

抗菌 PTT POY 的结构与性能研究

沈金科 巫晓华 钱 杨 蒋佳莉 王秀华*

(浙江理工大学 纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室 浙江 杭州 310018)

摘 要: 采用银系抗菌母粒与聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 切片共混熔融纺丝, 在一定纺丝速度下, 通过改变泵供量, 制备了不同线密度的抗菌 PTT 预取向丝 (POY); 研究了纤维的结晶、取向、物理性能和抗菌性能。结果表明: 与未加抗菌母粒的 PTT POY 相比, 对于相同规格的 PTT POY, 随抗菌母粒的加入, 其初生纤维的结晶度降低, 取向度略有上升, 断裂强度和断裂伸长率有所下降, 沸水收缩率变化不大; 加入 5% 抗菌母粒的 PTT POY 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好的抑菌效果; 随着喷丝头拉伸比的增加, 抗菌 PTT POY 的取向度和结晶度相应增加, 断裂伸长率降低, 断裂强度增加, 沸水收缩率有所下降。

关键词: 聚对苯二甲酸丙二醇酯纤维 预取向丝 结晶度 取向 抗菌性能

中图分类号: TQ342+.29 文献标识码: A 文章编号: 1001-0041(2014)01-0045-04

随着人们生活水平的提高, 对织物的健康卫生功能提出了更高的要求, 例如织物的抗菌性、阻燃性、抗紫外性、抗静电性等。抗菌织物可以通过织物后整理和直接使用抗菌纤维的方法进行生产, 后者具有抗菌效果更持久的优点。抗菌纤维的制备方法很多, 其中通过添加抗菌剂与原料熔融共混纺丝, 使抗菌剂均匀分布在纤维中, 是目前常用的制备方法^[1]。聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 纤维是一种新型化纤材料, 具有优良的回弹性、柔软性和染色性等, 已广泛应用于纺织服装、地毯等领域^[2]。目前对于涤纶、丙纶、锦纶等抗菌纤维的研究已有较多报道^[3-5], 而对于 PTT 抗菌纤维的研究报道则较少。

作者采用母粒添加法, 将抗菌母粒和 PTT 切片共混熔融挤出, 在一定纺丝速度下, 通过改变泵供量, 制得不同规格的抗菌 PTT 预取向丝 (POY)。重点探讨了抗菌剂的加入及工艺条件对抗菌 PTT POY 的结晶、取向、热性能以及力学性能的影响, 为抗菌 PTT 纤维的研究开发提供一定的参考和借鉴。

1 实验

1.1 原料与设备

PTT 切片: 特性黏数 $[\eta]$ 为 1.05 dL/g, 美国杜邦公司生产; 抗菌母粒: 银系抗菌剂 (NOV-ARON AGT330), 日本 SR 商事株式会社提供; 一位纺丝试验机: 浙江古纤道股份有限公司提供。

1.2 PTT POY 试样的制备

将 PTT 切片和抗菌母粒在 120 ~ 140 °C 下干

燥 12 h, 使其含水率低于 30 μg/g。抗菌母粒通过计量装置在螺杆挤压机入口加入, 添加抗菌母粒质量分数为 5%。纺丝时螺杆挤压机各区温度为 275 ~ 285 °C, 纺丝箱体温度为 273 ~ 275 °C, 侧吹风风速为 0.4 m/min, 纺丝速度为 2 800 m/min。通过调节泵供量, 纺制不同规格的 PTT POY 试样, 其中喷丝头拉伸比是纺丝速度与喷丝孔喷出速度之比。

PTT POY 试样的具体工艺条件见表 1。

表 1 不同工艺条件制得的 PTT POY 试样

Tab. 1 PTT POY samples prepared under different process conditions

试样	线密度 / dtex	喷丝头拉伸比	添加抗菌剂质量分数, %
0#	125	191	0
1#	225	106	5
2#	175	137	5
3#	125	191	5

1.3 测试及表征

差示扫描量热 (DSC) 分析: 采用梅特勒-托利多公司的 DSC-1 型差示扫描量热仪测试, 氮气保护, 升温速率为 10 °C/min, 温度为 30 ~ 280 °C。结晶度 (X_c) 按以下公式计算:

$$X_c = (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_0 \quad (1)$$

收稿日期: 2013-08-12; 修改稿收到日期: 2013-11-08。

作者简介: 沈金科 (1988—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为高分子材料加工。E-mail: shenjinke1988@126.com。

基金项目: 浙江省重点科技创新团队项目 (2009R50013)。

* 通讯联系人。E-mail: wxiuhua@126.com。

式中: ΔH_c 为冷结晶放热焓; ΔH_m 为试样的熔融吸热焓; ΔH_0 为完全结晶聚合物的熔融焓, 对于 PTT, ΔH_0 为 $145.63 \text{ J/g}^{[6]}$ 。

体积结晶度 (V_c): 采用密度梯度法测试。以正庚烷和四氯化碳为混合溶剂配置密度梯度管, 在 25°C 恒温水浴中测定纤维小球的密度。 V_c 按以下公式计算:

$$V_c = (\rho - \rho_a) / (\rho - \rho_c) \quad (2)$$

式中: ρ 为所测纤维密度, ρ_a 为非晶密度, 为 1.295 g/cm^3 ; ρ_c 为晶区密度, 为 $1.432 \text{ g/cm}^3^{[7]}$ 。

双折射 (Δn): 在江南光学仪器厂的 XPT-6 型偏光显微镜上, 采用色那蒙补偿法测定补偿角 (θ), 纤维截面干涉环数 (n), 利用伯拉莫 (上海) 精密仪器有限公司的 XTL101-B-XY 显微镜和上海力华仪器制造有限公司的 MCu-15 型测微目镜测得纤维直径 (d), 并按照公式 (3) 计算纤维的 Δn :

$$\Delta n = (\theta + 180^\circ n) \lambda / 180^\circ d \quad (3)$$

式中: λ 为钠光灯波长。

声速取向: 采用杭州富阳电表厂的 SCY-III 声速取向仪测试。随机抽取一定数量的纤维试样, 分别测定每个试样在 20 cm 和 40 cm 处声速传播的时间, 并计算出取向因子 (f_s), 取 PTT 纤维的声速值 (C_u) 为 1.341 km/s 。

沸水收缩率: 按 GB/T 6505—2008 测试。

断裂强度和断裂伸长率: 按照 GB/T 14344—2008 在东华大学的 XL-2 型纱线强伸度仪上进行测试。

抗菌性能: 按照 GB/T 20944.1—2007 和 GB/T 20944.3—2008 进行测试, 选择金黄色葡萄球菌和大肠杆菌为菌种对抗菌 PTT POY 进行抗菌性能评价。

2 结果与讨论

2.1 结晶性能

图 1 为试样的 DSC 升温曲线, 有关热性能数据见表 2。从图 1 和表 2 可看出, 与不加抗菌剂的 0# 试样比较, 随着抗菌剂的加入, 3# 试样的 X_c 从 34.9% 下降到 29.9% , 过热程度冷结晶温度 (T_c) 与玻璃化转变温度 (T_g) 的差值 (ΔT_h) 从 6.42°C 增加到了 8.22°C 。 ΔT_h 值用于表征聚合物的结晶能力, 其值越小, 结晶能力越强。说明抗菌母粒的加入破坏了 PTT 分子链的规整度, 降低了其结晶能力和 X_c 。

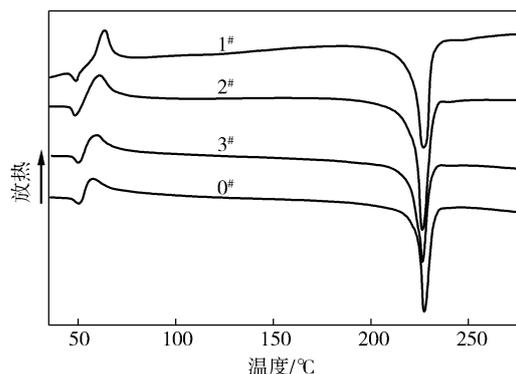


图 1 PTT POY 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of PTT POY

从表 2 还可看出, 随着 PTT POY 线密度下降, 即喷丝头拉伸比的增加, 纤维的 T_g 略有增加, T_c 降低, ΔT_h 值减小, X_c 提高。这是由于随着喷丝头拉伸比的增加, 丝条所受的拉伸应力增加, 应力诱导结晶, 使 POY 的 X_c 提高。 X_c 的提高, 无定形区的链段运动受到束缚, 使链段开始运动的温度提高, 表现出 T_g 有增大的趋势; 随 X_c 的提高, 纤维可在比较低的温度下开始冷结晶, 即 T_c , ΔT_h 出现下降趋势^[8]。

表 2 PTT POY 的热性能

Tab. 2 Thermal properties of PTT POY

试样	$\Delta H_c /$ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	$\Delta H_m /$ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	$T_g /$ $^\circ\text{C}$	$T_c /$ $^\circ\text{C}$	$T_m /$ $^\circ\text{C}$	$\Delta T_h /$ $^\circ\text{C}$	$X_c /$ %
0#	10.68	61.49	50.47	56.89	227.32	6.42	34.9
1#	20.51	57.05	48.36	63.30	226.67	14.94	25.1
2#	25.34	63.61	49.18	60.59	225.97	11.41	26.3
3#	20.78	64.37	50.66	58.88	225.99	8.22	29.9

注: T_m 为熔点。

从表 3 可见, 密度梯度法所测 V_c 与上述 DSC 法得到的 X_c 呈现相同的规律, 即抗菌剂的加入, 试样的 V_c 下降, 而随着喷丝头拉伸比的增加, 抗菌纤维 V_c 有所增加。

表 3 PTT POY 的 V_c

Tab. 3 V_c of PTT POY

试样	$\rho /$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$V_c /$ %
0#	1.327 4	25.5
1#	1.320 3	20.0
2#	1.324 3	23.1
3#	1.326 2	24.6

2.2 取向性能

从表 4 可见, 对于相同规格的 PTT POY, 抗菌剂的加入使 POY 的 f_s 由未加抗菌剂时的 0.158 增加到 0.169 , Δn 也从 $0.053 1$ 增加到 $0.053 9$,

这可能是因为在初生纤维的成形过程中,无机抗菌小颗粒增加了分子间距,起到了润滑作用,有利于大分子发生取向;随着喷丝头拉伸比的增加, f_s 和 Δn 都呈现增加的趋势。这是由于在纺丝速度不变的情况下,喷丝头拉伸比越大,丝条形变取向越大,初生纤维的取向度也越高,所以取向度随喷丝头拉伸比增大而增大^[9]。

表4 PTT POY 的 Δn 和 f_s Tab.4 Δn and f_s of PTT POY

试样	f_s	Δn
0 [#]	0.158	0.053 1
1 [#]	0.139	0.049 4
2 [#]	0.159	0.051 2
3 [#]	0.169	0.053 9

2.3 物理性能

从表5可见,随着喷丝头拉伸比的增加,纤维沸水收缩率下降。这是因为喷丝头拉伸比增加,虽然纤维的总取向度增加,但同时 X_c 也增加,使得实际非晶区的取向反而减小。因此,纤维的沸水收缩率出现下降^[10]。抗菌剂的加入对沸水收缩率的影响较小。

表5 PTT POY 的物理性能

Tab.5 Physical properties of PTT POY

试样	沸水收缩率/%	断裂伸长率/%	断裂强度/ (cN · dtex ⁻¹)
0 [#]	29.5	109.2	2.3
1 [#]	36.1	107.2	1.9
2 [#]	34.2	104.0	2.0
3 [#]	28.8	99.7	2.1

从表5还可看出,随着抗菌剂的加入,抗菌剂中的微粒影响了分子链间的缠结,降低了分子间的作用力,使POY的断裂伸长和断裂强度都有所下降;随着喷丝头拉伸比的增加,抗菌PTT POY断裂伸长率下降,断裂强度增加,这与前节中随着喷头拉伸比的增加, X_c 、 f_s 变化规律相一致。

2.4 抗菌性能

抗菌PTT纤维中所加入的抗菌剂是高效银系抗菌剂,对广谱生物菌类都有很好的抑菌效果。当细菌和病毒接触纤维表面时,抗菌剂中的有效成分 Ag^+ 能穿透带负电的细菌细胞壁,迅速与细菌体内酶蛋白上的巯基、氨基等结合,破坏蛋白质和核酸的正常结构,造成微生物死亡或丧失繁殖能力从而达到抑菌和杀菌作用^[11]。

选用3[#]抗菌PTT POY,采用琼脂平皿扩散法和振荡法对其进行定性和定量的抗菌性能测试。

图2的定性测试结果显示,抗菌纤维试样对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌带宽度分别为3.2, 1.5 mm,均大于1 mm,且试样下面无细菌繁殖,抗菌效果较好。定量测试结果得到抗菌纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为88.9%和94.4%,说明加入质量分数5%抗菌母粒后,改性PTT纤维具有良好的抗菌效果。

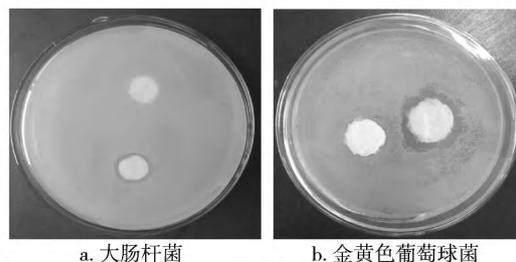


图2 抗菌 PTT POY 的抗菌效果

Fig.2 Antimicrobial effects of antibacterial PTT POY

3 结论

a. 相同规格的PTT POY,随抗菌母粒的加入,初生纤维的 X_c 降低,取向度略有上升,同时断裂强度和断裂伸长率都有所下降,但对沸水收缩率的影响较小。

b. 在纺丝速度一定时,随着喷丝头拉伸比增加,抗菌POY的 T_g 略有升高, T_c 降低, ΔT_h 减小, X_c 提高,纤维的总取向度增加;随着喷丝头拉伸比的增加,纤维的沸水收缩率降低,断裂伸长率降低,断裂强度增加。

c. 制得的抗菌POY具有较好的抗菌性能,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都具有良好的抑菌效果。

参 考 文 献

- [1] 冯德才,刘小林,杨其,等. 抗菌剂与抗菌纤维研究进展[J]. 合成纤维工业, 2005, 28(4): 40-42.
- [2] 钱以竑,王府梅,赵俐. PTT纤维与产品开发[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2006: 11-16.
- [3] 崔立华,马辉,徐德增. 用银离子沸水改性PET抗菌纤维的研究[J]. 聚酯工业, 2010, 23(2): 18-21.
- [4] 孟庆夫,姜立鹏,胡翱翔,等. PA6抗菌纤维的研制与开发[J]. 合成纤维工业, 2008, 31(5): 49-52.
- [5] 何继辉,马文石,谭绍早,等. 抗菌丙纶的制备及性能研究[J]. 合成纤维工业, 2004, 27(6): 24-27.
- [6] Pyda M, Boller A, Grebowicz J et al. Heat capacity of poly(trimethylene terephthalate) [J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1998, 36(14): 2499-2511.
- [7] Chuah H H. Orientation and structure development in poly(tri-

- methylene terephthalate) tensile drawing [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(20): 6985-6993.
- [8] 吴轶群, 吴刚. 聚对苯二甲酸丙二酯熔纺纤维的结构与性能 [J]. *合成纤维工业* 2001, 24(3): 19-21.
- [9] 陈克权, 江若平, 段菊兰, 等. PTT 的纺丝稳定性和聚集态结构 [J]. *合成纤维工业* 2004, 27(4): 12-15.
- [10] 王秀华, 沈金科, 沈国光, 等. 一步法 PET/CDP 混纤牵伸丝的制备与性能 [J]. *纺织学报* 2013, 34(5): 30-34.
- [11] 墙蕾, 倪红卫, 辛伟, 等. 银的抗菌作用机理 [J]. *武汉科技大学学报* 2007, 30(2): 121-123.

Structure and properties of antibacterial PTT POY

Shen Jinke, Wu Xiaohua, Qian Yang, Jiang Jiali, Wang Xiuhua
(State and Local Joint Engineering Laboratory of Textile Fiber Material and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract: Antibacterial polytrimethylene terephthalate pre-oriented yarns (PTT POY) with different linear density was prepared by regulating the pump delivery during the melt blend spinning of silver antibacterial masterbatch and PTT at a certain spinning speed. The crystallinity, orientation, physical properties and antibacterial property of the resulted fiber were studied. The results showed that as compared with PTT POY without antibacterial masterbatch, the antibacterial PTT POY of the same specification had the crystallinity dropping, the orientation degree slightly rising, the breaking strength and elongation at break slightly dropping and boiling water shrinkage changing not much with the addition of antibacterial masterbatch; the fairly good antimicrobial effect can be obtained against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* as 5% antibacterial masterbatch was added into PTT POY; and the orientation degree and the crystallinity of the antibacterial PTT POY was correspondingly increased, the elongation at break was decreased, the breaking strength was increased and the boiling water shrinkage was decreased in some degree as the draw down ratio was increased.

Key words: polytrimethylene terephthalate fiber; pre-oriented yarn; crystallinity; orientation; antibacterial property

◀国内外动态▶

我国聚乙烯醇纤维行业发展概况

从表 1 可知 2012 年我国聚乙烯醇纤维生产能力为 90.2 kt/a 2008—2012 年产能年均增长率为 8.87% ,产量的年均增长率为 2.06% 。

表 1 我国聚乙烯醇纤维生产情况

年份	生产能力 / (kt · a ⁻¹)	产量 /kt	开工率, %
2008	64.20	48.10	74.96
2009	64.20	36.20	56.37
2010	64.20	44.20	68.82
2011	64.20	46.70	72.78
2012	90.20	52.20	57.89
年均增长率, %	8.87	2.06	

据报道,宁夏大地化工有限公司正在建 56 kt/a 聚乙烯醇高强高模工程纤维项目,计划 2015 年投产,届时我国聚乙烯醇纤维产能将达 146.2 kt/a,市场竞争激烈。2012—2015 年,我国聚乙烯醇纤维产能的年均增长率将达到 17.47% 。

(通讯员 钱伯章)

汉邦石化 PTA 二期技改项目动工建设

据悉,汉邦(江阴)石化有限公司 PTA 二期技改项目于 2013 年 12 月 5 日动工建设,生产能力 2 200 kt/a,预计

在 2015 年 10 月投产。届时,汉邦石化公司的 PTA 生产能力将达到 2 800 kt/a。

(通讯员 王德诚)

高性能纤维的市场发展趋势

高性能纤维的主导品种是芳纶和碳纤维,另外还有超高相对分子量聚乙烯纤维及发展规划中的聚酰亚胺纤维、聚苯硫醚纤维等品种。2012 年我国芳纶和碳纤维供需情况见表 1,高性能纤维发展规划见表 2。到“十二五”末,我国高性能纤维的生产和市场消费将迈上一个新的台阶,高性能纤维的市场年消费总量有望达到 25~30 kt,国内自给率将达到 70%~80% 。

表 1 2012 年我国芳纶和碳纤维市场供需情况

品种	生产能力 / (kt · a ⁻¹)	产量 / kt	开工率, %	净进口量 / kt	表观消费量 / kt	自给率, %
碳纤维	11	2.5	18	7.5	10	25
间位芳纶	8	5.5	69	4.5	10	55
对位芳纶	6	0	0	6.0	6	0

表 2 我国高性能化学纤维发展规划

品种	生产能力 / (kt · a ⁻¹)		
	2010 年	2015 年	2020 年
PAN 基碳纤维	≥3	12	25
高强高模芳纶 1414	≥0.5	4	15
耐高温芳纶 1313	≥6	10	16
超高相对分子量聚乙烯	0.01	15	26
聚苯硫醚	≥3	7	26
玄武岩纤维	≥1	6	30

(通讯员 江镇海)