

1、皮革防霉剂过去和将来

近 20 年来，一些毒性大、效果较差的品种如乙萘酚、对硝基酚、五氯酚钠等已逐渐被淘汰，代之以高效、低毒、广谱、无环境污染、价格便宜的品种。纵观国内外防霉剂产品，国内的产品的数量、种类、系列化、效果、质量稳定性、剂型和应用技术方面都存在着一定差距，特别是缺乏分散性和渗透性好、适应范围宽的产品。

这就需要微生物、化学、剂型、分析等等各方面专业人士携手共同努力，选择好杀菌剂品种后，应从剂型配制方面着手，通过助剂的筛选，开发分散性和渗透性好的剂型。

2、如何是理想的皮革防霉剂？

- ①具有高度防止霉菌生长的能力；
- ②低毒、无刺激性和腐蚀性，对人体的毒性要尽可能地低；
- ③防霉剂本身应该是化学稳定性高，无色或浅色(色深则不能用于白色或浅色革)，无臭，成本较低；
- ④具有良好的应用性能。能均匀地分散，牢固附着于革上，同时，其防霉效果持久；

3、杀菌防霉剂今后的发展方向：

- ①季铵盐类：此类防霉剂毒性极低，开发新的季铵盐组分很有希望。
- ②有机硅防霉组分的研制：这类杀菌组分的优点是耐水洗、持久性强，特别是有机硅季铵盐类杀菌组分毒性极低、效果较好、杀菌谱宽，具有卫生整理的效果。
- ③有机化合物：

1、以富马酸二甲酯盐为杀菌组分，低毒广谱，是一类不可忽视的潜在杀菌防霉剂

2、TCMTB:绿色皮革防霉剂

- ④复配型皮革防霉剂:含有两种或多种杀菌组分，目前绝大多数防霉剂只有单一的杀菌组分，广谱性受到限制，若将几种杀菌组分配合使用，不仅可以大大加宽抑菌谱，而且还可以减少各种单一杀菌组分的用量，从而降低毒性，经济上更合理。复合杀菌组分的研究有希望成为

今后的主要发展方向。

4、国内杀菌防霉企业今后的发展方向

- 1、原料药生产商，以规模降低成本取胜；
- 2、大量复配加工企业，以灵活多变取胜；
- 3、技术服务类公司，以应用技术为基础，复配产品跟进。

一、前言

皮革富含微生物所需的大量碳源、氮源，极易遭受微生物侵袭，严重影响皮革及其制品的品质，为了防止皮革及制品长霉，最有效的办法是加入防霉剂。

目前各国多数制革厂均用防霉剂防霉。理想的杀菌防霉剂应具备以下条件：高效、广谱、低毒、长效、稳定、价格低廉、使用方便，与其他助剂共伍性好、无污染、易生物降解。

现有的防霉剂的种类有以下三种：

- 1、无机化合物(包括含氯、含溴、二氧化氯等)；
- 2、有机化合物（有机硫、有机溴、酚类、杂环、季铵盐 等)；
- 3、天然防腐剂，如从蟹和虾壳中提取的脱乙酰壳聚糖和从 竹子中提取的“竹美人”等。

二、常用品种介绍

(1) 淘汰的皮革防霉剂：

五氯酚钠、乙萘酚、亚砷酸钠等作皮革防霉剂。

五氯酚钠（别名 PCP-Na）：

- 1、纯品为白色针状结晶，原药为淡红色鳞状结晶，有特殊气味；
- 2、易溶于水，在水中溶解度为**26.1%**，溶于醇和丙酮，不溶于石油和苯；
- 3、稳定性 遇酸析出五氯酚结晶，常温下不易挥发。光照下迅速分解，脱出氯化氢，颜色

变深；

4、安全性：毒性中等，主要因皮肤接触或误饮污染的水引起。症状有乏力、头昏、恶心、呕吐、腹泻等；严重者体温高达40℃以上，大汗淋漓、口渴、呼吸增快、心动过速、烦躁不安、肌肉强直性痉挛、血压下降，昏迷、可致死。皮肤接触可致接触性皮炎。国外资料报道长期接触者可有周围神经病。

乙萘酚

防霉期短并刺激皮肤和引起皮肤癌，现已不使用。

亚砷酸钠：

1、白色或灰白色粉末,有潮解性，易溶于水,微溶于乙醇。

2、安全性：高毒，本品对鼻及喉粘膜有刺激性,可致鼻粘膜溃疡。高浓度反复接触可引起神经损害,表现为四肢麻木、无力；尚可引起恶心、腹痛和头痛。严重者可致死。在有酸或酸雾存在时，可产生溶血性毒物砷化氢。皮肤接触可引起烧灼感、刺痒和色素改变。受高热分解放出有毒的气体。暴露于空气中遇二氧化碳逐渐分解。与氧化剂可发生反应，遇酸产生剧毒的三氧化二砷。

（2）还在使用的皮革防霉剂：

应用过的还有纹枯利、福美双、多霉净；灭菌丹、脱氢醋酸、二硫氰基甲烷、尼泊金酯、对硝基苯酚、百菌清等。

（3）目前常用的皮革防霉剂：

I-20; AMICAL 48; 2-正辛基异噻唑啉(OITZ)、BCM、1, 2-苯并异噻唑啉(BIT)、2-溴代-2-硝基-1, 3-丙二醇(Bronopo1)、TCMTB。

三、关于防霉剂的几点想法

（1）理想的防霉剂

一个理想的抗菌防臭剂应具备以下条件：

(1)对自然界中的细菌和霉菌有广谱的药效；(2)抗菌作用强，少量即有效；(3)安全性高，对人体无毒、无刺激，不会产生过敏等作用；(4)有良好的配伍性能，使用方便，不会因酸、碱或其它成分的影响而降低药效；(5)溶解性、分散性优良，不影响产品的基本性能和颜色；(6)环境相容性好，不会造成污染，易生物降解；(7)价格低廉。

(2) 存在的问题：

1、杀菌剂本身：世上没有完美的杀菌剂，皮革防霉剂一样，存在一些问题，如单一组分杀菌谱较窄，用量较大，成本较高，有些杀菌剂生物降解性较差。对环境影响也较大。2、微生物对象：同一种杀菌剂使用时间长了，微生物很容易产生抗性，导致使用中的杀菌剂使用量增加或失效。3、侵入的途径：杀菌剂很多是脂溶性化学物质，如何通过剂型的配制，增加杀菌剂在皮革中的分散性、渗透性，让药剂顺利穿过生物膜、穿过霉菌、细菌的细胞壁，抑制微生物的繁殖或杀死微生物。

(3) 关于皮革今后的趋势：

目前抗菌材料研究在我国正面临着重大的机遇和挑战。1996年日本病原性大肠杆菌感染事件，引起日本全国范围内对抗菌材料研制开发的极大重视，也是目前日本在这领域处以领先地位的重要原因。2003年我国遭受到了严重的 SARS 病毒感染，今年墨西哥爆发的甲型 H1N1 流感，面对这样的灾害，如抗菌纤维一样，抗菌皮革开始迅速进入到人们的生活中。

抗菌皮革，即在皮革中引入一种或几种带抗菌基团的功能性皮革材料，使它具有接触杀菌或者抑制皮革表面的微生物繁殖的功能，从而达到长期卫生、安全的目的。

如何引入抗菌基团值得重视？

(4) 关于防霉剂的研究展望：

皮革防霉是一个复杂的工程，涉及多门学科和行业,如微生物、化学、材料学、剂型、分析、信息等，需要加强各方面的合作。

1、开发新的杀菌剂，一般花费十亿，十年，十万化合物，才有可能商品化；

2、从已知具有防霉性能的化合物开始,研究其活性结构,然后合成其衍生物，例如梁龙华从多菌灵和喹啉铜出发，合成咪唑喹啉铜；

3、从别的行业中引入具有优良防霉效果的成熟化合物,可以迅速用于皮革行业中，例如上海市农药研究所建立了从农用杀菌剂引用到工业领域的筛选平台 ；

4、从现有防霉剂着眼，进行杀菌机制不同的两种几种防霉剂复配，可以迅速扩大防霉剂的杀菌谱，降低微生物产生抗性的几率，同时降低防霉剂的成本，增加使用范围。

5、研制新的剂型或使用新型的助剂，可以使我们的防霉剂直接作用于有害微生物，可以达到事半功倍的功效。

6、建立新的皮革防霉剂的评价平台，上海市农药研究所抗菌防霉实验室可以快速筛选出有潜力的化合物，全面评价该化合物的抗菌防霉谱及有效剂量。

皮革抗菌剂的种类和应用

皮革制品是人类生活的必需，随着人们生活水平的提高，其用量越来越大。但制革生产中使用的原料皮富含蛋白质，脂肪等营养物质，在保存过程中，非常容易受到微生物的侵入。经过加工的成革，虽然对微生物的抵抗力有所增加，仍然会发生霉变，尤其是皮革生产过程中引入大量用天然油脂生产的加脂剂，他们也是微生物滋生繁衍的温床。此外，皮革结构的多孔性和极性结构使其容易吸湿，皮革呈酸性。所有以上原因构成了发霉的基本条件。生霉的皮革制品会出现白色、蓝色、黄色和黑色的菌落或色斑，表面的霉菌同时向革内发展，使皮革的耐磨、强度和弹性也受到影响。所以，霉菌对皮革及其制品的外观和内在质量都要造成严重损害，防霉在制革工业中是非常重要的。

因为皮革是天然高分子化合物(胶原蛋白)的加工产品，适合微生物的生长，特别是皮鞋，作为消费量最大的革制品，由于汗和灰尘等原因，更利于真菌的滋生，因此，革制品像纺织品和公用设施等一样，在使用过程中也需要赋予抗菌性，以抑制细菌、真菌和病毒等的生长，阻断疾病的传播。

为了防止皮革及制品出现霉菌斑，最有效的办法是加人防霉剂。

防霉剂的种类有以下三种：

1、无机化合物(包括氯气、二氧化氯等)；

2、有机化合物的酚、醇、酯，季铵盐等；

3、天然防腐剂，如从蟹和虾壳中提取的脱乙酰壳聚糖和从竹子中提取的“竹美人”等。

我国过去主要用五氯酚钠、乙萘酚、亚砷酸钠以及进口的 PI E 等作皮革防霉剂。五氯酚钠毒性大，乙萘酚防霉期短并刺激皮肤和引起皮肤癌，现已不使用。国内研究防霉剂是方兴未艾，有 CJ—11、A—26、DSS—II、防霉剂 B—200P、防霉剂 PM、“洁梅”牌皮革防霉剂、高效防霉剂，应用过的还有纹枯利、福美双、多霉净；灭菌丹、脱氢醋酸、二硫氰基甲烷、尼泊金酯、对氯—3，5—二甲苯酚维生素 K3、K4、百菌清等。

目前国外常用的皮革防霉剂有美国陶氏化学；日本吉川制油株式会社的 Sannitt IOOO(有机锡化合物)，Bayer 公司的 Preventol WB，Schill&Seilacher 公司的 VinkolWK、Afrotin CRO 和 Afrotin E1101，美国 Angu 公司的 Amical 48，Busan 3DI，Ciba—Geige 公司的 PI E 防霉剂，法国 Rdhm 公司的 Aracit K，Stahl 公司的 fungicide 7F，德国 Carpetex 公司的 Uberor8005 防霉剂。

此外，还有 Fungieex PI E(由 40 油酸和 60 9 / 6 硬脂酸组成混合酸五氯酚酯)、CR(由苯并噻唑衍生物及有机金属与酚类化合物组成)、Vantocil IB、2—正辛基异噻唑啉(OITZ)、I-20；AMICAL48；BCM、1，2—苯并异噻唑啉(BIT)、2—溴代—2—硝基—1，3—丙二醇(Bronopo1)。

一个理想的抗菌防臭剂应具备以下条件：

(1)对自然界中的细菌和霉菌有广谱的药效；

(2)抗菌作用强，少量即有效；

(3)安全性高，对人体无毒、无刺激，不会产生过敏等作用；

(4)有良好的配伍性能，使用方便，不会因酸、碱或其它成分的影响而降低药效；

(5)溶解性、分散性优良，不影响产品的基本性能和颜色；

(6)环境相容性好，不会造成污染，易生物降解；

(7)价格低廉。

然而，目前使用的皮革防霉剂存在一些问题，如单一组分杀菌谱较窄，用量较大，成本较高，有些杀菌剂生物降解性较差。对环境影响也较大。伍维钧等针对市售商品的缺陷，研制开发了具有一定特色的气雾型皮革护理剂，它不含水，具有突出的防霉效果，并易于清理，是比较理想的皮革护理抗菌剂，开发了防霉剂的新剂型，有使用方便，防霉高效，配伍性能好，刺激性小等优点。文武等结合国外皮革防霉剂的优点，研制出了以2-巯基甲基硫苯并噻唑为主要成分的皮革防霉剂3号，高效、广谱、低毒，且是较为流行的乳油型，有较好的分散性，渗透性，不含五氯酚钠，乙萘酚等。除了防霉以外，皮革的其它抗菌性能研究较少。但是随着人们生活水平的提高，对皮革产品不仅要求防水、防污、耐光可洗，而求要求卫生性能好，尤其是2003年，我国发生了SARS病毒全国大面积感染重大事件后，公共卫生已引起政府和人们的高度重视。日前有专家提出，应大力推广抗菌材料在生活用品和公共设施中的应用。所以，作为人们经常使用的产品——革制品，也应该像纤维制品在一样，赋予抗菌功能，以满足人们生活所需。

抗菌皮革，即在皮革中引入一种或几种带抗菌基团的功能性皮革材料，使它具有接触杀菌或者抑制皮革表面的微生物繁殖的功能，从而达到长期卫生、安全的目的，使皮革具有长效、广谱的抗菌性能，同时具有经济方便的特点，其卫生自洁功能又减少了交叉感染、疾病的传播。皮革在日用品、服装、制鞋、公共设施等领域中均有广泛而重要的用途，所以，抗菌皮革和抗菌纤维是同样重要的。抗菌纤维的研究开发高潮始于20世纪80年代。在这个领域，日本是独占鳌头，无论从数量上还是质量上，都发展到一个相当成熟的阶段。现在研究比较多的是抗菌内衣和公共设施。但从消费需求和市场发展的趋势分析，抗菌皮革及其制品有较为可观的发展前景，其应用领域会越来越宽。

作为皮革抗菌，目前有用于皮鞋的。曾经有报道：台湾生产纳米抗菌鞋，即将鞋革用抗菌剂处理，使其能在使用过程中保持抗菌作用。

皮革抗菌方法

这里指的是防霉以外的抗菌。皮革的防霉研究较多，但是皮革抗菌方面的研究较少。以何种方式把抗菌基团引入皮革中，赋予皮革抗菌性是非常重要的，因为抗菌基团的引入方式会对制品的抗菌效果产生很大的影响。在聚合物材料上引入抗菌基团的方式分物理法和化

学法，目前使用的主要是物理法，即采用混合的方式，但在物理混入的方法中，存在抗菌剂的迁移对环境造成污染，以及抗菌剂的损耗导致抗菌性能的下降等问题。在抗菌纤维制品中，用化学改性的方法将抗菌基团键合在纤维表面比简单的物理混入的方法具有明显的优越性。所以，参照抗菌纤维制品，用化学改性的方法将抗菌基团引入皮革中，这样可以消除物理引入法的缺点。然而，考虑皮革的多孔性和多官能团特性，也可以考虑以其它制革材料为载体，在染整的过程中使用，将抗菌材料结合和填充在革中。（来自网络）

观点：环境的污染和恶化打破了我们周围的微生物的生态平衡，污染给各种细菌、霉菌的繁衍生存创造了条件，使有害微生物无处不在，防不胜防。有害病菌引起的各种传染病、疾病严重危害着人类健康、甚至导致死亡。抗菌材料值得关注。