

抗菌聚酯纤维的制备及研究

李 杰

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013)

摘要:为了解决普通抗菌剂在聚酯纤维中分散性差、抗菌率低、耐水性差等问题,利用高效易分散粉末橡胶复合抗菌剂制备了聚酯纤维用抗菌母粒,并利用熔融纺丝方法纺制了抗菌聚酯纤维;考察了抗菌剂对抗菌聚酯纤维力学性能的影响,抗菌聚酯纤维在洗涤 30 次后,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抗菌率 >99.9%,具有优良的抗菌性能和耐洗涤性。

关键词:抗菌聚酯纤维;复合抗菌剂;抗菌母粒;大肠杆菌;金黄色葡萄球菌

中图分类号:TQ342.21

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)07-0116-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.07.026

Preparation and study of antibacterial polyester fiber

LI Jie

(Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

Abstract: Ordinary antibacterial agents in polyester fibers often suffer problems of poor dispersion, low antibacterial rate and poor water resistance. To solve these problems, antibacterial masterbatch for polyester fibers is prepared by using high efficiency, easily dispersed powder rubber composite antibacterial agent. The antibacterial polyester fiber is produced by melt spinning method. The effects of antibacterial agent on the mechanical properties of antibacterial polyester fiber are studied. After being washed for 30 times, antibacterial polyester fiber still exhibits more than 99.9% of antibacterial rate against *Escherichia coli* and *staphylococcus aureus*. The antibacterial polyester fiber has excellent antibacterial properties and resistance to washing.

Key words: antibacterial polyester fiber; composite antibacterial agent; antibacterial masterbatch; *Escherichia coli*; *staphylococcus aureus*

抗菌纤维在医疗、卫生材料、内衣裤、袜子、床上用品等领域广泛应用^[1-2]。20 世纪 80 年代中期到 20 世纪 90 年代初,日本品川燃料、钟纺、东丽、帝人等公司陆续推出了 Ag 沸石、Ag 磷酸铝为主要成分的抗菌纤维,品种涉及锦纶、涤纶和丙纶等,成为当时日本市场上熔纺抗菌纤维开发的主流^[3-4]。

聚酯纤维具有强度和模量高、耐磨性好等优异的物理性能,可以满足多种纺织品用途,而开发高性能抗菌聚酯纤维一直是研究的热点。美国 Foss 公司使用 Ag 系抗菌剂开发出 Foss fiber 聚酯纤维,并推向医疗、保健、清洁布等市场,该聚酯纤维抗菌时效长,可多次清洗。日本钟纺公司在纺丝时加入无机 Ag 沸石抗菌剂,开发出抗菌聚酯短纤维,具有较好的耐洗涤效果^[5-8]。

国内对抗菌纤维的研究虽然起步较晚,但是发展很快。近年来,采用含 Ag 沸石以共混熔纺制备抗菌纤维在我国取得长足进展,1998 年,上海市合成纤维研究所首次推出采用有机抗菌剂的共混熔纺抗菌纤维,并迅速在丙纶、聚酯、锦纶等多个领域实现产业化^[9-10]。

聚酯纺丝加工温度较高,达 260~280℃,而抗菌剂等添加剂的加入容易引起聚酯纤维降解、力学性能下降、抗菌性能损失,此外,抗菌剂在纤维中分散不好还会造成纺丝断丝、抗菌效率低等问题。

北京化工研究院于 20 世纪 90 年代开始进行抗菌塑料及抗菌纤维的研发工作,开发了粉末橡胶系列复合抗菌剂,主要研究抗菌剂在塑料和纤维中的分散及抗菌组分的可控释放问题,添加量为 0.2%~0.6%即可以使材料达到 99% 的抗菌率^[11-14]。因此,笔者选用创新型丙烯酸酯类复合抗菌剂,研制了抗菌 PBT 母粒,并利用熔融纺丝法制备了抗菌 PBT 和抗菌 PET 纤维,考察了抗菌母粒质量分数对抗菌纤维(POY、DTY 等)物理性能的影响,及洗涤对抗菌聚酯纤维抗菌性能的影响。

1 材料与试剂

1.1 材料

PBT 切片 FS01(黏度 $[\eta]=0.960$)、PET 切片 XW01(黏度 $[\eta]=0.630$),仪征化纤生产;粉末橡胶复合抗菌剂(VP362KJ),中国石化北京化工研究院

收稿日期:2018-04-20;修回日期:2018-05-15

基金项目:国家科技支撑计划课题(2016YFB0301901)

作者简介:李杰(1979-),男,博士,高级工程师,主要从事抗菌塑料加工及聚烯烃新牌号开发, Lijie.bjhy@sinopec.com。

生产;抗菌母粒 TFAB010(黏度 $[\eta]=0.701$)、抗菌母粒 TFAB020(黏度 $[\eta]=0.749$),中国石化北京化工研究院生产。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机,ZSK25型,德国 WP 公司生产;高速混合机,S10L型,北京塑料机械厂生产;POY 纺丝机(FC1500型)、DTY 加弹机(AT1000型),中国纺织科学研究院生产;纤维强伸度仪,XQ-1型,常州纺织设备公司生产;过滤性能测试仪,FCC-4型,方辰母料厂生产;乌氏黏度计,1844型,上海平轩科学仪器有限公司生产。

2 实验方法

2.1 抗菌聚酯母粒的制备

将80~90份PBT切片、10~20份粉末橡胶复合抗菌剂在高速度搅拌机中搅拌均匀,通过双螺杆挤出机熔融造粒,造粒温度为220~240℃,制备抗菌聚酯(PBT)母粒。

2.2 抗菌聚酯纤维的制备

将聚酯(PBT或PET)切片与1%~10%的抗菌PBT母粒混合均匀,充分干燥后,熔融纺丝,纺丝温度为260~270℃,纺制DT、POY、DTY纤维,并进行拉伸强度测试,将纤维织成带状织物后,进行抗菌性能测试。

2.3 抗菌检测方法

取试验尺寸面积为 (4.8 ± 0.1) cm²的布样,数量以吸满 (1.0 ± 0.1) mL的菌液为准,置于250 mL具塞锥形瓶中,同样准备同材质空白对照样(控制样)。将试样高压湿热灭菌后,接种检测细菌,取

(1.0 ± 0.1) mL用NB或生理盐水琼脂液稀释的菌液,滴加到样品表面,调节“0时间”的细菌回收为 $1\sim 2\times 10^5$ CFU,接种后,在 (37 ± 2) ℃下培养18~24 h,洗脱、稀释、活菌计数。

抗菌测试标准:AATCC100—2012《纺织品抗菌性能检测》。

检测细菌:大肠杆菌(ATCC 25922)、金黄葡萄球菌(ATCC 6538)。

3 结果与分析

3.1 抗菌聚酯(PBT)母粒的性能

粉末橡胶复合抗菌剂是利用丙烯酸酯橡胶与银离子、锌离子等抗菌组分复合后,通过喷雾干燥和共混复配的方法制备而成,丙烯酸酯橡胶与聚酯的相容性好,制备质量分数分别为10%和20%抗菌剂的母粒,螺杆熔融挤出过程顺利,料条表面光滑且无脆化降解现象。

制备了TFAB010和TFAB020抗菌剂有效质量分数分别为10%和20%的2种抗菌PBT母粒,具体物性参数如表1所示。

表1 PBT 抗菌母粒物性指标

指标名称	TFAB010	TFAB020
颜色	乳白	乳白
外观	均匀柱状颗粒	均匀柱状颗粒
载体	PBT	PBT
抗菌剂质量分数/%	10	20
特性黏度/(dL·g ⁻¹)	0.701	0.749
熔点/℃	223	224
过滤性能	$\Delta P\leq 0.2$ MPa/g	$\Delta P\leq 0.2$ MPa/g
应用	PBT、PET	PBT、PET
建议添加质量分数/%	4~10	2~4

(上接第115页)

[8] 周志敏,邵志刚,衣宝廉.不同Pt粒径的Pt/C的氧还原活性和稳定性[J].电池,2009,39(04):177-180.

[9] 刘华华,杨靖,王亚琼.制备钯金属纳米颗粒的还原方法及还原机理[J].过滤与分离,2012,22(03):15-19.

[10] 王建军,宋武林,郭连贵,等.金属纳米粒子氧化机理研究进展[J].兵工学报,2006,(06):1106-1110.

[11] 刘倩.纳米钯的形貌控制合成及其加氢性能研究[D].大连:大连理工大学,2013.

[12] Yang X, Yin C, Han J, et al. Effect of oxygen species on the liquid product distribution in the oxidative carbonylation of phenol over Pd/M-OMS-2 catalysts[J]. Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis, 2016, 117(1):269-281.

[13] Yue H, Li F, Yang Z, et al. Facile preparation of Mn₃O₄-coated carbon nanofibers on copper foam as a high-capacity and long-life anode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(41):17352-17358.

[14] Hoogsteen W, Fokkink L G J. Polymer-stabilized Pd sols: Kinetics of sol formation and stabilization mechanism[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1995, 175(1):12-26.

[15] 姜鲁华,臧海霞,孙公权,辛勤.制备方法对直接乙醇燃料电池阳极PtSn/C催化剂性能的影响[J].催化学报,2006,(01):15-19.

[16] Liu P, Zhao Y, Qin R, et al. Photochemical route for synthesizing atomically dispersed palladium catalysts[J]. Science, 2016, 352(6287):797.

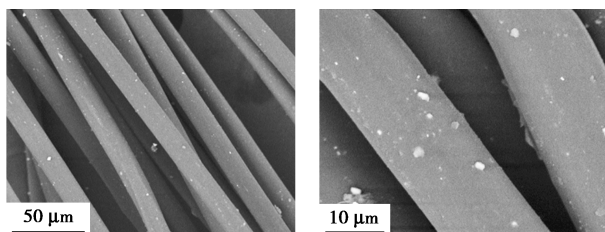
[17] Voogt E H, Mens A J M, Gijzeman O L J, et al. XPS analysis of palladium oxide layers and particles[J]. Surface Science, 1996, 350(1-3):21-31.

[18] Tang Q, Jiang L, Liu J, et al. Effect of surface manganese valence of manganese oxides on the activity of the oxygen reduction reaction in alkaline media[J]. Acs Catalysis, 2014, 4(2):457-463.

[19] 陈瑞雪.分级多孔MnO₂纳米材料的制备及其环境应用[D].武汉:武汉理工大学,2014.■

3.2 抗菌 PBT 纤维的性能

在 PBT 基料中添加 10% 的 TFAB010 纺制 DT 纤维, 纺丝过程顺利, 对纤维进行扫描电镜分析, 结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 抗菌助剂在纤维表面均匀分散。将抗菌 DT 纤维织物进行抗菌测试, 对大肠杆菌、金黄色葡萄菌的抗菌率均大于 99.9%。



(a) 宏观形貌(500 倍) (b) 放大的纤维表面(2000 倍)

图 1 抗菌 DT 纤维 SEM 分析

在 PBT 切片中, 加入 2%~6% 的 TFAB020 抗菌母粒, 纺制 POY 和 DTY 纤维, 纺丝过程顺利, 未见飘丝现象。对母粒和切片的混合料及纤维去油丝的黏度进行了测试, 结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出, 加入抗菌母粒后, 切片及纤维的黏度有所下降。

表 2 抗菌 PBT 切片及纤维黏度 dL/g

物料	PBT 切片	2% 混合料	4% 混合料	6% 混合料
η -干燥后	0.960	0.906	0.973	0.853
η -无油丝	—	0.858	0.867	0.718

对添加 2%~6% 抗菌 PBT 母粒制备的 PBT 纤维(POY 和 DTY) 的强度进行了测试, 结果如表 3、表 4 所示。由表 3、表 4 可以看出, 加入抗菌母粒后, 抗菌 PBT 纤维的强度略有降低。加入 2% 抗菌母粒的 PBT 纤维(DTY) 性能变化不大, 强度可以达到要求。

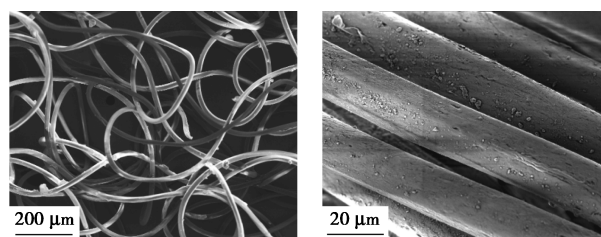
表 3 抗菌 PBT(POY) 强度

母粒质量分数/%	0	2	4	6
伸长率/%	94.8	94.9	92.7	94.6
强度/(cN·dtex ⁻¹)	2.18	2.16	1.99	1.82

表 4 抗菌 PBT(DTY) 强度

母粒质量分数/%	0	2	4	6
伸长率/%	25.5	24.8	22.9	21.8
强度/(cN·dtex ⁻¹)	2.78	2.70	2.10	1.92

对抗菌 PBT(DTY) 纤维进行扫描电镜观察, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 纤维卷曲度较好, 抗菌剂在纤维表面均匀分散。



(a) 宏观形貌(100 倍) (b) 放大的纤维表面(1000 倍)

图 2 抗菌 PBT(DTY) 纤维微观形貌(SEM)

对 19 个抗菌 PBT(DTY) 纤维样品(抗菌母粒质量分数为 2%) 的弹性回复率相隔 2 个月所进行的测试结果如表 5 所示。由表 5 可以看出, 抗菌 PBT(DTY) 之弹性回复率正常, 均在 38%~39% 之间。

表 5 PBT(DTY) 的弹性回复率

序号	初测		复测		
	(8 月初)	(10 月初)	(8 月初)	(10 月初)	
1	39.8	36.9	12	38.2	40.5
2	36.8	37.1	13	37.2	39.5
3	39.2	42.9	14	37.7	40.2
4	40.1	37.2	15	37.6	38.6
5	39.9	41.4	16	38.4	37.4
6	38.7	39.6	17	38.5	36.9
7	37.1	39.3	18	38.4	42.6
8	39.2	31.2	19	40.3	37.7
9	39.4	44.8	平均值	38.4	38.9
10	35.9	41.2	最大值	40.3	44.8
11	37.5	35.9	最小值	35.9	31.2

3.3 抗菌 PET 纤维的性能

在 PET 切片中加入 1%~4% 的 TFAB020 抗菌母粒, 纺制 POY 和 DTY 纤维, 纺丝过程顺利, 未见飘丝现象。

对母粒和切片混合料的黏度及纤维去油丝的黏度进行了测试, 结果如表 6 所示。加入 1%~2% 抗菌 PBT 母粒混合切片的黏度变化不大, 加入 4% 抗菌 PBT 母粒混合切片的黏度略有降低。经过纺丝加工后, 纤维相对于切片的黏度值下降, 加入 4% 抗菌母粒的纤维黏度有所下降。

表 6 PET 材料及无油丝的黏度

物料	PET	干燥混合料			无油丝/%		
		质量分数/%					
		1	2	4	1	2	4
黏度/(dL·g ⁻¹)	0.630	0.630	0.630	0.625	0.481	0.480	0.441

考察了 2% 抗菌母粒质量分数、纺丝速度对

UDY、DT 纤维强度的影响,结果如表 7~表 9 所示。比较质量分数分别为 2%~6% 母粒对抗菌 DTY 纤维强度的影响,结果如表 10 所示。结果表明,加入抗菌母粒后,抗菌聚酯纤维的可牵伸性较好。

表 7 UDY 质量指标(2%母粒)

伸长率/ %	强度/ (cN·dtex ⁻¹)	0~1%模量/ (cN·dtex ⁻¹)	1%~3%模量/ (cN·dtex ⁻¹)	纤度/ dtex
477.8	0.81	10.25	6.74	396.90

表 8 纺丝速度对 UDY 纤维力学性能的影响(2%母粒)

纺丝速度/ (m·min ⁻¹)	伸长 率/%	强度/ (cN·dtex ⁻¹)	0~1%模量/ (cN·dtex ⁻¹)	1%~3%模量/ (cN·dtex ⁻¹)
1500	477.8	0.81	10.25	6.74
1700	331.3	1.17	14.26	9.50
3300	113.1	1.65	21.34	10.19
3600	96.9	1.91	25.00	12.51

表 9 DT 纤维的质量指标(2%母粒)

纺丝速度/ (m·min ⁻¹)	伸长 率/%	强度/ (cN·dtex ⁻¹)	0~1%模量/ (cN·dtex ⁻¹)	1%~3%模量/ (cN·dtex ⁻¹)
2000	246.82	1.10	15.29	9.27

表 10 抗菌 PET(DTY) 强度

母粒质量分数/%	0	2	4	6
伸长率/%	6.3	4.7	5.4	4.9
强度/(cN·dtex ⁻¹)	3.36	3.30	3.06	2.86

利用添加质量分数为 2% 抗菌 PBT 母粒纺制了抗菌聚酯(PET)中空纤维,纺丝过程顺利,纤维的弹性回复力好。抗菌 PET 中空纤维的扫描电镜照片如图 3 所示。由图 3 可以看出,纤维直径约 16~19 μm,纤维表面抗菌均匀分散。

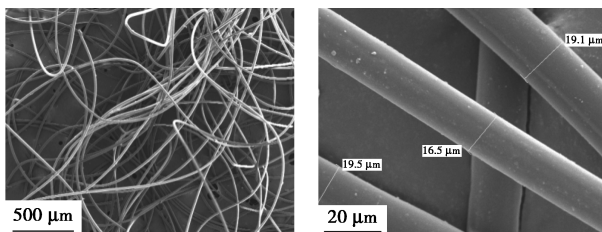


图 3 抗菌中空聚酯纤维(SEM)

3.4 抗菌性能分析

将添加 2% 的 TFAB020 抗菌聚酯母粒制得 PBT 和 PET 抗菌纤维织成袜带,并进行 30 次水洗处理,分别进行抗菌性能评价,结果如表 11 所示。从表

11 中可以看出,抗菌织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率>99.9%,水洗 30 次后仍可保持较好的抗菌性能。

表 11 抗菌聚酯纤维及织布的抗菌性能(2%母粒)

抗菌织物	处理方式	抗菌率/%	
		大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
PBT 抗菌织物	洗去油剂	>99.9	>99.9
	水洗 30 次	>99.9	>99.9
PET 抗菌织物	洗去油剂	>99.9	>99.9
	水洗 30 次	>99.9	>99.9

4 结论

利用复合抗菌剂制备了抗菌聚酯母粒,纺制了抗菌 PBT 和抗菌 PET 纤维,该抗菌纤维具有良好的力学性能和抗菌性能,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抗菌率>99.9%,洗涤 30 次仍可以保持很好的抗菌性能。

参考文献

- [1] 李毕忠.抗菌剂应用的最新进展[J].精细与专用化学品,2004,(20):1-2.
- [2] 金宗哲.无机抗菌材料及应用[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [3] 黄汉生.日本抗菌防臭纤维发展近况[J].现代化工,2000,20(09):54-57.
- [4] 刘斌,张东,张普亮.LZB-GC 抗菌剂在医用聚丙烯中的应用研究[J].塑料工业,2009,(5):53-55.
- [5] 刘伟时.抗菌纤维的发展及抗菌纺织品的应用[J].化纤与纺织技术,2011,03:22-27.
- [6] Gao Y, Cranston R. Recent advances in antimicrobial treatments of textiles[J]. Textile Research Journal, 2008, 78(1): 60-72.
- [7] Son W K, Youk J H, Lee T S, et al. Preparation of antimicrobial ultrafine cellulose acetate fibers with silver nanoparticles[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25(18): 1632-1637.
- [8] 管迎梅,陈兆文,范海明,等.银系抗菌纤维的制备工艺[J].舰船防化,2009,04:1-5.
- [9] 陈向玲,王琼,许迪文,等.亲水抗菌聚酯纤维的研究[J].合成纤维工业,2013,36(3):9-15.
- [10] 王建平.抗菌纤维的最新进展—采用有机抗菌体系的永久性抗菌纤维[J].针织工业,2004,2(1):50-55.
- [11] 李杰,张师军,初立秋,等.PHMG/MMT 复合抗菌剂改性聚丙烯[J].合成树脂及塑料,2012,29(6):9-12.
- [12] 李杰,张师军,初立秋,等.壳聚糖在抗菌 PP 中的应用[J].合成树脂及塑料,2014,31(6):27-30.
- [13] 李杰,张师军,初立秋,等.抗菌聚丙烯的制备及性能[J].塑料,2015,44:43-46.
- [14] 张丽英,张浩.抗菌聚丙烯的性能及影响因素[J].合成树脂,2007,(5):12-16. ■