

四针状氧化锌晶须防霉剂及其在洗衣机门封中的应用

陆成华¹, 宗 胜¹, 唐文东¹, 谢忠麟^{2*}

(1. 苏州华东橡胶工业公司, 江苏 苏州 215134; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:研究四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)防霉剂在三元乙丙橡胶洗衣机门封中的应用。结果表明:胶料中添加混炼胶总质量2%的防霉剂AT-85-D,门封的防霉性能可以达到ASTM G21的0级;保持生产配方组分及混炼和硫化工艺条件不变,在炼胶工序中直接添加防霉剂不影响门封硫化速度和产品内外在质量;添加防霉剂的胶料各项物理性能与原生产胶料相当,均达到三星电子公司的技术要求。T-ZnOw防霉剂在洗衣机门封实际生产中应用,生产运转正常,效果良好。

关键词:四针状氧化锌晶须;防霉剂;三元乙丙橡胶;洗衣机门封;抗菌防霉功能

中图分类号:TQ336.4⁺2;TQ330.38⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)12-0730-05

苏州华东橡胶工业公司生产的三元乙丙橡胶(EPDM)门封是滚筒洗衣机的关键配件,由于产品性能优良、质量稳定、符合各项环保法规要求,成为三星电子公司的一级供应商以及国内外多家家电公司的主要供应商。为防止洗衣机在使用和储存期间滋生霉菌,保证用户安全卫生,三星电子公司提出要求:橡胶门封按ASTM G21^[1]检测,抗真菌性能为0级,长效抗菌,而且防霉剂不刺激皮肤、无气味,门封不变色。

对高分子材料侵害最严重的微生物是真菌。真菌俗称霉菌,对于杀灭或抑制真菌或微生物的助剂,不同行业各有名称,我国橡胶行业习惯称防霉剂。测试和评价防霉性能(抗菌性能)的标准有ASTM G21, ISO 846, Q/T 2591—2003和JISZ 2911。天然橡胶之类的天然高分子材料由于含有蛋白质和脂肪等有利于真菌繁殖的物质,对微生物的敏感性较强,易受真菌侵蚀。绝大多数聚合物材料(例如EPDM)对霉菌并不敏感,但由于其制品配方中添加了增塑剂、润滑剂、脂肪酸皂类等可以滋生霉菌类的物质而具有霉菌感受性,因而需要加入防霉剂。以往橡胶制品使用的防霉剂存在一些问题:有毒[例如五氯苯酚、五氯苯酚钠、双(三正丁基锡)氧化物、油酸苯基汞、噻苯咪唑]、刺

激皮肤(例如邻苯基苯酚、二硫氰基甲烷)、毒性虽小但使产品变色(例如8-羟基喹啉酮、防霉剂19——8-羟基喹啉酮与三氯化铬的络合物、防霉剂N791——四氯间苯二甲腈)、分解温度低[例如抑菌灵——N,N-二甲基-N'-苯基(氟二氯甲基硫代)磺酰胺]、有气味、挥发性小、持效时间短等,有些防霉剂还会明显影响胶料的性能,例如防霉剂O——5,6-二氯苯并噻唑酮会促进胶料焦烧^[2]。这些防霉剂不适合洗衣机橡胶门封。

无机防霉剂的综合抗菌性能优于有机防霉剂,效果最好的银系无机防霉剂存在银离子还原变色问题,也不宜在橡胶门封中采用。经过调研和试验,苏州华东橡胶工业公司选用了一种新型防霉剂——四针状氧化锌晶须(Tetrapod-shaped Zinc Oxide Whisker,简称T-ZnOw)防霉剂,获得良好效果,已正式用于洗衣机门封生产,迄今尚未见有关这种新型防霉剂应用于EPDM胶料的报道。本文简要介绍T-ZnOw的特征和抗菌防霉功能及其在洗衣机EPDM门封中应用的试验情况。

1 T-ZnOw及其抗菌防霉功能简介

1.1 T-ZnOw的特征

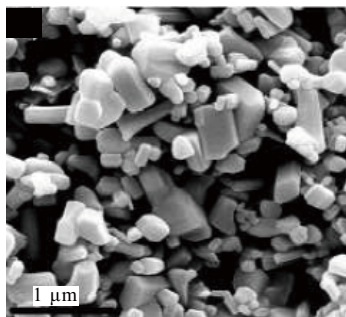
T-ZnOw是近年来迅速发展的一种多功能新型材料,1989年5月日本松下电器产业公司首先实现产业化。我国西南交通大学在20世纪末研究成功T-ZnOw^[3],在成都交大晶宇科技有限公司(2000年成立)实现工业化生产。该公司承担国家

作者简介:陆成华(1987—),男,贵州铜仁人,苏州华东橡胶工业公司助理工程师,主要从事家用电器橡胶制品的配方和工艺以及新产品的开发工作。

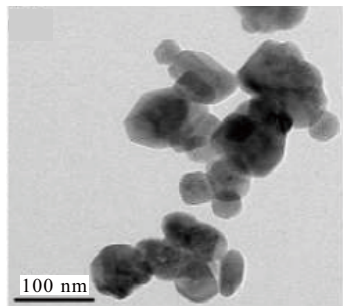
*通信联系人

“863”计划项目(2003AA33X020《特种功能氧化锌晶须及其高分子复合材料研究》),于2005年建成全国第1条、全球第2条T-ZnOw连续生产线,其T-ZnOw的生产和应用技术达到国际先进水平。

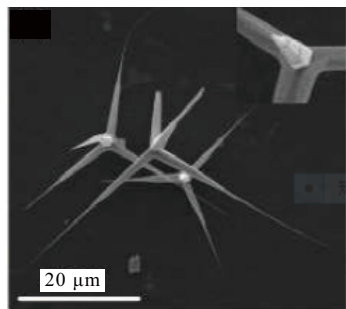
晶须是指以单晶形式生长、形状类似短纤维而尺寸远小于短纤维的须状单晶体。由图1^[4-5]所示3种氧化锌的显微形态可见:普通氧化锌是平均粒径约为450 nm的不规则颗粒,纳米氧化锌是粒径在60 nm左右的颗粒,它们都不是晶须;T-ZnOw则是由1个核心体和由核心体延伸出去的空间对称的4根针状体组成,针状体的长度为10~30 μm ,根部直径2~3 μm ,针状体上有明显的棱边结构,



(a) 普通氧化锌场发射扫描电子显微镜(FESEM)照片



(b) 纳米氧化锌透射电子显微镜(TEM)照片



(c) 四针状氧化锌晶须扫描电子显微镜(SEM)照片(右上为棱边结构)

图1 3种氧化锌的显微形态

针尖部分处于纳米尺度。该晶须的电子衍射图表明其具有单晶的特性(位错小,晶格缺陷少)。由于独特的空间三维立体构型和良好的单晶性,T-ZnOw在复合材料增强、耐磨、防滑、降噪、吸波隐形、抗冲击、抗静电、抗菌防霉等方面均具有优异性能,获得诸多应用成果。

1.2 T-ZnOw抗菌防霉功能

20世纪90年代,日本松下电器产业公司在—项专利^[6]中公开了以硫酸银和T-ZnOw混合制备的抗菌剂,其抗菌的主要成分是银离子,T-ZnOw主要发挥载体作用而不是作为抗菌的活性成分。此后,我国西南交通大学开发出具有自主知识产权的平衡气量控制法制备T-ZnOw工艺^[6-7],利用平衡气量控制技术,结合T-ZnOw抗菌机理,研制成功抗菌专用T-ZnOw^[8]。与普通T-ZnOw相比,抗菌T-ZnOw具有以下特点:1)晶须长度缩短(10 μm 以下),从而有效发挥晶须针状尖端的纳米活性效应,提高抗菌防霉作用;2)在晶须制备过程中,利用原子共生技术,在氧化锌晶须的晶格中引入少量催化剂,提高氧化锌晶格中活性氧的含量,显著提高抗菌防霉效果。

在国家“863”计划项目的推动下,成都交大晶宇科技有限公司的T-ZnOw抗菌材料在许多领域都取得了很好的应用成果。该公司主要生产AT-83系列长效抗菌剂和AT-85系列高效防霉剂。AT-83和AT-85的具体成分不详,据专利^[9-11]和资料^[12]推测,这些抗菌剂和防霉剂都是复合防霉剂,主要抗菌防霉活性成分为T-ZnOw,其他组分可能有纳米氧化锌、氧化锌、纳米二氧化钛、载体、掺杂剂、分散剂等。

T-ZnOw复合抗菌剂优异的抗菌性能可能基于:1)T-ZnOw针状尖端的纳米效应;2)氧化锌溶出的锌离子(Zn^{2+})的抗菌性,即 Zn^{2+} 通过分散后的氧化锌晶须的空间四针状结构形成的立体导电网络移动,穿透细菌的细胞膜,破坏菌体内蛋白质的合成;3)氧化锌晶须本身的半导体特性所致的活性氧杀菌;4)氧化锌内部产生的活性物质——过氧化氢杀灭细菌等。其中认为过氧化氢是抗菌的主要物质的观点越来越为人们所接受。

成都交大晶宇科技有限公司生产的T-ZnOw复合抗菌剂和抗霉剂具有优异的抑菌杀霉效果。

抗菌剂AT-83的检测结果^[12]如下:MIC(最小抑菌浓度)为 $(150\sim 300)\times 10^{-6}$ 、经口毒性LD₅₀为10 000 mg·kg⁻¹(实际无毒),对眼睛和皮肤无刺激。含2%抗菌剂AT-83的塑料制品对常见细菌的抑菌率大于99%。防霉剂AT-85-D的检测结果^[13]如下:对常见的黑曲霉等霉菌的防霉效果达到0~1级,持效时间长,不产生耐药性;高效杀灭和抑制大肠杆菌等有害细菌,抗菌率达99%以上;经口毒性LD₅₀为8 000 mg·kg⁻¹(实际无毒),对人体无致癌、致畸和致突变性。

2 T-ZnOw防霉剂的应用试验

2.1 试验目的

在不改变生产配方的前提下,在滚筒洗衣机EPDM门密封胶料中添加T-ZnOw防霉剂,使胶料防霉菌性能达到ASTM G21—2009 0级的要求,而且对胶料的硫化特性和物理性能无明显影响,产品不变色、无臭味。

2.2 主要原材料

EPDM,牌号4869C,德国朗盛公司产品;沉淀法白炭黑,无锡恒亨白炭黑有限公司产品;矽丽粉N85,德国霍夫曼矿业公司产品;煅烧高岭土,上海跃江钛白化工公司产品;石蜡油Tudalen 16,德国汉圣公司产品;复合促进剂,自制;防霉剂AT-85-D,白色至浅灰色粉末,成都交大晶宇科技有限公司产品。

2.3 防霉性能检测

2.3.1 试样配方

门封的质量与以前发表的资料^[14]相比,有进一步的改进,成品各项指标均达到主机厂(例如三星电子公司)的技术要求,通过各项环保法规(RoHS,PAHs,SVHC等)要求的检测。送检试样配方包括原生产配方(配方1)以及在该配方基础上添加不同用量(1.65,3.3和6.6份)防霉剂的3个配方(配方2,3,4),以考察防霉效果。

生产配方(无防霉剂):EPDM 4869C 200,氧化锌 5,硬脂酸 1.5,微晶蜡+防老剂 4,沉淀法白炭黑 20,矽丽粉 25,煅烧高岭土 25,金红石型钛白粉+色母胶 14,石蜡油 25,硫黄 0.6,复合促进剂 4.8,其他 8.5,合计 333.4。

所用EPDM为充油产品,特点是高ENB含量(质量分数0.087)、中乙烯含量(质量分数0.64)和高充油(充100份环保白色石蜡油,以EPDM生胶为100份计),门尼粘度[ML(1+4) 125 °C]为48,牌号后缀的“C”代表采用非茂金属的ACE催化体系,适合低硬度、环保浅色制品;另一种原材料——石蜡油Tudalen 16(简称T16),闪点高(306 °C),挥发性低,颜色浅(按ASTM D 6045检测的色度为4)。

2.3.2 试样制备

使用实验室用3 L密炼机混炼,防霉剂直接在混炼过程加入,密炼机排料后在XK-160型开炼机上加硫黄,停放过夜后返炼、出片,在50 t平板硫化机上硫化成试样,硫化条件为180 °C×10 min。

2.3.3 检测结果

4种试样经广东省微生物分析检测中心按ASTM G21—2009检测,防霉等级如表1所示。试验菌种:黑曲霉、球毛壳霉、绿粘帚霉、蝇状青霉、出芽短梗霉;试验条件:温度 28~30 °C,相对湿度 >85%,保温时间 28天。由检测结果可见,没有添加防霉剂的试样防霉性能差;随着防霉剂用量增大,试样防霉性能提高。在本试验范围内,在生产配方中添加防霉剂AT-85-D的质量达到混炼胶总质量的2%时,防霉效果达到0级。

表1 防霉试验检测结果

项 目	配方1	配方2	配方3	配方4
防霉剂添加量 ¹⁾ /%	0	≈0.5	≈1	≈2
防霉等级 ²⁾	2	2	1	0

注:1)以配方1(生产配方)混炼胶总质量为100%计;2)评级标准:0级 不长霉,1级 霉菌生长覆盖面积小于10%,2级 霉菌生长覆盖面积为10%~30%,3级 霉菌生长覆盖面积为30%~60%,4级 霉菌生长覆盖面积大于60%。

2.4 门封生产和性能对比试验

在现有生产线上试制门封,生产设备和加工条件均不变,观察在原生产配方的基础上添加防霉剂(配方4)对胶料性能和产品的影响。

2.4.1 混炼

在公司自行设计的混炼胶生产线上进行混炼。1)配投料:EPDM生胶切胶,配料系统配小料(低熔点包装袋),在75 L上辅机系统中将补强填充剂、石蜡油、防霉剂与其他小料一起配投;2)密炼:75/110 L下卸料密炼机,高温密炼,XK-500型开

炼机散热;3)滤胶:150Y型挤出滤胶机;4)加硫黄:XK-550型开炼机;5)下片、冷却:600型下辅机系统。添加防霉剂的胶料在整个混炼流程中未发现与原生产配方胶料有差异,未见防霉剂分散不均、高温分解、焦烧等问题。

2.4.2 硫化

原生产配方和加防霉剂配方的胶料均在300 t立式橡胶注射机上进行硫化,使用无边模,硫化条件与原生产配方相同:200 ℃×120 s。对比试验表明,防霉剂对门封硫化无不良影响,硫化不粘膜,硫化速度相当,产量不变;外观良好,不改变颜色,无分散不均、流痕、斑点、起泡等缺陷。

2.4.3 胶料性能对比

从生产线上混炼好的混炼胶中取样进行胶料性能对比。

2.4.3.1 未硫化胶性能

(1)门尼粘度。门尼粘度采用无锡市蠡园电子化工设备有限公司的MV2000E型门尼粘度仪按GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶 用圆盘剪切度计进行测定 第1部分:门尼粘度的测定》进行测试。试验结果:配方1和4的门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]分别为43和44,两者基本相同,说明添加防霉剂不影响胶料的流动性能。

(2)硫化特性。硫化特性采用无锡市蠡园电子化工设备有限公司的MDR2000E型无转子硫化仪按GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》在175 ℃下测试10 min。试验结果:两种胶料的硫化曲线完全重合(因而本文未给出),表2示出的硫化特性参数几乎完全相同,说明添加防霉剂不影响胶料的硫化速度和交联程度。

2.4.3.2 硫化胶物理性能

拉伸性能采用中国台湾高铁仪器检测有限公司的A1-700S型拉伸试验机按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试;耐热老化性能采用江苏省启东市双棱测试设备有限公司的401A型老化箱按GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试;耐液体性能按GB/T 1690—2010《硫化橡胶或热塑性橡胶耐液体试验方法》测定,60和70 ℃下的试验在老化箱中进行,23 ℃下的试验在实验室环境中进行。

表2 硫化特性参数对比

项 目	配方1	配方4
最小转矩/(dN·m)	1.0	1.0
最大转矩/(dN·m)	5.7	5.9
最大转矩与最小转矩之差/(dN·m)	4.7	4.9
初始硫化时间		
t_{s1}/min	1.3	1.3
t_{s2}/min	2.0	2.0
t_{10}/min	1.0	1.0
最佳硫化时间 t_{90}/min	5.9	5.8
硫化速度指数 V_c/min^{-1}	21.7	22.2

加与不加防霉剂硫化胶的物理性能对比如表3所示。

表3 硫化胶物理性能对比

项 目	配方1	配方4	指标 ¹⁾
邵尔A型硬度/度	42	42	40±3
100%定伸应力/MPa	0.68	0.68	
300%定伸应力/MPa	1.19	1.25	
拉伸强度/MPa	12.1	11.9	≥11.0
拉断伸长率/%	804	768	≥650
耐热老化性能(130 ℃×144 h)			
邵尔A型硬度变化/度	+7	+9	≤20
拉伸强度变化率/%	-20.4	-18.9	≥-50
拉断伸长率变化率/%	-30.2	-35.4	≥-50
耐液体性能			
10%洗涤剂溶液(60 ℃×168 h)			
邵尔A型硬度变化/度	-4	-3	≤10
拉伸强度变化率/%	-10.1	-13.5	≥-30
拉断伸长率变化率/%	-12.7	-8.5	≥-30
尺寸变化率/%	+3	+2	≤10
氯胺溶液(70 ℃×96 h)			
邵尔A型硬度变化/度	-5	-5	≤10
拉伸强度变化率/%	-28.1	-24.4	≥-30
拉断伸长率变化率/%	-20.2	-23.4	≥-30
尺寸变化率/%	+2	+2	≤10
10%漂白剂溶液(60 ℃×168 h)			
邵尔A型硬度变化/度	-5	-5	≤10
拉伸强度变化率/%	-15.0	-16.8	≥-50
拉断伸长率变化率/%	-16.2	-14.6	≥-50
尺寸变化率/%	+4	+3	≤10
汽油(23 ℃×0.5 h)			
邵尔A型硬度变化/度	-4	-4	≤10
拉伸强度变化率/%	-15.6	-14.9	≥-50
拉断伸长率变化率/%	-15.2	-17.4	≥-50
尺寸变化率/%	+4	+4	≤10
10%醋酸溶液(23 ℃×268 h)			
邵尔A型硬度变化/度	-4	-3	≤10
拉伸强度变化率/%	-28.5	-28.2	≥-30
拉断伸长率变化率/%	-26.4	-27.3	≥-30
尺寸变化率/%	+3	+4	≤10

注:1)三星电子公司的技术指标。硫化条件为180 ℃×10 min。

从表3可以看出,添加防霉剂胶料的拉伸性能比不添加防霉剂的原生产胶料稍有下降,但影响轻微。两者各项物理性能都在同一水平,均符合三星电子公司的技术指标要求。

3 生产应用

以四针状氧化锌晶须为抗菌防霉活性物质的T-ZnOw复合防霉剂具有优异的抗菌防霉性能,在滚筒洗衣机EPDM门密封胶料中加入防霉剂AT-85-D,门封的防霉可以达到ASTM G21的0级。

保持原生产配方各组分及混炼和硫化工艺条件不变,在炼胶工序中直接添加防霉剂,不影响门封硫化速度和产品内外在质量。添加防霉剂的胶料各项物理性能与原生产胶料相当,均达到三星电子公司的技术要求。苏州华东橡胶工业公司经过几年的努力,T-ZnOw复合防霉剂在洗衣机门封实际生产中应用,生产运转正常,效果良好。

参考文献:

- [1] ASTM G21—2009. Standard Practice for Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi[S].
- [2] 伍振毅,张一宾. 工业防霉剂及其在橡胶工业中的应用[EB/OL]. 2014-05-28. <http://www.doc88.com/p-6032080538772.html>.
- [3] 周祚万,邱斌武,谢宁. 一种氧化锌晶须制备方法[P]. 中国:CN 1077611C,2002-01-09.
- [4] 朱文君. ZnO抗菌性能及机理研究[D]. 成都:西南交通大学,2010.
- [5] 段惺,徐晓玲,王立,等. 四针状氧化锌晶须长效抗菌材料在载人航天工程中应用的前期研究[J]. 真空与低温,2011-12(增刊2):90-93.
- [6] Zhou Z W, Deng H, Yi J, et al. A New Method for Preparation of Tetrapod-shaped ZnO Whisker[J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34: 1563-1567.
- [7] 周祚万,邱斌武,彭卫明. 氧化锌晶须连续生产工艺及装置[P]. 中国:CN 1077613C,2001-01-09.
- [8] 周祚万,钟爱国,罗雁冰. 抗菌氧化锌晶须及其抗菌机理研究[EB/OL]. 2014-06-04. <http://www.doc88.com/p-2149062843720.html>.
- [9] 周祚万,楚珑晟,段小飞,等. 氧化锌晶须复合抗菌剂组合物[P]. 中国:CN 1209971C,2005-07-13.
- [10] 周祚万,罗雁冰,王凯,等. 氧化锌晶格载银无机抗菌剂及其制备方法[P]. 中国:CN 17711807B,2011-04-13.
- [11] 周祚万,徐晓玲,简贤,等. 一种提高四针状氧化锌晶须抗菌性能的方法[P]. 中国:CN 102578148B,2014-01-29.
- [12] 楚珑晟,周祚万,段晓飞,等. ZnOw/纳米复合抗菌剂的研制[J]. 材料导报,2003,17(6):84-85,79.
- [13] 成都交大晶宇科技有限公司. 晶宇®AT-85-D[EB/OL]. 2015-09-21. <http://www.at-c.net/mildew/zh-cn>.
- [14] 唐文枣,陈家香,谢忠麟. 滚筒洗衣机门密封胶料的质量改进[J]. 橡胶工业,2011,58(6):347-351.

第7届全国橡胶制品技术研讨会论文

Application of Tetrapod-shaped Zinc Oxide Whisker Antimildew Agent in Door Gasket of Washer

LU Cheng-hua¹, ZONG Sheng¹, TANG Wen-zao¹, XIE Zhong-lin²

(1. Suzhou East China Rubber Industry Co., Ltd, Suzhou 215134, China; 2. Beijing Research & Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The application of tetrapod-shaped zinc oxide whisker (T-ZnOw) antimildew agent in the EPDM door gasket of washer was investigated. The results showed that, using antimildew agent AT-85-D at 2% of the compound by weight, the antimildew performance of door gasket could attain grade 0 according to ASTM G21. Direct addition of the antimildew agent in the compound during mixing process showed no negative effect on the curing rate and product quality without change of production formula, mixing and curing process. The physical properties of the compound with the antimildew agent were similar to original production compound, and met the requirements of Samsung Electronics Co., Ltd. The application results using antimildew agent T-ZnOw in the door gasket of the washer was good.

Key words: tetrapod-shaped zinc oxide whisker; antimildew agent; EPDM; door gasket of washer; anti-mildew function