

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20201202.002

# 基于氧化石墨烯及其复合材料的 纺织品抗菌整理研究进展



分享本文

张思雨, 赵立环\*, 刘斯璐, 巩继贤, 陈磊

(天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387)

**摘要:** 作为石墨烯的含氧衍生物, 氧化石墨烯(GO)因其优异的物理、化学性能而受到广泛关注。本文首先分析了GO的抗菌机制, 其次总结了GO与金属粒子、金属氧化物和有机物的抗菌复合材料的研究进展, 然后探讨了基于GO及其复合材料的纺织品抗菌整理方法及其优缺点, 最后提出了GO及其复合材料在纺织品抗菌整理方面的研究方向。

**关键词:** 氧化石墨烯; 复合材料; 纺织品; 抗菌整理; 纳米粒子

**中图分类号:** TS195.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)04-1043-11

## Research progress of antibacterial finishing of textiles based on graphene oxide and its composite materials

ZHANG Siyu, ZHAO Lihuan\*, LIU Silu, GONG Jixian, CHEN Lei

(School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** Graphene oxide (GO), as an oxygen-containing derivative of graphene, has attracted wide attention for its excellent physical and chemical properties. In this paper, the antibacterial mechanism of graphene oxide was analyzed; the research progress of antibacterial composite materials of graphene oxide and metal particles, metal oxides and organics were summarized; and the antibacterial finishing methods and their advantages and disadvantages of textiles based on graphene oxide and its composite materials were discussed again. Finally, the research trends of graphene oxide and its composite materials in textile antibacterial finishing were further analyzed.

**Keywords:** graphene oxide; composites material; textiles; antibacterial finishing; nanoparticles

随着人们生活水平的提高, 对健康美好生活有了更高的标准, 日常生活中, 服装(成人的内衣、婴幼儿贴身服装等)、床上用品(床单、被罩、枕套等)和公共场所用纺织品(地毯、靠垫等)都开始采用抗菌纺织品以有效地防止细菌滋生, 减少细菌传播, 抗菌纺织品成为防控细菌传播和感染的第一道屏障。在医疗卫生领域, 医用防护服、手术服、口罩、绷带等纺织品更离不开抗菌整理, 以便为医护人员或患者提供安全的纺织品。

氧化石墨烯(GO)是由碳原子以 $sp^2$ 杂化轨道构成的二维蜂巢结构碳纳米材料, 其基本单位是

稳定的苯六元环, 与石墨烯大体相似的是单层的石墨层片<sup>[1]</sup>, GO在石墨层片的边缘和基面插入了 $-C=O$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 等含氧官能团<sup>[2]</sup>, 固其水溶性要比石墨烯更加优异<sup>[3]</sup>, 且具有优良的化学稳定性、分散性、导电性<sup>[4]</sup>、导热性<sup>[5]</sup>、柔韧性、光催化作用<sup>[6]</sup>、抗菌性<sup>[7-8]</sup>、生物相容性<sup>[9]</sup>、吸附性<sup>[10]</sup>等性能, 被广泛应用于航空航天、生物医学<sup>[11]</sup>、电子、储能、环保、空气净化、光催化、水分解等领域。

GO的抗菌性已得到证实, 如将GO整理于涤棉织物表面得到的抗菌纺织品对大肠杆菌和金黄

收稿日期: 2020-09-21; 录用日期: 2020-11-14; 网络首发时间: 2020-12-03 10:19:25

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201202.002>

基金项目: 国家自然科学基金委员会资助项目[2018]10038号

通信作者: 赵立环, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为医用功能型纺织品 E-mail: [zhaolihuan@tiangong.edu.cn](mailto:zhaolihuan@tiangong.edu.cn)

引用格式: 张思雨, 赵立环, 刘斯璐, 等. 基于氧化石墨烯及其复合材料的纺织品抗菌整理研究进展 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(4): 1043-1053.

ZHANG Siyu, ZHAO Lihuan, LIU Silu, et al. Research progress of antibacterial finishing of textiles based on graphene oxide and its composite materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(4): 1043-1053(in Chinese).

色葡萄球菌的抗菌性可达到 99.9%<sup>[12-13]</sup>。但是单层 GO 在整理过程中易发生团聚,影响整理剂的附着及纺织品的抗菌性,因此开发便于纺织品抗菌整理且抗菌性能优异的 GO 与其他抗菌剂的复合材料,成为目前开发新型纺织品抗菌剂的重要手段之一。

本文旨在通过总结 GO 的抗菌机制,归纳 GO 抗菌复合材料的种类及性能,概括其抗菌纺织品整理的方法及优缺点,为进一步开发抗菌性好、耐久性长、生物安全性高的抗菌纺织品奠定基础。

### 1 GO 的抗菌机制

GO 作为一种优异的抗菌材料,具有广谱抗菌性,可通过物理和化学两种方式灭杀细菌,目前其抗菌机制分为氧化应激理论、物理捕获理论、物理切割理论和膜成分提取理论。

#### 1.1 氧化应激理论

氧化应激理论<sup>[14-15]</sup>是由于 GO 中的含氧官能团(-COOH 和 -OH) 可产生活性氧自由基(ROS),当 GO 与细胞膜作用之后产生的自由基通过细胞膜传导,诱导细菌产生活性氧成分,致使细菌正常的生理代谢紊乱而死亡。

#### 1.2 物理捕获理论

物理捕获理论的原理为较大的 GO 薄片将细菌细胞覆盖、包裹,限制细胞营养物质的交换与

细胞增殖,一旦薄膜将细胞完全覆盖,细胞就不能继续增殖,导致细胞数量下降,或由于营养物质的缺乏而凋亡,从而达到杀死细菌的效果<sup>[16-17]</sup>。

#### 1.3 物理切割理论

物理切割理论示意图如图 1(a) 所示, GO 的纳米薄片边缘较锋利,可以在与细胞膜接触时刺破细菌细胞膜,导致细菌内营养物质流出,使细菌死亡,但是 Mangadlaio 等<sup>[18]</sup>使用 Langmuir-Blodgett(LB) 技术将 GO 平板固定在 PET 衬底上,将 GO 的边缘固定,防止 GO 的边缘与细菌细胞膜接触,发现 GO 依然具有灭菌活性,因此物理切割理论并不是 GO 唯一的物理抗菌机制。

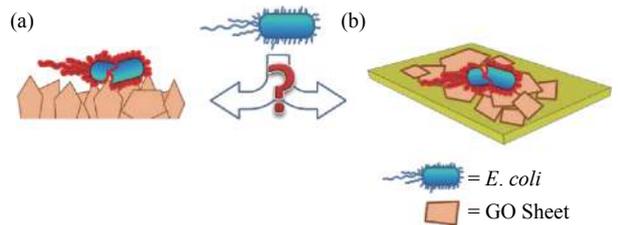


图 1 石墨烯/氧化石墨烯(GO)抗菌机制的模型之一(a)、观察氧化石墨烯-LB膜的抗菌活性(b)<sup>[18]</sup>

Fig. 1 One of the proposed models for the antibacterial mechanism of graphene/graphene oxide (GO) (a), observed antibacterial activity of GO-LB films (b)<sup>[18]</sup>

Chen 等<sup>[19]</sup>通过扫描电镜显示 GO 薄片附着在病原体上与细菌或真菌孢子纠缠在一起,如图 2

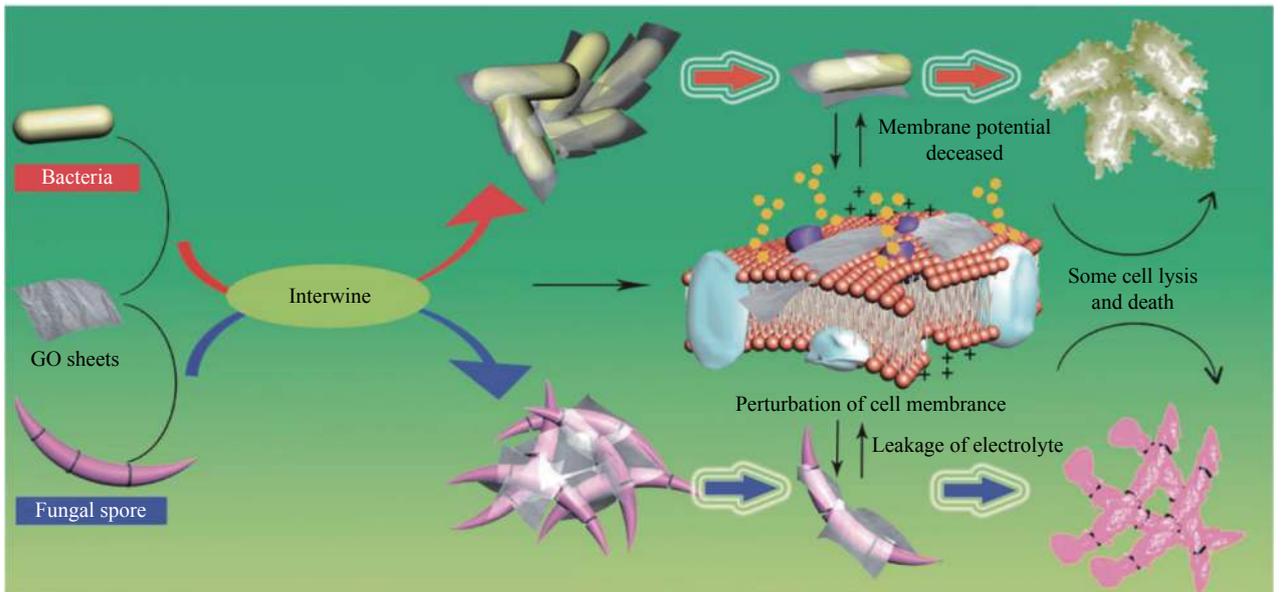


图 2 GO 与病原菌的相互作用图式及 GO 对细菌病原和真菌孢子的抑菌作用机制<sup>[19]</sup>

Fig. 2 Scheme of interaction between GO and pathogens and the toxicity mechanisms of antibacterial activity of GO against bacterial pathogens and fungal spores<sup>[19]</sup>

所示, 可以通过穿刺或撕裂的方式强烈地冲击细胞外膜, 从而破坏细胞膜的完整性, 导致细菌膜电位失衡、真菌孢子电解质泄露, 最终达到灭菌的效果。

#### 1.4 膜成分提取理论

磷脂双分子层是构成细菌细胞膜的基本支架,

Li 等<sup>[20]</sup> 通过电子显微镜和荧光成像清楚地观察到石墨烯薄片在与细菌细胞接触时插入到细胞膜内并将细胞膜上的磷脂抽离, 从而致使细胞死亡。Tu 等<sup>[21]</sup> 通过实验证明石墨烯可以破坏细胞膜, 抽取细胞膜上的磷脂并杀死细胞, 抽离示意图如图 3 所示。

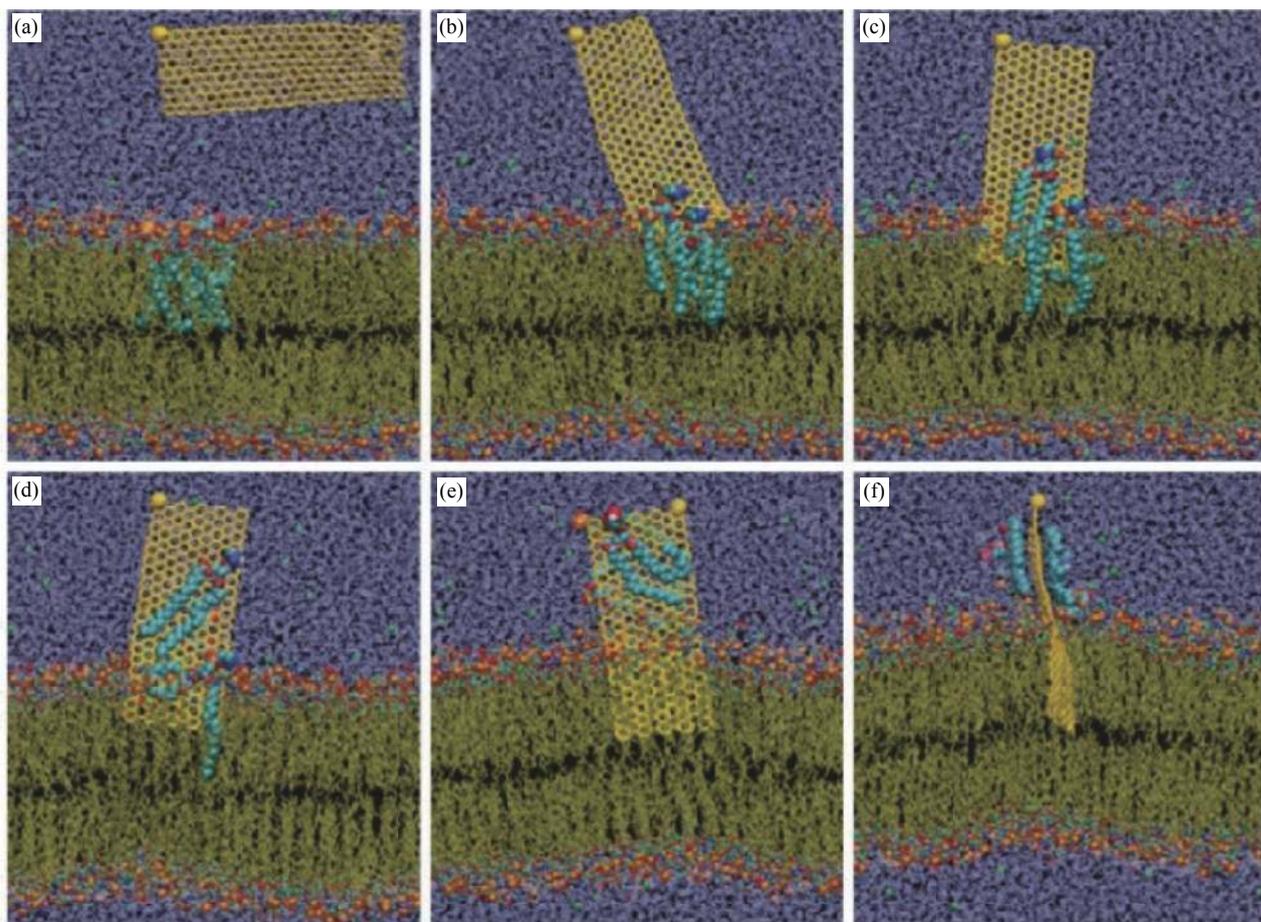


图 3 石墨烯抽取细菌细胞膜磷脂的过程<sup>[21]</sup>

Fig. 3 Graphene extraction of phospholipids from bacterial cell membranes<sup>[21]</sup>

## 2 GO 抗菌复合材料

由于 GO 具有优异的抗菌性能及良好的分散性和较大的比表面积, 常用来作为抗菌复合材料的载体, 将其与其他抗菌材料进行复合, 起到协同抗菌的效果, 并且能够防止复合材料发生团聚现象。目前与 GO 复合的抗菌材料包括金属粒子、金属氧化物、有机物等。

### 2.1 GO 与金属粒子复合

近年来关于 GO 与金属粒子的复合材料发展迅速<sup>[22]</sup>。银作为一种高效广谱的抗菌剂已广泛应用于我们的日常生活中, 但其由于稳定性低、长

期抗菌效果差、释放的银离子对环境造成潜在危害等因素限制了实际应用, 众多学者开始探究银的复合材料来改善银在抗菌方面的不足并使复合材料起到协同抗菌的效果。Morae 等<sup>[23]</sup> 在 GO 薄片上均匀分布纳米银粒子, 在与耐抗生素的耐甲氧西林金黄色葡萄球菌 (MRSA) 接触 4 小时后, 所有的 MRSA 细胞均被杀死, 并且形态学损伤非常明显。2010 年, Das 等<sup>[24]</sup> 在溶液中合成了 GO-Ag 复合物, 将 5~25 nm 的银纳米粒子修饰于 GO 薄片的表面, 并证明了其对铜绿假单胞菌的抗菌性。2011 年, Liu 等<sup>[25]</sup> 通过简单的两相 (甲苯-水) 工艺

合成 GO-Ag 复合材料, 纳米银粒子呈直径约为 6 nm 的球形颗粒分散于 GO 表面, 抗菌试验表明其抗菌性相比于原始纳米银粒子得到了显著的提高。2013 年, Faria 等<sup>[26]</sup> 在柠檬酸钠和硝酸铈的作用下制备了 GO-Ag 纳米复合材料, 其表现出很高的生物灭活性, 在不锈钢表面作用一个小时后, 对铜绿假单胞菌的抑菌率达到 100%, 有效阻止了微生物黏附细胞的生长, 为抗菌涂层材料的开发提供了参考。2018 年, Pounraj 等<sup>[27]</sup> 合成了氧化石墨烯-壳聚糖 (GO-CS) 复合物, 并掺杂纳米银粒子, 作为一种具有较大比表面积和机械强度, 疏水性能优异的抗菌剂, 该抗菌剂对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的抑制作用相较于 GO-CS 具有明显的提高。同年 Heena 等<sup>[28]</sup> 合成了 GO-CS-Ag 复合材料, 并采用肉汤稀释法对 GO、GO-CS、GO-Ag、GO-CS-Ag 纳米抗菌的材料最低抑菌浓度 (MIC) 进行了评价, 在对革兰氏阳性金黄色葡萄球菌、突变杆菌、革兰氏阴性菌株大肠杆菌、肺炎双球菌、绿脓杆菌和伤寒杆菌的综合抗菌实验中, GO-CS-Ag 纳米复合材料表现出最优的抑菌性, 与 GO、GO-CS 和 GO-Ag 相比, GO-CS-Ag 纳米复合材料的体积较小、密度高、表面光滑、分散性好并且具有多种毒性机制, 见表 1。

2020 年田惠博等<sup>[29]</sup> 采用原位还原法得到 GO-Ag 胶体并真空干燥得到 GO-Ag 涂层, GO 具有良好的分散性, 能有效防止银粒子的团聚, 提高银粒子的抗菌性, 并可在保持同等抗菌效果的同时减少银粒子的用量, 从而降低成本。Jin 等<sup>[30]</sup> 采用电镀和紫外还原法制备的 Ti-GO-Ag 材料, Ti 具有非常优异的稳定性和生物相容性, 被广泛应用于牙科和骨科, 将 GO 薄膜和银粒子负载在纯 Ti 的表面, 其抗菌性和生物相容性得到了显著提高,

在抗菌机制上对于金黄色葡萄球菌的灭菌机制为抑制其分裂, 而对于大肠杆菌则通过破坏细胞壁来杀死细菌。

除银粒子外, 还有许多其他金属粒子与 GO 进行复合, 以制备抗菌剂。Deng 等<sup>[31]</sup> 采用季化羧甲基壳聚糖 (QCMC) 作为还原剂合成纳米金粒子, 同时也可作为偶联剂复合 GO 和金粒子, 与纳米纤维素混合并真空管过滤之后形成 Au-QCMC-GO(+)/纳米纤维素纸, 其可在红外激光的照射下温度升至 80℃, 通过光热效应杀死革兰氏阳性菌 (枯草芽孢杆菌和金黄色葡萄球菌) 和革兰氏阴性菌 (大肠杆菌和铜绿假单胞菌)。

金属 Ti 及其合金具有良好的生物相容性、高延展性、低弹性模量、易于加工成型等特点被广泛应用于医疗领域, 但因其自身不具有抗菌性, 限制了其在某些特殊领域的应用。刘璐<sup>[32]</sup> 将含 GO 和金属离子的乙醇溶液作为电解液, Ti 片作为阴极, 石墨作为阳极, 通过阴极电泳沉积技术在 Ti 表面构建 GO 薄膜, 从而提高复合物的成骨性和抗菌性, 而且 GO 能够利用其片状结构对细胞产生物理刺激, 从而促进骨髓间充质干细胞的成骨分化, 为生物骨架工程提供了新思路。

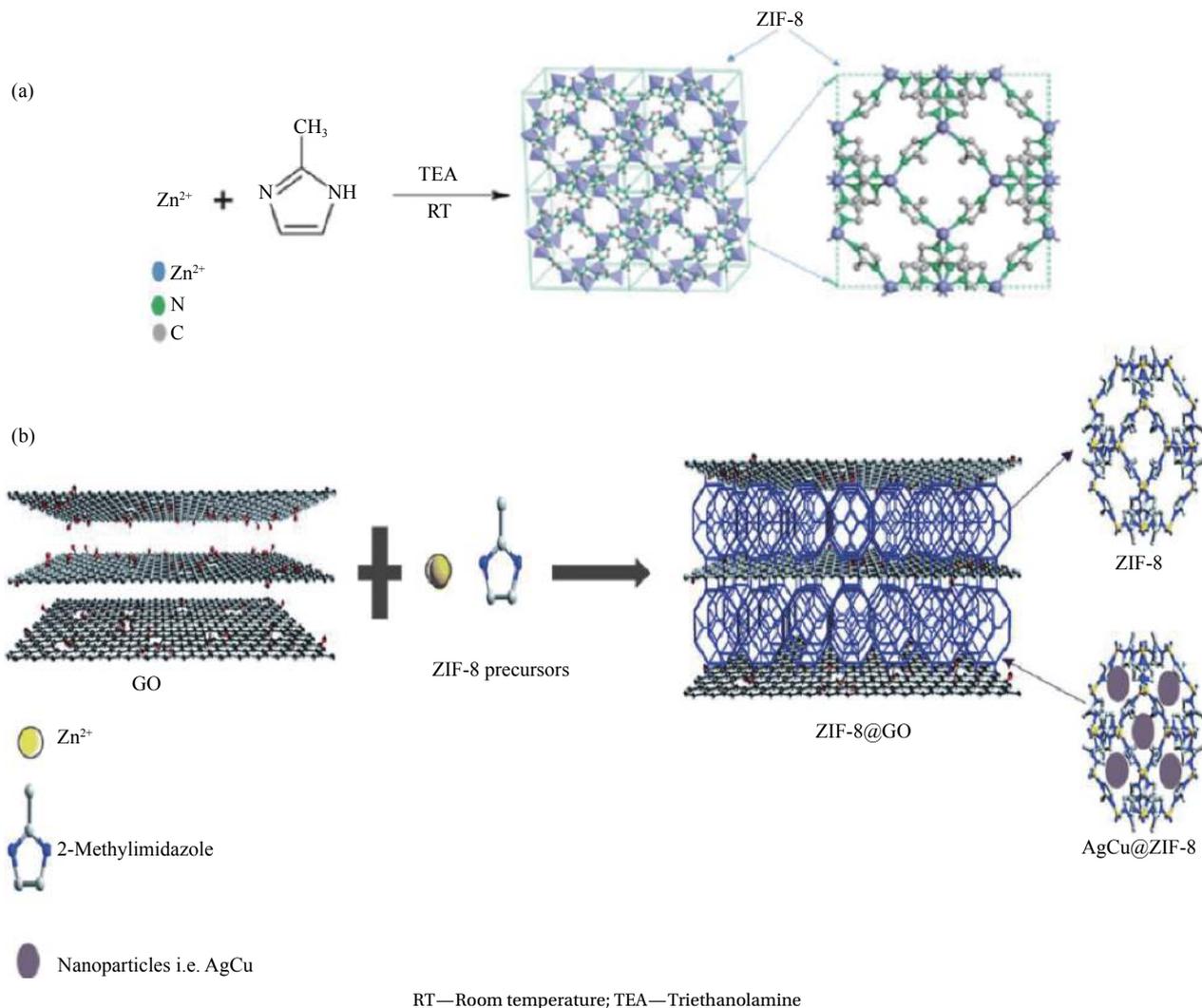
GO 易分散, 但也易堆积, GO 抗菌机制中的物理切割理论正是应用其锋利的边缘划破细菌细胞膜致使细胞死亡, 而纳米薄片之间的堆积极易影响其抗菌效率。因此, 有学者利用金属支架支撑在 GO 纳米薄片之间以防止 GO 的堆积。Makhetta 等<sup>[33]</sup> 将银铜双金属纳米颗粒包裹在沸石咪唑框架-8(ZIF-8) 内并将其支撑在 GO 上, 得到 Ag-Cu@ZIF-8@GO, 其中 ZIF-8 的作用是有效地防止 GO 的堆积和作为其空腔内纳米银粒子和纳米铜粒子的载体, 见图 4, Ag-Cu@ZIF-8@GO 复合材

表 1 GO、GO-CS、GO-Ag 和 GO-CS-Ag 纳米复合材料对革兰氏阳性和革兰氏阴性菌株的最低抑菌浓度值<sup>[28]</sup>

Table 1 MIC values of GO、GO-CS、GO-Ag and GO-CS-Ag nanocomposite against gram-positive and gram-negative bacterial strains

Microorganisms	MIC (mean±SD)/(μg·mL <sup>-1</sup> )			
	GO	GO-CS	GO-Ag	GO-CS-Ag
S. aureus	50±0.32	45±0.30	20±0.33	10±0.32
S. mutans	45±0.21	40±0.25	25±0.35	10±0.35
E. coli	35±0.36	30±0.24	15±0.41	8±0.41
K. pneumonia	35±0.32	30±0.36	15±0.42	8±0.42
P. aeruginosa	35±0.47	30±0.41	14±0.36	7±0.32
S. typhi	30±0.30	25±0.21	15±0.21	8±0.38

Notes: MIC—Minimum inhibitory concentration; SD—Standard deviation; All experiments were performed in triplicates and reported as mean±SD. Antibacterial activity of GO = GO-CS, GO-Ag and GO-CS-Ag were significantly different from each other at  $p \leq 0.05$ .

图4 ZIF-8的合成(a), ZIF-8的纳米粒子在ZIF-8内部原位生长(b)<sup>[33]</sup>Fig. 4 Synthesis of ZIF-8 (a), in situ growth of ZIF-8@GO with the nanoparticles carried inside ZIF-8 (b)<sup>[33]</sup>

料对革兰氏阴性菌(大肠杆菌)和革兰氏阳性菌(金黄色葡萄球菌)都有很好的杀灭作用。

Hatamie等<sup>[34]</sup>在钴盐和对苯二甲酸的溶剂热合成工艺中合成了钴金属/氧化石墨烯有机框架(Co-MOF/GO),该种新型的纳米多孔混合体将GO引入到Co-MOF中,提高了Co-MOF的选择性和稳定性,在用于生物杀灭中,对革兰氏阴性大肠杆菌和革兰氏阳性金黄色葡萄球菌的抑菌率高达99%,如此优异的抑菌效率与GO薄片锋利的边缘和复合物表面释放的离子( $Co^{2+}$ )的毒性作用有关,这种新型GO基MOF具有优越的多孔结构、高活性的金属配位和商品化的连接剂,作为一种极具潜力的持续杀菌材料,在生物和医药领域具有广阔的应用前景。

## 2.2 GO与金属氧化物复合

金属氧化物的抗菌性源于氧化物中含有活性氧,  $CaO$ 、 $MgO$ 和 $ZnO$ 具有长效广谱的抗菌性、高的化学稳定性及安全性,常用作抗菌材料。伍兰天<sup>[35]</sup>采用煅烧法合成了 $TiO_2-ZnO$ ,并通过超声法将 $TiO_2-ZnO$ 负载在GO薄片上,在抑菌圈法和震荡法抗菌试验中均表现出较好的抗菌性能; $TiO_2-ZnO-GO$ 的抗菌性能相比于 $TiO_2-ZnO$ 更优异,相较于 $TiO_2-ZnO$ 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为85%和82%, $TiO_2-ZnO-GO$ 的抑菌率可分别达到96%和91%。Zhong等<sup>[36]</sup>采用溶液沉淀法制备了直径为15 nm的 $ZnO$ 颗粒,通过有机溶剂二甲基甲酰胺对颗粒进行功能化合,将颗粒共价键合在GO表面;用稀释法观察到 $ZnO-$

GO 复合材料具有优良的抗菌活性, 其中对大肠杆菌和鼠伤寒沙门氏菌的最低抑制浓度为 6.25 g/mL, 对枯草芽孢杆菌的最低抑制浓度为 12.5 g/mL, 对粪肠球菌的最低抑制浓度为 25 g/mL。

Ashraf 等<sup>[37]</sup> 利用水热法合成金属硫化物-氧化物纳米复合材料 NiS-MoO<sub>3</sub> 并修饰于 GO 上, 通过表征证明 NiS 纳米颗粒完全分布在 MoO<sub>3</sub> 纳米颗粒表面, 将其作为抗菌剂对大肠杆菌和化脓性链球菌进行杀菌实验, NiS-MoO<sub>3</sub>/GO 纳米复合材料对大肠杆菌和化脓性链球菌的抗菌性能优异。

Xie 等<sup>[38]</sup> 为了赋予细菌纤维素 (BC) 抗菌性, 将 BC、GO 和 CuO 纳米薄片复合成为新型纳米复合膜, 首先把 CuO 薄膜均匀分布在 GO 的表面, 再将 GO-CuO 纳米复合物均匀分布在纤维素纤维的表面合成 GO-CuO/BC 复合膜, 该复合膜具有抗菌性能且对于革兰氏阳性菌的抗菌活性优于革兰氏阴性菌, 在对小鼠的生物相容性试验中证明了其具有较好的生物相容性, 该研究可为开发新型生物抗菌材料提供参考。

Gao 等<sup>[39]</sup> 采用相转移方法合成 Ag@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GO 纳米复合材料, 可以调节其负载量, 也可以覆盖整个 GO 片层, 该复合材料的稳定性相对于 Ag@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增强, GO 的存在不仅减缓了纳米银颗粒的氧化, 而且能使 GO 表面的 Ag<sup>(+)</sup> 离子再结晶, 在抗菌方面对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌均表现出了更好的长效抗菌性能。

### 2.3 GO 与有机物复合

有机类抗菌剂还分为天然有机抗菌剂和化学合成有机抗菌剂, 天然抗菌剂主要有壳聚糖 (CS)、鱼精蛋白、罗汉柏油和桂皮油, 这些大多是从动植物中提取所得, 具有毒性低、生物相容性好、耐候性好等优点, 但其也有耐热性差、药效持续时间短等不足。CS 作为天然有机抗菌剂中应用最广的抗菌剂之一, 也只能在酸性条件下表现抗菌性。为了更好地发挥 CS 的抗菌效果, 其常与其他材料进行复合, 以提高其抗菌性能。Lim 等<sup>[40]</sup> 采用滴铸技术制备薄膜, 通过对比较大表面积和较小表面积的 GO 与 CS 复合后的复合物性能, 发现较大表面积的 GO 具有更优越的热性能和拉伸性能; 对石墨烯基 CS 复合材料进行抑菌试验, 发现其可抑制铜绿假单胞菌的生长。Jiang 等<sup>[41]</sup> 合成了磁性壳聚糖-氧化石墨烯 (MCGO) 纳米复合材料作为多功能材料, 可用于抗菌和去除甲基橙;

MCGO 表现出较高且快速的抗菌活性, 在材料浓度为 200 μg/mL 的情况下, 暴露时间为 40 min 时, 其抗菌性几乎可达到 100%。吴云波<sup>[42]</sup> 将 CS 和聚乙烯醇以溶液共混的形式制备成壳聚糖-聚乙烯醇 (CH-PVA) 膜, 并在前者的基础上加入 GO 制备成 CH-PVA-GO 共混膜, 分别研究了两种膜抑制铜绿假单胞菌 (*Paeruginosa*, PAOI) 生物被膜形成的性能, 抗菌黏附及 CLSM 分析表明, 与 CH-PVA 膜相比, CH-PVA-GO 共混膜表面黏附的活菌数较少 ( $P < 0.05$ ), 形成的 *Paeruginosa* PAOI 生物被膜较少, 表现出对 *Paeruginosa* PAOI 生物被膜形成具有一定的抑制作用。

化学合成有机抗菌剂其主要抗菌机制是与细菌细胞膜表面的阴离子进行结合从而破坏细菌细胞膜和蛋白质<sup>[43]</sup>。杨娟等<sup>[44]</sup> 采用水热法合成 GO/磁性铁氧化物, 再将季铵盐 (十八烷基二甲基三甲氧基硅烷基丙基氯化铵) 插入到 GO 片层之间制成磁性气凝胶, 并对该气凝胶进行抗菌试验, 实验结果表明当加入的季铵盐 (十八烷基二甲基三甲氧基硅烷基丙基氯化铵) 与磁性 GO 的体积比为 1:1 的时候其抗菌性最好, 对金黄色葡萄球菌的抑菌率可达到 90.7%。叶晓莉等<sup>[45]</sup> 以十二烷基二甲基苄基氯化铵 (1227)、GO 为原料制备了具有优异分散性的 GO-1227 复合材料, 将两者复合起到了协同抗菌作用, GO 的加入增大了复合材料的比表面积并且防止 1227 的团聚, 在抗菌试验中复合物能够吸附细菌并且通过改变细菌细胞膜的通透性和破坏细胞膜杀死细菌。

## 3 基于 GO 及其复合材料的纺织品抗菌整理方法

基于 GO 复合材料的纺织品抗菌整理方法有静电纺丝法、浸渍法、涂层法、静电层层自组合法、化学接枝法和原位还原法。

### 3.1 静电纺丝法

静电纺丝作为一种特殊的纤维制造工艺, 是高分子流体静电雾化的特殊形式, 雾化分裂出的微小射流在运行很长一段距离后固化成纤维, 近十几年来, 静电纺丝技术因其工艺可控、可纺物质种类多、成本低、制备装置简单等特点而受到广泛关注。

余坤明<sup>[46]</sup> 分别将 ZnO 和单质碘 (I<sub>2</sub>) 与 GO 复合, 对棉织物进行功能整理, 并采用聚偏氟乙烯 (PVDF) 静电纺丝工艺, 制备 PVDF-ZnO-GO、PVDF-

PVP-GO-I 复合膜, 整理后, 棉织物表面形成 ZnO 粒子, GO、I 元素稳定地存在于织物, 且 ZnO 和 GO 的加入对 PVDF 静电纺丝纤维工艺、直径、形貌、力学性能均具有一定的影响, PVDF 复合纤维膜对大肠杆菌 (*E.coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S.aureus*) 的抑菌效果显著, 抑菌率均高于 75%。Liu 等<sup>[47]</sup> 采用静电纺丝法成功地制备了 PVA/CS/GO 生物复合纳米纤维。铺展的单层 GO 薄片嵌入纳米纤维中是通过 GO 薄片和 PVA-CS 链自组装而形成, GO 的加入增强了纤维的力学性能和抗菌性, 并且当加入 0.4% 的 GO 就可使纳米复合材料抑菌区的直径增长至 8.6 mm, PVA-CS-GO 纳米纤维在组织工程、伤口愈合和药物传递系统中都具有广阔的应用前景。

### 3.2 浸渍法

浸渍法采用浸-轧-烘的工艺, 首先将织物浸渍在后整理液中, 之后在轧车上将多余的整理液轧出, 最后将织物烘干, 从而将抗菌材料整理在织物上。苗广远等<sup>[13]</sup> 采用浸渍法将 GO 整理于棉织物表面, 之后将 GO 还原得到石墨烯复合棉织物, 该抗菌棉织物的抗菌性可达到 97%。Karimi 等<sup>[48]</sup> 采用浸渍法制备了 GO-TiO<sub>2</sub> 抗菌棉织物, 首先将 GO 浸渍于棉织物表面, 再依次浸于还原剂聚乙烯吡咯烷酮和前驱体三氯化钛溶液中, 经高温反应生成 TiO<sub>2</sub>, 并制备得 GO-TiO<sub>2</sub> 抗菌棉织物, 该抗菌织物对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和白色念珠菌的抑菌率分别可达 99%、99.4% 和 99.2%。对该织物进行细胞毒性测验结果表明其对人体没有伤害。史飞龙<sup>[49]</sup> 采用浸-轧-烘的工艺将 GO-CS 整理于纯棉织物的表面, 由于 GO 上的羧基与 CS 上的伯胺基团发生酰胺化反应整理于织物, 但整理到织物上后并未与纤维发生反应, 只是吸附到纤维表面, 影响整理牢度; 后加入硅烷偶联剂 KH570, 硅烷偶联剂水解首先形成聚硅氧烷, 然后聚硅氧烷上的硅羟基与纤维上的羟基、GO 上的羟基、CS 上的羟基均发生脱水缩合反应, 生成最终的改性织物, 提高了后整理织物的耐洗牢度, 并且在织物的抗菌实验中对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率均达到 99.9%。

### 3.3 涂层法

涂层法是将抗菌材料稀释并添加适当的助剂调配成浆料后采用涂层机均匀涂于织物表面, 然后烘干织物, 即可在织物表面得到一层牢固的涂层膜; 该方法整理过程简便, 对织物的要求较低,

但是涂层织物往往硬度较大, 整理之后手感差。李婉迪<sup>[50]</sup> 制备了 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-GO 复合涂层织物, 将 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 同时负载于 GO 薄片上, 并采用超声原位涂层方法将纳米功能粒子的形成和附着织物一步完成, 有效地改善了纳米粒子的分散性及功能织物的耐久性和耐洗性, 涂层织物的抑菌率达到 99% 以上, 且经过洗涤 30 次后抑菌率仍可以达到 98.5%。姜国飞等<sup>[51]</sup> 利用硅烷偶联剂  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 改性纳米 ZnO, 改性纳米 ZnO 与 GO 在二甲基乙酰胺中复合, 获得纳米 ZnO-GO 复合抗菌材料, 并利用纳米 ZnO-GO 改性水性聚氨酯 (PU), 得到纳米 ZnO-GO/PU 复合涂层。该涂层具有良好的抗菌性能, 硬度得到提升并且拥有 93.26% 的缓蚀性能, 抗菌率可达到 90.29%。

### 3.4 静电层层自组合法

静电层层自组合法是利用静电作用力, 带相反电荷的聚电解质溶液中交替沉积制备聚电解质自组装多层膜, 在固/液界面中发生层层缔结, 交替沉积, 这种方法整理织物的厚度可控并且吸附量较高, 但是稳定性较差。赵兵<sup>[52]</sup> 使用 NaOH、三甲基烯丙基氯化铵等得到了阳离子化改性的棉织物, 之后将该阳离子改性棉织物依次浸渍在经端羟基超支化聚合物改性后的银纳米线溶液和 GO-CS 混合溶液中, 让 GO-CS 与 Ag 纳米线通过静电引力自组装牢固结合, 最终得到 GO-CS-Ag 纳米线功能化棉纤维。该棉纤维具有优异的导电、抗菌、抗紫外等性能。

### 3.5 化学接枝法

化学接枝法利用 GO 表面丰富的羧基的反应活性, 将其酰氯化, 然后利用酰氯与活泼氨基、羟基间的反应将其他材料共价接枝到 GO 上, 是 GO 与其他材料进行化学接枝法的反应机制, 该法操作简单, 发生反应所需时间短, 结合力较强, 但是该方法对反应物的官能团要求较高, 需要有能够进行接枝的官能团方能反应。彭勇刚等<sup>[53]</sup> 将 GO 与氯化亚砷溶液混合并在高温下将 GO 酰氯化, 然后在 GO 上共价接枝 CS, 最后将 GO-CS 复合材料超声分散于有机酸性溶液中, 通过将织物两浸两轧后整理得到 GO-CS 改性织物, 通过抗菌试验表明该改性织物对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌的抑菌率率都在 90% 以上, 且耐洗性能良好。

### 3.6 原位还原法

GO 复合物原位还原法整理织物, 是使 GO 上

的活性基团与织物上的某些基团发生共价键的结合, 得到 GO 改性织物, 然后在具有还原性的溶液中还原 GO 并完成其与其他功能材料的复合, 得到目标 GO 复合物整理织物, 通过共价键结合的方法得到的织物较牢固且结合度高, 不过该方法会受到以上条件的限制。Mirjalili 等<sup>[54]</sup>将 GO 涂覆于棉织物表面, 然后一步完成 GO 的还原和磁铁矿纳米颗粒的合成, 利用 NaOH 同时进行磁铁

矿前体的碱性水解和 GO 的还原, 在织物表面生成还原的氧化石墨烯-磁铁矿 (GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 纳米复合材料; 经处理的 GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米复合材料织物表现出较低的电阻率, 此外, 该工艺还赋予棉织物样品适当的抗菌性能和紫外线阻隔性能。

以上六种方法反应方式和原理不尽相同, 其反应基本原理和优缺点汇总于表 2, 可根据面料材质及用途, 进行方法的选择。

表 2 GO 复合材料纺织品抗菌整理方法

Table 2 Summary of antibacterial finishing methods for textiles based on GO composite materials

Antibacterial finishing method	Basic rules	Advantages	Disadvantages
Electrospinning	Jet spinning of polymer solution or melt in strong electric field	Controllable process, many kinds of spinnable materials, low cost and simple preparation devices	Graphene oxide is easy to agglomerate and it is difficult to spin uniformly
Dipping	Finishing agent is formulated into a solution, soaked into the fabric, pressed, and baked	Less impact on the mechanical properties of the fabric	Consumption of antibacterial materials is large, the bonding fastness is low, and the uniformity is difficult to control
Coating method	Antibacterial material is diluted and added with additives, and then evenly coated on the surface of the fabric	Simple method and has low requirements for fabric quality	Thickness of the fabric increases after coating, which has a greater impact on the feel and breathability of the fabric
Electrostatic layer-by-layer self-assembly method	Two materials with opposite charges are alternately deposited on the surface of the fabric in a polyelectrolyte solution	Poor stability	High adsorption capacity and controllable thickness of finished fabric
Chemical grafting	First, the graphene oxide is chlorinated, and then other materials are covalently grafted onto the graphene oxide	Short occurrence time and strong combination	High requirements for reactant functional groups
In situ reduction	Fabric is coated with graphene oxide, and the graphene oxide is reduced and compounded in a reducing solution	High binding fastness	Has restrictions on reactive functional groups

#### 4 结论与展望

目前的氧化应激理论、物理捕获理论、物理切割理论、膜成分提取理论等是氧化石墨烯 (GO) 的抗菌机制, 虽然都有一定的合理性, 但也均存在某些局限性, 因此探究合理性更强的 GO 抗菌机制是本领域未来的研究方向之一。为了发挥 GO 分散性好和比表面积大的优势及实现抗菌剂的协同抗菌效果, 研究者将 GO 与金属粒子、金属氧化物、有机物等进行复合, 复合后的 GO 复合材料的抗菌性能均有不同程度的提高。基于 GO 及其复合材料, 研究者采用静电纺丝法、浸渍法、涂层法、静电层层自组装法、化学接枝法和原位还原法对以棉织物为主的纺织品进行了抗菌整理, 这些整理方法均具有其优缺点, 可根据

实验条件、织物种类、最终产品性能要求等合理选择织物抗菌整理方法。

总之, GO 及其复合材料的抗菌性能已经得到明确, 后续研究在于, (1) 探明 GO 及其复合材料的抗菌机制, 以便充分发挥和合理利用 GO 及其复合物的抗菌性能; (2) 探讨其对不同纤维纺织品的抗菌效果及其与相应纺织品的结合机制, 进而提高抗菌纺织品的耐水性牢度, 延长该纺织品的使用寿命; (3) 研究 GO 及其复合材料的生物安全性, 确保抗菌剂对人体无损害。

#### 参考文献:

[1] 刘荣清, 张敢. 石墨烯材料的特性及其在纺织上的应用[J]. 纺织导报, 2017(6): 48-50.

- LIU Rongqing, ZHANG Gan. Characteristics of graphene materials and their applications in textiles[J]. *China Textile Leader*, 2017(6): 48-50(in Chinese).
- [2] NAKAJIMA T, MABUCHI A, HAGIWARA R. A new structure model of graphite oxide[J]. *Carbon*, 1988, 26(3): 357-361.
- [3] SI Y C, SAMULSKI E T. Synthesis of water soluble graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(6): 1679.
- [4] NURHAFIZAH M D, AZIZ A A, SURIANI A B, et al. Low-temperature exfoliated graphene oxide incorporated with different types of natural rubber latex: Electrical and morphological properties and its capacitance performance[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(5): 5610-5622.
- [5] MAHANTA N K, ABRAMSON A R. Thermal conductivity of graphene and graphene oxide nanoplatelets[C]. 13th Inter-Society Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems, 2012: 1-6.
- [6] WANG C, LUO S, LIU C, et al. WO<sub>3</sub> quantum dots enhanced the photocatalytic performances of graphene oxide/TiO<sub>2</sub> films under flowing dye solution[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, 115: 107875.
- [7] LIU Y, JING W, YANG G, et al. Antibacterial graphene oxide coatings on polymer substrate[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436: 624-630.
- [8] GHOLIBEGLOO E, KARBASI A, POURHAJIBAGHER M, et al. Carnosine-graphene oxide conjugates decorated with hydroxyapatite as promising nanocarrier for ICG loading with enhanced antibacterial effects in photodynamic therapy against *Streptococcus mutans*[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, 2018, 181: 14.
- [9] 张晓, 杨蓉, 王琛, 等. 功能化氧化石墨烯的细胞相容性(英文)[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(6): 1520-1524.  
ZHANG Xiao, YANG Rong, WANG Chen, et al. Cell biocompatibility of functionalized graphene oxide[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(6): 1520-1524(in Chinese).
- [10] 徐静, 闻宏亮, 欧阳建波, 等. 氧化石墨烯-壳聚糖复合材料对甲烯蓝的吸附动力学[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2013, 19(4): 400-404.  
XU Jing, WEN Hongliang, OUYANG Jianbo, et al. Adsorption kinetics of methylene blue on graphene oxide-chitosan composite[J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science)*, 2013, 19(4): 400-404(in Chinese).
- [11] SIVARAMAPANICKER S, XING M, YANLI Z. Graphene oxide wrapping on squaraine-loaded mesoporous silica nanoparticles for bioimaging[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(42): 17346.
- [12] 赵银桃, 赵飞格, 秦泗霞, 等. 氧化石墨烯改性涤纶织物的制备及性能[J]. *印染助剂*, 2019, 36(7): 13-16.
- ZHAO Yintao, ZHAO Feige, QIN Sixia, et al. Preparation and properties of graphene oxide modified polyester-cotton fabric[J]. *Textile Auxiliaries*, 2019, 36(7): 13-16(in Chinese).
- [13] 苗广远, 韩伟伟, 柴梦倩, 等. 氧化石墨烯在纯棉织物上的抗菌应用[J]. *纺织导报*, 2016(12): 58-61.  
MIAO Guangyuan, HAN Weiwei, CHAI Mengqian, et al. The antibacterial application of graphene oxide on cotton fabric[J]. *China Textile Leader*, 2016(12): 58-61(in Chinese).
- [14] SHAOBIN L. Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative stress[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 6971-6980.
- [15] GURUNATHAN S, HAN J, ABDAL DAYEM A, et al. Oxidative stress-mediated antibacterial activity of graphene oxide and reduced graphene oxide in *Pseudomonas aeruginosa*[J]. *International journal of nanomedicine*, 2012, 7: 5901-5914.
- [16] LIU S, HU M, ZENG T H, et al. Lateral dimension-dependent antibacterial activity of graphene oxide sheets[J]. *Langmuir*, 2012, 28(33): 12364-12372.
- [17] 姜国飞, 刘芳, 随林林, 等. 石墨烯及其复合材料在抗菌方面应用研究进展[J]. *石油学报(石油加工)*, 2017, 33(5): 1017-1028.  
JIANG Guofei, LIU Fang, SUI Linlin, et al. Progress in the application of graphene and its composites in antibacterial[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2017, 33(5): 1017-1028(in Chinese).
- [18] MANGADLAO J D, SANTOS C M, FELIPE M J, et al. On the antibacterial mechanism of graphene oxide (GO) langmuir-blodgett films[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2015, 51(14): 2886-2889.
- [19] CHEN J, PENG H, WANG X, et al. Graphene oxide exhibits broad-spectrum antimicrobial activity against bacterial phytopathogens and fungal conidia by intertwining and membrane perturbation[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(3): 1879-1889.
- [20] LI Y, YUAN H, VON DEM BUSSCHE A, et al. Graphene microsheets enter cells through spontaneous membrane penetration at edge asperities and corner sites[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110(30): 12295-12300.
- [21] TU Y, LV M, XIU P, et al. Erratum: Destructive extraction of phospholipids from *Escherichia coli* membranes by graphene nanosheets[J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(12): 968.
- [22] ASHRAF G M, KHAN A A P, ASIRI A M, et al. Graphene oxide based metallic nanoparticles and their some biological

- and environmental application[J]. *Current Drug Metabolism*, 2017, 18(11): 1020-1029.
- [23] DE MORAES A C M, ANDRADE P F, DE FARIA A F, et al. Fabrication of transparent and ultraviolet shielding composite films based on graphene oxide and cellulose acetate[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 123: 217-227.
- [24] DAS M R, SARMA R K, SAIKIA R, et al. Synthesis of silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide sheets and its antimicrobial activity[J]. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 2010, 83(1): 16-22.
- [25] LIU L, LIU J, WANG Y, et al. Facile synthesis of monodispersed silver nanoparticles on graphene oxide sheets with enhanced antibacterial activity[J]. *New Journal of Chemistry*, 2011, 35: 1418-1423.
- [26] FARIA A F D, MARTINEZ D S T, MEIRA S M M, et al. Anti-adhesion and antibacterial activity of silver nanoparticles supported on graphene oxide sheets[J]. *Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces*, 2014, 113: 115-124.
- [27] POUNRAJ S, SOMU P, PAUL S. Chitosan and graphene oxide hybrid nanocomposite film doped with silver nanoparticles efficiently prevents biofouling[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 452: 487-497.
- [28] KHAWAJA H, ZAHIR E, ASGHAR M A, et al. Graphene oxide, chitosan and silver nanocomposite as a highly effective antibacterial agent against pathogenic strains[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 555: 246-255.
- [29] 田惠博, 张强, 闫岩, 等. Ag/石墨烯复合涂层的制备及抗菌性能[J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2020, 58(2): 403-409.
- TIAN Huibo, ZHANG Qiang, YAN Yan, et al. Preparation and antibacterial properties of Ag/graphene composite coating[J]. *Journal of Jilin University: Science Edition*, 2020, 58(2): 403-409(in Chinese).
- [30] JIN J, FEI D, ZHANG Y, et al. Functionalized titanium implant in regulating bacteria and cell response[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2019, 14: 1433-1450.
- [31] DENG W, WU Z, YANG F, et al. Gold nanoparticles decorated graphene oxide/nanocellulose paper for NIR laser-induced photothermal ablation of pathogenic bacteria[J]. *Carbohydrate Polymers: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides*, 2018, 198: 206-214.
- [32] 刘璐. 医用钛表面氧化石墨烯薄膜水热处理及性能研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2019.
- LIU Lu. Preparation and performance study of graphene oxide film on medical titanium surface[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2019(in Chinese).
- [33] ANDRETTA M T, CHANDRA R S, MOTLHALETSI M R. Zeolitic imidazolate framework-8-encapsulated nanoparticle of Ag/Cu composites supported on graphene oxide: Synthesis and antibacterial activity[J]. *ACS omega*, 2020, 5(17): 9626-9640.
- [34] HATAMIE S, AHADIAN M M, ZOMOROD M S, et al. Antibacterial properties of nanoporous graphene oxide/cobalt metal organic framework[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2019, 104: 109862.
- [35] 伍兰天. GO、GQDs与金属氧化物复合材料的制备、表征及其抗菌性能与应用的研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2019.
- WU Lantian. Study on preparation, characterization, antibacterial performance and application of GO, GQDs and metal oxide composite materials[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2019(in Chinese).
- [36] ZHONG L, YUN K. Graphene oxide-modified ZnO particles: Synthesis, characterization, and antibacterial properties[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2015, 10(Spec Iss): 79-92.
- [37] ASHRAF M A, YANG Y, FAKHRI A. Synthesis of NiS-MoO<sub>3</sub> nanocomposites and decorated on graphene oxides for heterogeneous photocatalysis, antibacterial and antioxidant activities[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(6): 8379-8384.
- [38] XIE Y Y, HU X H, ZHANG Y W, et al. Development and antibacterial activities of bacterial cellulose/graphene oxide-CuO nanocomposite films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 229: 115456.
- [39] GAO N, CHEN Y, JIANG J. Ag@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GO nanocomposites prepared by a phase transfer method with long-term antibacterial property[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21): 11307-11314.
- [40] LIM H N, HUANG N M, LOO C H. Facile preparation of graphene-based chitosan films: Enhanced thermal, mechanical and antibacterial properties[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358(3): 525-530.
- [41] JIANG Y, GONG J L, ZENG G M, et al. Magnetic chitosan-graphene oxide composite for anti-microbial and dye removal applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 82: 702-710.
- [42] 吴云波. CH/PVA/GO共混膜的制备及其对铜绿假单胞菌生物被膜形成抑制研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2019.
- WU Yunbo. Preparation of CH/PVA/GO blend film and its inhibition of pseudomonas aeruginosa biofilm formation[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2019(in Chinese).
- [43] 孔令春. 纳米金属氧化物抗菌材料的制备及其抗菌性能研究[D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2007.
- KONG Lingchun. Preparation of nanometer metal oxide antibacterial material and research on its antibacterial performance[D]. Qufu: Qufu Normal University, 2007(in

- Chinese).
- [44] 杨娟, 苗志明, 李怡, 等. 季铵盐修饰磁性氧化石墨烯气凝胶的制备及抗菌性的研究[J]. 化工中间体, 2015, 11(10): 61-62.  
YANG Juan, MIAO Zhiming, LI Yi, et al. Preparation of quaternary ammonium salt modified magnetic graphene oxide aerogel and its antibacterial properties[J]. Chemical Intermediate, 2015, 11(10): 61-62(in Chinese).
- [45] 叶小莉, 施庆珊, 谭绍早. 氧化石墨烯/十二烷基二甲基苄基氯化铵复合物的制备和抗菌性能研究[J]. 工业微生物, 2016, 46(4): 49-52.  
YE Xiaoli, SHI Qingshan, TAN Shaozao. Preparation of graphene oxide/dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride complex and its antibacterial properties[J]. Industrial Microbiology, 2016, 46(4): 49-52(in Chinese).
- [46] 余坤明. 氧化石墨烯在静电纺丝及棉织物功能整理中的应用及性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2018.  
YU Kunming. Research on application and properties of graphene oxide in electrospinning and functional finishing of cotton fabric[D]. Suzhou: Soochow University, 2018(in Chinese).
- [47] LIU Y, PARK M, SHIN H K, et al. Facile preparation and characterization of poly (vinyl alcohol)/chitosan/graphene oxide biocomposite nanofibers[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(6): 4415-4420.
- [48] KARIMI L, YAZDANSHENAS M E, KHAJAVI R, et al. Using graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposite as a new route for preparation of electroconductive, self-cleaning, antibacterial and antifungal cotton fabric without toxicity[J]. Cellulose, 2014, 21(5): 3813-3827.
- [49] 史飞龙. 多组分改性氧化石墨烯的制备及应用[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2019.  
SHI Feilong. Preparation and application of multi-component modified graphene oxide[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science & Technology, 2019(in Chinese).
- [50] 李婉迪. 纳米TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/氧化石墨烯复合涂层漆棉织物的制备及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.  
LI Wandi. Preparation and performance of nano TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/graphene oxide composite coated polyester-cotton fabric[D]. Shanghai: Donghua University, 2016(in Chinese).
- [51] 姜国飞, 李旭飞, 刘芳, 等. 纳米ZnO-氧化石墨烯及ZnO-氧化石墨烯/水性聚氨酯复合涂层的抗菌性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(7): 1930-1938.  
JIANG Guofei, LI Xufei, LIU Fang, et al. Antibacterial properties of nano ZnO-graphene oxide and ZnO-graphene oxide/waterborne polyurethane composite coating[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(7): 1930-1938(in Chinese).
- [52] 赵兵. 氧化石墨烯/壳聚糖/银纳米线功能化棉纤维: 中国, CN201710836978.5[P]. 2017-09-17.  
ZHAO Bing. GO/chitosan/silver nanowires functionalized cotton fiber: China, CN201710836978.5[P]. 2017-09-17(in Chinese).
- [53] 彭勇刚, 纪俊玲, 汪媛, 等. 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: 中国, CN201210548529.8[P]. 2013-03-27.  
PENG Yonggang, JI Junling, WANG Yuan, et al. A dyeing antibacterial finishing agent based on GO and its preparation method and application: China, CN201210548529.8[P]. 2013-03-27(in Chinese).
- [54] MIRJALILI M. Preparation of electroconductive, magnetic, antibacterial, and ultraviolet-blocking cotton fabric using reduced graphene oxide nanosheets and magnetite nanoparticles[J]. Fibers and Polymers, 2016, 17(10): 1579-1588.