



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111663221 A

(43)申请公布日 2020.09.15

(21)申请号 202010500493.0

(22)申请日 2020.06.04

(71)申请人 地平线控股(苏州)股份有限公司
地址 215138 江苏省苏州市相城区阳澄湖
镇画师湖路13号

(72)发明人 张兴光 王威 张瑾 鄢军

(74)专利代理机构 上海瀚桥专利代理事务所
(普通合伙) 31261

代理人 郑优丽 牛彦存

(51) Int. Cl.

D02G 3/44(2006.01)

D02G 3/02(2006.01)

D01F 1/10(2006.01)

D01D 5/34(2006.01)

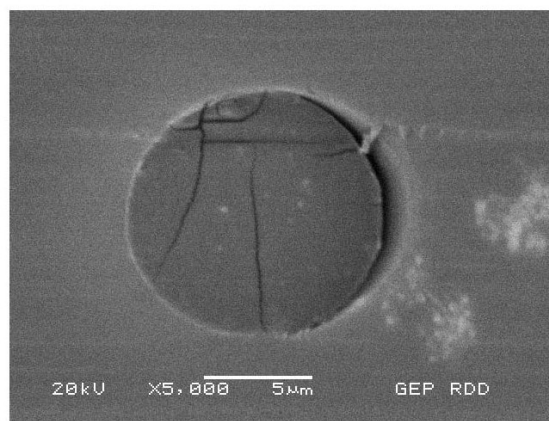
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

一种不显著降低纱线断裂强度的抗菌纱线的制备方法、及其抗菌纱线和抗菌面料

(57)摘要

本发明公开一种不显著降低纱线断裂强度的抗菌纱线的制备方法、及其抗菌纱线和抗菌面料。所述不显著降低纱线断裂强度的抗菌纱线的制备方法,包括:1)将聚合物基体树脂和粘结剂进行第一混合处理,得到聚合物基体树脂至少部分表面铺展粘结剂的混合物A;2)将无机抗菌剂加入所述混合物中A,进行第二混合处理,得到聚合物基体树脂至少部分表面铺展粘结剂和粘附无机抗菌剂的混合物B;3)将所述混合物B按照常规纱线制备工艺纺丝,制成表面和内部都均匀分散无机抗菌剂的抗菌纱线。



1. 一种不显著降低纱线断裂强度的抗菌纱线的制备方法,其特征在于,包括:

1) 将聚合物基体树脂和粘结剂进行第一混合处理,得到聚合物基体树脂至少部分表面铺展粘结剂的混合物A;

2) 将无机抗菌剂加入所述混合物中A,进行第二混合处理,得到聚合物基体树脂至少部分表面铺展粘结剂和粘附无机抗菌剂的混合物B;

3) 将所述混合物B按照常规纱线制备工艺纺丝,制成表面和内部都均匀分散无机抗菌剂的抗菌纱线。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述无机抗菌剂在抗菌纱线中的分散尺寸为300nm以下,优选为100-300nm。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法不包括:纺丝前,使用包括聚合物基体树脂、粘结剂和无机抗菌剂的原料制备抗菌母粒的步骤。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述聚合物基体树脂的形状为切片和/或粒子。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述聚合物基体树脂为聚酯聚合物和/或聚酰胺聚合物;所述聚酯聚合物为聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对萘二甲酸乙二醇酯中至少一种;所述聚酰胺聚合物为聚酰胺6、聚酰胺66、聚酰胺610、聚酰胺1010中至少一种。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述无机抗菌剂占抗菌纱线的绝干质量比为0.2-1.0%。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述无机抗菌剂自身的粒径为25-350nm,优选为30-100nm。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的不显著降低纱线断裂强度的抗菌纱线的制备方法获得的抗菌纱线,所述抗菌纱线的宏形态结构包括皮芯结构,以及包括圆形、椭圆形、螺旋形的截面形态结构;优选地,所述抗菌纱线的宏形态结构为皮芯结构,截面为圆形;更优选地,所述皮芯层结构的抗菌纱线中,无机抗菌剂分布在皮芯结构的表层,芯层不包含无机抗菌剂。

9. 抗菌面料,其特征在于,所述抗菌面料的纱线原料包括权利要求8所述的抗菌纱线,所述抗菌纱线占纱线原料的质量比为20-100%。

10. 根据权利要求9所述的抗菌面料,其特征在于,按照国家标准GB/T 20944.2-2007纺织品抗菌性能的评价第2部分:吸收法,所述抗菌面料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率均大于99%。

一种不显著降低纱线断裂强度的抗菌纱线的制备方法、及其 抗菌纱线和抗菌面料

技术领域

[0001] 本发明涉及抗菌纱线和抗菌面料,具体涉及一种不显著降低纱线断裂强度的抗菌纱线的制备方法、及其抗菌纱线和抗菌面料。

背景技术

[0002] 将抗菌剂与纺织纱线结合在一起,使得纱线具有抑制细菌生长繁殖的能力、或者杀灭细菌使其失去活性的能力,这样的纱线即为抗菌纱线。将抗菌纱线与不含抗菌剂的纱线按照一定的比例混合,即可得到抗菌面料。按照国家标准GB/T 20944.2-2007纺织品抗菌性能的评价第2部分:吸收法,测试抗菌面料对细菌的抑菌率,所述细菌主要包括大肠杆菌,金黄色葡萄球菌……。抗菌纱线的制备方法可分为三大类:

[0003] 1、熔融纺丝法:首先将合适的抗菌剂与基体树脂切片/粒子按照一定的工艺,制备成抗菌母粒。这种母粒即为抗菌剂的浓缩载体。其次,在纱线的生产过程中,将母粒与普通无抗菌剂的树脂切片/粒子按照一定的质量比例充分混合均匀,共同熔融纺丝,得到的纱线中含有抗菌剂。但是,这种先制备母粒后熔融纺丝的方法,其不足之处在于抗菌母粒和普通切片粒子较大,在混合过程中只有宏观碰撞没有微观接触,而且在纺织设备中由于停留时间短和混和程度有限,所以抗菌剂很难均匀分散。此外,该方法在纺丝前还需要增加混匀搅拌设备及动力设备,增加了生产成本。

[0004] 2、后整理法:对于已经生产好的、不含有抗菌剂的普通纱线,包括天然纤维与合成纤维等,通过表面涂层法、树脂整理法等工艺,将抗菌剂“结合”在纱线的表面,这种结合可能是靠物理性的简单吸附或通过表面化学基团的反应连接,也称嫁接,从而使得普通纱线的表面具有抗菌的功能。后整理法通常使用有机抗菌剂,工艺简单灵活,适用范围广。最主要的缺点是:首先,在抗菌剂与纱线“结合”过程中,不同化学组成的天然纤维和合成纤维表面性质差异很大,抗菌剂有效成分与其表面作用力也有强有弱,因此附着强度很难控制;其次,在纱线或面料产品使用过程中,由于抗菌剂存在于纱线或面料的表面,吸附强度弱或化学键连接不牢固,经历多次磨损或水洗后,抗菌剂容易从纱线表面脱落,因而抗菌纱线的抗菌能力随着抗菌剂的脱落而逐渐降低。后整理剂的另一个缺点在于,依据纱线表面性质的各异性,抗菌剂活性成分的留着效果不稳定。

[0005] 3、纤维共混纺丝法:在纺丝原液中加入抗菌剂和分散剂,均匀混合后即可纺丝。该方法可实现一步得到抗菌纤维。其主要不足在于:一是工艺不灵活、抗菌剂和分散剂必须在原液中加入,这要求加入的量必须严格控制在很低的比例,因为所加的抗菌剂和分散剂对纺丝原液的物性影响大;二是同时添加的无机抗菌剂颗粒在反应釜内随着搅拌的进行,容易磨损反应器内搅拌装置,对设备有一定的磨损,这也是严格限制抗菌剂添加比例的另一因素。

[0006] 抗菌纱线的应用:抗菌纱线具有高效的抗菌效果,按照纺织面料的生产工艺,可得到具有抗菌功能的面料。另外,抗菌纱线与普通不含有抗菌剂的纱线,按照一定的质量配比

进行面料的制备,得到的混合面料将具有高效的抗菌能力。

[0007] 中国专利CN110512297A公开一种高效抗菌纤维的制备方法,包括抗菌母粒的制备、抗菌纤维的制备及抗菌FDY纤维丝的制备三个步骤。其利用纳米载银分子筛具有晶体尺寸小、比表面积大、载银量高等特点制备高效抗菌纤维。

[0008] 中国专利CN110424087A公开一种抗菌纤维面料,其制备方法包括:采用天然抗菌物质与适量助剂制备抗菌纤维溶液,经湿法纺丝、凝固水洗、牵伸卷装制备得到抗菌复合纤维丝,进而抗菌复合纤维丝经加捻成纱线后织造得到抗菌纤维面料。

[0009] 中国专利CN110106575A公开一种高强度改良抗菌纤维的制备方法。采用由特定方法制备的单羧基壳聚糖粉末与聚酯材料等原辅料进行反应,经凝胶状混合物的制备、造粒、高压静电纺丝、洗涤等工艺制成高强度改良抗菌纤维。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种不显著降低纱线断裂强度的抗菌纱线的制备方法、及其抗菌纱线以及抗菌面料。该制备方法实现了无机抗菌剂在纤维聚合物中的均匀分散,能够以极少量的无机抗菌剂的添加实现纱线的稳定持久的抗菌性能,且无机抗菌剂粒子因添加量少而分散均匀,故抗菌纱线的断裂强度不会因无机抗菌剂的加入而显著降低。

[0011] 第一方面,本发明提供一种不显著降低纱线断裂强度的抗菌纱线的制备方法,包括以下步骤:

首先,将聚合物基体树脂和粘结剂进行第一混合处理,得到聚合物基体树脂至少部分表面铺展粘结剂的混合物A;

其次,将无机抗菌剂加入所述混合物中A,进行第二混合处理,得到聚合物基体树脂至少部分表面铺展粘结剂和粘附无机抗菌剂的混合物B;

最后,将所述混合物B按照常规纱线制备工艺纺丝,制成在纱线表面和内部都均匀分散无机抗菌剂的抗菌纱线。

[0012] 较佳地,所述无机抗菌剂在抗菌纱线中的分散尺寸为300nm以下。该方法实现了无机抗菌剂以粒径300nm以下的尺寸形态在纤维聚合物中的均匀分散,因此得到的抗菌纱线具有稳定持久的抗菌效果。若无机抗菌剂在抗菌纱线中的分散尺寸大于300nm,则主要造成两个方面的技术缺陷,一是无机抗菌剂颗粒过大会造成抗菌剂的浪费,因为团聚在颗粒内部的抗菌剂无法发挥抗菌功能;二是会显著降低纱线的力学性能,包括断裂强度。

[0013] 本发明所述制备方法使得无机抗菌剂与聚合物基体树脂在微观上充分接触,并结合所选粘结剂的物理和化学特性,使得无机抗菌剂在纱线中的分散尺寸达到300nm以下。

[0014] 所述无机抗菌剂在抗菌纱线中的分散尺寸优选为100-300nm。这种分散尺寸,不会显著降低抗菌纱线的断裂强度,同时较为充分的分散完全保证抗菌效果的稳定可靠。实现该分散粒径的控制关键在于所述制备方法的核心工艺步骤并结合所选粘结剂物理和化学特性及用量,使得抗菌剂与基体树脂在微观上充分接触,从而达到充分分散的目的。如果分散尺寸小于100nm,这会带来生产成本的显著增加。

[0015] 较佳地,所述制备方法不包括:纺丝前,使用包括聚合物基体树脂、粘结剂和无机抗菌剂的原料制备抗菌母粒的步骤。所述制备母粒的步骤除了导致制备步骤繁琐和成本增加以外,还有一个缺陷是抗菌母粒和普通切片粒子较大,在混合过程中只有宏观的碰撞没

有微观接触,即使在纺丝设备内接触和混合时间有限,所以很难保证抗菌剂的均匀分布。

[0016] 较佳地,所述聚合物基体树脂的形状为切片和/或粒子。

[0017] 较佳地,所述聚合物基体树脂为聚酯聚合物和/或聚酰胺聚合物;所述聚酯聚合物为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯中至少一种;所述聚酰胺聚合物为聚酰胺6、聚酰胺66、聚酰胺610、聚酰胺1010中至少一种。

[0018] 较佳地,所述无机抗菌剂占高效抗菌纱线的绝干质量比为0.2-1.0%。

[0019] 较佳地,所述无机抗菌剂本身的粒径为25-350nm,优选为30-100nm。该无机抗菌剂本身的尺寸有别于无机抗菌剂在纱线产品中的分散尺寸(小于300nm,优选200nm)。

[0020] 第一方面,本发明还提供上述任一项所述的不显著降低纱线断裂强度的高效抗菌纱线的制备方法获得的抗菌纱线。

[0021] 所述抗菌纱线的宏形态结构包括皮芯结构,以及包括圆形、椭圆形、螺旋形的截面形态结构;优选地,所述抗菌纱线的宏形态结构为皮芯结构,截面为圆形;更优选地,所述皮芯层结构的抗菌纱线中,无机抗菌剂分布在皮芯结构的表层,芯层不包含无机抗菌剂。

[0022] 第三方面,本发明还提供一种抗菌面料,所述抗菌面料的纱线原料包括所述抗菌纱线,所述抗菌纱线占纱线原料的质量比为20-100%。按照国家标准GB/T 20944.2-2007纺织品抗菌性能的评价第2部分:吸收法,所述抗菌面料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率均大于99%。

附图说明

[0023] 图1为本发明一实施方式高效抗菌纱线的制备流程图;其中,1为干燥后的聚合物基体树脂切片/粒子,2为粘结剂,3为无机抗菌剂;

图2为实施例1的抗菌纱线截面SEM图;

图3为实施例2的抗菌纱线截面SEM图;

图4为实施例3的抗菌纱线截面SEM图。

具体实施方式

[0024] 以下通过下述实施方式进一步说明本发明,应理解,下述实施方式仅用于说明本发明,而非限制本发明。未作具体说明的情况下,各百分含量如无特别说明均指质量百分含量。

[0025] 以下示例性说明不降低纱线断裂强度的高效抗菌纱线的制备方法。

[0026] 首先,选择抗菌纱线的原料。该抗菌纱线至少包含三种原料,分别是:聚合物基体树脂切片/粒子、无机抗菌剂和粘结剂。

[0027] 原料优选事先进行干燥除水处理,可采用烘箱干燥。一些实施方式中,称取所需的原料份数,以所有原料的质量为100份。本发明公开的不降低纱线断裂强度的高效抗菌纱线,各原料绝干质量所占的份数如下,聚合物基体树脂切片/粒子97-99.76份,无机抗菌剂:0.2-1.0份,粘结剂:0.04-1.0份。在部分实施方式中,无机抗菌剂优选为0.2-0.4份。

[0028] 另外,无机抗菌剂的添加量和抗菌纱线的断裂强度有关。若无机抗菌剂添加量过多,容易导致其在纱线截面上的含量越高,从而降低纱线的断裂强度;同时,也容易使得无

机抗菌剂分散不好,团聚体较大,进而显著降低纱线的断裂强度。

[0029] 聚合物基体树脂切片/粒子可选用常见的、温度达到其熔融温度后能形成流动性熔体的高分子聚合物。本发明优选:聚酯类:聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚对萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等;聚酰胺类:聚酰胺6(PA6)、聚酰胺66(PA66)、聚酰胺610(PA610)、聚酰胺1010(PA1010)。

[0030] 无机抗菌剂可选用CuO、ZnO、TiO₂、SiO₂、WO₃等其中的一种或两种以上的混合物。

[0031] 无机抗菌剂的平均粒径大小为25nm-350nm,优选30-100nm。

[0032] 无机抗菌剂可以是未经任何表面改性剂、偶联剂、表面活性剂等处理;也可以是经过表面改性剂、偶联剂、表面活性剂等表面处理过的。其中偶联剂优选经过硅烷类乙烯基三乙氧基硅烷(CAS号:78-08-0,可选用瓦克化学产品), γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550,可选用日本信越化学产品)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)、N- β (氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷(KH792,CAS号:1760-24-3)等,以及钛酸酯偶联剂,可选用双(二辛氧基焦磷酸酯基)乙撑钛酸酯(CAS号:65467-75-6)、异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯(CAS号:67691-13-8)、二(乙酰丙酮基)(乙氧基)钛酸异丙酯(CAS号:445398-76-5)处理后的无机抗菌剂。相对于绝干无机抗菌剂的质量而言,硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂或稀土偶联剂,添加量为0.5-20%,优选0.5-3%。

[0033] 本发明使用粘结剂具有如下特性:常温下为流动性较好的液体,具有较高的沸点,在聚合物熔融温度下不挥发不分解不碳化,化学性质稳定;同时对所选的基体树脂切片/粒子和分散剂粒子具有亲和力。当基体树脂切片/粒子、分散剂处于熔融状态的熔体时,粘结剂与熔体具有良好的相容性和亲和性;同时粘结剂对无机抗菌剂具有较好的亲和性,容易在无机抗菌剂的表现铺展。

[0034] 在本发明中,粘结剂可选用:多元醇或聚合醇类,例如丙三醇(含水量<1%)、聚乙二醇(含水量<1%),可选用PEG-200、PEG-300、PEG-400、PEG-600、PEG-800、PEG-1000、PEG-1500;聚乙烯醇(含水量<1%),可选用日本积水化学SevolTM 165SF,205S;多元醇的酯、聚酯多元醇类,可选用:丙二醇甲醚醋酸酯PMA(CAS号:108-65-6),或者烃类混合物,其中碳原子数在12~36之间,可选用液体石蜡(馏出温度>300℃,CAS号:8042-47-5,可选用麦克林产品)、白蜡(馏出温度150-250℃,CAS号:8002-74-2,可选用中国石化昆仑牌产品)等。

[0035] 本发明优选使用上述几种类型的粘结剂,原因在于:1、避免粘结剂中含水量过高造成基体树脂在纱线生产过程中分解或纱线品质下降,2、避免某些粘结剂组分沸点太低造成无机抗菌剂在纱线中分散性变差;3、避免粘结剂自身带有颜色或在造粒过程中变色;4、从生态和生理安全角度,避免粘结剂有毒副作用对下游产品或生态环境有副作用。

[0036] 本发明通过合理选择无水液体粘结剂,其能在聚合物基体树脂切片/粒子和分散剂粒子以及无机粉体粒子表面高效铺展,同时在纱线生产过程,不发生化学反应,对最终产品无任何副作用。

[0037] 抗菌母粒是抗菌剂的浓缩体,其中抗菌剂含量高。在通常抗菌纱线的生产过程中,需要添加一定比例的抗菌母粒。也就是说,抗菌母粒中含有较多的抗菌剂,而普通的基体树脂切片/粒子是不含有抗菌剂的。而本发明是借助粘结剂将无机抗菌剂,均匀的粘结在每一个基体树脂切片/粒子的表面,因而更有助于抗菌剂在最终抗菌纱线中的分散。同时,没有经过抗菌母粒的生产步骤,总体而言,工艺更简单。

[0038] 另外,一些实施方式中,该抗菌纱线各原料绝干质量所占的份数如下,聚合物基体树脂切片/粒子97-99.76份,无机抗菌剂:0.2-1.0份,分散剂:0-1.0份、粘结剂:0.04-1.0份。其中,分散剂可选用聚乙烯蜡,优选分子量1500~5000,CAS:9002-88-4,可选用国产H1001型聚乙烯蜡、羧化聚乙烯蜡、氧化聚乙烯蜡、多酸、聚羧酸,优选分子量3000~15000、硬脂酸、硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸镉、N,N'-亚乙基双硬脂酰胺中至少一种。

[0039] 其次,将所需的原料:聚合物基体树脂切片/粒子、无机抗菌剂、分散剂,在干燥设备中除去水分,例如采用烘箱干燥。

[0040] 随后,进行聚合物基体树脂切片/粒子、分散剂粒子与粘结剂的混合。称取干燥后的聚合物基体树脂切片/粒子97-99.76份、分散剂0-1.0份,加入粘结剂0.04-1.0份,在常规混合设备(例如:低速拌料机、高速混合机)中混合均匀。混合设备转速:30-3000转/分钟,优选60-300转/分钟。其目的在于:本发明中选取的粘结剂,与聚合物基体树脂切片/粒子、分散剂粒子具有良好的亲和力,能在聚合物基体树脂切片/粒子、分散剂粒子表面快速均匀的铺展,从而有利于聚合物基体树脂切片/粒子、分散剂粒子与干燥后的无机抗菌剂结合。

[0041] 接着,将0.1-1.0份经过干燥的无机抗菌剂加入到第二步得到的混合物中,常规混合设备(例如:低速拌料机、高速混合机)中混合均匀。混合设备转速30-3000转/分钟,优选60-300转/分钟。其目的在于:经过第二步,聚合物基体树脂切片/粒子、分散剂粒子表面均匀的铺展一层粘结剂,当加入干燥后的无机抗菌剂以后,粘结剂能很好的将无机抗菌剂粒子粘附在聚合物基体树脂切片/粒子和分散剂粒子的表面。其作用在于:一方面干燥后的无机抗菌剂被粘结剂粘附在聚合物基体树脂切片/粒子、分散剂粒子的表面,减少或者解决了在混合的过程中,因无机抗菌剂而造成的粉尘飞扬问题和浪费问题。另一方面,每一颗聚合物基体树脂切片/粒子、分散剂粒子的表面,都将均匀的粘附有无机抗菌剂粉体粒子,从而使得最终得到的抗菌纱线中的抗菌剂含量分布均匀。

[0042] 最后,进行抗菌纱线的生产。经过以上步骤得到的混合物,即为:聚合物基体树脂切片/粒子、分散剂粒子、无机抗菌剂、粘结剂的均匀混合物。每一个聚合物基体树脂切片/粒子、分散剂粒子的表面都均匀的铺展粘结剂和粘附无机抗菌剂。

[0043] 利用普通的聚合物切片/粒子,生产普通纱线,这是常规的操作,是纺织行业技术人员和生产人员习知的常规技术。本发明经过上述步骤得到的混合物,按照纱线生产的常规操作,即可得到不降低纱线断裂强度的高效抗菌纱线。

[0044] 本公开的抗菌纱线的制备工艺简单,无特殊设备,且工艺灵活。利用无机抗菌剂、粘结剂和分散剂,可直接生产抗菌纱线。

[0045] 本发明得到的高效抗菌纱线,无机抗菌剂在纱线中均匀分布。一些实施方式中,无机抗菌剂粒子的分散尺寸大小约200nm。因此,在无机抗菌剂用量0.2-1.0份的范围内,抗菌纱线的断裂强度不降低。

[0046] 本发明具有以下有益效果:

[0047] 1、聚合物基体树脂切片/粒子与粉体之间由于尺寸大小相差较大,直接混合将不能有效的混合均匀,从而导致最后得到的纱线中粉体含量不均匀。本发明借助合适的粘结剂,将粉体均匀粘附在聚合物基体树脂切片/粒子和分散剂粒子表面,解决了两者者分散不均匀的问题。同时借助合适的分散剂,因此最终得到的抗菌纱线中无机抗菌剂分散均匀。

[0048] 2、本发明借助合适的粘结剂、以及合适的添加顺序,将无机抗菌剂粒子粘附在聚

合物基体树脂切片/粒子和分散剂粒子的表面,从而有效减少抗菌剂浪费和粉尘飞扬问题。

[0049] 3、无机抗菌剂在抗菌纱线中的分散效果好:通过粘结剂的作用,抗菌剂粉体均匀粘附在聚合物基体树脂切片/粒子和分散剂粒子的表面,最终得到的抗菌纱线中的抗菌剂粉体均匀的分散。

[0050] 4.先加入粘结剂,使得粘结剂能在聚合物基体树脂切片/粒子和分散剂粒子表面铺展,再加入干燥的无机抗菌剂粒子,才能有效的将无机抗菌剂粒子均匀粘附在聚合物基体树脂切片/粒子和分散剂粒子的表面。

[0051] 本发明公开的制备方法,每一个基体树脂切片/粒子的表面均匀粘结着无机抗菌剂,在纱线生产过程,加热温度达到基体树脂切片/粒子的熔融温度后,基体树脂切片/粒子熔融,变成具有流动性的熔体,在螺杆输送、过滤等机械设备的帮助下,借助粘结剂的分散作用,无机抗菌剂在熔体中均匀分散,因而最终得到的纱线中均匀分散着无机抗菌剂。

[0052] 所述抗菌纱线的宏形态结构可以为圆形,椭圆形,螺旋形,皮芯结构等。所述抗菌纱线可进一步用于纺织面料,优选的宏形态结构为皮芯结构,截面为圆形。所述皮芯层结构的抗菌纱线其有效抗菌成分,无机抗菌剂优选分布在皮芯结构的表层,芯层不包含无机抗菌剂成分。

[0053] 所述皮芯层结构的抗菌纱线可利用高速纺丝机共挤出拉丝的方式制备。可以理解的,皮层与芯层高分子材料、结晶度等可能有所不同。所述皮芯层结构的纱线,其皮层厚度优选0.2~2 μm ,或0.1~5 μm ,或0.5~10 μm ,或1~20 μm 。

[0054] 普通不含有抗菌剂的纱线,可按中国纺织出版社出版的《纺织材料学(第四版)》,制备成各种不同风格的面料,这是纺织行业技术人员和生产人员习知的常规技术。

[0055] 通过使用本发明所述抗菌纱线纺织,即可得到高效抗菌的纺织面料。抗菌纱线在面料原料中的质量占比可为20%-100%。最终得到的抗菌面料中无机抗菌剂的绝干质量占比可为0.2-1.0%。

[0056] 面料的高效抗菌性,依赖于无机抗菌剂的分散性。分散性越好,面料的抗菌效果越好。本发明得到抗菌面料,按照国家标准GB/T 20944.2-2007纺织品抗菌性能的评价第2部分:吸收法,测试该面料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率。对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌剂均大于99%,是高效抗菌面料。

[0057] 本发明采用以下方法对所述抗菌纱线中无机抗菌剂的分布进行表征。本发明采用美国国立卫生研究院开发的ImageJ软件,版本号1.8.0。对于纤维径向表面进行测量。扫描电子纤维图片SEM,可使用荷兰飞纳电镜获取。在5000倍数~10000倍数下对无机抗菌剂材料进行计数,测量其直径。计算的方法是,依据无机抗菌剂与高分子材料在电镜照片下灰度值的不同,确定灰度阈值,例如125~255为无机抗菌剂,125以下为聚合物基体树脂(即高分子材料)。在一些情况下,由于测量噪声或其他的影响,无机抗菌剂与高分子材料的区别不显著,则需要通过矩阵稀疏化操作,将电镜照片的无机抗菌剂材料特征进行放大。计算出无机抗菌剂占用的像素与取样区域像素之比,也可以通过像素数反向计算出无机抗菌剂的大小。像素面积之比记为表面分布比例,像素大小通过反向计算得出的数量平均直径为无机抗菌剂的在纱线中的直径(即分散尺寸)。

[0058] 本发明所述抗菌纱线,其无机抗菌剂在径向表面分布比例,优选100~200ppmp(相对于百万个像素,pixels per million pixels),或150~3000ppmp,或2000~9000ppmp,或

5000~20000ppmp。所述无机抗菌剂在抗菌纱线中的数量平均直径(即分散尺寸)优选为150~300nm,或170~350nm,或220~440nm。像素的计算是选定一张电镜分析图像,其图像具有长度为L个像素点,宽度为W个像素点,则图像的像素为L与W像素点的乘积。抗菌剂在分析图像的像素,以1个像素点乘以1个像素点的面积为最小单位计算为一个像素。其所占的像素个数除以整张图像的像素数量可表达为ppmp。

[0059] 下面进一步例举实施例以详细说明本发明。同样应理解,以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的工艺参数等也仅是合适范围中的一个示例,即本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择,而并非要限定于下文示例的具体数值。

[0060] 下面结合实施例,进一步说明本发明的技术方案。

[0061] 实施例1:涤纶(PET)抗菌纱线及相应的抗菌面料制备

[0062] 第一步:将所需的原料:99.76份基体树脂粒子PET、0.2份无机抗菌剂纳米氧化锌ZnO、0份分散剂(无分散剂),在干燥设备中除去水分。其中,基体树脂粒子PET的熔融温度为261.4℃,无机抗菌剂纳米氧化锌ZnO的平均粒径为100nm(未进行表面改性)。

[0063] 第二步:基体树脂粒子PET与粘结剂无水甘油的混合:称取干燥后的99.76份基体树脂粒子PET,加入粘结剂无水甘油0.04份,在混合设备中混合均匀,得到混合物。混合设备转速:150转/分钟,混合时间20分钟。

[0064] 第三步:将0.2份经过干燥的无机抗菌剂纳米氧化锌ZnO加入到第二步得到的混合物中进行混合。混合设备转速150转/分钟,混合时间20分钟。其目的在于:经过第二步,基体树脂粒子PET表面均匀的铺展一层粘结剂无水甘油,当加入干燥后的无机抗菌剂纳米氧化锌ZnO以后,粘结剂无水甘油能很好地将无机抗菌剂纳米氧化锌ZnO粒子粘附在基体树脂粒子PET的表面。

[0065] 第四步:由以上第三步得到的混合物,在常规的纱线生产设备上进行抗菌纱线的生产,纱线型号POY300D288F。按照国家标准GB/T 14337-2008化学纤维短纤维拉伸性能试验方法,检测抗菌纱线的断裂强度指标,并与普通不含抗菌剂的POY300D288F纱线的断裂强度比较。其截面SEM图片如图2所示。

[0066] 第五步:经过第四步得到的抗菌POY300D288F纱线,按照常规的面料生产工艺,制备克重155g/m²的面料,抗菌POY300D288F纱线与普通POY300D288F纱线的绝干质量比为100:0,即该面料100%用抗菌POY300D288F纱线。按照国家标准GB/T 20944.2-2007纺织品抗菌性能的评价第2部分:吸收法,测试该面料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率。

[0067] 实施例2:涤纶(PET)抗菌纱线及相应的抗菌面料制备

[0068] 第一步:将所需的原料:99.0份基体树脂粒子PET、0.6份无机抗菌剂纳米氧化锌ZnO、0份分散剂(无分散剂),在干燥设备中除去水分。其中,基体树脂粒子PET的熔融温度为261.4℃,无机抗菌剂纳米氧化锌ZnO的平均粒径为50nm(未进行表面改性)。

[0069] 第二步:基体树脂粒子PET与粘结剂液体石蜡(馏出温度>300℃)的混合:称取干燥后的99.0份基体树脂粒子PET,加入粘结剂液体石蜡0.4份,在混合设备中混合均匀,得到混合物。混合设备转速:150转/分钟,混合时间20分钟。

[0070] 第三步:将0.6份经过干燥的无机抗菌剂纳米氧化锌ZnO加入到第二步得到的混合

物中进行混合。混合设备转速150转/分钟,混合时间20分钟。其目的在于:经过第二步,基体树脂粒子PET表面均匀的铺展一层粘结剂液体石蜡,当加入干燥后的无机抗菌剂纳米氧化锌ZnO以后,粘结剂液体石蜡能很好的将无机抗菌剂纳米氧化锌ZnO粒子粘附在基体树脂粒子PET的表面。

[0071] 第四步:由以上第三步得到的混合物,在常规的纱线生产设备上进行抗菌纱线的生产,纱线型号POY300D288F。按照国家标准GB/T 14337-2008化学纤维短纤维拉伸性能试验方法,检测抗菌纱线的断裂强度指标,并与普通不含抗菌剂的POY300D288F纱线的断裂强度比较。其截面SEM图片如图3所示。

[0072] 第五步:经过第四步得到抗菌POY300D288F纱线,按照常规的面料生产工艺,制备克重155g/m²的面料,抗菌POY300D288F纱线与普通POY300D288F纱线的绝干质量比为40:60,即该面料40%用抗菌POY300D288F纱线。按照国家标准GB/T 20944.2-2007纺织品抗菌性能的评价第2部分:吸收法,测试该面料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率。

[0073] 实施例3:锦纶(PA6)抗菌纱线及相应的抗菌面料制备

[0074] 第一步:将所需的原料:97.0份基体树脂粒子PA6、1.0份无机抗菌剂纳米氧化锌ZnO、1.0份分散剂聚乙烯蜡,在干燥设备中除去水分。其中,基体树脂粒子PA6的熔融温度为220℃,分散剂聚乙烯蜡的熔点为110℃,无机抗菌剂纳米氧化锌ZnO的平均粒径为30nm。其中无机抗菌剂经过质量分数3%的硅烷偶联剂KH570进行表面改性。

[0075] 第二步:基体树脂粒子PA6、分散剂聚乙烯蜡与粘结剂液体石蜡(馏出温度>300℃)的混合:称取干燥后的97.0份基体树脂粒子PA6及1.0份分散剂聚乙烯蜡,加入粘结剂液体石蜡1.0份,在混合设备中混合均匀,得到混合物。混合设备转速:150转/分钟,混合时间20分钟。

[0076] 第三步:将1.0份经过干燥的无机抗菌剂纳米氧化锌ZnO加入到第二步得到的混合物中进行混合。混合设备转速150转/分钟,混合时间20分钟。其目的在于:经过第二步,基体树脂粒子PA6、分散剂聚乙烯蜡表面均匀的铺展一层粘结剂液体石蜡,当加入干燥后的无机抗菌剂纳米氧化锌ZnO以后,粘结剂液体石蜡能很好地将无机抗菌剂纳米氧化锌ZnO粒子粘附在基体树脂粒子PA6和分散剂聚乙烯蜡的表面。

[0077] 第四步:由以上第三步得到的混合物,在常规的纱线生产设备上进行抗菌纱线的生产,纱线型号FDY140D136F。按照国家标准GB/T 14337-2008化学纤维短纤维拉伸性能试验方法,检测抗菌纱线的断裂强度指标,并与普通不含抗菌剂的FDY140D136F纱线的断裂强度比较。其截面SEM图片如图4所示。

[0078] 第五步:经过第四步得到抗菌FDY140D136F纱线,按照常规的面料生产工艺,制备克重155g/m²的面料,其中抗菌FDY140D136F纱线与普通FDY140D136F纱线的绝干质量比为25:75,即该面料25%用抗菌FDY140D136F纱线。按照国家标准GB/T 20944.2-2007纺织品抗菌性能的评价第2部分:吸收法,测试该面料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率。

[0079] 由图2、图3、图4可见,无机抗菌剂在纱线表面和内部均均匀分布,无机抗菌剂粒子的分散尺寸大小约200nm。

[0080] 实施例1、2、3得到的抗菌纱线,以及普通对照不含抗菌剂的涤纶纱线(规格POY300D288F)和尼龙纱线(规格FDY140D136F)的断裂强度,如下表所示。每种纱线均测5个平行样。

[0081] 表1纱线断裂强度测试表

	涤纶			尼龙	
	普通对照	实施例 1	实施例 2	普通对照	实施例 3
断裂强度 cN/dtex	2.03	2.02	2.03	4.80	5.01
	2.06	2.01	1.97	4.95	4.81
	1.97	1.99	1.96	5.06	4.92
	2.05	2.01	2.01	5.01	4.85
	1.95	1.92	2.00	4.86	5.03
平均值	2.01	1.99	1.99	4.94	4.92

[0082] 由表1可见,对每种纱线的5个平行样数据及平均值的分析,与普通对照不含抗菌剂的涤纶纱线(规格POY300D288F)相比,实施例1和实施例2的抗菌纱线的断裂强度没有明显降低。与普通对照不含抗菌剂的尼龙纱线(规格FDY140D136F)相比,实施例3的抗菌纱线的断裂强度没有明显降低。

[0083] 表2实施例1、2、3抗菌面料的抗菌率表

	抗菌纱线 质量比%	氧化锌 质量比%	大肠杆菌 抗菌率%	金黄色葡萄球菌 抗菌率%
实施例 1	100	0.20	>99	>99
实施例 2	25	0.24	>99	>99
实施例 3	20	0.25	>99	>99

[0084] 由表2可见,实施例1、2、3得到的抗菌面料,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌剂均大于99%,是高效抗菌面料。

[0085] 实施例3得到的锦纶抗菌纱线(也可以称为抗菌FDY140D136F纱线),制备成抗菌纱线用量分别为20wt%、33wt%的两款抗菌面料,经过洗涤30次,按照日本标准JIS L1902:2015生物菌液吸收法,测试洗涤前后,面料对金黄色葡萄球菌和肺炎杆菌的抗菌活性值。结果如下:

[0086] 表3实施例3抗菌面料多次洗涤后的抗菌率表

	抗菌 FDY140D136F 纱线 用量 20wt%的面料		抗菌 FDY140D136F 纱线 用量 33 wt %的面料	
	金黄色葡萄球菌	肺炎杆菌	金黄色葡萄球菌	肺炎杆菌
水洗前	2.9	4.4	3.3	4.2
水洗 30 次	5.6	5.9	5.6	5.9

[0087] 判断标准:当抗菌活性值 ≥ 2.2 时,表明抗菌面料具有优异的抗菌性能。从上表可见,洗涤30次后,两种抗菌面料对金黄色葡萄球菌和肺炎杆菌的抗菌活性值仍高于标准值2.2。

[0088] 对比例1

[0089] 在制备抗菌纱线的过程中,先添加无机抗菌剂,再添加粘结剂。然而实验过程发现,添加无机抗菌剂后,在混合设备中混合过程中,产生大量的粉尘飞扬,因此终止实验。

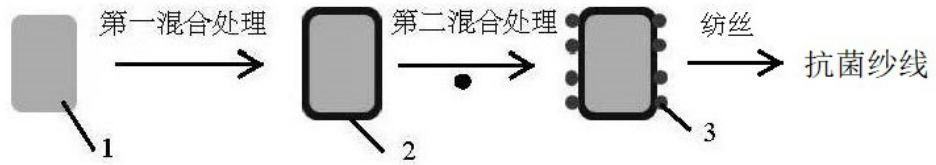


图 1

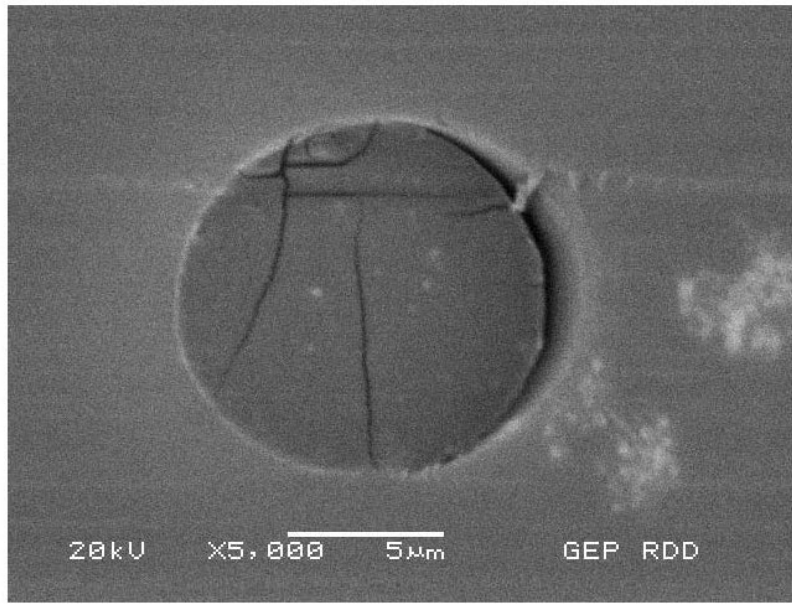


图 2

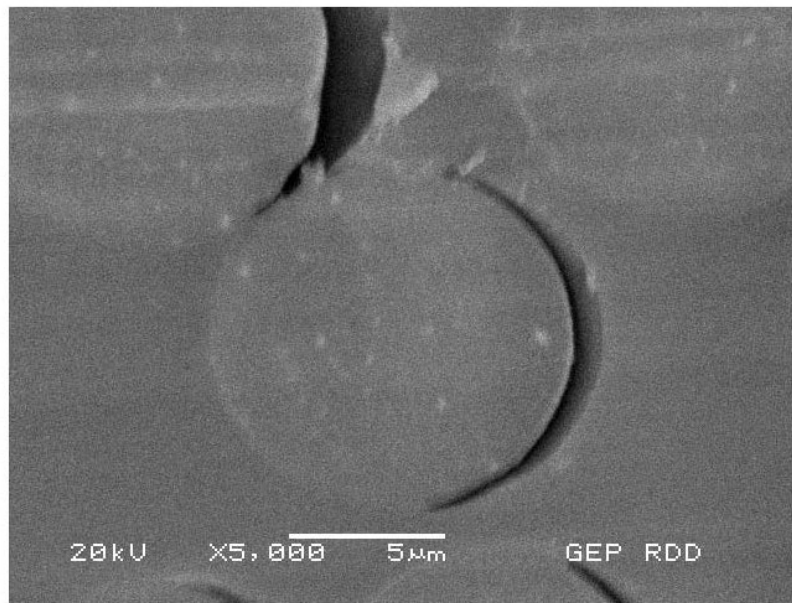


图 3

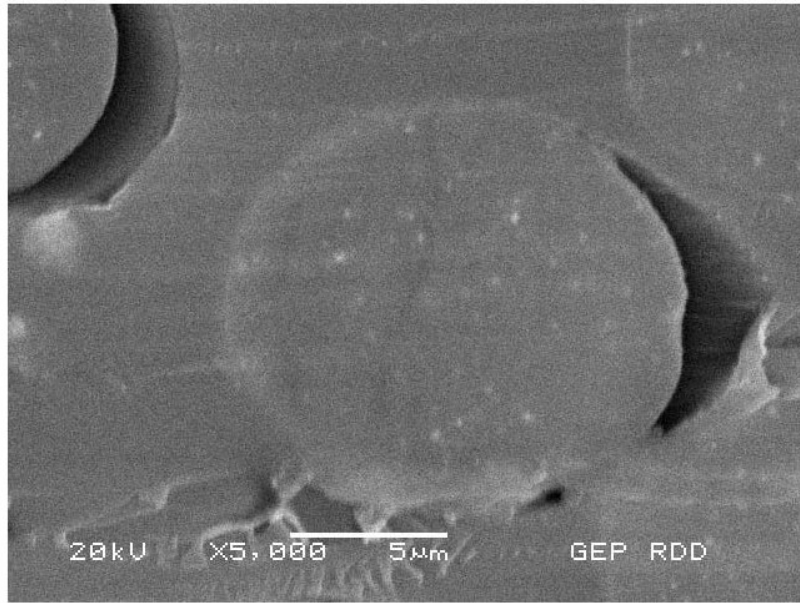


图 4