

分子组装型抗菌丙纶的性能研究

严异麟 沈江华 徐晓辰

(中国石化上海石化股份有限公司合成纤维研究所, 200540)

吴建东

(中国石化上海石化股份有限公司塑料部, 200540)

摘要: 研究了分子组装型抗菌丙纶的力学性能、抗菌性、防霉性及染色性。试验结果表明:随着抗菌剂含量的增加,纤维的抗菌率和上色率都有所提高;纤维的力学性能与普通丙纶没有明显差异,热稳定性良好,具有出色的耐洗涤性能。

关键词: 丙纶 抗菌 分子组装 性能

1 前言

分子组装抗菌化技术就是运用化学方法,在部分基体树脂的分子链上组装上经过优选的抗菌功能团^[1],使这部分树脂成为抗菌树脂的组成部分。应用分子组装抗菌化技术生产的聚丙烯纺制的纤维,由于抗菌功能团是通过化学键接到树脂大分子上的,其抗菌性能和综合应用特性优异。

生产抗菌纤维用的抗菌剂是一些对细菌、霉菌等微生物高度敏感的化学成分,一般分为有机、无机和天然型等^[2,3]。有机型抗菌剂的杀菌力强、即效好,来源丰富,但存在安全性、耐热性较差、微生物耐药性差和易迁移等不足,只有少数几种可用于加工温度较低的聚乙烯和聚氯乙烯;天然型抗菌剂耐热性较差,应用范围较窄;无机型抗菌剂抗菌效果虽然不错,但价格昂贵,而且抗菌剂粉体在高聚物中的均匀分散是个难题,还可能因其中所含的重金属离子而带来环境问题。而分子组装型抗菌剂是一种能将优选的抗菌官能团组装到纤维大分子链上的新型抗菌剂,弥补了传统抗菌材料的不足,具有抗菌效果好、作用持久、无毒^[4]和性价比高的优点。

2 实验

2.1 原料

分子组装型抗菌丙纶长丝:100 dtex/48 f 的

FDY(全拉伸丝)、83 dtex/48 f 的 DTY(拉伸假捻丝);

分子组装型抗菌丙纶短纤维:1.67 dtex × 40 mm 棉型、2.22 dtex × 40 mm 无纺布型。

2.2 测试仪器和方法

2.2.1 抗菌性能的测试

将织物剪成 8 ~ 10 mm 见方的小块,采用振荡法测量细菌杀灭个数,按下式计算出抗菌率:

$$\text{抗菌率} = (\text{振荡前被测溶液细菌平均数} - \text{振荡后被测溶液}) / \text{振荡前被测溶液细菌平均数} \times 100\%$$

供试菌种:大肠杆菌、金色葡萄球菌、巨大芽胞杆菌、荧光假单胞杆菌和枯草杆菌。

检测方法参照国家标准 GB15979—2002。

2.2.2 抗菌性能的耐久性测试

使用上海水仙电器股份有限公司生产的 XQB40-24 洗衣机。

测试条件:洗涤剂为上海白猫有限公司生产的佳美洗衣粉;洗涤液浓度为 1 g/L,浴比为 1:100,常温;洗涤时间为 10 min;干燥温度为 80 ℃。

50 次洗涤后测试抗菌率。

收稿日期:2004-04-28。

作者简介:严异麟,男,1957年生,毕业于华东理工大学化工工艺专业,工程师。现从事纺丝工艺研究。

2.2.3 纤维染色性能的测试

使用型号为 SDM2-12-140 的高温高压染色机(香港 FONG'S 公司产);

颜料:分散蓝,酸性蓝 193;

染色条件:染液浓度 0.5%,浴比 1:100,染液 pH 值 4.5,常压沸染 1 h。

2.2.4 防霉性能测试

将织物悬挂于温度为 27~29℃、相对湿度(RH)不小于 95% 的环境之中,28 天后检测织物表面霉菌生长状况。

防霉等级分为 0 级到 3 级:0 级防霉等级最高,在显微镜下放大 50 倍仍看不到织物表面有霉菌生长;3 级防霉等级最低,肉眼可见的长霉面积有 25% 以上。

供试菌种:黑曲霉、黄曲霉、变色曲霉、桔青霉、绿色木霉、球毛壳霉、宛氏拟青霉、腊叶芽枝霉。

检测方法参照国家标准 GB/T2423—1999。

2.2.5 染色牢度测试

按照国家标准 GB/3920—1997《纺织品色牢度试验、耐摩擦色牢度》和国家标准 GB/T3921.3—1997《纺织品耐洗色牢度》进行。

2.2.6 纤维强度、卷曲收缩率测试

纤维纤度、断裂强度和断裂伸长测试采用德国 TEXTECHNO 公司生产的 STATIMAT 型全自动强伸仪;

卷曲收缩率测试采用德国 TEXTECHNO 公司生产的全自动卷曲收缩仪。

2.2.7 热稳定性能的测试

热稳定性测试采用香港美特乐公司生产、型号为 TGA/SDTA851 的热失重仪。

3 结果与讨论

3.1 分子组装型抗菌丙纶的抗菌性能

纤维抗菌性能的优劣主要取决于纤维中抗菌剂的含量及其组装方式,合理选择抗菌剂的含量及纤维纺制工艺不仅有利于的官能团组装,而且有利于抗菌剂更好地发挥作用,使纤维发挥较强的保健功能,还有利于纤维纺丝的顺利实施。

图 1 为分子组装抗菌剂添加量的试验结果。从中可以看出:纤维抗菌性能随抗菌剂含量的上

升而提高,当抗菌剂含量达到 0.8% 时,纤维的抗菌率就已经及接近 100%,此时再增加抗菌剂用量,对抗菌作用的增强效果明显降低。此外,在纤维纺制过程中适当减少抗菌剂的加入量,纤维抗菌率不会随抗菌剂的加入量减少而同步递减,它的递减速率会大大低于抗菌剂加入量减小的速率,说明减少抗菌剂的用量对抗菌官能团组装成功率的提高是有益的。另外,即使抗菌剂加入量成倍递减,抗菌率的递减速率也不会太快,变化幅度也仅在几个百分点之内。

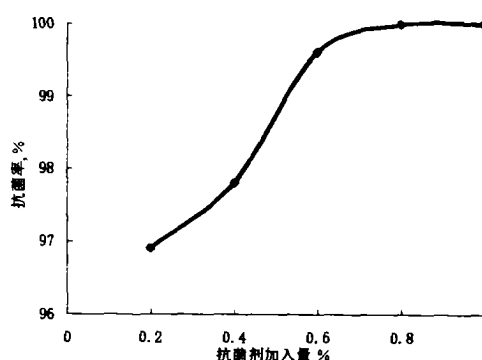


图 1 抗菌剂添加量与抗菌率的关系

3.2 防霉性能

经检测该抗菌纤维的防霉性能优良,达到 0 级,即最优级。

3.3 耐洗涤性能

抗菌纤维抗菌性能的耐久性与抗菌剂的种类、分布及结合方式有关。由于分子组装抗菌丙纶纤维采用的抗菌剂是以接枝等方式与大分子结合的,所以它的耐洗涤性良好,即使纤维中抗菌剂处于非过饱和状态(抗菌率控制在小于 100%)也可以具有出色的耐洗涤性能(见表 1)。

表 1 分子组装型抗菌纤维的耐洗涤性能

项目	100% 抗菌纤维针织物
水洗前抗菌率, %	98
50 次水洗后抗菌率, %	96.9

3.4 纤维力学性能

表 2 为分子组装型抗菌丙纶与常规丙纶力学性能的数据对比。从表中不难看出分子组装型抗菌丙纶的力学性能与普通丙纶无明显的差别,足以满足后加工的要求。

表 2 分子组装抗菌丙纶力学性能

纤维品种	棉型短丝		无纺布型短丝		FDY		DTY	
	抗菌	常规	抗菌	常规	抗菌	常规	抗菌	常规
断裂强度/ $cN \cdot dtex^{-1}$	3.80	3.90	1.70	1.80	3.47	3.85	2.98	3.02
断裂伸长, %	40.0	40.5	319.8	325.2	48.3	42.6	40.27	38.79

3.5 纤维染色性能

由于分子组装技术在基体树脂上引入了大量极性较强的官能团,从而可以提高材料表面的极性,降低与水的接触角,其亲水性接近尼龙,并为原本非极性的丙纶提供了染座,极大地改善了纤维染色性能,分散染料和酸性染料的上染率都有很大提高(见图 2)。经测试,染色牢度为 4~5 级,为解决丙纶的可染性提供了新途径。图 3 所示为不同抗菌剂含量的分子组装纤维与酸性染料上染率的关系。可以看到,在四种不同浓度的染液中,纤维的上色率都随纤维中抗菌剂含量的增加而上升,而且染液的浓度越高,达到较高的上染率所需的抗菌剂含量也相应较高,表明抗菌剂中有效官能团是纤维上染率提高的直接贡献者。被组装的抗菌官能团还极易分布在纤维表面,使纤维表面变得较为粗糙,因而织物在穿着时更具棉织品感。

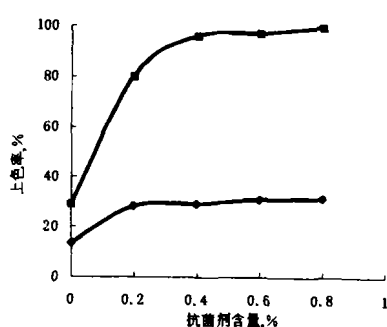


图 2 酸性染料和分散性染料的上色率
■—酸性染料;◆—分散性染料;染液浓度 0.5%

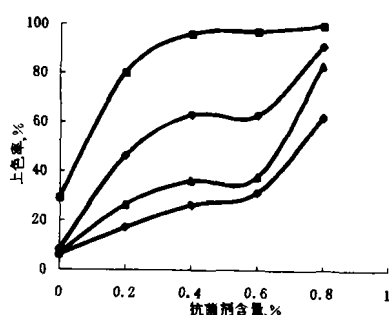


图 3 抗菌剂含量与酸性染料上染率的关系
●—0.25%; ▲—0.5%; ◆—1%; ■—1.5%

3.6 热稳定性

通常有机类抗菌剂的热稳定性较差,在高温纺丝过程中会发生分解而失效,并且对纺丝过程产生不利的影响,但分子组装抗菌纤维选用的抗菌官能团具有良好的热稳定性,而伴随纺丝过程所进行的分子组装又使官能团与聚丙烯大分子结合得更加牢固,从而使它的热稳定性更为优良。从表 2 可以看到:抗菌官能团的引入对聚丙烯的热稳定性没有产生任何负面影响,聚丙烯的分解温度反而略有升高。

表 3 为含抗菌剂的试样热分解试验结果。

表 3 抗菌聚丙烯热分解试验结果

试样编号	1	2	3	4	5
母粒加入量, %	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0
分解温度/ $^{\circ}C$	423	440	443	442	439

4 结论

- 分子组装抗菌丙纶的抗菌防霉性能优良,耐洗涤性好。
- 引入分子组装型抗菌官能团以后,纤维的染色性能得到改善,尤其是酸性染料的上色率大幅度提高,且色牢度好。
- 在选用的抗菌剂添加量范围内,含分子组装型抗菌剂的共混原料的纺丝过程与常规 PP 纺丝基本相同,纤维指标和常规 PP 纤维也相差无几。
- 抗菌剂的引入并未降低丙纶的热稳定性,不影响在高温纤维纺制过程。

参 考 文 献

- 管涌,郑安呐,周强. 可染、抗菌多功能丙纶改性剂的研究. 金山油化纤, 2001(1): 5~13
- 汪乐江,潘淑娟,孙大宏. 接枝型合成纤维的研制和应用. 第二届中国抗菌产业发展大会, 北京, 2002
- 李建雄. 塑料抗菌技术的新发展——分子组装抗菌技术. 第三届中国抗菌产业发展大会, 广州, 2003
- 钟铮,曹薇. 抗菌防臭纤维概述. 新纺织, 2000(10,11): 36~38

Study on the Properties of Molecule – composition Antibacterial PP Fiber

Yan Yilin Shen Jianghua Xu Xiaochen

(Synthetic Fiber Research Institute, Shanghai Petrochemical Co., Ltd., SINOPEC, 200540)

Wu Jiandong

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

Abstract

The mechanics properties, antibacterial and anti – mildew performance as well as chromaticity of molecule – composition antibacterial PP fiber were studied. The result showed that the antibacterial rate and dyeing rate of the PP fiber raised with the increase of antimicrobials content, and the antibacterial PP fiber had good thermo stability, excellent fastness to washing, and similar mechanics properties with the ordinary PP fiber.

Key words: PP fiber, antibacterial, molecule – composition, property

(上接第15页)

由上表中可以看出,宝蓝色纤维的质量指标较好。

4 结论

a. 在蓝色原液着色剂的研磨过程中,酞菁蓝颜料粒子粒径大小与研磨时间有关。研磨时间越长,着色剂所受到的剪切作用力影响越大,酞菁蓝颜料在 NaSCN 溶液中的分散稳定性就越好。在本实验中,研磨时间选择为 2 h 较为合适;

b. 不同种类的分散剂,对酞菁蓝颜料在 NaSCN 溶液中分散性的影响不同。选用非离子分散剂 D 可以达到较好的效果;

c. 分散剂的用量对酞菁蓝颜料在 NaSCN 溶液中的分散稳定的影响不同。随着分散剂用量的增加,酞菁蓝颜料的分散稳定性逐渐提高,当用量达到 10% 和 20% 时,分散效果的差异不大。综合

经济成本等因素,最佳的分散剂用量为 10% ;

d. 用所配制的着色剂进行纺丝时,纺丝效果很好,制成的宝蓝色纤维的质量指标较好。

参 考 文 献

- 1 马正升,章毅,季春晓等. 分散剂对 NaSCN 体系中炭黑粉碎和分散的影响. 金山油化纤,2001(4):5~10
- 2 赵先丽. 表面活性剂的表面特性与颜料色浆的分散性研究. 印染助剂,1998(5):7~14
- 3 沈永嘉编著. 酞菁的合成与应用. 北京:化学工业出版社,2000. 52~59,94~95
- 4 王家丰. 染料后加工助剂 – 分散剂的改进方向. 印染助剂,1997(6):1~6
- 5 夏勃士尼科夫. 有机染料. 北京:化学工业出版社,245
- 6 陈荣圻. 有机颜料表面处理(二). 上海染料,2000(1):23~29
- 7 周春隆. 有机颜料化学及工艺学. 北京:中国石化出版社,1997. 259~262
- 8 杜巧云,葛虹. 表面活性剂基础及应用,北京:中国石化出版社,1999. 209~213

Effect of Dispersing Agents on the Dispersibility of Phthalocyanine Blue in Sodium Sulfocyanate Solution

Lin Zhihong

(Acrylic Fiber Division, Shanghai Petrochemical Co., Ltd., SINOPEC, 200540)

Guan Xiaofeng Ma Zhengsheng

(Synthetic Fiber Research Institute, Shanghai Petrochemical Co., Ltd., SINOPEC, 200540)

Abstract

The effects of various dispersing agents on the dispersibility of phthalocyanine blue in sodium sulfocyanate solution were studied in this paper. The results showed that the optimum formulation was as follows: dispersing agent D 10% (relative to weight of pigment), milling time 2h. Pigment compounded with this formula had the best applying effect in the spinning test of colored fibers.

Key words: dispersing agent, phthalocyanine blue, sodium sulfocyanate solution, dispersibility, spinning