

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201812019



O-一氯均三嗪-N,N,N-三甲基壳聚糖 在棉织物抗菌中的应用

车秋凌^{1,2}, 李明春^{1,2}, 辛梅华^{1,2}

(1. 华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021;

2. 华侨大学 环境友好功能材料教育部工程中心, 福建 厦门 361021)

摘要: 采用甲醛甲酸法合成 *N,N,N*-三甲基壳聚糖(TMC), 然后与三氯均三嗪进行反应, 合成带有纤维反应性基团的水溶性 O-一氯均三嗪-*N,N,N*-三甲基壳聚糖(MCT-TMC). 将产物对棉织物进行抗菌整理, 分析整理剂的质量浓度和相对分子质量对其抗菌性能的影响, 测试整理后织物的白度和强力. 结果表明: 将 TMC 和 MCT-TMC 用于棉织物抗菌整理的最佳整理用量(质量分数)为 4%; 经 TMC 整理的织物对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌率最高分别为 95.8% 和 96.0%; 经 MCT-TMC 整理的织物对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌率最高分别为 96.3% 和 96.6%, 整理后织物强力有所提升, 但白度略有下降; MCT-TMC 整理棉织物的耐洗涤性能较 TMC 整理有显著提高, 洗涤后抑菌率仍达到 90% 以上.

关键词: 壳聚糖季铵盐; 抗菌; 棉织物; 一氯均三嗪

中图分类号: TS 195.5; O 636.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2019)05-0640-06

Application of O-Monochlorotriazinyl-*N,N,N*-Trimethyl Chitosan for Antibacterial Cotton Fabric

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

(1. College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. Engineering Research Center of Environment-Friendly Functional Materials, Ministry of Education,
Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: *N,N,N*-trimethyl chitosan (TMC) was synthesized by formaldehyde-formic acid method. Then it was reacted with cyanuric chloride to prepare fiber reactive and water soluble O-monochlorotriazinyl-*N,N,N*-trimethyl chitosan (MCT-TMC). Cotton fabric was finished by the products. The effects of concentration and relative molecular mass on its antibacterial property were discussed, and the whiteness and strength of the finished fabric were tested. The results showed that the optimum finishing consumption of TMC and MCT-TMC was (consumption) 4%. The Inhibition rates of fabric treated by TMC against *E. coli* and *S. aureus* were 95.8% and 96.0% respectively, and 96.3% and 96.6% respectively when treated by MCT-TMC. The strength of the finished fabric was improved, while the whiteness decreased slightly. Moreover, the washing resistance of cotton fabric finished by MCT-TMC was significantly higher than that finished by TMC, with the inhibition rate above 90% after washing.

收稿日期: 2018-12-12

通信作者: 辛梅华(1962-), 女, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事功能高分子材料的研究. E-mail: mhxin@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2016J01234); 福建省海洋高新技术产业发展专项(201522)

Keywords: chitosan quaternary ammonium salt; antibacterial; cotton; monochlorotriazinyl

棉织物柔软透气,具有良好的吸水性,有利于细菌的粘附、转移和增殖.微生物的生长和代谢会对人体造成威胁,产生异味,对织物的性能也有所损伤^[1],所以,对棉织物的抗菌整理势在必行.壳聚糖是天然的阳离子高分子,对细菌和真菌具有一定的广谱抗菌性^[2],在织物抗菌整理中已有广泛应用. El-Tahlawy 等^[3]用壳聚糖整理棉织物时,采用两种不同的交联剂,可使织物具有持久的广谱抗菌性. Lim 等^[4]首次合成具有纤维反应性的壳聚糖季铵盐整理剂羟 *O*-甲基丙烯酰胺-*N*-2-羟丙基三甲基氯化铵,可与棉纤维上的羟基发生共价键结合,织物经洗涤后,仍保持良好的抗菌性.但是以上方法对棉织物的整理温度基本在 150 ℃ 以上,棉织物的强力有所下降,对手感、白度也有影响,整理剂的利用率也较低.三聚氯氰稳定的六元环上的 3 个氯原子具有较高的反应活性,可以发生亲核取代,而且逐步取代的温度不同,可以控制逐步反应的进行^[5].因此,三聚氯氰在纺织、印染等领域已有广泛应用. Easson 等^[6]使用两种磷酸酯与三聚氯氰合成阻燃整理剂,并对棉织物进行整理,使织物具有一定耐久性的阻燃性能. El-Borai 等^[7]使用吡唑和三聚氯氰合成几种活性染料,对棉织物进行染色,这些染料均具有优秀的各项牢度. Zhang^[8]在碱性条件下,使用三聚氯氰和 β -环糊精,合成能与棉织物共价键结合的一氯均三嗪 β -环糊精. 蒋之铭等^[9]于 60 ℃ 碱性溶液中,合成 2-(苯磺酸钠-4-氨基)-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇基)-6-氯-1,3,5-三嗪(BTMPT),整理棉织物,使棉织物具有较强的抗菌性. 丁阳等^[10]合成反应型整理剂 4-(4-氯-6-(2,2,6,6-四甲基-4-氨基)-1,3,5-三嗪-2-氧基)-2-羟基苯基苯甲酮,整理后的棉织物具有抗菌和抗紫外双功能. 本文合成了两种壳聚糖季铵盐 *N,N,N*-三甲基壳聚糖(TMC)和 *O*-氯均三嗪-*N,N,N*-三甲基壳聚糖(MCT-TMC)^[11-12],采用竭染法(100 ℃ 以下)将 TMC 和 MCT-TMC 用于棉织物整理,探讨整理剂用量(整理剂与织物质量的比值)和相对分子质量对棉织物抗菌的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料

N-甲基-2-吡咯烷酮(AR)、三聚氯氰(CNC,AR)、酵母浸粉(BR)、蛋白胨(BR)、琼脂(BR),阿拉丁试剂;棉织物(广东省广州市广利隆纺织品有限公司);壳聚糖(CS, M_w 为 10,50,100 ku,浙江省玉环市澳兴生物技术有限公司);甲醛(质量分数为 37%~40%,上海市国药集团化学试剂有限公司);甲酸(质量分数 $\geq 88\%$)、碘甲烷(质量分数为 98%)(山东省临沂市西亚化学工业有限公司);实验菌种为大肠杆菌(*E. coli*)、金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)(福建省泉州市卫生防疫站);其他试剂均为市售分析纯.

MLS-3750 型全自动灭菌锅(日本三洋公司);SPA-111R 型恒温摇床、SPH-211C 型全温摇床(上海世平实验设备有限公司);SHP-150 型生化培养箱(上海森信实验仪器有限公司);SW-CJ-1F 型洁净工作台(江苏省苏州市净化设备有限公司);SW12A-1 型耐洗色牢度试验机(浙江省温州市方圆仪器有限公司);Datacolor 800 型测色仪(江苏省苏州市 Datacolor 科技苏州分公司);GT-AI-7000S 型拉力机(浙江省杭州市高铁仪器有限公司).

1.2 实验方法

1.2.1 MCT-TMC 的合成 MCT-TMC 合成路线,如图 1 所示.将 5 g 壳聚糖溶于 15 mL 甲酸中,加入 30 mL 质量分数为 37%的甲醛溶液和 45 mL 水,在 70 ℃ 下反应 118 h.用质量分数为 40%的 NaOH 溶液调节 pH 值至 12,抽滤,水洗至中性,真空干燥得 *N,N*-二甲基壳聚糖(DMC).将 2 g 的 DMC 溶于 100 mL 的 *N*-甲基-2-吡咯烷酮中,加入 16 mL 碘甲烷,40 ℃ 反应 120 h,将其倒入乙醇/乙醚(体积比为 1 : 1)混合溶剂中,沉淀,洗涤,分别用质量分数为 1%的 NaCl 溶液和水透析,冷冻干燥,得 *N,N,N*-三甲基壳聚糖(TMC).

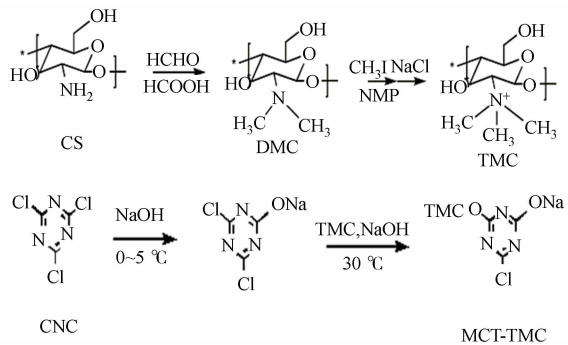


图 1 MCT-TMC 的合成路线
Fig. 1 Synthesis of MCT-TMC

沉淀,洗涤,分别用质量分数为 1%的 NaCl 溶液和水透析,冷冻干燥,得 *N,N,N*-三甲基壳聚糖(TMC).

将 0.2 g 的 NaOH 溶于 5 mL 水中,置于冰浴中(0~5 ℃).称取 5 g 碎冰备用,准确称取 0.452 g 的 CNC,分 3 批加入 NaOH 溶液中,每次同时加入 1/3 的碎冰以防过热,在冰浴中反应 1~2 h,直至 pH 值稳定在中性或弱碱性不变.称取 0.1 g 的 TMC 溶于 10 mL 水中,缓慢加入上述溶液中,并加入 0.1 g 的 NaOH,30 ℃反应 12 h,蒸馏水透析,冻干,得 *O*-一氯均三嗪-*N,N,N*-三甲基壳聚糖.

1.2.2 壳聚糖衍生物对棉织物的整理工艺 TMC 对棉织物的抗菌整理工艺如下:浴比为 1:20,润湿后的棉织物投入 0 ℃的水中,升温至 95 ℃,加入一定量的 TMC,保温 60 min 后降温,水洗烘干.

MCT-TMC 对棉织物的抗菌整理工艺如下:浴比为 1:20,润湿的棉织物投入 40 ℃的水中,加入一定量的 MCT-TMC,保温 60 min,加入 Na₂CO₃(使溶液中 Na₂CO₃ 的质量浓度为 15 g·L⁻¹),升温至 95 ℃,保温 30 min,降温后水洗.

1.3 测试与表征

1.3.1 棉织物的抗菌性能测试 根据参考文献[13]的方法测定织物的抗菌性,实验菌种为 *E. coli* 和 *S. aureus*,织物为(1.000±0.005) g,接种为(1.0±0.1) mL,活菌为 1×10⁵~5×10⁵ CFU·mL⁻¹ 菌液,在(37±2) ℃下培养 2 h,取 50 μL 稀释至适当的培养液,均匀涂覆在琼脂板上,在 37 ℃的培养箱中培养 19~37 h,观察各个平板上的细菌生长情况.根据稀释倍数算出菌落数,并计算抑菌率,实验重复 3 次,取平均值.织物的抑菌率计算公式为

$$\text{抑菌率} = \frac{\text{空白样菌落数} - \text{整理后织物菌落数}}{\text{空白样菌落数}} \times 100\%.$$

1.3.2 棉织物的白度测试 使用 Datacolor 800 型测色仪,参照 GB/T 17644—1998《纺织纤维白度色度试验方法》^[14]进行测试.根据 GT/T 6529—2008《纺织品 调湿和试验用标准大气》^[15]对织物进行调湿后,将棉织物 4 折后,进行测试,每个试样测试 3 次,取平均值.

1.3.3 棉织物的断裂强力测试 使用 GT-AI-7000S 型拉力机,参照 GB/T 3923.1—2013《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)》^[16]测定织物的拉伸断裂强力.布条尺寸为 35.0 cm×5.5 cm,根据 GB/T 6529—2008《纺织品 调湿和试验用标准大气》^[15]进行调湿后测试.设定材料实验机的拉伸速度为 50 mm·min⁻¹,夹钳距离为 200 mm,预加张力为 2 N,分别测定 3 份径向和纬向的织物的断裂强力,取平均值.

1.3.4 棉织物的耐水洗性能测试 使用 SW12A-1 型耐洗色牢度试验机,参照 GB/T 3921—2008《纺织品 色牢度试验 耐皂洗牢度》^[17]测定织物的耐皂牢度,皂液质量浓度为 5 g·L⁻¹,温度为(50±2) ℃,时间为 30 min.

2 结果与讨论

2.1 整理剂用量对织物抗菌性能的影响

根据壳聚糖衍生物对棉织物的整理工艺,以 100 ku 的 CS 为原料合成 TMC 和 MCT-TMC,对棉织物进行整理,按照棉织物的抗菌性能测试方法测试棉织物的抑菌率(使用不同质量分数整理剂整理),探讨整理剂用量(质量分数 w)对织物抗菌性的影响,结果如表 1 所示.表 1 中: η 为抑菌率.由表 1 可知以下 3 点.

1) 经两种整理剂整理后的棉织物,其对 *S. aureus* 的抗菌性优于对 *E. coli* 的抗菌性,当整理剂的用量为 0.5% 时,TMC 和 MCT-TMC 整理的棉织对 *E. coli* 的抑菌率均为 0,而对 *S. aureus* 的抑菌能表现出一定的抗菌性.随着整理剂用量的增加,织物对

S. aureus 的抑菌率始终比 *E. coli* 高.这是因为两种壳聚糖季铵盐带正电荷,通过与细菌表面的负电荷发生静电作用而起到抗菌作用,而 *S. aureus* 比 *E. coli* 有更多的负电荷^[18].

表 1 整理剂用量对棉织物抑菌率的影响

Tab.1 Effect of consumption on inhibition rate of cotton fabric

$w/\%$	$\eta/\%$			
	TMC 整理		MCT-TMC 整理	
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
0.5	0	32.5	0	15.7
1.0	75.2	78.6	72.5	77.6
2.0	89.2	92.4	92.5	93.5
3.0	93.7	95.1	95.2	95.8
4.0	95.8	96.0	96.3	96.6
5.0	95.5	96.4	96.2	96.9

2) 当整理剂用量小于 1% 时, 经 TMC 整理的织物的抑菌率高于 MCT-TMC 整理的. 原因可能是 TMC 每个结构单元的相对分子质量为 240.5, 而 MCT-TMC 每个结构单元的相对分子质量为 392.0, 在相同质量下, TMC 的结构单元数量多于 MCT-TMC, TMC 所带正电荷数多于 MCT-TMC, 抗菌性更好. 当整理剂用量大于 2% 时, MCT-TMC 整理的棉织物的抑菌率优于 TMC 整理的, 这可能是因为引入的一氯均三嗪基团具有一定的疏水性, 一氯均三嗪基团与细胞膜上的疏水部分相互作用, 也加速细胞膜的破裂, 从而提高织物抗菌性能^[19].

3) 当整理剂用量大于 4% 时, 织物的抑菌率趋于稳定, 不再上升. 因为当整理剂用量较低时, 阳离子型整理剂和带负电的织物表面通过静电力发生吸附, 随着整理剂用量的增大, 吸附量增大. 当织物表面吸附的 TMC 和 MCT-TMC 达到一定量时, TMC 和 MCT-TMC 会在织物表面形成一层阳离子膜, 与溶液中的阳离子型整理剂发生排斥, TMC 和 MCT-TMC 不再与棉织物吸附, 使抑菌率不再上升. 综上, TMC 和 MCT-TMC 对棉织物的整理用量选择为 4%.

2.2 壳聚糖衍生物相对分子质量对织物抗菌性能的影响

根据壳聚糖衍生物对棉织物的整理工艺, 使用以 10, 50 和 100 ku 的 CS 为原料制备的 TMC 和 MCT-TMC 整理棉织物, 整理剂用量为 4%, 讨论整理剂的相对分子质量对织物抗菌性能的影响, 结果如表 2 所示.

由表 2 可知: 随着整理剂相对分子质量的增大, 织物的抑菌率增大. 这可能是因为整理剂与织物之间的吸附过程是可逆的, 吸附和解吸同时存在, 随着整理剂相对分子质量提高, TMC 和 MCT-TMC 与棉织物的直接性增强, 与织物间吸引力更大, 结合牢度更高, 在织物上结合的量更多, 所以抑菌率增大^[20].

2.3 壳聚糖衍生物整理对织物白度的影响

根据棉织物的白度测试方法测试节 2.2 中整理的棉织物的白度, 结果如表 3 所示.

表 3 整理后棉织物的白度

Tab. 3 Whiteness of finished cotton fabric

整理剂	白度/%	整理剂	白度/%	整理剂	白度/%	整理剂	白度/%
空白	132.34	TMC(10 ku)	121.25	MCT-TMC(10 ku)	120.83	MCT-TMC(50 ku)	120.76
TMC(50 ku)	122.24	TMC(100 ku)	125.87	MCT-TMC(100 ku)	122.71		

由表 3 可知: 经过 TMC/MCT-TMC 整理的棉织物的白度有所下降, TMC 整理和 MCT-TMC 整理的棉织物白度差别不大. 白度降低的原因是 CS 原料本身呈淡黄色, 合成产物也略带黄色, 相对分子质量较小的 CS 的颜色更深, 所以使用相对分子质量较小的整理剂的棉织物的白度下降更多.

2.4 壳聚糖衍生物整理对织物强力的影响

根据棉织物的断裂强力测试方法, 检测节 2.2 中整理的棉织物的拉伸断裂强力(F), 结果如表 4 所示. 由表 4 可知: 经 TMC 和 MCT-TMC 整理后的棉织物的拉伸断裂强力均有所上升, 原因是当 TMC/MCT-TMC 整理时, 壳聚糖基整理剂覆盖在棉纤维表面, 形成一层保护膜, 使织物的强力增大^[21]; 经 MCT-TMC 整理的棉织物的拉伸断裂强力比 TMC 整理的高, 可能是因为 MCT-TMC 整理时, 整理剂与织物结合相对更多; 相对分子质量对棉织物的强力的影响没有明显规律.

2.5 壳聚糖衍生物整理棉织物的耐水洗性能测试

按照棉织物的耐水洗性能测试方法对节 2.2 中整理的棉织物进行洗涤, 并按节 1.6 方法测试织物的抑菌率,

表 2 相对分子质量对棉织物抗菌性能的影响

Tab. 2 Effect of M_w on inhibition rate of cotton fabric

M_w /ku	η /%			
	TMC 整理		MCT-TMC 整理	
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
10	90.4	91.0	93.1	94.1
50	93.3	94.1	95.9	94.8
100	95.8	96.0	96.3	96.6

表 4 整理后棉织物的强力

Tab. 4 Strength of finished cotton fabric

整理剂	F/N	
	经向	纬向
空白	281.43	202.13
TMC(10 ku)	307.75	218.48
TMC(50 ku)	301.60	217.75
TMC(100 ku)	304.59	217.60
MCT-TMC(10 ku)	319.88	224.68
MCT-TMC(50 ku)	318.93	225.07
MCT-TMC(100 ku)	311.30	218.29

结果如表 5 所示.

由表 5 可知:经 TMC 和 MCT-TMC 整理的棉织物经过洗涤后仍具有一定的抗菌性,但是与节 2.2 中结果对比,TMC 整理的棉织物经洗涤后抑菌率明显下降,这是因为 TMC 靠大分子间作用力和静电力与棉织物结合,键能较低,经洗涤后容易脱落^[22];而 MCT-TMC 整理的棉织物经洗涤后仍保持优良的抗菌性,原因是在碱性条件下,MCT-TMC 上的一氯均三嗪与棉织物分子上的-OH 发生反应,如图 2 所示,形成共价键结合,键能较高,并且 MCT-TMC 与棉织物存在大分子间作用力和静电力,共同作用下结合牢度更高.

表 5 洗涤后棉织物的抑菌率

Tab. 5 Inhibition rate of cotton after washing

M_w/ku	$\eta/\%$			
	TMC 整理		MCT-TMC 整理	
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
10	71.9	80.7	90.3	92.2
50	72.3	80.9	93.1	94.0
100	72.1	82.2	94.2	96.2

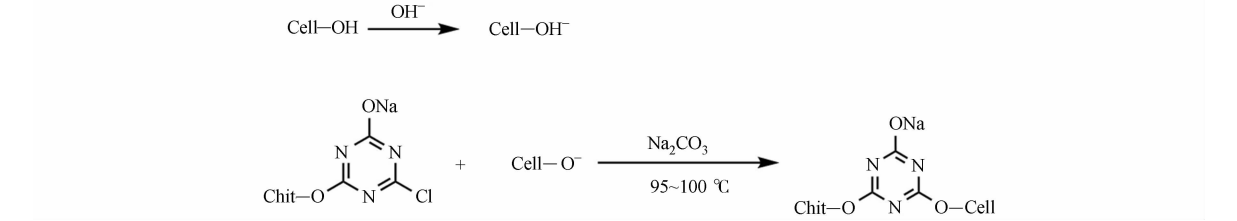


图 2 MCT-TMC 与棉织物的反应
Fig. 2 Reaction between MCT-TMC and cotton

3 结论

- 1) 合成 *N,N,N*-三甲基壳聚糖和带有纤维反应性基团的 *O*-一氯均三嗪-*N,N,N*-三甲基壳聚糖,应用于棉织物的抗菌整理,探讨整理剂质量分数和相对分子质量对织物抗菌性能的影响. 结果表明: TMC 和 MCT-TMC 对棉织物最佳质量分数均为 4%,相对分子质量较高时织物抗菌性能好, MCT-TMC 整理的棉织物的抑菌率略优于 TMC.
- 2) 对 TMC 和 MCT-TMC 整理的棉织物进行白度和强力测试,结果表明:整理后的织物的白度略有下降,相对分子质量较小的整理剂对织物白度影响更大;整理后的织物的拉伸断裂强度上升,分子质量对该性能影响不大, MCT-TMC 整理后的棉织物强度上升更明显.
- 3) 对 TMC 和 MCT-TMC 整理后的棉织物进行耐水洗性能测试,结果表明:引入一氯均三嗪基团之后, MCT-TMC 与棉织物的结合牢度较 TMC 显著提高.

参考文献:

[1] ABHISHEK K, MISHRA, VIJAY S, *et al.* Agents used for antimicrobial treatment for textiles a review[J]. International Journal of Current Research, 2017, 9(1): 45604-45609.

[2] FIRDOUS K, CHAKRABORTY S. A review: Naturally available sources of chitosan and analysis of chitosan derivatives for its antimicrobial activity[J]. International Journal of Recent Scientific Research, 2017, 3(8): 15773-15776. DOI: 10. 24327/ijrsr. 2017. 0803. 0003.

[3] EL-TAHLAWY K F, EL-BENDARY M A, ELHENDAWY A G, *et al.* The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60(4): 421-430. DOI: 10. 1016/j. carbpol. 2005. 02. 019.

[4] LIM S H, HUDSON S M. Application of a fiber-reactive chitosan derivative to cotton fabric as an antimicrobial textile finish[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56(2): 227-234. DOI: 10. 1016/j. carbpol. 2004. 02. 005.

[5] BLOTNY G. Recent Applications of 2, 4, 6-Trichloro-1, 3, 5-triazine and its derivatives in organic synthesis[J]. Cheminform, 2006, 62(41): 9507-9522.

[6] EASSON M, CONDON B, YOSHIOKATARVER M, *et al.* Cyanuric chloride derivatives for cotton textile treatment-synthesis, analysis, and flammability testing[J]. Aatcc Review, 2011, 11(6): 60-66.

- [7] RIZK H F, IBRAHIM S A, EL-BORAI M A. Synthesis, fastness properties, color assessment and antimicrobial activity of some azo reactive dyes of pyrazole moiety[J]. *Dyes and Pigments*, 2015, 112(1): 86-92. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.06.026.
- [8] ZHANG Feifei. Synthesis of β -cyclodextrin functionalized cellulose nanocrystals and their interactions with amphiphilic compounds[D]. Waterloo: University of Waterloo, 2014.
- [9] 蒋之铭, 任学宏. 棉织物的三嗪类卤胺化合物抗菌整理[J]. *印染*, 2014(23): 11-14.
- [10] 丁阳, 李蓉, 喻庆波, 等. 一种新型抗菌抗紫外双功能整理剂的合成及应用研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(7): 217-219, 222.
- [11] 王朝, 辛梅华, 李明春, 等. *O*-己酰化壳聚糖季铵盐的合成及其抗菌活性研究[J]. *功能材料*, 2013, 44(15): 2148-2151. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2013.15.004.
- [12] 车秋凌, 辛梅华, 李明春, 等. *O*-一氯均三嗪 *N,N,N*-三甲基壳聚糖的合成及其在羊毛织物抗菌中的应用[J]. *化工进展*, 2018, 37(3): 1098-1104. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2017-1955.
- [13] 美国纺织化学家和染色家协会. 纺织品抗菌整理剂评定: AATCC 100-2004[S]. 北京: 中国纺织出版社, 2010.
- [14] 国家质量技术监督局. 纺织纤维白度色度试验方法: GB/T 17644-1998[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [15] 国家质量技术监督局. 纺织品 调湿和试验用标准大气: GB/T 6529-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [16] 国家质量技术监督局. 纺织品 织物拉伸性能 第1部分 断裂强度和断裂伸长率的测定(条样法): GB/T 3923.1-2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [17] 国家质量技术监督局. 纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度: GB/T 3921-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [18] SANTOS Z M, CARONIA L P F, PEREIRA M R, *et al.* Determination of deacetylation degree of chitosan: A comparison between conductometric titration and CHN elemental analysis[J]. *Carbohydrate Research*, 2009, 344(18): 2591-2595. DOI: 10.1016/j.carres.2009.08.030.
- [19] LANCIOTTI R, BELLETTIN N, PATRIGNANI F, *et al.* Application of hexanal, (E)-2-hexenal, and hexyl acetate to improve the safety of fresh-sliced apples[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(10): 2958-2963.
- [20] LIU X D, NISHI N, TOKURA S, *et al.* Chitosan coated cotton fiber: Preparation and physical properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2001, 44(3): 233-238. DOI: 10.1016/S0144-8617(00)00206-X.
- [21] 韩哲, 王唤霞, 金子坤, 等. 季铵盐化羧甲基壳聚糖处理对棉纤维结构和性能的影响[J]. *纺织科技进展*, 2017(1): 1-4. DOI: 10.3969/j.issn.1673-0356.2017.06.004.
- [22] MOSES J J, VENKATARAMAN V K. Study of K/S, anti-bacterial, UV-protection, anti-odor and SEM on chemical treated cotton fabrics[J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2017, 12(2): 39-49.

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 刘源岗)