

载银抗菌 ABS 塑料的研制^{*}

谭绍早

(暨南大学化学系,广州 510632)

摘要 先将载银无机抗菌剂进行表面处理,再与 ABS 混合经双螺杆挤出得到高浓度的抗菌母粒,然后添加到 ABS 中注塑抗菌塑料试样。研究表明,变色抑制剂可有效地防止抗菌 ABS 塑料的变色,提高抗菌性能;随着抗菌母粒的增加,抗菌 ABS 塑料的抗菌性能提高,当抗菌母粒的添加量为 4% 时,即抗菌剂在 ABS 塑料中的含量为 1% 时,抗菌 ABS 塑料的性价比最佳;经表面处理后的抗菌剂在 ABS 中分布均匀,无团聚现象,与 ABS 基体树脂的相容性好;添加 4% 抗菌母粒的抗菌 ABS 塑料对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、绿脓杆菌、鼠伤寒沙门氏菌的抗菌率都达到 95% 以上;该抗菌塑料经过 55℃ 的去离子水浸泡 16 h 后,抗菌性能下降较小,具有长效抗菌性能;其力学性能与空白 ABS 塑料相当,并且经过 120 h 的光老化后的平均色差为 3.27,光老化性能较好。

关键词 ABS 抗菌塑料 载银无机抗菌剂 抗菌母粒 抗菌性能

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)由于具有无毒、电绝缘性能、化学性能、力学性能及加工性能良好等特点,成为目前我国消耗量最大的工程塑料,应用范围包括家用电器、交通运输、建材、医疗器械、文教体育用品、日用品等领域^[1]。然而,ABS 塑料可能受到有害微生物的玷污,从而威胁人们的健康。通过在 ABS 中添加抗菌剂制备抗菌塑料,是一种行之有效的方法。载银无机抗菌剂具有高效、广谱和长效抗菌性,以及耐热性好、安全性高等特点,是添加在 ABS 中的首选抗菌剂^[2,3]。抗菌 ABS 塑料可以在饮水机和食品加工设备、食品包装盒、儿童玩具等对抗菌性和卫生性能要求高的塑料制品中获得广泛应用,有利于防止有害微生物对人类的感染,提高人们的健康水平。将载银无机抗菌剂添加在塑料中,一般先制备成高浓度的抗菌母粒,再将抗菌母粒按一定比例添加在塑料中,然后成型加工成塑料制品,这样可以使抗菌剂均匀分散在塑料中^[4]。

笔者将载银无机抗菌剂经表面处理与 ABS 熔融挤出制备抗菌母粒,然后添加至 ABS 中注塑成抗菌 ABS 塑料试样,研究了抗菌母粒的制备工艺,以及抗菌 ABS 塑料的抗菌性能、力学性能和光老化性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

载银无机抗菌剂:为载银磷酸锆超细粉体, D_{50} 为 0.5 μm , D_{90} 为 1.8 μm , 含银量为 4.1%, 自制^[5];

ABS: 牌号 PA750、PA757, 台湾奇美实业股份有限公司;

表面处理剂:将铝酸酯偶联剂、钛酸酯偶联剂和超分散剂(牌号为 CH-1, 上海三正高分子材料有限公司产品)按一定比例混合均匀, 自制;

分散剂:自制;

变色抑制剂:自制;

光稳定剂:苯并三唑类, 牌号为 UV320, 汽巴精化(中国)有限公司。

1.2 主要仪器设备

双螺杆挤出机:TE-34 型, 南京科亚公司;

注塑机:TT1-160F 型, 东华机械有限公司;

万能电子拉力试验机:AG-1, 日本岛津公司;

扫描电子显微镜(SEM):Hitachi-S520, 日本日立公司。

1.3 抗菌母粒的制备

先用表面处理剂处理载银无机抗菌剂, 其添加量为抗菌剂的 1.5%; 然后与 ABS 载体树脂、助剂(分散剂、变色抑制剂、光稳定剂等)一起高速混合均匀, 最后用双螺杆挤出机挤出造粒, 得到抗菌 ABS 母粒, 具体工艺流程见图 1。

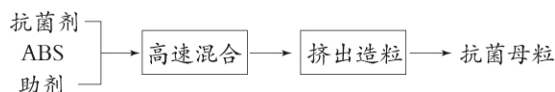


图 1 抗菌 ABS 母粒制备工艺流程

1.4 抗菌 ABS 塑料试样的制备

将抗菌 ABS 母粒按一定比例加入 ABS 中, 混合均匀, 然后加入注塑机注塑成标准试样。

^{*} 广东省科技计划项目(2004B20201026); 暨南大学引进优秀人才科研启动基金项目(51205013)

1.5 性能测试

(1) 抗菌性能

抗菌性能测试参照中华人民共和国轻工行业标准 QB/T 2591-2003(抗菌塑料抗菌性能试验方法和抗菌效果)中的抗菌材料(制品)膜覆盖方法,测试数据由广东省微生物分析检测中心提供。

(2) 抗菌耐久性

参考日本抗菌制品技术协会的《抗菌加工制品抗菌力持续性试验法》(2001 版)的耐水性试验,将抗菌 ABS 塑料试样浸泡在去离子水中,控制水温 55℃,浸泡时间 16 h,然后按(1)的方法进行抗菌性能测试。

(3) 力学性能

按 GB/T 1040-1992 进行拉伸强度和断裂伸长率测试。

(4) 光老化性能

按 GB/T 14522-1993 进行荧光紫外灯暴露试验,光源为 UV-A 灯(351 nm),按 GB/T 3979-1997、GB/T 7921-1997 对空白 ABS 塑料试样和抗菌 ABS 塑料试样进行色差检测,测试数据由广州电器科学研究院气候试验中心提供。

(5) SEM 观察

将试样冲击断面表面喷金,用 SEM 观察抗菌剂在 ABS 中的分散状态。

2 结果与讨论

2.1 抗菌母粒配方设计

对制备抗菌母粒的塑料载体一般有以下要求:①熔点较低;②与制品的塑料具有良好的相容性;③具有良好的流动性。目前我国 ABS 用量最大的是台湾奇美公司产牌号为 PA757 的 ABS,故笔者以 PA757 ABS 作为研究对象,根据上述要求,最终选用了台湾奇美公司的 PA750 ABS 作为载体。

分散剂在母粒制造中的主要作用是提高载银无机抗菌剂在母粒制造和使用过程中的分散均匀性和加工流动性。笔者用改性 PE 蜡、硬脂酸、硬脂酸锌、表面活性剂等混合物作为分散剂,显示出良好的分散性。分散剂的添加量一般为载银无机抗菌剂的 10%~20%,最终确定其添加量为 12.5%。

载银无机抗菌剂加入材料中的变色问题一直是人们研究的重点,而在 ABS 中的变色问题尤其严重。在载银抗菌母粒中添加一定量的变色抑制剂,可以有效地防止载银抗菌制品的变色^[6]。根据以上原则确定,抗菌母粒的配方如表 1 所示。

表 1 抗菌母粒的配方	
材料	添加量 / %
ABS	69.2
抗菌剂	25.0
分散剂	3.1
变色抑制剂	2.0
光稳定剂	0.5
其它助剂	0.2

2.2 抗菌母粒中变色抑制剂用量对抗菌 ABS 性能的影响

以天然水滑石为主体,与超细氧化锌、单硬脂酸甘油酯等配合成复合变色抑制剂。将其按不同比例添加在抗菌母粒中,再将抗菌母粒均按 4% 的比例加入 ABS 中。研究了抗菌 ABS 塑料的变色性和抗菌性,结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,随着抗菌母粒中变色抑制剂用量的增加,ABS 塑料的抗菌率增加,色差变小,所以,添加变色抑制剂可以有效地防止 ABS 塑料的变色,保持抗菌性能;但是当变色抑制剂的用量大于 2% 时,进一步增大用量对 ABS 塑料的变色性和抗菌性的影响不大。因此,抗菌母粒中变色抑制剂的用量确定为 2%。

项目	抗菌母粒中变色抑制剂的用量 / %				
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
抗菌率 / %	97.37	97.91	98.35	99.26	99.40
色差(ΔE)	4.31	4.02	3.84	3.27	3.19

注:1)空白 ABS 塑料试样上大肠杆菌的平均回收菌数为 6.7×10^5 cfu/片;ABS 塑料的光老化时间为 120 h。

2.3 抗菌母粒中抗菌剂用量对抗菌 ABS 性能的影响

使用抗菌剂用量不同的抗菌母粒,而使制备的 ABS 塑料试样都含 0.8% 的抗菌剂时,随着抗菌母粒中抗菌剂的用量不同,所制备的抗菌 ABS 塑料对大肠杆菌的抗菌率不同,其结果如图 2 所示。

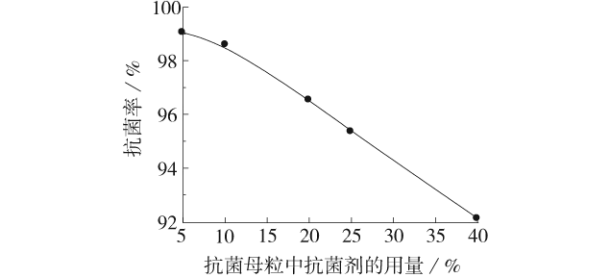


图 2 抗菌母粒中抗菌剂用量对抗菌 ABS 塑料抗菌性能的影响

图 2 中空白 ABS 塑料试样上大肠杆菌的平均回收菌数为 6.7×10^5 cfu/片。从图 2 可以看出,抗菌母粒中抗菌剂用量越低,其抗菌效果越好。这是

由于当抗菌 ABS 中抗菌剂的含量相同时, 抗菌母粒中抗菌剂的用量越低, 抗菌母粒的添加量越大, 抗菌剂在 ABS 塑料中的分散性越好, 故抗菌效果越好。但是, 如果抗菌母粒的添加量太大, 会对抗菌 ABS 塑料的其它性能造成影响。所以, 选择含 25% 抗菌剂的抗菌母粒比较合适。

2.4 抗菌剂在 ABS 塑料中的分散性

抗菌剂在 ABS 塑料中的颗粒大小和分散性的好坏不仅对抗菌塑料的抗菌性有影响, 而且对抗菌塑料的力学性能也有较大影响。颗粒越细, 表面积越大, 抗菌效果越好, 达到相同抗菌性能所需的抗菌剂量越少, 成本就越低, 也减少了变色的可能, 而且分散性越好, 塑料的抗菌性能越均匀, 力学性能也越好。图 3、图 4 分别为载银无机抗菌剂和抗菌 ABS 塑料试样冲击断面的 SEM 照片。由图 3 可看出, 经表面处理的载银无机抗菌剂颗粒大小均匀, 颗粒之间的界面清晰, 无团聚现象, 在剪切力作用下易分散, 粒子直径小于 2 μm 。由图 4 看出, 与 ABS 熔融共混后, 该载银无机抗菌剂能呈点阵均匀分布于基体中, 无团聚大颗粒产生, 而且在双螺杆剪切力的作用下粒子进一步细化, 直径基本上都小于 1 μm , 且粒子与基体之间的部分界面模糊, 说明表面处理剂能在超细粒子表面形成包覆层, 使粒子之间斥力增大, 虽仍存在微弱团聚, 但在高速搅拌和双螺杆剪切力等作用力下, 这种弱团聚被打碎, 形成的更细小粒子均匀分散在 ABS 基体中, 且这些表面带有部分表面处理剂的粒子与 ABS 具有一定的相容性。

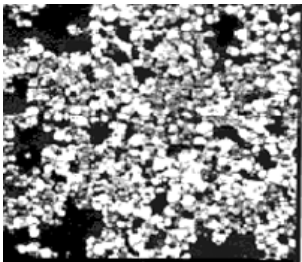


图 3 载银无机抗菌剂的 SEM 照片

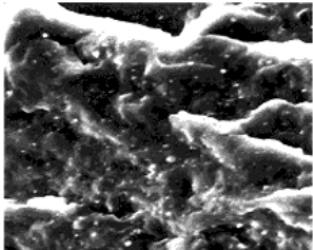


图 4 抗菌 ABS 塑料试样冲击断面的 SEM 照片

2.5 抗菌母粒添加量对抗菌 ABS 抗菌性能的影响

显然, 当抗菌母粒中抗菌剂的含量相同时, 抗菌母粒的添加量越高, 抗菌 ABS 塑料单位面积上分布的抗菌剂也越多, 对细菌的抑制作用越强, 即抗菌性能越好, 但成本也随之提高。在保证抗菌性能的前提下, 为了降低材料成本, 达到最佳的性价比, 研究了抗菌母粒(含 25% 抗菌剂)不同添加量时, 抗菌 ABS 塑料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能的变化, 其结果见图 5。

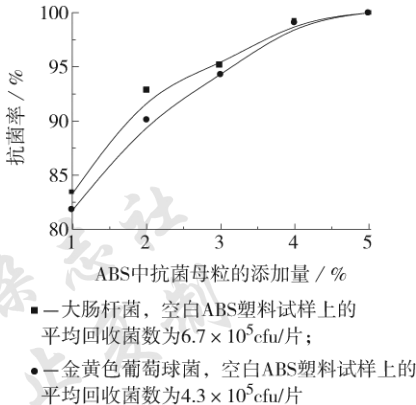


图 5 抗菌 ABS 塑料的抗菌性能

从图 5 可看出, 抗菌 ABS 塑料的抗菌性能随抗菌母粒添加量的增加而提高。当抗菌母粒添加量为 2% 时, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率大于 90%, 显示出较好的抗菌性能; 而添加量增加到 4% (即抗菌剂含量为 1%) 时, 对两种菌的抗菌率提高至 99% 以上, 具有强抗菌性; 再进一步增加抗菌母粒添加量时, 抗菌率可达到 99.9%。由此可知, 当抗菌母粒添加量为 4% 即抗菌剂含量为 1% 时, 抗菌 ABS 塑料的性价比达到最佳。从图 5 还可看出, 该抗菌剂对大肠杆菌具有更好的抗菌性能, 这是因为大肠杆菌的细胞壁疏松, 厚度只有 10 ~15 nm, 肽聚糖层只有 1 ~2 层, 而金黄色葡萄球菌细胞壁坚硬, 厚度达 20 ~80 nm, 肽聚糖层数为 50 层, 在相同条件下, 抗菌金属离子击穿细菌细胞壁时, 对厚壁且坚硬的要难于薄壁而疏松的, 这一点与接触反应抗菌机理相符。

2.6 抗菌 ABS 塑料的广谱和长效抗菌性能

表 3 为抗菌母粒的添加量为 4% 的抗菌 ABS 塑料的广谱抗菌性能。从表 3 可以看出, 它对可能引起人们感染的几种典型细菌如大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、绿脓杆菌、鼠伤寒沙门氏菌都有良好的抗菌性能, 其抗菌率均大于 95%, 故该抗菌 ABS 塑料具有实用价值。

表 3 抗菌 ABS 塑料的广谱抗菌性能

试验菌种	空白试样上的 平均回收菌数/ cfu·片 ⁻¹	24 h 后的 抗菌 率/%
大肠杆菌(ATCC25922)	6.7 ×10 ⁵	99.26
金黄色葡萄球菌(ATCC6538)	4.3 ×10 ⁵	99.08
绿脓杆菌(ATCC9027)	3.9 ×10 ⁵	99.45
鼠伤寒沙门氏菌(NICBP50115)	5.1 ×10 ⁵	95.08

表 4 为抗菌母粒添加量为 4% 的抗菌 ABS 塑料在 55℃ 的热水中浸泡 16 h 后其抗菌性能的变化情况。从表 4 可看出, 抗菌 ABS 塑料经 55℃ 的热水浸泡 16 h 后对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抗菌率略有降低。这是由于经过热水浸泡后, 抗菌 ABS 塑料表面可能有一小部分抗菌剂脱出, 会使其抗菌性能有所降低, 但内部深层粒子在浓度差的推动力作用下缓慢向塑料表面迁移, 使抗菌能力得到补充, 从而使抗菌 ABS 的抗菌性能降幅不大, 仍具有良好的抗菌性能。所以, 该抗菌 ABS 塑料具有长效抗菌性能。

表 4 抗菌 ABS 塑料的抗菌耐水性

试验菌株	空白试样上的 平均回收菌 数/cfu·片 ⁻¹	抗菌率/%	
		未浸泡的抗 菌 ABS 塑料	55℃ 的热水 中浸泡 16 h 后
大肠杆菌 (ATCC25922)	6.7 ×10 ⁵	99.26	99.01
金黄色葡萄球 菌(ATCC6538)	4.3 ×10 ⁵	99.08	98.86

2.7 载银无机抗菌剂对抗菌 ABS 塑料力学性能的影响

通常, 载银无机抗菌剂会影响高分子材料的物理力学性能^[7], 由于亚微米粒子的比表面积大、表面层原子数量多, 可充分地与聚合物发生吸附、键合作用, 可能会使力学性能有所改善, 但在使用过程中, 由于亚微米粒子很容易团聚, 如未经良好的表面处理, 很容易在与聚合物界面间造成应力集中, 使材料的力学性能大幅降低。笔者所用载银无机抗菌剂的平均粒径为 0.5 μm, 其对 ABS 塑料力学性能的影响如表 5 所示。

表 5 载银无机抗菌剂对抗菌 ABS 塑料力学性能的影响

项 目	抗菌母粒添加量/%					
	0	1	2	3	4	5
拉伸强度/MPa	45.63	45.34	44.98	44.16	43.67	42.93
断裂伸长率/%	1.17	1.19	1.19	1.20	1.23	1.24

由表 5 可以看出, 加入抗菌母粒的抗菌 ABS 塑料与空白 ABS 塑料相比, 其拉伸强度有小幅度降

低, 而断裂伸长率稍有提高。这可能是由于抗菌剂经过表面处理改善了它与基体树脂的相容性, 且使粒子均匀分散, 不会因团聚而产生许多“脆性”点, 因为这些“脆性”点往往是造成材料力学性能大幅降低的主要原因。因此, 该载银无机抗菌剂在添加量较小的情况下对 ABS 塑料的力学性能不会造成明显的影响。

2.8 抗菌 ABS 塑料的光老化试验

载银无机抗菌剂的变色问题是最难解决的问题, 笔者将空白 ABS 塑料和含 4% 抗菌母粒的抗菌 ABS 塑料委托广州电器科学研究院用 UV-A 灯(351 nm) 进行荧光紫外灯暴露试验, 经过 120 h 的试验后, 其色差变化如表 6 所示。从表 6 可以看出, 空白 ABS 塑料的平均色差为 2.15, 抗菌 ABS 塑料的平均色差为 3.27, 与空白 ABS 塑料相比, 抗菌 ABS 塑料经过 120 h 光老化后的平均色差相差不大, 具有较好的光老化性能; 另外, 从试样外观看, 抗菌 ABS 塑料与空白 ABS 塑料相比, 外观无明显差别, 解决了长久以来载银无机抗菌剂会使 ABS 塑料制品变色问题, 进一步提升了产品的应用价值。

表 6 抗菌 ABS 塑料的光老化性能

试样		色差(ΔE)	平均色差(ΔE)
空白 ABS 塑料	1-1	2.35	2.15
	1-2	1.99	
	1-3	2.12	
抗菌 ABS 塑料	2-1	3.09	3.27
	2-2	3.48	
	2-3	3.25	

3 结论

(1) 变色抑制剂的添加可有效地防止抗菌 ABS 塑料的变色, 提高抗菌性能。

(2) 抗菌母粒的添加量越高, 抗菌性能越好, 当添加量为 4% (即抗菌剂含量为 1%) 时, 抗菌 ABS 塑料的性价比最佳。

(3) 添加 4% 抗菌母粒的抗菌 ABS 塑料具有高效、广谱和长效抗菌性能。

(4) 经表面处理的载银无机抗菌剂能均匀分散于 ABS 基体中, 对抗菌 ABS 塑料的力学性能影响很小。

(5) 添加 4% 抗菌母粒的抗菌 ABS 塑料经过 120 h 的光老化试验后的平均色差为 3.27, 无明显变色, 具有较好的光老化性能。

参 考 文 献

1 余德兆. ABS 塑料的工业生产技术. 企业技术开发: 新远见上半

- 月, 1990, 8(5): 12
- 2 刘景春, 黄海, 左美祥, 等. 纳米载银抗菌材料与健康. 健康家电专辑, 2000(7): 45
- 3 严玉蓉, 赵耀明. 无机抗菌材料. 化工进展, 2001(7): 5
- 4 李毕忠. 我国抗菌母粒的发展和现状. 家电科技, 2003(1): 36
- 5 谭绍早, 张红, 陈震华, 等. 高分子用超微细抗菌粉体及制备方法. 中国专利 01129985.1. 2001-07-25
- 6 张文钰, 王广文. 载银无机抗菌剂变色抑制剂研发现状. 化工新型材料, 2002, 30(4): 23
- 7 张玉龙, 李长德, 张银生, 等. 纳米技术与纳米塑料. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.

PREPARATION OF ABS ANTIBACTERIAL PLASTICS CONTAINING SILVER

Tan Shaozao

(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

ABSTRACT High content antibacterial masterbatches were prepared by melt blending ABS and surface-modified inorganic antibacterial agents containing silver with twin screw extruder, and added into ABS to prepare ABS antibacterial plastics. The experimental results showed that the addition of off-color inhibitor could efficiently prevent ABS antibacterial plastics from color deterioration, and raised antibacterial activity. The antibacterial activity of ABS antibacterial plastics improved with the increase of the content of antibacterial masterbatches, ABS antibacterial plastics showed high rate of properties to prices by adding 4% antibacterial masterbatches, here the content of the surface-modified inorganic antibacterial agents were 1%. Surface-modified inorganic antibacterial agents were well dispersed in ABS, and had favorable compatibility with ABS by adding 4% antibacterial masterbatches, the antibacterial rates were all above 99% towards escherichia coli, staphylococcus aureus, pseudomonas aeruginosa and salmonella typhi. The antibacterial activities of the antibacterial plastics didn't decline obviously with the antibacterial plastics dipping in 55 °C deionized water for 16 h. The antibacterial plastics had long-acting antibacterial properties and antibacterial agents had almost no effect on mechanical properties of ABS in the experimental range. The ABS antibacterial plastics showed good light-resistant property after 120 h light ageing test with the aberration of 3.27.

KEYWORDS ABS, antibacterial plastics, inorganic antibacterial agents containing silver, antibacterial masterbatches, antibacterial properties

欢迎订阅《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》及论文集光盘

为推动我国工程塑料加工应用技术进步, 中国工程塑料工业协会加工应用专委会在成都召开了“2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”。《工程塑料应用》杂志社从会议征集的众多来稿中精选出 88 篇优秀论文, 连同 12 篇深受读者欢迎的塑料成型加工实用技术讲座, 编辑出版了会议的《论文集》。在这些论文中, 既有对行业发展有指导意义的专论、综述, 也有反映塑料行业技术前沿的专项研究成果; 内容涉及工程塑料、改性塑料、加工、应用、测试、设备与模具及市场等方面。

这百篇论文, 紧密结合科研、生产实际, 内容丰富翔实, 技术水平较高, 集中研讨了全行业人士关心的“热点”、“难点”问题, 对塑料行业今后的发展大有裨益。她以丰富的内容、翔实的资料为从事工程塑料研究、生产和教学的同行们提供了一本不可多得的宝贵文集, 架起了一座相互交流、共同发展的桥梁。

该《论文集》50 元/册。另我社尚有部分 2003 年、2002 年、2001 年和 2000 年编辑出版的《论文集》, 价格优惠, 共 120 元。全套论文集 170 元, 欢迎广大读者同时订阅。

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 50 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》 45 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 30 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》 25 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 20 元/册。

应广大读者的要求, 我社已将上述历年论文集加工制作成光盘版, 光盘定价 150 元/盘。需购买的读者请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集光盘”。

“论文集光盘”主要包括以下内容:

(1) 2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 337 页)及会议通讯录(约 200 人)

(2) 2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 373 页)及会议通讯录(约 350 人)

(3) 2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 351 页)及会议通讯录(约 250 人)

(4) 2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集全文(正文 270 页)及会议通讯录(约 100 人)

(5) 2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 339 页)及会议通讯录(约 200 人)

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行八一分理处

帐 号: 1602001209014424079