

水溶性壳聚糖层层自组装棉织物的制备及性能研究

王英泮*, 张梦凡, 殷茂力, 陶 洋, 张文雅, 夏雨婷, 朱玉寒

(安徽工程大学纺织服装学院, 芜湖 241000)

摘要:采用季铵化反应合成了一种新型季铵盐,并通过缩合反应制备了一种水溶性壳聚糖;通过静电层层自组装的形式制备了具有抗菌、止血功能的棉织物。采用扫描电子显微镜及傅里叶红外光谱仪对棉织物样品的表面形态和化学结构进行分析。研究发现,经自组装整理后,原棉织物的经向及纬向断裂强力保留率约为70%;样品仍具备一定的强力性能。水溶性壳聚糖极大地提升了原棉织物的止血性能,凝血指数(BCI)从 75 ± 8 降低至 25 ± 4 ;自组装织物可在60 min内杀死81.08%和73.21%数量级为6.57和6.45的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌 O157:H7,且抗菌性能随着组装层数的增加而不断提升。

关键词:季铵盐;层层自组装;壳聚糖;止血;抗菌

棉织物由于其透气吸湿、耐热、耐酸、舒适保暖等优良性质,被广泛应用于生活的方方面面。但作为纤维素类织物的一种,纯棉织物缺乏对细菌的抵御,容易造成细菌侵染、繁殖,进而导致人体致病。因此赋予棉织物抗菌性能对于拓宽其应用范围具有重要的意义^[1~5]。抗菌剂根据其种类可分为天然抗菌剂、无机抗菌剂和有机抗菌剂三大类。天然抗菌剂来源广泛,安全无毒,但抗菌效果不理想,抗菌广谱性有待提高;无机抗菌剂抗菌高效广谱,但金属离子超标等问题对人体健康造成了一定威胁;有机抗菌剂的抗菌效果和广谱抗菌性较好,但热稳定性差,易产生细菌耐药性等问题^[6~13]。因此,需要开发一种复合型抗菌剂以满足当下纺织品的抗菌需求。

阳离子杀菌聚合物在抗菌剂发展过程中被证明是一种棉织物抗菌整理的有效策略。其中季铵盐化合物是阳离子抗菌整理剂中常用的一种材料。针对材料的季铵化改性,再整理至棉织物表面形成抗菌涂层获得了广泛的研究及关注。如 Li 等对硅烷偶联剂进行季铵化,在整理至棉织物表面,取得了良好的抗菌效果^[14]。Zhang 等采用季铵盐与两性磺基三甲胺乙内脂反应制备新型抗菌剂并整理至棉织物表面,起到抗菌及抗真菌的效果^[15]。此外,单一抗菌功能的棉纺织品也难以满足市场需求,近年来出现了多功能棉织物的概念。针对医疗用纺织品而言,不仅需要具备一定的抗菌性能,纺织品的止血功能同样尤为重要。细菌对医疗材料的侵染不但会造成交叉感染,同时会造成伤口炎症,阻碍病患伤口的愈合^[16~20]。因此,作为医疗用的材料,尤其与伤口密切接触的纺织品材料,在要求有一定止血性能的同时,抗菌性能也是材料不可或缺的关键性因素。

自组装技术是一种将不同构筑基元有序、交替地在基底上自组装沉积的过程。相比于其他薄膜制备技术而言,自组装具有独特的优势,如:组装技术简易,实验过程简单;组装基元种类丰富;组装基底不受限制;组装过程温和、安全。针对棉织物这种粗糙多孔的平面,自组装技术可以均匀地将基元沉积到棉织物表面。此外,自组装技术操作简单、制备过程温和安全,有利于构建生物安全性较高的医用防护材料。基于此,本文采用兼具抗菌及止血性能的天然高分子化合物壳聚糖为载体,通过季铵化反应制备复合型抗菌剂,并通过静电层层自组装的形式制备具有抗菌、止血性能的棉织物。对改性后棉织物的断裂强力、抗菌性能和止血性能进行了分析和研究,为后期抗菌、止血类多功能化纺织品的研究提供了新的发展方

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.12.008

收稿:2021-08-11;修回:2021-11-05;

基金项目:安徽工程大学科研启动基金项目(2019YQQ008),安徽省自然科学基金青年项目(2008085QE255),“纺织面料”安徽省高校重点实验开放课题(2021AETKL14),安徽省大学生创新创业计划项目(S202010363214);

* 通讯联系人:王英泮(1989-),男,讲师,主要从事新型抗菌剂合成,功能纺织材料领域。E-mail: wangyingfeng@ahpu.edu.cn.

向和研究思路。

1 实验部分

1.1 主要实验材料及试剂

壳聚糖(CS,中粘度,200~400 mPa·s,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);3-溴丙酸(3-BPA,AR)、*N*-羧基琥珀酰亚胺(NHS,98%)、1-乙基-(3-二甲氨基丙基)碳酰二亚胺(EDC,99%)购自上海百灵威科技有限公司;*N,N*-二甲基正辛胺(ND8A,AR)购自东京化成工业株式会社;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,AR)、碘化钾(KI,AR)、PBS 缓冲液均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;LB 营养琼脂、LB MILLER 肉汤、胰酪大豆胨琼脂及胰酪大豆胨肉汤均购自美国 BD 公司;其余药品均购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 两亲水溶性壳聚糖的合成

水溶性壳聚糖的合成如图 1 所示。取 0.05 mol 3-BPA 于 80 °C 下溶解于 100 mL 的 DMF 溶液中;随后,将等摩尔量的 ND8A 加入上述反应体系中,并于 110 °C 下搅拌反应 6 h。待反应结束后,将上述反应溶液缓慢滴加至大量乙醚溶液中析出,并使用乙醚反复洗涤。将所得的白色产物于 45 °C 真空干燥箱中干燥,并命名为 QA38(产率:82%)。取 0.01 mol 的 QA38 于室温条件下溶解于 50 mL 的去离子水溶液中,随后加入等摩尔量的 EDC 及 NHS 并搅拌成澄清透明溶液。随后将上述溶液滴加至 50 mL 0.01 mol 的壳聚糖溶液中(醋酸浓度:2 wt%),并于室温条件下搅拌反应 24 h。待反应完成后,将所得溶液放入透析袋中,并浸入大量去离子水溶液中透析 3 天,以除去溶液中的小分子化合物。最终产物通过冷冻干燥获得,并命名为 CS38(产率:70%)。

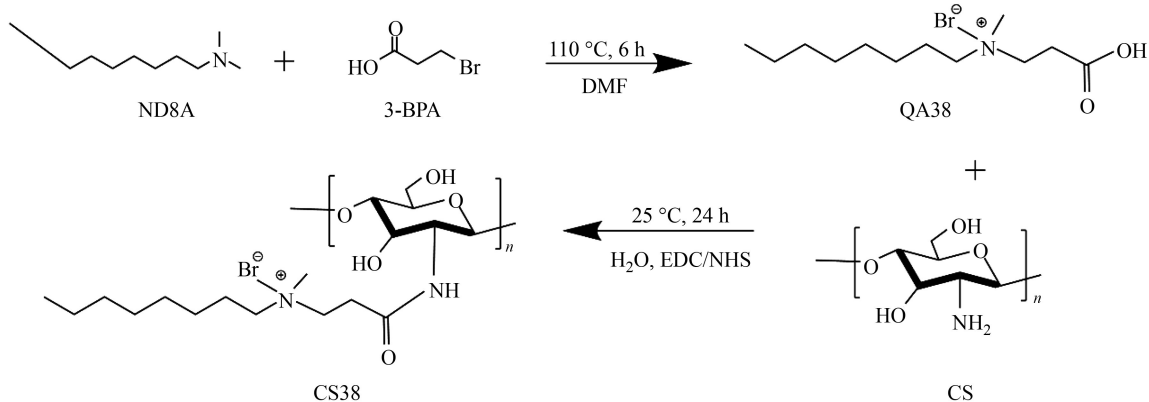


图 1 CS38 合成示意图

Figure 1 Synthesis scheme of CS38

1.3 层层自组装棉织物的制备

分别取 3 g CS38 及海藻酸钠溶液配制 2 wt% 的聚阳离子溶液及聚阴离子溶液。将棉织物浸入去离子水溶液中 15 min 后,再将棉织物浸入 CS38 溶液(聚阳离子溶液)中。5 min 后将棉织物取出,并用去离子水轻轻冲洗以去除样品表面多余的聚阳离子高分子,并于 80 °C 下烘干 5 min。随后将上述样品取出,浸入海藻酸钠溶液(聚阴离子溶液)中,5 min 后取出洗涤,并于 80 °C 下烘干 5 min,此为一个循环。只处理聚阳离子溶液时,该循环只进行一半(即未经过聚阴离子处理),此为半个循环。根据不同的循环数,取循环 2 次、2.5 次、4.5 次、5 次的棉织物进行后续的研究,并将样品分别命名为 Cotton-2BL、Cotton-2.5BL、Cotton-4.5BL、Cotton-5BL。

1.4 改性棉织物强力性能测试

分别于织物经向和纬向裁剪条状试样(50 mm×150 mm)若干条,并于恒温恒湿条件下调湿后,进行织物的拉伸性能测试。试样夹持长度 100 mm,拉伸速度 100 mm/min。

1.5 改性棉织物止血性能测试

裁取 1 cm² 样品放置于培养皿中,并于恒温培养箱中 37 ℃ 预热 5 min 备用。取 100 μL 兔全血滴加至样品表面,随后滴加 10 μL 0.2 mol/L CaCl₂ 溶液,于 37 ℃ 恒温培养箱中静置 5 min。随后,在不干扰样品的情况下将 20 mL 去离子水缓慢滴加于培养皿中,并于 37 ℃ 恒温震荡箱(30 r/min)中孵育 10 min。取培养皿中液体为待测液,于 542 nm 处测试样品的紫外吸光度。取去离子水中滴加等量血液的样品作为阴性对照样。采用血液凝固指数(BCI)作为样品止血性能的评判标准,其计算公式如下所示^[21]:

$$BCI = \frac{Abs_1}{Abs_0} \times 100 \tag{1}$$

其中,Abs₁ 为样品的吸光度;Abs₀ 为阴性对照样的吸光度。

取上述测试的样品,浸泡至 2.5 wt% 戊二醛的磷酸盐缓冲溶液中固定样品表面红细胞。2 h 后,采用一系列分级乙醇/PBS 溶液(25%、50%、75%、85%、90%、95%、100%)对上述样品处理 15 min,对样品表面的红细胞进行脱水。随后将样品置于 45 ℃ 真空干燥箱中干燥 24 h,并用扫描电子显微镜(SEM)对样品表面进行表征。

1.6 接触性抗菌性能测试

采用大肠杆菌 O157 : H7 (ATCC 43895) 和金黄色葡萄球菌(ATCC 6538) 对样品的抗菌性能进行评价。具体操作如下:

准备阶段:使用接种环刮取一定量细菌,放入盛有 5 mL 培养液的玻璃管中并涡旋均匀,并将玻璃管放入 37 ℃ 的恒温震荡器中。等待 20~24 h 后离心,倒出培养液,加入 5 mL 的 PBS 溶液,涡旋清洗 5 s 后再次离心。待连续洗涤 3 次后,取 0.1 mL 分散均匀的细菌/PBS 悬浮液加入新的装有培养液的玻璃管中,并将其放进振荡器中继续恒温培养细菌,此为细菌的一代繁殖过程。为保证细菌整体性状稳定,采用繁殖三代后的细菌作为测试用细菌。

实验阶段:将样品裁剪成 2.56 cm² 大小备用。将一片样品放置于培养皿中,滴加 25 μL 混合菌液,并将另一片样品以“三明治”的形式覆盖其上,压上无菌重物保证样品与菌液充分接触。待特定时间后(5、10、30、60 min),将上述两片样品加入 5 mL PBS 溶液中,并涡旋 10 s 分散样品中的细菌。随后对上述菌液进行 10 倍梯度稀释,并分别取 100 μL 滴加到对应的琼脂板上。将琼脂板倒置,置于 37 ℃ 下培养 20~24 h 后,对样品的菌落数进行测定,并计算抗菌率。空白样操作与上述实验样相同,接触时间采用 60 min。每组样品重复 3 次,并取菌落数平均值作为最终抗菌率。样品的抗菌性能通过如下公式进行计算^[22,23]:

$$\text{抗菌率}(\%) = \frac{N_1}{N_0} \times 100\% \tag{2}$$

$$\text{细菌对数减少值} = \lg N_0 - \lg N_1 \tag{3}$$

其中 N₁ 为样品细菌菌落数;N₀ 为空白样细菌菌落数。

1.7 测试与表征

样品形貌分析采用扫描电子显微镜(SEM,Hitachi TM3030)对样品表面进行观察,织物表面进行喷金处理;水溶性壳聚糖结构通过核磁氢谱(¹H-NMR,Bruker AV 500M)对样品进行分析,确定产物结构;样品化学结构采用傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR,Nicolet iS5)对样品的化学结构进行表征,扫描范围为 500~4000 cm⁻¹;采用 X 射线能谱仪(XPS,Thermo Kalpha)对改性织物的表面元素结构进行分析,测试采用单色化 AlKα 源,能量 1486.6 eV。

2 结果与讨论

2.1 水溶性壳聚糖及自组装棉织物的化学结构

水溶性壳聚糖及其自组装棉织物的红外光谱图如 2(a)所示。由图 2(a)可以发现,QA38 在 1465 cm⁻¹ 处有较为明显的衍射峰,这是 QA38 季铵盐结构中的亚甲基剪式变形振动造成的;由于壳聚糖结构中几

乎不存在亚甲基,因此在该处没有衍射峰的存在。当 QA38 对壳聚糖进行改性后,CS38 在 1465 cm^{-1} 出现了新的衍射峰,这是 QA38 中亚甲基的剪式变形振动以及羰基邻位的 C—N 键的伸缩振动造成的^[24,25]。考虑到样品已由乙醚彻底清洗,因此可得知 QA38 已成功接枝到壳聚糖结构中。此外,实验中对 CS38 的核磁氢谱进行了测试,相应核磁谱图数据如下: $\delta=4.56(1\text{H}), 2.81(2\text{H}), 3.40\sim 3.89(3\text{-}6\text{H})$ 处的化学位移值分别来自壳聚糖主链结构中 H1~H6 位置的氢原子; $\delta=2.82(7\text{H}), 1.82(12\text{H}), 1.21\sim 1.26(13\text{-}17\text{H}), 0.77(18\text{H})$ 分别为 CS38 侧链中季铵盐碳链上的氢原子; $\delta=3.40\sim 3.89(8\text{H}), 0.77(18\text{H}), 3.34(9\text{-}11\text{H})$ 处的化学位移值来自季铵盐结构中甲基和亚甲基位置的氢原子。由此可以表明 QA38 成功接枝到了壳聚糖结构中。原棉织物及自组装织物的红外光谱图如 2(b) 所示。可以发现所有自组装棉织物在 1601 cm^{-1} 处均出现了新的特征衍射峰,这是 QA38 与壳聚糖缩合反应形成肽键中羰基的伸缩振动引起的。这说明 CS38 成功通过自组装的形式整理至棉织物的表面。此外,Cotton-4.5BL 及 Cotton-5BL 的特征衍射峰要略高于 Cotton-2BL 及 Cotton-2.5BL,这说明随着自组装层数的增加,CS38 在棉织物表面的含量在不断的提高。为了进一步验证 CS38 成功地涂层至棉织物表面,对原棉织物以及层层自组装 5 个循环的棉织物的 XPS 能谱进行了测试,其结果如图 2(c) 所示。可以发现,Cotton-5BL 在 399.08 eV 处有明显的氮元素吸收峰,这是由样品表面 CS38 结构中的氨基和季铵盐结构形成的。综上可知,CS38 成功通过层层自组装的形式涂层至棉织物表面。

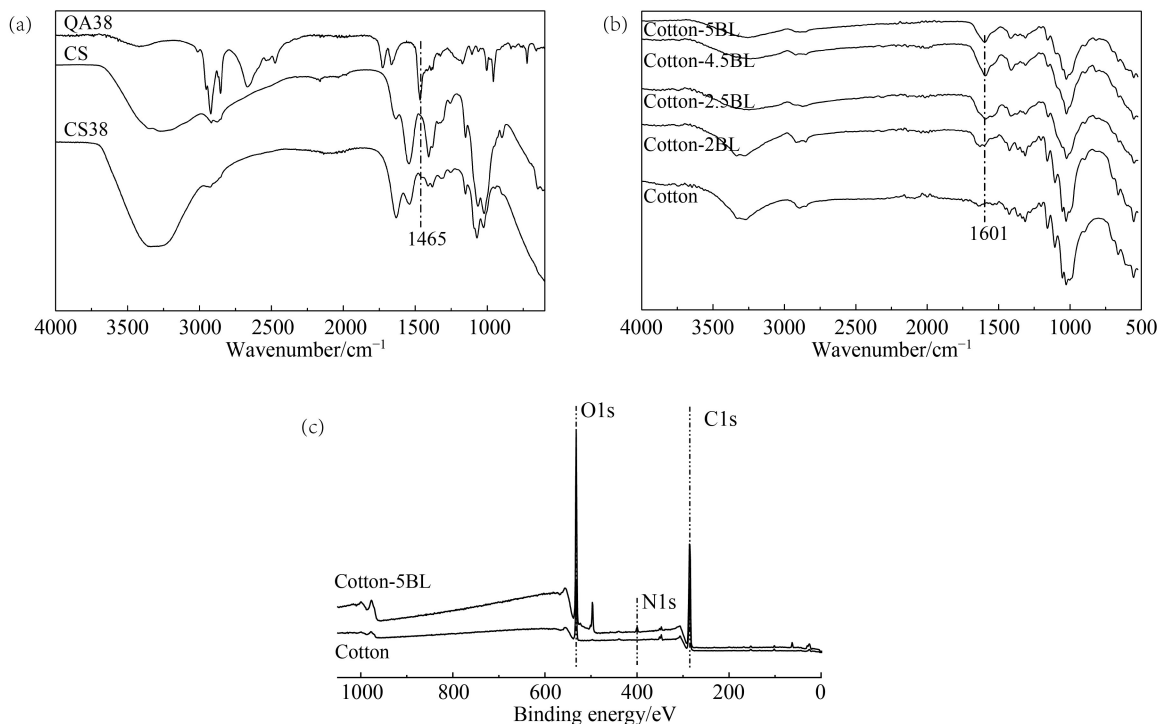


图 2 两性壳聚糖和改性棉织物化学结构分析:(a)QA38,CS 及 CS38 红外光谱;

(b)原棉及自组装棉织物红外光谱;(c)原棉及 5 层自组装棉织物 XPS 能谱

Figure 2 The chemical structure analysis of amphipathy chitosan and modified cotton: (a) FT-IR spectra of QA38, CS and CS38; (b) FT-IR spectra of cotton and modified cotton fabric; (c) XPS spectra of cotton and 5-layer assembled cotton fabric

2.2 改性棉织物的形态结构

原棉织物及自组装棉织物的表面形态结构如图 3 所示。可以发现,原棉织物的棉纤维表面光滑,没有明显的附着物。当棉织物经过层层自组装后,棉纤维表面及棉纤维之间明显多出一层较为粗糙的涂

层,这是由于 CS38 以及海藻酸钠通过自组装形成的膜状结构。考虑到棉织物样品在自组装过程中均通过清水进行冲洗,因此这种显著的膜结构可以进一步说明 CS38 及海藻酸钠成功地组装到棉织物的表面。对比 Cotton-4. 5BL 及 Cotton-2. 5BL 可以发现,Cotton-4. 5BL 的表面自组装膜厚度要较 Cotton-2. 5BL 更粗糙,纤维之间形成的自组装膜结构更加均匀致密。这说明自组装层数与棉织物表面的膜厚度有关,随着层层自组装的层数逐渐上升,其表面的涂层越来越厚,表明棉织物样品被覆盖效果越好。

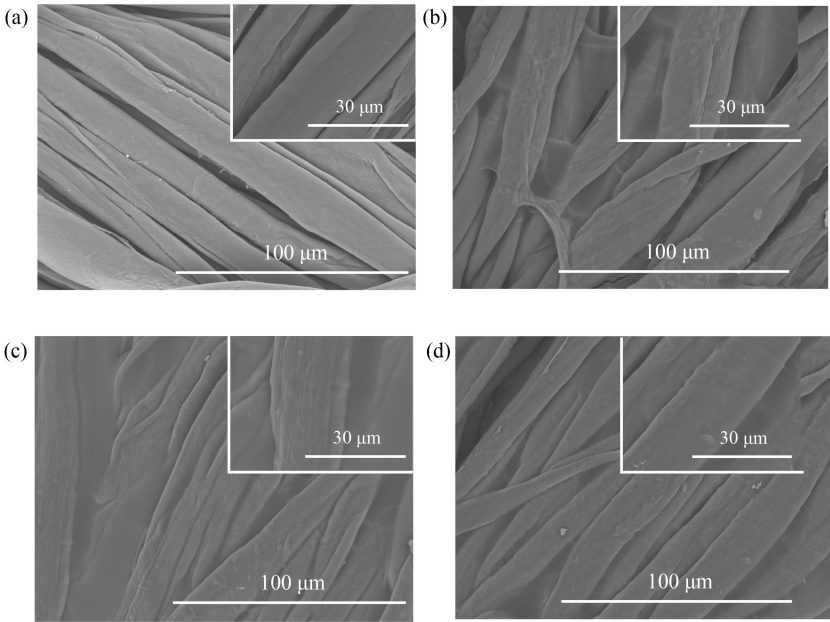


图 3 原棉织物及改性后棉织物扫描电镜图:(a)原棉织物;(b)2. 5 层自组装棉织物;
(c)4. 5 层自组装棉织物;(d)5 层自组装棉织物

Figure 3 SEM images of cotton and modified cotton fabric: (a) cotton; (b) 2. 5-layer assembled cotton;
(c) 4. 5-layer assembled cotton; (d) 5-layer assembled cotton

2.3 改性棉织物的力学性能

整理工艺通常会对棉织物的断裂强力造成一定的损失。因此,对层层自组装织物的断裂强力进行了测试,相关结果如图 4 所示。可以发现,原棉织物的经纬向断裂强力分别为(632±33) N 和(223±21) N。经由层层自组装整理后,棉织物的断裂强力有所下降,Cotton-4. 5BL、Cotton-5BL、Cotton-2BL 及 Cotton-2. 5BL 的经纬向断裂强力分别为(442±13)、(371±24)、(377±24)、(392±14) N 和(173±24)、(153±17)、(162±13)、(145±15) N。原棉织物的断裂强力保留率较传统轧烘焙工艺而言相对较高。这是由于:(1)CS38 及海藻酸钠对棉织物的物化结构影响较少,且在纤维表面自组装形成的薄膜层一定程度上可以增强织物的断裂强力;(2)层层自组装的整体工艺相对温和,对棉织物损伤较小。

2.4 改性棉织物的止血性能

采用凝血指数(BCI)对棉织物样品的止血性能进行表征,相关结果如图 5 所示。可以发现,原棉样品基本不具备止血功能,BCI 高达 80。经由层层自组装后,棉织物的止血性能有着显著提高;Cotton-4. 5BL、Cotton-5BL、Cotton-2BL 及 Cotton-2. 5BL 的 BCI 值均在 25 左右,具有良好的止血性能。CS38 中氨基和季铵盐结构的电正性可以对呈电负性的红细胞形成吸附,诱导红细胞在样品表面聚集,加速血块的形成。此外,可以发现在棉织物表面自组装 2 层后,样品即具备较好的止血性能;自组装最后一层为聚阳离子工艺或聚阴离子工艺对样品的止血效果没有太大影响。图 6 展示了止血测试后样品的 SEM 图。可以发现 Cotton-4. 5BL 样品表面存在大量聚集红细胞,而原棉织物的红细胞数量较少甚至没有,这进一步佐证了 BCI 测试的结论。

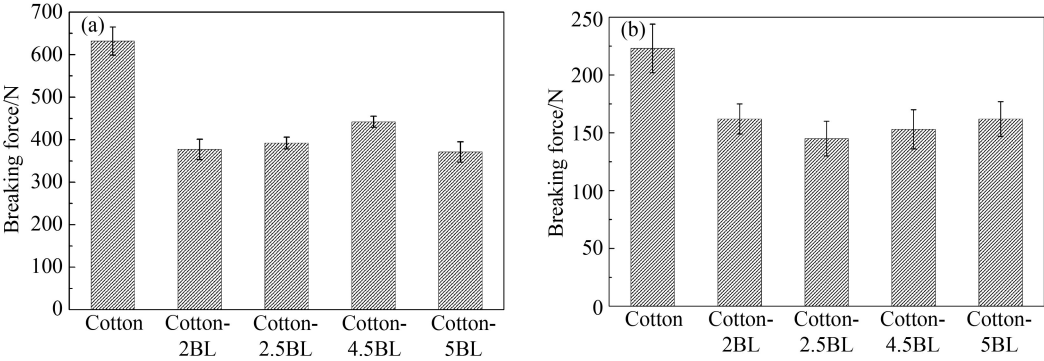


图 4 棉织物及改性棉织物力学性能测试:(a)织物经向强力,(b)织物纬向强力
Figure 4 The mechanical properties of cotton and modified cotton fabric: (a) warp and (b) weft

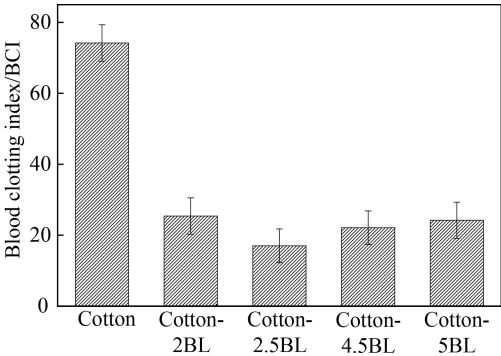


图 5 改性棉织物 BCI 测试
Figure 5 BCI analysis of modified cotton fabric

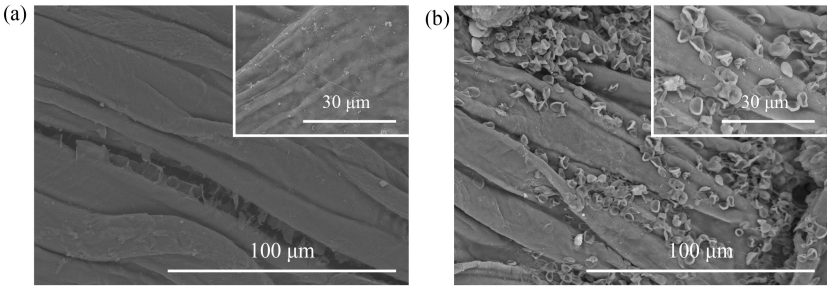


图 6 样品经止血测试后电镜图:(a)原棉织物,(b)4.5 层自组装棉织物
Figure 6 SEM images of sample after hemostatic testing: (a) cotton, (b) 4.5-layer assembled cotton

2.5 改性棉织物的抗菌性能

抗菌性能的高低一直是医用纺织面料的重要性能之一;具备抗菌功能的纺织面料可以在病患的使用过程中避免感染的发生。基于此,实验中采用“三明治”接触法对样品的抗菌性能进行测试;其中,金黄色葡萄球菌的接种浓度为 2.8×10^6 CFU/sample,大肠杆菌 O157:H7 接种浓度为 3.7×10^6 CFU/sample。由表 1 可知,原棉样品在 60 min 的接触时间内存在一定的细菌减少,这是样品在与细菌涡旋分离时,部分细菌粘附在样品表面造成的。当棉织物表面自组装 CS38 后,抗菌性能开始逐步提升。当自组装 2 层时,样品的抗菌性能要略高于原棉织物;而当自组装层数达到 4.5 层时,样品已经具备一定的抗菌性能,分别可在 60 min 接触时间内杀灭 73.21%和 81.08%的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌 O157:H7。

可以发现,样品的抗菌性能与样品表面自组装的层数有直接关联;棉织物自组装层数越多,表面组装的有效抗菌组分 CS38 量就越多,CS38 在棉织物表面的分布及覆盖就更加均匀,样品的抗菌效果就越好。

表 1 样品抗菌性能测试
Table 1 Antibacterial properties testing of each sample

样品	接触时间(min)	金黄色葡萄球菌 ^a		大肠杆菌 O157:H7 ^b	
		抗菌率(%)	对数减少值	抗菌率(%)	对数减少值
Cotton	60	25.11	0.12	31.08	0.16
Cotton-2BL	60	39.29	0.22	21.62	0.11
Cotton-2.5BL	60	46.43	0.27	18.92	0.09
Cotton-5BL	60	69.64	0.52	71.62	0.55
Cotton-4.5BL	5	39.29	0.22	20.27	0.10
	10	55.36	0.35	28.38	0.14
	30	50.00	0.30	56.76	0.36
	60	73.21	0.57	81.08	0.72

^a细菌接种浓度:6.45 logs。^b细菌接种浓度:6.57 logs。

3 结论

本文采用溴丙酸及二甲基正辛胺通过季铵化反应合成了一种新型季铵盐,并通过缩合反应制备了一种水溶性壳聚糖 CS38;通过静电层层自组装的形式制备具有抗菌、止血功能的棉织物。自组装棉织物的强力保留率约为 70%,整理后棉织物仍然具备较好的断裂强力;自组装棉织物较原棉织物的止血性能有较高提升,CS38 的负载可以显著提升棉织物的止血性能,凝血指数(BCI)从 75±8 降低至 25±4。经过 4.5 层自组装后,原棉织物可在 60 min 内杀灭 73.21%的金黄色葡萄球菌和 81.08%的大肠杆菌 O157:H7;织物的抗菌性能随自组装层数有显著的提高。

参考文献:

[1] 秦圆,李红,朱炯霖,李雄伟,马关莹,闫俊. 精细化工, 2021, 38(7): 1386~1392.

[2] 侯跃威,马维,任学宏. 印染, 2020, 46(8): 18~23.

[3] Zhang J J, Chen B, Liu J, Zhu P, Liu Y, Jiang Z M, Dong C H, Lu Z. Cellulose, 2020, 27(12): 7255~7269.

[4] 宋登鹏,周佳艳,朱坤坤,徐卫林,刘欣. 西安工程大学学报, 2020, 34(2): 26~36.

[5] 高雪,李政,巩继贤,李秋瑾,李凤艳,张健飞. 纺织学报, 2020, 41(2): 187~192.

[6] Gao Y, Cranston R. Text Res J, 2008, 78 (1): 60~72.

[7] Saleh S N, Khaffaga M M, Ali N M, Hassan M S, El-Naggar A W M, Rabie A G M. Int J Biol Macromol, 2021, 183 (31): 23~34.

[8] Tania L S, Ali M, Azam M S. J Inorg Organomet P, 2021,31:4065~4076.

[9] Wang L J, Wen X D, Zhang X J, Yuan S T, Xu Q B, Fu F Y, Diao H Y, Liu X D. Cellulose, 2021, 28 (9): 5867~5879.

[10] 高党鸽,赵洲洋,吕斌,马建中. 精细化工, 2021, 38(5): 874~881.

[11] Zhang E L, Zhao X T, Hu J L, Wang R X, Fu S, Qin G W. Bioact Mater, 2021, 6(8): 2569~2612.

[12] Wang M Y, Bi S C, Qin D, Su C, Wang H L, Chen X G. Carbohydr Polym, 2021, 265(1): 117918.

[13] Zhang Z Q, Zhang Y, Zhang S Q, Yao K D, Sun Y Q, Liu Y, Wang X Z, Huang W M. Inorg Chem Commun, 2021, 127: 108484.

[14] Li Z S, Cheng J, Yang X X, Liu H, Xu X, Ma L, Shang S B, Song Z Q. Int J Biol Macromol, 2020, 150 (1): 1~8.

[15] Zhang S B, Yang X H, Tang B, Yuan L J, Wang K, Liu X Y, Zhu X L, Li J N, Ge Z C, Chen S G. Chem Eng J, 2018, 336 (15): 123~132.

- [16] Zhang S M, Li L, Ren X H, Huang T S. *Int J Biol Macromol*, 2020, 161 (15): 1070~1078.
- [17] Lv C L, Li L L, Jiao Z X, Yan H H, Wang Z L, Wu Z X, Guo M, Wang Y, Zhang P B. *Bioact Mater*, 2021, 6(8): 2346~2359.
- [18] Zhou L, Zheng H, Liu Z X, Wang S Q, Liu Z, Chen F, Zhang H P, Kong J, Zhou F T, Zhang Q Y. *ACS Nano*, 2021, 15(2): 2468~2480.
- [19] Li T T, Lou C W, Chen A P, Lee M C, Ho T F, Chen Y S, Jia H. *Materials*, 2016, 9(9): 793.
- [20] Liu G Y, Xiang J, Xia Q F, Li K J, Yan H, Yu L. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(20):9666~9678.
- [21] Wang Y F, Yin M L, Li Z G, Liu Y, Ren X H, Huang T S. *Colloid Surface B*, 2018, 165 (1): 199~206.
- [22] Zhang S M, Demir B, Ren X H, Worley S D, Broughton R M, Huang T S. *J Appl Polym Sci*, 2019, 136 (16): 47426.
- [23] Yin M L, Lin X H, Ren T, Li Z G, Ren X H, Huang T S. *Int J Biol Macromol*, 2018, 120: 992~998.
- [24] 魏亚辉, 肖洪涛. 数字印刷, 2021, (1): 65~70.
- [25] 王先津, 代元坤, 苑志磊, 贺继东. 化学与生物工程, 2018, 35(7): 42~46.

Study on the Preparation and Properties of Water-soluble Chitosan Modified Cotton Fabric *via* Layer-by-layer Self-assembly Process

WANG Ying-feng^{*}, ZHANG Meng-fan, YIN Mao-li, TAO Yang, ZHANG Wen-ya,
XIA Yu-ting, ZHU Yu-han

(*School of Textiles and Garment, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China*)

Abstract: In this work, one kind of novel quaternary ammonium salt was synthesized, and used to prepare the water-soluble chitosan (CS38) *via* condensation reaction. Layer-by-layer self-assembly process were used to prepare the antimicrobial and hemostatic cotton fabric. The physical and chemical structures of the modified cotton fabric were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). It was found that the warp and weft breaking force retention rate of modified cotton was about 70%. The sample still showed good breaking force properties even after modification. The addition of water-soluble chitosan enhanced the hemostatic and antimicrobial properties of original cotton significantly. The bleeding clotting index (BCI) of modified sample was decreased from 75 ± 8 to 25 ± 4 . This modified cotton fabric expressed good antimicrobial properties and inactivated 81.08% and 73.21% of *E. coli* O157 : H7 and *S. aureus* with 6.57 and 6.45 logs reductions within 60 min of contact, respectively. The antimicrobial properties of modified sample were increased significantly with the addition of self-assembly layers.

Key words: Quaternary ammonium salt; Layer-by-layer self-assembly; Chitosan; Hemostatic; Antimicrobial