



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114672995 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 22

(21) 申请号 202210407901.7 *D06M 15/59* (2006.01)  
(22) 申请日 2022.04.19 *D06M 15/61* (2006.01)  
(65) 同一申请的已公布的文献号 *D06M 11/83* (2006.01)  
申请公布号 CN 114672995 A *D06M 101/06* (2006.01)  
*D06M 101/12* (2006.01)  
(43) 申请公布日 2022.06.28 审查员 宣建  
(73) 专利权人 江南大学  
地址 214122 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号  
(72) 发明人 王平 吴雷蕾 林成伟 崔莉  
余圆圆  
(74) 专利代理机构 哈尔滨市阳光惠远知识产权  
代理有限公司 23211  
专利代理师 黄婵娟  
(51) Int. Cl.  
*D06M 13/203* (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种持续抗菌和快速杀菌纤维制品及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种持续抗菌和快速杀菌纤维制品及其制备方法,属于功能材料加工技术领域。本发明先在纤维上引入乙烯基,再在含氨基的碱性抗菌整理剂上引入含二硫键的硫辛酸,通过二硫键开环形成硫自由基,实现抗菌整理剂与纤维接枝反应;该过程中,硫自由基通过与纤维表面的乙烯基反应,实现含氨基的碱性抗菌整理剂与纤维接枝;硫自由基之间能相互结合,促使含氨基的碱性抗菌整理剂相互通过二硫键成膜,在纤维表面形成网状交联的抗菌层;在此基础上,借助纤维表面含氨基的碱性抗菌整理剂中的氨基对银离子的还原作用,在纤维表面沉积纳米银粒子,纳米银通过螯合作用与纤维及含氨基的碱性抗菌整理剂结合,赋予纤维制品快速杀菌和持久抗菌的效果。

1. 一种制备持续抗菌和快速杀菌纤维制品的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 纤维上引入乙烯基:

将纤维制品浸渍在甲基丙烯酸酐溶液中,通过与羟基反应在纤维上引入乙烯基;取出,清洗,得到引入乙烯基的纤维制品;

(2) 含氨基的碱性抗菌剂上接枝硫辛酸:

采用1-乙基-3-(3-二甲基氨丙基)-碳化二亚胺和N-羟基琥珀酰亚胺体系,催化含氨基的碱性抗菌剂上接枝硫辛酸,反应结束后,去除未接枝的游离硫辛酸,冻干,得到含二硫键的改性抗菌剂;

(3) 含二硫键的改性抗菌剂与纤维反应:

将步骤(1)的引入乙烯基的纤维制品浸渍在步骤(2)的含二硫键的改性抗菌剂溶液中加热反应,得到接枝改性剂的纤维制品;

(4) 表面沉积纳米银:

将步骤(3)的接枝改性剂的纤维制品浸渍在硝酸银溶液中,通过改性剂抗菌剂中氨基还原银离子,使得纳米银沉积在纤维制品表面,得到持续抗菌和快速杀菌的纤维制品。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述的甲基丙烯酸酐溶液中甲基丙烯酸酐的浓度为1.5~4.5g/L,pH范围7.5~8,溶剂为水。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述的1-乙基-3-(3-二甲基氨丙基)-碳化二亚胺和N-羟基琥珀酰亚胺体系是含有1-乙基-3-(3-二甲基氨丙基)-碳化二亚胺、N-羟基琥珀酰亚胺、硫辛酸、含氨基的碱性抗菌剂、乙醇、水的混合体系;其中1-乙基-3-(3-二甲基氨丙基)-碳化二亚胺的浓度为2~5g/L,N-羟基琥珀酰亚胺的浓度为2~5g/L,硫辛酸的浓度为5~10g/L,含氨基的碱性抗菌剂的浓度为10~20g/L,乙醇的浓度为10~15%(v/v)。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述的接枝是pH范围4.5~5.5,20~30℃下反应6~24小时。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述的含氨基的碱性抗菌剂包括聚赖氨酸和聚乙烯亚胺中的任意一种。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述的加热反应是70~75℃下反应1~2小时。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述的含二硫键的改性抗菌剂溶液的浓度为5~20g/L,溶剂为水。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(4)所述的还原是pH范围6.5~7.5,75~90℃下反应20~40分钟。

9. 权利要求1~8任一项所述的方法制备得到的持续抗菌和快速杀菌的纤维制品。

10. 权利要求9所述的持续抗菌和快速杀菌的纤维制品在制备功能纺织品中的应用。

## 一种持续抗菌和快速杀菌纤维制品及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种持续抗菌和快速杀菌纤维制品及其制备方法,属于功能材料加工技术领域。

### 背景技术

[0002] 天然纤维包括纤维素纤维和蛋白质纤维两大类,以此为原料可加工成形式多样的纤维制品,用作服装面料和家纺产品等。上述天然纤维制品在适当的温湿度条件下容易成为细菌、霉菌等微生物的养分,从而使其发生霉变,甚至可能转为疾病传播载体。因此,需要对上述纤维制品进行以提高抗菌性能为目的的整理加工。

[0003] 目前,可用于天然纤维的抗菌整理剂包括银离子类、有机季铵盐类、卤胺化合物等,整理工艺多以浸轧和高温焙烘相结合的方法进行,这些整理剂在赋予纤维制品抗菌效果的同时,也存在着与纤维结合不牢固、易从纤维表面释放迁移至体肤表面,或存在焙烘中纤维强力受损、整理废液排放污染环境等弊端。聚赖氨酸、聚乙烯亚胺作为含氨基的碱性抗菌整理剂,具有广谱抗菌性,能够与纤维形成氢键和范德华力,赋予纤维制品较好的抗菌性;为获得持久稳定的抗菌效果,也有借助化学交联剂,将上述碱性抗菌剂在汽蒸或焙烘条件下与纤维素或蛋白质纤维结合,但该过程中存在上述常规化学整理的一些不足。因此,在纤维制品的抗菌加工中,亟待开发反应条件缓和、对纤维损伤较少、抗菌效果持久的整理方法。

### 发明内容

[0004] [技术问题]

[0005] 常规化学整理实现抗菌存在抗菌剂与纤维结合不牢固,纤维容易损伤等问题。

[0006] [技术方案]

[0007] 为了解决上述问题,本发明先在天然纤维上引入乙烯基,再在含氨基的碱性抗菌整理剂上引入含二硫键的硫辛酸,通过二硫键开环形成硫自由基,实现抗菌整理剂与纤维接枝反应;该过程中,一方面硫自由基通过与纤维表面的乙烯基反应,实现含氨基的碱性抗菌整理剂与纤维接枝,另一方面硫自由基之间能相互结合,促使含氨基的碱性抗菌整理剂相互通过二硫键成膜,在纤维表面形成网状交联的抗菌层;在此基础上,借助纤维表面含氨基的碱性抗菌整理剂中的氨基对银离子的还原作用,在纤维表面抗菌层沉积纳米银粒子,纳米银通过螯合作用与纤维及含氨基的碱性抗菌整理剂结合,赋予纤维制品快速杀菌和持久抗菌的效果。

[0008] 本发明的第一个目的是提供一种制备持续抗菌和快速杀菌纤维制品的方法,包括如下步骤:

[0009] (1) 纤维上引入乙烯基:

[0010] 将纤维制品浸渍在甲基丙烯酸酐溶液中,通过与羟基反应在纤维上引入乙烯基;取出,清洗,得到引入乙烯基的纤维制品;

[0011] (2) 含氨基的碱性抗菌剂上接枝硫辛酸:

[0012] 采用1-乙基-3-(3-二甲基氨丙基)-碳化二亚胺和N-羟基琥珀酰亚胺体系,催化含氨基的碱性抗菌剂上接枝硫辛酸,反应结束后,去除未接枝的游离硫辛酸,冻干,得到含二硫键的改性抗菌剂;

[0013] (3) 含二硫键的改性抗菌剂与纤维反应:

[0014] 将步骤(1)的引入乙烯基的纤维制品浸渍在步骤(2)的含二硫键的改性抗菌剂溶液中加热反应,得到接枝改性剂的纤维制品;

[0015] (4) 表面沉积纳米银:

[0016] 将步骤(3)的接枝改性剂的纤维制品浸渍在硝酸银溶液中,通过改性剂抗菌剂中氨基还原银离子,使得纳米银沉积在纤维制品表面,得到持续抗菌和快速杀菌的纤维制品。

[0017] 在本发明的一种实施方式中,步骤(1)所述的纤维制品包括棉、麻、桑蚕丝和羊毛为原料的纱线、毯类织物、机织物、针织物、保暖絮料、填充料、非织造布、服装、服装装饰品、家用纺织品、装饰品和医疗卫生用品中的任意一种。

[0018] 在本发明的一种实施方式中,步骤(1)所述的甲基丙烯酸酐溶液中甲基丙烯酸酐的浓度为1.5~4.5g/L,pH范围7.5~8,溶剂为水。

[0019] 在本发明的一种实施方式中,步骤(1)所述的浸渍是0~4℃下浸渍6~12小时。

[0020] 在本发明的一种实施方式中,步骤(1)所述的清洗是采用水进行清洗。

[0021] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)所述的1-乙基-3-(3-二甲基氨丙基)-碳化二亚胺和N-羟基琥珀酰亚胺体系是含有1-乙基-3-(3-二甲基氨丙基)-碳化二亚胺、N-羟基琥珀酰亚胺、硫辛酸、含氨基的碱性抗菌剂、乙醇、水的混合体系;其中1-乙基-3-(3-二甲基氨丙基)-碳化二亚胺的浓度为2~5g/L,N-羟基琥珀酰亚胺的浓度为2~5g/L,硫辛酸的浓度为5~10g/L,含氨基的碱性抗菌剂的浓度为10~20g/L,乙醇的浓度为10~15%(v/v)。

[0022] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)所述的接枝是pH范围4.5~5.5,20~30℃下反应6~24小时。

[0023] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)所述的含氨基的碱性抗菌剂包括聚赖氨酸和聚乙烯亚胺中的任意一种。

[0024] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)所述的去除未接枝的游离硫辛酸是通过透析实现。

[0025] 在本发明的一种实施方式中,步骤(3)所述的含二硫键的改性抗菌剂溶液的浓度为5~20g/L,溶剂为水。

[0026] 在本发明的一种实施方式中,步骤(3)所述的加热反应是70~75℃下反应1~2小时。

[0027] 在本发明的一种实施方式中,步骤(3)所述的加热反应是促进改性抗菌剂的二硫键开环,生成的硫自由基与纤维上乙烯基反应。

[0028] 在本发明的一种实施方式中,步骤(4)所述的硝酸银溶液的浓度为0.8~2g/L,溶剂为水。

[0029] 在本发明的一种实施方式中,步骤(4)所述的还原是pH范围6.5~7.5,75~90℃下反应20~40分钟。

[0030] 在本发明的一种实施方式中,步骤(4)所述还原之后需要经过水洗、干燥。

[0031] 本发明的第二个目的是本发明所述的方法制备得到的持续抗菌和快速杀菌的纤维制品。

[0032] 本发明的第三个目的是本发明所述的持续抗菌和快速杀菌的纤维制品在制备功能纺织品中的应用。

[0033] 在本发明的一种实施方式中,所述的功能纺织品包括服装面料、家纺产品、医疗卫生用品。

[0034] [有益效果]

[0035] 本发明通过分别在纤维上引入乙烯基、在含氨基的碱性抗菌剂上接枝硫辛酸;再借助硫辛酸中二硫键开环形成硫自由基,实现抗菌剂与含乙烯基纤维反应;结合纤维表面沉积纳米银粒子,赋予纤维制品持续抗菌和快速杀菌效果。与通过吸附法或高温焙烘交联等纤维制品传统抗菌方法相比,本发明具有以下优点:

[0036] (1) 反应条件缓和。在中性条件下,通过改性抗菌剂上接枝的二硫键开环,生成的硫自由基与纤维上乙烯基反应,避免了传统高温焙烘法能耗高的缺陷。

[0037] (2) 纤维损伤较小。纤维制品处理中避免了高温和强酸强碱条件,改性抗菌剂中二硫键的开环和相互间成键聚合,能在纤维表面形成以二硫键相互连接的网络交联结构,处理中纤维损伤较小。

[0038] (3) 抗菌和杀菌效果持久。在纤维表面以共价键方式接枝改性抗菌剂、沉积纳米银粒子后,纤维制品不仅具有持久抑菌效果,且纳米银能赋予纤维制品与菌落短接触下的快速杀菌功效。

[0039] (4) 染色性能改善显著:纤维表面接枝的改性抗菌剂中含较多氨基,在染色中增加了所述纤维制品对阴离子染料(如直接、活性和酸性染料等)的吸附能力,提高了染料利用率,促进了纤维制品染色深度K/S增加。

## 具体实施方式

[0040] 以下对本发明的优选实施例进行说明,应当理解实施例是为了更好地解释本发明,不用于限制本发明。

[0041] 测试方法:

[0042] 抗菌与抑菌效果测试:选用革兰氏阴性菌大肠杆菌为实验菌种,参照GB/T 20944.3-2008《纺织品抗菌性能的评价第3部分:振荡法》进行纤维制品抗菌效果评价;抑菌率测试中试样与菌落的接触时间选择30min和18h,其中接触时间为30min测得的抑菌率用于评价纤维制品的快速杀菌能力。

[0043] 强力变化率的测试:参照GB/T 3923.1-2013测定机织物试样经向断裂强力,参照GB/T19976-2005测定针织物试样顶破强力,计算相对于未处理纤维制品原样的强力变化率。

[0044] 染色深度K/S值的测试:将纤维制品采用1g/L直接大红4BS染料在90℃染色,干燥后以测色仪测定试样染色深度K/S值(测色条件:D65光源,10°视场)。

[0045] 实施例1

[0046] 一种制备持续抗菌和快速杀菌的真丝机织物的方法,包括如下步骤:

[0047] (1) 真丝机织物上引入乙烯基:

[0048] 将真丝机织物浸渍在浓度为1.5g/L的甲基丙烯酸酐水溶液中,通过与羟基反应在真丝机织物上引入乙烯基,反应的条件为:在pH 7.5、0℃下处理6小时;取出,水洗,得到引入乙烯基的真丝机织物;

[0049] (2) 聚赖氨酸上接枝硫辛酸:

[0050] 在含有1-乙基-3-(3-二甲基氨丙基)-碳化二亚胺、N-羟基琥珀酰亚胺、硫辛酸、聚赖氨酸、乙醇、水的混合体系进行反应;其中1-乙基-3-(3-二甲基氨丙基)-碳化二亚胺的浓度为2g/L,N-羟基琥珀酰亚胺的浓度为2g/L,硫辛酸的浓度为5g/L,聚赖氨酸的浓度为10g/L,乙醇的浓度为10% (v/v);反应的条件为:在pH 4.5、20℃下反应6小时;催化聚赖氨酸上接枝硫辛酸,反应结束后,透析去除未接枝的游离硫辛酸,冻干,得到含二硫键的改性抗菌剂;

[0051] (3) 含二硫键的改性抗菌剂与真丝机织物反应:

[0052] 将步骤(1)的引入乙烯基的真丝机织物浸渍在步骤(2)的浓度为5g/L的含二硫键的改性抗菌剂水溶液中,在70℃下加热反应1小时,促进二硫键开环,生成的硫自由基与真丝机织物上乙烯基反应,得到接枝改性剂的真丝机织物;

[0053] (4) 表面沉积纳米银:

[0054] 将步骤(3)的接枝改性剂的真丝机织物浸渍在浓度为0.8g/L的硝酸银水溶液中,在pH6.5、75℃反应20分钟,通过改性剂抗菌剂中氨基还原银离子,使得纳米银沉积在真丝机织物表面,水洗后60℃烘干,得到持续抗菌和快速杀菌的真丝机织物。

[0055] 实施例2

[0056] 一种制备持续抗菌和快速杀菌的棉织物的方法,包括如下步骤:

[0057] (1) 棉针织物上引入乙烯基:

[0058] 将棉针织物浸渍在浓度为4.5g/L的甲基丙烯酸酐水溶液中,通过与羟基反应在棉针织物上引入乙烯基,反应的条件为:在pH 8、4℃下处理12小时;取出,水洗,得到引入乙烯基的棉针织物;

[0059] (2) 聚乙烯亚胺上接枝硫辛酸:

[0060] 在含有1-乙基-3-(3-二甲基氨丙基)-碳化二亚胺、N-羟基琥珀酰亚胺、硫辛酸、聚乙烯亚胺、乙醇、水的混合体系进行反应;其中1-乙基-3-(3-二甲基氨丙基)-碳化二亚胺的浓度为5g/L,N-羟基琥珀酰亚胺的浓度为5g/L,硫辛酸的浓度为10g/L,聚乙烯亚胺的浓度为20g/L,乙醇的浓度为15% (v/v);反应的条件为:在pH 5.5、30℃下反应24小时;催化聚乙烯亚胺上接枝硫辛酸,反应结束后,透析去除未接枝的游离硫辛酸,冻干,得到含二硫键的改性抗菌剂;

[0061] (3) 含二硫键的改性抗菌剂与棉针织物反应:

[0062] 将步骤(1)的引入乙烯基的棉针织物浸渍在步骤(2)的浓度为20g/L的含二硫键的改性抗菌剂水溶液中,在75℃下加热反应2小时,促进二硫键开环,生成的硫自由基与棉针织物上乙烯基反应,得到接枝改性剂的棉针织物;

[0063] (4) 表面沉积纳米银:

[0064] 将步骤(3)的接枝改性剂的棉针织物浸渍在浓度为2g/L的硝酸银水溶液中,在pH 7.5、90℃反应40分钟,通过改性剂抗菌剂中氨基还原银离子,使得纳米银沉积在棉针织物表面,水洗后60℃烘干,得到持续抗菌和快速杀菌的棉针织物。

- [0065] 对比例1
- [0066] 将实施例1中真丝机织物不经过任何处理。
- [0067] 对比例2
- [0068] 将实施例1中真丝机织物仅以5g/L聚赖氨酸水溶液在70℃处理1小时。
- [0069] 对比例3
- [0070] 将实施例1中真丝机织物不经过步骤(2)和(4)处理,且步骤(3)中采用未接枝硫辛酸的聚赖氨酸,其他与实施例1一致。
- [0071] 对比例4
- [0072] 将实施例1中真丝机织物不经过步骤(4)处理,其他与实施例1一致。
- [0073] 对比例5
- [0074] 将实施例2中棉针织物不经过任何处理。
- [0075] 对比例6
- [0076] 将实施例2中棉针织物仅以20g/L聚乙烯亚胺水溶液在75℃处理2小时。
- [0077] 对比例7
- [0078] 将实施例2中棉针织物不经过步骤(2)和(4)处理,且步骤(3)中采用未接枝硫辛酸的聚赖氨酸,其他与实施例1一致。
- [0079] 对比例8
- [0080] 将实施例2中棉针织物不经过步骤(4)处理,其他与实施例1一致。
- [0081] 分别将实施例1~2和对比例1~8得到的织物在60℃水洗45分钟后,烘干后测定织物抑菌率(织物与菌落接触时间分别为30min、18h)、相对于未处理织物的断裂强力变化率、试样染色深度,结果如表1:
- [0082] 表1

样品	接触 30 min 抑菌率 (%)	接触 18 h 抑菌率 (%)	相对原样的强力变化率 %	染色深度 K/S
实施例 1	97.9	99.5	1.4	2.7
实施例 2	96.7	99.8	2.1	4.6
对比例 1	<70	<70	0	2.1
对比例 2	<70	75.5	0.5	2.3
[0083] 对比例 3	<70	74.6	0.2	2.2
对比例 4	<70	97.1	1.2	2.8
对比例 5	<70	<70	0	3.5
对比例 6	<70	82.5	0.3	4.0
对比例 7	<70	81.9	0.5	4.1
对比例 8	<70	98.5	2.0	4.5

[0084] 注:实施例1与对比例1~4测试的强力变化率是经向断裂强力的变化率;实施例2与对比例5~8测试的强力变化率是顶破强力的变化率。

[0085] 由表1可知:

[0086] a. 经本发明的方法改性的试样(实施例1、实施例2)与菌落接触30min后的抑菌率

均大于96%，表明纤维制品具有很好的快速杀菌效果；接触18h后纤维制品抑菌率均大于99%，表明试样具有持久抗菌和快速杀菌效果；与未处理的原样相比，真丝机织物的经向断裂强力和棉针织物的顶破强力均略有增加，归咎于织物表面改性抗菌剂网络交联结构的形成；纤维制品染色后的染色深度K/S值也较高，表面接枝中引入含氨基的抗菌剂增加了对阴离子染料的结合能力，提升纤维制品染色性能。

[0087] b. 未经任何处理的试样(对比例1、对比例5)抑菌率低于抗菌纺织品的最低要求(70%)，表明纤维制品无明显抑菌效果；与此同时，纤维制品染色后的K/S值也较低。

[0088] c. 仅以聚赖氨酸或聚乙烯亚胺处理的试样(对比例2、对比例6)表面仅有部分通过静电引力、范德华力和氢键吸附的碱性抗菌剂，试样与菌落接触30min无明显杀菌效果，接触18h后具有一定的抑菌率；织物强力无明显变化；纤维制品染色深度K/S值较未处理试样(对比例1、对比例5)略有增加。

[0089] d. 未经过步骤(2)和(4)处理、步骤(3)中采用未接枝硫辛酸的抗菌剂(对比例3、对比例7)的试样抑菌率、织物强力和染色深度K/S的结果均分别与仅聚赖氨酸处理试样(对比例2、对比例6)相似，表明含乙烯基的纤维未与抗菌剂形成共价交联。

[0090] e. 未经过步骤(4)处理的试样(对比例4、对比例8)的试样抑菌率、织物强力和染色深度K/S分别与实施例1和例2相近；但试样与菌落接触18h后的抑菌率大于97%，但接触30min的抑菌率仍较低(<70%)，表明未沉积纳米银粒子的纤维制品尚不具备短时间内快速杀菌功能。