

原位制备季铵盐聚合物/纳米 ZnO 复合抗菌剂

Synthesis Polymer Quaternary Ammonium Salt/Nano-ZnO Composite Antibacterial Agent *via In-situ* Method

高党鸽^{1,2}, 陈 琛¹, 吕 斌^{1,2}, 马建中^{1,2}

(1 陕西科技大学 资源与环境学院, 西安 710021;

2 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021)

GAO Dang-ge^{1,2}, CHEN Chen¹, LYU Bin^{1,2}, MA Jian-zhong^{1,2}

(1 College of Resources and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2 Key Laboratory for Light Chemical Additives and Technology (Ministry of Education), Xi'an 710021, China)

摘要: 以二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)、甲基丙烯酸(MAA)、烯丙基缩水甘油醚(AGE)、纳米 ZnO 为原料,通过原位法制备了聚二甲基二烯丙基氯化铵-甲基丙烯酸-烯丙基缩水甘油醚/纳米 ZnO(PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO)复合材料,考察了纳米 ZnO 用量对复合材料性能的影响,通过 FT-IR、XRD 和 TEM 对其结构进行了表征,将其应用于棉织物整理中。结果表明:当纳米 ZnO 为 0.8% 时,PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料的稳定性最佳;复合材料中存在环氧基团以及纳米氧化锌的特征吸收峰,纳米 ZnO 在复合材料中具有良好的分散性;将其整理织物后,与原布相比,经 10 次标准洗涤织物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率高达 80% 以上,对白色念珠菌的抗菌性可达 75% 以上,具有良好的耐洗牢度;经过整理后的织物断裂强力无影响。

关键词: 二甲基二烯丙基氯化铵;纳米 ZnO;羧基;抗菌;耐洗牢度

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.06.007

中图分类号: TS190.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)06-0038-08

Abstract: The PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite was prepared by dimethyl diallyl ammonium chloride (DMDAAC), allyl glycidyl ether (AGE), methylacrylic acid (MAA) and nano-ZnO *via in-situ* polymerization. The effect of the dosage of nano-ZnO on the performance of PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite was investigated, and the composite was characterized by FT-IR, XRD and TEM. Then cotton fabric was treated with PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite. The results show that when the dosage of nano-ZnO is 0.8%, the stability of PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite is the best; The characteristic absorption peaks of the epoxy groups and nano-ZnO exist in the PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite, Nano-ZnO is good dispersion in composite; Compared with the control cotton sample, the cotton treated with the PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite after 10 times of standard washing shows the percent reduction of antibacterial properties against *Escherichia coli* (E. coli) and *Staphylococcus aureus* (S. aureus) is above 80%, and the percent reduction of antibacterial properties against *Candida albicans* (C. albicans) is above 75%, because of the antibacterial properties of the synergistic effect by nano-ZnO and N⁺ in the composite. The PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite is coated on the surface of treated cotton fibers. After standard washing, the elements of Zn and N still remain in the treated cotton samples, the cotton treats with PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite possesses good washing fastness. Compared with the untreated cotton, the cotton treated with PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO com-

posite has no effect on the breaking strength.

Key words: dimethyl diallyl ammonium chloride; nano-ZnO; carboxy group; antibacterial; washing fastness

舒适性极好的纯棉织物已成为人们日常生活的必需品,然而,棉织物也为各类病菌的滋生提供了温床,对人类的身体健康造成严重威胁^[1],因此广谱长效的棉织物抗菌整理剂成为研究热点之一。二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)中的 N^+ 具有杀菌性能^[2],一些研究者将其应用于织物抗菌整理中,刘倩等^[3]利用等离子体引发 DMDAAC 接枝到丙纶无纺布上,以改善其表面性能,用抑菌晕法和定时暴露法表征材料的抗菌性,具有一定的抗菌效果。然而季铵盐类抗菌是通过 N^+ 的溶出与菌类的细胞壁发生作用,存在时效差和易溶出等缺点^[4-6]。纳米 ZnO 价格低、来源广泛、具有抗菌性^[7],Dhandapani 等^[8]采用原位法在棉织物纤维表面负载纳米 ZnO,对棉织物/纳米 ZnO 进行抗菌实验,结果表明对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有优异的杀菌效果。Perelshtein 等^[9,10]使用原位法使纳米 ZnO 在棉织物表面沉积,纳米氧化锌在织物上的涂层具有抗菌性。但是,在织物整理应用的过程中,纳米 ZnO 粒子与棉织物的结合牢度差,易脱落,不能有效的长期发挥纳米 ZnO 的抗菌性能。

为了有效发挥季铵盐与纳米 ZnO 的协同抗菌性,同时提高抗菌的长效性,本课题组前期制备了 DMDAAC 改性纳米氧化锌溶胶,应用于棉织物整理中,具有一定的抗菌性,但纳米 ZnO 仅仅通过物理吸附作用附着在棉织物表面,结合牢度较差,水洗后抗菌效果欠佳^[11]。本研究选用含羧基和双键的单体,对纳米氧化锌分散的同时,可与 DMDAAC 发生自由基聚合,采用原位法将纳米 ZnO 粒子引入阳离子单体的共聚合过程中,得到稳定的阳离子聚电解质共聚物/纳米 ZnO 复合材料,使复合材料中纳米 ZnO 与 N^+ 的协同作用抗菌,增加复合材料抗菌的广谱性,利用环氧基与棉纤维的羟基反应增加织物与复合材料间的作用力,从而提高织物的耐洗牢度,增加长效抗菌性。

1 实验材料与方法

1.1 试剂与仪器

二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC),60%,山东鲁岳化工有限公司;烯丙基缩水甘油醚(AGE),分析纯,杭州斯隆材料科技有限公司;甲基丙烯酸(MAA),分析纯,佛山市化学研究所试验厂;过硫酸铵(APS),分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;亚硫酸氢钠($NaHSO_3$),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;纳米 ZnO,厦门鹭佳利纳米材料有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料的制备

将占总单体含量的 0%,0.3%,0.5%,0.6%,0.8%,1.0%,1.3%,1.5%纳米 ZnO 分别加入一定量 H_2O 和部分 MAA 的混合液中,进行超声 30min 制得纳米 ZnO 分散液。将水浴先升温至 80℃,然后在装有搅拌器和冷凝装置的 250mL 三口烧瓶中,加入 DM-DAAC 和纳米 ZnO 的分散液,搅拌反应 10min,分三次加入 AGE,MAA,APS 溶液和 $NaHSO_3$ 溶液,每次加完搅拌反应 15min,最后一次加料完成后搅拌保温反应一段时间,降至室温,出料。

1.2.2 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料在织物整理中的应用

将配制好浓度为 0,5,10,15,20,25g/L 的 PDM-DAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料和纳米氧化锌用量为 0%,浓度为 25g/L 的 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 整理棉织物,两浸两轧,轧余率 93%,100℃预烘 3~5min,125℃焙烘 10min。

1.3 检测

1.3.1 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料性能检测

1.3.1.1 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料的提纯及转化率的测定

取一定质量的 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料,放入离心管中,加入丙酮,转速为 5000r/min 下离心 10min,去掉上清液,再用丙酮和乙醇的混合液洗涤若干次,再用丙酮洗一次,提纯烘干至恒重。

$$c = \frac{m_2 - m_0}{m_1 \times s} \times 100\% \quad (1)$$

式中: c 为转化率; m_1 为用于提纯复合材料的质量,g; m_0 为离心管的质量,g; m_2 为纯化后复合材料在离心管中达到恒重的质量,g; s 为复合材料的固含量,%。

1.3.1.2 旋转黏度的测定

在 30℃ 条件下采用 BROOKFIELD DV-II + 可编程控制式旋转黏度计测定黏度。

1.3.2 整理后织物性能检测

1.3.2.1 抗菌性

参照 FZ/T 73023—2006 对原布、整理织物和整理后皂洗织物通过振荡法进行抗菌测试。实验重复 3 次取平均值。抗菌率计算公式为:

$$R = \frac{p - q}{p} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为抗菌率; p 为初始菌落数; q 为样品处理后菌落数。

1.3.2.2 耐洗牢度

参照 AATCC61—2007《耐洗色牢度:加速》中 IA 方法(洗涤 1 次相当于家用洗衣机洗涤 5 次)对原布和整理织物分别洗涤 1 次,6 次和 10 次测定,对织物进行抗菌实验。

1.3.2.3 断裂强力

使用 PT-1080 拉力测试仪参照国标 3923—83 对织物的断裂强力和断裂伸长率进行测试。

1.4 表征

采用丙酮和乙醇的共混溶剂对 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料进行沉淀和洗涤,真空烘箱烘干,KBr 压片,用 VECTOR-22 红外光谱仪进行 FT-IR 测试;用 D/max 2200PC X 射线衍射仪进行 XRD 测试。以蒸馏水为溶剂,配置 5g/L 的 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料溶液,用 H-7650 透射电镜进行 TEM 测试。采用 S-4800 扫描电镜(SEM)观察 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理织物前后纤维表面和洗涤整理后织物纤维表面变化,同时,在 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理前后织物表面取相同面积区域,对织物中所含元素进行能谱(EDS)测试分析。

2 结果与分析

2.1 纳米 ZnO 用量对 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料性能的影响

由表 1 可以看出,随着纳米 ZnO 用量的增加,体系从澄清转变为浑浊再至沉淀。当纳米氧化锌的用量小于 0.8%时,体系澄清,转化率均保持在 98%以上,纳米氧化锌在 $-COOH$ 的作用下,具有良好的分散性。PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料旋转黏度随纳米氧化锌用量的增加而增加,旋转黏度受到聚合物 PDMDAAC-AGE-MAA 的分子量和纳米 ZnO 的用量两方面影响,纳米 ZnO 用量增加,提高体系中 $-COOH$ 对纳米 ZnO 的改性,在复合材料形成过程中,纳米 ZnO 的含量在复合材料中增加会提高复合材料的黏度,另一方面,纳米 ZnO 的存在会改变聚合物的分子量,从而影响体系旋转黏度。纳米 ZnO 在体系偏酸性的条件下呈碱性,用量增加会提高了体系的 pH。当纳米氧化锌的用量大于 0.8%时,体系出现浑浊,复合材料体系中 $-COOH$ 对纳米颗粒的分散及改性程度达到最大值,继续增大纳米氧化锌的用量,纳米颗粒表面能高,易发生团聚,体

系稳定性差,导致纳米粒子沉淀。增加纳米氧化锌的用量,有利于 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料的抗菌性,因此,选择纳米氧化锌用量为 0.8%的 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料进行表征及应用实验。

表 1 纳米 ZnO 用量对 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料性能的影响

Table 1 The effects of nano-ZnO dosages on performance of PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite

Dosage of nano-ZnO/%	Appearance	Conversion /%	Rotational viscosity / (mPa · s)	pH
0	Transparent	98.0	15.2	3.84
0.3	Transparent	98.0	21.3	3.98
0.5	Transparent	98.4	21.0	4.04
0.6	Transparent	98.9	22.1	4.10
0.8	Transparent	99.4	25.6	4.43
1.0	Turbid	—	—	—
1.3	Precipitation	—	—	—
1.5	Precipitation	—	—	—

Note: “—” means that the performance of PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite is not detected.

2.2 FT-IR 分析

图 1 为 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料的 FT-IR 谱图。由图 1 可知,在 3500cm^{-1} 附近有宽峰出现,此峰为羧基上的 $-OH$ 键的伸缩振动峰。 $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 为饱和 $C-H$ 键的出峰, 1650cm^{-1} 附近为 $-C-O-C-$ 三元环的特征吸收峰和 $C=O$ 的振动伸缩峰的重叠。 1300cm^{-1} 左右为羧基中 $C-O$ 的伸缩振动峰, 1263cm^{-1} 附近为 $C-O-C$ 的伸缩振动峰, 879cm^{-1} 处为环氧的特征吸收峰, 485cm^{-1} 处的峰为 ZnO 的振动峰。因此,说明复合材料中存在环氧基团以及纳米氧化锌。

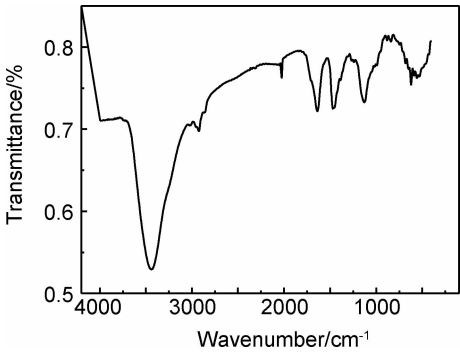


图 1 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料的 FT-IR 谱图
Fig. 1 FT-IR spectrum of PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite

2.3 XRD 分析

图 2 为 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料的 XRD 谱图。从图 2 可知,PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料在 32°和 34°有明显的衍射峰存在,此为六方晶型纳米氧化锌的(100)和(002)晶面出峰,可以证明纳米 ZnO 存在于复合材料中。

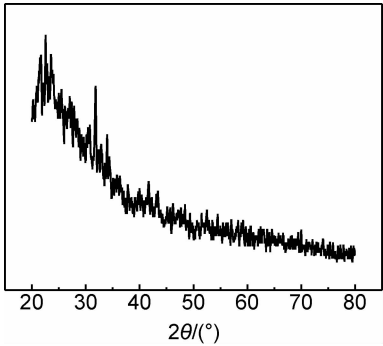


图 2 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD spectrum of PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite

2.4 TEM 分析

图 3 为 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料的 TEM 照片。如图 3 所示,纳米 ZnO 颗粒分散在 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料中,平

均粒径大约在 40~70nm,在纳米 ZnO 周围可以看到丝状的物质,这是 PDMDAAC-AGE-MAA 的聚集体,因为在水溶液中,PDMDAAC-AGE-MAA 聚合物基体中有带正电离子性的 N⁺和阴离子性 COO⁻,通过分子间组装行为,使复合材料部分可以在水溶液中透射电镜下看出其形貌,其成无规则状态。

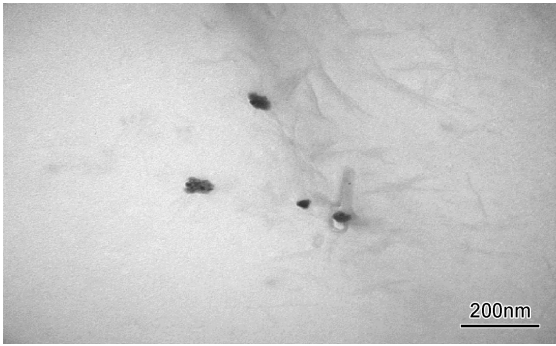


图 3 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料的 TEM 照片
Fig. 3 TEM micrograph of PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite

2.5 SEM-EDX 分析

图 4 为织物的 SEM 照片。如图 4 所示,其中图 4 (a)为棉织物原布的纤维表面,光滑无杂质;图 4(b)为 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 整理布样的纤维表

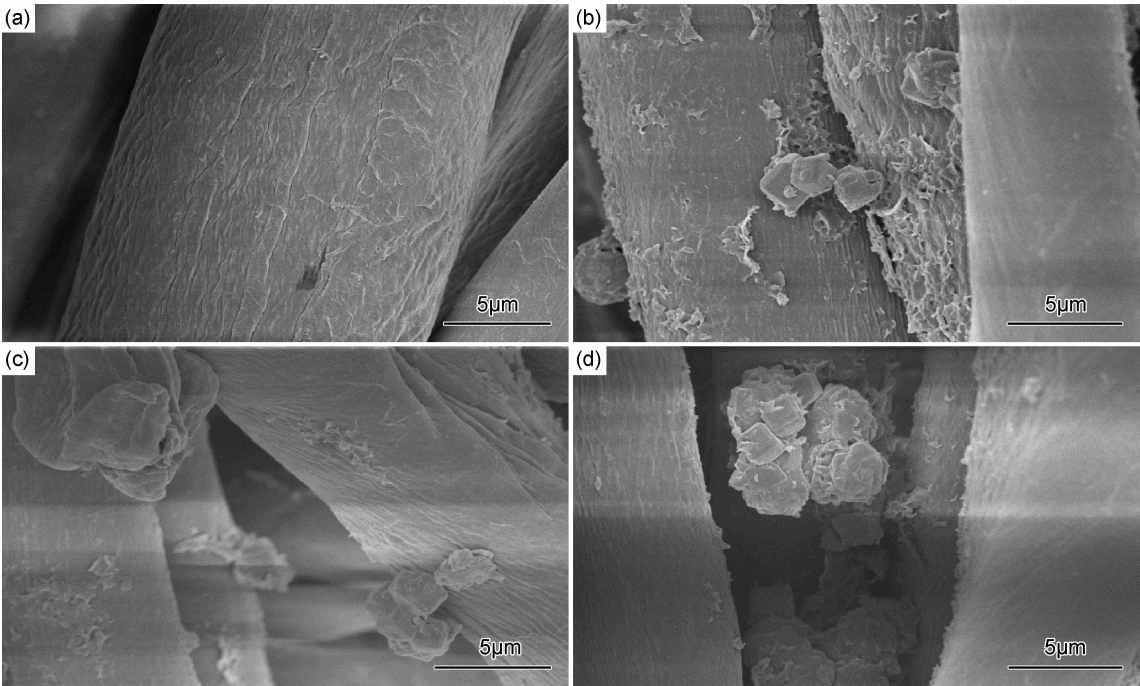


图 4 织物的 SEM 照片 (a)未整理棉织物;(b)PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理棉织物;

(c)PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理棉织物洗涤 1 次;(d)PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理棉洗涤 10 次
Fig. 4 SEM micrographs of the cotton (a)untreated;(b)treated with PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite;(c)the cotton treated with PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite after being 1 time washed;(d)the cotton treated with PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite after being 10 times washed

面,可以明显看出纤维被大量的 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料包裹,由于在织物整理过程中,在高温焙烘时,复合材料中的纳米氧化锌会有一些的团聚,材料的尺寸增大;图 4(c)是 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 整理布样经水洗 1 次后的棉织物纤维表面,可以看到 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料在纤维表面包裹,略少于未水洗的纤维表面,原因可能是在水洗过程中,将在纤维表面通过物理吸附作用的 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料洗涤脱落掉;图 4(d)是 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 整理棉织物经 10 次水洗后纤维的表面,复合材料在纤维表面或在纤维与纤维之间存在,与包裹在水洗 1 次纤维表面的 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料相当,说明在多次水洗过程中并没有将 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料洗涤脱落,PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料通过化学键与棉纤维作用,具有良好的结合牢度,提高了耐洗牢度。

图 5(a),(b),(c)分别为原布、PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 整理织物和 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 整理织物洗涤 10 次的 EDS 元素分析图。图 5(a)所示,主要是 C 元素和 O 元素的含量,N 元素有很少量存在,Cl 元素和 Zn 元素含量忽略不计。与图 5(a)比较,图 5(b)和 5(c)中 C 元素和 O 元素的含量与其相当,N 元素,Cl 元素和 Zn 元素的含量增加,这是因为 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料中含有 N,Cl 和 Zn 等元素;图 5(c)与 5(b)中 Zn 元素的含量相比,Zn 元素的含量从 0.43%降低至 0.28%,说明 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理织物经水洗 10 次,有少量 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料随着洗涤的过程从棉纤维上脱落,降低了 Zn 元素的含量,另一方面表明 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料与织物有良好的结合力,耐 10 次(家用洗衣机 50 次)洗涤后织物表面仍有 Zn 元素存在,表现出良好的耐洗牢度。

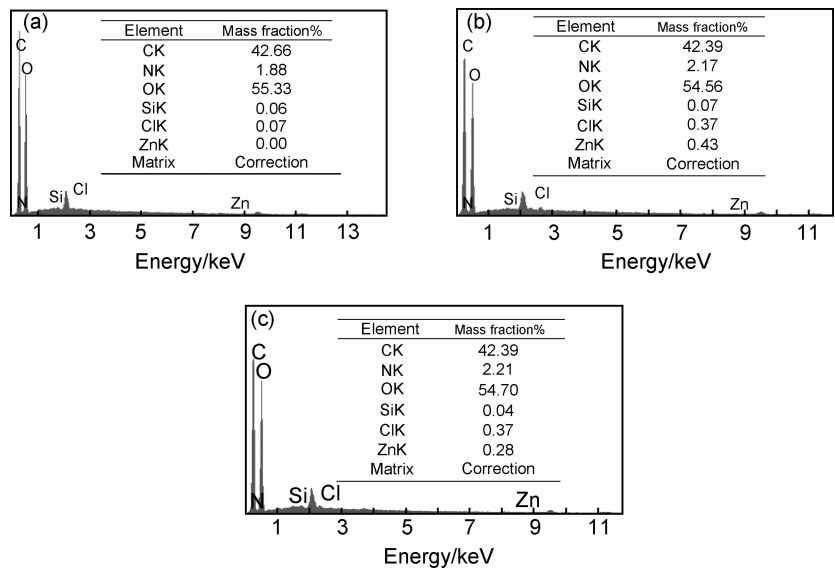


图 5 织物的 EDS 能谱分析图 (a)未整理棉织物;(b)PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理棉织物;
(c)PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理棉织物洗涤 10 次
Fig. 5 EDS spectra of the cotton (a)untreated;(b)treated with PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite;
(c)the cotton treated with PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite after being 10 times washed

2.6 抗菌性能

2.6.1 抗金黄色葡萄球菌性能

图 6 为不同浓度 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理棉织物经不同洗涤次数后对金黄色葡萄球的抗菌率。如图 6 所示,采用不同浓度 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理织物后,对金黄色葡萄球菌的抗菌率在 99.99%以上,表现出良好的抗菌性,这是由于 PDMDAAC-AGE-MAA/

纳米 ZnO 复合材料中纳米 ZnO 与 N^{2+} 能够协同抗菌。纳米氧化锌一方面作为金属氧化物,在抗菌过程中释放的 Zn^{2+} 离子可能穿透细菌的细胞膜,与细胞内蛋白酶结合,使酶中毒,破坏细胞内的新陈代谢,杀死细菌^[12,13];另一方面由于其具有较宽的禁带宽度,在光的照射下,可激发电子,与 H_2O 分子结合产生羟基自由基、超氧负离子和 H_2O_2 活性氧物质,都具有强的氧化性,能与细胞壁结合,杀死细菌^[14-16]。季铵盐中的

N^+ 能与带负电的细胞壁通过静电吸附作用与其发生作用,破坏细菌的细胞膜,导致细菌死亡^[17,18]。

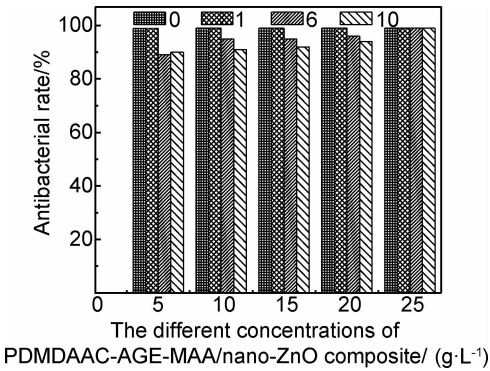


图 6 不同浓度 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理棉织物经不同洗涤次数后对金黄色葡萄球的抗菌率

Fig. 6 The antibacterial rate against staphylococcus aureus of PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite treated the cotton after being different times washed

对 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理织物洗涤 1 次后,织物仍表现出良好的抗菌性,抗菌率仍保持 99.99% 以上;随着洗涤次数的增加,抗菌性略有降低,抗菌率仍能达到 90% 以上。PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料中环氧官能团与织物纤维表面的羟基发生化学交联^[19],增强了 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料与织物的结合力,在洗涤过程中,PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料包裹在纤维表面,不易发生脱落,发挥良好的抗菌性。PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料浓度为 5g/L 时,整理织物洗涤 10 次,抗菌率达到 90%,当浓度达到 25g/L,抗菌效果有明显的提高,达到了 99% 以上,随着整理织物的 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料浓度增加,提高了与织物结合的 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合的量,增大了纳米 ZnO 与 N^+ 抗菌成分,抗菌效果明显提高。PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合抗菌材料对整理后织物对金黄色葡萄球菌具有良好的抗菌性。

2.6.2 抗大肠杆菌性能

图 7 为不同浓度 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理棉织物经不同洗涤次数后对大肠杆菌的抗菌率。如图 7 所示,PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料赋予了织物良好的抗大肠杆菌性能,抗菌率达 99.99%。PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理织物洗涤 1 次抗菌率达到了 99% 以上,对整理织物洗涤 6 次和洗涤 10 次,抗菌率稍有下降,抗菌率达 80% 以上。随着 PDM-

DAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料浓度的增加,抗菌效率增加,当浓度提高到 25g/L,洗涤 6 次的织物抗菌率达到 90% 以上;织物洗涤 10 次抗菌率略有下降,达 90%,所以复合抗菌材料对整理后织物具有良好的抗大肠杆菌性能和耐洗牢度。

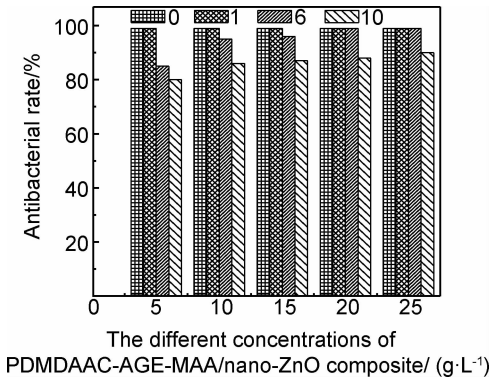


图 7 不同浓度 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理棉织物经不同洗涤次数后对大肠杆菌的抗菌率

Fig. 7 The antibacterial rate against escherichia coli of PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite treated the cotton after being different times washed

2.6.3 抗白色念珠菌性能

图 8 为不同浓度 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理棉织物经不同洗涤次数后对白色念珠菌的抗菌率。如图 8 所示,PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料赋予了织物良好的抗白色念珠菌性能,抗菌率达 99.99%。PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理织物洗涤 1 次后,抗菌率达 99% 以上。PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料对整理织物洗涤 6 次和洗涤 10 次,抗菌率有下降,仍可达 75% 以上。随着 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料浓度的增加,抗菌效率增加,当浓度提高到 25g/L,洗涤 6 次和 10 次抗菌率达 90%。所以,PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理后织物具有良好的抗白色念珠菌性能和耐洗牢度。

PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理后织物对革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌、革兰氏阴性菌大肠杆菌和真菌白色念珠菌的抗菌率均达 99.99%,具有良好的抗菌性。PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理后织物经洗涤 6 次以后,对不同菌种仍保持优异的抗菌性,对革兰氏菌的抗菌性优于真菌白色念珠菌的抗菌性,可能原因是不同菌种的自身结构不同,细胞壁中所含成分不同,PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料的选择抗菌性差异所致^[19],说明 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合

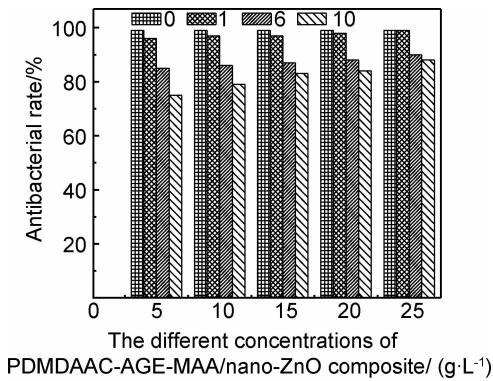


图 8 不同浓度 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理棉织物经不同洗涤次数后对白色念珠菌的抗菌率

Fig. 8 The antibacterial rate against candida albicans of PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite treated the cotton after being different times washed

材料具有良好的广谱作用和耐洗涤的特性,适用于织物的反复洗涤。

2.7 断裂强力

图 9 为不同浓度 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理棉织物的断裂强力和断裂伸长率。如图 9 中曲线 a 为随着 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料浓度的增加,整理后织物的断裂强力略有提高,原因是 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料与织物纤维发生了交联,使得纤维的强度增加;曲线 b 为随着 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料浓度的增加,整理后织物的断裂伸长率增大,原因是 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料与织物纤维结合,纳米 ZnO 具有增韧性能,增加了织物纤维间的韧性,提高了织物的断裂伸长率。所以,与原布相比,织物经过 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO

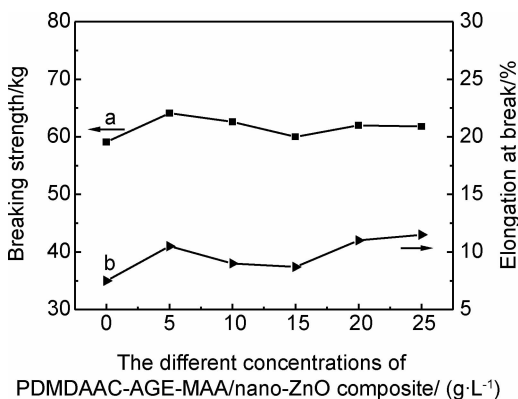


图 9 不同浓度 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理棉织物的断裂强力和断裂伸长率

Fig. 9 The breaking strength and elongation at break of cotton samples treated with different concentrations of PDMDAAC-AGE-MAA/nano-ZnO composite

复合材料整理后,断裂强力没有降低,断裂伸长率略有提升,表明经过 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理后,不影响织物的力学性能。

3 结论

(1)当纳米氧化锌用量占 0.8%时,采用原位聚合法制备了稳定的聚二甲基二烯丙基氯化铵-甲基丙烯酸-烯丙基缩水甘油醚/纳米 ZnO (PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO)复合材料,单体转化率为 99.4%。

(2)采用 PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料浓度为 25g/L 整理织物后,对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和白色念珠菌表现出了优异的抗菌性能,抗菌率均达 99.99%。经标准洗涤整理织物 10 次后,仍对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和白色念珠菌具有优良的抗菌性能,抗菌率在 90%以上,表现出良好的耐洗牢度,具有长效抗菌性能。

(3)PDMDAAC-AGE-MAA/纳米 ZnO 复合材料整理织物后不影响织物的力学性能。

参考文献

- [1] FOUDA M M G, ABDEL-HALIM E S, AL-DEYAB SALEM S. Antibacterial modification of cotton using nanotechnology [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(2): 943-954.
- [2] BUFFET-BATALLO S, TATTEVIN P, BONNAURE-MALLET M, et al. Emergence of resistance to antibacterial agents: the role of quaternary ammonium compounds—a critical review [J]. International Journal of Antimicrobial Agents, 2012, 39 (5):381-389.
- [3] 刘倩,李宏伟,王建明.等 离子体引发 DMDAAC 接枝丙纶非织造布[J]. 纺织学报,2009,30(9):19-24.
LIU Qian, LI Hong-wei, WANG Jian-ming. Grafting of DM-DAAC onto polypropylene nonwoven fabric by plasma treatment [J]. Journal of Textile Research, 2009, 30(9): 19-24.
- [4] IAMZATO S, CHEN J H, MAB S, et al. Antibacterial resin monomers based on quaternary ammonium and their benefits in restorative dentistry[J]. Japanese Dental Science Review, 2012, 48(2): 115-125.
- [5] MARINI M, BONDI M, ISEPI R, et al. Preparation and antibacterial activity of hybrid materials containing quaternary ammonium salts via sol-gel process[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(8): 3621-3628.
- [6] 马慧敏,朱彩艳,王佳佳,等. 新型 N-(3-醛基-4-羟基苄基)型季铵盐的合成及其抗菌活性[J]. 合成化学,2014, 2(22):230-233.
MA Hui-min, ZHU Cai-yan, WANG Jia-jia, et al. Synthesis and antibacterial activities of novel N-(3-aldehyde-4-hydroxybenzyl) quaternary ammonium salts[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2014, 2(22):230-233.
- [7] 高党鸽,陈琛,马建中. 纳米 ZnO 在纺织行业中的应用进展[J]. 印

- 染, 2012, 38(24): 43—49.
- GAO Dang-ge, CHEN Chen, MA Jian-zhong. Preparation of nano ZnO and its research progress in textile industry[J]. China Dyeing & Finishing, 2012, 38(24): 43—49.
- [8] DHANDAPANI P, SIDDARTH A S, KAMALASEKARAN S, et al. Bio-approach: Ureolytic bacteria mediated synthesis of ZnO nanocrystals on cotton fabric and evaluation of their antibacterial properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 3(103): 448—455.
- [9] PERELSHTEIN I, APPLEROT G, PERKAS N, et al. Antibacterial properties of an in situ generated and simultaneously deposited nanocrystalline ZnO on fabrics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009, 2(1): 361—366.
- [10] PERELSHTEIN I, RUDERMAN Y, PERKAS N, et al. Enzymatic pre-treatment as a means of enhancing the antibacterial activity and stability of ZnO nanoparticles sonochemically coated on cotton fabrics[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(10): 736—742.
- [11] GAO D G, CHEN C, MA J Z, et al. Preparation, characterization and application of ZnO sol containing quaternary ammonium salts[J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2013, 65(3): 336—343.
- [12] SHAO H B, LIANG Z S, SHAO M G. Osmotic regulation of 10 wheat (*Triticum aestivum* L.) genotypes at soil water deficits [J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2006, 47(2): 132—139.
- [13] BRUNNER T J, WICK P, MANSER P, et al. In vitro cytotoxicity of oxide nanoparticles: comparison to asbestos, silica, and the effect of particle solubility[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(14): 4374—4381.
- [14] JUN S W, SHOJI S B, IGARASHI H D, et al. Hydrogen peroxide as an antibacterial factor in zinc oxide powder slurry[J]. Journal of Fermentation and Bio-engineering, 1998, 86(5): 521—522.
- [15] TALEBIAN N, AMININEZHAD S, DOUDI M. Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2013, 120(5): 66—73.
- [16] APPLEROT G, LIPOVSKY A, DROR R, et al. Enhanced antibacterial activity of nanocrystalline ZnO due to increased ROS-mediated cell injury[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(6): 842—852.
- [17] LI P, POON Y F, LI W F, et al. A polycationic antimicrobial and biocompatible hydrogel with microbe membrane suctioning ability[J]. Nature Material, 2011, 10(2): 149—156.
- [18] ENGLER A C, SHUKLA A, PURANAM S, et al. Effects of side group functionality and molecular weight on the activity of synthetic antimicrobial polypeptides [J]. Biomacromolecules, 2011, 12(5): 1666—1674.
- [19] LIU Y, HE L, MUSTAPHA A, et al. Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against *Escherichia coli* O157:H7[J]. J Appl Microbiol, 2009, 107(4): 1193—1201.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金资助项目(21104042); 陕西科技大学科研团队项目(TD12-03)
- 收稿日期:**2014-05-31; **修订日期:**2014-08-18
- 通讯作者:**高党鸽(1982—), 女, 博士, 副教授/硕士生导师, 主要从事无机有机杂化材料的合成及性能研究, 联系地址: 陕西省西安市陕西科技大学资源与环境学院(710021), E-mail: dangge2000@126.com