

抗菌材料

● 季君晖 史维明 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

抗 菌 材 料

季君晖 史维明 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

抗菌材料/季君晖, 史维明编著. —北京: 化学工业出版社, 2003. 8
ISBN 7-5025-4512-3

I. 抗… II. ①季…②史… III. 抗微生物性-材料 IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 045535 号

抗 菌 材 料

季君晖 史维明 编著

责任编辑: 王苏平

责任校对: 凌亚男

封面设计: 于兵

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

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

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 12¼ 字数 332 千字

2003 年 8 月第 1 版 2003 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4512-3/TQ·1741

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

抗菌材料是国际上 20 世纪 90 年代兴起,并于 20 世纪 90 年代迅速发展起来的新一代功能材料,具有自主抑制或杀灭其表面微生物的功能。随着人们生活水平的提高和对健康卫生要求的提高,对抗菌材料的需求也越来越高,目前已经广泛应用于家电、建材、通讯、包装、建筑等许多领域。

在日本等发达国家,抗菌塑料已经进行了较为系统的研究,并得到十分广泛的应用。近几年我国的抗菌材料研究、开发和应用也获得了长足的发展,国内许多科研院所从事抗菌材料研制,在抗菌塑料、抗菌陶瓷、抗菌纤维等各种抗菌材料方面都取得了较好的成果,并在家电、建材、包装等领域得到了较为广泛的应用。

本书主要介绍了我国抗菌材料研究和应用的进展状况。在编撰此书时,我们力求全面介绍抗菌材料研究的理论和应用进展,但我国从事抗菌材料研制应用的单位众多,分布在全国各地,部分单位还可能由于商业原因没有公开其最新研究成果。而且限于编者水平和对相关信息的掌握,难免对目前抗菌材料的研究成果介绍会有遗漏或不准确之处,请读者指正并敬请有关人士提出以便于编者在再版时修正。

本书共分十章,第一章由季君晖(中国科学院理化技术研究所)、史维明(中国科学院理化技术研究所)编写,第二章、第三章、第六章、第八章、第十章由季君晖编写,第四章由贾临芳(中国科学院理化技术研究所)、季君晖编写,第五章由王静(中国建筑材料科学研究院)编写,第七章由李红梅(解放军第 304 医院)编写,第九章由董晓旭(中国科学院理化技术研究所抗菌材料检测中心)、史维明编写。全书由季君晖统稿。

季君晖

2003. 5. 21

内 容 提 要

抗菌材料指自身具有杀灭或抑制微生物功能的一类新型功能材料,在医疗领域、家庭用品、家用电器、食品包装等领域有极其广阔的应用前景,在人们对环境卫生要求日益提高的今天,抗菌材料的应用受到更加广泛的关注。本书作者收集了国内外大量最新资料,兼顾理论与实际,全面介绍了抗菌材料的抗菌原理、研究方法、产品的性能、产品的加工和生产方法、抗菌性能的评价方法、市场前景、未来发展趋势等。全书共10章。第一章介绍了抗菌材料的必要性、发展状况等。第二章介绍了抗菌剂与抗菌原理。第三章到第六章分别介绍了抗菌塑料、抗菌纤维和织物、抗菌陶瓷、抗菌金属材料的抗菌原理、性能、加工方法、应用领域和发展前景等。第七章、第八章分别介绍了抗菌材料在医疗领域、皮革领域、造纸行业、涂料行业、金属加工业等领域的应用。第九章介绍了抗菌材料的评价方法。第十章介绍了抗菌材料的发展展望。

本书适合从事抗菌材料科研、开发、生产、应用的科技人员及管理人员阅读。

目 录

第一章 概论	1
第一节 微生物的危害及抗菌材料的必要性	1
一、微生物及其危害	1
二、微生物在材料表面的生长	3
三、微生物的生长条件及常见的抑制方法	6
第二节 抗菌材料的发展	8
一、抗菌材料目前发展状况	8
二、国外抗菌材料研制、生产及应用状况	9
三、我国抗菌塑料生产应用及其市场发展状况	12
四、抗菌材料的研究开发和市场的未来发展趋势	14
第三节 抗菌的概念	15
一、广义抗菌和狭义抗菌	15
二、抗菌、防霉、灭菌、消毒、抑菌等	15
参考文献	17
第二章 抗菌剂	18
第一节 抗菌剂特征	18
一、最低抑菌浓度和最低杀菌浓度	19
二、抗菌谱	20
三、持久性	20
四、加工适应性	21
五、耐候性	21
六、稳定性	21
七、反应惰性	22
八、安全性	22
九、价格	23
第二节 抗菌剂抗菌动力学	23
一、影响抗菌剂抗菌性能的主要因素	24
二、正常增殖条件下微生物生长动力学	27
三、抗菌剂的静菌作用	27

四、抗菌剂的杀菌作用	28
第三节 无机抗菌剂	29
一、溶出型无机抗菌剂的品种	30
二、无机抗菌剂抗菌机理	45
三、无机抗菌剂生产状况	46
第四节 有机抗菌剂	49
一、有机抗菌剂的种类	51
二、有机抗菌剂的抗菌机理	66
第五节 天然抗菌剂	68
一、壳聚糖	68
二、山梨酸	71
三、黄姜根醇	71
四、孟宗竹提取物	72
五、日柏醇	73
第六节 高分子抗菌剂	73
第七节 光催化型无机抗菌剂	74
一、光催化型抗菌剂的抗菌机理	75
二、纳米 TiO_2 光催化型抗菌剂的制备方法	78
三、光催化型抗菌剂的应用与发展	80
参考文献	82
第三章 抗菌塑料	85
第一节 概述	85
第二节 抗菌塑料发展历程	89
一、以维持塑料性能为目的的抗菌塑料发展阶段	89
二、以健康为目的的抗菌塑料发展阶段	92
第三节 塑料用抗菌剂要求特点	94
一、通用要求	94
二、加工性能要求	94
三、相容性和迁移性要求	95
第四节 抗菌塑料制备工艺	98
一、抗菌塑料制备工艺	98
二、最佳抗菌剂添加量的选择	103
第五节 抗菌剂的加入对塑料性能的影响	105

一、抗菌剂对塑料稳定性的影响	105
二、抗菌剂及抗菌母粒对塑料力学性能的影响	108
三、抗菌剂对塑料电性能的影响	111
第六节 抗菌塑料的应用	112
一、抗菌塑料在家电行业的应用	112
二、抗菌塑料在包装行业的应用	119
三、抗菌塑料在建筑领域的应用	124
四、抗菌塑料在其他行业的应用	131
参考文献	133
第四章 抗菌纤维和织物	134
第一节 前言	134
第二节 抗菌纤维的制备方法	135
一、纤维用抗菌剂	135
二、抗菌纤维制备方法	138
第三节 天然抗菌纤维	154
一、甲壳素纤维和壳聚糖纤维	154
二、含壳聚糖的共混纤维和织物	156
三、大麻纤维	159
四、其他天然抗菌纤维	160
第四节 抗菌纤维及织物的应用现状	162
参考文献	163
第五章 抗菌陶瓷	165
第一节 陶瓷用无机抗菌剂	165
一、抗菌陶瓷用无机抗菌剂选择原则	165
二、抗菌陶瓷用无机抗菌剂的种类及特征	166
第二节 抗菌陶瓷的制备	171
一、金属离子溶出型抗菌陶瓷的制备	171
二、光催化表面镀膜型抗菌陶瓷	186
第三节 抗菌陶瓷的应用及发展前景	192
参考文献	193
第六章 抗菌金属材料	195
第一节 前言	195
第二节 合金型抗菌金属材料	196

一、加铜不锈钢材料	196
二、加银的抗菌不锈钢	200
第三节 涂层型抗菌金属材料	202
一、抗菌剂涂层型抗菌金属材料	202
二、光催化剂涂层型抗菌金属材料	207
第四节 复合型抗菌金属材料	212
参考文献	214
第七章 抗菌材料在医疗领域的应用	216
第一节 抗菌材料作为生物材料的应用	216
一、生物材料发展概况	216
二、抗菌材料在生物材料中的应用	217
第二节 抗菌材料在医疗器械中的应用	224
一、医疗器械定义	224
二、用于医疗器械的材料的要求	224
三、医疗器械相关微生物导致感染情况	231
四、抗菌材料在医疗器械中的应用	236
第三节 抗菌材料在医院设施中的应用	243
一、微生物对院内设施的影响	243
二、抗菌材料在院内设施中的应用	244
参考文献	248
第八章 抗菌材料在其他领域的应用	250
第一节 抗菌技术在皮革行业的应用	250
第二节 抗菌技术在纸张行业的应用	255
一、抗菌材料在造纸过程中的应用	257
二、抗菌防霉剂在纸张中的应用	258
第三节 抗菌技术在涂料行业的应用	262
一、抗菌技术在普通涂料中的应用	262
二、抗菌技术在粉末涂料中的应用	269
第四节 抗菌技术在金属加工液行业的应用	272
第五节 抗菌技术在其他领域的应用	276
一、在水处理和废水处理领域的应用	276
二、抗菌材料在建筑材料中的应用	281
三、抗菌材料在精细化学品中的应用	284

参考文献	286
第九章 抗菌材料的抗菌性评价方法	287
第一节 试验条件要求	288
一、对人员的要求	288
二、无菌条件的要求	288
三、安全和预防措施	289
第二节 试验设备和器皿	289
一、常用的仪器设备	289
二、常用的玻璃器皿和器具	290
第三节 试验用试剂和菌种	290
一、培养基	290
二、中和剂	291
三、分散/湿润剂	291
四、试验用菌	292
第四节 试验方法及评价标准	292
一、抗菌剂的抗菌性测定	293
二、抗菌材料及其制品抗菌性能的评价	295
第五节 相关标准实例	300
一、抗菌织物	300
二、抗菌塑料	313
三、抗菌涂料、抗菌陶瓷的评价方法	325
四、其他相关标准	332
第六节 常用抗菌材料测试方法的比较	341
第十章 抗菌材料发展展望	349
第一节 复合高效抗菌剂研究进展	349
一、银系抗菌剂颜色稳定化研究	349
二、不同功能抗菌剂复合化	355
三、抗菌剂结构化	359
第二节 光催化型抗菌剂的研究进展	361
第三节 聚合物接枝抗菌基团制备抗菌材料	370
第四节 “纳米”抗菌剂的研究新进展	376
第五节 抗菌材料应用领域的拓展	379
参考文献	380

第一章 概 论

第一节 微生物的危害及抗菌材料的必要性

一、微生物及其危害

微生物 (microorganism) 是存在于自然界的一群体形细小、构造简单、肉眼无法直接看到, 必须借助显微镜等设备才能观察到的微小生物。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, 据估计至少在十万种以上, 按其结构、组成等差异可分成三大类:

(1) 非细胞型微生物。体积极其微小, 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。

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病害。这些能导致人类或动植物疾病的微生物成为病原微生物。

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 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 。细菌属于原生生物界原核生物中的细菌类。其具体的分类情况见图 1-1 所示。细菌可以根据其外形的基本形态分为球菌 (cococcus)、杆菌 (bacillus) 和螺形菌 (spirillar bacterium) 等三类, 根据细胞壁的结构可分成革兰阳性菌、革兰阴性菌以及古细菌等三类。对于细菌的生存和繁殖, 水分、合适的环境酸碱性、氧气和二氧化碳的合适浓度、矿物质、营养及适当的生长因子都是十分必要的, 另外还需合适的温度和压力。但是细菌对温度和压力的承受能力比其他许多生物要高得多, 它们可在 $-7\sim 80^{\circ}\text{C}$ 范围内保持活性并继续繁殖, 耐压可达 40MPa , 细菌的孢子甚至可耐压达 200MPa 。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, 而且还具有拮抗某些病原微生物的作用。通常将能引起人类等宿主致病的细菌叫病原菌。病原菌致病一般通过两种途径: 一是由细菌毒素直接引起, 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地造成损伤。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。

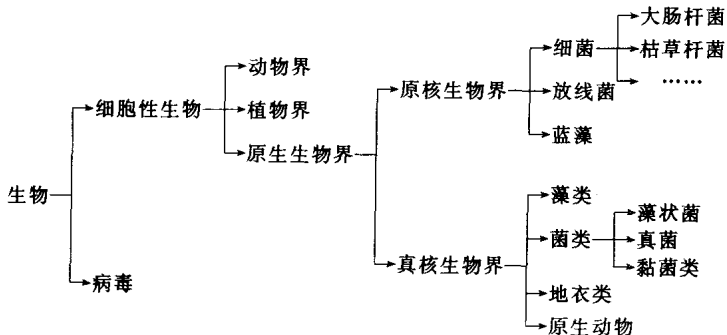


图 1-1 微生物的分类

真菌是另一类重要的和人们日常生活关系密切的微生物。和细菌一样，真菌在自然界的分布也极广，但真菌的形态结构较细菌复杂，根据形态真菌可分为单细胞和多细胞两类，前者常见于酵母菌和类酵母菌，后者多呈丝状，分枝交织成团，称为丝状菌，但一般称霉菌。我国古代劳动人民就知道利用真菌制酱酿酒、发酵食物，现代真菌经常被利用制备抗生素，为人类创造了巨大财富。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（aflatoxin）能引起肝脏变性、肝细胞坏死和肝硬化等疾病，赭曲霉产生的黄褐毒素（ochrotoxin）可诱发肾、肝肿瘤，拟丝孢镰刀菌产生的镰刀菌素，可引起人和动物的消化道中毒性白血病等。

病毒是一类非细胞型微生物，颗粒微小，最大的约为 300nm（痘病毒类），最小的仅 20nm 左右（口蹄疫病毒）。病毒能侵害动植物和人类，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。

微生物的品种还很多，对人体和动植物的危害也各不相同。如寄生于活细胞内生长的立克次体（*rickettsia*），是一类原核型微生物，天然寄生在一些节肢动物体内（如虱、蚤、蜱、螨等），是引起斑疹伤寒等传染病的病原体。支原体（*mycoplasma*）则介于病毒和细菌之间，是目前所知的能独立生活的最小微生物，广泛分布于人类和动物体上，可以引起宿主疾病，如肺炎支原体可以引起人类原发性非典型性肺炎，蕈状支原体可引起胸膜肺炎。1965 年英国因霉腐造成的棉布损失可达数百万英镑之多，而当年美国因微生物破坏造成的橡胶的损失价值超过了 2300 万美元。1996 年国内某行业内部统计表明当年因霉变造成的物品损失高达 5.6 亿元，是同期火灾损失的 23 倍。

二、微生物在材料表面的生长

由于微生物的分布极其广泛，在空气、土壤和水体中都有多种

微生物分布，所以在各种场合使用的材料不可避免地将接触到微生物。微生物一旦接触到材料表面就可能沉积在材料表面，通过微生物和材料表面的相互作用逐渐粘附定植在材料表面，然后进一步在材料表面生长。人们经常可以发现在很多固体表面尤其是在潮湿表面有一层黏滑的物质，这就是微生物在材料表面生长的结果。一般微生物在材料表面生长可分成以下几个步骤，见图 1-2。

(1) 沉积 (deposit) 洁净的材料表面并没有细菌，但材料在贮存和使用过程中不可避免地将接触到环境中无所不在的微生物。当材料接触到微生物后，微生物就可能停留在材料表面，即沉积在材料表面，使材料表面带菌。

(2) 粘附 (adhesion) 经常也称定殖，指沉积在材料表面的微生物由可逆的沉积到不可逆沉积的转化过程。据 Rutter, Gristina 等人的研究结果表明微生物的粘附是材料和微生物之间的吸引力和斥力平衡的结果。其中斥力主要来源于材料和微生物间的静电斥力，吸引力主要来源于范德华力、疏水力、材料表面和微生物之间的特异性相互作用等。其中疏水作用力范围离表面约 8~10nm，作用强度是范德华力的数十倍，能有效地克服材料表面和微生物之间的相关斥力，使微生物表面基团和材料表面特定基团发生特异性相互作用。大多数微生物和绝大多数的材料表面都具有一定程度的表面疏水性，因而微生物可以通过疏水作用力比较牢固并不可逆地粘附在材料表面。

(3) 生长 (propagation) 完成粘附的微生物很快恢复生长，微生物开始分泌细胞外基质 (extracellular matrix, ECM)，尤其是黏性基质，并逐渐开始生长繁殖。粘附在材料表面的微生物的生长繁殖情况和定植的材料性质和周围环境性能密切相关。如果材料或周围环境具有适合的温度、湿度、营养等条件，微生物将很快大量地繁殖。但是如果所处环境的条件较恶劣，微生物生长将十分缓慢甚至以孢子形式存在和逐渐死亡。随着微生物的不断生长繁殖，材料表面临近的微生物逐渐相互凝集 (co-aggregation)，形成微菌落 (microcolony)。在微生物的微菌落里，微生物本身所占不到三分之一，其余都是微生物分泌的细胞外基质。

关于生物微膜是如何形成与扩散的新知识提示了预防与去除它们的方法，标准的抗生素与防腐剂常常失败是因为它们不能充分穿透生物微膜或不能损害所有细菌或微膜的代谢状态。



- 1 自由游动的细菌到达表面上，重新排列成簇并附着
- 2 集合的细菌开始产生黏性的基质
攻击策略：在表面涂布干扰基质的物质
- 3 细菌相互发出信号以增生并组成微菌落
攻击策略：提供信号阻断剂以终止生物微膜形成
- 4 形成化学梯度，促进各种细菌共生并进行代谢
攻击策略：以多种抗生素或防腐剂，破坏生物微膜中的不同细菌
- 5 有些细菌恢复其原来的自由游动形式，逃避或准备形成新的生物微膜
攻击策略：诱导细菌脱落，然后用于抗生素或抗体攻击它们

图 1-2 微生物菌膜形成过程示意图

(4) 形成菌膜 (biofilm formation) 随着微菌落中微生物进一步生长繁殖和分泌的 ECM 量进一步提高, 材料表面的微菌落逐渐相互凝集, 相互融合, 形成一个完整的复合菌落网, 当聚集在材料表面的微生物数量达到一定阈值后 (法定人意识、quorum sensing), 复合菌落的性质将会发生巨大的变化, 菌落内微生物密度明显降低, 但相互作用更加密切, 即材料表面形成了菌膜。菌膜在自然界和人们的日常生活中也十分常见, 人们经常见到牙斑、牙垢、小溪石头上的滑膜、使用几天的花瓶内不可避免地长出的黏滑物都是常见的菌膜事例。

需要特别说明的是在菌膜中生长的微生物个体的生理和形态和游离生长的微生物个体有明显的差异。在菌膜中的微生物由于有 ECM 的屏障和保护, 一般不易受到抗生素、防腐剂及其他外界化学品的干扰, 因此很难被常规的抗菌素清除。由于居住在营养丰富的菌膜环境中, 微生物繁殖迅速, 而且微生物能够形成电位梯度和特定的 pH 环境, 调节微生物生长的理化条件, 位于菌膜表层和底层的微生物在形态和特征方面也不完全一致, 表层微生物类似相应游离微生物, 而底层微生物代谢较表层的低, 对外界物质敏感性低, 由于代谢产物不易排除, 因而形态也可能有所变异。菌膜表层中的部分微生物个体也可能脱离菌膜重新恢复游离状态浮游在环境中或又重新开始材料表面的生长过程。

当然, 并不是所有沉积在材料表面的微生物的生长都完成上述步骤, 微生物能否在材料表面定植生长形成菌膜和材料本身的性能及材料所处的环境密切相关。一般在潮湿环境中使用的材料表面容易形成菌膜, 而干燥环境形成菌膜的几率则很少。材料本身含有有利于微生物生长的物质时, 微生物容易定植生长并形成菌膜, 如增塑剂含量较高的聚氯乙烯材料中增塑剂可以作为微生物的营养, 十分有利于微生物在其表面的生长。

三、微生物的生长条件及常见的抑制方法

1. 微生物生长所需的理化条件

① 水分; ② pH; ③ 氧气; ④ 无机盐; ⑤ 营养; ⑥ 温度;

⑦压力。

2. 目前常见的微生物抑制方法

由于部分微生物会对人体或其他物品造成很大的危害，所以人们很早就开始研究如何杀灭和抑制微生物的危害了。长期以来我国民间常用盐腌、糖渍、烟熏、风干等方法保存食物，实际上就是防止食物因微生物生长而腐烂变质的好方法。19世纪60年代，法国科学家巴斯德（Louis Pasteur）首次试验证实腐败是由微生物造成的，并发明了加温处理的巴斯德消毒法。英国科学家李斯德（Joseph Lister）随后发明了用石炭酸喷洒手术室，煮沸手术用具进行灭菌，防止感染。目前杀灭微生物常用的是通过控制温度、压力，采用电磁波、射线或切断细菌必须营养等物理方法及调节体系酸碱度等化学方法进行杀灭或抑制微生物。最常见的方法有高温湿热灭菌（医院等）、巴斯德消毒法（食品消毒）、环氧乙烷消毒法（一次性卫生用品）和 γ -射线消毒法等。目前使用的杀灭或抑制细菌方法列举于图 1-3 中。

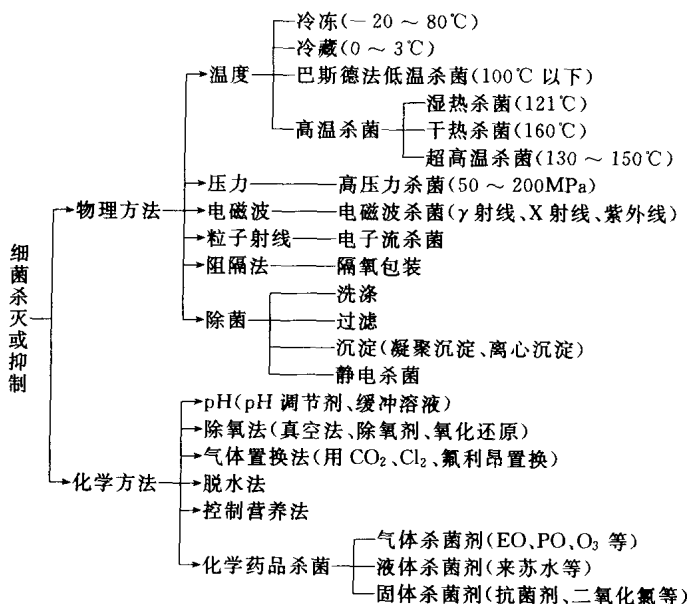


图 1-3 常见细菌杀灭或抑制方法