

纳米 TiO₂ 改性聚乙烯膜抗菌性能的研究

付国柱 于运花 徐瑞芬 许秀艳

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要 采用纳米粉体的分散技术和掺混技术,在聚乙烯中加入纳米 TiO₂ 制得纳米 TiO₂ 改性聚乙烯膜,并对该膜的抗菌性、抗变色性、使用安全性进行了研究。结果表明,纳米 TiO₂ 改性聚乙烯膜具有良好的抗菌性能,在不同光源条件下对不同微生物菌株的杀菌率都达到 92% 以上,且具有抗菌广谱、长效、安全稳定等性能。

关键词 纳米 TiO₂ 聚乙烯 塑料膜 抗菌性能

纳米 TiO₂ 属非溶出型抗菌剂,本身具有很好的化学稳定性和生物无毒性,重金属含量极少,具有抗菌广谱性、长效性等优点,是纤维、塑料、建材等生活制品最适宜的抗菌剂品种之一^[1]。将纳米 TiO₂ 抗菌剂和聚乙烯均匀共混,制成塑料制品或塑料膜,即可成为抗菌广谱、长效、安全稳定的功能性塑料^[2],适于制作医疗卫生用品、餐饮器具、卫生要求高的各类包装材料等产品。笔者采用纳米粉体分散技术,在聚乙烯(PE)中加入纳米 TiO₂ 制备了纳米 TiO₂ 改性聚乙烯膜并对其抗菌性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

PE: 1C7A, 北京燕山石化厂;

PE 蜡: 北京化工大学精细化工厂;

PS 蜡: 北京化工大学精细化工厂;

纳米 TiO₂: 北京化工大学化大天瑞纳米材料技术有限公司;

其它助剂: 市售。

1.2 设备与仪器

高速分散机: 容量 200 L, 大连橡塑机械厂;

双螺杆混炼机: 35 mm, 南京科亚公司;

吹膜机组: 65 mm, 南京科亚公司。

1.3 纳米 TiO₂ 改性 PE 膜的制备

将一定量经表面处理的纳米 TiO₂ 加入 PE 蜡和 PE 中,用密炼机充分混合至扭矩下降平稳,经双螺杆混炼机挤出造粒,制得纳米 TiO₂ 抗菌 PE 母粒。将此抗菌母粒和 PE 在高速分散机上混合均匀,经吹膜机组吹膜,制得含 1% 纳米 TiO₂ 的改性 PE 膜。

1.4 性能测试

(1) 纳米 TiO₂ 改性 PE 膜抗菌性能测试

抗菌性能测试参照 FZ/T01021-1992(织物抗菌性能测试方法), GB15979-1995(附录 B——产品抑菌和杀菌性能与稳定性测试方法) 和国家卫生

部 1999 年发布的消毒技术规范—抑菌试验方法中的奎因试验方法执行。测试数据由广东省微生物检测中心提供。

(2) 安全性能测试

用原子能光谱法检测,由北京化工大学分析测试中心检测;

毒理测试由中国预防医学科学消毒检测中心检测。

(3) 形态观察

用透射电镜(TEM)观察纳米 TiO₂ 粉体原生颗粒和经表面处理后在 PE 中的分散情况。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 在 PE 膜中的分散性和相容性

经表面处理的纳米 TiO₂ 表面与 PE 具有亲和相容性,采用一般的高速搅拌设备,用挤出母粒和拉膜、注塑或压片等方法,即可方便地将纳米 TiO₂ 分散到聚乙烯膜中,使其呈现较好的透明性,测试的颗粒粒径的电镜照片如图 1 所示,照片中呈现出分散均匀的纳米粉体。

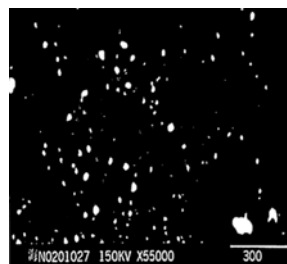


图 1 改性 PE 膜中纳米 TiO₂ 颗粒的电镜照片

测试的纳米粉体等效直径分布结果表明,颗粒的平均粒径为 24 nm,粒径分布范围为 6 ~66 nm,有 80% 颗粒粒径分布在 13 ~40 nm。

原生颗粒粒径小于 100 nm 的 TiO₂,经表面处理

后,具备较好的分散性,TiO₂粒径和分散状况的透射电镜照片如图 2 所示。

由图 2 可见,纳米 TiO₂ 的聚集体较为松散且具有很小的团聚,聚集体尺寸在纳米尺度范围内。将此纳米 TiO₂ 以 1% 的浓度添加到 PE 中,其切片的透射电镜照片如图 3 所示。由图 3 可见,TiO₂ 基本上以纳米尺度在 PE 中均匀分布,TiO₂ 与 PE 具有较好的相容性。

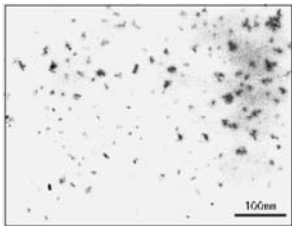


图 2 纳米 TiO₂ 的透射电镜照片

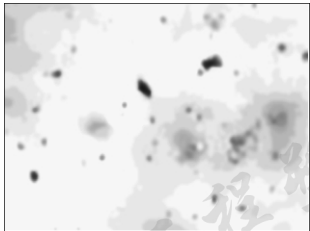


图 3 纳米 TiO₂ 改性 PE 切片的透射电镜照片

2.2 纳米 TiO₂ 改性 PE 膜的抗菌性能

纳米 TiO₂ 对不同细菌均具有杀灭效果。枯草芽孢属于细胞胚胎,有较强的存活力;金黄色葡萄球菌属革兰氏阳性细菌,大肠杆菌属革兰氏阴性细菌。纳米 TiO₂ 对不同细菌的杀菌率都达到 92% 以上。

从纳米 TiO₂ 改性 PE 膜对不同种类细菌的杀菌效果来看,该材料对大肠杆菌的杀菌率为 99.97%,对金黄色葡萄球菌杀菌率为 99.97%,对枯草芽孢杀菌率为 97.42%。验证了该类抗菌塑料产品具有一定的抗菌广谱性。

2.3 光照条件对纳米 TiO₂ 改性 PE 膜杀菌率的影响

将纳米 TiO₂ 表面处理,使其达到纳米尺度分散,可降低电子跃迁的禁带宽度,并产生电子-空穴对的陷阱,充分提高光量子效率,加大电子与空穴陷阱间的能带宽度,使氧化还原能力提高。纳米 TiO₂ 抗菌塑料在强紫外光照射时有较强的杀菌效果,在微光时也有较明显的杀菌效果。笔者采用不同光源对抗菌 PE 膜的杀菌效果进行比较,测试结果列于表 1。由表 1 可知,光源不同,杀菌效果差别很小,即使是很微弱的激发光源(黑暗区的微光),该纳米

TiO₂ 抗菌 PE 膜也具有明显的抗菌效果。

表 1 光照条件对抗菌 PE 膜杀菌率的影响

供试微生物菌株	自然光照下抗菌膜的杀菌率/%	微光条件下抗菌膜的杀菌率/%
大肠杆菌	99.97	99.92
金黄色葡萄球菌	99.97	96.94
枯草芽孢黑色变种	97.42	92.75

2.4 老化对纳米 TiO₂ 改性 PE 膜杀菌率的影响

纳米 TiO₂ 抗菌 PE 膜属于非溶出型抗菌材料,其杀菌效果不会随时间的延长而逐渐降低、甚至消失。

未经老化与经受 100 h 紫外光照射老化的 PE 抗菌膜对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢黑色变种的杀菌率见表 2。由表 2 可知,PE 膜经受紫外光照射老化试验后,杀菌率依然很高。

表 2 老化试验对抗菌 PE 膜杀菌率的影响

供试微生物菌株	未经老化抗菌膜的杀菌率/%	100 h 紫外光照射老化后抗菌膜的杀菌率/%
大肠杆菌	99.97	99.85
金黄色葡萄球菌	99.97	99.66
枯草芽孢杆菌黑色变种	97.42	95.22

2.5 纳米 TiO₂ 对 PE 膜抗变色性的影响

目前广泛采用的银系抗菌剂虽有较好的杀菌效果,但是遇光照或保存时极易变色,添加到塑料中,由于银的活泼性,容易发生氧化还原反应引起塑料颜色黄变。而纳米 TiO₂ 的化学性能稳定,无金属离子溶出,添加到 PE 中,在发挥抗菌效果的同时,不会使 PE 变黄。

笔者将制备的 PE 膜进行 100 h 紫外光照射老化试验,结果发现老化后的 PE 膜为透明膜,没有发生变色。

2.6 纳米 TiO₂ 对 PE 膜使用安全性的影响

纳米 TiO₂ 属非溶出型抗菌剂,本身安全无毒,重金属含量小于化妆品和纺织品要求的重金属指标含量。经中国预防医学科学消毒检测中心检测,该纳米 TiO₂ 制备的 PE 膜制品,对环境无毒无害,对人体无不良影响,是安全可靠的抗菌保健用品。

3 结论

1% 经表面处理的纳米 TiO₂ 在 PE 中具有很好的分散性和相容性,制得的纳米 TiO₂ 改性 PE 膜具有抗变色、抗老化、使用安全、应用不受光源条件限制等优良特性,抗菌率可达到 92% 以上。

参考文献

1 李梅,王庆瑞. 抗菌材料的发展及其应用. 化工新型材料,1998 (5): 8

2 赵崇立. 国外塑料抗菌剂新产品的介绍. 化工新型材料, 2000 (27): 35

3 Michael R H, Scot T M, Wonyong C, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chem Rev, 1995(95): 69

STUDY ON THE ANTIBIOTIC PROPERTY OF POLYETHYLENE PLASTIC FILM MODIFIED BY NANO-TiO₂

Fu Guozhu, Yu Yunhua, Xu Ruifen, Xu Xiuyan

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT Polyethylene plastic film is modified by nano-TiO₂. The polyethylene plastic film is prepared through the nano-particle dispersing and adulterating technology. Its antibiotic property, antiallochroism permanence and serve safety are tested. The result shows that the film possess excellent antibiotic property, whose bactericidal efficiency reach upwards 92% for different kinds of bacteria under dissimilar light, and has the antibiotic properties for many kinds of bacteria, antibiotic permanence and safe stability.

KEYWORDS nano-TiO₂, polyethylene, plastic film, antibiotic property

自毁塑料可用于汽车及包装行业

瑞士一家小型塑料加工公司开发成功了化学自毁塑料。这种化学自毁塑料是在塑料制品上面喷洒一种特制配方溶液,使其与塑料发生化学反应,并使塑料逐渐溶解,成为可被水冲洗掉的无害物质,不再污染环境。

采用这种新型塑料可替代发运新汽车时外壳使用的蜡基保护涂层。将添加白色颜料的液态塑料均匀地喷涂在轿车的外壳形成的白色塑料膜,即使遇到水淋也不会因渗漏而使汽车遭到侵蚀。一旦运到驻地后,用一种特殊的化学试剂加水进行喷洒,数分种后,白色的塑料膜即会自行脱落,露出汽车的本色。

它的另一种用途是制成复合塑料薄膜。将这种复合膜制成食品或其它物品的包装袋后,一旦将包装袋撕开,涂有特种试剂的内层吸收空气中的水分,与带有反应基团的聚合物进行反应,薄膜会像穿孔似地慢慢地被分解掉。这种塑料还被大量用来制造厕所便桶的坐垫,使用时不怕水,而废弃时却极易被水分解掉。(郝飞)

国内 MBS 树脂缺口近八成

2002 年我国的甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯 (MBS) 总产量仅为 6000 t,而需求量约为 3 万 t,缺口近 2.4 万 t,必须依靠进口来解决。

MBS 主要用于改性 PVC,使其具有特殊要求之性能。由于它与 PVC 的折光指数相近,因此是改性 PVC 制取透明制品的最佳材料。我国 PVC 硬制品的生产能力约为 40 万 t/a 以上,而且以每年 10% 左右的速度增长,国内 MBS 的缺口会逐步增长。

用 MBS 改性后的 PVC 可制成各种耐冲击管材、片材及软硬透明制品,制成的用于装矿泉水、食用油和化妆品的透明瓶正在逐步取代玻璃制品和聚酯制品。(贺凯)

我国苯乙烯系塑料进口创新高

国家有关部门公布的最新统计资料表明,我国去年苯乙烯单体原料进口量达 179.8 万 t,连续第 4 年创下年进口量新高,且进口量同比增长 12%。同时我国去年苯乙烯单体原料衍生物聚苯乙烯 (PS)、ABS 等塑料原料的进口量也创

下历史新纪录。据统计,我国 2002 年通用级 PS 进口量达 145.3 万 t,同比增长约 6%;ABS 进口量达到 164 万 t,同比增长达 15%,高于 PS 的进口增长率。其中,我国 2002 年第四季度 ABS 进口量达 39.8 万 t,同比增长 19%。生产厂家认为,我国对 ABS 需求增加,除了我国 ABS 生产能力本身供给不足外,还与 ABS 加工的产品等级较高且应用范围较广,在我国经济成长快速阶段需求量相对增加有关。(赵卫红)

国内最大氟树脂生产厂落户常熟

日本大金工业株式会社投资 13.3 亿元建设的全球第四大氟化工生产基地日前在江苏常熟举行大金氟化工(中国)有限公司奠基仪式,成为中国第一家外商投资的氟树脂工厂,也是目前中国最大规模的氟树脂生产厂家,预计将于 2003 年秋季正式投产。

据悉,该公司将主要生产广泛应用于汽车、半导体、IT 等尖端产业的氟树脂 (PTFE、FEP 等) 和氟橡胶产品,70% 以上将出口境外市场。(海生)

塑料硬包装需求增长快于软包装

据美国咨询公司 Freedonia 集团公司的两个最新专题研究报告——“塑料容器”和“塑料薄膜”预计,2001~2006 年间美国便携式塑料硬包装需求增长比塑料软包装快得多。

硬塑料容器市场年均增长率可达 4.1%,但低于 1996~2001 年间的年均递增 5% 的速率,其中瓶子需求增长最快,年均增长递增 4.3%,其次为桶类(年均增长 3.5%)、软管和各种盖子(年均增长 2.3%)。而 2001~2006 年间塑料薄膜需求年均增长率仅为 2.6%,比前 5 年平均增长速度 (1.6%) 略有上升。按薄膜用树脂分,则 PP 的消费增长最快,年均增幅为 4.5%,以下依次为:HDPE 3.5%,LDPE/LLDPE 3.4%,其它树脂增幅仅为年均递增 0.9%。

智能化塑钢门窗在浙江问世

浙江科恒公司日前研制开发成功了多功能智能门窗系列产品。据介绍,该产品采用遥控装置,配有自动隐形纱窗设施,随着门窗开启后,藏在里面的纱窗会自动出现;门窗采用独特的 5 mm 防弹玻璃,并安装防盗报警装置。此外,该产品还具有防雨、驱烟功能。(华文)