

抗菌丙纶的生产及应用

吴建东 陈国康

(中国石化上海石油化工股份有限公司塑料部, 上海 200540)

摘要: 优选出有机分子组装型(KJY-1)和无机银系(KJW-1)抗菌剂,与PP切片共混纺丝,在低速、大喷丝板、一步法设备上生产抗菌丙纶。适当调整纺丝工艺,纺丝性能良好,抗菌丙纶的物理指标与常规丙纶无异。KJY-1抗菌剂添加0.8%时,纤维抗菌率达99%,经50次洗涤抗菌率仍达90%以上。KJW-1型抗菌剂添加1%时,纤维抗菌率达93%。

关键词: 聚丙烯纤维 抗菌剂 银 有机分子组装 共混纺丝

中图分类号: TQ342.62 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-0041(2005)01-0063-03

我国大约在20世纪60年代正式出现抗菌纤维及其抗菌纺织品和抗菌非织造布,先后有近百种可能天然、有机、无机抗菌剂问世。但这些抗菌剂在抗菌效率、速度、广谱、持久、或者耐热性能、相容性、加工性能、毒性等方面那存在欠缺。试验采用的抗菌剂明显改善了这些欠缺,所生产的抗菌丙纶抗菌持久、广谱、高效、无毒。

1 试验

1.1 原料

上海石油化工股份有限公司塑料事业部纤维级PP切片:熔体流动指数(10 min)为8~35 g。

纺丝油剂:国产PA1,PA2用于纺纱用棉型丙纶的生产;进口HA1,HA2用于非织造布用丙纶的生产;多种有机、无机抗菌剂。

1.2 设备

一步法纺丝生产装置,双螺槽突变螺杆挤压机。50 000,70 000,90 000孔特大环形喷丝板,大型内环吹冷却形式,滚筒加热式牵伸机。

1.3 工艺流程(见图1)

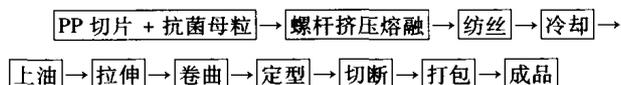


图1 抗菌丙纶生产工艺流程

Fig. 1 Flow chart of antibacterial PP fiber production

1.4 测试

力学性能:东华大学XQ-1强伸度仪;热性能:梅特勒公司82e型DSC差示扫描量热仪;抗菌性能:由上海市工业微生物研究所测试。

1.5 洗涤条件

中性洗涤剂,皂液浓度2 g/L浴比1:100,在

32℃皂洗5 min,水洗20 min,80℃下干燥20 s。

2 结果与讨论

2.1 抗菌剂的筛选

抗菌剂必须具备以下特点:(1)热稳定性好,至少要求抗菌剂在纺丝时不会或很少发生分解;(2)具有广谱、高效抗菌性能且无毒或低毒;(3)与聚合物的相容性好,能均匀并长时间保留在纤维中;(4)化学稳定性好,不与纤维大分子及有关助剂发生反应。根据这些条件,试验初选了10种抗菌剂,并对他们的热稳定性和抗菌效果进行了测试,结果见表1。

表1 各种抗菌剂的热性能及抗菌率

Tab. 1 Thermal properties and antibacterial rate of various antibacterial agents

抗菌剂	熔点/℃	分解温度/℃	抗菌率,%	抗菌剂	分解温度/℃	抗菌率,%
KJY-1		500	99	KJW-1	>500	95
KJY-2	168	250	90	KJW-2	>500	93
KJY-3	112	270	86	KJW-3	>500	90
KJY-4	145	260	95	KJW-4	>500	88
KJY-5	170	300	85	KJW-5	>500	89

注:抗菌剂浓度为0.8%~1.0%。KJY为有机分子组装型抗菌剂;KJW为无机银系抗菌剂。

从表1看出,10个试样中分解温度达到280℃以上且抗菌率达到90%以上的仅有KJY-1, KJW-1, KJW-2 3种。因而试验用这3种抗菌剂与PP切片共混后,进行纺丝试验,纺丝情况见表2。

由表2可见,3种抗菌剂都可纺制抗菌纤维,

收稿日期:2004-07-26;修改稿收到日期:2004-11-10。

作者简介:吴建东(1957—),男,上海人,高级工程师。长期从事丙纶科研、开发、生产及管理工作。

但 KJW-2 抗菌剂在纺丝情况和纤维质量指标上略有差距,而 KJY-1, KJW-1 这 2 个抗菌剂与 PP 切片共混纺丝情况正常,纤维质量指标与纯 PP 纤维相似。经上海市预防医学研究院测定和严格的急性口毒性实验,皮肤刺激试验,结果这 2 种抗菌剂对人安全无毒,并对皮肤无刺激、无过敏。所以最终选用 KJY-1, KJW-1 无机抗菌剂。

表 2 抗菌剂与 PP 切片共混纺丝结果

Tab. 2 Results of blend spinning antibacterial agent and PP chip

试样	类型	纺丝情况	线密度/ dtex	强度/ (cN · dtex ⁻¹)	伸度, %
KJY-1 + PP	非织造布类	正常	2.2	1.75	303
KJW-1 + PP	棉型	正常	1.7	3.7	48
KJW-2 + PP	棉型	基本正常	1.7	3.3	68
PP	非织造布类	正常	2.2	1.8	320
PP	棉型	正常	1.7	3.9	45

2.2 抗菌剂加入量与抗菌率

为了确保抗菌效果良好,并减少对纺丝可纺性和纤维其它性能的影响,分别作了 KJY-1 和 KJW-1 的加入量试验,结果见图 2。

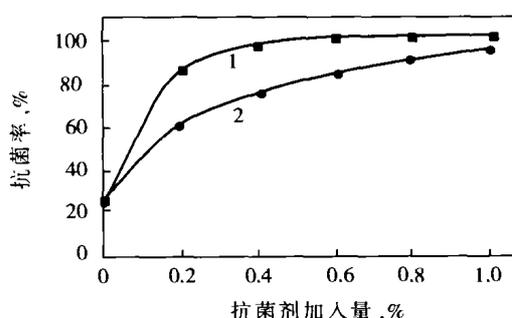


图 2 抗菌剂加入量与抗菌率的关系

Fig. 2 Relationship between antibacterial agent amount and antibacterial rate
1. KJY-1; 2. KJW-1

由图 2 看出,当 KJY-1 抗菌剂加入量达到 0.5% 时,纤维的抗菌率就能达到 90% 以上,随着加入量的增加,当达到 0.8% 时,纤维抗菌率超出了 99%。因而 KJY-1 抗菌剂加入量以 0.5% ~ 0.8% 为宜。

KJW-1 抗菌剂加入量达到 0.8% 时,其纤维抗菌率达到 90% 以上,当加入量达到 1% 时,抗菌率达到 93%。随着加入量的增加,当达到 1.5% 时,纤维抗菌率超出了 99%。考虑到成本, KJW-1 抗菌剂的加入量以 1% 左右为宜。

2.3 不同抗菌剂对纺丝工艺的影响

2.3.1 KJY-1 抗菌剂

在纺丝过程中,由于高温造成了 PP 大分子

裂解以及氢原子的失落,形成许多自由基团,同样,高温下 KJY-1 抗菌剂的功能团也会产生自由基团,这样抗菌功能团以化学键形式与 PP 大分子结合,由此纺制的纤维被称为分子组装型抗菌丙纶。由于功能团远大于氢原子, KJY-1 与 PP 共混的纺丝熔体变得粘稠,熔体粘度增加。因此,为保证正常的熔体流变性能,其纺丝温度高出同规格普通丙纶 20℃ 以上。

由于功能团较大而使纤维后拉伸应力增加,导致纤维结晶加快,故其后拉伸倍数小于普通丙纶的 15% 就能达到普通丙纶的强伸度要求。

2.3.2 KJW-1 抗菌剂

该抗菌剂属无机银系列,是一种低分子物,加入到成纤高聚物中会起到增塑作用,影响高聚物的分子间引力,稀释高分子熔体。因此,此类抗菌丙纶的纺丝温度比同规格普通丙纶低 10℃ 左右。

由于加入该抗菌剂会使 PP 大分子间引力变小,后拉伸应力下降,故其后拉伸倍数要比普通丙纶高 20% 才能达到普通丙纶的强伸度要求。

2.4 抗菌丙纶物理指标

在 PP 中加入 KJY-1 抗菌剂 0.8%、KJW-1 抗菌剂 1% 共混纺丝,适当地调整纺丝工艺,整个纺丝过程状态良好,与纯 PP 纺丝无异。生产的抗菌丙纶的质量指标见表 3。

表 3 棉型及无纺布用抗菌丙纶物理指标

Tab. 3 Physical index of antibacterial PP fibers for textile and non-woven fabric

指 标	1.67 dtex × 40 mm (棉型)		2.22 dtex × 40 mm (非织造布用)		
	KJY-1	KJW-1	常规丙纶	KJY-1 常规丙纶	
断裂强度/ (cN · dtex ⁻¹)	3.8	4.0	3.9	1.7	1.8
断裂伸长率, %	40.0	40.3	40.5	319.8	325.2
线密度偏差率, %	12.2	13.4	13.5	2.3	2.1
干热收缩率, %	0.9	1.0	0.95		
比电阻 × 10 ⁻⁷ / Ω · cm	8.0	2.4	6.0	14	7.4
含油率, %				1.23	1.18

2.5 抗菌剂的抗菌原理及效果

2.5.1 KJY-1 抗菌剂

该抗菌剂的抗菌功能团耐热性好,能通过嵌段、接枝等化学反应方法组装到聚丙烯的大分子链上。

一般细菌和真菌的细胞膜或细胞壁均含有带负电的蛋白质,而组装上去的抗菌功能团带有正电,因为库仑力的作用而吸附到微生物细胞上,影

响细胞正常的呼吸和代谢功能,杀死微生物,达到抗菌的目的^[1]。抗菌功能团是通过化学键与基体高分子材料相连,既保证了使用的安全性,也保证了抗菌效果的长效性。KJY-1 抗菌丙纶经洗涤剂 50 次洗涤试验,其抗菌效率仍达 90% 以上,抗菌效果持久。

抗菌功能团经过精心设计和优选,对日常生活中常见的大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、巨大芽胞杆菌、荧光假单胞杆菌、枯草杆菌、绿脓杆菌、肺炎双球菌等细菌的抗菌率达 99.9% 以上。对真菌、霉菌有优异的抑制效果,可有效防止其造成的黑点、粘滑和臭气。该抗菌剂具有高效、广谱、抗菌效果持久,对人体安全无毒、耐热性能好等特点。

2.5.2 KJW-1 抗菌剂

KJW-1 抗菌剂在纺丝过程中分散均匀。成纤后,通过在其表面吸附的水化层,长时间缓慢的释放出 Ag^+ ,能长期保持有效的 Ag^+ 浓度,从而具有抑菌性能稳定,杀菌作用时间长,使用方便等优点。 Ag^+ 与细菌接触反应,使细菌固有成分被破坏或产生功能障碍而导致死亡。当微量 Ag^+ 到达微生物细胞膜时,因细胞膜带有负电荷, Ag^+ 能很快靠库仑力牢固吸附在细胞膜上,而且 Ag^+ 还能进一步穿透细胞壁进入细菌内,并与细菌中心羧基反应,使细菌蛋白质凝固,破坏细菌的细胞合成的活性,使细胞丧失分裂生殖能力而死亡。当细菌失去活性时 Ag^+ 又可从菌体中游离出来,重复进行抑菌活动,因此,其抑菌效果持久^[2]。其抗菌效率高,广谱抗菌,不易产生耐药性,化学稳定性好、耐温性好。抗菌剂以纳米形式均匀分布在纤维中(见图 3)。

经检测 KJW-1 抗菌丙纶对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、巨大芽胞杆菌、荧光假单胞杆菌、枯草杆菌、白色念珠菌等数十种致病微生物都有抑制和杀灭作用,抗菌率达到 93% 以上。

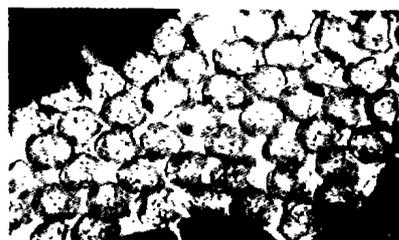


图 3 KJW-1 在纤维中分布的横截面图

Fig. 3 Cross section of antibacterial agent distribution in the fiber

3 抗菌丙纶的应用

抗菌丙纶可广泛应用于医疗卫生领域,如抗菌口罩和医学防护服、妇女卫生巾、婴儿尿布、老人失禁垫等。用作空调机、除湿机、环保和工业用过滤材料;抗菌丙纶非织造布鞋材,抗菌装饰用品,如地毯、墙布等;耐久性产品如宾馆、医疗、美容业专用床上用品毛巾等;服用性产品如制作运动服、T 恤、内衣、睡衣等贴身穿着的各类服装和袜子。

4 结语

采用 KJY-1 和 KJW-1 抗菌剂与 PP 切片共混纺丝,经过适当改进纺丝工艺,能够正常纺出棉型和非织造布用抗菌丙纶,且各种物理指标基本不变。当前者加入 0.8% 时,抗菌率可大于 99%;当后者加入 1% 时,抗菌率可达 93%;并且安全、广谱、持久。生产的抗菌丙纶可广泛地应用于口罩、医学防护服、用即弃产品、工业用过滤材料、非织造布鞋材、装饰及服用品等领域。

参 考 文 献

- 1 管涌,周丽绘,薛志云等. 分子组装抗菌化技术在合成纤维领域应用的研究[J]. 合成纤维工业,2003,26(2):13~16
- 2 季君晖,史维明. 抗菌材料[M]. 北京:化学工业出版社,2003.45~46

Preparation and application of antibacterial polypropylene fibers

Wu Jiandong, Chen Guokang

(Plastics Division, SINOPEC Petrochemical Co., Ltd., Shanghai 200540)

Abstract: An organic molecular assembled antibacterial agent KJY-1 and an inorganic silver antibacterial material KJW-1 were blend spun with PP chips to produce antibacterial polypropylene fiber on a low-velocity one-step spinning equipment with large spinnerets. The obtained antibacterial PP fiber had a good spinnability and comparable physical properties to regular PP fiber through adjusting spinning process properly. The antibacterial rate was 99% and 93% when the addition of antibacterial agent KJY-1 and KJW-1 was 0.8% and 1%, respectively. The antibacterial rate of KJY-1 kept above 90% after washing 50 times.

Key words: polypropylene fiber; antibacterial agent; silver; organic molecular assembling; blend spinning