

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.11.024

载银纳米二氧化钛在抗菌塑料中的应用研究进展*

潘晓勇,杜岩岩,陈伟,纪敏,王炼,周刚,雷春堂

(四川长虹电器股份有限公司工程技术中心,四川绵阳 621000)

摘要:对载银纳米二氧化钛(Ag/TiO_2)抗菌剂的抗菌性能、制备方法以及抗菌机理等进行了分析与总结。根据 Ag/TiO_2 抗菌剂的特点,介绍了添加 Ag/TiO_2 抗菌剂的抗菌塑料的一般制备方法,最后介绍了该类抗菌塑料的潜在应用。

关键词:载银纳米二氧化钛;性能;机理;抗菌塑料

中图分类号: TQ322.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)11-0101-05

Applied Properties of Ag/TiO_2 in Antibacterial Plastics

Pan Xiaoyong, Du Yanyan, Chen Wei, Ji Min, Wang Lian, Zhou Gang, Lei Chuntang

(Engineering and Technology Center, Changhong Electric Corporation, Mianyang 621000, China)

Abstract: The antimicrobial properties, preparation method and antimicrobial mechanism of Ag/TiO_2 were analyzed. According to the characteristics of Ag/TiO_2 , the preparation of antimicrobial plastic with Ag/TiO_2 was described. The widespread applied prospect of the antimicrobial plastic manufactures prepared with Ag/TiO_2 was also reported.

Keywords: Ag/TiO_2 ; property; mechanism; antimicrobial plastic

随着人们生活质量的日益提高,健康和环境意识的不断增强,人们对日常生活中接触频繁的家居用品提出了“抗菌、除菌”的要求。抗菌材料的开发和应用对改善人类健康水平,减少疾病侵袭具有十分重要的意义。抗菌材料开发的关键是抗菌剂的选择。抗菌剂可分为有机、无机和天然类等。有机类抗菌剂杀菌速度快,但同时存在毒性大、耐热性差、易迁移等不足;天然类抗菌剂毒性低,使用安全,但存在着耐热性差、应用范围窄、抗菌持久性差等缺点;无机抗菌剂由于具有无毒性、长效性、特别是突出的耐热性等特点而成为近年来研究的热点。无机抗菌剂主要分为金属离子系(Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} 等)和光触媒类(TiO_2 , ZnO , ZrO_2 等)^[1]。

在金属离子系抗菌剂中, Ag^+ 由于具有高效性、持久性、广谱性的抗菌效果以及其耐热性强等优点而成为应用最多的抗菌剂^[2-3]。 Ag^+ 的抗菌机理存在两种解释^[1]:(1)缓释杀菌机理:抗菌剂缓慢释放出 Ag^+ , Ag^+ 毁坏并穿透细胞膜, Ag^+ 与酶蛋白的巯基($-\text{SH}$)之间的较强相互作用可使酶失去活性,引起生物体代谢功能改变并抑制其生长,最终导致细胞死亡^[4];(2)活性氧抗菌机理: Ag^+ 与周围水或空气作用,生成 O_2^- 和 $\cdot\text{OH}$, O_2^- 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧物质攻击细菌的细胞膜,导致细菌死亡。但是 Ag^+ 只能杀死细菌,不能分解、净化细菌残骸^[5]。

在光触媒类抗菌剂中, TiO_2 以其毒性低、对皮肤无刺激、在紫外光激发下具有即效、长久以及广谱的抗菌性能而

成为目前最广泛研究的光催化抗菌剂^[6-7]。 TiO_2 抗菌剂的光催化杀菌机理可解释如下: TiO_2 是一种半导体光催化剂,具有能带结构,当 TiO_2 受到能量大于或等于禁带宽度的光激发时, TiO_2 中的电子从价带跃迁到导带,电子(e^-)—空穴(h^+)对在光催化剂表面形成。 TiO_2 表面的 O_2 俘获产生的负离子生成 O_2^- ,带正电的空穴和 TiO_2 的表面的 OH 、 H_2O 反应产生 $\cdot\text{OH}$ 。最后,产生的 O_2^- 和 $\cdot\text{OH}$ 具有较强的活性,可把细胞中的有机化合物氧化成 CO_2 和 H_2O 。因此, TiO_2 不仅能够起到杀菌,同时具有分解异味气体、内毒素甚至清除细菌残骸的作用^[8-11]。

然而,单独使用 Ag^+ 或 TiO_2 作为抗菌剂的局限性都很大。金属银的价格昂贵,且重金属离子的释放将对环境和人体健康产生不利影响^[2],此外 Ag^+ 化学性质活泼,容易转变为棕色的氧化银或黑色的单质银,不宜应用在浅色制品中^[12]。 TiO_2 在光的照射下才能发挥出抗菌效果,而在许多长年无光照射场合应用受到限制。因此,很多科学家致力于研究 Ag/TiO_2 纳米复合抗菌剂,它既利用了银离子化合物的一般杀菌作用,又利用了二氧化钛在光催化作用下的强化杀菌作用,最小化地释放潜在的毒性离子^[13-17]。这种新型无机纳米

* “十二五”国家科技支撑计划项目(2011BAF11B04)

联系人:雷春堂,高级工程师,主要从事家电行业新材料、新工艺的开发

收稿日期:2012-08-18

抗菌剂引起人们的高度重视。塑料制品(涉及到食品包装、家用电器、卫生间设施、厨房用具等领域)在日常生活中接触频繁,除了生物降解塑料外,大多数塑料受细菌侵害并不分解,因此大多数塑料制品表面易沾染和滋生多种致病细菌且成为传染疾病的媒介,特别是在潮湿环境中,细菌更容易在塑料表面繁殖,造成塑料外观不良,并且产生难闻的恶臭气味,同时损害人体健康。因此研究开发添加 Ag/TiO₂ 抗菌剂的抗菌塑料对净化环境、提高人们健康水平具有积极和重要意义^[18-20]。

1 复合抗菌剂

1.1 Ag/TiO₂ 抗菌机理

Ag/TiO₂ 是一种无机复合抗菌剂。该复合物是以 TiO₂ 为基体,通过粒子间的耦合作用,将 Ag⁺ 嵌入到 TiO₂ 微孔结构中^[20],一方面实现 Ag⁺ 的缓慢释放,并在一定程度上防止银的变黑现象;另一方面减小了 TiO₂ 的禁带宽度,响应波长范围更宽,激发电子跃迁变得更加容易,使 TiO₂ 在非紫外光波段的可见光范围也具有较强的光学活性,即表面负载 Ag⁺ 的 TiO₂ 具有更加广谱的光学活性。同时,Ag⁺ 嵌入 TiO₂ 晶体缺陷中,由于 Ag 的费米能级低于 TiO₂,光激发电子可以从导带转移到沉积在 TiO₂ 表面的 Ag⁺ 上,然而,光产生的价带空穴仍保留在 TiO₂ 中,极大降低了光生电子—空穴对重组的可能性,增强了抗菌持久性能^[19-24]。He Chao 等^[25]研究了金属银对 TiO₂ 光催化性能的影响,发现银的载入促使抗菌剂增大了比表面积,电子—空穴对分开,显著增强了光催化活性。此外,与其它载银无机抗菌剂(沸石、活性炭、羟基磷灰石等^[26-28])不同的是,Ag/TiO₂ 具有粒径小、接触面积大、抗菌能力强、抗菌谱广、抗菌持久以及生物安全性良好等特点,并且 Ag/TiO₂ 抗菌剂不仅能够杀灭细菌,而且能够降解由内毒素引起的后期污染^[21,29]。

1.2 Ag/TiO₂ 抗菌性能研究

近年来,Ag/TiO₂ 纳米复合抗菌剂成为国内外关注的焦点。研究表明,Ag/TiO₂ 复合抗菌剂不仅在紫外光下有较强的抗菌性能,在自然光甚至黑暗处的微光下也有较明显的抗菌效果。

马登峰等^[18]采用水热法制备出 Ag/TiO₂ 抗菌粉体,粉体浓度为 0.01% 时,杀菌率高达 99.99%。宋安宁等^[19]研究了 Ag/TiO₂ 粉体的制备工艺并对成品进行检测,无外加光照条件下,粉体浓度为 0.01% 时,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌以及白色念珠菌的抗菌率均大于 98.0%,并且产品未发生严重的光致变色现象。Li Minghua 等^[30]研究了 Ag/TiO₂ 纳米粒子在有光和无光条件下对革兰氏阳性细菌和革兰氏阴性细菌的抗菌效果。结果表明,无论是紫外光条件下,还是无光条件下,粒径为 30 nm 的 TiO₂ 为载体的 Ag/

TiO₂ 体系比纯 TiO₂、纯 Ag 具有更强的杀菌效果。戴晋明等^[31]的研究表明,Ag/TiO₂ 在不需紫外光照射下即具有较强的抗菌性能。J.Thiel 等^[32]研究了 Ag/TiO₂ 的抗菌性能,结果表明,载银量为 2.85% 和 4.05% 的 TiO₂,当粒子浓度大于 25.24 μg/cm² 时,几乎完全杀灭待测细菌。日本大同特殊钢公司开发了以纳米级光触媒 TiO₂ 为载体的 Ag/TiO₂ 粉体,具有银和光触媒抗菌的双重抗菌效果。K.Jason 等^[33]利用光还原法制备了 Ag/TiO₂ 纳米粒子,并通过抗菌试验检测证明了 Ag/TiO₂ 粒子的优越抗菌性能。

2 抗菌塑料的制备与应用

抗菌塑料是指在塑料制备过程中添加抗菌剂,使塑料本身具有抑菌、杀菌功能的新材料^[21]。抗菌塑料的制备可涉及到抗菌剂的制备、抗菌剂的表面改性以及改性后的抗菌剂与树脂和其他助剂共混等过程。

2.1 Ag/TiO₂ 抗菌剂的制备方法研究

Ag/TiO₂ 抗菌剂为无机纳米粒子载金属离子结构。根据金属离子导入到纳米粒子载体结构中方式的不同,可将 Ag/TiO₂ 抗菌剂的制备方法分为本体加入法和后期添加法两种。

本体加入法:Ag⁺ 作为原料之一参与 TiO₂ 载体的合成。本体加入法借鉴了液相法制备纳米 TiO₂ 的方法,主要包括溶胶—凝胶法、水热法等。溶胶—凝胶法是金属化合物经过溶液、溶胶、凝胶而固化,再经热处理而生成氧化物的方法。J.Thiel 等^[32]采用溶胶—凝胶法制备粒径均匀的 Ag/TiO₂,分别采用乙酰银、四氯化钛为前驱体,先将乙酰银溶于乙醇溶液中,再将四氯化钛逐滴加入溶液中,最后将溶液经 80℃ 干燥以及 600℃ 退火过程即可制备纯度高、粒径小且分布窄的 Ag/TiO₂;K.Loganathan 等^[34]采用溶胶—凝胶法制备不同载银量的 Ag/TiO₂,先用冰乙酸水解异丙醇钛,在快速搅拌条件下逐滴加入 AgNO₃ 溶液,溶液经过成核、凝胶化、老化、干燥等过程即可制备出具有较强光催化活性的 Ag/TiO₂。Zhang Huanjun 等^[20]采用一步溶胶—凝胶法制备载银量高的 Ag/TiO₂,将 AgNO₃ 溶液溶解到 N,N-二甲基甲酰胺与离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([bmim]PF₆)的混合溶液中,在搅拌条件下,将异丙醇钛缓慢滴加到溶液中,再加入蒸馏水水解异丙醇钛,从而形成凝胶。凝胶经过煅烧之后,高分散的金属银纳米团簇便在 TiO₂ 表面形成。溶胶—凝胶法制备的 Ag/TiO₂ 粉体纯度高、粒径小、粒径分布窄并且可精确控制载银量,其缺点是原材料成本高、TiO₂ 易团聚等。水热法是以水为溶剂,在高温高压下进行的化学反应。马登峰等^[18]以工业偏钛酸、工业浓硫酸为原料,通过连续酸溶水解,在高钛高酸条件下得到分散性好的纳米粒子,再将银以难溶盐的形式载入纳米粒子中,制备出 Ag/

TiO₂。此法工艺简单,流程短,但由于需要高温高压条件,因此对设备要求高。

后期添加法是在已有的 TiO₂ 上负载 Ag⁺,例如光催化还原法、化学还原法等。光催化还原法制备 Ag/TiO₂ 是将含 Ag⁺ 的水溶液与 TiO₂ 颗粒形成悬浮液,在紫外灯照射下, TiO₂ 吸收能量,产生光生电子和光生空穴,在光生电子作用下使 Ag⁺ 还原而沉积在 TiO₂ 表面,形成良好的复合体。Zhang Fuxiang 等^[35]采用直接光催化沉积法将银簇接枝在 TiO₂ 粒子表面,将 TiO₂ 制成浆液,与 AgNO₃ 混合并采用高压汞灯激发,再将 AgCl 溶液或 AgBr 溶液加入到混合液中,使生成的 AgCl, AgBr 沉积在 TiO₂ 表面,从而制备 Ag/TiO₂。Li Chia-Hsin 等^[36]采用紫外灯诱发的光催化还原法将还原的 AgNO₃ 沉积到 TiO₂ 表面,通过此法制备的 Ag/TiO₂,可保持 TiO₂ 晶体构型,光催化性能极佳。光催化还原法由于光分布的均匀性而使 Ag 在 TiO₂ 表面分布均匀,并且处理过程简单,生产成本低,是制备 Ag/TiO₂ 比较常见的方法,但此方法很难控制复合材料中银的形貌和粒径。化学还原法是利用还原剂将银氨络合离子还原制得纳米银粒子,再利用化学吸附与物理吸附将纳米银粒子嵌入到 TiO₂ 中。Z. Ahmadi 等^[37]先采用 AgNO₃ 与氨水制备银氨溶液,银氨溶液与 TiO₂ 混合制成混合溶液,再用葡萄糖还原混合溶液,然后通过干燥等过程将银粒子负载到 TiO₂ 表面。此法成本高,工业化比较困难。

2.2 Ag/TiO₂ 抗菌粉体的表面改性

Ag/TiO₂ 属于亲水疏油性纳米粉体,粒子间极易团聚并且与聚合物的相容性差,不仅影响抗菌性能的发挥而且使材料的力学性能降低。因此在与聚合物复合之前必须先对其进行表面改性,使其具有较好的亲油性。Ag/TiO₂ 是以 TiO₂ 为基体,银含量相对较少,因此可以借鉴纳米 TiO₂ 的表面改性方法。根据包覆有机物的种类不同, TiO₂ 的表面改性可分为酯化法(如油酸^[38]、硬脂酸^[39]等)、表面活性剂法(如十二烷基苯磺酸钠^[40])、聚合物包覆法(如采用甲基丙烯酸甲酯^[41])以及偶联剂法^[42]等。目前 Ag/TiO₂ 粉体的表面改性最常用的是偶联剂法(如硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂)^[42]。蒋东升^[5]采用硅烷偶联剂对 Ag/TiO₂ 抗菌粉体进行表面改性,沉降实验中改性的粉体大部分进入有机相。M.Sabzi 等^[43]采用硅烷偶联剂 APS 对 TiO₂ 进行表面改性,改性后的 TiO₂ 在甲苯中具有较好的分散性,在聚氨酯(PUR)树脂中分散性良好。Li Guijuan 等^[44]使用 NDZ-102 钛酸酯偶联剂对 TiO₂ 进行改性,改性后的 TiO₂ 表面具有亲油性并在液体石蜡中均匀分散,而未经改性的 TiO₂ 则沉降在液体石蜡底部。改性后的 TiO₂ 在聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)树脂中呈小颗粒且均匀分散状态,而未经改性的 TiO₂

在 PBT 树脂中呈现出明显的团聚状态。

2.3 抗菌塑料的制备

添加纳米抗菌剂的抗菌塑料的制备方法主要有抗菌母粒法、混炼法、层压法、表面粘合法以及后加工处理法等^[45]。目前抗菌塑料的制备通常采用共混方式将抗菌剂制成抗菌母粒,再以一定比例与树脂及其它助剂混合后造粒,或者直接将抗菌粉体加入到基体与助剂中进行共混造粒。其中,向树脂基质中加入抗菌母粒的方法既有利于实际生产,又有利于抗菌剂的均匀分散。这种方法操作简便,易实现产业化,因此被广泛采用^[46]。此外,也可通过涂覆法制备抗菌塑料,刘云超^[42]采用 Ag/TiO₂ 为抗菌剂,在塑料表面涂覆抗菌薄膜制备出聚丙烯(PP)抗菌塑料。

Ag/TiO₂ 抗菌粉体以其独特的表面、界面、小尺寸效应等特性,使塑料不仅具有抗菌性能,同时塑料的光学性能、热学性能、力学性能等也得到改善。

国外已大量使用抗菌性 PP 生产冰箱、洗衣机、饮水机、卫生洁具、电脑键盘、遥控器、食品器皿材料等。在日本,洗衣机内桶用抗菌性 PP 制造占 70%~80%^[5]。Z.Ahmadi 等^[37]采用化学还原法制备 Ag/TiO₂ 粉体,再将粉体在 170℃ 条件下混合,最后模压成片测试抗菌性能,抗菌测试(以金黄色葡萄球菌为例)结果表明,添加 Ag/TiO₂ 的 PP 塑料在 2 min 后,抗菌率达到 50%,在 10 min 后,抗菌率达 98%。而未添加 Ag/TiO₂ 的 PP 塑料在 2 min 后抗菌率只有 2%,10 min 后抗菌率低于 10%。R.Dastjerdi 等^[47]将 Ag/TiO₂ 与 PP 通过双螺杆挤出机混合造粒,抗菌测试(以金黄色葡萄球菌为例)结果表明,24 h 后接种在纯 PP 样品上的细菌仍大量存活,而 Ag/TiO₂ 改性后的 PP 样品却具有较好的抗菌效果(抗菌率大于 99%),不仅如此,改性后的 PP 拉伸强度也显著改善。蒋东升^[5]采用 Ag/TiO₂ 为抗菌剂,通过硅烷偶联剂对其进行表面改性,再用双螺杆挤出机制得 PP 抗菌塑料,此抗菌塑料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有很好的抗菌效果。林峰^[21]采用 Ag/TiO₂ 为抗菌剂,通过硅烷偶联剂对其进行表面改性,使粉体在 PP 中均匀分散并制备出 PP 抗菌母粒。PP 抗菌母粒对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均大于 96%。王永忠等^[48]研究了 PP/Ag/TiO₂ 的力学性能及加工流变性能,发现少量的 Ag/TiO₂ 可提高 PP 的冲击强度、拉伸强度及弯曲强度,并且可使复合材料的表观黏度降低,有利于加工性能的改善。

聚乙烯(PE)是产量最大的塑料品种之一,已在日常生活和工业领域得到广泛应用,如食品包装、农业薄膜、工业包装薄膜等。为了进一步提高其附加值,扩大应用领域,抗菌 PE 塑料已成为其发展的重要方向。Gabriel Molina de Olyveira 等^[49]以柠檬酸钠为还原剂,采用化学还原法制备

Ag/TiO₂,再将 Ag/TiO₂ 与低密度聚乙烯(PE-LD)和乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)在熔融状态下混合制备具有抗菌性能的 PE-LD/EVAC 复合材料。抗菌测试结果表明,质量分数 1% 的 Ag/TiO₂ 可使复合材料对金黄色葡萄球菌的抗菌率达到 91.35%,而纯 PE-LD 的抗菌率只有 8.11%。王慧丽^[1]采用硅烷偶联剂包覆法对 Ag/TiO₂ 抗菌剂进行表面改性,再采用熔融共混法制备了抗菌性能优异、持久性强的 PE-LD 抗菌塑料。丁新更^[50]以 PE-LD 为基体材料,引入 Ag/TiO₂ 抗菌粉体制备出抗菌 PE-LD 母粒和薄膜。当 Ag/TiO₂ 的质量分数为 1.5% 时,6 h 后抗菌率可达 99.7%,并且抗菌粉体的加入提高了材料的拉伸强度和热变形温度。

聚氯乙烯(PVC)由于电气绝缘性能优良,可在电气、电子工业中用于制造插头、插座和开关等,同时也常用于易滋生细菌的冰箱密封条等部件。在日常生活中,可用于制造凉鞋、雨衣、地毯等。Liu Fajia 等^[51]将 Ag/TiO₂ 与 PVC 树脂以及增韧剂、润滑剂、稳定剂等助剂在高速混合机中混合均匀后,通过吹膜机组制备具有抗菌性能的 PVC 薄膜。分别考察了 Ag/TiO₂ 浓度、pH 值等对大肠杆菌的抗菌率。结果表明,Ag/TiO₂ 质量分数为 1.25% 时,抗菌率大于 99%,抗菌效果较好。当 pH 值为 8 时,抗菌效果较好,抑菌率达到 97.2%。Cheng Qilin 等^[52]采用硅烷偶联剂 APS 对 Ag/TiO₂ 进行表面改性。改性后的 Ag/TiO₂ 与 PVC 以及其他助剂经过高速混合机均匀混合,再经熔融共混后压成样板,测试结果表明,在 Ag/TiO₂ 含量较低的情况下,PVC 对大肠杆菌的抗菌率达 93.29%,对金黄色葡萄球菌的抗菌率达 96.73%。王永忠等^[53]将 Ag/TiO₂ 用硅烷偶联剂(KH560)进行表面改性后与 PVC 树脂以及其他助剂混合,再通过双螺杆挤出机制得软质 PVC 抗菌塑料,抗菌剂的加入不仅提高了 PVC 的力学性能,改善了加工流变性能,而且当其质量分数为 2.5% 时,PVC 的抗菌率超过 99%。

综上所述,将 Ag/TiO₂ 抗菌剂加入到各种树脂中制备的塑料可实现良好的抗菌性能,但在制备抗菌材料制品时,材料的外观控制成为关键(尤其是浅色制品)。由于抗菌剂中含有 Ag⁺,Ag⁺ 在高温状态下极易氧化变黑,而大多数塑料都是在 200℃ 左右的高温熔融状态下制备,因此对于白色或浅色制品,要控制载银量,如果最低载银量仍影响外观,则可通过在抗菌塑料制备过程中加入着色剂来达到期望的外观;然而对于透明度要求较高的部件,由于 Ag/TiO₂ 属于不透明材料,加入到透明材料基体中,将影响材料的透明度,此时可采用共同添加 Ag/TiO₂ 抗菌剂与透明的有机抗菌剂来调节(无机抗菌剂一般为非透明的,只有部分有机类抗菌剂才能制备高透明度塑料产品)。如果想完全不影响透明度,只能改用有机类抗菌剂来实现。

3 展望

抗菌塑料作为一种新型的功能材料经过十多年的发展,在材料开发与应用方面已取得了很大的进展。随着 Ag/TiO₂ 这种质优价廉的新型抗菌剂的不断开发、完善,Ag/TiO₂ 抗菌剂以其独特的优点在抗菌剂市场脱颖而出,这种抗菌剂已经产业化并开始上市。以 Ag/TiO₂ 抗菌剂制备的抗菌塑料也越来越多地引起了人们的重视。相信这种 Ag/TiO₂ 新型无机抗菌剂必将在抗菌塑料领域中占有一席之地,并有望成为普通抗菌剂更新换代的产品。

参考文献

- [1] 王慧丽. 抗菌聚乙烯塑料制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009.
- [2] Marambio-Jones C, et al. J Nanopart Res, 2010, 12(5): 1531-1551.
- [3] Choi O, et al. Sci Technol, 2008, 42(12): 4583-4588.
- [4] Morones J R, et al. Nanotechnology, 2005, 16(10): 2346-2353.
- [5] 蒋东升. 聚丙烯抗菌塑料制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2008.
- [6] Gumy D, et al. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 63(1-2): 76-84.
- [7] Cho M, et al. Water Research, 2004, 38(4): 1069-1077.
- [8] Page K, et al. J Mater Chem, 2009, 19(23): 3819-3831.
- [9] Fu Guifen, et al. J Phys Chem B, 2005, 109(18): 8889-8898.
- [10] Chen F, et al. Environ Sci Technol, 2009, 43(4): 1180-1184.
- [11] Hu Chun, et al. Appl Catal B, 2007, 73(3-4): 345-353.
- [12] 李毕忠. 塑料助剂, 2001(6): 1-3.
- [13] Page K, et al. J Mater Chem, 2007, 17(1): 95-104.
- [14] Ma Ning, et al. J Membr Sci, 2009, 336(1-2): 109-117.
- [15] Chan S C, et al. Langmuir, 2005, 21(12): 5588-5595.
- [16] Chen Meixue, et al. J Inorg Biochem, 2007, 101(5): 817-823.
- [17] Nino-Martinez N, et al. Nanotechnology, 2008, 19(6): 065711.
- [18] 马登峰, 等. 精细化工中间体, 2006, 2(3): 63-66.
- [19] 宋安宁. 载银二氧化钛复合粉体的制备工艺及放大研究[D]. 西安: 西北大学, 2008.
- [20] Zhang Huanjun, et al. Environ Sci Technol, 2009, 43(8): 2905-2910.
- [21] 林峰. 载银二氧化钛纳米粒子的制备及其在抗菌塑料中的应用[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2010.
- [22] 史载锋, 等. 海南师范学院学报(自然科学版), 2002, 15(1): 61-66.
- [23] Kanjwal M A, et al. Fibers and Polymers, 2010, 11(5): 700-709.
- [24] Haick H, et al. J Phys Chem B, 2003, 107(10): 2319-2326.
- [25] He Chao, et al. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(9): 1457-1464.
- [26] 李晓英. 中国塑料, 2001, 15(2): 68-70.
- [27] 戴晋明, 等. 材料热处理学报, 2005, 26(3): 22-24.
- [28] 吕国玉, 等. 功能材料, 2005, 36(6): 888-891.
- [29] 刘世香. 抗菌复合材料及其抗菌性能的研究[D]. 济南: 济南

- 大学,2009.
- [30] Li Minghua, et al. Environ Sci Technol, 2011, 45 (20): 8 989–8 995.
- [31] 戴晋明,等. 合成纤维, 2003 (5): 22–24.
- [32] Thiel J, et al. Small, 2007, 3 (5): 799–803.
- [33] Jason K, et al. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2002 (18): 133–139.
- [34] Loganathan K, et al. Environ Eng Res, 2011, 16 (2): 81–90.
- [35] Zhang Fuxiang, et al. Langmuir, 2003, 19 (20): 8 230–8 234.
- [36] Li Chia-Hsin, et al. J Environ Eng Manage, 2007, 17 (3): 163–167.
- [37] Ahmadi Z, et al. J Inorg Organomet Polym, 2009, 19 (3): 322–327.
- [38] Menner A, et al. Chem Commun, 2007, 43 (41): 4 274–4 276.
- [39] 邹玲,等. 物理化学学报, 2001, 17 (4): 305–309.
- [40] Ramakrishna G, et al. Langmuir, 2004, 20 (4): 1 430–1 435.
- [41] 祖小涛. 高分子材料科学与工程, 2003, 19 (5): 194–196.
- [42] 刘云超. 载银纳米二氧化钛有机改性及其在抗菌塑料涂漆中的应用 [D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- [43] Sabzi M, et al. Progress in Organic Coatings, 2009, 65 (2): 222–228.
- [44] Li Guijuan, et al. Iranian Polymer Journal, 2010, 19 (2): 115–121.
- [45] 王小建. 银系纳米复合抗菌材料的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2004.
- [46] 付国柱,等. 工程塑料应用, 2003, 31 (4): 37–39.
- [47] Dastjerdi R, et al. Journal of the Textile Institute, 2010, 101 (3): 204–213.
- [48] 王永忠,等. 塑料工业, 2008, 36 (S1): 185–203.
- [49] Gabriel Molina de Olyveira, et al. Mol Cryst Liq Cryst, 2012, 556 (1): 168–175.
- [50] 丁新更. 银离子掺杂二氧化钛粉体的制备性能研究与应用 [D]. 杭州: 浙江大学, 2001.
- [51] Liu Fajia, et al. Applied Surface Science, 2012, 258 (10): 4 667–4 671.
- [52] Cheng Qilin, et al. Applied Surface Science, 2006, 252 (12): 4 154–4 160.
- [53] 王永忠,等. 材料科学与工程学报, 2009, 27 (6): 862–864.

用低成本粗甘油生产聚氨酯泡沫新技术

聚氨酯行业最近又发明了一项新技术,用低成本的粗甘油和木质纤维素类生物质生产聚氨酯泡沫。

在生物柴油厂,粗甘油是非常低价的废弃源。目前,市场上几乎所有的聚氨酯泡沫都是石油基的。而其他一些公司通过使用豆油、淀粉等作为原材料或者以石油作为溶剂的生物基聚氨酯泡沫的价格要比普通的通过石油生产的聚氨酯的价格高。现在我们要将这个技术商业化面临的最大挑战就是,需要保证通过用不同成分生产出来的粗甘油生产的生物基多元醇拥有持久的好质量。

Bio100 Technologies LLC 公司从 OSU 公司获得了这项技术授权,现在正在进行试生产。预计这项技术会在未来的 3~5 年内,为 PolyGreen 创造 30~50 个工作岗位。

(慧聪塑料网)

松原携手 Sabo 联合进军 全球聚合物行业光稳定剂市场

松原产业株式会社近日宣布与 SaboSpA 公司达成长期经销协议。此次合作对于松原致力于成为聚合物行业中全球领先的聚合物稳定剂供应商,具有里程碑式的重要意义。SaboSpA 公司总部设在意大利的 Levate,是一家全球领先的单分子和聚合型 HALS (受阻胺光稳定剂)生产商,同时该公司也因其高品质产品和创新解决方案在业界享誉盛名。

据协议,自 2012 年 9 月 1 日起,松原可在全球范围内销售 SaboSpA 公司的光稳定剂系列产品。松原将与 SaboSpA 在除欧洲以外的受阻胺光稳定剂市场中密切合作,这些市场蕴藏着巨大的发展潜力。然而,在欧洲的受阻胺光稳定剂市场,松原和 SaboSpA 都将完全独立运作,松原将可以经销 SaboSpA 以及其他受阻胺光稳定剂产品。 (慧聪塑料网)

美国公司扩大温室气体生产塑料产能

据报道,美国加州新光技术公司(Newlight Technologies)在 10 月 11 日宣布,将为其气体转塑料生产线每年新增约 45 t 的产能。该公司称,这种工艺能把空气以及二氧化碳和甲烷等温室气体转化为成本低于石油基塑料的高性能生物塑料。

这套已获得专利的系统能够高效地通过生物催化剂把气体转化为聚合物,并通过专有的聚合物功能化技术使聚羟基脂肪酸酯材料毫不逊色于石油基塑料。该公司说,该技术生产出的高性能聚合物能够与聚丙烯、聚乙烯、ABS 和热塑性聚氨酯相媲美。

该系统可采用各种碳来源,包括温室气体,比如污水处理系统、垃圾填埋场和发电厂排放的二氧化碳和甲烷。如果被成功商业化,该系统将为塑料对抗传统型聚合物指明一条高度可持续发展的道路。 (中国化工信息网)

朗盛在美首家高科技塑料厂投产

特殊化学品集团朗盛位于美国的首家高科技塑料生产厂不久前投产。新工厂位于美国北卡罗来纳州加斯托尼亚,初期产能为 2 万 t/a,用于满足市场对高端轻型塑料日益增长的需求。

据介绍,新工厂是混配工厂,可以根据客户要求,将聚合物,如聚酰胺和聚酯与添加剂和玻璃纤维混合再进行精炼,生产出杜力顿(Durethan)和保根(Pocan)塑料产品。这两种高科技塑料被广泛应用于汽车制造,包括车身、油盘、冷却剂导管、电池外壳、方向盘、踏板以及踏板架,取代汽车金属部件,从而减少燃料消耗以及排放。此外,该类材料能使汽车厂和供应商实现更自由的装配工艺并极大地节省开支。

(中国化工信息网)