

抗菌剂的种类及其在纺织品上的应用

王小娟

(陕西工业职业技术学院, 陕西 咸阳 712000)

摘要:介绍了抗菌剂的概念、分类和不同种类抗菌整理剂的抗菌机理及特点,分析了抗菌剂在纺织品上的应用现状和发展方向。

关键词:抗菌剂;抗菌机理;性能;抗菌纺织品

中图分类号:TS195.2

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2017)06-0021-04

微生物在自然界中的分布极其广泛,它为生产生活带来了许多益处,但是也造成不少危害,例如由细菌、霉菌和酵母菌等微生物导致的动植物的病变;另外饲料、木材、纸张、纺织品、皮革、化妆品、涂料和塑料等材料可以为微生物生长提供营养源,在环境条件适宜的情况下,微生物会迅速繁殖,从而使材料劣化、腐蚀和变质,造成了巨大的经济损失。因此,人们采用各种方法与各类微生物进行不懈的斗争,抗菌已成为人们共同关注的课题^[1]。

抗菌的方法可以分为物理法、化学法和生物法3类。物理方法主要是通过改变温度、压力、水分含量(干燥),以及使用滤菌器、电磁波、电子射线等物理手段杀菌。化学方法则是通过调节pH值,利用化学试剂灭菌。生物方法包括控制营养源、增加材料抗微生物性能及应用抗微生物的生物体如乳酸菌等。其中使用抗菌防腐剂防止微生物生长,迄今仍然是最广泛采用的方法。抗菌剂已引起人们的高度重视,并被应用于各个领域,以达到消灭病菌和抑制菌体滋生的目的^[2]。

1 抗菌剂的概念

自然界存在的微生物至少在10万种以上,而常见的微生物主要是病毒、细菌、真菌等。根据杀灭微生物种类的不同,抗菌剂通常可以称为:杀(抗)病毒剂、抗(细)菌剂、杀真菌剂、防霉剂、杀粘液菌剂、杀孢子剂、杀念珠菌剂、灭藻剂等;若按照其抗微生物作用程度和方式的不同,则可以分为杀菌剂、抑菌剂和治疗剂。其中可以直接导致微生物死亡的杀菌剂又称铲除剂、杀

灭剂。抑菌剂又称防御剂、保存剂,包括防腐剂、防霉剂、保鲜剂等,其作用主要是保护物体不受微生物等外界条件的损害,抑制微生物的生长、繁殖。治疗剂是指用于治疗人、畜、禽类等因微生物感染产生异常病症的医用抗生素、抗菌消炎药。杀菌和抑菌常常不易严格区分,一般可统称为抗菌剂。抗菌剂按化学结构分类又可以分为有机类、无机类和天然类^[3]。对于抗菌剂的概念如果作进一步的明确,则可以得到以下结果:

(1)杀菌剂 可有效杀死微生物的化学物质;(2)抑菌剂 能够抑制微生物的生长繁殖或孢子萌发而对病毒作用小的物质;(3)抗菌剂 能够有效抑制微生物生长繁殖或可杀死病菌的物质,包括杀菌剂和抑菌剂;(4)防腐剂 主要是指可以防止、减缓有机质的腐败变质(包括蛋白质的变质、糖类的发酵、脂类的酸败等)的物质;(5)防霉剂 防止物体长霉变质的物质;(6)消毒剂 杀灭繁殖状态的微生物或对芽孢、病毒有杀灭、抑制作用的物质,主要用于人体皮肤、粘膜腔道、医疗器械、病室、环境等;(7)保鲜剂 用于防止水果、蔬菜、鱼肉、食品、花卉等鲜活物因受外界条件(微生物、氧气等)的损害而腐败变质的化学物质。

2 抗菌剂的种类

抗菌剂主要分为天然抗菌剂、无机抗菌剂和有机抗菌剂3大类。

2.1 天然抗菌剂

天然抗菌剂是人类使用最早的抗菌剂,是从某些动植物体内提取的具有抗菌活性物质,其使用安全,无毒副作用。主要有壳聚糖、鱼精蛋白、桂皮油、罗汉柏油和大蒜素等。

壳聚糖主要是从虾、蟹的壳中提取出来的,其分子内含有活性基团,可对许多种细菌表现出良好的抑制作用,壳聚糖是目前广泛研究使用的天然抗菌剂。壳

收稿日期:2017-03-24;修回日期:2017-04-10

基金项目:陕西省教育厅自然科学专项项目(15JK1054)

作者简介:王小娟(1982-),女,副教授,硕士,主要从事染整助剂及新工艺的研究,E-mail:wangxiaojuan8@yeah.net。

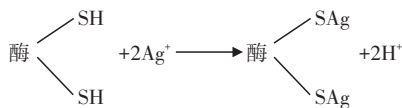
聚糖的抗菌机制是由两步反应完成的,首先是在酸性条件下,活性基团与微生物细胞壁中所含的阴离子结合,使微生物自由活动受阻;然后壳聚糖进一步低分子化,通过微生物细胞壁进入细胞内,遗传因子转变过程受阻,使得微生物无法繁殖,从而达到抗菌作用^[4]。

大蒜素提取液的抗菌机制在于大蒜中所含的巯基化合物可与亚硝酸盐生成硫代亚硝酸酯类化合物,从而抵消亚硝酸盐的毒性。大蒜水溶液对几十种常见的污染食品的真菌(霉菌、酵母菌等)的抗真菌作用强度相当于化学防腐剂苯甲酸和山梨酸,是目前具有抗菌作用最强的一种天然抗菌剂,这为提高食品质量、延长食品保质期提供了途径。

2.2 无机抗菌剂

无机抗菌剂按照抗菌机理分为金属型无机抗菌剂和光催化型无机抗菌剂,这类试剂具有安全、稳定性好等优点,较适用于塑料、建材、纤维等制品。其不足之处是价格较高、具有抗菌迟效性及对霉菌没有作用。

金属类抗菌剂主要是将银、铜、锌等金属或金属离子负载于无机担体(如沸石、硅胶等多孔材料)表面上的制剂。其抗菌机理^[5]是金属离子接触微生物,使微生物蛋白质结构破坏,造成微生物死亡或产生功能障碍。当微量金属离子接触到微生物的细胞膜时,因细胞膜带负电荷而与金属离子发生库仑吸引,使两者牢固结合,即所谓微动力效应,导致金属离子穿透细胞膜,进入微生物内,与微生物体内蛋白质上的巯基发生反应。



此反应使蛋白质凝固,破坏微生物合成酶的活性,并可能干扰微生物DNA的合成,造成微生物丧失分裂增殖能力而死亡。金属类抗菌剂尤其是含银的抗菌剂具有良好的抗菌性。

光催化型无机抗菌剂是一类能被光子激活的半导体氧化物,包括TiO₂、ZnO、ZrO₂等。光催化型抗菌剂大都属于宽禁带的n型半导体氧化物。半导体的能带结构通常是由一个充满电子的低能价带和一个空的高能导带构成。价带和导带之间存在禁带。当能量大于或等于半导体带隙能的光波辐射半导体时,处于价带的电子就会被激发到导带上,价带生成空穴,从而在半导体表面产生具有高度活性的空穴电子对。光催化抗菌剂的作用机制是加入抗菌剂后,材料表面分布着

微量的金属元素,能起到催化活性中心的作用,活性中心能吸收环境的能量,激活吸附在材料表面的空气或水中的氧气,产生羟自由基($\cdot\text{OH}$)和活性氧中心($\text{O}_2^-\cdot$),它们具有很强的氧化还原能力,能够破坏细菌细胞的增殖能力,抑制或杀灭细菌,产生抗菌性能。

2.3 有机抗菌剂

有机抗菌剂主要是有机酸、酯、醇、酚等物质,根据有机抗菌剂的化学分子结构可以将其分成20类。其抗菌机理主要是与细菌或霉菌的细胞膜表面的阴离子相结合,或与巯基反应,破坏蛋白质和细胞膜的合成系统,从而抑制细菌和霉菌的繁殖。常见的有机抗菌剂有季铵盐类、季磷盐类等。

季铵盐类抗菌剂由于价格低廉、杀菌速度快,已经被人们广泛研究和利用。国际上已经开发出4代(单链季铵盐、单链季铵盐的衍生物、双链季铵盐、单双链季铵盐)有典型意义的季铵盐抗菌剂。这类抗菌剂的抗菌能力和毒性随季铵盐结构变化的一般规律是:同类季铵盐抗菌剂,含短烷基链的毒性要比长烷基链的大;在烷基链长相同时,带苄基的毒性要比带甲基的小;单烷基的毒性要比双烷基的大。烷基链长短对抗菌能力影响较大,当烷基链中碳原子数少于10或大于16时,抗菌剂对细菌的杀伤力不大;而当碳原子数为14时,抗菌剂的抗菌能力最强。烷基链为苄基及其衍生物时抗菌能力要比为甲基时高得多。含有不饱和烷基季铵盐的抗菌剂具有高效、广谱的抗菌性,并且季铵盐中引入不饱和烷基有助于提高抗菌活性。

季磷盐是抗菌剂研究的方向之一。从季磷盐和季铵盐的结构来看,磷原子比氮原子的离子半径大,极化作用强,使得季磷盐更容易吸附带负电荷的菌体,同时由于P元素在元素周期表中位于N元素的下方,P比N有更弱的电负性。因此季磷盐分子结构比较稳定。与一般的氧化剂、还原剂、酸、碱都不发生反应。因此,季磷盐的使用范围广,可在pH值为2-12范围内的水中使用,而季铵盐只有在pH大于9时效果才最佳。季磷盐类抗菌剂可广泛用于各个行业,如四羟甲基季磷盐被用于制革行业代替长期使用的有毒的铬鞣剂,具有良好的抗菌防霉作用,同时还具有高阻燃的性能。季磷盐还能杀灭藻类、对异养菌、铁氧菌、硫酸盐还原菌,具有很好的杀菌效果,被用于油田系统和循环水系统。目前,由于合成材料有限、价格较高,且合成条件相对于季铵盐来说更为苛刻,因此,国内对季磷盐的研究仍处于起步阶段。

3 抗菌剂在纺织品上的应用

纺织品的抗菌处理是指用能杀灭微生物的药剂来处理织物和纤维,使之具有抗菌、防臭、防腐等性能。其目的不仅是为了防止织物被微生物沾污而受损,更重要的是为了防止传染疾病,保证人体的安全健康和穿着舒适,降低公共环境的交叉感染率,使织物获得卫生保健功能。

3.1 抗菌剂整理织物和抗菌纤维

目前市场上见到的各种抗菌纺织品(包括针织物、机织物和无纺布),基本上采用3种方法生产,一是先将抗菌剂加入纺丝材料中制成抗菌纤维,然后制成各种抗菌纺织品,这种方法常用来生产合成纤维类产品;二是在织物印染后整理过程中加入抗菌剂(常被称为抗菌整理剂),然后制成各种抗菌纺织品,这种方法既可生产天然纤维或合成纤维类产品,也可生产混纺纤维类产品,适应性广,故绝大多数抗菌纺织品的生产是采用这种方法;三是先将抗菌剂加入纺丝材料中制成抗菌纤维,再在织物印染后整理过程中加入抗菌整理剂,然后制成各种抗菌纺织品,这种方法仅在具有很高抗菌性能要求的特殊产品中使用^[6-8]。

3.2 抗菌剂在纺织品上的应用现状

近几年,马凯凯等^[9]合成了两种基于氰尿酸的卤胺抗菌剂前驱体,并在交联剂1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA)协助下成功交联到了棉织物上,经简单的次氯酸钠氯化后,获得具有抗菌效果的棉织物。氯化后的抗菌棉织物在5~10 min之内就可将金黄色葡萄球菌和大肠杆菌全部杀死,展示出了优异的抗菌性能。蒋之铭等^[10]制备出了三嗪类抗菌棉织物,结果显示该抗菌纺织品具有良好的细胞相容性。氯化后的改性棉织物可在5 min之内使全部大肠杆菌失活,可在10 min内使全部金黄色葡萄球菌失活,抗菌性能优异。刘颖等^[11]选用卤胺化合物和季铵盐两种抗菌剂处理棉织物。合成了5,5-二甲基-3-(3'-三乙氧基硅丙基)-海因(DTH)及其聚合物(PDTH),3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基三甲基氯化铵(Quat-C1),3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基二甲基十八烷基氯化铵(Quat-C18)。抗菌性能测试结果表明两种抗菌剂混合使用时抗菌效果比单独使用卤胺化合物有所下降,但比单独使用季铵盐有所提高,且季铵盐的加入可显著减少卤胺化合物的用量,从而节约成本。李琳等^[12]合成了反应型卤胺抗菌剂,并在其应用方面获得了突破。以三聚氰氨为活性

基团,分别合成了水溶性和非水溶性反应型抗菌剂,应用于棉织物抗菌改性。抗菌测试显示,水溶性抗菌剂比非水溶性抗菌剂抗菌效果明显,水洗稳定性好,两者织物强力损失均很小。卤胺抗菌纺织品具有高效的抗菌性能,可在5~10 min完全杀死大肠杆菌和金黄色葡萄球菌;抗菌纺织品具有良好的细胞相容性;抗菌整理后的织物强力损伤小;抗菌整理工艺简单。陈富群等^[13]以4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺为原料,通过两步法合成制备了一系列不同季铵化度(20%、40%、60%、80%、100%)的多季铵盐抗菌剂,研究结果表明,随着季铵化度的增大,临界胶束浓度和临界表面张力减小,抗菌性增强,且都优于常规型抗菌剂十二烷基二甲基苄基氯化铵。王冰等^[14]研究了有机硅季铵盐和壳聚糖季铵盐抗菌剂的抑菌活性以及两种抗菌剂复配后的抑菌性能。与单独使用相比,有机硅季铵盐与甲壳素季铵盐复配后可以提高对致病菌的抗菌活性,并且具有杀菌时间短、见效快、抑菌率高等优点。

目前应用比较成熟的抗菌防臭整理剂类型主要有:无机化合物、与纤维配位的络合金属、季铵盐、胍类、酚类、脂肪酸及脂肪酸盐、有机铜化合物、脱乙酰基甲壳质和含氮杂环化合物等。抗菌卫生整理技术已开始进入成熟阶段,多功能产品和新工艺的相继出现表明了抗菌整理纺织品新时代即将来临,研究高效、多功能的抗菌剂必将成为今后的主要发展方向。

3.3 纺织品抗菌剂的发展方向

新型纺织品抗菌剂应具备下列条件:(1)高效、广谱抗菌性 抗菌作用强,用量少且可迅速灭菌,对多种微生物都有杀灭或抑制作用;(2)具有安全无毒性 口服急性毒性试验 $LD_{50} > 1\ 000\text{ mg/kg}$ 。加工、储运、使用和废弃后不产生污染,如漂洗、焚烧时不产生有害物质;(3)耐久性 即可以长期保持药效,特别是对皂洗、酸洗、干洗具有耐久性,并对光、热、酸、碱等物理化学因素有较好的稳定性。热稳定性包括抗菌剂在高温纺丝时不会发生分解或挥发,化学稳定性要求抗菌剂在纤维处理和洗涤过程中与有关助剂不发生反应;(4)有良好的配伍性和相容性 抗菌剂与纤维及其他整理剂之间的相容性好,具有良好的透气性,不损伤纤维,不使织物产生色变,对染料色光、牢度及纺织品的风格无负面影响;(5)便于使用 如易溶、易分散、易吸附、工艺简单等,能与材料很好的结合,或在其中均匀分布且不影响药效和纺织材料及纺织成品的性能;(6)环境相容性好 如无色、无臭、无刺激性、无腐蚀性等,不会产

生污染,易生物降解;(7)市场潜力大 价格便宜,货源充足,便于推广。

4 结语

抗菌纺织品具有较好的发展前景,它对提高我国卫生保健水平和降低公共环境交叉感染具有重要的实用价值,研究安全高效的抗菌剂是社会和经济发展的必然要求,目前开发的3大类抗菌剂的特点各异,都有自己的优点和缺点,理想的纺织品抗菌整理剂还有待进一步开发研究。

参考文献:

- [1] 陈仪本,欧阳友生,黄小荣,等.工业杀菌剂[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [2] 陈锐.防霉与工业杀菌剂[M].北京:科学出版社,1987.
- [3] 肖丽平,李临生.抗菌防腐剂(I)抗菌防腐剂的历史、定义与分类[J].日用化学工业,2001,31(5):55-57.
- [4] 李梅,王庆瑞.抗菌材料的发展及其应用[J].化工新型材料,1998,(5):8-11.

- [5] 季君晖.降解材料行业面临发展春天[J].新材料产业,2008,(12):55-58.
- [6] 商成杰.新型染整助剂手册[M].北京:中国纺织出版社,2002.
- [7] 陈仪本,施庆珊,邹海清.纺织品常用抗菌剂[J].针织工业,2006,(8):25-29.
- [8] 唐增荣.抗菌整理剂 JNS-2000 在纺织品上的应用研究[J].印染助剂,2002,19(4):23-26.
- [9] 马凯凯,姜潜远,蒋之铭,等.基于氰尿酸的卤胺抗菌剂前驱体的合成及应用[C].中国抗菌产业发展大会,2013.
- [10] 蒋之铭,任学宏.棉织物的三嗪类卤胺化合物抗菌整理[J].印染,2014,(23):11-14.
- [11] 刘颖,马凯凯,任学宏.卤胺化合物/季铵盐抗菌整理棉织物研究[J].化工新型材料,2014,(5):226-229.
- [12] 李琳,任学宏.水溶性卤胺抗菌剂的合成及抗菌棉织物的制备[J].化工新型材料,2016,(2):76-78.
- [13] 陈富群,周俏婷,王伟,等.新型多季铵盐类抗菌剂的合成及其抗菌活性研究[J].现代化工,2016,(12):78-81.
- [14] 王冰,金朝霞,张宗申.复合型季铵盐类抗菌剂的抑菌效果[J].大连工业大学学报,2015,(1):20-23.

Types of Antibacterial Agents and Their Application in Textiles

WANG Xiao-juan

(Shaanxi Polytechnic Institute, Xianyang 712000, China)

Abstract: The concept and classification of antibacterial agents were reviewed. The antibacterial mechanism and characteristics of different antibacterial finishing agents were introduced. The current situation and development trend of antibacterial agents in textiles were analyzed.

Key words: antibacterial agent; antibacterial mechanism; property; antibacterial textile

(上接第 20 页)

- [4] DIDANE N, GIRAVE S, DEVAUXE, *et al.* A comparative study of POSS as synergists with zinc phosphinates PET fire retardancy[J]. Polymer Degradation and Stabili-

ty, 2012, 97(3):383-391.

- [5] 陆宁宁.纯棉织物阻燃整理工艺探讨[J].染整技术,2003,25(6):32-33.

Optimization of Flame Retardant Finishing Process of Cotton Fabrics

WANG Yue-hua¹, FAN Jia-hui^{2,*}, OU Wei-guo¹, XU Shan-qing²

(1. Nantong SunGard Advanced Micro Flame Retardant Materials Co. Ltd., Nantong 226009, China;

2. School of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: The fire retardant was prepared with tricresyl phosphate (TCP) and waterborne polyurethane (PU) as raw materials for flame retardant finishing of cotton fabric. Influence of the fire retardant coverage amount, the ratio of TCP to PU, curing temperature and curing time on the flame retardant properties of the finished fabric was studied. Through orthogonal test, the optimum finishing process was established as follow: the fire retardant coverage amount 175 g/m², the ratio of TCP to PU was 4 : 1, curing temperature 160 °C, curing time 2 min. The flame retardant index of the finished fabric met the national standard (GB/T 5455-1997) B₁ level and had good flame retardant effect.

Key words: cotton fabric; tricresyl phosphate; flame retardant finishing; orthogonal experiment