

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.10.007

PBT/纳米铜粉抗菌复合材料制备及其纺丝应用

盛平厚¹, 丁筠², 韩朝阳¹, 张雷¹, 罗欣¹, 杜啸³, 乔辉²

(1. 中国纺织科学研究院有限公司生物源纤维制造技术国家重点实验室, 北京 100025;

2. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 3. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

摘要:采用熔融共混法制备了不同含量纳米铜粉改性聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)抗菌复合材料。通过毛细管流变、差示扫描量热、热重、扫描电子显微镜等测试手段对复合材料的流变性能、热性能以及纳米铜粉的分散性进行了研究。结果表明,在相同剪切条件下复合材料熔体表观黏度随着纳米铜粉含量增加而降低;纳米铜粉具有异相成核作用,可提高PBT的初始结晶温度;纳米铜粉含量增大,热失重5%温度降低;纳米铜粉在PBT基体中分散比较均匀。采用PBT/纳米铜粉抗菌复合材料与聚对苯二甲酸乙二酯熔融共混纺丝,可纺性优良,当纳米铜粉质量分数为0.5%时,制备的纤维抗菌率大于99%,断裂强度为3.15 cN/dtex,断裂伸长率为28.9%。

关键词:聚对苯二甲酸丁二酯;纳米铜粉;抗菌性能;复合材料

中图分类号: TQ323.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)10-0035-04

Preparation of PBT/Nano-Copper Powder Antibacterial Composites and Its Application in Melt Spinning

Sheng Pinghou¹, Ding Yun², Han Zhaoyang¹, Zhang Lei¹, Luo Xin¹, Du Xiao³, Qiao Hui²

(1. State Key Laboratory of Biobased Fiber Manufacturing Technology, China Textile Academy, Beijing 100025, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

3. College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Nano-copper powder modified polybutylene terephthalate (PBT) antibacterial composites with different nano-copper contents were prepared by melt blending. The rheological behavior, thermal property and nano-copper dispersion of the composite were investigated by means of capillary rheometer, DSC, TG, SEM. The results show that apparent viscosity of the composite decreases with the increasing of nano-copper content at the same shear rate. Nano-copper actually plays a function of heterogeneous nucleation agent, which in turn makes the initial crystallization temperature of the composite rises. The temperature of 5% mass loss decreases with the increasing of nano-copper content. The dispersion of nano-copper in PBT matrix is comparatively homogeneous. PBT/nano-copper antibacterial composite was blended with polyethylene terephthalate for melt spinning and the spinnability of PBT antibacterial composites was well. The antibacterial rate of the prepared fiber with 0.5wt% nano-copper is more than 99% and its fracture strength and elongation at break are 3.15 cN/dtex and 28.9% respectively.

Keywords: polybutylene terephthalate; nano-copper; antibacterial property; composite

热塑性聚酯作为一种常见的热塑性聚合物具有力学性能、电绝缘性、耐化学药品性优异等特点。聚酯纤维作为合成纤维中产量最大的一个品种,目前产量占全球纤维总产量的50%以上。纤维或纺织品作为与人体皮肤密切接触的材料,普通的纤维抗菌性能较差,其表面容易滋生细菌,对人类健康造成伤害^[1-10]。因此在保持聚酯纤维原有优异性能基

础上,赋予其良好的抗菌功能成为近年来的研究热点。铜作为一种对人体安全、来源广泛,价格低廉的材料,是最早被应用的无机类长效抗菌材料之一,因其具有较强的和持久的抗菌性能而得到了广泛的应用^[11-13]。通过熔融共混法将纳米级铜粉添加到热塑性聚酯中,通过后续纺丝加工制备热塑性聚酯/纳米铜粉复合抗菌纤维是一种工艺相对简单的制备

通信作者: 丁筠,副教授,主要从事聚合物功能改性材料和色母粒研究工作 E-mail: dingyun@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2020-08-10

引用格式: 盛平厚,丁筠,韩朝阳,等. PBT/纳米铜粉抗菌复合材料制备及其纺丝应用[J]. 工程塑料应用,2020,48(10): 35-38,58.

Sheng Pinghou, Ding Yun, Han Zhaoyang, et al. Preparation of PBT/nano-copper powder antibacterial composites and its application in melt spinning[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10): 35-38, 58.

聚酯抗菌纤维的方法。聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 的分子结构与聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 类似,两者相容性很好,PBT 分子更柔顺,加工性更优良,纳米粉体在 PBT 中分散更好,与 PET 相比更适合于制备功能性复合材料。为了制备抗菌性能优异的聚酯抗菌纤维并降低制备成本,笔者先通过将不同含量的纳米铜粉与 PBT 熔融共混来制备 PBT 抗菌复合材料,探讨了铜粉含量的变化对抗菌复合材料的流变性能以及热性能等的影响,然后向 PET 中添加含量相对较低的 PBT 抗菌复合材料,最后通过熔融共混纺丝工艺制备聚酯抗菌纤维,对所纺纤维抗菌性能和强度进行了评价,为聚酯抗菌纤维的制备和应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PBT 树脂:特性黏度 1.0 dL/g,仪征化纤股份有限公司;

PET 树脂:特性黏度 0.65 dL/g,仪征化纤股份有限公司;

纳米铜粉:粒径 500 nm,市售;

抗氧化剂:1010,北京加成助剂研究所。

1.2 主要仪器及设备

真空干燥箱:DZF-6050 型,中仪国科(北京)科技有限公司;

高速混合机:Y10 型,张家港市明峰机械有限公司;

双螺杆挤出机:CTE-20 型,科倍隆(南京)机械有限公司;

纺丝机:北京中丽制机工程技术有限公司;

毛细管流变仪:Rheograph25 型,德国 Gottfert 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:DSC-7 型,美国 PE 公司;

热重 (TG) 分析仪:Pyris1 型,美国 PE 公司;

扫描电子显微镜 (SEM):JSM-6360 型,日本 Jeol 公司;

纤维强伸仪:2343 型,英国 Instron 公司。

1.3 试样制备

实验前,PBT 颗粒先在真空干燥箱中 80℃ 预结晶 4 h,之后在 135℃ 真空干燥 8 h 以上。纳米铜粉含量按复合材料总质量的 0%,1%,2%,3%,4%,5% 依次增加,抗氧化剂含量为复合材料总质量的 0.3%,将 PBT、纳米铜粉和抗氧化剂称重,上述物料在高速

混合机中均匀混合后,在 255℃ 通过双螺杆挤出机挤出造粒,得到不同纳米铜粉含量的 PBT 抗菌复合材料。将铜粉含量 5% 的 PBT 抗菌复合材料,按总质量的 10%,14% 及 20% 与 PET 混合均匀后,共混纺丝,纺丝温度 287℃,卷绕速度 1000 m/s。

1.4 测试与表征

流变性能测试:采用毛细管流变仪进行测试,温度 260℃,剪切速率范围为 50~1200 s⁻¹;

TG 测试:温度范围为 50~700℃,升温速度为 50℃/min;

DSC 测试:扫描温度范围为 30~250℃,升降温速度均为 20℃/min,气氛为氮气,试样先在 250℃ 停留 3 min 消除热历史;

SEM 表征:先将复合材料试样在液氮中淬断,对其断面喷金镀膜,然后采用 SEM 对断面进行观察;

纤维力学性能按照 GB/T 14344-2008 测试,夹持距离 200 mm,拉伸速度 200 mm/min;

纤维抗菌性能按照 GB/T 20944.3-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 PBT 抗菌复合材料流变性能分析

图 1 为不同纳米铜粉含量的 PBT 抗菌复合材料毛细管流变曲线。从图 1 中可以看出,无论是纯 PBT 还是不同纳米铜粉含量的 PBT 抗菌复合材料,其熔体表观黏度均随着剪切速率增加而逐渐降低,且表观黏度降低的趋势基本一致。这是因为增加剪切速率可以有效地促进分子链间的滑移以及解缠结,因此随着剪切速率增加熔体表观黏度逐渐降低。但与纯 PBT 相比,在同等剪切速率下添加了纳米铜粉后复合材料的表观黏度更低,而且随着抗菌复合材料中纳米铜粉含量增加,熔体表观黏度逐渐降低,这表明在同等条件下,提高纳米铜粉含量会导致熔体黏度下降更多,熔体流动更快。

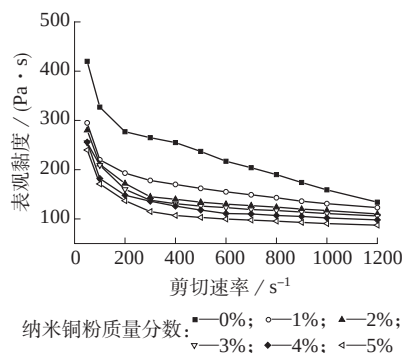


图 1 不同纳米铜粉含量的 PBT 抗菌复合材料毛细管流变曲线

2.2 PBT 抗菌复合材料热性能分析

图 2 为不同纳米铜粉含量的 PBT 抗菌复合材料 TG 和 DTG 曲线。从图 2a 可以看出,在 300℃时,纯 PBT 几乎没有质量损失,添加了纳米铜粉的 PBT 抗菌复合材料的质量损失率也均小于 1%。PBT 抗菌复合材料热失重 5% 温度 ($T_{5\%}$) 与纳米铜粉的含量有关,纳米铜粉含量越高, $T_{5\%}$ 越低,其中纳米铜粉质量分数为 5% 的 PBT 抗菌复合材料的 $T_{5\%}$ 在 373℃左右,纳米铜粉质量分数为 3% 的 PBT 抗菌复合材料的 $T_{5\%}$ 在 383℃左右,纯 PBT 的 $T_{5\%}$ 在 388℃左右。从图 2b 可以看出所有试样的热失重速率最大时温度都在 425℃左右,其中纯 PBT 的热失重速率最大,加入纳米铜粉后,复合材料的热失重速率最大值降低。当温度达到 700℃时,热失重残留率基本与纳米铜粉在 PBT 中含量有关,纳米铜粉含量越大,残留率越高,纯 PBT 残留率最少,在 1.5% 左右。

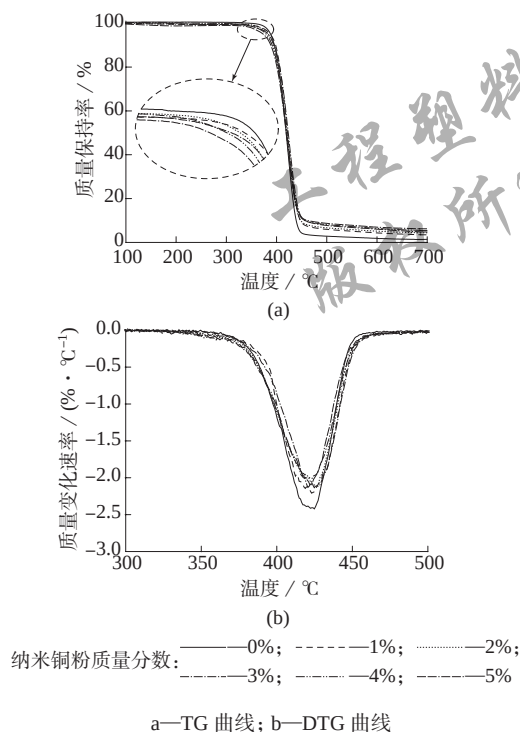
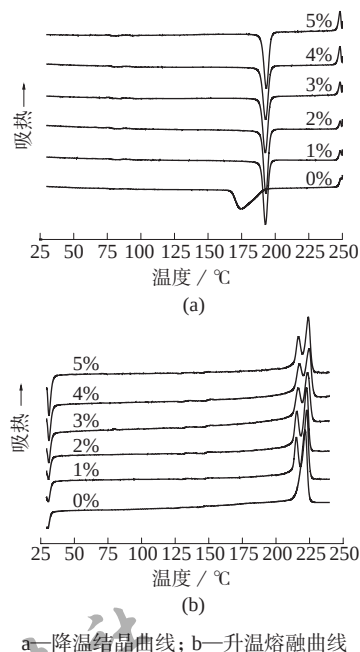


图 2 不同纳米铜粉含量的 PBT 抗菌复合材料 TG 和 DTG 曲线

图 3 为不同纳米铜粉含量的 PBT 抗菌复合材料消除热历史后测得的 DSC 降温结晶曲线和升温熔融曲线。从图 3a 可以看出,纯 PBT 的结晶峰峰值在 174℃左右,较宽,且峰不够尖锐,结晶峰的高温侧变化较缓,这些都表明 PBT 熔体在降温结晶过程中,开始结晶的起始温度较低,且结晶速率较慢。添加了纳米铜粉后,所有 PBT 抗菌复合材料的结晶



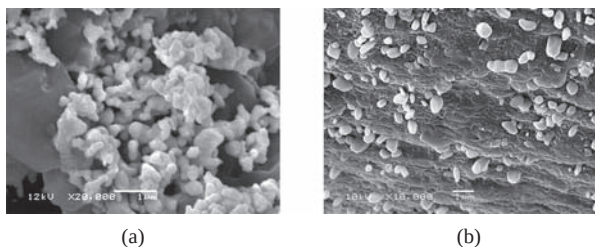
a—降温结晶曲线; b—升温熔融曲线

图 3 不同纳米铜粉质量分数的 PBT 抗菌复合材料的 DSC 曲线峰值均在 192℃左右,与纯 PBT 相比高了约 18℃,且结晶峰尖锐而陡峭,这是因为纳米铜粉可以起到异相结晶成核剂的作用,从而使 PBT 熔体降温结晶的起始温度升高,同时结晶速率也大大增加。抗菌复合材料中纳米铜粉含量的不同对 PBT 结晶行为的影响基本相同,即在研究范围内,纳米铜粉含量的不同对 PBT 分子链的规整性重排影响较小。

从图 3b 可以看出,纯 PBT 只有一个熔融峰,峰值在 221℃左右。不同纳米铜粉含量的 PBT 抗菌复合材料在升温过程中都存在两个熔融峰,且无论纳米铜粉含量多少,熔融峰的形态都基本类似。在 215℃左右有一个较小熔融峰,在 223℃左右有一个较大的熔融峰。这可能与纳米铜粉导致 PBT 分子链段重排结晶的过程中形成了一些不完善或亚稳态的晶体有关,因此在较低的温度,这部分晶体先开始熔融,而后晶格较为完善的晶体在较高温度下熔融^[14-16]。

2.3 PBT 抗菌复合材料 SEM 分析

图 4 为纳米铜粉与纳米铜粉质量分数为 5% 的 PBT 抗菌复合材料 SEM 照片。从图 4a 可以看出,纳米铜粉的形状并不是非常规则,但总体上类似于花生壳形态,大颗粒的粒径尺寸在 500 nm 左右,而较小颗粒的粒径尺寸为 200~300 nm,此外也有一些纳米铜粉堆积在一起形成较大尺寸的团聚体。从图 4b 可以看出,纳米铜粉在 PBT 基体中形成的团聚体尺寸较为均匀,基本都在 1 μm 左右,个别较



a—纳米铜粉; b—纳米铜粉质量分数为 5% 的 PBT 抗菌复合材料

图4 纳米铜粉与 PBT 抗菌复合材料 SEM 照片

大的团聚体尺寸在 $1.5\ \mu\text{m}$ 左右,这说明纳米铜粉在 PBT 基体中分散较为均匀,不会对熔融纺丝加工造成较大的影响。

2.4 聚酯抗菌纤维性能分析

由于目前市场上抗菌纤维应用时除了对纤维强度有要求外,一般要求纤维中铜的质量分数不能少于 0.5%,因此按照质量分数 10%、14% 及 20% 添加比例将纳米铜粉质量分数为 5% 的 PBT 抗菌复合材料与 PET 共混后纺丝制备抗菌纤维。纺丝过程顺利,无飘丝, PBT 抗菌复合材料可纺性优良。抗菌纤维力学性能见表 1。从表 1 可以看出,纤维中铜粉含量增高,纤维断裂强度和断裂伸长率有所下降,但仍可以满足市场使用要求。抗菌纤维对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌以及白色念珠菌的抗菌率见表 2。从表 2 可以看出,三种铜粉含量下,制备的聚酯抗菌纤维对三种细菌的抗菌率均大于 99%,抗菌性能优异。

表 1 抗菌纤维的力学性能

复合材料质量 分数 / %	铜粉质量 分数 / %	断裂伸长率 / %	断裂强度 / ($\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$)
10	0.5	28.90	3.15
14	0.7	22.54	2.78
20	1.0	23.25	2.32

表 2 抗菌纤维的抗菌性能

复合材料质 量分数 / %	铜粉质量 分数 / %	抗菌率 / %		
		大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	白色念珠菌
10	0.5	> 99	> 99	> 99
14	0.7	> 99	> 99	> 99
20	1.0	> 99	> 99	> 99

3 结论

(1) PBT 抗菌复合材料的熔体表现黏度均随着剪切速率增加而表现为剪切变稀,纳米铜粉含量越高,在同等剪切速率下熔体表现黏度越小。

(2) PBT 抗菌复合材料中纳米铜粉含量增大,热失重 5% 温度降低。纳米铜粉具有异相成核剂的作用,可使 PBT 在较高的温度下结晶。纳米铜粉也会导致 PBT 结晶不完善,从而在熔融过程中出现两个熔融峰。

(3) SEM 照片表明,在实验含量范围内,纳米铜粉在 PBT 基体中分散较均匀。纳米铜粉质量分数为 5% 的 PBT 抗菌复合材料可纺性优良,抗菌纤维中纳米铜粉质量分数为 0.5% 时,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌的抗菌率均大于 99%,呈现出优异的抗菌性能,同时纤维断裂强度为 $3.15\ \text{cN} / \text{dtex}$,断裂伸长率为 28.9%,可满足市场使用要求,具备较好的应用前景。

参考文献

- [1] 李杰. 抗菌聚酯纤维的制备及研究 [J]. 现代化工, 2018, 38(7):116–119.
Li Jie. Preparation and study of antibacterial polyester fiber [J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(7):116–119.
- [2] 高旭倩, 乔辉, 丁筠, 等. 不同分散剂对 PET 纤维蓝色母粒的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(10):112–116.
Gao Xuqian, Qiao Hui, Ding Yun, et al. Effect of different dispersants on PET fiber blue masterbatch [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10):112–116.
- [3] 冯德才, 刘小林, 杨其, 等. 抗菌剂与抗菌纤维的研究进展 [J]. 合成纤维工业, 2005, 28(4):40–42.
Feng Decai, Liu Xiaolin, Yang Qi, et al. Research progress of antibacterial agents and antibacterial fibers [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2005, 28(4):40–42.
- [4] 蒋雷. 聚酰胺载银纳米二氧化钛抗菌纤维制备 [D]. 长沙: 中南大学, 2012.
Jiang Lei. Preparation of antibacterial fiber with polyamide-loaded nano-titanium dioxide [D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [5] 涂惠芳, 吴政. 含银离子抗菌纤维的抗菌性能研究 [J]. 针织工业, 2008(4):20–22.
Tu Huifang, Wu Zheng. Study on antibacterial properties of silver ion-containing antibacterial fiber [J]. Knitting Industries, 2008(4):20–22.
- [6] 马肃, 刘峥, 袁帅, 等. 载银剑麻抗菌纤维的制备及其抗菌性能的研究 [J]. 化工新型材料, 2012, 40(12):143–146.
Ma Su, Liu Zheng, Yuan Shuai, et al. Fabrication of antibacterial sisal fiber with Ag and its antibacterial property [J]. New Chemical Materials, 2012, 40(12):143–146.
- [7] 李智慧, 余凤斌. 纳米银抗菌纤维在纺织行业中的应用 [J]. 针织工业, 2013(7):65–66.
Li Zhihui, Yu Fengbin. Application of nanometer silver antibacterial fiber in textile industry [J]. Knitting Industries, 2013(7):65–66.
- [8] 李毕忠. 抗菌纤维及抗菌织物的研制与开发 [J]. 纺织科学研究, 2003(1):13–16, 46.
Li Bizhong. Research and development of antibacterial fiber and antibacterial fabric [J]. Textile Science Research, 2003(1):13–16, 46.

广东工业大学,2013:72-76.

Min Chengyong. Research on modified ABS composites with aluminum powder filling[D]. Guangdong:Guangdong University of Technology, 2013:72-76.

- [14] Malduarnera S C, Manisali A I, Riggs D C. Weld line structures and properties in injection molded polypropylene[J]. Polymer Engineering & Science, 1981, 21(17):1 149-1 155.

- [15] Patcharaphun S, Jariyatammanukul P. The effect of thickness on the weld-line strength of injection molded thermoplastic composites[J]. Polymer Plastics Technology and Engineering, 2010, 49(13):1 305-1 309.

- [16] 吴掇, 杨亚娣, 余俊宝. 免喷涂金属质感改性塑料成型工艺优化[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(8):71-86.

Wu Luo, Yang Yadi, Yu Junbao. Optimization of molding process for spray-free metallic plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):71-86.

- [17] 徐东东. 基于 Moldflow 的免喷涂塑料在电水壶外壳上的仿真

研究[J]. 塑料工业, 2017, 45(12):63-66.

Xu Dongdong. Simulation study of free-painting plastic on kettle shell base on Moldflow[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(12):63-66.

- [18] 江毅, 肖任贤. 注塑件熔接痕产生机理及控制方法的研究[J]. 材料科学, 2009, 61(4):61-63.

Jiang Yi, Xiao Renxian. Study on Forming mechanism and controlling methods of weld line on injection molding parts[J]. Material Sciences, 2009, 61(4):61-63.

- [19] Zhai M, Lam Y C, Au C K. Runner sizing and weld line positioning for plastics injection moulding with multiple gates[J]. Engineering with Computers, 2006, 21:218-224.

- [20] Chen Meiyung, Chen Yicheng, Chen Shichung. Fuzzy control on manufacturing welding systems: To apply fuzzy theory in the control of weld line of plastic injection-molding[M]//Bai Ying, Zhuang Hanqi, Wang Dali. Advanced fuzzy logic technologies in industrial applications. London:Springer, 2006:315-324.

(上接第 38 页)

- [9] 李泽国, 李毕忠. 高性能复合抗菌剂在抗菌塑料上的应用[J]. 新材料产业, 2009(9):58-61, 74.

Li Zeguo, Li Bizhong. Application of high performance composite antibacterial agents in antibacterial plastics[J]. Advanced Materials Industry, 2009(9):58-61, 74.

- [10] 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, 40(3):22-27.

Liu Weishi. Development of antibacterial fibers and application of antibacterial textiles[J]. Chemical Fiber & Textile Technology, 2011, 40(03):22-27.

- [11] 马洁, 张瑞寅. 含铜抗菌纤维[J]. 合成纤维, 2016, 45(12):6-8, 17. Ma Jie, Zhang Ruiyin. Copper containing antibacterial fiber[J]. Synthetic Fiber in China, 2016, 45(12):6-8, 17.

- [12] 陈丹, 徐晓玲, 段惺, 等. 铜纳米粒子的可控制备及其抗菌性能研究[J]. 功能材料, 2012, 43(6):803-805.

Chen Dan, Xu Xiaoling, Duan Xing, et al. Controlled preparation and antibacterial properties of Copper nanoparticles[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(6):803-805.

- [13] 秦益民. Cupron 铜基抗菌纤维的性能和应用[J]. 纺织学报,

2009, 30(12):134-136.

Qin Yimin. Properties and application of Cupron Cu-based antibacterial fiber[J]. Journal of Textile Research, 2009, 30(12):134-136.

- [14] 柏志飞, 杜海涛, 李起龙, 等. 色母对 PBT 熔融结晶及力学性能的影响[J]. 现代传输, 2019(2):71-73.

Bai Zhifei, Du Haitao, Li Qilong, et al. Effect of color masterbatch on melting crystallization and mechanical properties of PBT[J]. Modern Transmission, 2019(2):71-73.

- [15] 葛铁军, 吴姝. 导热聚对苯二甲酸丁二醇酯的制备及不同成核剂对其结晶性能的影响[J]. 化工新型材料, 2019, 47(6):152-155.

Ge Tiejun, Wu Shu. The preparation of thermal conductive polybutylene terephthalate and the influence of different nucleating agents on its crystallization property[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(6):152-155.

- [16] 李珊珊, 乔辉, 丁筠, 等. 酞菁蓝颜料对 PET 结晶性能的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2018, 30(2):42-44.

Li Shanshan, Qiao Hui, Ding Yun, et al. Effect of phthalocyanine blue pigment on crystallization property of PET[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2018, 30(2):42-44.