

TS102.526

TS195.58

抗菌聚丙烯纤维的研制

杨胜林 戴承渠

(中国纺织大学材料科学与工程学院,上海,200051)

桥本寿正

(东京工业大学有机材料工学科)

摘要 研究了两种无机抗菌剂对聚丙烯结晶性能、流变性能的影响,并对混合纺丝制得的抗菌聚丙烯纤维的物理性能和抗菌性能进行了测试。

关键词 抗菌剂,聚丙烯,结晶性能,流变性能

中图分类号: TS102.523, TS195.58

抗菌纤维 聚丙烯纤维

抗菌纤维的历史,可追溯到古埃及。近代大约1900年开始使用抗菌剂处理纤维制品,早期的做法一般是用季铵盐处理以获得抗菌效果。随着合成纤维的兴起,抗菌纤维的研制也由最初天然纤维向合成纤维转化。因为,作为服用的合成纤维对比于天然纤维,其卫生状况更差。随着人们生活水平和卫生要求的提高,抗菌防臭加工纤维日益受到欢迎,新的抗菌剂和加工工艺不断涌现^[1-3]。

目前用以制造抗菌纤维的抗菌剂可分为有机系列和无机系列。有机系列主要有芳香族卤素化合物、有机硅季铵盐、有机氮化合物等,无机系列主要有含银沸石、氧化锌、铜粉、可溶性玻璃等。无机抗菌剂特别是银系抗菌剂,相对于有机抗菌剂,具有抗菌谱广、安全性高、抗菌效果持久等优点。例如,有机抗菌剂对耐药性葡萄球菌(MRSA)的杀灭效果不理想,但银系抗菌剂却有较好的效果。抗菌纤维的制造方法主要有混合纺丝和纤维后整理两种^[4-7]。

聚丙烯纤维虽然在50年代就已问世,但作为服用纤维还是近年来的事。随着聚丙烯产量的提高和价格的降低,特别是细旦聚丙烯纤维的研制成功,聚丙烯纤维越来越成为一种具竞争力的服用纤维。因此,开发具有抗菌性能的聚丙烯纤维,是有社会效益和经济意义的。

本文介绍采用两种银系无机抗菌剂和聚丙烯混合纺丝制备抗菌聚丙烯纤维的方法。

1 实验部分

1.1 材料

聚丙烯切片:日本三井石油化学产品, No. C, 平均相对分子质量为260 000;

抗菌剂:(1)日本SANGI株式会社提供,代号AW;

(2)日本东亚合成化学株式会社提供,代

号N;

分散剂:国产。

1.2 方法

1.2.1 DSC分析

将聚丙烯(PP)、抗菌剂AW、分散剂在日本东洋精机制混样机上混合,在210~220℃下混炼10 min,混炼扭矩为110~120 kg·cm。制备AW的质量分数 w_{AW} 分别为0.005、0.010、0.015、0.020的试样。

用日本理学TAS200 DSC装置对试样进行分析。实验中采用铝坩埚, N₂保护,温度设置是从30℃按20℃/min升温至220℃,保持10 min,再按20℃/min降温至30℃。

1.2.2 流变性能测试

用同1.2.1节的方法制备 w_{AW} 分别为0.005、0.010、0.015、0.020以及 w_N 分别为0.005、0.010的聚丙烯样品。

用英制Instron 3250锥板转矩流变仪分别测试230

℃、240℃、250℃时以上样品的流变性能。流变仪的锥板角度为2.4°,直径为4cm。

1.2.3 纤维样品的制备

用日本FUJI FILTER制熔纺试验机MSTC-400纺制 $w_{AW} = 0.010$ 、 $w_N = 0.010$ 以及空白的聚丙烯纤维。纺丝机螺杆温度为220℃、组件温度为250℃,喷丝板温度为260℃。

将纺得的纤维拉伸2.5倍,拉伸机第一辊转速为400m/min,第二辊转速为1000m/min,热板温度为79℃。

1.2.4 物理性能测试

用国产YG001A纤维电子强力仪测定纤维样品单丝的拉伸性能。样品夹持长度为10mm,拉伸速度为60mm/min。

1.2.5 测定抗菌剂在纤维样品单丝表面的分布

将纤维单丝放在扫描电子显微镜下,观察抗菌剂在单丝表面的分布情况。

1.2.6 纤维样品抗菌性能及安全性测试

1.2.6.1 抗菌性能测试

用抗菌聚丙烯纤维(含抗菌剂N)以及纯聚丙烯纤维、抗菌聚丙烯纤维(含抗菌剂N)各50%织成两种布,依照卫生部《消毒技术规范》(1991年版)测定这两种布的抗菌性能。

1.2.6.2 毒性检验

a. 急性经口毒性试验是用测定抗菌布浸提液对小鼠口服半数致死剂量的方法检测。

b. 急性皮肤刺激试验是用抗菌布制备成浸出液,按DB31/121“日用工业产品安全卫生质量通用技术要求”参照GB7919-87中有关方法进行测定。

c. 人体激发斑贴试验是用抗菌布制备成浸出液,按DB31/121“日用工业产品安全卫生质量通用技术要求”参照GB7919-87中有关方法进行测定。

2 实验结果与讨论

2.1 抗菌剂对聚丙烯结晶性能的影响

DSC实验结果如表1所示:

表1 添加抗菌剂后聚丙烯的热性能指标

试样	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / 10^4 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$	$X_c (\%)$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / 10^4 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$	$(T_m - T_c) / ^\circ\text{C}$
PP	168.1	7.3592	53.10	111.7	8.562	56.4
PP+0.5%AW	168.7	8.2954	59.85	112.1	8.849	56.6
PP+1.0%AW	168.2	7.9817	57.59	112.7	9.332	55.5
PP+1.5%AW	168.5	7.4155	53.50	112.5	8.625	56.0
PP+2.0%AW	168.7	7.4185	53.52	112.7	8.637	56.0

结晶度 X_c 由样品的 H_m 与聚丙烯百分之百结晶时的 ΔH_m 相除得到

表1的结果表明:抗菌剂AW的添加使聚丙烯的结晶温度 T_c 略有增加,则结晶温度和玻璃化温度的差值 $T_m - T_g$ 稍有增加,而熔融温度和结晶温度的差值 $T_m - T_c$ 却稍微减小,两者的变化方向相反,说明加入抗菌剂后结晶速度并无明显变化^[4];从 X_c 的数值来看,加入抗菌剂后略有增加,说明结晶度增大,这可能是粒径细小(0.8 μm)的抗菌剂起到了成核剂的作用所致。因为对比在不同的冷却速度下的结晶化温度,有表2的结果。

表2 不同冷却速度下的结晶化温度 $T_c / ^\circ\text{C}$

试样	5 $^\circ\text{C}/\text{min}$	10 $^\circ\text{C}/\text{min}$	20 $^\circ\text{C}/\text{min}$
PP	120.7	115.4	111.7
PP+1.0%AW	121.8	115.7	112.7

众所周知,高温不利于结晶核的形成。而从表2的数据可以看出,在相同的冷却速度下,添加抗菌剂后

聚丙烯的 T_c 比纯聚丙烯略高,这说明抗菌剂有结晶成核剂的作用。

但总的来说,少量抗菌剂的加入,对聚丙烯结晶性能的影响是很微小的。事实上,将徐冷制得的试样放在偏光显微镜下观察,发现纯聚丙烯和加入抗菌剂后的聚丙烯都有球晶出现,而且两者并无太大区别。

2.2 抗菌剂对聚丙烯流变性能的影响

加入不同含量的抗菌剂AW、N后聚丙烯的流变曲线如图1及图2所示。

从图1、2可以看出:加入抗菌剂越多,聚丙烯的表现粘度增加得越多,在230℃、240℃下,有同样的结果。这是因为抗菌剂粒子分散到聚丙烯基体中形成悬浮液而使体系粘度增大^[9]。在不同的剪切速率下,表现粘度随抗菌剂加入量的变化如图3所示。

从图3可以知道:在抗菌剂的加入量为1.0%左右时,聚丙烯的表现粘度随抗菌剂加入量的增大而增

大的趋势平缓,在较高的剪切速率下甚至出现极小值,而且在各个温度条件下都有这种现象出现。要想获得较好的抗菌效果,纤维中抗菌剂的含量不能太低;但同

时又要考虑抗菌剂的加入不能对聚丙烯本身的性能产生太大的影响。因此,决定纺制抗菌剂含量为1.0%的聚丙烯纤维。

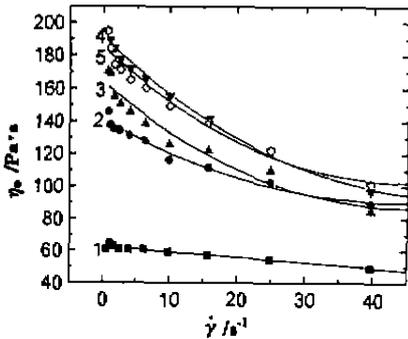


图1 250℃时添加不同含量的AW后聚丙烯的流变曲线
1—纯PP; 2— $w_{AW} = 0.005$; 3— $w_{AW} = 0.010$; 4— $w_{AW} = 0.015$; 5— $w_{AW} = 0.020$

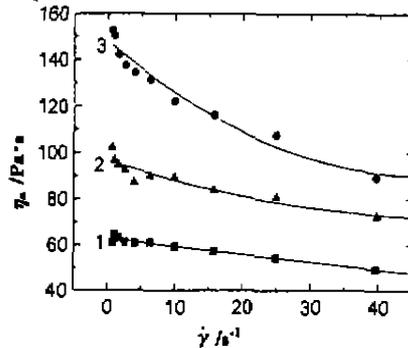


图2 250℃时添加不同含量的N后聚丙烯的流变曲线
1—纯PP; 2— $w_N = 0.005$; 3— $w_N = 0.010$

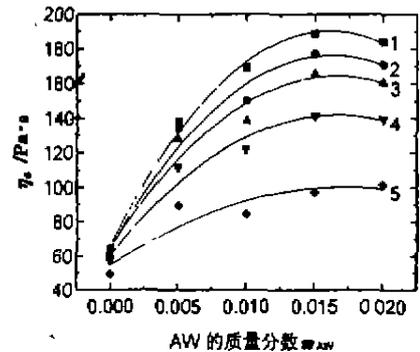


图3 250℃时在不同的剪切速率下聚丙烯的表现粘度随抗菌剂加入量的变化趋势
1— $\lg \gamma = 0$; 2— $\lg \gamma = 0.4$; 3— $\lg \gamma = 0.8$; 4— $\lg \gamma = 1.2$; 5— $\lg \gamma = 1.6$

2.3 纺丝及后拉伸情况

在纤维的纺丝过程中未出现抗菌剂堵塞喷丝孔而断裂的现象,纤维色泽正常。这是因为抗菌剂的粒径较小(AW粒径为0.8 μm, N粒径为0.3 μm),在分散剂的帮助下在聚丙烯基体内分散得较为均匀。在后拉伸

过程中未出现毛丝。

2.4 纤维样品的物理性能

抗菌剂的添加对聚丙烯的物理性能的影响如表3所示:

表3 纤维的力学性能

纤维样品	断裂强度/ $cN \cdot dtex^{-1}$	断裂伸长率(%)	初始模量/ $cN \cdot dtex^{-1}$	屈服应力/ $cN \cdot dtex^{-1}$	屈服应变(%)	断裂比功/ $cN \cdot dtex^{-1}$
PP	4.41	123.2	24.7	3.65	24.38	4.59
PP+1.0%AW	3.26	89.11	26.5	2.79	21.33	2.49
PP+1.0%N	3.98	97.70	30.8	3.16	21.95	4.53

从表3可以看出:加入抗菌剂后,纤维的断裂强度、断裂伸长、屈服应力、屈服应变、断裂比功都有所下降,只有初始模量增大。这是无机抗菌剂作为刚性粒子填充到聚丙烯基体中引起应力集中等一系列效应所致^[10]。但是,聚丙烯纤维的物理性能损失还不算太大。

2.5 抗菌剂在纤维单丝表面的分布

图4是纤维样品的扫描电子显微镜照片。

对比纯聚丙烯单丝,可以看出在抗菌纤维的单丝表面有一定量的抗菌剂分布,这有利于抗菌剂与细菌接触发挥其灭菌效果。

2.6 纤维样品的抗菌效果及安全性

(1) 抗菌聚丙烯纤维织成的布(ABPP)以及纯聚丙烯纤维、抗菌聚丙烯纤维各50%织成的布的抗菌试验结果如表4。

从表4可以看出,抗菌聚丙烯纤维抗菌效果明显,达到或超过日本纤维制品卫生加工协会 SEK 制定的评价标准。

表4 纤维的抗菌效果

样品种类	试验菌株	作用1h 抑菌率(%)	对照菌数 $/10^9 cfu \cdot L^{-1}$
ABPP	大肠杆菌	84.84	2.6
50% ABPP	大肠杆菌	77.24	2.9
ABPP	金黄色葡萄球菌	81.86	3.0
50% ABPP	金黄色葡萄球菌	65.25	3.0
ABPP(洗涤过)	大肠杆菌	60.46	2.7
对照布	大肠杆菌	1.55	2.8
对照布	金黄色葡萄球菌	1.39	2.6

(2) 白鼠一次经口灌服,未见任何中毒症状和死亡发生,测得半数致死剂量(LD₅₀)大于10 g/kg,按化学

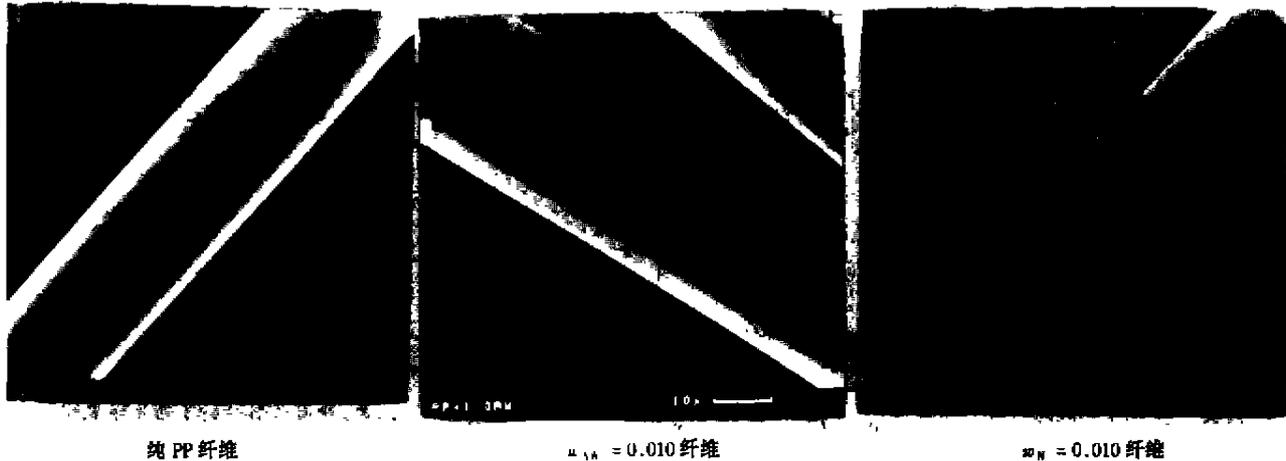


图 4 抗菌纤维的 SEM 照片

物毒性分级属实际无毒。

(3) 测得皮肤平均刺激指数为 0, 按 GB7919—87 皮肤刺激强度评价标准, 受试样品属无刺激性, 符合 DB31/121 要求。

(4) 受试者皮肤无出现红斑反应, 致敏比例为 0, 受试样品属弱致敏原。

3 结 论

(1) 无机抗菌剂起到结晶成核剂的作用, 使聚丙烯的结晶温度、结晶度略有增高。

(2) 作为刚性填充粒子, 无机抗菌剂使聚丙烯熔体的表观粘度增大。

(3) 无机抗菌剂使聚丙烯纤维的断裂强度、断裂伸长降低, 初始模量增大。

(4) 混合无机抗菌剂纺丝制得的聚丙烯纤维确有抗菌效果, 而且无毒、无刺激性。

致谢: 本论文部分工作得到东京工业大学有机材

料工学科桥本研究室有关人员的协助, 特此表示感谢!

参 考 文 献

- 1 玉树模. 日本抗菌防臭除臭加工产品的动向(上). 北京化纤, 1990, (1), 5~16
- 2 玉树模. 日本抗菌防臭除臭加工产品的动向(下). 北京化纤, 1990, (2), 52~63
- 3 唐志翔, 杨栋梁, 王雪良等编译. 织物后整理译文辑. 北京: 纺织工业出版社, 1986. 144~157
- 4 黄汉生. 抗菌防臭加工纤维制品近况. 北京化纤, 1994, (3), 37~47
- 5 中岛照夫. 最近的抗菌防臭加工纤维制品的现状. 纤维加工, 1993, 45(7), 301~310
- 6 高丽宽纪, 中河贵世, 山田幸生. 结晶中に銀イオンを保持したリン酸シリコニウムヤラミックスの抗菌特性. 防菌防霉, 1993, 21(2), 77~84
- 7 弓削治. 抗菌防臭. 东京: 纤维社, 1989. 181~184
- 8 何曼君, 陈维孝, 董西侠编. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990. 72~75
- 9 Nielsen, L E 著, 范庆荣, 宋家琪译. 聚合物流变学. 北京: 科学出版社, 1983. 93~104
- 10 Nielsen, L E 著, 丁佳鼎译. 高分子和复合材料的力学性能. 北京: 轻工业出版社, 1981. 280~321

Preparation of Antibacterial Polypropylene Fibre

Yang Shenglin, Dai Chengqu

(College of Material Science and Engineering, China Textile University, Shanghai, 200051)

Toshimasa Hashimoto

(Department of Textile and Polymeric Material, Tokyo Institute of Technology)

Abstract The influence of two inorganic antibacterial agents on the crystallization and rheological behavior of polypropylene is determined. Then antibacterial polypropylene fibres are produced by melt spinning the blends of polypropylene and the antibacterial agents. The physical and antibacterial properties of the fibres are tested.

Keywords: antibacterial agents, polypropylene, crystallization behavior, rheological behavior