

含纳米 TiO₂ 的 SEBS 高档抗菌医用膜制备研究*

梁红文¹, 胡春慧², 周涛², 李林², 张爱民^{2, **}

(1. 中国石化巴陵石油化工有限公司, 湖南 岳阳 4140141;

2. 高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所, 四川 成都 610065)

摘要: 纳米 TiO₂ 是高效光催化剂, 具有抗菌能力强、低毒性、抗菌速度快、颜色稳定性好、有合适波段光照射、有氧气参与及抗菌谱广等特点, 且价格低廉、资源丰富。经过处理的纳米 TiO₂ 在聚合物基体中具有良好的分散性, 且可以起到杀菌的作用, 具有抗菌长效性。研究了纳米 TiO₂ 在氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SEBS) 医用塑料薄膜中的应用。利用吹塑成型方法制备医用膜, 并且对吹塑成型过程中的各种影响因素进行了研究。主要得到以下结论: 最佳吹膜温度为 200 °C, SEBS 最佳充油比为 2 : 1; 加入 TiO₂ 后, 断裂伸长率几乎不变, 拉伸强度下降; 加入 TiO₂ 后, 紫外光下 SEBS 薄膜的老化速度明显加快; TiO₂ 处理与否及各组分含量的变化对薄膜老化速度的影响很小。

关键词: 氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物; 纳米二氧化钛; 抗菌; 医用膜

中图分类号: TQ320.72⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1005-5770 (2012) 08-0107-04

Study on the Preparation of High-grade Anti-bacterial Medical SEBS Films Containing Nano-TiO₂

LIANG Hong-wen¹, HU Chun-hui¹, ZHOU Tao², LI Lin², ZHANG Ai-min²

(1. Baling Petrochemical Industry Co., Ltd., Sinopec, Yueyang 4140141, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The nano-TiO₂ was highly efficient photocatalyst, with the characteristics of a strong anti-bacterial, low-toxicity, anti-bacterial speed, color stability, suitable band-rays, oxygen participation and a broad spectrum antimicrobial, low cost and resource-rich properties. The nano-TiO₂ treated with surface treatment agent had good dispersion in polymer matrix, and it can play a bactericidal effect with a long-term nature of antimicrobial. For these reasons, the application of nano-TiO₂ in the medical anti-bacterial medical SEBS films was studied. The blown molding method to prepare the medical SEBS films was employed; a variety of factors on the process of blown molding was investigated. The main results after a series of experiments were concluded as follows. The best film blowing temperature was 200 °C. The best ratio of oil-filled of SEBS was 2 : 1. The use of nano-TiO₂ made the elongation at break remain and the strength decreased. The use of nano-TiO₂ significantly speeded up the aging rate of SEBS films under the ultraviolet light. Whether the nano-TiO₂ with or without treatment and the change of other components content had little effect on the aging of the film.

Keywords: SEBS; Nano-TiO₂; Antimicrobial; Medical films

纳米抗菌材料是近年来出现的一种特征尺寸在 1 ~ 100 nm 的新型保健抗菌材料。它克服了传统有机抗菌产品在安全性、广谱性、抗药性和耐热加工性等方面的缺陷^[1]。光催化型抗菌剂有抗菌能力强、低毒性、抗菌速度快、颜色稳定性好、有合适波段光

照射、有氧气参与及抗菌谱广等特点, 且价格低廉、资源丰富^[2]。光催化型纳米抗菌剂解决了有机杀菌剂带来的化学污染及杀菌剂残留等问题^[3-4]。因此光催化型纳米抗菌剂成为抗菌材料研究热点之一。

二氧化钛 (TiO₂) 存在三种晶相: 板钛型, 锐

* 国家自然科学基金 (50873071), 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-08-0368)

** 联系人 amzhang215@vip.sina.com

作者简介: 梁红文, 男, 高级工程师, 中石化锂系聚合物专家, 主要从事 SBS 和 SEBS 研究。

钛型和金红石型。锐钛型作为介稳态，具有较高光化学活性，适合作为抗菌剂、催化剂和光电化学材料^[5-7]；金红石型作为热动力学稳定相态，具有高折光指数，广泛用作颜料、涂料和紫外线吸收剂^[8]。其晶型由制备方法所决定。锐钛型纳米 TiO₂ 在消毒杀菌方面具有以下特点：1) 即效性好，如银系抗菌剂的效果约在 24 h 左右产生，而 TiO₂ 仅 1 h 左右；2) 时效性好，不像溶出型抗菌剂效果会逐渐下降；3) 彻底杀灭致病因子，传统抗菌剂只能使细胞失去活性，TiO₂ 其反应生成的自由基非常活泼，可与细菌及其分泌的毒素反应，起到细菌、残骸和毒素的杀灭和清除作用。

高档医用级氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SEBS) 塑料薄膜产品具有诸多优点，如环保、透气、柔软，防水、耐摩擦、无静电、具有良好的皮肤触感等，因此应用广泛。然而普通的 SEBS 薄膜不具有抗菌性。若将纳米 TiO₂ 与 SEBS 等树脂均匀共混，制成塑料制品或塑料膜，即可成为广谱抗菌、长效、安全稳定的功能性材料。添加纳米 TiO₂ 的 SEBS 薄膜将会在医疗行业拥有更加广泛的用途，如抗菌医用手套、一次性抗菌床单及抗菌手术衣等。纳米抗菌技术在功能性塑料中的开发应用日益发展，研究开发抗菌塑料对净化环境，提高人类健康水平具有积极和重要的意义。

1 实验部分

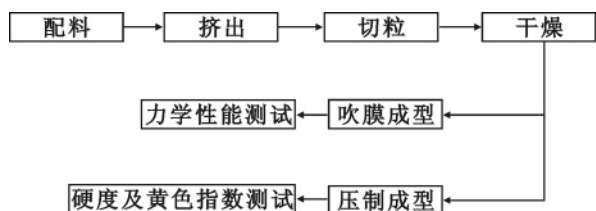
1.1 实验原料

医用级氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SEBS)：中石化巴陵石化分公司；聚烯烃弹性体：Versify 3200，美国陶氏化学公司；聚乙烯 (PE)：燕山石化；锐钛型纳米 TiO₂：实验室自制；白油：26[#]，茂名石化。

1.2 实验设备及仪器

双螺杆挤出机：SHJ-20 型，南京科亚公司；吹膜设备：HAAKE PolyLab OS；压力成型机：HPD-63 (D) 型，上海西玛伟力橡塑机械有限公司；电子万能实验机：JG-4000D 型，江苏江都市金刚机械厂；全自动白度仪：WSD-III 型，上海第三光学仪器厂；橡胶硬度计：LX-A 型，上海六菱仪器厂。

1.3 实验流程



2 结果与讨论

2.1 充油比的确定

SEBS 在加工时一般塑化困难，需充油提高其塑化能力，但充油过多又会使其塑化温度过低，熔体强度降低，因此需确定一个最佳范围。不同充油比的实验配方如表 1。在不同充油比的几个配方中，A1 可以吹膜，但膜很黏，完全聚成一团；A4 挤出有鲨鱼皮现象，吹膜效果不佳；A2 和 A3 吹膜效果较好。薄膜样品外观如图 1。

表 1 不同的充油比例

Tab 1 Different oil-filled proportion

组分	A1	A2	A3	A4
SEBS/phr	100	100	100	100
白油/phr	100	75	50	25

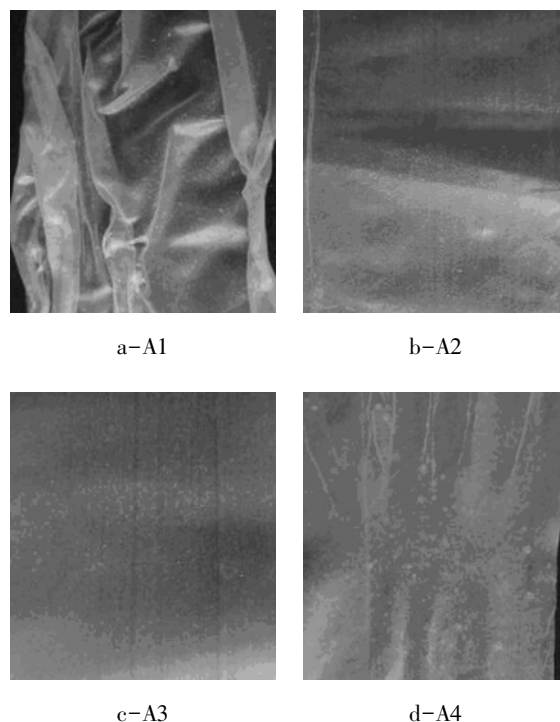


图 1 不同充油比薄膜样品照片

Fig 1 The photos of the SEBS film samples of different oil-filled proportion

2.2 SEBS 含量确定

由于 SEBS 自身结构的特点，单一的 SEBS 根本无法吹膜，这是由于 SEBS 不存在应力硬化现象。即熔体挤出后，在鼓气过程中熔体不存在应力硬化作用，此时熔体强度不足以把气体稳住，也就无法吹膜，因此 SEBS 的含量不能太高。表 2 为不同 SEBS 含量的实验配比。

实验发现，将充油 SEBS 含量增加至 60% 时 (B3) 无法吹膜，熔体由口模挤出后，没有应力硬化

现象。B1 和 B2 均可以正常吹膜, 说明充油 SEBS 含量下降后熔体强度增大, 在同等条件下可以吹膜。故充油 SEBS 含量上限为 50%。

表 2 不同 SEBS 含量的实验配比

Tab 2 The ratio of different SEBS content

组分	B1	B2	B3
SEBS 白油 (2:1) 质量分数/%	40	50	60
聚烯烃弹性体质量分数/%	60	50	40

我们发现, 充油 SEBS 含量为 40% 比含量 50% 的样品外观较好。对其进行力学性能测试比较, 其结果如表 3。当充油比一定时, SEBS 含量为 40% 和 50% 的拉伸强度相差不大, 但硬度有一定差距, 后者硬度偏低, 故 SEBS 含量确定为 40%。综上, 充油 SEBS 含量上限为 50%, 最佳含量为 40%。

表 3 SEBS 含量对薄膜力学性能的影响

Tab 3 The influence of SEBS content on mechanical properties of the film samples

SEBS 质量分数/%	40	50
断裂伸长率/%	563.3	637.8
拉伸强度/MPa	3.1	3.5
硬度 (邵 A)	32	26

2.3 PE 含量的影响

表 4 PE 含量对样品力学性能的影响

Tab 4 The influence of PE content on mechanical properties of the film samples

PE 质量分数/%	20	50	80
断裂伸长率/%	542.2	441.6	463.0
拉伸强度/MPa	7.9	9.6	20.1
硬度 (邵 A)	43	60	74

硬度测试显示, 充油 SEBS 含量为 40% 和 50% 的样品硬度值均偏低, 故加入 PE 对其进行改性, 适当提高其硬度及力学性能。将 PE 与聚烯烃弹性体复配, 研究 PE 及其含量对膜力学性能的影响, 以及对吹膜开口性的改进。实验中 PE 的含量分别为 20%、50% 和 80%, 容易吹膜, 样品的塑料感也逐步增加。PE 含量不同对样品硬度及力学性能的影响比较明显, 如表 4 所示。可以发现, PE 含量的高低对样品硬度影响比较明显。随 PE 含量增加, 样品硬度值增大, 塑料感也更强。表 4 显示随 PE 含量增加, 样品强度明显提高, 而断裂伸长率降低 (PE 含量 50% 的数据偏低, 可能是因为膜的缺陷及测试误差造成), 这充分说明 PE 可以改善样品的力学性能。综上, 加入 PE 可以提高样品的力学性能和硬度, 且随 PE 含量增加而增大。但考虑到样品的舒适度, PE 含量不能

太高, 最佳比例为 20%。

2.4 纳米 TiO₂ 对力学性能的影响

本实验中纳米 TiO₂ 的使用量固定为 6%。由表 5 可知, 加入纳米 TiO₂ 前后, 样品断裂伸长率变化很小, 而拉伸强度明显下降。

表 5 纳米 TiO₂ 对力学性能的影响Tab 5 The influence of nano-TiO₂ on mechanical properties of the film samples

	未加纳米 TiO ₂	加入纳米 TiO ₂
断裂伸长率/%	1 047.9	975.2
拉伸强度/MPa	9.3	6.6

2.5 纳米 TiO₂ 对薄膜老化性能的影响

由表 6 可以发现加入纳米 TiO₂ 后薄膜样品老化要快得多, 紫外灯照射 30 h 后黄色指数变化分别为 2.87 和 24.62。纳米 TiO₂ 光催化产生活泼自由基, 加速了样品的老化速度。纳米 TiO₂ 对老化性能的影响还间接反映了其光催化活性, 老化越快说明产生的活泼自由基越多, 即光催化活性越好, 抗菌性越好。同时也直接说明了将纳米 TiO₂ 在抗菌医用膜应用中的可行性。

表 6 纳米 TiO₂ 对老化性能的影响Tab 6 The influence of nano-TiO₂ on aging properties

样品	照射前		紫外灯照射 30 h		平均 差值
	黄色指数		后黄色指数		
空白样	27.56	29.05	30.88	31.47	2.87
加入纳米 TiO ₂	22.80	22.15	46.98	47.20	24.62

表 7 是利用表面处理剂对 TiO₂ 处理后对老化性能影响的考察数据, 研究发现 TiO₂ 处理与否对 SEBS 老化性能的影响很小。除此之外, 由于 TiO₂ 对老化性的影响较大, 与之相比配方中其它组分含量变化的影响几乎可以忽略不计。

表 7 纳米 TiO₂ 处理与否对老化性的影响Tab 7 The influence of nano-TiO₂ dealing with surface treatment agent on aging properties

样品 ¹⁾	照射前		紫外灯照射 30 h		平均 差值
	黄色指数		后黄色指数		
C1a	27.66	28.01	41.79	42.86	14.49
C1b	28.76	28.88	45.04	44.66	16.03
C2a	24.39	24.19	40.04	40.30	15.88
C2b	25.99	26.22	42.11	42.53	16.22
C3a	23.15	22.67	41.19	40.95	18.16
C3b	22.82	22.95	39.34	40.10	16.84

注: 1) a 指纳米 TiO₂ 已处理; b 指纳米 TiO₂ 未处理。

2.6 最佳吹膜温度确定

将 SEBS 与聚烯烃弹性体复配使用, 其目的是提

高 SEBS 的塑化能力。聚烯烃弹性体温度升至 210 °C 时可以很好的吹膜, 但继续升温至 220 °C 时吹膜困难, 熔体强度低。聚烯烃弹性体吹膜温度范围很宽, 160 ~ 210 °C 均可以吹膜。但存在一个严重的问题, 即薄膜开口困难。SEBS 与聚烯烃弹性体共混便很好地解决了这个问题。

对于成品原料, 吹膜温度设定为 190 °C 时, 可以吹膜, 但有很多“晶点”, 可能因为共混物塑化不完全所致。逐步升温至 200 °C, 膜体逐渐稳定, 且“晶点”明显减少, 但继续升温至 210 °C 熔体强度变小, 无法吹胀。综上, 确定最佳吹膜温度为 200 °C。最终 SEBS 纳米 TiO₂ 高档抗菌医用膜外观如图 2 所示。



图 2 薄膜成品照片

Fig 2 The photos of the finished SEBS film sample

3 结论

在吹膜法制备含纳米 TiO₂ 的 SEBS 高档抗菌医用膜实验中, 我们研究了吹膜过程中各因素及配方组分对吹膜效果的影响, 所得结论如下:

- 1) 最佳吹膜温度为 200 °C, 最佳 SEBS 充油比为 2:1。
- 2) 配方组分中充油 SEBS 含量上限为 50%, 当

质量分数为 40% 时, 吹膜效果最佳; 适量加入 PE 可以增强样品的力学性能和硬度, 且随 PE 含量增加而增大, 但考虑到样品的舒适度, 最佳比例为 20%。

3) 加入 TiO₂ 后, 断裂伸长率几乎不变, 拉伸强度下降; 加入 TiO₂ 后, 薄膜在紫外光下的老化速度明显加快; TiO₂ 处理与否及各组分含量的变化对薄膜老化速度的影响很小。

参 考 文 献

- [1] 沈海军, 史友进. 纳米抗菌材料的分类、制备、抗菌机理及其应用 [J]. 中国粉体工业, 2006 (2): 18-20.
- [2] 王男, 王晓敏. 抗菌材料及其在包装中的应用 [J]. 中国包装工业, 2006 (4): 69-71.
- [3] 代小英, 许欣, 陈昭斌, 等. 纳米抗菌剂的概况 [J]. 现代预防医学, 2008, 35 (13): 2513-2515.
- [4] 张昌辉, 谢瑜, 徐旋. 抗菌剂的研究进展 [J]. 化工进展, 2007, 26 (9): 1237-1242.
- [5] O'REGAN B, GRÄTZEL M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films [J]. Nature, 1991, 353: 737-740.
- [6] XIA Bin, HUANG Huizhong, XIE Youchang. Heat treatment on TiO₂ nanoparticles prepared by vapor-phase hydrolysis [J]. Mater Sci Eng, B, 1999, 57: 150-154.
- [7] DING Xingzhao, LIU Xianghui. Synthesis and microstructure control of nanocrystalline titania powders via a sol-gel process [J]. Mater Sci Eng, A, 1997, 224: 210-215.
- [8] ZHAO Jingzhe, WANG Zichen, WANG Liwei, et al. The synthesis and characterization of TiO₂/wollastonite composite [J]. Mater Lett, 1998, 37: 149-155.

(本文于 2012-04-24 收到)

住友化学汽车复合塑料项目在吉林省投产

7月16日, 吉林省东承住化汽车复合塑料项目建成投产。该项目坐落在公主岭经济开发区, 总投资3亿元, 2011年4月开始建设。达产后年可实现销售收入3亿元、税金2500万元、利润3000万元, 提供就业岗位320个。

东承住化公司由世界500强企业住友化学株式会社与吉林省新东泰工程塑料有限公司共同出资组建, 以开发、生产、销售汽车专用PP复合塑料为主。公司引进具有世界先进水平的德国科隆隆两条96型挤出生产线, 整个生产过程实行封闭式自动化生产, 目前可年产PP复合塑料2.5万t。同时, 建成了标准化实验室, 购买了先进的试验设备, 可有效保证产品质量稳定性。

苏威常熟特种聚合物厂投产

苏威集团在江苏常熟投资建设的特种聚合物工厂正式投产。该工厂主要生产聚酰胺树脂 (PPA)、聚芳香酰胺 (PARA) 和改性 PARA 等高性能特种聚合物, 以满足中国客户在电子、汽车、消费品和工业应用领域的需要。

该新工厂投资2100万欧元, 能充分满足将来整体产能拓展和生产其他高性能聚合物产品的需要。与新工厂毗邻的另一家特种聚合物工厂也正在建设之中, 建成后将生产聚偏二氟乙烯 (PVDF), 氟橡胶 (FKM) 和偏氟乙烯单体 (VF2) 等产品。