

银离子抗菌涂层钢技术及应用

惠兴伟

(鞍钢集团科技质量部, 辽宁 鞍山 114021)

[摘要] 抗菌钢是一种新型抗菌材料。随着涂层生产技术的完善, 可经受弯曲和冲压变形的银离子表面涂层抗菌钢应运而生, 并在国外被广泛应用于家电、建筑、食品工业、医疗及采暖、通风与空调设施等领域, 其自清洁抗菌作用能够有效预防病菌传播、防止交叉感染和提高公共卫生水平。随着人们卫生意识的提高, 政府对公共安全的重视, 抗菌钢的需求量将越来越大。介绍了银离子抗菌钢的抗菌机理和抗菌效果、辊涂法生产工艺以及抗菌钢在相关领域的应用。

[关键词] 银离子; 抗菌涂层; 抗菌钢; 抗菌性能

[中图分类号] TQ630.7

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)06-0087-04

The Technology and Application of Ag Ion Antimicrobial Coated Steel

HUI Xing-wei

(Science & Technology Department, Ansteel Group Corporation, Anshan 114021, China)

[Abstract] Antimicrobial coated steel is a new material. When the coating technology is improved, Ag ion antimicrobial coated steel is manufactured, which is applied in appliances, construction, food equipment, food processing, medical equipment, HVAC etc. and its antimicrobial property can prevent bacteria from transmitting effectively. Along with the public health turn more and more important, the demand of antimicrobial coated steel will increase in the future. The antimicrobial mechanism and effect, arts and crafts of roll coater apparatus, applications of Ag ion antimicrobial coated steel were introduced.

[Key words] Ag ion; Antimicrobial coating; Antimicrobial coated steel; Antimicrobial property

0 引言

随着人们生活水平的提高, 将对环境及卫生条件提出更高的要求, 美国 2006 年消费者用于抗菌消毒的费用就超过 10 亿美元。因此, 抗菌材料的研究和应用日趋广泛。在非天然抗菌材料中, 最早研究的是由有机锡、酸、酚等化学物质合成后, 应用在纤维织物上的有机抗菌材料。它们具有短期高效杀菌效果, 但安全性和化学性差, 使用寿命短^[1]。20 世纪 80 年代开发出的无机抗菌剂, 按其作用于微生物的机理可以分为 2 类: 含抗菌活性金属或其离子(如银、铜、锌、汞、镉等)的陶瓷、玻璃、粘土矿物、某些无机盐类、活性炭等^[2-3]和光催化半导体陶瓷抗菌剂^[4]。无机抗菌材料具有无毒、广谱抗菌、抗菌时效长、不产生耐药性等特点, 大大拓宽了抗菌材料的应用范围, 目前已经广泛应用于家电制品、日用塑料、建筑涂料、纺织品以及体育用品等领域。但它们只能作为塑料、织物、陶瓷、涂料等的添加剂, 对许多强烈要求有抗菌作用的领域, 如食品加工机械、餐饮卫浴设备等, 现有抗菌材料均无法满足要求。20 世纪 90 年代后期, 日本的新日铁等钢铁企业开始开发抗菌不锈钢, 以开发耐高温、耐磨损、高强度的抗菌材料^[5-9], 在材料研究中被称为具有划时代的

意义, 国外其它国家还没有抗菌不锈钢的报道。

我国在抗菌材料领域的研究和应用起步晚, 目前主要集中在无机抗菌剂领域。由于抗菌钢兼具结构材料和抗菌功能材料的双重特点, 具有无毒、广谱抗菌、抗菌时效长等其它抗菌材料所无法比拟的特性, 其研究与开发具有重要的社会意义与经济价值。抗菌钢按抗菌性能的产生方式一般可分为 2 种: 镀膜式和自身抗菌式(或称合金式)。前者系在钢材表面镀上带有杀菌性的金属材料(如 Ag)或其它有杀菌作用的无机材料薄层; 后者是在钢的冶炼过程中添加具有抗菌作用的金属元素(如 Cu), 再通过特殊热处理使钢材本身产生抗菌性^[10]。前一方式会因为磨损、老化、成型加工等失去抗菌性; 而后一方式由于抗菌金属元素的加入改变了金属的原有特性, 同时, 增加了成本, 此外抗菌成分由于“深埋”在钢材内部, 抗菌效果得不到充分发挥。

本文所述及的是镀膜式抗菌钢, 其表面银离子抗菌涂层是一种以聚合物为基体的表面涂层, 像其它涂镀产品一样, 银离子抗菌涂层可以应用于钢板的单面或双面, 产品可经受弯曲及冲压、成型加工, 并可采用连续涂层生产方法。

1 银离子抗菌涂层工作过程和抗菌机理

1.1 银离子抗菌涂层工作过程

抗菌涂层是包含金属氧化物或硅酸盐无机物粒子的聚合树脂, 这些金属氧化物和硅酸盐粉末由诸如氧化钛、氧化铝、氧化

[收稿日期] 2008-08-18

[作者简介] 惠兴伟(1973-), 男, 辽宁鞍山人, 工程师, 学士, 主要从事材料加工。

锌和氧化铜,硫酸钙、硫酸锶和硫酸钡,硫化锌、硫化铜,硅酸盐,云母,滑石,高岭土,富铝红柱石,磷酸锆和硅土制成。涂层所包含的无机粒子中至少有一种硅酸盐的阳离子是具有杀菌特性的金属离子,例如银离子、铜离子、锌离子或它们的混合物。同时有杀菌特性的离子浓度应低于硅酸盐离子交换的饱和度。

银离子抗菌涂层是含有银离子的沸石粒子与聚酯或环氧树脂的混合物(见图1)。将此涂层应用于钢材表面,表面释放出银离子与细菌相结合,从而抑止杆菌、真菌、霉菌及其它细菌的生长,而涂层持续释放出银离子的时间则决定了抗菌涂层的有效期。银离子表面抗菌涂层的有效期与涂层的厚度及使用中的受磨损程度有关,但平均有效期为10~30a。虽然银具有很强的抗菌作用,但银离子抗菌涂层并不意味着可以一劳永逸地保持卫生条件,带有此涂层的产品也必须时常保持清洁以免被长期附于其上的细菌破坏。此外,由于散布于涂层中的微米级沸石粒子对光的散射作用,本产品有良好的耐指纹特性。其工作过程如图2所示。

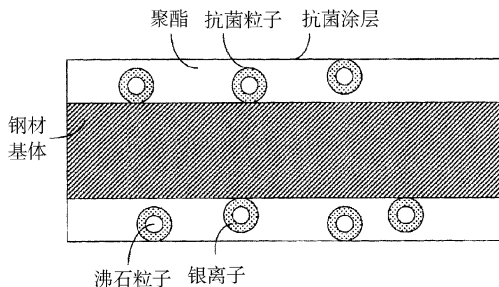


图1 银离子表面抗菌钢截面图

Figure 1 Diagrammatic sectional view of Ag ion antimicrobial coated steel

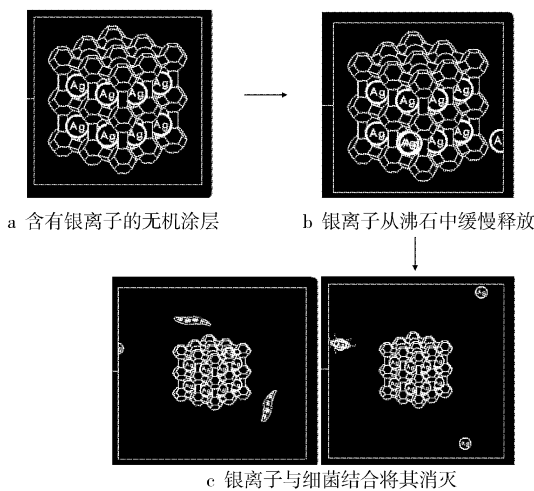


图2 银离子抗菌涂层工作过程

Figure 2 Presentation on how Ag ion works

1.2 银离子抗菌涂层抗菌机理

抗菌材料的抗菌机理是一个复杂的问题,首先因为细菌的生存和繁殖需要合适的温度、湿度、酸碱度、环境气氛等条件,在满足这些条件的情况下单独观察和检测由抗菌材料引起的细菌基体的生物学改变在技术上是困难的,而在不满足细菌生存条件的情况下所作的观察则无法准确判断细菌死亡的原因^[11]。国外一些高校与科研院所根据已有的实验结果,提出了若干种可能的机制:

1) 通过电场吸附作用杀菌^[12] 几乎所有细菌的细胞壁和细胞膜带有负电荷基因,而银离子带正电荷。由于异性电荷相吸,约束了细菌的活动,使细菌的生存微环境紊乱失调,抑制其呼吸,最终导致细菌发生“接触死亡”。由于这一过程还会使细胞壁和细胞膜发生变形,蛋白质和酶的作用受阻,破坏代谢功能,引起物理性穿孔破裂,引起细胞质溢出,又被称为“溶解死亡”。

2) 与细菌接触的银离子会穿透细胞壁进入细胞内,并与巯基(-SH)反应,使蛋白质凝固,破坏细胞合成酶的活性,使细胞丧失分裂增殖能力而死亡。银离子还能破坏生物电子传输系统、呼吸系统和物质传输系统^[13]。

3) 银离子破坏细菌胞内的酶系统,造成微生物固有成分破坏或产生功能障碍,影响细菌正常的新陈代谢,从而使细菌死亡^[14]。

4) 通过催化作用杀菌^[15] 某些金属如Ag和Ti的离子能起催化活性中心的作用,在光的作用下,银离子激活空气中的氧,产生羟基自由基($\cdot\text{OH}\cdot$)及活性氧离子($\cdot\text{O}\cdot$),它们具有很强的氧化还原作用,从而破坏了细菌体内脱氢酶的巯基,使细菌无法进行能量代谢而处于被抑制状态,破坏了微生物细胞的增殖能力,抑制其繁殖,随后死亡。

1.3 银离子抗菌涂层抗菌性能试验

取500mm×500mm的不锈钢、有银离子抗菌涂层的不锈钢、镀锌板、有银离子抗菌涂层的镀锌板作为样品,用浓度70%的酒精溶液进行双面擦洗,然后将样品放入消过毒的培养皿中并风干。将含有大肠杆菌和李氏单核杆菌的营养液滴到样品上,在37℃下进行培养,24h后对样品进行观察,结果见表1。

表1 银离子表面涂层抗菌性能

Table 1 Antimicrobial property of Ag ion coated surfaces

样品	大肠杆菌		李氏单核杆菌	
	试验开始	24h后	试验开始	24h后
不锈钢	4.0×10^5	3.0×10^6	1.5×10^4	1.0×10^7
银离子抗菌不锈钢	4.0×10^5	<1	1.5×10^4	<1
镀锌板	4.0×10^5	3.4×10^6	1.5×10^4	1.5×10^7
银离子抗菌镀锌板	4.0×10^5	<1	1.5×10^4	<1

注:表中数字表示活菌数量。

从表1中数据可知,有银离子抗菌涂层的样品24h后几乎消灭了所有的细菌,而没有涂层的样品细菌数量明显增多。

2 银离子表面抗菌钢的生产工艺

银离子表面抗菌钢生产工艺一般如图3所示。

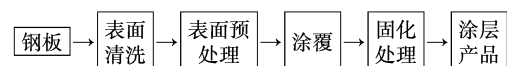


图3 银离子表面抗菌钢生产工艺流程

Figure 3 Flow chart of the process for producing metal sheet coated with a polymer containing Ag ion antimicrobial zeolite

2.1 表面清洗

表面清洗主要是为了去除钢材表面残油、灰尘及氧化铁皮等,确保涂层能够稳定、均匀地附着在钢材表面。典型的表面清

洗方法包括:清洗液清洗(如亚甲基氯化物、丙酮、甲醇、甲苯),乳液清洗,碱液清洗,酸洗,盐浴除鳞,超声波清洗,钢表面粗加工(如研磨、去毛刺、抛光、化学浸蚀和电浸蚀)。

钢材表面除油污一般通过化学或电解方式进行。表面氧化铁皮则通过碾轧、研磨或喷砂清理,清理后钢材的表面粗糙度得以提高,有助于涂层的附着。

化学方法清洗油污一般使用含有诸如亚甲基氯化物、全氯乙烯或三氯乙烯的卤化有机溶剂。电解方法的电解液一般为碳酸钾、氢氧化钾或与其相似的碱性溶液,电解液中碱性成分的质量分数为0.5%~20%,温度为25~95℃。

化学方法所用脱脂溶液还可以使用其它碱性溶液(如氢氧化钠、碳酸钠、碱性硅酸盐、磷酸盐、酸式磷酸铵、氢氧化铵、单乙醇胺和二乙醇胺的氧化物)和其它表面活性剂、增洁剂、去泡沫介质的混合物。脱脂溶液的除油方法一般通过喷雾或浸泡的方式,温度为50~200℃。脱脂溶液中的碱性成分和增洁剂的浓度必须达到去除钢材表面油污的要求,但如果浓度过高则易产生大量的泡沫,需用水冲洗干净。如果浓度控制适宜,用水冲洗的过程可以省略。

钢材表面与清洗液接触后通常需用水或其它中性介质冲洗,也使用喷雾或浸泡的方法。冲洗后,需进行风干或采用其它方法干燥。

在某些情况下,表面清洗过程可以取消或与表面预处理相结合。

2.2 表面预处理

表面预处理是为了增强涂层固化后在钢材表面的附着力,一般来说,是将钢材与磷酸铬、磷酸锌、磷酸铁或有机环氧化物等接触。当钢材表面基体为钢、锌、锌铁合金、锌铝合金、铝及铝合金时,预处理液的主要成分是磷酸和二价金属离子,多数采用铁离子和锌离子,其中以锌离子为宜。为了促进磷化过程,需加入氯酸盐、硝酸盐、过氧化氢、硝基酚、硝基苯等氧化剂,而为了使磷化过程效果最佳,还需加入一定数量的硫酸盐、氟化物、氟硅化物、柠檬酸盐、酒石酸盐、羧-羧基酸、氨基羧基酸、浓缩的磷酸盐或碱性金属硅酸盐等。

特殊情况下,随着钢材表面基体的不同,表面预处理也略有不同。如铝板、铝合金及表面渗铝钢板,为加强抗腐蚀性能、表面硬度,需用草酸、三价铬酸进行处理以形成氧化膜。钢板及镀锌板的表面预处理也用到硼酸,而不锈钢则使用环氧或其它有机物进行预处理。

表面预处理的方式一般有浸入式(将产品浸入预处理溶液中)和辊涂式2种。使用环氧或其它有机物进行预处理的用辊涂式,其它则用浸入式。

2.3 涂层的成分

本文所述抗菌涂层是含具有抗菌功能的金属氧化物或沸石粒子的有机聚合物。

1) 无机抗菌粒子 无机抗菌粒子应为一种具有沸石结构的粒子。沸石即铝硅酸盐,为四面体空间骨架结构,可表示为 $XM_{2/n}-Al_2O_3-YSiO_2-ZH_2O$,M为金属离子,通常为单价或二价离子,n为金属的化合价,X、Y、Z为系数。沸石可借水的渗透作用进行阳离子交换,其成分中的金属离子可与水溶液中的钾、镁等离子进行交换。抗菌沸石粒子则是其结构中的金属离子为有抗

菌功能的金属离子(包括银、铜、锌、汞、锡、铅、铋、镉、铬、钴、镍、铊离子或其混合物,而单独的银离子或银、铜、锌离子的混合物有更好的抗菌性能),它们与周围环境中的阳离子交换后被释放出来,从而发挥其抗菌功效。

2) 有机聚合物 有机聚合物的作用是形成薄膜,成分通常为氨基醇酸树脂、氨基丙烯酸树脂、环氧树脂以及聚亚安酯。一般来说,这种聚合物为热塑性或热固聚合物。有机聚合物除了作为抗菌粒子的载体外还兼有为基材提供涂层保护的作用。

3) 附加成分 涂层根据要求可以为透明的,也可以添加颜料。颜料粉末一般由二氧化钛、氧化铝或硅土制成,粒子大小为0.1~10 μ m。为提高涂层的附着力,可在涂层中添加填充料,填充料多为陶瓷微粒。当涂层中使用陶瓷微粒为填充料时,其在涂层中的质量分数为5%~50%,而以35%为宜。如果需要,涂层中可加入一种催化剂促进有机聚合物的融合,如叔胺或咪唑。为了防止涂层内产生气泡,还可加入少量消泡剂,如以硅氧烷为主要成分的消泡剂,但其含量不能超过0.05%,因为过多的消泡剂会降低涂层在钢材表面的附着力。

2.4 涂覆

辊涂法为最常使用的涂层产品生产方法。普遍使用的辊涂装置如图4所示,提料辊1从涂料槽1中取出涂料,并把涂料传递给涂覆辊1,然后由涂覆辊1将涂料均匀地涂在钢板表面。实际生产中,根据涂层厚度要求,可以有多个涂覆过程及每次涂覆后的清洗、烘干和固化等生产工序。每次涂覆所用的涂料也可能不同,如涂层需达到一定厚度,前几次涂覆可使用不含抗菌粒子的涂料,只在最后一次涂覆时使用含抗菌粒子的涂料,或为使涂层产品还具有耐大气腐蚀、耐化学品腐蚀、硬度高等特性,每次涂覆使用不同种类的涂料。

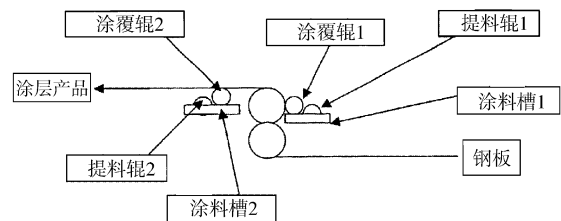


图4 辊涂装置
Figure 4 Roll coater

2.5 固化处理

涂覆后的产品需立即进入加热区域进行烘干,同时促进涂层成分的融合。固化温度不宜过高,否则会产生不合格品,常压下基材自身的固化温度范围为100~400℃。固化后需采用水冷、喷雾、风冷等方式对产品进行冷却,以得到合适的硬度。

3 银离子表面抗菌钢在国外的应用

在国外,银离子抗菌涂层技术主要应用于不锈钢产品和碳钢产品。

3.1 在不锈钢产品中的应用

1) 家用器具 在家庭生活中,冰箱门和橱柜门这些经常接触的部位都是最容易滋生细菌的地方。而用此产品制造的冰

箱、洗碗机、洗衣机、水槽等家用器具则抑制了细菌的生长,如果再对这些家用器具加以耐指纹、耐污点处理,生产出的家用器具将更加美观漂亮。

2) 建筑业 住宅大门、门把手及其它建筑用五金配件由于长期处于温暖、潮湿的环境中,往往成为细菌生长的温床。随着人们卫生意识的提高,抗菌产品在公共建筑设施,如办公楼、学校、医院中的应用将逐步增多。

3) 食品加工及盛装器材 在食品加工厂,每一个加工环节都有严格的卫生要求,抗菌钢则可用于食品加工厂内的墙板、传送带、工作台、脱水器和搅拌槽等设备。而食品在保存和零售过程中保管不当,也易被细菌污染,如在餐馆或熟食店,众多员工接触食品盛装器材(托盘、碗、碟等),每一次换手都增加了污染的机率,而抗菌钢刚好能起到阻断传播途径的作用。

4) 医疗设备及器械 医院中除了使用诸如导液管、绷带等材料外,还需用大量抗菌钢材制造桌子、托盘、推床以及床架等医疗设备及器械。

3.2 在碳素钢产品中的应用

1) HVAC(采暖、通风与空调设施) 通常 HVAC 系统中各种管道内阴暗、潮湿的环境恰恰为潜在的细菌提供了滋生场所,而银离子抗菌表面涂层则能够抑制细菌的生长,保持环境的清洁。由于此种涂层可应用于钢材,所以表面抗菌涂层钢可应用于整个 HVAC 系统。

2) 冷库或冷藏室 通常情况下,零下 20℃ 能抑制或杀死部分细菌,但对一些有害菌仍不起作用。而表面抗菌涂层钢则在制冷、冷藏还是贮存设备中都能够抑制杆菌、真菌及霉菌的生长。

4 结 语

银离子表面抗菌钢是一种高附加值产品,随着人们卫生意识的提高,政府对公共安全的重视,银离子表面抗菌钢必然将广泛应用于机场、学校、医院等公共场所,以及商用建筑、家电、家

具等领域,此种产品的需求量势必越来越大。此外,生产银离子抗菌钢无需新增设备,只是与涂镀工艺相结合即可生产出一种新的产品,有很高的推广价值。

[参 考 文 献]

- [1] 李毕忠. 抗菌塑料的发展和应[J]. 化工新型材料,2000,26(6):8-12
- [2] 季君晖,史维明. 抗菌材料[M]. 北京:化学工业出版社,2003.1
- [3] 阿部光范. 抗菌不锈钢[J]. 特殊钢(日),1999,48(6):23-27
- [4] 市原聪. 抗菌涂层不锈钢板[J]. 特殊钢(日),1999,48(6):29-33
- [5] 山本正人. “NSSAM 系列”抗菌不锈钢[J]. 特殊钢(日),1999,48(6):24-31
- [6] 大久保直人,中村定幸,山本正人,等. “NSSAM 系列”抗菌不锈钢的抗菌性能与材料特性[J]. 日新制钢技报,1998,(77):69-73
- [7] 横田毅,栢原美佐子. 含银抗菌不锈钢[J]. 川崎制铁技报,1998,(30):121-130
- [8] 业晖原智瑞. 含 Cu 奥氏体不锈钢的组织结构和抗菌性[J]. CAMP-ISIJ,1999,12:1179-1181
- [9] 铃木聪. 含 Cu 马氏体不锈钢的组织结构和抗菌性[J]. CAMP-ISIJ,1999,12:518-521
- [10] 吕曼祺,陈四红,董加胜,等. 抗菌不锈钢及其在炊具领域中的应用[J]. 五金科技,2005,33(5):26-35
- [11] 陈四红,吕曼祺,张敬党,等. 含 Cu 抗菌不锈钢的微观组织及其抗菌性能[J]. 金属学报,2004,40(3):314-318
- [12] Thurman R, Gerba C. The molecular mechanisms of copper and silver ion disinfection of bacteria and viruses[J]. CRC Crit. Rev. Environ. Control,1989,18:295-315
- [13] 康湛莹,李瑞增,车城斌. 重金属离子杀菌作用的机理[J]. 哈尔滨科学技术大学学报,1995,19(3):103-105
- [14] Russel A D, Hugo W B. Antimicrobial activity and action of silver[J]. Proceedings in Medical Chemistry,1994,31:351-370
- [15] Ritchie J A. Antibacterial testing of metal ions using a chemically defined medium[J]. Letters in Applied Microbiology,1990,11:152-154

专利名称:形成金属薄膜和金属布线图案的方法及显示面板制造方法

专利申请号:CN200710001440.9 **公开号:**CN101092685

申请日:2007-01-08 **公开日:**2007-12-26

申请人:韩国三星电子株式会社

本发明公开了一种形成金属薄膜的方法,包括:在对应于靶的区定位基底、靶包含银(Ag)并且提供于反应空间内、向反应空间内提供惰性气体和含氧气体。此外,所述方法还包括通过在靶和基底之间产生等离子体而在基底上形成含银(Ag)导电膜。

专利名称:具有减少形成沉积物趋势的传热设备及其制造方法

专利申请号:99816373.2 **公开号:**1338008

申请人:BASF 公司

地址:德国路德维希港

本发明涉及一种制造传热设备的方法,其特征在于通过无电化学沉积一层金属-聚合物-分散体层到传热设备表面,其中聚合物是卤化的。本发明另一目的是一种提供制造传热设备的

方法,其特征在于,在涂敷金属-聚合物-分散体层之前,先通过无电化学沉积一层厚 1~15μm 的金属-磷-层。本发明的再一目的是一种可通过本发明的方法制造的传热设备,以及通过金属-聚合物-分散体层的无电化学沉积的涂层的应用,其中聚合物是卤化的,其目的是降低流体中固体物在涂敷表面上形成沉积物的趋势。

专利名称:金属表面处理用组合物及经表面处理过的金属材料

专利申请号:00804148.2 **公开号:**1341160

申请人:川崎制铁株式会社;大日本涂料株式会社

地址:日本兵库县神户市

本发明提供一种由 Al、Mg 及 Mn 的金属离子、水溶性有机树脂、酸以及水组成的金属表面处理组合物,并提供用该组合物处理过的表面处理金属材料。该组合物因为是所谓的无铬组合物,因此用以加工制得的经表面处理过的金属材料也就没有因铬造成的水质污染危险。而且,由于该经表面处理过的金属材料兼具优良的导电性能和耐腐蚀能力,因此能代替传统的铬酸盐处理的钢板等,有着广泛范围的用途。