

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.08.007

抗菌阻燃ABS材料的制备与性能

谢桂容¹, 李崇裔¹, 李雄武², 王雄刚³

(1. 湖南化工职业技术学院, 湖南株洲 412000; 2. 株洲时代工程塑料科技有限责任公司, 湖南株洲 412001;

3. 湖南工业大学, 湖南株洲 412001)

摘要: 以丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)、三(三溴苯氧基)三嗪阻燃母粒、无机抗菌剂、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)和钛白粉为原料, 利用熔融共混法制备了兼具抗菌和阻燃功能的ABS材料。研究了抗菌剂种类、抗菌剂用量、偶联剂添加方式以及钛白粉用量对材料性能的影响。结果表明, 银离子抗菌剂对材料具有更好的抗菌效果, 当其用量增加时, 材料抗菌率提高, 但颜色变暗, 冲击强度和阻燃性能变差; 相比直接加入KH550熔融共混的方式, 利用KH550先对抗菌剂进行表面处理, 再与其它原料熔融共混得到的材料抗菌性能和冲击性能更佳, 颜色和阻燃等级与不加偶联剂时接近; 添加适量钛白粉能改善材料的色差 L 值, 达到协同抗菌作用, 且阻燃等级未受影响, 冲击强度变化较小。当表面处理的银离子抗菌剂质量分数为0.8%、钛白粉质量分数为2%时, 材料的抗菌率大于99.9%, 色差 L 值为94.4, 缺口冲击强度达到16.9 kJ/m², 阻燃等级达到V-0级。

关键词: 无机抗菌剂; 抗菌丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料; 阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料; 抗菌率

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)08-0039-05

Preparation and Properties of Antibacterial and Flame Retardant ABS

Xie Guirong¹, Li Chongyi¹, Li Xiongwu², Wang Xionggang³

(1. Hunan Chemical Vocational Technology College, Zhuzhou 412000, China;

2. Zhuzhou Times Engineering Plastics Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412001, China;

3. Hunan University of Technology, Zhuzhou 412001, China)

Abstract : The acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) material with both antibacterial and flame retardant functions was prepared by melt blending from acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, tri (tribromophenoxy)triazine flame retardant masterbatch, inorganic antibacterial agent, γ -aminopropyltriethoxysilane (KH550) and titanium dioxide. The effect of antibacterial agents, the addition mode of silane coupling agent and the amount of titanium dioxide on the properties of the obtained material were investigated. The results show that the silver ion antibacterial agent has better antibacterial performance. When its dosage increases, the antibacterial rate of the material increases, but the color becomes darker, and the notched impact strength and flame retardancy become worse. Compared with the method of directly adding KH550 to the melt blending, the material obtained by surface treatment of the antibacterial agent with KH550 first and then melt-blending with other raw materials exhibit better antibacterial and impact performance, and the color and flame retardant rating are similar to those without coupling agent. Adding an appropriate amount of titanium dioxide can improve the color difference L value of the material and achieve synergistic antibacterial effect with no effect on the flame retardant grade and little decrease on the notched impact strength. When the dosage of surface-treated silver ion antibacterial agent is 0.8 wt% and titanium dioxide reach 2 wt%, the obtained material has an antibacterial rate more than 99.9%, a color difference L value of 94.4, a notched impact strength of 16.9 kJ/m², and a flame retardant rating of UL94 V-0.

Keywords : inorganic antibacterial agent ; antibacterial acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer ; flame retardant acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer ; antibacterial rate

基金项目: 湖南化工职业技术学院校级科研创新团队成果(2022KCTD12)

通信作者: 谢桂容, 硕士研究生, 讲师, 主要从事高分子材料制备及改性研究

收稿日期: 2023-05-10

引用格式: 谢桂容, 李崇裔, 李雄武, 等. 抗菌阻燃ABS材料的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8): 39-43.

Xie Guirong, Li Chongyi, Li Xiongwu, et al. Preparation and properties of antibacterial and flame retardant ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 39-43.

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)塑料由于具有综合性能优异、光泽度高、易加工等优点,被广泛应用于机械、汽车、仪器仪表、家电等领域,而这些领域基本都要求ABS材料具有一定的阻燃性,如家电和汽车所需的ABS材料通常要求垂直燃烧等级达到V-0级,以满足更高的安全要求。但纯ABS制品着火燃烧速度快,并会产生大量熔滴,因此必须对其进行阻燃改性。溴系阻燃剂具有阻燃效率高、用量少、相容性好、对材料性能影响小等优点,常用于制备阻燃ABS材料^[1]。

近年来人们对抗菌产品日益关注,推动了抗菌塑料的应用研究,尤其是在汽车内饰、高铁内饰和冰箱等细菌容易生存繁殖和广泛传播的应用领域^[2-3]。ABS基抗菌塑料也成为研究的新热点^[4-6],ABS基抗菌塑料通过在ABS树脂基体中添加抗菌剂,从而使ABS材料具有抗菌性,在一定时间内将制品表面上的微生物杀死或抑制其增殖。

目前国内外使用的抗菌剂,大致可分为无机抗菌剂、有机抗菌剂和天然抗菌剂三大类^[7]。有机抗菌剂和天然抗菌剂分子的热稳定性差,在塑料加工的高温作用下容易发生分解,导致抗菌性能丧失,通常采用等离子体处理、沉积、涂布等改性方法可以赋予塑料制品良好的抗菌性能^[3,8],但其加工方法复杂,成本高,另外当抗菌涂层被破坏后,抗菌性能将会明显减弱^[9]。因此无机抗菌剂仍然是目前市场化应用程度较高的一类抗菌剂,按照抗菌机制的不同,主要分为金属离子系抗菌剂和光触媒系抗菌剂。金属离子系抗菌剂是 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等金属离子负载在沸石、无定形二氧化硅、磷酸锆、活性炭等载体上;光触媒系抗菌剂主要是 TiO_2 和 ZnO 等。由于光触媒型抗菌剂发挥作用要在有光的环境中,有一定的局限性,因此抗菌塑料中主流应用的还是金属离子系抗菌剂。

以无机金属离子抗菌剂、三(三溴苯氧基)三嗪阻燃母粒和ABS为原料,采用熔融共混法制备了兼具阻燃和抗菌功能的ABS材料,对材料的外观、阻燃性能、抗菌性能和力学性能等进行了研究,拓宽了ABS材料的应用功能和应用领域。其中无机金属离子抗菌剂是 Ag^+ 、 Zn^{2+} 负载在具有空洞结构的磷酸锆上,有利于提高金属离子在基体中的分散性,控制了金属离子的释放速度^[10-11],具有抗菌性能稳定、作用时间长、使用方便等优点。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ABS:AG15 A1,台化塑胶(宁波)有限公司;

阻燃母粒:主要成分为三(三溴苯氧基)三嗪(含量50%,基体树脂ABS),自制;

硅烷偶联剂:KH550,南京奥城有限公司;

无机抗菌剂:锌离子抗菌剂(抗菌剂1[#])、银锌离子复合抗菌剂(抗菌剂2[#])、银离子抗菌剂(抗菌剂3[#]),三种抗菌剂粒径均小于2 μm ,晋大纳米科技公司;

钛白粉:RCL-69,澳洲Meilinium公司。

1.2 主要设备与仪器

双螺杆挤出机:KS-36型,昆山科信橡塑机械有限公司;

注塑机:90T型,东华机械有限公司;

摆锤冲击试验机:ZBC-25B型,深圳新三思材料检测有限公司;

水平垂直燃烧试验箱:CZF-2型,南京江宁分析仪器厂;

色差仪:CM-3600d型,日本KONICA MINOLTA公司;

扫描电子显微镜(SEM):EVO 18型,德国ZEISS公司;

热重(TG)分析仪:TA Q5000型,美国TA公司。

1.3 试样制备

将ABS、阻燃母粒、KH550、抗菌剂和钛白粉按比例混合均匀,通过双螺杆挤出机挤出造粒,加工温度190~200 $^{\circ}\text{C}$,螺杆转速350 r/min。切粒后的粒料于90 $^{\circ}\text{C}$ 干燥3 h,注射成标准试样进行性能测试,注塑温度210~220 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 性能测试

缺口冲击强度测试:按照GB/T 1843-2008,利用悬臂梁冲击试验机进行测试,摆锤能量为5.5 J;

垂直燃烧性能测试(UL 94):采用水平垂直燃烧仪,按照ASTM D635-1977标准,样条尺寸为125 mm×12.5 mm×3 mm;

色差值测试:取5块样板测试L值,取平均值;

SEM表征:观察冲击断面的形态,观察无机抗菌剂在材料中的分散情况;

TG分析:升温速率10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围20~700 $^{\circ}\text{C}$,空气气氛下进行;

抗菌性能测试:参照GB/T 31402-2015测试,测

试细菌为金黄色葡萄球菌,抗菌率计算参照文献[2]。

2 结果与讨论

2.1 抗菌剂种类的影响

基于安全性和经济性考虑,在金属离子系无机抗菌剂中,目前市场化的抗菌剂主要有锌离子抗菌剂、银离子抗菌剂以及两种离子的复合抗菌剂。研究发现,在同等添加量的情况下,粒径小的银离子抗菌剂比粒径大的银离子抗菌剂分散性更好,抗菌性能更优^[12]。因此,选取粒径均小于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的三种不同金属离子抗菌剂进行了研究,表1是三种抗菌剂添加质量分数均为0.6%时,材料的抗菌率、色差值、缺口冲击强度和阻燃等级数据。

表1 不同抗菌剂对材料性能的影响

抗菌剂	抗菌率/%	色差 L 值	缺口冲击强度/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	阻燃等级
无	/	92.1	19.5	V-0
抗菌剂1 [#]	76.8	91.5	18.2	V-0
抗菌剂2 [#]	83.5	85.7	17.8	V-0
抗菌剂3 [#]	88.6	83.5	17.2	V-0

从表1可以看到,在0.6%的抗菌剂添加量下,使用三种抗菌剂的材料阻燃等级均保持在V-0级,即抗菌剂添加量小时基本不影响材料的阻燃性能。使用抗菌剂3[#]的材料抗菌性能最佳,抗菌率达88.6%,主要是由于银离子抗菌活性明显优于锌离子^[13];但相应的色差 L 值仅为83.5,即材料的光泽度变差,缺口冲击强度也降至 17.2 kJ/m^2 。原因在于:一方面,ABS在高温加工过程中会释放少量氨,另一方面,体系中使用的是溴系阻燃剂,而抗菌剂3[#]中的活泼银离子易与氨、溴发生反应,导致材料变色和性能下降比其他两种抗菌剂更严重^[11,14]。但基于抗菌率考虑,优选抗菌剂3[#]开展进一步试验。

2.2 抗菌剂用量的影响

一般而言,抗菌剂含量越高,杀菌率越高,但成本也越高。表2为抗菌剂3[#]用量对材料抗菌性能、色差值、缺口冲击强度和阻燃性能的影响。由表2看到,随着抗菌剂用量的增加,材料抗菌率提升,当添加0.8%抗菌剂3[#]时,材料抗菌率已超过95%。显然,抗菌剂含量越高,材料单位表面积上分布的抗菌粒子数量也越多,抗菌性能越好^[15]。

同时注意到,随着抗菌剂用量的增加,材料的色差 L 值、缺口冲击强度逐渐减小,阻燃性能变差。当抗菌剂质量分数为0.8%时,材料的色差 L 值为83.3,缺口冲击强度为 16.4 kJ/m^2 ,阻燃等级为V-0

级。继续增加抗菌剂用量,阻燃性能明显从V-0级降为V-1级。这是因为抗菌剂用量越高,释放的银离子含量增加,其与溴系阻燃剂的反应量越多,影响阻燃剂作用发挥,导致材料阻燃性能变差,光泽变暗。另外,由于无机抗菌剂与ABS基体的相容性欠佳,会破坏树脂的连续性,抗菌剂越多,与ABS间缺陷越多,在两相界面间造成应力集中越明显,从而使材料冲击性能下降。

表2 抗菌剂用量对材料性能的影响

抗菌剂质量 分数/%	抗菌率/%	色差 L 值	缺口冲击强度/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	阻燃等级
0	0	92.1	19.5	V-0
0.6	88.6	83.5	17.2	V-0
0.8	96.7	83.3	16.4	V-0
1.0	99.1	82.6	16.2	V-1
1.2	99.6	81.1	15.7	V-1

抗菌剂含量也会影响材料的热稳定性,图1是材料的TG曲线图。从图1中看到,添加抗菌剂后,材料在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 下的热失重速率明显变慢,这表明添加抗菌剂后,材料的热稳定性明显提升。在热失重1%时,曲线a,b,c对应的温度分别为 222.7°C , 217.3°C , 218.8°C ,即相应的热失重温度随抗菌剂添加量先下降后升高,原因可能在于:抗菌剂会吸附少量易受热分解的单体和低聚物,当抗菌剂用量较低时,作为物理交联点的作用被吸附单体和低聚物的作用抵消,初始热分解温度降低;当抗菌剂用量较高时,物理交联点的作用大于吸附单体或低聚物的作用,交联点的作用阻碍了大分子链的运动,从而使初始分解温度开始上升,材料的热稳定性提高^[16]。综合考虑,优选抗菌剂3[#],添加质量分数为0.8%。

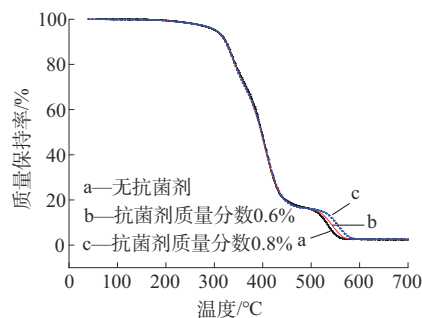


图1 材料的TG曲线

2.3 偶联剂及其添加方式的影响

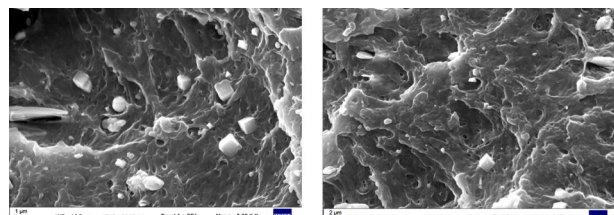
抗菌剂是无机材料,其与ABS基体的相容性及其分散效果对材料的性能影响较大,通常采用硅烷偶联剂对抗菌剂表面活化处理进行改善^[17]。在上述研究的基础上,进一步在体系中加入质量分数为

0.3%的偶联剂KH550,并分析了偶联剂添加方式对抗菌剂分散性的影响。方式A:配方中直接加入偶联剂KH550熔融共混;方式B:采用KH550先对抗菌剂进行表面处理,再与其它原料熔融共混。两种添加方式得到的材料性能对比见表3。

表3 偶联剂添加方式对材料性能的影响

偶联剂添加方式	抗菌率/%	色差 L 值	缺口冲击强度/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	阻燃等级
方式A	97.3	83.5	16.8	V-0
方式B	98.3	83.6	17.7	V-0

由表3可以看到,材料的色差 L 值和阻燃等级几乎不受影响,方式B得到的材料抗菌性能和冲击性能较好,冲击强度比未添加偶联剂时提高了近8%。图2为两种添加方式下材料冲击断面的SEM图,从图中看到,直接加入偶联剂时,抗菌剂与基体之间界面相对清晰,抗菌剂分布较为集中,而用偶联剂先对抗菌剂表面处理后,二者之间的界面变得模糊,黏结力加强,且单位面积抗菌剂粒子减少,即抗菌剂与ABS基体的相容性较好,分布更均匀。因此,优选方式B对抗菌剂进行表面处理。



(a) 偶联剂添加方式A,放大5 000倍;
(b) 偶联剂添加方式B,放大5 000倍

图2 材料冲击断面SEM图

2.4 钛白粉用量的影响

考虑到钛白粉是一种很好的白色颜料,在配方中添加常规钛白粉以改善制品颜色,表4为钛白粉用量对材料性能的影响。从表4看到,随着钛白粉用量的增加,材料的色差 L 值不断得到改善,当钛白粉添加质量分数为1.5%时,色差 L 值提高至92.8,并且阻燃等级未受影响,缺口冲击强度的变化较小。

表4 钛白粉用量对材料性能的影响

钛白粉质量分数/%	抗菌率/%	色差 L 值	缺口冲击强度/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	阻燃等级
0	98.3	83.6	17.7	V-0
1	98.8	91.2	17.6	V-0
1.5	99.1	92.8	17.3	V-0
2	>99.9	94.4	16.9	V-0
2.5	>99.9	94.7	16.6	V-0

同时注意到,钛白粉含量增加改善了材料的抗菌率,当钛白粉质量分数为1.5%时,材料的抗菌率超过99.9%,原因可能在于微细粒径的钛白粉在材料中也起到了一定的抗菌作用,钛白粉添加量越多,微细粒径部分含量也越多,与银系抗菌剂的协同抗菌效果越好。考虑到在家电等很多领域,对材料抗菌率、白度和阻燃性能都有较高要求,因此体系优选钛白粉用量为2%。

2.5 应用情况

对于抗菌材料而言,除了关注及时抗菌率指标外,通常还需要抗菌产品具有持久的抗菌性能。材料表面的银离子和微生物之间发生相互作用而不断减少,在浓度差的推动下,内部离子会迁移至表面继续发挥抗菌作用,使材料表现出持久的抗菌性^[18]。在本研究的优选方案下,所制备的抗菌阻燃ABS材料,经50℃热水浸泡16h后,抗菌率为99.2%,虽然相比浸泡前略有下降,但仍具有较强的抗菌性能,本材料已在某品牌的智能马桶盖和座圈上得到小批量应用,如图3所示。



图3 智能马桶

3 结论

(1)相比无机锌离子抗菌剂及银锌离子复合型抗菌剂,无机银离子抗菌剂抗菌效果最好,当添加的质量分数为0.8%时,材料杀菌率达到90%以上,同时具有较好的冲击性能和阻燃性能。

(2)硅烷偶联剂KH550能改善抗菌剂与ABS基体的相容性和分散性,提高材料的抗菌性能和力学性能。

(3)钛白粉在改善制品颜色的同时,具有一定的协同抗菌作用,当其添加质量分数为2%时,材料的抗菌率大于99.9%,色差 L 值为94.4,缺口冲击强度为16.9 kJ/m^2 ,阻燃等级为V-0级。

参考文献

- [1] 刘鑫鑫,叶南彪,郑一泉,等.不同溴系阻燃剂在阻燃ABS中燃烧行为与热行为[J].工程塑料应用,2021,49(8):145-149,163.
Liu Xinxin, Ye Nanbiao, Zheng Yiquan, et al. Combustion behaviors and thermal behaviors of different bromine flame retardants in flame retardant ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8):145-149, 163.

- [2] 吴国峰,雷亮,俞飞.车用聚丙烯抗菌材料研制[J].工程塑料应用,2022,50(6):44-48.
Wu Guofeng, Lei Liang, Yu Fei. Preparation of antibacterial automotive polypropylene materials[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6):44-48.
- [3] 冯福凯,张凤波,陈商涛,等.抗菌聚丙烯的制备和性能研究进展[J].塑料科技,2022,50(8):124-128.
Feng Fukai, Zhang Fengbo, Chen Shangtao, et al. Research progress in preparation and properties of antibacterial polypropylene properties[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(8): 124-128.
- [4] 李凌谢,杨杰,申应军,等.一种高光阻燃抗菌ABS材料及其制备方法:CN112778689A[P]. 2021-05-11.
Li Lingxie, Yang Jie, Shen Yingjun, et al. High-gloss flame-retardant antibacterial ABS material and its preparation method: CN112778689A[P]. 2021-05-11.
- [5] 郝春波,王月,王岩.一种无毒环保型抗菌ABS材料及其制备方法::CN 112226036 A[P]. 2021-01-15.
Hao Chunbo, Wang Yue, Wang Yan. Non-toxic environment-friendly antibacterial ABS material and its preparation method: CN 112226036 A[P]. 2021-01-15.
- [6] 肖桂兰,彭启中,王心文,等.一种洁卫用瓷白耐刮擦、抗菌、阻燃ABS材料及其制法:CN112521715A[P]. 2021-03-19.
Xiao Guilan, Peng Qizhong, Wang Xinwen, et al. A white scratch-resistant, flame-retardant and antibacterial ABS material for sanitary use and its preparation method : CN112521715A[P]. 2021-03-19.
- [7] 郭洋洋,唐晓宁,张彬,等.抗菌塑料的研究进展[J].塑料工业,2018,46(8):8-13.
Guo Yangyang, Tang Xiaoning, Zhang Bin, et al. Preparation and evaluation of antibacterial functional plastics[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(8):8-13.
- [8] Xin Z R, Du S S, Zhao C Y, et al. Antibacterial performance of polypropylene nonwoven fabric wound dressing surfaces containing passive and active components[J]. Applied Surface Science, 2016, 365:99-107.
- [9] Zeng W, He J, Liu F. Preparation and properties of antibacterial ABS plastics based on polymeric quaternary phosphonium salts antibacterial agents. Polymers Advanced Technologies, 2019. DOI: 10.1002/pat.4653.
- [10] 麻一明,陈宁,吴剑波.一种抗菌ABS复合材料及其制备方法: CN115418071A[P]. 2022-12-02.
Ma Yiming, Chen Ning, Wu Jianbo. Antibacterial ABS composite material and its preparation method CN115418071A[P]. 2022-12-02.
- [11] 张玉国,王从国,许昭展,等.抗菌ABS材料的制备与表征[J].塑料工业,2010,38(4):51-55.
Zhang Yuguo, Wang Congguo, Xu Zhaozhan, et al. The preparation and characterization of antibacterial ABS material[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(4):51-55.
- [12] 孟征,孟非然,赵亚风.抗菌剂对高铁内饰用阻燃PC性能影响[J].工程塑料用,2021,49(9):13-17.
Meng Zheng, Meng Feiran, Zhao Yafeng. Effect of antibacterial agents on properties of flame retardant PC for high-speed rail interior decoration. [J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9): 13-17.
- [13] 娄小安.抗菌聚丙烯制备及性能[J].工程塑料应用,2021,49(6): 53-57.
Lou Xiaolan. Preparation and property of antibacterial polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6):53-57.
- [14] 李雄武,胡天辉,宋克东,等.一种抗菌高球压温度的无卤阻燃PC/ABS复合材料及其制备方法: CN112679932A[P]. 2021-04-20.
Li Xiongwu, Hu Tianhui, Song Kedong, et al. Antibacterial and high ball pressure temperature of halogen-free flame retardant PC/ABS composite material and its preparation method : CN112679932A[P]. 2021-04-20.
- [15] 张丽敏,李方军,李雄武,等.高性能抗菌玻纤增强PP材料及应用,工程塑料应用,2019,47(4):6-10.
Zhang Limin, Li Fangjun, Li Xiongwu, et al. Antibacterial glass fiber reinforced polypropylene material and its application[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4):6-10.
- [16] 李玉芳,王建荣,张悦,等.纳米载银沸石抗菌剂/聚丙烯复合材料研究[J].塑料工业,2012,40(9):71-74.
Li Yufang, Wang Jianrong, Zhang Yue, et al. Study of Ag-carrying nano-zeolite antibacterial agent/PP composite[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(9):71-74.
- [17] 谭绍早.聚丙烯抗菌塑料的制备及性能研究[J].中国塑料,2005,19(2):41-44.
Tan Shaozao. Study on preparation and properties of antibacterial polypropylene[J]. China Plastics, 2005, 19(2):41-44.
- [18] 窦菊萍. PE、ABS抗菌材料的制备及抑菌性能研究[D].北京:北京化工大学,2017.
Dou Juping. Study on preparation and antibacterial performance of PE、ABS antibacterial materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.