

太原理工大学

TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

国内外抗菌材料产业化进展

太原理工大学
材料界面科学与工程教育部重点实验室

提 纲

1

抗菌材料及其发展

2

抗菌产业及其发展

3

抗菌材料深入研究与应

4

展 望

1. 抗菌材料及其发展

现代工业的飞速发展，在给人们生活带来极大方便的同时，也给人类造成了环境的污染和恶化。为了改善环境，各种抗菌、环保、净化材料应运而生。

抗菌材料是国际上20世纪80年代兴起，20世纪90年代迅速发展起来的新一代功能材料，具有自主抑制或杀灭其表面微生物的功能。目前，抗菌材料更多的是指通过添加一定的抗菌物质（抗菌剂）而使材料具有抑制或杀灭其表面有害细菌能力的一类新型功能材料，因而，抗菌材料研究的核心是抗菌剂的研制和生产。

人类最古老的抗菌剂，是在公元前使用焦柚、乳香、肉桂合成，用于木乃伊的。1934年，由Tisdale与Williams（美国注册）和Martin不约而同地各自报道二硫代氨基甲酸盐化合物的杀菌毒力，才标志着近代有机杀菌剂研究的开始。1935年德国人采用季铵盐处理军服以防止伤口感染，从而揭开了现代抗菌材料研究和应用的序幕。

1. 抗菌材料及其发展

1.1 抗菌剂

有机低分子抗菌剂

季铵盐类（如3-（三甲氧基甲硅烷基）丙基二甲基十八烷基氯化铵）

苯酚类（对氯间甲苯酚）

脲类（3, 4, 4' -三氯二苯脲）

胍类（烷基乙烯脲）

有机金属化合物（聚丙烯酸铜，苯硫酸铜氨）

天然抗菌剂

艾蒿

姜黄根醇

壳聚糖

甲壳质

雄黄

1. 抗菌材料及其发展.

无机抗菌剂

光催化类 (TiO_2 , ZrO_2 等)

含金属离子类 (Ag , Cu , Zn 等)

稀土激活材料

金属氧化物 (Ag_2O , CuO , ZnO , MgO , CaO)

活性炭纤维

磷酸盐载体 (磷酸铝, 磷酸钙)

硅酸盐载体 (沸石, 黏土矿物, 二氧化硅, 硅胶)

其他载体 (可溶性玻璃, 活性炭, 金属合金, 有机金属)

要全

1. 抗菌材料及其发展

1.2 新型抗菌材料

在常规抗菌剂基础之上，随着各种新材料和新领域的兴起，抗菌剂的功能及用途得以拓展，新型抗菌材料应运而生

复合抗菌材料

有机复合抗菌材料

无机复合抗菌材料

天然复合抗菌材料

1. 抗菌材料及其发展

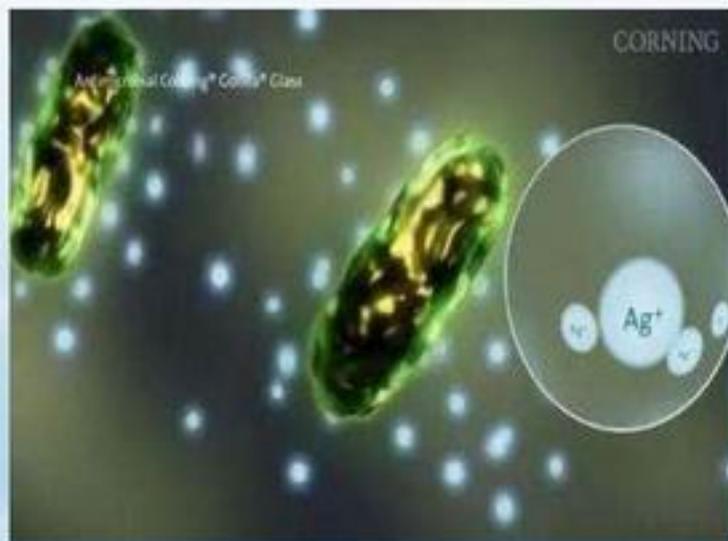
新型抗菌材料…….

2 抗菌产业及其进展

发展历程

- 1998年中国科学院化学研究所（理化技术研究所）的抗菌材料技术和海尔集团家电制造能力联手，首次将抗菌家电推向市场，取得了空前成功，并带动了我国抗菌产品的开发热潮。

- 国内抗菌材料产业发展迅速。一批高等院校、科研院所和科技型企业密切联合，在无机抗菌剂、有机抗菌剂、光触媒抗菌剂等领域形成全方位开发应用的势头，并开始少量上市。



纳米银系抗菌剂

2 抗菌产业及其发展

发展历程

2001

首届中国抗菌产业大会

北京举行了以“健康产业与抗菌科技”为主题的首届中国抗菌产业大会

2002
~2012

2002年以来，又召开了七届中国 抗菌产业发展大会

中国抗菌产业大会已经成为聚集国内外从事抗菌从业人员的最有影响的会议。

2002
~2005

召开了四届中国国际抗菌产品 博览会

博览会对各企业抗菌产品的展示、宣传和普及起到了积极作用。

2 抗菌产业及其进展

发展现状

国内外抗菌剂主要品牌

国内知名抗菌剂品牌:

- 沪正纳米
- 洁尔爽（北京）
- 海容华正
-

补

国外知名抗菌剂品牌:

- 美国麦可班（Microban）
- 瑞士山宁泰（Sanitized）
- 日本洁尔美客（zeomic）
- 美国奥麒（Arch）
- 日本石冢硝子ISHIZUKA
（IONPURE）
- 日本东亚合成TOAGOSEI
（NOVARON）
-

2 抗菌产业及其进展

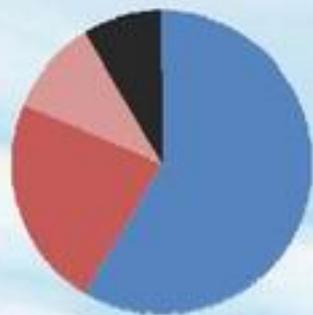
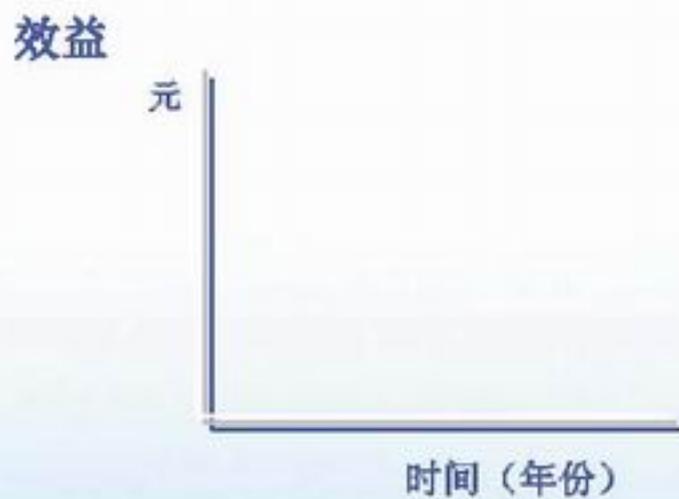
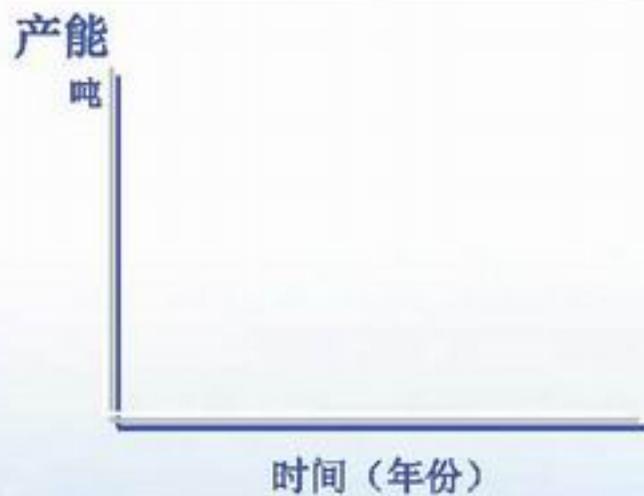
发展现状

抗菌材料生产略计

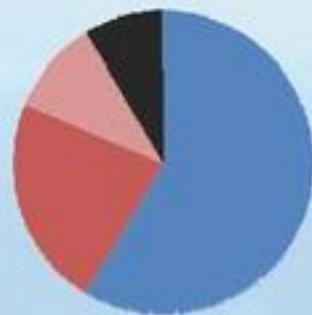
- 1999年 抗菌剂产量为150吨，销售额1200万元，抗菌制品产值100亿元；
- 2005年 抗菌剂产量达到500吨，抗菌制品产值500亿元；
- 2010年 全球抗菌剂市场规模约130亿美元，至于使用于纺织品的抗菌剂，约占整个抗菌剂市场的10-13%；
- 2013年 全球杀菌剂市场消费达到131万吨，我国已经成长为全球第二大杀菌剂市场，消费量达到约34万吨；全球抗菌涂料市场在2013年的总成交量为310.3千吨，预计到2020年将这一数值将达到589.8千吨，并保持9.8%的年复合增长率；
- 2015年 全球抗菌塑料的工业应用市场规模达到14亿英镑，用于消费品的产品价值为10.3亿英镑；
- 2020年 全球抗菌玻璃市场在将达2.22亿美元，医疗机构约占全球抗菌玻璃市场份额的42.6%。

2 抗菌产业及其进展

发展现状



各种抗菌材料分布



国内龙头企业开始试探抗菌材料领域，市场后劲十足

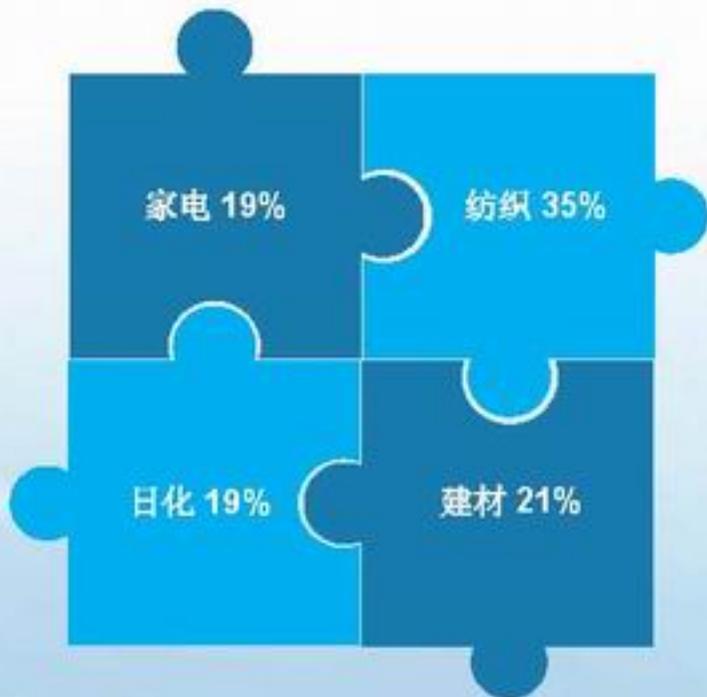
- 以中石化介入抗菌塑料最为受人关注。目前国内外抗菌塑料专用料的生产企业不多，国内几乎还没用。中石化是国内第一大塑料供应商，每年在洗衣机和冰箱用途的聚丙烯就能销售几十万吨。钢铁行业巨头宝钢集团和太钢集团已经介入并研发出了具有抗菌功能的不锈钢，并已经成功应用到餐厨具等行业领域。

2 抗菌产业及其进展

发展现状

家电、纺织、建材、日化的抗菌产品发展迅速，引领作用明显

这些领域的制品企业经过多年的市场摸索，已经从单纯的将抗菌作为其产品的新卖点和噱头的商业行为，开始转向将抗菌作为产品实实在在的功能来为消费者服务。抗菌制品已逐渐成为千家万户的必备功能产品。



2 抗菌产业及其进展

发展现状

卫生领域开始采用抗菌技术和材料，对疾病控制大有裨益

- 以抗菌涂料、抗菌玻璃等为代表的抗菌建材已在医院等场所得到应用。例如，方浩赛扬公司生产的抗菌涂料已经在300多所医院得到应用，邦信公司生产的抗菌玻璃也已经在北医三院等单位得到应用。此外还有抗菌橡胶地板、抗菌窗帘等抗菌产品在医院得到应用。
- 医疗器械中采用抗菌材料也是近年来的新进展。以纳米银医用敷料、纳米银洗液和纳米银喷液等为代表。含0.01%~0.02%纳米银溶胶的抗菌涂料，对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率达到99%以上。因而在敷料、导尿管、骨质贴合剂等医疗器械上，纳米银抗菌材料得到广泛应用和发展。

跨国抗菌公司进入中国，国际化势在必行

- 欧美跨国公司和日韩企业，开始到中国开疆拓土，并初步构建成功自己的战略版图。比如美国妙抗保公司，其内建式抗菌防霉技术和产品在欧美推广非常成功，现在把目光放到了中国市场。美国杜邦公司在材料行业有很高的知名度，已在中国开发和推广抗菌牙刷丝。陶氏化学在几年前并购罗门哈斯公司之后成立了微生物控制事业部，在中国推广抗菌相关微生物控制技术和材料。
- 这些跨国公司的进入，将会对中国抗菌行业带来新的经营理念、商业模式和管理经验，对于中国抗菌产业的发展是一个积极的信号。

2 抗菌产业及其进展

发展趋势



3. 抗菌材料深入研究与应

团队自1996年起致力于抗菌材料的研究与应用

I 阶段

银系抗菌剂研究及制备:

纳米复合抗菌剂研究及制备

复合抗菌材料研究及制备

II 阶段

天然抗菌剂研究及制备:

天然复合抗菌材料: Ag /壳聚糖抗菌剂、Ag/Cu /壳聚糖抗菌剂

生物可降解复合抗菌剂: 壳聚糖/聚乳酸 纳米Ag /淀粉

壳聚糖包裹纳米银氧化石墨烯抗菌复合材料

III 阶段

天然抗菌纤维、合成抗菌纤维、天然抗菌橡胶、 医用抗菌介入导管

V 阶段

复合抗菌材料抗菌机理、复合抗菌材料微观结构及界面、抗菌材料设计可调控
抗菌产品生产工艺可调控

3. 抗菌材料深入研究与应用

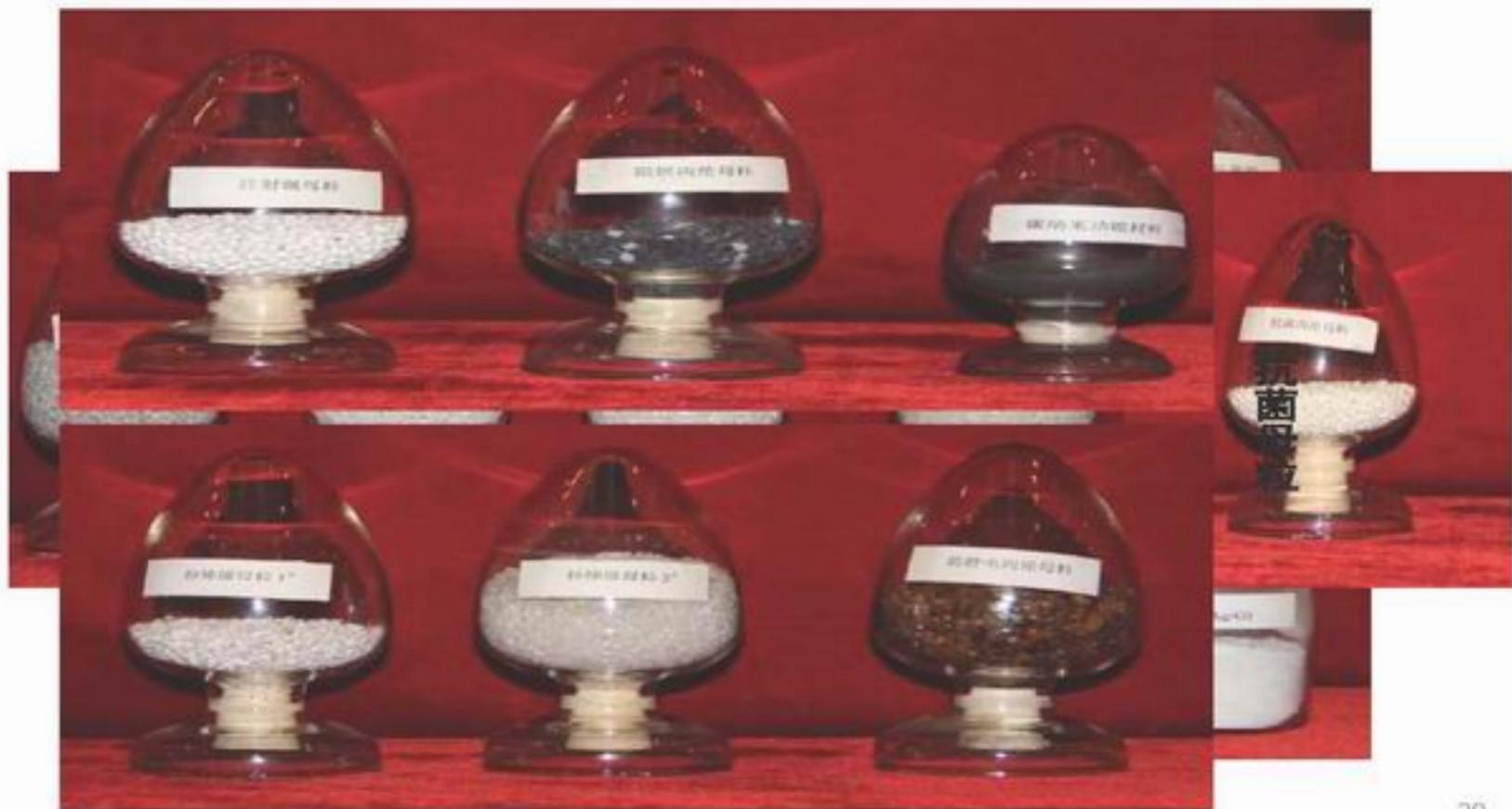
探索了抗菌材料应用中可控性差，性能不稳定，抗菌持久性差及价格昂贵等问题；

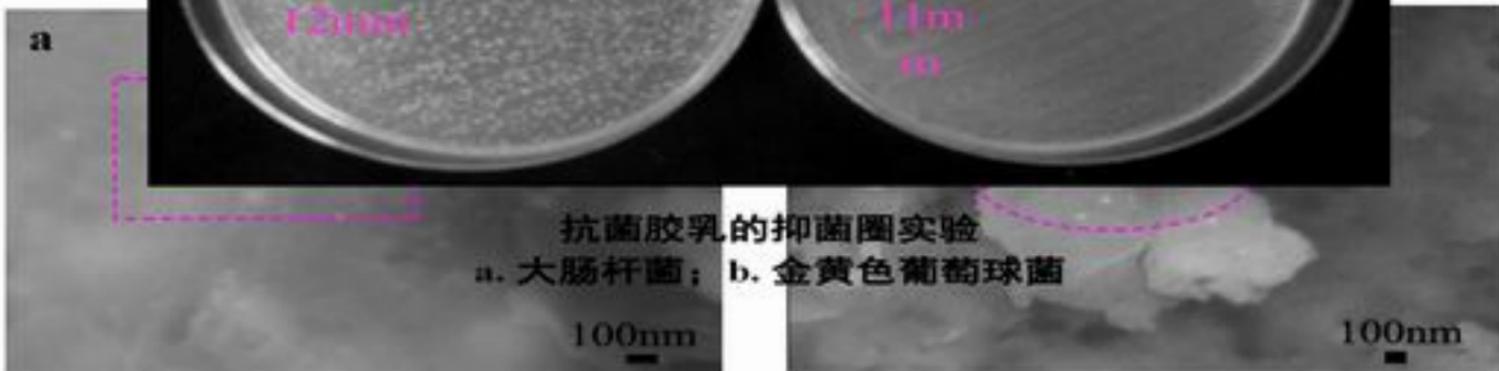
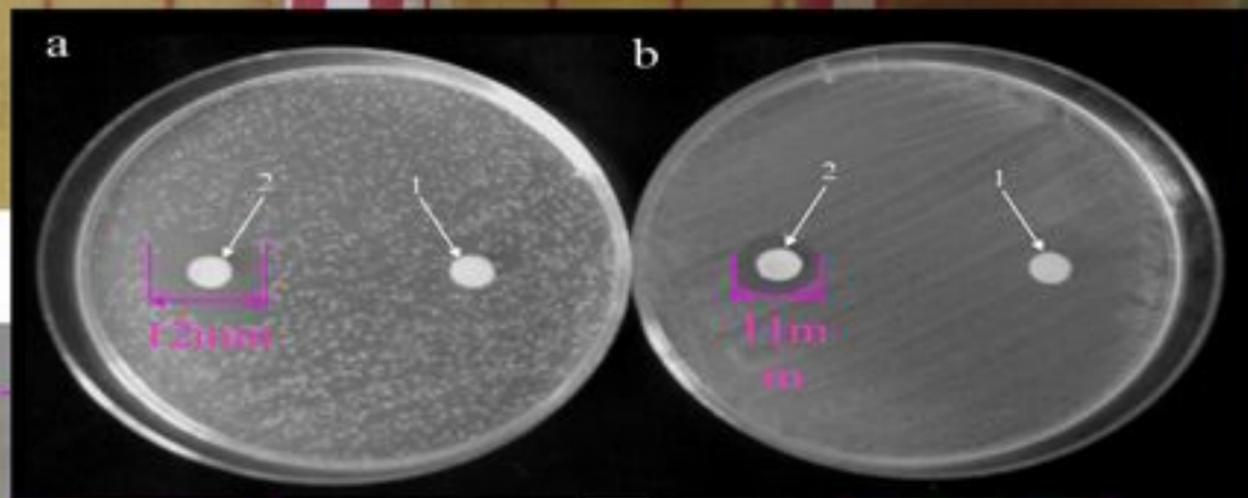
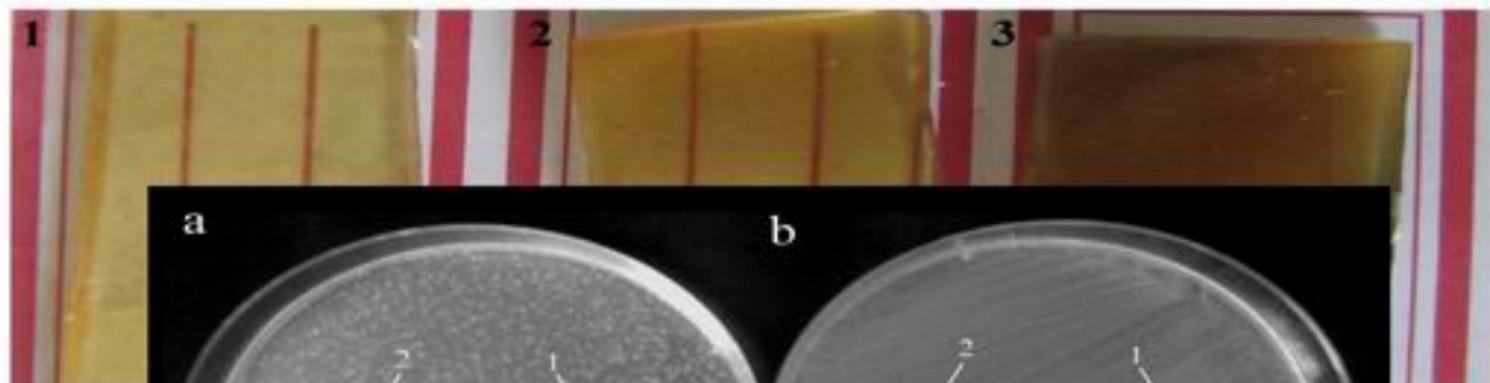
建立了天然纤维/纳米功能材料结合界面结构的化学模型，可对纤维的表面结构与功能化工艺进行可控调变，优化工艺参数，

揭示了纤维表面纳米功能化机理；对功能纤维设计与生产起到重要的指导作用

对抗菌材料在多领域的快速发展有着重大的意义。

.....





抗菌胶乳的抑菌圈实验
a. 大肠杆菌； b. 金黄色葡萄球菌

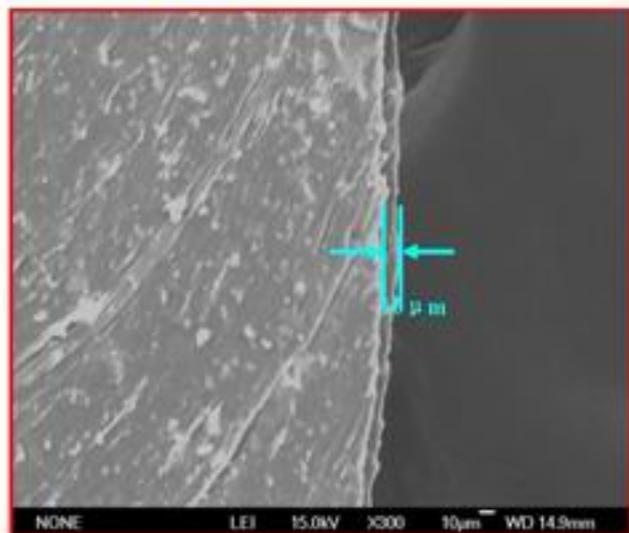
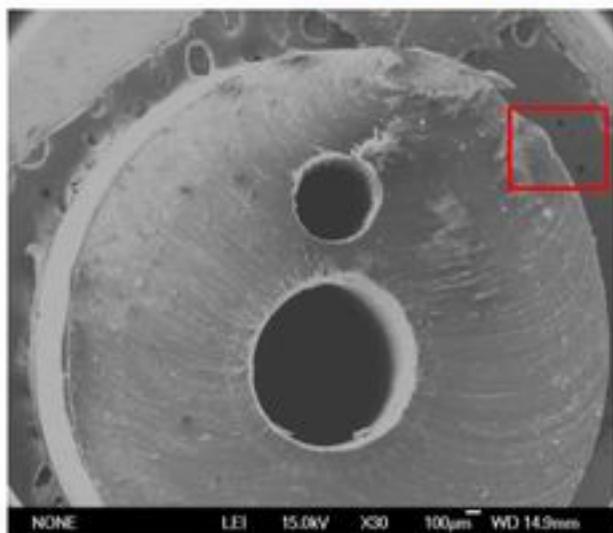
抗菌胶乳的SEM像

a. 胶乳/抗菌剂=1:1； b. 胶乳/抗菌剂=1:2



医用导尿管照片

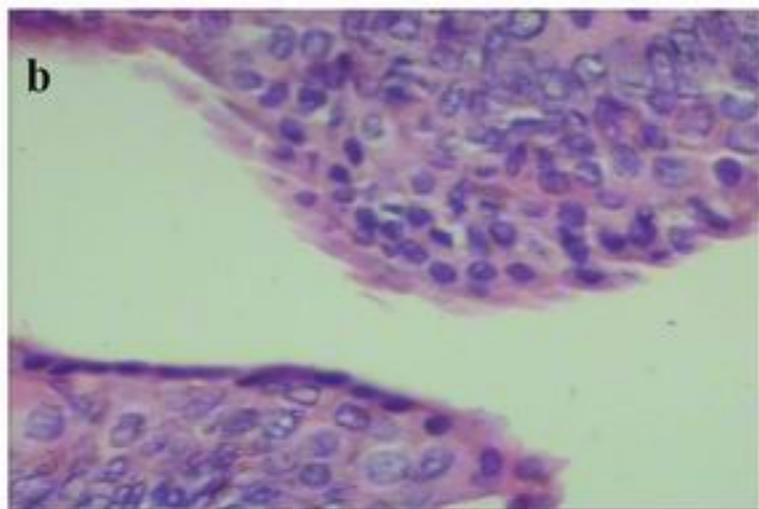
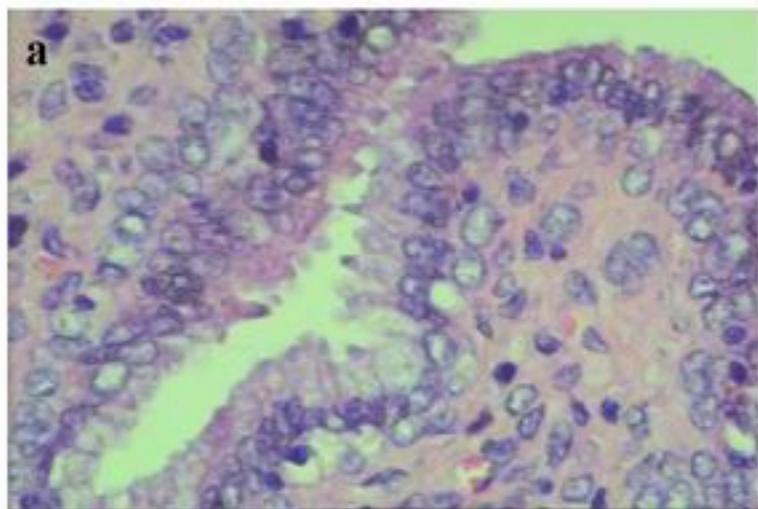
a. 抗菌导尿管 b. 抗菌涂层导尿管



抗菌涂层导尿管 SEM像



抗菌导尿管家兔体内实验照片



导尿管留置2周时尿道粘膜HE染色光镜照片

(a) 普通导尿管

(b) 抗菌导尿管

3. 抗菌材料深入研究与应

产业化实施

抗菌合成纤维：

在团队生产基地、山西涤纶厂、京华装饰布厂和太原市京澄化纤有限公司实现了高速(3500m/min)熔融纺丝。

抗菌(Ag/SiO₂)/PET、(Ag-Zn/SiO₂)/PET合成纤维对金葡和大肠杆菌的抑菌率均为99%以上；力学性能达到国家标准。



上述应用三年实现产值4.84亿元，利税5405.40万元。

3. 抗菌材料深入研究与应

产业化实施

应用单位:

品德实业（太原）有限公司
山西绿洲纺织有限责任公司、
山西涤纶厂、京澄化纤有限公司、
鄂尔多斯丰源绒毛制品厂、
太原市日神实业发展有限公司



山西晋商学院

山西晋商学院
山西晋商学院



山西省纳税信用A级单位

山西省纳税信用A级单位



3. 抗菌材料深入研究与应用

产业化实施

抗菌天然纤维:

自研的纳米抗菌复合功能材料, 抗菌即效快、时效长久、性能稳定。对金葡和大肠杆菌的抑菌率均达到99%以上, 可应用于多种抗菌纤维。

在国家汉麻生产基地——山西绿洲纺织有限责任公司、品德实业(太原)有限公司、鄂尔多斯丰源绒毛制品厂、太原市日神实业发展有限公司实施抗菌功能纤维生产。毛纤维的摩擦效应仅为山羊绒的40.37%;

处理后的羊毛可作羊绒的替代或添加材料, 附加值提高近10倍;



处理前羊毛



处理后羊毛



抗菌毛纱

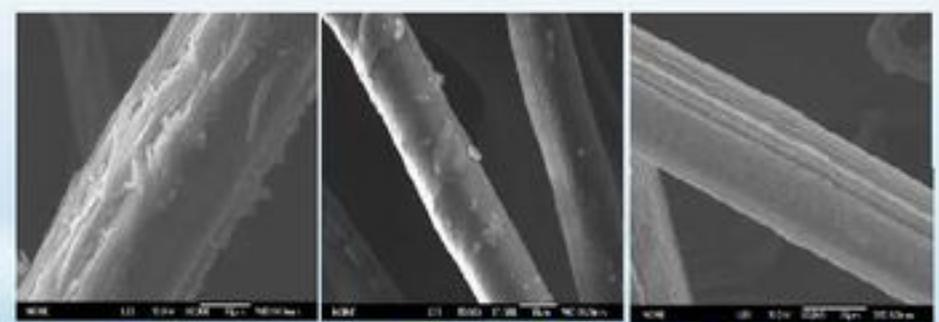
3. 抗菌材料深入研究与应用

产业化实施



汉麻根部脱胶前(a)和后(b)

汉麻韧皮脱胶前(a)和后(b)



原麻

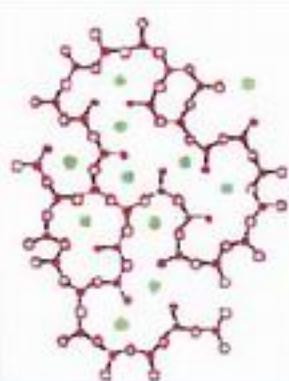
冷冻+UV辐射

后续煮炼处理

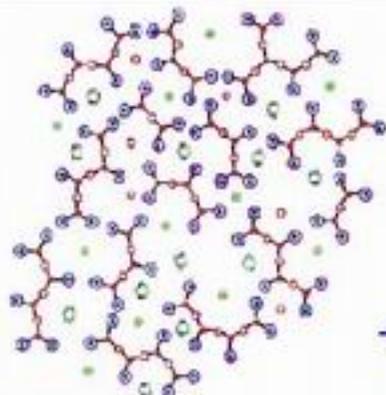
生产的(Ag/SiO₂)/毛(麻)、(Ag-Zn/SiO₂)/毛(麻)等抗菌天然纤维经标准洗涤后，对金葡和大肠杆菌的抑菌率分别是国家标准的2.19和1.69倍；功能麻纤维的断裂强力为精干麻的1.48倍

3. 抗菌材料深入研究与应用

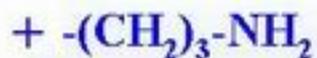
深入研究



原结构

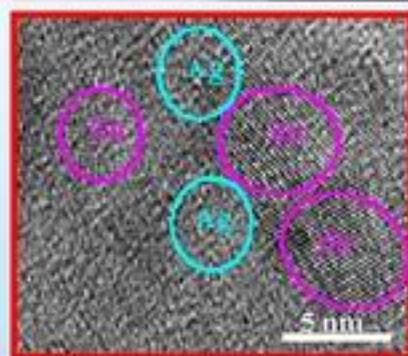
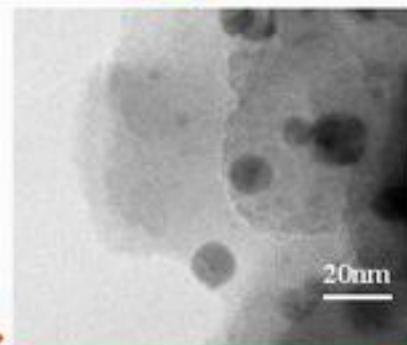


改性后结构



偶联剂亲油基团

表面改性



纳米抗菌材料

● 硅离子 ○ 交联氧 ⊙ 非交联氧
● 改性金属离子

SiO₂原子结构

Ag(Zn)/SiO₂原子结构

特征:

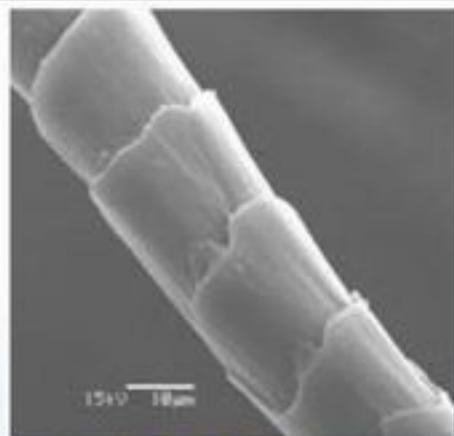
1) 抗菌成份离子交换——抗菌持久性
物理吸附——抗菌即效性

2) 纳米抗菌材料表面改性——符合界面物理与化学要求 (均匀分散、相容)

3. 抗菌材料深入研究与应

深入研究

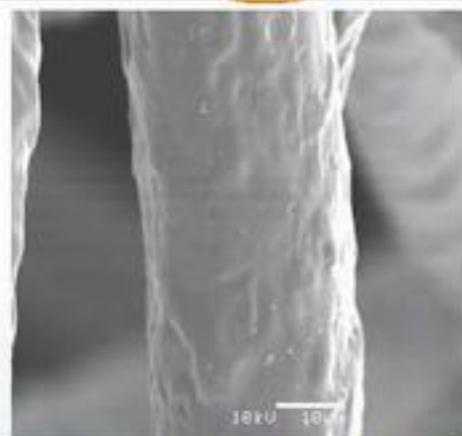
抗菌毛纤维表面、界面与性能特性研究



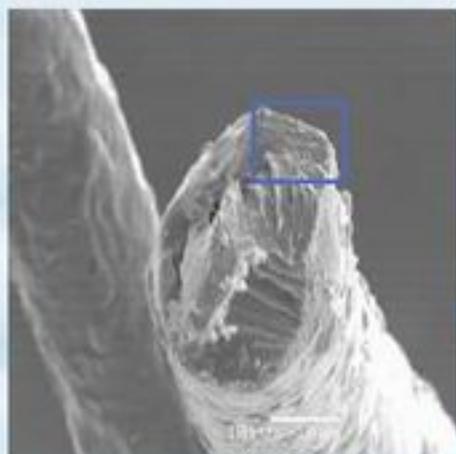
未处理羊毛SEM像



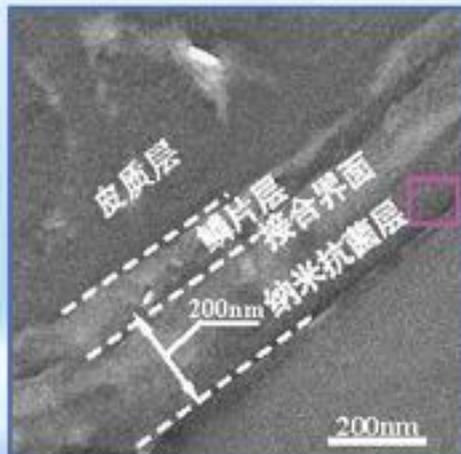
经表面“刻蚀”羊毛SEM像



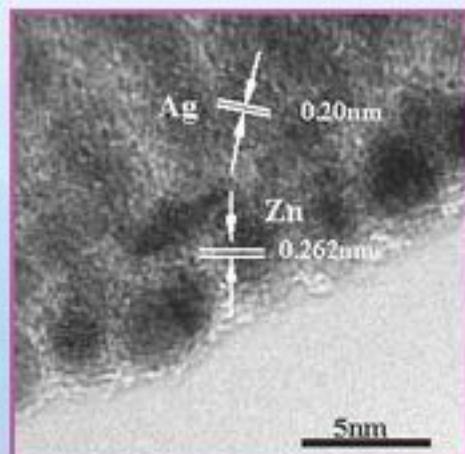
功能化后羊毛SEM像



抗菌羊毛断面SEM像



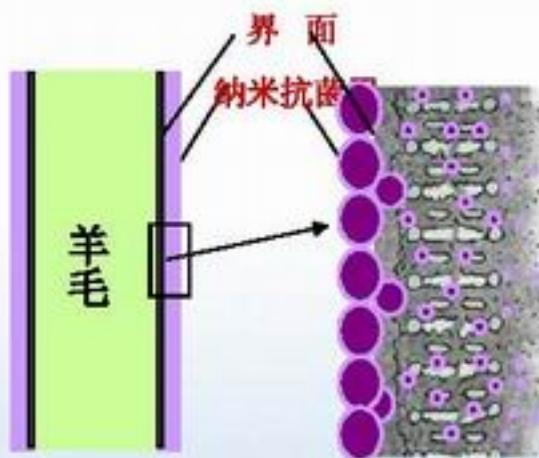
抗菌羊毛断面TEM像



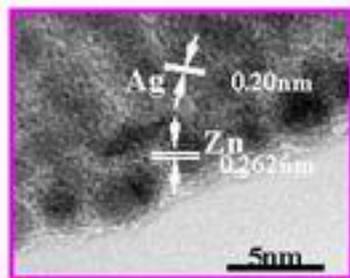
表面纳米抗菌材料HRTEM像

3. 抗菌材料深入研究与应用

深入研究



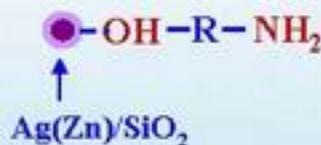
抗菌羊毛的接合界面示意图



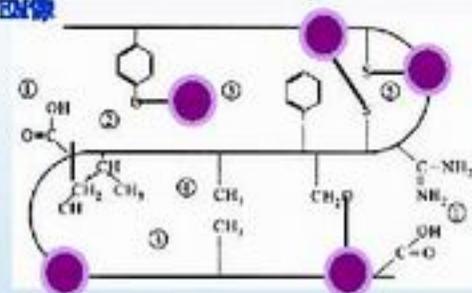
抗菌羊毛接合界面TEM像



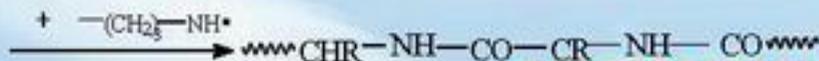
界面原子的HRTEM像



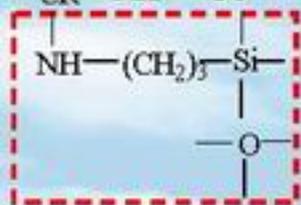
SiO₂/Ag表面改性后的原子结构



抗菌羊毛界面原子的五种结合



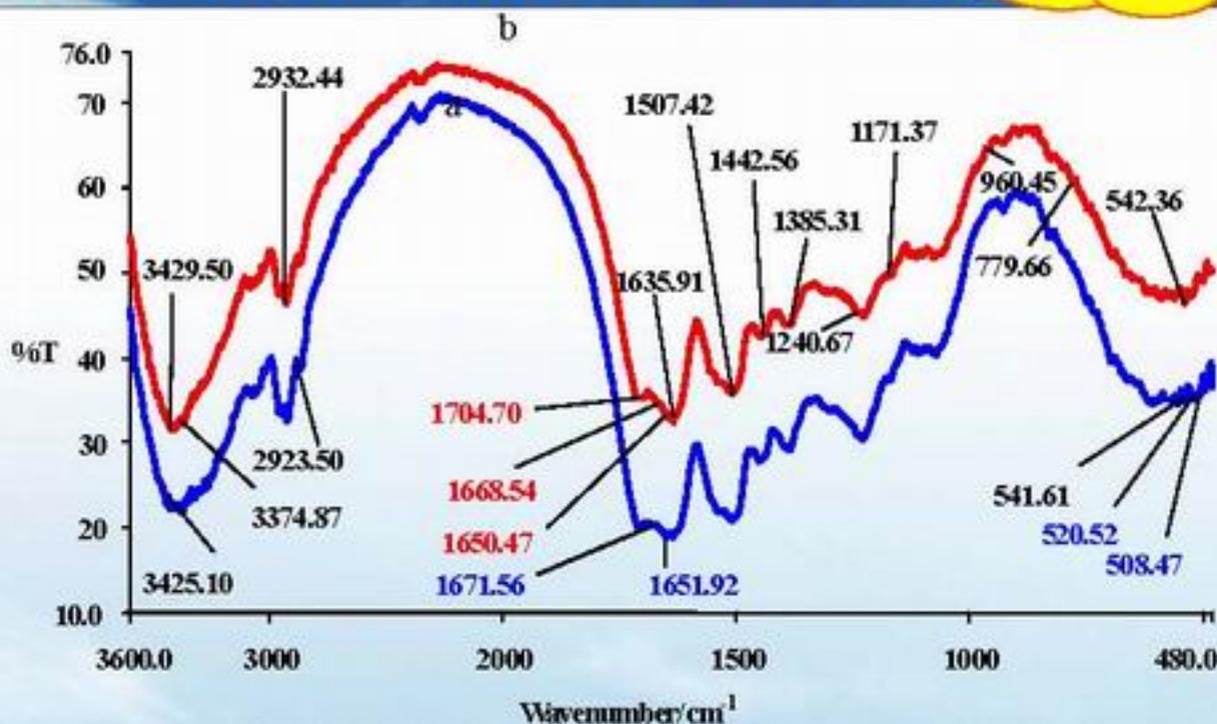
界面原子结构



注：虚线框中连接键可被不同硅烷类功能助剂的-Si-O-键替代，使纤维具有不同功能。如载银锌SiO₂抗菌剂中的-Si-O-键能与偶联剂中的-Si-O-键通过缩合形成网状结构，使纤维具有抗菌功能。

3. 抗菌材料深入研究与应用

深入研究



预处理前后羊毛纤维的红外光谱图 (a)预处理前, (b)紫外光照射后

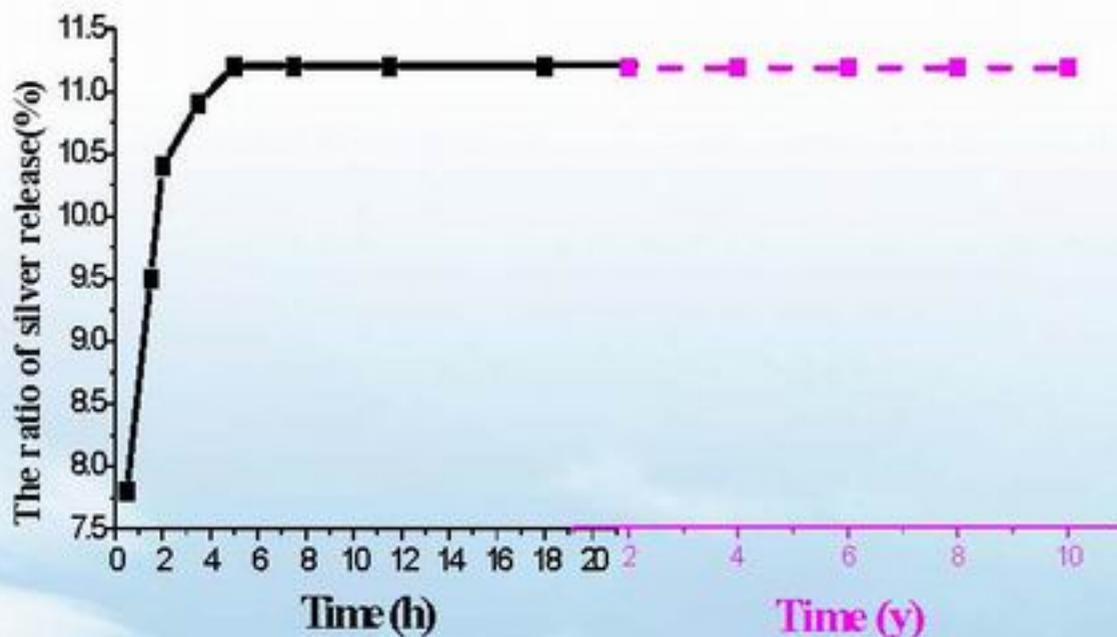
光辐照后, 羊毛纤维蛋白质分子的多肽长链在光子能量的冲击下, 其一次结构即**氨基酸的组成和排列次序**发生了变化。光辐射使羊毛纤维表面分子中硫含量较高的胱氨酸中的二硫键和分子中的**肽键断裂**, 破坏了鳞片结构, 形成大量的**活性自由基和悬键**, 同时这些活性自由基和悬键能与羊毛纤维表面形成的悬键、自由基P·发生**接枝反应**。

原有特征峰的消失及新特征峰的出现, 证明纳米功能材料与毛纤维是以**化学键方式**接合, 从本质上区别于传统的物理吸附。此接合牢固, 耐洗涤, 实现了**功能长效性**。

3. 抗菌材料深入研究与应用

深入研究

高性能界面和致密抗菌纳米层实现了抗菌超细羊毛长效性



开始2h内银离子溶出速度较快——**即效**

5h后银的溶出速度趋于稳定——**缓释**

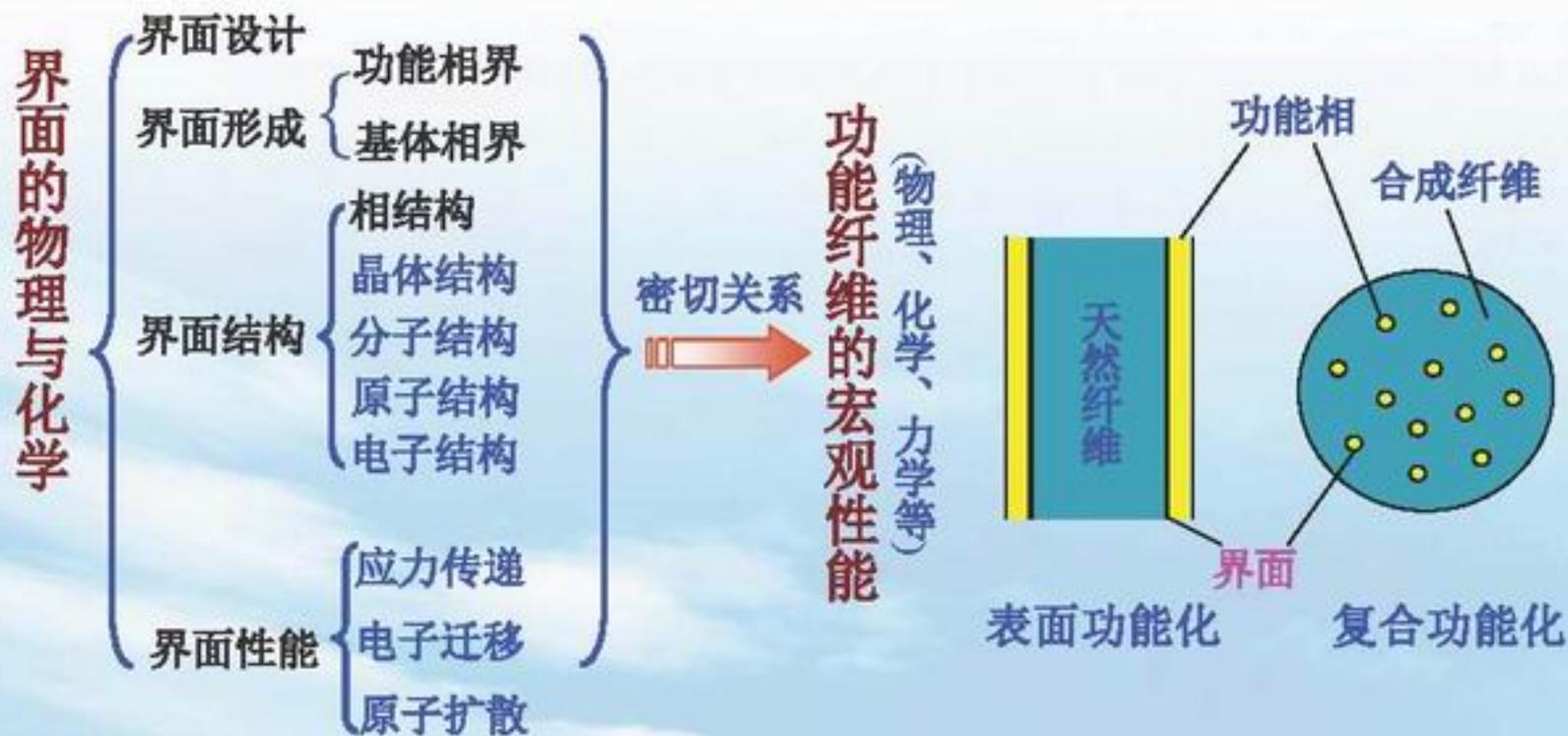
加速老化试验证明抗菌超细羊毛具有良好的缓释性能——**长效(>8年)**

3. 抗菌材料深入研究与应用

深入研究

抗菌功能纤维中的界面科学

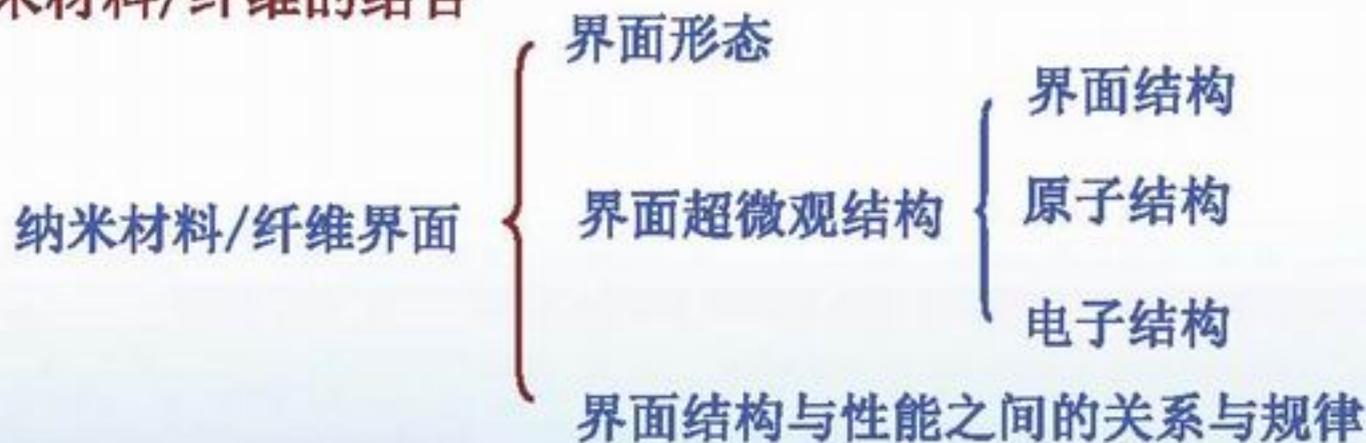
功能纤维由功能相和纤维(基体)接合而成, 其接合界面(相界、晶界、异质界面)是连接功能相与基体的“桥梁”, 界面研究既是功能纤维研究的重点, 也是难点。



3. 抗菌材料深入研究与应用

结论

纳米材料/纤维的结合



界面理论研究基础

功能材料
设计优选

优化工艺参数
指导生产

针对功能化过程
中问题调整功能
化实施方案



3. 抗菌材料深入研究与应

结论

揭示界面与宏观性能关系规律，科学把握功能纤维的设计与制备技术

界面的形成、性能、结构与物理、力学、
抗菌、阻燃等性能之间的关系

材料设计

加工工艺、技术

纤维功能化

3. 抗菌材料深入研究与应

小结界面研究

3. 抗菌材料深入研究与应

成果

发表论文

- [1] 侯文生,魏丽乔,戴晋明,贾虎生,许并社.载银沸石抗菌剂在塑料中的分散性研究. 电子显微学报.2003, 22(6): 598-599
- [2] 侯文生,魏丽乔,戴晋明,贾虎生,许并社.载银纳米二氧化硅抗菌剂的制备及其应用研究. 合成纤维工业.2004,27(3):4-6
- [3] 戴晋明,魏丽乔,侯文生,张颖,刘旭光,许并社.纳米沸石载Ag、Zn复合抗菌剂的分散性,材料热处理,2005,26(3). (EI收录)
- [4] 侯文生,魏丽乔,戴晋明,贾虎生,许并社.载银4A沸石抗菌剂的制备及其抗菌性能的研究. 无机材料学报.2005,20(4):907-913
- [5] Niu Mei, Xu Bingshe, Wei Liqiao, Hou Wensheng, Liu Xuguang. Study on the crystalline structure of biomacromolecule antibacterial wool fibers. Program for Exchanging in Polymer Science Among Asian Famous Universities' Graduate Students, Hangzhou, 2006, (4): 88-89.
- [6] 牛梅,魏丽乔,王淑华,侯文生,许并社.纳米抗菌剂/羊毛纤维复合新方法. 复合材料学报, 2006, 23(1):124-128. (EI)
- [7] Zhang Y., Hou W. S., Wei L. Q., et al Nano-SiO₂ coated and modified by Al(OH)₃ / Neopelex[J]. Mater Rev , 2006, 20(5): 670-672.
- [8] WANG Shuhua, HOU Wensheng, WEI Liqiao, JIA Husheng, LIU Xuguang, XU Bingshe. Antibacterial activity of nano-SiO₂ antibacterial agent grafted on wool surface. Surface and Coatings Technology. 202 (2007) 460-465.
- [9] XU Bingshe, HOU Wensheng, WANG Shuhua, Wei Liqiao, JIA Husheng, LIU Xuguang. Study on the Heat Resistant Property of Silver loaded Zeolite 4A Antibacterial Agent. Journal of Biomedical Materials Research Part B. 2007(5):394-399
- [10] Wang Shuhua, Wei Liqiao, Hou Wensheng, Liu Xuguang, Xu Bingshe. Research on Preparation of Nano-Antibacterial PET Fiber. Program for Exchanging in Polymer Science Among Asian Famous Universities' Graduate Students, Hangzhou, 2006(4): 122-123
- [11] Wang Shuhua, Wei Liqiao, HOU Wensheng. Study on Preparation of SiO_x-based Nano- Antibacterial Agent and its Application on Wool. International Conference of Materials Science and Tehnology. Taiyuan, 2004: 169-171
- [12] Xu Bingshe, Niu Mei, Wei Liqiao, Hou Wensheng, Liu Xuguang. The structural analysis of biomacromolecule wool fiber with Ag-loading SiO₂ nano-antibacterial agent by UV radiation [J]. J. Photoch. Photobio. A, 2007, 188: 98-105. (SCI)

近百篇

3. 抗菌材料深入研究与应

成果

授

[1]. 一种纳米硅酸盐抗菌组合物及其制备方法. ZL02102183. X

[2]. 一种纳米磷酸盐抗菌组合物及其制备方法. ZL02102186. 4



[22]. 一种天然蚕丝织物表面的抗菌处理方法. ZL201310278794. 3

3. 抗菌材料深入研究与应

科技成果鉴定

纳米技术对超细羊毛(绒)表面改性的研究，中国纺织工业协会鉴定为“国际先进水平”

天然纤维表面功能化技术研究 山西省科技成果鉴定为“国际先进水平”

功能纤维生产技术——纳米抗菌涤纶POY生产技术，山西省科技鉴定为“国内领先水平”

鉴定意见

2004年11月7日，山西省科技厅组织有关专家对太原理工大学、山西经纬纺织有限公司合作完成的“天然纤维表面功能化技术研究”项目进行了成果鉴定。专家们听取了项目组的汇报，审阅了研究报告和相关资料，经质询讨论，形成鉴定意见如下：

1. 该项目技术先进，完整，数据翔实，符合申报要求。
2. 项目组对天然纤维表面改性的机理、研究了毛、丝、麻、苧等天然纤维表面物理改性的制备工艺和材料，天然纤维表面物理改性和表面功能化修饰的工艺及其所用纳米材料的研究，达到国际先进水平。项目组研制的天然纤维表面功能化修饰剂，经国家中心检测，各项指标均优于国家标准，可作为天然纤维的改性产品或生产产品的添加剂。
3. 该项目经济效益显著：(1) 项目研究填补了天然纤维表面功能化的空白技术，为纺织、天然纤维领域开发产品的推广应用提供、提供系列应用方法等，为天然纤维材料用于天然纤维领域提供理论依据和工艺水平。

鉴定人：超细羊毛技术
鉴定人：超细羊毛技术

鉴定委员会主席：王... 副主任：王...
2004年12月1日

“天然纤维表面功能化技术研究”
国际先进水平

鉴定意见

2006年4月27日，山西省科技厅组织有关专家对太原理工大学、山西经纬纺织有限公司合作完成的“功能纤维生产技术——纳米抗菌涤纶POY生产技术”项目进行了成果鉴定。专家们听取了项目组的汇报，审阅了研究报告和相关资料，经质询讨论，形成鉴定意见如下：

1. 该项目技术先进，完整，数据翔实，符合申报要求。
2. 项目组对超细羊毛表面改性的机理、研究了毛、丝、麻、苧等天然纤维表面物理改性的制备工艺和材料，天然纤维表面物理改性和表面功能化修饰的工艺及其所用纳米材料的研究，达到国际先进水平。项目组研制的天然纤维表面功能化修饰剂，经国家中心检测，各项指标均优于国家标准，可作为天然纤维的改性产品或生产产品的添加剂。
3. 该项目经济效益显著：(1) 项目研究填补了天然纤维表面功能化的空白技术，为纺织、天然纤维领域开发产品的推广应用提供、提供系列应用方法等，为天然纤维材料用于天然纤维领域提供理论依据和工艺水平。

鉴定人：超细羊毛技术
鉴定人：超细羊毛技术

鉴定委员会主席：王... 副主任：王...
2006年1月1日

“功能纤维生产技术——纳米抗菌涤纶POY生产技术”
国内领先水平

鉴定意见

中国纺织工业协会于2006年5月23日在北京主持召开了由经纬羊毛(太原)有限公司承担的“纳米技术对超细羊毛(绒)表面改性的研究”项目科技成果鉴定会。鉴定委员会听取了有关报告，审查了技术资料，观看了产品样品，经认真讨论形成鉴定意见如下：

1. 项目提供的技术资料完整，数据翔实，符合鉴定要求，完成了中国纺织工业协会委托的任务。
2. 通过对超细羊毛表面改性机理的研究，在纤维表面形成纳米结构的涂层，再加上功能化材料的添加，从而使超细羊毛具有增、强、爽、滑

鉴定人：超细羊毛技术
鉴定人：超细羊毛技术

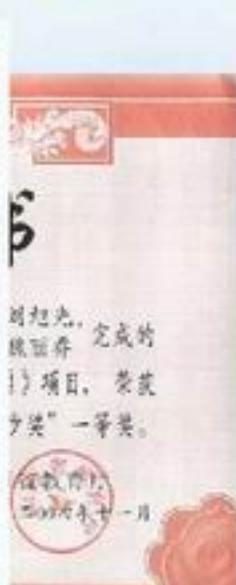
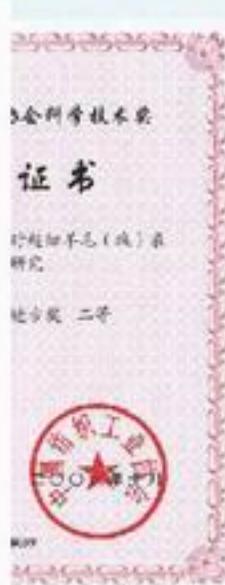
鉴定委员会主席：王... 副主任：王...
2006年1月1日

“纳米技术对超细羊毛(绒)表面改性的研究”
国际先进水平

3. 抗菌材料深入研究与应

获奖成果

- 纳米功能材料合成中的物理与化学问题 山西省高等学校科学技术进步一等奖；
汉麻纤维表面处理及其功能化技术研究 山西省高等学校科学技术发明一等奖；
纳米技术对超细羊毛(绒)表面改性的研究 中国纺织工业协会科学技术奖二等奖；
功能纤维材料的界面物理与化学研究及应用 中国纺织工业协会科学技术奖二等奖；
汉麻纤维表面功能化技术研究 山西省技术发明二等奖。
抗菌纤维材料功能化过程的界面物理与化学研究 国家科学技术发明二等奖；





谢 谢!

