

## 浅析抗菌阻燃材料的研究

李永桂<sup>1</sup>, 李剑<sup>2</sup>, 陈海生<sup>1</sup>, 李新芳<sup>1</sup>, 付文亭<sup>1</sup>, 官燕燕<sup>1</sup>

(1. 中山火炬职业技术学院包装设计学院, 广东 中山 528436; 2. 中山市正合色彩资源有限公司研发部, 广东 中山 528400)

**【摘要】** 本文通过对抗菌材料、阻燃材料的研究现状、水平、存在问题及发展趋势进行分析, 了解到未见具有抗菌、阻燃双重功能性材料研发的相关技术性文献。在高性能材料日益发展的今天, 材料的多功能性已经逐渐成为一种新兴的必要的产业要求。人们对于健康的要求, 已经从原材料的安全、环保, 上升到产品抗菌和阻燃的高度, 表明环保、阻燃、抗菌材料是包装、电子产品、家居建材、航空等领域科技创新发展的方向。

**【关键词】** 抗菌; 阻燃; 包装; 多功能; 材料

**【中图分类号】** TE626.3

**【文献标识码】** A

**【文章编号】** 2095-3518(2023)05-140-03

### 1 引言

随着全球经济日益发展, 接踵而来的各种环境污染问题导致人类的健康安全受到各种细菌病毒的威胁。特别是后疫情时代, 在追求物质和精神文明共同发展的过程中, 保障人类生命健康已被置于首要位置。众所周知, 所有的商品都离不开包装, 特别是医疗、食品、化妆品等产品包装如果能具有抗菌性, 将会及时切断传播链, 最大限度地保护人们的生命安全。抗菌包装不仅包含了传统意义上包装功能, 而且兼具了抑制和杀灭有害细菌的生长与繁殖的健康功能, 未来必将拥有巨大的潜在需求和广阔的发展前景。

同时公共消防安全也受到人们越来越多的关注, 火灾已成为继地震、泥石流、台风等自然灾害之后的主要灾害之一<sup>[1]</sup>。而电子产品、家居建材、化学试剂等商品大多采用纸质包装或者塑料包装, 都具有易燃的特性, 如果能够在其包装上实现阻燃功能, 将会延缓火灾的发生, 或在更大程度上减少火灾带来的损失。因此研究抗菌阻燃材料受到越来越多研究者的关注。

### 2 抗菌材料研究现状及水平

由于抗菌包装材料本身的抗菌性能, 可以阻隔微生物对内装食品的污染, 并一定程度上杀灭或抑制食品中微量微生物的繁殖, 进而达到延长食品保质期, 提

高食品安全性的功效<sup>[2]</sup>。抗菌材料的核心成分是起到抑制细菌繁殖或杀灭细菌作用的抗菌剂。常用的抗菌剂主要分为无机、有机及天然抗菌剂, 其中无机抗菌剂主要有纳米氧化锌、银离子、纳米氧化铜等, 与有机类、天然生物类抗菌剂相比, 其具有抗菌广谱、耐热性好、有效期长、毒性低、不产生耐药性等优势<sup>[3,4]</sup>。但银系无机抗菌剂在光照和受热等作用下, 易变成棕色和黑色, 限制了其在浅色制品的应用<sup>[5]</sup>。相对于无机抗菌剂, 酚类、季铵盐类等有机抗菌剂具有易添加、不易变色、抗菌速度快等优点, 但耐热性差, 易分解, 且分解产物有毒。而天然抗菌剂如肉桂醛、壳聚糖等虽然具有抗菌广谱、生物相容性好、资源丰富的特点, 但耐热性差, 加工困难, 目前还未能实现大规模生产<sup>[6,7]</sup>。

目前国内关于抗菌油墨的相关文献鲜有报道, 主要进行的研究有: (1) 青岛科技大学的王灿才等人研制了水松纸抗菌水性油墨, 选用纳米二氧化钛和磺胺类药物为抗菌剂, 抗菌测试表明其对常见的革兰氏阴性菌大肠杆菌和革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌具有较好的抑制作用<sup>[8]</sup>。(2) 广东壮丽彩印股份有限公司的余明光等人通过在油墨中配置由其制备的无机金属锌铜抗菌剂, 制备出抗菌UV油墨和抗菌水性油墨, 通过抗菌测试, 发现抗菌UV油墨对常见的革兰氏阴性菌大肠杆菌和革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌的抗菌率达到

**【收稿时间】** 2023-08-21

**【第一作者】** 李永桂(1984—), 女, 湖南娄底人, 博士研究生, 高级工程师, 研究方向: 高分子材料改性、安全包装。

**【基金项目】** 2022年度广东省普通高校重点领域专项(2022ZDZX3084); 2023年校级博士工作站专项项目(2023BS02); 2023年校级课程思政示范课程项目(2023KCSZ11)。

99%,而抗菌水性油墨对这两种常见细菌的抗菌率达到90%<sup>[9]</sup>。(3)广东壮丽彩印股份有限公司的汤树海等人通过将研制的抗菌UV油墨首次印刷在折叠纸盒,具有抗菌性能的折叠纸盒有效阻止了细菌病毒在其表面的传播,进而保障了消费者的健康和安全<sup>[10]</sup>。

文献研究表明,氧化石墨烯(GO)具有抗菌功能,已有大量报道其在抗菌材料领域具有潜在的应用价值<sup>[11-14]</sup>。氧化石墨烯的抗菌机理主要来自两方面:一方面,GO本身含有丰富的含氧基团,能与细菌细胞壁中的糖类或蛋白质形成氢键,进而将细菌包裹起来使其与环境隔离,使细菌无法从外界环境吸取营养,进而达到抑制细菌生长;另一方面,细菌的细胞膜也由于氧化应激作用而遭到破坏进而使细菌死亡。

Luo等<sup>[15]</sup>将氧化石墨烯(GO)加入水性环氧树脂体系中,通过细菌计数法,测得添加0.5 wt% GO的细菌灭活率达到21.2%,且材料的防腐性能也有所提升。GO自我抗菌活性是由于氢键和静电吸引促进大肠杆菌与材料接触,破坏细胞膜结构,氧化石墨烯表面强氧化或强还原性的活性氧,使微生物细胞组织失去活性。

### 3 阻燃材料研究现状及水平

阻燃,顾名思义,阻止或阻燃燃烧,其作用机理是通过抑制热量释放、隔绝易燃气体与燃烧物接触、延缓热量传递等方式阻止或阻碍燃烧行为发生或继续的一种技术。目前众多包装材料、家居、建材等属于易燃或可燃材料,一旦有火灾,将带来严重的灾害。阻燃高分子材料特别是阻燃光油,若涂布在家居、建材、包装等表面,可以一定程度上减缓火灾的发生,提高公众消防安全。世界各国对于阻燃剂的使用,提出了明确的要求,其中欧盟全面禁止使用PBB和PBDE等溴系阻燃剂,而对于二溴二苯醚也限制了其使用范围。美国环保局(EPA)以及世界卫生组织(WHO)也对阻燃剂的使用种类和范围进行了限制<sup>[16]</sup>。

阻燃光油是一种特种功能涂料,涂覆在基材表面,具有装饰和保护基材的作用,避免基材被外界自然环境的风化、侵蚀,遇到火灾时能够有效地隔离或阻止火焰蔓延,延长基材点燃时间或者基材达到温度临界点的时间,以延迟基材结构被破坏的时间,为处于火灾中的人们争取时间离开,以及为消防工作者赢得时间进行抢救<sup>[17]</sup>。按照制备技术不同,可以将阻燃剂分为微胶囊、膨胀性和自组装阻燃剂<sup>[18]</sup>。

叶孝勇等<sup>[19]</sup>首先采用9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)对氧化石墨烯(GO)进行功能化

改性,制备出阻燃剂DOPO-GO,并进一步复配至环氧树脂(EP)中,制备得到阻燃环氧树脂复合材料。阻燃性能测试结果显示,当添加3%的DOPO-GO时,该复合材料的残炭率比纯的环氧树脂提高了1.8%。邹华杰<sup>[20]</sup>对广泛使用的低密度聚乙烯(LDPE)进行阻燃改性,将无卤阻燃剂三(4,4',4''-三硼酸-苯基)胺(3BzN-3B)通过混炼式转矩流变仪添加至LDPE中,并且进行添加含量的条件实验,极限氧指数以及垂直燃烧实验表明,当3BzN-3B的含量为10%时,试样极限氧指数达到29.8%,垂直燃烧等级是V-0级,3BzN-3B的加入,提高了LDPE的阻燃性能。薛竹林<sup>[21]</sup>研究了磷系阻燃剂,其首先合成制备了含磷多元醇(DMMP-EG)以及改性石墨(MEG),通过将这两种物质与聚磷酸铵(APP)进行复配,制备协同阻燃剂,对聚氨酯泡沫(RPUF)进行阻燃改性并进行测试。测试结果表明,当添加15份DMMP-EG以及30份APP时,RPUF的极限氧指数测试可达到21.7%。周靖上等<sup>[22]</sup>通过将合成的聚甲基膦酸三聚氰胺(NMP)作为阻燃剂,加入至不饱和聚酯(UPR)中制备阻燃复合材料,并进行了极限氧指数以及燃烧性能测试。测试结果显示,当添加21 wt%的NMP时,该复合材料的极限氧指数达到38.5%,垂直燃烧达到UL 94 V-0级。王鑫<sup>[23]</sup>利用石墨烯的阻燃特性,通过对石墨烯的功能化改性制备了不同种类的阻燃剂,进一步将其复配至环氧树脂种,制备出环氧树脂阻燃复合材料,测试结果显示,该复合材料的阻燃性能得到显著提升。Yu等<sup>[24]</sup>通过对氧化石墨烯(GO)进行磷-氮功能化还原,制备出还原氧化石墨烯(FRGO)阻燃剂,并进一步复配至环氧树脂中,其分散性良好,测试结果表明,当添加2 wt%的FRGO时,该环氧树脂复合材料的峰值热释放速率(PHRR)降低43.0%,总热放热量(THR)比纯EP降低30.2%。Wang等<sup>[25]</sup>将苯甲酸官能化石墨烯(BFG),作为膨胀型阻燃水性环氧树脂系统的增效剂,阻燃体系总添加量为20 wt%的情况下,与未添加BFG的样品相比,添加量2 wt% BFG样品的极限氧指数值相差不大,而峰值热释放速率、总热释放量、峰值烟雾释放速率和总烟雾释放量则分别降低了36.7%、26.1%、30.8%和38.6%,材料中添加的BFG为燃烧中的挥发物提供了更好的吸附和阻隔作用,且具有更高的残炭量和隔热层,进而提高了所制备材料的阻燃以及抑烟性能。

### 4 现有抗菌阻燃材料存在的问题及发展趋势分析

由于抗菌和阻燃具有广阔的应用前景,目前国内外的研究主要集中于单一抗菌材料和阻燃材料的开发

方面,未见具有抗菌、阻燃双重功能性材料研发的相关技术性文献,抗菌阻燃光油更是鲜有报道。在高性能材料日益发展的今天,材料的多功能性已经逐渐成为一种新兴的必要的产业要求,其中材料的阻燃和抗菌性在各种功能性要求中日益突出。随着环保政策的不断出台,新技术、新材料无疑将成为各个行业关注的焦点,将具有更广阔的应用前景。

## 5 结语

抗菌、阻燃和低碳环保技术,符合当前对环保绿色生产、安全生产的要求,抗菌阻燃材料应用在产品及其包装上,提高产品的表面抗菌性与阻燃性能,保障人民健康安全,对国内的相关产业(如地板、家电、塑料制品、食品包装等)具有明显的科技创新带动作用,是未来的发展趋势。

## 参考文献

[1]阳范文,赵耀明.阻燃剂研究新进展[J].合成材料老化与应用,2000(3):18-21.

[2]张宁,彭志英,徐建祥.抗菌食品包装研究进展[J].食品工业,2002(4):39-41.

[3]郭清泉,伟萍,陈焕钦.抗菌涂料用抗菌剂及应用情况[J].广东化工,2002,29(1):39-42.

[4]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(增刊):344-348.

[5]王静,水中和,冀志江,等.银系无机抗菌材料研究进展[J].材料导报,2013,27(17):59-64.

[6]虞振飞,刘吉平.纳米无机抗菌剂的分类与抗菌机理的研究[J].中国个体防护装备,2004(3):10-12.

[7]郭清泉,涂伟萍,陈焕钦.抗菌涂料用抗菌剂及应用情况[J].广东化工,2002(1):39-42.

[8]王灿才,王所杰.水松纸抗菌水性油墨研究[J].包装工程,2007(3):7-9.

[9]余明光,段华伟.无机金属离子抗菌油墨的研究与制备[C].2012第八届中国抗菌产业发展大会论文集,2012:314-316.

[10]汤树海,段华伟.纳米抗菌凹印水性油墨的制备及印刷适性的研究[C].第十七届中国科协年会论文集,2015:104-108.

[11]钟涛,杨娟,周亚洲,等.纳米银-氧化石墨烯复合材料抗菌性能研究进展[J].材料导报,2014,28(S1):64-66.

[12]Zhang Y, ALI S F, Dervishi E. Cytotoxicity Effects of

Graphene and Single-wall Carbon Nanotubes in Neural Phaeochromocytoma-derived PC12 Cells[J]. *Acs Nano*, 2010,4(6):3181-3186.

[13]Akhavan O, Ghaderi E, Esfandiar A. Wrapping Bacteria by Graphene Nanosheets for Isolation from Environment, Reactivation by Sonication, and Inactivation by Near-Infrared Irradiation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011,115(19):6279-6288.

[14]宋爽,储林芳,吕中,等.氧化石墨烯选择性抗菌性能研究[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2017,63(4):283-288.

[15]Luo X, Zhong J, Zhou Q, et al. Cationic reduced graphene oxide as self-aligned nanofiller in the epoxy nanocomposite coating with excellent anticorrosive performance and its high antibacterial activity[J]. *ACS applied materials&interfaces*, 2018,10(21):18400-18415.

[16]李志娟,李青山,杨德治.走向21世纪的新型阻燃剂[J]. *化学工程师*, 2001(4):34-36.

[17]Hu Y, Yu B, Song L. Novel fire-retardant coatings[J]. *Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials*, 2016(1):53-91.

[18]尹璐,苏丽丽,石雅琳,等.阻燃型聚氨酯微胶囊的制备及应用研究[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2023,21(2):65-69.

[19]叶孝勇,严伟,李乾波,等. DOPO改性氧化石墨烯阻燃环氧树脂研究[J]. *塑料科技*, 2019,47(6):18-22.

[20]邹华杰.低密度聚氯乙烯材料阻燃改性的研究[J]. *低碳世界*, 2019,9(5):198-199.

[21]薛竹林.磷系阻燃硬质聚氨酯泡沫的阻燃机理研究[D]. *华北理工学*, 2022(4):1-77.

[22]周靖上,闫佳丽,张小涵,等.甲基膦酸三聚氰胺的制备及高效阻燃不饱和聚酯研究[J]. *中国塑料*, 2019,33(5):14-18.

[23]王鑫.石墨烯的功能化及其环氧树脂复合材料的阻燃性能及机理研究[D]. *中国科学技术大学*, 2014(4):1-136.

[24]Youming Yu, Shenyuan Fu, et al. Functionalized lignin by grafting phosphorus-nitrogen improves the thermal stability and flame retardancy of polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012,97(4):541-546.

[25]Wang N, Teng H, Yang F, et al. Synthesis of k-carra-geenan flame-retardant microspheres and its application for waterborne epoxy resin with functionalized graphene[J]. *Polymers*, 2019,11(10):1708.