

可染、抗菌多功能丙纶改性剂的研究

管涌 郑安呐 周强

(上海塑杰科技有限公司,上海松江,201600)

设计制造了一种功能化聚丙烯(FPP),研究了它作为改性剂加入丙纶的作用。结果表明,FPP不仅不降低丙纶的热稳定性和成纤性,而且可大大增强其表面极性,与水的接触角从 86.5° 降至 71.7° ,表面电阻率从 6.0×10^{16} 降至 4.8×10^{11} 。FPP还可增加丙纶的结晶速率,而另一方面却降低其结晶度和晶片的尺寸。更有意义的是,FPP使丙纶对酸性染料的上染率可达95.3%,并使其对金色葡萄球菌有很强的灭菌效果,对大肠杆菌的灭菌率达100%,而且经50次以上洗涤并不降低其效果。可见FPP是一种对丙纶具有很大应用潜力的多功能改性剂。

关键词: 功能化 可染 抗菌 丙纶

1 引言

丙纶由于其低密度、低导热系数、低回潮率、高抗化学腐蚀性,且原料丰富,价格便宜而发展异常迅速,1998年世界年产量已达4500 kt,成为合成纤维第二大品种。由于丙纶具有生产和使用的双绿色特征,从世界增长的环保意识出发,可以肯定,新世纪中丙纶必然成为最受重视的纤维之一。

然而丙纶也有熔点低,易燃,易塑性形变,易原纤化,抗皱性不足,对紫外光稳定性差,难以染色等缺点。其中染色性差的影响最为突出,极大地限制了丙纶的应用。因此改善丙纶染色性的研究也深受注意。至今较为实用的方法有采用极性基团或具有空间位阻效应的单体与丙烯单体共聚或接枝^[1-6];添加高级脂肪酸或无机酸的镍、铝、铬、锌等的盐^[7-9];在聚丙烯树脂中掺入具有强极性或有染座的聚合物^[10-13]等。

另一方面,用丙纶制作的医护人员和患者的服装、床单等医用纺织品;妇女卫生用品和儿童尿不湿及服装用品;餐、厨用的工作服,围裙,抹布及食品包装布等卫生用品;运动袜、登山鞋、手套衬里,运动外衣和床上用品等等,都要求丙纶具有抗菌、防霉、防臭功能。今天抗菌防霉已成为高档纺

织品的一项附加功能。根据1997年的CBS调查显示,欧美国家已逐渐重视日用产品的抗菌性,52%的美国民众购买日用品时,会注意产品是否具备抗菌功能。

最初的抗菌纺织品主要是采用抗菌剂对织成品进行后处理的方法来制备的,但由于成本高、抗菌耐久性差等原因,正面临逐渐被淘汰的境地。取而代之的是通过纤维的抗菌防臭改性,获得具有长期抗菌效果的纺织品^[14-21]。该领域至今较为实用的方法有在聚丙烯中加入沸石、磷酸盐、羟基磷灰石、可溶性玻璃等无机物载体富集对人体安全的银、铜、锌等离子体的方法^[14,18-20];加入季铵盐的方法^[15,16];加入甲壳素的方法^[21]等。

本文摒弃了在聚丙烯基体中加入异相固体微粒的方法,以免降低纤维原有的力学性能,而是在部分聚丙烯分子链上引入功能性基团,使纤维基体达到分子级规模的相容。且由于极性上存在的强烈差距,使纤维在纺丝及拉伸的过程中功能团更易富集在纤维表面,从而大幅度提高功能团的有效利用率,同时实现可染和抗菌的效果。

收稿日期:2001-01-04。

作者简介:管涌,1969年生,1991年复旦大学材料系本科毕业,工程师,现为华东理工大学硕士研究生,从事化纤的研究和开发工作。

2 实验部分

2.1 实验原料

聚丙烯 Y1600, 上海石化股份有限公司塑料事业部;

功能化聚丙烯(FPP) 自制;

阳离子染料 孔雀蓝;

分散染料 分散蓝;

酸性染料 普拉、特克蒂隆及依利尼尔系列染料, 汽巴精化公司产品;

匀染剂 元明粉, 分析纯, 上海化学试剂四厂; Albegal、Univadine, 汽巴精化公司产品;

固色剂 Cibatex PA, 汽巴精化公司产品;

金色葡萄球菌 菌种号: ATCC25923;

大肠杆菌 菌种号: 8099。

2.2 纺丝

2.2.1 实验设备

双螺杆挤出机: SHL-35, 上海化工机械四厂;

纺丝机: FFS600, 北京服装学院化纤机械研究所;

实验拉伸络筒机: FMD600, 北京服装学院化纤机械研究所。

2.2.2 纺丝条件

将功能化聚丙烯、抗氧化剂与 Y1600 聚丙烯经双螺杆共混造粒, 制得改性丙纶原料。纺丝条件为: 纺丝温度 250℃; 卷绕速度 1100m/min; 热板温度 110℃; 热辊温度 65℃。

拉伸倍数为: 3。

2.3 纤维物理性能测定

2.3.1 线密度测定

按 GB/T 14335-93 标准进行。

2.3.2 纤维力学性能测定

按 GB/T 14337-93 标准进行。

2.3.3 表面电阻率测定

按 GB-1410-78 标准, 于相对湿度 80%, 10℃ 条件下进行。

2.3.4 纤维表面水浸润测定

采用毛细浸润法进行分析^[22]。利用电子天平跟踪纤维浸渍液体后的增重变化, 表征纤维的浸润性, 计算纤维对浸润液的接触角。这种方法不但方便, 减少了人为的误差, 而且由于是用纤维束来进行实验, 测试结果具有统计意义。实验装置如图 1 所示。

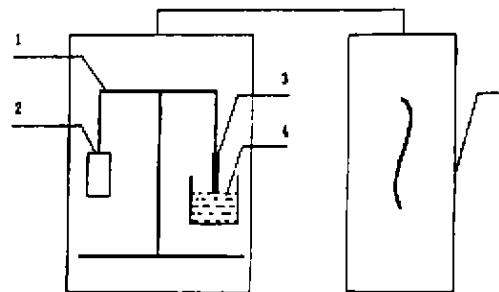


图 1 毛细管浸润法测试纤维接触角的实验装置

1 电子天平; 2 砝码; 3 装有纤维束的 PE 管;
4 浸润液; 5 记录仪

2.4 纤维热稳定性实验

用 DuPont 1090 热天平进行试样的热失重分析。实验条件为: 氮气气氛; 升温速度: 10℃/min; 温度范围: 25℃ ~ 700℃。

2.5 纤维结晶分析

2.5.1 DSC 分析

用 Perkin-Elmer Thermal Analysis 对试样进行 DSC 分析。首先快速从室温升至 190℃, 保持 5min, 再迅速冷却至室温, 保持 5min, 以消除试样的热历史; 然后再从室温以 10℃/min 的速率升至 190℃, 得到所需要的 DSC 曲线。

2.5.2 X 射线衍射分析

用 Rigaku, D/max-rB 型 X 射线衍射仪进行结晶度和晶型的分析。取 Cu 靶, K_{α} 射线, 单色器滤波, $\lambda = 1.541\text{\AA}$, 连续扫描: 4°/min, 步长 $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ 。

将聚丙烯加热至 180℃, 而后压成薄片, 进行 X-衍射分析。运用 Lawrence 分峰技术, 对 X-衍射曲线进行处理, 求得结晶度。

$$\text{结晶度} = \frac{\text{结晶部分面积}}{\text{结晶部分面积} + \text{非晶部分面积}} \times 100\%$$

2.6 纤维染色实验

2.6.1 实验设备

小型染色机: RJ-1180, 高温高压染样机, 上海染料化工厂。

2.6.2 染色工艺

染料先用冷水打浆, 然后以热水或沸水冲化稀释, 搅拌均匀, 配成 0.2% 的水溶液, 过滤后吸入染色管。当温度达到起染温度时(酸性染料为 40℃, 阳离子染料和分散染料为 70℃), 从样本纤维中随机称取纤维 1.5g(精确到 0.0001g), 扯松后入浆。图 2 为酸性染料的染色工艺曲线, 在 10min

处,分别加入染液 A、B 以及纤维,然后按工艺曲线进行染色。

2.6.3 上染率的测定

采用标准上染率测定法,用 721 型分光光度计测得染色前后染液光密度的变化得到。

$$\text{上染率, \%} = \frac{\text{原染液光密度} - \text{残液光密度}}{\text{原染液光密度}} \times 100\%$$

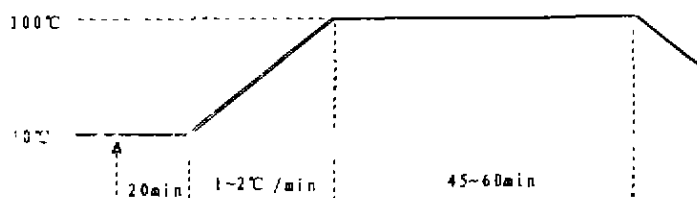


图2 染色工艺曲线

2.6.4 染色后纤维的固色处理

用醋酸调节固色剂的 pH 值至 4~5 左右;每 1g 染色后的纤维 100mL 固色剂。30°C 时加入纤维,保持 10min,而后以 1.5°C/min 的速率升温至 70~80°C,并保持 20min,停止加热,冷却至室温,再用水冲洗干净。

2.6.5 皂洗牢度的测定

按 GB3921-83 进行测定。其中,试液中合成洗衣粉的含量为 4g/L,温度为 40°C,时间为 30min。或者,温度为 50°C,时间 45min。纤维在测定皂洗牢度之前,需用含 2% 洗衣粉的皂洗液皂煮,浴比 1:100,温度为 90°C,时间为 20min。

2.7 纤维抗菌性实验

2.7.1 琼脂平板法

所有试剂和容器在使用前均需经灭菌处理。分别取 2g 纤维剪碎,浸泡于 10mL、pH 值为 7.2 的磷酸盐缓冲液中,振荡器振荡 30min,然后取空白药敏纸片浸透,冷风吹干。分别取金色葡萄球菌和大肠杆菌接种于细菌基础培养基,再将药敏纸粘帖于培养基表面,37°C 培养 24h,观测抑菌圈大小。

2.7.2 振荡瓶法^[2]

取 0.75g 剪碎的纤维样品,0.5mL 细菌培养液,75mL 磷酸盐缓冲溶液,加到烧瓶中,进行接种并摇匀,在往复振荡器上充分振荡,时间为 12h。再移取此溶液 1mL,用缓冲溶液稀释至 1:10 和 1:100 的稀释液,在培养皿中用琼脂制备倾点板,37°C 下培养 24h,在菌落计数仪上计此菌落数。试验时,需同时用不含抗菌剂的纯丙纶作空白样,以确定在试验情况下细菌培养的有效性。

$$\text{抑菌率, \%} = \frac{X - Y}{X} \times 100\%$$

式中: X——为空白样品的菌落数;

Y——为试样的菌落数。

2.7.3 纤维抗菌耐洗牢度测试

洗涤条件参考日本专利^[24],选用奥妙洗衣粉以 1g/mL 比例配制洗涤液,每 100g 洗涤液对 1g 纤维样品,温度 30°C,浸渍搅拌时间 5min,水洗时间 10min,干燥温度:80°C。

3 结果与讨论

3.1 FPP 对丙纶物性的影响

在实验纺丝机上,以含有不同比例 FPP 的 Y1600 聚丙烯进行纺丝,在整个纺丝过程中,试样的成纤性、可拉伸性优良,没有断头、毛丝现象,其可纺性与纯聚丙烯相当。其物性如表 1 所示。可以看到,随着 FPP 的增加,断裂伸长率有增加的趋势,相反纤度和拉伸强度有下降等趋势,实际上如下面讨论的那样,这是纤维结晶度下降所致。其中 3 号试样表现有些不成规律,这是结晶度变化与力学性能不完全对应的表现。

表 1 丙纶的物性

样号	试样中功能团含量, %	纤度 /dtex	拉伸强度 /cN·dtex ⁻¹	断裂伸长率, %
1	0	3.21	3.8	113
2	0.5	3.04	3.4	121.8
3	1.0	3.25	2.8	157.8
4	1.5	2.8	3.1	129.3

3.2 纤维表面的极性

纤维表面的极性可以用与水的接触角来表

征,不同 FPP 含量的丙纶与水的接触角如表 2 所示。可以看到,FPP 可明显减小纤维与水的接触角,且含量越高,效果越好。其中含量 1.5% 样品的接触角已接近尼龙(68°)的水平,说明改性丙纶的亲水性能有了明显的改善。

表 2 改性丙纶的接触角

试样中功能团含量, %	0	0.5	1.0	1.5
与水的接触角/°	86.5	77.4	76.9	71.7

同样的现象也反映在材料表面的电阻率上,如表 3 所示。随着 FPP 的加入,大大降低了试样的表面电阻率,减小幅度达 5 个数量级。表面电阻率的下降正像表 2 中所示那样是由于亲水所导致的。材料的表面电阻率对其抗静电性有着重要的影响。表 4 列出了表面电阻率与材料抗静电性能的关系。可见原本静电现象较严重的丙纶现在可以达到中等抗静电的程度,而且有望随着 FPP 量的进一步增加,抗静电性得到更大的提高。

表 3 聚丙烯的表面电阻率

样品	试样中功能团含量, %	表面电阻率/ Ω
1	0	6.0×10^{16}
2	1.0	4.8×10^{11}

表 4 表面电阻率与材料抗静电性能的关系

表面电阻率/ Ω	$< 10^9$	$10^9 \sim 10^{10}$	$10^{10} \sim 10^{11}$	$10^{11} \sim 10^{12}$	$> 10^{12}$
抗静电效果	优	很好	好到中等	中等	不适合

3.3 FPP 对丙纶热稳定性的影响

不同 FPP 加入量试样的热失重与温度的对应关系,如图 3、图 4 所示。可以看到 FPP 的加入对丙纶的热稳定性不仅没有不利影响,反而略有加强,从而确保了纺丝工艺的实施。

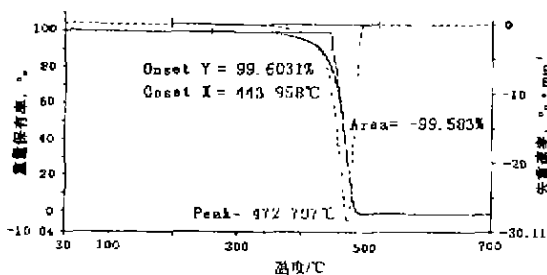


图 3 Y1600 原料聚丙烯的热失重曲线

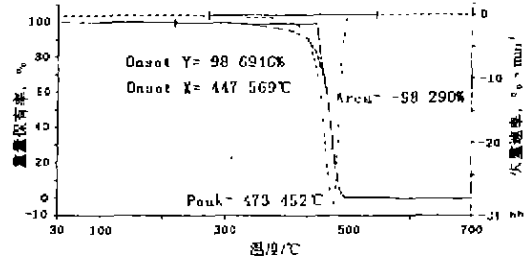


图 4 功能团含量 1.5% 试样的热失重曲线

不同试样的分解温度见表 5。

表 5 不同试样的分解温度

聚丙烯试样	1	2	3	4	5
试样中功能团含量, %	0	1.04	1.50	6.26	9.80
分解温度/°C	472.8	469.7	473.5	473.9	476.8

3.4 丙纶晶态结构的变化

3.4.1 DSC 的研究

采用 DSC 分析 FPP 不同含量对聚丙烯结晶性能的影响,结果如图 5 及表 6、表 7 所示。YL 为纯聚丙烯(Y1600),ML 为功能化试剂与聚丙烯反应后的粗制品,也即粗制 FPP;WCQ 和 CQ 分别代表粗制 FPP 和经萃取除去未反应功能化试剂后的 FPP,按一定比例与 Y1600 混炼得到的改性聚丙烯。

结合表 6 中各功能化基团含量比例,由图 5 可以看到,随着 FPP 含量的增加熔融峰温度虽无明显变化,但熔融初始温度却降低了。另一方面,由图 6 可以看到冷却结晶温度升高,而总结晶热

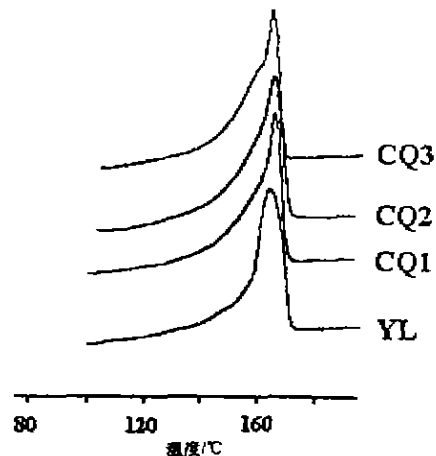


图 5 样品的 DSC 升温过程曲线

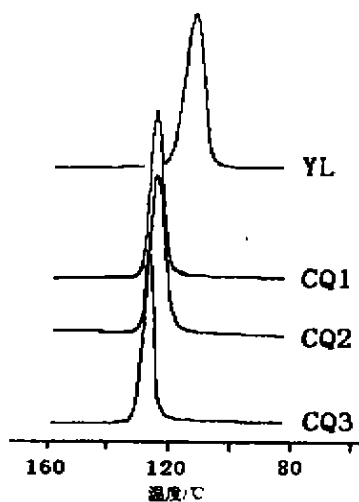


图 6 样品的 DSC 降温过程曲线

熔下降。为更便于整体观察,将升温及降温的结果均列于表 6 与表 7 中。

从表 6 中可以看出,除 ML 以外,功能化基团含量在 0~1.5% 之间,聚丙烯的熔点基本不变,熔程的上限也变化不大,但是下限则向低温区移动了 9~10°C, ΔT 由 16.3°C 变到 25°C 左右,宽了 9~10°C。说明加功能化基团以后,聚丙烯晶体的完善程度有降低的趋势。但功能化基团含量在 0.5~1.5% 之间变化时,完善程度变化不大。然而对于功能化基团含量较高时,其熔点较其余样品降低了 7~8°C,而且熔融焓也有明显的下降,说明改性剂含量较高时,聚丙烯的结晶度有明显的下降。

表 6 试样 DSC 升温曲线的有关数据

样品	功能化基团含量, %	熔点/°C	$\Delta H/J \cdot g^{-1}$	熔程/°C	$\Delta T/°C$
YL	0	164.8	95.8	157.1~173.4	16.3
CQ1	0.5	165.5	104.7	145.9~171.3	25.4
CQ2	1.0	166.7	105.0	148.1~173.8	25.7
CQ3	1.5	164.3	99.6	146.8~172.6	25.8
ML	10.2	157.2	79.6	148.6~163.8	15.2

注:表中 $\Delta T(°C)$ 表示熔程内上限与下限温度的差值。

表 7 试样 DSC 降温曲线的有关数据

样品	功能化基团含量, %	冷却结晶峰/°C	$\Delta H/J \cdot g^{-1}$	结晶温度范围/°C	$\Delta T/°C$	$T_{\text{熔点}} - T_{\text{结晶}}/°C$
YL	0	113.1	99.9	107.7~126.6	18.9	51.7
CQ1	0.5	125.5	105.1	121.3~135.2	13.9	40.0
CQ2	1.0	124.9	102.6	119.9~134.1	14.2	41.8
CQ3	1.5	126.9	99.7	123.5~137.6	14.1	37.4
ML	10.2	127.5	78.9	123.8~135.5	11.7	29.7

注:表中 $\Delta T(°C)$ 表示结晶温度范围内上限与下限温度的差值。

在表 7 中可以看到一个很有意思的结果。即加入功能化基团以后,其结晶温度比纯聚丙烯提高了 12~13°C,而且结晶温度范围也比纯聚丙烯窄了,从 18.9°C 下降到 14°C 左右。说明在这个体系中,功能化基团起到了类似成核剂的作用。在聚合物熔体降温过程中,有着较强极性的改性剂受到非极性的聚丙烯基体的排斥,容易聚集在一起形成晶核,也可认为是一种异相成核的机理。这种异相成核与普通异相物质的异相成核不同,它是一种分子链排斥形成的异相成核作用,因而与基体的相容性要好得多。而结晶温度

范围的变窄,说明结晶时晶核数目大量增多,一方面晶体长不大,另一方面分子链受极性功能化基团的牵制,较难形成比较完善的晶体。这与表 6 中熔程变宽的结果是一致的,都说明功能化基团的加入会导致聚丙烯结晶完善程度的降低。

将熔程和冷却结晶温度与功能化基团含量的对应关系制成图,分别见图 7 与图 8 所示。可以看到两者都是随着功能化基团含量的增加,先增加然后趋于不变。而两者的转折点又都在 0.5% 左右。

这表明就如同临界胶束浓度一样,当功能化

基团的含量超过 0.5% 后,就被聚丙烯的排斥出基体。此外,功能化基团含量在 1% 附近处,似乎有些畸变,与表 1 中的情况较为相似。

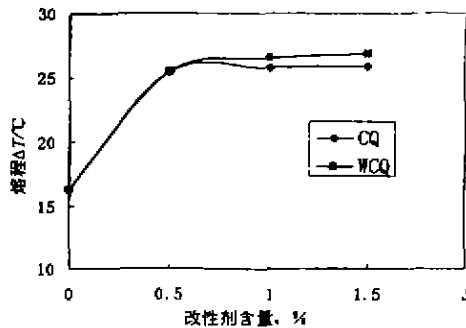


图 7 熔程与功能化基团含量的对应关系

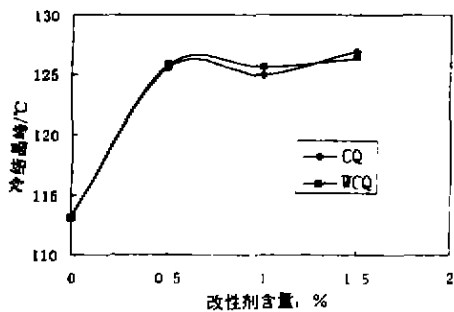


图 8 冷却结晶峰与功能化基团含量的对应关系

3.4.2 小角 X 射线衍射研究

Y1600 聚丙烯与 FPP 改性聚丙烯的小角 X 射线散射 (WAXD) 曲线分别如图 9 和图 10 所示。可以看出,两者衍射峰的位置和形状基本一致,其 2θ 角在 13.920° 、 16.660° 、 18.400° 处有 α -PP 的 (110)、(040)、(130) 晶面的强衍射峰。曲线表明 FPP 的加入,并未改变聚丙烯的结晶构型,仍为 α 型结晶。

按 Lawrence 法对 WAXD 曲线进行峰分离,即

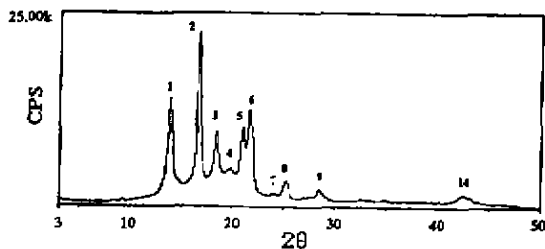


图 9 纯聚丙烯的 X-射线衍射图谱

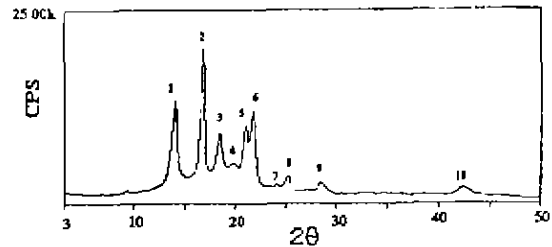


图 10 改性聚丙烯的 X-射线衍射图谱

可以求出结晶部分面积和非晶部分面积,进而得到结晶度,如图 11 所示。

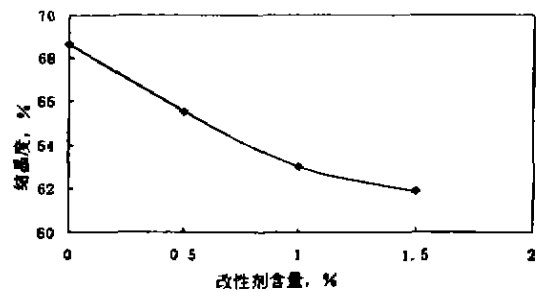


图 11 PP 的结晶度与改性剂含量关系

由图 11 可以看出, FPP 的加入,降低了 PP 的结晶度,并随加入量的增加,结晶度不断下降。但功能化基团的含量超过 1.0% 后逐渐趋于平缓。

垂直晶面 (hkl) 的晶粒尺寸 D 按照谢乐 (Scherrer) 公式求出:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

式中, k 为晶体形状因子 (0.9), β 为纯衍射线增宽,而 $\beta = (B^2 - b_0^2)^{1/2}$, 其中 B 为实测衍射峰的半高宽 (弧度), b_0 为仪器增宽因子, λ 为 X 射线的波长 (1.541\AA), θ 为 hkl 衍射的布拉格角。不考虑晶格畸变,只需经过扣除背景等最必要的校正后,作进一步的简化,便可按下式

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}$$

计算出晶粒尺寸,结果如表 8 所示。微晶的尺寸以及面间距的变化分别如图 12 和图 13 所示。

由上述图表数据,可以看到 FPP 的加入,并没有改变聚丙烯的结晶晶型,仍为 α 晶型;但是结晶度却随加入量的增加而逐渐减小,与此同时晶粒尺寸也在减小。其中,110 晶面与 040 晶面形成晶

粒的尺寸随 FPP 的增加而明显减小,而 130 晶面的则变化不大。表明聚丙烯结晶的完善程度降

低了。110 晶面,040 晶面与 130 晶面,各自的晶面间距基本上不受改性剂的影响,无明显变化。

表 8 各样品的晶态参数

样品	功能化基团含量, %	Hkl	2 θ	d^{hkl} (Å)	<i>I</i>	<i>B</i> (°)	<i>D</i> (Å)
1	0	110	13.820	6.4026	65	0.420	188.56
		040	16.600	5.3361	100	0.430	184.77
		130	18.260	4.8545	42	0.510	156.14
2	0.5	110	13.920	6.3568	62	0.480	165.01
		040	16.660	5.3170	100	0.450	176.57
		130	18.400	4.8179	43	0.510	156.17
3	1.0	110	14.020	6.3117	62	0.480	165.03
		040	16.660	5.2917	100	0.480	165.53
		130	18.480	4.7972	43	0.510	156.17
4	1.5	110	13.940	6.3477	65	0.630	126.04
		040	16.740	5.3170	100	0.540	147.17
		130	18.400	4.8179	45	0.540	147.50

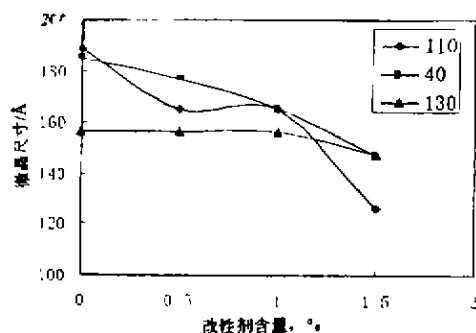


图 12 晶面的微晶尺寸与改性剂含量关系

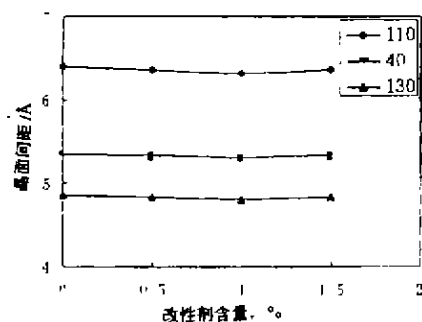


图 13 晶面间距与改性剂含量关系

3.5 FPP 对丙纶染色性的影响

染色性的研究表明,改性聚丙烯对阳离子染料几乎没有什么作用。对分散染料(分散蓝),酸

性染料(普拉蓝 6B)的染色性如表 9、10 所示。

表 9 丙纶对分散及酸性染料的上染率 (%)

功能化基团含量	0	1.0	1.5
上染率(分散蓝)	6.1	97.3	85.2
上染率(普拉蓝 6B)	8.8	92.7	95.3

表 10 丙纶对酸性染料的上染率 (%)

功能化基团含量	0	0.5	1.0	1.5
上染率(普拉蓝 6B)	8.1	17.3	42.7	63.5

表 9 中,染浴中未加匀染剂;表 10 中,染浴中加入 3% 的匀染剂。可以看到 FPP 的加入,可明显提高丙纶对分散染料和酸性染料的亲和性,上染率有明显的提高。FPP 的加入,一方面提供了可与染料分子结合的染座,另一方面降低了纤维的结晶度,便于染料分子在纤维内部的扩散,从而提高了纤维的上染率。

使用匀染剂的目的在于减缓上染速度,以利于染料分子向纤维内部渗透,提高染色的均匀性和牢度。不使用匀染剂,上染速度快,但染料分子难以进入纤维内部,容易附着于纤维表面,上染率虽高,但染色牢度不好。皂洗牢度试验也证明,使用匀染剂,染色牢度要好于未使用匀染剂。使用匀染剂的纤维染色后经固色处理,在 50℃ 的皂液

中浸渍 1h 也不褪色,皂洗牢度均为 4~5。

将采用均染剂染色纤维的上染率与 FPP 加入含量关系用图 14 来描述。可以看到上染率几乎是随功能化基团的引入量而成线性上升的。这很容易理解,功能化基团就是上染的染座,当然两者成线性关系这是必然的。但很有趣的是,在功能化基团为 0.5% 处有一个转折,这是以上多次提到的关键点。综合上述的讨论可以得知,当功能化基团低于该含量时主要是存在于聚丙烯基体中,形成胶束并诱导聚丙烯结晶。只有在高于该含量时才可能被排挤到纤维表面,形成染座。

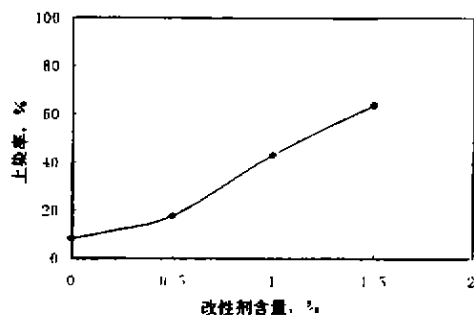


图 14 上染率与改性剂含量关系

3.6 FPP 对丙纶抗菌性的影响

3.6.1 琼脂平板法抗菌性研究

表 11 和表 12 为采用琼脂平板法作抗菌实验的结果,菌种为 ATCC25923 菌种号的金色葡萄球菌。表中,PP 为纯丙纶;W1、W2、W3 为采用未经萃取精制的粗 FPP,按不同比例与 Y1600 共混,纺丝而得到的纤维;C1、C2、C3 为采用经过萃取精制

的 FPP 按不同比例与 Y1600 共混得到的改性聚丙烯为原料,纺丝得到的纤维;PP30 代表经 30 次洗涤的 PP 样品;C30、C50 则分别代表洗涤 30 次,50 次的 C3 样品;W30、W50 分别代表洗涤 30 次,50 次的 W3 样品。

表 11 改性丙纶对金色葡萄球菌的抗菌效果

丙纶样品	PP	C1	C2	C3	W1	W2	W3
功能化基团含量, %	0	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5
抑菌圈直径/mm	0	5.5	8.0	9.0	6.2	8.5	10.8

表 12 洗涤后对金色葡萄球菌的抗菌效果

丙纶样品	PP30	C3	C30	C50	W3	W30	W50
抑菌圈直径/mm	0	9.0	9.0	8.5	10.8	9.8	9.6

由实验结果可见,纯丙纶没有抗菌效果,而加入 FPP 后,对金色葡萄球菌有较明显的抑制效果,抑菌圈直径随功能化基团含量的增加而略有增大,且 W 系列的抑菌效果略好于 C 系列。仍然是在功能化基团含量为 0.5% 时,抗菌效果较差。改性丙纶洗涤多次以后,抗菌效果下降很小,其中 W 系列下降略多一些,但抗菌效果仍很明显。这是因为 W 系列,纤维中存在少量未与聚丙烯反应得功能化基团,能溶于浸泡液,因而在同样的含量下,抗菌效果略好于 C 系列的改性丙纶,同时耐洗牢度就稍逊于 C 系列。

3.6.2 振荡器法抗菌性研究

检测菌种为大肠杆菌(菌种号:8099),检测结果见表 13。其中 RSC2 表示经酸性染料普拉蓝 6B

表 13 改性丙纶的抗菌性能

编号	空白	C2	RSC2	W1	W2	W3	W50
功能化基团含量, %	0	1.0	1.0	0.5	1.0	1.5	1.0
菌浓度/cfu·mL ⁻¹	1.20 × 10 ⁴	0	45	1.8 × 10 ³	0	0	0
抑菌率, %	—	100	99.63	85.00	100	100	100

染色后的纤维 C2。从表中数据可以看到,除样品 W1 外,其余样品的抑菌率几乎为 100%。染色后,抑菌率略有降低,但依然在 99% 以上。W1 抑菌率较低,仍然是因为功能化基团含量在 0.5% 水平等缘故。纤维经 50 次洗涤后,抗菌性能并未降低。按照日本有关标准,抗菌制品与非抗菌制品抑菌率之差大于 26% 即为抗菌制品。可见,改

性丙纶的抗菌性要比其在染色方面的表现更为出色得多。

4 结论

a. 功能化聚丙烯 FPP 加入丙纶树脂,不影响丙纶的纺丝性能,而且可纺性更为优良,纺丝工艺参数也与纯聚丙烯相同。对丙纶的力学性能几乎

没有什么影响。

b. FPP 加入丙纶不影响其热稳定性, 还可以大幅度提高丙纶表面的极性, 使其与水的接触角下降达 15° 之多。与此同时还可以显著地降低聚丙烯的表面电阻率, 可达 5 个数量级之多。可望使原本静电现象较严重的丙纶达到中等抗静电的水平。

c. FPP 对丙纶的结晶性能影响较大。随着加入量的增加, 丙纶的结晶度逐渐下降, 晶粒尺寸也相应减小, 但没有改变其晶型。另一方面, FPP 的加入, 又可以起到成核剂的作用, 加快了丙纶的结晶速率, 结晶温度可提高 10°C 以上。FPP 的作用在功能化基团为 0.5% 左右水平时为转折点, 在该水平之下, 功能化基团主要是存在基体中影响丙纶的结晶, 超过该水平后被基体排斥于表面, 影响丙纶的表面性能。

d. FPP 使丙纶对分散染料、酸性染料的上染率有很大提高, 上染率随 FPP 用量的增加而上升, 但对阳离子染料不起作用。当功能化基团含量在 0.5% 以下时, 上染率有所不足。

e. FPP 使丙纶有优良的抗菌作用, 功能化基团含量在 1.0% 以上时, 对大肠杆菌的抑菌率可达 100%, 洗涤 50 次后抗菌活性也未见降低, 耐洗性能优良。染色后抗菌活性略有下降。对金色葡萄球菌也有优良的抑制性, 抑菌圈达 8mm 以上。同样, 功能化基团含量在 0.5% 以下时, 抗菌活性

有所降低, 但仍很显著。

综上所述, FPP 是一种对丙纶具有很大应用前景的多功能改性剂。

参 考 文 献

- 1 Yuji-Minoura, J Appl Polym Sci, 1996, (13): 1023 ~ 1040
- 2 Ramesh, R. J Appl Polym Sci, 1990, (39): 1783 ~ 1791
- 3 Sachinn S. J Appl Sci, 1994, (53): 239 ~ 245
- 4 Vohwinkel S. Chemiefasern/textil - industrie, January 1978 E10
- 5 杨明山. 塑料工业, 1995, (2): 6 ~ 9
- 6 Odor G. L. Abhandl Deut Akad Wiss Berlin, Chem Geol Biol, 1963, (1): 427
- 7 US 3310548
- 8 US 3248378
- 9 US 2984634
- 10 王锐, 陈玉顺, 李燕立等. 合成纤维工业, 1998, 21(4): 11 ~ 15
- 11 Eur Pat Appl 0 468 519, AL(26.07.91)
- 12 JP 04209824
- 13 Asian Textile Journal, 1996, 5(12): 1
- 14 JP 59 - 179817
- 15 JP 59 - 179807
- 16 JP 01 - 148805
- 17 CN 87100231
- 18 袁磊莹等. 中国纺织大学学报, 1989, 15(1): 1 ~ 8
- 19 JP 04 - 257369
- 20 JP 01 - 242665
- 21 富士纺织株式会社. 不织布の市场と技术, 1993, 44(2): 45
- 22 郑安响, 胡福增, 吴叙勤等. 华东理工大学学报, 1994(8): 459 ~ 464
- 23 姜润喜, 张俊, 汪进玉. 合成技术及应用, 1999(4): 7 ~ 9
- 24 宇部日东化成, JP01 - 104, 812

Studies on a Functional Modifying Agent for Polypropylene Fiber to Enhance Its Dyeability and Bacteria Repellancy

Guang Yong Zheng Anna Zhou Qian

(Shanghai Sujie Science - technology Co. Ltd., Shanghai, 201600)

Abstract

A kind of functional polypropylene (FPP) is designed and manufactured, and its effects as a modifying agent on the polypropylene (PP) fiber are researched. It is found that FPP hardly declined the heat stability and processing property of PP fiber. On the other hand, it greatly enhances the surface polarity of the fiber. Therefore, the contact angle with water and the surface resistivity of the fiber is decreased from 86.5° to 71.7° and from 6.0×10^{16} to 4.8×10^{11} , respectively. Furthermore, FPP can quicken the crystallization speed of the PP. However, it contrarily reduces the crystallinity and the crystallite size of PP. It is more interesting things that FPP can make the dyeability of PP fiber greatly enhanced to the acid dye and the disperse dye. Especially, the dyeability to acid dye can be increased to 95.3%. Furthermore, FPP enable PP fiber to possess the powerful repellence to gold staphylococcus, and the sterilization ratio for colicine reaches to about 100%. So, it can be seen that FPP is a most promising modifying agent for PP fiber.

Keywords: Functional, Dyeability, Bacteria repellancy, Polypropylene fiber