

文章编号: 1003-7837(2004)02-0108-03

## 超细 Ag 系无机抗菌剂的制备及性能分析

程华月, 郑爱勤, 王继民, 刘联邦, 吴 昊

(广州有色金属研究院化工冶金研究室, 广东 广州 510651)

摘 要: 采用水热法及离子交换工艺, 研制出多种抗菌广谱、高效、持久、安全的超细 Ag 系无机抗菌剂; 以少量 Cu 取代 Ag 的方法, 可增强 Ag 系抗菌剂的防霉功能。

关键词: 银; 铜; 抗菌; 防霉; 水热法; 离子交换

中图分类号: TF832 文献标识码: A

抗菌材料是一种具有抑菌和杀菌性能的新型功能材料, 通常是在普通材料中添加或复合一种或几种特定的抗菌成分(抗菌剂)而制得, 如抗菌塑料、抗菌陶瓷、抗菌纤维、抗菌涂料等。与普通材料相比, 抗菌材料具有抗菌性能, 其制品有卫生自洁保健功能, 这对改善人类生存居住环境、减少疾病、保护健康具有重大而深远的意义。

抗菌材料的核心成分是抗菌剂, 它是一类具有抑菌和杀菌性能的新型助剂, 有天然类、有机类、无机类和复合类之分。早期使用的抗菌剂以天然类和有机类为主, 这类抗菌剂均存在抗菌广谱性、持久性、耐高温耐耐药性能差等不足。进入 20 世纪 80 年代后, 以日本为代表的部分发达国家开始大力发展无机抗菌剂和抗菌材料, 并将研究成果广泛应用于家电、橱卫、日化、通讯、纺织、机械、建材、食品包装等行业, 使抗菌材料进入了一个高速发展的阶段。在激烈的竞争中, 无机抗菌剂显示出其优越性和更广阔的发展、应用前景, 并代表着近年来及今后的研究方向。就安全性和抗菌效果而言, 无机银系抗菌剂及银系复合抗菌剂更具长效、高效、广谱、安全等优势, 也是近年来国内外生产、研究、开发的重点。因此, 研制具有一定粒度要求, 抗菌高效、广谱、持久、安全的无机 Ag 系抗菌剂具有重大的现实意义。

### 1 抗菌机理及其制备方法

无机银系抗菌剂的抗菌机理有两种解释<sup>[1~3]</sup>: 其一为 Ag<sup>+</sup> 缓释接触抗菌。在使用过程中抗菌剂缓慢释放出 Ag<sup>+</sup>, 当其与带负电荷的细菌、霉菌等微生物接触后, 在库伦引力的作用下相互吸附, 并能有效地击穿微生物的细胞壁、破坏细菌的细胞膜或细胞原生质活性酶的活性, 使其无法分裂、繁殖, 直至死亡, 从而达到抗菌的效果。而 Ag<sup>+</sup> 本身并未消耗, 仍然存在, 可继续抑杀新的菌类, 从而达到持久抗菌的效果。其二是光触媒催化抗菌。如同光催化陶瓷半导体反应, 在光的作用下, 氧化态的 Ag<sup>+</sup> 能起到催化活性中心的作用, 激活空气或水中的氧, 产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )及活性氧离子( $\text{O}_2^-$ ), 它们具有很强的氧化还原能力, 可在较短的时间内破坏微生物细胞的繁殖能力, 从而抑制或杀灭细菌。由于 Ag<sup>+</sup> 起催化活性中心的作用, 本身未被消耗, 有光照就能不断抑杀细菌, 故能达到高效、持久、广谱的抗菌作用。制备无机银系抗菌剂的方法有如下几种<sup>[4]</sup>:

(1) 在无机材料上以物理吸附的方式载带银盐或在其表面还原生成一层金属银涂层。这是早期使用的方法, 产品质量差, 已淘汰。

(2) 通过混合、烧结或熔融的方法制备含有 Ag<sup>+</sup>

的抗菌材料.这种方法多用于抗菌陶瓷特别是釉料的制备及抗菌玻璃的生产.

(3)通过化学结合的方式将抗菌成分固定到载体上.一些磷酸钙、碳酸钙系银离子抗菌材料就是采用该法制备的.

(4)通过离子交换反应或晶体结构内嵌将银离子固定到载体材料上.这是目前最常用的制备方法.根据所用载体材料的不同又分以下 3 种 (1)载体为无机矿物原料,如沸石、蒙脱土、膨润土等,通过离子交换将  $Ag^+$  引入其层间制得.但这种产品存在层间  $Ag^+$  结合力弱,易游离出来并被还原,使制品的抗菌力下降、持久性变差、变色及高温易分解等.(2)载体为合成的多孔材料,如硅胶类,利用其多微孔结构的吸附特性或离子交换将  $Ag^+$  或银的络合离子固定.为减少银的溶出,通常需进行表面处理以形成一层硅质保护层.(3)载体为合成的离子交换材料,如磷酸盐、硅酸盐、羟基磷灰石、可溶性玻璃等,通常需先合成载体材料,再进行离子交换载银.用这种方法制备的产品的质量高、粒度细,载银量易控制.这也是本研究所采用的方法.

## 2 试 验

### 2.1 原 料

$ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ (工业级),  $H_3PO_4$  或可溶性磷酸二氢盐(工业级),草酸(工业级),  $NaOH$ (工业级),  $AgNO_3$ (自制),  $Cu(NO_3)_2$ (化学纯),偏钛酸(工业级),

$H_2SO_4$ (工业级),氨水(工业级),沸石粉(本单位合成)表面活性剂等.

### 2.2 方法及工艺

试验分两步进行 (1)将原料按照一定的比例配成溶液,通过调 pH、控制一定的温度及反应时间等条件,采用水热法合成可离子交换的超细载体.(2)将所得载体与  $AgNO_3$ 、 $Cu(NO_3)_2$  溶液进行载 Ag 或载 Ag-Cu 反应,经后处理即得所需产品.制备工艺流程如下:配料→水热反应→水洗分离→脱水处理→煅烧→气流粉碎分级→超细载体→离子交换载 Ag 或载 Ag-Cu→水洗分离→脱水→煅烧→气流粉碎分级→超细 Ag 系抗菌剂.

### 2.3 分析与检测

抗菌剂的化学成分由广州有色金属研究院分析测试中心分析,晶型、粒度及粒度分布由中科院广州化学研究所和广州有色金属研究院粉末冶金工程中心检测,抗菌性能由广州微生物研究所检测鉴定,毒性及安全性能由广州市疾病预防控制中心测试鉴定,其它如 pH、白度等自行分析测试.

## 3 结果和讨论

试验中利用不同原料制备出多种超细 Ag 系(包括 Ag-Cu 型)无机抗菌剂.其理化性能分析检测结果列于表 1,具有代表性的部分菌种抗菌性能分析的结果列于表 2.

表 1 试制样品的理化性能

Table 1 Physical and chemical properties of samples

抗菌剂名称	外观	白度 /%	晶型	pH	含 Ag /%	含 Cu /%	粒度/ $\mu m$		耐高温 / $^{\circ}C$
							D <sub>50</sub>	D <sub>99</sub>	
载 Ag 磷酸锆	白色粉末	> 95	立方体	中性	3.2	-	0.70	< 1.50	1350
载 Ag-Cu 磷酸锆	淡蓝色粉末	> 85	立方体	中性	2.88	0.68	0.70	< 1.50	1350
载 Ag 磷酸钛	白色粉末	> 95	-	中性	3.18	-	0.75	< 1.50	1350
载 Ag-Cu 磷酸钛	淡蓝色粉末	> 85	-	中性	3.07	0.53	0.75	< 1.80	1350
载 Ag 沸石	白色粉末	> 90	-	中性偏碱	3.24	-	0.96	< 2.00	800
载 Ag-Cu 沸石	淡蓝色粉末	> 80	-	中性偏碱	3.02	0.32	0.93	< 2.20	800

由表 1 可知,所制样品的粒度细、分布范围窄,色泽浅、白度高,pH 为中性或近中性,耐高温耐化学性能优良,尤其是磷酸复盐型具有超强的耐高温性能(可达 1350 $^{\circ}C$ ).此外,产品具有安全性能高,抗菌广谱、高效、持久等特征,如表 2 所列,载 Ag 磷酸锆抗菌剂对常见的大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、绿脓杆菌、枯草芽孢杆菌黑色变种、白假丝酵母的最低

抑菌浓度分别为 100,100,150,100,250 mg/kg,达到国内外较高水平.与沸石型抗菌剂相比,磷酸复盐型抗菌剂 pH 为中性,粒度更细且分布范围更窄,耐高温性能更强,抗菌效果也更优,应用面也更广.但沸石型抗菌剂的成本低,这对于目前无机抗菌剂市场价格普遍偏高来说是一大经济优势.

在安全性能方面,由于经费有限,只对载 Ag 磷

酸锆抗菌剂和载 Ag 磷酸钛抗菌剂进行了测试.急性经口中毒半数小鼠致死量均为  $LD_{50} > 5000 \text{ mg/kg}$ , 比食盐 ( $LD_{50} > 4000 \text{ mg/kg}$ ) 的安全性能还高. 对皮

肤、眼均无刺激,不敏感.基因突变呈阴性.说明本产品的安全性能高,属无毒产品.

表 2 样品抗菌性能 (MIC 值) 的检测结果

Table 2 Results for antibacterial property (MIC value) of samples

单位:  $\text{mg/kg}$

	大肠杆菌 ATCC25922	金黄色葡萄球菌 ATCC6538	绿脓杆菌 ATCC9027	枯草芽孢杆菌黑色变种 ATCC9372	白假丝酵母 ATCC10231	黑曲霉 ATCC16404
载 Ag 磷酸锆	100	100	150	100	250	1000
载 Ag - Cu 磷酸锆	125	125	-	150	-	500
载 Ag 磷酸钛	100	125	-	-	-	-
载 Ag - Cu 磷酸钛	-	150	-	-	-	-
载 Ag 沸石	-	150	-	-	-	-
载 Ag - Cu 沸石	-	150	-	-	-	-

Ag 系无机抗菌剂的安全性能高,抗菌效果好,但防霉性能较差,如载 Ag 磷酸锆抗菌剂对黑曲霉的最低抑菌浓度达  $1000 \text{ mg/kg}$ . 为此,在研究中以少量 Cu 取代 Ag,制备出系列 Ag - Cu 系无机抗菌剂.虽然 Ag - Cu 系的抗菌性能稍有降低(表 2),但防霉性能获得了较大的提高(MIC 值从  $1000 \text{ mg/kg}$  降到  $500 \text{ mg/kg}$ ) 这为研制抗菌防霉剂提供了一定的依据.以少量 Cu 取代 Ag 还可降低成本,增强产品的竞争力.

经本工艺制备的多种产品可直接添加于塑料、橡胶、陶瓷釉料、涂料、纤维及纸制品或材料中,具有广阔的发展和应用前景.

## 4 结 论

(1) 与沸石型抗菌剂相比,磷酸复盐型抗菌剂 pH 为中性,粒度更细且分布范围更窄,耐高温性能更强,抗菌效果也更优,应用面也更广.但沸石型抗菌剂的成本低.

(2) 以少量 Cu 取代 Ag,不仅可降低成本,还可增强无机 Ag 系抗菌剂的防霉性能.

(3) 超细 Ag 系无机抗菌剂具有粒度细、分布范围窄、色泽浅、白度高, pH 为中性或近中性,耐高温耐候耐化学品性能优良,安全性能高,抗菌广谱、高效、持久等特征,可直接添加于塑料、橡胶、陶瓷釉料、涂料、纤维及纸制品或材料中,具有广阔的发展和应用前景.

### 参考文献:

- [1] 田树霖. 抗菌剂分类及抗菌原理分析 [A]. 中国首届抗菌制品(材料)国际展览会暨第二届中国抗菌材料产业发展大会论文集 [C]. 北京: 中国科学院理化技术研究所, 2002. 17 - 23.
- [2] 张文钰, 张羽天. 载银抗菌材料的研究与开发 [J]. 化工新型材料, 1997, 7: 20 - 22.
- [3] 汪山, 程继健, 陈歧. 载银型无机缓释抗菌材料的研究与应用 [J]. 中国陶瓷, 2000, 36(2): 36 - 38.
- [4] 陈运法, 李自强, 吴镇江. 银系无机抗菌材料的发展与应用 [A]. 中国首届抗菌材料产业发展大会论文集 [C]. 北京: 中国科学院理化技术研究所, 2001. 23 - 24.

## Preparation & performance analysis of ultrafine inorganic antibacterial agents with silver

CHENG Hua-yue, ZHENG Ai-qin, WANG Ji-min, LIU Lian-bang, WU Hao

(Research Department of Chemical Engineering and Non-ferrous Metallurgy, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

**Abstract:** Some ultrafine inorganic antibacterial agents with silver, which are safe, high-effective, enduring and generally antibacterial, are prepared by hot liquor method and ion-exchange processes. And the mildewproof property of the antibacterial agents are improved, in which a little silver is replaced by copper during preparation.

**Key words:** antibacterial; mildewproof; hot-liquor method; ion-exchange process