doi:10.19677/j.issn.1004-7964.2022.01.007

抗菌型超细纤维合成革复合材料的研究进展

高龙飞,钱晓明*,王立晶,朵永超,唐岚昊
(天津工业大学 纺织科学与工程学院,天津 300387)

摘要:随着人们对健康生活的向往,由细菌引起人体病变和超纤革性能损坏的问题,受到了人们的高度重视,因此开发具有抗菌功能的超纤革是一个重要的课题。文章从超纤革用抗菌剂和超纤革抗菌改性的方式两个方面,分别介绍了超纤革用抗菌剂的种类、超纤革原料(聚氨酯、纤维、革基布)抗菌改性以及超纤革抗菌后整理;概括了目前超纤革抗菌性能研究中仍需解决的问题,并对超纤革抗菌性能的发展趋势进行了展望。

关键词:超纤革;抗菌改性;聚氨酯;纤维;革基布
中图分类号:TS 565 **文献标志码:**A

Research Progress of Antibacterial Superfine Fiber Synthetic Leather Composite Materials

GAO Longfei, QIAN Xiaoming, WANG Lijing, DUO Yongchao, TANG Lanhao*
(School of Textiles Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: With the longing for a healthy life, people attach great importance to the problem of human body pathological changes and property damage of microfiber synthetic leather caused by bacteria. Therefore, it is an important subject to develop antibacterial microfiber synthetic leather. From the aspects of the antibacterial agents used in microfiber synthetic leather and the ways of antibacterial modification of microfiber synthetic leather, this paper respectively introduces the types of antibacterial agents used in microfiber synthetic leather and the antibacterial modification of raw materials (polyurethane, fiber, synthetic leather base cloth) and the antibacterial finishing of microfiber synthetic leather. Besides, this paper summarizes the problems to be solved in the current research of antibacterial properties of microfiber synthetic leather and prospects the development trend of antibacterial properties of microfiber synthetic leather.

Key words: microfiber synthetic leather; antibacterial modification; polyurethane; fiber; synthetic leather base cloth

引言

以动物皮毛为原材料,经过一系列的加工处理制备的天然皮革,因卫生性能优、穿着舒适等优点,受到人们的喜爱。但这种革制品在社会发展过程中所显现的问题也越来越多,首先是有限的自然资源难以满足人们日益增长的需求量,其次是原皮的获取及加工处理等环节所会产生的污染等问题。因此,开发能够替代天然皮革的革制品成为了研究的热点,相关研究者通过对天然皮革的微观结构进行了系统的研究和模仿,制备出了某些性能超过天然皮革的超细纤维合成革(以下简称“超纤革”),并且已经广泛应用到人们的日常生活中[1,2]。

超纤革在使用过程中不可避免会接触到各种类型的微生物,而且超纤革制备过程中添加的各种功能性助剂和人体在使用过程中所残留的汗液、皮脂等物质都为微生物的生长和繁殖提供了营养物质,从而促进了细菌的繁殖生长。这些细菌则会对人体造成不可预料的损害,而且会降低超纤革的各项性能甚至丧失使用价值。因此,赋予超纤革抗菌性能来控制细菌的繁殖生长,不仅有利于人们的健康生活而且可以延长超纤革的使用寿命。本文综述

收稿日期:2021-06-28
基金项目:国家科技支撑项目(2014BAE09B00);天津市应用基础与前沿技术研究计划重点项目(16JCZDJC36400);天津市科技计划资助项目(14TXGCCX00014)
第一作者简介:高龙飞(1996-),男,硕士研究生,E-mail:glf6130@163.com。
*** 通信联系人:**钱晓明(1964-),男,教授,博士。研究方向为新型非织造材料制备技术、服装功能与舒适性。E-mail:qxm@tjpu.edu.cn。

了超纤革用抗菌剂的种类,重点介绍了近年来相关研究者对超纤革所用原料进行抗菌改性和对超纤革抗菌后整理的研究进展,并对超纤革抗菌性能的研究发展趋势做了展望。

1 超纤革用抗菌剂

抗菌剂一般可以分成四大类,分别是天然抗菌剂、无机抗菌剂、有机抗菌剂、高分子抗菌剂。而实际应用到超纤革领域的抗菌剂为前三种,对于高分子抗菌剂在超纤革领域的应用未见过报道。

天然抗菌剂是从自然界提取而来,例如植物精油、竹炭、壳聚糖等,是最早的一类抗菌剂,具有安全性高等优点,但也存在耐热性差、持续时间短等缺点[3]。

无机抗菌剂是使用最广泛的一类抗菌剂,具有抗菌谱广、不会产生耐药性、毒性低、耐热性好等优点,主要有银系抗菌剂、钛系光催化抗菌剂等。就无机抗菌剂而言,抗菌剂粒径的大小会直接影响抗菌效果,因此,随着纳米技术的快速发展,纳米无机抗菌剂也就诞生了。结果表明,纳米无机抗菌剂的抗菌效果是传统无机抗菌剂所无法达到的[4]。但这并不意味着纳米无机抗菌剂的粒径越小,抗菌效果越好。王瑜等[5]以纳米银抗菌剂的粒径作为变量,黑曲霉作为实验菌种,采用平板稀释法进行抗菌效果评价。结果表明,大颗粒的纳米银不能进入到霉菌的病原体中,造成细菌无法代谢而死亡;小颗粒的纳米银能够进入到病原体中,但和病原体的结合不稳定,所以纳米银抗菌剂的颗粒过大和过小对抗菌剂的抗菌效果都会有损失,粒径为 37 nm 时最理想。

有机抗菌剂主要可以分为有机酸类、酚类、苯并咪唑类等,具有品种多、杀菌速度快、成本低的优点,但广谱性差、毒性大、易产生耐药性、分解产物有毒等缺点使其在超细纤维合成革领域的应用受到了限制。因此,人们通常采取有机抗菌剂和无机抗菌剂搭配混合使用或者研发复合型有机抗菌剂等方式,使有机抗菌剂更加有效地在超细纤维合成革中应用[6]。其中,有机抗菌剂和无机抗菌剂混合搭配使用的方式,可以有效提升有机抗菌剂的抗菌效果和综合两种抗菌剂的优势[7]。

在制备具有抗菌性能的超纤革时,可以通过选择使用现有的抗菌剂或者制备新型的抗菌剂。一般来说,对于新型超纤革用抗菌剂的研究可以从两个方面进行研究:一方面对现有抗菌剂进行改性处理,提升其抗菌性能或更加有效地在实际生产中应用;另一方面则是根据不同的抗菌机理而开发新型的抗菌剂。

2 超纤革原料的抗菌改性

超纤革的制备大致可以分为四个部分,且都具有独立性,分别为:纤维制备、非织造布制备、基布加工和成革加工[8]。因此,原料的选择对超纤革品质有着很大的影响。相比对超纤革进行普通的抗菌后整理,通过选择抗菌型的原料可以使制备的超纤革具有更有持久的抗菌效果。对原料的抗菌改性主要可以从聚氨酯、纤维、革基布三个方面进行。

2.1 聚氨酯抗菌改性

聚氨酯作为超纤革重要组成部分,可以作为微生物生长的碳源,因此,对聚氨酯进行抗菌改性是非常有必要的。通过参考相关研究者对聚氨酯进行抗菌改性的研究成果,对未来超纤革抗菌研究可以提供一些帮助。

2.1.1 纳米银抗菌改性

纳米银抗菌剂具有抗菌谱广、热稳定性好等诸多优点,受到人们的广泛关注[9]。纳米银发挥抗菌性能是通过对细菌结构造成破坏和氧化分解细菌两种方式进行的。

Zhang 等[10]通过超声分散的方式将添加的纳米银颗粒均匀分散在水性聚氨酯中,使水性聚氨酯获得了抗菌性能,测试结果显示当纳米银颗粒的添加量在 1%使就可以使聚氨酯对达到了 99.99%,而添加量为 3%时,对金黄色葡萄球菌的抗菌率只有 87.5%。为进一步实现纳米无机抗菌剂的高效持久抗菌,相关研究者通过制备复合型纳米无机抗菌剂并应用到超细纤维合成革的生产工序中。结果表明,制备的合成革汗洗 5 次前后对大肠杆菌的抗菌效果分别为 97.3%和 82.67%,对金黄色葡萄球菌的抗菌效果分别为 94.68%和 80.71%,说明采用多层复合方式制备的抗菌型合成革具有抗菌持久性[11]。

2.1.2 纳米二氧化钛抗菌改性

纳米 TiO_2 作为一种纳米无机抗菌剂,可以利用光催化作用激活空气中的氧,产生具有强氧化能力的活性氧离子,在短时间内破坏细菌的增殖能力,造成细菌死亡[12,13]。牛曦婷等[14]通过在超纤革的面层树脂中添加纳米 TiO_2,从而赋予超纤革抗菌性能。结果表明:当超纤革面层中添加1%的纳米 TiO_2 就可以使超纤革对金黄色葡萄球菌、大肠埃希氏菌和

枯草芽孢杆菌黑色变种的抗菌效果分别达到了99.99%、96.71%和 95.38%。同时指出采用这种抗菌剂来制备超纤革的添加量应该控制在 1%~2%为宜,且抗菌效果具有持久性,抗菌效果不随时间而变化。而罗晓民等[15]以三种常见的结晶形式为研究对象,对不同结晶形式的纳米 TiO_2 在超细纤维合成革中的抗菌效果做了探究。由于板钛矿型纳米 TiO_2 没有光催化作用且热稳定性不好,因此,将研究重点放在了锐钛矿型和金红石型两种结晶形式的纳米 TiO_2 上。在探究过程中,采用直接分散法分别制备了含有锐钛矿型、金红石型纳米 TiO_2 颗粒的水性聚氨酯膜。结果表明:将两种晶型的纳米 TiO_2 作为抗菌剂应用于水性聚氨酯,所制备的聚氨酯膜对革兰氏阳性菌和阴性菌都具有抗菌能力,且锐钛矿型的纳米 TiO_2 抗菌性更高。

除了以上直接将纳米 TiO_2 分散在聚氨酯中,还可以通过原位杂化的方式,将纳米 TiO_2 添加到聚氨酯中。结果表明改性后的聚氨酯的抗菌活性随着纳米 TiO_2 浓度的增加而增加,当浓度增加至 0.75%和 1%时,抗菌活性分别超过 82%和 93%,28 天内表面未观察到黑曲霉生长[16]。

2.1.3 壳聚糖抗菌改性

以甲壳素为原料,通过相关技术手段获取的壳聚糖是众多天然抗菌剂中的一种,对多种真菌和细菌都有着非常优良的抑制作用。为了使这种抗菌性能优异的抗菌剂应用的革制品中,曲家乐等[17]从不损害聚氨酯膜综合性能、降低生产成本、赋予抗菌性能等几个角度出发,加入质量分数为 2.5%的乙二醇作为致孔剂制备了含有壳聚糖的聚氨酯膜。结果表明,加入一定量的乙二醇后,再加入壳聚糖会发现聚氨酯膜的力学性能下降,而抗菌性能、透湿性能、柔软度和孔隙率均得到了一定改善。

2.1.4 双季铵盐抗菌改性

随着人们的环保保护意识不断增强,环境问题的政策和法律法规不断完善,对于有机抗菌剂的研发和使用也必将朝着清洁无污染的方向前进。因此,以有机抗菌剂为主体的环保型抗菌剂也孕育而生。李颖君等[18]通过以双季铵盐类杀菌剂为主要成分的环保型高性能复合抗菌剂通过加入到超细纤维合成革面层聚氨酯中被成功应用到了超细纤维合成革中。这种环保型高性能复合抗菌剂除了含量为 50%的双季铵盐类杀菌剂外主要成分外,还包括 1.8%辛菌胺醋酸盐、双乙酸钠、增效剂、螯合稳定剂和水,含量分别为 20%,3%,5%,0.5%,21.5%。该抗菌剂添加量达到 4%时, 其抗菌防霉效果的等级达到 1 级——分散、稀少或者非常有限的霉菌生长。

2.1.5 接枝抗菌改性

有文献指出, 直接在聚氨酯中掺入例如纳米 TiO_2、纳米银、壳聚糖、季铵盐等杀微生物剂或其他抗生素虽然可以使聚氨酯表现出良好的抗菌性能,但毒性、抗药性以及窄谱等缺陷同样不可忽视。

因此, 通过减少微生物粘附在革制品表面,并具有广谱和持久抗菌性能的环保聚氨酯是一个不错的途径。Wu 等[19]通过在聚氨酯上接枝丙烯酸异冰片酯 (PIBA), 得到功能化的聚氨酯树脂(PIBA-PU)。结果表明,PIBA-PU 具有耐水性,当 PIBA 的含量在 40%时,应用到皮革制品中可以使样品在培养箱中存放 50 d,皮革表面也几乎没有受到微生物污染。此外,还可以在聚氨酯主链上接枝抗微生物剂磺胺(SA),利用在聚氨酯上霉菌新陈代谢所产生的脲酶,使 SA 与 PU 偶联的脲键断裂,从而实现抗菌剂的释放,实现了抗菌,对细胞无毒性;在没有酶促反应时表现出耐水解性,SA 不会释放[20]。

2.1.6 其他抗菌改性

竹子作为一种广泛分布的可再生自然资源,生长迅速,在人们生产活动中被广泛应用[21]。专利[22]指出将干燥后的竹子进行高温煅烧获取竹炭,然后经过研磨形成纳米级的颗粒,随后将纳米竹炭颗粒加入到面层和发泡层聚氨酯中,最终粘结超细纤维非织造布,制备得到具有抗菌性能的超纤革。除此之外,还可以使用蒲公英[23]等具有抗菌功能植物的提取物对聚氨酯进行抗菌改性。

2.2 纤维抗菌改性

纤维的抗菌改性主要通过化学改性、物理改性、共混纺丝、复合纺丝四种方式进行[24]。其中,化学改性法根据抗菌剂引入的顺序分为基质改性和表面改性两种,前者是将抗菌剂直接与纺丝聚合物共聚后纺丝的方式,后者是化纤成型后在纤维表面接枝抗菌剂。共混纺丝法是指将抗菌剂或者抗菌母粒直接与纺丝切片混合均匀后直接纺丝,是一种低成本且简单实用的方法。

制备超纤革所使用的超细纤维可以通过直接纺丝法和对双组份纤维开纤获取,但前者易出现单纤细度不均匀、截面变化大和断丝的情况,获取高质量的超细纤维具有一定难度,进而对生产高质量的超细纤维合成革造成影响。因此,对双组份纤维

进行开纤就成为了获取超纤革用超细纤维的主要方式。而制备双组份纤维主要是以 PET 和 PA6 种原料为主。

2.2.1 共混纺丝法

(1)纳米银抗菌改性

刘伟时[25]将含有纳米银系抗菌剂的抗菌母粒与 PET 切片共混进行熔融纺丝,制备了具有抗菌除臭功能的 PET 纤维,实验中以抗菌母粒额质量分数作为变量。结果表明,抗菌母粒的质量分数应该控制在 5%,此时纤维对大肠杆菌、金黄色葡萄球均的抗菌效果分别为 99.42%、97.07%,且抗菌剂的加入会使纤维的断裂强力有所降低,断裂伸长率升高。高铭[26]通过以磷酸锆 PET 抗菌母粒、PET 切片和 PA6 切片作为原料进行熔融纺丝,获得裂离型抗菌改性的 PET/PA6 双组份纤维,结果表明,所制备的抗菌纤维经过机械开纤可以获得超细纤维, 纤维的力学、抗菌等性能均能达到实际需要,并具有良好的抗菌持久性。

为了使纤维的抗菌效果得到提升和纤维功能多元化,可以采用多种抗菌剂进行混合使用或者使用载银改性后的复合型抗菌剂。有研究表明,将超细竹炭粉、银离子抗菌剂粉体与 PET 切片共混后造粒便可获取抗菌母粒,后将抗菌母粒与 PET 切片进行共混纺丝制备了多功能抗菌纤维[27]。高可正[28]则为了制备具有良好着色性和抗菌性的 PET 切片,通过原位还原法制备了磷酸铈负载纳米银的稀土基抗菌剂,并与颜料、普通 PET 切片粉末等混合均匀后造粒纺丝。结果表明,当抗菌剂含量为 10%,颜料含量为 20%时, 制备的母粒具有可纺性和着色力好、抗菌效果优的性能。张榕[29]为了制备同时具有抗紫外和抗菌两种功能的 PA6 纤维, 首先对 TiO_2 的表面进行有机处理接枝两性官能团和载银改性处理; 然后与普通 PA6 切片高速混合均匀后造粒,获取银系协同金红石相 TiO_2($^{[Ag]}$Ti)的抗菌母粒;最终以共混纺丝的方式制备了具有抗紫外和抗菌功能的 PA6 纤维。结果表明,纤维由于无机粒子的加入会减小纤维的结晶度和力学性能,但纤维的断裂强度均大于 3.0cN/dtex;$^{[Ag]}$Ti 含量达到 2%时, 纤维的抗菌效果为 99.9%。赵献峰等[30]通过制备壳聚糖 - 银 / 二氧化钛(CA/T)复合抗菌剂与 PA6 切片直接进行共混,造粒后得到抗菌型 PA6 切片。结果表明,抗菌剂的有效成分能够在 PA6 中均匀分布,当抗菌剂含量在 4%时,抗菌效果可以达到 90%以上,且具有抗菌持久性。

(2)纳米铜抗菌改性

采用银系抗菌剂对纤维进行改性,虽然存在着众多优点,但是其也存在着成本高和造成纤维在使用过程中发生变色等缺点。为了可以有效避免这些不足之处,相关研究者用其他方法对 PET 纤维进行抗菌改性。刘萍等[31]将 PET 切片、太极石远红外粉体和经过改性的磷酸锆钠载铜抗菌粉体共混后造粒得到抗菌远红外母粒, 随后与 PET 切片共混纺丝,制备具有抗菌和远红外功能的 PET 纤维,抗菌效果在 98%以上。Jin 等[32]通过溶胶 - 凝胶法合成纳米 Cu-ZnO, 利用铜离子和氧化锌颗粒之间的协同作用,达到抗菌的目的。实验中将所制备的抗菌剂与普通 PET 切片进行充分混合后,进行熔融纺丝制备抗菌型 PET 纤维。结果表明, 使用纳米 Cu-ZnO 作为抗菌剂,PET 纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效果在 90%以上,抗菌效果随着抗菌剂含量的增大而增大。

(3)石墨烯抗菌改性

石墨烯能够通过物理切割、膜表面成分提取、物理捕获和氧化应激作用四种混合协同作用实现抗菌能力[33]。在纤维制备过程中以石墨烯作为抗菌剂使用,可以实现纤维抗菌的同时也有效避免了抗菌性金属离子的添加对人体产生的危害。马勇等[34]为使 PA6 纤维同时具有远红外和抗菌两种功能,则首先对生物质石墨烯粉体与助剂均匀混合、PA6 切片进行粉碎处理; 然后将两种粉末混合均匀后造粒,获取含有生物质石墨烯的抗菌母粒,最后以共混纺丝的方式成功制备具有远红外和抗菌功能的 PA6 纤维。实验结果表明,改性后的 PA6 纤维具有优越的抗菌和远红外功能。

定岛型海岛纤维是目前用于制备超纤革重要原料的一种,因此,实现定岛型海岛纤维具备抗菌能力具有十分重要的意义。文献[35]以 PET 和 COPET 为原料,采用石墨烯作为抗菌剂成功制备了定岛型海岛纤维。结果表明,生物质石墨烯的添加量为 1%时,纤维对大肠杆菌、白色念球菌、金黄色葡萄球菌的抗菌率达到 99%,且对纤维的断裂强度和断裂伸长率影响不明显。

2.2.2 化学改性法

(1)纳米二氧化钛抗菌改性

刘蓉等[36]通过制备氨基化阳离子 TiO_2 纳米颗粒与己内酰胺进行原位聚合的方式获得抗菌切片,

后经熔融纺丝的方式制备了抗菌型聚酰胺纤维。结果表明，制备的抗菌型纤维断裂强度可以达到3.5cN/dtex,具有抗紫外作用,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抗菌效果分别可以达到 99.2%、99.6%。

(2)石墨烯抗菌改性

文献[37]指出以石墨烯(GO)作为抗菌剂与对苯二甲酸(PTA)经酯化、预缩聚和缩聚反应,经挤出切粒后获取 GO 共聚改性 PET(GO-PET)切片,并制备了 PET 纤维长丝进行抗菌等性能测试。结果显示没有明显的抗菌性，作者认为这与 GO 的添加量低和其本身性能之间的差异有关。

(3)铜锌复配协同抗菌改性

晋缙等[38]以纳米 Cu-ZnO 为抗菌剂和对苯二甲酸(PTA)经酯化、预缩聚和缩聚反应,经挤出切粒后获取抗菌剂含量不同的改性 PET 切片。通过对改性后的切片分别进行熔融纺丝和测试得出:抗菌剂的最小添加量在 1%,此时,对大肠杆菌、金黄色葡萄球均的抗菌效果分别达到 90.1%、91.8%。

2.3 革基布抗菌改性

革基布是通过加固手段,获得三维立体的非织造布以模拟天然皮革中胶原纤维的交联结构,构成了超纤革的骨架,因此,对超纤基布进行抗菌改性非常重要。将抗菌剂引入到革基布的方式有多种。

2.3.1 纳米氧化锌抗菌改性

专利[39]采用了原位聚合法制备了聚合物基 / 纳米 ZnO 复合抗菌剂，该抗菌剂是通过利用 N^+ 和纳米 ZnO 的协同作用来提高抗菌效果。通过使用这种复合型无机抗菌剂对超纤革基布进行抗菌处理,使基布对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率达到了 99%以上。

2.3.2 壳聚糖抗菌改性

在实际生产应用中,由于壳聚糖不溶于水但溶于稀酸,因此用途受到了限制。针对这一缺点,罗晓民等[40]通过对壳聚糖进行改性制备了一种可溶于水的多氨基壳聚糖衍生物作为抗菌剂应用到超纤革中,赋予了革制品抗菌性能。但是该抗菌剂中存在的氨基只有在被质子化的情况下,才会表现出抗菌效果,否则会成为促进细菌生长的营养物质。结果表明,在弱酸条件下,抗菌剂的添加量在 0.05%时,超纤革对大肠杆菌的抗菌效果为 99%,而添加过量则会因为氨基没有完全被质子化降低抗菌效果;在中性条件下,合成的该抗菌剂的因为氨基完全不被质子化,因此不仅不具有抗菌作用而且还会促进细菌生长繁殖。

2.3.3 纳米银抗菌改性

专利[41]通过将非织造布浸渍在含有纳米银抗菌剂的水溶液中，使抗菌剂进入到非织造布的孔隙中,提高非织造布对抗菌剂的吸收量[42],定量后烘干除去水分,将抗菌剂保留下来,使革基布具备抗菌性能,进而使超纤革具备抗菌能力。结果表明,浸渍后的革基布制备的超纤革对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念球菌的抗菌效果达到 99%以上。

3 超纤革抗菌后整理

超纤革通过抗菌后整理的方式使自身具备抗菌性能,具有操作简单、成本低的优点,但是抗菌的持久性不如使用抗菌型原料所制备的超纤革。超纤革抗菌后整理的方式有涂层、浸渍等方式,这些后整理方式可以单独进行,也可以多种方式混合搭配使用。专利[43]通过采用浸渍和涂层两种处理方式,先后将高分子有机抗菌剂和银离子型无机抗菌剂先后整理到超纤革上,赋予超纤革抗菌性能。其中,采用质量分数为 3%~7%水性抗菌剂的水溶液对超纤革进行浸渍处理,带液率控制在 50%~70%;采用油性抗菌剂对超纤革进行涂层处理，辊涂量控制在 2~10 g/m^2,烘干后使抗菌剂留在超纤革中,使超纤革具有抗菌和防水两种功能。

4 总结与展望

随着人们对健康理念的转变,可以减少人体疾病发生和延长超纤革使用寿命的抗菌型超纤革得到了人们的广泛关注。近年来,对于抗菌型超纤革复合材料的研究取得了阶段性成果。但是,抗菌型超纤革用原料及制品还具有一些问题:(1) 对于新型抗菌型超纤革用原料及制品的抗菌效果检测,主要针对的是金黄色葡萄球菌、大肠杆菌等,而对于其他种类的细菌抗菌效果如何还需要进步一步验证;(2) 许多新型抗菌型超纤革所使用的抗菌剂否对人体和环境会造成损坏,也需要进一步探讨。所以在保证超纤革物理性能的同时开发对人们、环境无害且抗菌性能优异的超纤革是非常有必要的。

参考文献:

[1] 任龙芳,赵国徽,强涛涛,等.超细纤维合成革仿天然皮革研究进展[J].皮革科学与工程,2012,22(01):36-40.

[2] 朵永超,钱晓明,赵宝宝,等.超纤革仿天然皮革研究进

展[J].中国皮革,2019,48(03):41-45+53.
[3] 李燕君,孔维军,李梦华,等.植物精油抑制真菌及真菌毒素的研究进展[J].中草药,2016,47(11):2011-2018.
[4] 秦嘉旭,张亚涛,陈义丰,等.无机纳米抗菌剂及其载体[J].材料导报,2011,25(S2):67-72.
[5] 王瑜,王瑶,陈武勇.不同粒径纳米银抗霉菌性能研究[J].皮革科学与工程,2015,25(02):9-11+17.
[6] 张葵花,林松柏,谭绍早.有机抗菌剂研究现状及发展趋势[J].涂料工业,2005(05):45-49+63.
[7] 张欣,徐海珍,王瑾玲,等.酰基吡唑啉酮配合物的合成、结构、量化计算及生物活性 [J]. 无机化学学报,2001(04):551-556.
[8] 赵宝宝,钱幺,刘凡,等.中空桔瓣型超细纤维 / 水性聚氨酯合成革的制备及性能 [J]. 复合材料学报,2017,34(11):2392-2400.
[9] Rai M,Yadav A,Gade A.Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials [J].Biotechnology advances,2009,27(1):76-83.
[10] Zhang X H,Wang W,Yu D.Synthesis of waterborne polyurethane-silver nanoparticle antibacterial coating for synthetic leather [J].Journal of Coatings Technology and Research,2018,15(2):415-423.
[11] 王瑶,陈昱,张金伟,等.纳米银复合抗菌剂在合成革上的应用研究[J].皮革科学与工程,2017,27(02):11-15.
[12] 陈河,彭富昌,赵韩东,等.纳米 TiO_2 的抗菌性能及其在防护产品中的应用[J].精细与专用化学品,2021,29(05):4-9.
[13] 王亚停,赵家琪,王碧佳,等.超细纤维合成革的染色与功能整理研究进展[J].纺织学报,2020,41(07):188-196.
[14] 牛曦婷,徐瑞芬,徐焘,等.纳米抗菌防霉合成革涂饰剂的研制及应用[J].中国皮革,2008,(23):40-42+49.
[15] 罗晓民,吴东秋,杨菲菲,等.纳米 TiO_2 晶形对合成革用阴离子水性聚氨酯性能的影响 [J]. 精细化工,2012,29(11):1103-1107.
[16] Chen Y,Yan L D,Wang R,et al.Antimicrobial polyurethane synthetic leather coating with In-situ generated Nano-TiO2 [J].Fibers and Polymers,2010,11(5):689-694.
[17] 曲家乐,王全杰,贾静霞,等.抗菌剂壳聚糖在聚氨酯微孔膜中的应用研究[J].皮革科学与工程,2013,23(03):45-49.
[18] 李颖君,吴英,王宪东.水性聚氨酯涂层复合织物用防霉剂[J].印染,2020,46(12):50-53.
[19] Wu J H,Wang C H,Xiao Y H,et al.Fabrication of water-resistance and durable antimicrobial adhesion polyurethane coating containing weakly amphiphilic poly(isobornyl acrylate) Side chains[J].Progress in Organic Coatings,2020,147.
[20] Xu H,Ning H R,Chen Y,et al.Sulfanilamide-conjugated polyurethane coating with enzymatically-switchable antimicrobial capability for leather finishing [J].Progress in Organic Coatings,2013,76(5):924-934.
[21] Li Z H,Chen C J,Mi R Y,et al.A Strong,Tough,and Scalable Structural Material from Fast-Growing Bamboo[J].Advanced Materials,2020,32(10).
[22] 何昌华,林锦露.一种纳米竹碳 PU 合成人造皮革的制备方法[P].浙江:CN104499300A,2015-04-08.
[23] 耿云花. 一种抗菌麂皮皮包 [P]. 山东:CN105559320A,2016-05-11.
[24] 王梦玉.抗菌型 PET 复合纤维制备及性能研究[D].吉林大学,2015.
[25] 刘伟时.纳米抗菌防臭 PET 纤维的研制[J].化纤与纺织技术,2013,42(01):1-3.
[26] 高铭.抗菌涤 / 锦复合超细纤维的制备及性能研究[D].青岛大学,2007.
[27] 王刚强,王其,陈龙.银离子竹炭抗菌功能纤维生产工艺探讨[J].合成纤维,2009,38(11):37-40.
[28] 高可正.PET 抗菌着色纤维母粒的制备及性能研究[D].北京化工大学,2020.
[29] 张榕.抗紫外兼具抗菌聚酰胺 6 纤维的开发[D].东华大学,2015.
[30] 赵献峰,高成凤,智良.新型复合抗菌剂在 PA6 切片上的应用[J].塑料科技,2020,48(11):108-111.
[31] 刘萍,冯忠耀,杨卫忠.抗菌远红外聚酯纤维的开发[J].产业用纺织品,2017,35(07):12-15.
[32] Jin J,Fang L J,Tang L,et al.Preparation of Nano Cu-ZnO/PET Fiber for Antibacterial Application [J].Materials Science Forum,2017,4502:2272-2278.
[33] 金秀龙,丁古巧.石墨烯材料抗菌抗病毒研究进展[J].新材料产业,2020(02):21-26.
[34] 马勇,王双成,吕冬生,等.生物质石墨烯改性聚酰胺 6 母粒及纤维的制备和性能[J].合成纤维,2017,46(10):6-10.
[35] 孙海波,王双成,吕冬生,等.生物质石墨烯定岛型海岛纤维生产工艺分析[J].国际纺织导报,2017,45(10):28-30.
[36] 刘蓉,龚剑兵,张广宇,等.氨基改性 TiO_2 纳米颗粒的制备及其在抗菌抗老化聚酰胺纤维的应用[J].纺织报告,2020(02):23-25.
[37] 刘圆圆. 石墨烯共聚改性 PET 纤维的制备及性能研究[D].东华大学,2018.
[38] 晋缙,王朝生,王华平,等.铜锌复合抗菌聚酯纤维的制备及性能研究[J].合成纤维工业,2017,40(02):11-16.
[39] 高党鸽,梁志扬,吕斌,等.基于原位聚合法的合成革用聚合物纳米 ZnO 复合抗菌剂及其制备方法 [P]. 陕西:CN104650290A,2015-05-27.
[40] 罗晓民,张鹏,杨菲菲,等.多氨基壳聚糖衍生物的合成及在超细纤维合成革上的应用 [J]. 皮革科学与工程,2014,24(01):23-26+43.
[41] 李杰,蔡鲁江,吴发庆,等.超细纤维专用安全鞋革的制造方法[P].福建:CN105463870A,2016-04-06.
[42] 葛庆,赵鸿凯.抗菌透气超细纤维鞋内里的制造方法[P].上海市:CN109652992A,2019-04-19.
[43] 胡雪丽,胡忠杰,孙向浩,等.户外用防水抗菌超细纤维合成革及其整理方法 [P]. 上海:CN106592254A,2017-04-26.