干扰。

表 2-2 是采用不同 GTMAC 和 HBP-NH₂ 投料比制备所得 HBP-HTC 中的季铵基团摩尔浓度，可以看出，随着投料比的增加，HBP-HTC 中的季铵基团摩尔浓度逐渐增加，但当投料比达到 1.6:1~2.0:1 时，HBP-HTC 中的季铵基团摩尔浓度增加不明显，这一结果同样也说明了 GTMAC 对 HBP-NH₂ 的接枝已基本完成。因此，本课题将采用投料比为 2.0:1 时制备的 HBP-HTC 进行其性能和应用的研究。

表 2-2 HBP-HTC 中季铵盐基团的摩尔浓度

Table 2-2 Molar concentration of the quaternary ammonium salt group of the HBP-HTC

Feed weight ratio m(GTMAC):m(HBP-NH ₂)	HBP-HTC				
	0.4:1	0.8:1	1.2:1	1.6:1	2.0:1
Molar concentration of the quaternary ammonium salt group(mol/Kg)	1.66	2.45	3.03	3.41	3.68

2.2.2 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的性能测试

2.2.2.1 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的紫外吸收性能

图 2-8 为 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的紫外吸收光谱。可以看出在 200~350nm 之间有两个明显的相邻吸收峰，吸收峰分别在 222nm 和 299nm 左右。当 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的浓度仅为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 时，就能获得较强的紫外吸收能力。

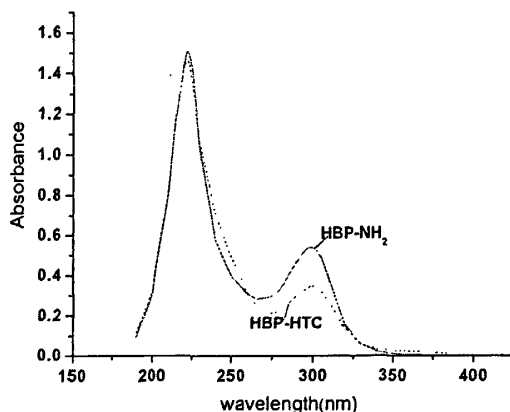


图 2-8 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的紫外吸收光谱 (浓度 $1.5 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$, 比色皿厚 1 cm)

Figure 2-8 Ultraviolet spectra of HBP-NH₂ and HBP-HTC in water (concentration $1.5 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$, cuvette thickness 1 cm)

2.2.2.2 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的热性能

图 2-9 是 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的 TGA 曲线。从图可以看出，HBP-NH₂ 的热分解温度在 206℃ 左右，HBP-HTC 的热分解温度在 234℃ 左右，说明 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 都有较好的热稳定性，能满足纺织加工的要求。

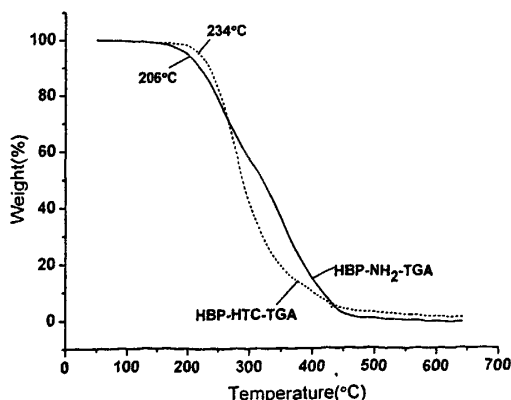


图 2-9 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的 TGA 曲线

Figure 2-9 TGA curves for HBP-NH₂ and HBP-HTC

2.2.2.3 HBP-NH₂和HBP-HTC的溶解性能

表 2-3 为 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 在不同溶剂中的溶解特性。从表中可以看出, HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 在甲醇、乙醇、DMSO、水等强极性溶剂中有很好的溶解性能, 但在丙酮、氯仿等有机溶剂中溶解性能极差。出现这种现象的原因主要是 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 具有高度支化的结构, 同时分别含有丰富的端氨基、亚胺基和羟丙基三甲基氯化铵盐侧链, 其溶解性能要优于分子量相近的线型大分子。另外, 由于 HBP-NH₂ 本身为粘稠液体, 在上述极性溶剂中的溶解速度较 HBP-HTC 慢, 升高温度可以加快溶解速度。由于 HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 特殊的三维支化结构, 两者的水溶液粘度远远低于其分子量相近的线形大分子。

表 2-3 HBP-NH₂ and HBP-HTC 的溶解性能

Table 2-3 Solubility of HBP-NH₂ and HBP-HTC

	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COCH ₃	DMSO	DMF	C ₆ H ₆	CCl ₄
HBP-NH ₂	+	+	+	-	+	-	-	-
HBP-HTC	+	+	+	-	+	-	-	-

Mark: +: soluble, -: insoluble

2.3 小结

(1) 以丙烯酸甲酯、二亚乙基三胺和 2, 3-环氧丙基三甲基氯化铵 (GTMAC) 为原料, 制备了一种水溶性端氨基超支化聚合物(HBP-NH₂)及其季铵盐(HBP-HTC);

(2) 超支化聚合物 HBP-NH₂ 的质均分子量大约在 7759 左右; 当采 GTMAC 和 HBP-NH₂ 投料比达到 2.0:1 时, HBP-HTC 的质均分子量大约在 13672 左右;

(3) HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 在 200~350nm 之间具有良好的紫外吸收性能, 吸收峰分别在 222nm 和 299nm 左右;

(4) HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 具有较好的热稳定性, 在水、甲醇、乙醇、DMSO 等强极性溶剂中有优异的溶解性能。

第3章 HBP-NH₂直接法改性棉纤维及其无盐染色性能

在棉纤维传统的染色工艺中,为了提高活性染料的上染率和固色率,必须加入大量的氯化钠或硫酸钠,且用量达30~150g/l。大量无机盐的使用,既无法降解也难以回收,对水质和土壤的负面影响极大。超滤技术虽能很好地去除回用水中的无机盐,但成本太高,很多企业还无法承受。为了实现无盐染色工艺或降低无机盐的用量,国内外在新型低盐活性染料、纤维素纤维的阳离子改性和无盐染色交联剂等方面进行了广泛的研究,但低盐染料色谱不齐、阳离子改性纤维素纤维工艺复杂和染色不均等问题限制了它们在实际生产中的运用。

端氨基超支化合物(HBP-NH₂)是一种分子结构既不同于线型高分子聚合物,又不同于一般小分子化合物的准球型结构聚合物,HBP-NH₂的分子表面含有极其丰富的氨基、亚胺基和叔胺基,不仅赋予其优异的溶解性能,同时也赋予其典型的聚阳离子特征。若将其应用于棉织物的阳离子改性,改性后的棉织物由于纤维表面含有大量的氨基、亚胺基和叔胺基,在染浴中可改变纤维表面的电荷分布,促进负荷性的活性染料离子由染浴转移到织物,从而提高棉纤维的染色性能,甚至实现无盐染色,减少印染废水中无机盐含量,具有一定的环保意义。同时由于HBP-NH₂的优异溶解性能,有利于改性棉纤维表面电荷分布的均匀性,从而实现活性染料染色的匀染性能。

HBP-NH₂对棉纤维的直接改性,即利用HBP-NH₂与棉纤维分子之间的氢键、范德华力、偶极力等使HBP-NH₂吸附在棉纤维表面,实现棉纤维的阳离子改性,改变棉纤维表面的电荷分布,提高棉纤维的活性染料染色性能。本章主要探讨HBP-NH₂直接法改性棉织物(HCF)改性工艺、活性染料染色性能和染色机理等。

3.1 实验部分

3.1.1 实验材料

端氨基超支化合物(HBP-NH₂)(制备方法见2.1.2.1);

纯棉漂白布(CF)(120g/m²),中国华芳集团提供;

氯化钠,碳酸钠(以上试剂均为AR级);纺科素系列活性染料(活性紫A-5RV,活性艳黄A-4GLN,活性红AEF,活性藏青A-GD,活性大红A-EF,活性橙A-2RLN),上海纺科化工有限公司提供。

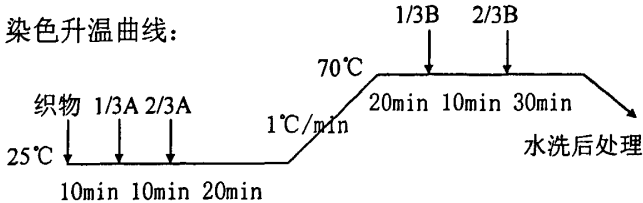
3.1.2 试验方法

3.1.2.1 HBP-NH₂直接法改性棉织物(HCF)制备方法

配制浓度为 0~25g/l 的 HBP-NH₂ 水溶液, 在 20~90℃, 采用浸渍法对棉织物处理 5~180min 后, 然后直接用于活性染料染色或经水洗后用于活性染料染色。

3.1.2.2 活性染料染色工艺

活性染料 X 用量 2.0% (o.w.f), 染色温度 25℃, 浴比 1: 50, 染色时间 40min; CF 传统有盐染色时加入 NaCl 60g/l, HCF 无盐染色则不加 NaCl; 固色温度为 60℃, 固色时加入无水 Na₂CO₃ 20g/l, 固色时间 40min。然后水洗后处理: 加入 3g/l 的皂片, 在 95℃煮 5min, 水洗后晾干。



在研究染色热力学和染色动力学时, 以活性艳黄 A-4GLN 为例, 染料用量为 1.0% (o.w.f), 不加无水 Na₂CO₃ 固色。

3.1.2.3 织物表面色深(K/S)值

染样表面色深(K/S)采用 Ultrascan XE 测色仪(美国 HunterLab 公司)测量, D₆₅光源, 10°视野, 试样折叠四层。

3.1.2.4 织物匀染性能测试

采用 UltraScanXE 型测色仪, 分别测试各染样布面上随机 20 个点的表面色深(K/S)值, 然后按照公式(3-1)和(3-2)计算和评价各染样的匀染效果^[90]。

$$\sigma_{(\lambda)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(K/S)_{i,\lambda} - \overline{(K/S)}_{\lambda}]^2}{n-1}} \quad (3-1)$$

$$\overline{(K/S)}_{\lambda} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (K/S)_{i,\lambda} \quad (3-2)$$

其中 λ 是指染料的最大吸收波长, $(K/S)_{i,\lambda}$ 是染样布面上随机点的表面色深(K/S)值, $\overline{(K/S)}_{\lambda}$ 是染样布面上随机 20 个点的表面色深(K/S)值的平均值, $\sigma_{(\lambda)}$ 是染样布面上随机 20 个点的表面色深(K/S)值的标准偏差, $\sigma_{(\lambda)}$ 值越小, 则意味着染样的

匀染性能越好。

3.1.2.5 染色牢度试验

耐摩擦色牢度的测试方法：采用 LFY-304 织物耐摩擦色牢度试验仪（山东纺织科学研究院）按国标 GB/T 3920-97 测试方法进行；

耐洗色牢度的测试方法：采用 SW-12A 型耐洗色牢度试验机（无锡纺织仪器厂）按国标 GB/T 3921-97（方法三）测试方法进行。

3.1.2.6 HCF 染色色光变化测试

HCF 染色色光变化采用 Ultrascan XE 测色仪测量所得的 L*、a*、b* 值和吸收曲线来表示，10° 视野，D65 光源，试样折叠四层。

3.1.2.7 棉织物 ζ 电位的测定

分别取 CF 和 HCF 各 0.5g，剪成 1mm 的细小纤维，用 0.001M KCl 溶液将纤维配制成 0.05% 的溶液，然后调成不同 pH 值，超声波搅拌 10min，取少量用 JS94H 微电泳仪（中晨仪器公司，上海）测定其 zeta 电位 (ζ)。

3.1.2.8 透染性能测试

将改性棉纤维和未改性棉纤维采用活性大红 A-EF2.0% (o.w.f) 染色后，用 Y172 型纤维切片器（哈氏切片器）进行纤维截面切片，然后采用偏光显微镜（Leica，德国），放大 800 倍观察 HCF 的透染性能。

3.2 结果与讨论

3.2.1 HBP-NH₂ 直接法棉织物改性工艺

HCF 的染色性能主要与吸附在棉织物表面 HBP-NH₂ 的量有关，HBP-NH₂ 的吸附量越多，越有利于提高棉织物的活性染料染色性能。以活性艳黄 A-4GLN 无盐染色为例讨论在棉织物浸渍法直接改性工艺中 HBP-NH₂ 水溶液的温度、浓度、浸渍时间以及水洗等因素对 HCF 活性染料染色 K/S 值的影响，以获得最佳的 HBP-NH₂ 棉织物直接法改性工艺。

3.2.1.1 HBP-NH₂ 水溶液浓度的影响

配制浓度为 0~25g/l 的 HBP-NH₂ 水溶液，在常温下，采用浸渍法对棉织物处理 120min，然后经水洗后，采用 2.0% (o.w.f) 活性艳黄 A-4GLN 无盐染色，测试染样的 K/S 值，考察 HBP-NH₂ 水溶液的浓度对 HCF 活性染料染色性能的影响。结果如图 3-1 所示。

可以看出，CF 活性艳黄 A-4GLN 无盐染色后，其得色量仅为 4.078，但采用

HBP-NH₂水溶液改性处理后,棉织物的染色性能明显提高,即使当HBP-NH₂水溶液的浓度仅为0.4 g/l时,HCF染色后得色量也提高到7.52。随着HBP-NH₂水溶液浓度的提高,HCF的染色性能进一步提高,这可能与棉织物表面HBP-NH₂吸附量的提高有关,但当HBP-NH₂水溶液的浓度达到2g/l时,HCF的染色性能提高不明显。这些结果可以说明,一方面超支化聚合物HBP-NH₂对棉纤维具有一定的亲和力,在水溶液中能主动吸附至棉纤维的表面;另一方面对超支化聚合物HBP-NH₂在棉纤维表面的吸附量有限,当吸附量达到一定程度时,吸附即达到平衡。因此采用提高HBP-NH₂水溶液浓度的方法来提高HBP-NH₂在棉纤维表面的吸附量效果不明显,由此在HBP-NH₂棉织物直接法改性工艺中,选择HBP-NH₂浓度为2g/l。

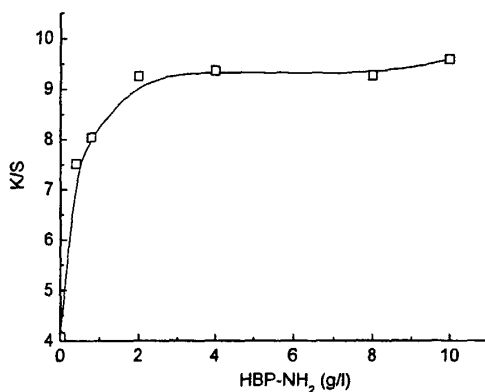


图 3-1 HBP-NH₂水溶液浓度对HCF染色K/S值的影响

Figure 3-1 Effect of the concentration of HBP-NH₂ aqueous solution on K/S values of the HCFs

3.2.1.2 浸渍时间的影响

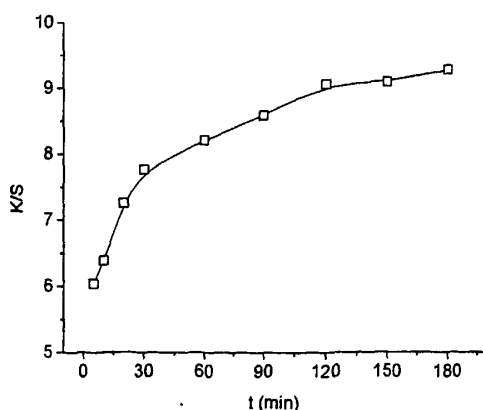


图 3-2 浸渍时间对HCF染色K/S值的影响

Figure 3-2 Effect of the treated time on K/S values of the dyed HCFs

配制浓度为2g/l的HBP-NH₂水溶液,在常温下,采用浸渍法对棉织物处理5~180min,然后经水洗后,采用2.0% (o.w.f)活性艳黄A-4GLN无盐染色,测试染样

的 K/S 值，考察浸渍时间对 HCF 活性染料染色性能的影响。

图 3-2 是浸渍时间对 HCF 活性染料染色性能的影响。可以看出，随着浸渍时间的增长，HCF 的染色性能逐渐提高，当浸渍时间达到 120min 后，HCF 染色性能的提高变化不明显，这说明 HBP-NH₂ 在棉织物表面的吸附过程达到平衡需要一定的时间，在常温下，达到平衡的时间大约为 120min，因此在 HBP-NH₂ 棉织物直接法改性工艺中，选择浸渍时间为 120min。

3.2.1.3 浸渍温度的影响

分别在 20℃、60℃和 90℃，将棉织物在浓度为 2g/l 的 HBP-NH₂ 水溶液中浸渍处理 120min，然后经水洗后，采用 2.0% (o.w.f) 活性艳黄 A-4GLN 无盐染色，测试染样的 K/S 值，考察浸渍温度对 HCF 活性染料染色性能的影响。

表 3-1 为在三种温度条件下改性处理后 HCF 活性染料染色后的 K/S 值，可以看出，在 20℃改性处理的 HCF 获得了最高的 K/S 值，说明在此条件下 HCF 表面吸附的 HBP-NH₂ 的量最多。然而升高温度却不利于 HBP-NH₂ 在棉织物表面的吸附，不利于提高棉织物的染色性能。这可能是 HBP-NH₂ 对棉织物的吸附主要依靠 HBP-NH₂ 与棉纤维分子之间的氢键、范德华力、偶极力，这种吸附过程是物理吸附，是一个放热过程，升高温度反而会降低 HBP-NH₂ 在棉织物表面的吸附量。因此 HBP-NH₂ 棉织物直接法改性工艺，选择在常温下进行。

表 3-1 浸渍温度对 HCF 染色 K/S 值的影响

Table 3-1 Effect of the treated temperature on K/S values of the dyed HCFs

	Temperature (°C)		
	20	60	90
K/S	9.58	8.46	7.57

3.2.1.4 改性后水洗的影响

在常温下，将棉织物在 2g/l 的 HBP-NH₂ 水溶液中浸渍处理 120min，然后直接或经水洗后采用 2.0% (o.w.f) 活性艳黄 A-4GLN 无盐染色，测试染样的 K/S 值，考察 HCF 在染色前是否水洗对染料得色量和匀染性能的影响，结果如表 3-2。

可以看出，未经水洗的 HCF 染色后 K/S 值明显低于水洗后再染色的 HCF，而且匀染性也较差。其原因有二个方面，一是经改性处理的棉织物表面含有部分未能与织物紧密结合 HBP-NH₂，在染色过程中部分脱落，吸附染料并沉淀下来，导致溶液中染料浓度下降，染色后织物的 K/S 值较低；另一个方面是由于经改性处理的棉织物表面还存在部分即将脱落的 HBP-NH₂，导致染料吸附不均匀并最终导致染色不匀。在实验过程中还发现，当采用较低浓度 HBP-NH₂ 溶液处理时，若不进行水洗，对染色性能影响较小，但采用较高浓度 HBP-NH₂ 溶液处理时，若不进行水洗，对染色性能影响较明显。因此，为了保证棉织物的较高得色量和匀染性能，HCF 染色前必须

经过水洗，以去除部分未与织物紧密结合的 HBP-NH₂。

表 3-2 改性后水洗对 HCF 染色 K/S 值的影响

Table 3-2 Effect of washing with tap water after pretreatment on K/S values of the dyed HCFs

	K/S	Levelness $\sigma(\lambda)$ ($\lambda=425\text{nm}$) [*]
Washed	9.25	0.1158
Unwashed	5.88	0.1765

注: *—— $\sigma(\lambda)$ 值越小, 匀染性越好。

综上所述, 合适的 HBP-NH₂ 直接法棉织物改性工艺为: 在常温下, 将棉织物在 2g/l HBP-NH₂ 水溶液中浸渍处理 120min, 然后经水洗后即得 HBP-NH₂ 直接法改性棉织物。

3.2.2 HCF 染色性能研究

为了探讨 HCF 的染色性能, 采用上述 HBP-NH₂ 直接法改性工艺对棉织物进行改性处理, 然后采用活性染料染色, 并与 CF 进行比较, 研究其活性染料上染性能、染料的适用性、染色牢度和匀染性能等。

3.2.2.1 HCF 的上染性能

将 HCF 和 CF 用 2% owf 活性大红 A-EH 在不同条件下进行染色试验 (竞染法染色, 即将 HCF 和 CF 试样放在同一染浴中进行染色)。染色后测定织物的表面色深 (K/S) 值, 结果如图 3-3 所示。

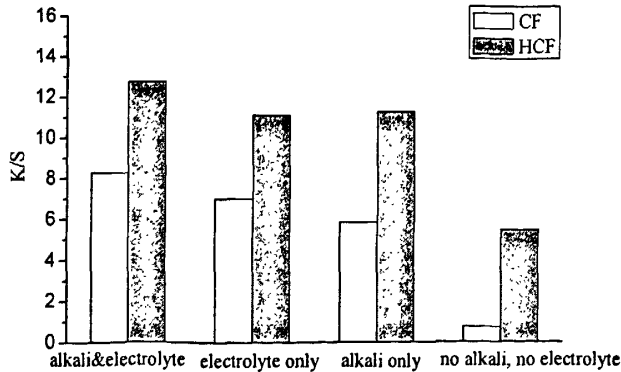


图 3-3 HCF 和 CF 的上染性能 (2% owf 活性大红 A-EH)

Figure 3-3 Dyeing behaviour of HCFs and CFs with 2% owf Facozol Reactive Brilliant red A-EF

可以看出, 经 HBP-NH₂ 改性处理的棉织物都获得了相对较高的 K/S 值。对于 CF 来讲, 当染浴中不加 NaCl 和 Na₂CO₃ 时, 织物的 K/S 值最低, 当染浴中缺少 NaCl 或 Na₂CO₃ 时, 织物的 K/S 值下降, 可见在常规染色过程中 NaCl 和 Na₂CO₃ 的重要性。

对于 HCF 来讲, 当染浴中 NaCl 和 Na₂CO₃ 同时存在时, 织物获得了最高的 K/S 值, 而当染浴中缺少 NaCl 或 Na₂CO₃ 时, 织物的 K/S 值下降, 但比 CF 在染浴中 NaCl 和 Na₂CO₃ 同时存在时获得的 K/S 值高。可见 HBP-NH₂ 对棉织物的改性处理, 能显著提高织物的上染性能。考虑到 Na₂CO₃ 的作用主要是调节染浴的 pH (10.5) 以确保活性染料与纤维的反应, 可以设想在染浴中若减少或不用 NaCl, HCF 同样有可能获得满意的染色效果, 甚至实现无盐染色。

3.2.2.2 HCF 无盐染色的适用性

选择不同的活性染料对 HCF 和 CF 进行无盐染色和传统有盐染色试验, 测试染料表面色深 (K/S) 值如表 3-3 所示。结果表明, 对于选择的六种活性染料来讲, 当采用传统有盐染色或无盐染色时, HCF 与 CF 相比, 染料上染性能均有显著提高。这也说明了采用 HBP-NH₂ 对棉织物直接法改性可以提高棉织物的活性染料染色性能。将 HCF 无盐染色结果与 CF 传统有盐染色结果相比, 可以看出, 部分活性染料对 HCF 无盐染色后取得了和 CF 传统有盐染色相似或更高的得色量, 但部分活性染料对 HCF 无盐染色后还不能达到 CF 传统有盐染色的效果, 这说明棉织物的 HBP-NH₂ 直接法改性, 可适用于部分活性染料的无盐染色。

表 3-3 HCF 不同活性染料无盐染色性能

Table 3-3 The salt-free dyeing behaviour of the HCFs with various reactive dyes

Dyestuff	K/S			
	CF		HCF	
	Salt-free dyeing	Conventional dyeing	Salt-free dyeing	Conventional dyeing
Reactive Violet A-5RV	1.05	1.44	1.94	2.18
Reactive Navy Blue A-GD	3.40	6.55	7.76	7.98
Reactive Brilliant yellow A-4GLN	2.60	7.19	9.11	10.18
Reactive Brilliant Red A-EF	7.36	10.11	11.48	11.45
Reactive Red AEF	2.19	4.58	3.53	5.43
Reactive Deep Blue A-2GLN	8.48	10.58	10.17	11.35

3.2.2.3 HCF 的染色牢度

为了探讨 HBP-NH₂ 改性处理对棉织物活性染料染色后色牢度的影响, 选择了活性紫 A-5RV, 活性藏青 A-GD, 活性大红 A-EF, 活性艳黄 A-4GLN 等四种活性染料对 HCF (无盐染色) 和 CF (常规条件染色) 进行染色, 并测试其耐摩擦色牢度和耐水洗色牢度, 结果如表 3-4。可以看出 HCF 染色牢度与 CF 染色牢度相当。实现 HCF 良好的染色牢度的可能原因: 一方面 HCF 在染色前进行水洗时, 已将未固着部分去除, 剩余部分则由于 HBP-NH₂ 与棉织物具有一定的结合力, 不易在洗涤过程中脱落;

另一方面 HBP-NH₂ 本身具有聚阳离子特征,对负荷性活性染料具有一定的固色作用,从而保证了染色织物的色牢度。

表 3-4 HCF 和 CF 染色色牢度

Table 3-4 Fastness properties of the CFs and HCFs

Dyestuff	Cotton fabrics	Rubbing fastness		Washing fastness	
		Dry	Damp	Fading	Staining
Reactive Violet A-5RV	CF	4~5	3~4	4~5	4
	HCF	4~5	4	4~5	4
Reactive Navy Blue A-GD	CF	4	3	4~5	4~5
	HCF	4	3~4	4~5	4~5
Reactive Brilliant Red A-EF	CF	4	3~4	4~5	4
	HCF	4	3~4	4~5	3~4
Reactive Brilliant yellow A-4GLN	CF	4	4	4~5	4
	HCF	4	3~4	4~5	3~4

3.2.2.4 HCF 的匀染性

表 3-5 为 HCF (无盐染色) 和 CF (常规条件染色) 的匀染性能测试结果,可以看出 HCF 活性无盐染料染色可获得与 CF 相当的匀染性能。

表 3-5 HCF 和 CF 染色的匀染性能

Table 3-5 Levelling properties of the CFs and HCFs

Dyestuff	Levelling properties of the cotton fabrics	
	$(\sigma_{(\lambda)})$	
	Untreated	Treated
Reactive Violet A-5RV	0.0984	0.1025
Reactive Navy Blue A-GD	0.2190	0.2120
Reactive Brilliant Red A-EF	0.2305	0.0924
Reactive Brilliant yellow A-4GLN	0.1098	0.1021

注: *—— $\sigma_{(\lambda)}$ 值越小,匀染性越好。

HCF 具有良好匀染性能的原因主要是 HBP-NH₂ 具有特殊的不规则三维树状分支结构,分子间不易与线性高分子一样发生纠缠,再加上表面丰富的端氨基,赋予了端氨基超支化聚合物优异的溶解性能。在对棉织物处理时,不需要添加渗透剂就可以均匀地向纤维内部渗透,同时保证在纤维表面形成丰富和均匀的氨基、亚胺基和叔胺基。另一方面,在染色前水洗 HCF 去除了未固着的成份,避免了在染色过程中脱落的 HBP-NH₂ 对染料产生吸附和沉降作用,从而避免了染色不匀和染料的浪费。

3.2.2.5 HCF 无盐染色渗透性观察

染料的渗透性直接影响染色纤维的应用性能,图 3-4 为 800 倍光学显微镜下

Reactive Brilliant red A-EF 有盐和无盐染色的切片图。从图中可以清楚地看到, HCF 无盐染色纤维细胞内部已经着色, 说明使用 HBP-NH₂ 对棉纤维改性不影响染料的渗透性。另外切片图显示无盐染色纤维细胞内红色稍深, 这可能是染料固色率提高了的结果。

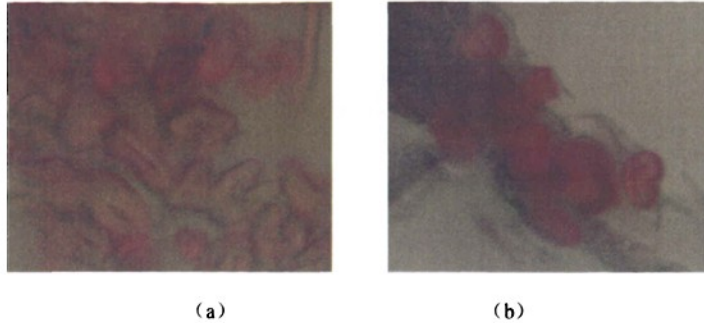


图 3-4 HCF 和 CF 染色的切片图比较 (a) CF, (b) HCF

Figure 3-4 Cross-sections of the dyed HCF and CF (a) CF, (b) HCF.

3.2.2.6 HCF 无盐染色色光的变化

将 HCF 采用活性艳黄 A-4GLN 无盐染色后与 CF 有盐染色结果相比较(表 3-6), 考察其色光的变化。

表 3-6 有盐和无盐染色试样 L*、a*、b*值的比较

Table 3-6 Comparison of L*, a*, b* of the dyes cotton in conventional and salt-free dyeing

	K/S	L*	a*	b*	C
CF/normal dyeing	7.88	88.08	-5.11	85.04	85.19
HCF /salt-free dyeing	9.30	86.72	-2.70	83.14	83.19

注: 其中 L*表示明度, a*表示红度-绿度, b*表示黄度-蓝度。

通过 a*、b*值可以计算出样品的彩色度 $C = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ 。以传统有盐染色为标准, 无盐染色 K/S 值升高, 得色量增加; L*变化不大, a*、b*和 C 值略有降低, 表示无盐染色纤维颜色变暗, 彩色度略有下降; 另外从图 3-5 也可以看出 HCF 无盐染色吸收峰的形状发生了一些微小的变化。可见采用 HBP-NH₂ 对棉织物阳离子改性会对棉织物活性染料染色的色光产生一定的影响, 但影响很小。

综上所述, 采用 HBP-NH₂ 直接法改性棉织物可以明显提高棉织物的活性染料染色性能, 对于部分活性染料来讲, 可以实现无盐染色; 与 CF 活性染料有盐染色相比, HCF 获得了满意的色牢度、匀染性能和透染性能; HBP-NH₂ 的应用对棉织物活性染料染色色光略有影响。

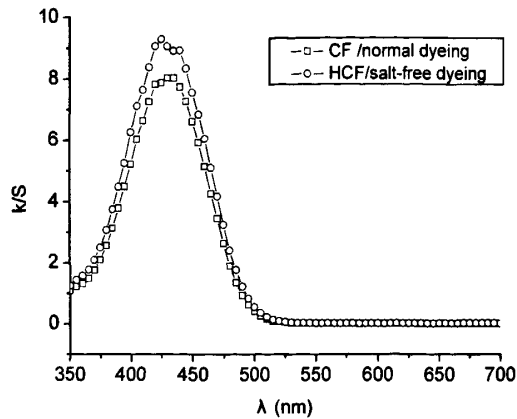


图 3-5 HCF 无盐染色对色光的影响

Figure 3-5 Hue changes on HCF dyed in salt-free dyeing

3.2.3 HCF 无盐染色机理

3.2.3.1 HCF 表面 ζ 电位的测试

zeta 电位 (ζ) 通常用来表征溶液中胶体颗粒表面电荷性质。测试纤维表面的 zeta 电位可以说明 HBP-NH₂ 对棉织物改性前后纤维表面所带电荷的变化情况, 从而可以进一步研究 HCF 在进行染色时与活性染料分子之间的相互作用。

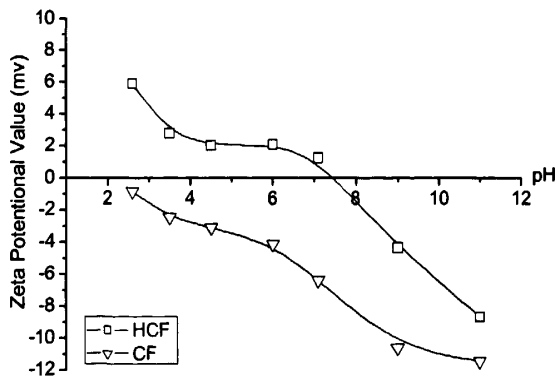
图 3-6 CF 与 HCF 纤维表面 ζ 电位

Figure 3-6 Zeta potential values of the CF and HCF

Zeta 电位测试结果表明 (图 3-6), 在不同 pH 值水溶液中 CF 纤维表面的 zeta 电位 (ζ) 均为负, 而 HCF 纤维表面 zeta 电位大大提升, 酸性和中性条件下为正, pH 值达到 7.5 左右, ζ 电位变为负值, 但仍高于同等 pH 值条件下 CF 纤维表面的 zeta 电位。通常染色都是在接近中性条件下进行, 因此 zeta 电位的提升大大降低了负荷性活性染料与纤维之间的电荷排斥, 有利于活性染料在织物上的吸附, 从而提高了活性染料与纤维反应固色的机会, 提高了上染性能。

HCF 纤维表面 zeta 电位的改变, 归因于棉织物表面吸附的端氨基超支化聚合物 HBP-NH₂, 虽然吸附的量较为有限, 但 HBP-NH₂ 特殊的结构赋予其表面极其丰富的氨基、亚胺基和叔胺基, 在中性或偏酸性溶液中, 容易吸附 H⁺而带正电荷, 从而改变了棉织物纤维表面的 zeta 电位。

3.2.3.2 HCF 活性染料染色热力学

配制不同浓度的活性艳黄 A-4GLN 染液, 分别在 25°C 和 60°C 对 HCF 进行染色(不加促染剂 NaCl), 为使染色达到平衡, 染色时间为 3h。按照文献^[91-92]方法测试和计算染色平衡时织物上和染浴中的染料浓度 [D]_f 和 [D]_s。

其中上染百分率 (C_f%) 的测定, 采用残液法, 染液的吸光度用 751MC 型可见紫外分光光度计(上海分析仪器, 中国)在 426nm 处测定。按公式 (3-3) 计算上染百分率, 式中 A₀ 和 A₁ 分别为染色原液和残液的吸光度。

$$C_f\% = 100 \times \frac{A_0 - A_1}{A_0} \quad (3-3)$$

染色平衡时, 织物上和染浴中的染料浓度 [D]_f 和 [D]_s 分别根据公式 (3-4) 和 (3-5) 计算, 其中 [D]₀ 为染浴中染料的初始浓度 (mg/l), [D]_f 和 [D]_s 分别为染色平衡时织物上的染料浓度 (mg/g) 和染浴中的染料浓度 (mg/l), V 为染液体积 (ml), W 为纤维的质量 (g)。

$$[D]_f = \frac{[D]_0 \cdot C_f\% \cdot V}{1000 \cdot W} \quad (3-4)$$

$$[D]_s = [D]_0(1 - C_f\%) \quad (3-5)$$

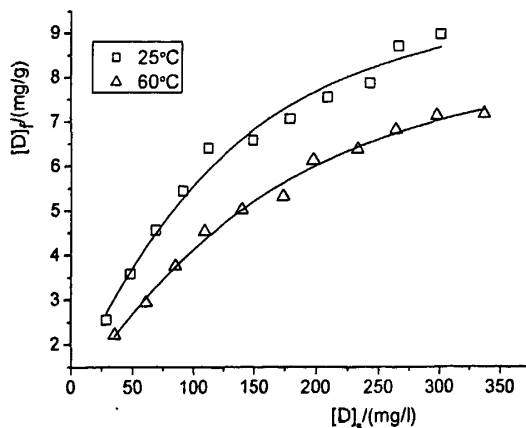


图 3-7 活性艳黄 A-4GLN 在 HCF 上的吸附等温线

Figure 3-7 Adsorption isotherms for Reactive Brilliant Yellow A-4GLN on HCF in the absence of the electrolyte

以纤维与染浴两相中的染料浓度作吸附等温线(图 3-7), 并分别用两者倒数和对

数作图,以观察活性染料在 HCF 上的吸附类型,结果发现两者倒数 $1/[D]_e$ 与 $1/[D]_f$ 呈线性关系(图 3-8),说明 HCF 对活性艳黄 A-4GLN 的吸附符合 Langmuir 模型。这与 HCF 表面端氨基超支化合物带有丰富的氨基、亚胺基和叔胺基有关,在染液中这些胺基可以吸附染液中的 H^+ 而带正电荷,在活性染料的上染过程中,可以与活性染料以离子键的方式产生吸附;同时 HCF 对活性艳黄 A-4GLN 的 Langmuir 吸附模型与 ζ 电位测试结果也是一致的。

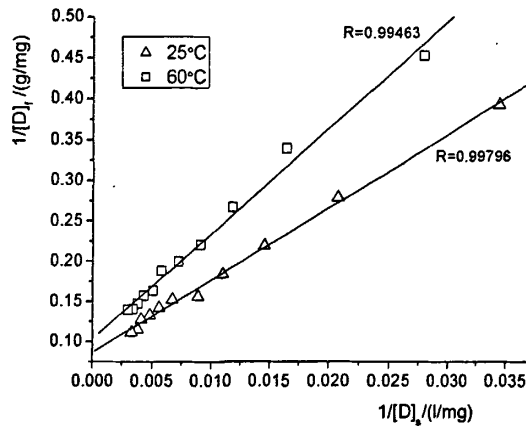


图 3-8 活性艳黄 A-4GLN 在 HCF 上吸附等温线的倒数关系

Figure 3-8 Reciprocal adsorption isotherms for Reactive Brilliant Yellow A-4GLN on HCF in the absence of the electrolyte

即在图3-8中,直线的斜率为 $\frac{1}{K[S]}$, 截距为 $\frac{1}{[S]}$,

则在25°C时, $\frac{1}{K[S]}=8.9962$, $\frac{1}{[S]}=0.0866$, 则 $K=0.00961/\text{mg}=9.61 \text{ l/g}$, $S=11.55\text{mg/g}$

在60°C时, $\frac{1}{K[S]}=13.0496$, $\frac{1}{[S]}=0.1035$, 则 $K=0.007931/\text{mg}=7.93 \text{ l/g}$, $S=9.66\text{mg/g}$

因此在25°C时, Langmuir 吸附常数 K 为 9.61 l/g , 饱和吸附量 S 为 11.55 mg/g ; 在60°C时, Langmuir 吸附常数 K 为 7.93 l/g , 饱和吸附量 S 为 9.66 mg/g 。可以看出, Langmuir 吸附常数 K 和饱和吸附量 S 都随着染色温度的升高而降低。

棉纤维吸附一定数量染料时所放出的或吸收的热量变化,称为染色热(吸附焓) ΔH ; 熵是体系混乱程度的状态函数,在染料从染液上染纤维的过程中,染料和水分子的混乱程度发生变化,上染过程的染色熵变用标准染色熵(简称染色熵) (ΔS^0)

表示。按照染料和纤维间的标准亲和力 ($-\Delta\mu^0$) 计算公式(3-8)先计算出温度25°C

和 60℃ 的标准亲和力 Δu_1 和 Δu_2 ，然后按照方程式 (3-9) 计算吸附焓 ΔH 。 ΔS^0 的值可以通过方程式 (3-10) 计算，计算结果如表 3-7。

$$-\Delta\mu^0 \approx RT \ln K \quad (3-8)$$

其中 R-气体常数(8.314)，K-Langmuir 吸附常数，T-绝对温度。

$$-\Delta H = \frac{T_2\Delta\mu_1 - T_1\Delta\mu_2}{T_2 - T_1} \quad (3-9)$$

其中 T_1 和 T_2 -两种不同的吸附温度。

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta\mu^0}{T} \quad (3-10)$$

从表 3-7 可以看出，计算得到的染色热为 $-4.59 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ， ΔH 为负值，表明活性艳黄 A-4GLN 在 HCF 上的吸附是放热过程，符合一般染色规律。这也解释了活性艳黄 A-4GLN 在 HCF 上 Langmuir 吸附常数 K 和饱和吸附量 S 都随着染色温度的升高而降低的原因。

表 3-7 HCF 活性艳黄 A-4GLN 染色热力学参数

Table 3-7 Thermodynamic parameters of the HCF dyed with Reactive Brilliant Yellow A-4GLN

Temperature (°C)	$-\Delta\mu^0$ KJ.mol ⁻¹	ΔH^0 KJ.mo ⁻¹	ΔS^0 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
25	11.52	-4.59	60.8
60	13.39		60.8

3.2.3.3 HCF 活性染料染色动力学

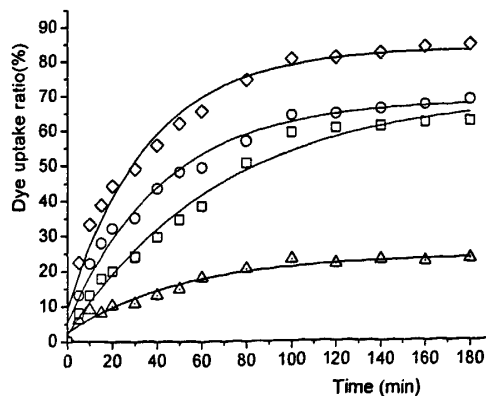


图 3-9 $C_1 \sim t$ 关系曲线

Figure 3-9 Correlation curves between C_1 and t

活性艳黄 A-4GLN 用量 1.0% (o.w.f)，在 25℃ 对 CF 和 HCF 采用传统有盐染色

工艺和无盐染色工艺染色，每隔一定时间测定染液吸光度。按照文献^[94]方法进行作图计算，绘制上染时间 (t) 与上染百分率 (C_t) 关系曲线 (图 3-9) (其中, \circ -HCF/无盐染色, \diamond -HCF/有盐染色, \square -CF/有盐染色, \triangle -CF/无盐染色)。

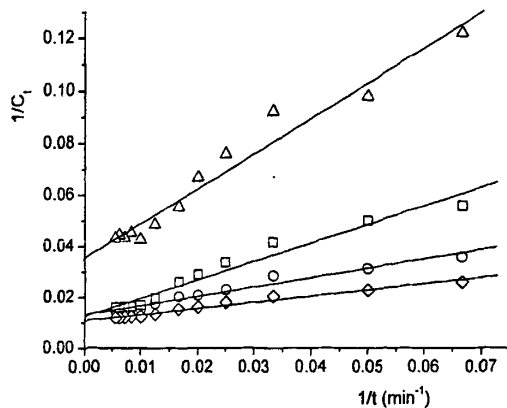
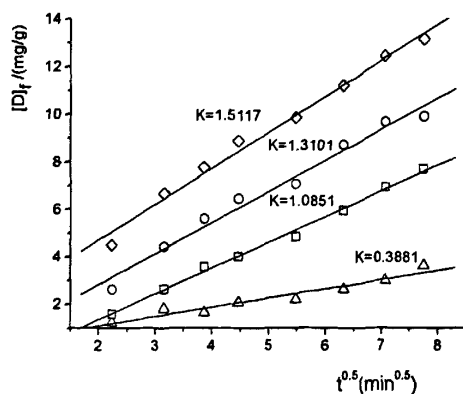
图 3-10 $1/C_t \sim 1/t$ 关系曲线Figure 3-10 Correlation curves between $1/C_t$ and $1/t$ 图 3-11 $[D]_t \sim t^{0.5}$ 关系曲线Figure 3-11 Correlation curves between $[D]_t$ and $t^{0.5}$

表 3-8 为 HCF 和 CF 活性艳黄 A-4GLN 传统有盐染色和无盐染色平衡上染百分率 (C_∞)、半染时间 ($t_{1/2}$) 与染色速率常数 (K)。可以看出 CF 在无盐染色时, 染料的平衡上染百分率极低, 几乎不能上染; HCF 无盐染色染料平衡上染百分率稍高于 CF 传统有盐染色, 这一结果与改性棉纤维 ζ 电位的测试结果是一致的, 由于 HCF 纤维表面 ζ 电位的改变, 使得无盐染色成为了可能; HCF 在有盐染色时其染料平衡上染百分率最高, 这是因为采用直接法改性棉织物时, HCF 表面吸附的 HBP-NH₂ 的量较有限, 在染色过程中, 当织物表面吸附一定量的负荷性活性染料后, 纤维表面就会带负电荷, 使加入的食盐起到了促染作用。另外从表 3-8 还可以看出, HBP-NH₂ 对棉织物的改性缩短了半染时间, 提高了上染速率。

表 3-8 平衡上染百分率 (C_{∞})、半染时间 ($t_{1/2}$) 与染色速率常数 (K)Table 3-8 The equilibrium dye uptake (C_{∞}), half dyeing time ($t_{1/2}$) and dyeing velocity coefficient (K)

	HCF		CF	
	Salt-free dyeing	Normal dyeing	Salt-free dyeing	Normal dyeing
C_{∞} (%)	81.04	93.11	28.36	76.75
$t_{1/2}$ (min)	24.40	21.35	33.50	39.60
K	1.3110	1.5117	0.3881	1.0851

根据希尔公式^[95] $D = (C_1 / C_{\infty}) \times (d^2 \times 100 / t)$ (棉纤维直径以 18.0 μ m 计), 计算在不同染色时间 HCF 和 CF 用活性艳黄 A-4GLN 染色的表观扩散系数 (D), 结果如表 3-9。

表 3-9 活性艳黄 A-4GLN 染色的表观扩散系数

Table 3-9 The diffusion coefficient for Reactive Brilliant Yellow A-4GLN

Time (min)	$D(\times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s})$			
	HCF		CF	
	Salt-free dyeing	Normal dyeing	Salt-free dyeing	Normal dyeing
5	1.742	2.990	0.820	1.062
10	1.477	2.222	0.598	0.876
15	1.246	1.726	0.365	0.796
20	1.075	1.477	0.342	0.668
30	0.784	1.094	0.242	0.537
40	0.726	0.931	0.220	0.495
50	0.643	0.828	0.200	0.462
60	0.550	0.729	0.201	0.428
80	0.475	0.622	0.172	0.423
100	0.430	0.538	0.157	0.397
120	0.361	0.451	0.123	0.338
140	0.316	0.392	0.110	0.292
160	0.113	0.122	0.108	0.110
180	0.102	0.109	0.098	0.098

HCF 传统有盐染色和无盐染色的表观扩散系数均大于 CF 常规染色; 随着染色时间增加, D 值减小, 达到染色平衡时趋于一致。D 值的变化表明, 吸附在纤维上 HBP-NH₂ 增加了染料对棉织物的上染, 增强了染料的扩散动力, 从而有助于染料向纤维内部的渗透。

综上分析, HCF 提高染色性能的主要原因是采用 HBP-NH₂ 对棉织物的改性, 提高了棉织物纤维表面的 ζ 电位, 在 pH<7.5 时, HCF 纤维表面的 ζ 电位为正; HCF 对活性艳黄 A-4GLN 的吸附符合 Langmuir 模型, 其 Langmuir 常数 K 和饱和吸附量 S 随着温度的升高而降低, 染色热 ΔH 为 -4.59 KJ.mol⁻¹; HBP-NH₂ 对棉织物的改性可以

缩短半染时间、加快上染速率、提高平衡上染百分率，增大表观扩散系数。

3.3 小结

(1) HBP-NH₂直接法改性棉织物主要依靠 HBP-NH₂与棉纤维分子之间的氢键、范德华力、偶极力，是物理吸附，最佳 HBP-NH₂直接法棉织物改性工艺为：在常温下，将棉织物在 2g/l HBP-NH₂水溶液中浸渍处理 120min，然后经水洗后即得 HCF；

(2) HCF 表面的 HBP-NH₂在中性或偏酸性溶液中，易吸附 H⁺，而带正电荷，从而改变棉织物纤维表面的 ζ 电位，在 pH<7.5 时，HCF 纤维表面的 ζ 电位为正，在活性染料染色过程中，能促进负荷性活性染料的上染，从而提高了 HCF 的染色性能；

(3) HBP-NH₂直接法改性棉织物可适用于部分活性染料的无盐染色，与 CF 活性染料有盐染色相比，HCF 获得了满意的色牢度、匀染性能和透染性能，HBP-NH₂的应用对棉织物活性染料染色色光略有影响；

(4) HCF 对活性艳黄 A-4GLN 的吸附符合 Langmuir 模型，其 Langmuir 常数 K 和饱和吸附量 S 随着温度的升高而降低，染色热 ΔH 为 -4.59 KJ.mol⁻¹；HBP-NH₂对棉织物的改性可以缩短半染时间、加快上染速率、提高平衡上染百分率，增大表观扩散系数。

第4章 HBP-NH₂接枝法改性棉纤维及其无盐染色性能

HBP-NH₂直接法改性棉织物,可以改变棉织物纤维表面的 ζ 电位,从而提高棉织物的活性染料染色性能,甚至实现无盐染色。但HBP-NH₂直接法改性棉织物,只能适用于部分活性染料的无盐染色,部分活性染料无盐染色后还达不到未改性棉织物传统有盐染色的效果。分析其原因,是因为采用HBP-NH₂直接法改性棉织物时,HBP-NH₂在棉织物表面的吸附主要依靠HBP-NH₂与棉纤维分子之间的氢键、范德华力和偶极力等,是物理吸附,吸附HBP-NH₂的量较为有限,在进行活性染料无盐染色时,不能保证较高的得色量。因此提高HBP-NH₂在棉织物表面的吸附量,有利于提高棉织物的活性染料染色性能。

纤维素的氧化反应可分为非选择性氧化和选择性氧化两类。纤维素的非选择性氧化是指在采用次氯酸钠、过氧化氢、过硫酸等一般氧化剂对纤维素的加工处理过程中,纤维素单元的各个C原子上的羟基产生无规氧化,这种氧化情况复杂,纤维素大分子氧化降解剧烈,造成纤维素的损伤。纤维素的选择性氧化是指采用一定的氧化体系,控制反应条件,对葡萄糖环特定位置的羟基氧化,同时抑制其他位置羟基的氧化,产生选择性氧化效果^[96],生成醛基、羧基等活性基团^[97-98]。这种对纤维素大分子中羟基的高度选择性氧化,可有效地抑制氧化反应过程中纤维素的降解,降低对纤维素的损伤。

选择性氧化赋予了氧化纤维素许多新的功能,大大拓展了纤维素的应用领域,使纤维素这种绿色可再生材料得到更加广泛的应用。一方面,选择性氧化纤维素可以与功能材料、生物活性材料等其他物质应用于新材料的合成^[99],如应用于医疗行业^[100-102],作为医用可吸收止血纱布、医用可吸收手术缝合线、医用抗凝血剂、治疗慢性肾功能衰竭的口服药、人造器官材料、血液分离膜、血泵等;用于烟草行业,作为天然烟草的替代品;用于制备活性碳的原料;用于照相纸离子交换材料^[103];应用于荧光、储能及螯合剂等功能高分子材料^[104]等等。另一方面可作为制备各种新产品和中间体的很好的途径,如可使纤维素与其他基团反应后进行功能化改性^[105]。

目前纤维素纤维的选择性氧化主要是采用高碘酸钠等氧化剂,使纤维素大分子中葡萄糖环上C₂和C₃位的仲羟基发生选择性氧化生成双醛^[106-110]。利用高碘酸钠选择性氧化制备的氧化棉纤维表面醛基的反应活性,可接枝一些功能性分子,从而赋予棉纤维许多新的功能和拓宽棉纤维的应用领域。如Liu等^[111]通过壳聚糖的稀醋酸溶液与氧化棉纤维反应,制得了壳聚糖徐覆棉纤维。结果表明,壳聚糖大分子通过C=N双键而结合在棉纤维表面,而氧化对拉伸性能没有显著的影响。表面涂覆有壳聚糖的棉纤维具有生理和生物活性;对中药紫草宁作了控制释放实验结果表明,这种新型纤维适合作为持续性的药物释放载体;同时在棉纤维表面接枝壳聚糖,即在棉纤维表面上引入天然抗菌剂,达到抗菌卫生整理的目的。许云辉等^[112-114]以选择性氧化棉纤维

为基材接枝胶原蛋白,赋予棉纤维生理和生物活性,杨莉等^[115]亦以高碘酸钠选择性氧化棉纤维为基材,接枝羊毛角蛋白等,也取得相似的效果。

端氨基超支化合物是一种具有高度支化的准球形水溶性多分散性聚合物,其表面含有极其丰富的氨基,提供了与氧化棉纤维表面的醛基发生反应的可能。氧化棉纤维的一个醛基只要与HBP-NH₂分子中的一个氨基反应,就可以使一分子HBP-NH₂固着在棉纤维上,这样就有可能大大提高端氨基超支化合物HBP-NH₂在棉纤维表面的固着量,从而显著提高改性棉织物的活性染料无盐染色性能,减少棉织物活性染料染色过程中无机盐的排放,促进印染污水的回用,减少环境污染。

本章主要探讨HBP-NH₂接枝法改性棉织物(HGCF)制备工艺、活性染料染色性能和染色机理等。

4.1 实验部分

4.1.1 实验材料

端氨基超支化合物(HBP-NH₂)(制备方法见2.1.2.1);

纯棉漂白布(CF)(120g/m²),中国华芳集团提供;

氯化钠,高碘酸钠,丙三醇,硫酸铜,碳酸钠和冰醋酸(以上试剂均为AR级);
纺科素系列活性染料(活性紫A-5RV,活性艳黄A-4GLN,活性红AEF,活性藏青A-GD,活性大红A-EF,活性橙A-2RLN,活性深兰A-2GLN),上海纺科化工有限公司提供。

4.1.2 试验方法

4.1.2.1 HBP-NH₂接枝氧化棉纤维/织物的制备

(1)氧化棉纤维/织物的制备。配制2g/l NaIO₄水溶液置于棕色锥形瓶中,加入定量的棉纱线/织物,控制浴比1:30,40℃反应10~180min,然后用去离子水冲洗数次,置于一定浓度的丙三醇溶液中浸泡一定时间,再经去离子水充分洗涤备用。

(2)HBP-NH₂接枝氧化棉纤维/织物工艺。将氧化棉纤维/织物置于pH 4.0~11.0,4~40g/l的HBP-NH₂溶液中,20~100℃反应5~60min,取出用去离子水清洗,晾干待用。

4.1.2.2 织物拉伸断裂强度测定

织物拉伸断裂强度测定在YG026B型电子织物强力机(宁波纺仪,中国)上进行。将棉布剪成5cm×30cm的长方形的试样长条,设置夹持长度为20cm,拉伸速度为200mm/min,采样频率为500次/min。

4.1.2.3 氧化棉织物中的醛基含量测定

醛基含量是表示棉纤维经高碘酸钠选择性氧化反应程度的唯一量化指标,其大小直接反映了棉纤维的氧化程度。醛基含量的测定采用盐酸羟胺溶液与氧化棉纤维中醛基的定量反应,生成席夫碱,释放出的盐酸用 NaOH 溶液滴定^[116, 117]。醛基含量计算公式如下:

$$\text{醛基含量 (mmol/g)} = 30V/W$$

式中: V 为滴定时所耗 0.03mol/L NaOH 甲醇标准溶液的体积 (L); W 为测试样氧化棉纤维的质量 (g)。

4.1.2.4 红外光谱 (FTIR) 分析

将氧化棉纤维和 HBP-NH₂ 接枝氧化棉纤维剪成粉末,与 KBr 混合压片,采用 Nicolet 5700 红外光谱仪(Nicolet, USA)进行傅里叶红外光谱分析。

4.1.2.5 活性染料染色工艺

HGCF 活性染料无盐染色工艺同 3.1.2.2。

4.1.2.6 织物表面色深 (K/S) 值

HGCF 和 CF 染样表面色深 (K/S) 采用 Ultrascan XE 测色仪(美国 HunterLab 公司)测量, D₆₅ 光源, 10°视野, 试样折叠四层。

4.1.2.7 织物匀染性能测试

HGCF 和 CF 的匀染性能采用 3.1.2.4 测试和计算方法。

4.1.2.8 染色牢度试验

耐摩擦色牢度的测试方法和耐洗色牢度的测试方法同 3.1.2.5。

4.1.2.9 HGCF 染色色光变化测试

HGCF 染色色光变化采用 Ultrascan XE 测色仪测量所得的 L*、a*、b*值和吸收曲线来表示, 10°视野, D₆₅ 光源, 试样折叠四层。

4.1.2.10 棉织物 ζ 电位的测定

分别取 CF 和 HGCF 各 0.5g, 剪成 1mm 的细小纤维, 用 0.001M KCl 溶液将纤维配制成 0.05%的溶液, 然后调成不同 pH 值, 超声波搅拌 10min, 取少量用 JS94H 微电泳仪(中晨仪器公司, 上海)测定其 zeta 电位 (ζ)。

4.2 结果与讨论

4.2.1 HGCF 的制备原理及 FT-IR 分析

当采用一定浓度的高碘酸钠溶液对棉纤维进行氧化时,可切断纤维素葡萄糖环(1)中的 C₂-C₃ 化学键,有选择性地 将 C₂ 和 C₃ 位上两个邻近的羟基氧化为醛基,得到 2,3-二醛纤维素(2)。2,3-二醛纤维素上的醛基在后续处理过程中可与端氨基超支化合物(HBP-NH₂)中的氨基发生反应,形成共价结合,从而制备得到 HBP-NH₂ 接枝氧化棉纤维(3),这一过程与胶原蛋白处理氧化棉的过程相似^[114]。图 4-1 为 HBP-NH₂ 接枝氧化棉纤维制备示意图。

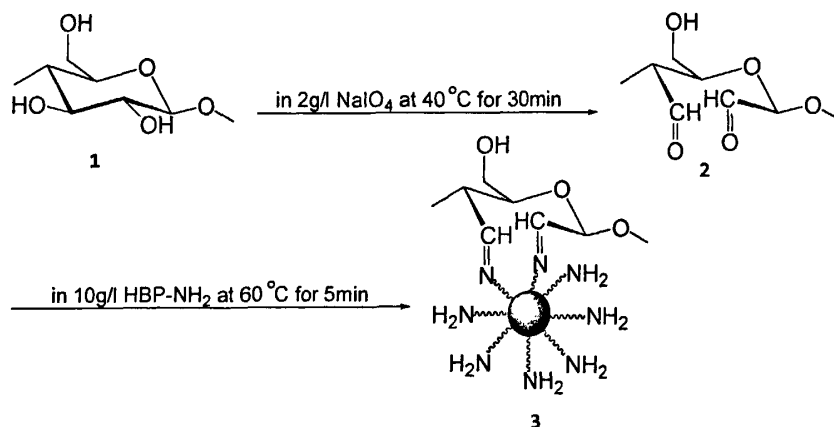


图 4-1 HBP-NH₂ 接枝氧化棉纤维制备示意图

Figure 4-1 Schematic description of the preparation of the HBP-NH₂ grafted oxidized cotton fibers

为了证明 HBP-NH₂ 接枝氧化棉纤维的制备过程,采用 FTIR 分析选择性氧化棉纤维和 HBP-NH₂ 接枝氧化棉纤维的结构及其变化。图 4-2 为氧化棉纤维和 HBP-NH₂ 接枝氧化棉纤维的红外光谱图,从图中可以看出,棉纤维经高碘酸钠轻度氧化后在 1730.2cm⁻¹ 处出现了醛基中 C=O 伸缩振动肩状吸收峰,在 887.5cm⁻¹ 处出现了醛基与棉纤维中羟基形成的半缩醛特征吸收峰^[105],说明经高碘酸钠选择性氧化后棉纤维分子中葡萄糖基环上已生成了活性醛基基团,形成了二醛纤维素。经 HBP-NH₂ 接枝处理后,在 1730.2cm⁻¹ 和 887.5cm⁻¹ 处的醛基和半缩醛特征吸收峰消失,但在 1569.6cm⁻¹ 处出现了 HBP-NH₂ 中氨基上 N-H 弯曲振动特征吸收峰。由此可以推断,氧化棉纤维中的醛基已与 HBP-NH₂ 中的氨基发生了反应,得到了 HGCF。

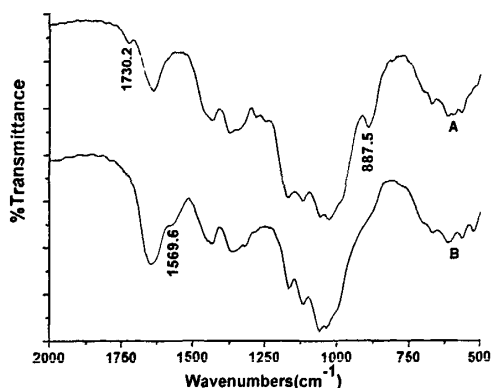


图 4-2 红外光谱: (A) NaIO₄ 氧化棉纤维; (B) HBP-NH₂ 接枝氧化棉纤维

Figure 4-2 IR spectra of : (A) cotton fibers oxidized with NaIO₄;

(B) HBP-NH₂ grafted oxidized cotton fibers

4.2.2 HBP-NH₂ 接枝法棉织物改性工艺

HGCF 的染色性能主要与接枝和吸附在棉织物表面 HBP-NH₂ 的量有关, HBP-NH₂ 的吸附量越多, 越有利于提高棉织物的活性染料染色性能。以活性艳黄 A-4GLN 无盐染色为例讨论在棉织物接枝法改性工艺中氧化棉织物中醛基含量、HBP-NH₂ 水溶液的浓度、接枝反应温度、反应时间等因素对 HGCF 活性染料染色 K/S 值的影响, 以获得最佳的 HBP-NH₂ 棉织物接枝法改性工艺。

4.2.2.1 氧化棉织物中醛基含量的影响

从理论上讲, 氧化棉织物中醛基含量越高, 则与端氨基超支化合物中氨基的反应点就越多, 就能接枝更多的端氨基超支化合物, 当采用活性染料进行无盐染色时其得色量 K/S 值越高, 越有利于提高棉织物的染色性能。影响氧化棉织物中醛基含量的因素很多, 一般来讲, 增加氧化剂高碘酸钠的浓度、提高氧化温度和延长氧化时间都会提高氧化棉织物中醛基的含量。但要提高氧化棉织物中的醛基含量, 必须提高棉织物的氧化程度, 这样容易造成棉织物强力损伤^[107]。

本课题采用 2g/l NaIO₄ 水溶液, 浴比 1:30, 温度 40℃, 对棉织物进行选择性氧化 10~180min 以获得不同氧化程度的氧化棉织物, 并测定其醛基含量和织物断裂强度, 以考察 NaIO₄ 氧化时间对棉织物醛基含量和断裂强度的影响, 结果如图 4-3 所示。从图中可以看出, 随着氧化时间增长, 氧化棉织物中醛基含量迅速增加, 但经向与纬向的断裂强力也逐渐降低。因此为了保证棉织物的强力损伤在较小的范围内, 必须选择适当的醛基含量, 或者说采用适当的氧化时间。

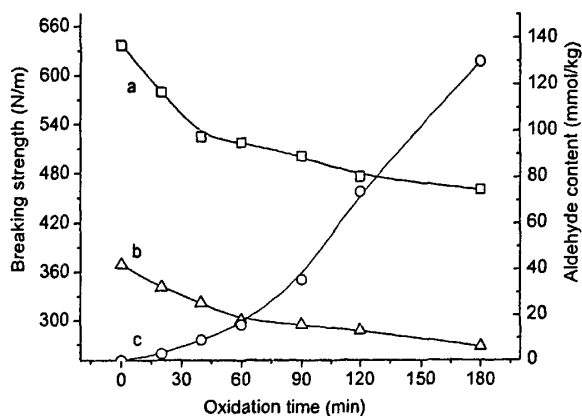


图 4-3 NaIO₄ 氧化时间对棉织物断裂强度和醛基含量的影响 (A: 织物经向断裂强度; B: 织物纬向断裂强度; C: 醛基含量)

Figure 4-3 Change in the breaking strength and aldehyde content of the oxidized cotton fabric against the time of oxidation: (a) warp-wise breaking strength; (b) weft-wise breaking strength; (c) aldehyde content.

将氧化时间不同,即醛基含量不同的棉织物在 10g/l HBP-NH₂ 水溶液中 60℃接枝反应 5min 后制得不同 HBP-NH₂ 接枝量的 HGCF。采用竞染法对这些 HGCF 试样以 2% owf 活性艳黄 A-4GLN 无盐染色,测试其上染性能,结果如图 4-4 所示。

可以看出,随着 NaIO₄ 氧化时间的增长,氧化棉织物中醛基含量增加,与其相对应制备得到的 HGCF 活性染料无盐染色性能显著提高。由于采用竞染法,未氧化棉织物直接用 HBP-NH₂ 处理后的改性棉织物染色后获得的 K/S 值仅为 2.0 左右,比上一章讨论的 HBP-NH₂ 直接法改性棉织物 (HCF) 活性染料染色后得到的 K/S 值低得多,这也充分说明了棉织物 HBP-NH₂ 接枝改性后,棉织物的活性染料上染性能显著提高,竞染能力更强。考虑到采用 2% owf 活性艳黄 A-4GLN 对棉织物传统有盐染色,其 K/S 值一般在 7~8 左右,综合 HGCF 的染色效果和保证棉织物的强力损伤在较小的范围,适宜的氧化棉织物中醛基含量约为 8mmol/kg,相应的棉织物氧化条件为: 2g/l NaIO₄ 水溶液、浴比 1:30, 40℃反应 30min。在实际生产中,可通过提高 NaIO₄ 的浓度和温度来缩短氧化时间,提高生产效率。

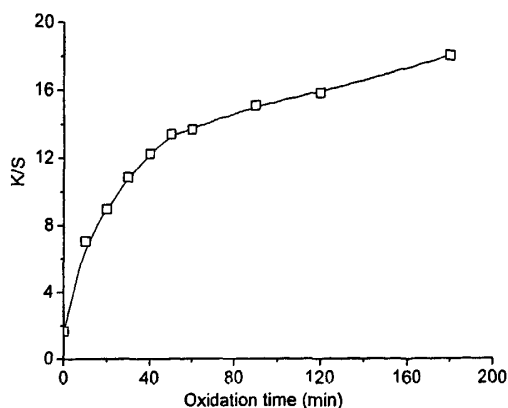


图 4-4 NaIO₄ 氧化时间对 HGCF 活性染料无盐染色 K/S 值的影响

Figure 4-4 Relationship between the colour strength of the dyed HGCFs and the time of preceded oxidation.

4.2.2.2 HBP-NH₂ 溶液浓度的影响

将醛基含量约为 8mmol/kg 的氧化棉织物置于不同浓度的 HBP-NH₂ 溶液中, 60°C 反应 5min 制得 HGCF, 采用竞染法测试其无盐染色性能, 结果如图 4-5 所示。

可以看出, 当 HBP-NH₂ 的浓度为零时, 即未接枝 HBP-NH₂ 的氧化棉织物, 在进行无盐染色时, 染料很难上染, 染色后 K/S 值小于 2.0。当 HBP-NH₂ 溶液的浓度增大时, HGCF 活性染料无盐染色得色量 K/S 值逐渐增大, 但增大程度不明显。这说明在氧化棉织物的接枝反应过程中, 只要保证一定的 HBP-NH₂ 浓度, 就能保证氧化棉纤维表面的醛基与 HBP-NH₂ 完全发生反应。因此本文选定合适的 HBP-NH₂ 浓度为 10g/l。

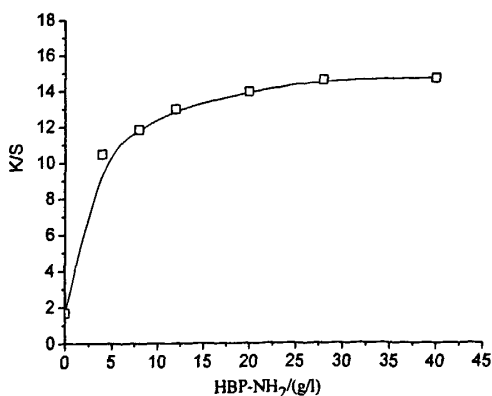


图 4-5 HBP-NH₂ 溶液浓度对 HGCF 活性染料无盐染色 K/S 值的影响

Figure 4-5 Correlation between the colour strength of the dyed HGCFs and the concentration of HBP-NH₂ aqueous solution used in preparing HGCFs.

4.2.2.3 HBP-NH₂溶液 pH 值的影响

将醛基含量约为 8mmol/kg 的氧化棉织物置于不同 pH 值(醋酸溶液调节 HBP-NH₂ 溶液的 pH) 的 10g/l HBP-NH₂ 溶液中, 60℃ 反应 5min 制得 HGCF, 采用竞染法测试其染色性能, 结果如图 4-6 所示。从图中可以看出, pH 值越大, HGCF 活性染料无盐染色得色量 K/S 越高。这可以解释为: 当 HBP-NH₂ 溶液偏酸性时, HBP-NH₂ 的氨基容易与溶液中的 H⁺ 结合, 形成 -NH₃⁺, 不利于与氧化棉织物中的醛基发生接枝反应; 而在 pH 值高于 7.0~8.0 时, HBP-NH₂ 的氨基以 -NH₂ 形式存在, 易于与氧化棉纤维中的醛基反应。由于 HBP-NH₂ 溶液本身的 pH 就在 10.0~11.0 左右, 因此不需要调节 HBP-NH₂ 溶液的 pH 值。

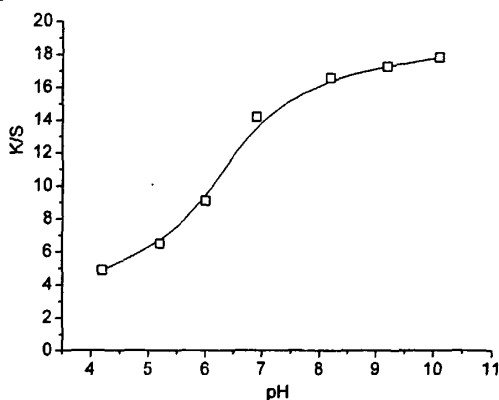


图 4-6 HBP-NH₂ 溶液的 pH 值对 HGCF 活性染料无盐染色 K/S 值的影响

Figure 4-6 Correlation between the colour strength of the dyed HGCFs and the pH of HBP-NH₂ aqueous solution used in preparing HGCFs.

4.2.2.4 接枝反应温度和时间的的影响

将醛基含量约为 8mmol/kg 的氧化棉织物置于不同温度, 10g/l 的 HBP-NH₂ 溶液中反应 5min 制得 HGCF, 采用竞染法测试其染色性能, 结果如图 4-7 所示。可以看出提高接枝反应温度有利于 HGCF 在采用活性染料无盐染色时获得较高的 K/S 值。这可以解释为: 提高温度有利于氧化棉纤维中的醛基与 HBP-NH₂ 中的氨基发生接枝反应。

图 4-8 所示为接枝反应温度为 40℃ 和 60℃ 时, 不同反应时间对 HGCF 活性染料无盐染色性能的影响。可以推断, 当接枝反应温度为 40℃ 时, 接枝反应速度较慢, 而接枝反应温度为 60℃ 时反应速度较快, 只需 5min 就可以基本完成接枝的反应, 这一结果与图 4-7 的结论是一致的。因此为了提高效率, 选择合适的温度为 60℃, 反应时间为 5min。

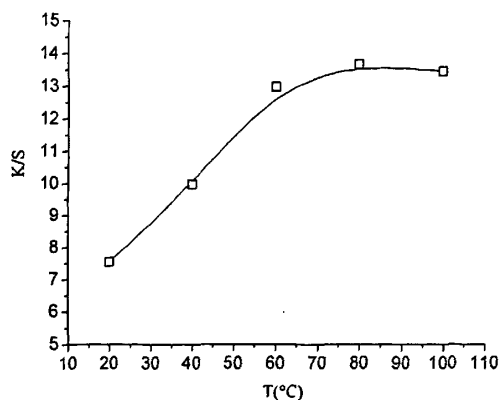


图 4-7 接枝反应温度对 HGCF 活性染料无盐染色 K/S 值的影响

Figure 4-7 Correlation between the colour strength of the dyed HGCFs and the reaction temperature used in preparing HGCFs.

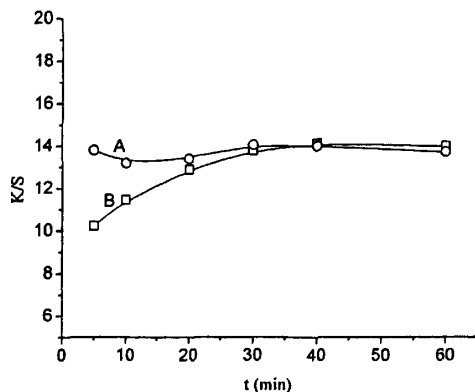


图 4-7 接枝反应时间对 HGCF 活性染料无盐染色 K/S 值的影响 (A: 60°C; B: 40°C)

Figure 4-7 Correlation between the colour strength of the dyed HGCFs and the reaction time used in preparing HGCFs (A: 60°C; B: 40°C).

综上所述, 氧化棉织物中醛基含量越高, 越易与 HBP-NH₂ 发生接枝反应, 越有利于提高 HGCF 活性染料无盐染色性能, 但棉织物的氧化程度的提高, 会造成织物的强力损伤; 合适的氧化棉织物醛基含量为 8mmol/kg 左右, 其制备工艺为: 2g/l NaIO₄ 水溶液、浴比 1:30, 40°C 反应 30min; 增加 HBP-NH₂ 溶液浓度、提高反应温度可缩短接枝反应时间, 理想的 HGCF 制备工艺为: HBP-NH₂ 10g/l, 60°C 反应 5 min, 然后水洗备用。

4.2.3 棉织物 HBP-NH₂ 吸附和接枝量的测试

HBP-NH₂ 改性棉织物的无盐染色性能与棉织物表面吸附或接枝的量直接相关。从染色效果来看, 接枝法改性棉织物 (HGCF) 表面接枝或吸附的 HBP-NH₂ 的量明

显高于直接法改性棉织物 (HCF), 但由于 HBP-NH₂ 是一种新型高分子材料, 目前还没有合适的方法对其定量测试。

有文献报道树形聚酰胺胺可以与 Cu²⁺ 产生络合作用^[118], HBP-NH₂ 虽然没有树形酰胺胺规整的对称结构, 但其很多性质与树形聚酰胺胺相似, 因此亦可以与 Cu²⁺ 络合。在此理论基础上, 本课题利用 Cu²⁺ 络合法来测定 HBP-NH₂ 溶液的含量, 并通过测定 HBP-NH₂ 对棉织物处理前后溶液浓度的改变, 来计算 HCF 和 HGCF 表面吸附或接枝的 HBP-NH₂ 的量。

4.2.3.1 HBP-NH₂ 定量测定方法的确定

(1) 测定波长的选择

精确吸取 1.0% HBP-NH₂ 水溶液 10ml, 加入 1.0% CuSO₄ 水溶液 50ml, 稀释至 100ml, 分别以蒸馏水和 0.5% CuSO₄ 水溶液为参比, 在 450~740nm 波长范围扫描; 同时在相同波长范围内对 0.5% CuSO₄ 水溶液以蒸馏水为参比进行扫描, 结果如图 4-8 所示。

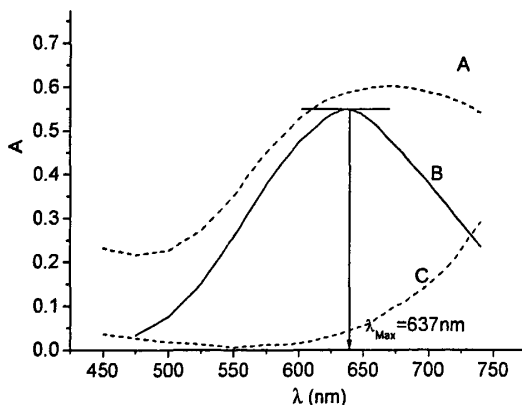


图 4-9 可见吸收光谱 (A: Cu²⁺ 络合 HBP-NH₂ 水溶液以蒸馏水为参比; B: Cu²⁺ 络合 HBP-NH₂ 水溶液以 0.5% CuSO₄ 水溶液为参比; C: 0.5% CuSO₄ 水溶液以蒸馏水为参比)

Figure 4-9 Visible spectrum (A: absorption of complex of HBP-NH₂ and Cu²⁺ with distilled water as reference; absorption of complex of HBP-NH₂ and Cu²⁺ with 0.5% CuSO₄ aqueous solution as reference; absorption of complex of 0.5% CuSO₄ aqueous solution with distilled water as reference)

可以看出, 当在 CuSO₄ 水溶液中加入 HBP-NH₂ 后, 其吸收峰发生了显著紫移, 这是因为 HBP-NH₂ 分子中含有大量的伯胺、仲胺和叔胺基团, 这些基团中 N 的配位场比水中 O 的配位场强, 使得 Cu²⁺ 的配位场场强增加, d 轨道分裂能变大, 最大吸收波长紫移^[118]。若去除 CuSO₄ 水溶液本身对可见光吸收所造成的影响, CuSO₄ 络合 HBP-NH₂ 后, 在 637nm 处获得最大吸收, 同时在此波长处, CuSO₄ 水溶液的吸收很小, 故确定 637nm 为测定波长。

(2) 硫酸铜溶液用量的选择

精确吸取 1.0% HBP-NH₂ 水溶液 10.0ml (14 份), 分别加入 10.0ml 浓度为 0.05~2% 的 CuSO₄ 水溶液, 稀释至 100ml, 以蒸馏水为参比, 在 637nm 处测定其吸光度。结果如图 4-10 所示, 加入 1.0% CuSO₄ 水溶液 10.0ml 就足以络合所有的 HBP-NH₂, 并获得稳定的吸光度值。此时 CuSO₄ 络合 HBP-NH₂ 溶液中 CuSO₄ 的浓度低于 0.1%, 溶液本身在 637nm 处的吸收很小, 可忽略不计。故选择加入 1.0% CuSO₄ 水溶液 10.0ml 为宜。

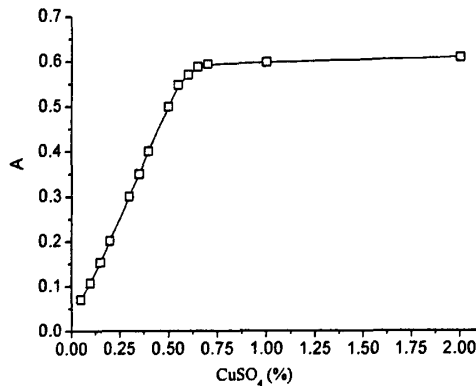


图 4-10 加入 CuSO₄ 水溶液浓度对吸光度的影响

Figure 4-10 Correlation between the concentrations of the added CuSO₄ aqueous solution with the absorbance.

(3) 络合比测定 (Job 氏法^[119])

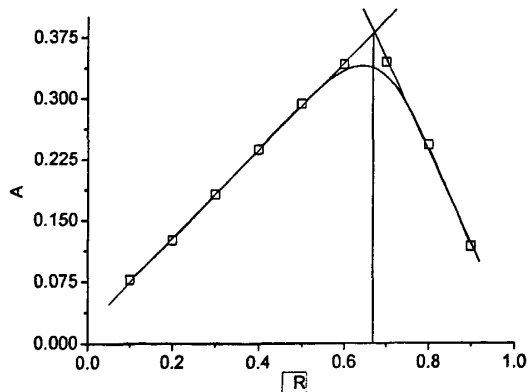


图 4-10 HBP-NH₂ 和 CuSO₄ 络合比

Figure 4-10 Complex ratios of HBP-NH₂ and Cu²⁺

配制浓度均为 0.1% 的 CuSO₄ 水溶液和 0.1% HBP-NH₂ 水溶液, 精确吸取 CuSO₄ 水溶液 1.0~9.0ml, 依次加入 HBP-NH₂ 水溶液 9.0~1.0ml, 以蒸馏水为参比, 在 637nm 处测定其吸光度, 结果如图 4-11 所示。可以看出, 当 R=0.667 时, 即当取

6.67ml 0.1% HBP-NH₂ 水溶液与 3.33ml 0.1% 的 CuSO₄ 水溶液混合时, CuSO₄ 络合 HBP-NH₂ 溶液的吸光度值最大, 因此可以推断, 在试验条件下, HBP-NH₂ 和 CuSO₄ 的络合比约为 2: 1。

(4) 络合时间的选择

精确吸取 1.0% HBP-NH₂ 水溶液 10.0ml, 加入 10.0ml 浓度为 1.0% 的 CuSO₄ 水溶液, 稀释至 100ml, 以蒸馏水为参比, 在 637nm 处测定不同时间络合溶液的吸光度 (如图 4-12)。可以看出, 随着时间的增长, 络合溶液的吸光度值逐渐增大, 吸光度测量值的增加是因为随着时间的延长, 溶液从最初的透明逐渐变浑浊所造成的。溶液变浑浊的原因是: 由于 HBP-NH₂ 分子的特殊结构, 一个 HBP-NH₂ 分子可以络合数个 Cu²⁺, 当两个 HBP-NH₂ 分子靠近时, 有可能发生一个 Cu²⁺ 同时与两个 HBP-NH₂ 分子表面的伯胺配位, 这样就可能形成聚集体从水中析出, 溶液变得浑浊。因此测定时应该在溶液保持透明的时间段内快速完成测定。

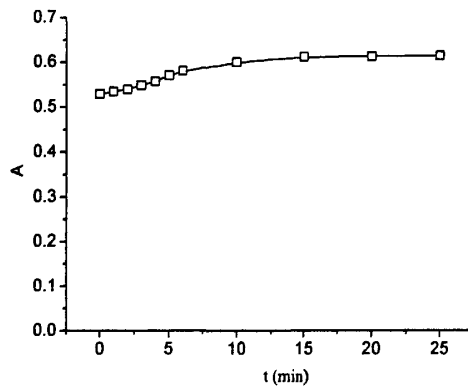


图 4-12 络合时间对吸光度的影响

Figure 4-12 Correlation between the complexation time with the absorbance.

(5) 标准曲线的绘制

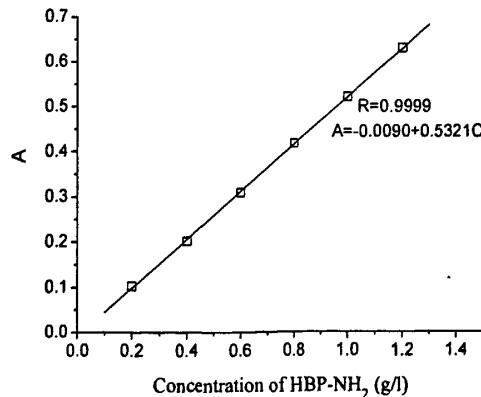


图 4-13 HBP-NH₂ 标准溶液工作曲线

Figure 4-13 Work curve of standard HBP-NH₂ aqueous solution

精确配制 1.0% HBP-NH₂ 水溶液作为贮备液, 精确移取 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0ml, 分别准确加入 1.0%的 CuSO₄ 水溶液 10.0ml, 稀释至 100ml, 以蒸馏水为参比, 在 637nm 处测定其吸光度。以浓度 C 对吸光度 A 作图, 如图 4-13 所示。可见 HBP-NH₂ 水溶液的浓度与吸光度之间存在优异的线性关系 (R=0.9999, n=6)。

(6) 回收率试验

随机称取 0.5812g、1.0704g 和 2.2298g HBP-NH₂, 用蒸馏水溶解, 稀释至 100ml, 得到三个不同浓度的 HBP-NH₂ 水溶液。分别准确移取 5.0ml, 加入 1.0%的 CuSO₄ 水溶液 10.0ml, 稀释至 100ml, 采用上述方法测试, 并依据标准曲线计算配制溶液浓度 (每个浓度测三次), 结果如表 4-1, 回收率为 97.69~102.86%, 能保证测试的精确度。

表 4-1 回收率试验结果

Table 4-1 Test result of recovery rate

Concentration of HBP-NH ₂ aqueous solution (%)	A	Detected concentration (%)	Recovery rate (%)	RSD (%)
0.581	0.142	0.568	97.69	1.5
	0.150	0.598	102.86	
	0.147	0.586	100.92	
	0.277	1.075	100.47	
1.070	0.282	1.094	102.22	2.3
	0.270	1.049	98.01	
	0.580	2.214	99.28	
2.230	0.592	2.259	101.30	2.3
	0.588	2.244	100.63	

综上所述, 采用铜离子络合 HBP-NH₂ 分光光度法测定 HBP-NH₂ 溶液的浓度的方法是可行的, 测定波长为 637nm, 在 HBP-NH₂ 溶液浓度 0.2g/l~1.2g/l 范围内, 测量吸光度值与 HBP-NH₂ 溶液浓度之间有优异的线性关系, 相对标准偏差为 1.5~2.3%, 回收率为 97.69~102.86%。

4.2.3.2 棉织物 HBP-NH₂ 吸附和接枝量的测试

精确配制浓度为 0.4g/l 的 HBP-NH₂ 水溶液, 量取 200ml 三份, 各加入纯棉漂白布 8g, 常温下在振荡水浴锅中处理不同时间后取出布样; 同时按照 4.1.2.1 方法将棉织物采用不同时间选择性氧化, 然后量取 0.4g/l 的 HBP-NH₂ 水溶液 200ml 三份, 加入不同时间氧化的棉织物 8g, 60℃处理 10min 后取出布样。在处理完棉织物的 HBP-NH₂ 溶液中各取 9.0ml, 加入 1.0ml 1.0%的 CuSO₄ 溶液, 采用上述方法测试, 以计算棉织物表面的 HBP-NH₂ 吸附和接枝量。

$$\text{棉织物表面HBP-NH}_2\text{的量} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 10\text{mg/g}$$

其中 A_0 为处理前 HBP-NH₂ 溶液的吸光度测量值, A_1 是处理后 HBP-NH₂ 溶液的吸光度测量值。

然后将不同处理条件获得的布样采用 2.0% (owf) 活性艳黄 A-6GLN 无盐染色工艺染色, 并测量其 K/S 值, 试验结果如表 4-2。由于棉织物表面的 HBP-NH₂ 吸附和接枝量很小, 而且铜离子络合 HBP-NH₂ 的灵敏度有限, 其测量结果误差较大, 但测得的棉织物表面 HBP-NH₂ 吸附和接枝量与染色试验的结果相一致, 因此测试结果是可信的。

表 4-2 棉织物 HBP-NH₂ 吸附和接枝量的测试结果

Table 4-2 Test results of the amount of the HBP-NH₂ grafted or adsorbed onto the cotton fabric

	Treated time/Oxidation time (min)	The amount of the HBP-NH ₂ grafted or adsorbed onto the cotton fabric (mg/g)	K/S
HCF	30	0.73	7.36
	60	1.16	8.55
	120	1.52	9.03
HGCF	10	2.01	9.27
	30	3.68	11.46
	60	4.43	13.26

棉织物 HBP-NH₂ 吸附和接枝量的测试结果表明, 当采用 HBP-NH₂ 直接法改性棉织物处理时, 浸渍 120min 后, 织物表面的 HBP-NH₂ 的量约为 1.52 mg/g; 而当采用 HBP-NH₂ 接枝法改性棉织物处理时, 即采用高碘酸钠选择性氧化 30min 并接枝 HBP-NH₂ 后, 织物表面的 HBP-NH₂ 的量约为 3.68 mg/g。

4.2.4 HGCF 染色性能研究

为了探讨 HGCF 的染色性能, 采用上述 HBP-NH₂ 接枝法改性工艺对棉织物进行改性处理, 然后采用活性染料染色, 并与 CF 进行比较, 研究其活性染料上染性能、染料的适用性、染色牢度和匀染性能等。

4.2.4.1 HGCF 的上染性能

为了探讨 HBP-NH₂ 接枝氧化棉纤维的活性染料上染性能, 采用 (4.2.2) 工艺条件制备 HBP-NH₂ 接枝氧化棉织物, 并用 2% owf 活性嫩黄 A-4GLN 进行染色试验 (竞染法染色, 即将 HBP-NH₂ 接枝氧化棉织物和未接枝棉织物放在同一染浴中进行染色)。染色后测定织物的表面色深 (K/S) 值, 结果如图 4-14 所示。

可以看出, HGCF 与 CF 在同一染浴中染色时, HGCF 获得的 K/S 值均明显高于

相同条件下染色的 CF，体现了极强的竞染能力。与图 3-3 相比，也可以看出，采用接枝法改性棉织物更能提高棉织物的上染性能。这可能与 HGCF 表面接枝或吸附 HBP-NH₂ 的量明显增加有关，这不仅增加了棉织物表面的染座，而且使棉织物表面的 Zeta 电位提高，促进负荷性活性染料的吸附；同时氨基、亚胺基与活性染料的反应能力大于棉织物表面的羟基，促进活性染料的固色，因此 HGCF 的染色性能显著提高。显而易见，即使在染浴中不加促染剂 NaCl，HGCF 同样可以获得比 CF 传统有盐染色更佳的上染性能，从而实现无盐染色。

另外对于 HGCF 来讲，当染浴中 NaCl 和 Na₂CO₃ 同时存在时，织物获得的 K/S 值略低于当染浴中只加 Na₂CO₃ 时织物获得的 K/S 值，这说明对于 HGCF 来说，染浴中加入 NaCl 不仅没有起到促染作用，反而起到了缓染作用。

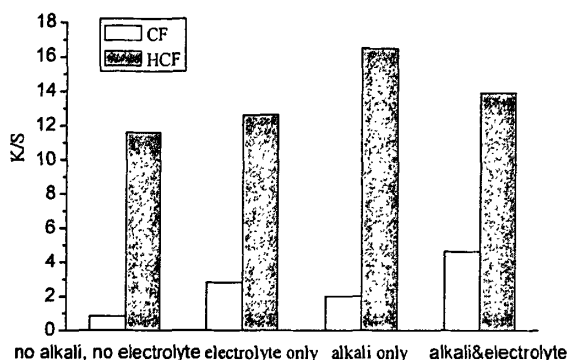


图 4-14 HGCF 的上染性能 (2% owf 活性嫩黄 A-4GLN)

Figure 4-14 Dyeing behaviour of the HGCFs with 2% owf Facoazol Reactive Brilliant Yellow A-4GLN

4.2.4.2 HGCF 无盐染色的适用性

选择不同的活性染料分别对 HGCF 和 CF 进行染色试验。其中 HGCF 采用无盐染色，而 CF 则采用传统有盐染色，染色后测试染样表面色深 (K/S) 值，结果如图 4-15 所示。

可以看出，对于选择的五种活性染料来讲，HGCF 的染料上染性能均有显著提高。与 CF 传统有盐染色相比，HGCF 都获得了较高或相当的 K/S 值，这说明采用 HBP-NH₂ 接枝改性棉织物来实现活性染料无盐染色的方法有广泛的适用性。

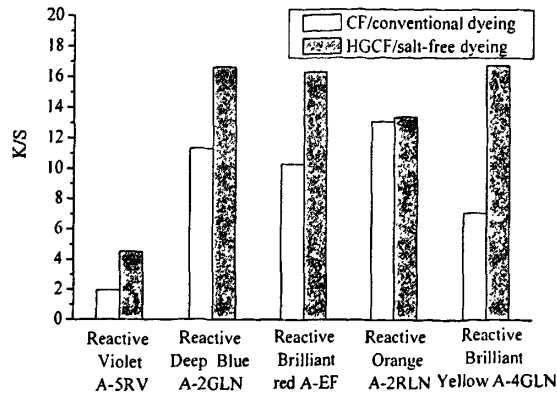


图 4-14 HGCF 不同活性染料无盐染色性能

Figure 4-14 Dyeing behaviour of the HGCFs with various reactive dyes in salt-free dyeing

4.2.4.3 HGCF 的染色牢度和匀染性能

选择上述五种活性染料对 HGCF 和 CF 分别采用无盐染色和传统有盐染色, 测试其耐摩擦色牢度、耐洗色牢度和匀染性能, 结果如表 4-3 所示。

表 4-3 HGCF 无盐染色的色牢度和匀染性能

Table 4-3 Colour fastness and levelness of the dyed HGCFs in salt-free dyeing

Dyestuff	Cotton fabrics	Levelling properties of the cotton fabrics ($\sigma(\lambda)$)	Rubbing fastness		Washing fastness	
			Dry	Damp	Dry	Damp
Reactive Violet A-5RV	HGCF	0.0623	4~5	3~4	3~4	4~5
	CF	0.0538	4~5	4	4	4~5
Reactive Deep Blue A-2GLN	HGCF	0.6503	4	3	4~5	4~5
	CF	0.3015	4	3~4	4~5	4
Reactive Brilliant Red A-EF	HGCF	1.4539	3~4	3~4	4~5	3~4
	CF	0.3390	4	4	4~5	3
Reactive Orange A-2RLN	HGCF	0.4580	3~4	3~4	3~4	4
	CF	0.2332	3~4	3~4	4~5	3~4
Reactive Brilliant yellow A-4GLN	HGCF	0.2740	4	3~4	4~5	4~5
	CF	0.3375	4	4	4~5	4~5

注: *—— $\sigma(\lambda)$ 值越小, 匀染性越好。

耐摩擦色牢度和耐洗色牢度测试结果表明, HGCF 无盐染色色牢度令人满意, 但较 CF 染色色牢度略有下降, 这可能与 HGCF 染色后得色量较高有一定的关系。事实上, 在 HGCF 制备过程中, HBP-NH₂ 通过与氧化棉纤维表面醛基发生反应并以共价键结合, 不仅提高了 HBP-NH₂ 在棉纤维上的附着量, 同时也提高了 HBP-NH₂ 与纤维

的结合力, 因此从理论上讲, HBP-NH₂ 的接枝改性不会影响 HGCF 的染色牢度。

表 4-3 结果还表明, HGCF 活性染料无盐染色可获得与 CF 传统有盐染色相当或更佳的匀染性能。HBP-NH₂ 接枝氧化棉织物具有良好匀染性能的原因主要是 HBP-NH₂ 具有特殊的不规则三维树状分支结构、表面聚集丰富的亲水性氨基和亚胺基, 在水溶液中具有较好的溶解性能, 当与氧化棉纤维表面醛基发生反应时, 能保证纤维表面获得均匀的 HBP-NH₂ 接枝和吸附量。在本实验过程中, 由于 HBP-NH₂ 接枝氧化棉织物都获得了较高的 K/S 值, 因此也容易获得较高的匀染性。

4.2.4.4 HGCF 无盐染色色光的变化

表 4-4 为 HGCF 采用活性艳黄 A-4GLN 无盐染色与 CF 有盐染色结果相比较, 考察其色光的变化。

表 4-4 有盐和无盐染色布样 L^{*}、a^{*}、b^{*}值的比较

Table 4-4 Comparison of L^{*}、a^{*}、b^{*} of the dyes cotton in conventional and salt-free dyeing

	K/S	L [*]	a [*]	b [*]	C
CF/Conventional dyeing	7.88	88.08	-5.11	85.04	85.19
HGCF/Salt-free dyeing	16.72	82.81	3.96	93.73	93.81

注: 其中 L^{*}表示明度, a^{*}表示红度-绿度, b^{*}表示黄度-蓝度。

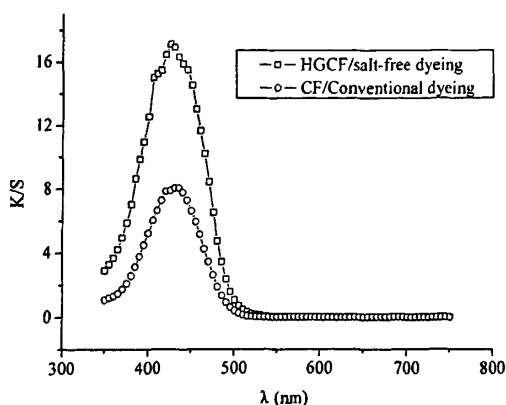


图 4-16 HGCF 活性染料无盐染色对色光的影响

Figure 4-16 Hue changes on HGCF dyed with reactive dyes in salt-free dyeing

通过 a^{*}、b^{*} 值可以计算出样品的彩色度 $C = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ 。以传统有盐染色为标准, HGCF 无盐染色 K/S 值升高, 得色量显著增加; L^{*} 变化不大, 但 a^{*}、b^{*} 值略有升高, 表示无盐染色纤维彩色度略有升高。另外从图 4-16 也可以看出 HGCF 无盐染色布样在不同波长处的吸收曲线除峰值较高外, 其峰形也发生了一些微小的变化。可见采用 HBP-NH₂ 对棉织物阳离子改性会对棉织物活性染料染色的色光产生一定的影

响,但影响很小。

4.2.5 HGCF 无盐染色机理

4.2.5.1 HGCF 表面 ζ 电位的测试

与 HBP-NH₂ 直接法改性提高棉织物活性染料染色性能相似, HGCF 在水溶液中纤维表面 ζ 电位的改变是实现活性染料无盐染色的根本原因。图 4-17 是不同 pH 水溶液中 CF 与 HGCF 的 zeta 电位 (ζ) 测试结果。从图中可以看出 CF 在水溶液中纤维表面的 ζ 电位均为负, 而 HGCF 纤维表面 ζ 电位大大提升, 偏酸性条件下为正值, pH>7.8 后时 ζ 电位逐渐降低变为负值, 但仍高于同等 pH 值条件下 CF 纤维表面的 ζ 电位。与 HCF 在 pH>7.5 时纤维表面的 ζ 电位为负相比 (图 3-6), HGCF 纤维表面 ζ 电位的提升更明显。这是因为采用接枝法改性棉织物, 棉纤维表面接枝和吸附的 HBP-NH₂ 的量明显提高, 更有利于吸附水溶液中的 H⁺ 而带正电荷, 从而进一步提高纤维表面的 ζ 电位。因此 HBP-NH₂ 接枝改性棉织物更有利于提高其活性染料染色性能。

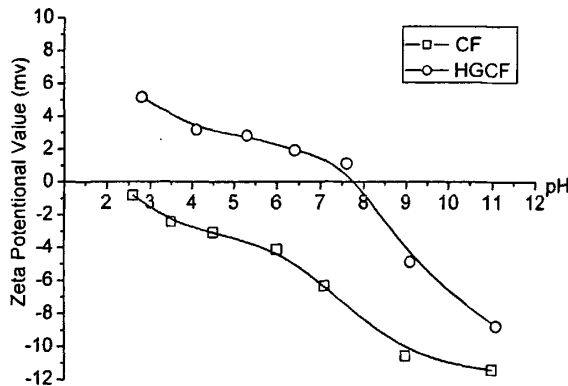


图 4-17 HGCF 与 CF 在水溶液中的 ζ 电位

Figure 4-17 Zeta potential (ζ) values of the CF and HGCF in the liquid phase

4.2.5.2 HGCF 活性染料染色热力学

配制不同浓度的活性艳黄 A-4GLN 染液, 分别在 25℃ 和 50℃ 对 HGCF 进行染色试验, 为使染色达到平衡, 染色时间为 3h。参考文献^[91, 92]所介绍的方法测试和计算染色平衡时织物和染浴中的染料浓度 $[D]_f$ 和 $[D]_s$ 。以织物和染浴两相中的染料浓度作吸附等温线 (图 4-18), 可以看出当 $[D]_s$ 增加时 $[D]_f$ 也随之增加, 但当 $[D]_f$ 达到一定值后, 则 $[D]_f$ 不再随 $[D]_s$ 的增加而增加, 基本达到饱和值; 分别用两者倒数和对数作图, 以观察活性染料在 HGCF 上的吸附类型, 结果发现两者倒数 ($1/[D]_s$ 与 $1/[D]_f$) 呈线性关系 (图 4-19), 说明 HGCF 对活性艳黄 A-4GLN 的吸附符合 Langmuir 模型。这与 HCF 对活性艳黄 A-4GLN 的吸附模型是一致的。

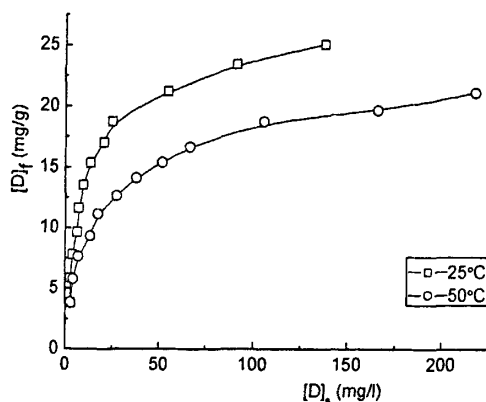


图 4-18 活性艳黄 A-4GLN 在 HGCF 上的吸附等温线

Figure 4-18 Adsorption isotherms for Reactive Brilliant Yellow A-4GLN on HGCF in the absence of the electrolyte

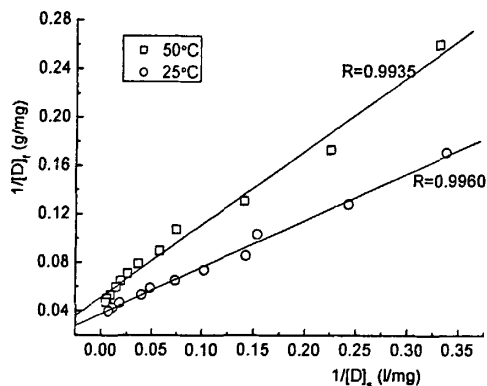


图 4-19 活性艳黄 A-4GLN 在 HGCF 上吸附等温线的倒数关系

Figure 4-19 Reciprocal adsorption isotherms for Reactive Brilliant Yellow A-4GLN on HGCF in the absence of the electrolyte

表 4-5 HGCF 活性艳黄 A-4GLN 染色的热力学参数

Table 4-5 Thermodynamic parameters of the HGCF dyed with Reactive Brilliant Yellow A-4GLN

T (°C)	K (l/g)	S (mg/g)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)
25	97.63	26.50	-4.51
50	84.41	19.54	

用 Langmuir 吸附模型对两种温度下活性艳黄 A-4GLN 在 HGCF 上的吸附结果进行模拟, 结果如表 4-5。与 3.2.3.2 计算得到的 HCF 在 25°C 和 60°C 时的 Langmuir 吸附常数 K 和饱和吸附量 S 相比, HGCF 的 Langmuir 吸附常数 K 和饱和吸附量 S 值明显增大, 其中饱和吸附量 S 平均增加了二倍多, 因此 HGCF 的无盐染色性能更加优异。同时, HGCF 的 Langmuir 吸附常数 K 和饱和吸附量 S 值都随着染色温度的

升高而降低。热力学计算得到的染色热为 $-4.51\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， ΔH 为负值，表明活性艳黄A-4GLN在HGCF上的吸附是放热过程。

4.2.5.3 HGCF 活性染料染色动力学

活性艳黄A-4GLN用量2.0% (o.w.f)，在25℃对HGCF和CF采用传统有盐染色工艺和无盐染色工艺染色，每隔一定时间测定染液吸光度，按照文献^[94]方法进行作图计算(□-HGCF/无盐染色，○-HGCF/常规染色，△-CF/常规染色，◇-CF/无盐染色)。图3-19为上染时间(t)与上染百分率(C_t)关系曲线，图3-20为 $1/C_t \sim 1/t$ 关系曲线，图3-21为 $[D]_t \sim t^{0.5}$ 关系曲线。在此基础上计算平衡上染百分率(C_∞)、半染时间($t_{1/2}$)与染色速率常数(K)，结果如表4-6。

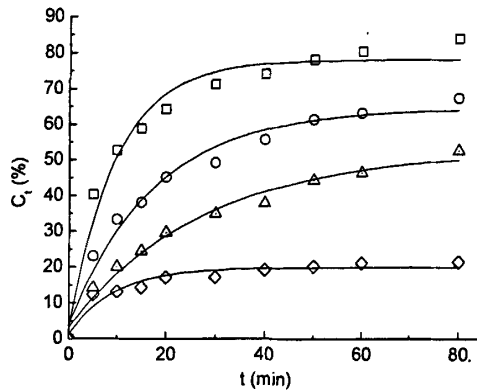


图 4-20 $C_t \sim t$ 关系曲线

Figure 4-20 Correlation curves between C_t and t

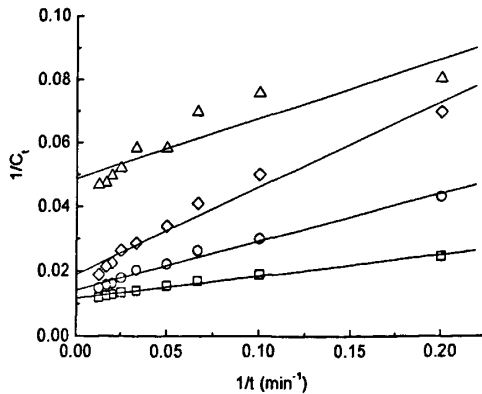
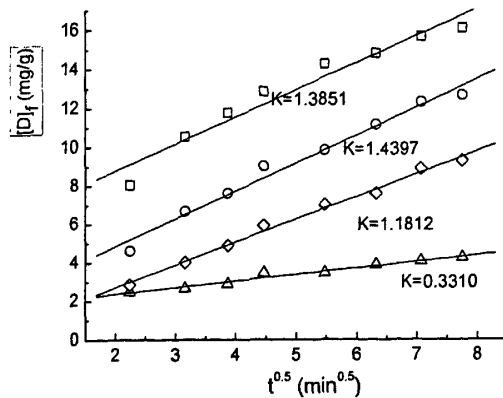


图 4-21 $1/C_t \sim 1/t$ 关系曲线

Figure 4-21 Correlation curves between $1/C_t$ and $1/t$

图 4-22 $[D]_t \sim t^{0.5}$ 关系曲线Figure 4-22 Correlation curves between $[D]_t$ and $t^{0.5}$

从表 4-6 可以看出 CF 在无盐染色时, 染料的平衡上染百分率极低, 几乎不能上染; 而 HGCF 无盐染色和传统有盐染色平衡上染百分率都明显高于 CF 传统有盐染色, 这一结果与 HGCF 的 ζ 电位测试结果是一致的。与 3.2.3.3 中 HCF 的染色动力学研究结果不同的是, HGCF 无盐染色的平衡上染百分率比 HGCF 传统有盐染色高, 半染时间短, 说明在 HGCF 的染色过程中, 若加入食盐, 其起到的作用不是促染, 而是缓染作用。这与蛋白质纤维在酸性条件下采用强酸性染料染色时加入电解质所起到缓染作用是相一致的。因此可以进一步说明 HGCF 在活性染料的染色过程中, 纤维表面的 HBP-NH₂ 改变了纤维表面的电荷分布, 使无盐染色成为可能。

表 4-6 平衡上染百分率 (C_∞)、半染时间 ($t_{1/2}$) 与染色速率常数 (K)Table 4-6 The equilibrium dye uptake (C_∞), half dyeing time ($t_{1/2}$) and dyeing velocity coefficient (K)

	HGCF		CF	
	Salt-free dyeing	Conventional dyeing	Salt-free dyeing	Conventional dyeing
C_∞ (%)	85.47	70.42	20.53	52.85
$t_{1/2}$ (min)	7.19	12.71	6.4	18.61
K	1.3851	1.4397	0.3310	1.1812

根据希尔公式 $D = (C_t / C_\infty) \times (d^2 \times 100 / t)$ 计算在不同染色时间 HGCF 和 CF 活性艳黄 A-4GLN 染色的表观扩散系数 (D), 结果如表 4-7。

HGCF 传统有盐染色和无盐染色的表观扩散系数均大于 CF 常规染色; HGCF 传统有盐染色时, 由于食盐起到了缓染作用, 其表观扩散系数比无盐染色小。随着染色时间增加, D 值减小, 但 HGCF 的表观扩散系数均比 CF 传统有盐染色高, 说明接枝在纤维上 HBP-NH₂ 不仅有利于染料的上染, 同时也增强了染料的扩散动力, 有助于染料向纤维内部的渗透。

表 4-7 活性艳黄 A-4GLN 染色的表现扩散系数

Table 4-7 The diffusion coefficient for Reactive Brilliant Yellow A-4GLN

时间 (min)	$D(\times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s})$			
	HGCF		CF	
	Salt-free dyeing	Conventional dyeing	Salt-free dyeing	Conventional dyeing
5	5.0925	2.9128	1.5631	1.7971
10	3.3336	2.1083	0.8341	1.2636
15	2.4806	1.6044	0.6042	1.0296
20	2.0319	1.4252	0.5418	0.9337
30	1.5007	1.0357	0.3612	0.7348
40	1.1699	0.8808	0.3038	0.5985
50	0.9880	0.7767	0.2548	0.5602
60	0.8466	0.6658	0.2222	0.4891
80	0.6628	0.5323	0.1691	0.4159

4.3 小结

(1) 采用先对棉织物选择性氧化, 后接枝 HBP-NH₂ 的方法, 成功制备了 HBP-NH₂ 接枝氧化棉织物 (HGCF), FTIR 分析表明, 氧化棉纤维中的醛基和 HBP-NH₂ 发生了反应, 并以共价键结合;

(2) 适宜的 HGCF 制备工艺为: 将棉纤维/织物置于 2g/lNaIO₄ 水溶液中, 控制浴比 1:30, 40℃ 反应 30min, 充分水洗后置于 10g/l 的 HBP-NH₂ 溶液, 60℃ 反应 5min, 用水清洗后备用;

(3) 棉织物 HBP-NH₂ 吸附和接枝量的测试结果表明, 在优选的工艺条件下, HBP-NH₂ 直接法改性棉织物表面 HBP-NH₂ 的吸附量约为 1.52 mg/g, 而 HBP-NH₂ 接枝法改性棉织物表面 HBP-NH₂ 的接枝和吸附量约为 3.68 mg/g;

(4) 与 CF 传统有盐染色结果相比, HGCF 活性染料无盐染色不仅获得了较高的 K/S 值, 而且耐摩擦色牢度、耐洗色牢度和匀染性能也令人满意, HBP-NH₂ 接枝法改性对棉织物活性染料染色色光略有影响;

(5) HBP-NH₂ 对氧化棉织物的接枝改性, 提高了纤维表面的 ζ 电位, 在 pH<7.8 时, HGCF 纤维表面的 ζ 电位为正, 这是 HGCF 能够实现无盐染色的根本原因;

(6) HGCF 对活性艳黄 A-4GLN 的吸附符合 Langmuir 模型, HGCF 的 Langmuir 常数 K 和饱和吸附量 S 比 HCF 高, 染色热 ΔH 为 -4.51 KJ.mol⁻¹, 活性艳黄 A-4GLN 在 HGCF 的吸附是放热过程; 从半染时间、上染速率、平衡上染百分率和表现扩散系数可以看出 HBP-NH₂ 对氧化棉织物的接枝显著提高了上染速率, 完全可以实现活性染料的无盐染色, 加入食盐不仅不起到促染作用, 相反起到了缓染作用。

第5章 HBP-HTC 整理棉织物的抗菌性能

天然棉制品虽然具有穿着舒适性、可再生性和生物可降解性等优点,但因棉纤维具有较大的比表面积和较强的吸湿能力,在服用过程中极易附着微生物,并为其繁殖和传播创造条件,从而造成纤维强力的损伤、产生污点和褪色、产生令人不愉快的气味,甚至造成疾病的传播,影响人体的健康。因此在棉纤维改性研究中,另一个重要的研究方向就是实现棉纤维的抗菌性能,减少细菌对人体的侵害。

抗菌纺织品的开发通常有二种方法,即原液纺丝法和后整理法。原液纺丝法主要适用于合成纤维,不能用于棉、麻、丝、毛等天然纤维的抗菌加工,因此棉织物的抗菌加工主要采用后整理法,即通过物理吸附或化学反应(共价交联、接枝、聚合和配位结合的方法)将抗菌整理剂吸附或固着在棉制品上。常用的抗菌剂包括三种类型:一是无机抗菌剂,如纳米银、纳米二氧化钛、纳米氧化锌等;二是有机抗菌剂,包括低分子有机化合物,如季铵盐、膦盐、有机锡、卤代胺和双胍盐胺等,高分子有机化合物,如季铵化聚乙烯亚胺(QPEI)和超支化吉米奇(Gemini)季铵盐等,天然高分子化合物及其衍生物,如壳聚糖及其衍生物等;三是复合抗菌剂,如载银纳米二氧化钛,采用季铵盐型阳离子表面活性剂1227对壳聚糖载银抗菌剂进行改性来制备复合抗菌剂等。

季铵盐类抗菌剂是研究较多的一类有机抗菌剂,自1935年德国人G. Domark发现烷基二甲基氯化铵的杀菌作用并利用其处理军服以防止伤口感染以来,季铵盐类抗菌剂的研究一直是研究者关注的重点。季铵盐的碱性取代基可在静电相互作用下与菌体之间会产生强烈的吸附作用,进而穿透菌体细胞壁,与细胞膜结合并破坏细胞膜,使细胞内物质泄露,致使细菌死亡^[120]。

低分子季铵盐杀菌剂虽然表现出杀菌速度快、抗菌效能高、颜色稳定性好等优异特性;但是也存在易挥发、不易加工、化学稳定性和耐热性能差、容易在溶剂存在的环境下析出、抗菌时效短和在使用一段时间后会产耐药性、并且分解产物常带有毒性,易造成对环境的危害等^[121, 122]。

高分子季铵盐抗菌剂是近些年兴起的抗菌剂品种,高分子季铵盐抗菌剂主要是通过带官能团单体的聚合反应或以接枝的方式在分子链上引入抗菌官能团而获得抗菌性能的。高分子季铵盐抗菌剂具有抗挥发与抗分解稳定性,抗菌时效长,不挥发,易于加工、贮存,不会渗入人或动物表皮的优点,更重要的是由于抗菌基团浓集在大分子链上,高分子季铵盐抗菌剂具有很强的抗菌能力,尤其是抗菌剂大分子链上高度的正电荷密度与良好的可接近性(亲水性),使其具有优良的抗菌活性。虽然对高分子季铵盐抗菌剂的研究还处于刚刚起步的阶段,但具有非常广阔的应用前景,近年来受到研究人员越来越多的重视^[123, 124]。如利用壳聚糖分子结构中的氨基与缩水甘油三

甲基氯化铵 (GTMAC) 或 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 (CTA) [77, 125] 发生接枝反应, 可制备壳聚糖季铵盐-羟丙基三甲基氯化铵 (HTCC), 这种高取代度的壳聚糖季铵盐, 在酸性、中性、碱性条件下都易溶, 水溶性良好, 其相对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度分别为 0.039 和 0.078mg/ml, 较壳聚糖有很大提高[126]。如张昕等 [78] 采用叔胺化反应与季铵化反应两步高分子反应过程, 制备了季铵化的聚乙烯亚胺 (QPEI), QPEI 具有很强的抗菌能力, 对浓度为 10^9 CFU/ml 的菌悬液, 在药剂量为 15 mg/l、接触时间为 4 min 的条件下, 杀菌率可达 100%; QPEI 的季铵化度对其抗菌性能影响很大, 季铵化度越高, 抗菌性能越好。

基于上述分析, 本课题以端氨基超支化聚合物 HBP-NH₂ 为母体, 加入缩水甘油三甲基氯化铵 (GTMAC), 发生接枝反应而得到了季铵盐 (HBP-HTC), 如图 5-1 所示。

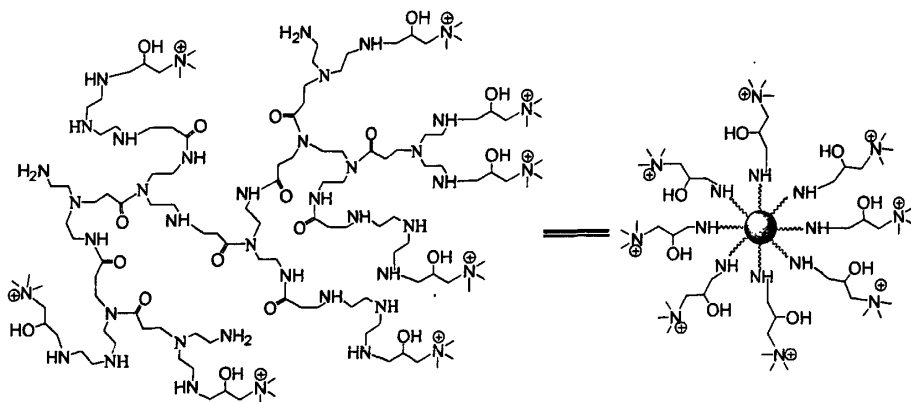


图 5-1 HBP-HTC 的分子结构示意图

Figure 5-1 Schematic description of the HBP-HTC's molecule structure

从图 5-1 可以看出, HBP-HTC 分子表面具有丰富的季铵盐基团, 其质均分子量大约在 9000~14000 左右, 具有典型的高分子季铵盐抗菌剂的特征, 同时其特殊的超支化结构, 使其表面的季铵盐基团更易接触细菌, 若将其应用于棉织物的改性处理, 就可能实现棉织物的抗菌性能。

本章将在研究 HBP-HTC 溶液抗菌性能基础上, 将 HBP-HTC 应用于棉织物的抗菌整理, 以提高棉织物的抗菌性能。以 *Escherichia coli* (ATCC8099) 和 *Staphylococcus aureus* (ATCC6538) 为例采用抑菌圈法、动力学研究和吸光光度法研究 HBP-HTC 溶液的抗菌性能; 以 *Escherichia coli* 和 *Staphylococcus aureus* 为例采用振荡烧瓶法测试经 HBP-HTC 整理棉制品的抗菌性能、耐洗性能等。

5.1 实验部分

5.1.1 实验材料

端氨基超支化合物季铵盐 (HBP-HTC) (制备方法见 2.1.2.2), 如表 5-1;

表 5-1 不同季铵盐基团浓度的 HBP-HTC

Table 5-1 HBP-HTC with different molar concentration of the quaternary ammonium salt group

HBP-HTC	feed weight ratio (GTMAC):m(HBP-NH ₂)	\bar{M}_w	Molar concentration of the quaternary ammonium salt group(mol/Kg)
1	0.4:1	8247	1.66
2	0.8:1	9494	2.45
3	1.2:1	12223	3.03
4	1.6:1	13882	3.41
5	2.0:1	13672	3.68

纯棉漂白布 (CF) (120g/m²), 中国华芳集团提供;

磷酸二氢钾和磷酸氢二钠 (以上试剂均为 AR 级); 酸性玫瑰红 B (C.I. Acid Red 52, C₂₇H₂₉O₇N₂S₂Na, M≈580, 青岛隆运通公司)。

革兰氏阴性菌大肠杆菌 *Escherichia coli* (*E. coli*, ATCC 8099), 革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌 *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, ATCC 6538) (苏州大学生命科学学院提供), 琼脂、蛋白陈和牛肉浸膏 (上海中科昆虫生物技术开发有限公司)。

5.1.2 试验方法

5.1.2.1 HBP-HTC 水溶液的抗菌性能测试

牛津杯抑菌圈测试: 将灭过菌的营养琼脂倾倒入培养皿中, 5min-10min 后待琼脂冷凝成半干的状态, 取 1×10^6 cfu/ml ~ 5×10^6 cfu/ml 的菌悬液 1ml 置于琼脂上, 用刮刀涂均匀, 然后放置直径为 6mm 的牛津杯于琼脂上, 在每个牛津杯中加入 0.2ml 一定浓度的 HBP-HTC 溶液, 再将培养皿放入生化培养箱 30℃ 恒温培养, 24h 后用游标卡尺测量抑菌圈直径^[67]。

抑菌动力学研究: 分别配制含有 20ppm 的 HBP-HTC 的 *S. aureus*、*E. coli* 菌悬液各 200 ml, 在 37℃ 的振荡器中密封振荡培养, 每隔 30min 取样, 用 751MC 型紫外-可见分光光度计 (上海分析仪器, 中国) 在 546nm 处测量菌悬液的吸光度, 试验时间为 24h, 研究 HBP-HTC 水溶液的抑菌动力学。

最小抑菌浓度试验: 分别配制含有 0-30 ppm HBP-HTC 的 *S. aureus*、*E. coli* 菌悬液各 30 ml, 在 37℃ 的振荡器中密封振荡培养, 6h 后测量菌悬液的吸光度, 研究 HBP-HTC 浓度对抑菌性能的影响。

5.1.2.2 HBP-HTC 棉织物整理工艺

将棉织物置于 0~10g/l 的 HBP-HTC 溶液中, 20~90℃浸渍处理 5~180 min, 然后经水洗后烘干, 测试其抗菌性能。

5.1.2.3 HBP-HTC 整理棉织物表面季铵盐基团含量的测定

采用染料吸收化学当量法^[73]测试 HBP-HTC 整理棉织物表面季铵盐基团含量。将 HBP-HTC 整理棉织物置于 2% owf 的酸性玫瑰红 B 染液中, 控制浴比 1: 40, 24 h 后, 染色的 HBP-HTC 整理棉织物用水清洗至清洗液中没有颜色后晾干。然后将染色的 HBP-HTC 整理棉织物剪成碎片, 置于 10 ml 25%吡啶水溶液中, 在水浴锅中 60℃振荡处理 3 h, 在 515 nm 处用 751MC 型紫外-可见分光光度计(上海分析仪器, 中国)测试萃取染液吸光度, 根据朗伯-比尔定律, 计算 HBP-HTC 整理棉织物上吸附酸性玫瑰红 B 的物质的量。由于酸性玫瑰红 B 的吸附量与整理棉织物上的 HBP-HTC 的量有关, 由此推算 HBP-HTC 整理棉织物表面季铵盐基团含量。采用相同的方法, 对未整理棉织物进行染色后, 测试其表面酸性玫瑰红 B 的吸附量, 并以此对 HBP-HTC 整理棉织物表面季铵盐基团含量进行校正 (0.446 mmol/kg)。

5.1.2.4 HBP-HTC 整理棉织物的抗菌性能测试

选用革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌中最具有代表性的两个菌种大肠杆菌和金黄色葡萄球菌作为测试菌种。采用振荡烧瓶法定量测试来表征试样的抗菌效果。结合美国标准 ASTM E2149 中振荡烧瓶法和国家最新 FZ/T 73023-2006《抗菌纺织品》标准进行测试。

将 HBP-HTC 整理棉织物试样及未经处理织物试样剪成 5mm×5mm 样片, 称取 0.75±0.05g 分装包好, 在 103kPa、125℃灭菌 15min 备用。

将样片放入 250ml 的三角烧瓶中, 分别加入 70ml PBS 和 5ml 菌悬液, 使其在 PBS 中浓度为 3×10^5 cfu/ml- 4×10^5 cfu/ml。然后将三角烧瓶固定于振荡摇床上, 在 20℃~25℃的条件下, 以 300r/min 振摇 2min。“0”接触时间取样: 用吸管在“0”接触时间制样的两个烧瓶中分别吸取 1ml 溶液, 做适当 10 倍法稀释, 摇匀, 吸取 1ml 加入灭菌的平皿中, 倾倒营养琼脂培养基约 15ml, 室温凝固, 倒置平皿, 37℃±1℃培养 24h~48h。

定时振荡接触: 用吸管往抗菌织物试样的烧瓶中各加入 5ml 已准备好的接种菌液, 盖好瓶盖。已完成“0”接触时间取样且盖好瓶盖的另两个烧瓶不需再加接种菌液。再将烧瓶置于往复式振荡器上, 在 24±1℃, 以 150 r/min, 振荡 18h。试样的抑菌率计算:

$$Y = \frac{W_b - W_c}{W_b} \times 100\%$$

式中:

Y— 抑菌率 (%) ;

W_b —标准空白试样振荡接触 18h 后烧瓶内的活菌浓度;

W_c —抗菌织物试样振荡接触 18h 后烧瓶内的活菌浓度。

试验有效性的判断:

对于金黄色葡萄球菌和大肠杆菌, $\lg W_b - \lg W_c \geq 1.0$ (W_a 为标准空白试样“0”接触时间烧瓶内的活菌浓度。), 且阳性对照样与标准空白试样烧瓶中的活菌浓度接近, 说明试验菌活性较强, 试验可判定有效, 否则判断为无效, 要重新进行试验。

5.1.2.5 HBP-HTC 整理棉织物的抗菌耐洗性测试

采用 AATCC 61-1996 色牢度测试方法 (方法 2A) 中洗涤方法, 测试 HBP-HTC 整理棉织物的抗菌耐洗性。HBP-HTC 整理棉织物被剪成 $5 \times 15 \text{ cm}^2$ 的布片, 将布片和 50 粒不锈钢珠 (直径约为 6mm) 加入 150 ml 含有 0.15% 中性洗涤剂水溶液中, 在 SW-12A 型耐洗色牢度试验机 (无锡纺织仪器厂) 中 49°C 洗涤 45 min、90 min 和 180 min 以模拟常规洗涤 5 次、10 次和 20 次。取出洗涤后的 HBP-HTC 整理试样, 用清水洗涤 2 min 后用于抗菌性能测试。

5.2 结果与讨论

5.2.1 HBP-HTC 水溶液的抗菌性能

在研究 HBP-HTC 整理棉织物抗菌性能之前, 分别采用牛津杯抑菌圈测试、抑菌动力学和最小抑菌浓度试验研究 HBP-HTC 水溶液的抗菌性能。

5.2.1.1 HBP-HTC 水溶液牛津杯抑菌圈测试

HBP-HTC 水溶液牛津杯抑菌圈测试是利用 HBP-HTC 水溶液在琼脂培养基内的扩散作用, 产生对大肠杆菌 *E. coli* 和金黄色葡萄球菌 *S. aureus* 的抑菌圈。当牛津杯内加入含有抑菌性的 HBP-HTC 水溶液后, HBP-HTC 水溶液向培养基内呈球形扩散, 将培养皿放入生化培养箱, *E. coli* 和 *S. aureus* 开始繁殖, HBP-HTC 在琼脂培养基中的浓度, 随离开牛津杯的距离增大而降低, 当扩散到一定时间后, 琼脂培养基中 HBP-HTC 的浓度恰好高于 HBP-HTC 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的最低抑菌浓度, *E. coli* 和 *S. aureus* 的繁殖被抑制而呈现出透明的抑菌圈。抑菌环直径大于 7mm 判为有抑菌作用, 抑菌环直径小于 7mm 者判为无抑菌作用。

图 5-2 是 1.0% HBP-HTC(5)水溶液对大肠杆菌 *E. coli* 和金黄色葡萄球菌 *S. aureus* 的抑菌圈测试照片,从图中可以看出,在盛有 HBP-HTC 水溶液的牛津杯周围出现了透明的抑菌圈,说明 HBP-HTC 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 具有抗菌或抑菌作用。

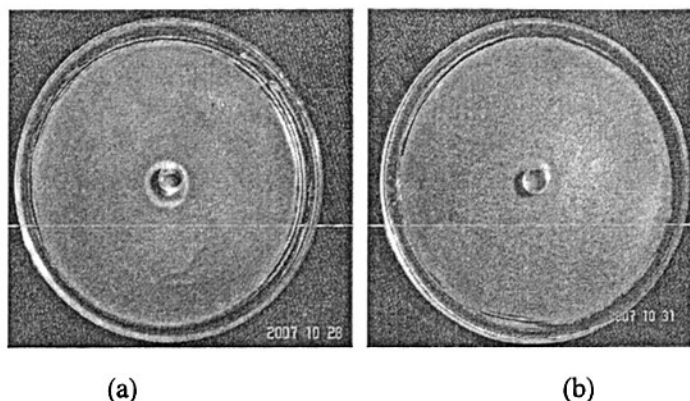


图 5-2 HBP-HTC 水溶液对 (a) *E. coli* 和 (b) *S. aureus* 的抑菌圈 (HBP-HTC 水溶液浓度: 1.0%)

Figure 5-2 Photographs of HBP-HTC aqueous solutions against (a) *E. coli* and (b) *S. aureus*.

(Concentration of HBP-HTC aqueous solution: 1.0%)

采用不同 GTMAC 和 HBP-NH₂ 投料比可制备不同季铵盐基团浓度的 HBP-HTC, 如表 5-1 所示。选择 5 种不同季铵盐基团浓度的 HBP-HTC 水溶液 (1.0%) 进行抑菌圈试验, 结果如表 5-2 所示。可以看出, 不同季铵盐基团浓度的 HBP-HTC 水溶液均有明显的抑菌能力, 但从 HBP-HTC (1) 至 HBP-HTC (5), HBP-HTC 的抑菌能力逐渐提高, 这是因为从 (1) 至 (5) HBP-HTC 中季铵盐基团摩尔浓度从 1.66 mol/kg 逐渐提高至 3.68 mol/kg, 其抗菌能力也逐渐提高。因此, 选择 HBP-HTC (5) 进行后续的 HBP-HTC 水溶液抗菌性能测试与 HBP-HTC 对棉织物的抗菌整理研究。为方便起见, 在后续的研究中, HBP-HTC (5) 用 HBP-HTC 表示。

表 5-2 不同季铵盐基团浓度的 HBP-HTC 水溶液抑菌圈测试

Table 5-2 Disk diffusion tests of HBP-HTC aqueous solutions with different molar concentration of the quaternary ammonium salt group

		HBP-HTC ^a				
		1	2	3	4	5
Zone of inhibition (mm)	<i>E. coli</i>	11.86	11.56	11.74	13.00	13.00
	<i>S. aureus</i>	11.62	10.62	11.94	12.48	12.30

^a The concentration of the HBP-HTC aqueous solution is 1.0%.

表 5-3 是不同浓度 HBP-HTC 水溶液对大肠杆菌 *E. coli* 和金黄色葡萄球菌 *S. aureus* 的抑菌圈测试结果, 可以看出, 随着 HBP-HTC 水溶液浓度的提高, 其抗菌性能逐渐提高, 符合抗菌剂抗菌性能的一般规律。

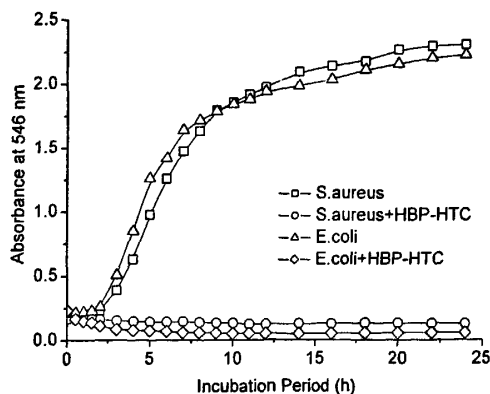
表 5-3 不同浓度 HBP-HTC 水溶液的抑菌圈测试

Table 3 Disk diffusion tests of HBP-HTC aqueous solution of different concentrations

		Concentration of HBP-HTC			
		0.1%	0.5%	1.0%	2.0%
Zone of inhibition (mm)	<i>E. coli</i>	9.44	10.46	12.72	14.74
	<i>S. aureus</i>	<7.00	9.86	12.00	13.50

5.2.1.2 HBP-HTC 抑菌动力学研究

为了进一步了解 HBP-HTC 水溶液的抑菌性能, 将一定量的 HBP-HTC 加入 *S. aureus* 和 *E. coli* 菌悬液中, 在 37°C 的振荡器中密封振荡培养, 每隔 30min 取样, 在 546nm 处测量菌悬液的吸光度, 根据不同时间菌悬液吸光度的变化, 分析菌悬液中细菌的生长与培养时间的关系, 并与未加入 HBP-HTC 的菌悬液中细菌的生长情况相比较, 研究 HBP-HTC 水溶液的抑菌性能, 结果如图 5-3 所示。可以看出, 不含有 HBP-HTC 的 *S. aureus* 和 *E. coli* 菌悬液, 在 2 h 后吸光度均开始逐渐提高, 10 h 后吸光度趋于稳定, 这说明两种菌悬液中细菌的生长和繁殖情况正常; 而含有 20 ppm HBP-HTC 的 *S. aureus* 和 *E. coli* 的菌悬液, 并没有出现吸光度逐渐提高的现象, 相反其吸光度还有一定程度的下降。因此可以推断, HBP-HTC 在 *S. aureus* 和 *E. coli* 菌悬液中, 不仅起到了抑制 *S. aureus* 和 *E. coli* 生长和繁殖的作用, 还有一定程度的杀菌作用。

图 5-3 HBP-HTC 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌动力学 (菌悬液中 HBP-HTC 浓度: 20 ppm)Figure 5-3 Growth kinetics of *S. aureus* and *E. coli* in the presence of HBP-HTC

(Concentration of HBP-HTC: 20 ppm)

5.2.1.3 HBP-HTC 最小抑菌浓度试验

图 5-4 是 *S. aureus* 和 *E. coli* 菌悬液在 37°C 的振荡器中密封振荡培养 6h 后的吸光度与菌悬液中 HBP-HTC 浓度的关系曲线。可以看出, 对于 *S. aureus* 和 *E. coli* 两种菌悬液来说, 不同浓度 HBP-HTC 的加入都不同程度的抑制了细菌的生长和繁殖, 随着加入 HBP-HTC 浓度的提高, 抑菌效果提高, 当 HBP-HTC 的浓度达到 20 ppm 时, *S.*

aureus 和 *E. coli* 菌悬液的吸光度值表明, HBP-HTC 已起到了满意的抑菌效果, 可以推断, HBP-HTC 的最小抑菌浓度约为 20 ppm。

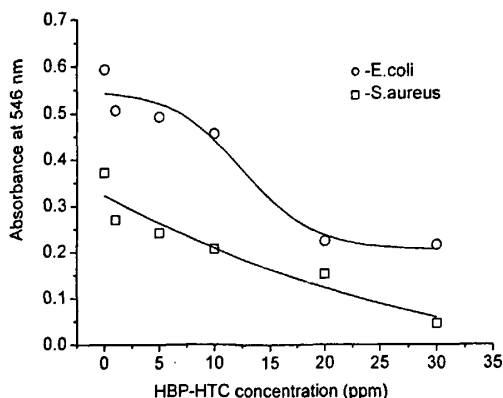


图 5-4 HBP-HTC 的浓度对其在 *E. coli* 和 *S. aureus* 菌悬液中抑菌性能的影响

(*S. aureus* 和 *E. coli* 菌悬液的初始吸光度分别为 0.210 和 0.140)

Figure 5-4 Effect of concentration on antimicrobial activity of HBP-HTC against *S. aureus* and *E. coli*.

(Initial absorbance was 0.210 for *S. aureus* and 0.140 for *E. coli*).

5.2.2 HBP-HTC 棉织物整理工艺

HBP-HTC 整理棉织物的抗菌性能与织物表面 HBP-HTC 的含量有关, 理论上讲, 棉织物表面吸附的 HBP-HTC 的量越多, 织物表面的季铵盐基团含量就越多, 织物的抗菌性能越好。为了了解整理棉织物表面季铵盐基团含量的大小, 采用染料吸收化学当量法^[73]测试, 即利用负荷性酸性染料在染浴中与棉织物表面季铵盐基团之间的静电吸引作用, 根据织物表面酸性染料的吸附量来间接的近似计算织物表面季铵盐基团的含量。

本文采用 HBP-HTC 水溶液浸渍法处理棉织物, 以获得棉织物的抗菌性能。因此影响 HBP-HTC 整理棉织物表面季铵盐基团含量, 即 HBP-HTC 吸附量的因素主要有 HBP-HTC 水溶液的浓度、浸渍时间和浸渍温度。

5.2.2.1 HBP-HTC 水溶液浓度的影响

将棉织物置于 0~10g/l 的 HBP-HTC 溶液中, 常温下浸渍处理 30 min, 然后经水洗后烘干, 测试其表面季铵盐基团的含量, 结果如图 5-5 所示。可以看出, 采用的 HBP-HTC 水溶液浓度越高, 越有利于 HBP-HTC 在棉织物表面的吸附, 棉织物表面的季铵盐基团含量提高。但当 HBP-HTC 水溶液的浓度高于 2 g/l 时, 棉织物表面的季铵盐基团含量的提高不明显, 此时棉织物表面的季铵盐基团的含量约为 8.0 mmol/kg Fabric。因此选择 HBP-HTC 水溶液的浓度为 2 g/l。

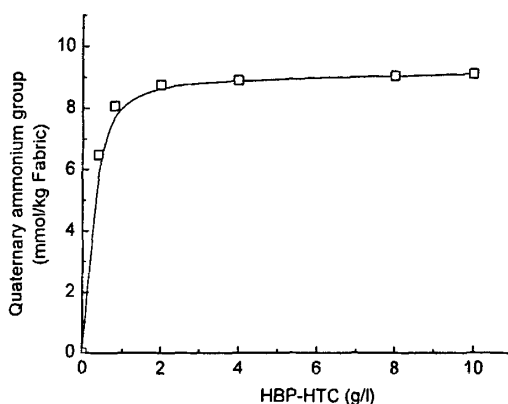


图 5-5 HBP-HTC 水溶液的浓度与 HBP-HTC 整理棉织物表面季铵盐基团含量的关系

Figure 5-5 Relationships between the quaternary ammonium group contents on the HBP-HTC treated cotton fabrics with the concentration of the HBP-HTC aqueous solution.

5.2.2.2 浸渍时间的影响

将棉织物置于 2 g/l 的 HBP-HTC 溶液中，常温下浸渍处理 5~180 min，然后经水洗后烘干，测试其表面季铵盐基团的含量，结果如图 5-7 所示。可以看出，在开始阶段，随着浸渍时间的延长，棉织物表面季铵盐基团的含量增长速度较快，但浸渍一段时间后，棉织物表面季铵盐基团的含量增长缓慢。为了保证一定的生产效率，本文选择最佳浸渍时间为 30 min。

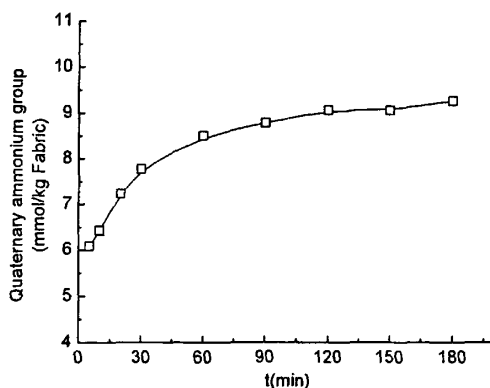


图 5-6 浸渍时间与 HBP-HTC 整理棉织物表面季铵盐基团含量的关系

Figure 5-6 Relationships between the quaternary ammonium group contents on the HBP-HTC treated cotton fabrics with the treated time.

5.2.2.3 浸渍温度的影响

将棉织物置于 2 g/l 的 HBP-HTC 溶液中，分别在 20℃、60℃、90℃浸渍处理 30 min，然后经水洗后烘干，测试其表面季铵盐基团的含量，结果如图 5-6 所示。可以

看出, 升高温度不利于提高棉织物表面 HBP-HTC 的吸附, 整理棉织物表面的季铵盐基团的含量下降。这可能是因为 HBP-HTC 在棉织物表面的吸附过程是一个放热过程, 随着温度的升高, 吸附和解吸附的速率都增加, 反而使 HBP-HTC 在棉织物表面的吸附量下降。因此本文选择在常温下对棉织物进行浸渍处理。

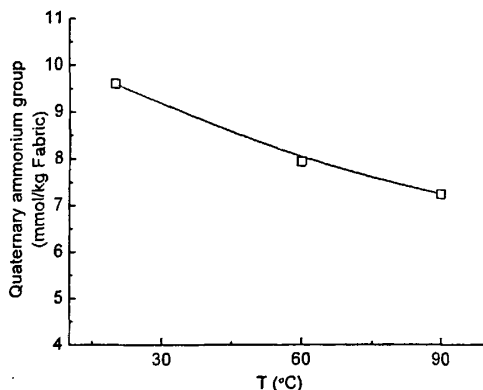


图 5-7 浸渍温度与 HBP-HTC 整理棉织物表面季铵盐基团含量的关系

Figure 5-7 Relationships between the quaternary ammonium group contents on the HBP-HTC treated cotton fabrics with the treated temperature.

综上所述, 本文选择的棉织物 HBP-HTC 整理工艺为: 将棉织物置于 2 g/l 的 HBP-HTC 溶液中, 常温下浸渍处理 30 min, 然后经水洗后烘干。

5.2.3 HBP-HTC 整理棉织物抗菌性能

5.2.3.1 HBP-HTC 整理棉织物的抑菌率测试

表 5-4 为采用 FZ/T 73023-2006 振荡烧瓶法测试的 HBP-HTC 整理棉织物的抗菌性能测试结果。由表 5-4 的“0”接触时间活菌浓度 W_a 和 18h 后的空白样活菌浓度 W_b 可见, $\lg W_b - \lg W_a > 1.0$, 说明试验菌活性较强。经 HBP-HTC 处理后, 棉织物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率分别为 99.92% 和 99.66%, 且对金黄色葡萄球菌抑菌率高于对大肠杆菌的抑菌率。这是因为金黄色葡萄球菌是属于革兰氏阳性菌其等电点 pI 为 2-3, 大肠杆菌是属于革兰氏阴性菌, 其等电点 pI 为 4-5^[127], 故在近中性或弱碱性环境 (PBS 缓冲溶液的 pH 值为 7.0) 中, 细菌均带负电荷, 尤以革兰氏阳性菌所带负电荷更多。而 HBP-HTC 整理棉织物表面由于带有大量的季铵盐基团而带正电荷, 容易将带负电荷较多的金黄色葡萄球菌吸附到其表面, 破坏菌体的细胞结构从而使其死亡, 达到抑菌的目的。

表 5-4 HBP-HTC 整理棉织物抗菌性能测试结果

Table 5-4 Antimicrobial test results of HBP-HTC treated cotton fabrics

	Surviving cells after 18 h (CFU/ml)	
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
Control (blank cotton) W_b	1.9×10^5	3.2×10^5
HBP-HTC treated cotton fabrics W_c	1.6×10^2	1.1×10^3
% Reduction	99.92	99.66

注：“0”接触时间空白样的金黄色葡萄球菌浓度为 1.03×10^4 cfu/ml, 大肠杆菌浓度为 1.17×10^4 cfu/ml.

5.2.3.1 HBP-HTC 整理棉织物抗菌耐久性测试

为了表征 HBP-HTC 整理棉织物抗菌耐久性, 分别对处理后的织物进行 0 次、5 次、10 次、20 次洗涤, 然后分别测定其抑菌率, 测试结果如表 5-5。可以看出, 随着洗涤次数的增加, HBP-HTC 整理棉织物的抗菌性能略有下降, 但洗涤 20 次后, HBP-HTC 整理棉织物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率仍分别为 99.86% 和 99.00%, 体现了优异的耐久性。

表 5-5 HBP-HTC 整理棉织物的耐久性测试

Table 5-5 Durability of the HBP-HTC treated cotton fabrics against repeated launderings

Laundering cycles	Quaternary ammonium group (mmol/kg Fabric)	<i>S. aureus</i> ^a		<i>E. coli</i> ^b	
		Surviving cells (CFU/ml)	% Reduction	Surviving cells (CFU/ml)	% Reduction
0	8.24	1.6×10^2	99.92	1.1×10^3	99.66
5	6.85	1.9×10^2	99.90	1.8×10^3	99.44
10	6.68	2.3×10^2	99.87	2.7×10^3	99.16
20	6.54	2.5×10^2	99.86	3.2×10^3	99.00

^a Surviving cells of control (blank cotton) was 1.9×10^5 CFU/ml;

^b Surviving cells of control (blank cotton) was 3.2×10^5 CFU/ml

HBP-HTC 优异的抗菌耐久性, 说明 HBP-HTC 对棉纤维具有较强的结合力, 分析其原因, 可能有以下几个方面: 一方面, 由于棉纤维大分子中葡萄糖单元中伯羟基在空气中部分氧化成羧基, 而使棉纤维带少量的负电荷 ($\zeta_{\text{plateau}} = -11$ mV), 而 HBP-HTC 由于季铵盐基团的存在, 带正电荷, 这样就有利于 HBP-HTC 在棉纤维表面的吸附; 另一方面, 是由于 HBP-HTC 特殊的准球形分子结构和表面丰富的亲水性基团, 使其具备优异的溶解性能, 在对棉织物处理的过程中, 容易向纤维内部渗透; 其次, HBP-HTC 特殊的分子结构, 与棉纤维大分子之间可以产生大量的氢键和范德华力作用, 与纤维的结合力大。为了进一步证明上述分析, 采用酸性玫瑰红 B 对洗涤后的 HBP-HTC 整理棉织物进行染色试验, 再按照 5.1.2.3 计算棉织物表面季铵盐基团的含

量, 结果如表 5-5 所示, 可以看出, 刚开始洗涤 5 次时, 棉织物表面季铵盐基团的含量下降较明显, 但在后继的洗涤过程中, 棉织物表面季铵盐基团的含量下降较少, 这一结果与抗菌性能测试结果是一致的。

5.3 小结

(1) HBP-HTC 对大肠杆菌 *E. coli* 和金黄色葡萄球菌 *S. aureus* 具有良好的抑菌和抗菌作用, HBP-HTC 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的最小抑菌浓度约为 20 ppm。

(2) 合适的棉织物 HBP-HTC 整理工艺为: 将棉织物置于 2 g/l 的 HBP-HTC 溶液中, 常温下浸渍处理 30 min, 然后经水洗后烘干。

(3) 经 HBP-HTC 浸渍处理的棉织物对金黄色葡萄球菌 *S. aureus* 和大肠杆菌 *E. coli* 的抑菌率分别为 99.92% 和 99.66%; 随着洗涤次数的增加, HBP-HTC 整理棉织物的抗菌性能略有下降, 但洗涤 20 次后, HBP-HTC 整理棉织物对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抑菌率仍达 99.86% 和 99.00%, 体现了优异的耐久性。

第6章 基于 HBP-NH₂ 的棉纤维纳米银抗菌整理

抗菌纺织品可以提高产品的附加值,满足人们对健康环保的需求,因此越来越受到广大纺织研究者的重视,市场潜力很大。在抗菌纺织品的研究领域中,纳米银抗菌剂的应用是另一个实现纺织品抗菌性能的重要途径。

银的使用最早可以追溯到18世纪使用硝酸银治疗胃溃疡^[128]。19世纪第1次确定了银离子的抗菌活性,到了20世纪20年代,胶体银由于可以有效地处理伤口而被美国食品药品监督管理局(FDA)认可^[129,130]。银的杀菌机理和触媒反应类似,它在于当银离子靠近病毒、真菌类、细菌时,与病菌的细胞壁(或细胞膜)有相当强的结合能力,能直接进入菌体,迅速与氧代谢的巯基(-SH)结合,阻断代谢并使其失去活性,导致其自然死亡,其细胞尸体则随人体新陈代谢排除体外。

银系抗菌剂有很多优点:一是抗菌活性高,特别是在温暖潮湿的环境里,银系抗菌剂具有更强的生物抗菌活性,当银离子的浓度为 10^{-6} 级时便具有一定的抑菌效果,在众多具有抗菌作用的金属离子中,其杀菌和抑制病原体的能力有如下规律:Ag>>Hg>Cu>Cd>Cr>Ni>Pb>Co>Zn>Fe;二是很高的安全性,用浓度很低的银离子处理后的细胞没有明显的细胞聚集、细胞变形、细胞溶解和pH值等的变化,可见少量的银离子对人体没有明显的伤害作用;同时银系抗菌剂还不易产生抗药性,具有良好的耐久性。因此,目前银系抗菌剂在无机抗菌剂中已占主导地位^[131-134]。

银系抗菌剂的抗菌效率和其表面积关系极大,银的颗粒越小,抗菌效率越高,因此在银系抗菌剂中,纳米银抗菌剂尤其受到了广泛的关注。纳米银是指粒子直径小于100 nm,大约含有20-15,000个银原子的银颗粒。纳米银因具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等,显现出不同于常规的物理、化学和生物性能,包括优异的抗菌性能^[135-137]。目前,已有大量纳米银溶液或载银纳米材料的应用研究,如研究应用于药物^[138-146]、纺织^[147-150]、涂料和水处理^[151]等领域。

将纳米银抗菌剂应用于纺织品,对皮肤没有刺激性,不影响纺织品的服用性能,因此纳米银抗菌剂适合于抗菌功能纺织品的制备。纳米银抗菌纺织品的开发必须解决的二个关键问题:一是纳米银的制备,二是纳米银抗菌纺织品的制备方法。

纳米银的制备分为物理法和化学法。化学法有溶胶凝胶法、电镀法、氧化还原法和真空蒸镀法等。化学法制备的银颗粒最小可达几纳米,操作简单,容易控制。缺点是得到的银颗粒不易转移和组装,而且容易包含杂质,容易发生聚集。物理法主要是真空蒸镀、溅射镀和离子镀等。其中化学还原法因为所需实验条件简单、节能而得到很好应用。如采用还原剂NaBH₄、甲醛、柠檬酸钠、胍、维生素C、葡萄糖等,溶剂DMF和乙二醇,以及 γ 射线或紫外线照射等使银离子还原得到纳米银^[152-154],同时还

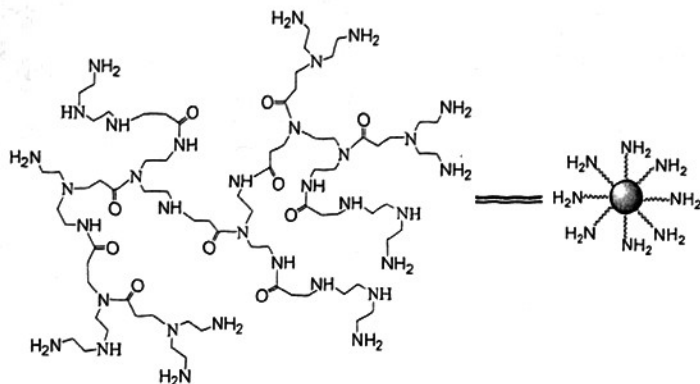
需加入一些高分子物质,如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙二醇(PEG)等,或者加入一些表面活性剂来防止纳米银的团聚。尽管如此,这些方法步骤较复杂,粒径控制难度较高,往往得不到满意的纳米银溶液^[155-158]。

纳米银抗菌纺织品的制备方法主要有纤维改性法和织物后整理法。纤维改性法即首先在成纤高聚合物中添加合适的抗菌填料,然后进行湿法或熔融纺丝,再加工制成抗菌织物;织物后整理则是通过在织物表面涂层或浸渍抗菌剂的方式,使纺织材料表面形成抗菌层。目前纳米银抗菌纺织品的生产主要以纤维改性为主。该法是将纳米银抗菌剂作为添加剂加入成纤高聚合物中进行纺丝^[159],此时银系抗菌剂进入到纤维的内部,故耐洗性好,抗菌效果持续时间长,但纤维改性法对纳米银抗菌剂的要求较高,纳米银抗菌剂必须在水、碱和酸里的溶解度极低,化学稳定性好,耐强酸、碱和氧化剂,热稳定性好,因此目前纳米银抗菌添加剂多为载银纳米材料,同时纤维改性方法大多只适用于合成纤维^[160]。织物后整理的方法主要针对天然纤维或者天然纤维与其他纤维混纺的纺织品,一般使用纳米银的悬浮液浸渍^[161]、涂层或者溶胶凝胶^[162]等方法,使纳米银能够附着在织物上以获得抗菌效果。后整理方法得到的抗菌织物其纤维内部并没有抗菌剂,因此耐洗涤性和长效性都较差,为了提高纳米银抗菌整理的耐久性,往往利用一些交联剂和粘合剂,如DMDHEU树脂、聚氨酯树脂(PU)和聚丙烯酸酯(PALS)等来提高纳米银在纤维表面的附着力^[163],但这些交联剂和粘合剂的使用会影响织物的手感和透气性。

综上所述,在纳米银粉体、纳米银胶体溶液的制备及其应用于纺织品整理的过程中,普遍存在以下问题:(1)在纳米银的制取过程中往往要选择合适的还原剂使银离子还原为纳米银;(2)纳米银分散体系的制备方法复杂,稳定性差,往往要加入合适的稳定剂、分散剂,即便如此,纳米银的团聚仍很难控制;(3)在纺织品后整理过程中,需选择合适的交联剂、粘合剂,使纳米银抗菌剂固着在纺织品上,但这些交联剂、粘合剂的应用会影响织物手感和透气性;(4)纳米银因与纺织品没有亲合力,存在耐洗性问题。

基于以上原因,迫切需要寻求一种简易的纳米银分散体系的制备方法,并且能方便地应用于纺织品的抗菌整理,在获得耐久抗菌性能的同时,不影响纺织品本身的性能指标,特别是天然纺织品的优异性能。

端氨基超支化聚合物(HBP-NH₂)因其独特的准球形分子结构和丰富的伯、仲、叔胺基(图6-1),表现出优异的水溶性能、低粘度、高反应活性等许多线型聚合物所不具有的特殊性能,在纳米银胶体溶液的制备过程中,有望能起到银离子捕捉剂、银离子还原剂、纳米银稳定剂的作用,在整理棉织物时能促进纳米银在纤维表面的吸附,以及在发挥纳米银抗菌作用时起协同作用等。

图 6-1 HBP-NH₂ 的分子结构示意图Figure 6-1 Schematic description of the HBP-NH₂'s molecule structure

本章拟采用端氨基超支化聚合物 (HBP-NH₂) 与硝酸银为原料, 制备纳米银胶体溶液, 测定纳米银形貌特征和粒径分布、紫外吸收曲线的变化规律及其稳定性等; 以 *Escherichia coli* 和 *Staphylococcus aureus* 为例研究基于 HBP-NH₂ 的纳米银胶体溶液的抗菌性能; 将其应用于棉织物的抗菌整理, 研究整理棉织物表面纳米银的分布情况、纳米银的含量和价态分布、整理棉织物中银的含量; 以 *Escherichia coli* 和 *Staphylococcus aureus* 为例采用振荡烧瓶法测试经纳米银整理棉织物的抗菌性能, 并测定经纳米银整理棉织物的白度和耐洗性能等。

6.1 实验部分

6.1.1 实验材料

端氨基超支化聚合物 (HBP-NH₂) (制备方法见 2.1.2.1); AgNO₃, Na₂S, 磷酸二氢钾和磷酸氢二钠 (以上试剂均为 AR 级), 国药集团化学试剂有限公司; 织物: 纯棉漂白布 (120g/m²), 中国华芳集团提供; 革兰氏阴性菌大肠杆菌 *Escherichia coli* (*E. coli*, ATCC 8099), 革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌 *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, ATCC 6538) (苏州大学生命科学学院提供), 琼脂、蛋白陈和牛肉浸膏 (上海中科昆虫生物技术开发有限公司)。

6.1.2 试验方法

6.1.2.1 纳米银胶体溶液的制备方法

分别将硝酸银和端氨基超支化合物 HBP-NH₂ 溶解于去离子水, 得到硝酸银水溶液和 HBP-NH₂ 水溶液。边搅拌边将硝酸银水溶液滴入 HBP-NH₂ 水溶液, 分别控制混

合溶液中硝酸银的初始浓度为 0.28~0.56 g/l, HBP-NH₂ 的浓度为 2 g/l。然后将混合溶液在室温下搅拌,直到溶液中的 Ag⁺ 都转变成 Ag⁰,得到棕色纳米银胶体溶液。

采用 Na₂S 沉淀法来确认反应的完成,若加入 0.1 g/l Na₂S 水溶液时,有黑色沉淀产生,则说明混合溶液中 Ag⁺ 浓度较高,反应尚未完成;反之,则证明混合溶液中的 Ag⁺ 浓度已在检测限以下,反应已基本完成^[164]。在纳米银胶体溶液的形成过程中,同时采用紫外-可见光谱监控反应的进行,当反应结束并形成稳定的纳米银胶体溶液时,纳米银特征吸收峰达到一个稳定的峰高。制备得到的纳米银胶体溶液保存于棕色瓶中。

当混合溶液中硝酸银的初始浓度为 0.49 g/l 时,得到的纳米银胶体溶液在放置一周左右后,可以看到有一些黑色沉淀产生,将这些沉淀离心收集,并用甲醇溶液洗涤、烘干后用于 X 射线衍射分析(XRD)。

6.1.2.2 纳米银棉织物抗菌整理工艺

将纳米银胶体溶液稀释至纳米银含量为 20~200 mg/l 的整理液,然后将棉织物置于不同银含量的纳米银整理液中,在振荡水浴锅中,常温浸渍处理 10 min 后,水洗、烘干,得到纳米银抗菌棉织物。

6.1.2.3 纳米银胶体溶液的表征

纳米银粒径及分布测试:取 3~5ml 所制备的纳米银胶体溶液,采用 HPPS 5001 激光粒径仪(Malvern, 英国),测定其纳米银的粒径及分布情况;

纳米银微观形貌观察:将少量纳米银胶体溶液,滴加于铜网上,采用 Tecnai G220 透射电镜(FEI, 美国)观察纳米银的形态。测试条件:加速电压 200kV,点分辨率在 0.24nm,线分辨率在 0.14nm。

纳米银胶体溶液紫外吸收性能测试:将纳米银胶体溶液用去离子水稀释 5 倍后,采用 UV-3010 紫外-可见分光光度计(Shimadzu, 日本)测定纳米银胶体溶液的紫外吸收性能。

红外光谱(FTIR)分析:将 HBP-NH₂ 水溶液和纳米银胶体溶液分别涂在单晶锗片表面,烘干后采用 Nicolet 5700 红外光谱仪(Nicolet, USA)进行傅里叶红外光谱分析。

X 射线衍射(XRD)分析:采用 D/MAX-III C 型 X 射线衍射仪(Japan)对纳米银粉体进行 XRD 分析,管电压 40kv,管电流 30mA,扫描速度 2°/min,2θ 从 20~80° 进行扫描,得到 X 射线衍射强度 I-2θ 曲线。

6.1.2.4 纳米银胶体溶液的抗菌性能测试

纳米银胶体溶液抑菌动力学研究:分别配制含有 3μg/ml 的纳米银和不含纳米银的 *S. aureus*、*E. coli* 菌悬液各 200 ml,在 37℃ 的振荡器中密封振荡培养,每隔 30min 取样,用 751MC 型紫外-可见分光光度计(上海分析仪器,中国)在 546nm 处测量

菌悬液的吸光度, 试验时间为 24h, 研究纳米银胶体溶液的抑菌动力学。

纳米银胶体溶液最小抑菌浓度试验: 分别配制含有 1-5 μ g/ml 纳米银的 *S. aureus*、*E. coli* 菌悬液各 30 ml, 在 37 $^{\circ}$ C 的振荡器中密封振荡培养, 6h 后测量菌悬液的吸光度, 研究纳米银浓度对抑菌性能的影响。

6.1.2.5 纳米银整理棉织物的抗菌性能测试

按照 5.1.2.4 方法, 即采用振荡烧瓶法对纳米银整理棉织物样品进行抗菌性能测试。

采用 5.1.2.5 方法, 对纳米银整理棉织物进行 5, 10 和 20 次模拟水洗, 测定水洗后棉织物的抗菌性能。

6.1.2.6 纳米银整理棉织物的白度、纳米银含量、形态和价态分析

织物白度测定: 将待测织物折成 4 层, 采用 WSD-5 型全自动白度仪 (上海金圣科学仪器有限公司, 中国) 在不同面上经纬向各测定 3 次, 并取平均值作为抗菌棉织物白度;

纤维微观形态测试(SEM): 采用 S-4700 扫描电镜 (Hitachi, 日本) 观察抗菌棉织物中纤维表面纳米银的形貌特征。测试条件: 测试电压 1kV, 电流 8mA, 分辨率 3.5nm。

纳米银含量测试: 将 50mg 纳米银整理棉织物样品溶解于 10ml 浓硝酸 (65%) 中, 用水稀释 10 倍。取少量上层清液送样, 采用 ICP-AES 电感耦合等离子体发射光谱仪 (Varian, 美国) 测量其在 Ag 波段 (328nm) 上的值, 然后计算织物上纳米银的含量。

X 射线光电子能谱测试(XPS): 采用 X-射线光电子能谱 (XPS) (Kratos, 英国) 测定抗菌棉织物表面纳米银的含量和化学状态。Mg 靶(1253.6eV)激发源, 靶电压和电流为 12kV \times 15mA, 分析室本底真空 2×10^{-7} Pa, 数据采用污染碳 C1s(284.8eV)校正。

6.2 结果与讨论

6.2.1 纳米银胶体溶液的制备及表征

6.2.1.1 纳米银胶体溶液的制备及机理分析

在常温下, 一边搅拌一边将一定量的硝酸银水溶液加入 HBP-NH₂ 水溶液中。随着搅拌的进行, 混合溶液从无色慢慢地转变为亮黄色, 然后慢慢地从亮黄色转变为深棕色。经过约 24 h 的搅拌后, 银离子 (Ag⁺) 还原为单质银 (Ag⁰) 的过程基本完成, 并形成了纳米银胶体溶液。此时, 当加入 0.1 g/l Na₂S 水溶液时, 纳米银胶体溶液中未见黑色沉淀的产生, 证明银离子的还原已基本完成, 混合溶液的银离子浓度已在检测限以下。

分析纳米银胶体溶液的形成机理, 端氨基超支化聚合物 HBP-NH₂ 在纳米银胶体的制备过程中发挥了重要作用。首先, 当硝酸银加入 HBP-NH₂ 水溶液中时, 由于端氨基超支化聚合物 HBP-NH₂ 分子结构中含有丰富的伯、仲、叔胺基, 在溶液中可以与银离子形成络合物, 起到了银离子捕捉剂的作用。其次, 在银离子的还原过程中, HBP-NH₂ 起到了还原剂作用, 即将络合的银离子原位还原。据文献报道^[165-167], 烷基胺、聚乙烯亚胺等与金属离子形成络合物后, 金属离子往往容易被还原, 而烷基胺、聚乙烯亚胺等则容易被氧化。HBP-NH₂ 也含有丰富的氨基, 因此具有相似的作用, 在该纳米银胶体溶液的制备方案中不必另加还原剂或者采用紫外光、 γ 射线的照射等。另外, 在纳米银胶体溶液的形成过程中, 我们推测 HBP-NH₂ 发挥了稳定剂的作用。可以推理, 一方面, 在纳米银胶体溶液的制备过程中, 若没有稳定剂的保护, 纳米银所具有的较大表面能会促使其团聚, 因此该纳米银胶体溶液的稳定性必然来源于 HBP-NH₂ 的保护作用; 另一方面, 纳米银的粒径一般都远远大于 HBP-NH₂ 的分子体积, 且在溶液中纳米银是负荷性的, HBP-NH₂ 分子则具有聚阳离子特征, 因此在纳米银胶体溶液中, HBP-NH₂ 分子会吸附在纳米银颗粒的表面, 阻碍纳米银颗粒的相互碰撞而团聚, 起到了稳定剂的作用。

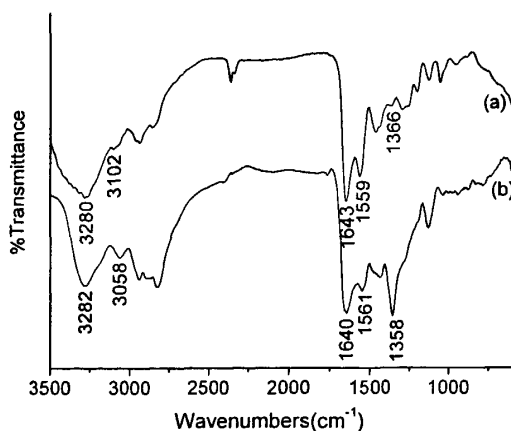


图6-2 (a) HBP-NH₂和(b)纳米银胶体粒子的红外光谱

Figure 6-2 FTIR spectra of (a) HBP-NH₂ and (b) resulting colloidal silver nanoparticles.

为了解 HBP-NH₂ 分子与纳米银颗粒之间的相互作用, 分别将 HBP-NH₂ 水溶液和纳米银胶体溶液涂于单晶锗片, 烘干后进行红外光谱分析, 结果如图 6-2 所示。可以看到, 在纳米银胶体溶液中, HBP-NH₂ 中酰胺 I, II 和 III 的特征吸收峰的位置分别从原来的 1643, 1559 和 1366 cm⁻¹ 偏移至 1640, 1561 和 1358 cm⁻¹; HBP-NH₂ 中位于 3280~3102 cm⁻¹ 的 N-H 伸缩振动特征吸收峰也发生一些位移。这些位移可能是 HBP-NH₂ 分子与纳米银颗粒之间的相互作用造成的, 这种相互作用对纳米银颗粒起到了保护作用, 防止了纳米银颗粒的团聚。

在制备纳米银胶体溶液的过程中,当硝酸银的初始浓度较高时,如硝酸银初始浓度达 0.49 g/l 以上时,由于在溶液中没有足够的 HBP-NH₂ 分子吸附在纳米银颗粒的表面,不能有效地发挥阻止纳米银颗粒相互碰撞发生进一步团聚的作用,因此所得的纳米银胶体溶液稳定性较差,在放置一周左右后,在溶液中就能发现黑色单质银沉淀析出。

由此可见,在该纳米银胶体溶液的制备过程中,端氨基超支化合物 HBP-NH₂ 起到了捕捉剂、还原剂和稳定剂的作用;只需控制 HBP-NH₂ 和硝酸银的初始浓度,简单地将两种溶液混合,即可获得稳定性较好的纳米银胶体溶液。

6.2.1.2 纳米银胶体溶液的紫外-可见吸收性能

在紫外-可见光范围内的特征吸收是纳米银颗粒的重要性质,因此,在纳米银材料的研究中,常常采用紫外-可见吸光谱来表征纳米银的形成和跟踪纳米银的形成过程^[168-169]。不同晶形的纳米银颗粒,其紫外-可见特征吸收峰的形状也不同,如图 6-3 所示,在接近 400 nm 左右出现的特征吸收峰,则表明了球形纳米银颗粒的形成^[170]。

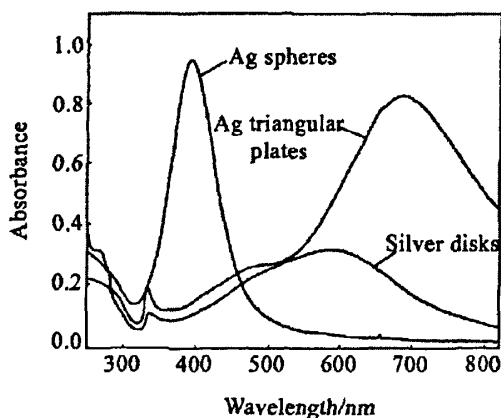


图 6-3 不同晶形纳米银颗粒的紫外-可见吸收光谱

Figure 6-3 UV-vis extinction spectra of spherical nanoparticles of silver

图 6-4 是硝酸银和端氨基超支化合物 HBP-NH₂ 初始浓度分别为 0.42 g/l 和 2 g/l 的纳米银胶体溶液形成过程中,不同时间段的紫外-可见吸收光谱(在测量前,将纳米银胶体溶液用去离子水稀释 5 倍)。从图中可以看出,当端氨基超支化合物(HBP-NH₂)和硝酸银刚混合时,只在 298 nm 处出现了端氨基超支化合物(HBP-NH₂)的特征吸收峰,但当两者混合搅拌 1 h 后,408 nm 处出现了典型的纳米银特征吸收峰,这与图 6-3 球形纳米银颗粒的特征吸收峰是一致的,可以证明在此混合溶液中球形纳米银颗粒的形成。

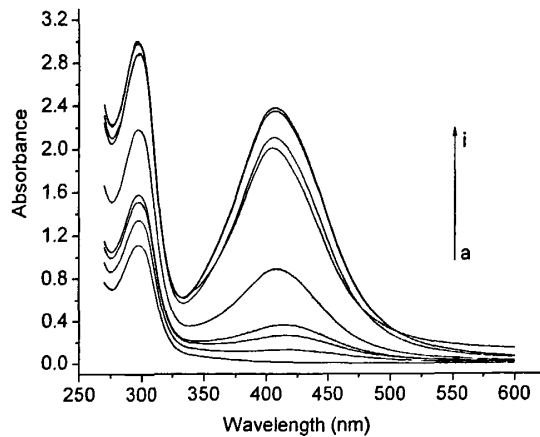


图 6-4 反应不同时间后纳米银胶体溶液的紫外-可见吸收光谱

(a) 0 h; (b) 0.5 h; (c) 1 h; (d) 3 h; (e) 12 h; (f) 24 h (以上为搅拌时间); (g) 1 week; (h) 1 month; (i) 2 month (以上为存放时间), 其中, $[\text{AgNO}_3]=0.42 \text{ g/l}$, $[\text{HBP-NH}_2]=2.0 \text{ g/l}$

Figure 6-4 UV-vis spectra of aqueous solutions of silver colloidal nanoparticles at different time points (a) 0 h; (b) 0.5 h; (c) 1 h; (d) 3 h; (e) 12 h; (f) 24 h; (g) 1 week; (h) 1 month; (i) 2 month. $[\text{AgNO}_3]=0.42 \text{ g/l}$ $[\text{HBP-NH}_2]=2.0 \text{ g/l}$.

同时, 从图 6-4 可以看出, 在纳米银胶体溶液的形成过程中, 随着搅拌反应时间的增长, 408 nm 处的纳米银特征吸收峰有峰高增高和峰宽变窄的趋势。分析其原因, 一方面是因为随着搅拌反应时间的延长, 越来越多的银离子 (Ag^+) 被还原为单质银 (Ag^0) 并形成纳米银颗粒, 纳米银浓度的增大, 必然引起纳米银特征吸收的增大; 另一方面, 据文献报道^[171-172], 当纳米银颗粒粒径小于 52 nm 时, 纳米银粒径的增大, 会导致纳米银特征吸收的增大和峰宽变窄, 因此, 可以推测, 在硝酸银溶液和 HBP-NH₂ 溶液混合初期, 形成的纳米银颗粒粒径较小, 但随着时间的增长, 纳米银颗粒之间会发生相互碰撞而结合在一起, 形成稳定性较好、粒径较大的纳米银颗粒。

另外, 从图 6-4 还可以看出, 搅拌 24 h 后的纳米银胶体溶液紫外-可见特征吸收峰与存放 1 周、1 月和 2 月后纳米银胶体溶液的紫外-可见特征吸收峰相似, 吸收峰的位置、峰高和峰形变化都不明显或较小。这说明, 所制备的纳米银胶体溶液具有一定的稳定性。

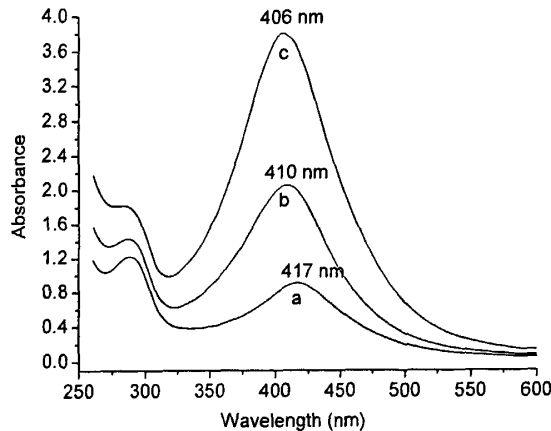


图 6-5 不同 AgNO₃ 初始浓度制备的纳米银胶体溶液的紫外-可见光谱

(a) 0.28 g/l, (b) 0.35 g/l, (c) 0.56 g/l, 其中, [HBP-NH₂] = 2.0 g/l

Figure 6-5 UV-vis spectra of aqueous solutions of silver colloidal nanoparticles prepared with different initial concentrations of AgNO₃, (a) 0.28 g/l, (b) 0.35 g/l, (c) 0.56 g/l. [HBP-NH₂] = 2.0 g/l.

图 6-5 是硝酸银初始浓度为 0.28 g/l、0.35 g/l 和 0.56 g/l 时制备的纳米银胶体溶液的紫外-可见吸收光谱, 其中 HBP-NH₂ 初始浓度为 2 g/l。可以看出, 随着采用的硝酸银初始浓度从 0.28 g/l 提高至 0.56 g/l, 制得的纳米银胶体溶液的紫外-可见特征吸收峰逐渐升高, 这可能与纳米银胶体溶液中纳米银浓度的增加和纳米银粒径增大有关。另外, 从图中可以看出, 随着采用的硝酸银初始浓度从 0.28 g/l 提高至 0.56 g/l, 纳米银胶体溶液的特征吸收峰发生蓝移, 即从 417 nm 位移至 406 nm。这一结果与普遍规律不一致, 一般来说, 随着纳米银粒径的增大, 纳米银特征吸收峰会发生红移^[173]。分析其原因, 可能是因为随着硝酸银初始浓度的提高, 由于纳米银浓度的提高, 吸附在纳米银表面的 HBP-NH₂ 的相对量减少, 纳米银和 HBP-NH₂ 之间的相互作用发生改变, 从而导致了纳米银特征吸收峰的蓝移, 相似的研究也有过报道^[35]。

6.2.1.3 纳米银胶体溶液中纳米银的形态和粒径分布

为了进一步证实纳米银胶体溶液的形成及其形成过程, 采用透射电镜 Tecnai G220 透射电镜观察纳米银的形态, 采用 HPPS 5001 激光粒径仪 (DLS) 测定其纳米银的粒径及分布情况。

图 6-6 是将含有 0.42 g/l 硝酸银和 2.0 g/l HBP-NH₂ 的混合溶液搅拌反应 0.5, 12, 24 h 后获得的纳米银胶体溶液中纳米银的 TEM 图和相应的粒径分布图。这一结果进一步证实了纳米银胶体溶液的形成; 同时从图中可以看出, TEM 测试结果、DLS 测试结果与图 6-4 纳米银胶体溶液的紫外-可见吸收光谱的结果分析是一致的。从 TEM 图来看, 随着搅拌时间的延长, 纳米银胶体溶液中纳米银的粒径有逐渐增大的趋势; 从 DLS 测试结果来看, 随着搅拌时间的延长, 纳米银的平均粒径从 4.6 nm 增加到 26.0

nm，且纳米银粒径分布范围变宽。

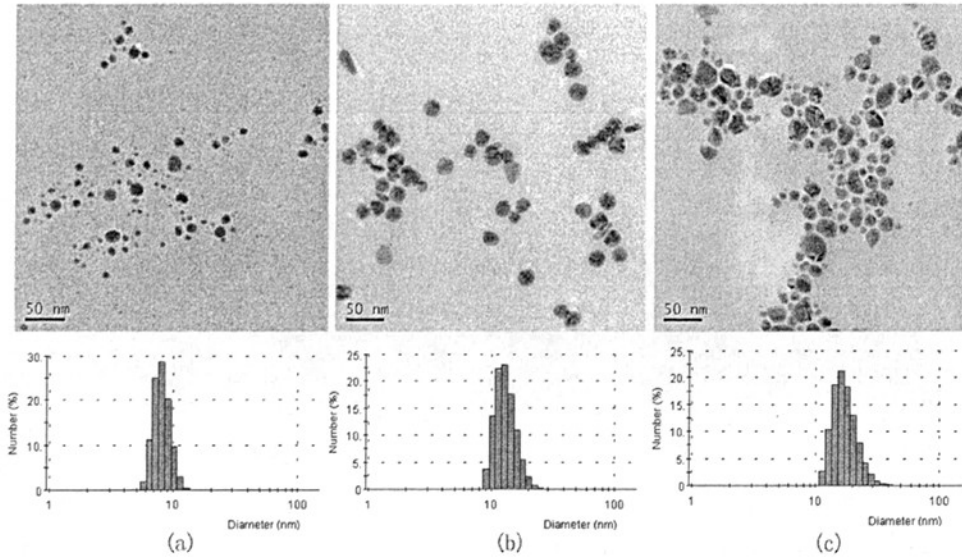


图6-6 反应不同时间后纳米银胶体颗粒的TEM图和相应的粒径分布图

(a) 0.5, (b) 12, (c) 24 h, 其中 $[AgNO_3]=0.42\text{ g/l}$, $[HBP-NH_2]=2.0\text{ g/l}$

Figure 6-6 TEM images and the corresponding histograms of silver colloidal nanoparticles after stirring for (a) 0.5, (b) 12, (c) 24 hours. $[AgNO_3]=0.42\text{ g/l}$, $[HBP-NH_2]=2.0\text{ g/l}$.

图 6-7 是硝酸银初始浓度分别为 0.28 g/l 、 0.35 g/l 和 0.56 g/l 时制得的纳米银胶体溶液的 TEM 图和相应的粒径分布图。可以看出，随着硝酸银初始浓度的增加，制得的纳米银胶体溶液中纳米银的粒径有增大的趋势，纳米银的平均粒径从 5.9 nm 提高到 30.1 nm ，且纳米银的粒径分布范围变宽。这一结果与图 6-5 的纳米银胶体溶液紫外-可见光谱分析是一致的。

由此可见，将端氨基超支化合物 (HBP-NH₂) 水溶液和硝酸银水溶液简单的混合搅拌，即可以获得平均粒径约为 $5\sim 30\text{ nm}$ 的纳米银胶体溶液；在纳米银的形成过程中，随着搅拌反应时间的增长和硝酸银初始浓度的提高，纳米银的平均粒径增大，粒径分布范围变宽。因此，也不难解释，当硝酸银的初始浓度达到 0.49 g/l 以上时，得到的纳米银胶体溶液稳定性较差，在放置一段时间后，有黑色纳米银的沉淀析出。

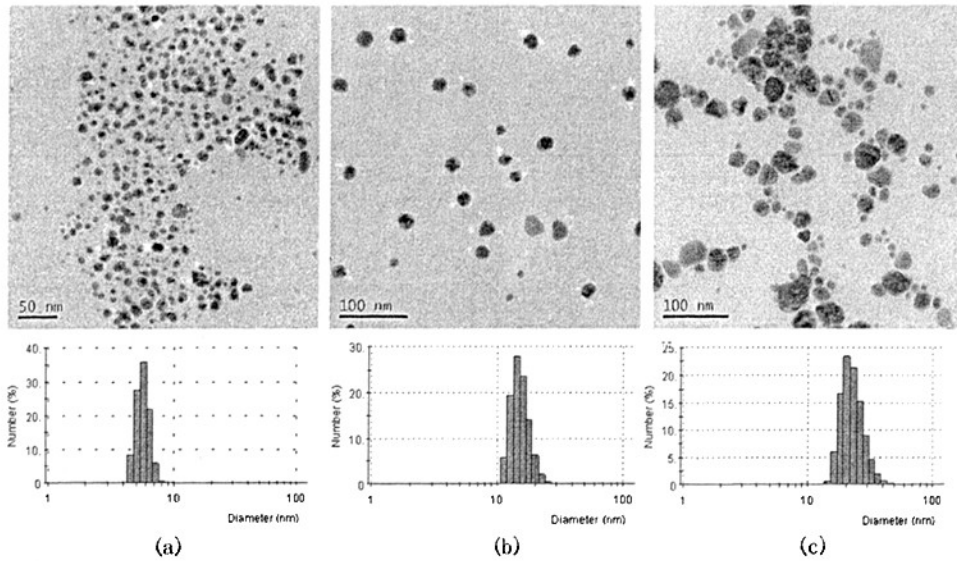


图6-7 AgNO₃ 初始浓度不同时制得的纳米银胶体颗粒的TEM图和相应的粒径分布图

(a) 0.28 g/l, (b) 0.35 g/l, (c) 0.56 g/l, 其中, [HBP-NH₂]=2.0 g/l

Figure 6-7 TEM images and the corresponding histograms of silver colloidal nanoparticles prepared at different initial AgNO₃ concentrations. [HBP-NH₂]=2.0 g/l.

6.2.1.4 纳米银的 X 射线衍射 (XRD) 分析

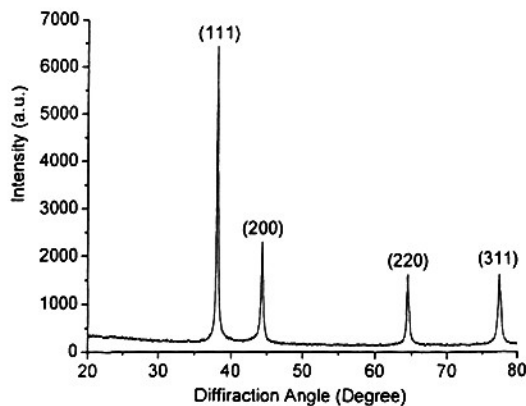


图6-8 纳米银粉体的XRD图

Figure 6-8 XRD spectrum of the resulting silver nanoparticles.

当硝酸银的初始浓度达到 0.49 g/l 以上时, 得到的纳米银胶体溶液在放置一周左右后, 会出现少量黑色沉淀, 用高速离心机分离并用甲醇清洗后, 得到纳米银粉体。采用 D/MAX-III C 型 X 射线衍射仪对纳米银粉体进行 XRD 分析, 结果如图 6-8 所示。图中显示的纳米银粉体四个衍射峰, 分别对应于纳米银微晶的 111、200、220 和 311 面, 其 2 θ 值与银的标准 2 θ 值保持一致, 与氧化银的标准 2 θ 值完全不同 (表 6-1)。

这说明, 纳米银胶体溶液中的黑色沉淀为未被氧化的银纳米微晶, 即单质银。这一结论同时也证明了 HBP-NH₂ 在纳米银胶体溶液制备过程中发挥了还原剂的作用, 银离子 (Ag⁺) 被还原为单质银 (Ag⁰), 并形成纳米银。

表6-1 纳米银样品、Ag和Ag₂O的2θ值

Planes	2θ / (°)			
	111	200	220	311
Ag	38.11	44.30	64.45	77.40
Ag ₂ O	17.13	33.66	36.33	38.39
The reusing nano-silver particles	38.11	44.29	64.44	77.38

基于纳米银微晶的 111、200、220 和 311 面衍射峰的半高宽度, 可按照 Scherrer 公式计算出这四个面的微晶尺寸^[174]。Scherrer 公式如下:

$$D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$$

式中, K 为 Scherrer 常数, 其值为 0.89; D 为晶粒尺寸 (nm); β 为积分半高宽度 (rad); θ 为衍射角; λ 为 X 射线波长为 0.154056 nm。

计算结果如表 6-2 所示, 说明纳米银微晶均向生长, 形成了良好的球形结构; 纳米银的平均粒径约为 26.74nm。这一结果与 TEM 和 DLS 的测试结果是相吻合的。

表6-2 纳米银的微晶尺寸计算

Planes	2θ (°)			
	111	200	220	311
Half band width	0.30	0.45	0.54	0.66
Size of micro-crystal (nm)	26.74	17.66	20.96	21.71

6.2.2 纳米银胶体溶液的抗菌性能

6.2.2.1 纳米银胶体溶液抑菌动力学研究

控制硝酸银和 HBP-NH₂ 的初始浓度分别为 0.35 g/l 和 2 g/l, 制备纳米银胶体溶液, 用于抑菌性能测试和棉织物的抗菌整理。

以革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 和革兰氏阴性菌大肠杆菌 (*E. coli*) 为例, 测试该纳米银胶体溶液的抗菌能力。将一定量的纳米银胶体溶液加入 *S. aureus* 和 *E. coli* 菌悬液中, 使菌悬液中纳米银含量达 3 μg/ml, 在 37°C 的振荡器中密封振荡培养, 每隔 30min 取样, 在 546nm 处测量菌悬液的吸光度, 根据不同时间菌悬液吸光度的变化, 分析菌悬液中细菌的生长与培养时间的关系, 并与未加入纳米银胶体溶液的菌悬液中细菌的生长情况相比较, 研究纳米银胶体溶液的抑菌性能, 结果如图 6-9 所示。可以看出, 不含有纳米银的 *S. aureus* 和 *E. coli* 菌悬液, 吸光度值随着时间

的增长而逐渐升高, 10 h 左右吸光度趋于稳定, 这说明两种菌悬液中细菌的生长和繁殖情况正常; 而在含有 3 $\mu\text{g/ml}$ 纳米银 (HBP-NH₂/Ag NPS) 的菌悬液中, *S. aureus* 和 *E. coli* 的生长和繁殖明显得到了抑制, 菌悬液的吸光度值不仅没有升高, 反而略有下降, 体现了纳米银优异的抑菌和杀菌性能。

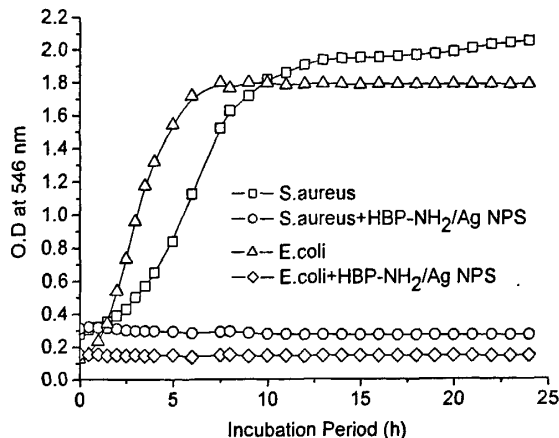


图 6-9 纳米银胶体溶液抑菌动力学研究 (纳米银的浓度: 3.0 $\mu\text{g/ml}$)

Figure 6-9 Growth kinetics of *S. aureus* and *E. coli* in the presence of silver nanoparticles
(Concentration of silver nanoparticles: 3.0 $\mu\text{g/ml}$)

6.2.2.2 纳米银胶体溶液最小抑菌浓度试验

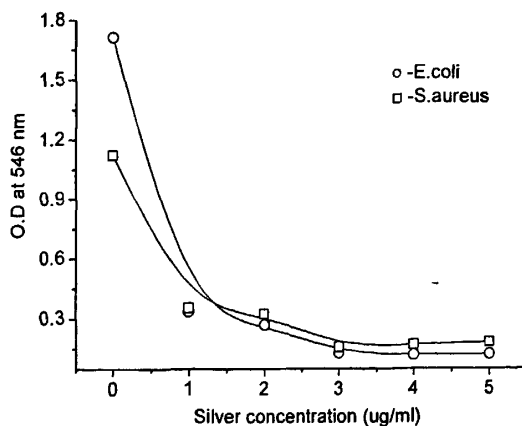


图6-10 纳米银浓度对抑菌性能的影响

Figure 6-10 Effect of density of silver nanoparticles on the antimicrobial activity against *S. aureus* and *E. coli*

图 6-10 是 *S. aureus* 和 *E. coli* 菌悬液在 37 $^{\circ}\text{C}$ 的振荡器中密封振荡培养 6h 后的吸光度与菌悬液中纳米银浓度的关系曲线。可以看出, 对于 *S. aureus* 和 *E. coli* 两种试验菌样来, 当纳米银浓度达到 1.0 $\mu\text{g/ml}$ 时, 即表现出极强的抑菌性能, 随着纳米银

浓度的提高, 纳米银的抗菌效果进一步提高, 当纳米银浓度达到 3.0 $\mu\text{g/ml}$ 时, 抑菌性能不再提高, 由此可见, 3.0 $\mu\text{g/ml}$ 的纳米银即可实现满意的抑菌性能。

6.2.3 棉织物纳米银抗菌整理

6.2.3.1 纳米银抗菌棉织物的白度、纳米银含量和抑菌性能

将纳米银胶体溶液稀释至纳米银含量为 20~200 mg/l 的整理液, 采用浸渍法对棉织物进行处理, 得到纳米银抗菌棉织物。分别测试所得纳米银抗菌棉织物的白度 (WI)、织物中纳米银的含量以及抑菌性能, 结果如表 6-3 所示。可以看出, 随着纳米银整理液的浓度从 20 mg/l 增大到 200 mg/l, 纳米银抗菌棉织物中纳米银的含量逐渐从 88.11 mg/kg 增大到 173.62 mg/kg, 纳米银抗菌棉织物对 *S. aureus* 和 *E. coli* 抑菌率也分别从 99.01% 和 99.26% 升高到 100%, 但织物的白度逐渐下降。为了尽可能保持整理棉织物的白度和保证一定的抑菌性能, 本课题选择 20 mg/l 的纳米银胶体溶液应用于棉织物的抗菌整理, 并用于后续的研究。

表6-3 纳米银抗菌整理后棉织物的白度、银含量和抗菌性能

Table 6-3 Whiteness, silver content and antibacterial activities of the nano-silver treated cotton fabrics

Cotton samples	Silver concentration of the nano-silver colloidal solution (mg/l)	Silver content (mg/kg fabric)	WI	Antibacterial activities			
				<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>	
				Surviving cells (CFU/ml)	% Reduction	Surviving cells (CFU/ml)	% Reduction
Untreated	-	-	90.51	2.54×10^6	-	1.22×10^6	-
1	20	88.11	87.33	1.89×10^4	99.26	1.21×10^4	99.01
2	40	110.84	87.10	1.32×10^4	99.48	6.10×10^3	99.50
3	80	135.06	85.24	7.90×10^3	99.69	4.62×10^3	99.62
4	120	145.82	84.58	3.40×10^3	99.87	2.81×10^3	99.77
5	160	158.49	84.09	0	100	1.37×10^3	99.89
6	200	173.62	83.51	0	100	0	100

从表 6-3 还可以看出, 纳米银抗菌棉织物对 *S. aureus* 的抑菌率普遍高于对 *E. coli* 的抑菌率。这是因为 *S. aureus* 属于革兰氏阳性菌, 其等电点 pI 为 2-3, *E. coli* 属于革兰氏阴性菌, 其等电点 pI 为 4-5, 故在测试环境 (PBS 缓冲溶液的 pH 值为 7.0) 中, 细菌均带负电荷, 尤以 *S. aureus* 所带负电荷更多。经纳米银胶体溶液整理的棉织物。其表面不仅有纳米银的存在, 同时还吸附了一定量的 HBP-NH₂ 分子, 在中性溶液中, 这些 HBP-NH₂ 分子因其表面丰富的氨基而吸附 H⁺, 容易带正电荷, 这样在实现抑菌效果的过程中, 容易将带负电荷较多的 *S. aureus* 吸附到棉纤维的表面, 再利用纳米银释放出来的微量银离子破坏菌体的细胞结构从而使其死亡, 达到抑菌的目的。因此,

在此纳米银抗菌棉织物的抑菌过程中, HBP-NH₂ 起到了协同作用, 进一步提高了纳米银的抑菌效果。

6.2.3.2 纳米银抗菌棉织物耐洗性能

耐洗性是纳米银抗菌棉织物的一个重要指标。按照 AATCC 61-1996 标准将纳米银抗菌棉织物进行 5, 10, 20 次的模拟洗涤, 然后测试洗涤后抗菌棉织物的白度、纳米银含量和抗菌性能, 结果如表 6-4。可以看出, 随着洗涤次数的提高, 抗菌棉织物的白度略有提高, 纳米银的含量也略有下降, 但下降幅度较小, 体现了优异的耐洗性能; 抗菌试验结果表明, 经模拟洗涤 20 次后, 抗菌棉织物依然保留了 98.77% 的抑菌率。

表 6-4 纳米银抗菌整理棉织物的耐洗性

Table 6-4 Durability of the nano-silver treated cotton fabrics against repeated launderings

Cotton samples	Laundering cycles	Silver content (mg/kg fabric)	WI	Antibacterial activities			
				<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>	
				Surviving cells (CFU/ml)	% Reduction	Surviving cells (CFU/ml)	% Reduction
untreated	-	-	90.51	2.54×10 ⁶	-	1.22×10 ⁶	-
Silver-treated cotton fabrics	-	88.11	87.33	1.89×10 ⁴	99.26	1.21×10 ⁴	99.01
	5	85.22	87.54	2.00×10 ³	99.21	1.03×10 ³	99.14
	10	83.82	88.32	2.23×10 ³	99.12	1.26×10 ³	98.95
	20	82.16	88.54	2.48×10 ³	99.02	1.48×10 ³	98.77

纳米银抗菌棉织物优异的耐洗性能可能归因于两个方面: 一是纳米银胶体溶液仅采用 HBP-NH₂ 和硝酸银二种组分反应得到, 且 HBP-NH₂ 具有优异的水溶性能, 得到的纳米银胶体溶液粘度很小, 在对棉织物进行处理时, 渗透性能好, 再加上纳米银较小的粒径范围, 便于纳米银向纤维内部的渗透, 提高了纳米银抗菌棉织物的耐洗性能。二是 HBP-NH₂ 对棉纤维较强的粘附性能, 促进了纳米银向棉纤维的吸附, 同时对吸附的纳米银具有固着作用。从 HBP-NH₂ 直接法改性提高棉织物活性染料无盐染色性能来看, HBP-NH₂ 与棉纤维之间有一定的亲合力, 在水溶液中能主动吸附至棉纤维表面; 从表 6-3 的结果来看, 当棉织物采用 200mg/l 的纳米银胶体溶液处理时, 棉织物上的纳米银含量为 173.62 mg/kg, 当采用 20mg/l 的纳米银胶体溶液处理时, 棉织物上的纳米银含量为 88.11mg/kg, 虽然纳米银胶体溶液的浓度下降了 10 倍, 但织物上的纳米银含量只下降了 2 倍左右, 这说明在纳米银胶体溶液整理的过程中, 纳米银胶体溶液能主动吸附至棉织物上, 而这种作用是与 HBP-NH₂ 对棉纤维的较强的粘附

性能分不开的。因此在纳米银整理棉织物的过程中, HBP-NH₂ 利用自身与棉纤维的亲合力, 将纳米银吸附和固着在棉纤维上, 赋予了抗菌棉织物优异的耐洗性能。

6.2.4 纤维表面纳米银的微观形态和价态分析

6.2.4.1 纤维表面纳米银的微观形态

分别从纳米银抗菌棉织物和普通棉织物中抽取一些棉纤维, 采用 S-4700 扫描电镜 (Hitachi, 日本) 观察棉纤维纵向微观形态, 结果如图 6-11 所示。与普通棉纤维相比, 经纳米银胶体溶液整理的棉纤维表面均匀分布着纳米银颗粒, 证明了纳米银在棉纤维表面的吸附和固着; 棉纤维表面纳米银的平均粒径约在 50 nm 左右, 大于纳米银胶体溶液中 DLS 测试结果, 这可能是在纳米银整理液处理棉织物和在棉纤维表面固着的过程中, 纳米银颗粒因其较大的表面能, 容易发生相互作用而团聚, 造成粒径的增大。

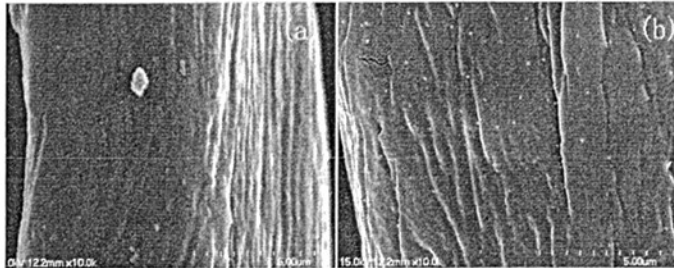


图6-11 (a) 未处理棉纤维和 (b) 纳米银处理棉纤维表面的SEM图

Figure 6-11 SEM images of surface of (a) original cotton fibres and (b) nano-silver treated cotton fibres

6.2.4.2 纤维表面纳米银的 XPS 分析

表 6-3、表 6-4 的 ICP 测试结果都已证明经纳米银抗菌棉织物上有银元素的存在, 图 6-11 也证明了纳米银抗菌棉织物表面纳米银颗粒的附着。为了进一步证明纤维表面纳米银的存在和了解纳米银在纤维表面的化学状态, 采用 X-射线光电子能谱(XPS)对未处理棉织物和纳米银整理棉织物进行 XPS 分析。

X 光电子能谱(XPS)是一种高灵敏度超微量的元素定性定量及物质结构分析技术, 属于表面分析技术, 样品分析深度约为 3-6 nm, 主要通过测定原子内层能级电子的特征结合能来标识元素。以实测光电子能谱图与标准谱图相对照, 根据元素特征峰位置(结合能及其化学位移)可确定样品(固态样品表面)中存在哪些元素及这些元素的化学状态; 根据一定条件下光电子能谱峰强度与其含量之间的线性关系, 可以采用与标准样品谱峰相比较的方法进行元素定量分析, 精确度可达 1%~2%^[175]。

表 6-5 是未处理棉织物和纳米银抗菌棉织物表面的 XPS 元素定量分析结果, 可以看出, 在未处理棉织物中, N 元素和 Ag 元素含量均为 0, 而抗菌棉织物表面的 N

元素和 Ag 元素含量分别为 1.43% 和 0.20%，这说明在纳米银抗菌棉织物的表面吸附了一定量的 HBP-NH₂ 和纳米银颗粒。

表6-5 纳米银处理棉织物表面XPS测试结果

Table 6-5 XPS data of surface of the nano-silver treated cotton fabric

Element	Content information (%)	
	Original fabric	Silver-treated fabric
C	73.51	73.98
O	26.49	24.39
N	0	1.43
Ag	0	0.20

图6-12是纳米银整理棉织物表面Ag_{3d}的XPS谱图。据资料显示^[176-178], Ag单质的Ag⁰_{3d(5/2)}对应的标准结合能为368.2eV, Ag⁰_{3d(3/2)}对应的标准结合能为374.2eV; AgO的Ag⁺_{3d(5/2)}对应的标准结合能为367.4eV, Ag⁺_{3d(3/2)}对应的标准结合能为373.4eV; Ag₂O的Ag⁺_{3d(5/2)}对应的标准结合能为367.8eV, Ag⁺_{3d(3/2)}对应的标准结合能为373.8eV; AgNO₃的Ag⁺_{3d(5/2)}对应的标准结合能为368.8eV, Ag⁺_{3d(3/2)}对应的标准结合能为374.8eV。可以看到, 纳米银整理棉织物表面Ag_{3d(5/2)}的结合能为368.02 eV, Ag_{3d(3/2)}的结合能为374.24 eV, 这一结果表明纳米银在棉织物表面的存在形式主要为Ag⁰。

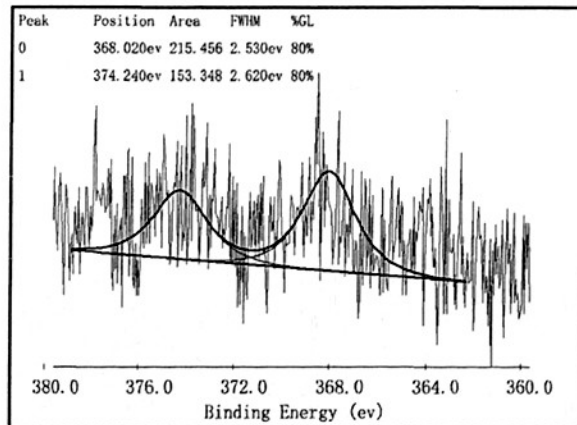


图 6-12 纳米银整理棉织物表面 Ag_{3d} 的 XPS 谱图

Figure 6-12 XPS spectra of Ag_{3d} in surface of the silver-treated cotton fabric

6.3 小结

(1) 将 HBP-NH₂ 水溶液和硝酸银水溶液简单混合搅拌, 一步法制备了平均粒径约为 5~30 nm 的纳米银胶体溶液, 制备工艺简单易行; 当硝酸银初始浓度小于 0.42g/l 时, 制得的纳米银胶体溶液室温保存 2 月以上, 仍能显示良好的稳定性;

(2) 在纳米银的形成过程中, 随着搅拌反应时间的增长和硝酸银初始浓度的提

高, 纳米银的平均粒径增大, 粒径分布范围变宽;

(3) 抗菌试验表明, 纳米银胶体溶液对 *S. aureus* 和 *E. coli* 表现出优异的抑菌性能, 纳米银最小抑菌浓度为 3 μ g/ml;

(4) 应用于棉织物的抗菌整理, 当棉织物上纳米银含量为 88.11mg/kg 时, 抗菌棉织物对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抑菌率分别达到 99.01%和 99.26%, 模拟洗涤 20 次后, 抗菌棉织物依然保留了 98.77%的抑菌率, 体现了优异的耐洗性能;

(5) SEM 和 XPS 测试结果表明, 整理棉织物表面 HBP-NH₂ 和纳米银的存在, 纳米银在抗菌棉织物表面主要以单质银存在;

(6) HBP-NH₂ 在纳米银胶体溶液的制备过程中, HBP-NH₂ 发挥了银离子捕捉剂、银离子还原剂、纳米银稳定剂的作用; 在纳米银抗菌棉织物制备过程中, HBP-NH₂ 促进了纳米银在棉纤维表面的吸附与固着; 在纳米银抗菌棉织物发挥抑菌性能时, HBP-NH₂ 又发挥了协同作用, 进一步提高了抗菌效果。

第7章 结论

论文研究制备了具有一定结构的超支化聚合物 HBP-NH₂ 及其季铵盐 HBP-HTC, 并将其应用于棉纤维的功能化改性, 拓宽了超支化聚合物的应用领域, 同时也为棉纤维的功能化改性提供了一种新的思路。论文研究的主要结论如下:

1. HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 的制备、表征与性能测试

采用丙烯酸甲酯、二亚乙基三胺和 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵 (GTMAC) 为原料, 成功制备了一种水溶性端氨基超支化聚合物 (HBP-NH₂) 及其季铵盐 (HBP-HTC); 制得的 HBP-NH₂ 的质均分子量大约在 7759 左右, HBP-HTC 的质均分子量大约在 8247~13672 左右; HBP-NH₂ 和 HBP-HTC 都具有良好的热稳定性, 在水、甲醇、乙醇、DMSO 等强极性溶剂中有优异的溶解性能。

2. HBP-NH₂ 直接法改性棉纤维及其无盐染色性能

合适的 HBP-NH₂ 直接法棉织物改性工艺为: 在常温下, 将棉织物在 2g/l HBP-NH₂ 水溶液中浸渍处理 120min, 水洗烘干, 即得 HBP-NH₂ 直接法改性棉织物 (HCF); 将 HBP-NH₂ 水溶液直接应用于棉织物的阳离子改性, 改变了棉织物纤维表面的 ζ 电位, 在 pH<7.5 时, 纤维表面的 ζ 电位为正; 在活性染料染色过程中, HBP-NH₂ 对棉织物直接法改性可以缩短半染时间、加快上染速率、提高平衡上染百分率, 增大表观扩散系数; 应用于部分活性染料的无盐染色, 取得了和未改性棉织物活性染料传统有盐染色相当的得色量、色牢度、匀染性能和透染性能。

3. HBP-NH₂ 接枝法改性棉纤维及其无盐染色性能

适宜的 HBP-NH₂ 接枝法棉织物改性工艺为: 将棉纤维/织物置于 2g/l NaIO₄ 水溶液中, 控制浴比 1:30, 40℃ 反应 30min, 充分水洗后置于 10g/l 的 HBP-NH₂ 溶液, 60℃ 反应 5min, 水洗烘干即得 HBP-NH₂ 接枝法改性棉织物 (HGCF); FTIR 分析表明, 氧化棉纤维中的醛基和 HBP-NH₂ 发生了反应, 并以共价键结合; 在优选的工艺条件下, HBP-NH₂ 直接法改性棉织物表面 HBP-NH₂ 的吸附量约为 1.52 mg/g, 而 HBP-NH₂ 接枝法改性棉织物表面 HBP-NH₂ 的接枝和吸附量约为 3.68 mg/g。

HBP-NH₂ 对氧化棉织物的接枝改性, 提高了棉织物纤维表面的 ζ 电位, 在 pH<7.8 时, HGCF 纤维表面的 ζ 电位为正; HBP-NH₂ 对氧化棉织物的接枝改性可以缩短活性染料染色半染时间、加快上染速率、提高平衡上染百分率, 增大表观扩散系数, 完全可以实现活性染料的无盐染色, 加入食盐不仅不起到促染作用, 相反起到了缓染作用; 应用于活性染料无盐染色, HGCF 不仅获得了较高的 K/S 值, 而且耐摩擦色牢度、耐洗色牢度和匀染性能也令人满意。

4. HBP-HTC 整理棉织物的抗菌性能

HBP-HTC 对大肠杆菌 *E. coli* 和金黄色葡萄球菌 *S. aureus* 具有良好的抑菌和抗菌

作用, HBP-HTC 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的最小抑菌浓度约为 20 ppm; 合适的棉织物 HBP-HTC 整理工艺为: 将棉织物置于 2 g/l 的 HBP-HTC 溶液中, 常温下浸渍处理 30 min, 然后经水洗后烘干; 经 HBP-HTC 浸渍处理的棉织物对金黄色葡萄球菌 *S. aureus* 和大肠杆菌 *E. coli* 的抑菌率分别为 99.92% 和 99.66%; 随着洗涤次数的增加, HBP-HTC 整理棉织物的抗菌性能略有下降, 但洗涤 20 次后, HBP-HTC 整理棉织物对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抑菌率仍达 99.86% 和 99.00%, 体现了优异的耐久性。

5. 基于 HBP-NH₂ 的棉纤维纳米银抗菌整理

将 HBP-NH₂ 水溶液和硝酸银水溶液简单混合搅拌, 一步法制备了平均粒径约为 5~30 nm 的纳米银胶体溶液, 制备工艺简单易行; 当硝酸银初始浓度小于 0.42g/l 时, 制得的纳米银胶体溶液室温保存 2 月以上, 仍能显示良好的稳定性; 在纳米银的形成过程中, 随着搅拌反应时间的增长和硝酸银初始浓度的提高, 纳米银的平均粒径增大, 粒径分布范围变宽。

纳米银胶体溶液对 *S. aureus* 和 *E. coli* 表现出优异的抑菌性能, 纳米银最小抑菌浓度为 3 μ g/ml; 应用于棉织物的抗菌整理, 当棉织物上纳米银含量为 88.11mg/kg 时, 抗菌棉织物对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抑菌率分别达到 99.01% 和 99.26%, 模拟洗涤 20 次后, 抗菌棉织物依然保留了 98.77% 的抑菌率, 体现了优异的耐洗性能; SEM 和 XPS 测试结果表明, 整理棉织物表面 HBP-NH₂ 和纳米银的存在, 纳米银在抗菌棉织物表面主要以单质银存在。

HBP-NH₂ 在纳米银胶体溶液的制备过程中, HBP-NH₂ 发挥了银离子捕捉剂、银离子还原剂、纳米银稳定剂的作用; 在纳米银抗菌棉织物制备过程中, HBP-NH₂ 促进了纳米银在棉纤维表面的吸附与固着; 在纳米银抗菌棉织物发挥抑菌性能时, HBP-NH₂ 又发挥了协同作用, 进一步提高了抗菌效果。

参考文献

- [1] Flory PJ. Molecular size distribution in three dimensional polymers: VI branched polymer containing A-R-B_{F1} type units [J]. Journal of American Chemical Society, 1952, 74: 2718 - 2723.
- [2] Kim YH, Webster OW. Hyperbranched polyphenylenes [J]. Polymeric Preprints, 1988, 29(2): 310 - 311.
- [3] Kim YH, Webster OW. Water-soluble hyperbranched polyphenylene: a unimolecular micelle [J]. Journal of the American Chemists Society, 1990, 112: 4592-4593.
- [4] Gao C, Yan D. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications [J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29: 183 - 275.
- [5] 曹民干, 余骏, 吴磊. 超支化聚合物的制备及其应用[J]. 塑料, 2006, 35(3): 45 - 49.
- [6] 曲忠先, 焦剑, 王轶洁, 王雪荣, 孔德鹏. 超支化聚合物的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(3): 25 - 28.
- [7] Ishizu K, Takahashi D, Takeda H. Novel synthesis and characterization of hyperbranched polymers [J]. Polymer, 2000, 41: 6081 - 6086.
- [8] 赵辉, 罗运军, 宋海香. 超支化聚合物研究进展(II)超支化聚合物的合成[J]. 热固性树脂, 2004, 19(5): 31 - 34.
- [9] 魏焕郁, 施文芳. 超支化聚合物的结构特征、合成及其应用[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(2): 338 - 344.
- [10] Frechet JMJ, Henmi M, Gitsov I, Aoshima S, Leduc MR, Grubbs RB. Self-condensing vinyl polymerization: an approach to dendritic materials [J]. Science, 1995, 269: 1080 - 1083.
- [11] Suzuki M, Yoshida S, Shiraga K, Saegusa T. New ringopening polymerization via a p-allylpalladium complex [J]. Macromolecules, 1998, 31: 1716 - 1719.
- [12] Sunder A, Hanselmann R, Frey H, Mülhaupt R. Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization [J]. Macromolecules, 1999, 32: 4240 - 4246.
- [13] Kudo H, Nishikubo T. Synthesis of hyperbranched polyether: anionic ring-opening polymerization of 3-ethyl-3-(hydroxymethyl) oxetane using potassium tert-butoxide as an initiator [J]. Polymer Preprints, 2002, 43: 1087 - 1088.
- [14] Chang HT, Frechet JJ. Proton transfer polymerization: a new approach to hyperbranched polymers [J]. Journal of American Chemical Society, 1999, 121: 2313 - 2314.
- [15] Gong CG, Frechet JMJ. Proton transfer polymerization in the preparation of hyperbranched polyesters with epoxide chainends and internal hydroxyl functionalities [J]. Macromolecules, 2000, 33: 4997-4999.

- [16] Tomalia DA, Hedstrand DM, Ferritto MS. Comb-bust dendrimer topology: new macromolecular architecture derived from dendritic grafting [J]. *Macromolecules*, 1991, 24: 1435 - 1438.
- [17] Gauthier M, Moeller M. Uniform highly branched polymers by anionic grafting: arborescent graft polymer [J]. *Macromolecules*, 1991, 24: 4548 - 4553.
- [18] 王治国, 童身毅. 超支化聚合物在涂料中的应用[J]. *中国涂料*, 2003, 2: 27 - 29.
- [19] 毛淑才, 瞿金清, 陈焕钦. 超支化聚合物及其在环保涂料中的应用[J]. *化工新型材料*, 2005, 33(8): 27 - 30.
- [20] Johansson M, Malmström E, Jansson A, Hult A. Novel concept for low temperature curing powder coatings based on hyperbranched polyesters [J]. *Journal of Coatings Technology*, 2000, 72: 49 - 54.
- [21] van Benthem RATM. Novel hyperbranched resins for coating applications [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2000, 40: 203 - 214.
- [22] Mancyzk K, Szweczyk P. Highly branched high solids alkyd resins [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2002, 44: 99 - 109.
- [23] Zhu SW, Shi WF. Flame retardant mechanism of hyperbranched polyurethane acrylates used for UV curable flame retardant coatings [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 75: 543 - 7.
- [24] Lange J, Stenroos E, Johansson M, Malmström E. Barrier coatings for flexible packaging based on hyperbranched resins [J]. *Polymer*, 2001, 42: 7403 - 7410.
- [25] 寇会光, 施文芳. 超支化聚(胺-酯)的合成及其光固化性能研究[J]. *高分子学报*, 2000, 10: 554 - 558.
- [26] Van B, Rolf ATM. Novel hyperbranched resins for coating applications [J]. *Progress in Organic Coating*, 2000, 40: 203 - 214.
- [27] 李爱英, 常杰云, 王凯全, 陆路德. 超支化聚合物在共混改性中的应用[J]. *塑料科技*, 2005, 169(5): 54 - 58.
- [28] Mulkern TJ, Beck-Tan NC. Processing and characterization of reactive polystyrene/hyperbranched polyester blends [J]. *Polymer*, 2000, 41: 3193 - 3203.
- [29] Xu G, Shi WF, Gong M. Photopolymerization and toughening performance in polypropylene of hyperbranched polyurethane acrylate [J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40: 483 - 491.
- [30] G Xu G, Shi WF, Shen SJ. Curing kinetics of epoxy resins with hyperbranched polyesters ad toughening agents [J]. *Journal of Polymer Science, partB: Polymer Physics*, 2004, 42: 2649-2656.
- [31] Liu HB, Uhrich KE. Drug release characteristics of unimolecular polymeric micelles [J]. *Journal of Controlled Release*, 2000, 68: 167 - 174.
- [32] Miller LL, Duan RG, Tully DC, Tomalia DA. Electrically conducting dendrimers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119: 1005 - 1010.
- [33] Tao XT, Zhang YD, Maruyama S, Wada T, Sasabe H, Suzuki H, Watanabe T, Miyata S. Linear,

- macrocyclic, and hyperbranched polymers for electroluminescent applications [J]. *Organic Light-Emitting Materials and Devices II*, 1998, 3476: 278 - 286.
- [34] Bao CY, Jin M, Lu R, Zhang T, Zhao Y. Hyperbranched poly(amine-ester) temp lates for the synthesis of Au nanoparticles [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 82: 812 - 817.
- [35] Tan S, Erol M, Attygalle A, Du H, Sukhishvili S. Synthesis of positively charged silver nanoparticles via photoreduction of AgNO₃ in branched polyethyleneimine/hepes solutions [J]. *Langmuir*. 2007, 23(19): 9836 -9843.
- [36] Peter E. Froehling. Dendrimers and dyes-a review [J]. *Dyes and Pigments*, 2001, 48: 187 - 195.
- [37] Baars MWPL, Froehlin PE, Meijer EW. Liquid-liquid extractions using poly (propylene imine) dendrimers with an apolar periphery [J]. *Chemical Communications*, 1997, 20: 1959 - 1960.
- [38] 方宇, 唐黎明, 邱藤, 齐东. 超两性超支化聚(酯-胺) 在染料相转移中的应用[J]. *高分子学报*, 2004, 2: 309 - 312.
- [39] Patent WO/PCT98/12376(DSM).
- [40] Burkinshaw SM, Froehling PE, Mignanelli M. The effect of hyperbranched polymers on the dyeing of polypropylene fibres [J]. *Dyes and Pigments*, 2002, 53: 229 - 235.
- [41] Patent WO/PCT97/19987(DSM).
- [42] Burkinshaw SM, Mignanelli M, Froehling PE, Bide MJ. The use of dendrimers to modify the dyeingbehaviour of reactive dyes on cotton [J]. *Dyes and Pigments*.2000, 47: 259 - 267.
- [43] 徐厚才, 罗运军, 李国平, 谭惠民. 低代数聚酰胺-胺树形分子在棉纤维染色中的应用研究[J]. *印染助剂*, 2005, 22(7): 20 - 23.
- [44] 周贵忠, 谭惠民, 罗运军, 周睿华, 王彩旗, 张学同. 聚酰胺-胺树形分子在染料废水处理中的应用研究[J]. *环境科学与技术*, 2003, 6(1): 1 - 2.
- [45] 谢孔良, 孙燕. 活性染料无盐染色技术研究进展[J]. *纺织导报*, 2005, (7): 78 - 82.
- [46] 张永金, 张波兰. 棉纤维活性染料无盐染色理论研究进展[J]. *印染*, 2001, 8: 47 - 49.
- [47] 陈莉. 棉改性技术的研究进展[J]. *现代纺织技术*, 2006, (6): 50 - 52.
- [48] 陈宇岳, 许云辉, 王华锋. 棉纤维绿色改性研究进展及其产品开发[J]. *纺织导报*, 2005, (1): 6 - 11.
- [49] 宋心远. 活性染料低盐和无盐染色[J]. *印染助剂*, 2006, (12): 1 - 3.
- [50] 赵丽丽, 朱方龙. 智能纺织品概述[J]. *国外纺织技术*, 2003(12):1 - 5.
- [51] Lewis DM, Sun LJ. Quaternary reactive dyes containing a thioether-ethyl sulphone group [J]. *Coloration Technology*, 2003, 119: 286 - 291.
- [52] Evas GE, Shore J, Stead CV. Dyeing behavior of cotton after pretreatment with reactive quaternary compounds [J]. *JSDC*, 1984, 100: 304 - 315.
- [53] Peter JH, Adham HT. Improving the environmental and economic aspects of cotton dyeing using a

- cationised cotton [J]. *Coloration Technology*, 2001, 117: 282 - 288.
- [54] Wu TS, Chen KM. New cationic agents for improving the dyeability of cellulose fibers [J]. *JSDC*, 1993, 109:153 - 158.
- [55] 余逸男,陈永林.纤维素纤维阳离子化改性剂PECH-amine的研制[J]. *纺织学报*, 2001,12(3): 138 - 140.
- [56] 杨锦宗. 活性染料与反应性染色[J]. *大连理工大学学报*. 1999, 39(2): 235 - 242.
- [57] 余逸男.阳离子改性剂聚环氧氯丙烷胺化物的应用[J]. *纺织学报*, 2001, 22(4): 4 - 5.
- [58] Lewis DM 著. 郑敏译. 活性染料的研究进展和应用[J]. *国外纺织技术*, 2002, 2: 33 - 36.
- [59] Lim SH. and Hudson SH. Application of a Fiber-reactive Chitosan Derivative to Cotton Fabric as a Zero-Salt dyeing Auxiliary [J]. *Coloration Technology*, 2004, 120: 108 - 113.
- [60] 郑庆康, 朱谱新. 反应性阳离子化剂的合成[J]. *印染助剂*. 2001, 18(4): 5 - 8.
- [61] Guo GY, Chen YL. Improving the dyeability of cotton with cotton with reactive dyes [J]. *American Dyestuff Reporter*, 1994, 83: 58 - 66.
- [62] Seong SH, Ko SW. Synthesis, application and evaluation of cationising agents for celluloseic fibers [J]. *JSDC*, 1998, 114: 124 - 129.
- [63] Ma W, Zhang SH, Tang BT, Yang JZ. Pretreatment of cotton with poly (vinylamine chloride) for salt-free dyeing with reactive dyes [J]. *Coloration Technology*, 2005, 121: 193 - 198.
- [64] Richard S. Blackburn, Stephen M. Burkinshaw. Treatment of cotton with cationic, nucleophilic polymers to enable reactive dyeing at neutral pH without electrolyte addition [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89: 1026 - 1031.
- [65] Zhang M, Ju BZ. Synthesis of cationic hydrolyzed starch with high DS by dry process and use in salt-free dyeing [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 69(1): 123 - 129.
- [66] Zhang SF. Continous dyeing of cationised cotton with reactive dyes [J]. *Coloration Technology*, 2005, 121(4): 183 - 186.
- [67] Gupta D, Haile A. Multifunctional properties of cotton fabric treated with chitosan and carboxymethyl chitosan [J]. *Carbohydrate Polymers*.2007, 69: 164 - 171.
- [68] Rattanaphani S, Chairat M, Bremner JB, Rattanaphani V. An adsorption and thermodynamic study of lac dyeing on cotton pretreated with chitosan [J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 72: 88 - 96.
- [69] 侯文杰, 张淑芬. 交联染色用非醛交联剂的发展与展望[J]. *印染*, 2002(4): 37 - 40.
- [70] Nahed S, Ahmed E. The ues of sodium edate in the dyeing of cotton with reactive dyes [J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 65(3): 221 - 225.
- [71] Prabu HG, Sundrarajan M. Effect of the bio - salt t risodium cit rate in the dyeing of cotton [J]. *Coloration Technology*, 2002(118): 131 - 134.
- [72] 管宇, 桂明胜. 聚羧酸钠盐在纯棉织物活性染料染色中的应用[J]. *印染*, 2006 ,32(6): 4 - 6.

- [73] Lim SH, Hudson SM, Application of a fiber-reactive chitosan derivative to cotton fabric as an antimicrobial textile finish [J]. *Coloration Technology*, 2004, 56: 227 - 234.
- [74] 朱亚伟, 任学宏, 胡韵. 纺织品抗菌后整理加工现状[J]. *印染助剂*, 2005, 22(1): 10 - 14.
- [75] 杨娜, 严玉蓉, 赵耀明. 银系抗菌剂及其在纺织材料中的应用[J]. *化纤与纺织技术*, 2004, 3: 20 - 23.
- [76] 何秀玲, 郭腊梅. 纳米载银无机抗菌剂及其在纺织品上的应用[J]. *上海纺织科技*, 2003, 31(6): 54 - 56.
- [77] 张荣, 龙柱. 壳聚糖与环氧丙基三甲基氯化铵接枝物的制备及其应用[J]. *造纸化学品*, 2007, 19(2): 19 - 22.
- [78] 张昕, 高保娇, 朱勇, 刘青. 季铵化聚乙烯亚胺的抗菌性能研究[J]. *高分子学报*, 2007, 7: 627 - 632.
- [79] 李健婷, 刘艳芳, 彭雪萍. 超支化吉米奇(Gemini)季铵盐的合成、性能与应用[J]. *精细与专用化学品*, 2006, 14(增刊): 40 - 41.
- [80] 何秀玲, 郭腊梅. 纳米载银抗菌剂的制备及其对棉织物整理的研究[J]. *印染助剂*, 2004, 21(2): 32 - 34.
- [81] 关芳兰. 壳聚糖载银抗菌整理剂的改性及整理效应的研究[J]. *印染助剂*, 2007, 24(10): 33 - 35.
- [82] Gào C, Xu YM, Zhang HM, Yan DY. AB+Cn. approach to aliphatic hyperbranched polyamides [J]. *Polymer Preprints*, 2003, 44(1): 845 - 846.
- [83] Gao C, Yan DY. The approach to water-soluble hyperbranched polyamides with terminal amino groups and the prepared hyperbranched polymers. *Chinese Applied Patent*, 02111578.8, 2002.
- [84] 计兵, 杨金田. 丁二酸酐和二乙基三胺合成端氨基超支化聚酰胺的研究[J]. *通化师范学院学报*, 2006, 27(2): 61 - 63.
- [85] 曾宏波, 邢晓东, 王晓工. 超支化聚季铵盐及其制备方法, 中国发明专利, 02128905.0; 2003.
- [86] 熊曙昕. 用莫尔法和佛尔哈德法测定食品中氯化钠方法误差讨论[J]. *青海环境*, 2000, 10(1): 39 - 42.
- [87] 朱涛, 李崇明. 佛尔哈德法测定复混肥料中氯离子的含量[J]. *化肥工业*, 2002, 29(1): 23-27.
- [88] 肖玲, 樊木, 杜予氏, 黄荣华. 羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖制备的可控性研究[J]. *分析科学学报*, 2004, 20(4): 357 - 359.
- [89] 林友文, 许晨, 卢灿辉. O-2'-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖的合成与表征[J]. *合成化学*, 2000, 8(2): 167 - 170.
- [90] 肖金秋, 修景海, 吴祖望. SN型活性染料在羊毛纤维上匀染性研究[J]. *大连理工大学学报*, 2003, 43(5): 586 - 590.
- [91] 何雪梅, 唐人成. 酸性染料在纺织用甲壳胺纤维上的吸附[J]. *染料与染色*, 2005, 42(2): 46 -

48.

- [92] 高树珍. 羊毛酸性染料超声波染色动力学研究[J]. 印染, 2004, 17: 9 - 12.
- [93] 郭熙桃, 赵耀明, 宁平, 李林楷. 复合胺改性PA6纤维的染色动力学与热力学研究[J]. 合成纤维工业, 2006, 29(5): 27 - 32.
- [94] 任信. 弱酸性、中性染料对氨纶的染色及其在氨纶上的吸附等温线[J]. 苏州大学学报(工科版), 2005, 25(3): 63 - 68.
- [95] 刘昌龄译. 变性棉织物用活性染料染色动力学研究. 印染译丛, 1998, (4): 17 - 20.
- [96] 武利顺, 王庆瑞. 纤维素的选择性氧化反应及其体系[J]. 人造纤维, 2000, 157(3): 27 - 31.
- [97] Jurczak J, Gryko D, Kobrzycka E, Gruza H, Prokopowicz P. Effective and mild method for preparation of optically active 2-amino aldehydes via TEMPO oxidation[J]. Tetrahedron, 1998, 54: 6051.
- [98] Calvini P, Gorassini A, Luciano G, Franceschi E. FTIR and WAXS analysis of periodate oxycellulose: Evidence for a cluster mechanism of oxidation [J]. Vibrational Spectroscopy, 2006, 40(2): 177 - 183.
- [99] 孙宾, 武利顺, 梁伯润. 医用可吸收氧化纤维素及其氧化体系研究进展[J]. 中国纺织大学学报, 2000, 26(4): 110 - 114.
- [100] Blair SD, Backhouse CM, Harper R, Matthews J, McCollum CN. Comparison of absorbable materials for surgical haemostasis [J]. British Journal of Surgery, 2005, 75: 969 - 971.
- [101] 吉冈敏雄. 组织修复用纤维[J]. 纤维学会志, 1998(11): 401.
- [102] Yagi M, Kato S, Nishitoba T, Sato H, Kobayashi N, Iinuma N, Nagano N. Effect of chitosan-coated dialdehyde cellulose, a newly developed oral adsorbent, on glomerulonephritis induced by Anti-Thy-1 antibody in rats[J]. Journal of Nephrol Dialy Transplant, 1998, 78:433 - 439.
- [103] Boeden HF, Pommerening K, Becker M, Rupprich C, Holtzhauer M, Loth F, Müller R, and Bertram D. Bead cellulose derivatives as supports for immobilization and chromatographic purification of proteins[J]. Journal of Chromatography, 1991, 552(1-2): 389 - 414.
- [104] 叶君, 熊健, 梁文芷. 邻苯二亚胺纤维素水溶液的荧光行为[J]. 应用化学, 1998, 15(5): 50 - 52.
- [105] Makekawa E, Koshijima T. Preparation and Structural Consideration of Nitrogen-Containing Derivatives Obtained from Dialdehyde Celluloses [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, (42): 169 - 178.
- [106] 许云辉, 陈宇岳, 林红. 氧化纤维素的研究进展及发展趋势[J]. 苏州大学学报, 2006, 26(2): 1 - 6.
- [107] 赵希荣, 夏文水. 高碘酸钠氧化棉布纤维反应条件的研究[J]. 纤维素科学与技术. 2003, 11(3): 17 - 21.

- [108] 许云辉, 林红, 陈宇岳. 选择性氧化棉纤维的聚集态结构[J]. 纺织学报, 2006, 27(11):1 - 5.
- [109] Fan Q G, Lewis D M, Tapley K N. Characterization of Cellulose Aldehyde Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, (82): 1195 - 1202.
- [110] 许云辉, 林红, 陈宇岳. 选择性氧化棉纤维的聚集态结构[J]. 纺织学报, 2006, 27(11):1 - 5.
- [111] Liu XD, Nishi N, Tokura S, Sakairi N. Chitosan coated cotton fiber: preparation and physical properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 44: 233 - 238.
- [112] 许云辉, 黄晨, 陈宇岳等. 棉纤维经胶原蛋白涂覆处理后的结构[J]. 纺织学报, 2007, 28(6):1 - 4.
- [113] 许云辉, 陈宇岳, 黄晨. 胶原蛋白涂覆棉纤维的研究[J]. 纺织学报, 2007, 28(5):22 - 27.
- [114] 姚理荣, 林红, 陈宇岳. 经胶原蛋白处理的氧化棉性状比较[J]. 苏州科技学院学报(工程技术版). 2007, 20(2): 70 - 74.
- [115] 杨莉, 林红, 陈宇岳等. 氧化棉纤维经角蛋白溶液处理后的结构及性能研究[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2007, 20(2): 58 - 61.
- [116] Marte RL, Owens ML. Rapid determination of carbonyl content in acrylonitrile [J]. Analytical Chemistry, 1956, 28(8): 1312 - 1314.
- [117] 钱军民, 李旭祥. 高碘酸钠氧化纤维素的研究[J]. 现代化工, 2001, 21(7): 27 - 30.
- [118] 徐厚才, 罗运军, 谭惠民等. 树形聚酰胺胺与 Cu^{2+} 的络合作用[J]. 分析测试学报, 2001, 20(3): 1 - 4.
- [119] 安登魁. 药物分析[M], 济南: 济南出版社, 1992: 66.
- [120] Nurdinn N, Helary G, Sauvet G. Biocidal polymers active by contact III: Ageing of biocidal polyurethane coatings in water [J]. Journal of Application Polymer Science, 1993, 50: 671 - 678.
- [121] Kenawy ER, Abdel-Hay FI, El-Shanshoury AERR, El-Newehy MH. Biologically active polymers: Synthesis and antimicrobial activity of modified glycidyl methacrylate polymers having a quaternary ammonium and phosphonium groups[J]. Journal of Controlled Release, 1998, 50: 145 - 152.
- [122] 江山, 王立, 俞豪杰. 新型有机高分子抗菌剂[J]. 高分子通报, 2002(6): 57 - 62.
- [123] Jeong JH, Byoun YS, Lee YS. Poly (styrene-alt-maleic anhydride)-4-aminophenol conjugate: synthesis and antibacterial activity [J]. Reactive and Functional Polymers, 2002, 50: 257 - 263.
- [124] Kenawy ER. Biologically active polymers. IV. Synthesis and antimicrobial activity of polymers containing 8-hydroxyquinoline moiety. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82: 1364 - 1374.
- [125] 张艳艳, 马启敏, 江志华. 壳聚糖季铵盐的合成及性质研究[J]. 中国海洋大学学报, 2005, 35(3): 459 - 462.
- [126] Jia Z, Shen D, Xu W. Synthesis and antibacterial activities of quaternary ammonium salt of chitosan [J]. Carbohydrate Research, 2001(1), 333: 1 - 6.
- [127] Yamamoto O, Komatsu M. Effect of lattice constant of zinc oxide on antibacterial characteristics

- [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, (15): 847 ~ 851.
- [128] Klases HJ. A historical review of the use of silver in the treatment of burns, I. Early uses [J]. *Burns*, 2000, 26 (2): 117 - 130.
- [129] Hugo WB, Russell AD. Types of antimicrobial agents [C] // Russell AD, Hugo WB, Ayliffe GAJ. *Principles and Practice of Disinfection, Preservation and Sterilisation*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1982: 8 - 106.
- [130] Demling RH, DeSanti L. Effects of silver on wound management [J]. *Wounds*, 2001, 13 (1 Suppl A): 5 - 14.
- [131] 刘吉平, 田军编. *纺织科学中的纳米技术*[M]. 北京: 纺织工业出版社, 2003.
- [132] 石宏亮. 利用纳米技术开发抗菌纤维的探讨[J]. *产业用纺织品*, 2001, (6): 13 - 15.
- [133] Ovington LG. The truth about silver [J]. *Ostomy Wound Manage*, 2004, 50 (9 A suppl): 1S - 10S.
- [134] Silver S. Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2003, 27 (2-3): 341 - 353.
- [135] Morones JR, Elechiguerra JL, Camacho A, Holt K, Kouri JB, Ramirez JT, Yacaman MJ. The bactericidal effect of silver nanoparticles [J]. *Nanotechnology*, 2005, 16: 2346 - 2353.
- [136] Baker C, Pradhan A, Pakstis L, Pochan DJ, Shah SI. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles [J]. *J. Nanosci Nanotechnol*, 2005, 5(2): 244 - 249.
- [137] Chen X, Schluesener H. Nanosilver: a nanoparticle in medical application [J]. *J. Toxicology Letters*, 2008, 176: 1 - 12.
- [138] Alt V, Bechert T, Steinrücke P, Wagener M, Seidel P, Dingeldein E, Domann U, Schnettler R. An in vitro assessment of the antibacterial properties and cytotoxicity of nanoparticulate silver bone cement [J]. *Biomaterials*, 2004, 25(18): 4383 - 4391.
- [139] Gosheger G, Harges J, Ahrens H, Streitburger A, Buerger H, Erren M, Gonsel A, Kemper FH, Winkelmann W, von Eiff C. Silver-coated megaendoprostheses in a rabbit model-an analysis of the infection rate and toxicological side effects [J]. *Biomaterials*, 2004, 25(24): 5547 - 5556.
- [140] Rupp ME, Fitzgerald T, Marion N, Helget V, Puumala S, Anderson JR, Fey PD. Effect of silver-coated urinary catheters: efficacy, cost-effectiveness, and antimicrobial resistance [J]. *American Journal of Infection Control*, 2004, 32: 445 - 450.
- [141] Samuel U, Guggenbichler JP. Prevention of catheter-related infections: the potential of a new nano-silver impregnated catheter [J]. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 2004, 23: S75 - S78.
- [142] Strathmann M, Wingender J. Use of an oxonol dye in combination with confocal laser scanning microscopy to monitor damage of *Staphylococcus aureus* cells during colonization of silver-coated vascular grafts [J]. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 2004, 24 (3): 36 - 42.

- [143] Ohashi S, Saku S, Yamamoto K. Antibacterial activity of silver inorganic agent YDA filler [J]. *Journal of Oral Rehabilitation*, 2004, 31(4): 364 - 367.
- [144] Bosetti M, Massè A, Tobin E, Cannas M. Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity [J]. *Biomaterials*, 2002, 23(3): 887 - 892.
- [145] Gauger A, Mempel M, Schekatz A, Schafer T, Ring J, Abeck D. Silver-coated textiles reduce *Staphylococcus aureus* colonization in patients with atopic eczema [J]. *Dermatology*, 2003, 207(1): 15 - 21.
- [146] Lee HJ, Jeong SH. Bacteriostasis and skin innocuousness of nanosize silver colloids on textile fabrics [J]. *Textile Research Journal*, 2005, 75(7): 551 - 556.
- [147] Yuranova T, Rincon AG, Bozzi A, Parra S, Pulgarin C, Albers P, Kiwi J. Antibacterial textiles prepared by RF-plasma and vacuum-UV mediated deposition of silver [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 161(1): 27 - 34.
- [148] Jeong SH, Yeo SY, Yi SC. The effect of filler particle size on the antibacterial properties of compounded polymer/silver fibers. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(20): 5407 - 5411.
- [149] Yuranova T, Rincon AG, Pulgarin C, Laub D, Xantopoulos N, Mathieu H. Performance and characterization of Ag-cotton and Ag/TiO₂ loaded textiles during the abatement of *E. coli* [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 181(2): 363 - 369.
- [150] Sona WK, Youk JH, Park WH. Antimicrobial cellulose acetate nanofibers containing silver nanoparticles [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 65(4): 430 - 434.
- [151] Chou WL, Yu DG, Yang MC. The preparation and characterization of silver-loading cellulose acetate hollow fiber membrane for water treatment [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2005, 16: 600 - 607.
- [152] Chou KS, Lu YC, Lee HH. Effect of alkaline ion on the mechanism and kinetics of chemical reduction of silver [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2005, 94(2-3): 429 - 433.
- [153] Shchukin DG, Radtchenko IL, Sukhorukov GB. Photoinduced reduction of silver inside microscale polyelectrolyte capsules [J]. *ChemPhysChem*, 2003, 4(10): 1101 - 1103.
- [154] Khanna PK, Subbarao VVVS. Nanosized silver powder via reduction of silver nitrate by sodium formaldehydesulfoxylate in acidic pH medium [J]. *Materials Letters*, 2003, 57: 2242 - 2245.
- [155] Choo HP, Liew KY, Liu HF, Seng CE. Hydrogenation of palm olein catalyzed by polymer stabilized Pt colloids [J]. *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*, 2001, 165(1-2): 127 - 134.
- [156] Shin HS, Yang HJ, Kim SB, Lee MS. Mechanism of growth of colloidal silver nanoparticles stabilized by polyvinyl pyrrolidone in γ -irradiated silver nitrate solution [J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2004, 274(1): 89 - 94.
- [157] Radziuk D, Skirtach, A, Sukhorukov G, Shchukin D, Möhwald H. Stabilization of Silver

- Nanoparticles by Polyelectrolytes and Poly(ethylene glycol) [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, 28(7): 848 - 855.
- [158] Andersson M, Pedersen JS, Palmqvist AEC. Silver nanoparticle formation in microemulsions acting both as template and reducing agent [J]. *Langmuir*, 2005, 21: 11387 - 11396.
- [159] 刘亚, 程博闻, 韦媛辉. 纳米银PP抗菌纺粘布的开发[J]. *纺织学报*, 2006, 27 (2): 78 - 80.
- [160] 邢彦军, 宋阳, 吉友美, 戴瑾瑾. 银系抗菌纺织品的研究进展[J]. *纺织学报*, 2008, 29 (4): 325 - 331.
- [161] 王鸿博, 王锦嫣, 王强. 纳米银抗菌非织造布研究[J]. *纺织学报*, 2006, 27 (7): 34 - 36.
- [162] Xing YJ, Yang XJ, Dai JJ. Antimicrobial finishing of cotton textile based on water glass by sol-gel method [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2007, 43 (2): 187-19.
- [163] Tomšič B, Simončič B, Orel B, Černe L, Tavčer PF, Zorko M, Jerman I, Vilčnik A, Kovac J. Sol-gel coating of cellulose fibres with antimicrobial and repellent properties [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, 47: 44 - 57.
- [164] Aymonier C, Schlotterbeck U, Antonietti L, Zacharias P, Thomann R, Tiller JC, Mecking S. Hybrids of silver nanoparticles with amphiphilic hyperbranched macromolecules exhibiting antimicrobial properties [J]. *Chemical Communications*, 2002, 24: 3018 - 3019.
- [165] Kuo PL, Chen CC, Jao MW. Effects of polymer micelles of alkylated polyethylenimines on generation of gold nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(19): 9445 - 9450.
- [166] Chen CC, Hsu CH, Kuo PL. Effects of alkylated polyethylenimines on the formation of gold nanoplates [J]. *Langmuir*, 2007, 23: 6801 - 6806.
- [167] Selvakannan PR, Kumar PS, More AS, Shingte RD, Wadgaonkar PP, Sastry M. One pot, spontaneous and simultaneous synthesis of gold nanoparticles in aqueous and nonpolar organic solvents using a diamine-containing oxyethylene linkage [J]. *Langmuir*, 2004, 20(2): 295 - 298.
- [168] Zhang WZ, Qiao XL, Chen JG. Synthesis and uv-vis spectral properties of silver nanoparticles [J]. *Rare metal materials and engineering*, 2007, 36(suppl 3): 64 - 70.
- [169] Schneider S, Halbig P, Grau H, and Nickel, U. Reproducible preparation of silver sols with uniform particle size for application in surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Photochemistry and photobiology*, 1994(60): 605 - 610.
- [170] Sun YG, Xia YN. Gold and silver nanoparticles: A class of chromophores with colors tunable in the range from 400 to 750 nm [J]. *Analyst*, 2003, 128(6): 686 - 691.
- [171] Zhang ZQ, Patel RC, Kothari R, Johnson CP, Friberg SE, Aikens PA. Silver clusters and nanoparticles were prepared by reduction of silver nitrate by sodium borohydride in water, in the presence of polyacrylate ions [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104: 1176 - 1182.
- [172] Petit C, Lixon P, Pileni M.P. In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles [J].

- Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(49): 12974 - 12983.
- [173] Kim HS, Ryu JH, Jose B, Lee BG, Ahn BS, Kang YS. Formation of silver nanoparticles induced by poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) [J]. Langmuir, 2001, 17(19): 5817 - 5820.
- [174] Lu HW, Liu SH, Wang XL, Qian XF, Yin J, Zhu ZH. Silver nanocrystals by hyperbranched polyurethane-assisted photochemical reduction of Ag^+ [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 81: 104 - 107.
- [175] 文美兰. X射线光电子能谱的应用介绍[J]. 化工时刊, 2006, 20(8): 54~56.
- [176] 薛茹, 林种玉, 王琪等. Ag^+ 生物吸附的谱学研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(3): 553 - 555.
- [177] 杨辉, 王可, 丁新更等. 无机抗菌粉体中银价态与抗菌性能研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(5): 585 - 596.
- [178] Yoshio O, Takashi I, and Abhuit C. Bactericidal allophonic materials prepared from allophone soil I. preparation and characterization of silver/phosphorus-silver loaded allophonic specimens [J]. Journal Applied Clay Science, 2001(18): 123-134.

攻读博士期间发表论文

- [1] Feng Zhang, Yuyue Chen, Hong Lin, Yanhua Lu. Synthesis of an amino-terminated hyperbranched polymer and its application in reactive dyeing on cotton as a salt-free dyeing auxiliary [J]. Coloration Technology, 2007, 123: 351 -357. (SCI 收录)
- [2] Feng Zhang, Yuyue Chen, Hong Lin, Hao Wang, Bing Zhao. HBP-NH₂ grafted cotton fiber: Preparation and salt-free dyeing properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74: 250 - 256. (SCI 收录)
- [3] Feng Zhang, Desuo Zhang, Yuyue Chen, Hong Lin. Performance of Cotton Fabric Treated with an Amino-terminated Hyperbranched Polymer [J]. Fibers and Polymers, 2008, 9(5): 515 - 520. (SCI 收录)
- [4] Feng Zhang, Desuo Zhang, Yuyue Chen, Hong Lin. The Antimicrobial Activity of the Cotton Fabric Grafted with an Amino-terminated Hyperbranched Polymer [J]. cellulose, 2009, 16: 281 - 288. (SCI 收录)
- [5] Feng Zhang, Yuyue Chen, Hong Lin, Desuo Zhang. Synthesis of HBP-HTC and its application to cotton fabric as an antimicrobial auxiliary [J]. Fibers and Polymers, 2009, 10: 141-147. (SCI 收录)
- [6] Feng Zhang, Xiaolan Wu, Yuyue Chen. One-step Synthesis of Silver Colloidal Nanoparticles and Study of Their Antibacterial Activities [J]. Journal of applied polymer science. (已投稿)
- [7] Feng Zhang, Xiaolan Wu, Yuyue Chen, Hong Lin. Application of silver nanoparticles to cotton fabric as an antibacterial textile finish [J]. Fibers and Polymers. (已投稿)
- [8] 张峰, 陈宇岳, 张德锁, 华琰蓉, 赵兵. 端氨基超支化合物及其季铵盐的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程. (已录用)
- [9] Feng Zhang, Desuo Zhang, Yuyue Chen, Hong Lin. The antimicrobial activity of the cotton fabric treated with HBP-HTC, TBIS Symposium Proceedings, Textile Bioengineering & Informatics Society, 2008, 69-72. (ISTP 收录)
- [10] 张峰, 陈宇岳, 张德锁. 铜离子络合法测定 HBP-NH₂ 溶液的含量及应用[J]. 印染, 2008, 29(5): 33 - 35.
- [11] 张峰, 陈宇岳, 张德锁. HBP-HTC 改性棉织物活性染料无盐染色[J]. 印染, 2008, 29(6): 5 - 7.
- [12] 张峰, 陈宇岳, 张德锁. HBP-NH₂ 接枝氧化棉织物无盐染色机理研究[J]. 纺织学报, 2008, 29(10): 73 - 77.
- [13] 张峰, 陈宇岳, 张德锁, 华琰蓉. HBP-NH₂ 改性棉织物活性染料无盐染色[J]. 印染, 2007, 33(17): 1-4.
- [14] 张峰, 陈宇岳, 张德锁, 华琰蓉. 棉织物 HBP-NH₂ 改性工艺对无盐染色的影响[J]. 印染, 2007, 33(22): 5-7.
- [15] 张峰, 陈宇岳. 新型纳米银胶体溶液的制备及在棉织物抗菌整理中的应用, 江苏省染整专业委员会会议论文集, 2009.
- [16] 张峰, 林红, 路艳华, 陈宇岳. 端氨基超支化合物在棉织物活性染料染色中的应用[J]. 纺织学报, 2008, 29(2): 64 - 67.

- [17] 张峰, 陈宇岳, 张德锁, 华琰蓉, 赵斌. HBP-NH₂ 接枝氧化棉织物制备工艺探讨[J]. 印染, 2008, 29(4): 9 - 12.
- [18] 张峰, 陈宇岳, 张德锁, 华琰蓉, 赵斌. HPB-NH₂ 接枝氧化棉纤维的制备及其染色性能[J]. 纺织学报, 2008, 29(10): 73 - 76.
- [19] 张德锁, 张峰, 林红, 陈宇岳. 端氨基超支化合物季铵盐制备的可控性研究[J]. 印染助剂, 2008, 25(1): 13 - 15.
- [20] Bing Zhao, **Feng Zhang**, Hong Lin, Yuyue Chen. The dyeing behavior of reactive dyes on oxidized linen fiber grafted with HBP-NH₂. SMART2008 HongKong. (ISTP 收录)
- [21] 赵兵, 张峰, 林红等. HBP-NH₂ 接枝氧化亚麻织物活性染料染色性能研究[J]. 印染助剂, 2008, 25(9): 13 - 16.
- [22] 赵兵, 张峰, 林红等. HBP-NH₂ 接枝氧化亚麻织物无盐染色性能[J]. 天津工业大学学报, 2008, 27(5): 87 - 89.
- [23] 张德锁, 张峰, 林红, 陈宇岳. 树状大分子和超支化聚合物在纺织上的应用[J]. 江苏纺织, 2007, (11): 37 - 38.
- [24] 张德锁, 林红, 张峰, 陈宇岳. HBP-HTC 改性真丝织物活性染料染色性能研究[J]. 印染助剂, 2008, 25(8): 20-22.
- [25] 张德锁, 林红, 张峰, 陈宇岳. HBP-HTC 改性真丝织物酸性染料染色性能研究[J]. 天津工业大学学报, 2008, 27(5): 63 - 65.
- [26] Desuo Zhang, Hong Lin, **Feng Zhang**, Yuyue Chen. Dyeability of Silk Fabric Modified By HBP-HTC with Reactive Dyes. HongKong: Textile Bioengineering and Informatics Symposium Proceedings, 2008: 606 - 611. (ISTP)
- [27] 张德锁, 林红, 张峰, 陈宇岳, 刘文全. HBP-HTC 改性对真丝织物兰纳素染料染色的影响[J]. 丝绸, 2008, (11): 31 - 33.
- [28] 华琰蓉, 张峰, 林红, 陈宇岳. HBP-NH₂ 在真丝绸活性染料染色中的应用[J]. 丝绸, 2008, 9: 31 - 33.

获奖情况:

1. 2008年8月, The antimicrobial activity of the cotton fabric treated with HBP-HTC 一文, 获国际纺织生物工程和信总联合会 Outstanding Paper 奖。
2. 《HBP-NH₂ 改性棉织物活性染料无盐染色》一文, 2008 年度张家港市自然科学优秀学术论文奖二等奖。
3. 《新型纳米银胶体溶液的制备及在棉织物抗菌整理中的应用》一文, 2009 年度苏州市染整专业委员会学术年会一等论文奖。

发明专利:

- [1] 张峰, 陈宇岳, 吴晓岚. 国家发明专利: 纳米银抗菌纺织品的制备方法, 公开号: 200810122607.7.
- [2] 张峰, 陈宇岳, 吴晓岚. 国家发明专利: 纳米银水溶液的制备方法, 公开号: 200810122606.7.
- [3] 张峰, 陈宇岳, 赵兵. 国家发明专利: 麻纤维接枝胺化改性工艺, 公开号: 200710191881.8.
- [4] 张峰, 陈宇岳, 张德锁. 国家发明专利: 端氨基超支化合物季铵盐及其制备方法, 公开号: 200710191878.8.
- [5] 陈宇岳, 张峰, 林红. 国家发明专利: 一种超支化活性染料无盐染色助剂, 公开号: 200710020794.8.

科研情况:

- [1] 苏州大学优秀博士论文选题立项.2007.12.
- [2] 江苏省研究生培养创新工程项目(编号: CX07B_151z), 主持, 2007.9.
- [3] 江苏省重大基础研究项目(编号: 08KJA540001), 第一参与者, 2008.10.
- [4] 国家级十一五规划教材《染料化学》, 副主编, 2009.3.

致 谢

值此论文完成之际,首先向我的导师陈宇岳教授表示衷心的感谢和深深的敬意!本论文是在陈老师悉心指导和严格要求下完成的,从课题的选定到实验的设计,直至论文的成稿以及文字的润色都倾注了他的心血。他渊博的专业知识,严谨的治学态度,精益求精的工作作风,诲人不倦的高尚师德,严以律己、宽以待人的崇高风范,朴实无华、平易近人的人格魅力对我影响深远。在此,谨对陈老师的教诲与栽培致以衷心的感谢!

其次我要衷心感谢林红老师,她在我博士论文试验方案的提出、设计和论文撰写中提出了许多宝贵的建议和精心的指导!在论文和实验的进展过程中得到了许多老师热情无私的帮助,感谢苏州大学实验测试中心的唐娟、高伟建、项苏留、和诸葛兰剑等老师,同时还要感谢纺织工程与服装学院的朱新生、张幼珠、蒋耀兴、王文莉、李春萍、唐人成、谢洪德、金严明、陆同庆、秦大可、石晓莉、彭伟良、张培群等多位老师在论文的实验与测试阶段的给予的大力支持,在此向他们表示深深的谢意!

此外,我特别要感谢路艳华老师在我学习和工作上给予的宝贵建议和帮助以及张德锁、赵斌、华琰蓉、刘艳、张广宇和吴晓岚等同学在整个实验过程中的鼎力支持。感谢本研究室的储咏梅老师、秦中悦老师以及韩燕梅、张燕、王琦等同学给予我的支持与帮助。另外,材料与化学部的黄志斌、陆新华、卞国庆和徐庆峰以及远在美国的山峰等几位老同学也给予我提供了很多宝贵的建议和帮助,

在三年的学习、生活中,我身边的老师、同学们以及沙洲职业工学院的同事们给予了我无私的关爱和帮助,借此机会,谨向所有关心和帮助过我的同事、老师和同学们表达我的感激之情,感谢所有帮助过我的人们,在此祝愿大家在以后的人生道路上一帆风顺,事业有成!

本研究课题得到苏州大学优秀博士论文基金、江苏省研究生培养创新工程项目(编号: CX07B_151z)、江苏省重大基础研究项目(编号: 08KJA540001)等立项资金的资助,特此表示感谢!

最后,我要感激我的妻子和女儿,感谢我的父母,还有我的家人为支持我完成学业所做出的奉献,衷心地感谢他们的理解与支持!