

# 蚕丝织物微波多功能环保改性工艺

赵雪<sup>1a, b</sup>, 展义臻<sup>2</sup>

(1. 绍兴文理学院 a. 纺织服装学院; b. 浙江省清洁染整技术研究重点实验室 浙江 绍兴 312000; 2. 杭州新生印染有限公司 杭州 311221)

**摘要:** 蚕丝织物由于其柔滑、舒适等特点非常受消费者青睐,但由于织物存在易起皱、滋生细菌等问题,需要对其进行功能整理。传统的热传导功能整理改性加热方法存在加热不均匀、加热时间较长等问题。文章提出采用环保、均匀和快速的微波加热方法将自制的整理剂壳聚糖胍盐对蚕丝织物进行功能整理改性,使其具有抗皱、抗菌和染色加深等效果,研究了最佳多功能改性整理工艺。实验结果显示采用微波加热方法将壳聚糖胍盐对蚕丝织物进行改性整理后,蚕丝织物不仅具有较好的抗皱性和抗菌性,还可以提高其染色性能。

**关键词:** 蚕丝; 微波; 多功能改性; 壳聚糖胍盐; 跟单实践

中图分类号: TS101.923 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2018)08-0012-05 引用页码: 081103

## Technology of multifunctional environmental modification for silk with microwave

ZHAO Xue<sup>1a, b</sup>, ZHAN Yizhen<sup>2</sup>

(1a. College of Textile and Garment; 1b. Clean Dyeing and Finishing Technology Research Laboratory of Zhejiang Province, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China; 2. Hangzhou Xinsheng Printing and Dyeing Co., Ltd., Hangzhou 311221, China)

**Abstract:** Silk fabrics are very popular among consumers because of their smooth and comfortable characteristics. But due to the problems of wrinkles and bacteria, etc., the fabrics need to be finished functionally. The traditional heat transfer finishing modification often has problems such as uneven heating and long heating time. The article proposes to use an environmentally friendly, uniform, and rapid microwave heating method to functionally modify the silk fabrics with self-made chitosan guanidine salt finishing agent to obtain anti-wrinkle, antibacterial and dyeing depth increasing effect. The optimal multifunctional modification process was studied. Experimental results show that after the silk fabrics were modified with chitosan guanidine salt by microwave heating method, the silk fabrics not just have good anti-wrinkle and antibacterial effect, but also can improve the dyeing properties of silk fabrics.

**Key words:** silk; microwave; multifunctional modification; chitosan guanidine salt; documentary practice

蚕丝以其柔软、舒适等性能成为非常受青睐的天然纤维,虽然蚕丝由于众多优点已经被广泛用于服饰穿着等领域,但同时也存在易起皱和滋生细菌等问题<sup>[1-2]</sup>。近些年来,一直在对蚕丝织物进行功能改性,以期改善蚕丝织物的这些问题。传统的蚕丝织物功能改性主要采用热传导加热的方式进行,这

种加热方式对蚕丝织物进行改性存在加热不均匀和加热速度较慢等问题<sup>[3-4]</sup>。

微波加热具有环保节能高效等特点,采用微波加热的方式对蚕丝进行功能改性,不仅可以改善传统加热方式存在的环境污染问题,同时可以取得均匀高效的加热效果<sup>[5-7]</sup>。

壳聚糖胍盐是一种环保型的整理剂,该整理剂具有很好的水溶性和可生物降解性等特点。传统的壳聚糖胍盐的合成主要采用热传导加热的方式进行,这种合成方法效率较低,且加热不均匀<sup>[8]</sup>。本文采用高效均匀的微波辐射加热合成方法自制了壳聚糖胍盐整理剂,并将整理剂用于蚕丝织物的多功能

收稿日期: 2017-10-25; 修回日期: 2018-06-05

基金项目: 绍兴市科技计划公益技术应用研究项目(2014B70013); 绍兴文理学院科研启动项目(20135008)

作者简介: 赵雪(1981-),女,讲师,博士,主要从事微波生态染整加工技术的研究。

改性整理,取得了较好的抗皱和抗菌等多功能整理效果,同时蚕丝织物经壳聚糖胍盐整理后还可以提高其染色性能。

## 1 试验

### 1.1 材料

桑蚕丝织物: 52 根/cm × 52 根/cm, 67 g/m<sup>2</sup> (杭州新生印染有限公司);

1,2,3,4-丁烷四羧酸(AR),次亚磷酸钠(AR),硫酸钠(AR),碳酸钠(AR),平平加 O(工业级),牛肉浸膏,蛋白胨,琼脂粉,硅酸钠,金黄色葡萄球菌(国药集团化学试剂有限公司);

染料: 兰纳素红 6G(λ<sub>max</sub>: 498 nm)(亨斯曼公司);

壳聚糖胍盐(自制): 采用微波辐射的方法合成<sup>[9-10]</sup>,壳聚糖胍盐的分子结构式如图 1 所示。

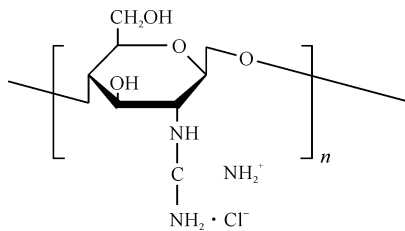


图 1 壳聚糖胍盐的分子结构式

Fig. 1 The molecular structure of chitosan guanidine salt

### 1.2 仪器及设备

MAS 型微波加热系统(上海新仪微波化学科技有限公司),Rapid 型无色轧车(台湾 Rapid 精密机械有限公司),H10K-S 万能材料试验机(美国 Tinius Olsen 公司),Datacolor SF650 测色配色仪(美国 Datacolor 公司),YG(B) 541E 折皱弹性仪(温州大荣纺织仪器有限公司),SNE-3000 扫描电子显微镜(韩国赛科有限公司),SW-CJ-JF 无菌操作台(苏州安泰空气技术有限公司),DZX-401 高压蒸汽灭菌锅(上海精宏实验设备有限公司)。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 壳聚糖胍盐对蚕丝织物的整理

工艺配方为壳聚糖胍盐、BTCA 10 g/L,次亚磷酸钠 10 g/L。工艺流程为二浸二轧,轧余率 80%,经过浸轧的蚕丝织物在一定功率的微波辐射条件下加热一段时间,水洗烘干。

#### 1.3.2 兰纳素活性染料对蚕丝织物的染色

工艺配方为染料质量分数 2%,浴比 1:50,硫酸钠 40 g/L,碳酸钠 10 g/L。工艺曲线如图 2 所示。

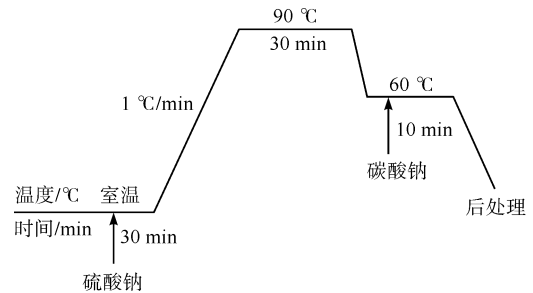


图 2 兰纳素活性染料对蚕丝织物的染色工艺曲线

Fig. 2 The dyeing process curve of Lanazol reactive dyes on silk fabric

### 1.4 测试方法

#### 1.4.1 纤维表面形态结构

采用 SNE-3000 扫描电子显微镜对未经改性整理和经壳聚糖胍盐改性整理的蚕丝纤维表面形态结构进行观察。

#### 1.4.2 折皱回复性能

蚕丝织物的干折皱回复性能采用 GB/T 3819—1997 标准《纺织品 织物折痕回复性的测定 回复角法》进行测试。

#### 1.4.3 抗菌性能

蚕丝织物的抗菌性能采用 JISL 1902—2002 标准《纺织品 抗菌性试验方法和抗菌效果》进行测试。

#### 1.4.4 上染率测试

$$E/\% = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $E$  为上染率;  $A_0$  为原液吸光度;  $A_t$  为残液吸光度。

#### 1.4.5 固色率测试

将染色后的织物一半皂洗,一半烘干。将皂煮后的织物洗净烘干后,应用 Datacolor SF650 型电脑测色配色仪测皂洗前后染色织物的  $K/S$  值。按下式计算固色率:

$$F/\% = \frac{(K/S)_{\text{皂洗后}}}{(K/S)_{\text{皂洗前}}} \times 100 \quad (2)$$

#### 1.4.6 断裂强力测试

蚕丝织物的断裂强力采用 GB/T 3923.1—2013 标准《纺织品 织物拉伸性能 第 1 部分: 断裂强力和断裂伸长率的测定(条样法)》进行测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 微波辐射功率的影响

参照 1.3.1 工艺将壳聚糖胍盐对蚕丝织物进行整理,微波辐射时间为 2 min,壳聚糖胍盐质量浓度为

10 g/L。选用不同的微波辐射功率(100、200、300、500、700 W)对整理后的蚕丝织物进行加热,研究不同的微波辐射功率对蚕丝织物抗菌性能、抗皱性能和断裂强力的影响,结果见表1。

表1 微波辐射功率对功能改性蚕丝织物性能的影响

Tab.1 Effect of microwave radiation power on the properties of functionally modified silk fabric

微波辐射功率/W	抑菌值	折皱回复角/(°)	断裂强力/N
100	3.5	277	367
200	5.3	283	345
300	6.6	295	337
500	6.6	293	315
700	6.6	290	293

注:葡萄球菌的菌活性值2.0,标准布培养后活菌数常用对数值平均值是6.6;蚕丝织物原料干折皱回复角为232°;蚕丝织物原料断裂强力为383 N。

由表1可以看出,蚕丝织物经过壳聚糖胍盐进行多功能改性整理后,抗菌性能和折皱回复性能均有提高,断裂强力则有所下降。

蚕丝织物经壳聚糖胍盐处理后具有较好的抗菌效果,主要是与壳聚糖胍盐带有较多的正电荷有关,壳聚糖胍的正电荷可以使细菌细胞壁和细胞膜上的电荷分布不均匀,打破了细胞壁合成和溶解平衡<sup>[9]</sup>。抗皱效果提高主要是由于蚕丝织物经过壳聚糖胍盐处理后,纤维表面覆盖了壳聚糖大分子弹性薄膜,并且壳聚糖胍盐、多元羧酸和蚕丝之间形成了酯化和酰胺化交联<sup>[11]</sup>。断裂强力的下降主要是由于蚕丝织物在微波高温湿态条件下的加热作用,以及多元羧酸与蚕丝之间的高温交联所导致的。

蚕丝织物的抑菌值随着微波辐射功率的提高而增加,当微波辐射功率达到300 W时,抑菌值达到100%,进一步增加微波辐射功率,抑菌值不再发生变化。蚕丝织物的折皱回复角也同样随着微波辐射功率的增加而增加,当辐射功率为300 W时,折皱回复角也达到最大,随着辐射功率进一步增加,折皱回复角反而有轻微的下降。抑菌值和折皱回复角随着微波辐射功率的提高而增加,这可能与高功率下壳聚糖胍盐与BTCA和蚕丝织物发生了较多的交联结合有关。蚕丝织物的断裂强力随着辐射功率的增加而下降,700 W时断裂强力下降到最低,随着辐射功率的提高,蚕丝织物与BTCA发生了更多的交联,且功率越高,湿态蚕丝所受的损伤越严重。因此,综合

抗菌效果、抗皱效果和断裂强力等各方面的性能,选择最佳的微波辐射功率为300 W。

## 2.2 微波辐射时间的影响

参照1.3.1工艺将壳聚糖胍盐对蚕丝织物进行整理,微波辐射功率为300 W,壳聚糖胍盐质量浓度为10 g/L。选用不同的微波辐射时间(1、2、3、4、5 min)对整理后的蚕丝织物进行加热,研究不同的微波辐射时间对蚕丝织物抗菌性能、抗皱性能和断裂强力的影响,结果见表2。

表2 微波辐射时间对功能改性蚕丝织物性能的影响

Tab.2 Effect of microwave radiation time on the properties of functionally modified silk fabric

微波辐射时间/min	抑菌值	折皱回复角/(°)	断裂强力/N
1	3.2	257	371
2	6.7	296	337
3	6.7	295	329
4	6.7	293	321
5	6.5	290	313

注:葡萄球菌的菌活性值2.0,标准布培养后活菌数常用对数值平均值是6.7。

由表2可以看出,随着微波辐射时间的增加,蚕丝织物经壳聚糖胍盐整理后抑菌值有所增加,当辐射时间为2 min时,抑菌率可以达到100%;随着辐射时间进一步增加,抑菌值基本保持不变,在5 min有略微下降。蚕丝织物的折皱回复角也是随着辐射时间的增加而增加,2 min时,折皱回复角度已经达到最大;进一步增加辐射时间,回复角有所下降。抑菌值和折皱回复角有所下降可能与壳聚糖胍盐、BTCA和蚕丝织物之间在微波长时间辐射条件下发生解交联有关。蚕丝织物的断裂强力随着微波辐射时间的增加而下降,在5 min时蚕丝织物由于长时间处于高温湿态条件下已经有较大的损伤。因此,综合抗菌效果、抗皱效果和断裂强力等各项性能,最佳的微波辐射时间选为2 min。

## 2.3 壳聚糖胍盐质量浓度的影响

参照1.3.1工艺将壳聚糖胍盐对蚕丝织物进行整理,微波辐射功率为300 W,微波辐射时间为2 min。选用不同的壳聚糖胍盐质量浓度(0、5、10、15、20 g/L)对蚕丝织物进行多功能改性整理,研究不同的整理剂质量浓度对蚕丝织物抗菌性能、抗皱性能和断裂强力的影响,结果见表3。

表 3 整理剂质量浓度对功能改性蚕丝织物性能的影响

Tab.3 Effect of finishing agent concentration on properties of functionally modified silk fabric

壳聚糖胍盐质量浓度/ (g · L <sup>-1</sup> )	抑菌值	折皱回复角/ (°)	断裂强力/ N
0	0.3	259	327
5	2.8	271	332
10	6.6	295	339
15	6.6	291	348
20	6.6	288	359

注: 葡萄球菌的菌活性值 2.0 标准布培养后活菌数常用对数值平均值是 6.6。

由表 3 可以看出, 经多功能改性后蚕丝织物的抑菌值随着壳聚糖胍盐整理剂质量浓度的增加而增加, 当质量浓度达到 10 g/L 时, 抑菌率达到了 100%。蚕丝织物的折皱回复角随着整理剂质量浓度的增加

先增加, 当整理剂质量浓度达到 10 g/L 时, 随着整理剂质量浓度的进一步增加, 折皱回复角反而有所下降。下降的原因可能与较多的壳聚糖胍盐与 BTCA 发生了较多的交联, 进而影响了 BTCA 与蚕丝纤维之间的交联有关。蚕丝织物的断裂强力则随着壳聚糖胍盐质量浓度的增加而有所增加, 当整理剂质量浓度达到 20 g/L 时, 断裂强力达到最大, 蚕丝织物强力的增加可能与壳聚糖胍盐在蚕丝纤维表面成膜有关<sup>[12]</sup>。

### 2.4 纤维表面形态结构

参照 1.3.1 工艺将壳聚糖胍盐对蚕丝织物进行整理, 微波辐射功率为 300 W, 微波辐射时间为 2 min, 壳聚糖胍盐质量浓度为 10 g/L。采用扫描电子显微镜观察未经改性整理和经多功能改性整理的蚕丝纤维的表面形态结构, 结果如图 3 和图 4 所示。

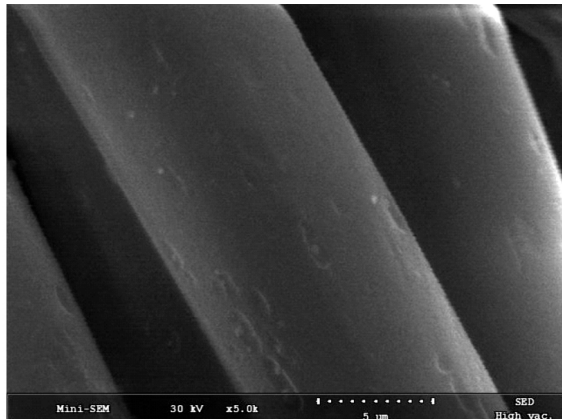
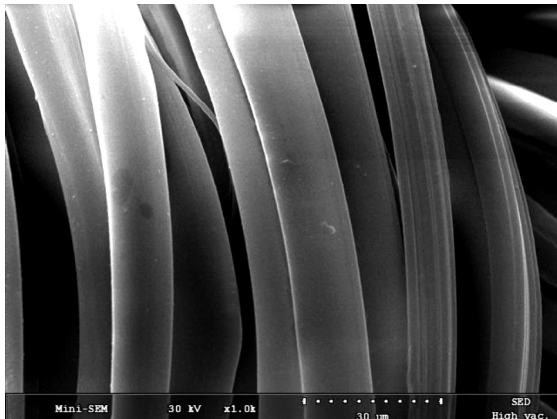


图 3 未经改性蚕丝纤维的表面形态结构

Fig.3 Surface morphology of unmodified silk fibers

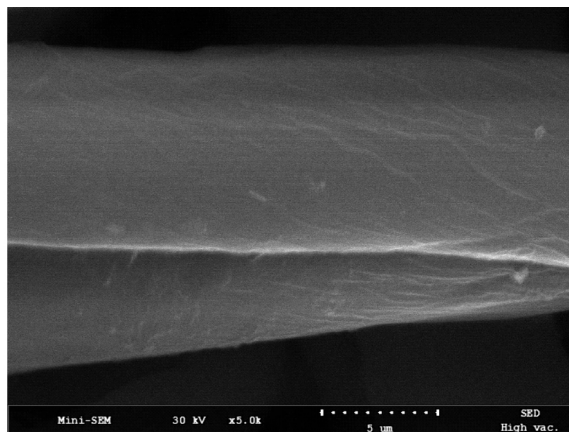
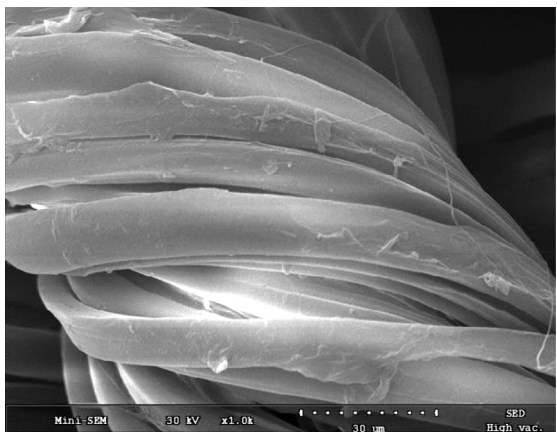


图 4 经多功能改性蚕丝纤维表面形态结构

Fig.4 Surface morphology of multi-functionally modified silk fibers

由图 3 和图 4 可以看出, 蚕丝织物经多功能改性后, 壳聚糖胍盐明显附着在了蚕丝纤维表面, 纤维表面由比较光滑变得相对粗糙。

### 2.5 壳聚糖胍盐整理对蚕丝织物染色性能的影响

参照 1.3.1 工艺将壳聚糖胍盐对蚕丝织物进行整理, 微波辐射功率为 300 W, 微波辐射时间为

2 min ,壳聚糖胍盐质量浓度为 10 g/L。经多功能改性整理后的蚕丝织物再采用兰纳素活性染料参照 1.3.2 工艺进行染色 ,未经改性整理和经改性整理蚕丝织物染色后的上染率和固色率如表 4 所示。

表 4 未经改性和经多功能改性蚕丝织物染色后的上染率和固色率

Tab.4 Dye-uptake and fixation rate of unmodified and multi-functionally modified silk fabrics

蚕丝织物	上染率/%	固色率/%
未经改性	85.3	75.2
经改性	89.1	77.1

由表 4 可以看出 ,蚕丝织物经过壳聚糖胍盐整理剂多功能改性整理后再经兰纳素活性染料进行染色 ,蚕丝织物的上染率和固色率均有所提高。染色性能的提升可能是由于蚕丝织物经过壳聚糖胍盐改性后纤维上的  $NH_2^+$  电荷增多 ,促进了活性染料对蚕丝织物的上染。

### 3 结 论

本文自制了壳聚糖胍盐整理剂 ,采用微波辐射加热的方式将其对蚕丝织物进行多功能改性整理 ,经整理后蚕丝织物不仅获得了很好的抗菌效果和抗皱效果 ,同时还提高了上染率和固色率。研究了不同的微波辐射功率、微波辐射时间和壳聚糖胍盐整理剂质量浓度对蚕丝织物抗菌效果、抗皱效果和断裂强力的影响 ,综合各项性能指标 ,最佳多功能改性整理工艺为微波辐射功率 300 W ,辐射时间 2 min ,壳聚糖胍盐质量浓度 10 g/L。

#### 参考文献:

[1] NADIGE V G , SHUKLA S R. Antimicrobial activity of silk treated with Aloe-Vera [J]. *Fibers and Polymers* , 2015 , 16 ( 5 ) : 1012-1019.

[2] RWADUBASHIYI T A , EMRAHGULE C P. Antimicrobial activity of chitosan coated silk fibroin micro-fibers [J]. *Journal of Biotechnology* , 2017 , 256( 8 ) : 114.

[3] ZHOU Y Y , TANG R C. Modification of curcumin with a reactive UV absorber and its dyeing and functional properties for silk [J]. *Dyes and Pigments* , 2016 , 134( 11 ) : 203-211.

[4] CAO J L , WANG C X. Multifunctional surface modification of silk fabric via graphene oxide repeatedly coating and chemical reduction method [J]. *Applied Surface Science* , 2017 , 405( 5 ) : 380-388.

[5] 于丹琦 , 陈国强. 新型磷系阻燃剂对真丝的微波接枝 [J]. *丝绸* , 2008( 8 ) : 24-27.

YU Danqi , CHEN Guoqiang. Microwave graft modification of silk fibers with a novel phosphorous flame retardant [J]. *Journal of Silk* , 2008( 8 ) : 24-27.

[6] MAHADEVAIAH , THEJASURS G , BYRAPP A K , et al. Effect of microwave irradiation on the microstructural properties of bivoltine silk fibroin films [J]. *Procedia Engineering* , 2016 , 141: 53-58.

[7] 黄晨 , 项伟 , 许云辉 等. 真丝织物的抗皱抗菌整理研究 [J]. *丝绸* , 2007( 3 ) : 20-21.

HUANG Chen , XIANG Wei , XU Yunhui , et al. Study on crease resistant finishing of silk fabric [J]. *Journal of Silk* , 2007( 3 ) : 20-21.

[8] SAHARIAH P , ÓSKARSSON B M , HJÁL MARS DÓTTIR M Á , et al. Synthesis of guanidinylated chitosan with the aid of multiple protecting groups and investigation of antibacterial activity [J]. *Carbohydrate Polymers* , 2015 , 127( 8 ) : 407-417.

[9] ZHAO X. Synthesis and characterization of chitosan biguanidine hydrochloride under microwave irradiation [J]. *Polymer Journal* , 2009 , 41( 12 ) : 1030-1035.

[10] ZHAO X. Microwave-assisted antimicrobial finishing of wool fabric with chitosan derivative [J]. *Indian Journal of Fibre & Textile Research* , 2015 , 40( 3 ) : 51-56.

[11] ŠAUPERL O , VOLMAJER-VALH J. Viscose functionalisation with a combination of chitosan/BTCA using microwaves [J]. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* , 2013 , 21( 5 ) : 101.

[12] DAVARPANAH S , MOHAMMAD M , ARAMI M , et al. Environmentally friendly surface modification of silk fiber: Chitosan grafting and dyeing [J]. *Applied Surface Science* , 2009 , 255( 7 ) : 4171-4176.