



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03128040.4

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1217059C

[22] 申请日 2003.5.22 [21] 申请号 03128040.4

[71] 专利权人 傅敏恭

地址 330047 江西省南昌市南京东路 235 号  
南昌大学北区化学系

[72] 发明人 傅敏恭 朱为英 傅雪

审查员 宋琳

[74] 专利代理机构 江西省专利事务所

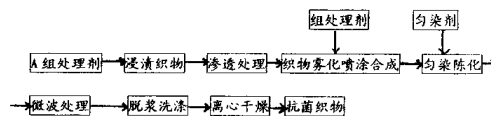
代理人 杨志宇 李柯

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称 纳米银系抗菌织物的制备工艺及应用

[57] 摘要

本发明涉及一种抗菌织物的制备工艺及应用，尤其是一种纳米银系抗菌织物的制备工艺及应用用于制备口罩、乳罩、手套、袜子、衣服等织物产品。本发明制备工艺，包括织物处理剂配制，织物浸渍，渗透挤压，雾化合成，常规织物后处理工序，织物处理剂配方分为 A、B 两组，A 组为 0.01 - 1.0M AgNO<sub>3</sub> 0.5 - 5M 乙醇或 0.01 - 0.1M 的 EDTA；B 组为 0.1 - 4M 的纳米银生成剂，A 组处理剂浸渍织物，渗透处理后，再用 B 组处理剂对织物雾化喷涂进行合成。采用该制备工艺，纳米银系物质能与织物很好的结合，其牢固性和稳定性更理想。本发明还提供一种浅色的纳米银系抗菌织物的制备工艺。



- 1、一种纳米银系抗菌织物的制备工艺，包括织物处理剂配制，织物浸渍，渗透挤压，雾化合成，常规织物后处理工序，其特征在于：织物处理剂配方分为A、B两组，A组为0.01—1.0M  $\text{AgNO}_3$ ，0.5—5M 乙醇或0.01—0.1M的EDTA；B组为0.1—4M的纳米银生成剂，A组处理剂浸渍织物，渗透处理后，再用B组处理剂对织物雾化喷涂进行合成；B组处理剂的纳米银生成剂可选用使Ag及 $\text{Ag}_2\text{O}$ 沉淀的还原剂，络合剂中的一类或两类。
- 2、根据权利要求1所述的纳米银系抗菌织物的制备工艺，其特征在于：常规织物后处理工序为：取雾化合成后的织物，匀染陈化，微波处理，脱浆洗涤，离心干燥得到抗菌织物。
- 3、根据权利要求2所述的纳米银系抗菌织物的制备工艺，其特征在于：匀染陈化工序中，将织物放在含0.1—0.5M的匀染剂的溶液中匀染陈化。
- 4、根据权利要求3所述的纳米银系抗菌织物的制备工艺，其特征在于：匀染工序选用脂肪酸聚氧乙烯醚或十二烷基酚聚氧乙烯醚作为匀染剂。
- 5、根据权利要求1所述的纳米银系抗菌织物的制备工艺，其特征在于：A组处理剂中还加入0.01—0.5M促渗剂。
- 6、根据权利要求5所述的纳米银系抗菌织物的制备工艺，其特征在于：促渗剂选用脂肪酸环氧乙烷或磺化琥珀酸二辛酯钠盐。
- 7、根据权利要求1所述的纳米银系抗菌织物的制备工艺，其特征在于：B组处理剂选用B1、B2、B3中任意一组，B1处理剂为：0.05—4M葡萄糖或抗坏血酸或水合肼或次亚磷酸钠，0.5—6M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ；  
B2处理剂为：0.1—2M  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ，0.5—6M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ；  
B3处理剂为：0.1—1M季铵盐，0.5—6M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ；  
其中季铵盐为十二烷基二甲基苄基氯化铵，双十八烷基二甲基氯化铵，十六烷基三甲基溴化铵。
- 8、如权利要求1所述的制备工艺制备的织物用于生产抗菌口罩，医用工作服，防化服，乳罩、手套、帽子、袜子、内衣，尿布和日用卫生品。

## 纳米银系抗菌织物的制备工艺及应用

### 技术领域

本发明涉及一种抗菌织物的制备工艺及应用，尤其是一种纳米银系抗菌织物的制备工艺及应用用于制备口罩、乳罩、手套、袜子、衣服等织物产品。

### 背景技术

目前无机抗菌剂能够有效地抑制对人体健康和生活环境有害的细菌和真菌、霉菌的生长，保持环境的清洁卫生。相对于有机抗菌剂而言，无机抗菌在抗菌功能和广谱性，长效性，稳定性，耐候性，特别是耐热和耐光性，以及耐药性、安全性等各个方面都有更佳的表现，在无机抗菌剂中又是以银为代表的抗菌剂占有绝对的优势，银及其化合物在与水接触后，释放出 50PPb 的  $Ag^+$  离子就对大肠杆菌有明显的杀伤力。银系抗菌剂可以广泛地应用在多个工业领域，例如涂料，塑料和陶瓷等领域都有抗菌产品，其中抗菌织物也受到人们关注。

现有的纳米抗菌恤衫有的采用银抗菌剂与粘合剂，有机硅，柔软剂等浸渍，脱液及高温处理而成。现有技术中采用有机硅处理存在保存运输，以及生产环境困难等问题，采用有机硅，往往需要高温处理。反应条件苛刻。

有的采用复合型  $Ag+Ag_2O$  防集聚纳米银抗菌非织造布及工业化生产，其试剂 A 为  $AgNO_3$  碱性溶液，试剂 B 为葡萄糖或抗坏血酸乙醇溶液。试剂 A 与试剂 B 混合数十分钟后生成  $Ag+Ag_2O$  微粒，再经雾化技术，计量地喷到非织造布上，再进入反应釜处理。使用反应釜，设备投资大，工艺复杂。而先生成  $Ag+Ag_2O$  纳米微粒后再喷洒到织物上，存在吸附牢固性较差以及易脱色的问题，故需反应釜进行特殊物理处理，但仍然无法解决牢固性较差以及易脱色稳定性不理想的问题。由于银化合物通常不稳定，在空气中易被氧化成深褐色或黑色，现有技术中大多只能处理深色织物，这样银的变色才不明显，现有技术采用先得到纳米银化合物，再处理织物的工艺，因脱色、牢固性和稳定性不理想等原因不能处理浅灰，纯白的织物，使得既需要抗菌，又需要美观的织物的应用受到限制。例如口罩，医用工作服等不宜使用深色织物，现在就没有理想的浅色的纳米银系抗菌口罩，医用工作服。

### 发明内容

本发明的目的在于提供一种纳米银系抗菌织物的制备工艺及应用,采用该制备工艺,纳米银系物质能与织物很好的结合,其牢固性和稳定性更理想。

本发明的另一目的在于提供一种浅色的纳米银系抗菌织物的制备工艺。

本发明的技术方案为:

一种纳米银系抗菌织物的制备工艺,包括织物处理剂配制,织物浸渍,渗透挤压,雾化合成,常规织物后处理工序,织物处理剂配方分为A、B两组,A组为0.01—1.0M  $\text{AgNO}_3$ , 0.5—5M 乙醇或0.01—0.1M的EDTA; B组为0.1—4M的纳米银生成剂,A组处理剂浸渍织物,渗透处理后,再用B组处理剂对织物雾化喷涂进行合成。

B组处理剂可选用使Ag及 $\text{Ag}_2\text{O}$ 沉淀的还原剂,络合剂中的一类或两类。

常规织物后处理工序为:取雾化合成后的织物,匀染陈化,微波处理,脱浆洗涤,离心干燥得到抗菌织物。

匀染陈化工序中,将织物放在含0.1—0.5M的匀染剂的溶液中匀染陈化。

匀染工序选用脂肪酸聚氧乙烯醚或十二烷基酚聚氧乙烯醚作为匀染剂。

A组处理剂中还加入0.01—0.5M促渗剂。

促渗剂选用脂肪酸环氧乙烷或磺化琥珀酸二辛酯钠盐。

B组处理剂选用B1、B2、B3中任意一组,B1处理剂为:0.05—4M葡萄糖或抗坏血酸或水合肼或次亚磷酸钠,0.5—6M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ; B2处理剂为:0.1—2M  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 0.5—6M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ; B3处理剂为:0.1—1M季铵盐,0.5—6M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ;其中季铵盐为十二烷基二甲基苄基氯化铵,双十八烷基二甲基氯化铵,十六烷基三甲基溴化铵。

上述的制备工艺制备的织物。

上述的织物用于生产抗菌口罩,医用工作服,防化服,乳罩、手套、帽子、袜子、内衣,尿布和日用卫生品。

本发明的原理与优点在于:

本发明的制备工艺,生产流程中的化学合成反应是直接织物表面以及织物纤维素孔隙内部发生的,具体是在雾化时完成的,这与传统工艺中A、B两组处理剂先反应生成纳米银化合物,再用含纳米银化合物的溶液喷洒到织物的方式不同,传统方式织物与纳米银化合物的结合多体现在织物纤维物理包容驻留纳米微粒,其牢固性和稳定性略有欠缺,多次洗涤和揉搓后纳米微粒有一定的损耗。本发明的制备工艺先让A组处理剂浸渍织物,渗透处理后,A组处理

剂充分浸渍在织物中，再用 B 处理剂对织物雾化喷涂，A，B 两大类物质在织物上反应生成纳米微粒，B 处理剂也和纳米微粒一起与织物发生复杂的化学反应，最终使得纳米微粒与织物即有物理又有化学结合，其结合的牢固性和稳定性更理想。

A 组处理剂以  $\text{AgNO}_3$  为主，B 组处理剂以与  $\text{AgNO}_3$  反应得到纳米银的常规生成剂为主，例如葡萄糖或抗坏血酸或水合肼或次亚磷酸钠等还原性物质易与  $\text{AgNO}_3$  在碱性条件下反应析出纳米微粒；或  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  银沉淀剂、季铵盐等银络合剂在碱性条件下反应析出纳米微粒。本发明涉及的纳米银系抗菌化合物包括  $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{AgVO}_3$ 、季铵盐螯合银等的纳米微粒，本发明的产品可以用于医疗，保健，日用卫生等多种终极商品包括口罩、乳罩、帽子、袜子、手套、内衣和日用卫生等织物。

A 组处理剂采用乙醇，在有机相中易得到纳米微粒，EDTA 络合能力强，易形成稳定的银纳米微粒；选用脂肪酸环氧乙烷或磺化琥珀酸二辛酯钠盐等促渗剂，有助于  $\text{AgNO}_3$  渗透到织物中，对最终的牢固度有益处。匀染工序中选用脂肪酸聚乙烯醚或十二烷基酚聚氧乙烯醚等作为匀染剂，对织物的颜色均匀度有益处。且经数十次洗涤也不褪色。

本发明可提供纳米银系抗菌织物，用于生产口罩、乳罩、手套、帽子、袜子、内衣和日用卫生等抗菌产品。

本发明得到的名种纳米银材料可用于涂料，塑料，陶瓷等抗菌工业品。所述的纺织品材料为棉布，纱布及湿性很强的儿童尿布，也可以是棉麻与合成纤维混合使用的非织造布。

本发明制备工艺，包括织物处理剂配制，织物浸渍，渗透，雾化合成，常规织物后处理工序，例如匀染陈化，微波处理，脱浆洗涤，离心干燥得到抗菌织物等步骤全部工艺过程可以机械化下进行。

季铵盐螯合银特别适合浅色织物。本发明提供的季铵盐螯合银抗菌织物及其生产工艺，生产的纺织品的颜色为白色或浅灰色，填补了空白。对于口罩，医用工作服等不宜使用深色织物，采用本发明的方案较理想。

所述的纳米银系抗菌织物的工业化生产工艺及供生产工艺的化学合成试剂的配方可选下列：

1、纳米  $\text{Ag}_2\text{O}$  抗菌织物的试剂配方为：

试剂 A: 0.01—1.0M  $\text{AgNO}_3$ ，最佳的浓度为 0.1—0.5M，0.5—3M 乙醇或者 0.01—0.1MEDTA，0.01—0.5M 促渗剂。

试剂 B: 0.05—4M 葡萄糖或抗坏血酸或水合肼或次亚磷酸钠等, 0.5—6M $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 。

匀染陈化试剂: 匀染剂 0.01—0.5M

2、纳米  $\text{AgVO}_3$  抗菌织物的试剂配方为:

试剂 A: 0.01—1.0 $\text{AgNO}_3$ , 0.5—2M 乙醇或 0.01—0.1M 的 EDTA, 0.01—0.5M 促渗剂。

试剂 B: 0.1—2M $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 0.5M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 。

匀染陈化试剂: 0.01—0.5M 匀染剂

3、纳米季铵盐螯合银

试剂 A: 0.01—1.0M $\text{AgNO}_3$ , 0.5—2M 乙醇或 0.01—0.1M 的 EDTA, 0.01—0.5M 促渗剂。

试剂 B: 0.1—2M 季铵盐, 0.5—3 $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$

匀染陈化试剂: 0.01—0.5M 匀染剂

所述的季铵盐有十二烷基二甲基苄基氯化铵, 双十八烷基二甲基氯化铵, 十六烷基三甲基溴化铵等。

所述促渗剂有促渗剂 JFC, 快速促渗剂 T, 快速促渗剂 S 等。

所述匀染剂有匀染剂 102, 匀染剂 OP, 匀染剂 TX-10, 匀染剂 DC, 匀染剂 TAN, 匀染剂 S, 匀染剂 AN 等。

本发明的银系抗菌织物具有下列优越的特殊功能也就是抗菌的广谱性长效性, 亲水情, 耐候性和缓释性特殊功能。

以下通过具体实施例来进一步说明本发明, 但实施例仅用于说明并不能限制本发明范围。

#### 附图说明

图 1 为抑菌圈试验图;

图 2、3 为纳米微粒电镜放大图;

图 4 为本发明的工艺流程示意图。

#### 具体实施方式

实施例 1:

A 组处理剂: 0.1M  $\text{AgNO}_3$ 、1.0M 乙醇, 0.2M 促渗剂脂肪酸环氧乙烷, 加入去离子水到体积为 1 升。

B 组处理剂: 4M 葡萄糖, 2M 的  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ , 加入去离子水到体积为 2 升。

将一定面积的纱布浸渍到 A 组处理剂中, 渗透处理, 使 Ag 离子均匀的吸

附在纤维孔隙中及其表面，置 10 分钟后，压干纱布，用 B 组处理剂雾化喷渍进行化学合成反应，将纱布连同剩余喷渍液一起放到 0.1M 的匀染剂脂肪酸聚氧乙烯醚溶液中进行匀染陈化，微波处理，至纱布呈棕黄色、脱浆、洗涤，离心，干燥即得到纳米微粒  $\text{Ag}_2\text{O}$  抗菌纱布，按照常规技术进一步可制纳米  $\text{Ag}_2\text{O}$  抗菌口罩。

#### 实施例 2:

A 组处理剂: 0.3M 的  $\text{AgNO}_3$ , 1.5M 乙醇, 0.1M 促渗剂磺化琥珀酸二辛酯钠盐, 加入去离子水到体积为 1 升。

B 组处理剂: 3M 抗坏血酸还原剂, 1M 的  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  加入去离子水到体积为 2 升。

将一定面积的棉布浸渍到 A 组处理剂中, 渗透处理使  $\text{Ag}^+$  离子充分吸附在纤维孔隙中及其表面, 静置 15 分钟后, 压干棉布, 用 B 组处理剂雾化喷渍进行化学合成反应, 将棉布连同剩余喷渍液一起放在 0.2M 匀染剂十二烷基酚聚氧乙烯醚溶液中进行匀染陈化, 微波处理, 棉布呈棕黄色, 脱浆洗涤, 离心, 干燥, 即得到纳米  $\text{Ag}_2\text{O}$  抗菌棉布, 进一步制成抗菌内衣。

#### 实施例 3

A 组处理剂: 0.05 M 的  $\text{AgNO}_3$ , 0.1M 的 EDTA, 0.05M 快速促渗剂 JFC, 加入去离子水到体积为 1 升。

B 组处理剂: 1M 水合肼, 0.5M 的  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ , 0.1M 的 NaOH 加入去离子水到体积为 2 升。

将一定面积的吸水布浸渍到 A 组处理剂中, 渗透处理使  $\text{Ag}^+$  离子充分吸附在纤维孔隙中及其表面, 静置 15 分钟后, 压干吸水布, 用 B 组处理剂雾化喷渍进行化学合成反应, 将吸水布连同剩余喷渍液一起放在 0.1M 匀染剂 OP 溶液中进行匀染陈化, 微波处理, 吸水布呈棕黄色, 脱浆洗涤, 离心, 干燥, 得到纳米  $\text{Ag}_2\text{O}$  抗菌吸湿布, 进一步制成抗菌湿巾。

#### 实施例 4

A 组处理剂: 0.1M 的  $\text{AgNO}_3$ , 2M 乙醇, 0.1 促渗剂磺化琥珀酸二辛酯钠盐, 加入去离子水到体积为 1 升。

B 组处理剂: 0.2M 的  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 1M 的  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ , 加入去离子水到体积为 2 升。

将一定面积的纱布浸渍到 A 组处理剂中, 渗透处理使  $\text{Ag}^+$  离子充分吸附在纤维孔隙中及其表面, 静置 15 分钟后, 压干吸水布, 用 B 组处理剂雾化喷渍进行化学合成反应, 将吸水布连同剩余喷渍液一起放在 0.1M 匀染剂 TAN 溶液中进行匀染陈化, 纱布呈蛋黄色或绿黄色, 脱浆洗涤离心, 干燥得到纳米  $\text{AgVO}_3$

抗菌纱布，进一步按照常规制成纳米  $\text{AgVO}_3$  抗菌口罩。

#### 实施例 5

A 组处理剂：0.3M 的  $\text{AgNO}_3$ ，0.05 的 EDTA，0.2M 促渗剂磺化琥珀酸二辛酯钠盐，加入去离子水到体积为 1 升。

B 组处理剂：0.6M 的  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ，3M 的  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ，加去离子水到体积为 2 升。

将一定面积的滤布浸渍到 A 组处理剂中，渗透处理，使  $\text{Ag}^+$  离子充分吸附在纤维孔隙中及其表面，静置 20 分钟，压干滤布，用 B 组处理剂雾化喷渍进行化学合成反应，将纱布连同喷渍液一同放到 0.1M 匀染剂 S 溶液中进行匀染陈化，滤布呈蛋黄色或绿黄色，脱浆，洗涤，离心，干燥得到纳米  $\text{AgVO}_3$  抗菌滤布。按照常规方法制成抗菌手套。

#### 实施例 6

A 组处理剂：0.2M 的  $\text{AgNO}_3$ ，1M 乙醇，0.2M 促渗剂磺化琥珀酸二辛酯钠盐，加入去离子水到体积为 1 升。

B 组处理剂：0.6M 十二烷基二甲基苄基氯化铵，1.0M 的  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ，加去离子水到体积为 2 升。

将一定面积的纱布浸渍到 A 组处理剂中，渗透处理，使  $\text{Ag}^+$  离子立分地吸附在纤维孔隙中及其表面静置 10 分钟，压干纱布，用 B 组处理剂组处理剂雾化喷渍进行化学合成反应，将吸水布连同剩余喷渍液一起放在 0.1M 匀染剂 TX-10 溶液中进行匀染陈化，脱浆，洗涤，离心，干燥得到纳米中进行匀染陈化、纱布呈成灰色或白色，脱浆，洗涤，离心干燥得到纳米季铵银盐抗菌纱布。按照常规方法制成抗菌口罩。

#### 实施例 7

A 组处理剂：0.1M 的  $\text{AgNO}_3$ ，0.5M 乙醇，0.2M 促渗剂磺化琥珀酸二辛酯钠盐，加入去离子水到体积为 1 升。

B 组处理剂：0.4M 双十八烷基二甲氯化铵 (DODMAC)，0.5M 的  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ，加去离子水到体积为 2 升。

将一定面积的布浸渍到 A 组处理剂中，渗透处理，使  $\text{Ag}^+$  离子立分地吸附在纤维孔隙中及其表面静置 10 分钟，压干纱布，用 B 组处理剂雾化喷渍进行化学合成反应，将吸水布连同剩余喷渍液一起放在 0.1M 匀染剂 DC 溶液中进行匀染陈化，脱浆，洗涤，离心，干燥得到纳米中进行匀染陈化、纱布呈成灰色或白色，脱浆，洗涤，离心干燥得到纳米季铵银盐抗菌布。按照常规方法制成抗菌医用服。

目前的生产工艺都是用织物直接浸渍到含有纳米微粒的悬浊液中，所以普遍存在织物吸时纳米微粒不牢固，比较容易洗掉，而且产品色彩不匀，不鲜艳，抗菌性能较差的缺点。

本发明的工艺是先将织物浸渍到 A 组处理剂中，使  $\text{Ag}^+$  扩散到纤维孔隙中，同时在浸渍液中添加促渗剂以增强  $\text{Ag}^+$  的渗透作用和纤维的吸附，使  $\text{Ag}^+$  牢固地吸附在纤维孔隙中以及表面，B 处理剂除了包括与  $\text{Ag}^+$  化合的还原剂沉淀剂或螯合剂等还有一定量的  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ，使之呈弱碱性有利于 Ag 系纳米微粒的合成反应，复合剂 B 采用雾化喷渍的方法，然后织物和喷渍液一同放在含一定浓度的匀染剂溶液中匀染陈化并进行物理的例如挤压滚处理、脱浆、洗涤，离心，干燥得到银系抗菌织物。脱浆中包含有银系纳米微粒，因此将脱浆悬浊液经超声波处理后，再经高速离心，洗涤、真空干燥回收得到粒径小，分布窄的优质纳米微粒。

实施例 8、一种纳米银系抗菌织物的制备工艺，包括织物处理剂配制，织物浸渍，渗透挤压，雾化合成，常规织物后处理工序，织物处理剂配方分为 A、B 两组，A 组为 0.01—1.0M  $\text{AgNO}_3$ ，0.5—5M 乙醇或 0.01—0.1M 的 EDTA；B 组为 0.1—4M 的纳米银生成剂，A 组处理剂浸渍织物，渗透处理后，再用 B 组处理剂对织物雾化喷涂进行合成。

实施例 9、纳米银系抗菌织物的制备工艺，B 组处理剂可选用使 Ag 及  $\text{Ag}_2\text{O}$  沉淀的还原剂，络合剂中的一类或两类。其余同实施例 8。

实施例 10、纳米银系抗菌织物的制备工艺，常规织物后处理工序为：取雾化合成后的织物，匀染陈化，微波处理，脱浆洗涤，离心干燥得到抗菌织物。其余同实施例 8。

实施例 11、纳米银系抗菌织物的制备工艺，匀染陈化工序中，将织物放在含 0.1—0.5M 的匀染剂的溶液中匀染陈化。其余同实施例 8。

实施例 12、纳米银系抗菌织物的制备工艺，匀染工序选用脂肪酸聚氧乙烯醚或十二烷基酚聚氧乙烯醚作为匀染剂。其余同实施例 8。

实施例 13、纳米银系抗菌织物的制备工艺，A 组处理剂中还加入 0.01—0.5M 促渗剂。促渗剂选用脂肪酸环氧乙烷或磺化琥珀酸二辛酯钠盐。其余同实施例 8。

实施例 14、根据权利要求 1 所述的纳米银系抗菌织物的制备工艺，B 组处理剂选用 B1、B2、B3 中任意一组，B1 处理剂为：0.05—4M 葡萄糖或抗坏血酸或水合肼或次亚磷酸钠，0.5—6M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ；

B2 处理剂为：0.1—2M  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ，0.5—6M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ；

B3 处理剂为：0.1—1M 季铵盐，0.5—6M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ；

其中季铵盐为十二烷基二甲基苄基氯化铵，双十八烷基二甲基氯化铵，十六烷基三甲基溴化铵。

其余同实施例 8。

实施例 15、上述实施例所述的制备工艺制备的织物。

实施例 16、上述实施例所述的织物用于生产抗菌口罩，医用工作服，防化服，乳罩、手套、帽子、袜子、内衣，尿布和日用卫生品。

#### 实施例 17

A 组处理剂：0.01M  $\text{AgNO}_3$ 、5M M 乙醇，0.01M 促渗剂脂肪酸环氧乙烷，加入去离子水到体积为 1 升。

B 组处理剂：4M 次亚磷酸钠，6M 的  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ，加入去离子水到体积为 2 升。

将一定面积的纱布浸渍到 A 组处理剂中，渗透处理，使 Ag 离子均匀的吸附在纤维孔隙中及其表面，置 10 分钟后，压干纱布，用 B 组处理剂雾化喷渍进行化学合成反应，将纱布连同剩余喷渍液一起放到 0.5M 的匀染剂脂肪酸聚氧乙烯醚溶液中进行匀染陈化，微波处理，至纱布呈棕黄色、脱浆、洗涤，离心，干燥即得到纳米微粒  $\text{Ag}_2\text{O}$  抗菌纱布，按照常规技术进一步可制纳米  $\text{Ag}_2\text{O}$  抗菌口罩。

#### 实施例 18

A 组处理剂：1M  $\text{AgNO}_3$ 、0.5 M 乙醇，0.5M 促渗剂脂肪酸环氧乙烷，加入去离子水到体积为 1 升。

B 组处理剂：0.1M 次亚磷酸钠，0.5M 的  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ，加入去离子水到体积为 2 升。

将一定面积的纱布浸渍到 A 组处理剂中，渗透处理，使 Ag 离子均匀的吸附在纤维孔隙中及其表面，置 10 分钟后，压干纱布，用 B 组处理剂雾化喷渍进行化学合成反应，将纱布连同剩余喷渍液一起放到 0.1M 的匀染剂脂肪酸聚氧乙烯醚溶液中进行匀染陈化，微波处理，至纱布呈棕黄色、脱浆、洗涤，离心，干燥即得到纳米微粒  $\text{Ag}_2\text{O}$  抗菌纱布，按照常规技术进一步可制纳米  $\text{Ag}_2\text{O}$  抗菌口罩。

#### 实施例 19

B 处理剂选择下列任意一组，其余同实施例 18；

B1 处理剂为：0.05 葡萄糖或抗坏血酸或水合肼或次亚磷酸钠，0.5M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ；

B2 处理剂为：0.1 M  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ，0.9M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ；

B3 处理剂为：0.1M 双十八烷基二甲基氯化铵，6M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ；

B4 处理剂为：4M 葡萄糖或抗坏血酸或水合肼或次亚磷酸钠，2M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ；

B5 处理剂为：2M  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ，4M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ；

B6 处理剂为：1M 十二烷基二甲基苄基氯化铵，0.5M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ；

B7 处理剂为：3M 葡萄糖或抗坏血酸或水合肼或次亚磷酸钠，3M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ；

B8 处理剂为：0.9M  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ，0.5M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ；

B9 处理剂为：1M 十六烷基三甲基溴化铵，6M  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ；

### 实施例 20

本发明对织物进行抗菌整理，整理后增重 0.05—1.2%之间，证明有银系物质被吸附在织物上。

以纱布为例抗菌效果为：

(1) 取实施例 1 工艺所得  $10 \times 10\text{cm}$  的抗菌纱布，置于 500ml，PH=7 的去离子水中浸泡，每 24h 换水一次，连续浸泡 50 天，纱布不褪色，抗菌效果无明显变化。

(2) 取实施例 1 工艺所得  $20 \times 20\text{cm}$  抗菌纱布块，每次用肥皂手搓 10 次，清水漂洗 20 次，抑菌性能无明显变化。

(3) 酸碱性的影响，取实施例 1 工艺所得  $10 \times 10\text{cm}$  的抗菌纱布 A；以及按常规方法将纱布泡在  $\text{Ag}+\text{Ag}_2\text{O}$  纳米微粒的悬浮液再整理后的抗菌纱布 B，进行酸碱溶液的纳米银损耗试验，每次将纱布烘干后称重，见下表 1：

	PH10 溶液			PH4 溶液		
	12h	24h	48h	12h	24h	48h
抗菌纱布 A	无 明 显 变 化	4.5% 降 低	8.9% 降 低	降低 1 —2%	降低 5.3 —8.1%	降低 10.2 —15.3%
抗菌纱布 B	1—2% 的 降 低	8.3 — 9%降低	降低 9.2 — 10.5%	降低 8.6 — 10.8%	降 低 16.2 — 18.1%	降低 30% 以上

由于纳米银特别是单质银和  $\text{Ag}_2\text{O}$  在酸性溶液中，其降解较快，所以酸性处理后的抗菌纱布 B 的抗菌功能明显的降低。

该实验证明相对常规方法，采用本发明工艺，纳米颗粒的吸附更稳定。不易损耗。

#### (4) 抗细菌试验——抑菌圈试验

细菌在培养基中，能够迅速生长，但由于纳米银系抗菌纱布有较强的抗菌能力，细菌在样品的周围很难生长因此在纱布周围会出现一个明显的细菌抑止圈。具体可见图 1。在照片 1 中最外围黄绿色的为菌生长圈，中间白色圈为不生长菌的抑菌圈，最内层为抗菌纱布。左边的为实施例 5 工艺所得的抗菌  $\text{AgVO}_3$  纳米黄色布，右边的为实施例 1 工艺所得的抗菌  $\text{Ag}+\text{Ag}_2\text{O}$  纳米黑色布。

#### (5) 抑菌圈——时间效果实验

取实施例 3 工艺所得的抗菌布进行实验，抗均性能由抑菌圈的大小来评价，抑菌圈的直径越大，表明抗菌纱布的抗菌效果越好，反之则效果越差，普通纱布不仅没有抑菌圈而且培养时间较长时纱布表面都会有细菌。

表 2 是抑菌圈试验数据：

样品	抑菌圈直径/mm			
	24h	48h	72h	30 天
Ag 系抗菌 纱布	15—20.2	15—20.2	15—20.2	14—19.6

细菌营养琼脂培养基：

成分：蒸馏水（去离子水）1000ml，蛋白质 10g，牛肉膏 3g，琼脂 20g，氯化钠 15g。

制法：先将蒸馏水与琼脂加热，充分溶解后，再加入蛋白质，牛肉膏和氯化钠，并调到 PH7.4，高压灭菌后备用细菌有：金色葡萄球菌，化浓性链球菌，枯草杆菌，大肠杆菌，含珠菌。不同菌种的抑菌圈直径范围有一定区别，但其抑菌圈范围在表 2 所描述的范围之内。

#### (5) 抗霉菌试验

平板检测法：

混合孢子悬浮液的制作：将黑曲霉、青霉，绿色木霉，上芽短梗霉 4 个霉菌分别转接于 4 支试管中，培养 15 天，然后分别加入 5ml 无菌水，并加含有 0.01% 的无杀菌作用的润湿剂，制成孢子悬浮液，再将 4 种孢子悬液混合均匀，然后用玻棒在马玲茹琼脂培养基平板表面涂一定量的混合孢子悬液，最后将实施例 4 工艺所得的 1—1.5cm 的抗菌布贴在平板的中央，在  $30^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 90% 的条件下培养，观察菌落的生长情况，培 15 天后，抗菌布表面未见霉菌生长，四周则长满霉菌。

(6) 老化试验，由于银离子化学性质比较活泼，对热和光敏感，特别是经紫外线射照后容易还原为黑色的单质银，从而影响抗菌织物的性能。

将实施例6工艺所得的浅色抗菌布,长10cm,宽10cm数块,放在350nm20W紫外线距离0.5米,温度40°C条件下照射2h,再放在40°C湿度90%的气氛下2h,连续循环三次,对纱布进行色差变化观察,根据色差计测定试验前后纱布的色彩:

试验前的色彩分别以 L0、a0 和 b0 表示,紫外光线照射后的色彩分别以 L1、a1、和 b1 表示,以下式计算色差。

$$\text{色差}=[(L0-L1)^2+(a0-a1)^2+(b0-b1)^2]^{1/2}$$

结果:色差小于2.0,所以无法看到色彩的明显变化。证明本工艺不易褪色。采用实施例6的配方,但按常规方法将布泡在纳米季铵银盐微粒的悬浮液再整理后的抗菌布,其色差大于2.0。

#### (7) 纳米微粒的证明

见图2,图3。放大10万倍:

图2、纳米 Ag+Ag<sub>2</sub>O 微粒电镜照片:

表现粒径 0.2cm—0.5cm

$$(0.2(\text{cm})/100 \times 10^3) \times 10^7 = 20(\text{nm})$$

$$(0.5(\text{cm})/100 \times 10^3) \times 10^7 = 20(\text{nm})$$

图3、纳米 AgVO<sub>3</sub> 电镜照片

表现粒径 0.5—1.0mm

$$(0.5(\text{mm})/100 \times 10^3) \times 10^6 = 5(\text{nm})$$

$$(1.0(\text{mm})/100 \times 10^3) \times 10^6 = 10(\text{nm})$$

#### (8) 其他实验:

(8.1) A组处理剂中乙醇,促渗剂对效果的影响:

A1组处理剂:0.2M的AgNO<sub>3</sub>,5M乙醇,0.2M促渗剂磺化琥珀酸二辛酯钠盐,加入去离子水到体积为1升。

A2组处理剂:0.2M的AgNO<sub>3</sub>,0.2M促渗剂磺化琥珀酸二辛酯钠盐,加入去离子水到体积为1升。

A3组处理剂:0.2M的AgNO<sub>3</sub>,加入去离子水到体积为1升。

B组处理剂:0.6M十二烷基二甲基苄基氯化铵(1227),1.0M的NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O,加去离子水到体积为2升。

将一定面积的纱布浸渍到试剂A1或A2或A3中,挤压滚渗透处理,使Ag<sup>+</sup>离子立分地吸附在纤维孔隙中及其表面静置10分钟,压干纱布,用B双面雾化喷渍进行化学合成反应,将吸水布连同剩余喷渍液一起放在0.1M匀染

剂脂肪酸聚氧乙烯醚溶液中进行匀染陈化, 纱布呈蛋黄色或绿黄色, 脱浆, 洗涤, 离心, 干燥得到纳米中进行匀染陈化、纱布呈成灰色或白色, 脱浆, 洗涤, 离心干燥得到纳米季铵银盐抗菌纱布。按照常规方法制成抗菌口罩。

试剂 A 组分不同时对吸附纳米 Ag 化合物试验。

取长 20cm 宽 15cm 三块纱布, 各自称重后, 分别按以下三种不同配方处理: 1#采用 A1 有 0.2M 的  $\text{AgNO}_3$ , 1M 乙醇, 0.2M 促渗剂; 2#采用 A2 在其它条件相同的情况下, 不加扩散剂乙醇; 3#采用 A3 不加渗透剂, 仅以 0.2M  $\text{AgNO}_3$  的溶液为浸泡液。制得的三块抗菌纱布烘干后再称重 以求得每块抗菌纱的增量 (吸附纳米 Ag 化合物的重量) 结果见下表 3:

	纱布重 (g)	抗菌纱布重 (g)	增量 (g)	百分数 (B-A)/A%
1#	3.1016	3.1369	0.0353	
2#	3.0894	3.1163	0.0268	
3#	3.1385	3.1642	0.0257	

从上表可知, 采用扩散剂乙醇和渗透剂效果更好, 但单独使用  $\text{AgNO}_3$  也有效果。

(8.2) 洗涤次数对抗菌纱布的纳米颗粒丢失量的影响:

表 4

	抗菌纱布重 (g)	洗 10 次 (g)	洗 20 次 (g)	洗 30 次 (g)	洗 40 次 (g)	总丢失百分比 (%)			
						10 次	20 次	30 次	40 次
1#	3.1369	3.1357	3.1340	3.1315	3.1229	0.038	0.092	0.172	0.446
2#	3.1162	3.1138	3.1056	3.0857	3.0553	0.077	0.340	0.979	1.954
3#	3.1642	3.1602	3.1487	3.1199	3.0504	0.126	0.490	1.400	3.596
4#	3.1784	3.1736	3.1586	3.1205	3.0506	0.150	0.621	1.820	4.202

1#试样洗涤 40 次丢失 0.446%

2#试样洗涤 40 次丢失 1.95%

3#试样洗涤 40 次丢失 3.596%。

4#试样洗涤 40 次丢失 4.202%

其中 4#试样采用 1#试样的配方, 但采用常规方法将布泡在  $\text{Ag}+\text{Ag}_2\text{O}$  纳米微粒的悬浮液再整理。其余同 1#。

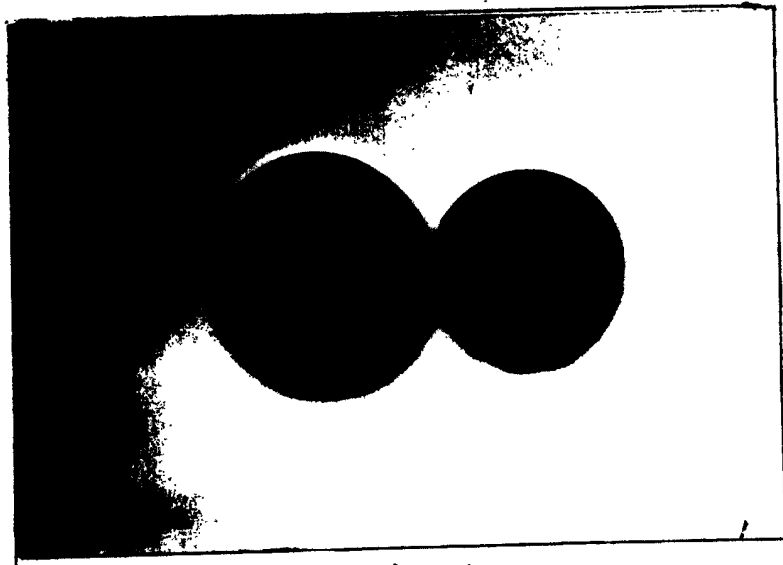


图 1

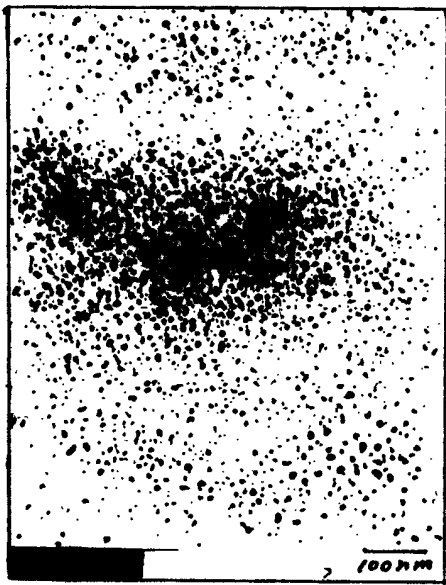


图 2

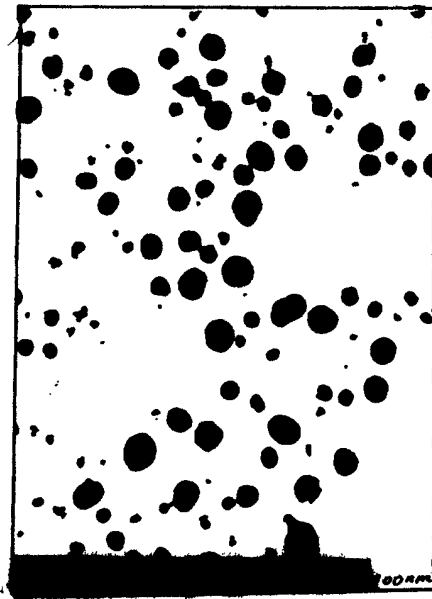


图 3

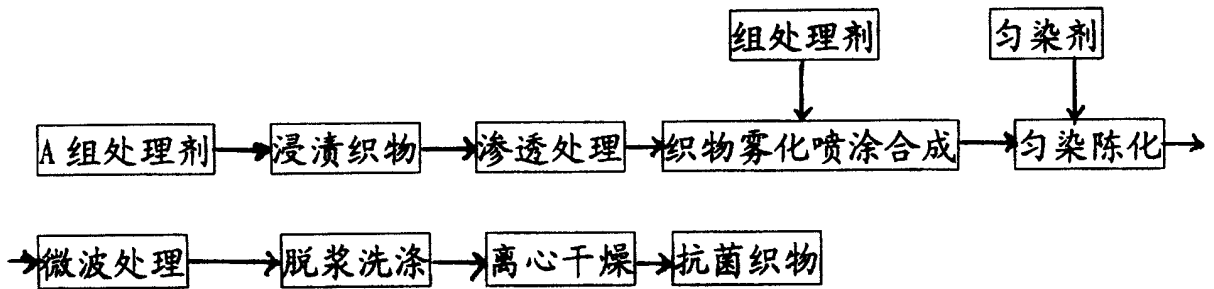


图 4