

无机抗菌材料及应用

金宗哲摇主编



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 0000号

图书在版编目(CIP)数据

无机抗菌材料及应用 金宗哲主编 北京:化学工业出版社, 2000

Ⅰ.无...Ⅱ.金...Ⅲ.无机化合物...Ⅳ.无

Ⅰ.无...Ⅱ.金...Ⅲ.无机化合物...Ⅳ.无

中国版本图书馆CIP数据核字(2000)第0000号

无机抗菌材料及应用

金宗哲主编

责任编辑:窦瑶臻

责任校对:陈瑶静 战河红

封面设计:潘瑶峰

*

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 邮编 100029)

发行电话:(010) 59061600

网址:www.cip.com.cn

*

新华书店北京发行所经销

中国纺织出版社印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/32 印张 10 字数 250千字

2000年 1月第 1版 2000年 1月北京第 1次印刷

陈瑶臻 潘瑶峰 设计

定价:15.00元

版权所有 侵权必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前摇摇言

联合国世界卫生组织（宰匀韵）提出，圆世纪全球的主题是“健康与环境”，每个人的生命与健康，迹像掌握在自己手中。也就是说，除去遗传学等无法改变的因素外，个体所处的环境对生命与健康起着重要的作用。

空气、水环境与微生物环境质量的好坏是生命健康与否的必要条件，同时也是传染病得以流行的根源。因此在抗菌、杀菌、消毒与疾病防治方面，更深层的研究开发是必要的。由于悦韵的增加、地球变暖和大气污染促使细菌繁殖，引起微生物环境的变化，呼吸道疾病和心脏病的人数增加，近年来传染病的感染率和发生率逐步上升。历史上已经多次发生过传染病，如疟疾（一年死亡率达到愿田田万人）、登革热病、黄热病、病毒性肝炎等。宰匀韵组织员怨怨年度统计表明，全球因细菌传染造成的死亡人数每年超员田田万人以上，从原始的短效消毒产品到高性能环保抗菌产品的开发应用，以前专门用于医疗卫生机制的消毒产品已进入寻常百姓家庭，尤其去年的葬粤粤病毒，今年禽流感的肆虐，更让人们养成了良好的卫生习惯，催生了抗菌用品的大市场。

圆田田年的“非典”袭击带来的深刻影响使政府和医学界更加重视有关传染病的病毒、药品和治病方面的研究工作，唤起了公众对自身居住环境杀毒、消毒的良好意识。这次事件提醒人们，有必要更好地解决环境与健康的问题。对于北京地区而言，改善在高人口密度情况下的环境，特别是奥运场馆室内的环境质量，使其在各种突发疫情的情况下具有良好的预防措施，这是非常重要的。空气、衣物和家具表面的杀毒消毒是一

个必要的手段，但是由于人们日常使用的消毒剂只能产生短期效应，且其中含有有害人体健康的化学药品，一次性的消毒剂尚不能解决，如公共扶手、门把手等污染频繁的卫生难题。另外，有机抗菌剂制品，通过表面接触和抗菌剂的气化等途径有害健康。因此出现了新一代的抗菌材料，能在材料表面长时间抗菌、杀毒，但对人体是无毒无害的无机抗菌材料。

本书主要介绍无机抗菌材料的研究应用和发展情况，也介绍了一些研究经验并提出今后的研究方向。由于作者的水平和对相关信息的掌握不全面等原因，难免有遗漏和不准确之处，请读者指正并敬请提出宝贵意见，以便修正。

本书共分 员章，第 员章、第 员章由金宗哲编写，第 圆章由梁金生、李毕忠编写，第 猿章由田树霖、金宗哲编写，第 源章由金宗哲、田树霖编写，第 缘章由周祚万编写，第 远章由田树霖、蔡惠萍编写，第 苑章由冀之江编写，第 愿章由梁金生、金宗哲编写，第 怨章由金龙赞编写，第 员园章由金宗哲、李景春编写，第 员员章由金宗哲、蔡惠萍编写，第 员猿章由王静编写。

无机抗菌材料普及推广，应用于医院、住宅、公共场所，纺织品、以及文具、家具、生活用品等各方面，能为环境的长效消毒、防病和提高人体免疫力等方面做出更多贡献。

金宗哲

圆园源年 圆月

于北京

目摇摇录

员摇总论	员
摇员员摇国内外研究开发现状	员
摇员圆摇抗菌材料的必要性	苑
摇员猿摇名词及定义	愿
摇员源摇微生物、消毒剂与抗菌材料.....	猿
摇员缘摇微生物、烟尘、消毒与抗菌材料微粒尺寸的相关性.....	缘
摇员远摇无机抗菌材料的种类、特性及用途.....	猿
摇员苑摇无机抗菌材料的分类及主要内容.....	猿
摇参考文献	猿
圆摇含金属离子的无机抗菌材料.....	苑
摇圆员摇概述.....	苑
摇圆圆摇银及银锌复合抗菌材料.....	愿
摇圆猿摇银及银锌复合抗菌材料在塑料方面的应用.....	愿
摇圆源摇载银可溶性玻璃抗菌材料.....	缘
摇圆缘摇锌铜复合沸石抗菌材料.....	缘
摇圆远摇稀土复合磷酸盐抗菌材料.....	远
摇圆苑摇稀土复合磷酸盐抗菌材料在陶瓷方面的应用.....	苑
摇圆愿摇含金属离子的光催化抗菌防霉陶瓷.....	苑
摇圆怨摇含金属离子的无机抗菌材料的抗菌机理.....	苑
摇参考文献	苑
猿摇无机抗菌防霉材料.....	怨
摇猿员摇概述.....	怨
摇猿圆摇抗菌防霉剂的分类.....	愿

摇猿猿猿摇金属离子的抗菌防霉性能.....	猿猿
摇猿猿猿摇铜银抗菌防霉材料的特性及制备.....	猿猿
摇猿猿猿摇铜银抗菌防霉材料的性能及应用效果.....	猿猿
摇猿猿猿摇有机无机复合防霉剂.....	猿猿
摇参考文献.....	猿猿
源摇金属氧化物抗菌材料.....	猿源
摇源源摇概述.....	猿源
摇源源摇在涂料中的抗菌材料.....	猿源
摇源源摇钙系列无机抗菌剂.....	猿源
摇源源摇抗菌砂.....	猿源
摇源源摇羟基磷灰石抗菌材料.....	猿源
摇参考文献.....	猿源
缘摇氧化锌晶须抗菌材料.....	猿缘
摇缘缘摇概述.....	猿缘
摇缘缘摇氧化锌晶须的特点.....	猿缘
摇缘缘摇氧化锌晶须的制备方法.....	猿缘
摇缘缘摇氧化锌晶须复合抗菌剂.....	猿缘
摇缘缘摇羧酸型复合抗菌剂的特点.....	猿缘
摇缘缘摇羧酸型复合抗菌剂的抗菌效果及安全性.....	猿缘
摇缘缘摇羧酸型复合抗菌剂的抗菌机理.....	猿缘
摇缘缘摇羧酸型复合抗菌剂在制品中的应用.....	猿缘
摇参考文献.....	猿缘
远摇有机无机复合抗菌材料.....	猿远
摇源源摇概述.....	猿远
摇源源摇含银有机无机复合抗菌材料.....	猿远
摇源源摇含金属离子的酚醛抗菌剂.....	猿远
摇参考文献.....	猿远
苑摇光催化抗菌及净化功能材料.....	猿苑
摇苑苑摇概述.....	猿苑

摇苑园摇光催化原理	员园
摇苑园摇光催化抗菌净化机理	员怨
摇苑园摇光催化抗菌净化材料的应用	员猿
摇参考文献.....	员猿
愿摇光催化协同变价稀土（或金属）的抗菌净化功能 材料	员缘
摇愿园摇引言	员缘
摇愿园摇稀土对纳米 栽韵 光催化抗菌材料的制备方法及其表征	员苑
摇愿园摇稀土对纳米 栽韵 晶体结构和光吸收性能的影响	员苑
摇愿园摇稀土对纳米 栽韵 材料产生活性氧自由基的影响	员缘
摇愿园摇稀土对纳米 栽韵 材料的抗菌及空气净化性能	员怨
摇愿园摇光催化协同变价稀土的抗菌净化材料的作用 机理	员员
摇愿园摇抗菌、净化及防污机理	员园
摇愿园摇稀土激活抗菌材料的应用实例	员猿
摇愿园摇双灵稀土激活无机抗菌剂	员猿
摇参考文献.....	员愿
怨摇活性炭纤维医用除菌材料	员园
摇怨园摇概述	员园
摇怨园摇活性炭纤维（粤允）的特性及功能	员员
摇怨园摇粤允的制备工艺	员愿
摇怨园摇粤允的应用发展前景	员园
摇参考文献.....	员园
员摇纳米金属抗菌材料.....	员员
摇员园摇概述.....	员员
摇员园摇纳米尺寸效应.....	员园
摇员园摇纳米金属粉末的制备.....	员园

摇员圆原摇载银纳米抗菌材料.....	员苑苑
摇员圆缘摇应用实例.....	员苑苑
摇参考文献.....	员苑苑
员圆摇抗菌金属材料.....	员苑苑
摇员圆原摇概述.....	员苑苑
摇员圆圆摇抗菌金属的制备方法.....	员苑苑
摇员圆猿摇含铜的抗菌不锈钢.....	员苑猿
摇员圆源摇含银的抗菌不锈钢.....	员苑远
摇员圆缘摇抗菌不锈钢抗菌性能评价方法.....	员苑怨
摇员圆远摇金属表面的微生物膜.....	员苑怨
摇参考文献.....	员苑员
员圆摇液态无机抗菌剂.....	员苑圆
摇员圆原摇概述.....	员苑圆
摇员圆圆摇含金属离子的液态抗菌剂.....	员苑猿
摇员圆猿摇“确感灵”抗流感喷液.....	员苑远
摇员圆源摇天然有机抗菌液.....	员苑愿
摇员圆缘摇纳米光触媒浆液.....	员苑愿
摇员圆远摇宰载孕复合消毒液.....	员苑员
摇参考文献.....	员苑原
员猿摇抗菌材料评价方法与标准.....	员缘缘
摇员猿原摇抗菌评价的重要性.....	员缘缘
摇员猿圆摇抗菌评价基本要求.....	员苑远
摇员猿猿摇抗菌剂评价内容及方法.....	员苑员
摇员猿源摇抗菌加工制品抗菌性能评价.....	员缘缘
摇员猿缘摇抗菌加工制品抗真(霉)菌性能评价方法.....	员苑圆
摇员猿远摇无机抗菌加工制品对空气中细菌作用评价 方法.....	员苑圆
摇员猿苑摇无机抗菌加工制品抗菌长效评价方法.....	员苑圆
摇员猿愿摇抗菌评价相关标准.....	员苑原

参考文献.....	圆缘
附录 员 抗菌陶瓷制品抗菌性能 (允浩载愿苑—圆田圆)	圆原苑
附录 圆 抗菌塑料抗菌性能试验方法和抗菌效果 (员月载圆缘员—圆田圆)	圆缘猿
附录 猿 织物抗菌性能试验方法 (云在载园园员—怨圆)	圆原源
附录 源 中国抗菌材料及制品行业协会 (愧粤) 简介	圆园
附录 缘 中国抗菌功能产品标志	圆源
附录 远 日本抗菌制品的标志	圆远
摇	

总论

国内外研究开发现状

抗菌剂的使用自古就有，早在四千年前，古埃及就开始利用特殊草药对尸体进行抗菌防腐处理。两千年前使用亚麻作为抗菌防腐剂，使木乃伊保存到现在。第二次世界大战中，德国军队采用含季铵盐的抗菌材料处理军服后，大大降低了受伤后的二次感染率，同时在军马饲料中加入银抗菌材料，防止军马的感染。在我国，抗菌材料的起源则可追溯到古人用的银或铜容器，用这种容器中留存的水不易腐臭。

20世纪开始，各种抗菌材料包括无机系列、金属元素、氧化物和多种化合物类型的抗菌剂，广泛应用于衣、食、住等方面以控制有害微生物，自20世纪80年代出现光催化氧化抗菌防臭技术后，陆续有多种抗菌材料产品如纳米银、银离子等应用于纤维制品、木材、涂料、塑料、薄膜、金属、食品、化妆品、电话、计算机、文具、玩具等人们日常接触的领域。

国外的无机抗菌材料

抗菌材料研制和应用最为发达的是日本。日本在20世纪80年代开始集中研究银系无机抗菌剂及其在各种材料中的应用，很快取得了进展。而20世纪80年代，霍乱流行和食物中毒事件更是大大促进了日本抗菌剂和抗菌材料的研制和应用。1984年品川燃料株式会社首先实现了无机抗菌剂的工业化，1985年锤纺也推出了自己的抗菌剂。直到1989年石家硝子加入到抗菌剂生产厂家的行列前。1985~1989年是日本抗

菌行业发展最快的时期，在这短短的几年中共有 150 多家企业进入了抗菌剂和抗菌材料的生产厂家行列。表 1-1 列出了日本无机抗菌剂的主要生产厂家。

表 1-1 日本无机抗菌剂主要生产厂

工厂名称	商品名称	类型	备注
品川燃料	在来品	摇银沸石	摇年产 1500 吨(1985 年)
东亚合成	晕耀牌	摇银磷酸铝有机无机复合	摇年产规模 1500 吨(1985 年)
锤纺		摇银铝硅酸盐系	
石硝子		摇银玻璃系	
松下电气		摇银络合物[等杂杂的]原	摇主要用于塑料
隅穿		摇银陶瓷系	摇用于陶瓷制品
石原产业	杂系列	摇杂系列光催化剂	摇用于抗菌净化

1985 年日本无机抗菌剂的市场为 1500 吨，1987 年为 1500~1500 吨，1989 年为 1500 吨，而 1990 年品川燃料株式会社生产能力就达 1500 吨。东亚合成株式会社 1985 年生产了 1500 吨银系纳米抗菌剂。目前品川燃料、锤纺、石硝子及东亚合成等都是世界上规模较大的无机抗菌剂生产企业，年产无机抗菌剂在 1500 吨以上。到 1985 年抗菌制品技术协会成立时参加协会的抗菌剂和抗菌材料制造商和用户多达 150 多家，抗菌剂市场年销售额达到 150 亿~150 亿日元，有机抗菌剂占 40% 以上，无机抗菌剂占 40%，天然抗菌剂小于 10%，而所有抗菌制品的生产总额高达 1500 多亿日元。由于制造商的增加，日本市场上抗菌剂的价格下降为 1500 日元/吨。

十年前，利用各种抗菌素材制成的抗菌制品泛滥，掀起一股毫无秩序的“抗菌大潮”，引起社会各界的强烈批评。之后，业界经历了认真的反省。现在的日本抗菌界遵循“在需要之处使用有效的抗菌制品”的原则，从而使得抗菌业得到稳定发展。日本抗菌剂的用途和制品见表 1-2。

菌、绿脓菌、黄色镰刀球状菌、酵母菌；无机抗菌剂主要用在妇女用卫生纸，日本的市场为每年 100 亿日元。

随着日本抗菌材料研制和生产的发展和普及，各种抗菌制品大量涌入市场。为了规范市场，促进抗菌行业的健康发展，日本于 1987 年成立了“银等无机系列抗菌剂研究会”，成员主要为制造和使用无机系列抗菌剂的厂家。1995 年 12 月，吸收了更多的生产和应用抗菌剂厂家及相关专家学者，日本正式成立了“抗菌制品技术协会”，缘 10 多个企业参加。该协会以保护消费者利益为宗旨，制定了相关的产品标准和测试标准，以保证抗菌制品的使用安全性，1995 年 10 月，由日本通产产业省主办，由有关专家、消费者代表、抗菌相关产业团体代表和抗菌制品技术协会代表共同参与举办了“生活关联新功能制品研讨会”，会议讨论总结了“抗菌制品基准”，并以此为基础，制定了系列抗菌材料行业标准，并设立了 JIS 标识。从 1996 年起，日本开始实施“日本抗菌制品标准 [包括在 JIS 抗菌制品抗菌性能测试方法和抗菌性能判定标准及 JIS 标识制度（实验所认定制度）]”。

欧美在抗菌材料的开发和应用的进程中比日本落后。有资料推测，以 1995 年为准，如果日本抗菌材料用量为 100，则欧洲为 50，美国为 100，而我国仅为 10~20。欧美使用的主要是有机抗菌剂，其中又以使用银离子抗菌剂为主。由于有机抗菌剂相对耐热性能较差，银离子以前只用于 100 等加工温度较低的塑料和其他加工温度不高的材料中，如制备抗菌菜板等。近年来，银离子公司也开始重视银离子在其他塑料中的应用，将银离子更改牌号为银离子，作为在聚合物中使用的专用牌号。目前银离子公司已推出抗菌匀质菜板、抗菌墙纸和地板、抗菌玩具专用塑料及抗菌聚丙烯酸类树脂、乙酰纤维素等材料。银离子公司等公司则已经推出了无机抗菌剂。

源

国外抗菌性能的简易测定方法

活菌数的测定方法，一般用平皿培养法，但不能在当天得到试验结果，需要圆-苑天的时间，而防霉评价需要员个月的时间才能得到试验结果。另外，只有专门检测室和专业人员才能担任测试工作。这样给环境检测和食品饮水等抗菌评价带来了极大的困难和麻烦。为了解决快速检测问题，已提出的新的快速检测法，有如下几种：

- ① 微生物菌体的电阻对比法（见 濶圆节）；
- ② 测定 粵孕量的生物发光法；
- ③ 膜片 甄子测定法；
- ④ 憾酌的含量分析活菌数的方法；
- ⑤ 溶水酸性变化法；
- ⑥ 流体中检测荧光法；
- ⑦ 特定细菌的检测法；
- ⑧ 荧光染色法。

最近松下精工株式会社开发微生物检查设备“月濶濶濶”荧光染色法仪器。其原理为：用两种染色剂 粵和 月；粵能透过细胞膜，可同时染色活菌和死菌；月不能透过细胞膜，只能透过死菌（细胞中有孔洞者为死菌），因此可染色死菌，而不能染色活菌。试剂 粵和 月结合细胞中的 阅粵及 砸粵，被光照射时发出不同波长的荧光。死菌、活菌所激发的荧光波长的差别是判别活菌的依据，最后经过图像处理，用软件计测菌数。

标准菌液的验证结果：把大肠菌、黄色葡萄球菌分别涂在标准平皿上，猿益培养 员噪，培养后的菌种用生理盐水稀释 噪开兑（糟糟益）个菌液，在仪器样品放在过滤网上染色，装好盖子然后进行测试。

另一方面用常用的方法检测，将结果进行对比，相差很小，但对野菜和牛肉的菌数试验对比结果有所差别。

“月濶濶濶”荧光染色法的特点：

① 评价时间短，操作时间为 ~~15分钟~~，可当时看到测试结果；

② 可以评价不易形成菌液的微生物，精度较高。

很多的快速简易测试方法，精度不高，但这一方法能准确测出活菌数量。

本方法可用于食品、医药品、化妆品的检查，以及抗菌剂、防霉剂的评价、抗菌工程的确认、各种器具的检查，排水、空气中的环境检查等。

~~我国~~我国抗菌材料的生产及市场

自 ~~1980~~1980年起，中国建筑材料科学研究院、西北有色金属研究院和昆明贵金属研究所等单位开始从事无机抗菌剂的研究与开发，西北工业大学、西北化工学院、广东石油化工研究院等单位开展了有机抗菌防霉材料的研究；中国纺织大学、天津大学研究抗菌纤维。后来，清华大学、中国科学院化学所、化工冶金研究所也进行了抗菌塑料方面的研究与开发。

近年来，中国科学院化学研究所工程塑料国家工程研究中心和海尔集团联合共同推出了系列抗菌材料，并在海尔集团的系列家电中得到了应用，促进了抗菌塑料的应用和我国抗菌材料行业的发展应用。

近几年我国抗菌材料的研究开发和应用推广发展很快，而且得到了科技界和企业部门的普遍重视。现在，一大批企业和大专院校、科研机构密切合作，使无机抗菌剂、复合抗菌剂及抗菌材料的应用开发和产业化等得到了飞速发展。

目前我国从事抗菌材料研究开发和生产的企业有：河北保定双灵、海尔科化、江苏泰兴、浙江舟山明日、西安旺康、上海维来、广州擎天、鞍山裕源、桂林洋博；科研性单位如：中国建筑材料科学研究院、华东理工大学、西北工业大学、北京工业大学、天津大学、云南大学、青岛科技大学、武汉理工大学等。

远

据不完全统计，目前我国抗菌材料研发单位有 100 多家，抗菌材料和制品的生产商社有 100 多家，1995 年全国塑料抗菌剂产量为 100 吨，销售额 100 万元，抗菌制品产值 100 亿元；1996 年抗菌剂产量达到 100 吨，已形成了一个产业，预计 1997 年将发展到 100 吨的生产规模，抗菌制品产值达 100 亿元。

随着我国抗菌材料产业的迅速发展，我国抗菌材料行业正朝着有序的方向发展，近几年来制定了一系列的行业标准及国家标准，如：抗菌陶瓷、抗菌塑料、抗菌纤维、抗菌冰箱等，为抗菌材料行业的发展提供了条件。

在 1996 年中国首届抗菌制品（材料）国际展览会和第二届中国抗菌材料产业发展大会上，中国抗菌材料和抗菌制品行业协会宣告成立，抗菌制品的标识认证工作也开始着手进行，为抗菌行业的自我管理和发展作出了贡献。

1.1 抗菌材料的必要性

材料科学、功能材料的分类一直到生物材料分类中都看不到抗菌材料这一门学科，也不易找到这方面的专著。这门学科是一个交叉学科，也是一个正在形成中的产业。

抗菌材料的必要性，可从以下几个方面说明。

(1) 由于环境的恶化、地球变暖和大气污染，促使细菌繁殖，各种传染病增加，1996 年“非典”期间 100 多种病毒的流行一度引起了全世界的恐慌。因此，要迫切解决高效的抗菌材料问题。

(2) 这些细菌和病毒生存在空气、水与固体材料表面繁殖，几小时内繁殖速度高达 10 亿倍。如公交车的定期防疫消毒，虽然在一些城市公交车上见有“此车已消毒，每天消毒”的告示，但由于所用消毒技术仍属传统一次性技术（即用常规化学消毒剂喷洒），所消毒的结果和时效期，只能保证第一名乘客可以享有安全卫生的条件，而第二名以后的乘客将

苑

仍处在二次污染或等于没有消毒的公共环境中。如此“此车已消毒，请放心使用”的愿望，从消毒技术条件和最终结果看，确实还不能达到抗菌消毒的目的。同例，航空旅行已成为国际旅行的主要方式，但在实现快捷方便地运载游客的同时，也缩短了病原体（致病菌）在不同国家与地区之间传播的时空距离。但至今客机的防疫消毒同样受到现有技术的限制。因此，民航客机的防疫消毒始终是国际社会所关注和担忧的卫生难题。再如一张流通纸币每天有 ~~五~~ ^五 万人次使用，那么就意味着该纸币可能被细菌污染 ~~五~~ ^五 万次，且细菌污染量和繁殖量同时在增加，但我们无法做到，纸币每使用或污染一次，即进行一次消毒。虽然普通化学或物理消毒技术能够达到消毒的目的，但它们的作用只能是一次性的，消毒后的物体表面容易形成二次污染。因此特别需要研究各种不同用途的抗菌剂。

（獠）健康人的皮肤是可以抗菌的，有抵抗力，但是，小孩、病人、老人、疲惫的人对各种病毒、细菌的抵抗力较弱。对各种疾病都应以预防为着眼点，以促进健康为目的。所以，我们有理由相信，各行业的抗菌制品将随着人们生活水平的提高和健康意识的增强而备受青睐，大力开发各种抗菌制品，将是今后促进健康发展的必然趋势。

因此，要解决人接触的所有部位，即空气、水、衣物、家具、生活用品、建筑材料表面等的细菌污染问题，用抗菌剂措施是必要的。

菌 名词及定义

主要根据中华人民共和国卫生部制定的消毒规范等文件中选用的抗菌材料术语。

抗菌（~~杀~~ ^杀）采用化学或物理方法杀灭细菌或妨碍细菌生长繁殖及其活性的过程，抗菌一般习惯上包括灭菌、

愿