



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102995394 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 25

(21) 申请号 201210548529. 8

(22) 申请日 2012. 12. 17

(73) 专利权人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路 1 号

(72) 发明人 彭勇刚 纪俊玲 汪媛 赵晓燕 施建平

(74) 专利代理机构 常州市英诺创信专利代理事务所(普通合伙) 32258

代理人 王美华

CN 101990900 A, 2011. 03. 30,

CN 102168370 A, 2011. 08. 31,

CN 102631939 A, 2012. 08. 15,

CN 102698747 A, 2012. 10. 03,

CN 102212616 A, 2011. 10. 12,

KR 101131901 B1, 2012. 04. 03,

王晓燕. 氧化石墨烯 / 壳聚糖纳米复合材料的制备与表征. 《氧化石墨烯 / 壳聚糖纳米复合材料的制备与表征》. 2011, 54.

审查员 孙蓓

(51) Int. Cl.

D06M 11/74(2006. 01)

D06M 15/03(2006. 01)

D06P 1/48(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102212616 A, 2011. 10. 12,

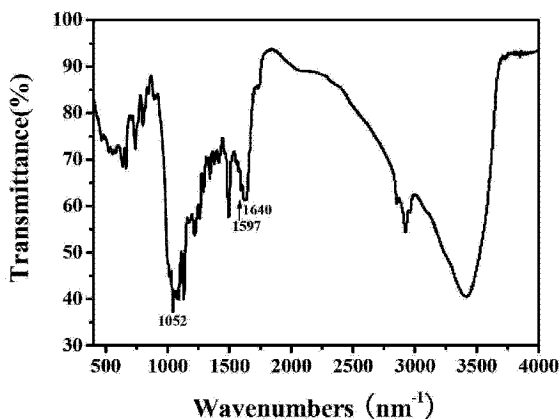
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明克服现有的无机抗菌剂和有机抗菌剂自身存在的细胞毒性以及氧化石墨烯与织物复合过程复杂的不足, 提供一种基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂, 其为壳聚糖 / 氧化石墨烯 / 染料复合材料。上述的基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂的制备方法为, 首先利用氧化石墨烯表面富有的羧基的反应活性, 将其酰氯化, 然后利用酰氯与活泼氨基、羟基间的反应性将天然抗菌材料壳聚糖共价接枝到氧化石墨烯上; 再利用氧化石墨烯与水溶性染料之间的 $\pi-\pi$ 相互作用, 使染料吸附在氧化石墨烯平面上而得。上述的基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂可在纺织品中应用。本发明选用对人体无任何毒副作用的氧化石墨烯、天然阳离子聚合物壳聚糖作为抗菌成分, 细胞毒性低。



1. 一种基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂,其特征在于:其为壳聚糖 / 氧化石墨烯 / 染料复合材料;所述的染料为具有共轭体系的活性染料、酸性染料、直接染料中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂的制备方法,其特征在于:首先利用氧化石墨烯表面富有的羧基的反应活性,将其酰氯化,然后利用酰氯与活泼氨基、羟基间的反应性将天然抗菌材料壳聚糖共价接枝到氧化石墨烯上;再利用氧化石墨烯与水溶性染料之间的 $\pi-\pi$ 相互作用,使染料吸附在氧化石墨烯平面上而得。

3. 根据权利要求2所述的基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂的制备方法,其特征在于:步骤如下:

(1) 将氧化石墨以固液质量体积比为 1:10-1:40g/ml 分散于酰胺类溶剂中,超声处理 1-2h,得氧化石墨烯 (GO-COOH) 分散液;

(2) 将上述氧化石墨烯分散液与氯化亚砷 (SOCl₂) 溶液混合,氧化石墨烯与氯化亚砷的质量体积比为 1:60-1:100g/ml,再将其加热至 70-80℃,搅拌下反应 24-72h,反应结束后,离心分离,固体物用无水四氢呋喃 (THF) 或酰胺类溶剂洗涤 3-5 次后,60-80℃真空干燥 12-24h,得酰氯化的氧化石墨烯 (GO-COCl);

(3) 将壳聚糖分散在有机溶剂中,搅拌下加热至 120-140℃,保温 1-2h,待壳聚糖完全溶解后,加入 GO-COCl,保持该温度,反应 48-96h,反应结束后,抽滤除去溶剂,用有机酸溶液洗涤固体物 3-5 次,除去未反应的壳聚糖后,蒸馏水洗涤 3-5 次,60-80℃真空干燥 12-24h,得共价接枝的壳聚糖 / 氧化石墨烯复合材料;

(4) 将壳聚糖 / 氧化石墨烯复合材料超声分散在有机酸溶液中,加入 1-2g/L 的染料溶液,超声反应 30-60min,过滤,收集滤饼,去离子水洗涤 3-5 次后,60-80℃真空干燥 12-24h 后,即得氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂。

4. 根据权利要求3所述的基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)、(2)中所述的酰胺类溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 或 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC)。

5. 根据权利要求3所述的基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂的制备方法,其特征在于:步骤(3)所述的壳聚糖为低分子量壳聚糖,相对分子质量为 5000-30000,脱乙酰度 85-95%;步骤(3)中所述的有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺中的一种或两种;所述的壳聚糖与有机溶剂的质量体积比为 1:60-1:100g/ml,壳聚糖与 GO-COCl 的质量之比为 6:1-10:1;步骤(3)所述的有机酸溶液为质量浓度为 2%~5% 的醋酸或柠檬酸溶液。

6. 根据权利要求3所述的基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂的制备方法,其特征在于:步骤(4)所述的壳聚糖 / 氧化石墨烯复合材料溶于有机酸溶液后的浓度为 1-10mg/mL;染料与壳聚糖 / 氧化石墨烯复合材料质量之比为 1:4-1:10;所述的有机酸溶液为质量浓度为 0.5%~2% 的醋酸或柠檬酸溶液;所述的染料为具有共轭体系的活性染料、酸性染料、直接染料中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂在纺织品中的应用。

8. 根据权利要求7所述的基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂在纺织品中的应用,其特征在于:按如下步骤进行:

(1) 将氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂超声分散在水溶液中, 然后加入交联剂环氧氯丙烷, 制得氧化石墨烯基染色、抗菌整理液;

(2) 将经退浆、煮练、漂白的纤维素纤维织物浸轧上述整理液, 两浸两轧, 轧余率 70%-100%, 80-90℃烘干后, 焙烘 1-3min, 然后水洗 3-5 次, 皂煮、烘干即可。

9. 根据权利要求 8 所述的基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂在纺织品中的应用, 其特征在于: 步骤(1)中所述的氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂分散在水溶液中后浓度为 0.5-20g/L; 交联剂加入到氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂水溶液中后浓度为 0.01-0.05mol/L。

10. 根据权利要求 8 所述的基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂在纺织品中的应用, 其特征在于: 步骤(2)中所述的纤维素纤维织物为棉、麻和粘胶织物的其中一种或两者的交织物; 所述的焙烘温度为 140-160℃。

一种基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于纺织技术领域,具体涉及一种基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂及利用该助剂实现纺织品一步染色、抗菌整理方法。

背景技术

[0002] 随着人们生活水平的提高,防病抗病意识的增强,抗菌功能纺织品越来越受到人们的青睐。抗菌功能纺织品的制备通常是将抗菌剂通过共混纺丝或功能整理等方式处理到纺织品上。常见的抗菌剂主要有:有机抗菌剂和无机抗菌剂两类。有机抗菌剂多为季铵盐、胍类、脂肪酸类和金属化合物等,多数有毒,不环保;无机抗菌剂特别是银系抗菌剂因其良好的耐热性、广谱抗菌性而受到人们的青睐,但其具有一定的细胞毒性,长期使用易引起皮肤问题。

[0003] 石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜,只有一个碳原子厚度的二维材料;其独特的物理化学性能引起各国科学家的广泛关注。近年来,中国科研人员发现氧化石墨烯纳米悬浊液在与大肠杆菌孵育 2h 后,对其抑制率超过 90%。进一步研究表明,氧化石墨烯的抗菌性源于其对大肠杆菌细胞膜的破坏,且氧化石墨烯对哺乳动物细胞产生的细胞毒性很小。相关研究成果发表在美国化学会《ACS Nano》杂志上,并申请了专利(公开号:CN101990900A)。

[0004] 由于氧化石墨烯与纺织品之间缺乏亲和力,因此很难通过传统工艺将氧化石墨烯处理到纺织品上。专利 CN102168370A 公开了一种利用氧化石墨烯制备抗菌纺织品的的方法。该专利首先将细胞毒性低的交联剂吸附在含 C-H 键的织物上,然后以织物为滤布,采用过滤的方式将氧化石墨烯处理到织物上,再通过辐射交联或热交联的方式引发吸附在织物上的交联剂聚合,制得抗菌织物。该法工艺路线复杂,难以产业化。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于克服现有的无机抗菌剂和有机抗菌剂自身存在的细胞毒性以及氧化石墨烯与织物复合过程复杂的不足,提供一种基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂及其纺织品整理方法。

[0006] 为解决上述技术问题本发明采用的技术方案是:一种基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂,其为壳聚糖/氧化石墨烯/染料复合材料。

[0007] 上述的基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂的制备方法为,首先利用氧化石墨烯表面富有的羧基的反应活性,将其酰氯化,然后利用酰氯与活泼氨基、羟基间的反应性将天然抗菌材料壳聚糖共价接枝到氧化石墨烯上;再利用氧化石墨烯与水溶性染料之间的 $\pi-\pi$ 相互作用,使染料吸附在氧化石墨烯平面上而得。

[0008] 上述基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂的制备方法,具体步骤如下:

[0009] (1) 将氧化石墨以固液质量体积比为 1:10-1:40g/ml 分散于酰胺类溶剂中,超声

处理 1-2h, 得氧化石墨烯 (GO-COOH) 分散液;

[0010] (2) 将上述氧化石墨烯分散液与氯化亚砷 (SOCl_2) 溶液混合, 氧化石墨烯与氯化亚砷的质量体积比为 1:60-1:100g/ml, 再将其加热至 70-80℃, 搅拌下反应 24-72h, 反应结束后, 离心分离, 固体物用无水四氢呋喃 (THF) 或酰胺类溶剂洗涤 3-5 次后, 60-80℃ 真空干燥 12-24h, 得酰氯化的氧化石墨烯 (GO-COCl);

[0011] (3) 将壳聚糖分散在有机溶剂中, 搅拌下加热至 120-140℃, 保温 1-2h, 待壳聚糖完全溶解后, 加入 GO-COCl, 保持该温度, 反应 48-96h, 反应结束后, 抽滤除去溶剂, 用有机酸溶液洗涤固体物 3-5 次, 除去未反应的壳聚糖后, 蒸馏水洗涤 3-5 次, 60-80℃ 真空干燥 12-24h, 得共价接枝的壳聚糖 / 氧化石墨烯复合材料;

[0012] (4) 将壳聚糖 / 氧化石墨烯复合材料超声分散在有机酸溶液中, 加入 1-2g/L 的染料溶液, 超声反应 30-60min, 过滤, 收集滤饼, 去离子水洗涤 3-5 次后, 60-80℃ 真空干燥 12-24h 后, 即得氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂。

[0013] 步骤(1)(2)中所述的酰胺类溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 或 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC)。

[0014] 步骤(3)所述的壳聚糖为低分子量壳聚糖, 相对分子质量为 5000-30000, 脱乙酰度 85-95%; 步骤(3)中所述的有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺中的一种或两种; 所述的壳聚糖与有机溶剂的质量体积比为 1:60-1:100g/ml, 壳聚糖与 GO-COCl 的质量之比为 6:1-10:1; 步骤(3)所述的有机酸溶液为质量浓度为 2%~5% 的醋酸或柠檬酸溶液。

[0015] 步骤(4)所述的壳聚糖 / 氧化石墨烯复合材料溶于有机酸溶液后的浓度为 1-10mg/mL; 染料与壳聚糖 / 氧化石墨烯复合材料质量之比为 1:4-1:10; 所述的有机酸溶液为质量浓度为 0.5%~2% 的醋酸或柠檬酸溶液; 所述的染料为具有共轭体系的活性染料、酸性染料、直接染料中的一种或几种。

[0016] 由上述技术方案可知: 本发明首先利用氧化石墨烯表面富有的羧基的反应活性, 将其酰氯化, 然后利用酰氯与活泼氨基、羟基间的反应性将天然抗菌材料壳聚糖共价接枝到氧化石墨烯上; 再利用氧化石墨烯与水溶性染料之间的 $\pi-\pi$ 相互作用, 制备具有着色、抗菌双重功能的纺织品染色、抗菌整理剂。壳聚糖的引入一方面可与氧化石墨烯产生协同抗菌作用; 另一方面, 壳聚糖具有与纤维素类似的分子结构, 它的引入有利于提高染料与氧化石墨烯的结合量(染料可与壳聚糖之间产生范德华力、氢键、离子键的结合), 也有利于提高氧化石墨烯与纺织品的结合牢度(共价结合在氧化石墨烯上的壳聚糖可与纤维素纤维之间产生范德华力、氢键的结合, 也可通过交联剂的作用, 与纤维素纤维形成共价键结合)。水溶性染料不仅使材料具有着色功能, 还有利于提高氧化石墨烯在溶液中的分散稳定性。

[0017] 上述的基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂可在纺织品中应用。

[0018] 其应用按如下步骤进行:

[0019] (1) 将氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂超声分散在水溶液中, 然后加入交联剂环氧氯丙烷, 制得氧化石墨烯基染色、抗菌整理液;

[0020] (2) 将经退浆、煮练、漂白的纤维素纤维织物浸轧上述整理液, 两浸两轧, 轧余率 70%-100%, 80-90℃ 烘干后, 焙烘 1-3min, 然后水洗 3-5 次, 皂煮、烘干即可。

[0021] 上述应用步骤(1)中所述的氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂分散在水溶液中

后浓度为 0.5-20g/L;交联剂加入到氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂水溶液中后浓度为 0.01-0.05mol/L。

[0022] 上述应用步骤(2)中所述的纤维素纤维织物为棉、麻和粘胶织物的其中一种或两者的交织物;所述的焙烘温度为 140-160℃

[0023] 本发明的有益效果是:

[0024] (1) 选用对人体无任何毒副作用的氧化石墨烯、天然阳离子聚合物壳聚糖作为抗菌成分,细胞毒性低,对人体皮肤没有刺激性,适用于与人体皮肤直接接触的纺织品。

[0025] (2) 壳聚糖不仅作为辅助抗菌成分,而且像一座桥梁,将氧化石墨烯与纺织品共价结合在一起,提高了氧化石墨烯与纺织品的结合牢度。

[0026] (3) 本发明通过一步法实现了纺织品的染色、抗菌功能整理,处理方法简单、成本低、无需特殊设备,适合于大规模工业生产。

附图说明

[0027] 图 1 实施例 1 所得氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂红外光谱图。

具体实施方式

[0028] 下面结合具体的实施例,进一步详细地描述本发明。应理解,这些实施例只是为了举例说明本发明,而非以任何方式限制本发明的范围。

[0029] 实施例 1

[0030] (1) 将 1g 氧化石墨分散到 10ml N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,超声处理 1h,得氧化石墨烯(GO-COOH)分散液;

[0031] (2) 将上述氧化石墨烯分散液与 100ml 氯化亚砷(SOCl_2)溶液混合,再将其加热至 70℃,搅拌下反应 72h,反应结束后,离心分离,固体物用无水四氢呋喃(THF)洗涤 3 次后,60℃真空干燥 24h,得酰氯化的氧化石墨烯(GO-COCl);

[0032] (3) 将 6g 壳聚糖(相对分子量 5000,脱乙酰度 85%)分散在 360ml N,N-甲基甲酰胺中,搅拌下加热至 140℃,保温 1h,待壳聚糖完全溶解后,加入 1g GO-COCl,140℃下反应 48h,反应结束后,抽滤除去溶剂,用质量浓度为 2%醋酸溶液洗涤固体物 3 次,除去未反应的壳聚糖后,蒸馏水洗涤 5 次,60℃真空干燥 24h,得共价接枝的壳聚糖/氧化石墨烯复合材料;

[0033] (4) 将 100mg 壳聚糖/氧化石墨烯复合材料超声分散在 100mL 质量浓度 0.5%的醋酸溶液中,加入 25mL 质量浓度为 1g/L 的活性艳蓝 KNR 染料溶液,超声反应 60min,过滤,收集滤饼,去离子水洗涤 3 次后,60℃真空干燥 24h 后,即得氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂。

[0034] (5) 将 0.05g 氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂超声分散在 100ml 水中,然后加入 0.001mol 环氧氯丙烷,制得氧化石墨烯基染色、抗菌整理液;

[0035] (6) 将经退浆、煮练、漂白的棉织物浸轧上述整理液,两浸两轧,轧余率 70%,80℃烘干后,140℃焙烘 3min,然后水洗 3 次,皂煮、烘干即可。

[0036] 图 1 为实施例 1 所得氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂红外光谱图,本从图中可看出,1052 cm^{-1} 对应为 -C-O-C- 伸缩振动,1640 cm^{-1} 对应为 -NHCO- 中 C=O 伸缩振动,1597 cm^{-1} 对应为 -NH₂ 中 N-H 弯曲变形,这表明壳聚糖通过 -NHCO- 与氧化石墨烯上的 -COOH 共价交

联在一起。

[0037] 对比例 1

[0038] (1) 将 1g 氧化石墨分散到 10ml N,N- 甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中, 超声处理 1h, 得氧化石墨烯 (GO-COOH) 分散液;

[0039] (2) 将上述氧化石墨烯分散液与 100ml 氯化亚砷 (SOCl_2) 溶液混合, 再将其加热至 70°C , 搅拌下反应 72h, 反应结束后, 离心分离, 固体物用无水四氢呋喃 (THF) 洗涤 3 次后, 60°C 真空干燥 24h, 得酰氯化的氧化石墨烯 (GO-COCl);

[0040] (3) 将 100mg 酰氯化的氧化石墨烯 (GO-COCl) 超声分散在 100mL 质量浓度 0.5% 的醋酸溶液中, 加入 25mL 质量浓度为 1g/L 的活性艳蓝 KNR 染料溶液, 超声反应 60min, 过滤, 收集滤饼, 去离子水洗涤 3 次后, 60°C 真空干燥 24h 后, 即得氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂。

[0041] (4) 将 0.05g 氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂超声分散在 100ml 水中, 然后加入 0.001mol 环氧氯丙烷, 制得氧化石墨烯基染色、抗菌整理液;

[0042] (5) 将经退浆、煮练、漂白的棉织物浸轧上述整理液, 两浸两轧, 轧余率 70%, 80°C 烘干后, 140°C 焙烘 3min, 然后水洗 3 次, 皂煮、烘干即可。

[0043] 实施例 2

[0044] (1) 将 1g 氧化石墨分散到 40ml N,N- 甲基乙酰胺 (DMAC) 溶液中, 超声处理 2h, 得氧化石墨烯 (GO-COOH) 分散液;

[0045] (2) 将上述氧化石墨烯分散液与 60ml 氯化亚砷 (SOCl_2) 溶液混合, 再将其加热至 80°C , 搅拌下反应 24h, 反应结束后, 离心分离, 固体物用 N,N- 二甲基乙酰胺 (DMAC) 洗涤 5 次后, 80°C 真空干燥 12h, 得酰氯化的氧化石墨烯 (GO-COCl);

[0046] (3) 将 10g 壳聚糖 (相对分子量 30000, 脱乙酰度 95%) 分散在 1000ml N,N- 甲基乙酰胺中, 搅拌下加热至 120°C , 保温 2h, 待壳聚糖完全溶解后, 加入 1g GO-COCl, 120°C 下反应 96h, 反应结束后, 抽滤除去溶剂, 用质量浓度为 5% 柠檬酸溶液洗涤固体物 5 次, 除去未反应的壳聚糖后, 蒸馏水洗涤 3 次, 80°C 真空干燥 12h, 得共价接枝的壳聚糖 / 氧化石墨烯复合材料;

[0047] (4) 将 1g 壳聚糖 / 氧化石墨烯复合材料超声分散在 100mL 质量浓度 2% 的柠檬酸溶液中, 加入 50mL 质量浓度为 2g/L 的酸性橙 II 染料溶液, 超声反应 45min, 过滤, 收集滤饼, 去离子水洗涤 5 次后, 80°C 真空干燥 12h 后, 即得氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂。

[0048] (5) 将 2g 氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂超声分散在 100ml 水中, 然后加入 0.005mol 环氧氯丙烷, 制得氧化石墨烯基染色、抗菌整理液;

[0049] (6) 将经退浆、煮练、漂白的粘胶织物浸轧上述整理液, 两浸两轧, 轧余率 100%, 90°C 烘干后, 160°C 焙烘 1min, 然后水洗 5 次, 皂煮、烘干即可。

[0050] 实施例 3

[0051] (1) 将 1g 氧化石墨分散到 20ml N,N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中, 超声处理 1.5h, 得氧化石墨烯 (GO-COOH) 分散液;

[0052] (2) 将上述氧化石墨烯分散液与 80ml 氯化亚砷 (SOCl_2) 溶液混合, 再将其加热至 75°C , 搅拌下反应 36h, 反应结束后, 离心分离, 固体物用 N,N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 洗涤 4 次后, 70°C 真空干燥 12h, 得酰氯化的氧化石墨烯 (GO-COCl);

[0053] (3)将8g壳聚糖(相对分子量10000,脱乙酰度90%)分散在640ml N,N-甲基乙酰胺和N,N-甲基甲酰胺混合溶液(两者体积之比为1:1)中,搅拌下加热至130℃,保温1.5h,待壳聚糖完全溶解后,加入1g GO-COCl,130℃下反应60h,反应结束后,抽滤除去溶剂,用质量浓度为3%醋酸溶液洗涤固体物4次,除去未反应的壳聚糖后,蒸馏水洗涤4次,70℃真空干燥12h,得共价接枝的壳聚糖/氧化石墨烯复合材料;

[0054] (4)将300mg壳聚糖/氧化石墨烯复合材料超声分散在100mL质量浓度1%的醋酸溶液中,加入50mL质量浓度为1g/L的刚果红染料溶液,超声反应30min,过滤,收集滤饼,去离子水洗涤4次后,70℃真空干燥12h后,即得氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂。

[0055] (5)将1g氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂超声分散在100ml水中,然后加入0.003mol环氧氯丙烷,制得氧化石墨烯基染色、抗菌整理液;

[0056] (6)将经退浆、煮练、漂白的粘胶/棉混纺织物浸轧上述整理液,两浸两轧,轧余率90%,85℃烘干后,150℃焙烘2min,然后水洗4次,皂煮、烘干即可。

[0057] 实施例4

[0058] (1)将1g氧化石墨分散到30ml N,N-甲基甲酰胺(DMF)溶液中,超声处理1h,得氧化石墨烯(GO-COOH)分散液;

[0059] (2)将上述氧化石墨烯分散液与70ml氯化亚砷(SOCl₂)溶液混合,再将其加热至80℃,搅拌下反应48h,反应结束后,离心分离,固体物用无水四氢呋喃(THF)洗涤3次后,80℃真空干燥12h,得酰氯化的氧化石墨烯(GO-COCl);

[0060] (3)将7g壳聚糖(相对分子量20000,脱乙酰度95%)分散在490ml N,N-甲基乙酰胺中,搅拌下加热至120℃,保温2h,待壳聚糖完全溶解后,加入1g GO-COCl,120℃下反应72h,反应结束后,抽滤除去溶剂,用质量浓度为4%柠檬酸溶液洗涤固体物4次,除去未反应的壳聚糖后,蒸馏水洗涤4次,80℃真空干燥12h,得共价接枝的壳聚糖/氧化石墨烯复合材料;

[0061] (4)将400mg壳聚糖/氧化石墨烯复合材料超声分散在100mL质量浓度1%的柠檬酸溶液中,加入15mL质量浓度为2g/L的刚果红溶液和10mL质量浓度为2g/L的活性艳蓝KNR染料溶液,超声反应60min,过滤,收集滤饼,去离子水洗涤4次后,80℃真空干燥12h后,即得氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂。

[0062] (5)将1.5g氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂超声分散在100ml水中,然后加入0.004mol环氧氯丙烷,制得氧化石墨烯基染色、抗菌整理液;

[0063] (6)将经退浆、煮练、漂白的麻织物浸轧上述整理液,两浸两轧,轧余率85%,80℃烘干后,140℃焙烘3min,然后水洗3次,皂煮、烘干即可。

[0064] 实施例5

[0065] (1)将1g氧化石墨分散到25ml N,N-甲基甲酰胺(DMF)溶液中,超声处理1h,得氧化石墨烯(GO-COOH)分散液;

[0066] (2)将上述氧化石墨烯分散液与90ml氯化亚砷(SOCl₂)溶液混合,再将其加热至80℃,搅拌下反应60h,反应结束后,离心分离,固体物用无水四氢呋喃(THF)洗涤4次后,70℃真空干燥16h,得酰氯化的氧化石墨烯(GO-COCl);

[0067] (3)将9g壳聚糖(相对分子量8000,脱乙酰度90%)分散在810ml N,N-二甲基甲酰胺中,搅拌下加热至130℃,保温1.5h,待壳聚糖完全溶解后,加入1g GO-COCl,130℃下

反应 66h, 反应结束后, 抽滤除去溶剂, 用质量浓度为 2% 醋酸溶液洗涤固体物 5 次, 除去未反应的壳聚糖后, 蒸馏水洗涤 5 次, 80℃ 真空干燥 16h, 得共价接枝的壳聚糖 / 氧化石墨烯复合材料;

[0068] (4) 将 800mg 壳聚糖 / 氧化石墨烯复合材料超声分散在 100mL 质量浓度 0.5% 的醋酸溶液中, 加入质量浓度为 2g/L 的活性艳蓝 KNR 染料溶液和酸性橙 II 各 40mL, 超声反应 45min, 过滤, 收集滤饼, 去离子水洗涤 5 次后, 70℃ 真空干燥 12h 后, 即得氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂。

[0069] (5) 将 0.5g 氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂超声分散在 100ml 水中, 然后加入 0.002mol 环氧氯丙烷, 制得氧化石墨烯基染色、抗菌整理液;

[0070] (6) 将经退浆、煮练、漂白的棉 / 麻混纺织物浸轧上述整理液, 两浸两轧, 轧余率 95%, 90℃ 烘干后, 150℃ 焙烘 1.5min, 然后水洗 3 次, 皂煮、烘干即可。

[0071] 实施例 6

[0072] 将实施例 1~5 中所得织物以及实施例 1~5 中的织物按照 AATCC 加速洗涤标准洗涤 20 次后, 按照 GB/T20944.3-2008 测试方法测试其抗菌性能。结果如表 1 所示。

[0073] 表 1 织物抗菌性能测试结果

[0074]

编号	抑菌率%		洗涤 20 次后抑菌率%	
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
实施例 1	95	92	94	90
对比例 1	90	87	80	75
未处理织物 1	0	0	0	0
实施例 2	>99	>99	>99	>99
未处理织物 2	0	0	0	0
实施例 3	>99	>99	>99	>99
未处理织物 3	0	0	0	0
实施例 4	>99	>99	>99	>99
未处理织物 4	15	12	14	10
实施例 5	98	96	98	96
未处理织物 5	0	0	0	0

[0075] 由表 1 可见, 本发明的抗菌织物对常见的大肠杆菌, 金黄色葡萄球菌具有很好的抗菌性能, 抗菌性能随着氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂用量的增加而增强; 经 20 次加速洗涤后, 仍具有良好的抗菌性能。从对比例 1 可以看出, 其抑菌率小于实施例 1 说明, 壳聚糖的加入一方面提高了整理剂的抗菌性能; 另外, 经 20 次洗涤后抑菌率下降较实施例 1 大, 说明壳聚糖同时改善了整理剂与纺织品的结合牢度, 耐水洗性能提高。

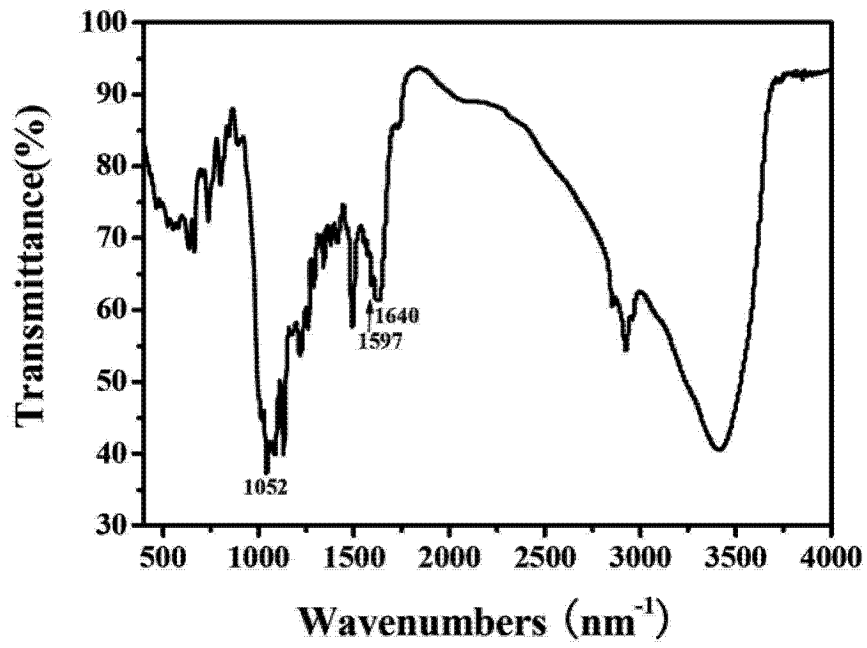


图 1