

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.06.010

抗菌聚丙烯制备及性能

娄小安

(上海日之升科技有限公司,上海 201109)

摘要: 将银系、锌系及有机高分子类抗菌剂分别与聚丙烯 (PP) 通过双螺杆挤出机制备抗菌材料,研究了不同类型抗菌剂对 PP 性能的影响,并对比抗菌材料的抗菌活性、高温抗黄变效果及时效性等做了评估。结果表明,银系、锌系及有机高分子类抗菌剂对材料力学性能影响很小,在抗菌效率上,有机抗菌剂优于银系抗菌剂和锌系抗菌剂,但是高温抗黄变性上有机抗菌剂明显差于银系和锌系抗菌剂,综合来看,银系抗菌剂 JDGKP-003 抗菌活性及抗黄变性整体表现最佳。随着抗菌剂含量增加,PP 材料的抗菌活性逐渐提高并趋于平稳;PP 抗菌材料具有时效性,且与环境有关,放置时间越久材料抗菌效果越差。

关键词: 聚丙烯;抗菌;黄变

中图分类号: TQ325.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)06-0053-05

Preparation and Property of Antibacterial Polypropylene

Lou Xiaohan

(Shanghai Sunny Technology Co., Ltd., Shanghai 201109, China)

Abstract : The silver, zinc and organic polymer antibacterial agents were blended with polypropylene (PP) respectively by twin-screw extruder to prepare antibacterial PP materials. The effects of different types of antimicrobial agents on the properties of PP were studied, and the effect of antimicrobial activity, anti-yellowing at high temperature and timeliness of the antimicrobial materials were evaluated. The results show that the addition of silver, zinc and organic polymer antibacterial agents has little effect on the mechanical properties of the material. In terms of antibacterial efficiency, the effect of organic antibacterial agents is better than that of silver antibacterial agents and zinc antibacterial agents, but high temperature resistance organic antibacterial agents are obviously inferior to silver-based and zinc-based antibacterial agents in terms of yellowing properties. In general, silver JDGKP 003 antibacterial agent shows the best antibacterial activity and anti-xanthosis. With the increase of antimicrobial agent content, the antimicrobial activity of PP material gradually increases and tends to be stable. PP antimicrobial materials have timeliness and are related to the environment. The longer the material is placed, the worse the antimicrobial effect will be.

Keywords : polypropylene ; antibacterial ; yellowing

随着人们对生活质量要求的提高,健康问题越来越受到重视。生活中人们不可避免地要接触各种有害的细菌、真菌、病毒等微生物,全世界每年死亡人中大约有 1 700 万人是因细菌感染引起的^[1-3]。这些微生物的传播和蔓延都严重威胁着人们的生命健康,尤其是当新冠疫情席卷全球后,越来越多的人开始重视细菌病毒所带来的健康问题。聚丙烯 (PP) 作为一种通用塑料,具有优异的力学性能且成本低,被广泛应用于汽车零部件、家电、玩具、厨房电

器、医疗等领域,这些制品经常与人体皮肤接触,制品表面往往会附着有大量细菌,这些有害细菌会不断传播转移,威胁接触过的人们健康,而在塑料中添加抗菌剂是提高塑料抗菌性能的有效措施,目前已成为疫情后的一大研究热点^[4]。因此通过抗菌剂提高 PP 的抗菌性能,可以扩大材料的应用范围,弥补材料的不足。

目前抗菌剂主要种类有银锌类无机抗菌剂、有机抗菌剂、天然抗菌剂,其中银锌类抗菌剂具有抗菌

通信作者: 娄小安,工程师,主要研究方向为高分子新材料改性

收稿日期: 2021-03-11

引用格式: 娄小安. 抗菌聚丙烯制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(6): 53-57.

Lou Xiaohan. Preparation and property of antibacterial polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6): 53-57.

效率高、安全性高的特点;有机抗菌剂具有抗菌效率高、毒性高的特点;天然抗菌剂抗菌效率低,耐高温性较差。

笔者重点研究了有机抗菌剂、银系抗菌剂与锌系抗菌剂对 PP 性能的影响,并研究了不同抗菌剂的抗菌时效性、高温耐黄变性及耐水性,最终制备了具有优异抗菌性能的 PP 材料,为进一步的工业化应用提供参考^[5-7]。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: 1080, 台塑工业(宁波)有限公司;

含氮杂环复配物耐高温有机抗菌剂: AM117, 广州申悦贸易有限公司;

杂环类化合物耐高温有机抗菌剂: RHA-M-5, 上海润河纳米材料科技有限公司;

立方型磷酸锆载银抗菌剂: JDGKP-003, 晋大纳米科技(厦门)有限公司;

层状磷酸锆载银抗菌剂: AM001CM, 广州申悦贸易有限公司;

氧化锌化合物抗菌剂: JDGQP-004, 晋大纳米科技(厦门)有限公司;

玻璃载锌离子抗菌剂: B210, 上海朗亿功能材料有限公司。

1.2 设备及仪器

双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 南京诚盟化工机械有限公司有限公司;

注塑机: HTF80X1 型, 宁波海天股份有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: 东莞市徽创塑胶机械有限公司;

数显恒温水浴箱: HH-6 型, 江苏普锐斯仪器有限公司;

拉力试验机: Z010 型, 德国 Zwick 公司;

摆锤式冲击试验机: HIT25P 型, 德国 Zwick 公司。

1.3 试样制备

首先将 PP 原料及抗菌剂按照配方在高速混合机中混合 30 min。将上述混合均匀的材料在双螺杆挤出机上熔融挤出, 挤出温度设置为 220℃, 喂料电机频率 12 Hz, 螺杆转速为 400 r/min, 挤出后的粒子经过水冷, 切粒, 然后在 60℃烘箱中干燥 2 h 后用注塑机注塑成标准样, 注塑温度为 210℃。

1.4 测试与表征

力学性能: 拉伸强度按 ISO 527-1 / 2-2012 测

试; 弯曲性能按 ISO 178-2019 测试; 缺口冲击强度按 ISO 179-1-2010 测试。

抗菌性能按 ISO 22196-2011 测试, 数据由上海 SGS 提供, 其中抗菌活性 R 按式 (1) 计算^[8]。一般活性值 $R \geq 2$ 表示材料具有较强的抗菌效果, 抗菌率大于 99%。

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

式中: U_t ——未处理样品 24 h 后菌落数平均对数值;

A_t ——处理样品 24 h 后菌落数平均对数值。

耐水性: 将注塑好的样条放入干净的烧杯中, 并注入去离子水至浸没样条, 将上述烧杯放入 55℃ 恒温水浴箱中, 经过水浴后的样条擦拭表面, 在 23℃, 50% 湿度下静置 24 h 再测试其抗菌性能。

抗菌时效性: 将注塑后的样条在 23℃, 50% 湿度下静置 1~6 月后再测试其抗菌性能。

2 结果与讨论

2.1 不同抗菌剂对 PP 抗菌性能的影响

为了对比六种抗菌剂在相同含量下对 PP 材料抗菌性能的影响, 按照表 1 配方制作样品, 其抗菌活性及力学性能测试结果见表 2、表 3, 图 1 为不同样品的照片。

表 1 采用不同抗菌剂时 PP 材料的质量配方 份

材料	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
PP 1080	100	100	100	100	100	100	100
AM117	0.8						
RHA-M-5		0.8					
JDGKP-003			0.8				
AM001CM				0.8			
JDGQP-004					0.8		
B210						0.8	

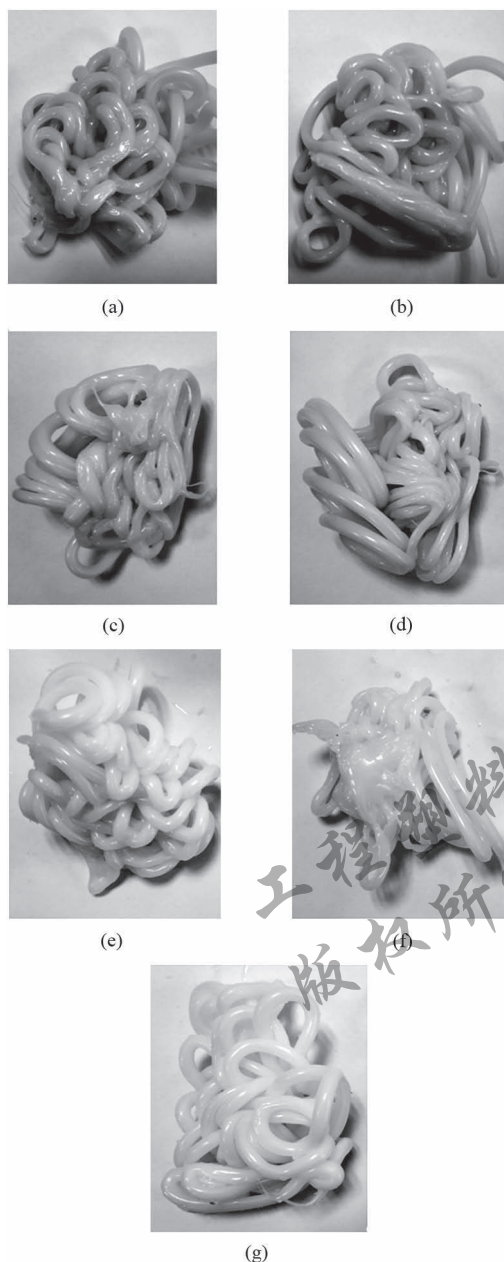
表 2 抗菌 PP 材料的抗菌活性

细菌种类	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
大肠杆菌	5.5	5.6	4.8	4.0	1.5	1.3	0
金黄色葡萄球菌	5.2	5.3	4.7	3.8	1.4	1.2	0

表 3 抗菌 PP 材料的力学性能

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
拉伸强度 / MPa	24.3	24.5	24.6	24.5	24.6	24.4	24.6
弯曲强度 / MPa	26.2	26.3	26.4	26.5	26.3	26.6	26.2
弯曲弹性模量 / MPa	1 045.3	1 026.8	1 038.6	1 042.8	1 039.1	1 041.3	1 034.9
缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	10.4	10.6	10.5	10.4	10.5	10.6	10.7

从表 2 可以看出, 纯 PP 材料没有任何抗菌效果, 当抗菌剂的添加量均为 0.8 份时, 有机类抗菌剂和银系抗菌剂具有优异的抗菌效果, 且有机类抗菌剂整体抗菌效率优于银系抗菌剂。有机类抗菌剂抗菌最好的是 RHA-M-5, 对大肠杆菌和金黄色葡



a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]; e—5[#]; f—6[#]; g—7[#]

图1 抗菌PP材料照片

萄球菌抗菌活性可以分别达到 5.6 与 5.3,但是从图 1a、图 1b 来看,有机类抗菌剂在高温挤出后颜色出现较明显的变黄,这是因为有机类大多为农药中间体,耐温性较差,毒性强。银系抗菌剂的抗菌效率优于锌系,这是因为银离子的抗菌活性强于锌离子。从材料颜色来看,银系和锌系抗菌材料明显好于有机类抗菌剂,是因为银系和锌系抗菌剂是无机类抗菌剂,耐温性远远高于有机类抗菌剂。但是银系抗菌产品呈现极轻微发黄,锌系抗菌产品则没有肉眼

可见变化,这是因为一价银离子在光、热、水的作用下会变成黄色或褐色的零价银^[9-12]。银系抗菌剂抗菌效率最优的是 JDGKP-003,其大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抗菌活性可以分别达到 4.8 与 4.7。从表 3 力学性能测试结果来看,不同类别抗菌剂对材料的力学性能几乎没有影响。

2.2 抗菌剂含量对聚丙烯抗菌性能的影响

综合上述抗菌剂抗菌活性及耐温性,银系抗菌剂 JDGKP-003 效果最佳。因此按照表 4 配方制作样品,研究不同含量 JDGKP-003 对 PP 材料抗菌性能的影响,测试结果见表 5。

表 4 不同 JDGKP-003 含量抗菌 PP 材料的配方

材料	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]	13 [#]
PP 1080	100	100	100	100	100	100
JDGKP-003	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1

表 5 不同 JDGKP-003 含量抗菌 PP 材料的抗菌活性

细菌种类	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]	13 [#]
大肠杆菌	0	1.2	1.8	4.3	4.8	5.1
金黄色葡萄球菌	0	1.1	1.8	4.2	4.7	5.0

从表 5 可知,随着 JDGKP-003 含量增加,PP 材料的抗菌活性越来越高,在含量为 1 份时,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性分别达到 5.1 和 5.0,说明添加抗菌剂越多,PP 材料的抗菌效果越好。从表 5 还可看出,相同含量下 JDGKP-003 对大肠杆菌的抑制作用要高于对金黄色葡萄球菌的抑制作用,这可能与两种细菌的生理结构及最低抑菌浓度的差异有关^[13]。

2.3 水浴对抗菌 PP 材料的抗菌性能的影响

由于 PP 材料经常应用于防水材料及可能接触到水的物件中,考虑到实际应用,考察了抗菌 PP 材料经水浴之后的抗菌效果,实验样品选择配方 12[#],结果见表 6。

表 6 不同水浴时间下抗菌 PP 材料的抗菌活性

细菌种类	水浴时间 / d					
	0	10	20	30	40	50
大肠杆菌	4.8	4.8	4.7	4.6	4.4	4.2
金黄色葡萄球菌	4.7	4.7	4.7	4.6	4.3	4.2

从表 6 可以看出,随着水浴时间增加,PP 材料的抗菌性能变差。当水浴时间为 50 d 时,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制程度均降到了 4.2,这是因为当材料处于液体环境中时,材料内部的抗菌剂会因为水分的渗透而逐渐从材料中溶出,抗菌剂本身被消耗,抗菌效果逐渐下降直到完全失效^[14]。

2.4 不同抗菌剂的抗菌时效性

抗菌时效性是指抗菌材料能保持具有较强抗

菌效果的时间,通常抗菌剂具有快速杀菌抗菌效果,但是随着存放环境、使用环境、使用时间呈现不同的抗菌效果。考察了 12[#] 样品在常温放置下抗菌活性的变化情况,结果见表 7。

表 7 不同放置时间下抗菌 PP 的抗菌活性

细菌种类	放置时间 / 月						
	0	1	2	3	4	5	6
大肠杆菌	4.8	4.8	4.8	4.6	4.6	4.5	4.5
金黄色葡萄球菌	4.7	4.7	4.7	4.6	4.6	4.5	4.5

从表 7 可以看出,随着材料放置时间增加,抗菌活性一开始先保持不变,在常温下放置 3 个月后,材料的抗菌活性开始下降,并且随着时间的增加,抗菌活性逐渐下降,当到 6 个月时,材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性均降到 4.5,但依然保持了很好的抗菌活性。这是因为在没有菌落存在的情况下材料表面银离子浓度会逐渐趋于平稳,银离子的溶出量和消耗率会趋于缓慢变化,但是当环境中存在细菌生长时,溶出的银离子会在短时间内杀死细菌,同时本身消耗速率也会增加,但只要材料内部还有抗菌剂的银离子,杀菌作用就不会停,所以即使常温放置,材料的抗菌活性也会逐渐下降,且环境中含有的细菌越多,材料的抗菌效果保持得越差^[45]。

3 结论

(1) 采用的 6 种抗菌剂中,有机抗菌剂的抗菌活性优于银系抗菌剂优于锌系抗菌剂,高温抗黄变效果锌系抗菌剂优于银系抗菌剂优于有机抗菌剂。综合来看,银系 JDGKP-003 抗菌剂的抗菌活性及抗黄变性整体表现最佳。

(2) 添加抗菌剂对 PP 材料力学性能影响很小,可以忽略不计。

(3) 随着抗菌剂含量增加,PP 材料的抗菌活性逐渐提高并趋于平稳;PP 抗菌材料具有时效性,且与环境有关,放置时间越久材料抗菌效果越差。

参考文献

- [1] 师兰,郭金毓,哈日巴拉. 高分子抗菌材料发展现状与展望[J]. 内蒙古民族大学学报:自然科学版,2011,26(1):25-28.
Shi Lan, Guo Jinyu, Haribala. Development and prospect of polymeric antimicrobial materials[J]. Journal of Inner Mongolia University for Nationalities: Natural Science Edition, 2011, 26(1):25-28.
- [2] Petersen D G, Dahllof I, Nielsen L P. Effects of zinc pyrithione and copper pyrithione on microbial community function and structure in sediments[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004, 23(4):921-928.
- [3] 乐志文,凌新龙,岳新霞. 抗菌材料的研究现状及发展趋势[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2016, 33(2):58-65.
Le Zhiwen, Ling Xinlong, Yue Xinxia. Research status and development trend of antimicrobial materials[J]. Journal of Chengdu Textile College, 2016, 33(2):58-65.
- [4] Taheri S. Synthesis and antibacterial properties of a hybrid of silverpotata starch nanocapsules by miniemulsion polyaddition polymerization[J]. J Mater Chem B, 2014(2):1 838-1 845.
- [5] 何继辉,谭绍早,马文石,等. 聚丙烯/无机抗菌粒子复合材料的性能研究[J]. 塑料工业, 2003, 31(11):42-45.
He Jihui, Tan Shaozao, Ma Wenshi, et al. Study on property of PP / inorganic antibacterial particle composite[J]. China Plastics Industry, 2003, 31(11):42-45.
- [6] 高向华,魏丽乔,聚丙烯抗菌塑料的研制[J]. 山西化工, 2007, 27(6):9-11.
Gao Xianghua, Wei Liqiao. Preparation of polypropylene antibacterial plastics[J]. Shanxi Chemical Industry, 2007, 27(6):9-11.
- [7] 谭绍早. 聚丙烯抗菌塑料的制备及性能研究[J]. 中国塑料, 2005, 19(2):41-44.
Tan Shaozao. Study on preparation and properties of antibacterial polypropylene[J]. China Plastics, 2005, 19(2):41-44.
- [8] 黄灵阁,曹宏深,陈金周,等. 聚丙烯基抗菌塑料的制备与性能研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(5):38-40.
Huang Lingge, Cao Hongshen, Chen Jinzhou, et al. Study on synthesis and properties of antibacterial polypropylene plastics[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2008, 6(5):38-40.
- [9] 吴建东. 抗菌聚丙烯专用料的研制及应用[J]. 石油化工技术与经济, 2012, 28(6):31-34.
Wu Jiandong. Study on anti-bacterial PP material and its application[J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2012, 28(6):31-34.
- [10] 曹军,吴建东,沈锋明. 洗衣机用抗菌聚丙烯专用料的研制[J]. 石油化工技术与经济, 2009, 25(1):48-51.
Cao Jun, Wu Jiandong, Shen Fengming. Preparation of antibacterial PP material specialized for washing machine[J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2009, 25(1):48-51.
- [11] 王维清,冯启明,张宝述,等. 聚丙烯/斜发沸石基抗菌剂抗菌塑料的制备及其性能研究[J]. 中国塑料, 2006, 20(4):47-50.
Wang Weiqing, Feng Qiming, Zhang Baoshu, et al. Study on preparation and properties of polypropylene / copper-typed clinoptilolite antimicrobial agent based antimicrobial plastics[J]. China Plastics, 2006, 20(4):47-50.

- [12] 朱志红,王作辉. 纳米氧化锌的制备及抑菌性能的研究[J]. 化工技术与开发,2014,43(6):30-32.
- Zhu Zhihong, Wang Zuohui. Preparation of nanometer zinc oxide and its antibacterial performance research[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2014, 43(6):30-32.
- [13] 陆漓,梁俊,黄忠辉,等,纳米载银沸石抗菌剂的制备及其在抗菌塑料中的应用[J]. 塑料助剂,2007(1):27-30.
- Lu Li, Liang Jun, Huang Zhonghui, et al. Preparation of a silver carrying nano-sized zenlite antibacterial agent and its application in antibacterial plastic[J]. Plastics Additives, 2007(1):27-30.
- [14] Walsh P J. Carbon fibers[M]. New York:ASM International, 2001:35-41.
- [15] Marambio-Jones C, Hoek E M V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2010, 12(5):1 531-1 551.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性,要求技术新颖,论点明确,论据可靠,数据准确,文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,本刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名,学历或职称,主要研究方向)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以 200~300 字为宜,英文摘要可略详。关键词要求 3~8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,横纵坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将 *.opg, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少 16 篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列,中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过 3 人时可全部著录,超过 3 人时,只著录前 3 位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆杂志社网站 <http://www.epa1973.net>,点击“作者投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见,超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。