

# 抗菌白炭黑

张彬 著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

# 抗 菌 白 炭 黑

张 彬 著

北 京  
冶 金 工 业 出 版 社  
2007

## 内 容 简 介

本书共分六章,第一章概括介绍无机抗菌材料;第二章介绍抗菌白炭黑的制备及其检测方法;第三章、第四章分别介绍单组分和双组分抗菌白炭黑以及与其他无机抗菌材料的比较;第五章为抗菌白炭黑的改性,介绍了几种提高抗菌白炭黑性能的方法;第六章简要介绍了抗菌白炭黑的应用;最后介绍了一些相关的行业标准。

本书可供从事化学功能材料、环境专业以及相关专业的科研人员阅读,亦可作为大专院校研究生、本科生的教学参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

抗菌白炭黑/张彬著. —北京:冶金工业出版社,  
2007.4

ISBN 978-7-5024-4237-8

I. 抗… II. 张… III. 抗微生物性—白炭黑  
IV. TQ330.38

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 043902 号

出 版 人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 杨盈园 美术编辑 张媛媛 版面设计 张 青

责任校对 符燕蓉 李文彦 责任印制 丁小晶

ISBN 978-7-5024-4237-8

北京兴顺印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2007 年 4 月第 1 版,2007 年 4 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 7.5 印张; 201 千字; 233 页; 1—2000 册

25.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

# 前 言

---

我国地处亚热带及温带地区，总体气候温和，很适合各种微生物的生长。尤其是潮湿多雨的南方，各种致病细菌、霉菌及酵母菌大量繁殖，严重地威胁着人体健康。随着国民经济的迅速发展和人民生活水平的不断提高，改善生存条件，保护自身健康已成为时尚。

抗菌材料作为一种预防与抑制有害细菌的繁殖、发展的新兴材料，已越来越多地被应用于陶瓷、塑料、纤维、橡胶等领域。无机抗菌材料是一种新型抗菌材料，与传统的有机抗菌剂相比，它具有耐酸、耐碱、耐洗涤、抗菌持久性、广谱性和无二次污染等优点，是未来抗菌剂发展的方向。

本书主要介绍一种高效无机抗菌材料——抗菌白炭黑。白炭黑具有很好的补强和增黏作用，良好的分散、悬浮和振动液化特性，以及化学稳定性好、耐高温、比表面积大、分散性好等优点，适合作为载体和制品的添加剂。它广泛用于橡胶、油脂、涂料、印刷及医药行业。采用白炭黑作为抗菌载体，通过溶胶-凝胶法制备的抗菌白炭黑，具有分散性好，产品粒径小，抗菌效果显著，易于添加到制品中并显示出优良的性能等优点。如本书中介绍的：将抗菌白炭黑添加到橡胶中，可在提高

橡胶的拉伸强度、耐磨性和柔软性的同时增加抗菌性能。书中同时介绍了各种改性方法，以提高其性能，并简要叙述了抗菌白炭黑的应用及前景。

由于作者的水平有限和对相关信息的掌握不尽全面等原因，难免有遗漏和不妥之处，敬请读者指正并提出宝贵意见，以便修正。

编 者  
2007 年 1 月

# 目 录

|                        |    |
|------------------------|----|
| 第一章 概论                 | 1  |
| 第一节 微生物的危害             | 1  |
| 第二节 抗菌剂及其分类            | 3  |
| 第三节 无机抗菌材料的发展现状        | 7  |
| 第四节 无机抗菌材料的分类、特征以及抗菌机理 | 10 |
| 第五节 无机抗菌材料的应用          | 24 |
| 第六节 抗菌性能的评价            | 26 |
| 第七节 存在问题与展望            | 27 |
| 第二章 抗菌白炭黑的制备及检测方法      | 30 |
| 第一节 载体白炭黑              | 30 |
| 第二节 仪器及药品              | 38 |
| 第三节 流程和装置              | 39 |
| 第四节 制备方法               | 40 |
| 第五节 抗菌实验               | 41 |
| 第六节 性能检测               | 42 |
| 第三章 单组分抗菌白炭黑           | 44 |
| 第一节 概述                 | 44 |
| 第二节 载铜抗菌白炭黑            | 45 |
| 第三节 载锌抗菌白炭黑            | 58 |
| 第四节 载银抗菌白炭黑            | 70 |

|                                  |            |
|----------------------------------|------------|
| <b>第四章 双组分抗菌白炭黑 .....</b>        | <b>87</b>  |
| 第一节 铜、锌双组分抗菌白炭黑 .....            | 87         |
| 第二节 铜、银双组分抗菌白炭黑 .....            | 92         |
| 第三节 锌、银双组分抗菌白炭黑 .....            | 98         |
| <b>第五章 抗菌白炭黑的改性.....</b>         | <b>104</b> |
| 第一节 添加阴离子表面活性剂对抗菌白炭黑的<br>改性..... | 104        |
| 第二节 添加阳离子表面活性剂对抗菌白炭黑的<br>改性..... | 114        |
| 第三节 添加非离子表面活性剂对抗菌白炭黑的<br>改性..... | 125        |
| 第四节 使用有机溶剂对抗菌白炭黑的改性.....         | 135        |
| <b>第六章 抗菌白炭黑的应用.....</b>         | <b>145</b> |
| 第一节 在橡胶中的应用.....                 | 145        |
| 第二节 在金属表面的应用.....                | 148        |
| 第三节 在其他方面的应用.....                | 150        |
| 第四节 抗菌白炭黑的开发前景与存在的问题.....        | 153        |
| <b>附录.....</b>                   | <b>156</b> |
| 附录 1 抗菌塑料—抗菌性能试验方法和抗菌效果 .....    | 156        |
| 附录 2 抗菌陶瓷制品抗菌性能 .....            | 167        |
| 附录 3 抗菌素橡胶瓶塞 .....               | 174        |
| 附录 4 织物抗菌性能试验方法 .....            | 180        |
| 附录 5 纸片法抗菌药物敏感试验标准 .....         | 188        |
| <b>参考文献.....</b>                 | <b>232</b> |

# 第一章 概 论

## 第一节 微生物的危害

### 一、微生物

微生物是一切肉眼看不见或看不清的微小生物的总称。微生物虽然个体微小，但仍具有一定的形态结构、生理功能，并能在适宜的条件下迅速繁殖生长。微生物在自然界中分布十分广泛，江河、湖泊、海洋、土壤、空气、矿层甚至人类、动植物体表、腔道都有品种、数量不等的微生物存在。微生物种类繁多，据估计至少在 10 万种以上。绝大多数的微生物对人类和动植物是无害的，甚至是有益和必需的。自然界有许多物质循环就是靠微生物的代谢完成的。空气中氮气也依靠固氮菌等作用才能被植物吸收利用。但是也有小部分的微生物可以引起人类和动植物的危害。这些能导致人类或动植物疾病的微生物成为病原微生物。

#### (一) 微生物的分类

按照微生物的结构、组成等差异可将其分成三大类：

(1) 非细胞型微生物。体积及其微小，只能在活细胞内生长繁殖，如病毒。

(2) 原核细胞型微生物。仅有原始核，无核仁和核膜，缺乏完整的细胞器，如细菌、衣原体、立克次体、支原体和放线菌等。

(3) 真核细胞型微生物。细胞核分化程度较高，有核仁、核膜、核染色体，有完整的细胞器，如真菌等。

其具体分类情况如图 1-1 所示。

#### (二) 微生物的生长周期

微生物的增殖表现为细胞量随时间变化而变化，大致可分 4



图 1-1 微生物的分类

个时期：(1) 刚接入培养基，细胞处于开始分裂的状态，这是几乎没有变化的诱导期；(2) 细胞活跃地分裂，呈指数函数地增长，称为对数增长期；(3) 随着时间的推移，营养液减少，且伴随有害代谢物的积累，从而细胞停止增殖的稳定期；(4) 细胞开始死亡，即细胞数减少的死亡期。

增殖的速度一般用显示细胞数增加两倍时的倍增时间（同代时间）表示，大肠杆菌和乳酸菌，2min 分裂 1 次，而霉菌和酵母是 1~3h 分裂 1 次（若仅根据计算），大肠杆菌 24h 分裂 221 次，裂变为  $472 \times 10^{19}$  个。但实际上，因为有死亡，增殖受到抑制，而不按计算值增长。

## 二、微生物的危害

细菌是微生物中最重要的品种之一，也是和人类关系最为密切的微生物之一。细菌在自然界各个角落普遍存在，但由于其个

体细小人们无法用肉眼看到。细菌的一般尺寸为长径  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ ，短径  $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 。大部分细菌在正常情况下对人体是没有危害的，如人的口、鼻、消化道的细菌不仅无害，而且还具有抵抗某些病原微生物的作用。通常将能引起人类宿主致病的细菌称为病原菌。病原菌致病一般通过两种途径：一是由病菌毒素直接引起，另一是宿主对细菌产生的产物过敏，然后通过免疫反应间接造成损伤。如葡萄球菌是最常见的化脓性球菌之一，80%以上的化脓性疾病都是由葡萄球菌引起；链球菌主要引起化脓性炎症、猩红热、丹毒、产褥热及链球菌变态性反应性疾病；大肠杆菌则是条件致病菌，当人体抵抗力较差或大肠杆菌进入肠道以外部位时可引起相应的肠道感染和非肠道感染；志贺菌通常引起人们细菌性痢疾；流感杆菌则是呼吸道感染的罪魁祸首之一。

真菌是另一类重要的和人们日常生活关系密切的微生物。大多数真菌对人类是有益的，但是少数真菌也可以感染人体形成真菌病。如婴儿易受白色念珠菌侵害引起鹅口疮，学龄前儿童易患发癣，黄曲霉、黑曲霉、赤曲霉、橘青霉等霉菌产生的黄曲霉素能引起肝脏变性、肝细胞坏死和肝硬化等疾病。

病毒是一类非细胞型生物，颗粒微小，最大的约为  $300\text{nm}$ （痘病毒类），最小的仅  $20\text{nm}$  左右（口蹄疫病毒）。病毒能给海洋植物和人类，造成国民经济巨大损失，如病毒经常引起狂犬病、脊髓灰质炎、肝炎、脑炎等人和动物的致死性感染；风疹病毒、巨细胞病毒等能引起先天性感染，导致胎儿先天性畸形；流感病毒、麻疹病毒可引起相关疾病大流行。

## 第二节 抗菌剂及其分类

### 一、抗菌剂

为了防止由微生物引起的物质变坏、腐烂、劣化，由病菌引起的疾病和食物中毒，最有效的手段是杀菌。大的方面来看杀菌

可分为加热杀菌和冷杀菌，前者可利用热水、水蒸气、加盐水蒸气、热风、远红外线、微波等，后者有化学药剂、放射线等。化学药剂就是所谓的抗菌剂（或抗菌材料）。

所谓抗菌包括与微生物相关的灭菌、杀菌、固菌、卫生消毒等全部。其定义见表 1-1，抗菌作用大致可分为制菌和杀菌。化学药剂抗菌活性的表征见表 1-2。

表 1-1 抗菌领域中用语定义

| 用 语  | 定 义                                                     |
|------|---------------------------------------------------------|
| 灭 菌  | 杀灭或除去来自目的对象物的所有微生物，广义地含有杀菌、除菌                           |
| 杀 菌  | 灭菌意味着杀灭所有的微生物，与此相对应，杀菌仅只是杀微生物                           |
| 消 毒  | 消毒是灭死对人畜有病原性作用的特定的微生物，而防止感染，但不意味着杀灭所有的微生物               |
| 除 菌  | 通常指除去来自目的对象物中的微生物，有过滤除菌、沉降除菌、洗净除菌等。而日本药监局将过滤除菌作为灭菌的一种方法 |
| 制 菌  | 阻碍或阻止微生物的繁殖称为制菌                                         |
| 防 腐  | 防止由食品到药品、化妆品及其他各种材料因有害微生物侵害而产生劣化即称为防腐                   |
| 卫生消毒 | 杀灭食品厂中的病原性营养细胞，从而使其他微生物减少，即为卫生消毒。而“卫生”可解释为食品卫生、环境卫生的同义语 |
| 抗菌防霉 | 通常将阻止细菌的增殖、杀灭称为抗菌，而将阻止真菌的增生、杀灭称为防霉                      |
| 抗 菌  | 杀菌、灭菌、消毒、除菌、制菌、卫生消毒等全部称为抗菌                              |

表 1-2 化学药剂抗菌活性的表征

| 活 性 表 征 名 称                                     | 简 记 |
|-------------------------------------------------|-----|
| 最小杀菌浓度<br>(Minimum lethal concentration)        | MLC |
| 最小发育阻止浓度<br>(Minimum inhibitory concentration)  | MIC |
| 最小杀细菌浓度<br>(Minimum bactericidal concentration) | MBC |
| 最小杀孢子浓度<br>(Minimum sporicidal concentration)   | MSC |
| 最小杀真菌浓度<br>(Minimum fungicidal concentration)   | MFC |

抗菌剂是指能够在一定时间内,使某些微生物(细菌)的生长或繁殖保持在必要水平以下的化学物质。根据抗菌剂的组成不同,可分为天然抗菌剂(焦油、乳香、肉桂等)、有机抗菌剂(二苯醚及其衍生物、有机硅季胺盐及脂肪酸酯等)和无机(载银、铜、锌型抗菌剂,  $\text{TiO}_2$  光触媒抗菌剂,有机—无机复合抗菌剂等)抗菌剂三大类。

## 二、抗菌剂的分类

天然抗菌剂主要指从动植物体内提取的以及微生物发酵生产的抗菌剂,如黄连素、四环素等大分子结构化合物和大蒜之类的植物。有机抗菌剂主要包括有机酸、酯、醇、酚类物质。发展历史较长,已有 30 多年的历史,其种类及应用见表 1-3。

表 1-3 有机抗菌剂的种类及应用

| 种 类   | 性能要求                 | 主要成分             | 作用原理                      | 用 途                       |
|-------|----------------------|------------------|---------------------------|---------------------------|
| 杀菌剂   | 杀菌快、应用广              | 四价铵盐、乙醇、双胍类化合物等  | 破坏细胞膜、使蛋白质变性,使—SH 酸化、破坏受阻 | 机器表面除菌、皮肤除菌,食品加工厂、餐馆、水处理等 |
| 防腐剂   | 抗菌范围广,时间长,相容性,化学稳定性好 | 甲醛、有机卤素化合物、有机金属等 | 破坏细胞膜、使蛋白质变性,使—SH 酸化、破坏受阻 | 家庭用品,水处理,船舶等              |
| 防霉防藻剂 | 抗菌范围广,时间长,化学稳定性      | 吡啶、咪唑、卤代烷、碘化物等   | 使—SH 酸化,破坏,代谢受阻, DNA 合成受阻 | 涂料、壁纸、塑料、薄膜、皮革等           |

无机抗菌剂是指利用银、铜、锌、钛等金属的抗菌能力,通过物理吸附、离子交换等方法,将银、铜、锌、钛等金属(或其离子)固定在沸石、硅胶等多孔材料的表面制成抗菌剂,然后将其加入到相应的制品中即获得具有抗菌能力的材料。由于银、铜、锌、钛等金属离子可强烈地吸引细菌机体中酶蛋白的巯基,并且迅速地结合在一起,使酶丧失活性,从而达到杀灭细菌的目的。

的。主要有  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、沸石、磷灰石、磷酸锆等多孔性物质。由于需要量的增加，无机系列抗菌剂的市场销售和制造近年来急剧上升。国外具有代表性的无机系列抗菌剂的种类和名称列于表 1-4 中。

表 1-4 国外具有代表性的无机系列  
抗菌剂的种类和名称

| 抗菌成分  | 载体名称   | 抗菌剂名称       |
|-------|--------|-------------|
| 银、铜和锌 | 铝硅酸镁   | Ais         |
| 银     | 磷酸钙    | Apasida-A   |
| 银和锌   | 磷酸钙    | Amutekuling |
| 银配合物  | 硅凝胶    | Amenitoop   |
| 银和铜   | 玻璃     | Ionpua      |
| 银配合物  | 硅凝胶    | Shrver      |
| 银和锌   | 分子筛    | Zaomiku     |
| 银和锌   | 磷酸锆    | Nobalon     |
| 银、铜和锌 | 分子筛    | Bakutekira  |
| 银和锌   | 磷酸钙铝复盐 | Fulesera    |
| 银     | 硅酸钙    | Lentoba     |

对抗菌剂的选择应遵循下列原则：

- (1) 抗菌剂能力强且具有光谱抗菌性；
- (2) 耐洗涤、耐磨损、寿命长；
- (3) 耐热、耐日照、不宜分解失效；
- (4) 易添加到基材中、不变色、不降低产品使用价值或美感；
- (5) 安全，对健康无害，不造成对环境的污染；
- (6) 细菌不易产生抗药性。

目前使用的抗菌剂大多数为有机物质，主要包括有机酸、酯、醇、酚等，它们存在着耐热性低、易挥发分解、安全性较差、抗菌时间短等缺点。而天然抗菌剂受安全性和加工条件的制

约。无机抗菌剂具有持久、耐酸、耐碱、耐洗涤、广谱抗菌、细菌不易产生抗药性、对健康无害、无二次污染等优点。因此今后抗菌剂的发展重点在于无机抗菌剂。

对比无机与有机抗菌剂可以看出前者的优点，见表 1-5。

表 1-5 无机与有机抗菌剂的比较

| 作用         | 无机抗菌剂                  | 有机抗菌性                 |
|------------|------------------------|-----------------------|
| 抗菌机理       | 接触型、被动式                | 溶出型、主动式               |
| 抗菌抗毒性      | 广谱抗菌，持久、耐水、耐酸碱、耐洗涤等    | 单向抗菌、速效性、在水中易流失、洗涤降效等 |
| 耐热耐光性      | 耐热大于 800℃，光照不老化的       | 不耐热，小于 300℃，光照老化      |
| 细菌抗药性      | 不易产生                   | 可能产生                  |
| 变色性        | 易变色                    | 不易变色                  |
| 安全性        | 对健康无害、无二次污染            | 分解产物有一定毒副作用甚至某些单体致癌   |
| 向载体添加的可操作性 | 需制成超细粉均匀布于制品表面，对载体有选择性 | 易分散、混合、充填             |

### 第三节 无机抗菌材料的发展现状

国际上无机抗菌剂的发展起步于 20 世纪 80 年代，代表性国家为日本、德国、美国发展得也比较快，近年来我国也有长足的进展。最初的无机抗菌剂是以沸石为载体的载银抗菌剂。1983 年，日本品川燃料株式会社在全球首次推出载银无机抗菌剂-Zeomic，它是通过离子交换方法将银离子担载在沸石晶格中，得到载银的新型沸石抗菌剂。其抗菌性广谱持久，且安全性好。1996 年日本东亚合成化学公司又推出了与银沸石组成不同的载银抗菌剂 NOVARON，其系列产品有 AG300、AG330、AGZ300 等。该抗菌剂对驹皮病菌和霉菌具有很强的杀灭能力，且它与合成纤维、合成塑料制品的相容性很好。该产品上市后，由于具有广谱抗菌性，且安全性高，深受消费者青睐。经日本食

品研究所对该抗菌剂的实验表明, NOVARON 是抑制该年日本全岛流行的 O-157E 大肠杆菌传染病最有效的杀菌剂。同时, 日本石冢硝子株式会社研制了一种载银玻璃抗菌剂, 商品名为 WA291, 这种抗菌剂为无色透明粉末或白色粉末, 粒度为  $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ , 耐热性可达  $500^{\circ}\text{C}$ , 抗菌作用的物质为  $\text{Ag}_2\text{O}$ 。随后, 不同金属离子的抗菌剂也相继出现, 并逐渐显示出各自的抗菌特点。内田真志的研究表明, 沸石担载不同金属离子所形成的抗菌剂对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的最小抑制浓度 MIC 不同, 表现出不同的抗菌能力。其中银的抗菌性能最好, 其他金属离子的抗菌性稍弱, 但各种抗菌剂都具有较强的抗菌性能。日本海水化学研究所成功开发了非银系无机抗菌剂, 并获欧洲和美国专利权, 1996 年在朋友系统公司实现商品化。该抗菌剂是以氢氧化钙、氧化镁和氧化铝为基体, 并加入锌或铜离子形成的固溶体。其产品除成本较低外, 还具有抗细菌、抗真(霉)菌的功能。银离子抗菌剂虽然抑制细菌的作用稍强, 但几乎无抗真(霉)菌性, 因此, 该抗菌剂预期将有比银离子抗菌剂更广泛、更多样化的用途。

除了日本, 美国在抗菌剂的研制上也有很大进展。杜邦公司推出的注册商标为 MicroFree 的抗菌粉末 AMP。利用独特的核微粒——外壳结构, 使抗菌涂层包覆在核微粒外。核微粒增大了抗菌活性组分的表面积, 从而减少了填料的用量。在 AMP 抗菌剂粉末颗粒外还有一种专门的保护涂层, 可以控制杀菌成分的释放速率。它还能起到分散剂的作用, 使抗菌粉末易于在有机物中分散。AMP 抗菌剂所用核微粒有二氧化钛、硫酸钡、氧化锌。抗菌涂层有抗细菌的银和抗真菌的氧化铜、硅酸锌。这些抗菌剂对于革兰氏阴性菌和阳性菌, 以及毛霉目真菌、酵母菌均有抑制杀灭效果。美国 ARP 公司研制的抗菌剂 Bacticlean 是一种有机抗菌剂。这种抗菌剂可在  $277^{\circ}\text{C}$  的加工温度下与大多数塑料进行掺混, 对防止革兰氏阴性和阳性菌及真菌和酵母的生长有很好的效果。Bacticlean 抗菌剂是通过迁移作用达到塑料制品表面, 形成一个抗细菌的保护层, 使用时表面层被清洗或擦掉,

Bacticlean 就迁移到表面, 以达到平衡。美国 Sange group 研制的抗菌剂是一种载银羟基磷灰石, 载银羟基磷灰石的化学式为  $\text{Ag}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , 它是粒径为  $0.5\sim 1.8\mu\text{m}$ , 密度为  $3\text{g}/\text{cm}^3$  的白色粉末, 含  $\text{Ag}2\%\sim 3\%$  (质量分数)。这种抗菌剂不溶于水、不挥发、无毒、耐高温。与其他无机载银抗菌剂相比, 它的耐热性很好, 所以载银羟基磷灰石与合成纤维、合成树脂、陶瓷等混合加热成形时, 制品不变质, 不发黄, 耐热性高达  $1200^\circ\text{C}$ , 这是其他抗菌剂难以比拟的。这种抗菌剂已广泛应用于制备抗菌家电制品、日用品、食品包装膜和容器等各类产品中。

近年来, 我国开发研制抗菌剂的生产厂家不断增多。中科院化学研究所工程塑料国家工程中心多年来在抗菌剂、抗菌剂的母料化技术、抗菌塑料等方面进行了一系列的研究开发和应用, 并率先在海尔集团推广应用于抗菌系列家电产品。工程中心开发研制出了高效低毒, 具有广谱抗菌性并适用于塑料加工的新型抗菌剂。该抗菌剂采用离子交换、吸附、包裹、提纯、分散的综合方法, 使抗菌剂能够经受塑料加工过程中的高温高剪切的条件, 解决了国际上一直没有解决的色变问题。目前, 工程中心已经研制出无机复合抗菌防霉剂 KHFS-Z50、注塑级抗菌母料 KHFA-Z25、挤出级抗菌母料 KHFA-Z25E、透明抗菌母料 KHDS-25TA、KHAS-AF40 抗菌母料、KHFA-AG 系列抗菌母料。华东理工大学材料工程学院也推出了自主研制的抗菌剂 FUMAT 系列产品, 以及抗菌母料。这种抗菌剂以银锌铜为主要原料, 以无机填料为载体, 产品呈白色粉体。该粉体具有广谱抗菌性, 耐光照不变色, 安全无毒, 适用于塑料、纤维、涂料等领域。

江苏泰兴纳米材料厂于 1977 年研制开发了磷酸复盐为载体银系的无机抗菌剂, 商品名为 HN-300。该抗菌剂为白色粉末, 粒径小于  $0.5\mu\text{m}$ , 比表面积大于  $400\text{m}^2/\text{g}$ 。其特点是高效广谱抗菌性, 高度透明性, 耐高温, 与树脂相容性好于沸石型和硅胶型抗菌剂, 且超低毒性。广州 NCM 公司经研究推出无机抗菌剂, 产品代号为 NR。它以银或锌为活性物质, 离

子交换树脂为载体,具有广谱抗菌功效、稳定性高、变色性小。它与传统的有机和银基无机抗菌剂比较,抗菌时效长、低毒性。具有优异的热稳定性、化学稳定性,以及与塑料、纤维优异的相容性。

应用纳米技术开发纳米材料是材料领域热门的研究方向,国内许多研究单位已将纳米技术应用到抗菌剂的开发中去,研制出了纳米级抗菌粉体。华东理工大学研制开发了纤维级纳米抗菌剂,具有特殊效应,克服了银变色的不足,提高了整体的抗菌效果;山东正元纳米材料工程有限公司与中国建材院等单位合作研制了一种纳米复合抗菌剂,该材料能够适用于塑料、涂料、陶瓷、纤维等不同领域;浙江丽水金地亚有限公司、浙江舟山明日有限公司等也已研制生产出纳米抗菌剂。

从国外的发展情况看,日本抗菌塑料的发展日新月异,生产抗菌剂和抗菌塑料的企业已达 250 家,日本抗菌剂市场需求也逐渐扩大。国内主要家电生产企业如海尔集团、科龙集团、新飞集团等已将抗菌塑料应用于家电的生产中,推出各类健康型绿色冰箱、洗衣机,以及电器用配件等许多产品中。随着生活水平和质量的提高,人们逐渐认清抗菌材料的真正含义,也在越来越多的开始接受它。目前,抗菌剂和抗菌塑料的研制已经进入无机/有机复合抗菌时代。另外,在高分子链上直接引入抗菌化合物活性基团,进一步提高材料的抗菌性是一大发展方向。

## 第四节 无机抗菌材料的分类、特征以及抗菌机理

### 一、抗菌材料的分类

目前无机抗菌材料可分为三类:金属离子型;氧化物催化型;复合型。