

纳米抗菌塑料制备工艺的研究

魏丽乔 戎文华

(太原理工大学,太原 030024)

摘要 研制了一种由纳米级抗菌材料组成的新型纳米抗菌塑料。介绍了纳米抗菌材料的性能、特征及其制备方法;阐述了塑料与纳米抗菌材料的相容性、分散性;探讨了纳米抗菌塑料的材料制备工艺及其制品的注射成型工艺,并对注射成型工艺参数进行优化,为抗菌塑料的制备和应用提供了依据。

关键词 纳米抗菌材料 抗菌塑料 注射成型

抗菌材料是近年来国际上新兴起的与人类健康发展、环境保护等密切相关的生态环境材料。在世界发达国家和地区,抗菌材料的研究与应用极为广泛。最先研究的为有机锡、酸、酚等化学物质合成的有机抗菌材料,主要应用在纤维织物上。有机抗菌材料具有短期高效杀菌效果,但安全性和化学稳定性差,易产生微生物耐药性,尤其耐热性差(小于 200℃)是其最大的弱点,导致它在应用中不适应高温加工,高温分解产物甚至有毒。20 世纪 80 年代研究出的无机抗菌材料无毒、广谱抗菌、抗菌时效长、不产生耐药性,特别是有突出的耐热性^[1](600~1000℃),大大拓宽了抗菌材料的应用领域。我国与发达国家相比,研究和应用较为缓慢。20 世纪 90 年代中后期开始发展,主要应用在塑料及橡胶制品之中。

将纳米抗菌材料添加到塑料之中,制成纳米抗菌塑料,使塑料制品除保持原有应用性能之外,还具有优异的纳米材料特性和抗菌功能。在塑料制品被广泛应用的今天,无疑具有重要的意义。

纳米抗菌塑料与普通抗菌塑料相比,具有耐老化,耐高温,综合性能优良,抗菌性稳定、长久等优点,扩大了应用范围,提高了应用等级。

针对普通抗菌材料存在的耐温性差、抗菌效果一般、加工实用性及应用范围窄等缺点,笔者研制了纳米级抗菌材料,并与 PP、PE、PA 和 PET 等高聚物复合,研制出纳米抗菌塑料及其制品。

1 纳米抗菌材料的制备

纳米抗菌材料的制备分为三个阶段:筛选制备纳米沸石^[2,3]、筛选新的金属离子、纳米抗菌材料表面改性及分散。

1.1 工艺流程

纳米抗菌材料制备的工艺流程见图 1。

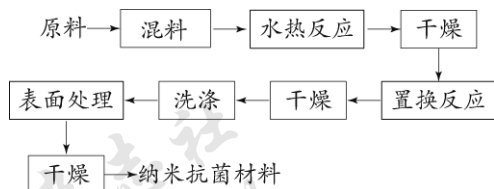


图 1 纳米抗菌材料制备工艺流程图

1.2 纳米抗菌材料粒径及其分布

纳米抗菌材料的粒径和分布对材料的性能有重要的影响。在材料制备过程中,利用超声波进行水热反应,从而提高成核速率,控制粉体粒度,制得粒度细小的颗粒。图 2 是纳米抗菌材料粒径分布图。

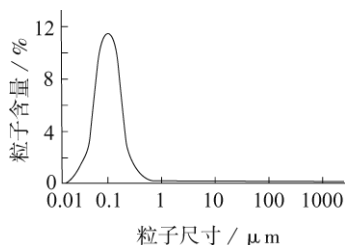


图 2 纳米抗菌材料粒径分布图

2 纳米抗菌塑料的制备

将纳米抗菌材料与塑料熔融复合,以其抗菌性能及纳米材料特性赋予高聚物新功能的材料称为抗菌塑料。纳米抗菌材料在塑料中的分散性及其与塑料的相容性是制备纳米抗菌塑料的关键技术。为了使抗菌材料与塑料具有良好的相容性,复合前应对纳米抗菌材料进行表面处理。

2.1 抗菌材料的表面处理与分散

随着纳米抗菌材料粒径的减小,粒子的比表面积增大,与基体接触面积增大,材料的表面能随之增大。而在实际应用中要使纳米抗菌材料与其它材料有良好的相容性与分散性,就必须减小纳米抗菌材料的表面能。传统的表面包覆不能发挥纳米材料表

面原子数量增多的优点。在制备抗菌材料的过程中添加了表面活性基团改性剂,以便使纳米粒子具有优良的分散性和相容性。图3是经表面处理的纳米抗菌材料的透射电镜照片。从图3可知,处理后的粉体可容易地分散在复合基体表面或两相界面上,提高了材料间的相容性。

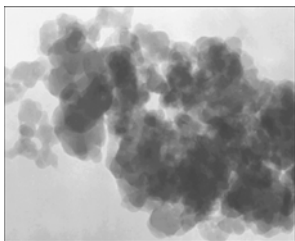


图3 纳米抗菌材料表面处理的透射电镜照片

2.2 纳米抗菌材料在树脂中的分散

将纳米抗菌材料加入树脂中,制备纳米抗菌塑料。首先是要制备浓缩母粒。浓缩母粒是以树脂为基体,添加纳米抗菌材料复合而成。纳米抗菌材料的粒径小,表面能大,极易团聚,为使其能均匀地分散,在采用多种方法试验后,选用了振动磨分散的方法。

振动磨工作时,纳米抗菌材料由于研磨介质强烈的冲击、剪切、研磨,使之与树脂充分混合,并分散在树脂中。试验证明,将振动磨工作时间控制在2~5 h分散效果最佳。图4是纳米抗菌材料在树脂中分散的电镜照片。从图4可知,纳米抗菌材料能较均匀地分散在树脂中。同时,可以说明振动磨分散法能解决纳米抗菌颗粒自身团聚的问题,并能调节纳米抗菌材料在树脂中的分散状态。

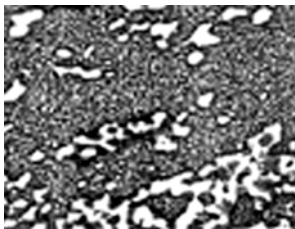


图4 纳米抗菌材料在树脂中分散的电镜照片

3 纳米抗菌塑料的成型加工

3.1 成型工艺流程

抗菌塑料的成型加工主要是将浓缩抗菌母粒与树脂混合、熔融,按照常规生产工艺如注射、挤出、吹塑成型等加工成塑料制品。其工艺流程见图5。

3.2 成型前的混合分散

成型工艺中的关键是浓缩抗菌母粒、分散剂与树脂的混合。它们的混合关系到浓缩母粒能否在塑

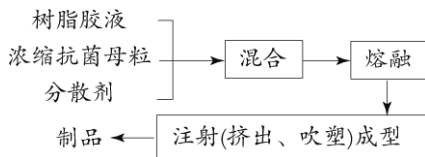


图5 抗菌塑料制品成型工艺流程图

料中均匀分散,同时关系到抗菌材料在塑料制品中均匀、持久的抗菌功能。通过筛选,选用了性能很好的分散剂,在纳米浓缩抗菌母粒与树脂混合时进行二次分散。其混合是在高速混合机中进行的,该混合机带有特殊的分流器,很适合纳米材料的混合。

图6是高速混合后共混物分散状态的电镜照片。从图6可知,混合分散效果良好。

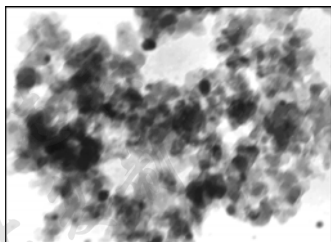


图6 高速混合后共混物分散状态的电镜照片

3.3 材料分子结构对成型的影响

在树脂中添加了纳米抗菌材料,使聚合物的结构在显微水平上呈多相结构^[4]。在制备纳米抗菌塑料前预先对抗菌材料进行了表面处理,分子结构产生一个较长的非极性烃基,一个较短的极性基,使添加物便于定向排列在材料表面或两相界面上,使表面或界面容易相容。同时受成型条件的影响,极大地改变塑料的性能。改性后其分子结构对制品的成型加工可产生各种影响:聚合物分子中的单个原子和功能基团决定其熔体加工的热稳定性;分子量决定熔体加工期间熔体流动的阻力;分子间的结合决定成型温度和熔体流动的限制;添加物可改善或妨碍成型性。

3.4 熔体温度对成型的影响

成型中熔体温度是首要条件,而熔体温度的控制与分子量、分子柔性、分子间结合、单个原子和功能基团,尤其是与添加物有关^[5]。抗菌塑料中添加的无机物和增塑剂,从理论上可以理解为:在低分子量一端增宽分子量分布,意味着降低了材料整体的平均分子量。就有利于端基影响分子活动性和自由体积而言,增塑剂的每一个分子都增加了两个额外的端基,从而使端基总量和自由体积显著增加,聚合物分子可以更自由地活动,增加了熔体的流动^[6]。注射成型时,由于高温、高压、高剪切,柔软的分子可

以自由地伸开,并形成均匀而快速流动的液态熔体,有利于成型。

抗菌剂的添加改善了成型加工性。抗菌剂中的 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 在注射成型中易产生的摩擦热有利于加热、冷却,可缩短成型周期,并能减小制品收缩率与成型后的翘曲变形^[7]。

3.5 注射成型工艺的优化

在塑料中添加纳米抗菌材料后,呈现高热导性和低热延展性,使塑料线胀系数降低,热导率增加^[8]。试验证明,每添加 5% 的纳米材料,热变形温度可提高 30 ~50℃。以 PP 注射成型为例,若加工厚度为 1.5 mm 的制品,机筒常用温度为 190 ~ 220℃,当熔体温度提高时,PP 的冲击强度和刚度降低,并且高熔体温度及在该温度下长时间的滞留会引起塑料分解。而在 PP 中添加纳米抗菌材料时,由于其高导热性与低热展性及热变形温度的改变,有利于塑料的成型与塑料制品性能的改善,其工艺参数可随材料的特性相应调节。PP 抗菌塑料的注射成型工艺参数如表 1 所示。

表 1 PP 抗菌塑料注射成型工艺参数

成型参数	制品壁厚/mm		
	1.5	3.0	6.0
机筒前部温度/℃	216 ~243	204 ~235	204 ~216
机筒中部温度/℃	304 ~232	193 ~216	193 ~216
机筒后部温度/℃	193 ~216	193 ~204	193 ~204
喷嘴温度/℃	193 ~216	193 ~216	193 ~216
熔体温度/℃	204 ~249	204 ~232	193 ~216
注塑压力/MPa	4 ~10	4 ~10	4 ~10
活塞速度/mm·s ⁻¹	10 ~15	15 ~20	20 ~25
总成型周期/s	15 ~25	25 ~35	35 ~60
收缩率/%	1 ~2	1 ~2	1 ~2

4 抗菌塑料的性能

4.1 抗菌性

按照卫生部《消毒卫生规范》,对 PP、PA6、LDPE 试样进行抗菌率测定,结果见表 2。

表 2 抗菌率测试结果

菌 种	24 h 抗菌率/%		
	PP	PA6	LDPE
大肠杆菌(ATCC8099)	99.66	100	100
金黄色葡萄球菌(ATC65380)	99.10	99.50	99.30

4.2 力学性能

抗菌塑料拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率按 GB/T 1040 - 1992 测试;冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;弯曲强度、弯曲弹性模量按 GB/T 9341 - 2000 测试;热变形温度按 GB/T 1634 - 1979 测试。表 3 列出几种抗菌塑料的力学性能。由表 3 可知,添加纳米材料后能够提高塑料的力学性能。

表 3 几种抗菌塑料的力学性能

项 目	PP		PA6		LDPE	
	通用	抗菌塑料	通用	抗菌塑料	通用	抗菌塑料
拉伸强度/MPa	25.5	28.5	78	85.5	16	28
拉伸弹性模量/GPa					1.1	2.0
断裂伸长率/%	46	不断	15	22.5	45	50
冲击强度(缺口)/J·m ⁻¹	82.2	105	7.0	126	150	400
弯曲强度/MPa	42.1	46.5	100	156		
弯曲弹性模量/MPa	1025	1203	2.5	3.5		
热变形温度/℃(1.85 MPa) (0.46 MPa)	133	102	190	163	140	90

5 结论

(1) 纳米抗菌材料在塑料中的分散采用振动磨分散法效果良好。

(2) 纳米抗菌塑料的注射成型工艺参数与常规塑料的注射成型工艺参数相近。

(3) 纳米抗菌材料与塑料共混后,与通用塑料相比,其冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率、弹性模量等均有所提高。

参 考 文 献

1 李毕忠. 抗菌塑料的研究应用和市场现状. 化工商品科技,1999, 22(2):10

2 杜高辉,陆路,赵兴国,等. 纳米材料的特性及应用. 太原理工大学学报,2000,31:20

3 杜高辉,卫英慧,窦涛,等. 纳米 HS 型沸石的合成及其机理研究. 无机材料学报,2000,15(6):1073

4 魏丽乔,戴晋明,高向华,等. 纳米抗菌材料与高聚物基体复合应用的研究. 第二届中国抗菌材料发展大会论文集.2002.10

5 罗萨托 D V. Injection Molding Handbook. SPE - ANTEC,1986.

6 Neucame J M. SPE RETEC on "Injection Molding of Engineering Thermoplastics"1977: Effect of Injection Molded Polycarbonate.

7 魏丽乔,许并社. 纳米抗菌材料制备与应用. 第二届全国纳米材料和技术应用会议论文集.2002.5

8 刘伯元,黄锐,赵安赤. 非金属纳米材料. 中国粉体技术,2001 (7):62

STUDY ON THE PREPARATION TECHNOLOGY OF NANO-ANTIBIOTIC PLASTICS

Wei Liqiao, Rong Wenhua

(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

ABSTRACT A new type of nano-antibiotic plastics composed of nano-scale antibiotic material is developed. The property and feature of the nano-antibiotic material and its preparation method and introduced. The compatibility and dispersibility of the plastics with the nano-antibiotic material are stated. The preparation technology of the nano-antibiotic plastics and the injection molding process of their products are discussed and the parameters of the injection molding are optimized. So, the foundation is provided for the preparation and application of the antibiotic plastics.

KEYWORDS nano-antibiotic material, antibiotic plastics, injection moulding

请订阅《工程塑料应用》

邮发代号 24-42 全国各地邮局均可订阅

《工程塑料应用》,国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大16开本,每月10日出版,期刊价格见右表。您可通过邮局或银行汇款直接向《工程塑料应用》杂志社订阅。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

邮局汇款:

收款单位:山东省济南市108信箱杂志社

邮政编码:250031 传真:(0531)5947355

电话:(0531)5816706-805,802,801 5947355

银行汇款:

户名:中国兵器工业第五三研究所

开户银行:济南市工商银行八一分理处

帐号:1602001209014424079

《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986~1989	16	0.825	13.2	23
1990~1992	12	1.4	16.8	27
1993,1994	10	2.4	24	34
1995	6	2.8	16.8	27
1996	6	4	24	34
1997	6	5	30	40
1998	12	3.5	42	52
1999	12	4	48	58
2000	12	5	60	70
2001	12	5.5	66	82
2002	12	6	72	88
2003	12	6.5	78	94
合计	128		490.8	629

广告索引

巴斯夫(中国)有限公司(封面) 上海金纬挤出机械制造有限公司(封二) 张家港市神舟机械有限公司(插1) 广东金明塑胶设备有限公司(插2) 深圳市新三思计量技术有限公司(插3) 多米诺喷码技术有限公司(插4) 深圳市瑞格尔仪器有限公司(插5) 万通塑胶原料有限公司(插6、插7) 张家港市欣荣机械有限公司(插8) 北京福田建材有限责任公司(插9) 张家港市轻工机械厂有限公司(插10) 海天机械有限公司(插11) 江苏白熊机械有限公司(插12) 华王工业集团(插13) 南京鼎天机械制造有限公司(插14) 承德精密试验机有限公司(插15) 南京橡塑机械厂(插16) 承德市金建检测仪器有限公司(插17) 兰州兰泰塑料机械有限公司(插18) 南京杰恩特机电有限公司(插19) 南京科亚公司(插20、插21) 绍兴四维塑胶工程有限公司(插22) 杭州康发塑料机械有限公司(插23) 北京丰阳塑化工程技术有限责任公司(插24) 上海神源电气有限公司(插25) 成都乐天塑料有限公司(插26) 三博高分子合金(宁波)有限公司(插27) 广东泓利机器有限公司(插28) 青岛顺德塑料机械有限公司(插29) 四川省得阳科技股份有限公司(插30) 张家港华明机械有限公司(插31) 南京智诚橡塑机械有限公司(插32) 孝感市五岳传感器有限公司(插33) 无锡宏益塑胶机械有限公司(插34) 承德试验机有限责任公司(插35) 第十七届中国国际塑料橡胶工业展览会(插36) 上海新星双螺杆机械有限公司(插37) 第六届亚太国际橡胶工业展览会(插38) 2003昆山橡塑工业展览会(插39) 青岛第四届国际塑胶机械及配件展览会(插40) 青岛科亚塑料机械有限公司(插41) 广州市花都科苑企业有限公司(插42) 张家港市德华机械制造有限公司(插43) 张家港市二轻机械有限公司(插44) 舟山市金海机械有限公司(插45) 南京瑞亚高聚物装备有限公司(插46) 昆山科信橡塑机械有限公司(插47) 玉环真空泵厂(插48) 聚赛龙工程塑料有限公司(8) 广州智达公司(11) 北京实达丰商贸有限公司(14) 北京普利宏斌化工材料有限责任公司(17) 鞍山市龙马塑料有限公司(33) 南京立汉化学有限公司(43) 洪湖市恒基化工有限公司(50) 南京沪江复合材料有限公司(72) 泉州三威化工有限公司(插49) 杭州华洋化工有限公司(插50) 上海思尔达科学仪器有限公司(插51) 上海日之升新技术发展有限公司(插52) 江阴新达塑料机械有限公司(插53) 岳阳经济技术开发区巨力工程塑料有限公司(插54) 浙江黄岩城关微霸塑料模具厂(插55) 中庆化工有限公司(插56) 平顶山市华伦塑料有限公司(插57) 大连塑料机械厂(插58) 郑州富龙新材料科技有限公司(插59) 无锡华亚机械制造有限公司(插60) 湖北省洪湖双马树脂厂(插61) 辽宁调兵山市兴源超细增强材料有限公司(插61) 余姚市中发工程塑料有限公司(插62) 济南泰星精细化工有限公司(插62) 岳阳市维远实业有限公司(插63) 北京奥可发塑料有限责任公司(插63) 江苏靖江市化纤塑料助剂厂(插64) 舟山市金岛机械有限公司(插64) 上海格利雅化工有限公司(插65) 北京加成助剂研究所(插65) 湖南省三润纳米材料产业有限公司(插66) 能达化学(鹤山)有限公司(插66) 鹿泉市安利达粉体材料厂(插67) 深圳市现代宝实业有限公司(插67) 2003中国(北京)国际塑料橡胶工业展览会(插68) 南京永航科贸有限公司(插69) 无锡麦可斯塑胶有限公司(插70) 深圳双士达实业有限公司(插71) 徐州超精细粉体厂(插72) 上海方田弹性体有限公司(插73) 南京中观机械电子有限公司(插74) 青岛高科技工业园润兴塑胶厂(插75) 苏州兴泰阳光化学助剂有限公司(插76) 江苏省建湖县兴隆尼龙有限公司(插77) 吉林大学科教仪器厂(插78) 常州市新区利进化工股份有限公司(插79) 慈溪市华通塑化有限公司(插80) 江苏华都科技有限公司(插81) 上海逊达橡塑机械制造有限公司(插82) 中蓝晨光化工研究院(插83) 中芬合资南京金陵奥普特高分子材料有限公司(插84) 广东惠丹纳米材料有限公司(插85) 江苏南大紫金智能科技有限公司(封三) 南京航空航天大学信立塑料机械厂(封底)