

# 国内外抗菌剂的发展及其在 PP 中的应用

李 涛

(中国石化扬子石化股份公司研究院, 江苏 南京 210048)

摘要: 介绍了抗菌剂的种类、特性及国内外最新发展状况及抗菌剂在 PP 中的应用研究, 并对抗菌剂的发展提出了建议。

关键词: 抗菌剂; 抗菌塑料; 聚丙烯; 发展

中图分类号: TQ325.1<sup>+</sup>4

文献标识码: A

文章编号: 1005-5770(2003)010-0005-04

细菌等致病性微生物是人类健康的主要杀手之一, 各种塑料制品表面污染和滋生的细菌, 会对使用和接触它们的人们的健康构成一定的威胁。在 PP 等合成树脂中添加抗菌剂, 可以将玷污在塑料上的细菌在一定时间内杀死或抑制其繁殖, 保持自身清洁状态, 减少因使用塑料制品而发生的人与人、人与物、物与物之间的细菌交叉污染。抗菌塑料制品在国外已广泛应用, 随着我国人民生活水平的提高, 健康消费意识逐渐深入人心, 应用抗菌性 PP、PE 等塑料制品的市场前景广阔。

## 1 抗菌剂的种类及特性

### 1.1 有机抗菌剂

有机抗菌剂包括天然和合成两大系列。天然抗菌剂主要是从动植物中提炼精制而成的<sup>[1]</sup>, 例如山萘、孟宗竹、薄荷、柠檬叶等的提取物, 蟹和虾中提炼的壳聚糖等。壳聚糖是一种带正电荷的单体物质, 具有良好的生物活性, 与生物体能亲和相容; 可对多种菌类表现出抗菌性。以天然原材料作为抗菌剂, 受到安全性和加工条件的制约, 还不能实现大规模市场化, 目前在合成树脂中很少使用。

合成类有机抗菌剂已达 500 种, 但常用的仅几十种。主要品种有: 季胺盐类、双胍类、醇类、酚类、有机金属类、吡啶类、咪唑类、噻吩类等。有机抗菌剂是通过化学反应破坏细胞膜, 使蛋白质变性、代谢受阻, 从而起到杀菌、防腐及防霉等作用。有机抗菌剂除使用的安全性较差外, 还存在耐热性差、易水解、使用寿命短等问题。因此, 对有机抗菌剂的开发, 应全面考虑抗菌剂的抗菌能力、与材料的相容性、药效持续性、化学品及热的稳定性和耐紫外线稳定性等因素。

### 1.2 无机抗菌剂

无机抗菌剂是通过物理吸附、离子交换等方法, 将银、铜、锌等金属或金属离子负载于沸石、硅胶、二氧化钛、磷酸铝等多孔材料的表面得到的。无机抗菌剂根据载体不同可分为硅酸盐系、磷酸盐系、氧化物系和其它(如活性炭、络合物等)。根据抗菌剂的有效成分不同可分为银系(含 Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 等金属离子)和钛系(具有光催化作用的 TiO<sub>2</sub> 等)抗菌剂。载银硅酸盐系抗菌剂主要用于低温加工的纤维、塑料等产品, 载银磷酸盐系抗菌剂和氧化物光触媒抗菌剂主要用于高温加工的陶瓷产品。无机系抗菌剂的优点是具有安全性、耐热性、耐久性; 不足之处是价格较高和抗菌的迟效性, 不能象有机系抗菌剂那样能迅速杀死细菌。另外银离子易生成氧化银或经光催化还原成金属银, 故存在使制品变色的缺憾。表 1 是这三类抗菌剂的性能对比。

表 1 三类抗菌剂性能比较

Tab 1 Property comparison of 3 kinds of antibacterial agents

抗菌剂类型	优 点	缺 点
有机天然类	安全性高	寿命较短、耐热性差
有机合成类	杀菌速度快、抗菌范围广	安全性差、易水解、使用寿命较短、易产生微生物耐药性
无机类	安全性高、耐热性好、持续性好、有效期长、抗菌范围广	易变色、价格较高

除单独使用无机系抗菌剂或有机系抗菌剂外, 无机-有机复合抗菌剂也开始应用。复合抗菌剂结合了二者的优点, 既具有有机系的即效性、持续性, 又具有无机系抗菌剂的安全性和耐变色性, 因而, 是抗菌剂未来发展的一个方向<sup>[2]</sup>。

## 2 抗菌剂的发展现状

### 2.1 国外抗菌剂的发展现状<sup>[3-9]</sup>

国际上抗菌剂的发展始于 20 世纪 80 年代, 代表

\* 作者简介: 李涛, 男, 工程师。主要从事科研开发、信息调研等工作, 已发表论文数篇。yphc@yahoo.com.cn

性的国家为日本；美国和德国发展也较快。在日本，抗菌剂的应用起初主要集中在日用品和家电制品，近年来迅速扩展到建筑材料、陶瓷、纤维制品，人们日常接触的物品大部分为抗菌制品。

日本是研制抗菌剂最早的国家，现有多家国际有名的生产公司。1983年由品川燃料（现为Sinanen）首先推出负载银等金属离子的沸石类无机抗菌剂，商品名Zeomic。1984年后锤纺也推出抗菌剂，直到1990年石冢硝子加入该行业为止，日本抗菌塑料制品一直由前两家公司提供抗菌剂。目前，石冢硝子、品川燃料、东亚合成、锤纺和松下等几大制造商的抗菌剂市场占有率为整个日本市场的80%以上。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，其英文名为：ION-PURE。WA291按其成分分为两大类， $B_2O_3$ 系列和 $P_2O_5$ 系列。WA291为无色透明粉末或白色粉末，粒径 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ ，耐温 $500^\circ\text{C}$ ，抗菌作用的物质为 $Ag_2O$ 。WA291与PP、PE等混合后注塑，可制成抗菌纤维制品、片材、板材和抗菌膜。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，属银系无机亚微米颗粒，其系列产品有AG300、AG330、AGZ300等。松下产品为AmtekurinZ，以载银氧化锌为主要成分。

美国ARP（Allied Resinous Products）公司开发的抗菌剂Bacticlean是一种有机抗菌剂，能在 $277^\circ\text{C}$ 的加工温度下与大多数塑料进行掺混。用Bacticlean制成的制品，可用于防止很大范围内的革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌及真菌和酵母的生长。Bacticlean抗菌剂可通过迁移作用到达塑料制品的表面，形成抗菌的保护层，从而在聚合物表面起到抗菌作用。在正常使用中，表面层被清洗后，Bacticlean会再迁移到表面，以达到平衡状态。

美国杜邦公司推出了一种新的粉末型抗菌剂AMPs，商标为MicroFree，能满足纤维、塑料、化妆品和薄膜制品的抗菌需要。AMPs不同于有机添加剂和简单的表面处理，是无机原料，可以直接配到各种体系中，并提供长期的抗菌活性。AMPs利用一种独特的核-壳结构，使核微粒被一层特别的抗菌涂层包裹着，用于抑制微生物的繁殖。这种粉剂可运用于需要长期抗菌保护的涂料、聚合物及织物中。核微粒有效地增加了活性组分的表面积，从而减少了抗菌剂的用量。这不仅对环境有利，而且更经济。而较低的抗菌剂用量也降低了挤菌剂对色泽和不透明的影响。

美国Sange group生产的APACIAER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

$Ag_xCa_{10-x}(PO_4)_6(OH)_2$ ，是粒径在 $0.5 \sim 1.8 \mu\text{m}$ 、密度 $3 \text{ g/cm}^3$ 的白色粉末，Ag质量分数 $2\% \sim 3\%$ 。这种抗菌剂不溶于水、不挥发、无毒、耐高温。与其它无机载银抗菌剂相比，它的耐热性很好；所以，与合成纤维、合成树脂、陶瓷等混合加热成型时，制品不变质、不发黄、耐热性高达 $1200^\circ\text{C}$ ，这是其它抗菌剂难以比拟的。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。

瑞士汽巴精细化学品公司最近推出了一种适合于食品包装用的银系无机抗菌剂，特别适合于透明制品，该产品的名称为Ciba Igaguard B5000，已获美国食品和药物管理局（FDA）的批准，可与食品直接接触。这种新型无机抗菌剂还满足美国环境保护局（EPA）的联邦杀虫剂、杀菌剂和杀鼠剂法规（FIFRA）的要求，可用于各种聚合物制品。如塑料薄膜、塑料片材和板材、注塑制品、涂层和复合制品、各种用途的粘接剂和密封剂，也可用于衣服、家用和工业用防护布等各种纺织品。在有机抗菌剂方面，该公司还推出了用于LDPE、HDPE、PP、PVC等塑料制品表面抗藻的抗藻剂。

## 2.2 国内抗菌剂的发展现状

目前，我国抗菌材料研发单位已逾20家，国内生产厂商和国外产品代理商超过20家，在抗菌剂的制备和应用方面发展势头很好，尤其在解决银系抗菌剂的颜色稳定方面取得了显著成果。中国科学院化学研究所工程塑料国家工程中心采用离子交换、吸附、包裹、提纯、分散的综合方法，研制出了高效低毒，具有广谱抗菌性并适合于塑料加工的新型抗菌剂；该抗菌剂能够经受塑料加工过程中的高温高剪切条件，解决了国际上一直没有解决的色变问题。目前，工程中心已研制出无机复合抗菌防霉剂KHFS-Z50、注塑级抗菌母料KHFS-Z25、挤出级抗菌母料KHFS-Z25E、透明抗菌母料KHDS-25TA、KHAS-AF40抗菌母料、KHFS-AG系列抗菌母料。

成都交大晶宇科技公司依托西南交通大学高分子材料研究所和四川省低维复合材料工程技术研究中心，在国内率先研制成了氧化锌晶须/纳米复合抗菌剂；该抗菌剂不仅具有高效广谱的抗菌效果，而且具有高温加工不变色的优点。并研发出了AT系列抗菌塑料母粒。该抗菌剂对塑料薄膜等制品的颜色和透明度均无任何影响，耐温性可达 $250^\circ\text{C}$ 以上。

中科院江苏泰兴纳米材料厂研发了以磷酸复盐为载体的银系无机抗菌剂，商品名为HN-300。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。

北京赛特瑞科技发展有限公司与中国科学院和中国纺织科学研究院合作,研发了纳米层状银系无机抗菌复合功能母粒。母粒在成品中的相容性、分散性良好、添加量少。采用该种母粒共混纺丝的纤维耐洗涤、耐光照、耐高温、可染性、可纺性好,广谱抗菌、抗菌持久。抗菌母粒的粉体添加量为 20%、15%、10% 等不同比例,品种有:塑料母粒及纺丝母粒两大类,如:PP、PE、PS、ABS、涤纶、锦纶、丙纶等。

华东理工大学材料工程学院也推出了自主研发的抗菌剂 FUMAT 系列产品,以及系列抗菌母料。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;具有广谱抗菌性、耐光照不变色、安全无毒,适合于塑料、纤维、涂料等领域。

广州 NCM 公司研究出无机抗菌剂 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、化学稳定性及与塑料、纤维的相容性。

石家庄神威包装有限公司采用分子组装抗菌技术,试制成功国内第一批可用于食品、化妆品、药品等多种包装领域的抗菌塑料瓶。分子组装抗菌技术属于第三代的抗菌技术,可避免重金属污染、耐热性差、药效持续时间短等弊端;具有高效广谱、安全无毒、效果持久、成本低等特点。

### 3 抗菌剂在 PP 中的应用

抗菌塑料的抗菌性应当具有高效、广谱、持续性等特点,且无毒、无异味,对环境无影响。抗菌剂还应当与各种塑料配合性好,不与塑料中各种助剂发生化学反应,不受光和热的变色作用。抗菌塑料的加工方法一般是将抗菌粉体或抗菌母料与树脂混炼,在加工成型条件下制成各种制品。

国外在抗菌塑料的开发应用方面比较活跃,美国、日本、英国等国已大量使用抗菌性 PP、PE、PVC、ABS、PS 等生产冰箱、洗衣机、饮水机、洗碗机、卫生洁具、水管、玩具、电脑键盘、各类遥控器、食品器皿和医用卫生材料等,日本洗衣机洗涤桶用抗菌性 PP 制造的占 70%~80%。国内 1998 年海尔集团试制成功并上市带有抗菌功能的空调、波轮洗衣机、冷柜、冰箱、电话等,采用的抗菌剂是复合型无机抗菌剂。

聚丙烯管材目前得到了广泛应用,但存在一个致命的缺陷,即管材易滋生真菌,由于聚丙烯是一种有

机高分子材料,容易被微生物侵蚀,因此在使用一段时间后表面就会产生一层滑腻物;实际上是生长了真菌,且管道一旦安装便难以清理。华东理工大学的郑安呐等采用分子组装抗菌化新技术<sup>[10]</sup>,将经过优选的有机抗菌功能团组装到聚丙烯基体树脂的分子链上得到抗菌母粒;由于抗菌功能团是以化学键接到树脂上的,因此克服了普通有机抗菌剂不耐热、与 PP 基体相容性差、不耐浸泡洗涤的缺点。研究发现抗菌母粒在体系中可起到成核剂的作用,提高了结晶温度,加快了材料的结晶速率,在一定程度上改善了材料的力学性能;当抗菌官能团组装量在 0.5% 以上时,材料即具有优良的抗菌作用,对革兰氏阴性、阳性菌以及真菌、霉菌均有很强的抑制效果,且耐久性优良,其抗菌性能优于进口无机银系抗菌母粒,具有极为优秀的使用安全性。

无机抗菌剂为粉末状,粒径小到几微米。近年来,随着纳米技术的广泛研究,纳米级抗菌剂也逐渐研究生产出来。纳米多功能塑料不仅具有抗菌功能,而且有抗老化、增韧和增强作用。纳米级抗菌剂是在纳米级粉体的基础上包覆抗菌物质而制成的。首先采用液相合成或气相合成法制成锐钛型无机纳米级粉体,然后利用纳米级材料表面的吸附效应将抗菌物质如  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等进行吸附和离子交换,制得纳米级抗菌粉体。北京化工大学材料科学与工程学院徐瑞芬等采用锐钛矿型纳米二氧化钛<sup>[11]</sup>,经表面包覆处理,呈现较好的分散性,与 PP、PE 树脂等高分子材料有较好的相容性,将其制备成抗菌塑料,具备长效广谱的抗菌效果。

成都正光科技股份有限公司与中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室、四川大学合作<sup>[12]</sup>,以纳米蒙脱土、纳米无机杀菌剂和聚丙烯为主要原料,用插层复合技术制备成纳米抗菌聚丙烯管材专用料,各项技术性能指标全面超过进口 PP-R 管材专用料,抗菌率达 100%。

山东省化学纤维研究所马晓光等将 PP、纳米陶瓷粒子、复合无机系抗菌剂混合造粒制得抗菌母粒<sup>[13]</sup>,然后将抗菌母粒与聚丙烯切片共混熔融纺丝,得到纳米复合抗菌丙纶。该抗菌剂体系对人体无害,耐高温,可纺性良好,经数十次洗涤后,抗菌效果不下降,仍可保持 90% 以上的抗菌率,纤维特性与常规纤维相当。

辽宁大学的吕通键等将混合型(双组分)无机抗菌沸石与 PP 复合,制了 MnJZB 型抗菌母粒<sup>[14]</sup>,并与 PP 等塑料复合,并对其材料的抗菌性能进行了研究,

发现抗菌母粒 MnJZB 的加入量为 10% 左右时, 抗菌塑料 MnJZB-PP 的抑菌率在 5.0 h 即可达到 70% ~ 80%, 对于长期放置的物品或容器, 有足够的时间使抑菌率达到 100%, 并抑制各种细菌的繁殖。

华南理工大学研究了含吡啶盐基团的改性 PP 非织造布的抗菌机理<sup>[5]</sup>, 发现改性 PP 非织造布对大肠杆菌的滤除作用, 主要是其表面的吡啶盐功能基团与大肠杆菌之间的静电相互作用的结果; 活性检测结果显示, 这种粘附作用是一种生态捕捉作用。

天津大学化工学院的迟广俊等以沉淀二氧化硅为载体<sup>[6]</sup>, 吸附硝酸银后, 在 500 °C 下灼烧, 制备了具有抗菌功能的载银沉淀二氧化硅抗菌剂。测试结果表明, 沉淀二氧化硅的载银量在 7% 以上时, 所制备的抗菌剂对绿脓杆菌、大肠杆菌和枯草杆菌的杀菌率达到 100%, 具有优异的抗菌性能, 可用于 PP、PE 等抗菌塑料、抗菌食品包装、抗菌卫生纸和抗菌纺织制品等领域。

#### 4 结束语

随着人们生活水平的提高和科研技术的发展, 抗菌材料会越来越受到人们的青睐, 应用范围也会越来越广泛。未来 5 ~ 6 年内, 中国抗菌材料的市场将会出现一个高峰。抗菌剂在纤维、塑料等方面的应用技术将会更加成熟, 抗菌材料也将在家电、厨房用品、日用品化学建材、公共设施等领域得到广泛的应用。

分子组装抗菌化技术、纳米抗菌技术、无机/有

机复合抗菌是未来几年抗菌剂的发展方向, 尤其是分子组装抗菌化技术的研究具有重大意义, 对环境保护也将起到积极的作用。

#### 参 考 文 献

- 1 李梅, 王庆瑞. 化工新型材料, 1998, (5): 8
- 2 吉向飞, 李玉平, 杨柳青等. 太原理工大学学报, 2003, 34 (1): 11
- 3 黄汉生. 现代化工, 1997, (11): 40
- 4 李毕忠. 化工新型材料, 2000, 28 (6): 8
- 5 赵崇立. 化工新型材料, 1999, 27 (8): 35
- 6 Konagaya S, Ohashi H, Hamano A, et al. USP, 6013275, 2000
- 7 Miyata S. USP, 5344636, 1994
- 8 Magdalena Z, Brown J R. USP, 5866369, 1999
- 9 Magdalena Z, Brown J R. USP, 6558919, 2003
- 10 郑安呐, 管涌, 周强等. 中国给水排水, 2002, 18 (7): 6
- 11 徐瑞芬, 许秀艳, 付国柱. 塑料, 2002, 31 (3): 26
- 12 吴廷禄, 刘忠仁, 漆宗能等. 化学建材, 2002, (1): 12
- 13 马晓光, 崔河. 合成纤维工业, 2002, 25 (1): 4
- 14 吕通键, 高敬群, 张向东等. 辽宁化工, 1999, 28 (4): 232
- 15 谭绍早, 李光吉, 沈家瑞等. 华南理工大学学报 (自然科学版), 2000, 28 (9): 62
- 16 迟广俊, 姚素薇, 张卫国等. 天津大学学报, 2002, 35 (2): 247

(本文于 2003-06-23 收到)

### Development of Antibacterial Agent at Home and Abroad and Its Application in PP

LI Tao

(Research Institute of SINOPEC Yangzi Petrochemical Co., Nanjing 210048, China)

**Abstract:** The types, characteristics and development at home and abroad of antibacterial agent, as well as its applied research in PP, are introduced. Suggestions on the development of antibacterial agent are also presented in this paper.

**Keywords:** Antibacterial Agent; Antibacterial Plastics; PP; Development

#### 2004 年《江苏化工》杂志征订启事

《江苏化工》是由江苏省化工信息中心主办的综合性化工科技期刊, 国内外公开发行。紧密结合江苏化工产业发展的需要, 着重报道石油化工和精细化工领域国内外最新科技和市场动态, 反映重点行业现状和发展趋势, 介绍化工新领域国内外技术进展、宣传推广新产品开发和环保技术成果, 跟踪热点产品产需状况和市场行情。《江苏化工》为双月刊, 大 16 开 64 页, 全年订价 48 元, 邮发代号 28-126。地址: 南京市北京西路 17 号, 邮编: 210024 联系电话: (025) 3306742 传真: (025) 3308293 E-mail: jshg@ms.sti.js.cn

#### 2004 年《聚氯乙烯》杂志征订启事

《聚氯乙烯》是国家新闻出版署批准出版的专业技术性刊物。栏目有综述、科研与生产、材料与性能、加工与应用、机械与模具、助剂、设备与仪表、分析与测试、环保与安全、三废处理与综合利用、防腐与节能、来稿摘登、国内外简讯等。双月刊, 大 16 开, 64 页, 单月 25 日出版, 邮发代号 8-235, 单价 10 元/本, 全年价 60 元 (含邮资)。也可直接与本刊发行部联系。电话: 0429-8229040, 2700147 传真: 0429-2700147 E-mail: jnci@mail.hldpht.ln.cn 邮编: 125001, 地址: 辽宁省葫芦岛市锦西化工研究院《聚氯乙烯》编辑部