

抗菌 ABS 纳米复合材料的研究及应用

王淑花 魏丽乔 许并社

(太原理工大学材料科学与工程学院,太原 030024)

摘要 利用自制的纳米抗菌剂制备抗菌 ABS 纳米复合材料,研究了纳米抗菌剂在 ABS 中的分散性和与基体的相容性,探讨了抗菌 ABS 纳米复合材料的抗菌性、抗菌长效性及力学性能。结果表明,纳米抗菌剂经过分散剂处理和超细振动分散,可以均匀分散于 ABS 基体中;抗菌 ABS 纳米复合材料的抗菌率达 96% 以上,且有良好的持久抗菌性能;同时还具有良好的综合力学性能和可加工性能,所制抗菌 ABS 板材的抗菌率在 98% 以上。

关键词 纳米抗菌剂 抗菌性 纳米复合材料 力学性能

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)是一种性能优良、用途广泛的工程塑料。它具有耐热性好、表面硬度高、尺寸稳定、耐化学药品性及电性能良好、易于成型和机械加工等良好的综合性能,且可对其制品进行二次加工。目前 ABS 已成为家电、仪表用主要塑料品种之一。在崇尚健康、环保的今天,将 ABS 用于与人直接接触的日常生活用品等部件时,不仅要求材料具有很好的使用性能,而且还要求材料环保、卫生,具有抗菌功能。

随着纳米科技的发展,纳米材料已被广泛地用作聚合物的改性材料以提高其综合性能^[1]。笔者在 ABS 基体中引入无机纳米抗菌粉体,制备出抗菌 ABS 纳米复合材料,研究了其抗菌杀菌效果和力学性能,并用该材料加工了汽车用抗菌 ABS 板材。

1 实验

1.1 主要原料

ABS 树脂: R-103, 上海高桥石化公司;

纳米抗菌剂: 自制^[2];

偶联剂: KH-550, 南京曙光化工厂;

白油: 北京助剂二厂;

丙酮: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心;

分散剂: CH-10S, 上海三正高分子材料厂。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港市通沙塑料机械有限公司;

超细振动研磨机: 2MZ-38 型, 北京虹鼎机械有限责任公司;

双螺杆挤出机: SHJ-30 型, 南京科亚公司;

注塑机: SZ80-NB 型, 宁波塑料机械总厂;

高剪切分散乳化机: FA25 型, 上海弗鲁克机电有限公司;

透射电子显微镜(TEM): H-800 型, 日本电子株式会社;

扫描电子显微镜(SEM): JSMM-5800 型, 日本电子株式会社。

1.3 抗菌 ABS 纳米复合材料的制备

(1) 纳米抗菌剂的表面处理

称取一定量的纳米抗菌剂, 于 100℃ 下烘 1 h, 冷却后加入三角瓶中, 再加入质量分数为 2% 的偶联剂 KH-550, 用丙酮溶解稀释, 然后用高剪切分散乳化机分散 30 min, 放入烘箱烘干, 备用。

(2) 抗菌 ABS 纳米复合材料试样的制备

将经表面处理的纳米抗菌剂与 ABS 树脂按 1:15 的质量比在高速混合机中充分混合, 用双螺杆挤出机挤出造粒制得浓缩抗菌 ABS 母料。再将浓缩抗菌母料与 ABS 树脂按 1:15 的质量比高速混合, 再经挤出制得抗菌 ABS 纳米复合材料, 加工成试样。

1.4 性能测试

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试;

抗菌性能及抗菌长效性按国家卫生部《消毒技术规范》测试;

抗菌剂在 ABS 基体中的分散状况用 SEM 观察, 试样脆断面需经喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 纳米抗菌剂表面改性的必要性

利用纳米材料填充改性高聚物可以显著改善高聚物材料的性能。然而由于纳米材料与聚合物的物理性质和化学结构存在很大的差别, 二者之间缺乏

亲和性,相容性差,且纳米材料粒径小,比表面积大,极易团聚成较大颗粒,在使用过程中难以均匀分散在基体中,其纳米效应也很难发挥出来^[3,4]。因此必须对纳米抗菌剂进行表面处理以降低其表面能,改善它与 ABS 的相容性及其在 ABS 中的分散性。图 1 为经 KH-550 表面改性的纳米抗菌剂的 TEM 照片。图 1 中纳米抗菌剂粒子已被偶联剂包覆,即在纳米抗菌剂粒子表面形成了有机偶联层,因而与 ABS 基体有良好的结合状态。

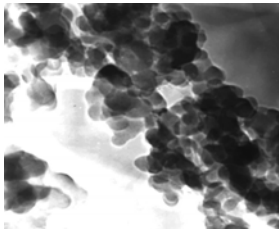


图 1 经 KH-550 表面改性的纳米抗菌剂的 TEM 照片

2.2 纳米抗菌剂在 ABS 基体中的分散性

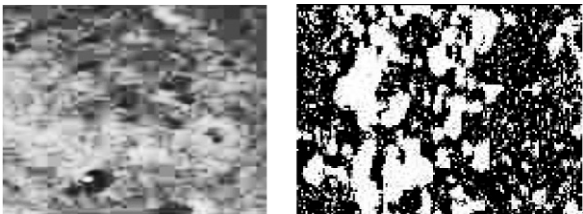
纳米粒子的均匀分散及防止再次团聚,是制备聚合物/纳米无机粒子复合材料时很重要的问题^[5,6]。纳米粒子在基体中的粒径大小及分散状况直接影响到复合材料的综合性能。

在制备浓缩 ABS 母料时,为了防止纳米抗菌剂的再团聚,首先采用分散剂对纳米抗菌粒子进行表面接枝改性,使分散剂在纳米抗菌剂表面形成由共价键连接的大分子接枝链,使其粒子间尽量减少接触,避免了团聚现象的发生,为提高其在 ABS 基体中的分散性奠定了良好的基础。将浓缩抗菌 ABS 母料与 ABS 基体混合时,再采用超细振动研磨机使其进一步分散,同时加入分散剂,浓缩抗菌 ABS 母料经研磨介质强烈的冲击、剪切、研磨细化后,在 ABS 基体中的分散基本均匀。图 2 为纳米抗菌剂在浓缩抗菌 ABS 母料和 ABS 基体中分散的 SEM 照片。从图 2a 可知,纳米抗菌剂在浓缩抗菌 ABS 母料中分散均匀,无大的团聚现象。从图 2b 可知,纳米抗菌剂在 ABS 基体中得到了进一步分散,具有良好的分散状态,这对改善复合材料的性能具有重要意义。

2.3 抗菌性能及抗菌长效性

表 1 列出抗菌 ABS 纳米复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率。由表 1 可知,抗菌 ABS 纳米复合材料对这两种细菌的抗菌率达 96% 以上,具有很好的抗菌功效。

光老化是高聚物的一个显著缺陷,为考察 ABS



a—浓缩抗菌 ABS 母料; b—抗菌 ABS 纳米复合材料

图 2 纳米抗菌剂在抗菌母料和 ABS 基体中分散的 SEM 照片

表 1 抗菌 ABS 纳米复合材料的抗菌性

项目	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
抗菌率/%	98.52	96.65

中加入纳米抗菌剂后其老化情况是否对抗菌功效产生影响,笔者对抗菌 ABS 纳米复合材料进行了氙灯老化试验。图 2 示出老化时间对抗菌 ABS 纳米复合材料抗菌率的影响。由图 2 可知,抗菌 ABS 纳米复合材料经受光照老化 200 h 后其抗菌效率依然很高,与材料未经老化试验时的抗菌率相比,降幅较小,说明该复合材料具有抗菌长效性。

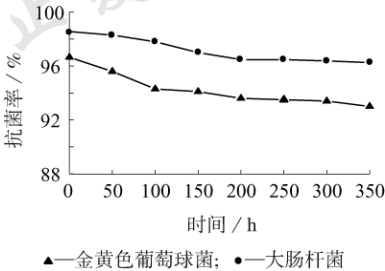


图 3 老化时间对抗菌 ABS 纳米复合材料抗菌率的影响

2.4 抗菌 ABS 纳米复合材料的力学性能

表 2 示出常规 ABS 和抗菌 ABS 纳米复合材料的力学性能。

表 2 常规 ABS 和抗菌 ABS 纳米复合材料的力学性能

项 目	常规 ABS	抗菌 ABS 纳米复合材料
拉伸强度/MPa	24.3	26.5
断裂伸长率/%	45.0	46.0
缺口冲击强度/J·m ⁻¹	82.2	103.9
弯曲强度/MPa	42.3	46.3

由表 2 可知,纳米抗菌剂使抗菌 ABS 纳米复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度等都得到了不同程度的提高,其中拉伸强度和缺口冲击强度分别提高了 9% 和 26.4%,弯曲强度提高了 9.5%,而断裂伸长率变化较小。笔者认为这是由于经表面改性的纳米抗菌粒子表面的官能团与 ABS 直接反应实现接枝,使大分子链的极性基团向 ABS 表面迁移,并在其表面富集,而长链上的烷基则与 ABS 形成共结晶,相当于将迁移至表面的极性基团

嵌”入材料结构之中,不易产生弱界面层,使材料更加致密,从而提高了材料的强度等性能。

2.5 抗菌 ABS 纳米复合材料的应用

该抗菌 ABS 纳米复合材料具有良好的综合力学性能和可加工性能,可以应用于汽车、冰箱、洗衣机、计算机、电话、玩具等的零部件。

笔者经过多次试验,确定了汽车用抗菌 ABS 板材的加工工艺,见表 3。该工艺与常规 ABS 板的加工工艺接近,并且在加工过程中工艺稳定,无异常现象发生,板材外观光滑、无熔接痕,抗菌率在 98% 以上。

表 3 汽车用抗菌 ABS 板材加工工艺

项 目	工 艺 参 数
螺杆温度 /℃	220 ~240
均化段至模头温度 /℃	220
模头温度 /℃	228
模头转速 /r · min ⁻¹	60 ~70
螺杆温度 /℃	200 ~220
螺杆转速 /r · min ⁻¹	40 ~50
料筒温度 /℃	前段 80 ~205
	中段 170 ~195
	后段 150 ~180
机颈温度 /℃	180 ~205
机头压力 /MPa	2.6 ~6.0
上光辊温度 /℃	80 ~95

3 结论

(1) 经偶联剂表面处理的纳米抗菌粒子的表面能降低,与 ABS 树脂具有良好的相容性。

(2) 纳米抗菌剂经过分散剂和超细振动分散,可以均匀分散于 ABS 基体中。

(3) 抗菌 ABS 纳米复合材料的抗菌率达 96% 以上,且具有良好的持久抗菌性能。

(4) 纳米抗菌 ABS 复合材料具有良好的综合力学性能和可加工性能,其成型工艺接近常规加工工艺。

参 考 文 献

1 张金柱,汪信,陆路德. 纳米无机粒子在塑料高性能改性中的应用. 工程塑料应用, 2001, 29 (5) : 44

2 魏丽乔,许并社,戴晋明. 一种纳米硅酸盐抗菌组合物及其制备方法. CN 1385072 A. 2004-02-05

3 Wu W, Chen J F, Shao L, et al. Study on polymer grafting modification of the surface of nano silicon dioxide. Journal of Beijing University of Science and Technology, 2002, 9 (6) : 426

4 Zhuravlev L T. The surface chemistry of amorphous silica. Colloids and Surfaces, 2000, 173: 1

5 Ahmed S, Jones F R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. Mater Sci, 1990, 25: 4933

6 魏丽乔,戎文华. 纳米抗菌塑料制备工艺的研究. 工程塑料应用, 2003, 31 (5) : 18

RESEARCH AND APPLICATION OF ANTIBACTERIAL ABS NANOCOMPOSITE

Wang Shuhua, Wei Liqiao, Xu Bingshe

(College of Material Science & Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

ABSTRACT The nanocomposite functional ABS with antibacterial was prepared by the addition of self-made nano-antibacterial agent. The dispersed state and the compatibility of nano-antibacterial agent in ABS were studied, in addition, the antimicrobial properties, antibacterial permanence and mechanical properties of ABS were discussed. The results showed that nano-antibacterial agent dispersed well in ABS after being treated by dispersant and superfine vibration dispersion. The efficiency of antibacterial of the nanocomposite was up to 96%, and it had good antibacterial performance. The nanocomposite had good synthetic mechanical properties and processability, and the efficiency of antibacterial of plates made of this material was above 98%.

KEYWORDS nano-antibacterial agent, antibacterial performance, nanocomposite, mechanical property

新一代钢塑共挤胶粘剂——钢衬胶

由中国兵器工业集团第五三研究所控股的济南泰和树脂有限公司隆重推出新一代钢塑共挤胶粘剂——钢衬胶。该胶属溶剂型,单组分,适用于极性材料粘接,具有热收缩率低、抗蠕变、粘接强度高、不粘模口、工艺简单等优点。

本公司同时推出 J-628 聚氨酯胶粘剂,专用于金属与 PET 膜复合。该胶属溶剂型,单组分,具有高的初粘力和结晶速度,无需熟化,工艺简单,是替代进口胶粘剂的理想产品。

济南泰和树脂有限公司

地址: 济南市天桥区新黄路 16 号 邮编: 250033 电话: 0531-85936134(传真), 85954227