

抗菌塑料的研发及应用进展

Progress in Research and Application of Antibacterial Plastics

孙成伦, 王海鹰, 武文, 姜雪琴, 赵庆国, 刘宝钊, 刘晓东, 于文杰

Sun Chenglun, Wang Haiying, Wu Wen, Jiang Xueqin, Zhao Qingguo, Liu Baozhao, Liu Xiaodong, Yu Wenjie

- 大连塑料研究所有限公司, 辽宁 大连 116033

- Dalian Plastic Research Institute Co., Ltd., Dalian 116033, China

● 摘要: 介绍了塑料用抗菌剂的种类、抗菌塑料的性能、抗菌塑料的制备及抗菌塑料的应用, 指出了其今后的发展趋势。

● Abstract: The kinds of antibacterial agent used in plastics, and properties, preparation and application of antibacterial plastics were introduced, and then development trend of antibacterial plastics was prospected.

● 关键词: 抗菌塑料; 抗菌剂; 应用

● 中图分类号: TQ324.8 ● 文献标识码: A

● Key words: Antibacterial plastic; Antibacterial agent; Application

近年来,随着人们生活水平的提高和健康意识的增强,人们应用抗菌剂研发出抗菌材料和抗菌制品,使其带有“抗菌卫生”的自洁功能。从国内外抗菌材料的发展情况来看,抗菌塑料是发展最快、应用最广泛的抗菌材料,这与塑料等合成树脂的迅速发展是密切相关的^[1]。抗菌塑料于20世纪80年代兴起,并于20世纪90年代迅速发展起来^[2]。

抗菌塑料是一种新型功能材料,已广泛应用于家电、食品包装、文化用品、厨卫用品、汽车配件等多个领域,具有杀菌时效长、经济、使用方便等特点^[3]。发展和研究具有抗菌性能的新型塑料制品,对于改善人们的生活环境、减少疾病发生率、保护人类身体健康等方面都具有十分重要的现实意义^[4]。

1 塑料用抗菌剂的种类

抗菌剂是对一些细菌、霉菌、真菌、酵母菌等微生物高度敏感的化学成分^[5],在塑料中的添加量少,但能在保持塑料常规性能和加工性能不变的前提下,起到杀菌的功效,对塑料制品的发展起着十分重要的作用^[6]。

塑料抗菌剂是一种新型塑料添加剂,添加少量抗菌剂就可赋予塑料长期的抗菌和杀菌功效^[7]。塑料用抗菌剂不仅需要具有高效、广谱的抗菌性能,抗菌持续性好,保持抗菌塑料能长期抗菌;无毒无异味,对制品和环境无污染;同塑料有相容性,配伍好,对制品的性能没有不良影响;颜色稳定性好,在保存和使用过程中不变色;有良好的化学稳定性,耐酸、碱和化学药品;较低廉的价格,使用后不会大幅度地提高材料的成本;还必须充分考虑到塑料加工过程中的高温、高热、强剪切等苛刻条件下对抗菌剂的影响,要求抗菌剂具备高的热稳定性,在塑料加工中不分解、不变质^[1]。

抗菌剂包括无机抗菌剂、有机抗菌剂、天然抗菌剂和高分子抗菌剂等四大类。尽管抗菌剂种类很多(以日本为例,抗菌、防霉剂的原药品种约500种,制剂约700种,主要是有机抗菌剂),但只有为数不多的抗菌剂能够满足抗菌塑料及其制品的加工和使用要求^[1]。

壳聚糖是甲壳素的脱乙酰化产物,是目前最常用的天然抗菌剂,其性质稳定,具有巨大的开发潜力。刘俊龙等^[8]采用水相悬浮聚合法制备了接枝

壳聚糖,通过红外光谱、XRD及扫描电镜分析证明了甲基丙烯酸甲酯单体接枝到壳聚糖分子上,采用机械共混法制备了以低密度聚乙烯(LDPE)为基体的抗菌塑料,并通过定量抗菌实验对抗菌塑料抗菌活性进行了测定。结果表明:改性壳聚糖与树脂间具有很好的相容性;抗菌剂添加量为3份时,抗菌塑料对大肠杆菌、枯草杆菌在24 h、48 h的抗菌率超过90%。此外,抗菌剂的加入对材料力学性能无不良影响。邓玉明等^[9]研究了纳米TiO₂抗菌剂的改性及在抗菌塑料中的应用,通过掺杂金属或非金属的方法能显著提高TiO₂在可见光下的光催化活性,提高TiO₂抗菌剂在可见光范围内的杀菌能力。该改性抗菌剂与聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)等高分子材料有较好的相容性,将其制备成抗菌塑料,具有长效广谱的抗菌效果,安全稳定,实施方便,在净化环境方面具有广阔的应用前景。

2 抗菌塑料的性能

应用抗菌剂制得的抗菌塑料首先要保持塑料的基本性能。抗菌塑料的常规物理力学性能,如熔体流动速率、拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率、缺口冲击强度、弯曲强度、弯曲模量、硬度、色度、表面粗糙度等均按国家有关塑料测试标准和产品标准执行。抗菌剂和抗菌塑料还要达到规定的卫生安全性,抗菌塑料制品无毒、无异味、对环境无害。在抗菌剂和抗菌塑料的应用中,抗菌性是其特殊的功能,要求高效、广谱、长效,在相关环境中适用^[1]。

陈旭等^[10]研究了无机金属离子/纳米TiO₂抗菌剂和有机季铵盐抗菌剂对加入稀土β-成核剂的无规共聚聚丙烯(PPR)复合材料抗菌性能、力学性能和结晶性能的影响。结果表明:抗菌剂的加入明显地提高了PPR的抗菌能力,且无机抗菌剂的作用效果要优于所选取的有机季铵盐抗菌剂,但其对于基体力学性能的影响也较大。无机抗菌剂的用量在6~10份时,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抗菌率分别达到93.8%~99.2%、91.7%~98.2%;有机季铵盐抗菌剂用量在2.5份时,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抗菌率分别达到91%、91.4%。

3 抗菌塑料的制备

抗菌剂在塑料中的分散性及与塑料的相容性是制备抗菌塑料的关键。为了使抗菌剂与塑料具有良好的相容性,应对抗菌剂及抗菌塑料进行表面处理,再复合制备抗菌塑料。抗菌塑料的制备方法有:直接添加法、抗菌母粒法、表面黏合法、层压法、后加工处理法等^[11]。

4 抗菌塑料的应用

抗菌塑料制品的应用,可减少或杜绝人与人、人与物、物与物之间的细菌交叉传染,可将医疗保健的模式,从事后的治疗转变为事前的预防,为人们创建一个健康安全的生活环境,大大减少细菌感染的几率。21世纪抗菌塑料的发展趋势是将高科技与经济、文化发展紧密结合,进一步融入百姓生活。随着我国人民生活水平及环保意识的提高,抗菌塑料制品的需求也将构成潜在的巨大市场,抗菌塑料制品的生产将成为重要的新兴产业领域。抗菌塑料制品对创造洁净、健康环境具有重要作用,而且会产生良好的经济效益和社会效益^[12]。

4.1 抗菌塑料在包装领域的应用

抗菌包装是通过在包装材料内部或者表面添加抗菌剂或运用满足传统包装要求的抗菌聚合物,得到能够杀死或抑制污染食品表面的腐败菌和致病菌,使被包装物能够得以较长时间保存的一种包装技术^[13]。

用于食品包装的抗菌塑料,其目的在于防止微生物引起的食品腐败。目前安全使用在食品包装的抗菌剂,大多是小分子或天然抗菌剂,化学合成抗菌剂很少。用于食品的抗菌包装材料品种主要有:固定型抗菌塑料包装、释放型和冲刷型的抗菌塑料包装、抗菌涂层包装、直接加入抗菌剂的塑料包装薄膜、表面固定抗菌剂的塑料薄膜、表面改性的抗菌塑料薄膜等。抗菌包装是一个快速发展的技术领域,由于食品生产、运输和储存的多样性,为满足消费者对食品新鲜、方便、卫生等方面的要求,抗菌包装的发展前景十分广阔^[14]。

刘西文等^[15]将处理后的纳米TiO₂加入LDPE中,通过双螺杆挤出造粒得到抗菌母料,然后将抗菌母料与LDPE混合并挤出吹制抗菌包装膜,并研究了薄膜的抗菌及力学性能,结果表明:采用该工

艺制得的LDPE包装膜无毒、抗菌性能良好;随着抗菌母料的增加(即纳米TiO₂的增加),LDPE包装膜的纵向拉伸强度和横向拉伸强度均有增加。抗菌母料质量分数由1%增加到5%时,抗菌包装膜的纵向拉伸强度由9.2 MPa提高至14.6 MPa,但拉伸断裂应变略有下降。

抗菌母料用量越大,LDPE薄膜单位面积上分布的抗菌剂也越多,对细菌的杀死及抑制作用越强,即抗菌性能越好,但抗菌母料加入过多会导致LDPE薄膜的力学性能及加工性能下降。所以,在保证抗菌性能的前提下应尽量少用母料^[16-17]。

4.2 抗菌塑料在家电领域的应用

抗菌塑料因具有能阻碍微生物生长、繁殖的特性,替代普通塑料应用于家电领域不仅可以提高家用电器产品的安全性,还能改善塑料表面微生物状况,降低“二次污染”的风险。

上世纪80年代后期,日本开始将有机系抗菌防霉剂加入塑料中应用于部分家用电器产品的生产。我国抗菌塑料的研发起始于上世纪90年代,尽管起步较晚,但发展迅猛,很快将抗菌塑料应用于家用电器上。工程塑料国家工程研究中心在抗菌剂、抗菌母料等方面进行了研发和应用,并率先在海尔集团推广应用于抗菌家用电器系列产品上,其他家电企业也先后研发了具有抗菌功能的各类家用电器产品。“非典”后,消费者更加青睐具有抗菌功能的家用电器产品,抗菌塑料在家电领域的应用进入了快速发展的阶段。我国是全球最重要的家用电器生产国和消费国,将抗菌塑料替代普通塑料应用于抗菌家用电器产品的生产具有非常广阔的市场前景^[18]。

此外,将纳米材料应用于抗菌塑料中具有广阔的应用市场。纳米抗菌塑料制品有纳米抗菌塑料管、纳米抗菌塑料容器、纳米抗菌塑料板、纳米抗菌塑料薄膜等^[19]。

5 结语

抗菌塑料的研发与应用为保护人类健康筑起了一道绿色屏障,对于改善人类生存环境,减少疾病,保护全民健康,具有十分重要的意义。应加大对复合抗菌剂的研究,研发新型抗菌剂,用于加工

性能更好的抗菌材料,以满足国内外日益增长的抗菌塑料市场的需求^[20]。

参考文献:

- [1] 于文杰,李杰,郑德. 塑料助剂与配方设计技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [2] 杨红艳,栾道成,王红研. 抗菌塑料的发展现状[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2005, 27(3A): 310-314.
- [3] 钟明强,王慧丽,王永忠. 新型抗菌聚乙烯塑料制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(11): 45-47.
- [4] 赵亮,冯利平,侯绍刚. 抗菌塑料的研究与应用[J]. 安阳工学院学报, 2006(4): 14-17.
- [5] Adranov A, K Payne L G. Protein release from polyphosphazene matrices[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 1998, 31: 185-195.
- [6] 李玉芳,李明. 塑料抗菌剂的研发进展[J]. 国外塑料, 2009, 27(1): 68-72.
- [7] 陈祖敏. 抗菌塑料及应用[J]. 塑料助剂, 2002(2): 36-38.
- [8] 刘俊龙,孙振玲. 壳聚糖接枝甲基丙烯酸甲酯在抗菌塑料中的应用[J]. 塑料科技, 2008, 36(4): 64-68.
- [9] 邓玉明,毛勇. 纳米TiO₂抗菌剂的改性及在抗菌塑料中的应用研究[J]. 塑料制造, 2011(6): 83-87.
- [10] 陈旭,丁会利,肖山,等. 稀土β-成核剂改性无规共聚聚丙烯抗菌塑料的性能表征[J]. 塑料工业, 2010, 38(2): 25-28.
- [11] 孙振玲,刘俊龙. 抗菌塑料的制备及应用研究进展[J]. 塑料科技, 2007, 35(10): 102-107.
- [12] 李泽国,李毕忠. 高性能复合抗菌剂在抗菌塑料上的应用[J]. 新材料产业, 2009(9): 58-61.
- [13] 赵俊燕,罗世勇,许文才. 抗菌包装研究进展[J]. 包装工程, 2012, 33(5): 132-137.
- [14] 李毕忠,李泽国,阳文,等. 食品包装技术的最新进展和抗菌塑料的应用[J]. 塑料制造, 2012(3): 17-22.
- [15] 刘西文,杨中文. 纳米抗菌LDPE包装膜的研究[J]. 合成树脂及塑料, 2010, 27(6): 46-48.
- [16] 徐瑞芬,张鹏,胡伟康,等. 纳米TiO₂在塑料中的抗菌性能研究[J]. 上海塑料, 2000(2): 17-19.
- [17] 张环,刘敏江. 国内外塑料用抗菌剂发展状况[J]. 化工新型材料, 2001, 19(10): 4-7.
- [18] 陈健,冯孝中. 抗菌塑料在家电领域的应用[J]. 家电科技, 2012(2): 84-86.
- [19] 刘超峰,杨振如. 纳米抗菌塑料的开发和应用[J]. 橡塑资源利用, 2007(2): 8-11.
- [20] 刘方,唐旭东,张家鹤. 抗菌塑料研究进展[J]. 塑料制造, 2009(4): 84-87.