

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.03.019

抗菌型聚氯乙烯管材的制备及性能

舒炼¹, 张嘉杨¹, 陈宣池², 张姣¹

(1. 重庆能源职业学院, 重庆 402260; 2. 中国人民公安大学, 北京 100076)

摘要:以正硅酸四乙酯为原料,采用溶胶凝胶法制备纳米 SiO₂ 颗粒,再采用原位还原法以硝酸银为银源,成功制备出纳米 Ag-SiO₂ 颗粒(100 nm 左右),采用差示扫描量热仪表征证明银粒子以单晶银的形式被成功负载到 SiO₂ 颗粒上,具有良好的结晶度。通过将纳米 Ag-SiO₂ 颗粒添加到聚氯乙烯(PVC)中,利用熔融塑化工艺制备出抗菌型 PVC 管材,研究表明纳米 Ag-SiO₂ 颗粒的添加能够有效提高 PVC 管材的抗菌性能和力学性能,当 Ag-SiO₂ 颗粒的添加量为 2% 时, PVC 复合管材对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别达到 94.2% 和 91.5%,同时复合管材的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、缺口冲击强度和弯曲弹性模量达到最大值,分别为 19.8 MPa, 190%, 72.3 MPa, 6.7 kJ/m² 和 12.8 GPa。

关键词: 抗菌; 聚氯乙烯; 管材; 二氧化硅; 银

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)03-0096-05

Preparation and Properties of Antimicrobial Polyvinyl Chloride Pipe

Shu Lian¹, Zhang Jiayang¹, Chen Xuanchi², Zhang Jiao¹

(1. Chongqing Energy College, Chongqing 402260, China; 2. People's Public Security University of China, Beijing 100076, China)

Abstract: The silicon dioxide nanoparticles were prepared by sol-gel method using tetraethyl orthosilicate as raw materials. Then, the nanosilvers were successfully loaded on the silica particles by in-situ reduction method using silver nitrate as silver source. Differential scanning calorimetry characterization prove that silver particles with good crystallinity are successfully loaded onto SiO₂ particles in the form of single crystal. The Ag-SiO₂ particles (about 100 nm) were embedded into the polyvinyl chloride to prepare antibacterial polyvinyl chloride (PVC) pipes by melt plasticizing process. The results show that the addition of nano Ag-SiO₂ particles could effectively improve the antimicrobial properties and mechanical properties of PVC pipes. When the addition content of Ag-SiO₂ particles is 2%, the antimicrobial rates of PVC pipes against escherichia coli and staphylococcus aureus are 94.2% and 91.5% respectively. At the same time, the tensile strength, elongation at break, bending strength, notch impact strength and flexural modulus of elasticity of the composite pipes reach the maximum values of 19.8 MPa, 190%, 72.3 MPa, 6.7 kJ/m² and 12.8 GPa respectively.

Keywords: antibacterial; polyvinyl chloride; pipe; silicon dioxide; silver

作为一种产量较大的塑料产品,聚氯乙烯(PVC)材料具备众多独特优势,例如耐磨、耐酸碱、绝缘性好、稳定性强和生产成本低等,因此经常被应用于建筑、电器、医疗器械和产品包装等领域^[1]。然而,在实际生活中, PVC 产品表面容易玷污或滋生致病的细菌,将对人类的健康产生严重威胁^[2]。随着物质生活水平的不断提高,人们对 PVC 产品具备较强抗菌性能的需求越来越高,促使研究者不断开

发新的方法提高 PVC 产品的抗菌效果。

为了消除塑料产品在实际使用过程中存在的微生物危害,增加产品的使用寿命,往往需要对塑料产品进行抗菌改性^[3]。目前,塑料产品抗菌改性的方法主要包括添加抗菌剂和对塑料基质进行抗菌改性。其中,在塑料产品生产过程中添加抑制微生物生长的抗菌剂是目前塑料产品最简单常用的抗菌方法^[4-5]。何臣臣等^[6]利用微波辐射的方法还原制备

基金项目: 湖北省自然科学基金项目 (2017CFB486)

通讯作者: 舒炼,副教授,主要从事化工新型及纳米材料的研发 E-mail: shushulianlian@126.com

收稿日期: 2019-01-02

引用格式: 舒炼,张嘉杨,陈宣池,等. 抗菌型聚氯乙烯管材的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(3):96-100.

Shu Lian, Zhang Jiayang, Chen Xuanchi, et al. Preparation and properties of antimicrobial polyvinyl chloride pipe[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):96-100.

载银蒙脱土,所负载的纳米银单质具备粒径小和分布均匀的特点,再将载银蒙脱土添加到水性聚氨酯中合成抗菌性复合材料,研究表明载银蒙脱土的添加使复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别增加32%和13%,该复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有优异抑制效果。Li Shucai等^[7]制备出纳米氧化锌颗粒,再采用熔融共混和热压成型工艺制备高密度聚乙烯/纳米ZnO复合薄膜,抗菌实验结果表明,掺杂改性ZnO纳米粒子能够有效提升高密度聚乙烯复合薄膜的抗菌性能。陆漓等^[8]制备出纳米载银沸石抗菌材料,使用硅烷偶联剂KH-570对其进行表面化学修饰,利用熔融共混方法将其加入到聚丙烯材料中,合成聚丙烯/纳米载银沸石抗菌剂复合材料,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌杀菌率均达到90%以上。综上所述,添加新型高效的抗菌纳米材料是提高塑料抗菌性能的一种有效方法。

笔者首先用溶胶凝胶法制备SiO₂颗粒,再采用原位还原法制备纳米载银SiO₂颗粒,将其添加到PVC中,通过熔融塑化工艺制备出抗菌型PVC管材,纳米载银SiO₂颗粒的添加能够有效提高PVC管材的力学性能和抗菌性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

正硅酸四乙酯:分析纯,张家港新亚化工有限公司;

十六烷基三甲氧基溴化铵:分析纯,国药化学试剂有限公司;

氨水:分析纯,山东佰仟化工有限公司;

3-氨丙基三乙氧基硅烷:KH-550,郑州宏大化工有限公司;

硝酸银:分析纯,深圳市碳拓科技有限公司;

硼氢化钠:S108355,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

PVC:SG5,中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司;

邻苯二甲酸二辛酯:化学纯,上海锦悦化工有限公司;

甲基锡热稳定剂:JZSF,东营市双乔化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高低速混合机组:HRS-500型,东莞市环鑫机械有限公司;

双辊开炼机:YF-8018型,扬州市源峰试验机械厂;

热模压机:RY-25T型,邢台市鼎联机械制造有限公司;

双螺杆挤出机:JSH65-150型,南京棉亚机械制造有限公司;

万能试验机:WAW-300D型,山东中仪仪器有限公司;

悬臂梁冲击试验机:HXJ-22型,济南恒旭试验机技术有限公司;

马弗炉:XL-2000A型,鹤壁市科达仪器仪表有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:X'Pert PRO型,荷兰PANalytical公司;

高分辨透射电子显微镜(TEM):Tecnai G2 F30型,荷兰FEI公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):S-4700型,日本日立公司;

恒温恒湿培养箱:LRHS-200型,上海重逢科学仪器有限公司。

1.3 纳米载银SiO₂颗粒的制备

首先采用溶胶凝胶法制备SiO₂颗粒,将2.4 mL正硅酸四乙酯加入到0.4 g十六烷基三甲氧基溴化铵和8 mL氨水的混合水溶液中,室温下充分搅拌反应后,使用乙醇和去离子水清洗反应物,再将产物放入马弗炉内600℃高温煅烧,制备出SiO₂颗粒,再使用3-氨丙基三乙氧基硅烷对其进行表面氨基化改性。使用原位还原法制备纳米载银SiO₂颗粒,以硼氢化钠为还原剂,硝酸银为银源,在SiO₂颗粒表面利用还原方法负载银纳米粒子,制备出纳米载银SiO₂颗粒(Ag-SiO₂)。

1.4 抗菌型PVC管材的制备

将不同添加量(0.5%,1%,2%,3%)的Ag-SiO₂与PVC树脂、邻苯二甲酸二辛酯和甲基锡热稳定剂等在高低速混合机组中充分混合,热混到120℃,接着在低速搅拌桶中冷却到50℃,将上述物料加入到双辊开炼机充分混炼,温度为160℃,使用压片机制备出抗菌型PVC样品,采用双螺杆挤出机进行熔融挤出及水冷成型制备抗菌型PVC管材,挤出机各段温度范围为130~150℃,挤出速度为3 m/min。

1.5 性能测试

抗菌性能测试:按GB/T 21510-2008测定,所用的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌来自于广州工业微生物研究所,PVC/Ag-SiO₂复合管材的抗菌率由以下公式计算而得:

$$R = \frac{A-B}{A} \times 100\% \quad (1)$$

其中: R 为抗菌率, A 为对照样板菌数 (cfu/mL), B 为抗菌样板菌数 (cfu/mL)。

TEM 观察: 将 Ag-SiO₂ 颗粒超声分散于乙醇中, 滴在铜网上, 待其室温干燥后用 TEM 观察纳米颗粒形态。

XRD 分析: 采用 XRD 仪, 测试条件: Cu-K α 靶, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA。

SEM 观察: 在液氮中对 PVC/Ag-SiO₂ 复合管材进行冷冻淬断, 真空喷金后通过 SEM 对淬断面进行形貌观察。

拉伸强度与断裂伸长率: 按照 GB/T 528-2009 标准测试, 拉伸速率为 10 mm/min。

弯曲性能: 按照 GB/T 1449-2005 标准测试, 测试速率为 2 mm/min。

冲击性能: 按照 GB/T 1843-2008 标准测试。

2 结果与讨论

2.1 Ag-SiO₂ 及 PVC/Ag-SiO₂ 复合管材的表征

利用原位还原的方法将银颗粒负载到 SiO₂ 颗粒表面, 制备出纳米 Ag-SiO₂ 颗粒。如图 1 所示, 银纳米粒子被成功负载到 SiO₂ 颗粒上, 此外所制备出的 SiO₂ 颗粒尺寸均匀 (100 nm 左右), 这有利于 SiO₂ 颗粒与 PVC 基质的均匀混合, 减小材料间缺陷的产生^[9]。

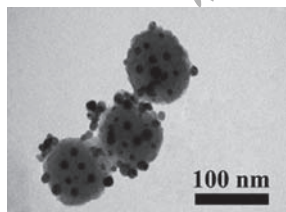


图 1 Ag-SiO₂ 颗粒的 TEM 图

为进一步证明银纳米粒子被成功负载到 SiO₂ 颗粒上, 对纳米 SiO₂ 和 Ag-SiO₂ 颗粒进行了 XRD 表征, 测试结果如图 2 所示。

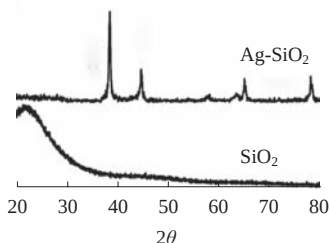
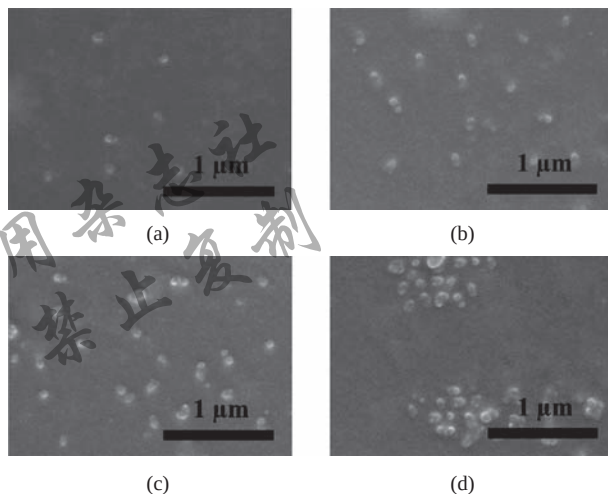


图 2 纳米 SiO₂ 和 Ag-SiO₂ 颗粒的 XRD 谱图

相比于纳米 SiO₂ 颗粒, Ag-SiO₂ 颗粒的 XRD 图出现了 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面峰, 证明

银粒子以单晶银的形式被成功负载到 SiO₂ 颗粒上, 具有良好的结晶度, 没有其它杂质^[10]。

将纳米 Ag-SiO₂ 颗粒与 PVC 树脂、邻苯二甲酸二辛酯等充分混合, 制备抗菌型 PVC 样品。为研究纳米 Ag-SiO₂ 颗粒和 PVC 树脂之间的相容性, 对不同纳米 Ag-SiO₂ 添加量下 PVC/Ag-SiO₂ 复合管材进行了 SEM 表征, 测试结果如图 3 所示。从图 3 中可以明显看出, 随着纳米 Ag-SiO₂ 添加量的增加, 复合管材表面的 Ag-SiO₂ 颗粒逐渐增多, 纳米 Ag-SiO₂ 颗粒能够均匀分散于 PVC 树脂中, 证明 Ag-SiO₂ 和 PVC 树脂之间具有良好的相容性, 当纳米 Ag-SiO₂ 颗粒添加量为 3% 时, 出现颗粒团聚现象。



Ag-SiO₂ 含量: a—0.5%; b—1%; c—2%; d—3%

图 3 不同纳米 Ag-SiO₂ 含量时 PVC/Ag-SiO₂ 复合管材的 SEM 图

2.2 纳米 Ag-SiO₂ 对 PVC 复合管材抗菌效果影响

以金黄色葡萄球菌和大肠杆菌为研究菌株, 将菌液点种在放有 PVC/Ag-SiO₂ 复合管材的琼脂培养皿中, 在恒温培养箱中培养 24 h, 研究各培养皿中细菌的生长状况, 研究不同纳米 Ag-SiO₂ 添加量 (0.5%, 1%, 2%, 3%) 下 PVC/Ag-SiO₂ 复合管材的抗菌性能。表 1 和表 2 分别为 PVC/Ag-SiO₂ 复合管材对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效果。

表 1 PVC/Ag-SiO₂ 复合管材对大肠杆菌的抗菌效果

性能	Ag-SiO ₂ 含量 / %			
	0.5	1	2	3
对照样板菌数 / $\times 10^5$ (cfu $\cdot$ mL ⁻¹)	4.50	4.50	4.50	4.50
抗菌样板菌数 / $\times 10^5$ (cfu $\cdot$ mL ⁻¹)	0.93	0.41	0.26	0.16
抗菌率 / %	79.3	90.9	94.2	96.4

表 2 PVC/Ag-SiO₂ 复合管材对金黄色葡萄球菌的抗菌效果

性能	Ag-SiO ₂ 含量 / %			
	0.5	1	2	3
对照样板菌数 / $\times 10^5$ (cfu $\cdot$ mL ⁻¹)	5.40	5.40	5.40	5.40
抗菌样板菌数 / $\times 10^5$ (cfu $\cdot$ mL ⁻¹)	1.68	0.89	0.46	0.25
抗菌率 / %	68.9	83.5	91.5	95.4

图4为不同Ag-SiO₂添加量时PVC复合管材的抗菌效果。

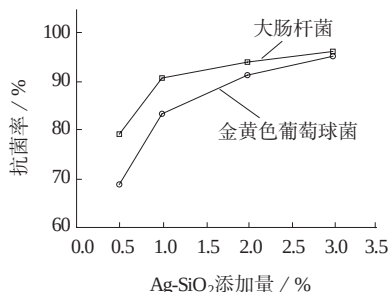


图4 不同Ag-SiO₂添加量时PVC复合管材的抗菌效果

如表1、表2和图4所示,添加Ag-SiO₂以后,PVC复合管材的抗菌性能获得显著提升。随着Ag-SiO₂添加量不断加大,PVC管材的抗菌率不断增加,当Ag-SiO₂添加量为2%时,PVC复合管材对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别达到94.2%和91.5%,符合抗菌塑料标准的要求^[11]。Ag-SiO₂能够具备较强杀菌效果主要是因为载体上银离子可以破坏细菌的细胞膜或细胞原生质中酶的活性,使细菌很快出现机能障碍,从而将细菌消灭^[12-13]。

2.3 纳米Ag-SiO₂对PVC复合管材力学性能影响

为了研究Ag-SiO₂对PVC复合管材力学性能的影响,测试了PVC/Ag-SiO₂复合管材在不同添加量下的拉伸强度和断裂伸长率,测试结果如图5所示。

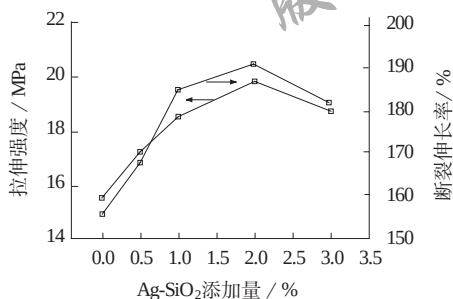


图5 不同Ag-SiO₂添加量时PVC复合管材的拉伸性能

添加Ag-SiO₂以后,PVC复合管材的拉伸强度和断裂伸长率都出现先增加后减小的情况。当Ag-SiO₂颗粒的添加量为2%时,PVC/Ag-SiO₂复合管材的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值,分别为19.8 MPa和190%。添加Ag-SiO₂以后,PVC/Ag-SiO₂复合管材的拉伸强度和断裂伸长率首先出现增大现象的原因为Ag-SiO₂纳米颗粒具有较小的尺寸和较大的比表面积,能够较好地吸附和融合于PVC基质。此外,经3-氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂改性后,Ag-SiO₂纳米颗粒接枝上有机硅氧基团,

能够增加纳米颗粒和PVC之间的相容性,使其与树脂界面间的粘结更加紧密。更重要的是,纳米抗菌颗粒能提升PVC的异质成核作用,使其晶粒更加细化,增加PVC的结晶度,从而提高PVC/Ag-SiO₂复合管材拉伸强度和断裂伸长率^[14]。

当Ag-SiO₂的添加量进一步增大以后,纳米颗粒间相互接触碰撞的机会明显增大,在PVC管材的熔融制备过程中容易发生颗粒团聚,使复合材料内部产生大量缺陷,成为应力集中点,从而在拉伸应力的作用下容易发生开裂,使PVC/Ag-SiO₂复合管材的拉伸强度和断裂伸长率下降^[15]。除了拉伸强度和断裂伸长率以外,还测试了PVC/Ag-SiO₂复合管材的弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度,测试结果如图6~图7所示。

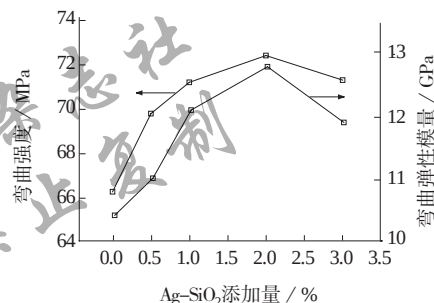


图6 不同Ag-SiO₂添加量时PVC复合管材的弯曲性能

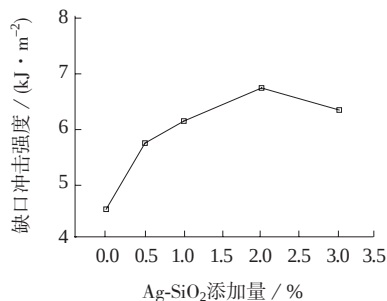


图7 不同Ag-SiO₂添加量时PVC复合管材的缺口冲击强度

添加Ag-SiO₂颗粒以后,PVC复合管材的弯曲强度、缺口冲击强度和弯曲弹性模量同样先增加后减小,当Ag-SiO₂颗粒的添加量为2%时,PVC/Ag-SiO₂复合管材的弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度分别达到最大值,分别为72.3 MPa,12.8 GPa,6.7 kJ/m²。

3 结论

(1) 以正硅酸四乙酯为原料,采用溶胶凝胶法制备纳米SiO₂颗粒,再以硼氢化钠为还原剂,硝酸银为银源利用原位还原方法将银颗粒负载到SiO₂颗粒表面,制备出纳米Ag-SiO₂颗粒(100 nm左右)。

XRD 表征证明银粒子以单晶银的形式被成功负载到 SiO_2 颗粒上,具有良好的结晶度。

(2) 纳米 Ag-SiO_2 颗粒的添加能够有效提高 PVC 管材的抗菌性能,当 Ag-SiO_2 颗粒的添加量为 2% 时, PVC 复合管材对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别达到 94.2% 和 91.5%,符合抗菌塑料标准的要求。

(3) 添加纳米 Ag-SiO_2 颗粒以后, PVC 复合管材的拉伸强度和断裂伸长率都出现先增加后减小的情况。当 Ag-SiO_2 颗粒的添加量为 2% 时, Ag-SiO_2 / PVC 复合管材的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、缺口冲击强度和弯曲弹性模量达到最大值,分别为 19.8 MPa, 190%, 72.3 MPa, 6.7 kJ/m² 和 12.8 GPa。

参考文献

- [1] 刘军舰,郝加杰,梁贵东,等.高性能聚氯乙烯复合材料的研究[J]. 工程塑料应用,2016(3):44-48.
Liu Junjian, Hao Jiajie, Liang Guidong, et al. Study of high performance polyvinyl chloride composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016(3):44-48.
- [2] 郭洋洋,唐晓宁,张彬,等. 抗菌塑料的研究进展[J]. 塑料工业, 2018(8):8-13.
Guo Yangyang, Tang Xiaoning, Zhang Bin, et al. Research progress of antibacterial plastics[J]. China Plastics Industry, 2018(8):8-13.
- [3] 张立娟. 抗菌塑料的研究进展简述[J]. 广州化学, 2016(1):76-79.
Zhang Lijuan. Briefly introduction of progress in antibacterial plastics[J]. Guangzhou Chemistry, 2016(1):76-79.
- [4] 赵建明,李泽国,李毕忠,等. 聚氯乙烯人造革用抗菌防霉剂研究进展[J]. 塑料科技, 2012(11):99-103.
Zhao Jianming, Li Zeguo, Li Bizhong, et al. Research progress on antibacterial and antifungal agent for PVC artificial leather[J]. Plastics Science and Technology, 2012(11):99-103.
- [5] 潘晓勇,杜岩岩,陈伟,等. 载银纳米二氧化钛在抗菌塑料中的应用研究进展[J]. 工程塑料应用, 2012(11):101-105.
Pan Xiaoyong, Du Yanyan, Chen Wei, et al. Applied properties of Ag / TiO_2 in antibacterial plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2012(11):101-105.
- [6] 何臣臣,刘源森,徐长安,等. 微波辅助合成载银蒙脱土 / 水性聚氨酯纳米复合抗菌材料的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2018(7):162-166.
He Chenchen, Liu Yuansen, Xu Changan, et al. Preparation and characterization of antibacterial waterborne polyurethane / silver-montmorillonite nanocomposite[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018(7):162-166.
- [7] Li Shucai, Li Yana. Mechanical and antibacterial properties of modified nano-ZnO / high-density polyethylene composite films with a low doped content of nano-ZnO[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116:2965-2969.
- [8] 陆漓,梁俊,黄忠辉,等. 纳米载银沸石抗菌剂的制备及其在抗菌塑料的应用[J]. 塑料助剂, 2017(1):27-30+52.
Lu Li, Liang Jun, Huang Zhonghui, et al. Preparation of a silvifer carrying nano-sized zeolite antibacterial agent and its application in antibacterial plastic[J]. Plastics Additives, 2017(1):27-30+52.
- [9] Zahra A, Leila N, Vahid H A, et al. The influence of fumed silica content and particle size in poly (amide 6-b-ethylene oxide) mixed matrix membranes for gas separation[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 199:47-56.
- [10] 吴晶,张志芳,杨丽娜,等. 银改性介孔碳吸附脱硫[J]. 石油化工, 2018(5):426-430.
Wu Jing, Zhang Zhifang, Yang Lina, et al. Research of adsorption desulfurization with silver modified mesoporous carbon[J]. Petrochemical Technology, 2018(5):426-430.
- [11] 王广莉,杨瑜. 抗菌纳米 SiO_x 粉体应用于 PVC 试验研究[J]. 中国塑料, 2009(8):79-82.
Wang Guangli, Tang Yu. Application of microbicidal SiO_x nanoparticles in PVC[J]. China Plastics, 2009(8):79-82.
- [12] 王永忠,钟明强,杨晋涛,等. 纳米 Ag^+-TiO_2 / 聚氯乙烯抗菌塑料制备及其性能[J]. 材料科学与工程学报, 2009(6):862-864.
Wang Yongzhong, Zhong Mingqiang, Yang Jintao, et al. Preparation and properties of nano- Ag^+-TiO_2 / PVC antibacterial plastics[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2009(6):862-864.
- [13] Chun-nam Lok, Chi-ming Ho, Chen Rong, et al. Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles[J]. Journal of Proteome Research, 2006(5):916-924.
- [14] 谭绍早. 载银抗菌 ABS 塑料的研制[J]. 工程塑料应用, 2005(5):13-17.
Tan Shaozao. Preparation of ABS antibacterial plastics containing silver[J]. Engineering Plastics Application, 2005(5):13-17.
- [15] 李镇江,郭锋,岑伟,等. 抗菌 PVC 纳米复合材料的制备[J]. 合成树脂及塑料, 2008(1):23-26.
Li Zhenjiang, Guo Feng, Cen Wei, et al. Preparation of antibacterial PVC nanocomposite material[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2008(1):23-26.