

21-33

专题论述

# 聚丙烯纤维的抗菌改性

张瑜 江建明 张玉梅 陈彦模

(中国纺织大学材料学院, 200051)

TQ342-62

在总结国内外有关文献的基础上,着重讨论了用于聚丙烯纤维改性的抗菌剂和抗菌改性的方法,并初步探讨了聚丙烯纤维抗菌改性的发展方向。

关键词: 聚丙烯纤维 抗菌剂 抗菌改性

聚丙烯纤维具有导湿性保暖性好、卫生性能优良、价格低等优点,应用范围日益扩大,尤其是在医疗卫生等领域的应用受到重视。聚丙烯本身的耐霉菌性能良好,但在纺丝丝加工过程中需要添加各种助剂及油剂,因而在适当的温湿度条件下,微生物也会在纤维上附着生长,为此,研究开发抗菌性聚丙烯纤维引起了国内外广大研究人员的兴趣。本文着重从抗菌剂的种类和抗菌改性的方法两个方面进行讨论。

## 1 抗菌剂的种类

用于纤维改性和织物后整理的抗菌剂种类繁多,包括金属及其有机化合物、有机卤化物、季铵盐和酰胺类化合物等,其发展方向是高效、低毒、广谱。

### 1.1 金属及其有机化合物

最初用作纤维抗菌剂的便是金属和金属有机化合物<sup>[1~5]</sup>,包括钾、钠、汞、铜、锡、铅、银等金属及其有机化合物,如卤化银、硫化铜、丙酸钠、三丁基醋酸锡、十六烷基磷酸钾盐等。此类抗菌剂的优点是用量少、杀菌效果明显、成本低;但这类抗菌剂大部分对人体的组织和细胞有害,有时会引起皮疹和炎症,特别是有机汞化合物,毒性很大。因而在服装和

医疗卫生等领域的应用受到限制,但用于渔业、工业和地毯等方面的抗菌效果明显,能够有效地防止海藻和污物的附着,杀灭真菌和细菌。

### 1.2 有机卤化物

这类抗菌剂在织物方面的应用广泛,如用于棉、尼龙等后整理用的 THDE<sup>[6]</sup>、2RSDP<sup>[7]</sup>是典型的卤代二苯醚类抗菌剂。用于聚丙烯纤维的抗菌改性,早在 60 年代末, Hopfensberg 等人<sup>[8]</sup>即用六氯苯作抗菌剂与聚丙烯共混纺丝,制备永久抗菌丙纶。美国 Sargent, Raiph, R.<sup>[9]</sup>则由含“Zonyl FTS Telomer Stearat 2967”的聚丙烯切片熔融纺丝,制得的纤维具有阻燃、抗静电、防污等多种功能,其有效成份是全氟烷基化硬脂酸盐。

氯代酚及其衍生物兼具一般酚类化合物的杀菌性能,并且含有卤素,杀菌作用明显增加,对人体毒性较小,这类高效、广谱的抗菌剂在日本应用广泛,如上述的 THDE、2RSDP 用于织物后整理。美国 Willard L. Morrison<sup>[10]</sup>则以 2,2'-二甲撑双(3,4,5-三氯苯酚)作抗菌剂,与聚丙烯共混纺丝,制备抗菌性聚丙烯纤维。

### 1.3 季铵盐和酰胺类化合物

季铵盐类抗菌剂多是水溶性,受热不稳

定,大多数用于织物的后整理,其抑菌作用较弱。而酰胺类化合物相对比较稳定,如用于聚乙烯薄膜加工的抗菌剂 3,4,5-三溴代水杨酰苯胺,在通常加工温度下十分稳定,是一种有效的抗菌剂<sup>[11]</sup>。日本窒素公司<sup>[12]</sup>则将 N-[3(二甲氨基)丙基]甲基丙烯酰胺与聚烯烃共聚,然后熔融纺丝,制得抗菌性聚烯烃短纤维,在常温下 1h 内对链球菌有 100% 的抑制作用。原苏联有专利<sup>[13]</sup>将三氯碳酰胺与 5-硝基咪唑的衍生物混合作为抗菌剂加到纤维中,达到良好的抗菌性能。

#### 1.4 其它抗菌剂

其它抗菌剂如 5-硝基咪唑的衍生物、R-氨基噻啉、烷基吡啶等多用作反应性抗菌剂。一种新型抗菌剂是 2-(4-噻唑基)苯并咪唑(简称 TBZ),这是一种不含卤素和酚基的化合物,毒性较低,化学稳定性好,几乎不溶于水。经日本几家公司<sup>[14][15]</sup>试验,抗菌效果明显。其缺点是价格较高,成本提高。

## 2 聚丙烯纤维抗菌改性的方法

目前,国内外大多数抗菌织物是经过抗菌整理制得的,普遍存在抗菌耐久性差的缺点。另外,聚丙烯分子结构上缺少活性官能团,增加了后整理的困难。因而聚丙烯纤维的抗菌改性多采用在纺丝前将抗菌剂加入聚合物的方法,如共混和共聚,达到耐久抗菌的目的。

### 2.1 抗菌剂与聚丙烯共混纺丝

将抗菌剂与聚丙烯切片共混进行熔融纺丝,这是聚丙烯纤维抗菌改性常用的方法。这种方法要求抗菌剂热稳定性好,不与聚丙烯中的添加剂发生相互作用;同时要求抗菌剂与聚丙烯有良好的相容性,不影响聚丙烯纤维固有的性质。抗菌剂的性质不同,具体共混的方法也不相同。日本钟纺公司<sup>[3]</sup>的造粒方法是将抗菌剂(如银粉)真空沉积于切片表面,然后与普通切片共混纺丝。

抗菌剂的熔点对纺丝工艺有一定的影响。一类抗菌剂,其熔点较高或不熔,在纺丝温度下以固体形态存在,如大多数金属、部分金属有机化合物等。这类抗菌剂要求颗粒细微,一般要求小于  $1\mu\text{m}$ ,并与切片充分混合。日本帝人公司<sup>[16]</sup>1989 年开发的抗菌纤维,是将混有高浓度微细铜粉的聚丙烯和具有高浓度羟基的聚合物与聚酯混合,制成皮芯结构的纤维,含微细铜粉的丙纶具有消臭和抗菌性能,而含羟基的聚合物除消臭外,还可兼作热熔性粘合剂制成抗菌性无纺布;日本日网<sup>[7]</sup>则用铜粉作抗菌剂制备线密度较大的渔网纱,防止海藻的粘附。另外,丙酸钠也是一种抗海藻粘附的良好的防污抗菌剂,无毒性,对水中生物没有影响,Sawashita A.<sup>[4]</sup>利用丙酸钠作抗菌剂制备聚烯烃单丝,在海水中浸渍 2~12 个月,无海藻粘附。上述各种抗菌剂由于成形问题,多用于无纺布和单丝。日本宇部日东化成公司<sup>[14]</sup>用 TBZ 作抗菌剂制备的服用聚丙烯纤维及乙-丙复合纤维,单丝线密度最小为 2utex,在 240℃ 的纺丝温度和 600m/min 的纺速下,抗菌剂浓度在 0.1%~5.0% 的范围内可纺性良好。

另外一类抗菌剂,熔点低于聚丙烯的纺丝温度,在纺丝过程中,抗菌剂与聚丙烯熔融后充分混合,能够保证混合的均匀性,这对聚丙烯的纺丝性能影响较小。大多数卤代酚类化合物和酰胺类化合物熔点都较低。如美国专利<sup>[10]</sup>采用的抗菌剂 2,2-二甲撑双(3,4,6-三氯苯酚),熔点为 161~167℃,与聚丙烯共混纺丝,可制得线密度为 1.5dtex 的聚丙烯纤维,然后与棉和尼龙混纺,利用抗菌剂向纤维表面的不断迁移,改善棉和尼龙的耐久抗菌性。另外,一些有机锡化合物也可用这种方法进行共混纺丝<sup>[11]</sup>。

### 2.2 抗菌剂与聚丙烯共聚

通过嵌段共聚或接枝共聚制备的抗菌性丙纶,抗菌耐久性几乎与纤维的寿命一样长;

但这种方法,工艺复杂、成本高,难以推广使用,仅有少量文献报道。

日本室素公司<sup>[12]</sup>以N-[3(二甲氨基)丙基]甲基丙烯酰胺作抗菌剂,分别与乙烯和丙烯共聚,然后制备乙-丙皮芯结构纤维,该纤维在常温下1h内对革兰氏阳性菌、革兰阴性菌和真菌有100%的抑菌作用。

此外,有一种间接的接枝共聚的方法,将聚丙烯与一种具有络合作用的不饱和单体进行接枝共聚,如聚丙烯接枝丙烯酸,然后与银离子、N-1,6 烷基吡啶或链霉素、四环素等络合,使聚丙烯产生抗微生物性能<sup>[17]</sup>,这种纤维多用于医疗卫生方面的缝合线、无纺布、绷带等。美国P. K. Tyagi等<sup>[18]</sup>将聚丙烯与2-羟乙基甲基丙烯酸酯接枝共聚,然后与8-羟基喹啉络合,制备出抗菌性缝合线。

### 3 抗菌性聚丙烯的发展方向

聚丙烯抗菌改性的关键是合成一种理想的抗菌剂,要求满足下列条件:

- a. 对多种微生物(真菌、细菌)有杀灭或抑制作用;
- b. 对微生物毒性大而对人体毒性小;
- c. 价格低廉;
- d. 贮存和使用时比较稳定,使用方便,耐久性高;
- e. 与聚丙烯相容性好;
- f. 与聚丙烯中的添加剂不发生相互作用;

用;

g. 热稳定性好,纺丝时不挥发,不分解,对设备无腐蚀损害。

根据上述条件,选择一种高效、低毒、广谱而价格较低的抗菌剂,并确定合理的纺丝加工条件,是目前国内聚丙烯纤维改性的重要发展方向。

### 4 主要参考文献

- 1 日阿. J04-36,134(92. 2. 6)(日)
- 2 室素. J03-287,865(91. 12. 18)(日)
- 3 钟纺. J03-213,509(91. 9. 18)(日)
- 4 Sawashita A. ,J01-174,609(日)
- 5 袁磊莹等. 中国纺织大学学报. 1989. 15(1). 1.
- 6 袁翠华等. 中国纺织大学学报. 1994. 20(1). 116.
- 7 何瑾馨等. 中国纺织大学学报. 1993. 19(4). 22.
- 8 H. B. Hopfensberg & J. J. Tulis; *Modern Plastics*. 1970. 110.
- 9 Peach State Labs. In. ,WO (Appl. ),92-18,569(92. 10. 29) (Eng. ).
- 10 Morrison, Willard L. , US3,959,556.
- 11 无锡塑料研究所. 塑料加工的添加剂. 1985. 7.
- 12 室素. J03-199,413(91. 8. 30)(日)
- 13 USSR256,934(1969)(R).
- 14 宇部日东化成. J01-104,821(89. 4. 21)(日)
- 15 Yunichika. J04-284,235(日)
- 16 梁惠娟. 合成纤维. 1991. (3). 41
- 17 杨兴春. 合成纤维. 1985. (1). 26.
- 18 P. K. TYAGI---J. M. S. ---PURE APPL. CHEM. , A30(4). 1993. 303

## ANTIBACTERIAL POLYPROPYLENE

Zhang Yu Jiang Jianming Zhang Yumei Chen Yanmo

(Institute of Material, China textile University)

### ABSTRACT

In this paper, based on relevant literatures home and abroad, the antibacterial agents for modifying polypropylene and the methods are discussed emphatically. Choosing distinctive, low-poison and wide spectrum antibacterial agents, such as TBZ, and then blending with polypropylene are developing direction.

**Keywords:** polypropylene; antibacterial agent; modification; blend