



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110016108 A

(43)申请公布日 2019.07.16

(21)申请号 201910321689.0

D06M 101/06(2006.01)

(22)申请日 2019.04.22

(71)申请人 东华大学

地址 201620 上海市松江区松江新城人民北路2999号

(72)发明人 吴德群 韩华 李发学 王学利 覃小红 余建勇

(74)专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务所 31233

代理人 黄志达

(51)Int.Cl.

C08F 290/06(2006.01)

C08F 220/38(2006.01)

C08F 230/08(2006.01)

D06M 15/356(2006.01)

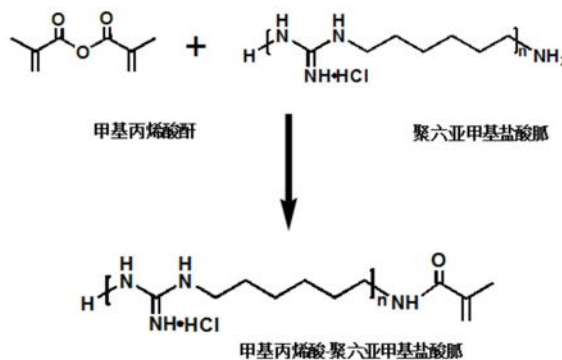
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种抗菌聚合物乳液及抗菌防细菌黏附纤维素基纤维和面料

(57)摘要

本发明涉及一种抗菌聚合物乳液及抗菌防细菌黏附纤维素基纤维和面料,按重量份数,包括:抗菌单体0.5-2份,3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐0.5-2份,带双键的硅烷偶联剂0.05-0.5份,表面活性剂0-0.05份,引发剂0.02-0.1份,溶剂100-200份。抗菌可聚合单体为胍盐抗菌剂,无毒环保,具有高效的抗菌效果;抗菌聚合物乳液中含有两性离子成分可以有效的防止细菌黏附,另外由于添加了硅烷偶联剂对面料进行整理,抗菌乳液涂层与纤维或面料之间共价键结合,所以抗菌防细菌黏附效果更持久。



1. 一种抗菌聚合物乳液,其特征在于,按重量份数,由下列原料组分共聚制得:抗菌单体0.5-2份,3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐0.5-2份,带双键的硅烷偶联剂0.05-0.5份,表面活性剂0-0.05份,引发剂0.02-0.1份,溶剂100-200份。

2. 根据权利要求1所述乳液,其特征在于,按重量份数,原料组分:抗菌单体0.5-2份,3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐1-2份,带双键的硅烷偶联剂0.1-0.5份,表面活性剂0-0.05份,引发剂0.07-0.1份,溶剂100-150份。

3. 根据权利要求1所述乳液,其特征在于,所述抗菌单体为酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍。

4. 根据权利要求3所述乳液,其特征在于,所述抗菌单体为甲基丙烯酸改性聚六亚甲基盐酸胍,丙烯酸改性聚六亚甲基盐酸胍,顺丁烯二酸改性聚六亚甲基盐酸胍。

5. 根据权利要求3所述乳液,其特征在于,所述酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍由下列方法制备:聚六亚甲基盐酸胍,溶于溶剂中,加入三乙胺,将可自由基聚合酸酐逐滴加入,避光常温下反应12-24h,提纯后烘干;其中聚六亚甲基盐酸胍、溶剂、三乙胺、可自由基聚合酸酐的比例为5-10g:20-100mL:2-4mL:3-6mL。

6. 根据权利要求5所述乳液,其特征在于,所述溶剂为二甲基亚砷;可自由基聚合酸酐为甲基丙烯酸酐,丙烯酸酐,顺丁烯二酸酐中的一种。

7. 根据权利要求1所述乳液,其特征在于,所述带双键的硅烷偶联剂为 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三氧乙基硅烷中的一种或几种;表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、吐温-80中的一种或几种;引发剂为过硫酸铵或过硫酸钾;溶剂为水。

8. 一种权利要求1所述抗菌聚合物乳液的制备方法,包括:

将抗菌单体,3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐,带双键的硅烷偶联剂,表面活性剂加入溶剂中,再加入引发剂,40-80℃条件下,反应2-8h。

9. 一种抗菌纤维素基纤维和面料,其特征在于,采用一浸一轧工艺,纤维素基材纤维或面料置于权利要求1所述抗菌聚合物乳液中整理。

10. 一种权利要求9所述抗菌纤维素基纤维和面料的应用。

一种抗菌聚合物乳液及抗菌防细菌黏附纤维素基纤维和面料

技术领域

[0001] 本发明属于抗菌材料领域,特别涉及一种抗菌聚合物乳液及抗菌防细菌黏附纤维素基纤维和面料。

背景技术

[0002] 纤维素及其衍生物材料织成的纤维或面料,具有吸湿、耐热、透气、无刺激性的优点。但是这种纤维或面料本身不具备抗菌功能而且还会提供细菌增值所需的营养物质,在人体出汗时,纤维或面料表面极易滋生细菌,更重要的是:在特定条件下,这些微生物会迅速增殖,在纤维或面料表面形成细菌斑块/生物膜,这些活的/死的细菌粘附在纤维或面料会导致织物产生难闻的气味、污渍或变色,从而降低织物的力学强度。因而,在纺织及医疗领域除了对纤维或面料进行抗菌处理外,还需要对面料进行一定的防细菌黏附处理。

[0003] 目前见于文献报道的抗菌纤维或面料非常普遍,如刘晓报道了一种以光触媒纤维与羊毛混纺织成的一种抗菌面料(刘晓.新型抗菌除臭面料的制备及性能研究[J].上海纺织科技,2018,46(08):16-19);单新伟报道了一种以草珊瑚纤维为基础的的抗菌导湿面料(单新伟.草珊瑚纤维抗菌单向导湿面料的开发[J].针织工业,2018(04):29-31),但是对于具有一定抗菌防细菌黏附的纤维或面料市场上却未见报道,在最新文献调研中Jing Lin等人(J.Lin,X.Chen,C.Chen,J.Hu,C.Zhou,X.Cai,W.Wang,C.Zheng,P.Zhang,J.Cheng,Z.Guo,H.Liu,ACS Appl Mater Interfaces 2018,10,6124)报道了一种持久抗菌防细菌黏附的棉织物的制备工艺,在此工艺中通过将苯乙烯,阳离子抗菌剂及含氟化合物单体进行聚合反应形成乳液,再将乳液以涂刷的方式再棉织物表面形成一层功能化涂层使其具有了较好抗菌防细菌黏附效果。但是根据最新的环保需求,多数含氟化合物已被禁用,而且涂刷的整理工艺也不利于大批量产品的开发。

[0004] 结合目前市场上主流的抗菌整理处理方式:一种是将抗菌剂直接添加到纺丝液中制备抗菌纤维,再将抗菌纤维与其它纤维混纺织成抗菌面料;另一种是后处理技术即通过面料后续定型工艺加工整理,综合分析来看后处理的工艺相对简单成本容易根据客户的具体要求进行控制,是市场上应用最多的一种。因此,本发明采用后整理处理方式对纤维或面料进行抗菌防细菌黏附处理,实现抗菌防细菌黏附面料的开发。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种抗菌聚合物乳液及抗菌防细菌黏附纤维素基纤维和面料,克服现有面料缺乏防止细菌黏附的功能且无法产业化生产的缺陷,该乳液抗菌可聚合单体为胍盐抗菌剂,无毒环保,具有高效的抗菌效果;抗菌聚合物乳液中含有两性离子成分可以有效的防止细菌黏附,另外由于添加了硅烷偶联剂对面料进行整理,抗菌乳液涂层与纤维或面料之间共价键结合,与一般的抗菌整理相比,抗菌防细菌黏附效果更持久,采用一浸一轧工艺整理得到抗菌防细菌黏附纤维素基纤维和面料。

[0006] 本发明的一种抗菌聚合物乳液,按重量份数,由下列原料组分共聚制得:抗菌单体

0.5-2份,3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐0.5-2份,带双键的硅烷偶联剂0.05-0.5份,表面活性剂0-0.05份,引发剂0.02-0.1份,溶剂100-200份。

[0007] 按重量份数,原料组分:抗菌单体0.5-2份,3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐1-2份,带双键的硅烷偶联剂0.1-0.5份,表面活性剂0-0.05份,引发剂0.07-0.1份,溶剂100-150份。

[0008] 优选地,抗菌聚合物乳液配置过程中酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍,3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐组分的添加比例为1:1-1:5,两者混合物浓度占抗菌乳液总质量的为1-5%。所述抗菌单体为酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍。

[0009] 所述抗菌单体为甲基丙烯酸改性聚六亚甲基盐酸胍,丙烯酸改性聚六亚甲基盐酸胍,顺丁烯二酸改性聚六亚甲基盐酸胍。

[0010] 所述酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍由下列方法制备:聚六亚甲基盐酸胍,溶于溶剂中,加入三乙胺,将可自由基聚合酸酐逐滴加入,避光常温下反应12-24h,提纯后烘干;其中聚六亚甲基盐酸胍、溶剂、三乙胺、可自由基聚合酸酐的比例为5-10g:20-100mL:2-4mL:3-6mL。

[0011] 所述溶剂为二甲基亚砷;可自由基聚合酸酐为甲基丙烯酸酐,丙烯酸酐,顺丁烯二酸酐中的一种。

[0012] 所述提纯为二氯甲烷提纯;烘干为在烘箱中常温下烘干。

[0013] 所述带双键的硅烷偶联剂为 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三氧乙基硅烷中的一种或几种;表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、吐温-80中的一种或几种;引发剂为过硫酸铵或过硫酸钾;溶剂为水。

[0014] 优选地,表面活性剂占抗菌乳液总质量的0.1-0.5%。

[0015] 本发明的一种所述抗菌聚合物乳液的制备方法,包括:

[0016] 将抗菌单体,3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐,带双键的硅烷偶联剂,表面活性剂加入溶剂中,再加入引发剂,40-80℃条件下引发自由基聚合反应,反应2-8h。

[0017] 优选地,反应为60℃,反应2-8h。

[0018] 本发明的一种抗菌纤维素基纤维和面料,采用一浸一轧工艺,纤维素基材纤维或面料置于所述抗菌聚合物乳液中整理。

[0019] 所述纤维或面料为棉、黏胶、莫代尔、天丝、中的一种或几种材料混纺而成。

[0020] 所述一浸一轧工艺具体为:按纤维素基材面料和抗菌聚合物乳液的比例为5-100g:100-10000mL,将纤维素基材面料置于抗菌聚合物乳液中,浸泡时间约1-2min,轧液率70%-90%,110℃烘干,浴比为1:20。

[0021] 本发明的一种所述抗菌纤维素基纤维和面料的应用。

[0022] 有益效果

[0023] (1) 本发明采用有机胍盐抗菌单体,3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐与双键硅烷偶联剂制备聚合物抗菌乳液,抗菌效果好,效持久,耐洗耐穿;

[0024] (2) 本发明制备的面料除具有抗菌功能外还具有防止细菌黏附的功能,另外本发明制备的面料由于两性离子3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐的存在,面料吸湿性好,在一定程度上可增强面料的舒适性;

[0025] (3) 本发明使用的抗菌防细菌黏附纤维或面料整理方法,制备工艺简单易操作,能

耗低,易于投入工业生产。

附图说明

[0026] 图1为本发明实施例1中具有抗菌功能的酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍的制备方程式;

[0027] 图2为本发明实施例1方法制备的酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍抗菌单体的¹H-NMR图谱;

[0028] 图3为实施例1中制备出的抗菌防细菌黏附棉织物的防细菌(金黄色葡萄球菌)黏附效果图;其中(a)为纯棉未处理棉织物;(b)为抗菌防细菌黏附处理棉织物;

[0029] 图4为实施例1中抗菌防细菌黏附棉织物的平板计数法抗菌效果图;金黄色葡萄球菌(A1),大肠杆菌(A2)经纯棉未改性棉织物处理后,培养皿中有大量细菌菌落生长;金黄色葡萄球菌(B1),大肠杆菌(B2)经抗菌防细菌黏附改性棉织物处理后,培养皿中有细菌菌落大量减少,说明抗菌效果显著。

具体实施方式

[0030] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0031] 实施例中的防细菌黏附实验,具体实施方法为:依据GBT 20944.1-2007中规定的方法对金黄色葡萄球菌进行活化培养,之后取纯棉未处理织物与抗菌防细菌黏附棉织物作为测试试样,将测试样品放入细菌菌液(10^7 CFU/mL)中培养30min,取出测试试样,自然晾干,用2.5%多聚甲醛PBS溶液处理测试试样10min,将测试试样用10%,20%,50%,70%,100%的乙醇水溶液进行脱水处理,烘干后进行扫描电子显微镜测试。

[0032] 实施例中抗菌菌实验依据GBT 20944.3-2007方法进行抑菌率定量试验。水洗后抗菌织物的抗菌性能测试依据FZ/T 73023-2006标准进行测试。

[0033] 实施例1

[0034] (1)将5g聚六亚甲基盐酸胍加入到20mL二甲基亚砷中,充分搅拌溶解,加入三乙胺3mL,逐滴加入4mL甲基丙烯酸酐,避光反应24h,反应后混合物用二氯甲烷沉淀,真空干燥箱烘干制得抗菌酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍单体。

[0035] (2)将0.5g酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍抗菌单体,1g 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲氨基)丙磺酸盐,0.1g γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅烷,表面活性剂十二烷基苯磺酸钠0.02g,加入到100mL去离子水中,加入70mg过硫酸铵,60°C下反应4h,将反应后聚合物快速冷却至室温制得抗菌聚合物乳液。

[0036] (3)将10g纯棉织物放入抗菌乳液200mL中采用一浸一轧工艺,处理2min,取出织物110°C下快速烘干制备得到抗菌防黏附棉织物面料。

[0037] 抗菌功能的酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍的制备如图1所示,甲基丙烯酸酐可以与聚六亚甲基盐酸胍末端的氨基反应,可以合成具有碳碳双键官能团的抗菌可聚合单体。

[0038] 酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍抗菌单体的¹H-NMR图谱如图2所示,数据如下: δ (H,积

分值):5.84(a1,1);5.72(a2,0.97);1.81(b,2.12);2.56(c,1.96);1.44(d,18.55);1.42(e,18.25);2.96(f,16.60);¹H-NMR测试结果可知,碳碳双键已成功地接入到聚六亚甲基盐酸胍中。

[0039] 细菌防黏附效果测试如图3所示,黏附效果:纯棉织物未作任何处理时表面会黏附大量的细菌,但是棉织物经抗菌防黏附乳液整理后,细菌黏附效果明显得到改善。

[0040] 抗菌测试如图4所示,抑菌率可达98%(金黄色葡萄球菌),99%(大肠杆菌)。

[0041] 实施例2

[0042] (1)将5g聚六亚甲基盐酸胍加入到20mL二甲基亚砷中,充分搅拌溶解,加入三乙胺3mL,逐滴加入4mL甲基丙烯酸酐,避光反应24h,反应后混合物用二氯甲烷沉淀,真空干燥箱烘干制得抗菌酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍单体。

[0043] (2)将0.5g酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍抗菌单体,1g 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐,0.1g乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷,加入到100mL去离子水中,加入70mg过硫酸铵,60℃下反应4h,将反应后聚合物快速冷却至室温制得抗菌聚合物乳液。

[0044] (3)将10g纯棉织物放入抗菌乳液200mL中采用一浸一轧工艺,处理2min,取出织物110℃下快速烘干制备得到抗菌防黏附棉织物面料。

[0045] 棉织物对大肠杆菌及金色葡萄糖球菌都有较好的抑菌效果金色葡萄糖球菌抑菌率可达99%;大肠杆菌抑菌率可达98%且水洗50次后改棉织物的对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌抑菌率仍可达到86%以上。

[0046] 实施例3

[0047] (1)将5g聚六亚甲基盐酸胍加入到20mL二甲基亚砷中,充分搅拌溶解,加入三乙胺3mL,逐滴加入4mL甲基丙烯酸酐,避光反应24h,反应后混合物用二氯甲烷沉淀,真空干燥箱烘干制得抗菌酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍单体。

[0048] (2)将0.5g酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍抗菌单体,1g 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐,0.1g乙烯基三乙氧基硅烷,表面活性剂十二烷基苯磺酸钠0.02g,加入到100mL去离子水中,加入70mg过硫酸铵,60℃下反应4h,将反应后聚合物快速冷却至室温制得抗菌聚合物乳液。

[0049] (3)将10g粘胶织物放入抗菌乳液200mL中采用一浸一轧工艺,处理2min,取出织物110℃下快速烘干制备得到抗菌防黏附粘胶织物面料。

[0050] 抑菌实验结果:金色葡萄糖球菌抑菌率99.2%;大肠杆菌可达97.3%。

[0051] 实施例4

[0052] (1)将5g聚六亚甲基盐酸胍加入到20mL二甲基亚砷中,充分搅拌溶解,加入三乙胺3mL,逐滴加入4mL甲基丙烯酸酐,避光反应24h,反应后混合物用二氯甲烷沉淀,真空干燥箱烘干制得抗菌酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍单体。

[0053] (2)将0.5g酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍抗菌单体,1g 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐,0.1g γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅烷,表面活性剂吐温-80 0.02g,加入到100mL去离子水中,加入70mg过硫酸铵,60℃下反应4h,将反应后聚合物快速冷却至室温制得抗菌聚合物乳液。

[0054] (3)将10g纯棉织物放入抗菌乳液200mL中采用一浸一轧工艺,处理2min,取出织物110℃下快速烘干制备得到抗菌防黏附棉织物面料。

[0055] 抑菌实验结果:水凝胶对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都有抑菌效果,具有一定的抗菌性能,金色葡糖糖球菌抑菌率可达98.4%;大肠杆菌可达96.3%。

[0056] 实施例5

[0057] (1) 将5g聚六亚甲基盐酸胍加入到20mL二甲基亚砷中,充分搅拌溶解,加入三乙胺3mL,逐滴加入4mL丙烯酸酐,避光反应24h,反应后混合物用二氯甲烷沉淀,真空干燥箱烘干制得抗菌酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍单体。

[0058] (2) 将0.5g酸酐改性聚六亚甲基盐酸胍抗菌单体,1g 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲氨基)丙磺酸盐,0.1g乙烯基三氧乙基硅,表面活性剂十二烷基苯磺酸钠0.02g,加入到100mL去离子水中,加入70mg过硫酸铵,60℃下反应4h,将反应后聚合物快速冷却至室温制得抗菌聚合物乳液。

[0059] (3) 将10g纯棉织物放入抗菌乳液200mL中采用一浸一轧工艺,处理2min,取出织物110℃下快速烘干制备得到抗菌防黏附棉织物面料。

[0060] 抗菌测试结果显示大肠杆菌抑菌率为97.8%,金黄色葡糖糖球菌94.5%。水洗50次后改棉织物的对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌抑菌率仍可达到88.5%以上。

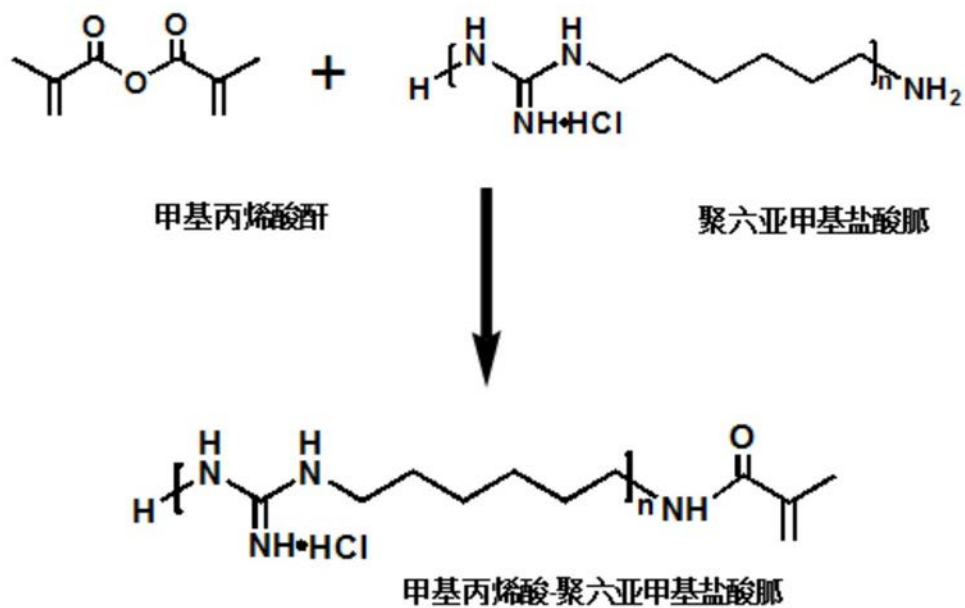


图1

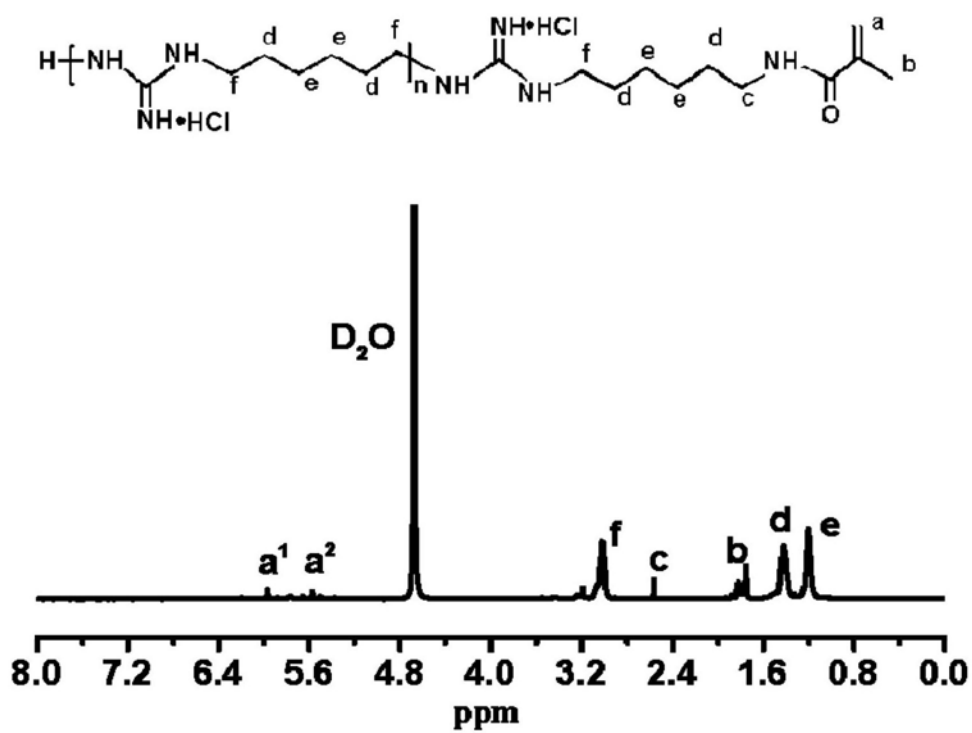


图2

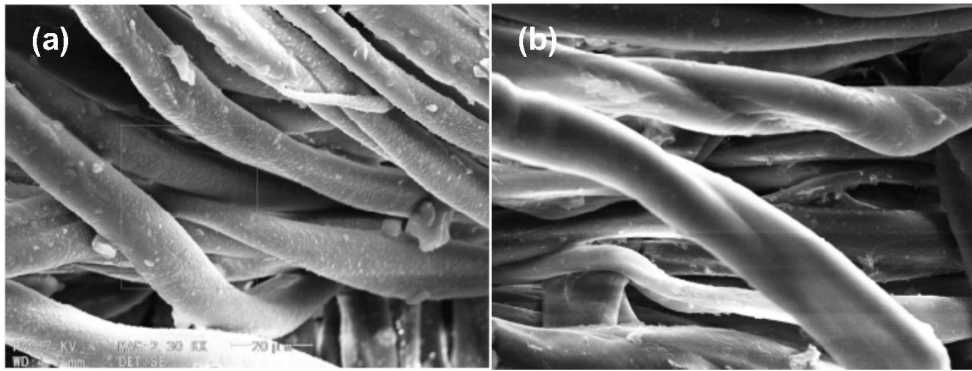


图3

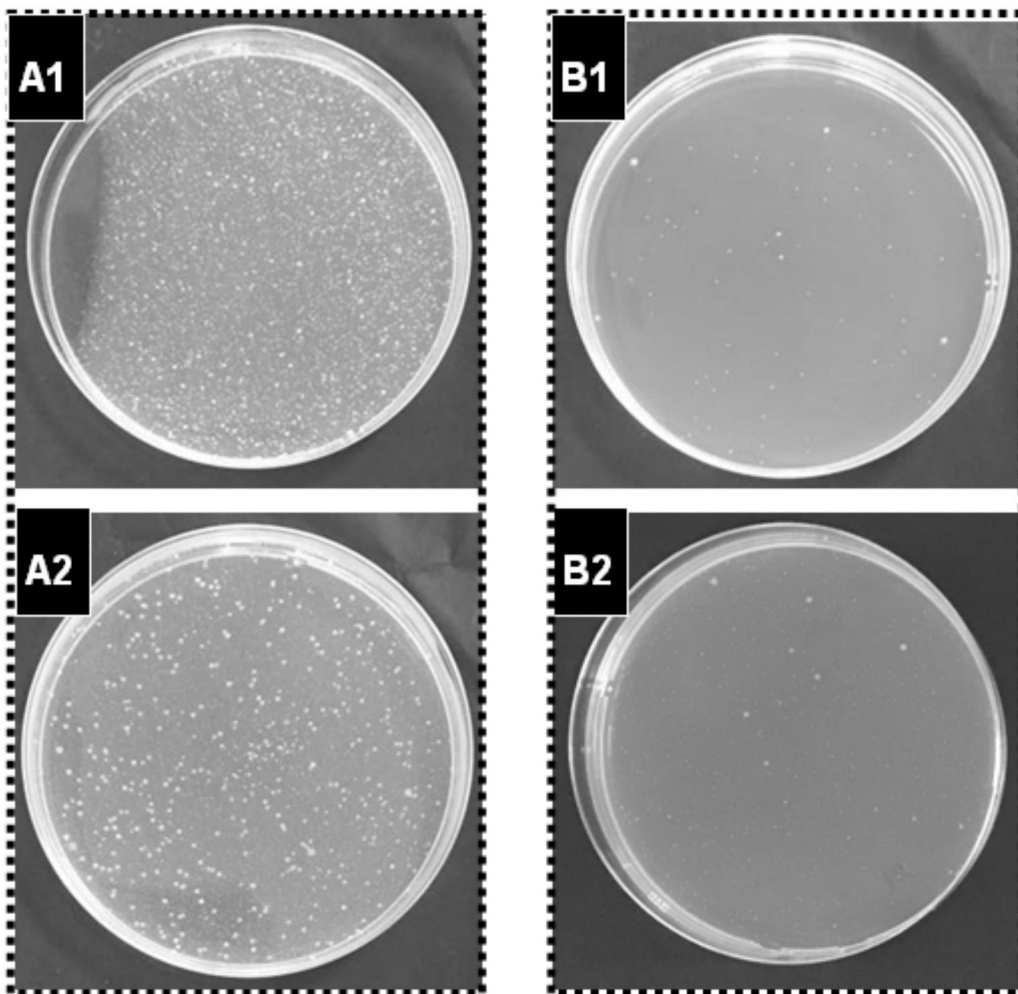


图4