

甲壳素·纺织品

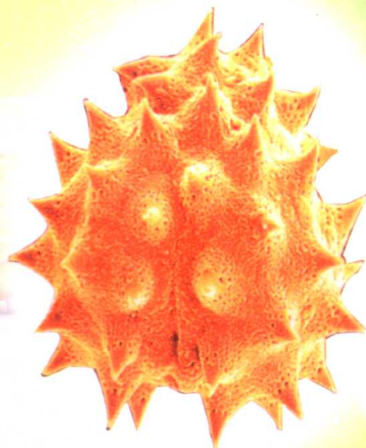
● 编 著

陈梁吴许
玉金清树
芳茹基文

抗病·健身·绿色材料

JIAKESHU FANGZHIPIN

FANGZHIPIN



FANGZH

JIAKESHU FANGZHIPIN

东华大学出版社
(原中国纺织大学出版社)

抗病·健身·绿色材料

甲壳素·纺织品

许树文 吴清基 梁金茹 陈玉芳 编著

东华大学出版社
(原中国纺织大学出版社)

图书在版编目(CIP)数据

甲壳素·纺织品/许树文等编著. —上海: 中国纺织大学出版社, 2002.6

ISBN 7-81038-455-4

I. 甲… II. 许… III. 生物技术-应用-纺织工业 IV. TS101.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 014272 号

责任编辑 杜亚玲

封面设计 王 斌

甲壳素·纺织品

许树文 吴清基 梁金茹 陈玉芳 编著

东华大学出版社出版

(上海市延安西路 1882 号 邮政编码: 200051)

南京展望照排印刷有限公司排版 苏州市望电印刷厂印刷

新华书店上海发行所发行

2002 年 6 月第 1 版 2002 年 6 月第 1 次印刷

开本: 850 × 1168 1/32 印张: 3.25 字数: 83 千字

印数: 0 001—3 000

ISBN 7-81038-455-4 / TS·109

定价: 10.00 元

本书所有文字及图片未经许可不得转载

序

保持清洁的生态环境,推行清洁生产,维护人体安全,是开展各种经济活动应当达到的条件。当前纺织生产过程中排放污水废气污染环境的现象和纺织制品使用时有危害人体健康的情况,备受重视,随着纺织生产资源大批量连续投入,生产规模不断扩大,纺织纤维原料稳定供应问题亦受到关注。开发纤维新品种,以自然界生长的生物质为基本材料进行的探索,顺应了上述需求,也推动了纺织生产的持续发展。近年来,在这方面开展的研究,取得的成果有以谷物淀粉或植物蛋白发酵再转化成乳酸抽丝成为纤维和以动物甲壳提纯和化学加工成为纤维。其中甲壳素纤维与人体有良好的生物相容性,享有理想卫生保健品的美誉。正在开展的研究工作包含原料剖析,纺丝、纺织加工、成品检验和性能标定等诸多方面。本书对甲壳素纺织品研制工作的进展情况及相关技术做了简要记述,而甲壳素纺织品的商业化生产尚待进一步扩大投入。当前可供使用的纺织纤维众多,纺织加工内容更为繁多,各个方面都在探索推动纺织生产发展的有效途径,可以说甲壳素纤维的研制和产品开发工作当能与之相互启迪,共同提高。本书的出版对记录科研成果和推动功能性纺织品开发方面都很有意义和作用。

严灏景

2001年12月

前 言

甲壳素是地球上存量极为丰富的一种自然资源,也是自然界中迄今为止被发现的一一带正电荷的动物纤维素。由于它的分子结构中带有不饱和的阳离子基团,因而对带负电荷的各类有害物质具有强大的吸附作用。同样它也能清除人体内的“垃圾”,达到预防疾病、延年益寿的目的。由于甲壳素具有这种独特功能,它被欧美科学家誉为和蛋白质、脂肪、糖类、维生素、矿物质同等重要的人体第六生命要素。

在我国的传统医学史上很早就有利用甲壳素的记载,但因科学技术发展水平的限制,影响了人类对它的认识和利用。自 1811 年法国学者 Braconnot 首次成功提取甲壳素之后,欧美和日本等国的科学家加强了对甲壳素及其衍生物的研究和应用,已经取得很多成果。自改革开放以来,我国的科技工作者也积极投入了甲壳素的研究开发工作,并已涌现出一批可喜的成果,大大缩小了我国与国外研究水平之间的差距。

近十年来甲壳素在我国的应用研究大多集中在医药卫生和食品行业,在纺织工程领域应用甲壳素的报道还很少,尤其是利用甲壳素纤维进行纯纺和混纺加工,制作保健内衣和家用纺织品的报道几乎没有。针对这一情况,我们根据应用甲壳素研制、开发保健纺织品的实践,在综合近年来国内外发表的大量有关文献资料的

基础上,以甲壳素及其纺织品为主要内容组织编写了这本书。我们相信本书的出版将有助于推动甲壳素在纺织工程领域中的应用和普及。

本书由许树文等编写。全书共分6章,分别介绍了甲壳素的来源、结构和性能,甲壳素纤维的制造过程,甲壳素纤维的纺纱工艺,甲壳素纺织品的开发以及甲壳素在织物功能性整理和印染工程中的应用概述等。书中第1章1.2、1.3、1.4节、第2章和第5章的5.1节由吴清基编写,第3章由梁金茹编写,第4章4.1、4.2、4.3节,第5章5.2、5.3、5.4、5.5节和第6章由陈玉芳编写。其余部分由许树文编写,同时负责对全书的统稿。

为了便于读者理解掌握和应用本书的有关内容,在本书最后列出了一些主要的参考文献和资料,在此谨向各文献资料的作者表示诚挚的谢意。

本书在编写和出版过程中,得到宁波高新技术企业——宜科科技实业股份有限公司和东华大学新松科技有限公司等单位的大力支持和帮助,在此表示衷心感谢。

本书内容深入浅出、资料翔实,可供化纤纺织、印染、服装、环保、轻工、医药卫生等行业的科技人员和工程技术人员学习、参考,也可供纺织、服装等院校及其他相关学科的师生使用参考。由于编写时间短促,编著人员水平有限,书中不妥之处在所难免,欢迎读者批评指正。

编著者

2001年6月

内 容 提 要

简要介绍了甲壳素的来源、性能、用途及其独特的保健功能。作者结合近年来参与甲壳素课题研究、甲壳素保健纺织品研制与开发工作实践，重点阐述了甲壳素纤维的制造方法和纺纱工艺方案以及开发各种甲壳素纺织品的途径和方法。

本书资料翔实、深入浅出，可供纺织、服装、染整、环保、医药卫生和轻工等行业工程技术人员参考，也可供纺织、服装等专业院校或相关学科的师生学习参考。同时对从事保健产品（含纺织品）设计与开发、生产与营销人员也将大有裨益。

目 录

序	1
前 言	1
1 概 述	1
1.1 什么是甲壳素	1
1.2 甲壳素与壳聚糖的结构	3
1.3 甲壳素与壳聚糖的制造过程	5
1.4 甲壳素与壳聚糖的性能和用途	6
1.5 甲壳素的保健功能	15
1.6 甲壳素的发展简史	21
2 甲壳素与壳聚糖纤维	24
2.1 甲壳素与壳聚糖的可纺性	24
2.2 甲壳素与壳聚糖纤维的制造方法	24
2.3 甲壳素与壳聚糖纤维的性能和质量指标	28
2.4 今后研究和开发的方向	33
3 甲壳素纤维的纺纱性能	38
3.1 甲壳素纤维的品质与纺纱性能概述	39
3.2 甲壳素纤维的纺纱工艺	43
3.3 成纱质量指标	50
4 甲壳素与壳聚糖纺织品	53
4.1 保健纺织品的发展概述	53
4.2 甲壳素保健纺织品	56
4.3 医用甲壳素纺织品	60

2 甲壳素·纺织品

4.4 今后研究和开发方向	67
5 纺织品的甲壳素功能性整理	71
5.1 抗菌整理	71
5.2 舒适性整理	75
5.3 防皱整理	78
5.4 防缩整理	79
5.5 硬挺整理	80
6 甲壳素在印染工程中应用概述	82
6.1 甲壳素在印染助剂上的应用	82
6.2 甲壳素在印染废水处理中的应用	85
附录1 国内外甲壳素(Chitin)发展大事记	87
附录2 世界其他国家有关甲壳素及其衍生物应用的 研究状况	91
参考文献	95

1 概 述

1.1 什么是甲壳素

甲壳素(Chitin)又称甲壳质、几丁质,是一种特殊的纤维素,也是自然界中少见的一种带正电荷的碱性多糖。它的化学名称是(1-4)-2-乙酰胺基-2-脱氧- β -D-葡萄糖,或简称聚乙酰胺基葡萄糖。

甲壳素广泛存在于昆虫类、水生甲壳类的外壳和菌类、藻类的细胞壁中,在地球上,甲壳素的年生物合成量达 100 亿 t 以上,是一种蕴藏量仅次于植物纤维的极其丰富的有机再生资源。在表 1-1 中列出了部分有代表性的甲壳纲、昆虫纲、软体动物和真菌中甲壳素的含量。

纯甲壳素是一种无毒无味的白色或灰白色半透明的固体,在水、稀酸、稀碱以及一般的有机溶剂中难以溶解,因而限制了它的应用和发展。后来人们在研究探索中发现,甲壳素经浓碱处理脱去其中的乙酰基就变成可溶性甲壳素,又称甲壳胺或壳聚糖,它的化学名称为(1-4)-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡萄糖,或简称聚胺基葡萄糖。

表 1-1 甲壳素的存在和分布

甲壳素含量/(%)			甲壳素含量/(%)		
种 类	甲壳素含 量/(%)		种 类	甲壳素含 量/(%)	
甲 壳 纲	巨 蟹	72.1 ^c	昆 虫 纲	Periplaneta 蟑 螂	2.0 ^c
	大 蟹	0.4~3.3 ^a 8.3 ^b 64.2 ^c		Blatella 蟑 螂	18.4 ^c 10.0 ^b 35.0 ^c
	雪场蟹 (巨蟹)	35.0 ^b		Colcoptera 甲 虫	5~15 ^b 27~35 ^c
	蓝 蟹	14.0 ^a		Tenebrio 甲 虫	2.1 ^a 4.9 ^b 31.3 ^c
	红 蟹	1.3~1.8 ^b		跳 甲	16.0 ^b
	Crangon 虾	5.8 ^b 69.1 ^c		真 蝇	54.8 ^c
	阿拉斯加虾	28.0 ^c		含硫蝴蝶	64.0 ^c
	Nephrops 龙 虾	69.8 ^c 6.7 ^b		蝗 虫	2.0~4.0 ^a 20.0 ^c
	Homarus 龙 虾	60.8~77.0 ^c		蚕 蛹	44.2 ^c 33.7 ^c
	藤 壶	58.3 ^c			
软体 动物	蛤 壳	6.1	真 菌	黑 霉	40.2 ^c
	牡蛎壳	3.6		青霉菌	18.5 ^c
	鱿鱼骨	41.0		黄青菌	20.1 ^c
	Krill 脱蛋 白壳	40.2±5.2		啤酒酵母	2.9 ^c
				鲁代毛霉	44.5
				蘑 菇	19.0

说明：表中 a—湿重；b—干重；c—壳重；e—细胞壁干重。

这种壳聚糖由于它的大分子结构中存在大量氨基,从而大大改善了甲壳素的溶解性和化学活性,因此使它在医疗、营养和保健等方面具有广泛的应用价值。近十年来国内外的科学家都将它作为人体第六生命要素深入进行研究和开发。

我们通常所指的甲壳素,在大多数情况下就是指壳聚糖。在应用实践中,也大都用的是壳聚糖。

1.2 甲壳素与壳聚糖的结构

由于甲壳素的结构独特和复杂以及早期出现的许多错误数据的报道,使人们对甲壳素的认知经历了一个非常漫长的路程。从1878年 Lederhose 发现甲壳素具有多糖的性质,并且其水解产物为氨基糖和醋酸开始, Tiemann 通过将此氨基糖与苯肼反应,证实了其结构为氨基葡萄糖, Fisher 和 Leuchs 证明了氨基是在葡萄糖的 C-2 位上, Haworth、Lake 和 Peat 准确无误地确定这一氨基六元环为 2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖, Karrer 和 Hoffmann 等使甲壳素经酶解并分离出 N-乙酰氨基葡萄糖, 1→4 连接是通过部分水解得到的壳二糖而建立的。通过脱氨基研究, X 射线衍射研究和酶研究,证实了甲壳素、壳聚糖的连接方式为 β 型。直到 20 世纪中叶才明确甲壳素是多聚乙酰氨基葡萄糖,而壳聚糖是多聚氨基葡萄糖。

甲壳素与壳聚糖同纤维素有着相似的结构,它们可以看作是纤维素大分子中碳 2 位上的羟基 ($-OH$) 被乙酰胺基 ($-NHCOCH_3$) 或氨基 ($-NH_2$) 取代后的产物。它们的化学结构如图 1-1 所示。

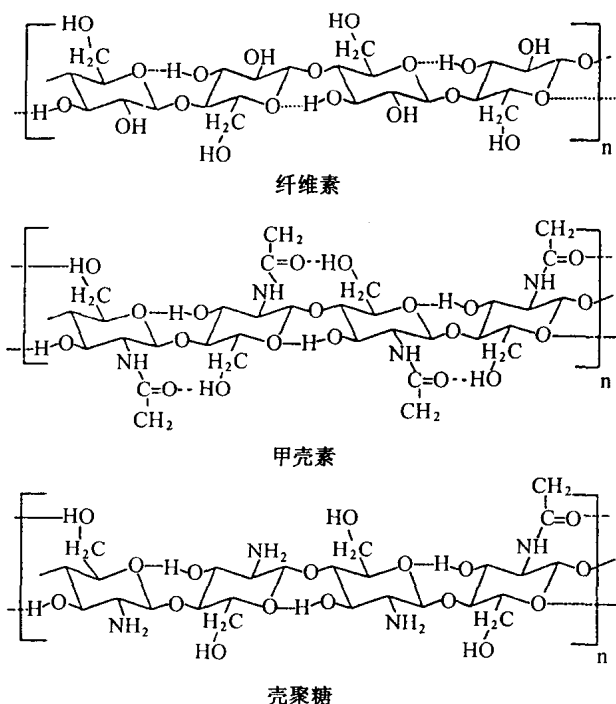


图 1-1 纤维素、甲壳素和壳聚糖的化学结构式

由于甲壳素的分子间存在—O—H·····O—型及—N—H·····O—型的强氢键作用,使大分子间存在着有序结构。甲壳素在自然界中是以多晶形态出现的,其结晶形态有三种,即 α 、 β 、 γ 晶形。其中 α -甲壳素存在于虾、蟹、昆虫等甲壳纲生物及真菌中,其结晶结构最稳定,在自然界中的藏量也最丰富; β -甲壳素存在于鱿鱼骨、海洋硅藻中,在其 β -结晶中含有结晶水,故其结构稳定性较差; γ -甲壳素很少见,可在甲虫的茧中发现。 α -甲壳素结晶中分子链呈平行排列,形成堆砌紧密的结晶形态。 β -甲壳素中分子链呈平行排列,分子堆砌密度低

于 α -甲壳素,并且在 β -结晶中存在着结晶水,因而其结构稳定性差,可以通过溶胀或溶解再沉淀转化为 α -甲壳素。 γ -甲壳素结晶中每两条平等排列的分子链存在一条平行排列的分子链。

甲壳素是长链型高分子化合物,其链的规整性大并具有刚性,形成分子内和分子间很强的氢键,这种分子结构有利于晶态形成。甲壳素存在着晶区和非晶区两部分。甲壳素的分解温度、模量、硬度、吸水性和它们吸附气体、液体的能力等因素取决于结晶度,此外,抗张强度、弹性模量、伸长率和密度等也与结晶度有关。由于甲壳素有较高的相对分子质量和结晶度,因此它可以制成强度较高的纤维材料。

1.3 甲壳素与壳聚糖的制造过程

一般来讲,从虾壳和蟹壳中提取甲壳素比较方便。通常在虾壳和蟹壳中主要有三种物质,包括以碳酸钙为主的无机盐、蛋白质和甲壳素,另外还含有痕量的虾红素或虾青素等色素。甲壳素在虾、蟹壳中的含量则视其品种不同一般在15%~25%。从虾、蟹壳中提取甲壳素的工艺过程主要由两部分组成,第一步用稀盐酸脱除碳酸钙;第二步用热稀碱脱除蛋白质,再经脱色处理便可得到甲壳素。甲壳素再用热浓碱处理脱去乙酰基后,即得壳聚糖。甲壳素与壳聚糖的制备工艺流程如图1-2所示。原料虾、蟹壳用水洗净后,用1 mol/L HCl在室温下浸渍24 h,使甲壳中所含的碳酸钙转化为氯化钙,溶解后除去,经过脱钙的甲壳,水洗后在3%~4% NaOH中煮沸4~6 h,除去其中的蛋白质,即得粗品甲壳素。将粗品甲壳素在0.5%高

锰酸钾中搅拌浸渍 1 h, 水洗后在 60 ~ 70℃ 的温度下于 1% 的草酸中搅拌 30 ~ 40 min 予以脱色, 再经充分水洗和干燥, 即可得到白色纯甲壳素成品。

用上述方法制得的粗品甲壳素, 在 140℃ 的温度下, 用 50% NaOH 加热 1 h, 得到的白色沉淀物, 经水洗干燥后即为壳聚糖成品。

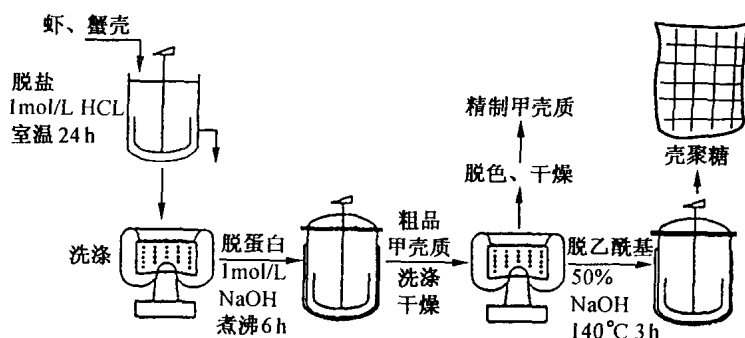


图 1-2 甲壳素与壳聚糖制备工艺流程

1.4 甲壳素与壳聚糖的性能和用途

1.4.1 外观及相对分子质量

纯甲壳素和纯壳聚糖都是一种白色或灰白色半透明的片状或粉状固体, 无味、无臭、无毒性, 纯壳聚糖略带珍珠光泽。

生物体中甲壳素的相对分子质量为 $1 \times 10^6 \sim 2 \times 10^6$, 经提取后甲壳素的相对分子质量约为 $3 \times 10^5 \sim 7 \times 10^5$, 由甲壳素制

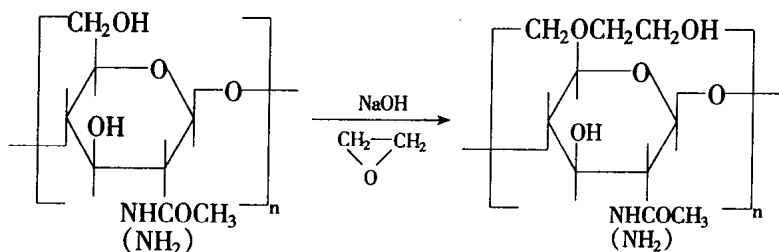
取壳聚糖相对分子质量则更低,约 $2 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ 。在制造过程中甲壳素与壳聚糖相对分子质量的大小,一般用粘度高低的数据来表示。商品壳聚糖视其用途不同有三种不同的粘度,即高粘度产品为 $0.7 \sim 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、中粘度产品为 $0.25 \sim 0.65 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、低粘度产品 $< 0.25 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。制造纤维产品必须采用高粘度的甲壳素或壳聚糖。

1.4.2 化学性质

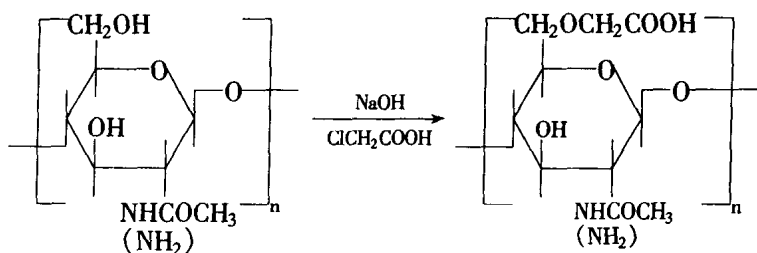
在特定的条件下,甲壳素和壳聚糖能发生水解、烷基化、酰基化、羧甲基化、磺化、硝化、卤化、氧化、还原、缩合和络合等化学反应,可生成各种具有不同性能的甲壳素、壳聚糖衍生物,从而扩大了两者的应用范围。

甲壳素与壳聚糖大分子中有活泼的羟基和氨基,它们具有较强的化学反应能力。在碱性条件下 C-6 上的羟基可以发生如下反应:

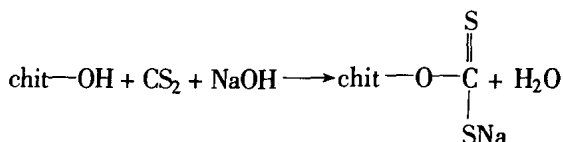
羟乙基化——甲壳素和壳聚糖与环氧乙烷进行反应,可得羟乙基化的衍生物。



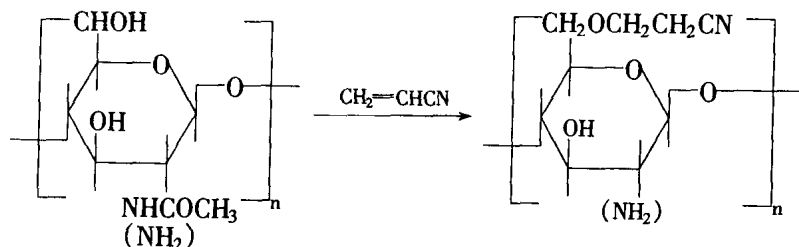
羧甲基化——甲壳素和壳聚糖与氯乙酸反应使得羧甲基化的衍生物。



黄酸酯化——甲壳素和壳聚糖与纤维素一样,用碱处理后可与二硫化碳反应生成黄酸酯:



氰乙基化——丙烯腈和壳聚糖可发生加成反应,生成氰乙基化的衍生物。



上述反应在甲壳素和壳聚糖中引入了大的侧基,破坏了其结晶结构,因而其溶解性提高,可溶于水,羧甲基化衍生物在溶液中显示出聚电解质的性质。

在酸性条件下可发生以下反应。

① 水解反应

甲壳素和壳聚糖在盐酸溶液中加热到 100℃,便能充分水解生