

# 抗菌聚酯切片及纤维的开发

梁倩倩, 江涌, 刘敏, 黎永久, 周元友

(四川东材科技集团股份有限公司, 四川 绵阳 621024)

**摘要:**采用纳米复合改性的方法,以精对苯二甲酸与乙二醇为主要原料,在聚酯酯化结束后加入纳米活体矿石抗菌剂,经缩聚反应制得抗菌聚酯切片,再经熔融纺丝制成抗菌聚酯纤维。结果表明,纳米活体矿石抗菌剂加快了聚酯缩聚反应速率,对聚酯的热稳定性有所提高,对结晶性能基本无影响。经纺丝试验,证明抗菌切片可纺性良好,纤维力学性能优良。织物经50次水洗后对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、白色念珠菌抑菌率均达90%以上,达到AAA抗菌级别。

**关键词:**纳米活体矿石;抗菌剂;纳米复合改性;抗菌聚酯

**中图分类号:** TQ342+.8

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1673-0356(2019)08-0013-04

国际上通过纺织品病菌交叉和重复感染率约为3%~17%,我国的感染率约为9.7%,纺织品已成为致病菌的重要传播介质<sup>[1-3]</sup>。受健康卫生等现代消费理念的驱动,人们迫切希望获得具有抗菌功能的纺织用品,抗菌产业在这种驱动力的作用下也将得到蓬勃发展<sup>[4]</sup>。

抗菌剂根据组成成分不同,可分为天然抗菌剂、有机抗菌剂和无机抗菌剂。其中,无机抗菌剂由于具有稳定性高、耐洗性好、细菌不易产生抗药性等优势,现已成为抗菌剂研究的重点<sup>[5-7]</sup>。抗菌纤维制备方式一般可分为共聚法、共混法和后处理法。近年来,采用含银抗菌剂以母粒共混方式熔融纺制抗菌纤维在我国取得长足进展,抑菌率可达99%以上,但纤维中的银离子在阳光照射或加热条件下很容易被还原成单质银而呈灰褐色,影响制品颜色,抗菌效果下降。同时,母粒共混方式也会导致纤维可纺性能与力学性能降低等问题,而后处理法存在不耐水洗、抗菌效果不持久的难题,共聚法制备抗菌聚酯切片及纤维已成为行业研究热点<sup>[8-9]</sup>。

选用纳米活体矿石为抗菌改性剂,采用纳米复合改性的方法原位制备抗菌聚酯切片,再经熔融纺丝制成抗菌聚酯纤维。该方法可使抗菌剂在切片中均匀分散,具有抗菌成分不易析出、抗菌效果持久、可纺性优良、制品不易变色等优势,同时有利于细旦纤维的纺制,拓宽了抗菌纤维在高性能擦拭布、医用防护、超洁

静工作服以及功能吸附材料等领域的应用。

## 1 试验部分

### 1.1 试剂

精对苯二甲酸(PTA),工业品(扬州石化);乙二醇(EG),工业品(扬子石化);纳米活体矿石抗菌剂(苏州大学);三氧化二锑( $Sb_2O_3$ ),工业品(市售);抗氧化剂、防醚化剂、调色剂、热稳定剂等(市售)。

### 1.2 试样制备

#### 1.2.1 抗菌聚酯切片

在打浆釜中加入PTA、EG、催化剂、抗氧化剂、防醚化剂、调色剂等助剂充分搅拌混合,按照聚酯正常酯化工艺进行酯化反应,酯化结束后加入热稳定剂与一定量的抗菌剂乙二醇分散液进行混合。缓慢建立真空至 $\leq 50$  Pa,缩聚终点温度控制 $\leq 280$  °C,待搅拌功率达到预设值,停止搅拌,加压、放料、冷却、切粒、干燥后即得到抗菌剂含量为0.1%的抗菌聚酯切片,制备过程如图1所示。

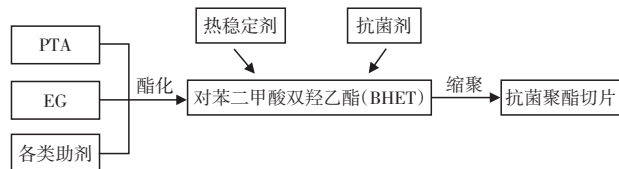


图1 抗菌聚酯切片的合成

#### 1.2.2 抗菌聚酯纤维

采用转鼓将抗菌聚酯切片充分干燥后熔融纺丝制得8.8 tex/48 F抗菌POY纤维,经加弹制得5.5 tex/48 F抗菌DTY纤维。转鼓干燥温度140~160 °C,停留时间约10 h,切片干燥后水分 $\leq 30$  mg/L,纺丝温度

收稿日期:2019-06-28;修回日期:2019-07-02

作者简介:梁倩倩(1979-),女,高级工程师,硕士研究生,主要从事功能聚酯树脂及纤维的制备和产业化研究, E-mail: liangqianqian@emtco.cn。

为 260~280 °C, 纺丝速度为 3 100 m/min。纺丝工艺过程如图 2 所示, 纺丝工艺参数见表 1。

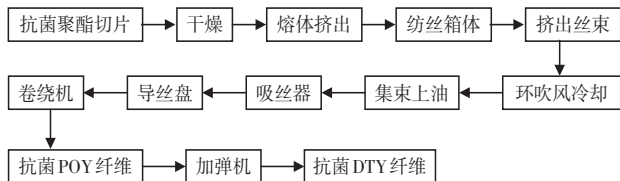


图 2 抗菌聚酯纤维纺丝工艺流程

表 1 抗菌聚酯纤维的制备工艺参数

项 目	参 数
一区/°C	262
二区/°C	273
三区/°C	278
四区/°C	278
五区/°C	278
箱体/°C	278
箱体压力/MPa	11
纺速/m·min <sup>-1</sup>	3 100

### 1.3 测试分析

熔点测试采用 X-6 显微熔点测定仪; 特性黏度以苯酚和邻二氯苯混合物(重量比为 3 : 2)为溶剂, 采用 NCY 自动黏度测定仪进行测定; 端羧基采用容量滴定法测定; 色度通过 DC-P3 新型全自动色差仪利用三刺激色原理测定; DSC 与 TG 分别采用 200 F3 型差示扫描量热仪与 209 F3 型热重分析仪测定, 以氮气为测试气氛, 以 5 °C/min 的升温及降温速率进行扫描; 水分含量采用卤素水分仪法测定; 纤维力学性能采用 XL-2 型纱线强伸度仪测定; 纤维抗菌性能委托上海天祥质量技术服务有限公司, 参考中华人民共和国纺织行业标准 FZ/T 73023—2006《抗菌针织品》进行检测<sup>[10]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 抗菌聚酯切片基本物性

利用纳米活体矿石为抗菌剂, 在 PTA 与 EG 酯化反应结束后加入抗菌剂进行纳米复合改性, 经缩聚反应制得质量分数为 0.1% 抗菌聚酯切片, 抗菌剂与聚酯的相容性好, 出料过程顺利, 料条表面光滑且无脆化降解现象。由表 2 可以看出, 抗菌聚酯切片缩聚时间从普通聚酯切片的 150 min 降低至 90 min, 同时特性黏度、端羧基含量及 *b* 值有所升高、*L* 值略有降低, 表明纳米活体矿石抗菌剂对聚酯聚合反应有一定的催化效果, 能加快聚酯合成反应速率。

表 2 抗菌聚酯切片物性指标

切片类型	抗菌聚酯切片	普通聚酯切片
颜 色	有光微黄	有光透明
特性黏度/dl·g <sup>-1</sup>	0.606	0.598
端羧基/mol·L <sup>-1</sup>	36.0	30.6
<i>L</i> 值	55	56
<i>b</i> 值	4	2
缩聚时间/min	90	150

### 2.2 抗菌聚酯切片热性能分析

抗菌聚酯切片与普通聚酯切片 TG 谱图如图 3 所示, 数据分析结果见表 3。由图 3 和表 3 可以看出, 抗菌聚酯切片 99%、95%、90%、50% 质量残留温度与初始分解温度较普通聚酯切片均有所提高, 同时 450 °C 残炭量提高 4.7%, 表明抗菌剂的加入, 对聚酯切片的热稳定性有所改善。这是由于纳米活体矿石抗菌剂在聚酯基体内均匀分散, 较强的界面作用一方面束缚了高分子链的断裂分解, 另一方面阻碍了聚酯切片热分解产物的渗透和扩散, 从而导致抗菌聚酯切片热稳定性的提高。

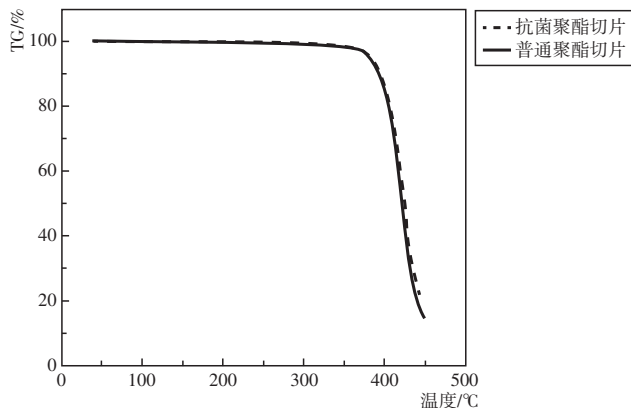


图 3 抗菌聚酯切片与普通聚酯切片 TG 图

表 3 抗菌聚酯切片热性能数据

切片类型	初始分解温度/°C	质量残留温度/°C				450 °C 残炭量/%
		99%	95%	90%	50%	
抗菌聚酯切片	401	254	384	395	425	19.5
普通聚酯切片	399	253	381	393	422	14.8

### 2.3 抗菌聚酯切片结晶性能分析

抗菌聚酯切片与普通聚酯切片 DSC 谱图如图 4 所示, 数据分析结果见表 4。由图 4 和表 4 中可以看出, 抗菌聚酯切片玻璃化转变温度与熔点较普通聚酯切片有所降低, 冷结晶温度略有提高, 热结晶温度保持不变, 结晶半峰宽明显降低, 表明抗菌剂的加入, 聚酯切片链段运动有所提高, 高分子成核速率与晶粒生长速度基本无影响, 形成的晶粒尺寸较小。这是由于纳

米活体矿石抗菌剂具有异相成核作用,导致形成的晶粒尺寸减小,但由于添加量较低,对结晶性能无明显影响。

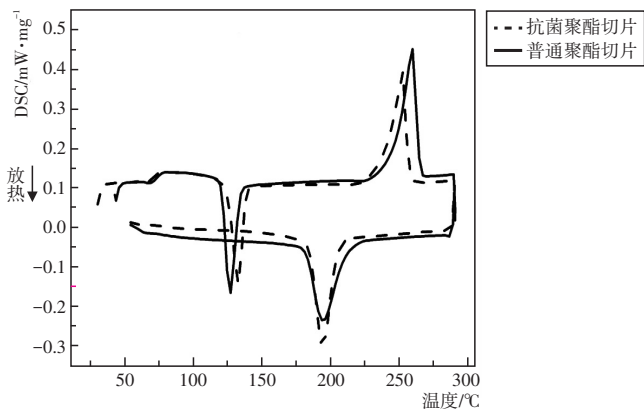


图4 抗菌聚酯切片与普通聚酯切片 DSC 图

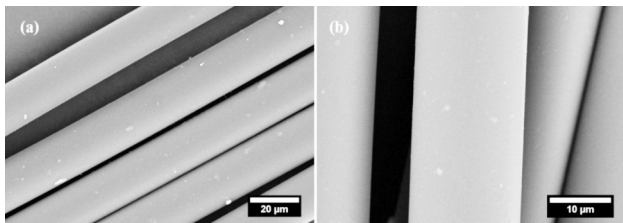
表4 抗菌聚酯切片结晶性能数据

切片类型	$T_g$ /°C	熔点 /°C			$T_{cc}$ /°C	$T_{mc}$ /°C	$\Delta W$ /°C
		起始点	峰值	终止点			
抗菌聚酯切片	70.4	232	252	256	132	194	12.2
普通聚酯切片	73.8	245	259	264	126	194	17.5

注:  $T_{cc}$ —冷结晶温度,其值越低,高分子晶粒生长速度越快,材料的结晶能力越强; $T_{mc}$ —热结晶温度,其值越高,高分子成核速率越快,材料的结晶性能越好; $\Delta W$ —结晶半峰宽,表征晶粒尺寸大小的分布,其值越小,表明晶粒分布越窄。

## 2.4 抗菌聚酯纤维的形貌

以抗菌聚酯切片熔融纺丝制得抗菌 POY 纤维,经加弹制得抗菌 DTY 纤维,纺丝过程顺利,未见飘丝现象。对抗菌纤维进行扫描电镜分析,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,抗菌纤维表面光滑,无毛丝。纳米活体矿石抗菌剂在纤维中呈现聚集体状态均匀分散,尺寸为纳米级至亚微米级。



(a)宏观形貌(1 000 倍) (b)放大的纤维表面(2 500 倍)

图5 抗菌纤维 SEM 分析

## 2.5 抗菌聚酯纤维的力学性能

对利用抗菌聚酯切片和普通聚酯切片制备的 DTY 纤维力学性能进行了测试,结果见表 5。可以看出,抗菌剂的加入对聚酯纤维物性无明显影响,且其条干均匀度保持聚酯纤维原有水平,有利于细旦抗菌聚

酯纤维的开发。

表5 抗菌纤维力学性能数据

切片类型	DTY 线密度 /dtex	伸长率 /%	强度 /cN·dtex <sup>-1</sup>	条干均匀度 /%
抗菌聚酯切片	55	23.5	3.25	0.38
普通聚酯切片	55	22.6	3.37	0.32

## 2.6 纤维的抗菌性能

纳米活体矿石的抑菌机理为光催化氧化,即在一定的光照条件下,纳米活体矿石价带上的电子( $e^-$ )受激发跃迁到导带留下带正电荷的空穴( $h^+$ ), $e^-$ 和 $h^+$ 与吸附在材料表面的 $O_2^-$ 、 $-OH$ 及 $H_2O$ 等反应产生 $OH^-$ 、 $O_2^{2-}$ 。其中具有极强氧化活性 $OH^-$ 能够分解微生物的各种成分(如攻击细菌体细胞内的不饱和键,新产生的自由基激发链式反应,致使细菌蛋白质的多肽链断裂和糖类的解聚),从而达到杀菌效果。同时, $O_2^{2-}$ 较强的还原性也起到抗菌作用,抗菌机理如图 6 所示。

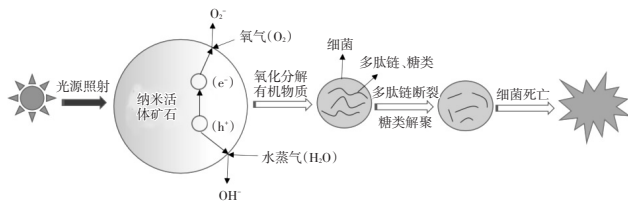


图6 纳米活体矿石抗菌机理示意图

将抗菌聚酯纤维织成面料,并进行 50 次水洗处理,分别进行抗菌性能评价,结果见表 6。可以看出,抗菌织物在经过水洗 50 次后仍可保持较好的抗菌性能,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌的抑菌率均在 90% 以上,超过 FZ/T 73023—2006 AAA 级抑菌率指标。

表6 纤维抗菌性能测试结果

实验菌种	抑菌率/%	FZ/T 73023—2006
		AAA 级产品水洗 50 次的抑菌率指标/%
大肠杆菌 8739	91	≥70
金黄色葡萄球菌 ATCC6538	>99	≥80
白色念珠菌 ATCC10231	99	≥60

注:标准空白样由 SGS 实验室提供。

## 3 结语

采用纳米复合改性的方法,利用纳米活体矿石抗菌剂原位制备抗菌聚酯切片,再经熔融纺丝制成抗菌聚酯纤维。结果表明,抗菌剂的加入加快了聚酯缩聚反应速率,对聚酯的热性能有所提高,对结晶性能基本

无影响。纳米活体矿石抗菌剂在纤维中呈现聚集体状态均匀分散,尺寸为纳米级至亚微米级。该抗菌纤维具有良好的力学性能,洗涤 50 次仍可以保持很好的抗菌性能,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌的抑菌率均大于 90%,超过 FZ/T 73023—2006 AAA 级抑菌率指标。

### 参考文献:

- [1] 徐奕,周衡书,刘晋夫,等.天然系抗菌纺织品的开发进展[J].成都纺织高等专科学校学报,2017,34(4):137—140.
- [2] JI P, JIN J, CHEN X, *et al.* Characterization of water state and distribution in fibre materials by low-field nuclear magnetic resonance[J]. RSC Advances, 2016, 6(14): 11 492—11 500.
- [3] 孙杰,沈锦玉,姚汉强,等.纺织品抗菌安全性评价的新思考[J].针织工业,2018,(1):86—88.
- [4] 闫希军,吴迺峰,闫凯境,等.大健康与大健康观[J].医学与哲学(A),2017,38(5):9—12.

- [5] 晋缙.铜锌复配协同改性聚酯纤维的制备及其抗菌性能研究[D].上海:东华大学,2017.
- [6] MAHANTI M, BASAK D. Cu/ZnO nanorods' hybrid showing enhanced photoluminescence properties due to surface plasmon resonance[J]. Journal of Luminescence, 2014, 145:19—24.
- [7] OTHMAN A A, ALI M A, IBRAHIM E M M, *et al.* Influence of Cu doping on structural, morphological, photoluminescence, and electrical properties of ZnO nanostructures synthesized by ice-bath assisted sonochemical method[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 683: 399—411.
- [8] 晋缙,王朝生,王华平,等.铜锌复合抗菌聚酯纤维的制备及性能研究[J].合成纤维工业,2017,40(2):11—16.
- [9] 陈登龙,白欣,伍毓强,等.一种具有抗菌功能的聚酯纤维的制备方法:2015100859575[P].2017-02-01.
- [10] 刘滨璐,宁霞,王婵,等.浅谈 FZ/T 73023—2006《抗菌针织品》测试标准[J].中国纤检,2010,(10):38—40.

## Development of Antibacterial Polyester Chips and Fibers

LIANG Qian-qian, JIANG Yong, LIU Min, LI Yong-jiu, ZHOU Yuan-you

(Sichuan EM Technology Co., Ltd., Mianyang 621024, China)

**Abstract:** Nano-composite modification method was adopted. Purified terephthalic acid and ethylene glycol were used as the main raw materials. After esterification reaction, the nano living ore antibacterial agents were added and the antibacterial polyester chips were obtained by polycondensation reaction, and then the antimicrobial polyester fibers were prepared through the melt spinning method. The results showed that the nano living ore antibacterial agent accelerated the polycondensation reaction rate of the polyester, improved the thermal stability of the polyester, and had no influence on the crystallization performance. The high-speed spinning test proved that the antibacterial chips showed good spinnability and excellent mechanical properties. After 50 times of water washing, the fabric had a bacteriostasis rate of more than 90% against *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and *Candida albicans*, reached AAA antibacterial level.

**Key words:** nano living ore; antibacterial agent; nano-composite modification; antibacterial polyester

(上接第 12 页)

## Research on Motional Efficiency of Bracers for Bench Press

FENG Wan-li, YIN Ling\*

(College of Arts and Textile Garment Engineering,

Changshu Institute of Technology, Suzhou 215500, China)

**Abstract:** Taking three representative bench press bracers as examples, seven healthy subjects with training experience were selected to study the effect of wearing bench press bracers on exercise efficacy. The results showed that the three kinds of bracers had a certain degree of improvement in the effect of pushing movement. The performance of arm winding type was the best, followed by the style with connecting belt in the middle, and the sleeve-type elbow bracer had the worst effect. Therefore, when choosing the type of bracer, people should give priority to the separated winding type or the style with connecting belt in the middle.

**Key words:** flat bench press; bracer; motional efficiency