

PVC/季铵盐 - SiO_x 抗菌复合材料的制备及性能研究^{*}

汤 瑜^{1,2} 邱树毅^{1,2,3} 吴远根^{1,2} 倪南杰⁴ 陶维智⁴ 王 杰⁴

(1. 贵州省发酵工程与生物制药重点实验室, 贵阳 550003; 2. 贵州大学化工学院, 贵阳 550003;

3. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014; 4. 贵州省遵义碱厂, 遵义 563004)

摘要 利用自制的纳米抗菌 SiO_x 颗粒制备了 PVC/季铵盐(Q) - SiO_x 纳米抗菌复合材料, 研究了材料的抗菌效果、力学性能及抗菌长效性。结果表明, Q - SiO_x 质量分数为 1% 的材料抗菌率达到 90% 左右, 抗菌率高于相同含量的锌系抗菌材料; 与未添加 Q - SiO_x 的材料相比, 其拉伸强度和冲击强度分别提高了 66.3% 和 124.1%, 且均优于同条件下制备的金属离子型抗菌材料; 放置一年并加速老化后的材料基本保持了原有的抗菌性能。

关键词 抗菌塑料 季铵盐 纳米 SiO_x 复合材料

高分子季铵盐是有机阳离子抗菌剂的典型代表, 因其高效低毒的特点而广泛应用于纺织等行业。本课题组前期成功地高分子季铵盐与纳米 SiO_x 载体共价连接, 制备出非缓释型季铵盐 - SiO_x (以下简称 Q - SiO_x) 纳米抗菌颗粒^[1-4], 并制备了含 Q - SiO_x 抗菌颗粒的聚乙烯(PE)抗菌材料, 获得良好的抗菌效果^[3]。现笔者进一步将 Q - SiO_x 颗粒应用于聚氯乙烯(PVC)树脂, 制得 PVC/Q - SiO_x 抗菌材料, 并重点研究了抗菌与力学改性的协同作用效果。

1 实验部分

1.1 原材料

Q - SiO_x 纳米抗菌颗粒: 自制^[4];

PVC: SG-5, 贵州遵义碱厂;

银锌复合抗菌剂: EC, 北京崇高纳米科技有限公司;

锌系抗菌剂: Z50, 海尔科化工程塑料中心;

实验菌种: 金黄色葡萄球菌(ATCC6538), 中国工业微生物菌种保藏管理中心;

其它试剂: 分析纯, 市售。

1.2 仪器、设备

洁净工作台: SW-1FD 型, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂;

恒温恒湿培养箱: SPX-150C 型, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂;

锥形双螺杆挤出机: SJZ65/132 型, 上海金湖挤出设备有限公司;

微机控制电子万能试验机: WDW3100 型, 中科院长春科新实验仪器研究所;

悬臂梁冲击试验机: XJZ-50 型, 中科院长春科新实验仪器研究所;

洛氏硬度计: XHR-150 型, 中科院长春科新实

验仪器研究所;

高分辨率透射电镜(TEM): JEM-2FX II 型, 日本电子公司。

1.3 试样制备

将 PVC 及稳定剂、增塑剂等助剂经高速热混合机混合(120℃, 12 min), 然后加入抗菌剂进行冷却混合(25℃, 10 min)。利用双螺杆挤出机进行熔融挤出, 经真空及水冷成型制得 50 mm × 50 mm × 2 mm 抗菌试样和力学性能测试试样。

1.4 性能测试

抗菌性能按 QB/T 2591-2003 测试;

抗菌长效性测试: 将 PVC/Q - SiO_x 试样自然放置一年以上, 再按 GB 15979-1995 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

硬度按 GB/T 9342-1988 测试。

2 结果与讨论

2.1 Q - SiO_x 纳米颗粒的结构及其抗菌性能

表面经过高分子季铵化修饰后的 Q - SiO_x 颗粒的分子结构如图 1 所示。由图 1 看出, SiO_x 表面通过硅氧键结合大量季铵类有机长链, 由于 n 的取值处于一定范围(合成时所用的聚乙烯亚胺分子质量大于 10 万), 使有机长链可有效地穿透细菌的膜结构并破坏细胞结构, 从而达到杀菌的效果^[6]。

Q - SiO_x 颗粒的 TEM 照片如图 2 所示。通过高分辨率 TEM 及激光粒度分析仪对颗粒的形态和尺寸进行分析后可知, Q - SiO_x 单个颗粒尺寸分布范围为: 20 ~ 40 nm 占 18%、40 ~ 60 nm 占 25%、60

^{*} 国家自然科学基金项目(50363001)

收稿日期: 2007-09-17

~80 nm 占 21%、其余 36%。Q-SiO_x 颗粒对金黄色葡萄球菌的最小抑菌浓度为 1.5 mg/mL^[4]。

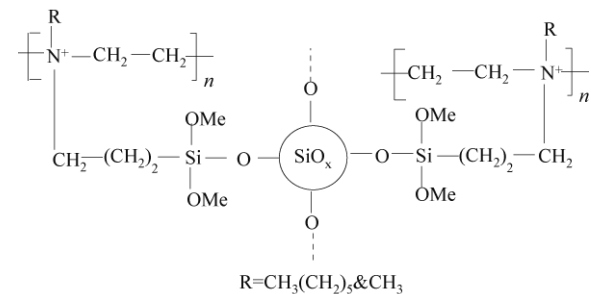


图 1 Q-SiO_x 颗粒表面结构示意图

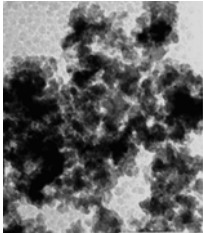


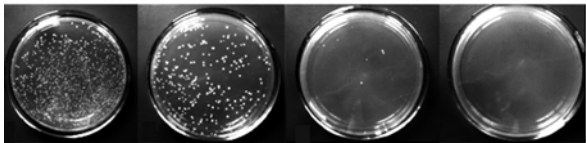
图 2 Q-SiO_x 纳米颗粒 TEM 照片(×100000)

2.2 Q-SiO_x 用量对复合材料抗菌及力学性能的影响

表 1 列出不同 Q-SiO_x 用量时复合材料试样的抗菌性能和力学性能数据,图 3 示出 Q-SiO_x 用量对复合材料抗菌效果的影响。

表 1 Q-SiO_x 用量对材料抗菌率及力学性能的影响

项 目	Q-SiO _x 质量分数 /%			
	0	0.5	1.0	2.0
抗菌率 /%	0	60 ±2	89 ±1	90 ±1
拉伸强度 /MPa	19.3	28.3	32.1	36.6
弯曲强度 /MPa	77.3	85.2	94.3	95.0
悬臂梁冲击强度 /kJ·m ⁻²	5.8	8.3	13.0	17.1
洛氏硬度	93.7	92.1	91.8	90.2



(a) (b) (c) (d)
a—0; b—0.5%; c—1.0%; d—2.0%

图 3 Q-SiO_x 用量对材料抗菌效果的影响

由表 1、图 3 可看出,随着 Q-SiO_x 用量的增大,材料的抗菌效果呈现出增强趋势,Q-SiO_x 质量分数大于 1.0% 时抗菌效果较好。由表 1、图 3 还可看出,抗菌率增加幅度存在明显分界,Q-SiO_x 质量分数 1.0% 前后的抗菌率增幅有较大差异,则可以确定 Q-SiO_x 在材料中的饱和抗菌浓度约为 1.0%。

由表 1 可知,随着 Q-SiO_x 用量的增大,材料的

拉伸强度、弯曲强度和冲击强度都有所提升。Q-SiO_x 质量分数为 1.0% 时材料的拉伸强度和冲击强度较未添加 Q-SiO_x 时分别提高了 66.3% 和 124.1%。这说明 Q-SiO_x 纳米颗粒对材料具有增强作用,其改性机理可能与刚性纳米粒子在材料内部分布状态及结合方式有关。Q-SiO_x 颗粒在树脂中分散均匀、不易团聚,起到“分散负荷”和“网状受力”等力学效果,从而使材料的强度得到较大幅度提高^[7]。

2.3 含不同抗菌剂材料的抗菌效果对比

选用两种成熟应用的无机抗菌剂 EC、Z50 与 Q-SiO_x 作对比,EC 是载体为沸石的银锌复合类抗菌剂,Z50 为硅酸盐类含锌抗菌剂。分别将质量分数 1.0% 的 SiO_x、EC、Z50 及 Q-SiO_x 加入 PVC 制备试样,分别记为 I、Ⅱ、Ⅲ及Ⅳ号试样。

对 I、Ⅱ、Ⅲ及Ⅳ号试样进行抗菌和力学性能比较,结果见表 2。由表 2 可见,含 Q-SiO_x 的材料的抗菌率高于含 EC 的材料,而低于 Z50。这说明 Q-SiO_x 颗粒作为有机抗菌剂应用于聚合物材料能基本保持与市售成熟无机抗菌剂相当的性能。在力学性能方面,含 Q-SiO_x 的抗菌复合材料的各项性能较优。

表 2 含不同抗菌剂材料的抗菌率及力学性能对比

项 目	试样 I	试样 Ⅱ	试样 Ⅲ	试样 Ⅳ
抗菌率 /%	0	88 ±2	95 ±1	89 ±1
拉伸强度 /MPa	24.8	31.0	32.0	32.1
弯曲强度 /MPa	68.2	80.6	80.2	82.7
断裂伸长率 /%	50.0	85.0	91.0	131.0
冲击强度 /kJ·m ⁻²	6.9	10.3	11.9	13.0
洛氏硬度	93.4	91.7	92.0	91.8

2.4 材料的抗菌长效性

对自然放置一年并加速老化^[5] 后的 PVC/Q-SiO_x 抗菌材料进行抗菌性能测试,结果见表 3。由表 3 可知,材料的抗菌率基本未降低,说明材料具有较稳定的抗菌长效性。这验证了 Q-SiO_x 颗粒在材

表 3 抗菌材料的抗菌长效性

项 目	Q-SiO _x 质量分数 /%		
	0.5	1.0	2.0
抗菌样板回收菌数 ¹⁾ /cfu·mL ⁻¹	1.34 ×10 ⁵	0.41 ×10 ⁵	0.35 ×10 ⁵
放置 1 年且加速老化后的抗菌率 /%	58 ±2	87 ±1	89 ±1
原抗菌率 /%	60 ±2	89 ±1	90 ±1

注:1) 不含 Q-SiO_x 的对照样板的回收菌数为 3.2 ×10⁵ cfu/mL。

料内部结合牢固无明显缓释作用。其主要原因是抗

菌高分子季铵盐与纳米 SiO₂ 颗粒通过共价方式结合在一起, 不易脱落; 而作为抗菌剂载体的 SiO₂ 在树脂表面不易脱落, 保证了抗菌材料的抗菌持久性^[4]。

3 结论

(1) PVC/Q-SiO₂ 抗菌复合材料具有稳定的抗菌效果, Q-SiO₂ 质量分数为 1.0% 时其抗菌率可达 (89 ±1) %。

(2) Q-SiO₂ 颗粒对 PVC 树脂力学改性效果明显, 拉伸、弯曲、冲击强度均有较大幅度的提高。

(3) PVC/Q-SiO₂ 抗菌复合材料具有良好的抗菌长效性, 在实际应用中有较广阔的前景。

参考文献

[1] Lin Jian, Qiu Shuyi, Lewis Kim, et al. Bactericidal properties of flat surface and nanoparticles devativized with alkylated polyethyl-

enimines[J] . Biotechnol Prog, 2002, 18: 1082 - 1086.

[2] Tiller J C, Liao C J, Lewis K, et al. Designing surfaces that kill bacteria on contact[J] . Applied Biological Sciences, 2001, 98 (11): 5981 - 5985.

[3] Lin Jian, Qiu Shuyi, Lewis Kim, et al. Mechanism of bactericidal and fungicidal activities of textiles covalently modified with alkylated polyethylenimine[J] . Biotechnology and Bioengineering, 2003, 83(2): 168 - 172.

[4] 吴远根, 邱树毅, 张难, 等. 高分子季铵盐型抗菌塑料的制备和抗菌性能[J] . 材料研究学报, 2007, 21(4): 421 - 426.

[5] 吴远根, 王广莉, 张难, 等. 表面接枝高分子季铵盐的纳米 SiO₂ 应用于抗菌塑料的制备[J] . 塑料工业, 2007, 35(2): 50 - 54.

[6] 佟会. 表面接枝高分子量季铵盐的纳米 SiO₂ 的抗菌机理研究[D] . 贵阳: 贵州大学, 2007.

[7] 宇海银, 孙益民, 左光汉. 有机高分子化的无机微粒对 PVC 的填充改性[J] . 现代塑料加工应用, 2001, 13(6): 4 - 8.

PREPARATION OF PVC/(QUATERNARY AMMONIUM SALT) - SiO₂ MICROBICIDAL COMPOSITE AND ITS PROPERTY STUDIES

Tang Yu^{1,2}, Qiu Shuyi^{1,2,3}, Wu Yuangen^{1,2}, Xie Nanjie⁴, Tao Weizhi⁴, Wang Jie⁴

(1. Guizhou Provincial Key Lab of Fermentation Engineering and Biological Pharmacy, Guiyang 550003, China;

2. College of Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China;

3. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550014, China;

4. Guizhou Zunyi Alkali Factory, Zunyi 563004, China)

ABSTRACT The antibacterial PVC/Q-SiO₂ nanocomposites were prepared by the addition of self-made nanometer Q-SiO₂. The antibacterial properties, mechanical properties and antibacterial permanence of the materials were studied. The results showed that the efficiency of antibacterial of PVC(1% Q-SiO₂) was about 90%, better than that of PVC(1% Zn). The composites had higher tensile strength and impact strength than that of PVC in 66.3% and 124.1% respectively, and also better than that of antibacterial materials with metal ion. Treated by one year's placement on natural conditions and accelerated aging test, it showed that the composites had good bactericidal permanence.

KEYWORDS antimicrobial plastic, quaternary ammonium salt, nanometer SiO₂, composite

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031