

牙刷丝及其制备方法、牙刷

本申请要求于 2022 年 5 月 9 日提交中国专利局、申请号为 202210502051.9、发明名称为“牙刷丝及其制备方法、牙刷”的中国专利申请，以及于 2022 年 6 月 10 日提交中国专利局、申请号为 202210655802.0、发明名称为“牙刷丝及其制备方法、牙刷”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及口腔清洁技术领域，特别是涉及一种牙刷丝及其制备方法、牙刷。

背景技术

10 牙刷属于日常生活用品，其功能是洗刷口腔内残留物，清洁牙齿牙龈，从而保持口腔清洁卫生。传统的牙刷丝一般由天然猪鬃或尼龙材料制作而成。

天然猪鬃的清洁效果和吸附牙膏的能力都比尼龙材料好，但由于来源有限，限制了其使用范围。而尼龙材料虽然韧性较佳，但缺乏抗菌功能，在使用过程中，牙刷的刷丝会与水或食物残渣接触，又由于牙刷丝比较致密，牙刷丝中会残留食物残渣且难以彻底去除，15 从而随着使用时间的延长牙刷丝上会滋生大量的细菌，重复使用后容易诱发口腔感染，影响身体健康。此外，传统牙刷仅能起到清洁口腔内食物残渣的作用，由于缺乏抗菌功能，对于牙齿表面的细菌并不能起到抑制或者消除的作用，这对于一些口腔疾病如龋病或牙周炎的预防存在不利影响。因此，如何提高牙刷丝的抗菌性能成为亟待解决的问题。

发明内容

20 本申请的目的在于提供一种牙刷丝及其制备方法、牙刷，以提高牙刷丝的抗菌性能。具体技术方案如下：

本申请的第一方面提供了一种牙刷丝的制备方法，其包括以下步骤：

- (1) 将压电聚合物加入熔体纺丝机，升温至压电聚合物的熔融温度，挤出得到直径为100μm~500μm的细丝，压电聚合物的压电常数为10pC/N~32pC/N；
- 25 (2) 将细丝在120℃~150℃下退火处理1.5h~3h，然后对退火处理后的细丝进行电晕极化处理得到牙刷丝，电晕极化处理的电压为10kV~50kV、极头与样品间距离为10mm~50mm、极化温度为25℃~50℃、时间为10min~60min；优选地，退火处理的温度为120℃~140℃、时间为2h~3h，电晕极化处理的电压为20kV~50kV、距离为20mm~50mm、温度为25℃~50℃、时间为10min~40min；或者

(2')将细丝进行电晕极化处理,然后在120℃~150℃下退火处理1.5h~3h得到牙刷丝,电晕极化处理的电压为10kV~50kV、距离为10mm~50mm、温度为25℃~50℃、时间为10min~60min,优选地,电晕极化处理的电压为20kV~50kV、距离为20mm~50mm、温度为25℃~50℃、时间为10min~40min,退火处理的温度为120℃~140℃、时间为2h~3h。

5 在本申请的一些实施方案中,压电聚合物选自聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物或聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物中的至少一种。

本申请的第二方面提供了一种采用上述任一实施方案中的制备方法制得的牙刷丝。

在本申请的一些实施方案中,牙刷丝在外力作用下产生的电压为0.6V~1.5V。

在本申请的一些实施方案中,牙刷丝的单丝弯曲恢复率为60%~80%。

10 在本申请的一些实施方案中,牙刷丝在静置状态下的压电常数大于或等于0.4pC/N。

在本申请的一些实施方案中,牙刷丝的抑菌率为45%~80%。

本申请的第三方面提供了一种牙刷,包括传统手动牙刷或电动牙刷,其包括前述任一实施方案中的牙刷丝。

本申请的有益效果:

15 本申请提供了一种牙刷丝及其制备方法、牙刷,采用本申请的制备方法制备牙刷丝,并调控退火处理的温度和时间,以及电晕极化处理的电压、距离、温度和时间在上述范围内,制得的牙刷丝具有良好的压电性和单丝弯曲恢复率,具体地,牙刷丝在静置状态下的压电常数大于或等于0.4pC/N,其表面具有一定的极化电荷稳定存在,利用物理电刺激抗菌的作用原理,能够有效改善静置状态下牙刷丝上滋生细菌的问题,从而提高牙刷丝的抗菌性能。牙刷丝在外力作用下(相当于刷牙过程)产生的电压为0.6V~1.5V,从而,在拂刷过程中牙刷丝的压电信号可有效去除牙齿表面的细菌,有利于预防牙齿疾病,例如龋病或牙周炎等。此外,牙刷丝的单丝弯曲恢复率为60%~80%,能够满足牙刷的使用要求。

当然,实施本申请的任一产品或方法并不一定需要同时达到以上所述的所有优点。

附图说明

25 为了更清楚地说明本发明实施例和现有技术的技术方案,下面对实施例和现有技术中所需使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

图1为实施例1、实施例2、实施例12、实施例13、对比例1和对比例2中的牙刷丝

受外力作用下的动态压电信号测试图；

图 2 为实施例 1、实施例 2、实施例 12、实施例 13、对比例 1 和对比例 2 中的牙刷丝的静态压电常数 d_{33} 的测试结果图；

图 3 为实施例 1、实施例 2、实施例 12、实施例 13、对比例 1 和对比例 2 中的牙刷丝的抗菌性能测试图；

图 4a（400 倍）和图 4b（5000 倍）为实施例 1 中的牙刷丝与细菌共培养 24h 后的电镜照片；

图 5a（400 倍）和图 5b（5000 倍）为实施例 2 中的牙刷丝与细菌共培养 24h 后的电镜照片；

图 6a（400 倍）和图 6b（5000 倍）为实施例 12 中的牙刷丝与细菌共培养 24h 后的电镜照片；

图 7a（400 倍）和图 7b（5000 倍）为实施例 13 中的牙刷丝与细菌共培养 24h 后的电镜照片；

图 8a（400 倍）和图 8b（5000 倍）为对比例 1 中的牙刷丝与细菌共培养 24h 后的电镜照片；

图 9a（400 倍）和图 9b（5000 倍）为对比例 2 中的牙刷丝与细菌共培养 24h 后的电镜照片；

图 10 为实施例 1、实施例 2、实施例 12、实施例 13、对比例 1 和对比例 2 中的牙刷丝的 X 射线衍射谱图。

20 具体实施方式

为使本发明的目的、技术方案、及优点更加清楚明白，以下参照附图并举实施例，对本发明进一步详细说明。显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

25 本申请的第一方面提供了一种牙刷丝的制备方法，其包括以下步骤：

（1）将压电聚合物加入熔体纺丝机，升温至压电聚合物的熔融温度，挤出得到直径为 $100\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ 的细丝；压电聚合物的压电常数为 8pC/N ~ 32pC/N ；

（2）将细丝在 120°C ~ 150°C 下退火处理 1.5h ~ 3h ，然后对退火处理后的细丝进行电晕极化处理得到牙刷丝，电晕极化处理的电压为 10kV ~ 50kV 、极头与样品间距离为 10mm ~ 50mm 、

极化温度为25℃~50℃、时间为10min~60min；优选地，退火处理的温度为120℃~140℃、时间为2h~3h，电晕极化处理的电压为20kV~50kV、距离为20mm~50mm、温度为25℃~50℃、时间为10min~40min。例如，退火处理的温度可以为120℃、125℃、130℃、135℃、140℃、145℃、150℃或为其间任意两个数值之间的范围，退火处理的时间可以为1.5h、1.8h、2h、2.2h、2.5h、3h或为其间任意两个数值之间的范围。例如，电晕极化处理的电压可以为10KV、20KV、30KV、40KV、50KV或为其间任意两个数值之间的范围，电晕极化处理的距离可以为10mm、20mm、30mm、40mm、50mm或为其间任意两个数值之间的范围，电晕极化处理的温度可以为25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃或为其间任意两个数值之间的范围，电晕极化处理的时间可以为10min、20min、30min、40min、50min、60min或为其间任意两个数值之间的范围。或者，

(2')将细丝进行电晕极化处理，然后在120℃~150℃下退火处理1.5h~3h得到牙刷丝，电晕极化处理的电压为10KV~50KV、距离为10mm~50mm、温度为25℃~50℃、时间为10min~60min；优选地，电晕极化处理的电压为20KV~50KV、距离为20mm~50mm、温度为25℃~50℃、时间为10min~40min，退火处理的温度为120℃~140℃、时间为2h~3h。例如，电晕极化处理的电压可以为10KV、20KV、30KV、40KV、50KV或为其间任意两个数值之间的范围，电晕极化处理的距离可以为10mm、20mm、30mm、40mm、50mm或为其间任意两个数值之间的范围，电晕极化处理的温度可以为25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃或为其间任意两个数值之间的范围，电晕极化处理的时间可以为10min、20min、30min、40min、50min、60min或为其间任意两个数值之间的范围。例如，退火处理的温度可以为120℃、125℃、130℃、135℃、140℃、145℃、150℃或为其间任意两个数值之间的范围，退火处理的时间可以为1.5h、1.8h、2h、2.2h、2.5h、3h或为其间任意两个数值之间的范围。

上述退火处理通过提高高分子的结晶程度有助于改善牙刷丝的塑性和韧性，并去除残余应力。当退火处理的温度过低（例如低于120℃）或时间过短（例如短于1.5h）时，退火处理不完全，影响牙刷丝的物理性能，例如单丝弯曲恢复率。当退火处理的温度过高（例如高于150℃）或时间过长（例如长于3h）时，不仅影响实际操作的可性，而且会影响牙刷丝本身的力学性能。

上述电晕极化处理，能够使得牙刷丝表面带有一定的极化电荷，提升牙刷丝的压电性能。当电晕极化处理的电压过低（例如低于10KV）、距离过大（例如大于50mm）、温度过低（例如低于25℃）或时间过短（例如短于10min）时，电晕极化处理不完全，直接影响

牙刷丝的压电性能改善。当电晕极化处理的电压过高（例如低于50KV）、距离过小（例如大于10mm）、温度过高（例如高于50℃）或时间过长（例如长于60min）时，不仅增加实际操作的安全风险，而且可能影响牙刷丝本身的力学性能。

整体而言，采用上述制备方法，对细丝先进行退火处理再进行电晕极化处理，或者对细丝先进行电晕极化处理再进行退火处理，并调控退火处理的温度和时间，以及电晕极化处理的电压、距离、温度和时间在上述范围内，制得的牙刷丝具有良好的压电性和单丝弯曲恢复率，具体地，牙刷丝在静置状态下的压电常数大于或等于0.4pC/N，其表面具有一定的极化电荷稳定存在，利用物理电刺激抗菌的作用原理，能够有效改善静置状态下牙刷丝上滋生细菌的问题，从而提高牙刷丝的抗菌性能。牙刷丝在外力作用下（相当于刷牙过程）产生的电压为0.6V~1.5V，从而，在拂刷过程中牙刷丝的压电信号可有效去除牙齿表面的细菌，有利于预防牙齿疾病，例如龋病或牙周炎等。在满足最低退火温度及时间的前提下，牙刷丝的单丝弯曲恢复率为60%~80%，符合国家标准GB 19342-2013（《牙刷》），能够满足牙刷的使用要求。其中，上述外力是指在40000次/分钟的超声震动。其中，牙刷丝在静置状态下的压电常数大于或等于0.4pC/N，且小于制备牙刷丝的压电聚合物的压电常数。

在本申请的一些实施方案中，压电聚合物选自聚偏氟乙烯（PVDF）、聚偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物或聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物中的至少一种。聚偏氟乙烯（PVDF）、聚偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物和聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物的压电常数分别为18pC/N~22pC/N、25pC/N~29pC/N、27pC/N~30pC/N。PVDF为多晶型半结晶聚合物，比较常见的晶型主要有3种，分别为 α 相、 β 相和 γ 相，其中 β 相为铁电相，其占比大小直接决定PVDF的极化带电效果和压电性能。后处理工艺会直接影响PVDF的晶相，本申请采用退火处理和电晕极化处理相结合的后处理工艺，能够明显提高PVDF中 β 相的占比，以提高所制成的牙刷丝的压电性能，从而实现牙刷丝的抗菌功能。

本申请对压电聚合物的熔融温度没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可，例如压电聚合物的熔融温度可以为130℃~220℃，进一步的，上述PVDF、聚偏氟乙烯-三氟乙烯（PVDF-TrFE）、聚偏氟乙烯-六氟丙烯（PVDF-HFP）的熔融温度依次为165℃~175、212℃~217℃、130.9℃~180℃。本申请对压电聚合物的分子量没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可，例如上述PVDF、聚偏氟乙烯-三氟乙烯、聚偏氟乙烯-六氟丙烯的重均分子量依次为15万~30万、10万~20万、70万~90万。

本申请对上述制备方法中采用的熔体纺丝机没有特别限制，可以采用本领域已知的熔

体纺丝机，只要能实现本申请的目的即可，本申请对此不做限定。

本申请的第二方面提供了一种采用上述任一实施方案中的制备方法制得的牙刷丝。采用上述制备方法制得的牙刷丝具有良好的压电性能和单丝弯曲恢复率，具体地，牙刷丝在静置状态下的压电常数大于或等于 0.4pC/N ，牙刷丝在外力作用下产生的电压信号为

5 0.6V~1.5V，牙刷丝的单丝弯曲恢复率为60%~80%

在本申请的一些实施方案中，牙刷丝的抑菌率为45%~80%，说明其具有良好的抑菌性能。

本申请的第三方面提供了一种牙刷，其包括前述任一实施方案中的牙刷丝。上述牙刷丝具有良好的压电性能和单丝弯曲恢复率，从而本申请提供的牙刷具有良好的抗菌性能和使用性能，拂刷过程中牙刷丝的压电响应也可有效去除牙齿表面的细菌，有利于改善牙齿疾病，例如牙斑菌或牙周炎等。

10

测试方法和仪器：

动态压电性能测试：

将刷丝裁剪成10cm长度，使用夹具夹持使刷丝处于绷紧状态，在2端粘接导电胶和电极，将连接两端的电极分别连接至吉时利静电计（Keithley 6514），施加频率为40000次/分钟的超声震动，使刷丝运动装置发生有规律的拂动，在屏幕上接收电压输出。

15

静态压电性能测试：

将不同实施例和对比例中的牙刷丝用准静态 d_{33} 测量仪（ZJ-6A，中科院声学研究所）测量牙刷丝的压电常数 d_{33} ，用小镊子轻轻夹住牙刷丝材料的边缘，置于准静态仪两头测量电极之间，轻轻旋转上方按钮使两个电极轻轻接触，记录屏幕显示数据，每根刷丝测量5

20 个点取平均值为最终测试结果。

拉伸强度、弹性模量测试：

施加负载前，将拉伸试验机（Instron-1121，Cambridge）夹具间的初始距离调整为 $100\text{mm} \pm 5\text{mm}$ 。牙刷丝在去离子水中浸泡1分钟后，固定在两夹具间，以 $(300 \pm 50)\text{mm/min}$ 的十字头速度加载速度施加载荷，记录应变与载荷的关系，直至刷丝发生断裂，测得拉伸强度和弹性模量。

25

毛束拉力、毛束弯曲力、单丝弯曲恢复率测试：

毛束拉力、毛束弯曲力、单丝弯曲恢复率均按照国家标准GB 19342-2013进行测试。

抗菌性能测试：

(1) 脑心浸液培养基(BHI液体培养基)的制备: 称取7.4gBHI粉末(200.0g牛脑、250.0g牛心浸出汁10.0g蛋白胨、2.0g葡萄糖、5.0gNaCl、20.0g琼脂), 加入400ml去离子水, 混匀后120℃高压备用; 固体培养基制备: 向将溶解后的液体培养基加入2%的琼脂粉, 高压灭菌, 在冷却至70℃时, 在超净台中倒入9cm的培养皿中, 冷却后倒置密封放4℃冰箱保存;

- 5 (2) 实验菌株选择龋病致病菌变异链球菌ua159, 将实验菌株复苏接种在固体培养基上, 于37℃、5%CO₂孵育箱内培养24小时, 挑取部分菌落革兰氏染色后光学显微镜下观察菌落形态, 证实无污染后部分传代培养备用;

(3) 将各实施例和对比例中的牙刷丝用无水乙醇消毒后与变异链球菌在BHI液体培养基中共培养24小时;

- 10 (4) 染色液制备: 荧光染色剂包括两种SYT09染色剂和PI染色剂, 可使活细菌发出绿色的荧光、死细菌发出红色的荧光。染色前, 于避光条件下, 分别将SYT09染色剂和染色剂试剂等比例混合放入同一离心管(Ep管)中, 振荡混匀, 避光备用;

(5) 将牙刷丝与变异链球菌在BHI液体培养基中共培养24小时的培养基用移液枪吸去上清液, 无菌生理盐水小心轻洗1次, 洗去悬浮菌;

- 15 (6) 在菌斑生物膜表面滴加适量染色液室温暗室下孵育15min, 用PBS缓冲液小心冲洗以去除过量染料并将各实施例和对比例中的牙刷丝置于载玻片上, 使用激光共聚焦显微镜(CLSM)观察拍照, 并得到红色荧光强度和绿色荧光强度。

抑菌率=红色荧光强度/(红色荧光强度+绿色荧光强度)×100%。

3h 吸光度(OD值)测试:

- 20 变异链球菌与牙刷丝共培养24小时, 吸去菌液, 用PBS缓冲液轻洗3遍, 加入新鲜的BHI液体培养基, 继续培养3小时, 取出100μL菌悬液至96孔板中, 每个样本设置5个复孔, 每组3个重复样本, 酶标仪中630nm波长处读取OD值。OD值越小, 说明牙刷丝的抗菌性能越好。

0h、6h、9h、12h的OD值采用上述方法同理测试。

- 25 **实施例1**

(1) 称取1Kg的PVDF, 加入单螺杆熔体纺丝机, 以10℃/min的升温速率升至PVDF的熔融温度175℃, 待粒料完全熔融后, 由喷丝头挤出并卷绕, 得到直径为265μm的细丝。其中, PVDF的压电常数为19pC/N。

(2) 然后在120℃下退火处理2h;

(3) 然后经电晕极化处理得到牙刷丝，电晕极化处理的电压为35kV、距离为35mm、温度为25℃、时间为30mins。

实施例2至实施例11

除了按照表1调整相关制备参数以外，其余与实施例1相同。其中，聚偏氟乙烯-三氟乙
5 烯共聚物中聚偏氟乙烯与三氟乙烯的质量比为3:1，聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物中聚偏氟
乙烯与六氟丙烯的质量比为3:1。聚偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物和聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚
物的压电常数依次为26pC/N、28pC/N。细丝的直径可通过调整喷丝头规格使其满足表1所
示直径。

实施例12

10 (1) 称取1Kg的PVDF，加入单螺杆熔体纺丝机，以10℃/min的升温速率升至PVDF的
熔融温度175℃，待粒料完全熔融后，由喷丝头挤出并卷绕，得到直径为265μm的细丝。其
中，PVDF的压电常数为19pC/N。

(2) 然后经电晕极化处理得到牙刷丝，电晕极化处理的电压为35kV、距离为35mm、
温度为25℃、时间为30mins；

15 (3) 然后在120℃下退火处理2h。

实施例13

除了按照表1调整相关制备参数以外，其余与实施例12相同。

对比例1至对比例5

除了按照表1调整相关制备参数以外，其余与实施例1相同。其中，尼龙的重均分子量
20 为1.5万。

各实施例和对比的制备参数如表1所示、性能数据如表2所示。

表1

	压电聚合 物	压电聚 合物的 熔融温 度(℃)	细丝 的直 径 (μm)	退火处 理温度 (℃)	退火处 理时间 (h)	电晕极 化处理 电压 (KV)	电晕极 化处理 距离 (mm)	电晕极 化处理 温度(℃)	电晕极 化处理 时间 (min)
实施例1	PVDF	175	265	120	2	35	35	25	30
实施例2	PVDF	175	175	120	2	35	35	50	30
实施例3	PVDF	175	175	120	2	35	35	25	30
实施例4	PVDF	175	265	120	3	35	35	25	30
实施例5	PVDF	175	265	140	2	35	35	25	30

实施例6	PVDF	175	175	130	2	10	40	25	60
实施例7	PVDF	175	265	130	2	50	40	25	10
实施例8	PVDF	175	175	120	2	30	10	30	20
实施例9	PVDF	175	265	120	2	40	50	30	20
实施例10	聚偏氟乙 烯-三氟乙 烯共聚物	215	265	120	2	35	35	25	30
实施例11	聚偏氟乙 烯-六氟丙 烯共聚物	140	265	120	2	35	35	25	30
实施例12	PVDF	175	265	120	2	35	35	25	30
实施例13	PVDF	175	175	120	2	35	35	50	30
对比例1	PVDF	175	175	/	/	/	/	/	/
对比例2	尼龙	125	170	/	/	/	/	/	/
对比例3	PVDF	175	175	70	0.3	35	35	25	30
对比例4	PVDF	175	175	120	2	5	60	80	5
对比例5	PVDF	175	175	70	0.3	5	60	80	5

注：表1中的“/”表示不存在对应的参数。

表2

	最高输出 电压 (V)	拉伸强度 (MPa)	弹性模量 (MPa)	毛束拉力 (N)	毛束弯曲力 (N)	单丝弯曲 恢复率(%)	3h OD 值	抑菌率 (%)
实施例1	1.27	492.9	851.6	30.7	2.90	65.78	0.0476	77.3
实施例2	0.89	410.6	837.1	26.3	0.80	68.08	0.0500	52.8
实施例3	1.14	401.3	837.4	25.3	0.83	62.33	0.0507	48.3
实施例4	1.02	513.1	848.5	24.1	2.83	65.71	0.0451	77.6
实施例5	1.04	460.3	829.3	23.9	3.01	70.21	0.0470	77.4
实施例6	0.71	457.5	836.9	19.9	0.77	63.17	0.0581	46.3
实施例7	1.15	522.4	843.9	24.6	3.19	66.67	0.0498	72.9
实施例8	0.66	398.6	839.5	18	0.64	62.11	0.0561	47.9
实施例9	0.99	429.6	854.9	21.2	2.65	68.90	0.0570	60.4
实施例10	1.12	456.1	835.2	26.0	3.52	67.83	0.0511	51.0
实施例11	1.09	473.7	826.5	25.9	3.62	63.54	0.0509	51.2
实施例12	1.17	492.6	829.9	26.8	2.24	77.78	0.0479	77.1
实施例13	0.79	408.4	850.2	25.1	0.6	77.78	0.0520	52.7
对比例1	0.67	375.7	928.3	28.7	0.79	51.25	0.0673	26.2
对比例2	0	264.3	87.1	21.7	1.0	48.30	0.2320	9.2

对比例3	0.75	398.4	934.1	19.8	0.93	32.82	0.0584	30.5
对比例4	0.63	382.5	829.5	20.3	0.87	63.30	0.0591	26.9
对比例5	0.60	389.2	869.2	21.4	0.96	36.67	0.0623	27.5

参考表 2 和图 1，从实施例 1 至实施例 13、对比例 1 至对比例 2 可以看出，采用本申请提供的制备方法制得的牙刷丝具有良好的压电性能和力学强度，随着退火处理，牙刷丝的单丝弯曲恢复率始终满足国家标准，具有较好的稳定性；且经过退火和极化的处理，牙刷丝的抑菌性能增强，尤其是相比于现有技术中常用的尼龙材质的牙刷丝（对比例 2），本申请实施例中的牙刷丝的抗菌性能得到明显提高。这是由于随着退火和极化处理使 PVDF 的压电常数和 β 相结晶度增加，电性能提高使得牙刷丝的抗菌性能得到了增强。具体地，如图 2 所示，实施例 1、实施例 2、实施例 12 和实施例 13 的牙刷丝在静置状态下压电常数依次分别为 0.92pC/N、0.46pC/N、0.85pC/N 和 0.45pC/N，3h OD 值依次分别为 0.0476、0.0500、0.0489 和 0.0520，而对比例 1 和对比例 2 的牙刷丝的压电常数 d_{33} 分别为 0.19pC/N 及 0pC/N，3h OD 值分别为 0.0673 及 0.2320。可见相比于对比例中的牙刷丝，本申请实施例中牙刷丝的压电常数 d_{33} 得到提高，抑制细菌滋生功能也相应增强。具体地，如图 1 所示，在外力作用下（相当于刷牙），实施例 1、实施例 2、实施例 12 和实施例 13 的牙刷丝的输出电压分别为 1.27V、0.89V、1.17V 和 0.79V，抑菌率达 77.3%、52.8%、77.1%和 52.7%，而对比例 2 无电压输出，抑菌率仅为 9.2%，说明采用本申请的制备方法制得的牙刷丝在动态外力作用下有稳定的电压输出，具有良好的抗菌性能。

参考表 2 可知，采用本申请的制备方法，经过退火处理和电晕极化处理，实施例中的牙刷丝的弹性模量稍有下降，这可能是由于压电聚合物在高温处理下的晶型发生了改变。弹性模量与材料的化学成分及材料的晶格结构有关，具体如图 10 所示，发明人推测，随着退火处理和电晕极化处理，实施例 1 和实施例 2 中的 PVDF 中的 α 晶型几乎已经熔融，没有足够的晶核来形成 α 晶型，与此同时，实施例 1 和实施例 2 中高结晶度、高方向性的 β 晶型产生，且相比于对比例 1 中的 β 晶型的占比提高，而对比例 2 中不存在 β 晶型，此外，实施例 12 和实施例 13 中虽仍存在 α 晶型，但相较对比例 1 的 β 晶型的占比也有所提高，说明经过本申请的制备方法中的退火处理和电晕极化处理后，牙刷丝的压电性能提高而弹性模量稍有下降，其主要与晶型的改变有关。虽然表 2 中退火后的牙刷丝弹性模量有所下降，但仍然显著高于对比例 2 的尼龙材质。同时，将本申请实施例中的牙刷丝做成毛束，其拉力均大于或等于 15N、弯曲力均小于 6N，属于国家标准 GB 19342-2013 中规定的

软毛，符合国家标准的要求，也满足临床医生的推荐。

参考表 2，从实施例 1 至实施例 13、对比例 3 至对比例 5 可以看出，当退火处理和极化处理的参数在本申请的范围内，得到的牙刷丝具有更好的抗菌性能，以及良好的单丝弯曲恢复率、拉伸强度、弹性模量、毛束拉力和毛束弯曲力，满足国家标准 GB 19342-2013 中的要求。

参考表 2，从实施例 1、实施例 10 和实施例 11 可以看出，采用本申请提供的压电聚合物制得的牙刷丝具有良好的抗菌性能，以及良好的单丝弯曲恢复率、拉伸强度、弹性模量、毛束拉力和毛束弯曲力，满足国家标准 GB 19342-2013 中的要求。

具体地，参考表 2 和图 3，在抗菌性能测试中，培养液的 OD 值越高，说明变异链球菌生长得越快，其单位体积的浓度也越高，进而说明牙刷丝的抗菌性能越差。如表 2 所示，实施例 1 至实施例 13 中的牙刷丝在抗菌性能测试中，与变异链球菌培养 3h 后，培养液的 OD 值均低于对比例 1 至对比例 5；同时如图 3 所示，在培养 6h、9h、12h 后，实施例中的培养液的 OD 值依旧均低于对比例，从而说明采用本申请提供的制备方法制得的牙刷丝具有良好的抗菌性能。

具体地，如图 4a 至图 9b 所示，实施例 1、实施例 2、实施例 12、实施例 13、对比例 1 和对比例 2 提供的牙刷丝分别与变异链球菌共培养 24h 后，如图 4a、图 4b、图 6a 和图 6b 所示，实施例 1 和实施例 12 中的牙刷丝的表面基本不存在附着物（也即变异链球菌）。实施例 2（如图 5b 中的区域 A 所示）和实施例 13（如图 7b 中的区域 E 所示）中的牙刷丝的表面存在极少量的变异链球菌，而在相同放大倍数下，对比例 1 和对比例 2 中的牙刷丝的表面存在大量的变异链球菌（如图 8b 中的区域 B 和区域 C、图 9b 中的区域 D 所示），尤其是对比例 2，如图 9b 所示，牙刷丝的表面基本被变异链球菌覆盖。从而说明采用本申请提供的制备方法制得的牙刷丝能够有效减少细菌在其表面生长或繁殖，尤其是相比于现有技术中常用的尼龙材质的牙刷丝，其表面细菌滋生的问题得到显著改善。同时，将本申请中的牙刷丝应用于牙刷，拂刷过程中牙刷丝的压电响应也可有效去除牙齿表面的细菌，有利于改善牙齿疾病，例如牙斑菌或牙周炎等。

以上所述仅为本发明的较佳实施例，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明保护的范围之内。

权 利 要 求

1. 一种牙刷丝的制备方法，其包括以下步骤：
 - (1) 将压电聚合物加入熔体纺丝机，升温至所述压电聚合物的熔融温度，挤出得到直径为100μm~500μm的细丝，所述压电聚合物的压电常数为10pC/N~32pC/N；
 - 5 (2) 将所述细丝在120℃~150℃下退火处理1.5h~3h，然后进行电晕极化处理得到所述牙刷丝，所述电晕极化处理的电压为10kV~50kV、极头与样品间距离为10mm~50mm、极化温度为25℃~50℃、时间为10min~60min；或者
 - (2') 将所述细丝进行电晕极化处理，然后在120℃~150℃下退火处理1.5h~3h得到所述牙刷丝，所述电晕极化处理的电压为10kV~50kV、极头与样品间距离为10mm~50mm、
 - 10 极化温度为25℃~50℃、时间为10min~60min。
2. 根据权利要求1所述的制备方法，其中，

所述退火处理的温度为120℃~140℃、时间为2h~3h；

所述电晕极化处理的电压为20kV~50kV、距离为20mm~50mm、温度为25℃~50℃、时间为10min~40min。
- 15 3. 根据权利要求1或2所述的制备方法，其中，所述压电聚合物选自聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物或聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物中的至少一种。
4. 一种根据权利要求1至3中任一项所述的制备方法制得的牙刷丝。
5. 根据权利要求4所述的牙刷丝，其在外力作用下产生的电压为0.6V~1.5V。
6. 根据权利要求4所述的牙刷丝，其单丝弯曲恢复率为60%~80%。
- 20 7. 根据权利要求4所述的牙刷丝，其抑菌率为45%~80%。
8. 根据权利要求4所述的牙刷丝，其在静置状态下的压电常数大于或等于0.4pC/N。
9. 一种牙刷，其包括权利要求4至8中任一项所述的牙刷丝。