

抗菌剂的应用及发展现状

李 娜¹, 罗 虎²

(1. 中华人民共和国玉林出入境检验检疫局, 广西 玉林 537000; 2. 中华人民共和国钦州出入境检验检疫局, 广西 钦州 535000)

摘 要: 简述了抗菌剂的作用机理、方式及种类, 并分析了各类抗菌剂的应用特点及应用用于纺织品加工整理的方法, 对国内外抗菌剂的发展现状进行了分析。

关键词: 抗菌剂; 机理; 抗菌整理; 发展现状

中图分类号: TS 195.5⁸

文献标识码: A

文章编号: 1671-9905(2012)05-0030-04

自然界中存在着大量的细菌、真菌等微生物, 其存在与人类的生活密切相关。微生物不仅污染药品、食品、衣物, 还会直接危害人体健康甚至诱发大规模传染病。纺织品在生产、加工和贮存过程中, 由于环境温暖潮湿, 卫生要求低, 极易引起细菌污染^[1]。纺织品在使用过程中, 皮肤表面排除的汗液、皮脂、油垢等代谢废物和来自外部的食物残渣也会成为有害细菌滋生的温床。因此, 在纺织品的生产加工过程中加入抗菌剂, 提高其卫生保健功能, 可以防止织物被微生物沾污, 保护人体免受有害细菌的侵害, 降低公共环境的交叉感染^[2]。

抗菌剂通常是指用于活组织防治微生物的药物, 具有使用浓度低, 作用温和, 刺激性小, 对人体无毒副作用, 可抑制或妨碍细菌生长、繁殖、抑制其活性, 并具有一定的杀灭作用。此外, 用于纺织品整理的抗菌剂还应具备高效广谱的抗菌能力, 抗菌效果持久, 耐洗涤, 耐磨损, 寿命长, 耐热, 耐日晒, 不易分解失效, 柔软, 透湿, 舒适性好; 使用安全, 对人体健康无害, 低污染等特点^[3]。

通过化学键合、化学粘合、吸附及非极性范德华力结合等作用, 可使抗菌剂固着在纤维或织物上, 从而使织物获得所需要的抗菌、抑菌、防霉等性能的加工过程, 即为抗菌整理过程^[4]。经过抗菌整理的纤维或织物能有效触杀和接触织物的微生物, 同时, 减少了细菌繁殖所产生的臭气, 从而达到了长期卫生、安全的目的。与传统的抗菌灭菌方式相比, 更加方便、经济, 有效减少了交叉感染、疾病传播, 并且免去了清洗、保洁工作, 提高了人们的生活质量。

1 抗菌剂的作用机理及种类

随抗菌剂的品种不同, 作用机理与方式也不同。抗菌剂对细胞的作用机理大致包括以下 3 种: (1) 释放机理。经过整理的织物在足够的湿度下能有控制地释放出抗菌剂, 其质量分数足以杀死或抑制细菌和真菌的生长; (2) 再生机理。抗菌织物在含漂白剂的水洗过程或经紫外线照射后能再生形成有效的杀菌剂, 使织物表面的抗菌剂能维持在一定浓度而具有持久抗菌性; (3) 阻隔机理。通过将某种阳离子物质与纤维结合, 在织物表面生成生物障碍体, 防止微生物穿过织物, 达到静态抑菌的效果^[5]。

抗菌剂的抗菌方式主要有溶出型和非溶出型 2 种。溶出型抗菌剂在培养基上向周围扩散并形成抑菌环, 在抑菌环内的细菌均会被杀灭并不再生长, 达到抗菌效果, 而后者在其周围不会形成抑菌环, 而主要靠抗菌剂直接与细菌接触, 凡是能与抗菌剂接触到的细菌都会被吸附杀灭, 使其无法存活繁殖, 这种方式又称为吸附杀菌^[6]。

目前市场上使用的纺织品抗菌剂主要有有机抗菌剂、无机抗菌剂和天然抗菌剂 3 大类。无机抗菌剂主要用于制造抗菌等功能纤维, 近年来也有研究将其应用于织物的后整理; 有机和天然产物抗菌剂既可用于制造功能纤维, 也可用于织物后整理。

有机类是使用最早的抗菌剂, 也是目前织物用抗菌剂的主体, 多为传统抗菌剂, 以有机酸、酚、醇为主要成分, 以破坏细胞膜、使蛋白质变性代谢受阻等为抗菌机理。其优点是杀菌力强、效果持久、来

作者简介: 李娜 (1985-), 女, 广西桂林人, 汉族, 大学本科, 助理工程师, 研究方向: 新纤维材料的开发和功能改性
收稿日期: 2012-02-22

源丰富;缺点是毒性大,会产生微生物耐药性,耐热性较差,易于迁移等^[7]。按其化学结构特征,可分为季铵盐类、苯类、脲类、胍类、杂环类、有机金属类等。季铵盐类抗菌剂可作用于细菌细胞的表层,破坏细胞壁和细胞膜。作用方式有两种:一种是抗菌剂的阳离子吸引带负电荷的细菌细胞壁,长链烷基接触到细菌细胞壁的另一侧,由于抗菌剂的阳离子吸引带负电荷的细菌细胞壁,其长链烷基破坏细菌的细胞壁而杀死细菌;二是抗菌剂的阳离子吸引带负电荷的细菌细胞壁,长链烷基接触细菌另一侧,由于受抗菌剂阳离子的吸引,负电荷减少,继而细胞壁破裂,内容物渗出而死。有机硅季铵盐系列抗菌卫生整理剂是一类新型的阳离子表面活性剂,其分子结构可变性强,性能优良,合成简单,很有应用前景^[8]。苯酚类抗菌剂较稳定,抑菌能力强,但大多有气味,杀菌能力有限,对皮肤有一定刺激性,容易变色。脲类和胍类抗菌剂的特点是广谱抗菌,对真菌的抑制效果很好,低毒安全,是很有前途的抗菌剂,可用于开发医用抗菌纤维的抗菌剂。而杂环类抗菌剂则对锦纶织物有强的吸附力和柔软作用。有机金属化合物主要是有机锌、有机铜、有机钛等化合物,采用接枝共聚的方式应用于纤维中^[8-9]。

无机类抗菌剂与有机类、天然类抗菌剂相比,具有长效、不产生耐药性、无毒副作用等优点,特别是其突出的缓释性和良好的耐热性,多为金属离子以及一些光催化抗菌剂和复合整理抗菌剂。无机抗菌剂的组成,主要包括载体与抗菌成分,其中载体不是抗菌成分,而是保证活性组分稳定,同时具有缓释性^[10]。抗菌成分主要是一些金属离子,如 Pd、Hg、Ag、Cu、Zn 等以及它们的化合物,通过与细菌

中的细胞蛋白结合,使细菌变性或失活。考虑到安全性,常选用 Ag、Cu、Zn。但由于 Cu 离子带有颜色,影响织物外观;Zn 抗菌性差,其强度仅为 Ag 的 1/1000。因此市场上商品化的绝大多数使用载银无机抗菌剂。光催化抗菌剂均为半导体化合物,其抗菌机理为:当吸收表面辐射光能超过其禁带宽度时,二氧化钛价带上的电子被激发,超过禁带进入导带,在价带上产生相应穴(h^+),同时也生成电子(e^-)。此时 e^- 和 h^+ 存在两种可能性:一是 e^- 和 h^+ 复合,将所吸收的光以热和光的形式释放,无法利用所吸收的光能;二是 e^- 和 h^+ 分离将所吸收的光能转化为化学能,内部电子被激发形成活性氧类的超氧化物和羟基原子团,具有很强的氧化功能,可以破坏细胞膜,使细胞质流失,凝固病毒的蛋白质,抑制病毒的活性,扑捉杀除空气中的细菌,达到抗菌目的。复合型抗菌剂具有光催化抗菌和金属离子活性抗菌的复合抗菌作用,典型代表是氧化锌晶须复合抗菌剂,其抗菌机理与以上两者相类似^[11-12]。

天然抗菌剂主要来自于天然物质的提取物,可从天然动植物中提取或直接使用,生产和使用过程中,对环境污染小,生物相容性小,但耐热性差,在 160~180 °C 时即可碳化分解,因此缩小了其使用范围^[13]。近年来,由于人们环保意识的加强和绿色纺织品的流行,天然抗菌剂越来越受到人们的关注。目前研究较多的主要有动物类的甲壳质和壳聚糖,及植物类的桉柏油、艾蒿、芦荟等^[14]。甲壳质和壳聚糖及其衍生物具有抗菌活性,其分子中的氨基酸可吸附细菌和细胞壁表面的阴离子成分结合,阻碍细胞壁的生物合成,阻止细胞壁内外物质的输送,从而达到抗菌效果。其分子式如图 1 所示。

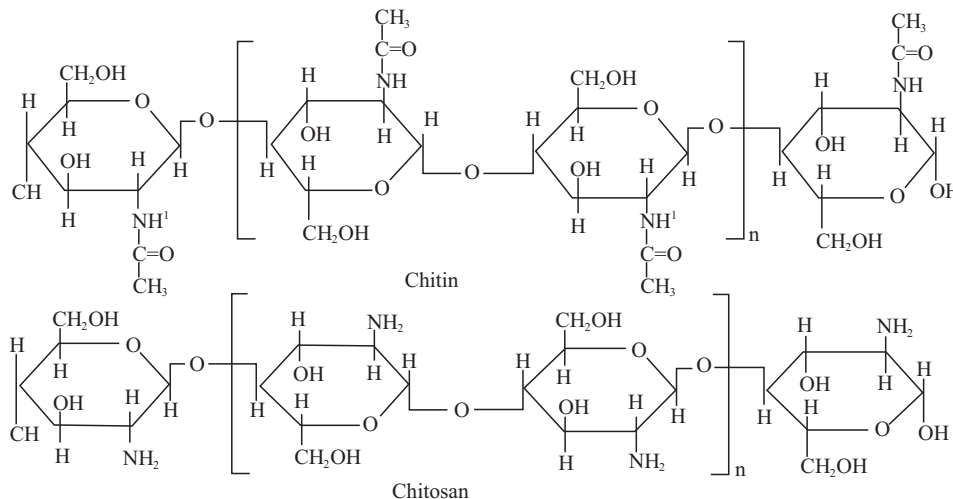


图 1 甲壳素和壳聚糖的分子式

植物类提取物通常是液体,常利用微胶囊技术整理纺织品。该技术是将一种或几种抗菌提取物的活性成分包裹在微胶囊中,再利用树脂固着在纤维上。当纤维中的胶囊和皮肤接触摩擦时就会爆裂开,散发出抗菌物质,从而发挥作用。目前使用最多的是桉柏油,此外还有艾蒿、甘草、茶叶、蕺菜、芦荟、蜂胶等^[15],此外,还有微生物的发酵物及昆虫抗菌性蛋白质。前者可作用于细菌细胞核蛋白的子单位上,阻碍间核糖核酸的密码因子和特核糖核酸反密码因子的相互作用,使其合成异常蛋白质而致死。后者是利用昆虫体内分离出的抗菌性的蛋白质作为抗菌剂而起到抗菌效果,目前还没有实际应用的报道,但其具有广阔的应用前景。

2 抗菌加工方法

目前纺织品抗菌加工方法主要有两种,即功能纤维法和后整理法。前者又包括共混纺丝法和复合纺丝法^[16]。

共混纺丝法是将抗菌剂和分散剂等助剂与纤维基体树脂混合,通过熔融纺丝的方式生产抗菌纤维,该法主要是针对一些没有反应性侧基的纤维,如涤纶、丙纶等。该法工艺简便、成本低、安全性高,制得的纤维可使抗菌剂均匀分散其中,并可慢慢向外渗透,抗菌效果持久,织物手感好。但要求抗菌剂有较高的耐热性和安全性,且对聚合物有良好的分散性和相容性。通过该方法可获得永久性抗菌纤维,为后续各种抗菌纺织品的开发提供了广阔的发展空间。复合纺丝法是利用含有抗菌成分的纤维与其他纤维或者不含有抗菌成分的纤维复合纺丝,制成并列型、芯鞘型、镶嵌型、中中多心型等结构的抗菌纤维。该法使抗菌纤维成为复合纤维中的一个并列成分,或将其掺到纤维的表层,既节省了原料,又利于保持纤维的基本性能,该方法也同样要经过熔融、纺丝过程,与共混纺丝类似。

后整理法是指用含抗菌剂的溶液或树脂对织物进行浸渍、浸轧或涂覆处理,通过高温焙烘或其他方法蒸发,使织物上沉淀一层不溶或微溶的抗菌剂的过程,一般在染整加工最后阶段进行。有以下几种方式:在反应性树脂或成膜物质的媒介作用下,用喷雾法、浸轧法或涂层法使抗菌剂附着在织物表面,纤维上的官能团与抗菌剂上的活性基团反应,形成牢固的化学键;用喷溅法将金属附着在纤维表面。

4 国内外发展现状

20世纪90年代以来,抗菌加工整理技术有了较快发展,出现了抗菌阻燃、抗菌防霉、抗菌防污防静电、抗菌拒水拒油等多功能产品,还出现了抗菌漂白一浴法、抗菌染色一浴法等新工艺。美欧国家的抗菌产品已实现了工业化生产,多为有机抗菌剂,并受到消费者欢迎。美国对抗菌整理剂的生产控制很严,故其抗菌剂种类少且价格高。日本的抗菌剂生产厂家较多,但产品多以有机硅季铵盐、甲壳素、二苯醚芳香族卤化物或复合物为主,是全球抗菌纺织品最大的市场^[17]。我国在抗菌剂方面的研究起步晚,但发展快,目前在产品质量、检测方法都已达到国际先进水平,产品的抗菌性、持久性及安全性都得到了国际范围的认可,很多产品在日本等国家享有较高声誉。

虽然目前抗菌剂的加工技术日趋成熟,并出现了效果好、安全性高的产品,但仍有问题亟需解决。如抗菌谱问题,由于细菌、真菌、霉菌具有不同的细胞结构,因此单一抗菌集团的抗菌剂很难具有广谱的作用;由于抗菌剂本身没有和纤维牢固结合的基团,不具有良好的耐洗性。且目前国内抗菌产品的质量体系不够健全,缺乏相关的质量监督部门,消费者也无法从外观上鉴别纺织品抗菌性能的好坏。因此,建立健全产品质量监督和管理体系,使纺织品抗菌整理得到健康发展,具有重要意义。

目前市场上应用的抗菌材料多以有机抗菌剂为主,但其效果一般较差,仅防霉菌作用较强,且耐热性、稳定性差,而无机抗菌剂却无此缺陷,因此具有持久性、耐热性和高安全性的无机抗菌剂将会有良好的发展前景。从抗菌效果和持久性来看,抗菌纤维织物都优于后整理织物,所以开发新型的具有永久抗菌效果的抗菌纤维是纺织品研究的新趋势^[8]。未来几年内,全球抗菌纺织品市场将增长10%,而健康、天然、环保已经是21世纪纺织工业的发展方向^[18]。

参考文献:

- [1] 尚成杰. 功能纺织品 [M]. 北京:中国纺织出版, 2006.
- [2] 吴焯芳, 姚金波. 绿色抗菌整理剂 [J]. 染整技术, 2005, 27(3): 5-7.
- [3] 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.
- [4] 阎克路. 染整工艺学教程(第一分册) [M]. 北京:中国

- 纺织出版社, 2005.
- [5] 朱亚伟, 任学宏, 胡韵. 纺织品抗菌后整理加工现状 [J]. 印染助剂, 2005, 22 (1): 10-14.
- [6] 王祥荣. 纺织品印染助剂生产与应用 [M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 2004, 528.
- [7] 郭登峰, 郭腊梅. 纺织品抗菌整理现状及发展趋势 [J]. 广西纺织科技, 2006, 35 (3): 38-42.
- [8] 李燕飞, 安玉山. 抗菌剂和抗菌织物加工方法及展望 [J]. 山东纺织科技, 2003, (6): 45-48.
- [9] 张云发, 霍瑞亭. 抗菌整理剂的种类及发展趋势 [J]. 济南纺织化纤科技, 2009, (2): 31-33.
- [10] 孙剑, 乔学亮, 陈建国. 无机抗菌剂的研究进展 [J]. 材料导报, 2007, 21 (8): 344-348.
- [11] 汤戈, 王振家. 无机抗菌材料的发展和应 [J]. 材料科学与工程, 2002, 20 (2): 298-301.
- [12] 马承银, 杨翠纯. 新型无机抗菌材料 [J]. 化工新型材料, 1996, (4): 41-42.
- [13] 尚成杰. 纺织品抗菌及防霉整理 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009.
- [14] 周莹, 王进美. 纺织品用抗菌剂的发展及应用 [J]. 纺织科技进展, 2008, (4): 9-25.
- [15] 冀德. 天然植物源抗菌剂的种类 [J]. 纺织装饰科技, 2008, (4): 6-7.
- [16] 萧耀南, 曾汉民. 抗菌、消臭功能纤维的研究进展 (2): 制备 [J]. 材料科学与工程, 2001, 19 (2): 80-88.
- [17] 周宏湘. 国外抗菌、防臭、消臭加工的新进展 [J]. 广西纺织科技, 1994, 23 (1): 48-52.
- [18] 尚成杰, 邹承淑, 张洪杰. 国内外织物抗菌卫生整理的进展 [J]. 印染助剂, 2003, 20 (5): 1-4.

Application and Development Status of Antimicrobial Agent

LI Na¹, LUO Hu²

(1. Yulin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Yulin 537000, China; 2. Qinzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qinzhou 535000, China)

Abstract: The mechanism, mode of action and types of antimicrobial agent was summarized. The application characteristic of a variety of antimicrobial agent, their application methods for textile processing finishing, and the development status of antimicrobial agent at home and abroad, were analyzed.

Key words: antimicrobial agent; mechanism; antibiotic finish; development status

(上接第7页)

2 结果与讨论

螺环化合物是一种医药中间体,本课题组以 1,1-二(羟甲基)环丙烷为原料,探索出一条行之有效的螺环化合物路线,并用 HNMR 对产品结构进行了表征,实验表明,产品的收率达到预期目标。而在研究过程中,构环阶段的反应难度比较大,导致产品整体收率不高,今后我们将继续深入研究,尽量缩短合成步骤,提高反应效率,优化合成路线。

参考文献:

- [1] Christopher, J.w; Rachel, N.s; Freddy, C; Frederick, A.V; Teatulohi, M; Phillip, C. Tetrahedron, 2006, 62, 10393.
- [2] 丁研, 田喆, 朱能. 具有抗菌活性的螺环化合物研究进展 [J]. 有机化学, 2010, 30 (8): 1156-1163.
- [3] Berkovic G, Krongauz V, Weiss V. Chem. Rev., 2000, 100: 1741-1753.
- [4] Kikuchi H, Miyagawa Y, Sahashi Y. J. Org. Chem., 2004, 69: 352-356.
- [5] Yao M L, Deng M Z. J. Org. Chem., 2000, 65: 5034-5036.
- [6] Salaun J. Chem. Rev., 1989, 89 (5): 1247-1270.
- [7] J. Org. Chem. 1979, 44 (14), 2522-2529.
- [8] J. Med. Chem. 1972, 15, 548-551.

Synthesis of Spiro-compounds

LAI Gu-xian, DAI Ri-qiang

(Maoming Vocational Technology College, Maoming 525000, China)

Abstract: Applied 1,1-Bis(hydroxymethyl)cyclopropane as raw material, 6-carboxyl spiro[2,5]octane was successfully synthesized. An effective synthesis route of spiro-compounds was explored. The compounds were characterized by HNMR and MS.

Key words: 1,1-bis(hydroxymethyl)cyclopropane; spiro-compounds; synthesis