

抗菌丙纶的制备及其性能研究

何继辉¹ 马文石¹ 谭绍早² 赵建青¹

(1. 华南理工大学材料学院, 广州 510640; 2. 广州擎天新材料研究开发有限公司, 广州 510300)

摘要: 将抗菌丙纶母粒(含质量分数20%无机载银抗菌粒子)与PP进行熔融共混、切片,再通过熔融纺丝制得抗菌丙纶。扫描电镜观察经表面改性处理的无机抗菌粒子在丙纶中分散较好,大小均匀,且与PP基体具有良好的界面相容性;DSC测试表明:抗菌粒子对PP基体有异相成核作用,使PP结晶度和熔融温度略有提高;加入无机抗菌粒子,降低了丙纶的力学性能,添加量宜1%;通过改变纤维的拉伸倍数,提高抗菌丙纶的力学性能,拉伸倍数为8时,其力学性能最好;该抗菌丙纶对革兰氏阴性和阳性菌的杀菌率都大于99.9%,经水洗后仍有较好的抑菌效果,具有一定的长效抗菌性。

关键词: 聚丙烯纤维 无机抗菌剂 抗菌母粒 制备 性能

中图分类号: TQ342.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0041(2004)06-0024-04

抗菌丙纶由于其良好的抗菌性能,在医疗卫生行业中受到广泛应用,而对抗菌丙纶的研究开发也在不断深入^[1-7]。以前,主要是通过添加有机抗菌剂或在纤维表面接枝具有抗菌功能的有机基团来制备抗菌纤维^[8,9]。但由于有机抗菌剂热稳定性差、易分解和析出、使用寿命短、安全性差、不耐洗涤且易产生耐药性等缺点,而逐渐被高效、低毒、热稳定性好、长效、广谱抗菌的无机抗菌剂所取代^[10,11]。

近年来,我国在无机抗菌剂的研制上取得了一定成果,但由于产品性能问题,工业化生产的产品还较少^[12],国内抗菌纤维所采用的无机抗菌剂大都由国外进口^[13]。华南理工大学研制出了高效、安全、耐高温、不变色的超细无机载银抗菌粒子并投入市场^[14,15]。作者将这种无机抗菌粒子与PP进行熔融共混纺丝,制备具有长久抗菌功能的丙纶,并研究了抗菌粒子在纤维中的分散性及其对丙纶结晶结构和力学性能的影响,同时也考察了该抗菌丙纶的抗菌性能。

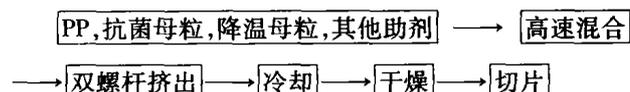
1 实验

1.1 原料

PP,型号Z30S,茂名石化公司生产,MI(10 min)25 g;PP降温母粒,自制;抗菌丙纶母粒(含质量分数20%超细无机载银抗菌粒子),自制;其它助剂,市售。

1.2 抗菌丙纶切片的制备

GH-10Q型高速混合机,北京塑料机械厂产;TE-34型双螺杆混炼挤出机,南京科亚科技发展有限公司产。抗菌丙纶切片工艺流程如下:



1.3 纺丝设备及工艺条件

单螺杆熔融纺丝机,螺杆 ϕ 25 mm,长径比为26,螺杆转速为13 r/min,喷丝板为12孔,孔径0.5 mm,纺丝速度130 m/min,纺丝温度180~220℃,冷却风温度为28℃,拉伸温度70℃,拉伸倍数为4~8,热定型温度110℃。

1.4 测试

纤维力学性能 按GB/T 14337—93标准,采用YG-100A型单纤电子强力仪测定纤维的断裂强度和断裂伸长率,每种纤维试样测试30次取其平均值。

表面观察 纤维试样经表面喷金,用Hitachi-S520型扫描电子显微镜(SEM)观察。

热分析 采用德国耐驰(NETZSCH)DSC204热分析仪,将纤维试样剪成粉末状,质量约8 mg,氮气气氛,先以20℃/min快速升温至200℃,恒

收稿日期:2003-12-08;修改稿收到日期:2004-08-24。

作者简介:何继辉(1978-),男,博士生。主要从事高分子功能材料方面的研究。

基金项目:广东省科技攻关项目(2002Z2-D0091)。

温 5 min 后,降至室温,再以 10℃/min 的速度升温至 200℃,记录热焓变化。

抗菌性能 参照 FZ/T01021—92(织物抗菌性能试验方法),中华人民共和国卫生部 1999 年(消毒技术规范-抑菌试验)的奎因试验方法执行。

2 结果与讨论

2.1 无机抗菌粒子在丙纶中的分散性

抗菌粒子在丙纶中的颗粒大小和分散性对丙纶的抗菌性和机械性能都有影响。实验中采用表面化学包覆方法对载银无机抗菌粒子进行表面处理,使用 SEM 观察表面处理与否对其在 PP 基体中的分散性的影响,如图 1 所示。

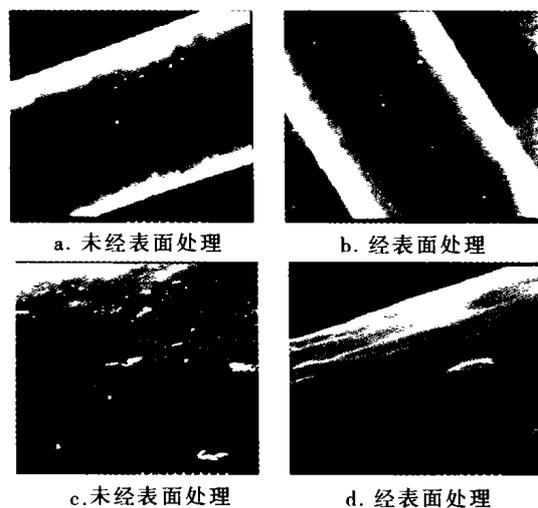


图 1 抗菌丙纶扫描电镜照片

Fig. 1 SEM photographs of antibacterial PP fibers

比较图 1a,b 发现,未经表面处理的与经过表面处理的抗菌粒子(质量分数为 1%)在丙纶表面呈现不同的分散效果。前者在丙纶中有明显的团聚现象,大颗粒较多。由于高粘度 PP 熔体在螺杆挤压等力的作用下从喷丝孔挤出时,因为挤出胀大效应,挤出的纺丝熔体在出喷丝孔后直径迅速膨胀,所产生的力将团聚体上的小粒子从核上剥离,而膨胀是各向同性的,因此,形成一种以较大颗粒为中心周围分散许多微小颗粒的白斑。后者由于大大减小了粒子之间的相互作用力,降低了粒子的二次团聚,使其在丙纶中具有较好的分散性和较小的粒径,所以并未出现图 1a 中的白斑现象。

从图 1c,d 可以清晰看出,未经表面处理的抗菌粒子与基体树脂的两相界面清晰,粒子部分裸露在表面,两者呈现典型的界面不相容性;而经表

面处理的抗菌粒子与基体树脂相容性好,粒子基本上全部被基体树脂包埋,两者界面连续,无明显相分离现象。由此可知,对抗菌粒子进行表面处理不但可改善其在基体树脂中的分散性,防止粒子团聚和减小粒子尺寸,而且可增强粒子与基体树脂的相容性,促进了相界面间的粘结性。

2.2 无机抗菌粒子对丙纶结晶性能的影响

一般认为,DSC 图谱中的熔融峰是一种复合的热过程,完整的结晶结构出现尖而窄且熔点略高的峰,而不完善的结晶含量增加,将使熔融峰趋于钝化^[16]。从图 2 可以看出,抗菌丙纶的熔融峰尖而窄,峰面积增大,说明抗菌丙纶结晶部分结构较完整,整体结晶度有所提高。这主要归因于无机抗菌粒子在 PP 基体中的异相成核作用;同时,表面改性处理也改善了极性无机抗菌粒子与非极性 PP 的界面相容性,有利于无机抗菌粒子与 PP 基体的界面接触,活化抗菌粒子表面成核点,使诱导结晶的成核点增加,结晶度提高,结晶尺寸减小,结构更完整。从结晶熔融温度(166.1℃和 166.3℃)可以看出,两者仍以 α -晶为主,但抗菌丙纶 DSC 曲线在 152℃附近相对于纯丙纶曲线出现向上凸起的趋势,说明抗菌丙纶中同时存在少量量的 β -球晶,这与窦强^[17]文中所述一致。总之,抗菌粒子对丙纶的结晶结构产生了一定的影响,但因添加量少,对丙纶的整体结晶结构及性能影响不大。

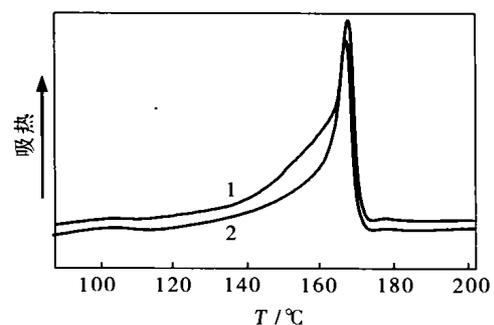


图 2 抗菌丙纶 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of antibacterial PP fiber

1. 抗菌丙纶; 2. 纯丙纶

2.3 无机抗菌粒子对丙纶力学性能的影响

2.3.1 拉伸倍数对丙纶力学性能的影响

采用抗菌丙纶与 PP 二次造粒母粒方法,使抗菌粒子在 PP 中均匀分散,且抗菌粒子粒径较小,其平均粒径为 0.5 μm ^[15],所以纺丝过程比较顺畅,很少出现断丝现象。

抗菌丙纶初生纤维(抗菌粒子质量分数为

1%) 在不同拉伸倍数下的力学性能如图 3 所示。纯丙纶和抗菌丙纶的断裂强度都随拉伸倍数的升高而提高, 而断裂伸长率随之下降。在相同拉伸倍数下, 抗菌丙纶的断裂强度比纯丙纶稍低; 而在低拉伸倍数下, 断裂伸长率较纯丙纶高。可能是低拉伸倍数下抗菌母粒中添加剂在基体中起着增塑作用, 拉伸倍数进一步增大时, 无机抗菌粒子与基体树脂界面处的缺陷起主导作用, 断裂伸长率下降明显。当拉伸超过 7 倍后, 抗菌丙纶的断裂强度超过 4 cN/dtex, 拉伸 8 倍后, 两者的断裂强度和断裂伸长率都相差不大。因此, 在不降低其他性能的情况下, 可通过增大拉伸倍数来提高抗菌纤维的断裂强度, 降低断裂伸长率。

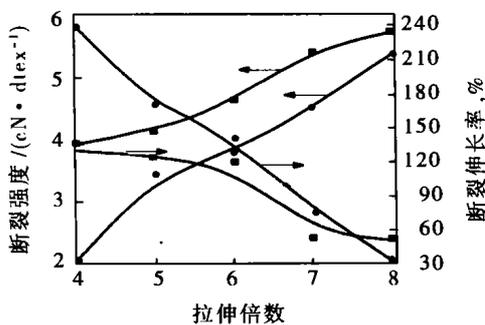


图 3 拉伸倍数对抗菌丙纶的断裂强度及断裂伸长率的影响

Fig. 3 Influence of draw ratio on breaking strength and elongation at break of antibacterial PP fiber

■. 纯 PP; ●. 抗菌 PP(下同)。

由于抗菌纤维主要用于内衣、袜类的生产, 所以勾结强度也是纤维的重要性能之一。如图 4 所示, 抗菌纤维的勾结强度随拉伸倍数的升高而提高, 勾结断裂伸长率逐渐降低, 这与拉伸断裂强度和伸长率变化相类似。但两者普遍高于纯丙纶。比较数据可知, 当拉伸倍数为 8 时, 抗菌丙纶的力学性能最好, 与纯丙纶相当。

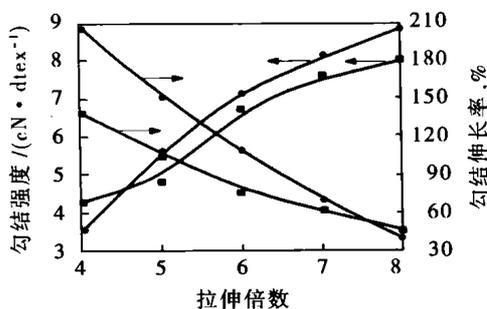


图 4 拉伸倍数对抗菌丙纶的勾结断裂强度及勾结断裂伸长率的影响

Fig. 4 Influence of draw ratio on hook joint strength and hook joint elongation at break of antibacterial PP fiber

2.3.2 抗菌粒子添加量对丙纶力学性能的影响

从表 1 可以看出, 与纯丙纶相比, 抗菌丙纶力学性能降低。在低拉伸倍数下, 抗菌丙纶的断裂强度下降明显, 但在拉伸倍数为 8 时, 断裂强度与纯丙纶接近, 达到纤维的使用要求。比较表 1 中两种抗菌粒子添加量发现, 断裂强度相差不大, 断裂伸长率有所下降。这是由于抗菌粒子加入, 影响了高分子的规整性, 降低了分子间的引力, 纤维容易断裂。因此, 在保证抗菌性能的前提下, 应尽量减小无机抗菌粒子的添加量。

表 1 抗菌粒子添加量对丙纶力学性能的影响

Tab. 1 Influence of content of antibacterial particles on mechanical properties of antibacterial PP fiber

抗菌粒子质量分数, %	断裂强度/(cN · dtex ⁻¹)				
	4	5	6	7	8
0	3.91	4.12	4.62	5.40	5.72
1	2.10	3.42	3.78	4.53	5.35
2	2.44	3.30	3.93	4.15	5.06

抗菌粒子质量分数, %	断裂伸长率, %				
	4	5	6	7	8
0	132	122	119	54	53
1	240	174	145	77	34
2	204	136	106	61	30

注: 4~8 为拉伸倍数。

2.4 抗菌丙纶的抗菌性能

从表 2 结果可知, 抗菌丙纶对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌都具有优异的抗菌性能, 其杀菌率都达到了 99.9% 以上, 抗菌活性值都远远超过 2.0 (2.0 表明有抗菌性)。由此可知, 该抗菌丙纶具有较强的杀菌和抑菌效果。

表 2 抗菌丙纶的抗菌性能

Tab. 2 Antibacterial capability of antibacterial PP fiber

菌种	检体	24h 后存活菌落数/(cfu · m ⁻¹)	杀菌率*, 抗菌活性值**
大肠杆菌	抗菌丙纶	<1 × 10 ²	>99.9 >5.0
	空白丙纶	1.2 × 10 ⁷	
金黄色葡萄球菌	抗菌丙纶	<1 × 10 ²	>99.9 >4.0
	空白丙纶	1.1 × 10 ⁶	

注: 两种检体中大肠杆菌初始菌落数为 1.3 × 10⁵ cfu/m, 金黄色葡萄球菌为 1.6 × 10⁵ cfu/m。

* |(空白丙纶存活菌落数 - 抗菌丙纶存活菌落数) / 空白丙纶存活菌落数| × 100%。

** lg(空白丙纶存活菌落数 / 抗菌丙纶存活菌落数)。

为考察抗菌性能的长效性, 简化实验操作, 将抗菌丙纶在沸水中一次性浸泡 6 h, 近似模拟多次洗涤后的效果, 取出后按标准测试, 其杀菌率为 99.3%, 抗菌性能有所下降, 但仍具有较强的抗菌作用。沸水浸泡使纤维表面一小部分抗菌粒子和

抗菌金属离子脱出纤维表面,但其内部深层的抗菌金属离子在浓度差的推动下会不断地向纤维表面迁移,使抗菌能力得以补充,从而使纤维能够保持较好的抗菌性能。

3 结论

a. 表面改性处理改善了极性无机抗菌粒子与非极性 PP 基体的界面相容性,避免了超细无机抗菌粒子的二次团聚,使之在丙纶中分散均匀。

b. 通过抗菌粒子的表面改性处理和改变拉伸倍数,可以得到性能优良的抗菌丙纶,当拉伸倍数为 8 时,其力学性能与普通丙纶相当。

c. 抗菌粒子对 PP 具有异相成核作用,使 PP 的熔融温度略微上升,对晶型和结晶度都有一定的影响,但由于添加量仅为 1%,对丙纶结晶结构影响不大。

d. 抗菌丙纶具有较强的抗菌性能,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有极好的杀菌性,且能保持长久抗菌性。

参 考 文 献

- 1 朱艳静,马振瀛,曹惠椿等. 抗菌纤维的研究[J]. 纺织科学研究,2001,12(4):9~15
- 2 沈春银,章忠秀,盛季生. 抗菌纤维的研究进展及发展趋势[J]. 南通工学院学报,1999,15(3):33~37
- 3 Yeo S Y, Lee H J, Jeonq S H. Preparation of Nanocomposite Fibers for Permanent Antibacterial Effect [J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(10): 2 143~2 147
- 4 Yeo, S Y, Jeonq S H. Preparation and Characterization of Polypropylene/silver Nanocomposite Fibers [J]. Polymer International, 2003, 52(7):1 053~1 057
- 5 严国良,苏英. 抗菌卫生纺织品的现状与展望[J]. 金山油化纤,2001,20(3):37~40,46
- 6 管涌,周丽绘,薛志云等. 分子组装抗菌化技术在合成纤维中应用的研究[J]. 非织造布,2003,11(1):32~36
- 7 马晓光,崔河. 纳米复合抗菌丙纶性能研究[J]. 合成纤维工业,2002,25(1):4~7
- 8 周介辰. 抑菌丙纶短纤维的性能及其应用[J]. 产业用纺织品,1999,17(103):31~32
- 9 谢雪琴. AMF 抗菌纤维及其应用[J]. 合成纤维,2000,29(4):34~36
- 10 李毕忠. 抗菌纤维及抗菌织物的研制与开发[J]. 纺织科学研究,2003,14(1):13~16
- 11 蔡惠萍. 安全高效的抗菌纤维和非织造布[J]. 非织造布,2001,9(3):35~36
- 12 陈建文. 无机抗菌剂研究发展及新产品开发[J]. 化工新型材料,2003,31(6):26~28
- 13 杨胜林,戴承渠,桥本寿正. 抗菌聚丙烯纤维的研制[J]. 中国纺织大学学报,1998,24(3):90~93
- 14 谭绍早,陈震华,张红等. 高效安全的超微细抗菌粉体 BC107 [J]. 化工新型材料,2003,31(3):17~18
- 15 何继辉,谭绍早,马文石等. 聚丙烯/无机抗菌粒子复合材料的性能研究[J]. 塑料工业,2003,31(11):42~45
- 16 张瑜,朱美芳,陈彦模. 细旦聚丙烯卷绕丝的结晶结构与其后拉伸性能的关系[J]. 功能高分子学报,1995,8(1):85~90
- 17 窦强,王斌. β 晶型聚丙烯的力学性能与结晶行为研究[J]. 功能高分子学报,2001,14(3):338~340

Preparation and properties of antibacterial polypropylene fiber

He Jihui¹, Ma Wenshi¹, Tan Shaozao², Zhao Jianqing¹

(1. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640;

2. Guangdong Kinte New Material R&D Co., Ltd., Guangzhou 510300)

Abstract: Antibacterial polypropylene fiber was prepared by melt-blending antibacterial masterbatch containing 20% inorganic silver-containing antibacterial particle by weight and polypropylene (PP), chipping and melt spinning. The SEM results showed that the inorganic antibacterial masterbatch subjected to surface modification had uniform dispersion in polypropylene fiber and good interfacial compatibility with polypropylene matrix. The DSC results showed that the inorganic antibacterial particles acting as a heterogeneous nucleating agent can slightly elevate the crystallinity and melting temperature, but impact the mechanical properties of PP fiber. The moderate amount of antibacterial agent was 1%. And the mechanical properties of PP fiber can be improved by changing after-drawing ratio and optimized at draw ratio of 8. The antibacterial PP fiber had antibacterial rate above 99.9% against *Escherichia coli* and *Staphylococcus* and showed long-lasting antibacterial effect even after washing.

Key words: polypropylene fiber; inorganic antibacterial agent; antibacterial masterbatch; preparation; property