

DOI:10.13475/j.fzxb.20140300605

棉纤维的功能化及其改性技术研究进展

秦益民¹, 莫 岚¹, 朱长俊¹, 邓云龙², 申胜标², 王 丹²

(1. 嘉兴学院 材料与纺织工程学院, 浙江 嘉兴 314001; 2. 青岛明月海藻集团有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要 为开发棉纤维在生物医用材料领域中的应用,总结了功能化改性棉纤维技术领域的研究进展,介绍了通过氧化、醚化、接枝、螯合等方法改变纤维素结构的工艺技术及产品性能和应用。结果显示,通过氧化和醚化改性后得到的氧化纤维素和羧甲基纤维素钠纤维具有优良的止血和吸湿性能,通过负载多糖、蛋白质、肽、酶、环糊精、脂质、金属离子等生物活性材料的改性棉纤维具有抗菌、抗紫外线、催化、缓释活性成分等功效,在生物医用材料及功能性医用纺织品领域有重要的应用价值。

关键词 棉纤维; 纤维素; 化学改性; 医用纺织材料; 功能性纺织品

中图分类号: TS 131.9 **文献标志码**: A

Progress in technologies for functional modifications of cotton fibers

QIN Yimin¹, MO Lan¹, ZHU Changjun¹, DENG Yunlong², SHEN Shengbiao², WANG Dan²

(1. College of Material and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing, Zhejiang 314001, China;
2. Qingdao Brightmoon Seaweed Group Co., Ltd., Qingdao, Shandong 266400, China)

Abstract In order to develop applications of cotton fibers in the field of biomedical materials, this paper summarized the research progress in the functional modifications of cotton fibers and described the technologies, product performances and applications of oxidization, etherification, branch copolymerization, chelation and other methods for modifying the chemical structure of cellulose. Results showed that oxidized cellulose and sodium carboxymethyl cellulose fibers obtained from oxidized and etherified cotton have excellent haemostatic and absorption properties, while antimicrobial, anti-ultraviolet, catalyzing, slow releasing and other functions of the modified cotton fibers can be obtained by attaching polysaccharides, proteins, peptides, enzymes, cyclodextrins, lipids, metal ions and other biologically active materials. The functionally modified cotton fibers are highly valuable in the fields of biomedical materials and functional medical textile products.

Keywords cotton fiber; cellulose; chemical modification; medical textile material; functional textile

棉纤维是一种在纺织材料领域有广泛应用的天然纤维材料,其主要成分是纤维素,约占总质量的94%。由于纤维素的化学结构中富含羟基,具有良好的化学反应活性,对其进行化学改性后可以有效改善棉纤维的使用性能。

近年来,随着传统纺织产业的日益成熟,纺织行业的研发重点正在向高附加值、高技术含量的领域转移,其中生物医用材料是一个具有广阔发展前景

的领域。把棉纤维与具有生物活性的小分子反应后可以在其纤维素结构上嫁接具有特殊生物活性的化合物,使棉纤维获得特殊的性能后应用于生物医学领域^[1]。棉纤维上的羟基经过氧化、醚化等传统的化学反应后可获得止血、高吸湿等性能。在与酶、肽、多糖、脂类物质反应后可在棉纤维表面产生催化活性及负载活性小分子的功效,经过进一步改性处理后可以得到抗菌、去杂、除臭、促愈等一系列生物

收稿日期:2014-03-03 修回日期:2014-06-12

基金项目:山东省泰山学者蓝色产业计划项目(20130009)

作者简介:秦益民(1965—),男,教授,博士。主要从事功能性纤维的研究与开发。E-mail: yiminqin1965@126.com。

活性。本文介绍了棉纤维功能化改性技术领域中的研究进展。

1 棉纤维的氧化改性

纤维素结构中每个葡萄糖环上含有 3 个羟基,其中 C6 位上的为伯羟基,C2 和 C3 位上的为仲羟基。在与氧化剂反应后,C6 上的伯羟基可以被氧化成醛基后进一步氧化成羧基,其主链结构无实质性变化。C2 和 C3 上的仲羟基可以在葡萄糖环不破裂的情况下氧化成 1 个酮基或 2 个酮基,也可以在开环后使其进一步氧化成醛基和羧基^[2]。氧化后得到的含羧基的氧化纤维素是一种具有良好生物相容性、生物可降解性、无毒性的纤维素衍生物。由于氧化反应破坏了纤维素有序的超分子结构,同时使羟基转化成亲水性更强的羧基,氧化纤维素比纤维素具有更好的吸湿及生物可降解性,具有优良的止血功能,可以加工成生物可降解的止血材料。

对 C6 位上的伯羟基进行选择性氧化可在制备氧化纤维素的同时避免纤维强度下降。2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)是一种具有弱氧化性的哌啶类氮氧自由基,在含 TEMPO 的共氧化剂体系中,氧化反应对伯羟基有选择性,而对仲羟基无作用。用含 TEMPO 的共氧化剂处理棉纤维可以在 C6 位上的羟基转化为羧基的同时保持纤维素分子链的高分子结构,当反应在固态进行时可以得到具有止血作用的氧化纤维素止血纱布^[3-5]。研究结果显示,当羧基含量占 16%~24% 时,氧化纤维素的 pH 值约为 3.1,具有良好的生物相容性、生物可吸收性及止血性能。

美国 Johnson & Johnson 公司最早实现了氧化纤维素的工业化生产,用二氧化氮把棉等纤维素纤维氧化后制备结构柔软的可吸收止血剂。生产过程中 NO₂ 首先被溶解在 CCl₄ 中得到 NO₂ 体积分数为 20% 的 NO₂/CCl₄ 氧化溶液。由棉纤维制备的针织物以织物对氧化溶液 1:42.6(g/mL) 的比例加入后在 19.5℃ 下反应 40 h,用 CCl₄ 洗 3 次后再用体积分数为 50% 的乙醇与水混合溶液洗 3 次,再用纯乙醇洗 3 次后在 -50℃ 下真空干燥 48 h,可以得到具有止血功能的氧化棉织物。

2 棉纤维的醚化改性

纤维素在与醚化试剂反应后生成纤维素醚,其中甲基纤维素、乙基纤维素是疏水性衍生物,而羧甲基纤维素、羟丙基纤维素为水溶性纤维素衍生物。棉纤维与氯乙酸反应后,通过控制羧甲基化反应的程度可以得到含有不同替代度的羧甲基钠纤维素。这样得到的纤维在具有高吸水性能的同时可以保持其纤维状结构,在医用敷料领域有很高的应用价值。研究结果显示,当棉纱布与氯乙酸的质量比为 1:0、1:0.25、1:0.50、1:0.75、1:1、1:1.5 时,反应后得到的羧甲基化棉纱布的吸水率分别为 9.7、12.4、14.4、16.8、17.9、49.3 g/g,其吸收生理盐水的量分别为 9.5、13.2、11.5、12.7、14.3、17.8 g/g^[6-8]。图 1 示出羧甲基钠棉纤维与水接触前后的结构变化。可以看出,在棉纤维结构中加入亲水的羧甲基钠基团可以有效提高棉纤维的吸水性能,遇水湿润后可以形成一种纤维状的水凝胶,具有优良的吸湿和保湿功能。

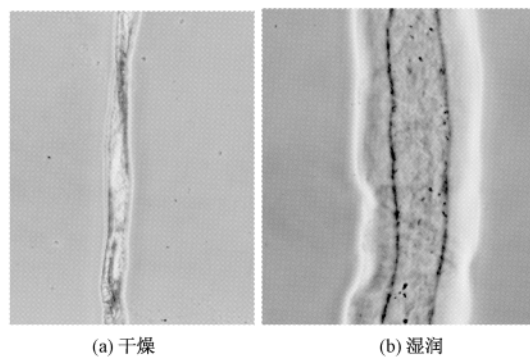


图 1 羧甲基钠棉纤维与水接触前后的结构(×200)

Fig. 1 Dry (a) and wet (b) structures of carboxymethylated cotton fiber (×200)

3 多糖接枝棉纤维

海藻酸、甲壳素、甲壳胺、葡聚糖、透明质酸、果胶等天然多糖具有各自的生物活性,在医用卫生领域已经得到广泛应用。把多糖高分子接枝到棉纤维上后,利用纤维表面负载的活性多糖可以起到止血、抗菌、吸附蛋白酶等作用,可以有效提高纤维的应用价值。研究结果显示,把多糖与棉纤维素结合后得到的复合材料具有降低弹性蛋白酶的功效。在伤口的愈合过程中,中性粒细胞产生的弹性蛋白酶能水解弹性蛋白,因此影响了新鲜皮肤组织的生

成^[9-10]。通过亲电性多糖对弹性蛋白酶的抑制作用可以避免弹性蛋白的水解,促进伤口的愈合。

在各类多糖中,甲壳胺的生物活性在许多领域中均有应用,甲壳胺纤维已被应用在抗菌纺织品及止血性医用敷料中^[11-12]。Shin等^[13]研究了用甲壳胺接枝棉纤维后得到的改性纤维的抗菌性能。结果显示,分子质量在100 000~210 000的甲壳胺以0.5%的质量分数处理棉纤维后可以有效抑制金黄色葡萄球菌的增长。甲壳胺也具有较好的止血性能,研究结果显示,在用质量分数为1%~4%的甲壳胺处理棉纱布后可以有效抑制血液在纱布上的扩散,说明负载甲壳胺的棉纤维具有凝固血液的功效^[14]。

4 环糊精接枝棉纤维

环糊精是直链淀粉在葡萄糖基转移酶作用下生成的一种环状低聚糖,通常含有6~12个D-吡喃葡萄糖单元。由于连接葡萄糖单元的糖苷键不能自由旋转,环糊精在空间中是一种锥形状的圆环,可以通过其圆环结构负载药物、香精、化妆品等活性物质^[15-17]。把环糊精通过交联剂结合到棉纤维上可以通过其空间结构负载一系列的生物活性物质^[18-20]。对环糊精分子洞外表面的醇羟基进行醚化、酯化、氧化、交联等化学反应后可以赋予环糊精分子洞外表面新的功能,使其对生物活性物质具有更强的负载功效。

5 多肽接枝棉纤维

自Merrifield在1963年报道了固相合成肽的研究以来,医药领域对合成肽在多种疾病治疗中的应用展开了大量的研究。文献[21]研究结果表明,以酯键连接的纤维素与肽复合物具有靶向释放活性肽的功效。近年来,以纺织材料负载肽的技术在伤口护理领域中得到应用,通过制备含层黏连蛋白和弹性蛋白的医用敷料用于创面的护理。

由于中性粒细胞中的弹性蛋白酶及金属硫蛋白酶等蛋白酶对慢性伤口愈合过程中的生长因子和结缔组织蛋白质有较大的破坏作用,通过吸附蛋白酶可有效提高伤口的愈合速度。研究结果显示,在棉纤维上接枝小分子质量的肽链对中性粒细胞弹性蛋白酶具有吸附作用,因此可以减少其对伤口愈合的破坏作用^[22]。缬氨酸-脯氨酸-缬氨酸组成的链段

对弹性蛋白酶具有识别功能,在促进慢性伤口愈合的过程中发挥重要作用。

6 蛋白质和酶接枝棉纤维

蛋白质和酶可以通过共价键合、交联、吸附等方式接枝到棉纤维上,含有转化酶和葡萄糖氧化酶的细胞也可以负载到棉织物上^[23-24]。把脲酶负载到棉织物过滤材料上可用于尿素的水解^[25]。在负载后形成的复合材料中棉纤维提供了一个稳定的结构及较高的比表面积,而酶、蛋白质等物质赋予材料优良的生物活性。把牛奶中的酪蛋白负载在棉纤维表面可以获得类似羊毛的抗紫外线性能^[26],而把丝胶负载在棉纤维上可以使纤维获得良好的生物相容性^[27]。

在医疗卫生领域,具有酶活性的改性棉纤维可以利用其负载的酶消化细菌,得到具有抗菌性能的医用纺织品,负载酶的纤维也可以通过其催化作用使生化武器失去活性^[28]。Edwards等^[29]把有机磷水解酶和溶菌酶用共价键连接到棉纤维上,通过酶对细胞壁中肽聚糖的水解起到抗菌作用,并且通过有机磷水解酶的催化作用分解沙林、梭曼等有机磷神经毒素。

在与酶接枝的过程中,经甘氨酸酯化的棉纤维具有更好的反应活性,戊二醛和羰基二咪唑可以作为交联剂使酶固定在棉纤维上。

7 脂接枝棉纤维

脂类物质主要包括油脂和类脂,如磷脂、固醇等有机小分子物质。尽管脂类物质涉及的范围广、化学结构差异大、生理功能各不相同,其共同的物理性质是不溶于水而溶于有机溶剂,在水中相互聚集形成内部疏水的聚集体,可以负载油溶性的活性成分。羊毛表面的脂质中含有神经酰胺等具有良好皮肤护理功能的活性成分^[30-31],进入人体表皮后可以增强其持水的功能,使皮肤更加滋润光滑。当棉纤维的表面负载一层有生物活性的脂类化合物时,可以作为一个缓释载体包埋抗菌剂、皮肤修复剂、药物等活性成分。在负载脂质体后,通过光、热、pH值、氧化、还原等因素可以调节其负载的活性成分的释放速度,起到缓控释放活性成分的作用^[32-33],在美容化妆品等领域中有很高的应用价值。

8 负载金属离子的棉纤维

人体中含有多种微量金属元素,其中锌、铜等金属离子对人体健康起重要作用。Athauda 等^[34]采用二步整理法,首先用 ZnO 处理棉纤维形成晶核,然后使 ZnO 在纤维上继续结晶后使棉纤维负载 ZnO 纳米棒和纳米针。Fahmy 等^[35]采用后整理浴在纤维上负载了银及氧化钛纳米颗粒,提高了其抗菌及抗紫外线的性能。Arain 等^[36]通过浸轧工艺在棉纤维上负载了甲壳胺及 AgCl-TiO₂ 组成的复合物,起到抗菌及防紫外线的作用。Dastjerdi 等^[37]采用可交联的聚硅氧烷作为载体用涂层工艺在纺织面料上负载了 Ag/TiO₂ 纳米颗粒。

把棉、粘胶等纤维素织物用等离子体处理后再用醋酸锌、醋酸铜、氯化铝、氯氧化锆等无机盐处理,可以使纤维表面负载一层具有生物活性的微量金属离子^[38]。

9 结 语

棉纤维是纺织行业重要的原材料之一,具有良好的吸湿、透气、保暖等服用性能。对棉纤维进行化学和物理改性,通过改变其化学结构及表面性能可以赋予棉纤维更多的性能,有效拓展其应用领域,使棉纤维这种可再生材料得到更加广泛的应用。

FZXB

参考文献:

- [1] EDWARDS J V, GOHEEN S C. Performance of bioactive molecules on cotton and other textiles [J]. RJTA, 2006, 10(4): 19 - 32.
- [2] ZHANG D, CHEN L, ZANG C, et al. Antibacterial cotton fabric grafted with silver nanoparticles and its excellent laundering durability [J]. Carbohydr Polym, 2013, 92(2): 2088 - 2094.
- [3] JASCHINSKI T, GUNNARS S, BESEMER A C, et al. Oxidized cellulose containing fibrous materials and products made therefrom; US, 6824645 [P]. 2004 - 01 - 01.
- [4] LEWIS K M, SPAZIERER D, URBAN M D, et al. Comparison of regenerated and non-regenerated oxidized cellulose haemostatic agents [J]. Eur Surg, 2013, 45: 213 - 220.
- [5] TEFIK T, SANLI O, OKTAR T, et al. Oxidized regenerated cellulose granuloma mimicking recurrent mass lesion after laparoscopic nephron sparing surgery [J]. Int J Surg Case Rep, 2012, 3(6): 227 - 230.
- [6] 秦益民. 制作医用敷料的羧甲基纤维素纤维[J]. 纺织学报, 2006, 27(7): 97 - 99.
- QIN Yimin. Carboxymethyl cellulose fibers used for wound dressings [J]. Journal of Textile Research, 2006, 27(7): 97 - 99.
- [7] PANCA M, CUTTING K, GUEST J F. Clinical and cost-effectiveness of absorbent dressings in the treatment of highly exuding VLU's [J]. J Wound Care, 2013, 22(3): 109 - 110.
- [8] TICKLE J. Effective management of exudate with AQUACEL extra [J]. Br J Community Nurs, 2012(9): S40 - S46.
- [9] DUMITRIUS S. Polymeric Biomaterials [M]. New York: Marcel Dekker, 2002.
- [10] EDWARDS J V, EGGLESTON G, YAGER D R, et al. Design, preparation and assessment of citrate-linked monosaccharide cellulose conjugates with elastase-lowering activity [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 15: 305 - 314.
- [11] GIRI V R, DEV R, NEELAKANDAN S, et al. Chitosan: a polymer with wider applications [J]. Textile Magazine, 2005, 46(9): 83 - 86.
- [12] WEDMORE I, MCMANUS J G, PUSATERI A E, et al. A special report on the chitosan-based haemostatic dressing: experience in current combat operations [J]. J Trauma, 2006, 60(3): 655 - 658.
- [13] SHIN Y, YOO D I, JANG Y. Molecular weight effect on antimicrobial activity of chitosan treated cotton fabrics [J]. J Appl Polym Sci, 2001, 80: 2495 - 2501.
- [14] PUSATERI A E, MCCARTHY S J, GREGORY K W, et al. Effect of a chitosan based haemostatic dressing on blood loss and survival in a model of severe venous hemorrhage and hepatic injury in swine [J]. Journal of Traumatic Injury, Infection & Critical Care, 2003, 54(1): 177 - 182.
- [15] DEL Valle E M M. Cyclodextrins and their uses: a review [J]. Process Biochemistry, 2004, 39(9): 1033 - 1046.
- [16] SCALIA, S, TURSILLI R, BIANCHI A, et al. Incorporation of the sunscreen agent, octyl methoxycinnamate in a cellulosic fabric grafted with β -cyclodextrin [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2006, 308(1/2): 155 - 159.
- [17] ROMI R, LO Nostro P, BOCCI E, et al. Bioengineering of a cellulosic fabric for insecticide delivery via grafted cyclodextrin [J]. Biotechnology Progress, 2005, 21(6): 1724 - 1730.

- [18] BUSCHMANN H J, SCHOLLMEYER E. Textiles with cyclodextrins as passive protection from mosquitoes [J]. *Melliand Textilberichte*, 2004, 85(10): 790 - 792.
- [19] WANG C X, CHEN S L. Surface modification of cotton fabrics with cyclodextrin to impact host-guest effect for depositing fragrance [J]. *AATCC Review*, 2004, 4(5): 25 - 28.
- [20] KNITTEL D, BUSCHMANN H J, TEXTOR T, et al. Surface of textiles and the human skin: 1. surface modification of fibers as therapeutic and diagnostic systems [J]. *Exogenous Dermatology*, 2003, 2(1): 11 - 16.
- [21] MERRIFIELD R B. Solid phase peptide synthesis: I. the synthesis of a tetrapeptide [J]. *J Am Chem Soc*, 1965, 83: 2149 - 2154.
- [22] HASHIMOTO T, SUZUKI Y, TANIHARA M, et al. Development of alginate wound dressings linked with hybrid peptides derived from laminin and elastin [J]. *Biomaterials*, 2004, 25(7/8): 1407 - 1414.
- [23] DURSO E M, FORTIER G. Trends in immobilized enzyme and cell technology [J]. *Enzyme Microb Technol*, 1996, 18: 482 - 488.
- [24] KRASTANOV A. Immobilized enzymes in bioprocess [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1997, 47: 476 - 481.
- [25] YEON K H, LUEPTOW R M. Urease immobilization on an ion-exchange textile for urea hydrolysis [J]. *J Chem Technol & Biotechnol*, 2006, 81(6): 940 - 950.
- [26] XU Y, LI J. Application and research of casein protein fiber [J]. *Wool Textile Journal*, 2006(1): 30 - 33.
- [27] ZHANG Y Q. Applications of natural silk protein sericin in biomaterials [J]. *Biotechnology Advances*, 2002, 20: 91 - 100.
- [28] CHEN H, HSIEH Y L. Enzyme immobilization on ultra-fine cellulose fibers via polyacrylic acid electrolyte grafts [J]. *Biotech Bioeng*, 2005, 90(4): 405 - 413.
- [29] GRIMSLEY J K, SINGH W P, WILD J R, et al. A Novel, Enzyme Based Method for the Wound-Surface Removal and Decontamination of Organophosphorus Nerve Agents [M]//*Bioactive Fibers and Polymers*. Edwards J V, Vigo T, eds. ACS Symposium Series, 2001: 35 - 49.
- [30] CODERCH L, DE Pera M, FONOLLOSA J, et al. Efficacy of stratum corneum lipid supplementation on human skin [J]. *Contact Dermatitis*, 2002, 47(3): 139 - 146.
- [31] CODERCH L, FONOLLOSA J, MARTI M, et al. Extraction and analysis of ceramides from internal wool lipids [J]. *JAOCS*, 2002, 79(12): 1215 - 1220.
- [32] PU L L Q. Towards more rationalized approach to autologous fat grafting [J]. *Journal of Plastic, Reconstructive & Aesthetic Surgery*, 2012, 65: 413 - 419.
- [33] MARTI M, MARTINEZ V, RUBIO L, et al. Biofunctional textiles prepared with liposomes; in vivo and in vitro assessment [J]. *J Microencapsul*, 2011, 28(8): 799 - 806.
- [34] ATHAUDA T J, HARI P, OZER R R. Tuning physical and optical properties of ZnO nanowire arrays grown on cotton fibers [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(13): 6237 - 6246.
- [35] FAHMY H M, EID R A, HASHEM S S, et al. Enhancing some functional properties of viscose fabric [J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 92(2): 1539 - 1545.
- [36] ARAIN R A, KHATRI Z, MEMON M H, et al. Antibacterial property and characterization of cotton fabric treated with chitosan/AgCl-TiO₂ colloid [J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 96(1): 326 - 331.
- [37] DASTJERDI R, MONTAZER M, SHAHSAVAN S. A novel technique for producing durable multifunctional textiles using nanocomposite coating [J]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2010, 81(1): 32 - 41.
- [38] IBRAHIM N A, EID B M, YOUSSEF M A, et al. Functionalization of cellulose-containing fabrics by plasma and subsequent metal salt treatments [J]. *Carbohydr Polym*, 2012, 90(2): 908 - 914.