

纳米复合抗菌丙纶性能研究

马晓光 崔 河

(山东省化学纤维研究所, 山东 潍坊 261031)

摘 要: 将聚丙烯、纳米陶瓷粒子、沸石混合造粒制得抗菌母粒, 聚丙烯切片与抗菌母粒共混熔融纺丝, 得到纳米复合抗菌丙纶。测试了纤维的抗菌性能、热性能、力学性能, 并对纳米粒子及纤维进行了扫描电镜分析。结果表明: 纳米抗菌剂最佳含量在 0.8% 左右, 纤维抑菌率达 90% 以上, 且耐久性好。纤维结晶度下降, 而熔点提高, 纳米抗菌剂在纤维中有少量凝聚, 纤维断裂强度略有降低, 但能够满足加工及服用要求。

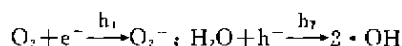
关键词: 纳米 抗菌丙纶 抑菌率 性能 结构

中图分类号: TQ342.62; TQ342.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0041(2002)01-0004-04

纺织品抗菌防霉防臭处理方法多为后整理方法。这种方法加工方便, 可供选择的抗菌剂范围很广, 但抗菌效果的耐久性差。国际上自 20 世纪 80 年代出现通过化学纤维的高分子结构改性和共混改性的方法制取持久性抗菌纤维的方法, 其中以共混方式为主。所用抗菌剂主要为无机系和有机系两大类, 各有其优缺点。作者采用纳米陶瓷粒子 NT 与 M⁺ 复合无机系抗菌剂研制生产永久性抗菌丙纶。该抗菌剂体系对人体无害, 耐高温, 可纺性良好, 经数十次洗涤后抗菌效果不下降, 仍可保持 90% 以上的抗菌率, 纤维特性与常规纤维相当, 使永久性抗菌纤维的研制和生产达到了一个新的水平^[1~4]。

1 抗菌机理概述

纳米 NT 是一种优异的光电功能材料, 具有优越的光催化、光电转换、介电效应和光学非线性等性能, 使其在催化领域及光电电池方面显示出巨大的应用潜力, 被广泛应用于环境污染物的降解、杀菌及太阳能的光电转换等方面。其抗菌机理即催化氧化原理是以半导体的能带理论为基础的“本多-藤岛”效应, NT 在一定波长的光波照射下能产生自由电子空穴对, 它们能使空气中的氧或水中的溶解氧活化, 产生活性氧(O₂⁻)及自由基(·OH), 反应式如下^[5]:



当细菌吸附于纤维表面时, 活性氧和自由基能穿透细菌的细胞壁, 进入菌体, 阻止成膜物质的传输, 阻断其呼吸系统和电子传输系统, 从而有效地杀灭细菌并抑制了细菌分解有机物产生臭味。

M⁺ 是接触杀菌机理, M⁺ 能吸附细菌并逐步进入细菌体内, 与细菌体内的蛋白质发生作用, 使其代谢受阻以达到抗菌目的。

该复合抗菌体系两种抗菌剂的协同作用, 杀菌迅速, 且大大提高了抑菌率, 2 h 抑菌率达 90% 以上。

2 实验

2.1 原料

聚丙烯粉料, 聚丙烯切片, 大连石化公司产; 纳米陶瓷粒子 NT; M⁺ 沸石(以下简称 M)。

2.2 造粒

PP 粉料、NT、M 与偶联剂、分散剂在 SHR 高速混合机充分混合均匀后, 在 SHL-60 双螺杆造粒机上造粒, 制成抗菌母粒 PNM, 造粒温度 195~210℃。

2.3 纺丝

PP 切片与 PNM 母粒在意大利产短程纺丝联合机(6 位圆形板)上进行共混熔融纺丝, 喷丝

收稿日期: 2001-07-20; 修订日期: 2001-11-14。

作者简介: 马晓光(1958—), 男, 山东省泰安市人, 博士, 高级工程师, 从事化学纤维生产与特种纤维的开发研究。

板孔数 75070, 纺丝速度 110 m/min, 纺丝温度 230~245℃, 环吹风温度 15~25℃。拉伸倍数 3.6, 拉伸温度 115~135℃, 热定型温度 100~130℃。

2.4 测试

(1) 抗菌性能测试

试用菌种: 大肠杆菌, 金黄葡萄球菌。

检测标准: 参照 AATCC100, F2/T01021—92 检测方法与标准, 美国道康宁公司标准。

试验方法: 将待测样品消毒置灭菌容器内加入 100 mL 洗液, 分别加入 1.0 mL 待测菌液, 充分振荡后 0 时间活菌计数。36℃ 下振荡 (150 r/min) 1 h 后, 进行活菌计数。36℃ 下振荡 (150 r/min) 2 h 后, 再进行活菌计数。计算其回收菌数及抑菌率。

(2) 用电子扫描显微镜 (SEM), 观察 NT 纳米粒子, 抗菌丙纶截面及纵向表面纳米粒子分布形态。

(3) 抗菌丙纶的热分析用 Perkin-Elmer DSC7 热分析仪, 将样品剪成粉末状, 样品质量约 8 mg, 升温速率 10℃/min。

(4) 用 XD-1 型单纤维电子强力仪测出纤维的断裂伸长和断裂强度。

3 结果与讨论

3.1 抗菌性能分析

3.1.1 有效成分含量对纤维抗菌性能的影响

表 1 抗菌丙纶对大肠杆菌及金黄葡萄球菌的抑菌率

Tab. 1 Bacteriostatic rate on *escherichia coli* and *staphylococcus aureus*

规格/ dtex × mm	大肠杆菌*					金黄葡萄球菌**				
	0		1 h		2 h	0		1 h		2 h
	菌落数/ cfu · mL ⁻¹	菌落数/ cfu · mL ⁻¹	抑菌 率, %	菌落数/ cfu · mL ⁻¹	抑菌 率, %	菌落数/ cfu · mL ⁻¹	菌落数/ cfu · mL ⁻¹	抑菌 率, %	菌落数/ cfu · mL ⁻¹	抑菌 率, %
1.65 × 38	980	270	72.4	95	90.3	990	180	81.8	40	96.0
3.5 × 65	955	265	72.3	90	90.6	880	165	81.3	30	96.6
4.0 × 38	1 010	300	70.3	90	91.1	950	170	82.1	10	98.9
4.4 × 65	935	255	72.8	80	91.4	1 005	190	81.1	15	98.5
5.5 × 65	1 055	290	72.5	95	91.0	940	190	3.5	10	98.9
7.15 × 65	990	245	75.3	75	92.4	970	165	83.0	10	99.0

* 菌液浓度 1.8×10^5 个/样;

** 菌液浓度 2.4×10^5 个/样。

从表 1 中可以看出, 无论是大肠杆菌还是金黄葡萄球菌, 2 h 后抑菌率均达 90% 以上, 且随着纤维线密度的增大而提高。这种现象可能与无机抗菌剂在纤维表面的分布以及振荡过程中纤维中

抗菌母粒 PNM 中有效成分 (NT、M) 含量为 20%, 与 PP 切片共混纺丝, 纤维中有效成分 (NT、M) 含量对纤维的抗菌性能起着决定性作用, 见图 1。纤维中有效成分含量在 0.2%~0.8% (PNM 添加量 1%~4%), 随着有效成分含量的增加, 纤维抑菌率曲线 (A、B) 急剧上升, 即抑菌率显著提升。有效成分含量达 0.8% 左右以后, 纤维抑菌率曲线趋于平缓, 即随着有效成分含量的增加, 抑菌率变化不明显。此外, 相同有效成分纤维对金黄葡萄球菌的抑菌率明显高于对大肠杆菌的抑菌率。

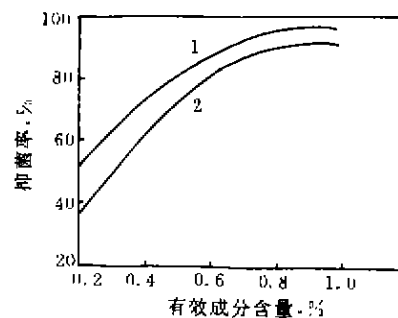


图 1 纤维中有效成分含量与抑菌率的关系

Fig. 1 Relationship between effective content in the fiber and bacteriostasis rate

(1.65 dtex, 38 mm 丙纶短纤维振荡 2 h.)

1. 金黄葡萄球菌; 2. 大肠杆菌

3.1.2 抗菌性能分析

有效成分含量 0.8%, 不同规格的抗菌丙纶短纤维的抑菌率见表 1。

抗菌剂与细菌的作用方式等不同所致, 有待于进一步研究探讨。

3.1.3 洗涤对抗菌效果的影响

由表 2 可以看出, PNM 系列抗菌丙纶经多次

标准化洗涤,抑菌率不但下降,反而略有提高,这是因为经多次洗涤后,纤维表面覆盖无机抗菌剂的有机膜磨损,使抗菌剂粒子更有效地与细菌接触所致。

表 2 洗涤对抗菌纤维抑菌率的影响

Tab. 2 Influence of washery on bacteriostatic rate of antibacterial PP fiber

洗涤次数	抑菌率, %	洗涤次数	抑菌率, %
0	96.0	30	96.2
10	96.1	40	96.2
20	96.0	50	96.2

注: 1. 洗涤条件: 中性洗涤剂, 浓度 1 g/L, 浴比 1:100, 洗涤 2 min, 水洗 10 min, 80℃干燥 15 s;

2. 1.65 dtex · 38 mm 抗菌丙纶短纤维振荡 2 h (金黄色葡萄球菌)。

3.2 NT 纳米粒子及抗菌纤维显微分析

图 2 为 NT 纳米粒子的电子扫描显微镜照片。表明 NT 纳米粒子尺寸并不均匀, 大部分粒子尺寸在 40 nm 左右, 少数粒子尺寸比较大, 约 80 nm。



图 2 NT 粒子显微照片

Fig. 2 SEM photograph of the NT particle

图 3 为抗菌丙纶短纤维的横截面及纵向电子扫描显微镜照片。从图 3(a)中可以观察到纳米粒子在纤维中有部分凝聚现象, 凝聚粒子尺寸大约在 1 μm, 从图 3(b)中也可看出纤维表面比较粗糙。

由于纳米粒子的表面活性能大, 被打开的独立原生粒子会再发生凝聚, 解决这一问题的有效方法是纳米微粒表面修饰, 包括表面物理修饰和表面化学修饰。表面化学修饰分为偶联剂法、酯化反应法、表面接枝改性法 3 种^[2]。作者采用偶联剂法对纳米粒子进行表面修饰, 但仍有轻微的凝聚现象, 因此, 如何均匀地把纳米粒子分散到基体中而不发生凝聚, 是目前纳米材料应用研究的热点。



a. 截面



b. 纵向截面

图 3 抗菌纤维显微照片

Fig. 3 SEM photographs of antibacterial PP fiber

3.3 抗菌丙纶热性能

表 3 是加工与测试条件相同的抗菌丙纶与纯丙纶的热性能对比, 图 4 是该纤维的 DSC 曲线。

表 3 抗菌丙纶与纯丙纶的热性能

Tab. 3 Thermal properties of antibacterial PP fiber and pure PP fiber

试样	$\Delta H_m / J \cdot g^{-1}$	$T_m / ^\circ C$	结晶度, %
丙纶	99.20	171.51	71.9
抗菌丙纶	97.37	173.82	70.6

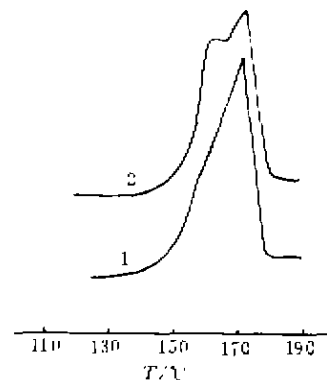


图 4 纤维的 DSC 曲线图

Fig. 4 DSC curves of the fiber

1. 丙纶; 2. 抗菌丙纶

随着抗菌剂的加入, 纤维的热性能略有变化, 熔融热、结晶度有所下降, 而熔点略有提高, DSC

曲线出现明显的双熔融峰现象。这可能是由于纳米抗菌剂无机粒子对纤维的结晶性能有所影响, 比较明显的是晶粒尺寸差别比较大, 较小的晶粒在较低温度下熔融后两次结晶。

3.4 抗菌丙纶力学性能

抗菌丙纶力学性能见表 4。

表 4 抗菌丙纶力学性能

Tab. 4 Mechanical properties of antibacterial PP fiber

试 样	$\sigma /$ $cN \cdot dtex^{-1}$	$\epsilon, \%$
丙纶	4.07	46.5
抗菌丙纶	3.91	48.9

表 4 表明抗菌丙纶比纯丙纶的断裂强度略有下降。主要原因有两方面: ①无机纳米抗菌剂加入, 影响到纤维的结晶性能, 晶粒尺寸分布宽, 结晶度降低; ②如果材料存在缺陷, 受力时材料内部的应力平均分布状态将发生变化, 使缺陷附近局部范围内的应力急剧地增加, 产生应力集中, 成为材料破坏的薄弱环节^[3]。无机纳米抗菌剂在纤维中有凝聚现象(见图 3a), 凝聚粒子在纤维中相当于缺陷点。

Study on the properties of nanocomposite antibacterial polypropylene fiber

Ma Xiaoguang, Cui He

(Shandong Chemical Fiber Research Institute, Weifang 261031)

Abstract: Polypropylene was mixed with nano-ceramic particles and zeolite and granulated to produce antibacterial masterbatch. Nanocomposite antibacterial PP fiber was prepared by melt blend spinning of polypropylene chips and antibacterial masterbatch. The antibacterial, thermal and mechanical properties were measured. The dimension of nanoparticles and its dispersion in PP composite were observed by SEM. The results showed that the optimum active content of added nanoparticles was about 0.8%, and the bacteriostatic rate of PP fiber was higher than 90% with good lasting quality. The fiber's crystalline degree decreased while T_m increased. The breaking strength of the finished fiber decreased slightly due to some coagulation of antibacterial nanoparticles in the fiber, but can meet the needs of textile process for apparel.

Key words: nanoparticles; antibacterial polypropylene fiber; bacteriostatic rate; property; structure

◀国内外动态▶

① Buckeye 公司建成世界最大气流非织造布装置

日本《海外速报》No. 558 报道, 美国的 Buckeye 技术公司在 Gaston NC 新建的生产能力为 50 kt/a 气流非织造布生产线已完成, 是世界

4 结论

a. 纳米复合抗菌丙纶的抑菌率随有效成分的增加而提高, 有效成分含量达到一定比例后, 其提高趋势变缓, 有效成分最佳含量为 0.8% 左右。

b. 纳米复合抗菌丙纶抗菌效果明显, 抑菌率达 90% 以上, 不会随洗涤次数的增加下降。

c. 无机纳米抗菌剂对纤维的热性能和结晶性能有一定的影响, 使纤维的熔点略有提高, 而熔融热、结晶度略有下降。

d. 无机纳米抗菌剂在纤维中不能完全均匀地分散, 有凝聚现象, 使纤维的断裂强度略有下降, 但可满足加工及服用要求。

参 考 文 献

- 1 刘红, 诸培新, 黄占杰. 光催化陶瓷在环境治理中的应用[J]. 材料导报, 1998, 12(6): 36~37
- 2 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 140~144
- 3 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990. 315

上最大规模的非织造布生产装置。而其运行所需要的人数与以往 15 kt/a 规模的生产线相同, 生产成本低。Buckeye 公司在美国 Gaston NC, 加拿大 British Columbia, 爱尔兰 Cork, 德国 Steinfurt 拥有 6 套气流非织造布生产设备。由于新生产线的建成, 该公司的气流非织造布生产能力扩大到 135 kt/a。

(编委 王德诚 供稿)