

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.06.008

车用聚丙烯抗菌材料研制

吴国峰,雷亮,俞飞

(金发科技股份有限公司企业技术中心,塑料改性与加工国家工程实验室,广州 510663)

摘要:以聚丙烯(PP)、聚烯烃弹性体(POE)、滑石粉、银离子抗菌剂为原料,制备了抗菌 PP 材料。考察了材料组分 POE、滑石粉、抗菌剂含量对 PP 材料力学性能和抗菌性能的影响。结果表明,随着抗菌剂含量的增加,PP 的力学性能变化不大,抗菌性能逐渐提高。与不加抗菌剂相比,添加 0.4 份抗菌剂的 PP 材料的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性能值分别从 5.7 和 5.5 提高到 6.8 和 6.6。随着 POE 含量的增加,PP 材料的拉伸和弯曲强度降低,缺口冲击强度提高,抗菌性能逐渐提高。与不加 POE 的材料相比,当 POE 含量为 20 份时,金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性能值分别从 6.1 和 6.0 提高到 6.8 和 6.6。随着滑石粉含量的增加,PP 材料的弯曲弹性模量提高,缺口冲击强度和抗菌性能降低。与不加滑石粉的材料相比,当滑石粉含量为 20 份时,金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性能值分别从 7.3 和 7.2 下降到 6.8 和 6.6。这说明提高抗菌剂和 POE 含量、降低滑石粉含量有利于提高抗菌效果。PP 抗菌材料 150℃热氧老化 400 h 后仍具有优异的抗菌性能,可应用在汽车门板、手套箱、门槛饰板等汽车内饰零件。

关键词:抗菌性能;抗菌剂;力学性能;聚丙烯

中图分类号: TQ325.14, TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)06-0044-05

Preparation of Antibacterial Automotive Polypropylene Materials

Wu Guofeng, Lei Liang, Yu Fei

(National-certified Enterprise Technology Center, Kingfa Science and Technology Co., Ltd.,

National Engineering Laboratory for Plastic Modification and Processing, Guangzhou 510663, China)

Abstract : The antibacterial polypropylene (PP) material was prepared from PP, polyolefin elastomer (POE), talc and silver ion antibacterial agent. The effects of POE, talc powder and antibacterial agent content on mechanical properties and antibacterial properties of PP materials were investigated. The results show that with the increase of antibacterial agent content, the mechanical properties of the material do not change much, but the antibacterial properties gradually improve. Compared with no antibacterial agent, the antibacterial performance values of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* of PP material with 0.4 parts of antibacterial agent increase from 5.7 and 5.5 to 6.8 and 6.6, respectively. With the increase of POE content, the bending strength of PP material decreases, the impact strength increases, and the antibacterial performance gradually improves. Compared with the materials without POE, when the POE content is 20 parts, the antibacterial performance values of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* increase from 6.1 and 6.0 to 6.8 and 6.6, respectively. With the increase of talc content, the bending modulus of PP material increases, while the impact strength and antibacterial property decrease. Compared with PP materials without talcum powder, when the talcum powder content is 20 parts, the antimicrobial performance values of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* decrease from 7.3 and 7.2 to 6.8 and 6.6, respectively. The results indicate that increasing the content of antibacterial agent and POE and decreasing the content of talc are beneficial to improve the antibacterial effect. Antibacterial PP materials still have excellent antibacterial properties after thermal oxygen aging at 150℃ for 400 h, and can be used in car door panels, glove boxes, threshold panels and other automotive interior parts.

Keywords : antibacterial property ; antibacterial agent ; mechanical property ; polypropylene

通信作者: 吴国峰,高级工程师,主要研究方向为汽车聚丙烯材料开发及应用

收稿日期: 2022-04-06

引用格式: 吴国峰,雷亮,俞飞. 车用聚丙烯抗菌材料研制 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(6):44-48.

Wu Guofeng, Lei Liang, Yu Fei. Preparation of antibacterial automotive polypropylene materials[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6):44-48.

聚丙烯 (PP) 具有来源广、密度低、力学性能优异、耐疲劳屈服、价格便宜等优点,被广泛应用于汽车内饰零部件上,如仪表板、门板、立柱等^[1-6]。随着汽车行业的发展,汽车内部环境的健康与否越来越受到消费者的重视,特别是共享出行的发展,越来越多的人会通过汽车内饰间接接触到其他人。结合 2020 年~2021 年新冠病毒疫情的影响,越来越多的主机厂提出了车用 PP 抗菌材料的开发和应用需求。学术界和产业界对 PP 的抗菌性应用进行了相关的应用研究^[7-9]。在塑料中添加抗菌剂是提高塑料抗菌性能的有效措施,进而扩大 PP 材料的应用领域。抗菌 PP 是一种非常重要的抗菌塑料。抗菌家电外壳、抗菌马桶盖、抗菌洗衣机内桶、抗菌日用品等都是抗菌 PP 材料制成的。

抗菌塑料是指在塑料中添加抗菌剂,使塑料制品本身具有抗菌性,在一定时间内将沾在塑料上的细菌杀死或抑制其增殖^[10]。抗菌剂是使细菌、真菌等微生物不能发育,或能抑制他们生长的物质^[11]。这些微生物包括细菌、真菌、酵母菌、藻类以及病毒等。目前,抗菌剂主要有银锌无机抗菌剂和季铵盐类、吡啶类、双胍类等有机抗菌剂^[12-13]。有机抗菌剂杀菌效率高、抗菌范围广,但存在易水解、耐热性差等不足。无机抗菌剂安全性高、耐热性好、耐久性好的优点,适合塑料加工工艺,被广泛用于抗菌塑料中,同时也存在杀菌速度慢、价格高的缺点^[14-16]。

银类抗菌剂抗菌效率高、安全性高、耐热耐久性好。汽车 PP 材料常添加滑石粉进行增强,添加乙烯-辛烯共聚物 (POE) 进行增韧,制得的 PP 材料具有刚韧平衡的特点。笔者采用银类抗菌剂,以 PP、POE 和滑石粉为原料,制备抗菌 PP 材料,并进行抗菌性能及力学性能研究。

PP 的抗菌性能已有一些研究,主要集中在抗菌剂的选择、抗菌剂的改性、材料组分对抗菌性能的影响。笔者重点针对车用 PP 材料的实际应用考虑,考察抗菌剂、POE 和滑石粉含量对抗菌性能的影响,制备满足汽车使用要求的车用抗菌 PP 材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 熔体流动速率 (MFR)=60 g/10 min, 中海壳牌石油化工有限公司;

POE: MFR=1.2 g/10 min, 陶氏化学公司;

滑石粉: 3 000 目 (5 μm), 辽宁海城添源化工有限公司;

银离子抗菌剂: 日本石塚硝子株式会社;

抗氧剂: 1010 和 168, 山东省临沂市三丰化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

挤出机: ZE25A*40DUTXI 型, 德国 Krauss Maffei 公司;

注塑机: BS80 型, 广州博创机械有限公司;

密度计: XS104 型, 瑞士梅特勒-托利多公司;

MFR 仪: BMF-003 型, 德国 Zwick 公司;

拉力机: Instron 4465 型, 美国 Instron 公司;

冲击试验机: HIT5.5P 型, 德国 Zwick 公司。

1.3 制备过程

(1) 样料制备。

实验设计方案见表 1, 根据表 1 取对应原材料及配比混匀后, 通过双螺杆挤出机熔融共混挤出, 冷却, 切粒后得到抗菌 PP 材料, 从料筒到挤出口模温度设置为: 190, 200, 210, 210, 210, 210, 210, 210, 200, 200℃。

表 1 材料配方组成

组分	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]
PP	59.6	59.4	59.3	59.2	59.1	79.2	69.2	59.2	79.2	79.2	79.2
POE	20	20	20	20	20	0	10	30	20	20	20
滑石粉	20	20	20	20	20	20	20	20	0	10	30
抗菌剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
1010	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
168	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
抗菌剂	0	0.2	0.3	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

(2) 样条制备。

将制得的抗菌 PP 材料在 200℃ 温度下, 按注塑工艺 (注塑压力 4 MPa, 注塑速度 40 r/min, 射出时间 5 s, 保压时间 15 s, 冷却时间 10 s) 注塑成 50 mm×50 mm×2 mm 方板用于抗菌测试, 注塑成 ISO 拉伸、弯曲和冲击样条用于力学性能测试。

1.4 性能测试与表征

拉伸性能: 按 ISO 527-2012 进行测试, 样条尺寸为 165 mm×10 mm×4 mm;

弯曲性能: 按 ISO 178-2010 进行测试, 样条尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm;

悬臂梁缺口冲击强度: 按 ISO 180-2000 进行测试, 样条尺寸为 80 mm×8 mm×4 mm, A 型缺口;

密度: 按 ISO 1183-2012 进行测试;

MFR: 按 ISO 1133-2011 进行测试, 测试条件为 230℃, 2.16 kg。

抗菌性能: 按 GB/T 31402-2015 进行测试, 测

试菌种为金黄色葡萄球菌和大肠杆菌(即大肠埃希氏菌)。其中抗菌率 $>99.9\%$ 定义为抗菌材料,GB/T 31402-2015 中的抗菌性能值(R 值)可做抗菌能力的相对比较,通常 R 值越大,抗菌效果越好:

$$R=(U_t-U_0)-(A_t-U_0)=U_t-A_t \quad (1)$$

U_0 为未经抗菌处理试样接种后即时菌数的对数平均值, CFU/cm^2 ; U_t 为未经抗菌处理试样接种后 24 h 的菌数的对数平均值, CFU/cm^2 ; A_t 为经抗菌处理试样接种后 24 h 的菌数的对数平均值, CFU/cm^2 。

该标准下未明确定义抗菌率的计算,抗菌率参照 GB/T 21510-2008 定义为 $(B-C)/C$ 所得,其中: B 为未经抗菌处理试样接种后 24 h 后的菌落的平均值(CFU/cm^2), C 为经抗菌处理试样接种后 24 h 的菌数的平均值(CFU/cm^2)。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

抗菌 PP 材料组分抗菌剂、POE 和滑石粉含量对抗菌 PP 材料力学性能的影响见表 2。由表 2 可知,随着抗菌剂含量的增加(1[#]~5[#]试样),材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和密度轻微增大,断裂伸长率、悬臂梁缺口冲击强度和 MFR 均轻微降低。这是因为银离子抗菌剂其成分为透明网状结构的玻璃载体和银离子,玻璃载体可认为是一种填料,其含量的增加会起到增强和增刚的作用,使得材料的拉伸、弯曲强度和弯曲弹性模量增大。但同时,由于玻璃载体为无机物,与 PP 相容性较差,形成缺陷点,导致材料的断裂伸长率和缺口冲击强度降低。总的来说,添加少量抗菌剂对 PP 材料的注塑成型性和力学性能影响不大。

随着 POE 含量的增加(6[#]~8[#]试样),PP 材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和 MFR 逐渐降低,密度轻微降低,断裂伸长率和悬臂梁缺口冲击强度逐渐增大。这是因为 POE 为弹性体增韧剂,其含量的增加会提高材料的韧性,使得材料的断裂伸长率和缺口冲击强度增大,材料的拉伸和弯曲强度降低。与不含 POE 的材料相比,当 POE 含量为 20 份时,缺口冲击强度从 3.2 kJ/m^2 提高到 39.6 kJ/m^2 。同时,由于弹性体的 MFR 比 PP 树脂低很多,其含量增加会明显降低材料的流动性,导致 PP 材料 MFR 明显降低。

随着滑石粉含量的增加(9[#]~11[#]试样),PP 材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和密度逐

渐增大,断裂伸长率、悬臂梁缺口冲击强度和 MFR 逐渐降低。与不含滑石粉的材料相比,当滑石粉含量为 20 份时,弯曲弹性模量从 983 MPa 提高到 1962 MPa(4[#]试样)。这是因为滑石粉为无机矿物,滑石粉可以对材料进行增强和增刚,但会降低材料的韧性,并且也会使得材料的黏度增大,降低了材料的流动性。

表 2 抗菌 PP 材料力学性能

试样 编号	拉伸强 度 /MPa	断裂伸 长率 /%	弯曲强 度 /MPa	弯曲弹 性模量 / MPa	MFR/ [g·(10min ⁻¹)]	悬臂梁 缺口冲 击强度 / (kJ·m ⁻²)
1 [#]	18.1	91	27.0	1956	15.7	40
2 [#]	18.2	90	27.2	1957	15.6	39.8
3 [#]	18.4	87	27.4	1960	15.5	39.7
4 [#]	18.6	83	27.5	1962	15.4	39.6
5 [#]	18.7	78	27.7	1965	15.2	39.1
6 [#]	35.3	14	47.8	2958	50.4	3.2
7 [#]	26.7	49	36.1	2416	33.8	12.4
8 [#]	15.2	156	21.3	1512	9.8	50.7
9 [#]	15.7	189	23.3	983	17.4	42.7
10 [#]	17.2	103	26.1	2416	16.8	41.2
11 [#]	19.7	67	29.7	2728	12.9	32.8

2.2 抗菌性能

选用大肠杆菌和金黄色葡萄球菌测试,考察了抗菌剂含量、POE 含量和滑石粉含量对抗菌效果的影响,抗菌率结果见表 3。由表 3 可知,不添加抗菌剂时,PP 材料的金黄色葡萄球菌抗菌率仅为 92%,大肠杆菌抗菌率为 91%,满足不了抗菌要求。添加 0.2 份抗菌剂后,材料抗菌率大于 99.9%,抗菌率高。随着抗菌剂含量的增加,抗菌率均大于 99.9%,说明 0.2 份的抗菌剂即可达到较高的抗菌率。当抗菌剂为 0.4 份时,无论 POE 和滑石粉含量的增减,材料的抗菌率仍大于 99.9%,抗菌率较高且变化不大。

表 3 不同配方组成的 PP 材料抗菌率 %

菌种	1 [#]	2 [#] ~11 [#]
金黄色葡萄球菌	92	>99.9
大肠杆菌	91	>99.9

抗菌剂含量 ≥ 0.2 份时,PP 材料的抗菌率均大于 99.9%,无法区分抗菌效果,因此进一步通过抗菌性能 R 值来对比抗菌效果。抗菌性能 R 值越大,说明抗菌性能越好。抗菌剂含量对抗菌性能 R 值的影响如图 1 所示。由图 1 可知,随着抗菌剂含量增加, R 值先明显增大,然后轻微增大,说明抗菌性能先显著提高,然后缓慢提高,趋于稳定。与不加抗菌剂的材料相比,添加 0.4 份抗菌剂的 PP 材料的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性能 R 值分别从 5.7

和 5.5 提高到 6.8 和 6.6,说明添加抗菌剂后,PP 材料的抗菌效果明显提高。这是因为抗菌剂含量增加,抗菌剂从材料内部向表面迁移更多,进而 PP 材料表面有更多的银离子,抗菌性能提高,但银离子含量达到饱和时,抗菌性能趋于稳定。

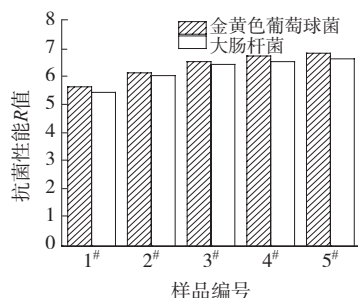


图1 抗菌剂含量不同时 PP 材料抗菌性能 R 值

POE 含量对抗菌性能 R 值的影响如图 2 所示。由图 2 可知,随着 POE 含量增加, R 值先明显增大,然后轻微增大,说明抗菌性能先显著提高,然后缓慢提高,趋于稳定。这是因为 POE 含量增加,材料中非晶区增多,银离子经非晶区从材料内部向表面迁移更多,进而材料表面有更多的银离子,抗菌性能提高。当银离子含量达到饱和时,抗菌性能趋于稳定。与不加 POE 的材料 (6# 试样) 相比,当 POE 含量为 20 份时,金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性能 R 值分别从 6.1 和 6.0 提高到 6.8 和 6.6。

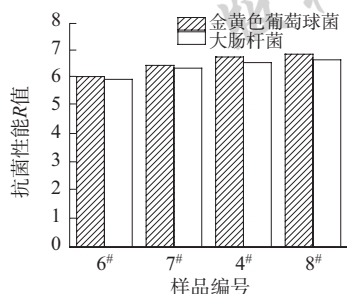


图2 POE 含量不同时抗菌 PP 材料抗菌性能 R 值

滑石粉含量对抗菌性能 R 值的影响如图 3 所示。由图 3 可知,随着滑石粉含量的增加, R 值先明显变小,然后缓慢变小,说明抗菌性能先显著降低,然后缓慢降低,趋于稳定。这是因为滑石粉为片状的二维结构,起到一定的阻隔作用。随着滑石粉含量增加,对银离子的迁出阻碍作用更大,导致银离子向表面迁移更少,抗菌性能下降。与不加滑石粉的 PP 材料相比,当滑石粉含量为 20 份时,金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性能 R 值分别从 7.3 和 7.2 下降到 6.8 和 6.6。

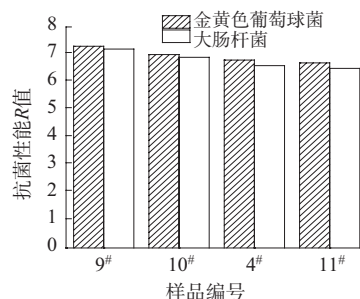


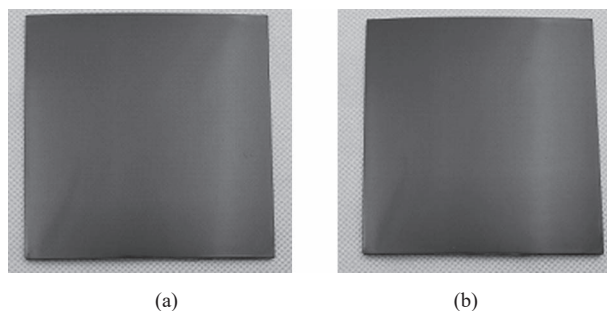
图3 滑石粉含量不同时抗菌 PP 材料抗菌性能 R 值

2.3 热氧老化对抗菌性能的影响

汽车材料通常要求 150℃热老化 400 h,因此,对添加了 0.4 份抗菌剂的 4# 样品考察了 150℃热老化对抗菌性能的影响,见表 4。由表 4 可知,银离子抗菌剂耐温性较好,耐持久性高,添加到 PP 材料中,进行 150℃的热氧老化 400 h 后,PP 材料的抗菌率 > 99.9%,仍具有很高的抗菌率,抗菌性能稳定。老化前后样板外观如图 4 所示。由图 4 可知,样板老化前后外观变化不大,可满足汽车材料的应用。

表4 150℃热老化对 4# 样品抗菌性能的影响

老化时间/h	大肠杆菌 R 值	抗菌率/%	金黄色葡萄球菌 R 值	抗菌率/%
0	6.6	> 99.9	6.8	> 99.9
400	6.5	> 99.9	6.7	> 99.9



a—老化前; b—老化后

图4 4# 样品老化前后样板外观

3 结论

以 PP、POE、滑石粉和抗菌剂为原料,制备了抗菌 PP 材料,考察了抗菌剂、POE 和滑石粉含量对 PP 材料力学性能、抗菌性能的影响及热氧老化对 PP 材料抗菌性能的影响。结果表明,随着抗菌剂含量的增加,PP 材料的拉伸强度和弯曲弹性模量轻微增大,断裂伸长率、悬臂梁缺口冲击强度和 MFR 均轻微降低,抗菌性能逐渐提高。随着 POE 含量的增加,PP 材料的刚性降低,韧性提高,抗菌性能逐渐提高。随着滑石粉含量的增加,PP 材料的刚性提高,韧性降低,抗菌性能也降低。抗菌材料热稳定性优异,热氧老化后的抗菌效率大于 99.9%,仍具有优异

的抗菌性能。添加 0.4 份抗菌剂制备的 PP 材料可应用在汽车内饰门板、手套箱、门槛饰板等零件上。

参考文献

- [1] 李伟,何海龙,吴国峰,等.增韧剂含量和黏度对聚丙烯复合材料光泽度的影响[J].塑料工业,2018,46(4):33-36.
Li Wei, He Hailong, Wu Guofeng, et al. Effect of the content and the melt viscosity of toughening agent on the gloss of PP composites[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(4):33-36.
- [2] 俞飞,陈嘉杰,李振华,等.汽车内饰用聚丙烯复合材料的制备及性能[J].工程塑料应用,2019,47(12):37-42.
Yu Fei, Chen Jiajie, Li Zhenhua, et al. Preparation and properties of polypropylene composites for automotive interiors[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12):37-42.
- [3] Zhang K, Jiang L, Luo P, et al. Effect of melt flow on morphology and linear thermal expansion of injection-molded ethylenepropylene-diene terpolymer/isotactic polypropylene blends[J]. Polymer International, 2015, 64(9):1 225-1 234.
- [4] Wang Xin, Yuan Hongyue, Pan Yamin, et al. Creep behavior and mechanical properties of isotactic polypropylene composites via twice melt injection molding[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2019, 2(3):102-109.
- [5] 王道娟,李伟,陈嘉杰,等.弹性体含量对增强聚丙烯材料力学性能的影响[J].工程塑料应用,2020,48(11):121-128, 146.
Wang Daojuan, Li Wei, Chen Jiajie, et al. Research on the effect of elastomer content on mechanical properties of reinforced polypropylene materials[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11):121-128, 146.
- [6] 吴亦建,雷亮,杨波,等.聚丙烯共混物脆韧转变的新方法探索[J].塑料工业,2019,47(2):112-116.
Wu Yijian, Lei Liang, Yang Bo, et al. New methods to achieve the brittle-ductile transition of polypropylene blends[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(2):112-116.
- [7] 王晶,谢诗琪,牛慧.抗菌聚丙烯的制备及其抗菌性能[J].合成树脂及塑料,2021,38(2):1-5.
Wang Jin, Xie Shiqi, Niu Hui. Preparation and antibacterial properties of antibacterial polypropylene[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2021, 38(2):1-5.
- [8] 赵丽萍.抗菌剂对滑石粉填充聚丙烯材料基础性能与散发特性的影响[J].上海塑料,2021,49(3):26-31.
Zhao Liping. Effect of antimicrobial on basic properties and emission of talcum filled polypropylene[J]. Shanghai Plastics, 2021, 49(3):26-31.
- [9] 樊卫华,李文,张悦,等.偶联剂对 PP/nano-TiO₂ 纳米复合抗菌材料性能的影响[J].工程塑料应用,2018,46(9):122-130.
Fan Weihua, Li Wen, Zhang Yue, et al. Effect of coupling agent on properties of PP/nano-TiO₂ antibacterial composite materials[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(9):122-130.
- [10] 董海东,李开元.抗菌材料配方选择及其在塑料中的应用[J].塑料科技,2014,42(2):69-72.
Dong Haidong, Li Kaiyuan. Formulation selection of antibacterial material and its application in plastics[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(2):69-72.
- [11] 孙书静.抗菌剂及抗菌塑料概述[J].塑料制造,2015(11):61-63.
Sun Shujing. Vervue of antibacterial agents and antibacterial plastics[J]. Plastics Manufacture, 2015(11):61-63.
- [12] 姜小安.抗菌聚丙烯制备及性能[J].工程塑料应用,2021,49(6):53-57.
Lou Xiaolan. Preparation and property of antibacterial polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6):53-57.
- [13] 段然,吉虎,孙跃文,等.抗菌聚合物的研究进展[J].工程塑料应用,2016,44(6):128-131.
Duan Ran, Ji Hu, Sun Yuewen, et al. Research process in antibacterial polymers[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(6):128-131.
- [14] Du Youmei, Ma Dequan, Mao Jie, et al. Improving the antistatic and antibacterial properties of polypropylene via tetrapod-shaped ZnO@Ag particles[J]. Polymer Testing, 2021, 101:1-9.
- [15] Chen Jixi, Fan Liangbiao, Yang Chaolong, et al. Facile synthesis of Ag nanoparticles-loaded chitosan antibacterial nanocomposite and its application in polypropylene[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 161(15):1 286-1 295.
- [16] Wu J J, Lee G J, Chen Y S, et al. The synthesis of nano-silver/polypropylene plastics for antibacterial application[J]. Current Applied Physics, 2012, 12(2):89-95.