

PET非织造布等离子改性及抗菌性能研究

何艳丽 王鸿博* 高卫东 彭程程 胡杭君 张倩

(江南大学生态纺织科学与技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 采用低温氧等离子体处理聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 非织造布接枝丙烯酸 (AA) 后, 再接枝壳聚糖, 探讨了氧等离子体参数对接枝 AA 后 PET 亲水性的影响, 以及接枝壳聚糖后其 PET 非织造布抗菌性能的变化。结果表明: 低温氧等离子体处理 PET 非织造布后, 其纤维表面粗糙度增加, 接枝 AA 后 PET 亲水性提高。低温氧等离子体处理 PET 非织造布接枝 AA 改性的最佳条件为: 工作压强 30 Pa, 放电功率 40 W, 处理时间 2 min。接枝壳聚糖后, PET 非织造布具有抑菌性能, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有明显的抑菌效果。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维 非织造布 氧等离子体 润湿性 抗菌性能 丙烯酸 壳聚糖

中图分类号: TQ342.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0041(2009)05-0019-04

对聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 非织造布传统抗菌一般采用后整理技术, 即通过在织物表面涂层或浸渍方式^[1,2], 使纺织材料表面形成抗菌层, 但其加工过程中存在三废现象, 且非织造布的耐洗性及抗菌效果持久性较差^[3]; 磁控溅射^[4]的方法近年来也被采用, 但相对处理成本较高。作者首先用低温氧等离子体处理 PET 非织造布接枝丙烯酸 (AA), 然后利用其表面产生羧酸基团与胺基的反应, 将天然抗菌剂壳聚糖大分子固着在织物表面, 不仅提高了 PET 非织造布的吸湿性能, 赋予其良好的抗菌性能, 而且整个过程符合绿色环保的要求。

1 实验

1.1 材料与试剂

PET 非织造布: 100 g/m², 江西国桥实业有限公司产, 裁成 9 cm × 9 cm 的试样待用; 丙酮 (分析纯)、AA (化学纯)、壳聚糖 (相对分子质量 5 × 10⁵): 均为国药集团化学试剂有限公司产。

1.2 仪器

HD-1A 型冷等离子体改性设备: 常州世泰等离子体技术开发有限公司制; 傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: 美国 Thermo Nicolet 公司制; CSPM4000 原子力显微镜 (AFM): 广州本原科技有限公司制。

1.3 方法

预处理: 将 PET 非织造布试样置于丙酮溶液, 用超声波洗涤 15 min, 以除去织物表面的有机溶剂、灰尘等杂质, 然后烘干。

氧等离子体诱发接枝 AA: 依次改变氧等离子体参数, 对 PET 非织造布进行处理。时间 0.5 ~ 5 min, 功率 20 ~ 70 W, 压强 20 ~ 70 Pa。然后将氧等离子体处理过的试样置于质量分数 10% 的 AA 溶液 (浴比 1:40) 中进行接枝反应, 反应前通入氮气除氧, 反应时持续通入氮气, 在 70 °C 水浴中反应 2 h。反应完毕, 取出试样, 用蒸馏水洗涤去除试样表面残留的药品, 然后烘干。

PET 非织造布接枝壳聚糖: 将一定量的壳聚糖溶解于质量分数为 15% 的柠檬酸溶液中, 分别配置成一定浓度的壳聚糖溶液, 将已经接枝 AA 的试样浸入其中, 在 4 °C 下反应 24 h。

1.4 测试

纤维表面形貌: 采用 AFM 观察等离子改性后纤维表面形貌。扫描频率为 1.1 Hz。

吸湿性能: 参照 AATCC Test Method 39—1971 测试。润湿时间越短, 试样润湿性越好。

抑菌性能: 参照 GB 15979—2002《一次性使用卫生用品卫生标准》, 采用振荡烧瓶法对试样进行抗菌性能测试, 选择大肠杆菌和金黄色葡萄球菌为试验菌种。

红外光谱: 采用 FTIR 仪对氧等离子体接枝前后 PET 非织造布试样进行测试分析。采用衰减全反射法, 扫描 64 次, 分辨率 4 cm⁻¹。

收稿日期: 2008-11-15; 修改稿收到日期: 2009-07-21。

作者简介: 何艳丽 (1982—), 女, 硕士。研究方向为功能纺织材料。

基金项目: 生态纺织教育部重点实验室基金 (KLET0618)。

* 通讯联系人。

2 结果与讨论

2.1 PET非织造布表面形态

由图 1 可见,处理前的 PET 非织造布,纤维表面平滑,处理后的纤维表面出现颗粒状的突起,粗糙度增加。这是因为等离子体中的高能粒子撞击 PET 非织造布纤维表面,对表面进行刻蚀。粗糙度的增加使织物的比表面积变大,这也是等离子体处理后织物亲水性提高的主要原因^[5]。

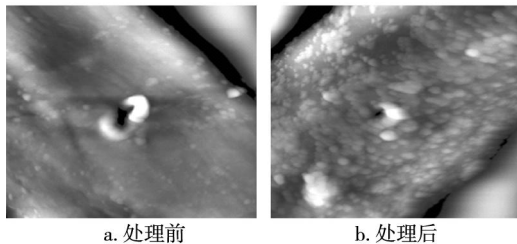


图 1 氧等离子体处理前后 PET 非织造布的表面形态

Fig 1 Surface morphology of PET non-woven fabrics before and after oxygen plasma treatment

2.2 氧等离子体处理参数

2.2.1 时间

由图 2 可看出,随着氧等离子处理时间的增加, PET 非织造布的润湿时间先下降然后趋向稳定。这是由于氧等离子体引发 PET 非织造布接枝属于自由基接枝,氧等离子处理后,在 PET 大分子的苯环上会生成过氧自由基,过氧自由基发生双基终止反应生成过氧化物,或者发生夺氢反应生成氢过氧化物。过氧化物加热分解生成氧自由基,从而引发 AA 接枝^[6]。处理时间过短,氧等离子体与 PET 表面反应不完全,引发接枝的活性中心数量少,从而接枝的 AA 量也较少;随着处理时间的延长,氧等离子体引发的活性中心的逐渐数量达到饱和,所以,AA 的接枝量达到稳定。

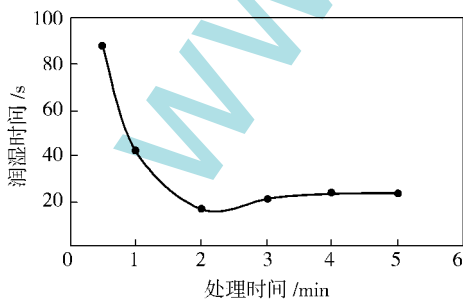


图 2 等离子处理时间对接枝后 PET 非织造布润湿性的影响

Fig 2 Effect of plasma treatment time on wetting property of PET non-woven fabric
氧等离子体的功率为 40 W,压强为 30 Pa.

2.2.2 功率

由图 3 可见,随着放电功率的增加, PET 非织造布的润湿时间先降低后增大。因为在较低的功率时,转化成等离子体的电子、离子数量较少,产生自由基浓度和能量较低,从而在 PET 表面引发的活性中心少,不利于 AA 接枝,相应的织物润湿性稍有改善;随着功率的增大,体系内能量渐大,由此引发的自由基数量和能量提高,在 PET 非织造布表面形成的活性中心的数量增多,AA 的接枝量也相应增加,织物的润湿性随之提高;但放电功率过高,由于等离子体的高能粒子撞击 PET 纤维,对 PET 纤维进行刻蚀的同时也可能去除了已经形成的极性基团^[7],导致发生接枝反应的活性中心减少,接枝 AA 的量也减少,使织物润湿性下降。因此,氧等离子体处理的功率选择 40 W。

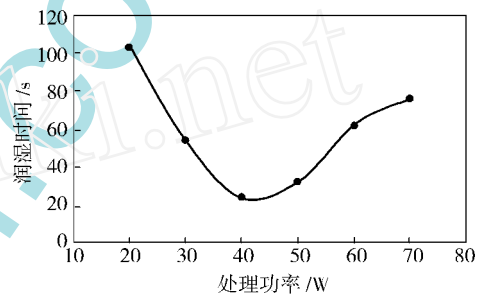


图 3 等离子体处理功率对接枝后 PET 非织造布润湿性的影响

Fig 3 Effect of plasma treatment power on wetting property of non-woven PET fabric after grafting
氧等离子体的压强为 40 Pa,处理时间为 2 min.

2.2.3 压强

由图 4 可以看出,在压强小于 30 Pa 时,处理后织物的润湿时间减小;大于 30 Pa 时,润湿时间则随着压强的增大而增大。

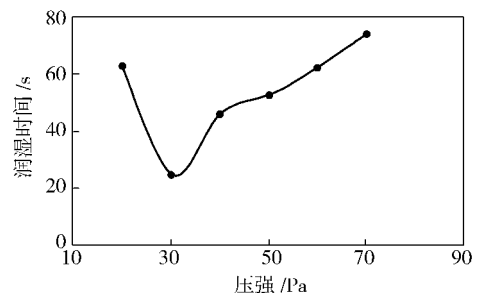


图 4 氧等离子体处理压强对接枝后 PET 非织造布润湿性影响

Fig 4 Effect of oxygen plasma treatment pressure on wetting property of PET non-woven fabric after grafting
氧等离子体的功率为 40 W,处理时间为 2 min.

在较低的压强下,反应室中氧气含量低,因此产生的自由基少,在 PET非织造布表面引发的活性中心少,引发的接枝反应也少,因而织物的润湿性能改善不明显;压强提高后,反应室中氧气含量升高,放电产生的粒子及自由基数量也随之提高,有利于接枝反应的进行,大大提高了织物的润湿性。但压强过高,织物表面氧化分解加重^[8],PET非织造布表面活性中心的数量减少,从而减少了AA的接枝量,导致润湿性能下降。因此,氧等离子体处理的压强确定为 30 Pa。

综合上述变化规律,氧等离子体引发 PET接枝改性的最佳处理条件为:压强 30 Pa、功率 40 W、处理时间 2 min。

2.3 接枝后 PET非织造布的抗菌性能

从表 1 可以看出,随着壳聚糖浓度的增加,其抑菌效果越来越好;当壳聚糖溶液质量分数分别为 1.0%、0.5%时,接枝后 PET非织造布对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抑制效果最好。同时,壳聚糖对金黄色葡萄球菌的抑制作用更显著。这是由于壳聚糖对这两种细菌的抑制机理不同。对大肠杆菌来说,壳聚糖对它的抑制作用是通过渗透进入细胞体内,吸附细胞体内带有阴离子的细胞质,并发生絮凝作用,扰乱细胞正常的生理活动,从而杀灭细菌。而对于金黄色葡萄球菌,壳聚糖对它的抑制作用是通过吸附在细胞表面,形成一层高分子膜,阻止了营养物质向细胞内的运输,从而起到抑菌杀菌作用^[9]。实验所用壳聚糖相对分子质量为 5×10^5 ,不利于大分子向细胞内渗透,但有利于在细胞表面成膜,因而对金黄色葡萄球菌的抑制作用更显著。

表 1 壳聚糖溶液浓度与接枝后的 PET非织造布抗菌性能的关系

Tab 1 Relationship between concentration of chitosan solution and antibacterial property of PET non-woven fabric after grafting

壳聚糖溶液 质量分数, %	抑菌率, %	
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
0	0	0
0.1	5.6	65
0.5	35.8	94
1.0	79.3	83

2.4 FTIR分析

由图 5 可看出,与纯 PET谱图相比,接枝 AA 后的 PET在 3000 cm^{-1} 处出现吸收峰,这是 AA 中羧基 $-\text{COOH}$ 吸收峰。接枝壳聚糖后的 PET 在 3000 cm^{-1} 左右和 3500 cm^{-1} 左右出现新的吸

收峰,分别是壳聚糖中 $-\text{OH}$ 和氨基 $-\text{NH}_2$ 对应的吸收峰。可以看出, PET非织造布表面成功的接枝上壳聚糖大分子。

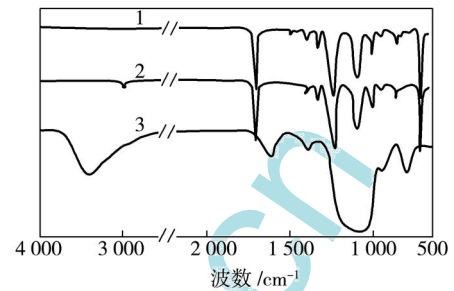


图 5 PET非织造布表面接枝前后的红外光谱

Fig 5 Infrared spectra of PET non-woven fabric before and after grafting

1—PET; 2—接枝 AA 的 PET; 3—接枝 AA 和壳聚糖的 PET

3 结论

a. 氧等离子体处理 PET非织造布后其表面纤维粗糙度显著增加,这是材料亲水性改善的主要原因。

b. 低温氧等离子体引发 PET非织造布接枝 AA 的最佳处理条件为压强 30 Pa、功率 40 W、处理时间 2 min。

c. PET非织造布接枝改性后,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有显著的抑制作用,具有良好的抗菌性能。

d. FTIR表明, PET非织造布接枝改性后,成功接枝 AA 和壳聚糖分子。

参 考 文 献

- 曹云娜. 化学镀层非织造布的抗菌性研究 [J]. 非织造布, 2008, 16(1): 31~33
- 王鸿博,王锦嫣,王强. 纳米银抗菌非织造布研究 [J]. 纺织学报, 2006, 27(7): 34~37
- 张幼维,赵炯心,张斌等. 抗菌防臭涤纶及其织物的制备 [J]. 合成纤维工业, 1994, 22(2): 30~32
- Hongbo Wang, Jinyan Wang, Jianhan Hong, et al Preparation and characterization of silver nanocomposite textile [J]. J Coat Technol Res, 2007, 4(1): 101~106
- Navaneetha Pandiyaraj K, Selvarajan V, Deshmukh RR, et al Adhesive properties of polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma [J]. Vacuum, 2009, 83: 332~339
- 张建春,郭玉海. 电晕辐照技术 [M]. 北京:中国纺织出版社, 2003. 75~76
- 杨静. 用低温等离子体诱导 PET织物接枝丙烯酸 [J]. 合成技术及应用, 2008, 23(1): 22~25
- 杨梅. 介质阻挡放电对纺织品的表面改性 [D]. 上海:东华大

学, 2006
9 杨声, 冯小强, 王廷璞等. 壳聚糖对大肠杆菌的抑制作用规律

及抗菌机理初探 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19 (1):
39 ~ 43

Plasma modification and antibacterial property of PET non-woven fabric

He Yanli, Wang Hongbo, Gao Weidong, Peng Chengcheng, Hu Hangjun, Zhang Qian

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-textiles Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract: Polyethylene terephthalate (PET) non-woven fabric was grafted with acrylic acid (AA) and subsequently with chitosan by low-temperature oxygen plasma. The effects of oxygen plasma parameter on the hydrophilicity of AA-grafted PET were discussed. The change in the antibacterial behavior of PET non-woven fabric after grafting with chitosan was also discussed. The results showed that the PET non-woven fabric had the surface roughness greatly increased after low-temperature oxygen plasma treatment, and the hydrophilicity of PET was improved after grafting with AA. The low-temperature oxygen plasma grafting modification conditions for PET non-woven fabric were optimized as followed: working pressure 30 Pa, discharge power 40 W, treating time 2 min. The PET non-woven fabric had the profound antibacterial effect against escherichia coli and staphylococcus aureus after grafting with chitosan.

Key words: polyethylene terephthalate fiber; non-woven fabric; oxygen plasma; wetting property; antibacterial property; acrylic acid; chitosan

► 国内外动态 ◀

日本开发生物质碳纤维和导电性碳材料

日本纤维学会志最近报道,日本北见工业大学以烧炭的副产物木焦油为原料,实现了纤维化和导电性碳材料化,成功地从木焦油制造出了生物质碳纤维和具有高导电性的生物质碳材料。

关于碳纤维的制造,一般主要使用 2 种原料。一是以石油、煤焦油抽取得到的缩聚多环芳香族分子为主要成分(沥青)的沥青基碳纤维;二是以高分子化合物聚丙烯腈(PAN)为主要成分的 PAN 基碳纤维。日本北见工业大学进行了以木焦油为原料的碳纤维和导电性碳材料的开发。在木焦油中,因为木端等处混入的水分较多,开始加入四氢呋喃,过滤可溶部分,进行浓缩,变成初始的木焦油。采用自动高压蒸锅进行加热、减压,变成木焦油沥青。木焦油沥青加热不熔融碳化。将这种沥青采用熔融纺丝,得到沥青纤维。再将沥青纤维用硝酸溶液使表面氧化,进行不熔化处理,在 800 ~ 2 000 高温烧成,从而得到生物质碳纤维。

生物质碳材料是将精制木焦油直接或制成粉末,在 800 ~ 2 000 高温烧成,得到了具有高导电性的生物质碳材料。

(通讯员 王德诚)

华峰氨纶采用膜技术处理氨纶废水

2008 年,浙江华峰氨纶股份有限公司采用北京林业大学的超滤反渗透膜技术,投资 400 多万元,启动了中水深度处理废水零排放项目。该项目设计能力为 2 kt/d,主要为公司污水处理后的排放水,其他补充水包括厂区雨水、冷却塔排水等,采用的主要技术为膜处理技术,主要技术工艺路线是预处理 超滤 反渗透 氨氮脱除器 储水箱。

2008 年,中试结果显示该技术效果良好。中水回用中试的混合池,容量 500 m³,池中加入各种添加剂与污水充分融合,污水在池中停留 2 h 后排出。中水回用全套装置的中水回用技术具有两大特色,一是回收率高,一般中水回用技术的水回收率在 70% ~ 75%,而这套装置达到 80% ~ 85%;二是处理后氨氮含量可达到零,水质优于自来水。据了解,去除污水中的氨氮一直是困扰我国化工企业的难题,而华峰氨纶未经处理的污水氨氮含量在 50 mg/L 左右。经过该技术处理后,污水中的氨氮含量可降到 1 mg/L,远远低于国家一级排放标准 15 mg/L。据测算,华峰氨纶该项目节约用水近 500 kt/a,减少废水排放约 250 kt/a,减少排污费等近 15 万元,产生经济效益 150 多万元,预计 3 年可收回投资。

(通讯员 钱伯章)