

# Ag/ZnO 纳米复合抗菌剂解团聚工艺及机制

孟阿兰<sup>1,2</sup>, 岑伟<sup>2</sup>, 李镇江<sup>2</sup>, 郭锋<sup>2</sup>, 耿在丹<sup>3</sup>, 张振华<sup>1</sup>

(1. 青岛科技大学 生态化工教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

(2. 青岛科技大学, 山东 青岛 266042)

(3. 郑州广播电视大学, 河南 郑州 450003)

**摘要:** 采用沉降实验、激光粒度分布、透射电镜等手段, 研究PVPK17对Ag/ZnO纳米复合抗菌剂的解团聚的影响及机制, 同时采用最小抑菌浓度对解团聚前后的抗菌性能进行表征。结果表明: 经PVPK17解团聚后的Ag/ZnO纳米复合抗菌剂可在异丙醇中稳定悬浮6 d以上, 分散后的Ag/ZnO纳米复合抗菌剂的平均粒度可达51.3 nm, 当加入PVPK17的质量百分数为40%时达到最佳分散效果。用透射电镜观测表明, 解团聚的Ag/ZnO纳米复合抗菌剂分散较好, 在此基础上建立了PVPK17对Ag/ZnO纳米复合抗菌剂的解团聚模型。抗菌实验表明, 分散后的Ag/ZnO纳米复合抗菌剂的MIC可达50 mg/L, 抗菌性能良好。

**关键词:** 解团聚; PVP; Ag/ZnO; 纳米复合抗菌剂

**中图分类号:** TB383

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)02-0358-03

纳米无机抗菌剂是20世纪90年代兴起并迅速发展起来的新一代功能材料, 目前已广泛应用于家电、建材、通讯、包装、建筑等许多领域<sup>[1]</sup>。纳米抗菌微粒细小, 比表面积大, 表面原子数多, 原子配位不足及高的表面能, 使其具有极高的活性, 很容易自发团聚, 形成带有若干连接界面的尺寸较大的团聚体, 一旦形成团聚体, 就不能发挥纳米抗菌剂应有的效果, 大大降低其抗菌性能。因此, 为使纳米抗菌剂应用到橡胶、塑料、陶瓷等领域中<sup>[2]</sup>, 就需要采用表面活性剂对其进行分散处理<sup>[3]</sup>以打开团聚体, 并尽量以单颗粒分散在与之配伍的组分中, 使其发挥优异性能。

基于非离子表面活性剂PVP良好的分散稳定性及分散效果<sup>[4-7]</sup>, 本实验采用沉降实验、激光粒度分布、TEM等手段, 研究PVPK17对Ag/ZnO纳米复合抗菌剂的解团聚的影响。同时采用最小抑菌浓度对解团聚前后的抗菌性能进行表征。

## 1 实验

### 1.1 解团聚实验

取一定量抗菌剂试样, 边研磨边加入 PVPK17 异丙醇溶液, 研磨混合 20 min, 再超声振荡 40 min。

### 1.2 表征

首先采用沉降实验表征解团聚效果, 即取一定量分散后的悬浮液放入带有刻度的容器中, 静置观察, 同时用未分散的试样进行对照实验, 以沉降率表征沉降效果。 $Z(\text{沉降率})=X(\text{清液体积})/Y(\text{总体积})$ ,  $Z$  值越小分散性越好。用英国马尔文公司出品的 3000HSA 型激光粒度分布仪及 JEM-200EX 型透射电镜对分散前后的产物进行表征。

### 1.3 抗菌性能

以大肠埃希氏菌为菌株, 采用卫生部监发2002消毒技术规范规定的琼脂稀释法进行抗菌实验<sup>[8]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVPK17 对 Ag/ZnO 纳米复合抗菌剂的解团聚效果

#### 2.1.1 沉降试验

用 PVPK17 分散、真空和空气气氛煅烧前驱体所得的 Ag/ZnO 纳米复合抗菌剂, 其沉降率随时间变化的曲线见图 1。图中曲线 1、2、3、4、5 分别对应未解团聚试样、10%PVPK17、20%PVPK17、40%PVPK17、60%PVPK17 解团聚后的试样。由图 1 可见, 放置 6 d 后, 未解团聚的试样沉降率接近 1, 而加入不同含量的 PVPK17 后, 无论真空还是空气煅烧所得试样的沉降率均在 1.6%左右, 说明经 PVPK17 分散后, 试样沉降率

收到初稿日期: 2008-01-24; 收到修改稿日期: 2008-10-25

基金项目: 国家自然科学基金(50572041); 山东省自然科学基金(Y2007F64); 山东省教育厅基金(J06A02); 山东省科技攻关项目(2006GG2203014)

作者简介: 孟阿兰, 女, 1962 年生, 副教授, 青岛科技大学化工与分子学院, 山东 青岛 266042, 电话: 0532-88958602, E-mail: mengalan@126.com

相差不大,分散效果相近,均可使得 Ag/ZnO 的纳米抗菌剂的团聚程度大大降低,分散效果好。

未经解团聚处理的 Ag/ZnO 纳米复合抗菌剂快速沉降是其自发团聚而存在着大颗粒团聚体所致;而经解团聚处理的 Ag/ZnO 纳米复合抗菌剂,在机械力作用下打开大的团聚体,且在表面活性剂 PVPK17 空间位阻的作用下, Ag/ZnO 纳米复合抗菌剂团聚程度大大减小,分散稳定性得到明显改善。

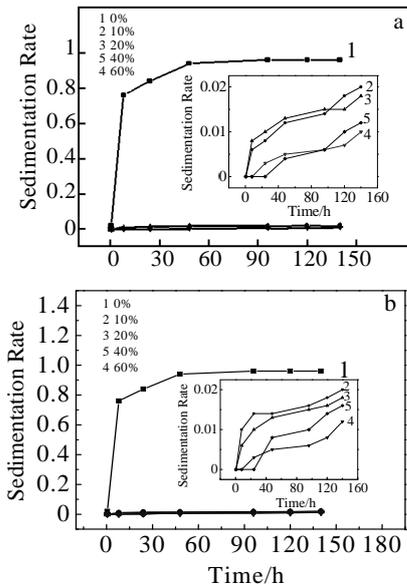


图 1 试样沉降率随时间的变化

Fig.1 The changes of sedimentation rate with time: (a) sintered in vacuum and (b) sintered in air

### 2.1.2 分散剂对试样平均粒度的影响

选择加入 PVPK17 的质量分数分别为 10%、20%、40%、50%和 60%的真空及空气煅烧前驱体所得试样进行粒度测试, PVPK17 分散剂含量对各试样平均粒度  $D$  的影响如图 2 所示。由图 2 可以清楚地看出,真空和空气煅烧前驱体所得 Ag/ZnO 的试样,在加入 40% 的 PVPK17 时分散效果最佳,  $D$  分别为 74.6 和 51.3 nm。其粉体平均粒度从分散前的 1  $\mu\text{m}$  左右减小到分散后的 60 nm 左右,表明经 PVPK17 分散之后,抗菌剂的分散性大大提高。

根据空间位阻稳定作用机制,高分子 PVPK17 在溶剂中吸附时<sup>[9]</sup>,在相容性好的溶剂中吸附层的厚度随加入量的增加而增加,对于真空和空气煅烧所得试样,在吸附并趋于稳定过程中,两者的吸附量几乎相同,分散效果均良好。当达到饱和和吸附后,随加入量的增加,吸附层的厚度基本不变,而过多的 PVPK17 使高分子链段增加,其中弯曲或卷曲的长碳链的不同部位吸附在多个粒子上,形成局部桥连,分散性有所下降。

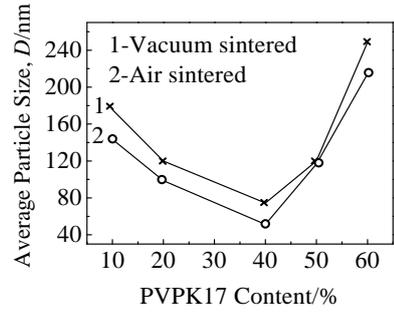


图 2 PVPK17 分散剂含量对试样平均粒度  $D$  的影响

Fig.2 The effect of antibacterial agent PVPK17 content on the average particle size

### 2.1.3 TEM 分析

加入 PVPK17 量为 40% 的空气煅烧前驱体试样的 TEM 照片见图 3。可以看出,颗粒外貌呈球形,粒度分布比较均匀,平均尺寸约为 50 nm,这与激光粒度结果基本一致。

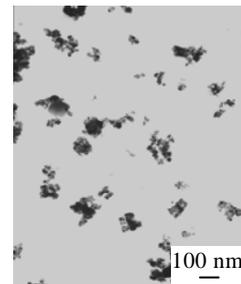


图 3 试样的 TEM 照片

Fig.3 TEM photograph of the sample

## 2.2 Ag/ZnO 纳米复合抗菌剂解团聚模型的探讨

纳米颗粒在介质中的稳定分散一般包括以下过程:润湿、解团聚及分散稳定。本实验中首先在机械力作用下打开大的团聚体,在异丙醇中对 Ag/ZnO 纳米复合抗菌剂进行润湿,采用手工研磨、磁力搅拌和超声分散等物理手段进一步减小团聚体,并在 PVPK17 的作用下最终达到分散稳定。

PVP 由聚合度可变化的线型 NVP 基团组成,其平均分子量约为 10 000。在分散过程中, PVP 分子的锚固基团  $\text{N}=\text{O}$  吸附在 Ag/ZnO 纳米复合抗菌剂颗粒表面,形成一个聚合物包覆或半包覆纳米微粒的微胞,其溶剂化链在溶剂中充分伸展形成位阻层,并产生排斥力,阻碍纳米颗粒间的碰撞团聚和自重力沉淀,限制纳米微粒团聚长大,从而得到分散效果良好的纳米复合抗菌剂。据此,提出如图 4 所示的解团聚过程示意图。

### 2.3 抗菌性能表征

考察解团聚前后的 Ag/ZnO 纳米复合抗菌剂对大

肠埃希氏菌的最小抑菌浓度，所得结果见表1。由表1可以看出，所研制的Ag/ZnO纳米复合抗菌剂的最小抑菌浓度均在300 mg/L以下。经PVPK17解团聚后Ag/ZnO纳米复合抗菌剂对大肠埃希氏菌的最小抑菌浓度均为50 mg/L。参照HG/T 3794-2005标准，无机抗菌剂的最小抑菌浓度指标为：MIC>800 mg/L，可见本抗菌剂的抗菌性能指标远超过普通无机抗菌剂。

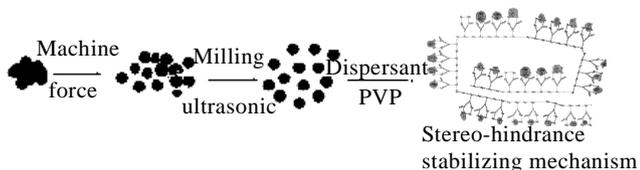


图 4 纳米Ag/ZnO颗粒解团聚过程示意图

Fig.4 Process of exfoliation of the aggregated Ag/ZnO nanoparticles

表 1 PVPK17分散前后Ag/ZnO纳米复合抗菌剂的最小抑菌浓度

Table 1 The MIC of Ag/ZnO nanocomposite antibacterial agent before and after deaggregation by PVPK17

Sinter style of the precursor	Antibacterial agent	MIC/mg·L <sup>-1</sup>
Vacuum sinter	PVPK17	50
Vacuum sinter	No	300
Air sinter	PVPK17	50
Air sinter	No	300

### 3 结 论

- 1) 经 PVPK17 分散后，Ag/ZnO 纳米复合抗菌剂稳定沉降时间延长至 6 d 以上，分散稳定性大大提高。
- 2) 经测试，无论真空还是空气煅烧前驱体所得试

样，均在 PVPK17 加入量为 40%时平均粒度最小，分别为 74.6 和 51.3 nm。TEM 照片证实解团聚后的 Ag/ZnO 纳米复合抗菌剂分散性较好。

3) 经 PVPK17 解团聚后，Ag/ZnO 纳米复合抗菌剂对大肠埃希氏菌的最小抑菌浓度可达 50 mg/L，抗菌性能良好。

### 参考文献 References

- [1] Jin Zongzhe(金宗哲). *Inorganic Antibacterial Material and the Application*(无机抗菌材料及应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 3
- [2] Yuan-Chih Chu *et al.* *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*[J], 2005, 15(3): 309
- [3] Mao Jinmin(毛金敏) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2003, 19(11): 1249
- [4] Yugang Sun *et al.* *Nano Letter*[J], 2003, 13(7): 955
- [5] Mingna Xiong *et al.* *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2003, 90(7): 1923
- [6] Jianguo Tang *et al.* *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2003,90(4): 1053
- [7] Cheng Jingquan(程敬泉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(11): 1717
- [8] Yao Chao (姚超) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2005, 21(5): 638
- [9] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫, Translated by Li Guoxi(李国希). *Absorption Science*(吸附科学)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 134

## Deaggregation Technology and Mechanism of Ag/ZnO Nano Composite Antibacterial Agent

Meng Alan<sup>1</sup>, Cen Wei<sup>2</sup>, Li Zhenjiang<sup>2</sup>, Guo Feng<sup>2</sup>, Geng Zaidan<sup>3</sup>, Zhang Zhenhua<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Eco-Chemical Engineering, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

(2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

(3. Zhengzhou Radio and Television University, Zhengzhou 450003, China)

**Abstract:** In this paper, a deaggregation technology and its mechanism were studied for the Ag/ZnO nanocomposite antibacterial agent added with PVPK17 by sedimentation experiment, laser scattering particle size analysis and transmission electron microscopy (TEM). The minimum inhibitory concentration of the fore-aft deaggregation Ag/ZnO nanocomposite antibacterial agent was tested. The results showed that the Ag/ZnO nanocomposite antibacterial agent in isopropanol could be stable suspension more than 6 days after deaggregation with PVPk17, the average particle size was smaller than 51.3 nm. The dispersion effect was the best when the mass % of PVPk17 was 40%. TEM results show that the Ag/ZnO nanocomposite antibacterial agent is kindly dispersed. Then, a model of deaggregation mechanism was built. The MIC of Ag/ZnO nanocomposite antibacterial agent was 50 mg/L after deaggregation, with good antibacterial property.

**Key words:** deaggregation; PVP; Ag/ZnO; nanocomposite antibacterial agent

Biography: Meng Alan, Associate Professor, College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, P. R. China, Tel: 0086-532-88958602, E-mail: mengalan@126.com