

阻燃抗菌剂及其制备方法和应用及 阻燃抗菌热塑性树脂组合物

技术领域

- 5 本发明涉及聚合物的加工和添加剂领域，更进一步说，涉及一种阻燃抗菌剂及其制备方法和应用，以及包含该阻燃抗菌剂的阻燃抗菌热塑性树脂组合物和制品。

背景技术

- 10 近年来，随着科技进步，如智能、电动革命的兴起，人们对高品质、健康生活的追求也不断提升。智能家电（如电动马桶、智能冰箱、空调、洗衣机等）和新能源汽车也已逐渐进入人们生活，并扮演着越来越重要的角色。该类科技产品对安全、健康方面的需求与标准也不断增加，其中火安全性与卫生性更是成为人们关心的重中之重，被广泛研究并报道。该类产品对所用材料的阻燃性（UL-94 垂直燃烧测试，灼热丝可燃性测试）以及卫生性方面均有一定要求。

- 15 热塑性树脂如聚丙烯(PP)是目前通用塑料中应用最广、增长速度最快的品种之一。其具有高刚性、高强度、耐热性好、容易加工等优良性能，是上述新兴产品中广泛应用的基体材料之一。但是 PP 自身易燃，燃烧过程中产生大量熔滴且火焰传播迅速，火安全性较差。另外，PP 也需要通过抗菌改性以提升材料的卫生性。PP 的阻燃改性主要由本征阻燃改性法和添加型改性法两种。其中，在 PP 中额外添加高效阻燃剂的添加型改性法因其操作
20 简单、成本可控、易于推广及工业化等优点被广泛使用。用于 PP 的阻燃剂主要有卤系阻燃剂、无机阻燃剂、膨胀型阻燃剂(IFR)等。卤系阻燃剂对 PP 具有较高的阻燃效率，但由于其使用存在严重的安全以及环境危害，因此单独添加大量卤系阻燃剂的应用愈来愈受到限制。无机阻燃剂如氢氧化镁、氢氧化铝等，虽然对环境无害，但其阻燃效率较低，需要较高的添加量才能达到一定的阻燃效果。另外，其在 PP 中的分散性较差，对基体的机械性能影响较大，因而也不适于单独应用。IFR 阻燃剂具有阻燃效率高、低烟、低毒等优点，通过少量卤系、以及磷、氮系阻燃剂的复配，协同提升阻燃效率，已被公认为实现阻燃剂低卤化或无卤化的有效途径之一。因阻燃剂普遍存在添加量较大，在基体中分散性差等问题，因此引入阻燃增效剂，提升阻燃效率，一定程度上也减少了因阻燃剂大量添加所
25 导致的对材料加工性和机械性能的影响。

- 30 抗菌塑料的制备主要是将基体树脂、抗菌剂以及工艺助剂按照一定比例混合均匀，然后直接熔融共混制备具有抗菌功能的改性树脂，最后通过各种塑料成型加工方法（如挤出、

注塑、流延、吹塑、吸塑等)制造各种抗菌制品。目前,市场上所采用的抗菌剂主要包括无机、有机抗菌剂两大类。其中,无机抗菌剂主要是负载抗菌性金属离子(如银离子、锌离子、铜离子等中的一种或几种)的无机物,可用于负载的载体种类很多,包括沸石(天然或合成沸石)、磷酸锆、可溶性玻璃、磷酸钙、硅胶等。有机抗菌剂按其结构进行划分
5 包括胍盐类、季铵盐类、季磷盐类、咪唑类、吡啶类、有机金属类等。无机抗菌剂具有安全性高、耐热性好、杀菌持久等特点,然而其杀菌不具有即时性,并且采用贵金属导致其价格较高。有机抗菌剂具有杀菌速度快、抗菌防霉效果好,使用范围广等优点,但也存在易产生耐药性、耐热性差等问题。

目前,研究人员主要通过分别添加阻燃剂、抗菌剂的方法以达到材料阻燃性能和抗菌
10 性能的提升(如公开号为CN107151430A, CN 106149091A, CN 106835328A的中国专利申请)。由于阻燃剂与抗菌剂在基体中分散性均不佳,因此分别添加二者可能会对材料的综合性能产生一定影响。特别需要指出的是,为了实现高分子材料的多功能,往往需要分别添加大量、多组分助剂来实现,而各助剂间可能会相互影响,进而影响材料的综合性能。例如,在引入商业化抗菌剂(Ag系、Zn系)的情况下,会使材料阻燃性能下降。

15 因此,需要开发效率更高的单组分多功能化助剂,以有效地实现高分子材料多功能化。

发明内容

鉴于现有技术中存在的上述问题,本发明的一个目的是提供一种阻燃抗菌剂,其能兼具良好的抗菌和阻燃效果,可作为单组分多功能化助剂有效地实现材料的多功能化。

20 本发明的另一个目的是提供所述阻燃抗菌剂的制备方法,该方法可容易实施,特别是可使用易得的原料。

本发明的另一个目的是提供包含所述的阻燃抗菌剂的阻燃抗菌热塑性树脂组合物,其既具有良好的抗菌效果又具有良好的阻燃性,可尤其适用于制造用于学校、医院和酒店等人流密集场所以及智能家电和新能源汽车等新兴领域的树脂组合物和制品。

25 预料不到地发现,通过将包含至少一种具有阻燃性的胍盐的胍盐接枝到由马来酸酐、C₄-C₉脂族烯烃或其混合物和交联剂经过交联共聚形成的交联聚合物微球的表面上,得到了同时具有良好阻燃效果和抗菌效果的单组分多功能化助剂,这种接枝有胍盐的聚合物微球在聚合物基体中具有良好的分散性和相容性,可有效地赋予聚合物基体良好的阻燃效果和抗菌效果,从而实现了上述目的。

30 因此,在第一方面中,本发明提供一种阻燃抗菌剂,其为表面接枝有胍盐的聚合物微球,

其中所述聚合物微球包含由衍生自马来酸酐的结构单元 A、衍生自单体 M 的结构单元 B 和衍生自交联剂的结构单元 C 构成的交联结构，所述单体 M 选自 C₄-C₉ 脂族烯烃及其混合物；并且

所述胍盐包含至少一种具有阻燃性的胍盐。

5 本文中所述“聚合物微球”是指直径在纳米级至微米级、形状为球形或类球形的聚合物粒子。

所述接枝有胍盐的聚合物微球的平均粒径优选为 200-2000nm，例如 200nm、250nm、350nm、450nm、550nm、650nm、750nm、850nm、950nm、1050nm、1150nm、1250nm、1350nm、1450nm、1550nm、1650nm、1750nm、1850nm、2000nm 或上述数值之间的任意值。所述平均粒径以数均粒径表征，借助扫描电子显微镜测得。

所述聚合物微球优选是单分散的，即粒径均匀的聚合物微球。粒径的分散系数可以为 1.05-1.0001。这种尺寸窄分布的聚合物微球可以有利地促进本发明的阻燃抗菌剂在基体树脂中的均匀分散，从而有利于接枝胍盐在树脂基体和最终产品中的均匀分布，进而提供更好的阻燃和抗菌效果。

15 优选地，作为接枝基础物的聚合物微球包含由马来酸酐、单体 M 和交联剂形成的交联的交替共聚物结构。采用这种微球可以有利地提高胍盐的接枝效率并且有利于接枝胍盐在树脂基体和最终产品中的均匀分布；由于马来酸酐单体单元的含量提高和均匀分布，这也有利于阻燃抗菌剂微球在树脂基体和最终产品中的均匀分布和分散，甚至可以不使用额外的相容剂。

20 本文中，将马来酸酐聚合后形成的结构单元称为结构单元 A，将单体 M 聚合后形成的结构单元称为结构单元 B，将交联剂（或称为交联单体）在聚合后形成的结构单元称为结构单元 C。

本文中，所述单体 M 选自 C₄-C₉ 脂族烯烃及其混合物，优选 C₄ 和/或 C₅-脂族单烯烃或二烯烃或其异构体混合物或单烯烃与二烯烃的混合物，例如反 2-丁烯、顺 2-丁烯、正丁烯、异丁烯或它们的混合物，或者异戊二烯、环戊二烯、1,4-戊二烯、间戊二烯、1-戊烯、2-戊烯、环戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯或它们的混合物。

作为所述单体 M，可以使用来自炼油或乙烯工业的碳四和/或碳五馏分，优选得自石油化工行业乙烯裂解的碳四和/或碳五馏分。得自乙烯裂解的碳四馏分可能包括反 2-丁烯、顺 2-丁烯、正丁烷、正丁烯、异丁烯和其它物质。得自乙烯裂解的碳五馏分可能包括二烯烃（异戊二烯、环戊二烯、1,4-戊二烯，间戊二烯）、单烯烃（1-戊烯、2-戊烯、环戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯）、烷烃（正戊烷、异戊烷、环戊烷、2-甲基丁烷）、炔烃

(丁炔-2、3-戊烯-1 炔) 和其他物质。作为乙烯裂解产物的碳四和碳五馏分可容易获得，使用这样的混合单体制备聚合物微球可有助于提升碳四和碳五馏分的附加值，并且使得本发明的方法成本降低。

本发明的聚合物微球中，结构单元 A 和结构单元 B 的摩尔比范围可以为 (0.5: 1) 至 5 (1: 0.5)，优选 (0.75: 1) 至 (1: 0.75)。

所述接枝有胍盐的聚合物微球的交联度可以为 $\geq 50\%$ ，例如 50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90% 或上述数值之间的任意值，优选 $\geq 70\%$ ，更优选 $\geq 90\%$ 。所述聚合物微球的交联度通过凝胶含量表征，通过溶剂提取方法测得。所述聚合物微球在 50°C 下在 5 倍重量丙酮中 30 min 后的溶出物的重量百分比优选为 $\leq 8\text{wt}\%$ ，例如 1wt%、2wt%、10 3wt%、4wt%、5.5wt%、6.5wt%、7.5wt%、8wt% 或上述数值之间的任意值，相应地，交联度优选 $\geq 92\%$ 。

所述接枝有胍盐的聚合物微球优选具有壳层交联结构，因此具有更佳的耐溶剂性和热稳定性。

作为所述的交联剂，也可称为交联单体，可使用任何合适的交联单体，优选双官能度 15 或更多官能度的能够进行自由基聚合的含乙烯基单体。更优选地，所述的交联剂选自二乙烯基苯和含有至少两个丙烯酸酯类基团的丙烯酸酯类交联剂中的至少一种。

所述丙烯酸酯类基团优选具有的结构式为： $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}')=\text{CH}_2$ ， R' 为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 的烷基；更优选，所述丙烯酸酯类基团为丙烯酸酯基和/或甲基丙烯酸酯基。

优选地，所述交联剂选自二乙烯基苯、丙二醇类的双(甲基)丙烯酸酯、乙二醇类的 20 双(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇双(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二缩季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二缩季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯和乙氧基化多官能丙烯酸酯中的一种或多种。

所述丙二醇类的双(甲基)丙烯酸酯可选自 1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,2-丙二醇二 25 甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,2-丙二醇二丙烯酸酯中的一种或多种。所述乙二醇类的双(甲基)丙烯酸酯可选自乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯中的一种或多种。

本文中，表述“(甲基)丙烯酸酯”包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及其混合物。

30 本发明中所述胍盐可选自小分子胍盐以及胍盐聚合物中的一种或多种。优选地，所述胍盐包含至少一种小分子胍盐和至少一种胍盐聚合物；更优选地，所述小分子胍盐和所述

胍盐聚合物都是具有阻燃性的胍盐。

所述的小分子胍盐优选选自以下物质中至少一种：磷酸胍、盐酸胍、硝酸胍、氢溴酸胍、草酸胍、磷酸二氢胍、磷酸氢二胍，以及氨基胍盐例如单氨基胍、二氨基胍以及三氨基胍的无机酸盐和有机酸盐，例如碳酸盐、硝酸盐、磷酸盐、草酸盐、盐酸盐、氢溴酸盐和磺酸盐。更优选，小分子胍盐选自磷酸胍、盐酸胍、磷酸二氢胍、磷酸氢二胍以及单氨基胍、二氨基胍和三氨基胍的硝酸盐、磷酸盐、盐酸盐、氢溴酸盐和磺酸盐中的一种或多种；更进一步优选磷酸胍、盐酸胍、磷酸二氢胍、磷酸氢二胍、胍氢溴酸盐、三氨基胍硝酸盐、单氨基胍硝酸盐、三氨基胍磷酸盐、三氨基胍盐酸盐、三氨基胍氢溴酸盐、三氨基胍磺酸盐中的一种或多种。

所述的胍盐聚合物优选选自以下物质中至少一种：聚六亚甲基（双）胍的无机酸盐和有机酸盐，例如聚六亚甲基（双）胍盐酸盐、聚六亚甲基（双）胍磷酸盐、聚六亚甲基（双）胍乙酸盐、聚六亚甲基（双）胍草酸盐、聚六亚甲基（双）胍硬脂酸盐、聚六亚甲基（双）胍月桂酸盐、聚六亚甲基（双）胍苯甲酸盐、聚六亚甲基（双）胍磺酸盐；聚氧乙烯基胍盐。更优选，所述的胍盐聚合物选自聚六亚甲基（双）胍盐酸盐、聚六亚甲基（双）胍磷酸盐、六亚甲基（双）胍磺酸盐、聚六亚甲基（双）胍草酸盐中的一种或多种。

根据本发明在聚合物微球上接枝的胍盐包含至少一种具有阻燃性的胍盐，从而实现既具有抗菌性又具有阻燃性的聚合物微球。所述具有阻燃性的胍盐包含阻燃元素，优选可含有磷、卤素和/或除胍基的氮原子之外的氮原子。优选，所述具有阻燃性的胍盐选自磷酸胍、盐酸胍、氢溴酸胍、磷酸二氢胍、磷酸氢二胍、以及氨基胍的磷酸盐、盐酸盐、氢溴酸盐、硝酸盐、碳酸盐、草酸盐、磺酸盐以及上述胍盐的聚合物中的至少一种；更优选选自磷酸胍、盐酸胍、磷酸二氢胍、磷酸氢二胍、氨基胍的磷酸盐、盐酸盐、氢溴酸盐、硝酸盐、磺酸盐、聚六亚甲基（双）胍盐酸盐、聚六亚甲基（双）胍磷酸盐中的至少一种。所述的氨基胍可选自单氨基胍、二氨基胍以及三氨基胍中的至少一种。

本文中的表述“聚六亚甲基（双）胍”是指聚六亚甲基胍和/或聚六亚甲基双胍。

所述具有阻燃性的胍盐可占胍盐总重量的 30-100wt%；优选为 50-100wt%；更优选为 80-100 wt%，例如可以为 30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.9%、100%（重量）。

在本发明的第二方面中，本发明提供制备根据本发明的阻燃抗菌剂的方法，包括：通过在引发剂存在下使马来酸酐、所述单体 M 和所述交联剂发生交联共聚反应而制备聚合物微球，并且将所述聚合物微球与胍盐接触而将胍盐接枝到聚合物微球上，从而得到所述阻燃抗菌剂。

所述聚合物微球优选通过自稳定沉淀聚合方法制备。所述自稳定沉淀聚合是一种在不加任何稳定剂或分散剂等助剂条件下制备单分散聚合物微球的反应方法，可一步生成聚合物微球，所得聚合物微球的形貌、尺寸均一、规整、结构可控、粒径可调；并且可采用毒性较低的酯类溶剂。所得聚合物体系具有自稳定的特性。采用这种聚合物微球得到的阻燃抗菌剂在基体树脂中分散性好，可以实现接枝胍盐的更好、更均匀的分布，从而有助于提高阻燃抗菌剂的阻燃和抗菌效果。

具体地，根据本发明的阻燃抗菌剂的制备方法可包括以下步骤：

(1) 在有机溶剂中，在第一部分引发剂的存在下，将马来酸酐和第一部分单体 M 接触进行部分反应，再引入含交联剂的进料，优选含交联剂的溶液继续反应，所述继续反应过程中反应体系含有马来酸酐、单体 M 和交联剂；其中，所述含交联剂的进料含有交联剂、任选的第二部分单体 M 和任选的第二部分引发剂以及任选的溶剂；

(2) 在步骤(1)所得的产物中加入胍盐，例如胍盐溶液，继续反应，使得在步骤(1)所得的产物表面上接枝胍盐。

步骤(1)中，单体 M 可以一步投料（即第二部分单体 M 的量可以为 0），也可以分两部分投料（即第二部分单体 M 的量大于 0）。所述的第二部分单体 M 与所述的第一部分单体 M 之间的摩尔比可以为 (0-100):100，例如 0、1:100、5:100、15:100、25:100、30:100、45:100、50:100、60:100、70:100、80:100、90:100、100:100 或上述数值之间的任意值。

马来酸酐与单体 M 的用量比可以为常规的选择，但在优选实施方式中，相对于 100 mol 的所述马来酸酐，单体 M 的总量（所述第一部分单体 M 和所述第二部分单体 M 以端烯计计的总用量）可以为 50~150 mol，更优选为 75~100 mol。

步骤(1)中，所述有机溶剂可以为溶液聚合反应，特别是自稳定沉淀聚合反应常用的溶剂，优选可选自有机酸烷基酯，或有机酸烷基酯与烷烃或芳香烃的混合物。所述有机酸烷基酯包括但不限于：甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸异丁酯、甲酸戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸苄酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、丁酸异戊酯、异戊酸异戊酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸异戊酯、苯乙酸甲酯和苯乙酸乙酯中的至少一种。所述烷烃包括但不限于：正己烷和/或正庚烷。所述芳香烃包括但不限于：苯、甲苯和二甲苯中的至少一种。

所述有机溶剂的用量可以为常规的选择，只要为步骤(1)的反应提供合适的介质即可，优选地，相对于 100 mol 的马来酸酐，有机溶剂的用量可为 50~150 L。

步骤(1)中,引发剂可以一步投料(即第二部分引发剂的量可以为0),也可以分两部分投料(即第二部分引发剂的量大于0)。所述的第二部分引发剂与第一部分引发剂之间的摩尔比可为(0~100):100,例如0、1:100、5:100、15:100、25:100、30:100、45:100、50:100、60:100、70:100、80:100、90:100、100:100或上述数值之间的任意值。

- 5 本发明方法中对所述引发剂的总用量没有特别的限制,优选地,相对于100 mol的马来酸酐,引发剂的总用量(所述的第一部分引发剂和第二部分引发剂的总用量)可为0.05~10 mol,优选为0.5~5 mol,更优选为0.8~1.5 mol。

所述引发剂可以为本领域常见的用于引发马来酸酐和烯烃的聚合反应的试剂,例如为热分解型引发剂。优选情况下,所述引发剂可选自过氧化二苯甲酰、过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、过氧化十二酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙基酯、过氧化二碳酸二环己基酯、偶氮二异丁腈和偶氮二异庚腈中的至少一种。

本发明方法中对交联剂的用量没有特别的限制,只要能够实现所需的交联度。优选地,相对于100 mol的马来酸酐,交联剂的用量可为1~40 mol,优选为6~20 mol。

所述交联剂的类型如上文所述。

- 15 所述交联剂进料可含有交联剂、任选的剩余的第二部分单体M和任选的剩余的第二部分引发剂以及任选的溶剂,优选为含有溶剂的溶液形式。对于含交联剂的溶液中溶剂的种类和含量没有特别的限制,只要使其中的交联剂、单体和引发剂等物质充分溶解即可。通常,含交联剂的溶液中的溶剂种类可以与聚合反应中所用有机溶剂相同,也即如前所述,例如包括有机酸烷基酯。含交联剂的溶液交联剂的浓度可以为0.2~3 mol/L。

- 20 所述步骤(1)中,马来酸酐首先与单体M接触进行部分反应,也即马来酸酐与单体M未反应完全,仅部分地在引发剂的存在下进行了聚合反应,使得未反应的马来酸酐和单体M后续与交联剂发生反应。马来酸酐与单体M接触进行反应的条件可以为常规的条件,只要控制马来酸酐与单体M仅部分发生聚合反应即可。优选地,马来酸酐与第一部分单体M接触进行反应的条件包括:惰性气氛(例如氮气),温度可以为50~90℃(进一步优选为60~70℃),压力(表压或相对压力)可以为0.3~1 MPa(进一步优选为0.4~0.5 MPa),
25 时间可为0.5~4 h(进一步优选为0.5~2 h)。

- 步骤(1)中,在马来酸酐与单体M接触进行部分反应之后,引入含交联剂的进料(优选溶液)继续反应,从而特别有利于形成壳层交联结构。继续反应的条件可以为常规的条件,只要使得各反应物尽可能参与反应即可,优选地,继续反应的条件包括:温度可以为
30 50~90℃,压力可以为0.3~1 MPa,时间可以为2~15 h。继续反应的温度和压力可以与前述马来酸酐与单体M接触进行反应的温度和压力相同或不同。根据优选的实施方式,引入

含交联剂的溶液继续反应的方式可以为：于 50~90℃（进一步优选为 60~70℃）下，将含交联剂的溶液在 1~3 h 内滴加至步骤（1）所得产物中，再继续保温反应 1~4 h。

所述步骤（2）中，将所述胍盐，优选胍盐溶液，更优选水溶液，加入到步骤（1）所得产物（悬浮液）中，快速搅拌进行反应。所述胍盐的用量可以为常规选择，优选地，相对于 1000g 的马来酸酐，所述胍盐用量可为 5g~5000g，优选为 20g~3000g，更优选为 100g~2000g。胍盐水溶液的浓度可为 0.5~50wt%，优选 1~30wt%，更优选 1~20wt%。相对于 1000g 的马来酸酐，所述胍盐水溶液的用量可为 500~10000g，优选 1000~8000g，更优选 1000~6000g。

步骤（2）中的接枝反应可以在常规条件下进行，例如，所述接枝反应的条件可包括：温度为 0~100℃，优选为 2.5~90℃，更优选为 5~80℃，进一步优选为 30~80℃。反应时间可以为 0.5~10 h，优选为 0.5~8 h，更优选 0.5~6h。搅拌速度可以为 50~1000rpm，优选为 50~500rpm，更优选 100~500rpm。

步骤（2）中，还可以将步骤（1）所得产物（悬浮液）经后处理（分离、洗涤和干燥）之后再行接枝反应。干燥后得到的产物可加入到胍盐溶液，优选水溶液中进行反应。所述洗涤可以采用常规的洗涤溶剂，例如，正己烷、异己烷、环己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙醚、异丙醚和甲基叔丁基醚中的至少一种。所述胍盐水溶液的浓度可为 0.5~50wt%，优选 1~30wt%。

步骤（2）所得的最终产物经过进一步的分离处理即可得到接枝胍盐的阻燃抗菌微球产品。例如，可按照以下方式进行分离处理：离心分离，水洗，有机溶剂洗涤（可以使用如前所述的洗涤溶剂，也即正己烷、异己烷、环己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙醚、异丙醚和甲基叔丁基醚中的至少一种），离心分离，干燥（如真空干燥）。预料不到地发现，步骤（2）中可不进行除有机溶剂步骤而直接将步骤（1）得到的悬浮液与胍盐溶液（优选水溶液）进行接枝反应，这也可有效制得本发明的胍盐阻燃抗菌微球产品，即阻燃抗菌剂。因此，根据优选实施方式，步骤（2）中可以将步骤（1）所得产物（悬浮液）直接与胍盐溶液反应（一锅法），这样得到的是含有胍盐阻燃抗菌微球的混合体系，该混合体系经进一步的分离处理即可得到胍盐阻燃抗菌微球产品，例如，可按照以下方式进行分离处理：静置分层，其中有机相用于循环使用，重相经离心分离、水洗-离心分离，干燥（如真空干燥）而得胍盐阻燃抗菌微球。这种一锅法工艺的产品后处理仅需一次液液分离、固液分离、洗涤和干燥，可有效缩短单批次耗时，简化了工艺流程，减少了单元设备，有效降低了能耗；该工艺仅需一种有机溶剂作为反应介质，且溶剂仅需分层、干燥操作即可循环使用，且无需特殊的水分装置，在反应器中即可实现分层，溶剂

可循环使用无需蒸馏纯化，节能降耗，可有效降低使用有机溶剂对环境的污染。

在第三方面，本发明提供根据本发明的阻燃抗菌剂作为添加剂用于阻燃抗菌的树脂组合物和制品（尤其是纤维、薄膜和织物，例如无纺布）中，例如阻燃抗菌的热塑性树脂组合物和制品中，尤其是用于学校、医院、酒店以及智能家电和新能源汽车等的制品中的用途。

在第四方面，本发明提供阻燃抗菌热塑性树脂组合物，其包含热塑性树脂作为基体，和根据本发明的阻燃抗菌剂。基于热塑性树脂 100 重量份计，所述阻燃抗菌剂的用量可以为 0.05~4.0 重量份，优选 0.1~2.8 重量份，更优选 0.5~2 重量份。

作为基体的热塑性树脂可选自聚烯烃、聚苯乙烯、聚氯乙烯、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物、丙烯腈/苯乙烯共聚物、聚甲醛、尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚苯醚、聚苯硫醚中的至少一种和/或所述热塑性树脂的合金和混合物中的至少一种，优选聚烯烃，特别是聚乙烯和聚丙烯及其共聚物中的至少一种。

所述阻燃抗菌热塑性树脂组合物优选另外包含次磷酸铝类阻燃剂和/或含卤素阻燃剂。由此可通过杂化碳层结构的建立在本发明阻燃抗菌微球与次磷酸铝类阻燃剂和/或含卤素阻燃剂之间产生协效作用，使得所述组合物的阻燃抗菌性能明显优于单独使用相同添加量的本发明的阻燃抗菌微球、次磷酸铝类阻燃剂或含卤素阻燃剂的组合物的性能。更优选地，所述树脂组合物同时包含次磷酸铝类阻燃剂和含卤素阻燃剂。由于存在协效作用，在达到相同的阻燃效果的情况下，可以明显减少阻燃剂的总添加量。

所述次磷酸铝类阻燃剂可选自无机次磷酸铝和烷基次膦酸铝（例如二乙基次膦酸铝、二丙基次膦酸铝、苯基次膦酸铝中的至少一种）及其组合；优选选自无机次磷酸铝和二乙基次膦酸铝及其组合。基于热塑性树脂 100 重量份计，次磷酸铝类阻燃剂的用量可以为 0~2.0 重量份，优选 0.1~1.2 重量份，更优选 0.1~0.6 重量份。含卤素阻燃剂优选为三聚氰胺氢卤酸盐，更优选三聚氰胺氢溴酸盐（MHB），基于热塑性树脂 100 重量份计，含卤素阻燃剂的用量可以为 0~2.0 重量份，优选 0.1~1.2 重量份，更优选 0.1~0.8 重量份。

所述的阻燃抗菌热塑性树脂组合物还优选另外包含阻燃增效剂和/或防霉剂。阻燃增效剂的加入可以进一步提高阻燃效率，防霉剂的加入可以进一步提高抗菌效率，由此在达到相同的阻燃或抗菌效果的情况下，可减少阻燃剂或抗菌剂的总添加量。

所述阻燃增效剂可选自 2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷(DMDPB, 简称联枯)、对异丙苯聚合物（聚联枯）及其组合。基于热塑性树脂 100 重量份计，阻燃增效剂的用量可以为 0~1.0 重量份，优选 0.05~1 重量份，更优选 0.05~0.6 重量份。

所述的防霉剂可选自防霉效果较好的吡啶硫酮类、异噻唑啉酮类、10, 10'-氧代二酚噁嗪 (OBPA)、3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯 (IPBC)、2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚 (三氯生)、2-(噻唑-4-基)苯并咪唑 (噻菌灵) 等中的至少一种。所述吡啶硫酮类可以例如选自吡啶硫酮锌、吡啶硫酮铜、双吡啶硫酮等中的至少一种。所述异噻唑啉酮类可以例如选自 2-甲基-1-异噻唑啉-3-酮 (MIT)、5-氯-2-甲基-1-异噻唑啉-3-酮 (CMIT)、2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮 (OIT)、4,5-二氯-2-正辛基-3-异噻唑啉酮 (DCOIT)、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮 (BIT)、4-甲基-1,2-苯并异噻唑啉-3-酮 (MBIT)、4-正丁基-1,2-苯并异噻唑啉-3-酮 (BBIT) 等中的至少一种。

基于热塑性树脂 100 重量份计, 防霉剂的用量可以为 0~5.0 重量份, 优选 0.05~4.0 重量份, 更优选 0.1~3.6 重量份。

例如, 所述阻燃抗菌热塑性树脂组合物可包含基于热塑性树脂 100 重量份计的以下组分:

根据本发明的阻燃抗菌剂 0.05~4.0 重量份, 优选 0.1~2.8 重量份, 更优选 0.5~2 重量份;

次磷酸铝类阻燃剂 0~2.0 重量份, 优选 0.1~1.2 重量份, 更优选 0.1~0.6 重量份;

三聚氰胺氢溴酸盐 0~2.0 重量份, 优选 0.1~1.2 重量份, 更优选 0.1~0.8 重量份;

阻燃增效剂 0~1.0 重量份, 优选 0.05~1 重量份, 更优选 0.05~0.6 重量份;

防霉剂 0~5.0 重量份, 优选 0.05~4.0 重量份, 更优选 0.1~3.6 重量份。

另外, 本发明的阻燃抗菌热塑性树脂组合物还可根据需要包含其它功能助剂, 包括但不限于: 抗氧剂、光稳定剂、增韧剂、相容剂、颜料、分散剂等中的至少一种。以所述热塑性树脂为 100 重量份计, 其它功能助剂的用量可为 0.1~100 重量份, 具体用量可根据需要进行调节。

本发明还提供制备所述阻燃抗菌热塑性树脂组合物的方法, 包括将包含所述热塑性树脂、所述抗菌阻燃剂在内的组分熔融共混的步骤, 具体可包括以下步骤:

a、将包含热塑性树脂和根据本发明的抗菌阻燃剂, 以及任选的次磷酸铝类阻燃剂、含卤素阻燃剂 (优选三聚氰胺氢溴酸盐)、阻燃增效剂和防霉剂在内的组分混合均匀, 例如使用高速混合机;

b、将步骤 a 中经混合的预混料进行挤出造粒, 例如使用本领域常用的仪器和设备, 例如双螺杆挤出造粒机等, 进一步经过干燥后即可得到所述阻燃抗菌热塑性树脂组合物的粒料。

在本发明的第五方面, 本发明还提供制品, 其由根据本发明的阻燃抗菌的热塑性树脂

组合物制成，尤其是纤维、薄膜和织物，例如无纺布的形式，这些制品特别可用于学校、医院、酒店以及智能家电和新能源汽车等领域。

根据本发明的阻燃抗菌剂（即胍盐阻燃抗菌微球）兼具良好的阻燃和抗菌效果，是一种有效的单组分阻燃抗菌多功能助剂，与目前分别添加阻燃剂、抗菌剂的方法相比，该胍盐微球更容易在热塑性树脂基体中分散，从而可有效提升阻燃和抗菌效率。

同时，这种胍盐阻燃抗菌微球流动性好、吸潮性低，在阻燃抗菌热塑性树脂组合物制备过程中不粘壁，易下料，生产操作简单，无需过多的生产条件控制。

由于所述微球包含马来酸酐结构单元，特别是包含马来酸酐与 C₄-C₉ 脂族烯烃和交联剂形成的交联的交替共聚物结构的情况下，可明显改善微球与基体树脂的相容性、改善微球在基体树脂中的分散，由此可进一步改善抗菌和阻燃效果和效率，甚至可以实现不使用相容剂，避免相容剂带来的对于阻燃和抗菌效果的不利影响。

在通过自稳定沉淀聚合方法制备微球的情况下，所得微球的形貌、尺寸均一、规整，可获得更好的在基体树脂中的分散，实现接枝胍盐在基体树脂中更好的、更均匀的分布，从而获得更好的阻燃和抗菌效果和效率；另外所得微球结构可控、粒径可调，使得生产工艺更加简单、可控。

所述微球可以采用来自炼油或乙烯工业的碳四和碳五馏分，尤其是得自作为石油化工行业乙烯裂解产物的碳四和碳五馏分作为单体制备，为石油化工行业混合烯烃资源的利用提供了新方案，有助于其产品附加值的提升。

本发明的阻燃抗菌剂也扩充了用于满足火安全性及抗菌性需求的技术储备。

包含本发明的阻燃抗菌剂的阻燃抗菌热塑性树脂组合物也同时具有良好的阻燃和抗菌性能，甚至可具有良好的防霉效果，也可具有良好的耐水性，尤其在使用具有壳层交联结构的微球的情况下。

由于本发明的阻燃抗菌剂是高效的多功能单组分阻燃抗菌微球，因此可以制备低添加量阻燃抗菌热塑性树脂组合物。由于助剂的阻燃和抗菌效率都得到提升，助剂添加量降低，同时分散性能提升，因此所制备的热塑性树脂组合物的综合性能优良。

具体实施方式

下面结合实施例进一步举例说明本发明，但本发明不受这些实施例的限制。

1) 原料来源

聚乙烯（PE）：牌号 7042，茂名石化

聚丙烯（PP）：沧州炼化 GD-H-230

尼龙 6: 牌号 B3S, 巴斯夫

PC: 聚碳酸酯, 牌号 3103, 拜耳

ABS: 丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物, 牌号 3504, 上海高桥

聚六亚甲基胍磷酸盐: 佛山蓝峰助剂

5 磷酸二氢胍: 百顺(北京)化学科技有限公司

胍氢溴酸盐: 上海甄准生物科技有限公司

氨基胍硝酸盐: 广东翁江化学

联枯: 广州喜嘉化工

三聚氰胺氢溴酸盐: 广州喜嘉化工

10 次磷酸铝: 广州喜嘉化工

吡啶硫酮锌、吡啶硫酮铜: 珠峰精细化工有限公司

复合抗氧剂: 将抗氧剂 1010 (巴斯夫)、抗氧剂 168 (巴斯夫)、硬脂酸钙 (山东浩纳) 按照质量比 2/2/1 混合均匀即得。

沸石载银抗菌剂: 西安康旺抗菌科技有限公司

15 2) 测试方法和设备

微球的平均粒径: 以数均粒径表征, 借助日本日立公司 S-4800 型扫描电子显微镜测得。

拉伸强度: 按照标准 GB/T1040-2006 测试。

弯曲模量: 按照标准 GB/T 9341-2008 测试。

20 抗菌测试: 按照标准 GB/T 31402-2015 测试; 具体地, 抗菌测试采用贴膜法, 操作步骤如下: 待测样品消毒后, 在其表面接种菌悬液, 并用聚乙烯薄膜覆盖, 使样品和薄膜之间形成均匀液膜。在一定条件下进行培养后, 洗脱, 并稀释成适当浓度梯度, 取一定体积涂布于培养基中再次培养并测定活菌数, 进行抗菌率的计算。

25 垂直燃烧试验 (UL-94): 按照标准 GB/T 2408-2008 测试。采用 CZF-2 型垂直燃烧测试仪 (上元仪器, 中国南京) 对试样的可燃性能进行测试。试样为 120 mm × 10 mm × 10 mm 的棒状样品。UL-94 测试的具体分级标准如下所示。

30

试样燃烧行为	V-0	V-1	V-2
单一试样离火后有焰燃烧时间 (s)	≤10	≤30	≤30
单一试样二次点火离火后无焰燃烧时间 (s)	≤30	≤60	≤60
每组 5 个试样 10 次点火离火后有焰燃烧时间 (s)	≤50	≤250	≤250
试样有焰燃烧或无焰燃烧到夹具的现象	无	无	无
试样燃烧滴落物引燃脱脂棉的现象	无	无	有

HB 级：UL-94 标准中最低的阻燃等级。要求对于 3 到 13 毫米厚的样品，燃烧速度小于 40 毫米每分钟；对于小于 3 毫米厚的样品，燃烧速度小于 70 毫米每分钟；或者在 100 毫米的标志前熄灭。

试样若无法达到 HB 级，即为无级（No Rating, NR）。

5 极限氧指数（LOI 值）实验：按照标准 GB/T 2406.1-2008 测试。

灼热丝可燃性指数实验：按照标准 GB/T5961.11-2006 测试。

交联度：微球的交联度用凝胶含量表征，通过溶剂提取方法测得。具体方法为：将待测样品称重 W_1 ，然后将待测样品置于 5 倍重量丙酮中，在 50℃ 下 30 min 条件下萃取，萃取结束后再测干燥称重 W_2 ，交联度为 $W_2/W_1 \times 100\%$ 。溶出物含量为 $(1-W_2/W_1) \times 100\%$ 。

10

1、胍盐阻燃抗菌微球（阻燃抗菌剂）的制备

实施例 1

（1）使用来自中国石化镇海炼化的乙烯裂解工艺的碳四馏分。该碳四馏分为具有以下组成的混合丁烯气体：反 2-丁烯：40.83 重量%；顺 2-丁烯：18.18 重量%；正丁烷：24.29 重量%；正丁烯：9.52 重量%；异丁烯：2.78 重量%；其它：4.4 重量%。在高压釜中将马来酸酐 100 g 和偶氮二异丁腈 2 g 溶于 800 mL 乙酸异戊酯中形成溶液 1，通入计量好的混合丁烯（马来酸酐与混合烯烃中有效组分（端烯烃）的摩尔比为 1:1），在氮气气氛下，于 70℃、0.5 MPa 下反应 1 小时；

20 （2）将二乙烯基苯 25 g 溶于 200 mL 乙酸异戊酯中制备溶液 2，将溶液 2 由柱塞泵加入到（1）中得到的反应体系中，滴加 2 小时，滴加结束后，反应体系继续保温反应 3 小时。

（3）反应后将高压釜泄压，加入磷酸二氢胍水溶液（15 wt%）、聚六亚甲基双胍盐酸盐水溶液（15 wt%）各 200 g，80℃ 下反应 3 小时。反应后的体系静置分层，重相经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，将所得固体用 4 L 水搅拌洗涤，经离心机在

25

5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，再次将所得固体用 4 L 水搅拌洗涤，经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，将所得固体真空干燥，得到所述阻燃抗菌剂，即表面接枝胍盐的聚合物微球 1#。所得到的聚合物微球的平均粒径为 1280nm。将所得到的聚合物微球在 5 倍重量丙酮中，50℃，30 min 条件下的溶出物的重量百分数为 5.5%，相应地，交联度为 94.5%。

实施例 2

按照实施例 1 的方法制备阻燃抗菌剂，不同的是将步骤（2）反应后的体系经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 30 分钟，得到交联的混合丁烯/马来酸酐聚合物微球，用正己烷洗涤纯化、真空干燥。然后，将干燥好的交联的混合丁烯/马来酸酐聚合物微球加入到磷酸二氢胍(20 wt%)、聚六亚甲基双胍盐酸盐(20 wt%)的混合水溶液 400 g 中，80℃下反应 3 小时。反应后的体系经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，将所得固体用 4 L 水搅拌洗涤，经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，再次将所得固体用 4 L 水搅拌洗涤，经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，将所得固体真空干燥，得到所述阻燃抗菌剂，即表面接枝胍盐的聚合物微球 2#。所得到的聚合物微球的平均粒径为 1310nm。将所得到的聚合物微球在 5 倍重量丙酮中，50℃，30 min 条件下的溶出物的重量百分数为 5.6%，相应地，交联度为 94.4%。

实施例 3

（1）在高压釜中将马来酸酐 100 g 和偶氮二异丁腈 2 g 溶于 800 mL 乙酸异戊酯中形成溶液 1，通入计量好的混合丁烯（组成同实施例 1，马来酸酐与混合烯烃中有效组分（端烯烃）的摩尔比为 1:1），氮气气氛下，于 70℃、0.4 MPa 下反应 2 小时；

（2）将二乙烯基苯 15 g 溶于 200 mL 乙酸异戊酯制备溶液 2，将溶液 2 由柱塞泵加入到反应体系中，滴加 2 小时，滴加结束后，反应体系继续保温反应 3 小时。

（3）反应后将高压釜泄压，分别加入胍氢溴酸盐水溶液（20 wt%）200g、聚六亚甲基胍磷酸盐水溶液（20 wt%）200 g，60℃下反应 7 小时。反应后的体系静置分层，重相经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，将所得固体用 4 L 水搅拌洗涤，经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，再次将所得固体用 4 L 水搅拌洗涤，经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，将所得固体真空干燥，得到所述阻燃抗菌剂，即表面接枝胍盐的聚合物微球 3#。所得到的聚合物微球的平均粒径为 1210nm。将所得到的聚合物微球在 5 倍重量丙酮中，50℃，30 min 条件下的溶出物的重量百分数为 6.5%，

相应地，交联度为 93.5%。

实施例 4

5 (1) 在高压釜中将马来酸酐 100 g 和偶氮二异丁腈 1.5 g 溶于 800 mL 乙酸异戊酯中形成溶液 1，通入计量好的混合丁烯（组成同实施例 1，马来酸酐与混合烯烃中有效组分（端烯烃）的摩尔比为 1:0.75），氮气气氛下，于 70℃、0.5 MPa 下反应 1 小时；

(2) 将偶氮二异丁腈 0.5 g 和二乙烯基苯 18 g 溶于 200 mL 乙酸异戊酯中制备溶液 2，将溶液 2 由柱塞泵加入到反应体系中，滴加 2 小时，滴加结束后，反应体系继续保温反应 3 小时。

10 (3) 反应后将高压釜泄压，分别加入磷酸二氢胍水溶液(20 wt%)200 g、胍氢溴酸盐水溶液(20 wt%)200 g、聚六亚甲基胍磷酸盐水溶液（20 wt%）200 g，60℃下反应 10 小时。反应后的体系静置分层，重相经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，将所得固体用 4 L 水搅拌洗涤，经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，再次将所得固体用 4 L 水搅拌洗涤，经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，将所得固体真空干燥，得到所述阻燃抗菌剂，即表面接枝胍盐的聚合物微球 4#。所得到的聚合物微球的平均粒径为 1510nm。将所得到的聚合物微球在 5 倍重量丙酮中，50℃，30 min 条件下的溶出物的重量百分数为 5.8%，相应地，交联度为 94.2%。

实施例 5

20 (1) 使用得自中国石化镇海炼化的乙烯裂解工艺的碳五馏分，所述碳五馏分的混合气体组成为：二烯烃（异戊二烯、环戊二烯、1,4-戊二烯，间戊二烯）：47.83 重量%；单烯烃（1-戊烯、2-戊烯、环戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯）：13.18 重量%；烷烃（正戊烷、异戊烷、环戊烷、2-甲基丁烷）：21.29 重量%；炔烃（丁炔-2、3-戊烯-1 炔）：0.92 重量%；其他：16.78 重量%。在高压釜中将马来酸酐 100 g 和偶氮二异丁腈 2 g 溶于 800 mL 乙酸异戊酯中形成溶液 1，通入计量好的混合碳五（马来酸酐与混合烯烃中有效组分（端烯烃）的摩尔比为 1:0.5），氮气气氛下，于 70℃、0.5 MPa 下反应 1 小时；

(2) 计量好的碳五馏分（马来酸酐与该部分混合烯烃中有效组分（端烯烃，包括二烯烃）的摩尔比为 1:0.5）和二乙烯基苯 15 g 溶于 200 mL 乙酸异戊酯中制备溶液 2，将溶液 2 由柱塞泵加入到反应体系中，滴加 2 小时，滴加结束后，反应体系继续保温反应 3 小时。

30 (3) 反应后将高压釜泄压，体系静止分层，重相经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，将所得固体用 400 mL 水搅拌洗涤，经离心机在 5000 rad/min 条件下离

心分离 20 分钟，再次将所得固体用 400 mL 水搅拌洗涤，经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，将所得固体真空干燥，得到交联的混合戊烯/马来酸酐聚合物微球。

(4)将交联的混合戊烯/马来酸酐聚合物微球 100 g 加入到氨基胍硝酸盐(15 wt%)、聚六亚甲基双胍磷酸盐(15 wt%) 的混合溶液 400 g 中，50℃下反应 6 小时。反应后的
5 体系经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，将所得固体用 4L 水搅拌洗涤，
经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，再次将所得固体用 4L 水搅拌洗涤，
经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，将所得固体真空干燥，得到所述阻燃
抗菌剂，即表面接枝胍盐的聚合物微球 5#。所得到的聚合物微球的平均粒径为 1458nm。
将所得到的聚合物微球在 5 倍重量丙酮中，50℃，30 min 条件下的溶出物的重量百分数为
10 5.6%，相应地，交联度为 94.4%。

实施例 6

按照实施例 5 的方法制备阻燃抗菌剂，不同的是将步骤(2)中的二乙烯基苯的用量
改变为 10 g，最终得到聚合物微球 6#。所得到的聚合物微球的平均粒径为 1200nm。将所
15 得到的聚合物微球在 5 倍重量丙酮中，50℃，30 min 条件下的溶出物的重量百分数为 7.0%，
相应地，交联度为 93.0%。

实施例 7

按照实施例 1 的方法制备所述阻燃抗菌剂，不同的是将步骤(1)中的二乙烯基苯替
20 换为季戊四醇四丙烯酸酯 36.0g，最终得到聚合物微球 7#。所得到的聚合物微球的平均粒
径为 1320nm。将所得到的聚合物微球在 5 倍重量丙酮中，50℃，30 min 条件下的溶出物
的重量百分数为 5.2%，相应地，交联度为 94.8%。

2、阻燃抗菌热塑性树脂组合物和对比树脂组合物的制备和性能比较

25 实施例和对比例中所用树脂组合物的配方如表 1 中所示，表 1 中用量均为重量份数。
实施例与对比例所制备树脂组合物的性能如表 2 所示。

实施例 8

将聚丙烯 100 重量份、聚合物微球 1# 1.0 重量份，次磷酸铝 0.2 重量份，MHB(三聚
30 氰胺氢溴酸盐) 0.35 重量份，阻燃增效剂 DMDPB(联枯) 0.1 重量份，吡啶硫酮锌 0.2 重
量份，复合抗氧剂 0.25 重量份，放入高速混合机充分搅拌均匀，然后将混合物料通过双螺

杆挤出机熔融共混，挤出机温度为 190℃~220℃（各区段温度为：190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃），转速为 350 r.p.m，并挤出造粒，将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr，然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条，进行阻燃、抗菌和力学性能测试。

5

对比例 1

将聚丙烯 100 重量份、复合抗氧剂 0.25 重量份，放入高速混合机充分搅拌均匀，然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混，挤出机温度为 190℃~220℃（各区段温度为：190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃），转速为 350r.p.m，并挤出造粒，将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr，然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条，进行阻燃、抗菌和力学性能测试。

10

对比例 2

将聚丙烯 100 重量份、沸石载银抗菌剂 1.0 重量份，次磷酸铝 0.2 重量份，MHB 0.35 重量份，阻燃增效剂 DMDPB 0.1 重量份，吡啶硫酮锌 0.2 重量份，复合抗氧剂 0.25 重量份，放入高速混合机充分搅拌均匀，然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混，挤出机温度为 190℃~220℃（各区段温度为：190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃），转速为 350 r.p.m，并挤出造粒，将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr，然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条，进行阻燃、抗菌和力学性能测试。

20

实施例 9

将聚丙烯 100 重量份、聚合物微球 2# 1.0 重量份，次磷酸铝 0.2 重量份，MHB 0.35 重量份，阻燃增效剂 DMDPB 0.1 重量份，吡啶硫酮锌 0.2 重量份，复合抗氧剂 0.25 重量份，放入高速混合机充分搅拌均匀，然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混，挤出机温度为 190℃~220℃（各区段温度为：190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃），转速为 350 r.p.m，并挤出造粒，将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr，然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条，进行阻燃、抗菌和力学性能测试。

25

实施例 10

将聚丙烯 100 重量份，聚合物微球 3# 0.9 重量份，次磷酸铝 0.25 重量份，MHB 0.2 重量份，DMDPB 0.1 重量份，吡啶硫酮锌 0.2 重量份，复合抗氧剂 0.25 重量份，放入高速

30

混合机充分搅拌均匀,然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混,挤出机温度为 190℃~220℃(各区段温度:190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃),转速为 350 r.p.m,并挤出造粒,将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr,然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条,进行阻燃、抗菌和力学性能测试。

5

实施例 11

将聚丙烯 100 重量份、聚合物微球 4# 1.6 重量份, DMDPB 0.1 重量份, 吡啶硫酮锌 0.2 重量份, 复合抗氧剂 0.25 重量份, 放入高速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机温度为 190℃~220℃(各区段温度: 190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃), 转速为 350 r.p.m, 并挤出造粒, 将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr, 然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条, 进行阻燃、抗菌和力学性能测试。

10

对比例 3

将聚丙烯 100 重量份、沸石载银抗菌剂 1.6 重量份, DMDPB 0.1 重量份, 吡啶硫酮锌 0.2 重量份, 复合抗氧剂 0.25 重量份, 放入高速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机温度为 190℃~220℃(各区段温度: 190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃), 转速为 350 r.p.m, 并挤出造粒, 将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr, 然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条, 进行阻燃、抗菌和力学性能测试。

15

20

实施例 12

将聚丙烯 100 重量份、聚合物微球 5# 1.0 重量份, 次磷酸铝 0.25 重量份, MHB 0.3 重量份, DMDPB 0.1 重量份, 吡啶硫酮锌 0.2 重量份, 复合抗氧剂 0.25 重量份, 放入高速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机温度为 190℃~220℃(各区段温度: 190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃), 转速为 350r.p.m, 并挤出造粒, 将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr, 然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条, 进行阻燃、抗菌和力学性能测试。

25

实施例 13

将聚丙烯 100 重量份、聚合物微球 6# 1.0 重量份, 次磷酸铝 0.25 重量份, MHB 0.3

重量份, DMDPB0.1 重量份, 吡啶硫酮锌 0.2 重量份, 复合抗氧剂 0.25 重量份, 放入高速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机温度为 190℃~220℃ (各区段温度: 190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃), 转速为 350r.p.m, 并挤出造粒, 将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr, 然后在注塑温度 200~220℃下注
5 塑成标准样条, 进行阻燃、抗菌和力学性能测试。

实施例 14

将聚丙烯 100 重量份、聚合物微球 7# 1.2 重量份, 次磷酸铝 0.2 重量份, MHB 0.3 重量份, DMDPB 0.1 重量份, 吡啶硫酮锌 0.2 重量份, 复合抗氧剂 0.25 重量份, 放入高速混
10 合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机温度为 190℃~220℃ (各区段温度: 190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃), 转速为 350 r.p.m, 并挤出造粒, 将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr, 然后在注塑温度 200~220℃下注
塑成标准样条, 进行阻燃、抗菌和力学性能测试。

15 实施例 15

将聚乙烯 100 重量份、聚合物微球 1# 2 重量份, 吡啶硫酮锌 0.2 重量份, 复合抗氧剂 0.25 重量份, 放入高速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机温度为 175℃~205℃ (175℃、190℃、205℃、205℃、200℃、195℃), 转速为 350r.p.m, 并挤出造粒, 将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr, 然后在注塑温度 190~200℃下注
20 塑成样品, 进行阻燃以及抗菌测试。

对比例 4

将聚乙烯 100 重量份、复合抗氧剂 0.25 重量份, 放入高速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机温度为 175℃~205℃ (175℃、190℃、
25 205℃、205℃、200℃、195℃), 转速为 350r.p.m, 并挤出造粒, 将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr, 然后在注塑温度 190~200℃下注塑成样品, 进行阻燃以及抗菌测试。

实施例 16

将 100 重量份的尼龙 6、2.5 重量份聚合物微球 2#, 0.3 重量份吡啶硫酮锌, 0.3 重量
30 份复合抗氧剂, 放入高速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机温度为 220℃~240℃ (220℃、230℃、240℃、240℃、240℃、240℃), 转速

为 350r.p.m, 并挤出造粒, 将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr, 然后在注塑温度 230~240℃下注塑成样品, 进行阻燃以及抗菌测试。

对比例 5

- 5 将 100 重量份尼龙 6、0.3 重量份复合抗氧剂, 放入高速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机温度为 220℃~240℃(各区段温度: 220℃、230℃、240℃、240℃、240℃、240℃), 转速为 350r.p.m, 并挤出造粒, 将挤出的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr, 然后在注塑温度 230~240℃下注塑成样品, 进行阻燃以及抗菌测试。

10

实施例 17

- 将 80 重量份 PC、20 重量份 ABS、4 重量份聚合物微球 4#, 0.3 重量份吡啶硫酮锌, 0.3 重量份复合抗氧剂, 放入高速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机温度为 230℃~260℃(各区段温度: 230℃、240℃、255℃、260℃、255℃、240℃), 转速为 350r.p.m, 并挤出造粒, 将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr, 然后在注塑温度 230~240℃下注塑成样品, 进行阻燃以及抗菌测试。

15

对比例 6

- 将 80 重量份 PC、20 重量份 ABS、0.3 重量份复合抗氧剂, 放入高速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机温度为 230℃~260℃(各区段温度: 230℃、240℃、255℃、260℃、255℃、240℃), 转速为 350r.p.m, 并挤出造粒, 将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr, 然后在注塑温度 230~240℃下注塑成样品, 进行阻燃以及抗菌测试。

20

实施例 18

- 将聚丙烯 100 重量份、聚合物微球 4# 1.6 重量份, 复合抗氧剂 0.25 重量份, 放入高速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机各区段温度为 190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃, 转速为 350 r.p.m, 并挤出造粒, 将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr, 然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条, 进行阻燃以及抗菌测试。

30

实施例 19

将聚丙烯 100 重量份、聚合物微球 4# 5 重量份，复合抗氧剂 0.25 重量份，放入高速混合机充分搅拌均匀，然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混，挤出机各区段温度为 190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃，转速为 350 r.p.m，并挤出造粒，将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr，然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条，进行阻燃以及抗菌测试。

对比例 7

1.(1)使用来自中国石化镇海炼化的乙烯裂解工艺的碳四馏分。该碳四馏分为具有以下组成的混合丁烯气体：反 2-丁烯：40.83 重量%；顺 2-丁烯：18.18 重量%；正丁烷：24.29 重量%；正丁烯：9.52 重量%；异丁烯：2.78 重量%；其它：4.4 重量%。在高压釜中将马来酸酐 100 g 和偶氮二异丁腈 2 g 溶于 800 mL 乙酸异戊酯中形成溶液 1，通入计量好的混合丁烯（马来酸酐与混合烯烃中有效组分（端烯烃）的摩尔比为 1:1），在氮气气氛下，于 70℃、0.5 MPa 下反应 1 小时；

15 (2)将二乙烯基苯 25 g 溶于 200 mL 乙酸异戊酯中制备溶液 2，将溶液 2 由柱塞泵加入到（1）中得到的反应体系中，滴加 2 小时，滴加结束后，反应体系继续保温反应 3 小时。

(3)反应后将高压釜泄压，体系静置分层，重相经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 20 分钟，将所得固体真空干燥，得到未表面接枝胍盐的聚合物微球 8#。所得到的聚合物微球的平均粒径为 1200nm。将所得到的聚合物微球在 5 倍重量丙酮中，50℃，30 min 条件下的溶出物的重量百分数为 5.5%，相应地，交联度为 94.5%。

2.将聚丙烯 100 重量份、聚合物微球 8# 5 重量份，复合抗氧剂 0.25 重量份，放入高速混合机充分搅拌均匀，然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混，挤出机各区段温度为 190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃，转速为 350 r.p.m，并挤出造粒，将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr，然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条，进行阻燃以及抗菌测试。

实施例 20

将聚丙烯 100 重量份、聚合物微球 4# 1 重量份，次磷酸铝 0.2 重量份，DMDPB 0.1 重量份，复合抗氧剂 0.25 重量份，放入高速混合机充分搅拌均匀，然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混，挤出机各区段温度为 190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃，转速为 350 r.p.m，并挤出造粒，将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr，然后在注塑温

度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条，进行阻燃以及抗菌测试。

实施例 21

将聚丙烯 100 重量份、聚合物微球 4# 1 重量份，次磷酸铝 0.2 重量份，DMDPB 0.1 重量份，吡啉硫脲锌 0.2 重量份，复合抗氧剂 0.25 重量份，放入高速混合机充分搅拌均匀，然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混，挤出机各区段温度为 190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃，转速为 350 r.p.m，并挤出造粒，将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr，然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条，进行阻燃以及抗菌测试。

10

实施例 22

将聚丙烯 100 重量份、聚合物微球 4# 1 重量份，MHB 0.2 重量份，DMDPB 0.1 重量份，复合抗氧剂 0.25 重量份，放入高速混合机充分搅拌均匀，然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混，挤出机各区段温度为 190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃，转速为 350 r.p.m，并挤出造粒，将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr，然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条，进行阻燃以及抗菌测试。

15

实施例 23

将聚丙烯 100 重量份、聚合物微球 4# 1.6 重量份，次磷酸铝 0.2 重量份，DMDPB 0.1 重量份，复合抗氧剂 0.25 重量份，放入高速混合机充分搅拌均匀，然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混，挤出机各区段温度为 190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃，转速为 350 r.p.m，并挤出造粒，将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr，然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条，进行阻燃以及抗菌测试。

20

实施例 24

将聚丙烯 100 重量份、聚合物微球 4# 1.8 重量份，DMDPB 0.1 重量份，复合抗氧剂 0.25 重量份，放入高速混合机充分搅拌均匀，然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混，挤出机各区段温度为 190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃，转速为 350 r.p.m，并挤出造粒，将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr，然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条，进行阻燃以及抗菌测试。

30

对比例 8

将聚丙烯 100 重量份、次磷酸铝 1.8 重量份, DMDPB 0.1 重量份, 复合抗氧剂 0.25 重量份, 放入高速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机各区段温度为 190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃, 转速为 350 r.p.m, 并挤出造粒, 将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr, 然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条, 进行阻燃以及抗菌测试。

实施例 25

将聚丙烯 100 重量份、聚合物微球 4# 1 重量份, 次磷酸铝 0.1 重量份, MHB 0.1 重量份, DMDPB 0.1 重量份, 复合抗氧剂 0.25 重量份, 放入高速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机各区段温度为 190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃, 转速为 350 r.p.m, 并挤出造粒, 将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr, 然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条, 进行阻燃以及抗菌测试。

对比例 9

将聚丙烯 100 重量份、MHB 1.8 重量份, DMDPB 0.1 重量份, 复合抗氧剂 0.25 重量份, 放入高速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机各区段温度为 190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃, 转速为 350 r.p.m, 并挤出造粒, 将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr, 然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条, 进行阻燃以及抗菌测试。

实施例 26

将聚丙烯 100 重量份、聚合物微球 4# 1.6 重量份, MHB 0.2 重量份, DMDPB 0.1 重量份, 复合抗氧剂 0.25 重量份, 放入高速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通过双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机各区段温度为 190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃, 转速为 350 r.p.m, 并挤出造粒, 将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr, 然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条, 进行阻燃以及抗菌测试。

对比例 10

将聚丙烯 100 重量份、次磷酸铝 0.2 重量份, MHB 0.35 重量份, 阻燃增效剂 DMDPB 0.1 重量份, 复合抗氧剂 0.25 重量份, 放入高速混合机充分搅拌均匀, 然后将混合物料通

过双螺杆挤出机熔融共混，挤出机温度为 190℃~220℃（各区段温度：190℃、210℃、220℃、220℃、215℃、210℃），转速为 350 r.p.m，并挤出造粒，将所得的粒料在 90℃恒温烘箱中烘干 3hr，然后在注塑温度 200~220℃下注塑成规定尺寸标准样条，进行阻燃、抗菌和力学性能测试。

表 1: 实施例和对比比例组合物的配方

项目	基体树脂		抗菌剂		阻燃剂		阻燃增效剂		防霉剂	
	类型	用量	类型	用量	类型	用量	类型	用量	类型	用量
实施例 8	PP	100	1#微球	1	次磷酸铝	0.2	DMDPB	0.1	吡啶硫酮锌	0.2
实施例 9	PP	100	2#微球	1	MHB	0.35	DMDPB	0.1	吡啶硫酮锌	0.2
					次磷酸铝	0.2				
实施例 10	PP	100	3#微球	0.9	MHB	0.35	DMDPB	0.1	吡啶硫酮锌	0.2
					次磷酸铝	0.25				
实施例 11	PP	100	4#微球	1.6	MHB	0.2	DMDPB	0.1	吡啶硫酮锌	0.2
					---	---				
实施例 12	PP	100	5#微球	1	次磷酸铝	0.25	DMDPB	0.1	吡啶硫酮锌	0.2
					MHB	0.3				
实施例 13	PP	100	6#微球	1	次磷酸铝	0.25	DMDPB	0.1	吡啶硫酮锌	0.2
					MHB	0.3				
实施例 14	PP	100	7#微球	1.2	次磷酸铝	0.2	DMDPB	0.1	吡啶硫酮锌	0.2
					MHB	0.3				
对比例 1	PP	100	-	-	-	-	-	-	-	-
对比例 2	PP	100	沸石载银	1	次磷酸铝	0.2	DMDPB	0.1	吡啶硫酮锌	0.2
对比例 3	PP	100	沸石载银	1.6	MHB	0.35	DMDPB	0.1	吡啶硫酮锌	0.2
					-	-				
实施例 15	PE	100	1#微球	2	-	-	-	-	吡啶硫酮锌	0.2
对比例 4	PE	100	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例 16	PA	100	2#微球	2.5	-	-	-	-	吡啶硫酮锌	0.3
对比例 5	PA	100	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例 17	PC	80	4#微球	4	-	-	-	-	吡啶硫酮锌	0.3
		20			-	-	-	-		
对比例 6	ABS	80	-	-	-	-	-	-	-	-
		20			-	-	-	-		

实施例 18	PP	100	4#微球	1.6	-	-	-	-	-	-	-
实施例 19	PP	100	4#微球	5	-	-	-	-	-	-	-
对比例 7	PP	100	8#(空白微球)	5	-	-	-	-	-	-	-
实施例 20	PP	100	4#微球	1	次磷酸铝	0.2	DMDPB	0.1	-	-	-
实施例 21	PP	100	4#微球	1	次磷酸铝	0.2	DMDPB	0.1	吡啶硫酮锌	-	0.2
实施例 22	PP	100	4#微球	1	MHB	0.2	DMDPB	0.1	-	-	-
实施例 23	PP	100	4#微球	1.6	次磷酸铝	0.2	DMDPB	0.1	-	-	-
实施例 24	PP	100	4#微球	1.8	-	-	DMDPB	0.1	-	-	-
对比例 8	PP	100	-	-	次磷酸铝	1.8	DMDPB	0.1	-	-	-
实施例 25	PP	100	4#微球	1	次磷酸铝	0.1	DMDPB	0.1	-	-	-
					MHB	0.1					
对比例 9	PP	100	-	-	MHB	1.8	DMDPB	0.1	-	-	-
实施例 26	PP	100	4#微球	1.6	MHB	0.2	DMDPB	0.1	-	-	-
对比例 10	PP	100	-	-	次磷酸铝	0.2	DMDPB	0.1	-	-	-
					MHB	0.35					

表 2: 实施例和对比例组合物的性能比较

项目	拉伸强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	抗菌测试		垂直燃烧 UL-94	极限氧指数/% (LOI 值)	灼热丝可燃性指数
			大肠杆菌	金黄色葡萄球菌			750℃
实施例 8	34.6	1.54	99.9%	99.9%	V-2	24.0	通过
实施例 9	35.1	1.52	99.9%	99.9%	V-2	23.8	通过
实施例 10	34.7	1.55	99.9%	99.9%	V-2	24.5	通过
实施例 11	34.9	1.49	99.9%	99.9%	V-2	24.2	通过
实施例 12	33.9	1.52	99.9%	99.9%	V-2	23.7	通过
实施例 13	34.1	1.53	99.9%	99.9%	V-2	24.5	通过
实施例 14	34.5	1.55	99.9%	99.9%	V-2	24.3	通过
对比例 1	34.5	1.43	0%	0%	NR	19.9	未通过
对比例 2	31.0	1.45	99.9%	99.9%	NR	22.5	未通过
对比例 3	32.9	1.48	99.9%	99.9%	NR	20.5	未通过
实施例 15	-	-	99.9%	99.9%	HB	19.8	-
对比例 4	-	-	0%	0%	NR	17	-
实施例 16	-	-	99.9%	99.9%	V-2	26.8	-
对比例 5	-	-	0%	0%	V-2	24	-
实施例 17	-	-	99.9%	99.9%	V-2	25.6	-
对比例 6	-	-	0%	0%	NR	24	-
实施例 18	-	-	99.9%	99.9%	HB	23	-
实施例 19	-	-	99.9%	99.9%	V2	24	-

对比例 7	-	-	-	0%	0%	NR	19.5	-
实施例 20	-	-	-	99.9%	99.9%	V-2	22.5	-
实施例 21	-	-	-	99.9%	99.9%	V-2	22.0	-
实施例 22	-	-	-	99.9%	99.9%	V-2	22.5	-
实施例 23	-	-	-	99.9%	99.9%	V-2	25.5	-
实施例 24	-	-	-	99.9%	99.9%	HB	23.5	-
对比例 8	-	-	-	0%	0%	HB	24	-
实施例 25	-	-	-	99.9%	99.9%	V-2	24	-
对比例 9	-	-	-	0%	0%	HB	23.5	-
实施例 26	-	-	-	99.9%	99.9%	V-2	25	-
对比例 10	34.6	1.44	0%	0%	0%	HB	23	未通过

表 2 中“-”表示未测定。

从表 1 及表 2 测试结果可以看出, PP 树脂自身极易燃烧, 且不具有抗菌性。

实施例 8~14、18-26 为使用本发明的阻燃抗菌微球的根据本发明的阻燃抗菌 PP 组合
物。由表 2 可以看出, 根据本发明的 PP 组合物不仅抗菌性能优异, 且在低阻燃剂添加的
情况下可以达到 UL-94 测试 HB 级, 甚至 V-2 级, 表现出良好的自熄性。实施例 8-14 中
5 测得所述组合物可通过灼热丝可燃性指数 750°C 测试。

从实施例 8-14 的测试结果还可以看出, 与纯 PP (对比例 1) 相比, 根据本发明的 PP
组合物不仅具有阻燃抗菌性, 而且具有改进的拉伸强度和/或弯曲模量, 克服了现有技术中
由于阻燃剂与抗菌剂在基体中分散性较差所造成的材料综合性能降低的技术难点。

通过比较实施例 11 与对比例 3、实施例 24 与对比例 8 和 9、实施例 8 与对比例 2 可
10 以看出, 在相同阻燃抗菌助剂添加量的情况下, 使用本发明的阻燃抗菌微球的组合物相对
于使用现有技术中的单独的抗菌剂、单独的阻燃剂或阻燃剂和抗菌剂的组合的组合物具有
更为优异的阻燃和抗菌综合性能。

通过比较实施例 23、实施例 24 与对比例 8, 或比较实施例 24、实施例 26 和对比例 9
可以看出, 当根据本发明的阻燃抗菌微球与次磷酸铝类阻燃剂或含卤素阻燃剂复合使用时,
15 通过杂化碳层结构的建立, 产生协效作用, 获得的阻燃抗菌性能明显优于相同添加量的单
组分使用的情况。

通过比较实施例 20、22 和 25 可以看出, 在同时添加次磷酸铝类阻燃剂和含卤素阻燃
剂的情况下, 相比于单独添加次磷酸铝类阻燃剂或含卤素阻燃剂的情况下, 获得更好的协
同阻燃效果。

20 从实施例 18、19 和 11 的结果比较可以看出, 在添加阻燃增效剂和防霉剂的情况下,
可以提高本发明的阻燃抗菌微球的阻燃和抗菌效率, 使得可以在较低添加量下达到较高的
阻燃等级。

从实施例 15-17 与对比例 4-6 之间的比较可以看出, 本发明的阻燃抗菌微球在其他基
体树脂, 如 PE、PA 以及 PC/ABS 中也都提升了材料的阻燃性与抗菌性能。

25 从对比例 2 和对比例 10 的比较可以看出, 现有银抗菌剂的加入使得添加有阻燃剂的
树脂组合物的阻燃性能和拉伸强度都下降。

综上所述, 本发明的单组分阻燃抗菌微球不仅具有较高的阻燃抗菌效率, 可以与现有
技术中的阻燃剂实现协同作用, 并且在基体中具有良好的分散性, 克服了现有技术中由于
阻燃剂与抗菌剂在基体中分散性较差所造成材料综合性能降低的技术难点。

30

虽然已对本发明作了详细描述和通过实施例进行了举例说明, 但对本领域技术人员来

说,在本发明主旨和范围内进行的其他修改和改变将是显而易见的。此外,应当理解的是,本发明记载的各方面、不同具体实施方式的各部分、和列举的各种特征可进行组合或全部或部分互换。此外,本领域技术人员将会理解,前面的描述仅是示例的方式,并不旨在限制本发明。