



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 107044053 A

(43) 申请公布日 2017. 08. 15

(21) 申请号 201610082582. 1

(22) 申请日 2016. 02. 05

(71) 申请人 中国科学院上海应用物理研究所  
地址 201800 上海市嘉定区宝嘉公路 2019 号

(72) 发明人 李景烨 虞鸣 王自强 俞初红  
张伯武 马红娟 李林繁

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283  
代理人 薛琦 尹若元

(51) Int. Cl.

*D06M 14/32*(2006. 01)

*D06M 14/22*(2006. 01)

*D06M 14/28*(2006. 01)

*D06M 14/34*(2006. 01)

*D06M 14/04*(2006. 01)

*D06M 14/06*(2006. 01)

*D06M 14/12*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种抗菌纺织品及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种抗菌纺织品及其制备方法。本发明的制备方法包括在纺织品基材上引发生活性自由基, 再与所述的含离子液体结构的有机单体进行聚合反应, 即可。通过本发明的制备方法制得的抗菌纺织品具有持久广谱抗菌功能, 适用的纺织品基材范围广。本发明的方法简单可行, 成本较低, 适合批量生产, 易于推广。

1. 一种将含离子液体结构的有机单体接枝共聚到纺织品上的制备方法,其特征在于,该制备方法包括在纺织品基材上引发产生活性自由基,再引发所述的含离子液体结构的有机单体在纺织品基材上进行接枝聚合反应,即可。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的含离子液体结构的有机单体以通式 $[A-B]^+[C]^-$ 表示;所述的A为含有碳碳双键的有机结构单元;所述的B为所述的离子液体的阳离子基团;所述的C为所述的离子液体的阴离子基团;间隔符“-”表示结构单元A和B之间通过共价键连接,但不局限于碳碳单键; $[A-B]^+$ 表示 $[A-B]$ 为带一个正电荷的阳离子, $[C]^-$ 表示 $[C]$ 为带一个负电荷的阴离子。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述的A为乙烯基及其衍生物、烯丙基及其衍生物、丙烯酸酯及其衍生物、甲基丙烯酸酯及其衍生物和苯乙烯及其衍生物中的一种或多种;所述的A较佳地为丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团或苯乙烯基,更佳地为丙烯酸酯基团或甲基丙烯酸酯基团。

4. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述的B为咪唑基、吡啶基、吡咯基、季铵基、季磷基和磺酸根中的一种。

5. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述的C为卤素离子、 $OH^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $HSO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $C_3F_7COO^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_3C^-$ 和 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 中的一种。

6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的纺织品基材范围包括天然高分子基材、人工合成高分子基材或者是两者的混合;

较佳地,所述的纺织品类型为织物、非织造布、纱线和纤维中的一种;

较佳地,所述的天然高分子基材为棉、毛、丝和麻中的一种或多种;

较佳地,所述的人工合成高分子基材为尼龙、涤纶、丙纶、腈纶、维纶、氨纶、聚乙烯、聚氯乙烯、芳香族聚酰胺、芳香族聚酯、聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚偏氟乙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯和纤维素中的一种或多种。

7. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的接枝共聚的方式包括:单一种类的含离子液体结构的单体在纺织品上的接枝共聚、两种及以上的含离子液体结构的单体在纺织品上的共接枝、或含离子液体结构的单体与其他有机单体在纺织品上的共接枝三种。

8. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的引发产生活性自由基的方式包括化学引发剂引发、电离辐射引发、紫外光引发、等离子体引发和臭氧处理引发中的一种;

和/或,所述的聚合反应在封闭体系中进行,所述的聚合反应温度为 $10\sim 160^\circ C$ ;所述的聚合反应时间为 $30min\sim 48h$ ;

和/或,所述的聚合反应的反应体系为单体的本体、单体的溶液、单体的悬浮液和单体的乳液中的一种。

9. 一种如权利要求1~8中任一项所述的制备方法制得的抗菌纺织品。

10. 如权利要求9所述的抗菌纺织品,其特征在于,所述的抗菌纺织品中,含离子液体结构的有机单体在纺织品上的接枝率在 $0.1\%$ 到 $200\%$ 之间。

## 一种抗菌纺织品及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种抗菌纺织品及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 自有人类历史以来,由病原微生物所致的传染病一直是人类健康的主要威胁。随着生活水平的提高和交通技术的进步,人类的活动范围更大,接触更频繁,重大传染病的传播和爆发时有发生,个人卫生健康与公共卫生日益受到人们的重视。

[0003] 防止致病菌对人体的侵害是阻止传染病发生和流行的重要措施,而避免或减少致病菌与人体的接触是降低人体受侵害的有效手段。

[0004] 普通纺织品对细菌和真菌等微生物没有抑制作用,致病菌易在普通纺织品上生长繁殖,而接触和侵害人体。抗菌纺织品可以截断传递病菌的途径,阻止病菌在纺织品上的繁殖,从而有效隔离致病菌与人体的接触,降低人体受致病菌侵害的风险,降低公共环境的交叉感染率。此外,抗菌纺织品还可以避免纺织品因微生物的侵蚀而受损,抑制织物上细菌分解的污染而产生的异味,保证人体的健康与舒适。

[0005] 目前,抗菌纺织品的生产主要是将抗菌剂结合到纺织品上。抗菌剂包括纳米金属粒子(如纳米银等)、金属盐(铜系、银系的盐类如硫酸铜等)和一些具有抗菌功能天然高分子如壳聚糖等。然而,目前常规的生产方法的缺点是抗菌成分与纺织品主要是通过物理吸附等结合,其结合力比较弱,在使用和洗涤后抗菌成分很快会流失,纺织品的抗菌效果不持久。而利用化学方法处理,使得抗菌剂与纺织品之间以共价键牢固结合,有望得到持久抗菌纺织品,其中,在材料表面接枝提高材料抗菌性能已有部分研究报道。例如,刘青等人(《接枝型水不溶高分子抗菌材料的制备与抗菌特性》,过程工程学报,2010,10:613-618。)先在硅胶上接枝聚苯乙烯,再使聚苯乙烯与三乙胺、三丁胺、三苯基膦反应从而在硅胶表面引入季铵和季膦基团,使硅胶表面对大肠杆菌的抗菌性有了提高;但这种方法的第二步反应要使用氯仿等有毒溶剂,不适于在纺织品工业上大规模应用,而且氯仿等溶剂会使部分纺织品基材溶解,适用范围有限。张潜等人(《羟丙基纤维素接枝改性抗菌研究》,胶体与聚合物,2010,28:171-180)制备了一种一端带有反应性的烷氧基的有机硅抗菌剂,使烷氧基与羟丙基纤维素上的羟基反应,将有机硅抗菌剂“接枝”到羟丙基纤维素上,从而使羟丙基纤维素具备了抗菌功能。这种“接枝”方法虽然可以使抗菌剂以共价键牢固结合在基材上,但这种“接枝”方法属于“graft-to”的方法,它要求基材和接枝链分子上都具有可以相互反应的基团,这使得用这种方法适用的纺织品基材有限,而且在抗菌剂的选择范围上也受到极大的限制。

[0006] 在高分子材料接枝改性领域,与“graft-to”方法相对应的,有一种“graft-from”的接枝方法。即在普通基材上先引发产生活性自由基,再利用接枝聚合反应将小分子单体在基材上聚合成为接枝链,这可以将含特定基团的小分子单体以共价键牢固结合在基材上。这种“graft-from”的接枝方法由于不需要基材上具有特殊反应基团,因此,对于所有纺织品均适用,在制备抗菌纺织品上有极大的潜力。然而,这种方法目前在抗菌纺织品的制备

的应用方面鲜有报道。

[0007] 此外,由于抗生素滥用等原因,对抗生素有抵抗力的耐药菌对人类威胁越来越大,人类研发一种抗生素要10年时间,而出现抵抗这种抗生素的病菌只需2年,人类面临无抗生素可用的危险境地。据BBC报道,目前全世界每年有7万人死于耐药菌感染,预计到2050年,死于耐药菌的人数有可能上升到100万。2013年美国CDC(疾病预防与控制中心)发布了美国耐药菌调查报告,美国每年有一万多人死于耐药菌,超过死于艾滋病的人数。其中,在医院的交叉感染是耐药菌传播的最主要途径。鉴于耐药菌的威胁日益严重,2015年3月,美国政府启动“抗耐药菌计划”,并大幅增加抗耐药菌的财政拨款(2016年美国财政预算中抗耐药菌的拨款为12亿美元)。而在中国,不仅医院交叉感染会传播耐药菌,而且耐药菌已入侵生活场所以及食物链。例如2014年北京6座公园的水源里发现耐药菌;2015年广州地铁中发现耐药菌。中国养殖场饲养的动物体内发现耐药菌并传播给人也有报道。

[0008] 目前抗菌纺织品所针对的细菌主要还是大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等常见细菌,而针对真菌和耐药菌有较好效果的纺织品极少有报道,遑论应用。因此,抗耐药菌的纺织品的研发与制备,对于防止耐药菌的传播与交叉感染有重要意义。

## 发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题是为了克服现有的抗菌纺织品中抗菌功能不持久、抗菌范围窄、抗菌功能基团/粒子与纺织品结合牢度弱,普通化学法适用的纺织品基材范围有限以及常规抗菌剂的抗菌种类范围有限,对抗耐药菌极少有报道等问题,因而提供了一种通过接枝共聚将离子液体结构结合到纺织品上的方法,本发明制备而得的带有离子液体抗菌剂的抗菌纺织品抗菌功能持久,其适用的纺织品基材范围广,有抗菌功能的离子液体基团与纺织品以共价键牢固结合,制备得到的纺织品具有持久广谱抗菌功能(包括抗耐药菌)。

[0010] 本发明通过下述技术方案来解决上述技术问题:

[0011] 本发明提供了一种将含离子液体结构的有机单体接枝共聚到纺织品上的制备方法,该制备方法包括在所述的纺织品基材上引发产生活性自由基,再引发所述的含离子液体结构的有机单体在纺织品基材上进行接枝聚合反应,即可。

[0012] 其中,所述的含离子液体结构的有机单体较佳地以通式 $[A-B]^+[C]^-$ 表示,所述的A为含有碳碳双键的有机结构单元;所述的B为所述的离子液体的阳离子基团;所述的C为所述的离子液体的阴离子基团;间隔符“-”表示结构单元A和B之间通过共价键连接,但不局限于碳碳单键; $[A-B]^+$ 表示 $[A-B]$ 为带一个正电荷的阳离子, $[C]^-$ 表示 $[C]$ 为带一个负电荷的阴离子。

[0013] 较佳地,所述的A包括但不限于乙烯基及其衍生物、烯丙基及其衍生物、丙烯酸酯及其衍生物、甲基丙烯酸酯及其衍生物和苯乙烯及其衍生物;更佳地,所述的A为丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团或苯乙烯基;最佳地为丙烯酸酯基团或甲基丙烯酸酯基团。

[0014] 较佳地,所述的B包括但不限于咪唑基、吡啶基、吡咯基、季铵基、季磷基、磺酸根;更佳地,所述的B为磺酸根、咪唑基或季铵基,更佳地为咪唑基。

[0015] 较佳地,所述的C包括但不限于卤素离子、其它无机离子或有机阴离子等;其中,所述的无机离子包括 $OH^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $HSO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 等;所述的有机阴离子包括

$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等；更佳地，所述的C为卤素离子、 $\text{BF}_4^-$ 或 $\text{PF}_6^-$ 。

[0016] 其中，所述的纺织品基材适用范围很广，包括天然高分子基材、人工合成高分子基材或者是两者的混合；所述的纺织品类型为本领域常规所述，如织物、非织造布、纱线或纤维。其中，所述的天然高分子为棉、毛、丝和麻中的一种或多种；所述的合成高分子为尼龙、涤纶、丙纶、腈纶、维纶、氨纶、聚乙烯、聚氯乙烯、芳香族聚酰胺、芳香族聚酯、聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚偏氟乙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯和纤维素中的一种或多种。

[0017] 本发明中，所述的接枝共聚的具体方式为本领域常规所述，可依照本发明所制得的抗菌纺织品的性能要求而进行选择。所述的方式包括：单一种类的含离子液体结构的单体在纺织品上的接枝共聚；两种及以上的含离子液体结构的单体在纺织品上的共接枝；含离子液体结构的单体与其他有机单体在纺织品上的共接枝。

[0018] 本发明中，所述的引发产生活性自由基的方式可为本领域常规所述，可根据所述的基材和单体的性质进行选择，包括化学引发剂引发、电离辐射引发、紫外光引发、等离子体引发或臭氧处理引发等。

[0019] 本发明中，所述的聚合反应较佳地在封闭体系中进行，所述的聚合反应的反应温度和反应时间可根据所述的聚合反应的反应活性进行选择；较佳地，所述的反应温度为 $10\sim 160^\circ\text{C}$ ；所述的反应时间为 $30\text{min}\sim 48\text{h}$ 。

[0020] 本发明中，所述的聚合反应的反应体系为本领域常规所述，可根据所述的单体的性质进行选择，包括在单体的本体、单体的溶液、单体的悬浮液或单体的乳液中进行。

[0021] 本发明还进一步提供了通过上述的将含离子液体结构的有机单体接枝共聚到纺织品上的制备方法制得的抗菌纺织品。

[0022] 本发明制得的抗菌纺织品中，含离子液体结构的有机单体在纺织品上的接枝率(DG)在 $0.1\%$ 到 $200\%$ 之间，所述的接枝率(DG)的计算公式为： $\text{DG}=(W_g-W_0)/W_0*100\%$ ；其中， $W_g$ 为接枝后样品重量， $W_0$ 为接枝前样品重量；所述的接枝率(DG)的测量方法为本领域常规所述，包括称重法、元素含量测试法、红外定量测试法、以及上述方法的联用等。

[0023] 在不违背本领域常识的基础上，上述各优选条件，可任意组合，即得本发明各较佳实例。

[0024] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0025] 本发明的积极进步效果在于：

[0026] 1、本发明是将具有抗菌效果的功能基团以共价键的方式结合到纺织品上，结合牢固，具有优异的耐洗涤、耐磨擦性能，功能持久；

[0027] 2、本发明制备的抗菌纺织品具有广谱抗菌效果，对多种细菌、真菌(包括多种耐药菌)都具有非常好的抗菌效果；

[0028] 3、本发明的制备方法无需添加粘合剂、树脂或交联剂，最大程度保持了原纺织品的手感、透气透湿等性能，适合于服装、家用以及工业等方面的应用；

[0029] 4、相对目前常规的抗菌纤维的加工方法，本发明的方法简单易行，成本较低，适合批量生产，易于推广。

## 具体实施方式

[0030] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0031] 下述实施例中,所述的单体在织物上的接枝率(DG)按照高分子接枝研究通用的定义,计算公式为: $DG = (W_g - W_0) / W_0 * 100\%$ ;其中, $W_g$ 为接枝后样品重量, $W_0$ 为接枝前样品重量。

[0032] 实施例中所使用的原料、药品均市售可得。

[0033] 实施例1:涤纶织物紫外光引发溶液接枝[丙烯酸乙基三甲胺]四氟硼酸的制备

[0034] 将涤纶织物裁剪成适当大小,在二苯甲酮的丙酮溶液中浸泡20分钟,随后取出涤纶织物,在通风处挥发掉丙酮,使得二苯甲酮均匀分散于涤纶织物表面。随后将10%的[丙烯酸乙基三甲胺]四氟硼酸的水溶液喷涂于涤纶织物表面。将该涤纶织物转移至可封口的石英容器中,通氮气除氧20分钟,封口,在波长256nm的紫外灯下照射引发接枝聚合反应,30分钟后通氧终止反应。

[0035] 以称重法测得[丙烯酸乙基三甲胺]四氟硼酸在涤纶织物上的接枝率为6.9%。

[0036] 实施例2:真丝绸织物化学引发乳液接枝[1-乙基-3,3'-双(1-乙基咪唑)]二硫酸氢盐的制备

[0037] 以甲苯为分散相,以失水山梨醇硬脂酸酯为乳化剂,在高剪切搅拌下配置成[1-乙基-3,3'-双(1-乙基咪唑)]二硫酸氢盐在甲苯中的油包水型乳液。将5×5cm真丝绸布浸与乳液中,加入过硫酸钾作为引发剂,通氮除氧20分钟,将容器封口,加热至60℃引发接枝聚合反应,反应5小时后,通氧气终止反应。

[0038] 以称重法测得[1-乙基-3,3'-双(1-乙基咪唑)]二硫酸氢盐在真丝绸织物上的接枝率为105.7%。

[0039] 实施例3:棉布共辐射本体接枝1-丁基-3-乙基咪唑氯盐的制备

[0040] 将纯棉布剪裁成合适大小,以浸轧的方式将1-丁基-3-乙基咪唑氯盐均匀涂在棉布表面,将棉布放置如辐照管中,通氮气除氧20分钟,封口,在室温下用钴60源伽马射线辐照50kGy。辐照后的棉布以水为溶剂,在索氏提取器中抽提48小时,除去未反应的单体和均聚物,烘干称重。

[0041] 以称重法测得1-丁基-3-乙基咪唑氯盐在纯棉布上的接枝率为36.4%。

[0042] 实施例4:聚乙烯(PE)无纺布预辐射溶液接枝[1-乙基-3-丁基咪唑]二(三氟甲基)酰胺的制备

[0043] 将[1-乙基-3-丁基咪唑]二(三氟甲基)酰胺溶于水中,配成10%的水溶液。称取10g PE无纺布,放入辐照管中,在空气气氛下以钴60源的伽马射线辐照30kGy。将前述[1-乙基-3-丁基咪唑]二(三氟甲基)酰胺的水溶液100mL放入三角烧瓶中,将辐照过的PE无纺布浸没在溶液中,通氮气除氧20分钟,封口,以水浴加热至70℃,引发接枝聚合反应,6小时后降温通氧终止反应。

[0044] 以称重法测得[1-乙基-3-丁基咪唑]二(三氟甲基)酰胺在PE无纺布上的接枝率为155.2%。

[0045] 实施例5:氨纶纱线臭氧引发悬浮液接枝2-甲基-2-丙烯酰亚胺丙磺酸盐的制备

[0046] 将2-甲基-2-丙烯酰亚胺丙磺酸盐倒入N,N-二甲基甲酰胺中,通过高剪切机高速搅拌,配制成10%的悬浮液。将氨纶纱线盘绕于辊筒上,以臭氧发生器产生臭氧对氨纶纱线

进行表面处理。将2-甲基-2-丙烯酰亚胺丙磺酸盐在N,N-二甲基甲酰胺中的悬浮液放入三角烧瓶中,将臭氧处理过的氨纶纱线浸没于悬浮液中,通氮气除氧20分钟,将三角烧瓶封口,随后加热至70℃,引发接枝聚合反应,3小时后降温通氧终止反应。

[0047] 通过称重法测得2-甲基-2-丙烯酰亚胺丙磺酸盐在氨纶纱线上的接枝率为0.9%。

[0048] 实施例6:尼龙纤维等离子体引发甲基丙烯酸-2-乙基季磷酯硝酸和[1-乙基-3,3'-双(1-乙烯基咪唑)]三氟甲基磺酸盐的溶液共接枝

[0049] 以水为溶剂,配置甲基丙烯酸-2-乙基季磷酯硝酸和[1-乙基-3,3'-双(1-乙烯基咪唑)]三氟甲基磺酸盐的混合溶液,其中,两种单体的摩尔比在1:1,单体总浓度为20%。

[0050] 将一定量的尼龙纤维在空气气氛中用低温等离子体设备进行表面处理10分钟,随后将处理过的尼龙纤维放入三角烧瓶中,加入上述配置好的混合单体溶液,通氮气除氧20分钟,封口。加热至50~70℃,引发接枝聚合反应,反应时间为4小时。

[0051] 反应结束后,将样品在索氏提取器中以水为溶剂抽提72小时,去除残留单体和均聚物,烘干,进行元素分析,测试氮元素和磷元素含量,计算两种单体各自的接枝率。

[0052] 以上述条件制备的样品,甲基丙烯酸-2-乙基季磷酯硝酸的接枝率在27.9%, [1-乙基-3,3'-双(1-乙烯基咪唑)]三氟甲基磺酸盐的接枝率在18.4%。

[0053] 实施例7:棉/锦纶混纺织物辐射二元共接枝丙烯酸羟乙酯与甲基丙烯酸-2-乙基季磷酯硝酸的制备

[0054] 将棉/锦纶混纺织物(棉/锦纶含量比为60/40)裁剪成合适大小。配置丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸-2-乙基季磷酯硝酸的混合水溶液,其中丙烯酸羟乙酯/甲基丙烯酸-2-乙基季磷酯硝酸/水的体积比为10/15/75。将此混合溶液100mL置于辐照管中,将剪裁好的棉/锦纶混纺织物浸没于溶液中,通氮气除氧20分钟,封口,在室温下用钴60伽马射线辐照20kGy。所得产物以水为溶剂,在索氏提取器中抽提48小时,以除去未反应单体和均聚物,随后将改性织物烘干称重。

[0055] 以称重法测得两种单体的总接枝率为52.2%,以磷元素含量测试计算得出甲基丙烯酸-2-乙基季磷酯硝酸的接枝率为36.1%,丙烯酸羟乙酯的接枝率为 $(52.2-36.1)\% = 16.1\%$ 。

[0056] 实施例8:棉布共辐射本体接枝1-丁基-3-乙烯基吡啶氯盐的制备

[0057] 将1-丁基-3-乙烯基吡啶氯盐均匀涂在棉布表面,照射剂量为100kGy,其他条件如实施例3。以称重法测得1-丁基-3-乙烯基吡啶氯盐在棉布上的接枝率如表1。

[0058] 实施例9:棉布预辐射溶液接枝[甲基丙烯酸乙基三甲胺]四氟硼酸的制备

[0059] 将[甲基丙烯酸乙基三甲胺]四氟硼酸溶于水中,配成10%的水溶液。称取10g棉布,放入辐照管中。其他条件如实施例4。以称重法测得[甲基丙烯酸乙基三甲胺]四氟硼酸在棉布上的接枝率如表1。

[0060] 实施例10:棉布纱线臭氧引发悬浮液接枝甲基丙烯酰胺季铵盐的制备

[0061] 将甲基丙烯酰胺季铵盐倒入N,N-二甲基甲酰胺中,通过高剪切机高速搅拌,配制10%的悬浮液。将棉布纱线盘绕于辊筒上,以臭氧发生器产生臭氧对棉布纱线进行表面处理。其他条件如实施例4。以称重法测得甲基丙烯酰胺季铵盐在棉布纱线上的接枝率如表1。

[0062] 实施例11:真丝绸织物化学引发乳液接枝[1-乙基-3,3'-双(1-乙烯基吡咯)]三氟

### 甲基磺酸盐的制备

[0063] 以甲苯为分散相,以失水山梨醇硬脂酸酯为乳化剂,在高剪切搅拌下配置成[1-乙基-3,3'-双(1-乙基吡咯)]三氟甲基磺酸盐在甲苯中的油包水型乳液。其他条件如实施例1。以称重法测得[1-乙基-3,3'-双(1-乙基吡咯)]三氟甲基磺酸盐在真丝绸织物上的接枝率如表1。

[0064] 实施例12:棉布共辐照本体接枝[丙烯酸乙基三甲胺]三氟甲基磺酸盐的制备

[0065] 将[丙烯酸乙基三甲胺]三氟甲基磺酸盐均匀涂在棉布表面,照射剂量为100kGy,其他条件如实施例3。以称重法测得[丙烯酸乙基三甲胺]三氟甲基磺酸盐在棉布上的接枝率如表1。

[0066] 实施例13:棉布共辐照本体接枝[苯乙烯基吡咯]三氟甲基磺酸盐的制备

[0067] 将[苯乙烯基吡咯]三氟甲基磺酸盐均匀涂在棉布表面,照射剂量为100kGy,其他条件如实施例3。以称重法测得[苯乙烯基吡咯]三氟甲基磺酸盐在棉布上的接枝率如表1。

[0068] 对比例1:涤纶织物喷涂[丙烯酸乙基三甲胺]四氟硼酸

[0069] 将涤纶织物裁剪成适当大小,在二苯甲酮的丙酮溶液中浸泡20分钟,随后取出涤纶织物,在通风处挥发掉丙酮,使得二苯甲酮均匀分散于涤纶织物表面。随后将10%的[丙烯酸乙基三甲胺]四氟硼酸的水溶液喷涂于涤纶织物表面。

[0070] 对比例2:棉布浸轧1-丁基-3-乙基咪唑氯盐

[0071] 将纯棉布剪裁成合适大小,以浸轧的方式将1-丁基-3-乙基咪唑氯盐均匀涂在棉布表面。

[0072] 对比例3:棉布浸轧盐酸左旋咪唑

[0073] 将纯棉布剪裁成合适大小,以浸轧的方式将盐酸左旋咪唑均匀涂在棉布表面。

[0074] 对比例4:棉布接枝乙基咪唑

[0075] 将纯棉布剪裁成合适大小,以浸轧的方式将乙基咪唑均匀涂在棉布表面,将棉布放置如辐照管中,通氮气除氧20分钟,封口,在室温下用钴60源伽马射线辐照50kGy。辐照后的棉布以水为溶剂,在索氏提取器中抽提48小时,除去未反应的单体和均聚物,烘干称重。

[0076] 对比例5:聚乙烯(PE)无纺布预辐射溶液接枝乙基咪唑

[0077] 将乙基咪唑溶于水中,配成10%的水溶液。称取10g PE无纺布,放入辐照管中,在空气气氛下以钴60源的伽马射线辐照30kGy。将前述乙基咪唑的水溶液100mL放入三角烧瓶中,将辐照过的PE无纺布浸没在溶液中,通氮气除氧20分钟,封口,以水浴加热至70℃,6小时后降温通氧终止反应。

[0078] 参照国家标准《GB/T 20944.2-2007纺织品抗菌性能的评价第2部分:吸收法》,测试其抗大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌、耐甲氧西林葡萄球菌、耐万古霉素场球菌的抗菌效果的效果。

[0079] 测试过程为用未改性的相应织物作为对照样,按国家标准将相应细菌配定规定浓度,在改性以及未改性织物上分别滴加,在37摄氏度下培养相应时间。以培养24小时的样品和培养0小时的样品作为对照,将样品上的细菌洗脱后以平板菌落计数法测试抗菌率,其结果如表1。

[0080] 为了考察接枝改性后织物的耐用性和抗菌效果的持久性,按照ATCC 61-2006,2A



标准加速洗涤30个循环(相当于150次家用日常洗涤,接近纺织品的总体使用寿命)后,重新按上述方法测试抗菌效果,其结果如表2。

[0081] 表1

[0082]

实施例	接枝率%	抗大肠杆菌	抗金黄色葡萄球菌	抗白色念珠菌	抗耐甲氧西林葡萄球菌	抗耐万古霉素场球菌
1	6.9	>59%	>77%	>51%	>78%	>62%
2	105.7	>99%	>99%	>99%	>99%	>99%
3	36.4	>99%	>99%	>99%	>99%	>99%
4	155.2	>99%	>99%	>99%	>99%	>99%
5	0.9	>49%	>55%	>35%	>52%	>45%
6	27.9 和 18.4	>91%	>89%	>85%	>84%	>79%
7	36.1 和 16.1	>99%	>97%	>89%	>94%	>90%
8	72.5	>99%	>99%	>99%	>99%	>99%
9	45.9	>98%	>95%	>79%	>95%	>91%
10	63.1	>99%	>99%	>87%	>92%	>89%
11	25.6	>72%	>79%	>69%	>58%	>75%
12	35.4	>82%	>89%	>67%	>82%	>89%
13	97.7	>92%	>93%	>85%	>92%	>94%
对比例 1	/	>90%	>82%	>60%	>78%	>71%
对比例 2	/	>98%	>92%	>85%	>88%	>91%
对比例 3	/	>78%	>62%	>25%	>58%	>41%
对比例 4	53.1	>58%	>42%	>34%	>30%	>11%

[0083]

对比例 5	26.7	>50%	>35%	>29%	>51%	>11%
-------	------	------	------	------	------	------

[0084] 表2

实施例	抗大肠杆菌	抗金黄色葡萄球菌	抗白色念珠菌	抗耐甲氧西林葡萄球菌	抗耐万古霉素场球菌
1	>55%	>78%	>47%	>76%	>60%
2	>99%	>99%	>99%	>98%	>99%
3	>99%	>99%	>99%	>99%	>99%
4	>99%	>97%	>99%	>95%	>98%
5	49%	55%	35%	52%	45%
6	>90%	>85%	>84%	>81%	>80%
7	>98%	>97%	>86%	>94%	>91%
[0085] 8	>98%	>97%	>94%	>97%	>98%
9	>96%	>93%	>79%	>93%	>91%
10	>98%	>97%	>88%	>91%	>85%
11	>75%	>70%	>65%	>55%	>72%
12	>84%	>80%	>66%	>78%	>81%
13	>90%	>90%	>82%	>88%	>88%
对比例 1	0	0	0	0	0
对比例 2	0	0	0	0	0
对比例 3	0	0	0	0	0
对比例 4	>56%	>40%	>35%	>31%	>10%
对比例 5	>41%	>34%	>20%	>32%	>6%

[0086] 按照国家标准GB/T 12704《纺织品织物透湿性测试方法》，测试了上述实施例中接枝改性前后的织物的透湿性。结果发现，与未改性的织物相比，实施例1~13制得的离子液体结构改性接枝的纺织品的透湿性能没有变差，基本保持了原纺织物的手感、透气透湿性能。