



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114634603 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 22

(21) 申请号 202210397891.3

(22) 申请日 2022.04.16

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114634603 A

(43) 申请公布日 2022.06.17

(73) 专利权人 濮阳林氏医疗制品有限公司

地址 457000 河南省濮阳市濮阳县产业集聚区盘锦路以东,富民路以北

(72) 发明人 李文元 陈长军 辛明泽 林洪凯
林金河

(74) 专利代理机构 河南华凯科源专利代理事务所(普通合伙) 41136

专利代理师 张萌萌

(51) Int. Cl.

C08F 292/00 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 220/20 (2006.01)

C08J 5/02 (2006.01)

C08L 9/04 (2006.01)

C08L 51/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 112778451 A, 2021.05.11

CN 102432828 A, 2012.05.02

CN 105532655 A, 2016.05.04

CN 113980369 A, 2022.01.28

JP 3493557 B1, 2004.02.03

审查员 焦娜

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

一种抗菌无机-有机分散液及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种抗菌无机-有机分散液及其制备方法和应用。通过将稀土氧化物进行表面处理,使其表面具有活性基团,进而与丙烯酸单体进行化学反应,对氧化镧氧化铈的分散包容性能良好,使用封闭型异氰酸酯进一步封闭部分羟基,对氧化镧氧化铈颗粒物进行包埋,大大提高了氧化镧氧化铈与丁腈胶乳的兼容性;从而可以避免氧化镧氧化铈由于与丁腈胶乳无机有机物不兼容的状态而发生迁移,降低手套的物理性能。同时,通过配方设计,氧化镧氧化铈制备的无机-有机分散液储存稳定,不易沉淀,可以直接添加入丁腈胶乳,具有使用简便性。通过本发明的制备方法制备的手套抗菌效果好,力学性能佳,耐迁移性能优。

1. 一种丁腈胶乳浆液,其特征在于,用于丁腈手套制作,各组份的重量份数为:

丁腈胶乳	1000份;
抗菌无机-有机分散液	200~600份;
去离子水	2600~3200份;
稳定剂	3~5份;
pH调节剂	0.3~0.8份;
消泡剂	2~4份;
色浆	150~250份;
硫化包	50~80份;

其中,所述丁腈胶乳的固含量为44%;所述抗菌无机-有机分散液的固含量为30%;

所述抗菌无机-有机分散液的制备方法,包括以下步骤:

S1:将纳米氧化铈和纳米氧化镧颗粒首先用丙酮洗涤数次,其中纳米氧化铈和纳米氧化镧的质量比是2:3~3:2,然后再用无水乙醇和去离子水洗涤,将洗涤干净的纳米氧化铈和纳米氧化镧加入去离子水和分散剂,然后用超声法将纳米稀土颗粒分散到去离子水中,形成稀土材料悬浮液;

将悬浮液取适量的放入反应釜中加入乳化剂,常温下开启高速搅拌,搅拌30分钟,形成乳液,向乳液中滴加硅烷偶联剂,继续搅拌45分钟;得到经过表面处理的纳米稀土颗粒乳液;

通过上述步骤可以得到经过表面处理的纳米稀土颗粒,使得其表面带有活性基团进行接枝反应;

S2:在步骤S1中得到的纳米稀土颗粒乳液中加入单体丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、丙烯酸羟乙酯和引发剂,继续搅拌15分钟,高速分散均匀;升温至83-86℃,保温一小时;降温至50℃以下,加入封闭型脂环族多异氰酸酯和催化剂,然后升温至75℃下反应3小时,继续升温至85℃反应3小时;以去除部分羟基;反应结束后,降温至40℃以下,加入氨水调节pH值至pH=8~9;

S3:将步骤S2得到的乳液中加入防沉剂,高速分散,200目滤布过滤,制备得到抗菌无机-有机分散液;

步骤S1、S2、S3中的各单体和反应物按照重量份数计数由以下组分组成:

氧化铈	20~30;
氧化镧	20~30;
分散剂	2~6;
乳化剂	2~6;
硅烷偶联剂	0.4~1.8;
甲基丙烯酸	0.3~1.2;
丙烯酸丁酯	10~15;
丙烯酸羟乙酯	10~15;
引发剂	0.3~1;
封闭型脂环族多异氰酸酯	1~5;
催化剂	0.3~0.5;

氨水	2~4;
防沉剂	2~4;
去离子水	150~220。

2. 根据权利要求1所述的丁腈胶乳浆液, 其特征在于, 所述分散剂为聚丙烯酸盐类; 所述乳化剂为阴非离子复配乳化剂, 其中阴离子选用磺酸盐类, 非离子选用聚氧乙烯醚类; 所述硅烷偶联剂选用KH560和/或KH570, 所述引发剂选用水溶性过硫类; 所述催化剂为有机胺类; 所述防沉剂为蒙托土或膨润土。

3. 根据权利要求2所述的丁腈胶乳浆液, 其特征在于, 所述分散剂为聚丙烯酸钠、聚丙烯酸铵; 所述引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾; 所述催化剂为三乙胺。

一种抗菌无机-有机分散液及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及手套制作技术领域,特别是一种抗菌无机-有机分散液及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着社会的发展,人们对抗菌手套的需求日益增加,尤其在医用领域。传统抗菌手套一般通过加入纳米银来达到抗菌效果,但纳米银具有粒径小,容易团聚,难分散,且成品手套中与丁腈材料相容性差,易迁出的缺点,影响手套的抗菌性和物理性能。

[0003] 目前,中国占世界稀土资源的41.36%,我国是稀土资源最丰富的国家,稀土资源正被广泛应用于各个方面。稀土元素被证明在医药方面具有卓越的抗菌效应,尤其是氧化镧氧化铈,已经见于多项研究,抗菌效果显著。我们发现,直接将氧化镧氧化铈应用于制作丁腈手套,稀土氧化物添加量有限,过量添加会掉粉,物理性能下降,致使抗菌效果与手套的穿戴性能不能兼顾。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术的上述缺点和不足,本发明提供了一种抗菌无机-有机分散液及其制备方法和应用。

[0005] 一方面,本发明提供了一种抗菌无机-有机分散液的制备方法,包括以下步骤:S1:将纳米氧化铈和纳米氧化镧颗粒首先用丙酮洗涤数次,其中纳米氧化铈和纳米氧化镧的质量比是2:3~3:2,然后再用无水乙醇和去离子水洗涤,将洗涤干净的纳米氧化铈和纳米氧化镧加入去离子水和分散剂,然后用超声法将纳米稀土颗粒分散到去离子水中,形成稀土材料悬浮液;将悬浮液取适量的放入反应釜中加入乳化剂,常温下开启高速搅拌,搅拌30分钟,形成乳液,向乳液中滴加硅烷偶联剂,继续搅拌45分钟;得到经过表面处理的纳米稀土颗粒乳液;

[0006] 通过上述步骤可以得到经过表面处理的纳米稀土颗粒,使得其表面带有活性基团可以进一步进行接枝反应。

[0007] S2:在步骤S1中的纳米稀土颗粒乳液单体丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、丙烯酸羟乙酯和引发剂,继续搅拌15分钟,高速分散均匀;升温至83-86℃,保温一小时;降温至50℃以下,加入封闭型脂环族多异氰酸酯和催化剂,然后升温至75℃下反应3小时,继续升温至85℃反应3小时;以去除部分羟基;反应结束后,降温至40℃以下,加入氨水调节PH值至PH=8~9;S3:将步骤S2得到的乳液中加入防沉剂,高速分散,200目滤布过滤,制备得到抗菌无机-有机分散液。

[0008] 进一步的,步骤S1、S2、S3中的各单体和反应物的按照重量份数计数由以下组分组成:

	氧化铈	20~30;
	氧化镧	20~30;
	分散剂	2~6;
	乳化剂	2~6;
	硅烷偶联剂	0.4~1.8;
	甲基丙烯酸	0.3~1.2;
[0009]	丙烯酸丁酯	10~15;
	丙烯酸羟乙酯	10~15;
	引发剂	0.3~1;
	封闭性异氰酸酯	1~5;
	催化剂	0.3~0.5;
	氨水	2~4;
	防沉剂	2~4;
	去离子水	150~220。

[0010] 进一步的,所述分散剂为聚丙烯酸盐类;所述乳化剂为阴非离子复配乳化剂,其中阴离子选用磺酸盐类,非离子选用聚氧乙烯醚类;所述硅烷偶联剂选用KH560和/或KH570,所述引发剂选用水溶性过硫类;所述催化剂为有机胺类;所述防沉剂为蒙托土或膨润土。

[0011] 本发明将稀土氧化物进行表面处理,使其表面具有活性基团,进而与丙烯酸单体进行化学反应,对氧化镧氧化铈的分散包容性能良好,使用封闭型异氰酸酯进一步封闭部分羟基,对氧化镧氧化铈颗粒物进行包埋,大大提高了氧化镧氧化铈与丁腈胶乳的兼容性;从而可以避免氧化镧氧化铈由于与丁腈胶乳无机有机物不兼容的状态而发生迁移,降低手套的物理性能。

[0012] 优选的,所述分散剂为聚丙烯酸钠,聚丙烯酸铵;所述引发剂为过硫酸铵,过硫酸钾;所述催化剂为三乙胺。

[0013] 另一方面,本发明提供了一种一种抗菌无机-有机分散液,由上述制备方法制备而成。

[0014] 再一方面,本发明提供了一种抗菌无机-有机分散液在丁腈胶乳浆液中的应用,将上述抗菌无机-有机分散液用于制备丁腈胶乳浆液中。

[0015] 所述制备手套用丁腈胶乳浆液包括以下组份,各组份的重量份数为:

	丁腈胶乳	1000 份;
	无机-有机抗菌分散乳液	200~600 份
	去离子水	2600~3200 份;
[0016]	稳定剂	3~5 份;
	PH 调节剂	0.3~0.8 份;
	消泡剂	2~4 份;
	色浆	150~250 份;
	硫化包	50~80 份。

[0017] 其中,所述丁腈胶乳的固含量为44%;所述无机-有机抗菌分散乳液的固含量为30%。

[0018] 再一方面,本发明提供了一种上述丁腈胶乳浆液的应用所述丁腈胶乳浆液用于丁腈手套制作。

[0019] 本发明将稀土氧化物进行表面处理,使其表面具有活性基团,进而与丙烯酸单体进行化学反应,对氧化镧氧化铈的分散包容性能良好,使用封闭型异氰酸酯进一步封闭部分羟基,对氧化镧氧化铈颗粒物进行包埋,大大提高了氧化镧氧化铈与丁腈胶乳的兼容性;从而可以避免氧化镧氧化铈由于与丁腈胶乳无机有机物不兼容的状态而发生迁移,降低手套的物理性能。同时,通过配方设计,氧化镧氧化铈制备的无机-有机分散液储存稳定,不易沉淀,可以直接添加入丁腈胶乳,具有使用简便性。通过本发明的制备方法制备的手套抗菌效果好,力学性能佳,耐迁移性能优;同时,制备的丁腈胶乳内的填料不易沉降,乳液稳定性有所提高。

具体实施方式

[0020] 为了更好的解释本发明,以便于理解,下面结合具体实施方式,对本发明详细描述。

[0021] 实施例1

[0022] 按照以下步骤制备抗菌无机-有机分散液:

[0023] S1:将纳米氧化铈20份和纳米氧化镧20份首先用丙酮洗涤3次,然后再用无水乙醇洗涤2次,然后使用去离子水洗涤5次,将洗涤干净的纳米氧化铈和纳米氧化镧加入去离子水150份和分散剂聚丙烯酸钠2份,然后用超声法将纳米稀土颗粒分散到去离子水中,形成稀土材料悬浮液;将悬浮液取适量的放入反应釜中加入复合乳化剂3份(选用科莱恩阴离子及非离子进行搭配),常温下开启高速搅拌,搅拌30分钟,形成乳液,向乳液中滴加硅烷偶联剂KH560 0.4份,继续搅拌45分钟;得到经过表面处理的纳米稀土颗粒乳液;

[0024] 通过上述步骤A得到经过表面处理的纳米稀土颗粒,使得其表面带有活性基团(环氧基团)可以进一步进行接枝反应。

[0025] S2:在步骤S1得到的纳米稀土颗粒乳液中加入单体丙烯酸丁酯10份,甲基丙烯酸

0.3份,和丙烯酸羟乙酯10份,引发剂过硫酸铵0.3份,继续搅拌15分钟,高速分散均匀;升温至83-86℃,保温一小时。降温至50℃以下,加入市售赢创公司的封闭型脂环族多异氰酸酯1份和三乙胺催化剂0.3份,升温至75℃下反应3小时,继续升温至85℃反应3小时;以去除乳液的部分羟基。反应结束后,降温至40℃以下,加入氨水2份调节PH值至PH=8~9。

[0026] S3:在步骤S2得到的乳液中加入防沉剂蒙托土2份,高速分散,200目滤布过滤,无明显颗粒物,制备得良好的抗菌无机-有机分散液。

[0027] 经测试抗菌无机-有机分散液固含量为:29.51%,与理论固含量29.79%接近;其中稀土氧化物理论含量为18.38%,在72℃温度下,持续24小时测试,耐热储存稳定性实验,无明显分层沉淀,无明显颗粒物增大现象;乳液状态良好。

[0028] 将上述步骤制备的有机-无机抗菌分散液加入丁腈胶乳中,并添加其他助剂,制备丁腈胶乳浆液,备用做手套。其中,丁腈胶乳浆液包括以下组份,各组份的质量份数如下表所示:

[0029] 实施例1制作的丁腈胶乳浆液实验组配方表

[0030]	名称	用量/质量份数
	丁腈胶乳(44%固含量)	1000
	无机-有机抗菌分散乳液 (29.51%固含量,稀土氧化物添加量为配方总 固体分的8.49%)	305
	去离子水	2828.5
	稳定剂	3
	PH调节剂	0.5
	消泡剂	3
	硫化包(40%固含量)	60
	蓝色色浆(50%固含量)	200

[0031] 其中,稀土氧化物添加方式:使用去离子水配制10%的水分散液,高速分散30分钟,超声30分钟,充分分散后与丁腈胶乳物理混合添加。

[0032] 然后将上述制作的丁腈胶乳浆液用于手套制作中,制作步骤如下所示(下述手套制作的步骤除了“丁腈胶乳浆液”的使用,其他属于常规的技术手段,下面不再详细赘述):

[0033] S1:清洗手模,手模干燥后进行预热处理,预热温度为30℃~60℃;

[0034] S2:将预热好的手模浸入凝固剂浆液中,形成浸浆手模;

[0035] S3:将所述浸浆手模浸入丁腈胶乳浆液中;

[0036] S4:将步骤S3中浸过丁腈胶乳浆液的手模放入烘箱中进行塑化,在90℃~130℃下烘烤3~5分钟;

[0037] S5:将步骤S4中塑化后的手模再次浸入丁腈胶乳浆液中;

[0038] S6:将步骤S5中再次浸过丁腈胶乳浆液的手模经清水沥滤,然后放入烘箱90℃~130℃烘烤20~30分钟;

[0039] S7:将步骤S6中的手模进行氯化处理,再经清水沥滤、烘干、卷边脱模后形成手套。

[0040] 用于手套制作的丁腈胶乳浆液的固含量为15%,质量份数为4400。

[0041] 对比例1

[0042] 按照下表中的配方制备对比例1的丁腈胶乳浆液

[0043] 对比例1丁腈胶乳浆液配方表

[0044]	名称	用量/质量分数
	丁腈胶乳 (44%固含量)	1000
	氧化铜: 氧化铈=1: 1 (添加量为配方总固体分的 8.49%)	56
	去离子水	3000
	稳定剂	3
	PH 调节剂	0.5
	消泡剂	3
	硫化包 (40%固含量)	60
	蓝色色浆 (50%固含量)	200

[0045] 按照实施例1同样的手套制作方法制备手套,其中丁腈胶乳浆液的固含量同样为15%,质量份数为4400。

[0046] 将实施例1与对比例1制作的手套进行力学性能测试,测试结果如下:

[0047]		手套厚度 /mm	最大力/N	拉伸强度/MPa	断裂伸长率 /%	300%定伸 应力/MPa	500%定伸 应力/MPa
	实施例1组 1	0.086	16.6	32.19	606	7.93	18.02
	实施例1组 2	0.078	14.2	30.41	612	6.23	17.52
	实施例1组 3	0.080	15.8	32.37	604	6.95	17.82
	对比例1组 1	0.081	12.0	24.6	518	9.58	20.34
	对比例1组 2	0.084	12.3	24.4	546	9.63	19.82
	对比例1组 3	0.078	12.6	26.9	529	8.85	19.63

[0048] 从上述测试结果看,经实施例1和对比例1制得的手套外观正常,未见明显的掉粉现象。如上表所示,实施例1组手套力学性能好于对比例1。综合考虑,实施例1制作的手套物理性能更优。

[0049] 将实施例1与对比例1制作的手套进行耐迁移性能测试,测试结果如下:

[0050]	样品编号	总迁移量/(mg/dm ²)		
		4%乙酸	20%乙醇	50%乙醇
	实施例1组1	7.4	4.8	8.6
	实施例1组2	8.5	5.5	8.7
	实施例1组3	8.9	4.1	7.8
	对比例1组1	19.1	27.6	31.3
	对比例1组2	21.4	28.1	38.4
	对比例1组3	25.5	26.8	39.8

[0051] 根据测试结果可以看出,实施例1制作的手套的耐迁移性能好于对比例1。完全达到了食品级手套($\leq 10\text{mg/dm}^2$)的应用要求。

[0052] 将实施例1与对比例1制作的手套进行抗菌性能测试,测试结果如下:

	测试微生物	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	白色念珠菌	肺炎克雷伯氏菌
[0053]	未经抗菌处理的普通手套试样接种后得到的活菌数 (cfu/cm ²)	1.1*10 ⁴	1.3*10 ⁴	1.2*10 ⁴	1.4*10 ⁴
	未经抗菌处理的普通手套试样接种 24h 后得到的活菌数 (cfu/cm ²)	3.5*10 ⁶	6.0*10 ⁵	4.3*10 ⁴	5.7*10 ⁵
[0054]	对比例手套试样接种 24h 后得到的活菌数 (cfu/cm ²)	<5	<3	<3	<4
	实施例 1 手套试样接种 24h 后得到的活菌数 (cfu/cm ²)	<0.95	<0.83	<0.91	<0.87
	对比例手套抗菌性能值	>5.8	>5.3	>4.7	>5.7
	实施例 1 手套抗菌性能值	>6.7	>6.0	>5.8	>6.6
	对比例手套抗菌率 (%)	>99%	>99%	>99%	>99%
	实施例 1 手套抗菌率 (%)	>99.9%	>99.9%	>99.9%	>99.9%

[0055] 需说明的是,手套需要经过预处理,处理方法为使用去离子水冲洗3遍(模拟手套穿戴时手套表面的摩擦磨损),晾干后进行抗菌测试。该处理较不处理抗菌数据更准确。

[0056] 根据测试结果分析可知,单独使用稀土氧化物同样具有抗菌效果,但与氧化物制备为无机-有机抗菌分散液后使用相对比,无机-有机抗菌分散液的杀菌效率更高,效果更佳。原因为无机-有机抗菌分散液与手套主体材料具有更好的相容性,杀菌成分不容易损耗。

[0057] 实施例2

[0058] 按照以下步骤制备抗菌无机-有机分散液:

[0059] S1:将纳米氧化铈20份和纳米氧化镧30份首先用丙酮洗涤3次,然后再用无水乙醇洗涤2次,然后使用去离子水洗涤5次,将洗涤干净的纳米氧化铈和纳米氧化镧加入去离子水200份和分散剂聚丙烯酸钠2.5份,然后用超声法将纳米稀土颗粒分散到去离子水中,形成稀土材料悬浮液;将悬浮液取适量的放入反应釜中加入复合乳化剂3份(选用科莱恩阴离子及非离子进行搭配),常温下开启高速搅拌,搅拌30分钟,形成乳液,向乳液中滴加硅烷偶联剂KH5700.7份,继续搅拌45分钟;得到经过表面处理的纳米稀土颗粒乳液;

[0060] 通过上述步骤S1得到经过表面处理的纳米稀土颗粒,使得其表面带有活性基团(环氧基团)可以进一步进行接枝反应。

[0061] S2:在步骤S1:得到的纳米稀土颗粒乳液中加入单体丙烯酸丁酯10份,甲基丙烯酸0.9份,和丙烯酸羟乙酯15份,引发剂过硫酸铵0.8份,继续搅拌15分钟,高速分散均匀;升温至83-86℃,保温一小时。降温至50℃以下,加入市售赢创公司的封闭型脂环族多异氰酸酯4份和有机胺催化剂0.4份,升温至75℃下反应3小时,继续升温至85℃反应3小时;以去除乳液的部分羟基。反应结束后,降温至40℃以下,加入氨水3份调节PH值至PH=8~9。

[0062] S3:在步骤S2得到的乳液中加入防沉剂膨润土3份,高速分散,200目滤布过滤,无明显颗粒物,制备得良好的抗菌分散乳液。

[0063] 经测试分散液固含量为:29.37%,与理论固含量29.94%接近;其中稀土氧化物理论含量为17.05%。在72℃温度下,持续24小时测试,耐热储存稳定性实验,无明显分层沉淀,无明显颗粒物增大现象;乳液状态良好。

[0064] 将上述步骤制备的有机-无机抗菌分散液加入丁腈胶乳中,并添加其他助剂,制备丁腈胶乳浆液,备用做手套。其中,丁腈胶乳浆液包括以下组份,各组份的质量份数如下表所示:

[0065] 实施例2制作的丁腈胶乳浆液实验组配方表

[0066]	名称	用量/质量分数
	丁腈胶乳(44%固含量)	1000
	无机-有机抗菌分散乳液 (29.37%固含量,稀土氧化物添加量为配方总 固体分的5.56%)	205
	去离子水	2721.5
	稳定剂	3
	PH调节剂	0.5
	消泡剂	3
	硫化包(40%固含量)	55
	蓝色色浆(50%固含量)	200

[0067] 其中,稀土氧化物添加方式:使用去离子水配制10%的水分散液,高速分散30分钟,超声30分钟,充分分散后与丁腈胶乳物理混合添加。

[0068] 然后将上述制作的丁腈胶乳浆液用于手套制作中,制作方法与实施例1相同,其中用于手套制作的丁腈胶乳浆液的固含量为15%,质量份数为4188。

[0069] 对比例2

[0070] 按照下表中的配方制备对比例2的丁腈胶乳浆液

[0071]	名称	用量/质量分数
	丁腈胶乳(44%固含量)	1057.5
	氧化镧:氧化铈=2:3 (添加量为配方总固体分的5.56%)	35
	去离子水	2834
	稳定剂	3
	PH调节剂	0.5
	消泡剂	3
	硫化包(40%固含量)	55
	蓝色色浆(50%固含量)	200

[0072] 其中,稀土氧化物添加方式:使用去离子水配制10%的水分散液,高速分散30分钟,超声30分钟,充分分散后与丁腈胶乳物理混合添加。

[0073] 按照实施例1同样的手套制作方法制备手套,其中丁腈胶乳浆液的固含量同样为15%,质量份数为4188。

[0074] 将实施例2与对比例2制作的手套进行力学性能测试,测试结果如下:

[0075]

	手套厚度 /mm	最大力/N	拉伸强度/MPa	断裂伸长率 /%	300%定伸 应力/MPa	500%定伸 应力/MPa
实施例 2 组 1	0.082	14.8	30.11	625	6.22	16.64
实施例 2 组 2	0.084	16.2	32.11	632	6.89	17.12
实施例 2 组 3	0.081	14.9	30.61	636	6.62	17.27
对比例 2 组 1	0.082	13.8	28.06	586	7.61	19.69
对比例 2 组 2	0.087	14.4	27.65	577	7.68	19.13
对比例 2 组 3	0.086	14.0	27.15	557	7.38	20.28

[0076] 从上述测试结果看,经实施例2和对比例2制得的手套外观正常,未见明显的掉粉现象。如上表所示,实施例2组手套力学性能好于对比例2。

[0077] 将实施例2与对比例2制作的手套进行耐迁移性能测试,测试结果如下:

[0078]

样品编号	总迁移量/(mg/dm ²)		
	4%乙酸	20%乙醇	50%乙醇
实施例 2 组 1	6.7	4.1	7.6

[0079]

实施例 2 组 2	5.8	3.5	8.7
实施例 2 组 3	7.4	4.1	6.8
对比例 2 组 1	19.1	14.6	35.3
对比例 2 组 2	17.4	17.1	32.4
对比例 2 组 3	12.5	15.8	31.8

[0080] 根据测试结果可以看出,实施例2制作的手套的耐迁移性能好于对比例2。完全达到了食品级手套($\leq 10\text{mg/dm}^2$)的应用要求。但是对照组达不到耐迁移要求。

[0081] 将实施例2与对比例2制作的手套进行抗菌性能测试,测试结果如下:

[0082]

测试微生物	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	白色念珠菌	肺炎克雷伯氏菌
未经抗菌处理的普通手套试样接种后得到的活菌数 (cfu/cm ²)	2.2*10 ⁴	2.1*10 ⁴	2.3*10 ⁴	2.1*10 ⁴
未经抗菌处理的普通手套试样接种 24h 后得到的活菌数 (cfu/cm ²)	4.3*10 ⁶	1.9*10 ⁵	6.1*10 ⁴	6.9*10 ⁵
对照组手套试样接种 24h 后得到的活菌数 (cfu/cm ²)	<3	<1	<1	<2
实验组手套试样接种 24h 后得到的活菌数 (cfu/cm ²)	<0.83	<0.79	<0.85	<0.67
对照组手套抗菌性能值	>3.9	>3.7	>3.6	>3.8
实验组手套抗菌性能值	>4.6	>4.3	>4.1	>4.4
对照组手套抗菌率 (%)	>99%	>99%	>99%	>99%
实验组手套抗菌率 (%)	>99.9%	>99.9%	>99.9%	>99.9%

[0083] 需说明的是,手套需要经过预处理,处理方法为使用去离子水冲洗3遍(模拟手套穿戴时手套表面的摩擦磨损),晾干后进行抗菌测试。该处理较不处理抗菌数据更准确。

[0084] 根据测试结果分析可知,根据上表分析可知,在5.56%的稀土氧化物添加量下,单独使用稀土氧化物与氧化物制备为无机-有机抗菌分散液后使用相对比,无机-有机抗菌分散液的杀菌效率略好。原因为无机-有机抗菌分散液与手套主体材料具有更好的相容性,杀菌成分不容易损耗。

[0085] 实施例3

[0086] 按照以下步骤制备抗菌无机-有机分散液:

[0087] S1:将纳米氧化铈30份和纳米氧化镧20份首先用丙酮洗涤3次,然后再用无水乙醇洗涤2次,然后使用去离子水洗涤5次,将洗涤干净的纳米氧化铈和纳米氧化镧加入去离子水210份和分散剂聚丙烯酸钠4份,然后用超声法将纳米稀土颗粒分散到去离子水中,形成稀土氧化物悬浮液;将悬浮液取适量的放入反应釜中加入复合乳化剂5份(选用科莱恩阴离子及非离子进行搭配),常温下开启高速搅拌,搅拌30分钟,形成乳液,向乳液中依次滴加硅烷偶联剂KH560 0.4份,KH570 0.4份,继续搅拌45分钟;得到经过表面处理的纳米稀土颗粒分散液;

[0088] 通过上述步骤S1得到经过表面处理的纳米稀土颗粒,使得其表面带有活性基团(环氧基团及双键)可以进一步进行接枝反应。

[0089] S2:在步骤S1得到的乳液中加入单体丙烯酸丁酯15份,甲基丙烯酸1份,和丙烯酸羟乙酯10份,引发剂过硫酸铵0.9份,继续搅拌15分钟,高速分散均匀;升温至83-86℃,保温一小时。降温至50℃以下,加入市售赢创公司的封闭型脂环族多异氰酸酯2份和三乙胺催化剂0.5份,升温至75℃下反应3小时,继续升温至85℃反应3小时;以去除乳液的部分羟基。反应结束后,降温至40℃以下,加入氨水3份调节PH值至PH=8~9。

[0090] S3:在步骤S2得到的乳液中加入防沉剂蒙托土2份,膨润土2份,高速分散,200目滤

布过滤,无明显颗粒物,制备得良好的抗菌分散乳液。

[0091] 测试分散液固含量为:28.87%,与理论固含量29.16%接近;其中稀土氧化物理论含量为16.33%。72℃,24小时,耐热储存稳定性实验,无明显分层沉淀,无明显颗粒物增大现象;乳液状态良好。

[0092] 将上述步骤制备的有机-无机抗菌分散液加入丁腈胶乳中,并添加其他助剂,制备丁腈胶乳浆液,备用做手套。其中,丁腈胶乳浆液包括以下组份,各组份的质量份数如下表所示:

[0093] 实施例3制作的丁腈胶乳浆液实验组配方表

[0094]	名称	用量/质量分数
	丁腈胶乳(44%固含量)	1000
	无机-有机抗菌分散乳液 (28.87%固含量,稀土氧化物添加量为配方总 固体分的13.18%)	600
	去离子水	3077
	稳定剂	4
	PH调节剂	0.5
	消泡剂	3
	硫化包(40%固含量)	70
	蓝色色浆(50%固含量)	200

[0095] 其中,稀土氧化物添加方式:使用去离子水配制10%的水分散液,高速分散30分钟,超声30分钟,充分分散后与丁腈胶乳物理混合添加。

[0096] 然后将上述制作的丁腈胶乳浆液用于手套制作中,制作方法与实施例1相同。其中,用于手套制作的丁腈胶乳浆液的固含量为15%,质量份数为4954.5。

[0097] 对比例3

[0098] 按照下表中的配方制备对比例3的丁腈胶乳浆液

[0099] 对比例3丁腈胶乳浆液配方表

[0100]	名称	用量/质量分数
	丁腈胶乳(44%固含量)	1171
	氧化镧:氧化铈=3:2 (添加量为配方总固体分的13.18%)	98
	去离子水	3408
	稳定剂	4
	PH调节剂	0.5
	消泡剂	3
	硫化包(40%固含量)	70
	蓝色色浆(50%固含量)	200

[0101] 其中,稀土氧化物添加方式:使用去离子水配制10%的水分散液,高速分散30分钟,超声30分钟,充分分散后与丁腈胶乳物理混合添加。

[0102] 然后将上述制作的丁腈胶乳浆液用于手套制作中,制作方法与实施例1相同。其中,用于手套制作的丁腈胶乳浆液的固含量为15%,质量份数为4954.5。

[0103] 将实施例3与对比例3制作的手套进行力学性能测试,测试结果如下:

[0104]

	手套厚度 /mm	最大力/N	拉伸强度/MPa	断裂伸长率 /%	300%定伸 应力/MPa	500%定伸 应力/MPa
实施例 3 组 1	0.068	13.3	32.54	601	6.92	17.53
实施例 3 组 2	0.066	13.5	34.17	602	6.96	17.84
实施例 3 组 3	0.063	13.4	35.32	607	6.5	17.82
对比例 3 组 1	0.067	9.2	22.92	508	10.08	20.98
对比例 3 组 2	0.064	8.4	21.87	506	10.25	19.92
对比例 3 组 3	0.066	8.2	20.75	512	10.58	19.44

[0105] 从上述测试结果看,经实施例3和对比例3制得的手套外观正常,未见明显的掉粉现象。如上表所示,在13.18%稀土氧化物添加量下,实施例3手套力学性能好于对比例3。

[0106] 将实施例3与对比例3制作的手套进行耐迁移性能测试,测试结果如下:

[0107]

样品编号	总迁移量/(mg/dm ²)		
	4%乙酸	20%乙醇	50%乙醇
实施例 3 组 1	9.4	7.4	15.3
实施例 3 组 2	10.1	6.9	16.7
实施例 3 组 3	9.5	8.0	14.9
对比例 3 组 1	36.2	17.4	28.5
对比例 3 组 2	34.4	21.5	32.2
对比例 3 组 3	29.8	19.6	39.1

[0108] 根据测试结果可以看出,实施例3制作的手套的耐迁移性能明显好于对比例3。

[0109] 将实施例3与对比例3制作的手套进行抗菌性能性能测试,测试结果如下:

[0110]

测试微生物	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	白色念珠菌	肺炎克雷伯氏菌
未经抗菌处理的普通手套试样接种后得到的活菌数 (cfu/cm ²)	3.1*10 ⁴	2.2*10 ⁴	2.1*10 ⁴	2.0*10 ⁴
未经抗菌处理的普通手套试样接种 24h 后得到的活菌数 (cfu/cm ²)	6.2*10 ⁶	1.5*10 ⁵	3.4*10 ⁴	4.6*10 ⁵

[0111]	对比例手套试样接种 24h 后得到的活菌数(cfu/cm ²)	<10	<8	<7	<8
	实施例手套试样接种 24h 后得到的活菌数(cfu/cm ²)	<0.74	<0.72	<0.65	<0.71
	对比例手套抗菌性能值	>4.6	>4.5	>4.3	>4.2
	实施例手套抗菌性能值	>6.3	>6.6	>6.0	>6.2
	对比例手套抗菌率(%)	>99%	>99%	>99%	>99%
	实施例手套抗菌率(%)	>99.9%	>99.9%	>99.9%	>99.9%

[0112] 需说明的是,手套需要经过预处理,处理方法为使用去离子水冲洗3遍(模拟手套穿戴时手套表面的摩擦磨损),晾干后进行抗菌测试。该处理较不处理抗菌数据更准确。

[0113] 根据上表分析可知,在较高的稀土氧化物添加量($\geq 10\%$)条件下,使用稀土氧化物(氧化镧氧化铈)制备的无机-有机抗菌分散液的胶乳制作出的手套抗菌效率无下降,但是手套柔韧度,及手套的耐迁移性能远远好于直接分散的稀土氧化物胶乳。而直接添加稀土氧化物的对比例3抗菌效果有所下降,或与材料不兼容有关,在使用水冲洗时有脱落。

[0114] 综上:本发明使用稀土氧化物氧化铈和氧化镧,通过表面接枝聚合物改性制备稳定的无机-有机物分散液,然后将无机-有机物分散液用于丁腈胶乳浆液的制作中,并将制成的丁腈胶乳浆液用作丁腈手套的抗菌材料,可大大提高在丁腈胶乳中的添加量,进而制备出物理性能优异的抗菌手套。同等添加量下,与直接添加未经处理的氧化镧氧化铈的物料对比,物理性能优异,耐迁移性能更佳,抗菌效果显著。

[0115] 需说明的是:

[0116] 1,制作完成的手套进行力学性能测试,其测试方法参考标准ISO37-2017。

[0117] 2,制作完成的手套进行耐迁移性能测试,测试方法参考GB 4806.11-2016《食品安全国家标准食品接触用橡胶材料和制品》中5.1.3总迁移试验条件要求以及GB 31604.1-2015《食品安全国家标准食品接触材料及制品迁移试验通则》;使用文献《食品接触用一次性丁腈手套总迁移量的测定》(韦存茜等,合成材料老化与应用第2期50卷2021)中1.2.2的测试方法,测试条件设定为40℃,2h,4%乙酸,20%乙醇,50%乙醇。

[0118] 3,制作完成的手套进行抗菌实验测试,测试方法使用《GB/T 31402-2015塑料塑料表面抗菌性能试验方法》,分别进行大肠杆菌(ATCC8739)、金黄色葡萄球菌(ATCC 6538P)、白色念珠菌(ATCC 10231)、肺炎克雷伯氏菌(ATCC 4352)等常见菌种做测试。

[0119] 应当理解的是,本发明的上述具体实施方式仅仅用于示例性说明或解释本发明的原理,而不构成对本发明的限制。因此,在不偏离本发明的精神和范围的情况下所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。此外,本发明所附权利要求旨在涵盖落入所附权利要求范围和边界、或者这种范围和边界的等同形式内的全部变化和修改例。