

# 锌基纳米抗菌整理剂与抗菌织物的制备及抗菌性研究

## 摘 要

纳米材料是指微粒尺寸在 1~100nm 的超细材料，而纳米技术则是在纳米尺度范围内研究原子、分子等微粒特性的一门新兴交叉学科。纳米材料是目前功能材料的研究热点，亦被科技界和世界许多国家政府视为“21 世纪最有前途的材料”。

目前，全球对纳米整理纺织品的市场需求规模约为 150 亿美元，今后将以年均增长 107% 的速度扩大，到 2007 年和 2012 年，全球市场的纳米整理纺织品需求规模将分别上升为 240 亿美元和 397 亿美元的水平。其中，用于防生化武器、体育娱乐和休闲、装饰等领域的纳米纺织品的价值将达 26 亿美元。今后 10 年期间，国际市场对纳米纺织品的需求将呈迅速扩大走势，其贸易额将达到接近 500 亿美元的规模。随着纳米技术的发展，它在纺织品领域的应用范围将进一步扩大，在一些新兴科技产品和新兴科技领域里，纳米纺织品的用途将更加广泛，市场需求潜力巨大。然而，我国对纳米粉体的研究虽然较多，但应用研究相对较少，特别是在功能纺织品方面的研究更少。所以研究包括纳米氧化锌在内的纳米材料在纺织品上的应用技术具有重要意义。

纳米氧化锌作为一种新型的环境友好抗菌剂，用于开发抗菌防臭合成纤维在国外已有成功的范例，然而，这种方法却不适用于天然纤维或已织成纺织品。显然，研究将纳米氧化锌通过后整理的途径赋予纤维或纺织品抗菌功能的方法不仅具有重要的理论学术意义，而且具有重要的应用价值。

纳米氧化锌的制备方法目前报道的不下十种，但作为一个新的研究领域仍存在一些技术和理论上尚未解决的难题。具体表现在以下几个方面：

(1) 制备的纳米粉体粒径分布较宽，且粒径大小难以控制在纳米尺寸范围；

(2) 生产成本较高，影响推广应用；

(3) 氧化锌颗粒超微化后，表面能巨大，极易发生团聚，所以如何有效阻止纳米粒子团聚行为的发生，保持纳米粒子的功能活性仍然是目前应用过程中的瓶颈问题；

(4) 目前对纳米氧化锌的研究多集中在制备方法研究方面，但针对抗菌功能纺织品的应用研究却刚刚起步，更缺少系统地研究；

(5) 纳米氧化锌在抗菌性能上存在一些缺陷，如何提高其抗菌性能尚缺少有效的方法；

(6) 纺织品纳米功能整理剂须在以水为介质的后整理液中使用，如何制备有良好稳定性的纳米氧化锌抗菌整理剂体系尚未见报道；

(7) 纳米氧化锌抗菌织物的耐久性 or 耐水洗性尚缺少有效的评价方法。

所以本课题从纳米氧化锌的制备、改性、修饰入手，建立了能满足纺织品后整理要求的纳米氧化锌抗菌整理剂体系和制备了锌基纳米抗菌功能织物。利用 TEM/SEM/FT-IR 等技术系统研究、表征了它们的微观形貌和结构特征，探讨了这些工艺过程中的若干基础理论问题，考察了它们的抗菌性能；最后本研究利用原子吸收分光光度法研究纳米氧化锌抗菌织物在不同介质中的锌溶出规律，同时通过抗菌测试实验，并借助 SEM 技术作为辅助手段，从整体上分析和评价了抗菌织物在多种介质中的耐洗性。

研究结果表明：

(1) 反应物摩尔比为 1:1.07，反应温度 20℃，反应时间为 90min，以试剂级氯化锌和草酸为原料制备草酸锌，再经 500℃ 热裂解 1h 制备纳米氧化锌，产率可达 98% 以上，粒径可控制在 20~30nm 或

50~60nm, 所得纳米氧化锌形如球状或椭球状; 纳米氧化锌颗粒的团聚过程是: 分散态颗粒→链状颗粒→支链状颗粒→簇状颗粒→块状颗粒; 温度和热分解时间均是氧化锌粒径的显著影响条件, 温度过高或煅烧时间过长都会导致氧化锌聚集烧结而失去纳米尺寸; 以工业级氯化锌和草酸为原料, 在相同工艺条件下也可得到纳米级氧化锌, 成本低廉, 适合于工业化生产。

(2) 利用银盐在前躯体草酸锌晶面沉积, 而后“热爆裂”获得的银修饰纳米氧化锌主要以簇状聚集体的形式存在, 平均粒径仍在纳米粉体范围之内; 银有效修饰量与修饰浴中的  $\text{AgNO}_3$  的百分浓度呈负函数关系, 50%的  $\text{AgNO}_3$  修饰浴中的银有效修饰量仅是 5%的  $\text{AgNO}_3$  修饰浴中的银有效修饰量的 57%, 修饰浴中的  $\text{AgNO}_3$  的百分浓度越低, 银的利用率越高, 产品成本越低。

(3) 高分子型表面活性剂对纳米氧化锌的分散能力约是传统低分子乳化剂或分散剂的 7 倍, 适合用于制备锌基纳米稳定分散体系; 影响分散体系稳定性的主要因素有 pH 值、分散质用量与分散剂浓度之比 (B 值) 等, 当 pH 值为 9~10, B 值为 1:5.3 时分散体系的稳定性最高。

(4) ZPU-1、ZBX-1、ZGT-1 三种由低聚丙烯酸钠、高分子粘合剂和纳米氧化锌为主组成的整理剂中纳米粒子为单核或多核的微囊式结构, 表面带负电荷, 平均粒径为 103nm, 在成膜后氧化锌颗粒平均粒径约为 60nm, 微观形貌以单分散态和链珠状为主; 影响整理剂储存稳定性的因素主要有重力、pH 值、超声波振荡时间等。重力对稳定性影响最大, 其次是 pH 值, 两者是破坏稳定性的最主要因素, 在 pH 值 9~10 范围内, 振荡时间 2h 条件下, 纳米体系稳定性最佳。

(5) 纳米氧化锌的抗菌性与粒径、光照、银修饰与否等条件有关。ZPU-1、ZBX-1、ZGT-1 三种整理剂的 MIC 值为 1mg/mL 左右, 三种整理剂处理的抗菌棉织物抑菌圈半径超过 4mm, 银修饰纳米氧化锌整理剂处理的抗菌织物的抑菌圈半径超过 6mm, 光照可使抗菌性增强, 抗菌效果显著; 三种纳米氧化锌抗菌纯棉织物 24h 接触抗菌率

都可达到 99%，而银修饰纳米氧化锌抗菌织物 12h 接触抗菌率即达 99%；银修饰纳米氧化锌抗菌织物不仅有较强的抗菌能力，而且杀菌速率也比纳米氧化锌抗菌织物快一倍；机洗 20 次后，纳米功能织物的抑菌圈半径平均下降了 23.0%，平均抗菌率下降了 19.3%，洗涤后纳米氧化锌抗菌织物的抑菌速率下降，除银修饰纳米织物样品 24h 抑菌率可达 90% 以外，A、B、C 三个系列纳米织物的 24h 平均抑菌率不足 85%，48h 平均抑菌率方可达 90%；纳米氧化锌，包括银修饰纳米氧化锌及其整理织物的抗菌速率跟传统的消毒剂相比差距很大，故称为“抑菌”或“抗菌”比称为“杀菌”更为妥切。纳米氧化锌的抗菌机理应该是光催化氧化与金属离子溶出络合两种机理共同作用的结果。

(6) 纯棉或涤棉织物经纳米氧化锌整理剂处理后多数纤维表面上的氧化锌颗粒保持了纳米尺寸，约有 30% 左右纤维表面上的纳米颗粒出现了明显的聚集现象，聚集处主要以簇状颗粒为主，氧化锌粒径已在 100~500nm 范围；纳米氧化锌颗粒在织物上呈非均匀化分布，纳米颗粒易停留在纤维间缝隙处和表面有坑凹结构的棉纤维上；在烘干阶段粘结剂的“收缩效应”以及在整理阶段整理剂的稀释造成体系平衡的破坏可能是织物上分散态颗粒聚集成簇状的主要原因。在洗涤后的纯棉或涤棉织物上氧化锌的纳米颗粒与粒径较大的颗粒共存，非均匀化分布状况与洗涤前的织物没有发生明显变化；经 20 次（约 300min）家用洗衣机间歇式洗涤过程未发现氧化锌颗粒分布密度明显下降，证明分别以聚氨酯、聚丙烯酸酯、硅酮形成的高分子膜具有良好的耐机洗性，也证明洗涤过程中氧化锌的损失方式可能主要是通过高分子膜的缓释通道进行。

(7) A、B、C 三个系列锌基纳米织物在“一浴连续洗涤法”中锌的溶出量与洗涤时间呈线性关系；影响纳米织物中锌的溶出量的主要因素有洗液类别、织物类别、整理剂类别及洗涤时间等；在以锌半减量时间  $t_{1/2}$  来评价纳米抗菌织物的耐久性时，纳米氧化锌在不同洗涤剂或人工汗液中锌的溶出速率差异很大，在碱性人工汗液、



无机盐人工汗液和自来水中锌的溶出速率很低，而在酸性人工汗液、皂粉洗液中锌的溶出速率很快，锌基纳米抗菌织物宜在中性或弱碱性洗涤剂中洗涤。

本研究首次利用银盐在前驱体  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  表面沉积，尔后“热爆裂”获得银修饰纳米氧化锌；亦首次先用低聚丙烯酸钠改性纳米氧化锌，再复配高分子粘合剂制备锌基纳米抗菌整理剂，继而制备锌基纳米抗菌功能织物。

首次利用 TEM/SEM/FT-IR 等技术系统研究了以纳米氧化锌为基础的锌基纳米粉体、整理剂中或整理织物上氧化锌的微观形貌和结构特征，探讨了这些工艺过程中的若干技术和理论问题。首次用 AAS 方法对锌基纳米抗菌织物在不同洗涤剂和不同人工汗液中的锌溶出速率来研究锌基纳米抗菌织物的耐久性，提出了“一浴连续洗涤法”和用锌半减量时间  $t_{1/2}$  来评价锌基纳米抗菌织物耐久性的方法。

本研究成果不仅提供了从纳米氧化锌制备、改性、修饰开始，到整理剂制备、抗菌织物制备、抗菌性及耐久性研究的新方法，具有重要的学术意义，而且该方法对指导将锌基纳米材料应用于抗菌功能纺织品的开发具有重要的技术价值；本研究中提出的若干新模型、新见解对正确认识氧化锌纳米材料的特性将有所帮助。

**关键词：** 纳米氧化锌； 纳米功能整理剂； 纳米抗菌纤维； 功能整理； 耐久性

# **Study on Preparation of Zinc-based Nanoparticle Finishing Agents and Their Antibacterial Fabric**

## **Abstract**

Nano materials mean the sizes of particles are about 1-100nm, and nano technology is a novel cross subject of atom and molecule researching science in the range of 0.1~100 nm. Presently, nano materials are becoming researching hotspot and are regarded as “the most promising material in 21 century” by the scientists in many countries.

At present, the market demand scale for nano functional textile is about 15 billion dollars in the world. In the future, it will be increased at a rate of 107%. By the 2007 and 2012, the demands will reach to 24 and 39.7 billion dollars respectively, and the Nano functional textiles for protectings, sports, entertainments and decorations will reach to 2.6 billion. In next 10 years, the amount of nano functional textiles will reach to 50 billion. With the development of nano technology, the applications on textiles are more and more extensive. In our country, a lot of peoples are doing the research on the preparation of nano powders, but the works on application are less, especially in the functional textiles area, hence, it is very important to study the nano ZnO and its application on textiles.

As a novelly green anti-bacterial agent, nano ZnO has already been introduced successfully into the preparation of antimicrobia and deodorization of man-made fibers. But this technology is not yet used on natural fibers and garments. So the study on the preparation of the nano ZnO functional fibers and textiles by finishing and coating means will be of great important both in science and application fields.

Although, more than ten methods have been developed to prepare nano ZnO powders, there are still some problems in theory and technology. They are as follows:

(1) It is difficult to control the particles diameters less than 100nm, and their distribution is too wide;

(2) The product cost is too high to apply;

(3) The surface energy of nano particles is high and there are prone to aggregate. So it is important to keep the nano effect and prevent the aggration;

(4) Current research is mainly focused on the preparation of nano ZnO, but application is lack of, especially on textiles;

(5) There are some shortcomings in the antibacterial property of nano ZnO that have to be overcome effectively.

(6) The nano ZnO finishing agents for functional textiles must be used in aqueous media. There is no report about the preparation of the stable nano ZnO finishing dispersions;

(7) There is no effective methods to evaluate the washing durability of the treated antibacterial fabrics.

This paper reported the synthesis, modification and dispersion of nano ZnO. The nano ZnO finishing agents for functional textiles and antibacterial fabrics were prepared. The characterization of the particles size and structure was determined with TEM/SEM/FT-IR. Some basic theory was explored. The antibacterial properties was determined. In addition, The Flame Atom Absorption Spectrometry (AAS) was used to investigate the migration of Zn in different medias. At the same time, SEM was assisted to evaluate their washing durability by charaterizing the appearance and structure. Antibacterial measurement was used to evaluate washing durability by investigating the change before and after washing as well.

The results were as the following:

(1)  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  were mixed in a molar ratio of 1:1.07, at 20 °C, and reacted for 90 mins,  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$  was obtained. The product was calcined at 500 °C for 1h to give the ZnO powder. The yield was above 98%. The size of the particle could be controlled in the range of 20-30nm or 50-60nm by changing the reaction conditions; Unmodified ZnO particles were prone to aggregate; the shape of nano ZnO was spherical or elliptical. The aggregation procedure could be described as following: mono particles → line of particles → branch line of particles → cluster of particles. The temperature and time of calcinations were the important factors affecting the size of ZnO particles; under the conditions of : temperature above 500 °C and time longer than 1h, the aggregation was severe and no more nano character.  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( commercial ) as reactants could also form nano ZnO of 20-30nm or 50-60nm under the same conditions.

(2)  $\text{Ag}^+$  was deposited on the surface of precursor ( $\text{ZnC}_2\text{O}_4$ ), then the product was calcined at 500 °C to get the Ag-modified nano ZnO. The size of the particle was less than 100nm. The availability of Ag became less with a higher concentration of  $\text{AgNO}_3$ . For example, the available content of Ag prepared with 50%  $\text{AgNO}_3$  was only 57% of that prepared by 5%  $\text{AgNO}_3$ .

(3) The nano ZnO could be dispersed much easy in sodium low-polyacrylate. The factors affecting the stability of nano ZnO colloid solution were pH value and the amounts of the dispersant presented in the system . The optimal conditions for stability were : pH value 9~10, B value 1:5.3 (the ratio. % dispersant : ZnO).

(4) Three finishing agents, ZPU-1, ZBX-1, ZGT-1, was prepared by mixing sodium low-polyacrylate, bonding agent and nano ZnO powders. The shape of the particles displayed a micellar structure. The

average particles sizes of them were about 103nm and the particles had negation charges. The average size of ZnO particles in finishing agents was 60nm being of monodispersed and linear dispersed forms. The optimal conditions were pH 9~10, ultrasonic dispersing 2-2.5h. The prepared finishing agent was remarkable stable.

(5)The antibacterial property of nano ZnO related to the particle size, light radiation and Ag content. The antibacterial MIC values of the three finishing agents, ZPU-1, ZBX-1, ZGT-1 were about 1mg/mL, and the antibacterial circles radius of prepared antibacterial fabrics exceed 4mm. The radii of antibacterial circles of the fabrics treated by Ag-modified finishing agents was above 6mm. Light radiation could improve the antibacterial property obviously. Sterilization effect of the fabrics treated with Ag-modified finishing agents was twofold of that treated with ordinary finishing agents. After 20 times of washing, the radii of antibacterial circles of the treated fabrics declined by 23.0%, the average value was 19.3%. The property became weaker by washing. But the antibacterial ratio of the fabrics treated with Ag-modified finishing agents could still reach 90% in 24h conduct, that of the others were less than 85%. The mechanism of antibacterial was regarded as the common effect of light catalyse oxidation and metal ion migrating and chelating.

(6) Most of ZnO particles were still in the nanometer range after application on the cotton fabrics. About 30% amount of the nano ZnO aggregated on the surface of the fibre into clusters with size of 100~500nm. The ZnO particles on the surface of the fibre distributed ununiformly. After 20 times of washing, the morphology structure and distribution of the ZnO particles did not change remarkably, which proved that the films of the polyurethane, polyacrylate and silicone exhibit remarkable washing durability.

(7)The speeds of  $Zn^{2+}$  migrating from three treated fabrics of finishings, A, B, C, showed a linear function with the washing times. The factors influencing the migrating speed were washing media, fabric type, finishing agent types, etc. The washing durability was evaluated by the time when half amounts of nano ZnO were migrated from the treated fabric named  $t_{1/2}$ . There were obvious differences in  $Zn^{2+}$  migrating speed under the different washing media and artificial sweats. In the sweats, inorganic salt man-made sweat and tap water,  $Zn^{2+}$  migrated very slowly, while in acid man-made sweat and soap solution, it migrated very fast. So the treated fabric should be washed under neutral or weak basic conditions.

In this study, it was the first time to prepare Ag-modified nano ZnO powder by depositing onto the surface of the precursor  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ , followed by calcining the product at  $500^\circ C$ , and prepare the nano ZnO antibacterial finishing agents by dispersing the modified ZnO with sodium polyacrylate and a binder.

The antibacterial property and the washing durability were also examined. At the same time, a new model, ideas were put forward, it would be of large benefit for understanding the characters of nano Ag-ZnO and ZnO particles.

LI Qun(Textile Chemistry and Dyeing & Finishing Engineering)

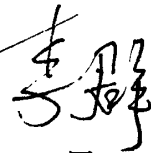
Supervised by CHEN Shui-lin

Keywords: Nano Zinc Oxide; Nano Functional Finishing Agent; Nano Antibacterial Fabric; Functional Finishing; Durable

# 东华大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所提交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：



日期：2005 年 12 月 26 日

# 东华大学学位论文授权使用授权书

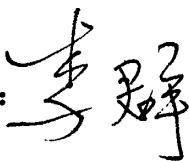
学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权东华大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ，在 2 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 。

学位论文作者签名：



指导教师签名：



日期：2005年12月26日

日期：2005年12月26日



# 第一章 前言

## 1.1 纳米材料与纳米技术

纳米材料是指颗粒尺寸在纳米量级(1~100nm)的超细材料, 它的尺寸大于原子簇而小于通常的微粉, 亦即处于原子簇和宏观物体交界的过渡区域。纳米技术是在 0.1~100nm 尺度范围内研究原子、分子等微粒特性的一门新兴交叉学科。将纳米材料应用于各个领域的研究称为纳米材料学或纳米材料技术, 是目前该领域研究的热点, 亦被科技界和世界许多国家政府视为“21 世纪最有前途的材料”。

人工制备纳米材料的历史可以追溯到 1000 多年前的古代中国。当时人们利用蜡烛燃烧生成的烟雾制成碳黑作为墨的原料或用于着色用的颜料。我国古铜镜表面的防锈层已被证实是纳米氧化锡薄膜。但人们并不知道这就是用肉眼所不能辨认的纳米材料。纳米技术发展得益于显微技术的突破。一般认为, 纳米技术起始于 20 世纪 70 年代中期对纳米粉体的研究, 代表人物是 C.Hayash; 1981 年扫描隧道显微镜和原子力显微镜先后问世, 使得在原子和分子水平上来驾驭物质成为一种可能, 从而也使得纳米技术在 20 世纪 90 年代和 21 世纪初得到了“爆炸式”的迅猛发展。

1990 年在美国举办了第一届国际纳米科学技术会议, 决定出版“纳米技术”、“纳米结构材料”、“纳米生物学”三种学术刊物, 标志着纳米技术研究走向正规和成熟。随后, 1991 年美国将纳米技术列入了“政府关键技术”, 1993 年德国提出今后 10 年重点发展的 9 个关键技术领域中有 4 个涉及纳米技术; 日本、欧共体等也都拆巨资用于纳米材料与纳米技术的开发; 我国也将纳米材料与纳米技术列入了“863”计划和“十五”规划, 并成立了国家纳米技术研究指导委员会。

人们之所以特别瞩目纳米材料, 是因为纳米材料具有宏观材料所不具备的特殊性质, 即所谓的表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应<sup>[1-4]</sup>。

①表面效应：当粒子直径逐渐接近原子直径时，固体表面原子与总原子数之比会发生迅猛增加，如粒径为 10nm 时，表面积为  $90\text{m}^2/\text{g}$ ，而当粒径为 2nm 时，表面积猛增到  $450\text{m}^2/\text{g}$ 。这时，粒子的表面能发生巨大变化，如纳米粒子的表面原子所处的晶体场环境及其结合能与内部原子有所不同，存在许多悬空键，具有不饱和性质，因而极易与其它原子相结合而趋向稳定，所以具有很高的化学活性。这些特殊性质统称为表面效应。

②体积效应：当微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时，晶体周期性的边界条件将被破坏，声、光、电磁、超导、热力学等特性均与宏观特性有着显著差异，这叫做纳米微粒的体积效应或小尺寸效应。

③量子效应：当粒子尺寸降到某一值时，金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象和半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级、能隙变宽的现象均称为量子尺寸效应。

④宏观量子隧道效应：微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来，人们发现一些宏观量，例如微颗粒的磁化强度，量子相干器件中的磁通量等亦具有隧道效应，称为宏观的量子效应。

无机纳米粉体是人们研究最多的一种新型功能材料，纳米 ZnO 粉体就是众多此类粉体中的一员。由于 ZnO 粉体不仅具有荧光性、压电性等光、磁性质，更由于它具有耐高温、本身无毒、对环境友好、易得、价格适中等优点，尤其是它具有抗菌除臭、屏蔽紫外线的的能力而成为包括纺织、印染科学领域在内的许多领域的热门研究课题<sup>[5,6]</sup>。

本章拟对纳米氧化锌的国内外研究现状、应用原理及发展趋势做一综述。

## 1.2 纳米氧化锌制备的研究现状

### 1.2.1 国外研究现状

目前，国外就纳米氧化锌的报道很多。美国、德国、日本、俄罗斯、韩国等国家都有研究报道。表 1-1 列出了国外研究情况。

表 1-1 纳米氧化锌国外研究状况一览表

单位名称	原 料	制备方法	粒径(nm)	时间	文献号
Technol	锌的乙酰	气相合成	126~136	1983	7
Nonjo	ZnO 浆	g-l 非均相	50~70	1985	8
Shisedo	锌盐、表面活性剂	液相法	8~10	1987	9
Nikko Aen	Zn <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g)	CVD 法	10~20	1988	10
Mitsubishi	锌盐水溶	液相法	20~50	1992	11
Tohoku	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	喷雾热解	10~100	1990	12
Tokai Univ	氯化锌	均匀沉淀	40~100	1990	13
Technol	锌的醇盐	水解	20~40	1986	14
PCT	卤氧化锌	热分解	80~100	1993	15
Viginia	锌盐	激光诱导	10~20	1994	16
Inst	乙酸锌	溶胶-凝胶	~100	1992	17
Pukyong	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	均匀沉淀	~100	1997	18
Harcros	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	均匀沉淀	50~60	1997	19
Tsuzuki, T.	锌盐	机械化学	28	2000	20
Hiroshima	乙酸锌	水解法	~100	2001	21
Gerhard-M	Zn(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	汽相法	4~8	2002	22
Yokohama	锌盐	凝胶-模	~100	2003	23
Myongji	锌盐	溶液燃烧	~100	2003	24
Chung	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	燃烧法	~100	2004	25
Indian	锌盐	微波法	~100	2005	26

### 1.2.2 国内研究现状

国内，最早对纳米氧化锌的研究报道见于 20 世纪 90 年代初，比国外研究晚了约 10 年左右。但近十年来，我国将纳米材料和纳米技术列入“863”高科技计划和“十五”发展规划，众多的科学工作者和企业人士认识到这一领域有着无法估量的诱人前景，纷纷加入

到这一领域的研究和开发中来。这极大促进了纳米氧化锌的基础理论和应用开发的研究。目前，国内主要研制单位及概况按报道年限顺序列于表 1-2。

表 1-2 国内氧化锌研究概况

单位名称	原料	制备方法	粒径(nm)	时间	文号
上海技术师院	氯化锌, 草酸铵	直接沉淀	20~40	1991	27
郑州轻工学院	ZnSO <sub>4</sub> , 尿素	均匀沉淀	~120	1993	28
中科院固研所	锌粉	激光加热	10~40	1993	29
武汉大学	锌盐	激光诱导	~100	1994	30
西北大学	氯化锌, 尿素	直接沉淀	15~100	1995	31
武汉工大	锌盐, 碳铵	直接沉淀	50~60	1995	32
华东理工	二水合醋酸锌	喷雾热解	~100	1996	33
华东理工	ZnSO <sub>4</sub> , 碳酸氢钠	热解法	~50	1996	34
山东建材学院	ZnSO <sub>4</sub> , 碳酸钠	复分解	~110	1997	35
西北大学	硝酸锌, 尿素	均匀沉淀	8~60	1997	36
华东理工	锌盐	分步沉淀	25~100	1997	37
上海硅酸盐所	锌盐, 碱	水热法	~100	1998	38
天津化研院	锌盐, 碳酸铵	复分解	~50	1999	39
江苏常泰化工	锌盐	液相沉淀	~80	1999	40
西北师大	草酸锌	微乳液法	20~30	1999	41
华东冶金学院	ZnSO <sub>4</sub> , 碳酸氢钠	热解法	10~20	1999	42
武汉工大	草酸锌	热解法	40~60	1999	43
西北工大	硝酸锌, 尿素	均匀沉淀	15~80	1999	44
河南师大	锌盐, 氨水	直接沉淀	6~17	2000	45
吉林大学	ZnSO <sub>4</sub> , 碳酸钠	固相反应	10~20	2000	46
青岛大学	氯化锌, 草酸	直接沉淀	50~60	2003	47
华中科大	Zn 粉	HILH	~100	2003	48

### 1.3 纳米氧化锌的制备方法

纳米粉体的制备方法，主要有物理法和化学法。物理法亦即传

统的机械粉碎法，只能得到 1 $\mu\text{m}$  以上的颗粒，此法易引入杂质，且能耗巨大。新型的粉碎设备在制备超细粉体方面有了一些进展，如张伟等人利用立式振动磨制备 ZnO 超微粉，最细粒度可达 0.1 $\mu\text{m}$ ，但仍然难以得到 1~100nm 的纳米级粉体<sup>[49]</sup>。化学法是目前能直接制备纳米粉体的主流方法。化学法可分为固相法、液相法和气相法，已报到的方法有 CVD 法、喷雾法、溶胶-凝胶法、醇盐水解法、直接沉淀法、均匀沉淀法、微乳液法、水热法等等(参见图 1-1)。

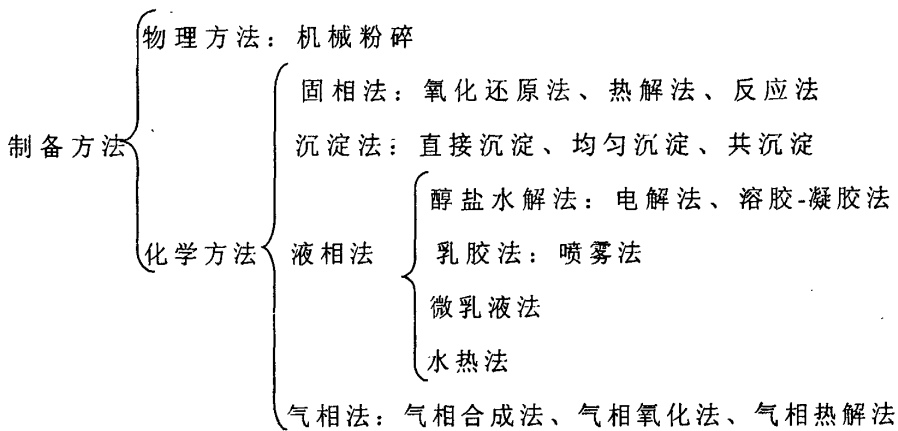
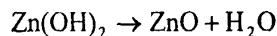
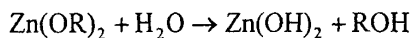


图 1-1 无机纳米粉体的主要制备方法

### 1.3.1 液相法

#### 1.3.1.1 溶胶-凝胶法<sup>[50,51]</sup>

该法是以金属醇盐  $\text{Zn}(\text{OR})_2$  为原料，在有机介质中进行水解、缩聚反应，使溶液经溶胶、凝胶化过程得到凝胶，凝胶经干燥、煅烧成粉体的方法。其化学反应为：

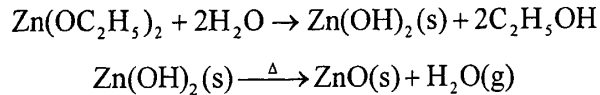


此法的优点是产物均匀度高，纯度高，反应过程较易控制，但是成本昂贵。例如，Meulenkamp, Eric A. 等用此法制备了粒径小于 10nm 的 ZnO 纳米粒子<sup>[52]</sup>，Jiu, Jinting 等人利用 hydroxyl ethyl methacrylate (HEMA) 和 ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) 为原料制备纳米氧化锌，并研究了反应物摩尔比对纳米氧化锌粒径的

影响<sup>[53]</sup>。

### 1.3.1.2 醇盐水解法

醇盐水解法是利用金属醇盐在水中能快速发生水解，形成氢氧化物沉淀，沉淀经水洗、干燥、煅烧，而得到纳米粉体<sup>[54,55]</sup>。以  $Zn(OC_2H_5)_2$  为原料发生以下反应：

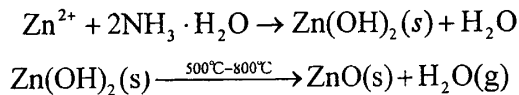


该法突出的优点是反应条件温和，操作简单。例如，He, Yongjun 等人采用醋酸锌与乙醇反应生成醇盐，所得纳米氧化锌具有良好的稳定性，存放一个月仍然透明<sup>[56]</sup>。但反应中易发生不均匀成核，且原料成本较高。

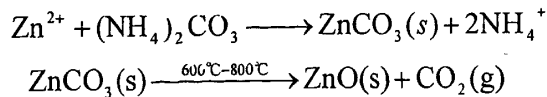
### 1.3.1.3 直接沉淀法

直接沉淀法是制备纳米氧化锌最为普遍的一种方法。其原理是在包含一种或多种粒子的可溶性盐溶液中加入沉淀剂后，于一定条件下生成沉淀从溶液中析出，将阴离子去掉，沉淀经热分解得到纳米氧化锌<sup>[57-59]</sup>。选用不同的沉淀剂可得到不同的沉淀产物，常用沉淀剂为氨水、碳酸铵、草酸铵，它们的反应机理为：

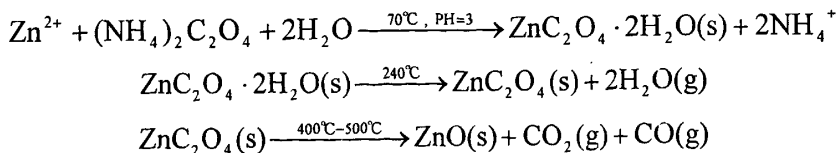
(1) 以氨水为沉淀剂<sup>[45]</sup>：



(2) 以碳酸铵为沉淀剂<sup>[27]</sup>：



(3) 以草酸铵为沉淀剂<sup>[39]</sup>：



直接沉淀法操作简单易行，对设备、技术需求不高，不易引入杂质，产品纯度高，有良好的化学计量性，成本较低，适合于工业

化生产。该法的缺点是洗除母液中的阴离子既费水又费时，得到的粒子粒径分布较宽，分散性较差。

#### 1.3.1.4 均匀沉淀法

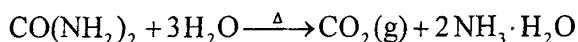
均匀沉淀法是利用某一化学反应使溶液中的构晶离子由溶液中慢慢地、均匀地释放出来。此法中，加入的沉淀剂不立即跟被沉淀组分发生反应，而是使沉淀反应在可控状态下缓缓发生，沉淀均匀析出<sup>[60]</sup>。

通常有两种措施可实现上述目的：

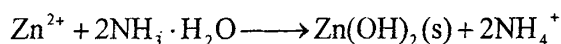
①在溶液中进行包含氢离子变化的缓慢化学反应，逐步提高溶液的 pH 值，使溶解度逐渐下降而析出沉淀；②借助缓慢形成或放出沉淀离子的化学反应。

目前，常用的均匀沉淀剂有六次甲基四胺<sup>[13]</sup>和尿素<sup>[28, 31, 36, 44]</sup>。以尿素作沉淀剂，反应机理如下：

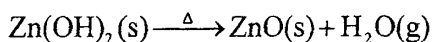
尿素分解反应：



沉淀反应：



热分解：



其工艺流程示意参见图 1-2：

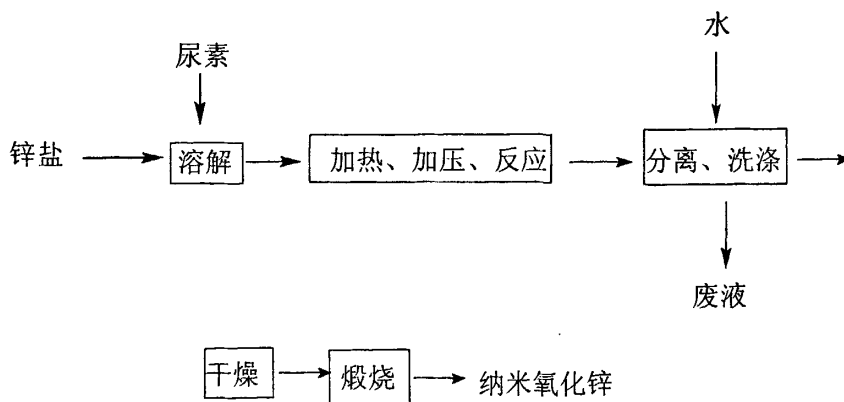


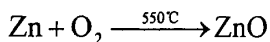
图 1-2 均匀沉淀法制备纳米氧化锌工艺流程图

与直接沉淀法相比，沉淀物在整个溶液中能均匀析出，由于构晶离子的过饱和度在整个溶液中比较均匀，所以沉淀物的颗粒均匀而致密，制得的产品粒径小、分布较窄，是目前研究较多的方法之一。但该法往往需要高温、高压条件，且洗涤、过滤困难，成本较高。

### 1.3.2 气相法

#### 1.3.2.1 化学气相氧化法

该法以  $N_2$  作载气，以氧气为氧源，锌粉为原料<sup>[10]</sup>，在高温下( $\sim 550^\circ C$ )发生氧化反应。其反应式为：



该法能得到粒径较小的纳米氧化锌(10~20nm)，且原料易得，单分散性好；不过未反应的原料总是或多或少的存在，且难以消除，要得到高纯度产品较难。

#### 1.3.2.2 激光诱导化学气相沉积法(LICVD)

其原理是利用反应气体分子对特定波长激光束的吸收，引起气体分子激光光解、热解、光敏化和激光诱导化学反应，在一定条件下制备纳米粒子。

该法是以惰性气体为载气，以锌盐为原料，用 CW  $CO_2$  激光器为热源加热反应原料，使之与氧反应生成纳米氧化锌<sup>[61]</sup>。例如，Kleinwechter H 等人采用  $Zn(CH_3)_2$  作为前驱体，在两种反应器中进行反应制备纳米氧化锌，并掺杂不同的惰性气体进行反应，合成了 4~8nm 的氧化锌<sup>[22]</sup>，研究发现水对纳米粒径的形成影响比较大。

LICVD 法具有能量转化率高，粒子大小均一，且不团聚，粒径大小可精确控制等优点，但成本高，产率低，难以实现工业化生产。

#### 1.3.2.3 喷雾热解法

该法是利用喷雾热解技术，以锌的醋酸盐或硝酸盐为原料制备氧化锌纳米粒子。锌的醋酸盐或硝酸盐溶液经雾化器雾化为气溶胶微液滴，液滴在反应器中经蒸发、干燥、热解、烧结等过程得到产物粒子。粒子由袋式过滤器收集，尾气经检测净化后排空。该法所



得产物纯度高，粒度和组成均匀，过程简单连续，颇具工业化潜力<sup>[12-33]</sup>。

#### 1.3.2.4 微乳液法

该法是利用微乳液的特殊结构，即分散相本身的范围就是在纳米范围内，特别是油相包水相的 W/O 型微乳液体系，锌的盐类可以溶解在水相中，形成极微小且被表面活性剂、油相包围着的水核。在这些水核中发生沉淀反应所产生的微粒可以达到纳米级，而且比较均匀。该法的优点是设备简单、操作容易、粒径大小可控、易于实现连续化生产<sup>[62-64]</sup>。

#### 1.3.2.5 水热法

水热法是利用水热反应制备纳米粉体的一种方法。

水热反应是高温高压下在水溶液或蒸汽等流体中进行有关化学反应的总称。商桑斌等将水热法与模板技术相结合，也获得了不同形态、不同尺寸的纳米 ZnO 粉体。该法制备的纳米 ZnO 粉体粒度小，分布均匀，但合成设备昂贵，投资较大<sup>[65]</sup>。

水热反应有：水热氧化、水热沉淀、水热合成、水热还原、水热分解、水热结晶等。水热法为各种前驱物的反应和结晶提供了一个在常见条件下无法得到的、特殊的物理化学环境。氧化锌粉体的形成经历了溶解、结晶过程，相对于其他制备方法具有晶粒发育完整、粒度小、分布均匀、颗粒团聚较轻、可使用较为便宜的原料得到合适的化学计量物晶型等特点。

#### 1.3.3 固相法

固相法是近几年来刚发展起来的一种廉价而又简易的全新方法<sup>[66]</sup>。固相法的原理是：利用研磨的方法，首先制备出固相前驱体，然后将前驱体在一定温度下进行热分解，得到纳米氧化锌粉体。应用固相反应合成法可以克服传统湿法存在粒子团聚现象的缺点，同时也充分显示了固相合成反应无需溶剂、产率高、纯度高、合成温度低、工艺简单、反应条件易掌握的优点。

除了上述几种方法外，近几年来又出现了其他的纳米氧化锌合

成方法。如：电泳沉积法<sup>[67]</sup>、超声波法<sup>[68]</sup>等。

### 1.4 氧化锌纳米粉体的表征方法

研究纳米粉体，一个重要的问题就是如何表征纳米粉体的形貌和尺寸。普通的光学显微镜是无法分清纳米粉体的形态和尺寸的，惟有电子显微镜方能显示其形貌和大小。因此，在众多的表征方法中，借助电子显微镜技术开展对纳米粉体的研究是最为常用也最为重要的方法<sup>[69]</sup>。目前研究包括纳米氧化锌在内的纳米粉体常用的测试手段和仪器见表 1-3。

表 1-3 纳米粉体常用测试方法与仪器

仪器	测试内容
透射电镜(TEM)	粒子的形态及大小
扫描电镜(SEM)	粒子的形态及大小
扫描隧道电镜(STM)	粒子的形态及大小
原子力显微镜(AFM)	粒子的形态及大小
热重分析(TG)	颗粒表面吸附物的脱附与分解反应机理
差热分析(DTA)	颗粒的晶型及转变温度
X 射线衍射仪	粒子的晶型组成及大小
红外光谱仪	粒子的结构
EDTA 化学分析法	粒子的化学成分 ZnO 含量
BET 方法	比表面积

### 1.5 纳米氧化锌的分散

纳米颗粒聚集(亦称团聚)后往往会降低或失去纳米颗粒的活性，所以如何防止团聚的发生是目前包括纳米氧化锌在内的纳米粉体应用过程中的瓶颈问题。

在水相中，纳米氧化锌颗粒由于具有高表面活性和表面不饱和悬键，所以极易结合一个 H 原子形成 ZnO-H 型结构。一方面，纳米粉体会自动聚集减小表面积来降低表面能；另一方面，ZnO-H 型结构使得颗粒间氢键作用增强，聚集趋势更大。同样，在有机溶剂中，由于氧化锌纳米颗粒表面是亲水性的，在有机介质中不易分散，反

而会发生团聚使颗粒粒径增大。因此，降低或消除纳米粉体间的聚集趋势是纳米材料在应用过程中不能回避的关键技术之一。尽管防止纳米颗粒间团聚的方法不止一种，但通过对纳米粉体进行表面改性，增加纳米粉体颗粒的分散性是最简便、最重要的方法。

### 1.5.1 纳米粒子的分散原理<sup>[70]</sup>

纳米粒子分散就是将纳米粒子的团聚体分离成单个纳米粒子或者是为数不多的纳米粒子的小团聚体均匀分布在介质中的过程。这是一个复杂的难度较大的工艺过程。当把纳米粒子浸入有机介质时，因纳米粒子表面能大，很容易产生浸湿，如果纳米粒子因浸湿而使表面构成有机膜或者带有双电层或者形成聚合物吸附层等，都会对纳米粒子的初步分散产生积极效应，但对纳米粒子的深度分散则应考虑纳米粒子的分散与团聚的平衡性。纳米颗粒在介质中的稳定分散一般包括以下过程：润湿、机械分散及分散稳定<sup>[71]</sup>。

#### 1.5.1.1 纳米粒子的润湿

纳米粒子的润湿实际上是一个固-气界面消失，固-液界面形成的过程，在恒温恒压下，此过程所引起的体系自由能变化为：

$$\Delta G = \sigma_{sl} - \sigma_{sg}$$

其中， $\Delta G$  吉布斯函数变， $\sigma_{sl}$  是纳米颗粒固-液表面张力或表面自由能， $\sigma_{sg}$  是纳米颗粒固-气表面张力或表面自由能。

由于纳米粒子的表面缺少临近配位原子，极不稳定，具有很高的活性，很容易和其他原子结合以降低能量。实际上，纳米粒子与气体原子的结合远没有与多原子有机分子的结合稳定，纳米粒子的表面自由能比固-液表面的自由能大，故  $\Delta G < 0$ ，即润湿过程是一个热力学可自发进行的过程。由于有机分子的配位原子不同，有机分子的结构不同，使得这种润湿的自发程度不同。从这点上讲，必须选择自发润湿程度大的有机化合物作为纳米粒子的表面改性剂。

润湿或浸润通常指颗粒与颗粒之间的固-气界面被颗粒与溶剂、分散剂等界面所取代的过程。Gibbs 函数变化恒温式可描述这个过程：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

其中,  $\Delta H$  是过程热效应,  $\Delta S$  是该过程的熵变,  $T$  是绝对温度。该过程热效应越大, Gibbs 函数变化  $\Delta G$  越负, 自发趋势也越大。所以, 颗粒与溶剂润湿程度的好坏可用润湿热来描述。润湿热越大, 说明固体在液体中润湿程度越好, 从而颗粒在液体中的分散效果就越好, 反之较差。

机械分散是利用剪切力使团聚体解聚、润湿、包裹吸附的过程。它主要属于物理分散过程。

### 1.5.1.2 纳米作用能与纳米粒子的分散

纳米粒子间存在着有别于常规宏观粒子间的作用能是导致纳米粒子间特别易团聚的根本原因。

定义纳米粒子间的特殊作用能叫做纳米作用能, 以  $F_n$  表示之。产生这种纳米作用能的原因是纳米粒子的内在属性, 具体地说是因为纳米粒子表面因缺少邻近配位原子(不饱和性)而具有很高的活性导致了纳米粒子间的彼此团聚。

纳米作用能的物理意义是单位表面积纳米粒子具有的吸附作用力, 它应是纳米粒子几个方面吸附作用的总和: 纳米粒子间氢键、静电作用产生的吸附; 纳米粒子间的量子隧道效应、电荷转移和界面原子的局部耦合产生的吸附; 纳米粒子巨大的比表面产生的吸附。欲得到分散性好、粒径小、粒径分布窄的纳米粒子, 必须削弱或减小纳米作用能。

当用表面处理剂对纳米粒子进行分散处理时, 纳米粒子表面会产生与纳米作用能相抵消的几种作用能, 包括溶剂化膜作用能( $F_s$ )、双电层静电作用能( $F_r$ )、聚合物吸附层的空间保护作用能( $F_p$ )等。在一定条件下, 纳米粒子应受到这几种作用能的共同作用:

$$F_n \longleftrightarrow F_s + F_r + F_p$$

当  $F_n > F_s + F_r + F_p$  时, 纳米粒子趋向于团聚; 而当  $F_n < F_s + F_r + F_p$  时, 纳米粒子则趋向于分散。

可见, 要使纳米粒子彼此分散, 就必须增强纳米粒子间的排斥作用能: ①强化纳米粒子表面对分散介质的润湿性, 改变其界面结构,

提高溶剂化膜的强度和厚度，增强溶剂化排斥作用；②增大纳米粒子表面双电层的  $\xi$  电位绝对值，增强纳米粒子间的静电排斥作用；③通过高分子分散剂在纳米粒子表面的吸附，使之产生立体保护作用。

另外，在考虑纳米粒子作用能的同时，因为纳米粒子具有所有宏观粒子的物理属性，所以，重力作用的影响也是不能忽视的。

### 1.5.1.3 双电层排斥理论—DLVO 理论<sup>[72]</sup>

DLVO 理论表明了纳米颗粒表面所带电荷与稳定性的关系。通常可通过调节溶液的 pH 值或外加电解液等方法，来增加颗粒表面电荷，形成双电层和  $\xi$  电位(参见图 1-3)。

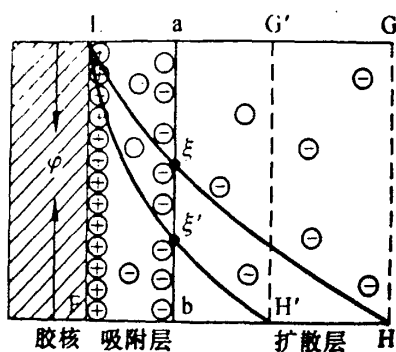


图 1-3 纳米粒子表面改性后形成的双电层示意图

通过增加  $\xi$  电位绝对值，使颗粒间产生静电排斥作用，实现颗粒的稳定分散。该理论是在忽略了高分子能够在粒子表面形成一吸附层，同时也忽略了由于聚合物吸附而产生一种新的斥力—空间位阻斥力的情况下成立的。

分散稳定是指将原生粒子(单分散态粒子)或较小的团聚体在静电斥力、空间位阻作用下来屏蔽范德华引力与氢键，使颗粒不再聚集的过程。纳米粒子体系处于稳定状态时，排斥能与范德华引力能相等<sup>[73]</sup>：

$$V_{WA} = V_{ER} + V_{SR}$$

式中， $V_{ER}$  为双电层斥力势能； $V_{WA}$  为范德华引力势能(包括氢键引力势能)； $V_{SR}$  为空间位阻势能。只有双电层斥力势能和空间位

阻势能超过范德华引力势能时，才会产生屏蔽效应。

可形成双电层稳定分散的分散剂一般为小分子量，离子带电量高的电解质，如：焦磷酸钠、六偏磷酸钠、柠檬酸盐等。如果颗粒本身带电荷，有时也可以不外加分散剂，只调节 pH 值，达到颗粒的稳定分散。

#### 1.5.1.4 空间位阻稳定理论<sup>[74]</sup>

DLVO 理论不能用来解释高聚物或非离子表面活性剂的胶体物系的稳定性。对于通过添加高分子聚合物作为分散剂的物系，可以用空间位阻稳定机理来解释。分散剂分子的“锚固基团”吸附在固体颗粒表面，其溶剂化链在介质中充分伸展形成位阻层，以阻碍纳米颗粒的直接碰撞团聚和重力沉淀。

根据空间位阻稳定理论，当两个颗粒间距等于聚合物吸附层厚度 2 倍时，吸附层相互作用引起 Gibbs 函数变化：

$$\Delta G_r = \Delta H - T\Delta S$$

当  $\Delta G_r < 0$  时，吸附层的相互作用会自动发生，产生絮凝或凝结，分散体系趋于破坏；当  $\Delta G_r > 0$  时，吸附层的相互作用不会自动发生，分散体系趋于稳定。

聚合物作为分散剂在不同分散体系中的稳定作用，在理论和实践中已得到验证。但产生空间位阻稳定效应必需满足以下条件：①锚固基团在颗粒表面覆盖率较高且发生强吸附，这种吸附可以是物理吸附也可以是化学吸附；②溶剂化链充分伸展，形成一定厚度的吸附位阻层，通常应保持颗粒间距大于 10~20nm。

#### 1.5.1.5 静电位阻稳定理论<sup>[75]</sup>

静电位阻稳定理论就是同时考虑静电稳定与空间位阻的理论模型。如果能使固体颗粒表面吸附上一层带电较强的聚合物分子层，那么带电层既会排斥周围的同号电荷粒子，又能利用位阻效应阻止做布朗运动的粒子相互靠近，从而产生复合稳定作用。其中，静电电荷主要来源为颗粒表面静电荷、外加电解质和锚固基团高聚物电解质。当颗粒相距较远时，双电层发挥作用，产生斥力；当颗粒相

距较近时，空间位阻则会阻止颗粒进一步彼此靠近。

能作静电位阻分散剂的物质一般是含有亲水性官能团的多聚物，如聚丙烯酰胺、聚丙烯酸钠、海藻酸钠、海藻酸铵、木质磺酸钠、石油磺酸钠等。

在实际应用中，纳米颗粒在介质中的分散与许多因素有关，如 pH、分散剂种类、分子量、分散剂用量、机械分散方式等。调节体系 pH 值，可以改变粉体颗粒表面载荷量，进而影响颗粒间的双电层排斥力。分散剂吸附在粉体表面通过静电或位阻作用，或二者共同作用，使颗粒排斥能增强，克服范德华引力，从而使颗粒稳定地悬浮在介质中。同时应该考虑分散剂的分子量、分散剂的用量对颗粒分散效果的影响，使颗粒在介质中的分散尽量达到最佳化。

#### 1.5.1.6 分散稳定性的评价方法

目前对分散稳定性的评价方法较多，常用的有显微镜法、沉降法等。

##### (1) 显微镜法<sup>[76]</sup>

将分散系取出做成样品，置于光学显微镜下观察粒子的分散程度，这是一种最直接而方便的方法。如果分散系的浓度太大，则需稀释到可接受观察的浓度，采用光学显微镜可进行观察的粒径范围为 1~100 $\mu\text{m}$ 。电子显微镜可用来观察纳米粒子的粒径或表面状况，而且可观察的粒径范围比光学显微镜要小的多，如扫描电镜(SEM)为 5nm~10 $\mu\text{m}$ ，透射电镜(TEM)为 1nm~1 $\mu\text{m}$ 。

##### (2) 沉降法<sup>[77]</sup>

采用沉降法来进行粒径大小分析的方法有重力法与离心法两种。对于不同粒径分布可用不同的方法来分析。重力沉降法可采用 Wiegner 管及 Od'en 天平来测定泥浆及粉料等粗粒胶体悬浮液的粒径分布。其中 Od'en 天平是利用测量不同时间内所累计沉降的粒子重量，然后进行粒径大小分析；离心力法则适合于测定 0.03~2 $\mu\text{m}$  范围的粒径分布，而超离心法则可研究蛋白质、过滤性病毒等物质。沉降法还可根据 Stoker 公式来计算粒径的大小：

$$V = \frac{d^2(\rho - \rho_0) \cdot g}{18 \cdot \eta}$$

式中  $V$  为沉降速度,  $d$  为粒子直径,  $\rho$  为粒子密度,  $\rho_0$  为溶剂密度,  $\eta$  为液体粘度。一般影响沉降容积与沉降速度的因素有: ① 粉体的形状、尺寸、比重、所带的电荷量及凝集速度; ② 分散介质的密度及粘度。一般, 分散性良好的粉体, 其沉降速度缓慢, 且沉淀物细密而且沉降容积很小; 而凝集速度较大的粉体, 因沉积粒子集合体之间留有较多的空隙, 所以形成较疏松的沉淀物, 故其沉积速度及沉降容积均较大。

## 1.6 纳米粒子的分散技术

### 1.6.1 物理分散

#### (1) 超声分散<sup>[78]</sup>

超声分散是降低纳米粒子团聚的有效方法, 利用超声空化时产生的局部高温、高压或强冲击波和微射流等作用, 可大幅度地弱化纳米粒子间的范德华作用能, 有效地防止纳米粒子团聚。

#### (2) 机械搅拌分散<sup>[79]</sup>

机械搅拌分散是简单的物理分散, 对于产生机械化学效应的特殊分散体系, 可以达到有效的分散效果。但实际上机械搅拌分散只能作为辅助的分散手段, 该方法实现颗粒团聚体的解聚, 效果并不理想。其物理原因在于, 该方法属于机械力强制性解聚方法, 团聚颗粒尽管在强制剪切力作用下解聚, 但颗粒间的吸附引力犹存, 解聚和团聚可逆, 解聚后还会二次团聚。

### 1.6.2 化学分散

#### (1) 化学改性分散

化学改性分散就是通过化学反应赋予纳米粒子表面一定的有机化合物膜, 提高纳米粒子在有机介质中的分散性。常用两种化学改性的方式:

一是利用有机物的末端基团与纳米粒子表面基团进行化学反应的改性方法, Green 等人<sup>[80]</sup>利用末端为羟基的聚乙二醇在纳米  $Al_2O_3$



表面的接枝反应，以增强纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的可分散性。

二是利用可聚合的有机小分子在纳米粒子表面活性点上聚合反应改性的方法，聚合反应的方法可以是自由基、阳离子、阴离子等聚合。Espiard 等<sup>[81]</sup>研究了丙烯酸乙酯在纳米  $\text{SiO}_2$  表面上的活性点上的接枝聚合反应，获得了具有良好分散性的  $\text{SiO}_2$  纳米粒子。

## (2) 分散剂分散

分散剂分散主要是通过分散剂改变纳米粒子的表面电荷分布来达到分散效果的。特别是对于纳米氧化锌来说，由于氧化锌是两性物质，若不进行表面改性，直接调节其 pH 值，将会使纳米氧化锌发生化学反应而变性。刘颖等人的研究表明，利用阴离子表面活性剂能得到稳定性很好的纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (平均粒径 10nm)分散体系<sup>[82]</sup>。表面活性的结构不同，可以形成水基分散体系和有机分散体系，而非离子表面活性剂却难以得到相对稳定的分散体系。这可能是由于阴离子表面活性剂在纳米粒子表面产生吸附，改变了纳米粒子的表面电荷分布，对纳米粒子起到了静电保护作用，有效地防止了团聚。

实际上,化学分散主要指纳米粉体的表面改性。表面改性是利用物理、化学方法对粒子表面进行处理，有目的的改变粒子表面的物理化学性质<sup>[83-85]</sup>。

### 1.6.3 化学分散法

#### (1) 沉积反应改性<sup>[86-87]</sup>

利用有机或无机物在粒子表面沉积一层包覆层，以改变其表面性质。杨秀健，施朝淑等人添加一些有效物质，通过不同制备方法和条件处理，使  $\text{ZnO}$  表面吸附或包裹上一层“外衣”，以改善其无规则的表面层，钝化表面以减少缺陷及悬键，可有效提高其可见光或紫外发射强度<sup>[88]</sup>；Fangli Y.等人制备了表面覆盖一层铝薄膜的纳米氧化锌，以此来降低纳米氧化锌的活性。经透射电镜分析其粒径为 50~60nm，表面覆盖的铝薄膜为 4~5nm 厚<sup>[89]</sup>。

#### (2) 表面化学法改性

主要是利用含有有机官能团的物质对粒子表面进行化学吸附或

化学反应,从而使表面改性剂覆盖在粒子的表面<sup>[90]</sup>。Xu,T<sup>[91]</sup>等人利用丙烯酸树脂对纳米氧化锌进行改性得到了良好分散性的抗静电抗菌材料。Andrej Degen<sup>[92]</sup>等人研究了用聚丙烯酸类分散剂分散纳米氧化锌粉体的过程,并研究了粉体中杂质的存在对形成稳定悬浮液所需分散剂的量的影响。

#### 1.6.4 常用表面改性剂<sup>[93-95]</sup>

##### (1) 偶联剂

偶联剂是具有两性结构的物质。按其化学结构可分为硅烷类偶联剂、钛酸酯类偶联剂、铝酸酯类偶联剂、磷酸酯类偶联剂、锆铝酸盐及络合物等等。在对粉体的改性过程中,偶联剂分子的一部分基团可与粉体表面发生化学反应,形成化学键,另一部分基团则与有机高聚物发生某些化学反应或物理缠结,从而将两种性质差异很大的材料牢固的结合起来,使无机填料和有机高聚物分子之间产生具有特殊功能的“分子桥”。所以偶联剂适合于各种不同的有机高聚物和无机填料的复合体系。用偶联剂进行表面处理后的无机填料,可抑制填料体系“相”分离,增大填充量,保持良好的均匀分散性,从而改善了制品的综合性能,特别是抗张强度、冲击强度、柔韧性和挠曲强度等。

##### (2) 表面活性剂

表面活性剂按离子类型可分为阴离子、阳离子、非离子型等。表面活性剂分子的一端为长链烷基,结构与聚合物分子相近,特别是与聚烯烃分子结构相似,因而和聚烯烃等有机物有一定的相容性;分子的另一端为羧基、醚基、氨基等极性基团,可与无机填料分子发生物理化学吸附或化学反应覆盖于填料粒子表面。因此,用高级脂肪酸及其盐等表面活性剂处理无机填料类似于偶联剂的作用,可提高无机填料与聚合物分子的亲和性,改善产品的综合性能。

##### (3) 不饱和有机酸

带有双键的不饱和有机酸对含有碱金属离子的无机粉体进行表面处理,效果较好。不饱和有机酸由于价格便宜,来源广泛,处理

效果好，是一种新型的表面处理剂。

#### (4)超分散剂

超分散剂是一种新型的聚合物分散助剂，主要用于提高颜料、填料在非水介质，如油墨、涂料、陶瓷原料及塑料等中的分散度。超分散剂的分子量一般在 1000~2000 之间，其分子结构一般含有性能不同的两个部分，其中一部分为锚固基团，可通过离子键、氢键、范德华力等作用以单点或多点的形式紧密的结合在颗粒表面上；另一部分具有一定长度的聚合物链。当吸附或覆盖了超分散剂的颗粒相互靠近时，由于溶剂化链的空间障碍而使颗粒相互弹开，从而实现颗粒在非水介质中的分散和稳定性。

#### (5)有机硅表面活性剂

高分子有机硅又称硅油或有机硅表面活性剂。是以硅氧键链为骨架，硅原子上接有有机基团的一类聚合物。覆盖于骨架外的有机基团决定了其分子的表面活性和其他功能。绝大多数有机硅都有低表面能的侧基，特别是烷烃基中表面能最低的甲基。有机硅除了用作无机填料或颜料的表面改性剂外，还因其化学稳定性、不与药物发生反应和良好的生物相容性而成为最早用于药物包膜的高分子材料。

#### (6)丙烯酸树脂

丙烯酸树脂是甲基丙烯酸共聚物和甲基丙烯酸酯共聚物的统称，它具有无生理毒性、物理化学性质稳定、能形成坚韧连续的薄膜，且覆薄膜后的剂型对光、热、湿度稳定，无味、无臭、渗透性好、相容性好，且包膜过程不易粘结等优点。

#### (7)高级脂肪酸及其盐

超细粉体(如氧化铁红、铁黑、铁黄)的表面改性通常采用高级脂肪酸及其盐。最常见的是硬脂酸及硬脂酸盐，硬脂酸锌是最典型的一种表面改性剂。因为这类物质的分子结构中，一端为长链烷基(C<sub>16</sub>~C<sub>18</sub>)，另一端是羧基及其金属盐，它们可与无机超细粉体的表面官能团发生化学反应，其作用机理和偶联剂十分相似，可改善无

机超细粉体与聚合物分子的亲和性。

另外,高级脂肪酸的胺类、酯类也可作为无机超细粉体的表面改性剂<sup>[96-99]</sup>。

## 1.7 纳米氧化锌的主要用途

纳米氧化锌是一种面向 21 世纪的新型多功能精细无机化工产品。不仅因有纳米材料的特性,如对紫外线强烈的屏蔽作用和对致病菌的良好抑杀能力等等,而且纳米氧化锌组成稳定、耐热性突出、对环境友好,所以近几年被用于包括纺织品在内的新型绿色功能材料的研究比较多<sup>[100,101]</sup>。

### 1.7.1 新型紫外线吸收剂<sup>[102,103]</sup>

过度的紫外线曝晒不仅影响美观,而且会导致皮肤癌等皮肤疾病。为此,防止遭紫外线伤害的防晒产品发展迅速,越来越受到人们的重视。

传统的防晒产品主要添加 UV-501 等有机紫外线吸收剂来实现对紫外线的防护。美、日、德、英、澳等国积极进行防晒剂的开发研究。美国 50%以上的化妆品中都添加了防晒剂。近年来绿色消费的兴起,促进了绿色产品的开发。纳米 ZnO、TiO<sub>2</sub> 和氧化铁红等一批无机粉体的防晒剂倍受青睐。因为它们无毒、无味、对皮肤无刺激性,不分解、不变质、热稳定性好,且纳米 ZnO 本身为白色,可以简单的加以着色,价格便宜,吸收紫外线能力强,对 UVA(长波 320~400nm)和 UVB(中波 280~320nm)均有较强的屏蔽作用,因而得到广泛应用。

屏蔽紫外线的机理是纳米氧化锌的电子结构是由充满电子的价电子带和没有电子的空轨道形成的传导带构成,存在禁止带间隙。当受到光照射时比禁止带间隙能量大的光(UVA 和 UVB)被吸收,价电子带的电子激发至传导带,从而起到屏蔽紫外线的作用。

### 1.7.2 自洁陶瓷与抗菌玻璃<sup>[104-107]</sup>

陶瓷行业是纳米氧化锌的第一大用户。纳米氧化锌可不经磨碎直接使用,并使陶瓷制品的烧结温度降低至 400~600℃,烧成品光亮如

镜。特别是加有纳米氧化锌的陶瓷制品具有抗菌、除臭和分解有机物的自洁作用，大大提高了产品的性价比，故有“自洁陶瓷”之美誉。

添加纳米氧化锌制造的玻璃具有抗紫外线、耐磨、抗菌和除臭等功能，可用作汽车玻璃和建筑用玻璃。

目前对纳米氧化锌的抗菌机理一般认为雷同于纳米二氧化钛：在阳光，尤其是在紫外线照射下，在水和空气(氧气)中，纳米氧化锌能自行分解出自由移动的带负电的电子( $e^-$ )，同时留下了带正点的空穴( $h^+$ )。这种空穴可以激活空气中的氧变为活性氧，有极强的化学活性，能与多种有机物发生氧化还原反应(包括细菌在内的有机物)，从而把大多数细菌和病毒杀死<sup>[108]</sup>。

### 1.7.3 橡胶制品<sup>[109,110]</sup>

纳米氧化锌是制造高速耐磨橡胶制品的原料，如飞机轮胎、高级轿车用的子午线胎等，具有防止老化、抗摩擦着火、使用寿命长、用量小等优点。西北大学化工系的祖庸曾与橡胶厂合作，对纳米氧化锌进行了一些应用试验。纳米氧化锌在印刷胶辊的面胶胶料中作为活性剂代替普通和活性氧化锌，结果使其胶料的抗溶剂性比普通氧化锌高一个百分点，在亚麻仁油中浸泡 24h(室温)，重量变化率为 0.3%(普通氧化锌为 1.6%)，该胶辊能满足彩印及塑印要求。在邵氏硬度为 85° 的彩印胶辊胶料中，使用纳米氧化锌的胶辊的永久变形比使用普通氧化锌减少 7 个百分点，明显改善和提高了产品质量。

### 1.7.4 石膏装饰材料<sup>[111,112]</sup>

在石膏中掺入纳米氧化锌及金属过氧化物粒子后，可制得色彩鲜艳，不易褪色的石膏产品，并且具有优良的抗菌性能，适用于建筑材料和装饰材料。

### 1.7.5 用于电话机、微机等的抗菌涂层

将一定量的纳米  $ZnO$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $AgNO_3$  等加入 25% 的磷酸盐溶液中，经混合、干燥、粉碎等再制成涂层涂于电话、微机，有很好的抗菌性能。

### 1.7.6 在纺织工业中的主要用途<sup>[113-119]</sup>

随着科学技术的发展和水平的提高,人们越来越追求高档、舒适、具有保健等功能的服装。近年来不断研制出各种新型的功能纤维,国内外企业申报了多项发明专利。日本在研制和发展纳米氧化锌功能纺织品方面投入很大,无论在衣料、服用行业还是在医用、卫生、保健等领域,都有自创的世界名牌。但从功能纤维的高性能、高功能角度来看,美国取得的成果也较多。日本新兴人化成公司、帝人公司、仑螺公司、钟纺公司、东洋纺公司都生产防臭、抗菌纤维。如日本帝人公司研制含超微 ZnO 和 SiO<sub>2</sub> 混合除臭剂的除臭纤维,用于吸收臭味而净化空气环境。例如用于制造长期患病卧床不起的病人和医院的消臭敷料、除臭绷带、除臭尿布、除臭睡衣、除臭窗帘及厕所用纺织品等。又如日本的仑螺公司将氧化锌微粉掺入异型截面的聚酯纤维或长丝中,开发出世界著名的防紫外线纤维,除具有防紫外线功能外,还有抗菌、消毒、除臭的奇特功能。抗菌纤维除用于手术服、手术中护士服外,还可制高级纺织品,如内衣、外装、鞋袜帽、睡衣、床单、浴巾以及雨伞等面料等等。日本的住友 Cement 公司开发出一种透明的氧化锌,若将其应用在纺织品上,可使产品具有防紫外线和抗菌除臭性能。这种纳米氧化锌透明性好,用在纺织品上不影响产品的光泽<sup>[120]</sup>。国内对纳米氧化锌的研究相对较晚,虽然有人在做类似的研究,但见于报道的并不多。北京纺织服装学院利用纳米氧化锌对天然织物进行整理,使织物的抗紫外线功能显著提高;厦门华普高科技产业公司与清华大学合作,把纳米陶瓷微粉加入天然棉纤维中获得了抗紫线性能的棉织物,除用于制造外装、夏日装、夏日帽、日光伞、运动服外,还可用于手术服、护士服等<sup>[121-131]</sup>。

## 1.8 纳米氧化锌的发展动向

### 1.8.1 纳米氧化锌的制备

尽管目前纳米氧化锌的制备方法不下十种,新的或改进的制备方法也时有报道,国内也有多家企业建立了生产线<sup>[132-133]</sup>,但仍存在许

多技术问题。这些问题主要集中在以下几个方面：

①制备的纳米粉体粒径分布较宽，且粒径大小难以控制；②生产成本较高，影响推广应用；③工艺复杂，工业化生产不易上规模；④生产过程中仍存在一定的污染，需提高清洁化生产技术水平。

与其他方法相比，均匀沉淀法和直接沉淀法工艺相对简单，是纳米氧化锌较为理想的制备方法，仍是目前研究的热点之一。

### 1.8.2 纳米氧化锌的表面改性

氧化锌颗粒超微化后，表面原子所占比例迅速增加，表面自由能大增，导致纳米粒子极易发生团聚。所以如何有效阻止纳米粒子团聚行为的发生，保持纳米粒子的功能活性仍然是目前应用过程中的瓶颈问题<sup>[134]</sup>。选择何种方法对纳米氧化锌粉体进行表面改性才能得到良好分散性的改性纳米氧化锌以便应用于不同的目的仍是今后研究的热点之一。

### 1.8.3 纳米技术经济与纳米氧化锌在纺织品上的应用

目前，全球对纳米纺织品的市场需求规模约为 150 亿美元，今后将以年均增长 10.7% 的速度扩大，到 2007 年和 2012 年，全球市场的纳米纺织品需求规模将分别上升为 240 亿美元和 397 亿美元的水平。用于制药、电子器件和生命工程科学的超高性能过滤纳米纺织制品的需求规模将上升到 96 亿美元的规模；用于防生化武器、体育娱乐和休闲等领域的纳米纺织品的价值将达 26 亿美元；用于能源存储方面的需求将达到 205 亿美元的水平。今后 10 年期间，国际市场对纳米纺织品的需求将呈迅速扩大走势，其贸易额将达到接近 500 亿美元的规模。随着纳米技术的发展，它在纺织品领域的应用范围将进一步扩大，在一些新兴科技产品和新兴科技领域里，纳米纺织品的用途将更加广泛，市场需求潜力巨大。日本、韩国和美国的企业都在该领域加大投资，进行开发研究，以求抢占市场先机<sup>[135]</sup>。

美国麻省理工学院新创建了一所军事纳米技术研究所，在今后 5 年内将获得 5000 万美元专款，用于研究纳米工艺防护品。预计将来的军事冲突会较多地使用化学武器，美国陆军希望两三年内，用更

好的防护服装备部队。

利用纳米氧化锌的抗菌、吸收紫外线等特性制备抗菌除臭纤维的研究较多，日本的多家公司已开发生产这类功能纤维，技术已基本成熟，经济效益也非常显著。天然纤维或已织成纺织品欲获得纳米氧化锌的抗菌、吸收紫外线等特性则只能通过后整理的途径来实现。但有关这方面的研究还相对较少，成熟技术的报道更是少见。

## 1.9 本研究的主要目的与意义

纳米氧化锌作为一种新型的环境友好型抗菌剂，用于开发抗菌防臭合成纤维在国外已有成功的范例，然而，这种方法却不适用于天然纤维或已织成纺织品。显然，研究将纳米氧化锌通过后整理的途径赋予纤维或纺织品抗菌功能的方法不仅具有重要的理论学术意义，而且具有重要的应用价值。

尽管目前已有市售纳米氧化锌，但从活性要求、表面改性情况等方面都不能满足纺织品的后整理要求，同时也不能满足应用理论研究的需要。所以本课题拟从纳米氧化锌的制备、改性、修饰入手，建立能满足纺织品后整理要求的纳米氧化锌抗菌整理剂体系，进而研究利用本法制备的改性纳米氧化锌、银修饰纳米氧化锌、纳米氧化锌后整理织物的微观形貌和抗菌性能，最后探讨纳米氧化锌后整理织物抗菌性的耐久性问题。

鉴于纳米材料用于后整理的专业术语尚未统一，本文中将由改性纳米氧化锌、银修饰纳米氧化锌制备的整理剂统称为“锌基纳米织物抗菌整理剂”，由其后整理获得的纺织品统称为“锌基纳米抗菌功能纺织品”或“锌基纳米抗菌功能织物”或“锌基纳米抗菌织物”等。

## 参考文献：

- [1] 阎杰. 纳米材料的特性及其在电催化中的应用 [J]. 化学通



- 报,1998, (4):23-26.
- [2] 丁星兆. 纳米材料的结构、性能及应用 [J]. 材料导报,1997,11(4):1-5.
- [3] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京:科学出版社,2001:131-133.
- [4] Siegel R W. Nano Structure Science and Technology. in <http://itri.loyola.edu/nano/final/>
- [5] Pal,U.,Serrano,J.Garcia,Koshizaki,N.,Sasaki,T.hotoluminescence in Si/ZnO nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering B:Solid-State Materials for Advanced Technology, 2004, (113): 24-29.
- [6] Schneider, James, Anton, Philip S. Global Technology Revolution: Bio/Nano/Materials Trends & Their Synergies with Information Technology by 2015[M]. Rand Corporation, 2001:15-16.
- [7] Kanata,Kiichiro,Mastsumoto,Shigekij,Otsuka,Nozomu.Nippon Kagaku Kaishi,1983,(12):1715-1719.
- [8] Matsushita,Fujio.JP60,255,620[85,255,620] (C1,C01 G9/00),4pp.
- [9] Shimizu,Katsura.JP62,260,716[87, 260,716](C1, C01 G9/02),3pp.
- [10] Mitarai,Takeshi,JP 63,288,914[88, 288,914] (C1,C01G9/03), 5pp.
- [11] Kawamura,Kyoko.JP67,164,814[92,164,814](C1,C01 G9/02),2pp.
- [12] Suzuki,M; Kagawa,M; Syoho,Y.Thin films of chromium oxide compounds formed by the spray-ICP technique[J]. Journal of Crystal Growth,1990,99(1):611~615.
- [13] Fujita,Kazumi,Matsuda,Keizo,Mitsuzawa,Shunmei.Preparation of tin (II) oxide by the homogeneous precipitation method[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1990, 98(9):991-994.
- [14] Barringer E, Fegley M, BruleJretal. US4, 543, 341(C1501-1, C04 B35/00):6.
- [15] Dugger C.WO93,17,959(C1C01B11/00),50.

- [16] Elghal.M.S.,Slack,W.,Vann,W.etal,J.Phys. Chem. 1994, 98(12), 3067-70.
- [17] Hohen berger G.,Tomamdl G.Sol-Gel Processing of Varistor Powder[J]. J.Mater.Res,1992,7(3):546-548.
- [18] Ju C S, Lee M G, Honn S S. Hwahak Konahak ,A Study on The Catalytic Reduction of Carbon Dioxide by Methane [J].1997,35 (5):655-660.
- [19] Harcros Corp. 涂料工业,1997(4):48.
- [20] JP95,330,412.
- [21] Sakohara, S.,Honda,S.,Yanai,Y.,Anderson,M.A. Preparation and optical properties of nano-sized ZnO colloidal particles using NH<sub>3</sub> gas a volatile catalyst[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2001(34):15-21.
- [22] Kleinwechter,H.,Janzen,C.,Knipping,J.,Wiggers,H.Formation and properties of ZnO nano-particles from gas phase synthesis processes[J].Journal of Materials Science,2002,37(20):4349-4360.
- [23] Jiu,Jinting,Kurumada,Ken-Ichi,Tanigaki,Masataka.Preparation of oxide with nano-scaled pore diameters using gel template[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003,(325):124-132.
- [24] Park, S., Lee, J.C., Lee, D.W., Lee, J.H. Photocatalytic ZnO nanopowders prepared by solution combustion method for noble metal recovery[J]. Journal of Materials Science, 2003,(38): 4493-4497.
- [25] Hwang, Chyi-Ching, Wu, Tsung-Yung, Wan, Jun, Tsai, Jih-Sheng Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders[J]. Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 2004,(111):49-56.

- [26] Rao, K.J., Mahesh, Krishnamurthy, Kumar, Sundeeep A strategic approach for preparation of oxide nanomaterials[J]. Bulletin of Materials Science, 2005(28):19-24.
- [27] 方佑龄, 赵文宽. 超细粉末氧化锌的制备[J]. 精细化工, 1991, 8(1):42-45.
- [28] 徐甲强, 朱文会, 陈源. ZnO 器皿陶瓷的制备与气敏性能研究[J]. 功能材料, 1993, 24(1):30-33.
- [29] 朱勇, 沈辉, 刘佩田等. 激光加热制备 ZnO 纳米粉[J]. 无机材料学报, 1993, 8(1):111.
- [30] 郭新, 袁润章. 化学气相淀积在无机新材料制备中的应用[J]. 材料科学与工程, 1994, 12(1):58-61.
- [31] 王唯琳. 直接沉淀法制备纳米氧化锌[J]. 无机盐工业, 1995(5):46.
- [32] 刘超峰, 祖庸, 陈晓东等. 纳米氧化锌的制备与研究[J]. 化工新型材料, 1995, 23(11):13-15.
- [33] 赵新宇, 郑柏存, 李春忠等. 喷雾热解合成 ZnO 超细粒子工艺及机理研究[J]. 无机材料学报, 1996, 11(4):611-616.
- [34] 顾达, 顾燕芳, 胡黎明. 超细肤色 ZnO 制备的新工艺研究[J]. 粉体材料, 1996, 2(3):27.
- [35] 宋红艳. 复分解法制备纳米氧化锌[J]. 现代化工, 1997, 17(6):44.
- [36] 祖庸, 李晓娥, 刘超峰. 均匀沉淀法合成纳米氧化锌[J]. 现代化工, 1997, 17(9):33-35.
- [37] 黄传真, 艾行. 溶胶-凝胶法的研究和应用现状[J]. 材料导报, 1997, 11(3):8.
- [38] 郑燕青, 李云飞, 李文军等. 水热法制备氧化锌陶瓷粉体中的形态调试[J]. 硅酸盐通报, 1998, (5):4.
- [39] 商连弟. 1999年无机盐学会年会论文集[C]. 天津:1999:88.
- [40] 雷家衍, 袁启华, 罗大兵等. 草酸盐热分解法制备 ZnO 超细粉体的工艺研究[J]. 武汉工业大学学报, 1999, 21(4):7.
- [41] 晋传贵, 朱伟长, 方道来等. 氧化锌纳米粒子的制备[J]. 精细化

- 工,1999,16(2):26-28.
- [42] 崔若梅,张文礼,徐中理等.纳米氧化锌的制备与表征[J].化学世界,1999(12):630.
- [43] 刘超峰,胡行方,祖庸.以尿素为沉淀剂制备纳米氧化锌粉体[J].无机材料学报,1999,14(3):391.
- [44] 卫志贤,雷闫盈,李晓娥等.纳米氧化锌中试研究[J].无机盐工业,1999,31(5):8.
- [45] 靳建华,白炳贤,白涛等.氨水沉淀法制备纳米粉氢氧化锌和氧化锌[J].无机盐工业,2000,32(6):7.
- [46] 张永康,刘建本,易保华等.常温固相反应合成纳米氧化锌[J].精细化工,2000,17(6):343-346.
- [47] 李群,陈水林.纳米氧化锌整理剂的研制[J].印染,2003,29(8):1-4.
- [48] 吴振玉,方正,张俊.纳米氧化锌的制备及表征[J].广东有色金属学报,2003,13(2):105-109.
- [49] 张伟,王凤珠.利用立式震动磨制备超细粉的研究[J].功能材料,1997,28(5):511-513.
- [50] T.Tsuzuki,P.G.McCormick.Synthesis and Characterization of Poly(vinylpyrrolidone)-modied Zinc Oxide Nanoparticales Materials [J]. Sci.For. Vol343-346(2000) 383-388.
- [51] 黄传真,艾行.溶胶-凝胶法的研究和应用现状[J].材料导报,1997,11(3):8.
- [52] Meulenkamp, Eric A. Size dependence of the dissolution of ZnO nanoparticles[J]. J. Phys. Chem. B. 1998, 102(29) 5566-5572.
- [53] Jiu, Jinting, Kurumada, Ken-Ichi, Tanigaki, Masataka. Preparation of oxide with nano-scaled pore diameters using gel template[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, (325): 124-132.
- [54] 高濂,陈锦元.醇盐水解法制备二氧化钛纳米粉体[J].无机材料学报,1995,10(4)423.
- [55] 刘晓娥,樊安,祖庸.纳米氧化锌的研究进展[J].现代化工,

- 2000(7):23.
- [56] He, Yongjun. Preparation of polyaniline/nano-ZnO composites via a novel Pickering emulsion route[J]. Powder Technology, 2004, 147(1-3): 59-63.
- [57] 王宇晓,任宇红.超细氧化锌的制备[J].南昌大学学报, 1999, 23(2): 136.
- [58] 陈四海,任新民.氧化锌-银复合纳米粒子的制备[J].吸收光谱和荧光光谱:物理化学学报,1995,11(2):171.
- [59] 张萍,李大成.肤色氧化锌的制备[J].四川有色金属,1997(1):16.
- [60] 卫志贤,雷闫盈,李晓娥等.纳米氧化锌中试研究[J].无机盐工业,1999,31(5):8.
- [61] 朱勇,沈辉,刘佩田等.激光加热制备 ZnO 纳米粉[J].无机材料学报,1993,8(1):111.
- [62] 陈龙武,周恩绚.微乳液反应法制备氧化铝超细颗粒[J].高等学校化学学报,1995,16(1):13-16.
- [63] 覃兴华,卢迪芬.反胶团微乳液法制备超细微颗粒的研究进展[J].化工新型材料,1998(2):27.
- [64] Yamane, Masayuki, Kawazoe, Hiroshi, Yasumori, Atsuo, Takahashi, Toshikazu PREPARATION OF Pb-CONTAINING GLASS BY THE SOL GEL PROCESS[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988, 99(1):160-167.
- [65] 商桑斌,杨幼平.均相成核—水热法制备纳米氧化锌[J].精细化工中间体,2002,32(4):49-50.
- [66] 王疆瑛,贾殿增,陶明德.固相配位化学反应法合成 ZnO 纳米粉体[J].功能材料,1998,29(6):598.
- [67] Tang, Fengqiu, Uchikoshi, Tetsuo, Sakka, Yoshio Electrophoretic deposition behavior of aqueous nanosized zinc oxide suspensions [J].Journal of the American Ceramic Society,2002(85):2161-2165.

- [68] 李玲, 龚克成. 超声波在纳米材料合成中的应用[J]. 材料导报, 1998, 12(4): 18.
- [69] 刘吉平, 廖莉玲. 无机纳米材料[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 3-9.
- [70] 孙宏伟, 唐晋, 梁文平等. 纳米颗粒材料制备科学与工程基础研究进展[J]. 中国科学基金, 2001, 15(4): 207-210.
- [71] 王瑞刚, 吴厚政, 陈玉如. 陶瓷浆料稳定分散进展[J]. 陶瓷学报, 1999(1): 35-36.
- [72] 李群. 纺织化学(修订版)[M]. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2003: 247.
- [73] 李强, 高廉, 栾伟玲等. 纳米 ZnO 制备工艺中  $\zeta$  电位与分散性的关系[J]. 无机材料学报, 1999, 14(5): 813.
- [74] Push R J, Bergstrom L eds. Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing[J]. Surfactant Science Series, Vol 51. Marcel Dekker Inc, 1994.
- [75] 李群, 姜万超, 陈水林. 低聚丙烯酸钠用于纳米氧化锌表面改性的研究[J]. 青岛大学学报(自然科学版), 2003, 16(1): 12-15.
- [76] 张有义, 郭兰生编译. 胶体及界面化学入门[M]. 高立图书. 1997: 156.
- [77] Parfitt G D. Dispersion of Powders in Liquid [M]. NEW Jersey, USA: Applied Science Pub. LTD., 1981: 128.
- [78] Lu J, Liu B, Yang H et al. Surface modification of CrSi<sub>2</sub> nanocrystals with polymer coating[J]. J. Mater Sci Letters, 1998, (17): 1605-1607.
- [79] Hamaker H C. London-van der Waals attraction between spheres, spherical[J]. Physical, 1997, 12(4): 26-28.
- [80] Green M L, Rhine W F, Calvert P et al. Preparation of poly(ethylene glycol)-grafted alumina[J]. J Mater Sci Letters, 1993(12): 1425-1427.
- [81] Espiard P, Guyot A. Poly(ethyl acrylate) latexes Encapsulating

- Nanoparticules of Silica.Morphology and Mechanical Properties of Reinforced Films[J]. Polymer,1995,36(23):4391.
- [82] 刘颖,王长葆,王建华. $\text{Fe}_3\text{O}_4$  超细粉分散体系的制备[J].功能材料,1999,30(1):24.
- [83] 杨咏来,宁桂玲,吕秉玲.液相法制备纳米粉体时防团聚方法概述[J].材料导报,1998,12(4):11.
- [84] 王相田,胡黎明,顾达等.超细颗粒分散过程分析[J].化学通报,1995,(5):13.
- [85] 杜振霞,贾志谦,饶国英等.改性纳米碳酸钙表面性质的研究[J].现代化工,2001,21(4):42.
- [86] 陈四海,任新民.乙醇溶液中  $\text{ZnO}$  纳米粒子的形成机理研究[J].物理化学学报,1995,11(4):365.
- [87] 赵旭,杨少凤,赵敬哲等.氧化锌包覆超细二氧化钛的制备及其紫外屏蔽性能[J].高等学校化学学报,2000,21(11):1617.
- [88] 杨秀健,施朝淑等.纳米  $\text{ZnO}$  的研究及其进展[J].无机材料学报,2003,18(1):1-10.
- [89] Fangli, Y. Preparation of zinc oxide nano-particles coated with aluminium[J].Journal of Materials Science Letters.2001(20): 1549-1551
- [90] 王训,祖庸,李晓娥.纳米  $\text{TiO}_2$  表面改性[J].化工进展.2000(1).67
- [91] Xu T. , Xie C.S. Etrapod-like nano-particle  $\text{ZnO}/\text{Acrylic resin}$  composite and its multi-function property[J].Progress in Organic Coatings, 2003,46(4):297-301.
- [92] Andrej Degen and Marija Kosec. Influence of pH and Ionic Impurities on the Adsorption of Poly(acrylic) Dispersant onto a Zinc Oxide Surface[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003(86):2001-2010.
- [93] 沈钟.固体表面改性及其应用[J].化工进展,1993(5):44.
- [94] 杨邦朝,邓梅根,张治安.超微粒子的分散技术[J].材料导

- 报,2003,17(6):5-8.
- [95] 李爱元,徐国财.纳米粉体表面改性技术及应用[J].化工新型材料,2002,30(10):25-28.
- [96] 左美祥,黄志杰,张玉敏.纳米 SiO<sub>x</sub> 在涂料中的分散及改性作用[J].现代涂料,2001(2):1-3.
- [97] 黄艳娥.纳米氧化钛的表面处理方法及改性效果表征[J].河北工业科技,2001,18(2):7.
- [98] 李国辉,李春忠,朱以华.防晒化妆品用纳米氧化钛的表面处理及紫外吸收性能[J].化学世界,2000,41(2):59.
- [99] Zou ling.Preparations and Properties of Perfume Microcapsule[J].Acta.Phys. Chem. Sin, 2001,17(4):305-309.
- [100] 祖庸,雷闫盈,王训等.纳米 ZnO 的奇妙用途[J].化工新型材料,1999,27(14):14.
- [101] 袁方利,李晋林.超细氧化锌的制备及应用新进展[J].材料导报,1998,12(6):32.
- [102] JP95,330,412.
- [103] 祖庸,樊安.紫外线屏蔽纳米 TiO<sub>2</sub> 钛工业进展[J].1998(1):28.
- [104] JP96,208,357.
- [105] JP96,48,539.
- [106] JP96,143,331.
- [107] JP96,134,432.
- [108] 李晓娥,祖庸.纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化氧化机理及应用[J].化工进展,1999,13(1):7.
- [109] JP96,34,937.
- [110] 吴道虎,李玉华.超细活氧化锌在氯丁橡胶中配方中的应用研究[J].特种橡胶制品,1994,15(5):16.
- [111] JP96,224,289.
- [112] 胡圣飞,龙万堂,黄光斗.纳米粒子及其改性涂料[J].精细与专用化学品,2000(2):13.



- [113] JP96,224,289.
- [114] JP96,113,874.
- [115] 邵桂敏,戎佳敏,江涛等.纤维级无机纳米抗菌剂及抗菌母粒的开发应用[J].塑料,2000,29(2):13.
- [116] CN 1057809C.
- [117] CN 1187554C
- [118] CN 1034090C.
- [119] 俞行,王靖.纳米材料及其在功能化纤和针织新产品中的应用[J].新材料,2000(1):20.
- [120] 王秀玲译,唐志翔校.用氧化锌涂层织物得到的抗菌、脱臭和紫外线吸收材料[J].印染译丛,1995(6):47.
- [121] 张宇,葛存旺,虞伟等.无机纳米抗菌剂用于医用无菌纱布的研究[J].东南大学学报,2001,31(2):11.
- [122] 张振逵.超细氧化锌的性质与用途[J].无机盐工业,1996(5):33.
- [123] JP96,208,357.
- [124] JP96,48,539.
- [125] JP96,143,331.
- [126] JP96,134,432.
- [127] JP96,198,668.
- [128] JP96,208,327.
- [129] JP96,256,813.
- [130] 高克家.纳米材料在纺织品中的应用[C].2001 功能性纺织品及纳米技术应用研讨会论文集,2001.
- [131] 高绪珊.纳米微粒在纺织工业的应用及研究进展[C].2001 功能性纺织品及纳米技术应用研讨会论文集,2001.
- [132] 高濂,王金敏.经改进的沉淀法制备纳米氧化锌粉体的方法[J].科技开发动态,2004(3):48-48.
- [133] A.A.A.Saleh Y.Fu X.J.Zhai Y.C.Zhai M.M.Elomella A.L.Zhang. Synthesis of Nano ZnO Particles For Aluminum Metallurgy As

Inertanode Material[J].Acta Metallurgica Sinica,2004,17(1):  
97-106.

[134] 俞行,刘艾平.纺织专用功能纳米材料及其应用[J].纺织科学研究,2002,(3):1-9.

[135] 纳米纺织品需求潜力巨大 [J].化纤与纺织技术,2004(1):18-18.

## 第二章 纳米氧化锌的制备与表征

### 2.1 引言

虽然对纳米氧化锌的制备方法研究较多<sup>[1-6]</sup>, 如水热法、微乳液法、醇盐水解法、直接沉淀法、均匀沉淀法、溶胶-凝胶法、喷雾法等等。如, Rao, K.J.于2005年采用微波辅助热解法制备纳米氧化锌<sup>[1]</sup>, Park, S., H. Wang等人采用溶液燃烧法制备了纳米氧化锌, 并研究了其光催化性能和在电子陶瓷中的应用。但采用草酸为沉淀剂制备纳米氧化锌的系统研究尚未见报道<sup>[7-9]</sup>; 采用工业级原料, 针对指导工业化生产的基础研究也未见报道。尤其是先前的研究对制备条件与氧化锌粒径的关系、纳米氧化锌聚集体的形成机理没有描述。本章拟采用氯化锌和草酸为原料(包括试剂级和工业级), 利用直接沉淀法制备纳米氧化锌, 揭示制备工艺条件对产率、纳米氧化锌的微观形貌及粒径的影响规律, 描述纳米氧化锌及聚集体的形成机理, 研究制备过程中其他基础问题。为制备锌基纳米织物抗菌整理剂作准备。

纳米颗粒的表征包括颗粒大小、粒度分布、颗粒形貌、晶体结构等有关颗粒特征的表征。对纳米粉体的表征, 最直接的方法就是利用现代电子显微镜观察和拍照。最常使用的是透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)<sup>[10]</sup>。

透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope), 简称TEM。其原理是以高能电子(50~200keV)穿透样品, 根据样品不同位置的电子透过强度不同或电子透过晶体样品的衍射方向不同, 经过后面电磁透镜放大后, 在荧光屏上显示出图像; 透射电镜在加速电压 $E_p=100\text{keV}$ 下, 电子的波长为 $3.7\text{pm}$ , TEM分辨率达 $0.3\text{nm}$ , 晶格分辨率达到 $0.1\sim 0.2\text{nm}$ , 其样品可放在直径 $2\sim 3\text{nm}$ 的铜网上进行测试。

TEM可以直观地给出纳米颗粒大小、形状、粒度分布、聚集程度等参数, 其优点是电镜照片一目了然。

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope), 简称SEM。其

原理是聚焦电子束在样品上扫描时激发的某些物理信号(例如二次电子),来调制一个同步扫描的显像管在相应的位置的亮度而成像。SEM是常用的材料表面测试仪器,其放大倍数高达几十万倍。其样品的制备方法是在表面喷金,然后进行测试。

扫描电镜分辨率小于 60Å,成像立体感强、视场大。主要用于观察纳米粒子的形貌,及在基体中的分散情况、粒径的测量等方面。用 SEM 亦能观察团聚体的团聚程度和形貌、大小等信息。

傅立叶变换远红外光谱(FI-IR)可检验金属离子与非金属离子成键、金属离子的配位等化学环境情况及变化。如可表征产物表面含有的-OH、C=O、C=C等功能基团情况。

另外,纳米颗粒的表征手段还有:X射线衍射仪 XRD(Powder X-ray fraction),可以鉴定颗粒晶和尺寸等;扫描隧道显微镜 STM(Scanning Tunneling Microscope),可用于测定纳米颗粒表面电位、电子态等;原子力显微镜 AFM, (Atomic Force Microscope),可用于测定纳米颗粒间的力等等;由于本试验的目的主要表征纳米氧化锌的形貌和尺寸,探索纳米氧化锌及聚集体的形成机理,所以仅使用 TEM 和 FI-IR 技术。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 试剂和仪器

#### 2.2.1.1 试剂

氯化锌(分析纯、工业级),草酸(分析纯、工业级),盐酸(分析纯),去离子水。

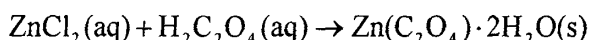
#### 2.2.1.2 仪器

QZ77-101 型远红外辐射恒温干燥箱(中国青岛空调设备仪器厂),电光分析天平(中国上海新航仪器厂),电动搅拌器(中国江苏国华仪器厂),自动控温煅烧炉(自制),热重分析仪(NETZSCH TG209),透射电镜(JEM-1200EX),傅立叶变换红外光谱分析仪(Shimazu)。

### 2.2.2 纳米氧化锌的制备

#### 2.2.2.1 纳米氧化锌前躯体草酸锌的制备

按一定摩尔比将草酸和氯化锌的水溶液混合在一起，激烈搅拌 (~500r/min) 反应一定时间后，将产物静置、用去离子水充分洗涤至无氯离子检出 (AgCl 检出法)、pH 值为 6.5~7 (pH 试纸法)，抽滤，然后置于 120℃ 烘箱中烘干 2h 而得草酸锌。反应式如下：

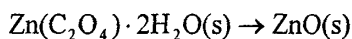


### 2.2.2.2 草酸锌的热重分解曲线

用热重分析仪 (NETZSCH TG209) 做出草酸锌的热重分解曲线。

### 2.2.2.3 纳米氧化锌的制备

将干燥草酸锌置于 500℃ 自动控温煅烧炉中焙烧 1h 便得纳米氧化锌。热分解反应如下：



利用透射电镜 (JEM-1200EX) 分别观察草酸锌和纳米氧化锌的形貌。

## 2.2.3 纳米氧化锌的制备条件与产率的关系

### 2.2.3.1 反应时间和产率的关系

配制相同摩尔浓度比 ( $n_{\text{草酸}}:n_{\text{氯化锌}}=1:1.1$ ) 的六个试样，在 20℃ 下将草酸和氯化锌的水溶液混合在一起，充分搅拌 (约 500r/min)，分别反应 15min、30min、50min、70min、90min、120min，其余操作同 2.2.2.1 和 2.2.2.3。所得产物利用分析天平进行称重，并计算产率：

$$\rho (\%) = (m/m_0) \times 100$$

其中， $\rho$  为百分产率； $m$  为产物纳米氧化锌的质量； $m_0$  为以草酸量为基准所计算的理论产量。

### 2.2.3.2 反应温度和产率的关系

配制五个试样，各在 20℃、30℃、50℃、70℃、90℃ 条件下反应 90min。其它操作同 2.2.3.1。

### 2.2.3.3 反应物摩尔比和产率的关系

配制  $n_{\text{草酸}}:n_{\text{氯化锌}}$  分别为 1:1、1:1.02、1:1.05、1:1.07、1:1.1 五个试样，分别在 20℃ 下搅拌反应 50min，其它操作同 2.2.3.1。

## 2.2.4 纳米氧化锌的制备条件与粒径的关系

### 2.2.4.1 热分解温度对氧化锌粒径的影响

选取 500℃、700℃、900℃ 3 个实验温度，将草酸锌粉末分别置于自动控温煅烧炉中煅烧 1h 制备纳米氧化锌，利用透射电镜 (JEM-1200EX) 观察氧化锌的形貌，并拍照。

### 2.2.4.2 热分解时间对氧化锌粒径的影响

选取 1h、2h、3h 3 个实验时间，将草酸锌粉末分别置于 500℃ 自动控温煅烧炉中煅烧制备纳米氧化锌，用透射电镜观察氧化锌的形貌，并拍照。

### 2.2.4.3 前处理溶剂对氧化锌粒径的影响

分别用无水乙醇和去离子水洗涤，以除去草酸锌中的 Cl<sup>-</sup> 离子，并分别烘干；再将草酸锌粉末置于 500℃ 自动控温煅烧炉中煅烧 1h 制备纳米氧化锌，用透射电镜观察氧化锌的形貌，并拍照。

### 2.2.4.4 工业级原料对氧化锌粒径的影响

工业级原料往往含有可过滤性杂质，所以，在按 2.2.2.1 步骤制备纳米氧化锌时，原料溶解后的过滤净化工序不可缺少。

## 2.2.5 纳米氧化锌的表征

### 2.2.5.1 纳米氧化锌的微观形貌

用透射电镜观察氧化锌的形貌和颗粒尺寸，并拍照。

### 2.2.5.2 纳米氧化锌的红外光谱分析

用傅立叶变换红外光谱分析仪通过溴化钾压片法获得纳米氧化锌的红外光谱图 (FT-IR)。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 草酸锌与纳米氧化锌的电镜形貌

从图 2-1、图 2-2 中可以看出，纳米氧化锌的前躯体  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为针状结晶，长度约为 200~700nm，尺寸大小不均，无明显团聚现象；热分解后形成的纳米 ZnO 的粒径约为 20~60nm，外观为不规则球形，数个纳米颗粒聚在一起，成链状或簇状，即存在所谓的团聚现象；另一方面，粒径越小，表面越不光滑，即粗糙度越大。



图 2-1 草酸锌的电镜形貌  
(单位长度: 200nm)

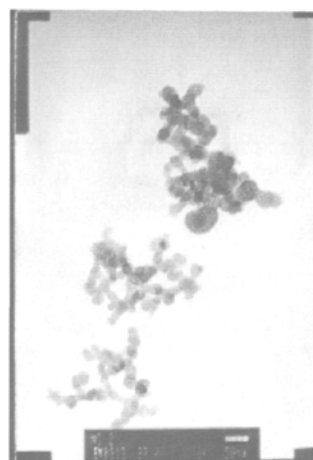


图 2-2 纳米氧化锌的电镜形貌  
(单位长度: 50nm)

### 2.3.2 草酸锌的热分解曲线

草酸锌的热重分析(TG)曲线如图 3 所示。

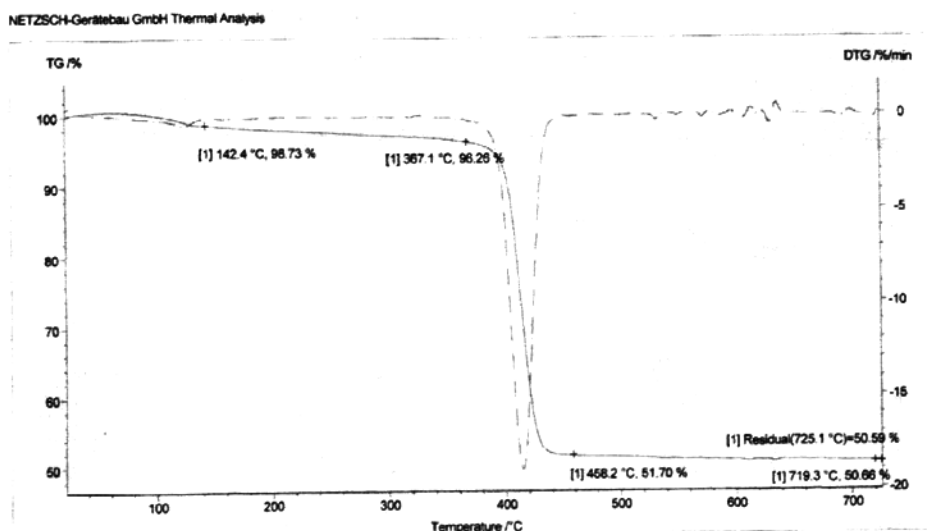


图 2-3  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  热分解曲线

由热分解曲线可以看出,  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  在 142.4℃ 开始失去结晶水, 367.1℃ 开始分解转化为 ZnO, 并在 458.2℃ 热分解反应基本达到平衡。为了在制备纳米氧化锌过程中确保  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  分解完全, 故将  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  的初始煅烧温度定为 500℃。

### 2.3.3 纳米氧化锌的制备条件与产率的关系

#### 2.3.3.1 反应时间和产率的关系

反应时间对产率的影响情况如图 2-4 所示：

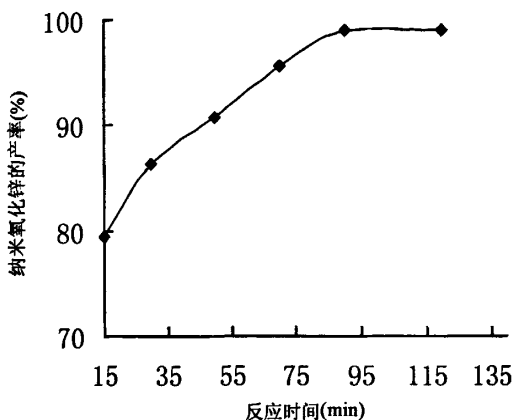


图 2-4 不同反应时间下纳米氧化锌的产率

从实验曲线可以看出，随着反应时间的不断增加，纳米氧化锌的产率呈现明显的上升趋势，但当反应时间为 90min 时，沉淀反应基本达到平衡状态，产率达到 99%左右。考虑到前躯体粒径随时间的增长性，故控制反应时间不超过 90min。

#### 2.3.3.2 反应温度和产率的关系

反应温度对产率的影响情况如图 2-5 所示：

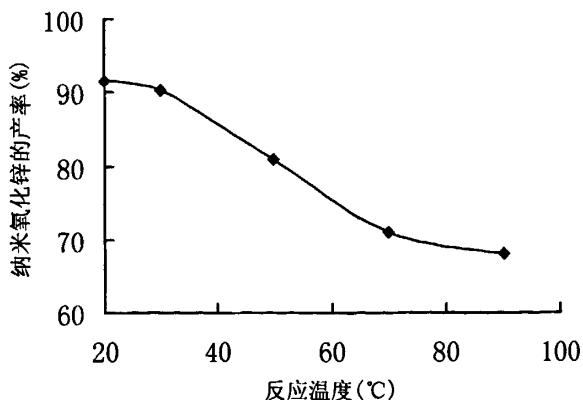


图 2-5 不同反应温度下纳米氧化锌的产率



由图 2-5 可见，随着反应温度的升高，纳米氧化锌的产率呈下降趋势。一方面，这可能是由于随着温度的增加草酸受热分解所至：



另一方面，是由于  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的溶解度随温度升高增大之故。由于该反应的反应速率较快，在常温下亦能迅速进行，所以反应温度选为 20℃ 左右的室温便可。

### 2.3.3.3 反应物摩尔比和产率的关系

反应物摩尔比对产率的影响情况如图 2-6 所示：

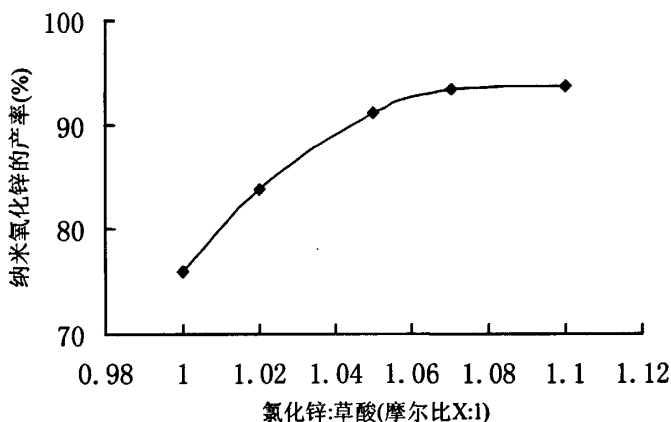


图 2-6 摩尔比对纳米氧化锌产率的影响

加大反应物的浓度会促进反应平衡向产物方向移动，有利于产率的提高。考虑到成本因素，本试验让氯化锌过量。从图 2-6 可以看出，随着反应物配比的不断增大，纳米氧化锌的产率明显呈现上升趋势。当  $n_{\text{草酸}}:n_{\text{氯化锌}}$  达到 1:1.07 时，纳米氧化锌的产率基本保持不变，说明已接近反应的平衡点，所以选择 1:1.07 左右的摩尔反应比。

### 2.3.4 纳米氧化锌的制备条件与粒径的关系

#### 2.3.4.1 热分解温度对氧化锌粒径的影响

图 2-7、图 2-8、图 2-9 分别是在 500℃、700℃ 和 900℃ 煅烧 1h 所得氧化锌的电镜照片。

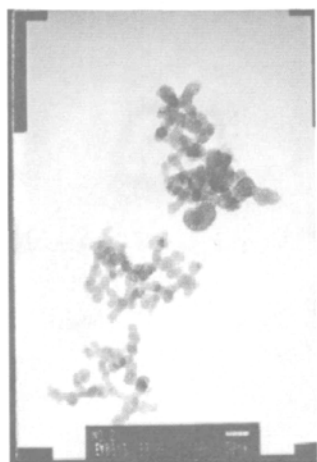


图 2-7 500°C 1h  
(单位长度：50nm)

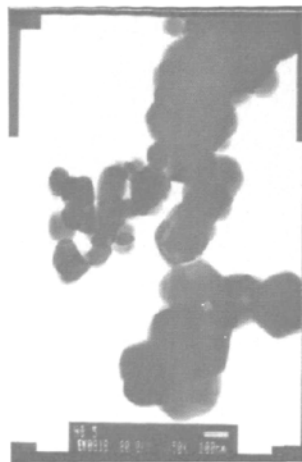


图 2-8 700°C 1h  
(单位长度：100nm)

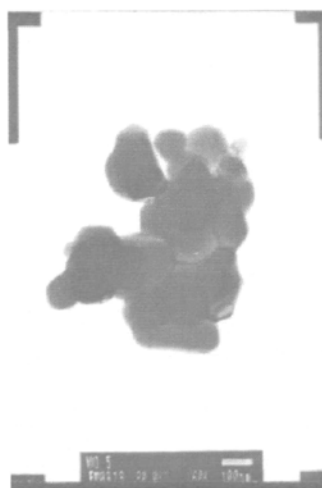


图 2-9 900°C 1h(单位长度：100nm)

由电镜照片可以看出，煅烧温度对氧化锌的平均粒径影响十分显著。500°C煅烧 1h 所得氧化锌的平均粒径约为 50~60nm，形如球状，因有聚集现象而成链珠状或簇状，但未出现明显的烧结；700°C煅烧 1h 所得氧化锌因烧结而团聚现象明显，平均粒径已大于 400 nm；而 900°C煅烧 1h 所得氧化锌颗粒已严重烧结，平均粒径已大于 600 nm。

显然，烧结是从聚集开始的，首先是俩到六个小颗粒以弱键(范

德华力或氢键)结合聚集在一起成链珠状或簇状,尔后随着温度的升高弱键逐渐变为强键(共价键),颗粒增长而烧结。值得指出的是,烧结后的氧化锌簇块在制备整理剂时已不能被分散剂分散成纳米状态,所以,为了在制备整理剂时能获得纳米尺寸的氧化锌颗粒,煅烧温度应在 500℃左右。

### 2.3.4.2 热分解时间对氧化锌粒径的影响

图 2-7、图 2-10、图 2-11 分别是在 500℃煅烧 1h、2h 和 3h 所得氧化锌的电镜照片。



图 2-10 500℃ 2h

(单位长度: 100nm)



图 2-11 500℃ 3h

(单位长度: 100nm)

可以看出,500℃煅烧 1h 所得氧化锌的平均粒径约为 50~60nm,虽有轻微聚集现象,但未出现明显的烧结;2h 所得氧化锌,链状减少,簇状增多,已有轻微烧结现象,个别粒径已超过 100 nm;而 3h 所得氧化锌颗粒,链状基本消失,已明显烧结成不规则簇状或块状,个别尺寸已超过 300 nm。

显然,在热分解过程中,氧化锌颗粒的生长过程是:

分散态颗粒(纳米态,且颗粒间无范德华力和氢键,是制备整理剂的一种理想状态)→链状颗粒(纳米颗粒团聚的起始态,颗粒间无范德华力和氢键发挥作用,是制备整理剂的一种较理想的分散状态)→支链状颗粒(纳米态由链状向簇状转化的过渡态,支链状主要有 T

形、Y形、+形、复合型等等，颗粒间范德华力和氢键的作用增强，可分散性较好)→簇状颗粒(若干个颗粒抱团而成，颗粒间范德华力和氢键作用较大，且已开始出现共价键，晶格能增大，可分散性变差，制备整理剂时较难得到纳米态，需特殊的分散设备)→块状颗粒(是颗粒彻底失去纳米尺寸的一种状态，颗粒间范德华力和氢键已基本转化为共价键，由于晶格能巨大，已无可分散性，用分散法已不能获得纳米尺寸的整理剂)。

另外，与温度相比，煅烧时间对烧结的影响程度较小。为保持氧化锌颗粒的纳米尺寸，煅烧温度为 500℃ 时，煅烧时间不宜超过 2h。

图 2-12 为 500℃ 不同煅烧时间下  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  的热失重情况：

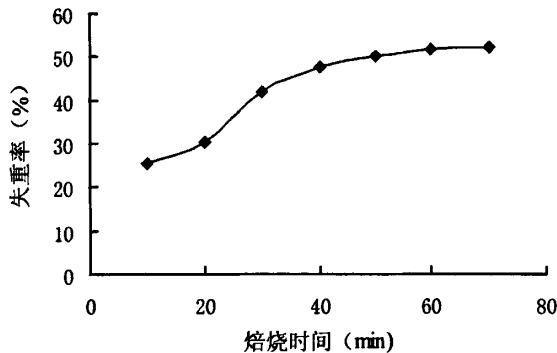


图 2-12  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  分解过程的热失重情况

显然，500℃ 下，随着煅烧时间的增加， $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  的失重率呈现较快上升趋势，30min 后上升趋势趋缓，60min 时失重率为 51.79%、70min 为 51.99%，说明 60min 以后失重曲线趋于平衡，此时  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  已完全分解。考虑到纳米粒子高温受热时间越长，团聚越重、生长越快、尺寸增大，以及节能、成本等因素，因此 500℃ 下的煅烧时间选为 60min 左右便可。

#### 2.3.4.3 前处理剂对氧化锌粒径的影响

图 2-1、图 2-13 分别是用水和乙醇作洗脱剂所得草酸锌的电镜照片。图 2-2、图 2-14 分别是用水和乙醇作洗脱剂、500℃ 煅烧 1h

所得氧化锌的电镜照片。



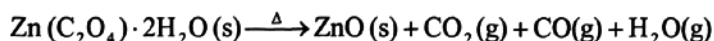
图 2-13 草酸锌的电镜形貌  
(单位长度：200nm)



图 2-14 纳米氧化锌的电镜形貌  
(单位长度：50nm)

由此可见，用乙醇作洗脱剂时，前躯体草酸锌颗粒较小，宏观分散性好，所得氧化锌的粒径大小约为 20~30nm，而用水为洗脱剂时草酸锌颗粒较大，宏观分散性差，所得氧化锌的的粒径大小约为 50~60nm。乙醇能置换草酸锌表面水分子，使前躯体草酸锌颗粒间的氢键作用减弱，分散性提高，干燥时易形成松散的粉体，继而煅烧时，受热就比较均匀，形成的纳米氧化锌颗粒尺寸也就比较小；相反，用水作洗脱剂时，由于水分子的存在，使得草酸锌颗粒之间形成较强的氢键力，前躯体的分散性差，在干燥时就会形成较大团聚体，继而煅烧时，受热较不均匀，形成的纳米氧化锌粒径相对较大。

由于前躯体法制备纳米氧化锌是以气体作为动力的“热爆式”过程，反应式如下：



所以，前躯体团聚程度会影响氧化锌的纳米尺寸，同时又考虑到利用乙醇的非经济性和非安全性，所以本试验采用水为前躯体处理剂，但在煅烧前需增加一步机械粉碎过程。

### 2.3.4.4 工业级原料对氧化锌粒径的影响

图 2-15 是利用工业级氯化锌和草酸制备的纳米 ZnO TEM 照片。

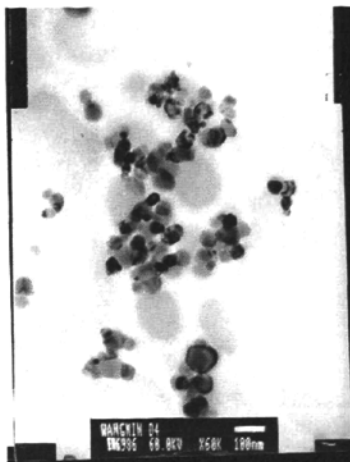


图 2-15 工业级原料制备的 ZnO 的形貌  
(单位长度：100nm)

由图可见，纳米氧化锌的平均粒径为 50~60nm，这与用试剂级制备的纳米氧化锌并无多大差异，所以，完全能用工业级原料来获得纳米级氧化锌粉体。由于工业级原料仅是试剂级原料价格的三分之一到十分之一，所以更具有商业推广价值。

制备纳米氧化锌的工艺流程总结如下：

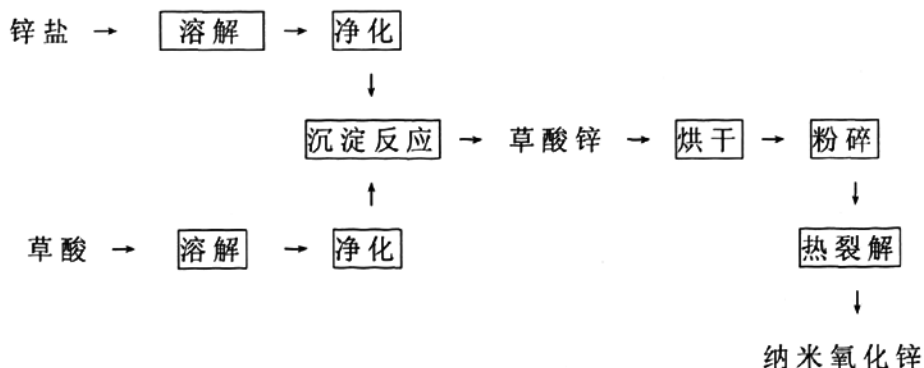


图 2-16 纳米氧化锌的制备工艺流程

经正交实验分析，制备纳米氧化锌的优化工艺条件为： $n_{草酸}:n_{氧化锌}=1:1.07$ ；反应时间 90min；反应温度 20℃；煅烧温度 500℃，煅烧时间 1h。在此条件下制备的纳米氧化锌产率可达 98%以上。

### 2.3.5 纳米氧化锌的表征结果

#### 2.3.5.1 纳米氧化锌的微观形貌

图 2-17 是用 TEM 拍摄的纳米氧化锌微观形貌照片中的一幅。

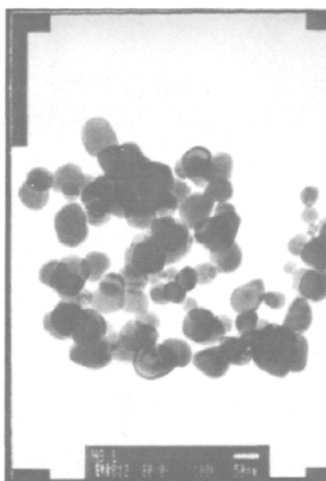


图 2-17 纳米氧化锌的微观形貌

(单位长度：50nm)

从电镜照片中可以看出纳米氧化锌的微观形貌为球形或椭球形，平均粒径为 50~60nm。另一方面，TEM 照片反映出了纳米粉体颗粒为降低表面能而团聚的情况：有分散态颗粒、链状聚集体、支链状聚集体和簇状聚集体等等。所以，为了得到纳米态的整理剂，需对纳米粉体进行表面改性，通过降低表面能和适当的外力作用(如机械分散力、超声波能等)来降低或消除纳米颗粒的聚集趋势。

#### 2.3.5.2 纳米氧化锌的红外光谱图(FT-IR)

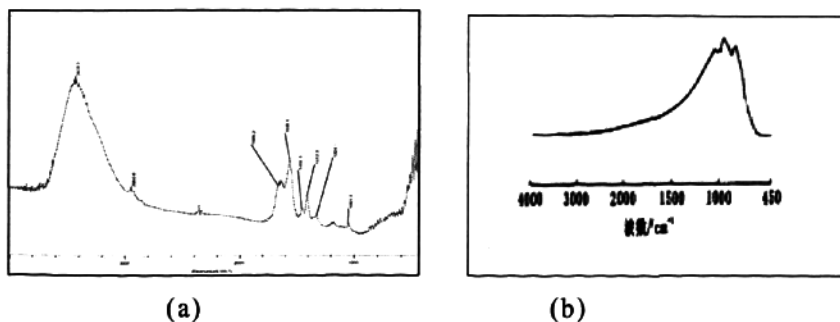


图 2-18 氧化锌的红外谱图

(a)纳米氧化锌的红外谱图 (b)非纳米氧化锌的红外谱图

由于纳米氧化锌比表面能特大,极易吸附一个H原子形成ZnO-H型结构。由图2-18可以看出,  $3430\text{cm}^{-1}$ 处有一-OH特征吸收峰,证明确实存在纳米氧化锌的ZnO-H型结构现象。而普通氧化锌在 $3430\text{cm}^{-1}$ 处无任何吸收峰。这主要是由于纳米粉体的表面结构复杂,存在着严重的表面原子缺失,其化学活性高,易吸附别类物质,造成表面形态多种多样的缘故(纳米粉体的表面效应)。

## 2.4 小结

首次利用TEM等技术系统研究了前躯体 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 热分解制备纳米氧化锌过程中的基础理论问题,包括:

(1)利用氯化锌和草酸为原料制备前躯体,热分解 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 所得ZnO的平均粒径为50~60nm,形如球状或椭球状,粒径越小,表面粗糙度越大。

(2)温度和热分解时间均是氧化锌粒径的显著影响条件。500℃煅烧超过2h时已有轻微烧结现象,而3h所得氧化锌颗粒已明显烧结,个别尺寸已超过300nm;700℃煅烧1h所得氧化锌烧结明显,平均粒径大于400nm;而900℃煅烧1h所得氧化锌颗粒已严重烧结,平均粒径已大于600nm。烧结是从聚集开始的,首先是俩到六个小颗粒以弱键(范德华力或氢键)作用聚集在一起呈链珠状,尔后随着温度的升高弱键逐渐变为强键(共价键),颗粒增长而烧结。所以,热分解草酸锌制备纳米氧化锌的适宜条件为:温度500℃,时间不超过2h。

(3)氧化锌颗粒的团聚过程是:分散态颗粒→链状颗粒→支链状颗粒→簇状颗粒→块状颗粒。分散态颗粒是纳米颗粒的自由状态,颗粒间彼此远离,无范德华力和氢键发挥作用,是制备整理剂的一种最理想的可分散状态;链状颗粒是纳米颗粒团聚的起始态,颗粒间单向连接,范德华力和氢键作用较小,是制备整理剂的一种较理想的可分散状态;支链状颗粒是纳米态由链状向簇状转化的过渡态,支链状聚集体主要有T形、Y形、+形等等,颗粒间范德华力和氢键的作用增强,可分散性仍然较好;簇状聚集体由若干个纳米颗粒抱团而成,颗粒间多向连接,作用较大,且已开始出现共价键,晶



格能增大，可分散性变差，制备整理剂时需较强外力作用方能得到纳米态；块状聚集体是颗粒彻底失去纳米尺寸的一种状态，颗粒间范德华力和氢键已基本转化为共价键，由于晶格能巨大，已无可分散性，用分散法已不能获得纳米尺寸的分散体系。

(4)热分解前躯体  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  制备纳米氧化锌起纳米粉化作用的是气体，其过程是  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  在  $142.4^\circ\text{C}$  开始失去结晶水， $367.1\sim 458.2^\circ\text{C}$  以“爆裂式”迅速分解为  $\text{ZnO}$ 。 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  粒径与  $\text{ZnO}$  粒径有关，煅烧前应呈粉态。

(5)反应物配比为 1:1.07，反应温度为  $20^\circ\text{C}$ ，反应时间为 90min，以氯化锌和草酸为原料制备草酸锌，再经  $500^\circ\text{C}$  煅烧 1h 制备纳米氧化锌，产率可达 98% 以上，粒径可控制在 20~30nm 或 50~60nm。

(6)以工业级氯化锌和草酸为原料，在相同工艺条件下也可得到纳米级氧化锌，成本低廉，适合于工业化生产。

### 参考文献:

- [1] T. Tsuzuki, P. G. McCormick . Synthesis and Characterization of Poly(vinylpyrrolidone)-modied Zinc Oxide[J]. Nanoparticles Materials.Sci.For.2000,343:383-388.
- [2] 张永康,刘建本,易保华等.常温固相反应合成纳米氧化锌[J].精细化工,2000,17(6):343.
- [3] 刘晓娥,樊安,祖庸. 纳米氧化锌的研究进展[J].现代化工, 2000,(7): 23.
- [4] JP96,256,813.
- [5] JP96,208,327.
- [6] 吴东. 纳米氧化锌应用领域亟待突破 [J]. 化工开发与设计,2000,(21):37-38.
- [7] Rao K.J. , Mahesh, Krishnamurthy, Skumar. A trategic approach

- for preparation of oxide nanomaterials[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2005(28):19-24.
- [8] H.Wang, Chyi-Ching Wu, Tsung-Yung Wan, et al. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders[J]. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2004(111): 49-56.
- [9] Park S., Lee J.C., Lee D.W., et al. Photocatalytic ZnO nanopowders prepared by solution combustion method for noble metal recovery[J]. *Journal of Materials Science*, 2003(38): 4493-4497.
- [10] 木崇俊. 电子光学仪器原理[M]. 昆明: 云南大学出版社, 1998.
- [11] 吴润, 谢长生. 粉状纳米材料的表面研究进展与展望[J]. *材料导报*, 2000, 14(10): 43.
- [12] 徐国才, 张立德. 纳米复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [13] 李群, 陈水林. 草酸锌热分解条件对氧化锌粒径的影响[J]. *精细化工*, 2004, 21(1): 5-7, 15.

## 第三章 纳米氧化锌的改性与银修饰研究

### 3.1 引言

近年来，纳米氧化锌因具有优良的抗菌性和对环境的友好性而被用于生产抗菌防臭功能的保健纺织品<sup>[1-6]</sup>。然而，由于纳米氧化锌比表面能特大，极易结合一个 H 原子形成 ZnO-H 型结构，这样的结构非常容易发生团聚(如图 3-1 所示)而失去纳米粉体特性。因此，防聚集技术已成为纳米氧化锌应用过程中的瓶颈问题<sup>[7-9]</sup>。

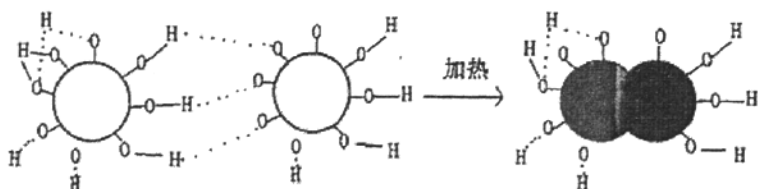


图 3-1 纳米氧化锌中的 ZnO-H 型结构与团聚示意图

超大表面能是纳米粉体的主要特征之一，欲阻止纳米粉体聚集，就要通过改变纳米粉体表面状况的方法有效降低其表面能。

改性是利用物理、化学方法对粒子表面进行处理，有目的地改变粒子表面的物理化学性质。目前表面改性的主要方法有沉积反应改性、机械化学改性、外膜层法改性、表面化学法改性、高能量法表面改性等，但常用的还是表面化学改性法<sup>[10-12]</sup>。

鉴于纺织品纳米功能整理剂须在以水为介质的后整理液中使用，本试验拟借助超声波，采用聚合物型表面活性剂分散技术来制备稳定的表面改性纳米氧化锌分散体系，研究影响其稳定性的相关因素及影响规律；同时，为了增强纳米氧化锌的抗菌能力，利用银表面修饰技术制备银修饰纳米氧化锌；进一步利用 TEM/IR 技术表征表面改性纳米氧化锌分散体系、银修饰纳米氧化锌的微观形貌；探讨纳米氧化锌的表面改性与银修饰的机理。

### 3.2 实验部分

#### 3.2.1 药品与仪器

### 3.2.1.1 药品

低聚丙烯酸钠 [sodium low-polyacrylate, LPA-Na ( $\eta = 5\text{Pa}\cdot\text{s}$ , 40%) ], 纳米氧化锌(50~60nm)均为自制; 去离子水, 氨水(10%), OP-10, 吐温 80, 司盘 80, 十二烷基磺酸钠, BS-12, 分散剂 NNO 均为分析纯。

### 3.2.2.2 仪器

电光分析天平(上海新航仪器), 超声波振荡器(上海科导仪器), 透射电镜(JEM-1200EX), 红外光谱仪(Nicolet MAGNA-IR550)。

## 3.2.2 纳米氧化锌在水体系中的稳定性与表面改性的关系

### 3.2.2.1 不同分散剂对纳米氧化锌分散效果的影响

表 3-1 不同分散剂的影响实验配方

实验编号	1	2	3	4	5	6
主分散剂	LPA-Na	十二烷基磺酸钠	BS-12	分散剂 NNO	OP-10	吐温 80
辅助分散剂	—	分散剂 NNO	十二烷基磺酸钠	十二烷基磺酸钠	OP-4	司盘 80
浓度(%)	3	3	3	3	3	3
pH	9~10	9~10	7	9~10	9~10	7

按表 3-1 所示分散剂配方配制成溶液, 取 10.00mL 的该溶液加入玻璃振荡瓶中, 利用分析天平称取 0.0500g 纳米氧化锌并加入瓶中振荡均匀, 将玻璃瓶口封住后放入超声波振荡器中振荡 2h, 将瓶中溶液转移至刻度试管中, 静置 2h, 观察沉淀的量, 并用透射电镜观察、拍照氧化锌的形貌。(其中除 LPA-Na 外, 其他分散剂经超声波震荡后, 还需加入其他表面活性剂, 利用高速搅拌器进行高速搅拌)。

(附: 自制 LPA-Na 的制备方法: 50 份水、4 份丙烯酸单体, 升温到 80℃左右, 并保持平稳后加入 0.2 份过硫酸盐引发剂和 10 份水的水溶液, 10min 后温度自动升温到 85~90℃, 并出现明显的回流, 当回流基本消失时, 开始分别均匀的滴加 5.5 份丙烯酸单体和 12 份水与 0.3 份过硫酸盐引发剂水溶液, 保持 1h 左右加完, 反应温度始

终保持在 90℃ 左右，并在 90℃ 保温 1h 后降温至 40℃ 以下，开始缓慢加入 18 份含量为 40% 的氢氧化钠水溶液进行中和至 pH 为 7~8 为止。)

### 3.2.2.2 不同因素对 LPA-Na 分散效果的影响

#### 3.2.2.2.1 pH 值对分散效果的影响

LPA-Na 用量为 3%，配制 pH 值分别为 5、6、7、8、9、10 的六个不同试样，放入超声波振荡器中充分震荡 2h，静置 2d 后记录其沉淀的体积数，并作以比较。

#### 3.2.2.2.2 分散剂用量对分散效果的影响

调 pH 值为 9~10，配制 LPA-Na 用量(%)分别为 1、1.5、2、2.5、3、3.5 等六个不同的试样，其余操作同 3.2.2.2.1。

#### 3.2.2.2.3 纳米氧化锌用量对分散效果的影响

调 pH 值为 9~10，LPA-Na 用量为 3%，配制纳米氧化锌用量(%)分别为 0.30、0.57、0.77、0.97、1.16 等五个不同的试样，其余操作同 3.2.2.2.1。

#### 3.2.2.2.4 储存时间对分散效果的影响

调 pH 值为 9~10，LPA-Na 用量为 3%，纳米氧化锌用量为 0.57%，配制十个试样，分别放置 1、2、3、4、5、6、7、8、9、12d，其余操作同 3.2.2.2.1。

### 3.2.3 LPA-Na 改性纳米 ZnO 的表征

#### 3.2.3.1 LPA-Na 改性纳米 ZnO 的 TEM 表征

利用透射电镜(JEM-1200EX)观察 LPA-Na 改性纳米 ZnO 的微观形貌并拍照，尔后比较。

#### 3.2.3.2 LPA-Na 改性纳米 ZnO 的 FT-IR 分析

为了考察 LPA-Na 与纳米氧化锌的作用本质，利用 FT-IR 测试高、低两个浓度(3%和 10%)的 LPA-Na 改性纳米氧化锌的红外光谱图。

### 3.2.4 纳米氧化锌的银修饰

#### 3.2.4.1 纳米氧化锌的银表面修饰方法

①称取 30g 草酸和 35g 氯化锌两份分别配置成饱和水溶液，将

草酸和氯化锌的水溶液混合在一起，充分搅拌 50min，将产物静置、充分洗涤至无氯离子存在( $\text{Ag}^+$ 检测法)，抽滤得前躯体草酸锌滤饼 A；②分别配置浓度为 5%和 50%的硝酸银溶液；③在搅拌下，将 A 加入到硝酸银溶液中，2min 后进行减压抽滤得表面含有硝酸银的前躯体草酸锌滤饼 B，尔后将滤液进行回收利用；④将 B 于 120℃烘箱中烘干 3~4h 后于 500℃高温炉中焙烧 1h 得银修饰纳米氧化锌 C。其中， $C_1$  为用 5%硝酸银溶液处理的样品， $C_2$  为用 50%硝酸银溶液处理的样品。

### 3.2.4.2 银修饰纳米氧化锌的表征

#### 3.2.4.2.1 银修饰纳米氧化锌中银的鉴定及含量的测定

(1)配制浓度为 10%的稀盐酸，取少量纳米氧化锌加入到试管中，然后加入 10mL 的稀盐酸于试管中，在酒精灯上进行加热，观察其变化情况，最后加入高浓度的硝酸和硫酸混合溶液于试管中进行加热，观察其变化情况。

(2)取 2.000g 经过银修饰的纳米氧化锌，置于试管中，加入 10%的稀盐酸 20mL，进行加热，冷却过滤，用蒸馏水进行充分的洗涤，产物放到烘箱中于 120℃干燥 3h，利用光电分析天平进行测量，按下式计算银的百分含量 X：

$$X = \frac{M_1}{M_2} \times 100\%$$

$M_1$ —试样的残余物质量(g)， $M_2$ —试样的质量(g)

#### 3.2.4.2.2 银修饰纳米氧化锌的 SEM 分析

利用透射电镜(JEM-1200EX)观察  $C_1$ 、 $C_2$  的微观形貌及粒径大小，并进行比较。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 不同分散剂对纳米氧化锌分散效果的影响

经实验，六种不同分散剂对纳米氧化锌分散效果影响柱形图如图 3-2 所示。

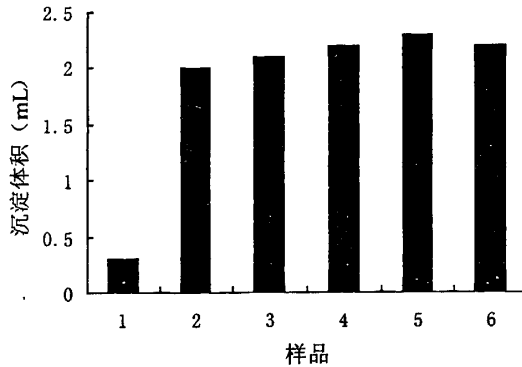


图 3-2 六不同分散剂对纳米氧化锌分散效果的影响

由此可见，样品 2~6 沉淀量基本相近，分散效果较差；而样品 1 的沉淀量为 0.3mL，仅是其他样品的 1/7，分散效果比较理想。由于纳米粒子表面能非常大，有缩小表面积、减小表面能的趋势，所以相互间发生聚集的倾向要远远大于非纳米微粒，聚集后的纳米粒子在重力的作用下就会引发聚沉现象。因此要防止聚沉的发生就必须尽可能的降低纳米微粒的比表面能和微粒间相互碰撞的几率。LPA-Na 比其他分散剂的分散效果好的原因是两者的分散机理不同所致。如图 3-3 所示，LPA-Na 分子吸附在纳米氧化锌表面后形成了一层负电保护层，产生了  $\xi$  电位，负电荷间的静电排斥力阻碍了微粒间相互碰撞、聚集增长而起到电化学稳定化作用。分散系的稳定性随着 pH 值的升高而增大便是这一判断的佐证。

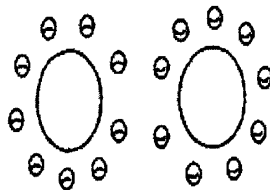
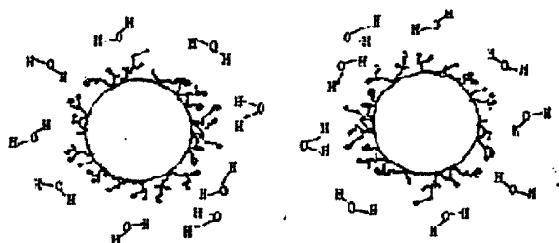


图 3-3 改性纳米氧化锌微粒在水溶液中表面电荷分布示意图

另一方面，LPA-Na 分子在纳米氧化锌粒子表面形成如图 3-4 所示的表面空间结构，由于表面亲水性增加，表面张力大大下降，使得水化层增厚，纳米颗粒间距离加大，聚集几率减小，从而起到机

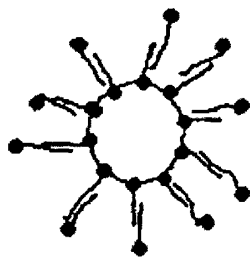
械位阻稳定化作用。



• 表示亲水基

图 3-4 LPA-Na 改性纳米氧化锌在水分散系中的结构示意图

其他的分散剂则和聚合物型表面活性剂 LPA-Na 不同,当它们的亲水基团被纳米氧化锌吸附后,其憎水基团伸向外方,不具有水分散性,为了使其具有水分散性,必须对其进行 2 次“包敷”处理。即需要加入辅助表面活性剂,使其憎水基团与已吸附在纳米氧化锌表面的第一种表面活性剂的憎水基团相吸引,而亲水基团伸向外面,这样就能实现使分散后的纳米氧化锌具有水分散性的目的。其结构如图 3-5 所示。



• 亲水基    ~ 憎水基

图 3-5 纳米氧化锌微粒二次包覆结构示意图

但是这两种表面活性剂的选择在分散过程中是非常重要的,它的基本要求是:第一种表面活性剂的亲水基团应很强而憎水基团应较弱,辅助表面活性剂亲水基团应很弱而憎水基团应较强,实际上选择这样两种表面活性剂是很困难的。本试验中所采用的几种组合虽然是常用的有效乳化剂配方,但分散效果都差就说明了这一点。



再者，固体纳米氧化锌在分散系中的比重要远大于通常乳液中油相的比重，受重力的影响就格外大。所以用于制备乳液的低分子表面活性剂不适用于纳米氧化锌稳定分散系的制备。

### 3.3.2 不同因素对 LPA-Na 分散效果的影响

#### 3.3.2.1 pH 值对分散性的影响

pH 值对分散体系的稳定性影响曲线参见图 3-6。

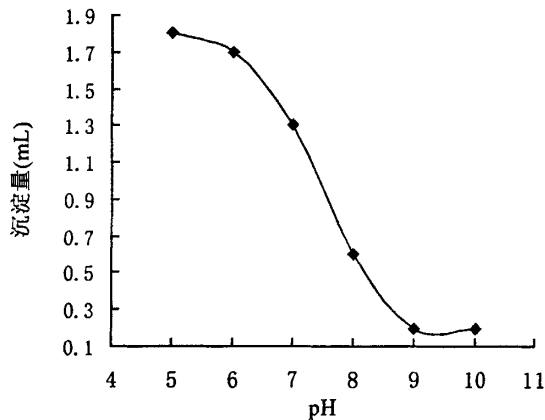


图 3-6 pH 值对分散效果的影响

结果发现，随着 pH 值的增大，分散效果越来越好，当 pH 值达到 9~10 时，分散效果最好且趋于平衡。这是因为当 pH 值处于酸性范围内，LPA-Na 分子中 -COONa 亲水基团主要以 -COOH 形式存在，电离度小，表面电荷少， $\xi$  电位低，静电排斥力较小，空间位阻较弱，因此分散效果较差；随着 pH 值的增大 LPA-Na 分子中 -COONa 亲水基团电离度增大，水溶性逐渐提高，表面电荷增多， $\xi$  电位逐渐增大，静电排斥力增大，同时，水化层也增厚，空间位阻也增大，因此分散效果变的越来越好；但是 pH 值却不能无限增大，当 pH 值太大时纳米氧化锌就会转变为  $Zn(OH)_2$  或  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ ，失去其本身的特性。因此最佳的 pH 值宜在 9 左右。

#### 3.3.2.2 分散剂用量对分散性的影响

分散剂用量对分散体系的稳定性影响曲线参见图 3-7。

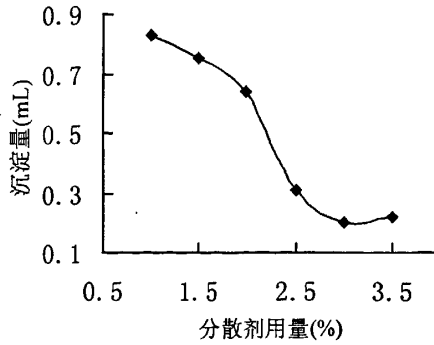


图 3-7 分散剂浓度和分散性的关系

从图 3-7 可以发现：随着分散剂浓度的增大，分散效果越来越好，当浓度为 3% 时，分散效果最好；而浓度达到 3.5% 时，沉淀量又开始增加，即分散性又开始下降。究其原因，分散剂越多吸附在纳米氧化锌表面的 LPA-Na 分子就越多，空间位阻就越大，分散效果就越好；但是当分散剂达到一定量后，再加入分散剂，不但不利于分散，而且会产生相反的作用，多余的 LPA-Na 分子链会起到桥连的作用，这种桥连作用会使相邻的两个或多个颗粒发生聚集而增加重力作用，当重力作用大于静电排斥力时，便会引起聚沉。因此分散剂的最佳浓度应为 3% 左右。

### 3.3.2.3 纳米氧化锌用量和分散性的关系

纳米氧化锌用量对分散体系的稳定性影响曲线参见图 3-8。

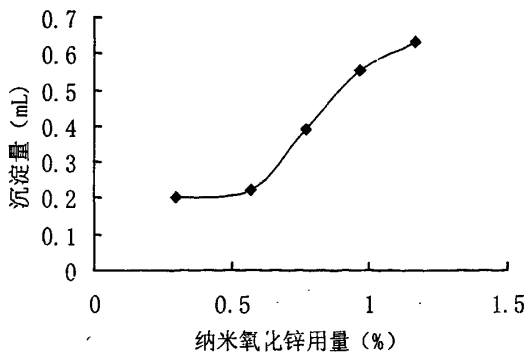


图 3-8 纳米氧化锌用量和分散性的关系

实验结果表明：分散剂浓度为 3%、体系的 pH 值等于 9 时，随着纳米氧化锌加入量的增大，沉淀量增加，特别是当含量超过 0.57% 时，沉淀量迅速增大。说明分散系的不稳定因素—重力作用随着分散质质量的增加而超过了起稳定作用的静电排斥力、水化作用等因素。将纳米粉体用量与分散剂用量之比值称为饱和用量比：

$$B=1:5.3$$

此值的意义是当纳米氧化锌的粒径为 50~60nm，分散系的 pH 值为 9 时，能获得纳米氧化锌稳定分散系中分散质用量与聚合物型分散剂浓度的最佳比值为 1:5.3。

### 3.3.2.4 纳米氧化锌分散溶液的储存稳定性

纳米氧化锌分散体系的储存稳定性变化曲线参见图 3-9。

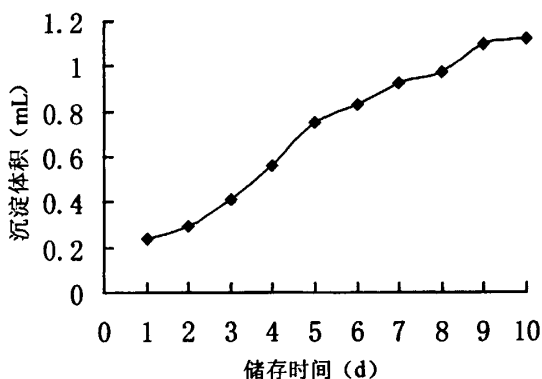


图 3-9 纳米氧化锌分散溶液的储存稳定性

纳米氧化锌分散溶液的储存稳定性是其应用过程极为重要的参数。分散后的纳米氧化锌溶液是一个不稳定的热力学平衡系统，随着储存时间的延长，此热力学平衡系统将会逐渐失去平衡。从热力学角度分析，分散后的纳米氧化锌仍然不停地作布朗运动。一方面，布朗运动对体系克服重力作用趋向稳定有贡献，另一方面，布朗运动必然加大了纳米粒子间的碰撞几率，当它与其他的纳米氧化锌微粒接近到一定程度时，粒子间的作用力大于静电排斥力和水化作用等就会发生团聚现象；在重力的作用下，团聚的纳米粒子会逐渐的

失去平衡状态而发生聚沉。实验发现聚沉后的该分散系会在剧烈搅拌下恢复平衡状态，说明这种团聚过程中作用力仍然是分子间力，是一种可逆的“软团聚”状态。

### 3.3.3 LPA-Na 表面改性纳米氧化锌的表征

#### 3.3.3.1 LPA-Na 表面改性纳米氧化锌水分散系中纳米粒子的聚集状态

LPA-Na 表面改性纳米氧化锌水分散系中纳米粒子的微观形貌如图 3-10 所示。

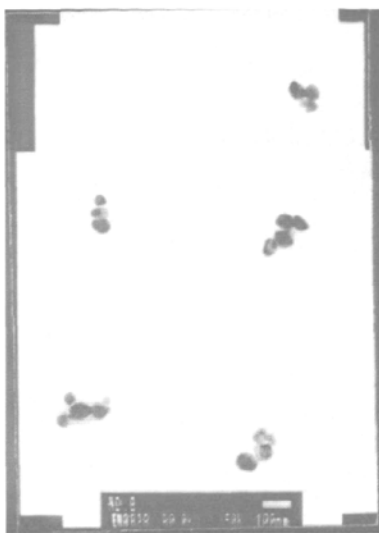


图 3-10 纳米氧化锌分散溶液的电镜照片  
(单位长度：100nm)

从图 3-10 可以看出，纳米氧化锌被分散的比较均匀，3~5 个氧化锌纳米粒子形成的聚集体呈链状、支链状(有 T、Y 等形状)等。未发现有呈单分散态或簇状的纳米颗粒，一方面说明纳米颗粒经 LPA-Na 包敷，并在机械力的作用下，分散良好，簇状聚集体已转化为链状、支链状聚集体，使得纳米氧化锌粒子的分散度提高。另一方面，由于呈单分散态的纳米粒子很少，说明经改性的纳米粒子仍存在一定的聚集趋势。又因为聚集体尺寸已超过 100nm，因此从宏观上看，整个分散体系不呈透明状态，而是随粒径的增大呈半透明至乳白色的外观。

### 3.3.3.2 红外光谱分析

纳米氧化锌、低浓度(3%) LPA-Na 改性纳米氧化锌、LPA-Na、高浓度(10%) LPA-Na 改性纳米氧化锌的红外谱图分别如图 3-11、图 3-12、图 3-13、图 3-14 所示。

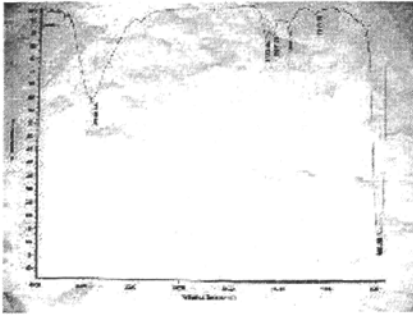


图 3-11 纳米氧化锌的  
红外光谱图

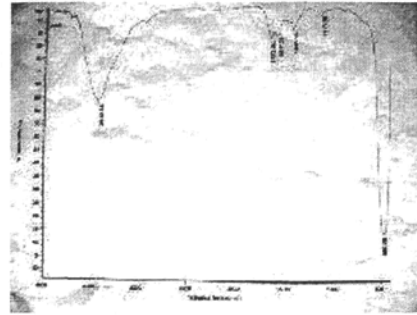


图 3-12 低浓度 LPA-Na 改  
性纳米氧化锌的红外谱图

特征峰如下：

图 3-11: 3440.74 1633.44 1567.55 466.00

图 3-12: 3441.20 1637.30 1432.77 453.10

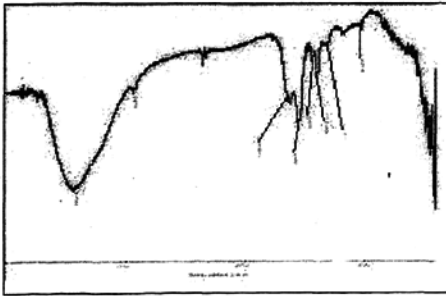


图 3-13 LPA-Na 的  
红外光谱图

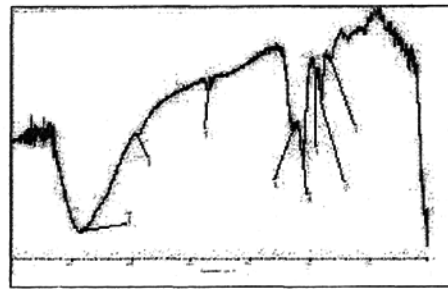


图 3-14 高浓度 LPA-Na 改性  
纳米氧化锌的红外光谱图

特征峰如下：

图 3-13: 3433.3 2950.6 1665.2 1565.5 1413.3

图 3-14: 3434.6 2949.3 1643.5 1563.4 1413.3

可见，主要特征峰一一对应，没发现有新峰出现。

由四幅 FT-IR 谱图可以看出：纳米氧化锌和低浓度 LPA-Na 改性

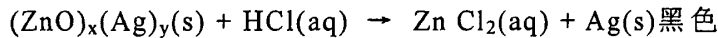
纳米氧化锌的红外谱图基本没有变化，而 LPA-Na 和高浓度 LPA-Na 改性纳米氧化锌的红外谱图也基本没有变化，说明 LPA-Na 对纳米氧化锌的改性仅仅是物理改性，即表面吸附，单个纳米离子间的团聚(参见图 3-10)是范德华力或氢键作用，没有化学键生成。这为聚沉后的分散系会在剧烈搅拌下仍能恢复平衡状态提供了理论依据。

### 3.3.4 银修饰纳米氧化锌的表征

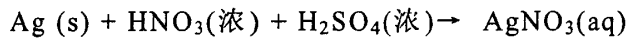
#### 3.3.4.1 银修饰纳米氧化锌中银的鉴定及含量的测定

(1)实验表明，银修饰纳米氧化锌经酸溶后，存在黑色残余物。该残余物在热的高浓度的硝酸和硫酸混合溶液作用下会全部溶解，稀释后加入 NaCl 溶液有白色沉淀生成，证明了银的存在。

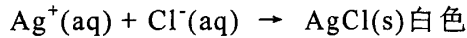
ZnO 可溶于稀盐酸，Ag 却难溶于稀盐酸：



但 Ag 却会溶于浓硝酸和浓硫酸的混合溶液：



Ag<sup>+</sup>遇 Cl<sup>-</sup>发生沉淀反应：



(2)两种银改性纳米氧化锌中单质银的计算结果如下：

M<sub>A1</sub>=0.0413g, M<sub>A2</sub>=2.0000g:

$$X_A = \frac{M_{A1}}{M_{A2}} \times 100\%; X_A = \frac{0.0413}{2} \times 100\% = 2.065\%$$

即所测样品 C<sub>1</sub> 中单质银的含量为 2.065%。

设，银有效修饰量由下式计算：

$$Y = \frac{a_1}{a_0} \times 100\%$$

Y—银有效修饰量，a<sub>0</sub>—修饰浴中 AgNO<sub>3</sub> 的百分浓度，a<sub>1</sub>—某银修饰纳米氧化锌中银的百分含量。

则，

$$Y_1 = (2.065\%/5\%) \times 100\% = 41.30\%$$

M<sub>B1</sub>=0.2367g, M<sub>B2</sub>=2.0000g:

$$X_B = \frac{M_{B1}}{M_{B2}} \times 100\% \square C_B = \frac{0.2367}{2} \times 100\% = 11.84\%$$

即所测样品 C<sub>2</sub> 中单质银的含量为 11.84%。且，银有效修饰量为：

$$Y_2 = (11.84\%/50\%) \times 100\% = 23.68\%$$

可见，银有效修饰量与修饰浴中的 AgNO<sub>3</sub> 的百分浓度呈负函数关系，AgNO<sub>3</sub> 的百分浓度越大，银有效修饰量却越小。如，50%的 AgNO<sub>3</sub> 修饰浴中的银有效修饰量仅是 5%的 AgNO<sub>3</sub> 修饰浴中的银有效修饰量的 57%。银是贵重金属，故在满足抗菌性需求的情况下，修饰浴中的 AgNO<sub>3</sub> 的百分浓度越低，银的利用率越高，产品成本越低。

### 3.3.4.2 银修饰纳米氧化锌的 SEM 分析

图 3-15、3-16 分别为纳米氧化锌和银修饰纳米氧化锌的电镜照片：

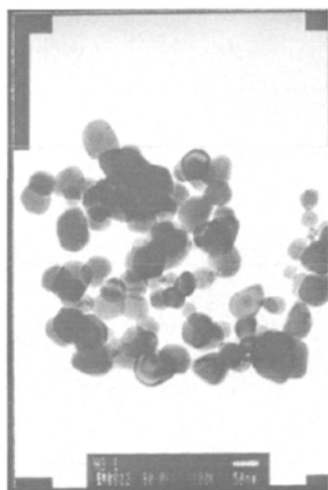


图 3-15 未修饰纳米氧化锌  
(单位长度：50nm)



图 3-16 银修饰纳米氧化锌  
(单位长度：50nm)

从修饰前后的电镜照片中可以清楚的看出：经过银修饰后的纳米氧化锌颗粒粒径在几纳米到几十纳米，粒径分布较宽，部分簇状聚集体尺寸超过 100nm；而未修饰的纳米氧化锌的颗粒大小相对比较均匀，粒径分布较窄。

图 3-17、3-18 分别为不同 AgNO<sub>3</sub> 浓度改性后的纳米氧化锌的电





米氧化锌水分散体系稳定性的基本规律，并利用 FT-IR 和 TEM 现代技术分别表征了 LPA-Na 改性和银修饰纳米氧化锌的微观形貌和特征：

(1) 聚合物型表面活性剂 LPA-Na 适合用于制备锌基纳米稳定分散体系，而传统低分子乳化剂却难以得到相同的稳定分散体系。LPA-Na 对纳米氧化锌的分散能力比十二烷基磺酸钠、分散剂 NNO、吐温 80、司盘 80、OP-10、OP-4 等传统乳化剂或分散剂强约 7 倍。

(2) LPA-Na 比传统低分子分散剂的分散效果好的原因是分散机理不同所致。一方面包覆 LPA-Na 的纳米粒子产生的静电排斥力阻碍了粒子间相互碰撞、聚集增长的趋势，分散系的稳定性随着 pH 值的升高而增大则是佐证。另一方面，纳米颗粒的离子化使其亲水性增加，表面张力下降，水化层增厚，纳米粒子间空间位阻加大，聚集几率减小，从而克服了聚沉起到稳定化作用。

(3) FT-IR 结果发现纳米氧化锌和低浓度 LPA-Na 改性纳米氧化锌的红外谱图基本没有变化，而 LPA-Na 和高浓度 LPA-Na 改性纳米氧化锌的红外谱图也基本没有变化，说明 LPA-Na 对纳米氧化锌的改性仅仅是物理改性，即表面吸附；单个纳米离子间的团聚是分子间作用力，没有化学键生成。这给聚沉后的分散系会在剧烈搅拌下仍能恢复纳米平衡状态提供了理论依据。

(4) 影响 LPA-Na 改性纳米氧化锌水分散性体系稳定性的主要因素有 pH 值、纳米粉体用量与分散剂用量的饱和和用量比(B 值)等，当 pH 值为 9，B 值为 1:5.3 时分散性体系的稳定性最高。

(5) TEM 结果表明，LPA-Na 用于纳米氧化锌的表面改性，在水中可得到单包敷结构的珠链状纳米粒子分散体系。三至五个氧化锌纳米粒子形成的聚集体呈链状、支链状(有 T、Y 等形状)等。未发现有簇状或块状的纳米颗粒，证明 LPA-Na 改性纳米氧化锌的分散性好于未改性纳米氧化锌。由于部分聚集体尺寸超过 100nm，因此宏观上分散体系不呈透明状态，而是随粒径的变化呈半透明至乳白色的外观。

(6)利用银盐在前躯体表面沉积,而后“热爆裂”获得的银修饰纳米氧化锌主要以簇状聚集体的形式存在,平均粒径仍在纳米粉体范围之内。银“点缀”在纳米氧化锌表面可能是银修饰纳米氧化锌的主要微观特征。

(7)银有效修饰量与修饰浴中的  $\text{AgNO}_3$  的百分浓度呈负函数关系,50%的  $\text{AgNO}_3$  修饰浴中的银有效修饰量仅是 5%的  $\text{AgNO}_3$  修饰浴中的银有效修饰量的 57%,在满足抗菌性需求的情况下,修饰浴中的  $\text{AgNO}_3$  的百分浓度越低,银的利用率越高,产品成本越低。

### 参考文献:

- [1] 李群,李艳春,陈水林.纳米氧化锌织物整理剂的制备与整理效应的研究[J].印染助剂,2004,21(1): 23-25.
- [2] 李群,陈水林,李艳春等.纳米氧化锌整理剂的研制[J].印染,2003,29(8): 1-4.
- [3] 肖卫军,刘功良.纳米材料在纺织品中的应用及思考[J].广东化纤.2002,(3): 32-36.
- [4] 李群,陈水林,姜万超.纳米氧化锌的制备与纳米功能纺织品的开发(下)[J].染整技术.2003,25(5): 16-18.
- [5] 李群,陈水林,姜万超.纳米氧化锌的制备与纳米功能纺织品的开发(上)[J].染整技术.2003,25(4): 5-8.
- [6] 陈海达.纳米纺织品应用于劳动防护服装中的功效[J].劳动保护,2002(2): 53-53.
- [7] Zhang Jin. Self-Assembled Nanostructures[M]. New York: Kluwer Academic Publishers,2002,101-103.
- [8] Rosoff, Morton. Nano-Surface Chemistry[M]. New York: Marcel Dekker Incorporated,New York: 2001,12-13.
- [9] Rice, Roy W. Mechanical Properties of Ceramics and Composites:

- Grain and Particle Effects[M]. New York: Marcel Dekker Incorporated,2000,133.
- [10] Zhou Shao-Min,Zhang Xiao-Hong, Lee Shuit-Tong et al. The fabrication and optical properties of highly crystalline ultra-long Cu-doped ZnO nanowires[J].Nanotechnology, 2004,9(15):1152-1155.
- [11] Tani T.,Madler L., Pratsinis S.E. Synthesis of zinc oxide/silica composite nanoparticles by flame spray pyrolysis[J].Journal of Materials Science, 2002,21 (37): 4627-4632.
- [12] Barel A. O.Handbook of Cosmetic Science and Technology[M]. New York:Marcel Dekker Incorporated, 2001:132.

## 第四章 锌基纳米织物抗菌整理剂体系 的建立与纳米微观状态的研究

### 4.1 引言

#### 4.1.1 建立锌基纳米织物抗菌整理剂体系的目的和意义

绿色消费推动了环境友好功能纺织品的研制与开发。日常生活中, 各类纺织品是微生物的良好生存繁殖之地, 是疾病的重要传播源, 所以纺织品的抗菌研究有着极其重要的意义。目前纺织品抗菌功能整理中, 市场多采用人工合成的有机抗菌剂和重金属盐类, 其中多数对人体具有一定的毒副作用, 对环境也都有一定的污染。例如羟基二苯醚类(DP-300)抗菌防臭整理剂, 因它与含氯漂白剂反应生成有毒氯化衍生物, 并且该抗菌剂在加热或紫外线照射下会产生致癌物四氯二噁烷而被禁止使用<sup>[1]</sup>。环境保护意识的加强, 人们迫切希望能开发一种对人体无害、对环境友好的抗菌整理剂能够应用于纺织品抗菌防臭整理。由于无机纳米材料本身无毒, 具有良好的抗菌防臭功能, 而且对环境友好<sup>[2]</sup>, 所以它为研制抗菌保健功能绿色纺织品开辟了一条新的途径。

应用于纺织品抗菌防臭功能整理的纳米材料, 主要有纳米二氧化钛和纳米氧化锌。沈勇等研究了利用改性的纳米二氧化钛和纳米氧化锌整理剂的抗紫外能力<sup>[3]</sup>; 李群等人进行了纳米氧化锌整理剂的抗菌性研究<sup>[4]</sup>。Donglu Shi 等人进行了纳米氧化锌/聚丙烯酸的涂层抗菌性的研究<sup>[5]</sup>。显然, 在已有的报道中, 将纳米氧化锌作为抗菌材料应用于抗菌防臭功能纺织品生产的功能整理剂的研究并不多, 尤其是对纳米氧化锌整理剂体系的制备方法及整理剂微观形貌状态的表征等方面更是缺少系统地研究。

#### 4.1.2 建立锌基纳米织物抗菌整理剂体系的基本思路

通常, 纺织品的后整理是通过浸-轧-烘工艺将整理剂涂覆于织物而完成的。整理剂体系的稳定性及纳米状态的保持性是整理剂的两

个重要指标。由于无机纳米粒子与纤维之间无亲和力，这种后整理只能依靠粘合剂使纳米粒子粘着在纤维表面，同时，粘合剂的使用会影响织物的物理性能，因此组成一个好的整理剂体系同粘合剂性能有着密切的关系。尽管对适于后整理用粘合剂类型研究较多，但目前仍以聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚硅氧烷（硅酮）三大类粘合剂为多，所以本文仍以此三种粘合剂为主要研究对象。

纳米材料的研究发展至今，纳米颗粒的分散状态及稳定性成为制约纳米材料研究和应用的关键问题。而对纳米整理剂进行系统地研究包括对纳米整理剂的 TEM/SEM 表征，微观形貌研究及稳定性研究却很少见。本文在前面的章节中已经研究过纳米氧化锌在聚丙烯酸钠中的分散状态，并且分析了团聚的原因以及 pH 值等条件对分散稳定性的影响。因此，本章拟对由改性的纳米氧化锌与高分子粘结剂为主组成的不同整理剂进行 TEM/SEM 表征，研究不同整理剂中纳米颗粒的分散状态、粒径分布、微观形貌与结构，并对稳定性进行系统的研究，探讨制备稳定整理剂体系的条件和相关理论问题。

本文中,将由纳米材料制备的整理剂统称为“纳米功能整理剂”或“纳米织物抗菌整理剂”，由其后整理获得的纺织品称为“纳米功能纺织品”或“纳米抗菌织物”。

“锌基纳米织物抗菌整理剂”是指以纳米氧化锌或改性（修饰）纳米氧化锌为抗菌剂制备的纺织品用抗菌功能整理剂，由其通过后整理工艺制备的纺织品称为“锌基纳米抗菌织物”或“锌基纳米抗菌功能纺织品”。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 药品与仪器

#### 4.2.1.1 药品

纳米氧化锌、银修饰纳米氧化锌（50~60nm，自制），低聚丙烯酸钠(40%，自制)，聚氨酯粘合剂（工业品），聚丙烯酸酯粘合剂（工业品），氨基有机硅（硅酮）粘合剂（工业品），润湿剂（工业品）。

#### 4.2.1.2 仪器

数字显示转速电动搅拌器（上海标本模型厂），KQ-250型超声波振荡器（昆山市拈山湖检测仪器厂），SEM(JEM-1200EX)，TEM(JEM-1200EX),粒径分布仪（HPPS,Malvern）。

## 4.2.2 锌基纳米织物抗菌整理剂体系的制备及表征

### 4.2.2.1 聚氨酯锌基纳米织物抗菌整理剂体系制备及表征

配制 0.2%的 LPA-Na 置于超声波振荡器中，缓慢地将 1%的纳米氧化锌加入其中并震荡 1h，然后再加入 0.5%的润湿剂，1%的聚氨酯粘合剂，再震荡 1h,得到聚氨酯锌基纳米织物抗菌整理剂，命名为 ZPU-1；取样进行 SEM 表征。

### 4.2.2.2 聚丙烯酸酯锌基纳米织物抗菌整理剂体系制备及表征

操作同 4.2.2.1，仅将 1%的聚氨酯粘合剂换作 1%的聚丙烯酸酯粘合剂，命名为 ZBX-1。

### 4.2.2.3 硅酮锌基纳米织物抗菌整理剂体系制备及表征

操作同 4.2.2.1，仅将 1%的聚氨酯粘合剂换作 1%的氨基有机硅粘合剂即可，命名为 ZGT-1,并作粒径分布测试；银修饰纳米氧化锌则命名为 ZGT-2。

## 4.2.3 锌基纳米织物抗菌整理剂稳定性研究

### 4.2.3.1 纳米氧化锌用量对整理剂稳定性的影响

pH=9~10，粘合剂 2%，改变改性纳米氧化锌用量，在试剂瓶中配成 6 个不同试样，分别放入超声波振荡器中震荡 2h，再转移至量筒中，静置 2 d 后记录沉淀体积 mL 数，并比较之。

### 4.2.3.2 pH 值对整理剂稳定性的影响

粘合剂 2%，改性纳米氧化锌 2%，改变 pH 值，在试剂瓶中配成 8 个不同试样，其余操作同 4.2.3.1。

### 4.2.3.3 粘合剂用量对整理剂体系稳定性的影响

pH=9~10，改性纳米氧化锌 2%，改变粘合剂用量，在试剂瓶中配成 6 个不同试样，其余操作同 4.2.3.1。

### 4.2.3.4 振荡时间对整理剂稳定性的影响

pH=9~10，粘合剂、改性纳米氧化锌各 2%，在试剂瓶中配成 8

个不同试样，改变振荡时间，其余操作同 4.2.3.1。

#### 4.2.3.5 整理剂体系稳定性与储存时间的关系

pH=9~10，粘合剂、改性纳米氧化锌各 2%，在试剂瓶中配成 8 个不同试样，改变存储时间，其余操作同 4.2.3.1。

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 纳米整理剂体系纳米状态的表征

##### 4.3.1.1 聚氨酯锌基纳米织物抗菌整理剂体系的 SEM 表征

聚氨酯整理剂体系 ZPU-1 的 SEM 照片见图 4-1。

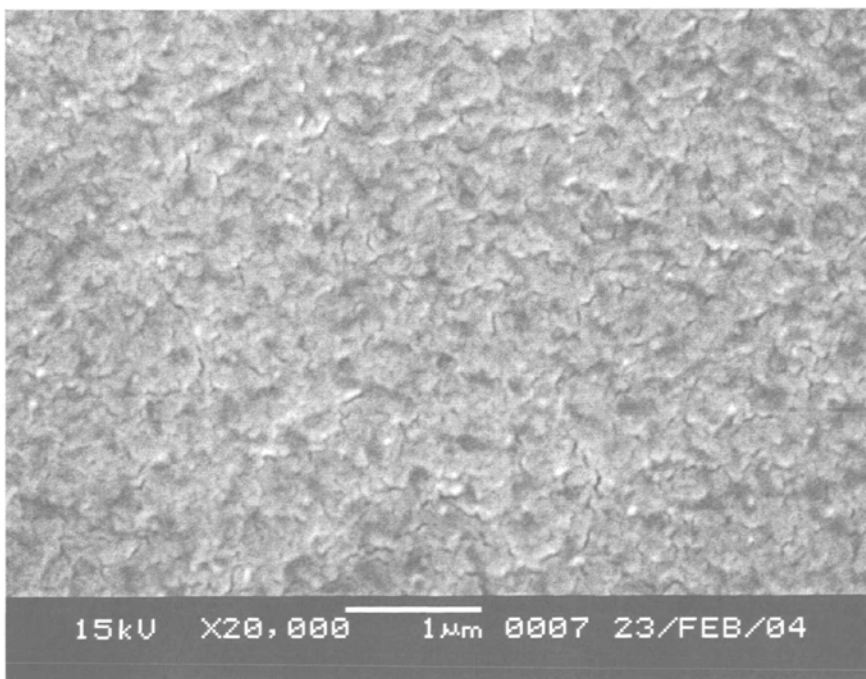


图 4-1 聚氨酯整理剂体系的 SEM 照片

由图 4-1 可见，图中出现的小白点即是纳米氧化锌颗粒，平均粒径约 60nm 左右，微观形貌以链珠状为主。氧化锌颗粒在整理剂中分散比较均匀，说明在该整理剂体系中，氧化锌颗粒基本保留了改性纳米氧化锌的微观形貌和尺寸，成膜后，由于分散剂和粘合剂的存在，氧化锌颗粒粒径有所增大。

在该整理剂体系中，纳米氧化锌颗粒包覆着分散剂和粘合剂形成囊式胶粒结构。分散剂和粘合剂均为亲水性线性高分子，它们在

水介质中因吸水而盈胀成类球形，且表面带电荷。一方面，胶粒间存在静电排斥力趋向于彼此远离，另一方面，胶粒间存在的范德华力及链的互穿缠绕作用又使其相互粘连。图 4-1 证明了整理剂的平衡体系是两种作用力平衡的结果。即粒子未完全呈单分散状态，也未完全呈簇状聚集状态，而是一种包含单分散状态、链状和簇状的混合态。

#### 4.3.1.2 聚丙烯酸酯锌基纳米织物抗菌整理剂体系的 SEM 表征

聚丙烯酸酯整理剂体系 ZBX-1 的 SEM 照片见图 4-2。

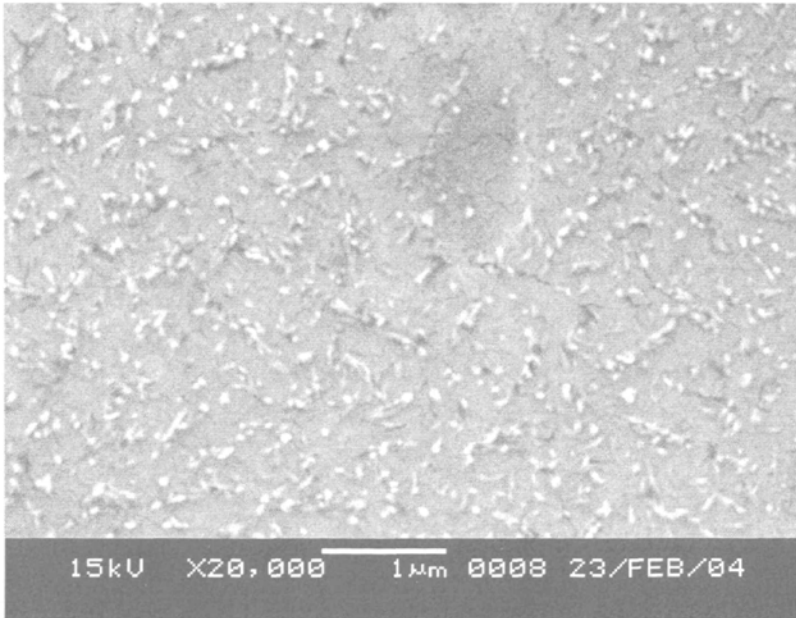


图 4-2 聚丙烯酸酯整理剂体系的 SEM 照片

图 4-2 中出现的小白点即是整理剂体系成膜（喷金）中的纳米氧化锌颗粒，粒径大约在 60nm 左右，微观呈以链珠状为主的混合态形貌。同聚氨酯整理剂体系（图 4-1）相比较，聚丙烯酸酯整理剂体系分散效果稍好，呈单分散状态的粒子稍多。这可能与聚丙烯酸酯粘合剂同聚丙烯酸钠改性剂有更好的相容性有关。

#### 4.3.1.3 硅酮锌基纳米织物抗菌整理剂体系的表征<sup>[6]</sup>

##### 4.3.1.3.1 整理剂中颗粒的粒径分布

整理剂 ZGT-1 放置 30d 后，所测颗粒的粒径分布如图 4-3 所示。



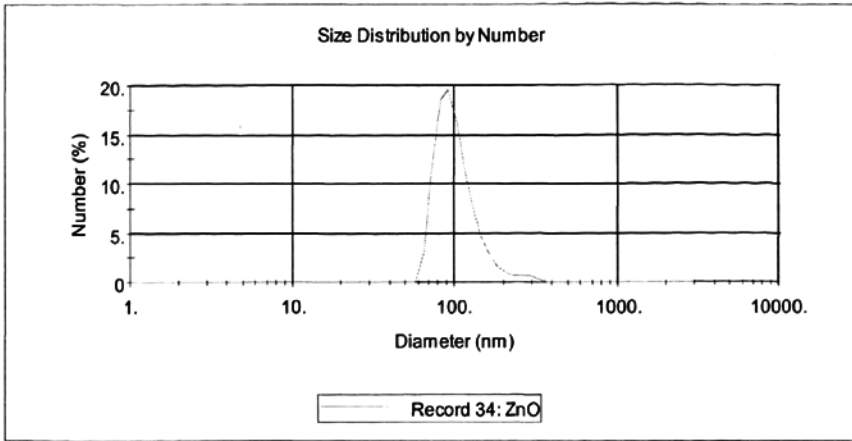


图 4-3 ZGT-1 粒径分布图

测试结果表明，ZGT-1 整理剂中纳米氧化锌复合颗粒粒径都大于 60nm，小于 100nm 的颗粒约 70%，大于 120nm 的颗粒小于 10%，大于 200nm 的颗粒小于 2%，平均粒径 103nm。与表面改性纳米氧化锌的平均粒径约 60nm 相比较,平均粒径增大约 40nm。这证明在整理剂中，有机硅高分子物包覆在纳米氧化锌表面形成了“壳”层；由于超过 120nm 的颗粒较少，所以也说明在 ZGT-1 整理剂中纳米氧化锌复合颗粒主要以单分散态、二聚体为主，三聚体以上的颗粒较少。

#### 4.3.1.3.2 整理剂纳米状态的 TEM 表征

ZGT-1 整理剂的 TEM 照片见图 4-4。

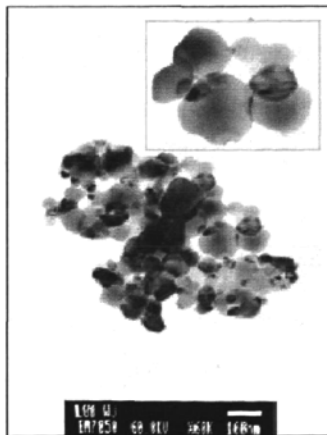


图 4-4 ZGT-1 的 TEM 照片及局部放大图

从图 4-4 透射电镜照片可以清楚地看到整理剂保持了良好的纳米状态，纳米颗粒粒径约为 90~100nm 。从局部放大图可看到单个纳米粒子的微观结构和形貌。即氧化锌纳米粒子的微观形貌呈单核或多核的非规则微囊式结构。其理想模型如图 4-5 所示：

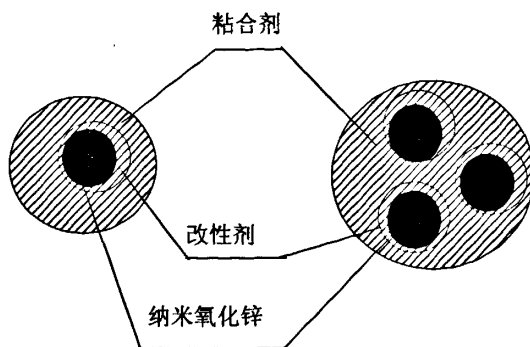


图 4-5 纳米氧化锌的单核或多核囊式结构示意图

理想的微囊囊壁应为双层结构，内层为几个 nm 的聚丙烯酸钠改性剂，外层为 20~30nm 左右的硅酮高分子物。硅酮显弱阳离子性质，聚丙烯酸钠显阴离子性质，由于该体系在碱性条件（pH=9~10）下稳定性更好，所以证明粒子表面呈阴荷性，同时说明实际上囊壁由改性剂和粘合剂互穿混合而成。

纳米体系中，存在单元微囊，更多的是两个或两个以上的单元微囊粘连而成的链状或簇状团聚体。由于囊壁的空间位阻作用能阻止纳米氧化锌粒子的直接接触，所以团聚仅是微囊间的“软团聚”，从理论上讲，“软团聚”的团聚与拆分是可逆的，若有外力作用（如搅拌），单元微囊间“软团聚”会被拆分，单元微囊的数目会呈增加趋势。

### 4.3.2 锌基纳米抗菌整理剂的稳定性

#### 4.3.2.1 纳米氧化锌用量对整理剂体系稳定性的影响

纳米氧化锌用量对各整理剂稳定性的影响曲线参见图 4-6。

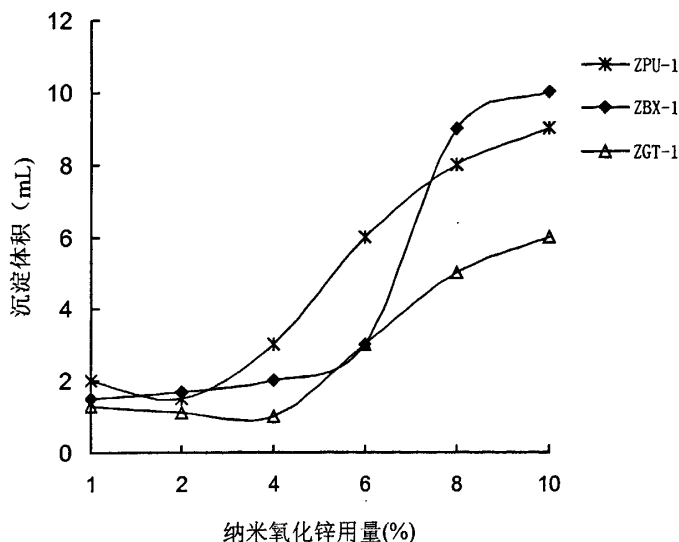


图 4-6 纳米氧化锌用量对三种整理剂稳定性的影响曲线

在整理剂体系中，布朗运动使粉体趋向分散和粉体受重力作用趋向下沉是一对影响体系稳定性的矛盾。改性纳米氧化锌粉体越多，体系比重越大；粉体越多，聚集成聚集体的几率越大，大粒径的颗粒也越多，受重力的作用越强，颗粒下降越快，稳定性便越差。由图 4-6 可以看出，在三种整理剂体系中，表现出基本相同的变化规律。即纳米氧化锌的用量越高，沉淀体积越大，体系的稳定性下降。

设定，整理剂体系中的沉积物体积  $\leq 5\text{mL}$ ，便认为有良好的稳定性。则，在聚氨酯体系中，纳米氧化锌的用量在 1%~6% 范围内，表现出良好的稳定性；在聚丙烯酯体系和硅酮体系中，纳米氧化锌的用量均在 1%~4% 范围内，表现出良好的稳定性。其中，聚氨酯体系的整体稳定性好于其他两种体系，这可能与它的粘度较大，浮力较强有关。

作为织物整理剂，要求整理剂的有效成份能在织物表面或组织中均匀分布，所以对体系的稳定性必然有一定的要求。纳米氧化锌作为抗菌整理剂使用时，最小抑菌浓度为 0.2%，所以三种整理剂体系从抗菌需求角度和商品浓缩需要（一般需  $\geq 10$  倍）看，纳米氧化锌用量为 3% 左右时，整理剂体系均能满足后整理对稳定性的要求。

### 4.3.2.2 pH 值对整理剂体系稳定性的影响

pH 值对各整理剂稳定性的影响曲线参见图 4-7。

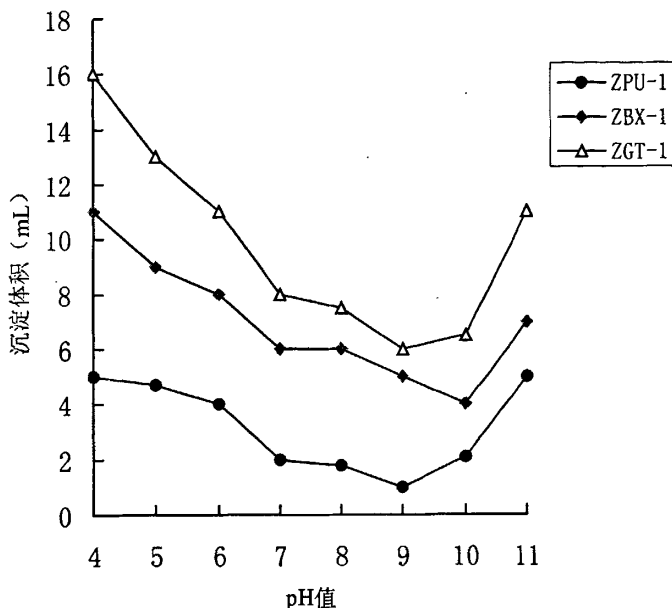


图 4-7 pH 值对三种整理剂稳定性的影响曲线

pH 值的作用主要是影响粒子表面的电荷状态，一般表面电荷越多，双电层间的  $\xi$  电位越高，粒子之间静电排斥力越大，克服重力阻止沉降的作用越强，稳定性会越好<sup>[7]</sup>。

由图 4-7 可以看出，pH 值对三种纳米整理剂体系的稳定性均有较大的影响。在酸性条件 ( $\text{pH} < 7$ ) 下，聚丙烯酸离解度小，表面电荷很少， $\xi$  电位很低，粒子之间静电排斥力较小，所以稳定性最差。而 pH 值在 8~10 范围内，聚丙烯酸主要以盐的形式存在，使粒子表面呈负电荷状态，亲水性增强，粒子之间静电排斥力较大，所以纳米整理剂体系的稳定性最好。至于纳米整理剂体系的稳定性在 pH 值大于 10 后再次变差，可能有两方面的原因：一是两性氧化物氧化锌在强碱性条件下发生酸碱反应使体系组成发生不利于稳定的变化；另一方面，强碱性条件下高分子粘合剂发生水解反应使体系组成发生了不利于稳定的变化。其中，在强碱性条件下，三种体系的稳定性

顺序为：聚氨酯体系 > 硅酮体系 > 聚丙烯酸酯体系，也说明了它们的耐碱顺序。

实际上，织物后整理在近中性条件进行是比较理想的。所以，在实际应用中，聚氨酯体系和硅酮体系在 pH 值为 8~9 的范围内使用，而聚丙烯酸酯体系在 pH 值为 9.5~10 的范围内使用时是适宜的。若后整理工作液 pH 值过高，应在烘干后加一步水洗工艺。

由于三种体系均在碱性条件下有更好的稳定性，说明按 4.2.2.1 步骤制备的整理剂体系中，改性剂 LPA-Na 在氧化锌核外所带电荷性质方面起着主要作用；粘合剂和改性剂在氧化锌核外共混式包覆，LPA-Na 钠分子链和高分子粘合剂分子链互穿缠绕，形成的微囊表面应带负电荷。

#### 4.3.2.3 粘合剂用量对整理剂体系稳定性的影响

粘合剂用量对各整理剂稳定性的影响曲线参见图 4-8。

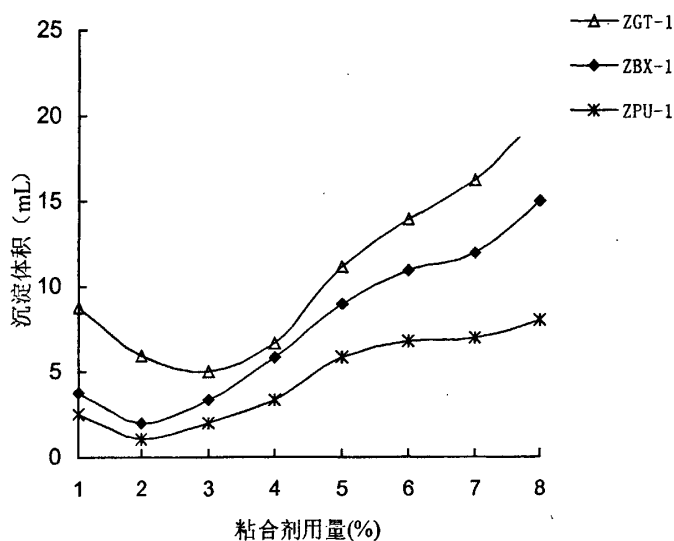


图 4-8 粘合剂用量对三种整理剂稳定性的影响曲线

由图 4-8 中可以看到，整理剂体系的稳定性受粘合剂用量影响比较大，粘合剂较多或较少都不利于整理剂体系的稳定存在，粘合剂含量在 2~3% 时，沉淀体积最小，稳定性最好。粘合剂作为一种高分

子化合物，吸附在改性的纳米氧化锌表面，可以产生机械阻碍阻止纳米氧化锌颗粒间的直接团聚而形成“软团聚”，但同时由于粘合剂的粘滞作用，粘合剂的用量超过一定值时，大分子链间的相互纠缠（桥连作用）反而会加重纳米氧化锌粒子间的团聚。

另一方面，粘合剂越多，会使囊壁增厚，胶粒变大，受重力作用增强，沉降作用增大，体系稳定性变差。

实际上，一方面，粘合剂会增加纳米氧化锌与织物的结合力，增强耐洗性；另一方面，粘合剂形成的膜在纳米氧化锌与细菌间增加了一道屏障从而影响纳米氧化锌的抗菌能力。所以，粘合剂的使用量在满足耐洗性的要求下，越少越好。

#### 4.3.2.4 振荡时间对整理剂体系稳定性的影响

振荡时间对各整理剂稳定性的影响曲线参见图 4-9。

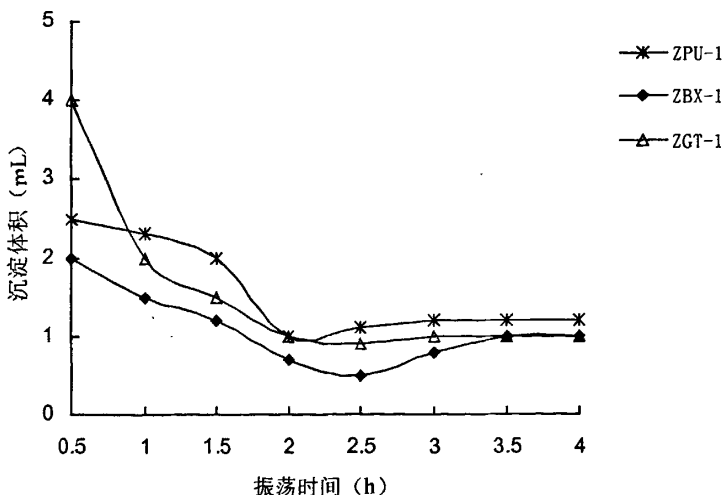


图 4-9 振荡时间对三种整理剂稳定性的影响曲线

超声波振荡的目的在于在超强布朗运动状态下，迫使纳米粒子彼此远离，增加纳米体系的储存稳定性。由图 4-9 可以看出三种整理剂体系的稳定性随着振荡时间的增加呈现基本一致的变化规律，即随着振荡时间的延长，三种整理剂体系稳定性不断提高，但达到一定振荡时间(2~2.5h)后便趋于平衡状态。

#### 4.3.2.5 重力作用对稳定性的影响

存储时间与整理剂稳定性的关系曲线参见图 4-10。

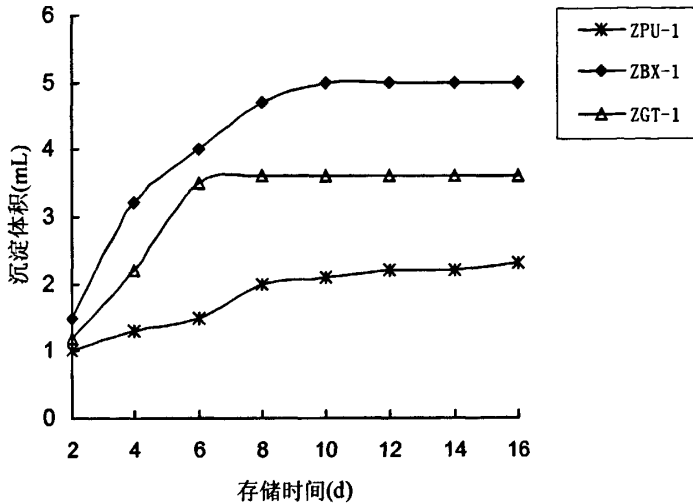


图 4-10 存储时间与整理剂稳定性的关系曲线

储存时间越长，重力对固体颗粒的持续作用越长，下沉趋势越大。从这个意义上讲，储存时间和重力作用对体系稳定性的影响可相提并论。由图 4-10 可以看出，随着储存时间的延长，整理剂体系趋向不稳定。一方面，纳米体系由于其巨大的比表面积，颗粒有通过形成聚集体而降低其表面能的趋势；另一方面，随着储存时间的延长，聚集体增大，受重力作用更大，便会不断下沉，从而使沉淀体积逐步增大，储存稳定性变差。然而，由于在整理剂体系中，纳米氧化锌被分散剂和粘合剂所覆盖形成囊式结构，使得这种聚集体是一种软团聚，聚集体的形成和破坏具可逆性。在有外力（如搅拌）作用下，聚集体仍能被分散开来。

由图 4-10 还可以看出随着储存时间的延长，整理剂体系沉淀体积增大，存储时间达一定时间后，沉淀体积不再增加，整理剂系统趋向于一个相对稳定的体系，这是胶粒间排斥作用与重力作用达成平衡的结果。

储存时间的影响，实际上主要为重力因素的影响起作用。图 4-4、图 4-11、图 4-12 分别为同一盛放容器中纳米体系放置 2d 后上、中、

下层的 TEM 照片。

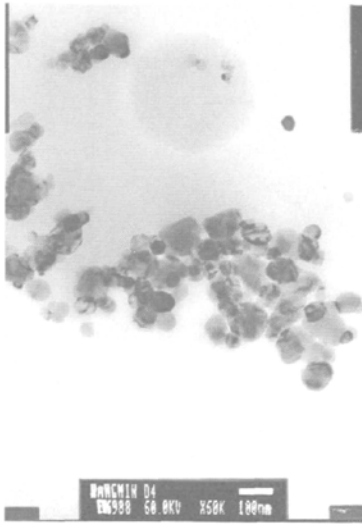


图 4-11 中层的 TEM 照片

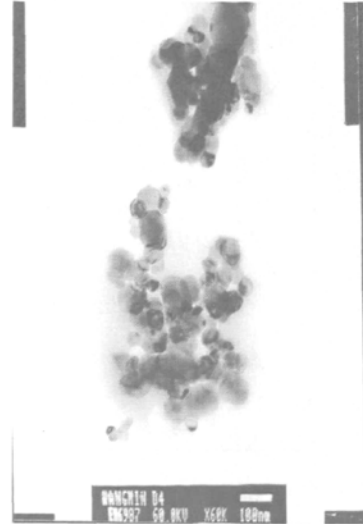


图 4-12 下层的 TEM 照片

从三张 TEM 照片看到，同一盛放容器中纳米体系的上、中、下层部分中的簇状聚集体略呈增加趋势。重力的作用使较大粒径的纳米粒子首先沉降下来，颗粒间的距离逐步缩小，加重了纳米粒子之间的团聚的倾向。因此纳米粒子从上到下，粒径呈阶梯式分布，上层最小，中间次之，下层最大。但由于囊式结构的空间阻碍作用阻止了纳米氧化锌间的直接接触，所以重力的作用下的纳米粒子沉降行为仅起到筛分粒径的作用，而不能起到增大纳米氧化锌粒径的作用。这构成了该整理剂体系具有实用性的基础。

最后，通过正交试验得到三种整理剂体系的优化组成及制备条件列入表 4-1：

表 4-1 三种体系的优化制备条件一览表

整理剂	ZnO (%)	粘合剂 (%)	pH 值	振荡时间 (h)
ZPU-1	2	2	9	2
ZBX-1	2	2	10	2.5
ZGT-1	3	3	9	2.5



#### 4.4 小结

本实验首次利用 SEM 和 TEM 现代技术研究表征由 LPA-Na、粘结剂和纳米氧化锌为主组成的织物功能整理剂的微观形貌和结构特征，并较系统地研究了影响三种整理剂稳定性的主要因素与影响规律：

(1) SEM 结果表明，由 LPA-Na、聚氨酯或聚丙烯酸酯和纳米氧化锌为主组成的织物功能整理剂中纳米氧化锌基本保留了纳米氧化锌的微观形貌和尺寸，粒子未完全呈单分散状态，也未完全呈簇状聚集状态，而是一种包含单分散态、链状和簇状的混合态。成膜后氧化锌颗粒平均粒径约为 60nm，微观形貌以链珠状为主。

(2) TEM 结果表明，由 LPA-Na、硅酮粘结剂和纳米氧化锌为主组成的织物功能整理剂中纳米粒子为单核或多核的微囊式结构，囊芯为纳米氧化锌粒子，囊壁由 LPA-Na、硅酮互穿而成，表面带负电荷；其微观形貌为链状或簇状的非规则球形。

(3) ZGT-1 整理剂中微囊式结构的纳米氧化锌复合颗粒粒径都大于 60nm，小于 100nm 的颗粒约 70%，大于 120nm 的颗粒小于 10%，大于 200nm 的颗粒小于 2%，平均粒径 103nm，平均囊壁厚度约为 40nm；纳米氧化锌复合颗粒主要以单分散态、二聚体为主，三聚体以上的颗粒较少。

(4) 影响纳米氧化锌整理剂体系稳定性的因素主要有重力、pH 值、超声波振荡时间等。重力对稳定性影响最大，是破坏稳定性的最主要因素。在盛放容器中，纳米粒子在重力作用下由上至下呈梯度分布。另外，在 pH 值 9~10 范围内，振荡时间 2h 条件下，纳米体系稳定性最佳。

(5) 在改性剂和润湿剂各为 0.2%和 0.5%时，ZPU-1 含纳米氧化锌 2%，粘合剂 2%，pH 值为 9 时可得到稳定性良好的体系；ZBX-1 含纳米氧化锌 2%，粘合剂 2%，pH 值为 10 时可得到稳定性良好的体系；ZGT-1 含纳米氧化锌 3%，粘合剂 3%，pH 值为 9 时可得到稳定性良好的体系。

## 参考文献：

- [1] 夏金兰, 王春, 刘新星. 抗菌剂及其抗菌机理[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2004, 35(1): 31-38.
- [2] 胡圣飞, 刘清亭. 无机纳米抗菌剂的应用与前景 [J]. 精细与专用化学品, 2000, 8(19): 16-17.
- [3] 沈勇, 秦伟庭. 改性纳米氧化物的抗紫外整理研究[J]. 印染, 2003(9): 1-4.
- [4] 李群, 陈水林. 纳米氧化锌整理剂的研制[J]. 印染, 2003, 29(8): 1-4.
- [5] Donglu Shi ,Peng He. Plasma deposition and characterization of acrylic acid thin film on ZnO nanoparticles[J]. Materials Research, 2002,17(10):2555-2560.
- [6] 李群, 关芳兰. 氧化锌三元纳米体系微观形貌的表征[J]. 印染, 2005,31,(17):1-3,6.
- [7] 李群. 纺织化学[M]. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2003: 246-251.

## 第五章 纳米氧化锌与锌基纳米

### 抗菌功能织物的抗菌性研究

#### 5.1 前言

##### 5.1.1 纳米氧化锌作为抗菌剂的意义与发展概况

从 1996 年日本大面积爆发的 O-157 大肠杆菌感染事件,到 2003 年 SARS(非典)、2004 年禽流感的爆发,不仅给所在国的国民经济造成了重大损失,而且对人民的身心健康造成了严重损害。面对突如其来的疫情,国内外专家提出了“防重于治”的长期防治传染性疾病的战略思想。

细菌无处不在,哪怕洗干净的衣服,穿上几小时后,每平方厘米的细菌就可达上亿个。全球每年因细菌感染导致死亡的人数接近 2000 万人,占死亡总数的 30% 以上,各医院的交叉细菌感染率则超过 10%。从预防学上讲,最好的预防是无缝隙地毯式预防,即阻断传染的一切途径。然而,传染途径是各种各样的,其中,接触型传染占较大比重,但人们在日常生活中总也难免避免接触。如出行时我们的外衣总难免接触交通工具,我们的双手在日常生活中总难免接触各种各样的环境和物品(如公共场所的扶手、水龙头、电话等等),可以设想,一条毛巾若已被致病菌感染,那么凡使用过它的人都有被感染的可能;一件外衣若已被致病菌感染,它所到之处都是该致病菌的传播者。另一方面,如果我们能将这些场所的设施或纺织用品都赋予杀菌性,对预防疾病的传染将真正起到群防群治的效果。它的意义就在于持效性,它像一个 24h 处于战斗状态的卫士。它可始终使自己保持抗菌状态,可大大地减少传染的几率,因此具有广泛的社会效益。

另一方面,绿色消费已成为公众消费的最响亮口号,因此,我们不仅有必要研究和开发抗菌纺织品,而且要开发对人体无害,对环境友好的“绿色纺织品”。只有符合消费潮流、满足时代需求的产

品才有生命力。

然而，目前市场采用的多为人工合成的有机抗菌剂，如有机硅季铵盐类、卤代二苯醚类、吡啉硫铜类、硝基咪唑类、有机氮类、苯并咪唑类、磺酰胺类等。其中多数对人体具有一定的毒副作用，因难降解或有毒害作用对环境也都有一定的污染。如，2、4、4'-三氯-2'-羟基二苯醚与含氯漂白剂反应生成有毒氯化衍生物，并且该抗菌剂在加热或紫外线照射后会产生致癌物四氯二噁烷，因而被禁止使用。抗菌剂 2-(3、5-二甲基-1-吡唑)-4-苯基-6-羟基嘧啶和  $\alpha$ -溴肉桂醛（即 BCA/747），因发现其潜在毒性亦被禁止用于纺织品。日本是抗菌纺织品的消费大国，可以发现，近几年日本进口商提供的织物用抗菌剂已发生了重大变化：一是超细无机氧化物为主的抗菌剂的增多。二是天然产物抗菌有效物为主的抗菌剂的增多。如无机类的有纳米二氧化钛，纳米氧化锌，纳米银等；天然产物类的有壳聚糖、罗汉柏、艾蒿、鱼腥草、芦荟等等。这类产品价格昂贵，每吨 10 万元至 50 万元不等。因技术保密的缘故，我国专用于纺织品的此类整理剂研究很少，成型产品还极为少见。鉴于此，将研究目标锁定在开发新型环保抗菌剂及“绿色纺织品”上具有重要的现实意义。

抗菌剂主要分天然、有机和无机三大类。天然抗菌剂来自于天然提取物，如壳聚糖、日柏醇、芦荟提取物等，具有毒性小、安全性高的特点，但使用寿命短，耐热性差(150℃~180℃炭化分解)；有机抗菌剂主要成分为季铵盐类、醇类、双胍类物质，具有杀菌速率快，杀菌强度大等特点，但易产生微生物耐(抗)药性，并存在易迁移、耐热性差、安全性低、且分解产物可能造成二次污染等缺点。无机抗菌剂不产生耐药性且安全无毒，特别是其突出的耐热性( $\geq 600^\circ\text{C}$ )，在多种抗菌制品的应用中有着明显的产业优势。无机抗菌剂的开发和应用始于 20 世纪 60 年代，经过几十年的实践和发展，特别是近几年在“纳米热”研究的促动下，使纳米无机抗菌剂及技术有了飞跃发展。

目前, 美国、德国、日本等发达国家对无机抗菌剂发展非常重视。尤其是日本, 在无机抗菌剂的开发和应用方面在国际上处于领先地位。在日本, 各种无机抗菌剂的生产厂家已达 100 余家, 产量也以每年近一倍的速度增加。2001 年, 其无机抗菌剂销量超过了 210 亿日元, 抗菌制品销量达 6000 亿日元。主要规模生产企业有 SINANEN ZIEMIC 电器株式会社、石硝子株式会社、兴亚硝子株式会社、大和化学工业株式会社等, 其中除松下公司以氧化锌晶须为主要抗菌成份外, 其他企业主要以银系抗菌剂为主。世界其他研究开发抗菌剂的著名企业还有美国的杜邦公司、氟石公司, 德国的拜尔公司等。

“非典型性肺炎”、“禽流感”等危害性极大的传染性疾病的爆发, 在一定程度上刺激和带动了抗菌产品的开发, 亦使人们对疾病的防范意识大大提高, 从而也进一步催熟了抗菌保健产品的市场。然而, 尽管我国科学家和企业家也注意到抗菌材料的巨大潜在需求和良好发展前景, 并从 20 世纪 90 年代开始跟踪国际抗菌材料的研究和应用开发, 但现实是, 一方面由于研究条件和投入起点较低, 长期以来未能形成自己的产业体系, 零星的研究成果与国际水平存在较大差距; 另一方面, 我国经济相对于西方发达国家落后较多, 人民生活水平不高, 所以, 抗菌材料的市场需求直到近年才初露端倪。所以, 我国对抗菌领域的研究和产品开发还与国际先进水平差距较大。

目前国内从事纺织品用抗菌剂和抗菌纺织品的研究较多, 但针对无机纳米抗菌材料及在纺织品中的应用研究却刚刚起步。鉴于无机纳米抗菌剂与抗菌织物的诸多优点, 对其展开系统的研究既有学术意义, 也有良好的产业化前景。

纳米氧化锌用于功能纺织品的研究见于 1995 年日本住友公司将超细氧化锌涂料借助涂层技术制备防紫外线织物, 并证明其有抗菌活性<sup>[1]</sup>; 国内虽然研究比较活跃<sup>[2-4]</sup>, 但见于公开发表的论文和成果仍然较少<sup>[5-7]</sup>。

### 5.1.2 抗菌剂和抗菌织物的抗菌性能的评价方法

抗菌剂或抗菌织物的抗菌性能包括抗菌活性、抗菌强度和抗菌持效性等三个方面。由于样品的多样性、抗菌性能对测试条件敏感性较强,所以同一试样采用不同的测试方法所得结论往往差异性较大。因此,一些发达国家,尤其是美国和日本都重视对测试与评价抗菌性能的研究,并相继出台了一些标准。如美国的 AATCC100、AATCC90(由美国纺织印染协会标准委员会提出),日本的 JISL1902-1998(由日本工业标准委员会制定)等等。我国也参照国际标准于 1992 年制定了纺织行业标准 FZ/T021—1992《织物抗菌性能试验方法》,1996 年卫生部颁布了 GB15979—1995《一次性使用卫生用品卫生标准》,GB/15981-1995《消毒与灭菌效果的评价方法与标准》等等<sup>[8-10]</sup>。表 5-1 列出了国外对抗菌织物的测试与评价方法。

#### 5.1.2.1 最小抑菌浓度

最小抑菌浓度表示抑制细菌生长的最低浓度(Minimum Inhibitory Concentration, 简写 MIC)。所谓抑菌是指在自然生长条件下(一般营养丰富)呈现对数增长的细菌遇抗菌剂新陈代谢受到影响,在宏观上细菌数量减少的现象。MIC 的大小表明了抗菌剂对细菌的敏感程度,可直接反映出抗菌剂的抗菌活性和抗菌强度。

1998 年美国提出了 MIC 的 NCCLS 测定法规<sup>[11]</sup>,亦即琼脂平板稀释法,被广泛采用。我国在 GB/15979-1995 和 GB/4789. 2-84(食品卫生微生物学检验,染色法、培养基和试剂)中也参照 NCCLS 规定了 MIC 的测定方法。也有的部门根据行业特点提出了改良的稀释法。如中国石化总公司提出的《冷却水分析和试验方法》中将 NCCLS 测定法中采用的平皿改为玻璃试管等。

与 MIC 相关的还有 MBC,称为最低杀菌浓度。意指没有或少于 5 个菌落时所需抗菌剂的最低浓度,一般较少采用。

#### 5.1.2.2 抑菌晕圈法

抑菌晕圈法即 HALO 法,又称抑菌环试验法,美国提出的 AATCC 90 试验法就是其典型的方法。其原理是:在琼脂培养基上接种试验

菌，再紧贴试样，培养一定时间后，观察菌类繁殖情况和试样周围无菌区的晕圈大小，与对照样的试验情况比较。晕(圈)大小不仅代表抗菌活性的大小，也从一个方面反映了抗菌剂的扩散性。此法一次能处理大量试样，操作较简单，时间短，是筛选性试验和定性评价最常采用的方法。但一般认为仅适于溶出性样品的测试。

表 5-1 国外抗菌防臭纺织品测试方法

抗菌试验方法名称		用途	评价依据
Halo 法	AATCC90 试验法	定性	阻止带宽度
	改良 AATCC 90 试验法(喷雾法)	定性	织物的显色程度
	改良 AATCC 90 试验法(比色法)	定量	显色程度
	Petrocci 法	定性	点数计测抑菌区
菌数减少法	浸渍法	AATCC100 试验法	菌减少率
		改良 AATCC100 试验法	菌减少率
		细菌增殖抑制试验法	增殖抑制效果有
		改良细菌增殖抑制试验法	无
		菌数测定法	菌减少率
		Latlief 法	对数增减值差
		Isquith 法	菌减少率
		Majors 法	菌减少率
		新琼脂平板法	滴定值
		JIS L1902-1998 定量试验法	杀菌、静菌活性
振荡法	振荡法	振荡瓶法	菌减少率
		改良振荡瓶法	菌减少率
其他	其他	Quinn 试验法	菌数计测
		平行划线试验法	阻止带宽度

### 5.1.2.3 定量试验法

#### (1) AATCC100 定量试验法

该法于 1961 年由美国 AATCC 委员会提出，1965、1981 年修订

后基本定型，以后每年还在作小的修订。该法能定量地测试抗菌样品的杀菌能力和抑菌能力，因提出时间较早，成为以后世界各国制定相近标准的范本。

该法的原理是：在待测试样和对照试样上接种测试菌，暴露一定时间后分别加入一定量中和液，强烈振荡将试样残存活菌洗出，以稀释平板法测定洗脱液菌浓度，与对照样比较，计算抗菌织物上细菌减少的百分率。

该法的缺陷较多，各国在采用时大多对其进行了改良。

### (2) JISL1902-8(1998)定量试验法

该法是日本学者对美国 AATCC100 法提出的改良方法，如菌数测定法、琼脂平板法、细菌增殖抑制试验法、改良细菌增殖抑制试验法、改良的 AATCC100 试验法等。依此，日本工业标准委员会在综合众多学者 8 年研究成果的基础上，对 JISL1902-1990 进行修订，制定出了 JISL1902-8(1998)标准。日本人称之为“统一法”。

JIS L1902-8 定量试验法的要点：一是将试样定为 0.4g、18mm 的正方形，以实现小容器操作(30mL)；二是采用相当于 1/40 的 AATCC 肉汤稀释接种菌液，降低接种菌的营养，以适应非溶出型抗菌剂评价的需要；三是用冰冷的生理盐水(0℃左右)洗涤试样，在此温度下细菌不活动，既省却了麻烦的中和程序，又能评价试样的杀菌性；四是用对数差值代替百分数来表示抑菌效果和杀菌效果。该方法对溶出型、非溶出型抗菌剂处理的织物都能评价。这种测试方法是目前世界上对 AATCC100 法改良的最新发展成果，精确度较高，但要求的实验仪器较多，特别是接种菌的预培养程序比较复杂，一般实验室不易进行。我国目前还很少采用。

### (3) 改良的奎因法

奎因法即 Quinn 试验法，亦称改良的 AATCC100 法。该法产生于 20 世纪 60 年代初，其基本原理与 AATCC100 法类似，只是不作试样活菌洗脱培养而已，但测试手段作了一些简化，在国外一般被认为是定性测试方法。我国众多的学者通过研究，发现作一些改良



后。也可以得出与 AATCC100 法类似的定量结果，通常称为改良奎因定量测试方法。

#### (4) 振荡烧瓶法

振荡烧瓶法即 Shake Flask 法(CTM 0923 法)，是由美国道康宁公司开发出的可评价非溶出型纤维制品抗菌性能的一种方法。此法的要点是将试样投入盛有磷酸盐缓冲液的有塞三角瓶中，加入菌液后在一定条件下强烈振荡 1h，以增强试样与菌的接触，然后取 1mL 试验液稀释，置于培养基上使细菌繁殖一定时间，检查菌落数与空白样品比较，计算细菌减少率。

此法的优点是能用机器模仿衣物的实际穿着条件，试验的重现性好，操作简便，对于粉末状、有毛或羽的衣物、凹凸不平的织物等任意形状的试料都能使用。

该法存在的问题是：将试样投入多量液体中振荡，与实际穿着条件相差甚远；稀释液似乎缺少微生物所需养分，不大符合穿着条件；培养时间短，试验菌几乎不能增殖，与日常穿衣时间相差太大；25℃的振荡温度并非最佳培养温度。

本章拟利用定性和定量两种方法研究纳米氧化锌、银修饰纳米氧化锌以及由此制备的锌基纳米织物抗菌整理剂以及抗菌织物的抗菌性能，探讨纳米氧化锌的抗菌机理。

## 5.2 实验部分

### 5.2.1 材料和仪器

#### 5.2.1.1 材料

试剂：纳米氧化锌、银修饰纳米氧化锌（自制），金黄色葡萄球菌种（ATCC6538），大肠杆菌（8099），营养琼脂培养基、营养肉汤培养基（北京生物技术责任有限公司），0.85%NaCl 溶液（天津开发区海光化学制药厂），磷酸二氢钠、磷酸二氢钾（分析纯）。织物：半漂纯棉布（21×21）；涤棉织物（漂白 T/C，65/35，30×30）。整理剂：ZPU-1，ZBX-1，ZGT-1，ZGT-2（自制）。

#### 5.2.1.2 仪器

YXQG02 型电热式蒸汽消毒器 (山东新华医疗器械厂), J303-4 电热恒温培养箱 (南京市江宁电器仪器厂), 721 型分光光度计 (上海第三分析仪器厂), PHS-2C 型 pH 计 (上海理达仪器厂), 恒温水浴锅 (天津泰斯特仪器有限公司), QZ77-101 型远红外辐射恒温干燥箱 (中国青岛空调设备仪器厂), 透射电镜 (JEM-1200EX)。

三角烧瓶 (250mL), 试管 (13×100mL), 定量刻度吸管 (1mL、10mL, 最小刻度为 0.1mL), 生化平皿 (皿底直径为 9cm、7cm), 酒精灯, 取菌环。

## 5.2.2 纳米氧化锌的抗菌性研究

### 5.2.2.1 粒径对纳米氧化锌抗菌性的影响

为了考察氧化锌粒径对抗菌性的影响规律, 选择粒径大于 1 $\mu$ m 的非纳米氧化锌和粒径为 20~30nm、50~60nm 的纳米氧化锌为实验对象, 利用抑菌圈法分别测定它们对大肠杆菌和金葡萄球菌的抗菌情况。测试步骤如下:

① 供试菌: 金黄色葡萄球菌(ATCC6538), 大肠杆菌(8099);

② 供试抗菌剂: 纳米氧化锌粉体;

③ 营养琼脂培养基: 蛋白胨 10g, 牛肉浸膏 3g, 氯化钠 5g, 琼脂 15g, 加无菌水至 1000mL;

④ 菌悬液的制备: 将供试菌经活化培养后, 用无菌水将菌苗洗下, 并用 10 倍稀释法将菌液稀释、计数, 配制菌悬液的浓度为  $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$  cfu/mL;

⑤ 抑菌实验: 在无菌营养琼脂培养基平板滴加 0.3~0.5mL 的菌悬液, 均匀涂布后置于 37 $^{\circ}$ C 培养箱内干燥 10~15min, 将纳米氧化锌粉体 10mg 均匀放于涂布检测菌平皿内呈直径约 5mm 的圆形, 再置于 37 $^{\circ}$ C 孵箱培养 24h, 测量观察结果, 量取抑菌晕环的尺寸。试验中用未抗菌处理空白布样为对照, 与上述试验操作相同;

⑥ 抑菌圈的测量: 测量抑菌圈两外缘间距 (称为抑菌圈直径 D), 环不规则者测量 3 点, 取均值报告或重复实验之。抑菌圈内包括试样部分都表明细菌繁殖受到抑制或细菌已被杀死, 抑菌圈越大, 表

明抗菌性越强，同时也说明抗菌剂的溶出性越大；抑菌圈越小，表明抗菌性越小，同时也说明抗菌剂的溶出性越小；无抑菌圈，则说明样品无抗菌性或因无溶出性而不适合本方法测定。

抑菌圈及抑菌圈尺寸参见图 5-1。

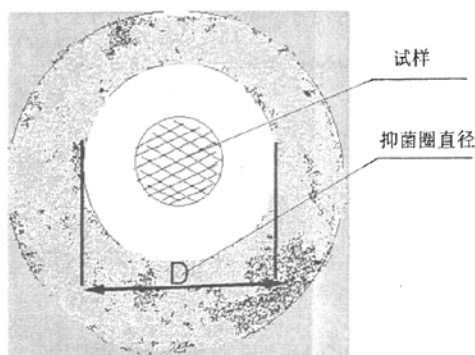


图 5-1 抑菌圈及抑菌圈尺寸示意图

通常用抑菌圈半径来比较试样抑菌性的强弱。抑菌圈半径由下列公式计算：

$$\phi = D/2(\text{mm})$$

#### 5.2.2.2 银修饰对纳米氧化锌抗菌性的影响

为了考察纳米氧化锌银修饰前后对抗菌性的影响规律，选择银修饰前后的纳米氧化锌试样，利用抑菌圈法分别测定它们对大肠杆菌和金葡萄球菌的抗菌情况，测试步骤同 5.2.2.1。

#### 5.2.2.3 光照对纳米氧化锌抗菌性的影响

为了考察光照条件对纳米氧化锌和银修饰纳米氧化锌抗菌性的影响规律，利用抑菌圈法分别测定同一试样在光照后的对大肠杆菌和金葡萄球菌的抗菌情况，测试步骤同 5.2.2.1。

### 5.2.3 锌基纳米抗菌整理剂的抗菌性研究

基于对抗菌整理剂最常用的方法是测其最小抑菌浓度，本试验采用琼脂平板稀释法测定最小抑菌浓度(MIC)。试验步骤如下：

- ① 供试菌：金黄色葡萄球菌(ATCC6538)，大肠杆菌(8099)；
- ② 供试锌基纳米抗菌整理剂：ZPU-1、ZBX-1、ZGT-1、ZGT-2；
- ③ 营养琼脂培养基：蛋白胨 10g，牛肉浸膏 3g，氯化钠 5g，琼

脂 15g, 加无菌水至 1000mL;

④菌悬液的制备: 将供试菌经活化培养后, 用无菌水将菌苗洗下, 并用 10 倍稀释法将菌液稀释、计数, 配制菌悬液的浓度为  $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$  cfu/mL;

⑤测试液的制备: 将整理剂分别摇匀后, 采用二倍稀释法用无菌蒸馏水分别将其配制成 6 个系列测试液, 浓度分别为: 8.0、4.0、2.0、1.0、0.5mg/mL;

⑥MIC 测定: 将各测试液添加至营养琼脂培养基中, 再加入菌悬液, 混匀后倒入平皿, 使平皿中菌体浓度为  $1 \times 10^6$  cfu/mL, 整理剂的终浓度分别为 4.0、2.0、1.0、0.8、0.4、0.2mg/mL。以纯培养基平皿为空白对照, 每种处理均作 2 个平行样。将平皿置 37℃ 孵箱中培养 24h 后观察平皿菌落生长情况, 以无菌落生长的平皿中整理剂最小浓度为最小抑菌浓度 MIC。

## 5.2.4 锌基纳米抗菌功能织物的制备与氧化锌的形态变化

### 5.2.4.1 不同整理剂的锌基抗菌功能织物的制备

为了观察和了解不同整理剂中的纳米氧化锌粒子在整理到织物和纤维上后的形貌、粒径变化及抗菌性的情况, 分别安排了不同整理剂和不同织物的实验。

织物: 半漂纯棉布 (21×21); 涤棉织物 (漂白 T/C, 65/35, 30×30);

整理液: 整理剂 (ZPU-1, ZBX-1, ZGT-1, ZGT-2): 200g, 水:  $\chi$ L;

纳米 ZnO 含量: 控制加水量  $\chi$ , 使整理液中纳米 ZnO 含量达到 11 g/L。

氧化锌含量计算公式:

$$m = w \cdot c / v$$

m—氧化锌含量(g/L 整理液), w—整理剂用量 (g), c—整理剂氧化锌浓度(g/g 整理剂), v—整理液总体积 (L)。

整理工艺: 浴比 1:50, 室温 (23~25℃), 两浸两轧, 轧余率

100%，烘干温度 100℃，烘干时间 15min。三种纳米 ZnO 整理剂处理的样品代号及相关参数列入表 5-2（D 系为 ZGT-2 处理样品）。

表 5-2 不同整理剂的锌基纳米抗菌功能织物的代号与相关参数

	样品代号	织物种类	整理剂	氧化锌含量 (g/L)
A 系	A11	纯棉	ZPU-1	11
	A 21	涤棉	ZPU -1	11
B 系	B11	纯棉	ZBX-1	11
	B21	涤棉	ZBX-1	11
C 系	C11	纯棉	ZGT-1	11
	C 21	涤棉	ZGT-1	11
D 系	D11	纯棉	ZGT-2	11 (银修饰 ZnO)

#### 5.2.4.2 不同锌基纳米整理剂在织物或纤维上纳米颗粒的形态变化

用透射电镜 (TEM) 观察各织物样品上纳米氧化锌的颗粒形貌与粒径的变化情况，并拍照、比较。

#### 5.2.5 锌基纳米功能织物的抗菌性研究

##### 5.2.5.1 抗菌性的定性测试—晕圈法

将布样剪成 5×5mm 试样，一组 4 块，平铺于涂布检测菌平皿内，上下左右各一块，空白样置于中间（参见图 5-2）。其他测试步骤同 5.2.2.1。

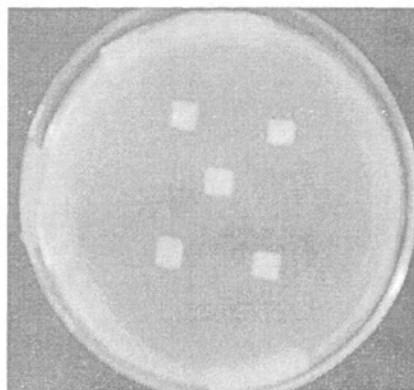


图 5-2 抑菌圈试样放置图

### 5.2.5.2 抗菌性的定量测试—菌落法(改良奎因法)

① 菌悬液的制备：选择有代表性的标准菌珠金黄色葡萄球菌(ATCC6538)、大肠杆菌(8099)。取菌种 3~14 代的营养液琼脂培养基斜面新鲜培养物(18~14h)，用取菌环以无菌操作法取同类型菌落 4~5 个，接种于肉汤中，置 37℃ 恒温箱孵育 18~24h；

② 试样准备：距边 100mm 以上剪取尺寸为 5×5mm 的试样 4 块，同时设空白对照样，121℃，高压 20min 灭菌；

③ 菌悬工作液的制备：将培养好的菌悬液通过 721 分光光度计比浊后，用肉汤进行一系列的稀释，使 1mL 菌液含  $1.5 \times 10^5$  个细菌；

④ 将试样及对照样分别以无菌方式放入平皿中，用 1mL 灭菌定量刻度吸管移取 0.5mL 菌液同时设空白对照样；

⑤ 将接种后的平皿分别放入 37℃ 孵箱培养 2h, 4h, 6h, 12h, 24h, 48h 后取出；

⑥ 将菌液作 10 倍, 100 倍……倍倍稀释后，取 0.5mL 倾泡平板，37℃ 孵箱培养 24h 后计算菌落数；

⑦ 将取出后的平皿加入 4.5mL 缓冲液，并复冲洗试样，取 0.5mL 洗液倾泡平板，同时做 10 倍, 100 倍稀释后取 0.5mL 倾泡平板；

⑧ 将倾泡好的平皿放入 37℃ 孵箱培养 24h 取出计算菌落数；

⑨ 选取菌落数在 30~300 之间的平皿作为菌落总数测定标准，一个稀释度使用两个平皿，取平均值；

⑩ 实验结果计算：

用放大镜计数每块样上的菌落数，计算 8 块相同试样上的菌落数平均值报告之。

$$\beta = \frac{Q_0 - Q}{Q_0} \times 100\%$$

$\beta$ —抑菌率， $Q_0$ —滴加到试样上的细菌数， $Q$ —定期培养后试样上的细菌数。

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 不同条件对纳米氧化锌抗菌性的影响

氧化锌粒径、银修饰、光照等条件的变化对纳米氧化锌抗菌性

的影响规律见表 5-3。

表 5-3 不同条件对纳米氧化锌抑菌圈半径的影响结果

氧化锌试样	对大肠杆菌的抑菌圈半径 (mm)		对金葡球菌的抑菌圈半径 (mm)	
	无光照	光照	无光照	光照
1# $\geq 1\mu\text{m}$	3	4	5	6
2# 20~30nm	10	12	13	14
3# 50~60nm	8	10	11	13
4# 银修饰 3#	10	14	12	16

为便于比较不同条件对抑菌圈半径的影响规律，将表 5-3 数据做成柱形图：

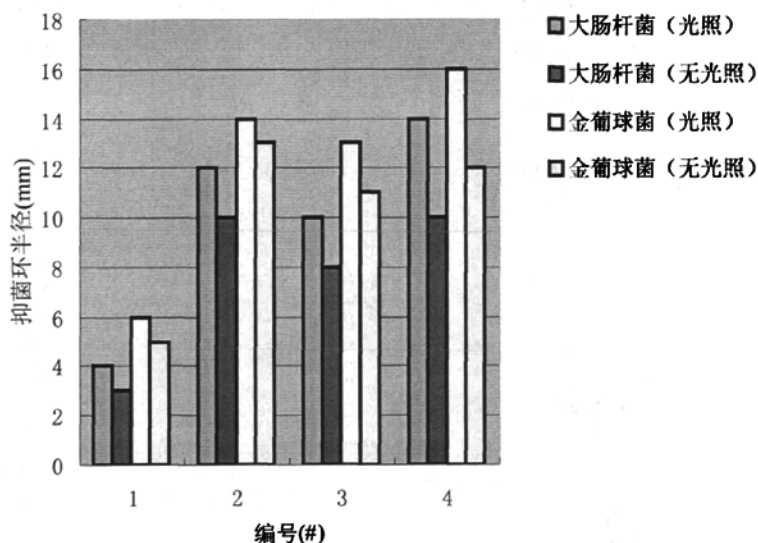
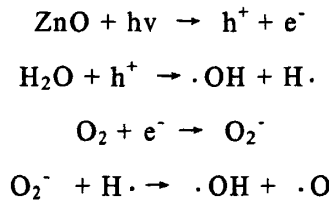


图 5-3 不同条件对抑菌圈半径的影响柱形图

从表 5-3 和图 5-3 可以看出：非纳米氧化锌也有一定的抗菌性；所有纳米氧化锌粉体的抗菌性显著，平均抑菌圈半径接近 12mm；经光照后再用于抗菌试验的样品的抗菌性要比不光照的强；银修饰纳米氧化锌的抗菌性明显要强于同粒径的纳米氧化锌，而且在无光照的条件下，要比其他样品在无光照的条件下的抗菌性强；所有样品对金葡球菌的抗菌性普遍要好于对大肠杆菌的抗菌性。

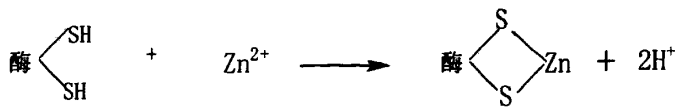
以上结果，反映了纳米氧化锌的抗菌特性，它跟抗菌机理密切相关<sup>[12-14]</sup>。

纳米氧化锌的抗菌机理其一是光催化氧化抗菌机理，即在日光，尤其是紫外光的照射下，ZnO 微粒吸收光能(hv)，将价带(valency band)上的电子激发到导带(conduction band)上，形成高能电子(e<sup>-</sup>)，价带上产生带正电荷的空穴(h<sup>+</sup>)。这些高能电子和空穴可使周围的水和氧气发生光催化反应。其过程如下：



产物羟自由基(·OH)和原子氧(·O)都具有极强的氧化能力，可将各种(包括微生物体内的)有机物氧化，从而达到抑杀细菌的目的。ZnO 颗粒越小，其表面积越大，高能电子和空穴越多，故在同样条件下，纳米颗粒的抗菌效率要比普通粉体高。

其二是金属离子溶出抗菌机理，即锌离子会逐渐地游离出来，当它和细菌细胞相接触时，就会和细菌体内活性蛋白酶相结合使其失去活性从而将细菌杀死：



从非纳米氧化锌也有抗菌性和经光照后再用于抗菌试验的样品的抗菌性要比不光照的强的结果中，可以佐证纳米氧化锌的抗菌机理应该是光催化氧化与金属离子溶出(络)合两种机理共同作用的结果。

从表面积公式：

$$S_w = \frac{K}{\rho_d}$$

(S<sub>w</sub> 表面积, K 常数, ρ 为密度, d 为粒径)



来看, 粒径越小, 表面积越大。随着表面积的增大, 单位面积的正电空穴越多, 光催化机制越强烈; 另一方面, 单位质量的纳米氧化锌可溶出的锌离子也多, 溶出机制也增强。所以宏观上表现为随着粒径的减小, 抗菌性增强的趋势。

所有试样对金色葡萄球菌的抗菌性强, 是因为金色葡萄球菌是属于革兰氏阳性菌, 其 pI 为 2~3, 大肠杆菌是属于革兰氏阴性菌, 其 pI 为 4~5, 故在近中性或弱碱性环境中, 细菌均带负电荷, 且革兰氏阳性菌负电荷性更强些。因为纳米氧化锌表面空穴带正电荷, 所以细菌负电荷性越强, 越易被纳米氧化锌表面空穴所吸附, 也就越易被杀死。

银修饰纳米氧化锌的抗菌性要优于其他的纳米氧化锌, 而且在无光照的条件下, 抗菌性亦比其他样品在无光照的条件下的抗菌性强。可见, 银修饰可弥补纳米氧化锌在无光源条件下抗菌性不足的缺陷, 有更好的实际用途。但它使织物白度下降的缺点有待进一步研究。

### 5.3.2 锌基纳米抗菌整理剂的抗菌性

所测三个型号的纳米整理剂的最小抑菌浓度 (MIC) 见表 5-4。

表 5-4 三种型号的纳米整理剂的 MIC 值

整理剂	纳米氧化锌 (%)	含固量 (%)	MIC(mg/mL)	
			大肠杆菌	金葡萄球菌
ZPU-1	2.5	6.5	1.0	0.8
ZBX-1	2.5	6.5	0.8	1.0
ZGT-1	2.5	6.5	1.0	1.0

可见, 三个整理剂都有良好的抗菌性, 最小抑菌浓度约为 1mg/mL, 说明抗菌性取决于纳米氧化锌的有效含量, 粘结剂等助剂的差异性对抗菌性的影响不明显。

### 5.3.3 抗菌功能织物上锌基纳米颗粒的形貌变化

#### 5.3.3.1 聚氨酯锌基抗菌织物纳米颗粒的形貌与变化

由 ZPU-1 整理得到的聚氨酯锌基抗菌织物纳米颗粒的形貌如图 5-4 所示。

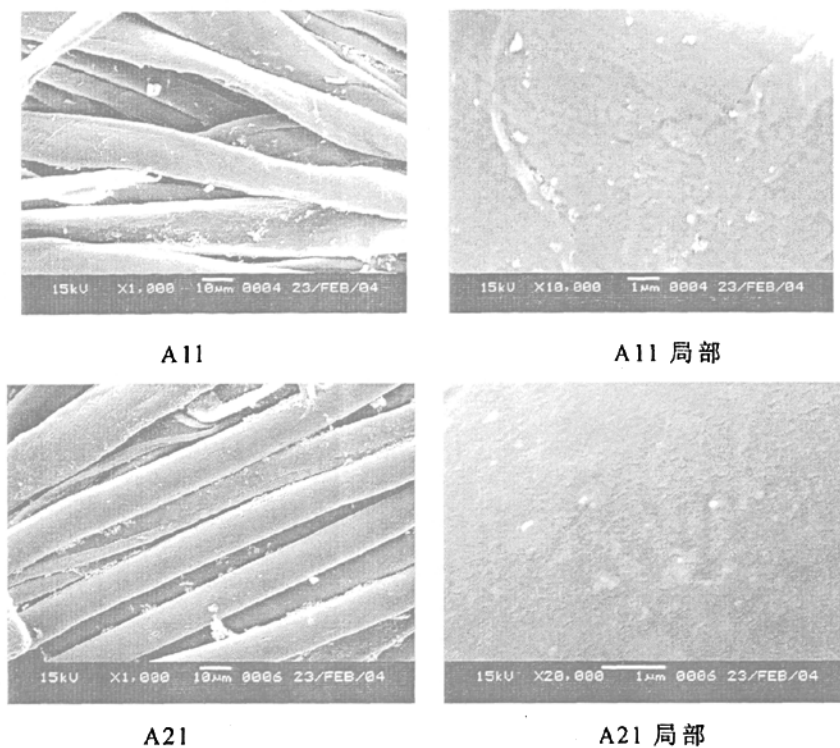


图 5-4 ZPU-1 处理的抗菌织物上的颗粒形貌

由图 5-4 可见, 纯棉或涤棉织物经纳米氧化锌整理剂 ZPU-1 处理后有如下现象: ①多数纤维表面上的纳米氧化锌颗粒保持了纳米尺寸, 约有 30%左右纤维表面上的纳米颗粒出现了明显的聚集现象, 聚集处主要以簇状颗粒为主, 氧化锌粒径在 100~500nm 范围内; ②纳米氧化锌颗粒在织物上呈非均匀化分布: 棉纤维上分布多, 涤纶纤维上分布少; 纤维与纤维之间的缝隙处分布多, 纤维柱面上分布少。显然, 在浸轧工序, 织物在外力挤压作用下, 纳米颗粒易停留在纤维间缝隙处和表面有坑凹结构的棉纤维上; 在烘干阶段, 随着水分的蒸发, 粘结剂的“收缩效应”和细小颗粒在毛细作用下的迁移, 也是分散态颗粒聚集成簇状的可能原因。

呈单分散状态的纳米氧化锌颗粒少, 呈链状和簇状的颗粒多, 这与整理剂中氧化锌多呈链珠状纳米颗粒状态相一致。

另外，整理剂在冲释 10 倍后使用时，整理剂体系的“悬浮作用”遭受破坏，纳米氧化锌颗粒由“悬浮态”部分转变为“沉积态”，也是造成氧化锌颗粒在织物上分布非均匀化和发生聚集的主要原因之一。

### 5.3.3.2 织物上纳米粒子的收缩效应

织物上典型的纳米颗粒聚集状态参见图 5-5。

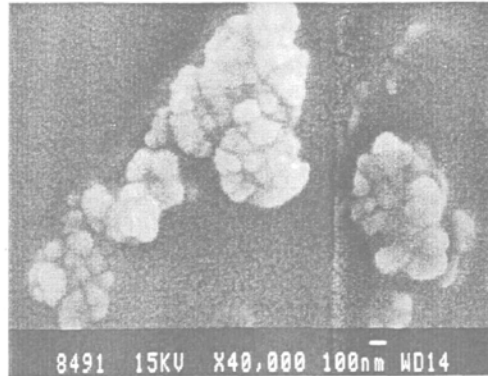


图 5-5 织物上氧化锌的扫描电镜图（放大 4 万倍）

图 5-5 是单分散或簇状状态的纳米整理剂体系（参见第四章图 4-3）处理到织物载体上去后，所拍摄到的典型的纳米颗粒聚集现象。出现聚集的原因主要是在烘干过程中，因粘合剂的粘滞作用加强，由粘合剂和分散剂组成的囊壁不断失水收缩，最终完全脱水干瘪所致，笔者将这种现象叫做囊壁的收缩效应。收缩效应模型如图 5-6 所示：

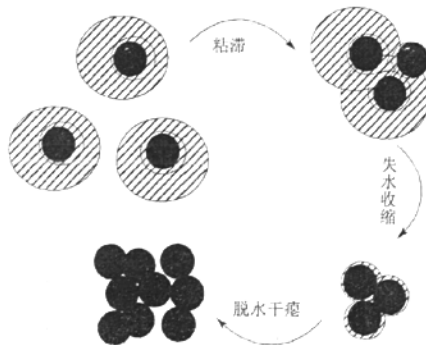


图 5-6 纳米体系在织物载体上的团聚收缩效应模型

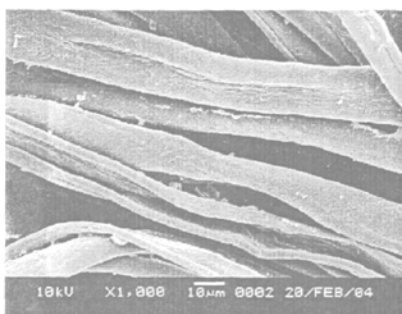
虽然烘干过程中泳移（毛细效应）也会造成纳米粒子的堆积，但

不是主要原因。

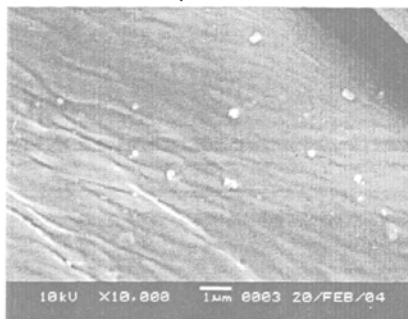
所以，尽可能的使整理剂中微囊式纳米颗粒彼此远离是避免纳米颗粒过度堆积的必要措施。

### 5.3.3.3 聚丙烯酸酯及硅酮锌基抗菌织物上的纳米颗粒的形貌变化

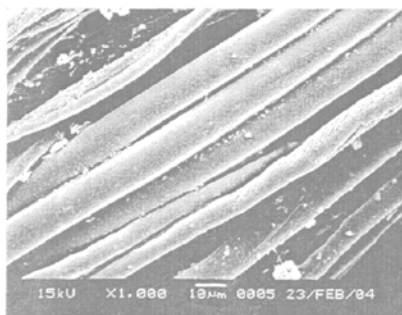
ZBX-1 及 ZGT-1 处理的纯棉和涤棉抗菌织物上的纳米氧化锌颗粒的电镜形貌如图 5-7 所示：



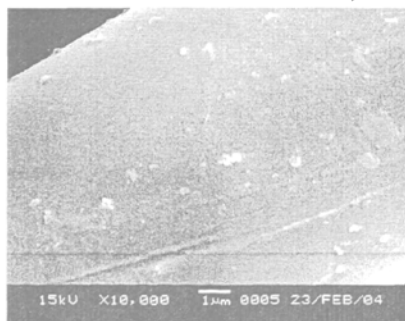
B11



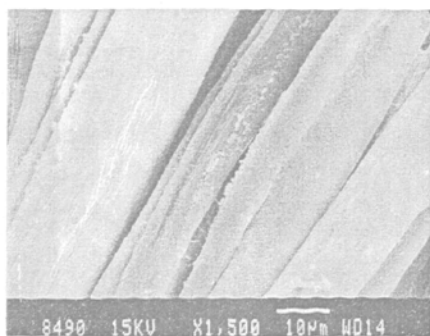
B11 局部



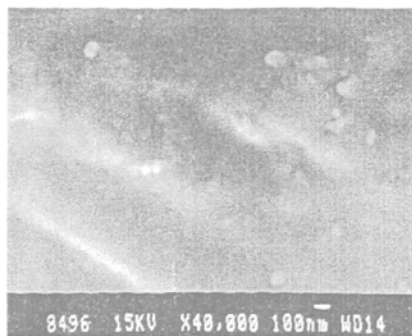
B21



B21 局部



C11



C11 局部

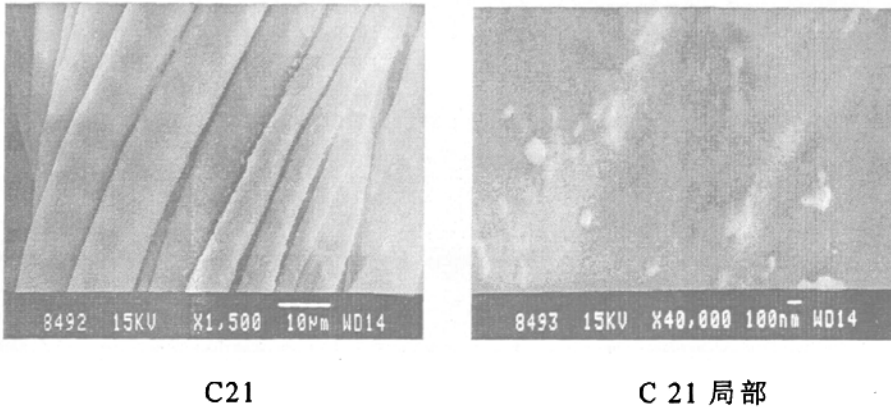


图 5-7 ZBX-1 及 ZGT-1 处理的抗菌织物上的颗粒形貌

由图 5-7 可知，与 ZPU-1 相比，ZBX-1 及 ZGT-1 处理的抗菌织物上的纳米氧化锌颗粒的微观相貌及分布规律没有明显的变化，说明粘结剂的影响不大。

### 5.3.4 锌基纳米抗菌功能织物的抗菌性

#### 5.3.4.1 抗菌功能织物的抑菌圈实验结果

抑菌圈实验所得抑菌圈如图 5-8 所示：

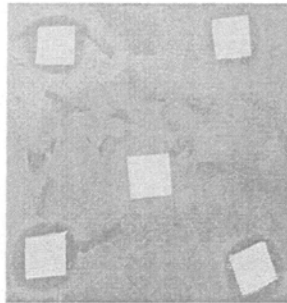


图 5-8 A11 试样的抑菌圈

由图 5-8 可见，纳米氧化锌抗菌织物产生了抑菌圈，而中间的空白样则没有。

所测四种抗菌织物的抑菌圈半径柱形图如图 5-9 所示。

一般认为，抑菌圈半径大于 4mm 则认为有抗菌性。图 5-9 表明，ZPU-1、ZBX-1、ZGT-1 三种整理剂处理的抗菌织物抑菌圈半径超过 4mm，说明具有良好的抗菌性能，并且三者抗菌性能相当，这与整理剂抗菌性的结果相一致；银修饰纳米氧化锌硅酮基整理剂处理的

抗菌织物的抑菌圈半径超过 6mm，明显优于纳米氧化锌整理织物，光照可使抗菌性增强，这两点也与前面所得结果一致。由于有效成分减少，所以抗菌织物的平均抑菌圈半径（8mm）仅是抗菌整理剂（12mm）的 66%左右。

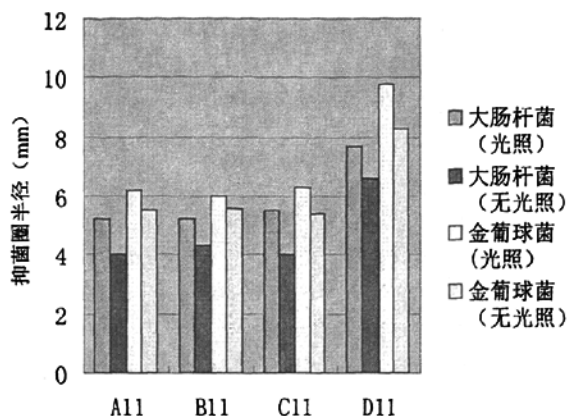


图 5-9 四种纳米抗菌织物的抑菌圈半径柱形图

### 5.3.4.2 各种抗菌功能织物的菌落法实验结果

所测四种抗菌织物的菌落法实验结果如表 5-5 所示。

表 5-5 不同纳米抗菌织物的抗菌率

培养时间 (h)	A 11 (%)	B 11 (%)	C 11 (%)	D 11 (%)	空白 (%)
2	64.3	56.2	65.1	76.1	0
4	85.0	64.0	78.4	91.2	0
6	93.5	83.5	89.0	98.0	0
12	97.9	96.5	97.7	99.91	0
24	99.91	99.50	99.93	100	0
48	99.97	99.94	99.96	100	0

由表 5-5 可以看出，四种纳米氧化锌抗菌织物 24h 接触抗菌率都可达到 99%以上，而银修饰纳米氧化锌抗菌织物 12h 接触抗菌率即达 99%。四种抗菌织物的抗菌速率也有一定差异：D11>A11>C11>B11，前三种抗菌织物 4h 接触平均抗菌率为 75.6%时，D11 4h 接触平均抗菌率已超过 90%。这说明银修饰纳米氧化锌抗菌织物不仅

有较强的抗菌能力，而且杀菌速率也比纳米氧化锌抗菌织物快近一倍。但值得指出的是，纳米氧化锌，包括银修饰纳米氧化锌及其整理织物的抗菌速率跟传统的消毒剂相比差距很大，故称为“抑菌”或“抗菌”比称为“杀菌”更为妥切。

三种纳米氧化锌抗菌织物间的差异性则不太大，说明纳米氧化锌在不同的高分子膜中的缓释速率差异不大。

#### 5.4 小结

本实验首次利用 TEM 技术分别表征了三种不同组成的抗菌织物上纳米氧化锌的形貌变化，较详细地分析了织物上纳米氧化锌分布不均及发生聚集颗粒增大的主要原因，提出了收缩效应及发生历程；并从定性和定量两个角度研究了锌基纳米粉体、锌基纳米整理剂及抗菌织物的基本抗菌性能。主要结论如下：

(1) 非纳米氧化锌也有抗菌性，随着纳米氧化锌粒径的减小，抗菌性有增强的趋势。平均粒径为 50~60nm 的氧化锌粉体的平均抑菌圈半径 12mm 左右；光照可增强纳米氧化锌的抗菌性；银修饰纳米氧化锌的抗菌性明显要强于同粒径的纳米氧化锌；纳米氧化锌的抗菌机理应该是光催化氧化与金属离子溶出络合两种机理共同作用的结果；

(2) 银修饰纳米氧化锌的抗菌性明显优于纳米氧化锌，银修饰技术不仅可弥补纳米氧化锌在无光源条件下抗菌性不足的缺陷，而且有更高的应用价值；但它使织物白度下降的缺陷有待进一步研究；

(3) 纯棉或涤棉织物经纳米氧化锌整理剂处理后多数纤维表面上的纳米氧化锌颗粒保持了纳米尺寸，约有 30%左右纤维表面上的纳米颗粒出现了明显的聚集现象，聚集处主要以簇状颗粒为主，氧化锌粒径在 100~500nm 范围内；纳米氧化锌颗粒在织物上呈非均匀化分布，纳米颗粒易停留在纤维间缝隙处和表面有坑凹结构的棉纤维上；

(4) 在烘干阶段粘结剂的“收缩效应”，以及在整理阶段整理剂的稀释造成体系平衡的破坏是分散态颗粒在织物上聚集成簇状的

主要原因，而细微颗粒在毛细作用下的泳移可能不是主要原因；

(5) ZPU-1、ZBX-1、ZGT-1 三种整理剂的 MIC 值为 1mg/mL 左右，三种整理剂处理的抗菌棉织物抑菌圈半径超过 4mm，银修饰纳米氧化锌整理剂处理的抗菌织物的抑菌圈半径超过 6mm，光照可使抗菌性增强，抗菌效果显著，这与所对应的纳米粉体所得变化趋势一致；

(6) 三种纳米氧化锌抗菌纯棉织物 24h 接触抗菌率都可达到 99%，而银修饰纳米氧化锌抗菌织物 12h 接触抗菌率即可达 99%；银修饰纳米氧化锌抗菌织物不仅有较强的抗菌能力，而且杀菌速率也比纳米氧化锌抗菌织物快一倍；但纳米氧化锌，包括银修饰纳米氧化锌及其整理织物的抗菌速率跟传统的消毒剂相比差距很大，故称为“抑菌”或“抗菌”比称为“杀菌”更为妥切。

三种纳米氧化锌抗菌织物间抗菌率的微小差异性可能跟纳米氧化锌在不同的高分子膜中的缓释速率的微小差异性有关。

## 参考文献：

- [1] 王秀玲译,唐志翔校.用氧化锌涂层织物得到的抗菌、脱臭和紫外线吸收材料[J].印染译丛,1995(6): 47.
- [2] 谢孔良.功能性纺织品新型后整理技术研究动向[J].纺织导报,2003(6): 122-124.
- [3] 宋建芳,孟家光.纳米材料开发的功能性纺织品[J].技术创新.2004(2): 18-20.
- [4] 莫百春.纳米材料在功能纺织品上的应用[J].中国纤检.2003(5): 25-27.
- [5] 李群,陈水林,李艳春等.纳米氧化锌整理剂的研制[J].印染.2003,29(8): 1-4.
- [6] 李群,陈水林,姜万超.纳米氧化锌的制备与纳米功能纺织品的



- 开发[J].染整技术.2003,25(4): 5-8.
- [7] 李群,李艳春,陈水林.纳米氧化锌织物整理剂的制备与整理效应的研究[J].印染助剂.2004,21(1): 23-25.
- [8] 王永华,杨傅.浅谈纳米材料的抗菌实验方法[J].材料开发与应用.2001,16(1): 30-32.
- [9] 消毒与灭菌效果的评价方法与标准[S].GB/15981-1995.
- [10] 食品卫生微生物学检验,染色法、培养基和试剂[S].GB/4784.4.3
- [11] 葛平,潘云华.1998年美国 NCCLS 抗生素最小抑菌浓度(MIC)测定法规介绍 [J].上海医学检验杂志.1998,13(3): 184-187.
- [12] Mohamed A.,Gary K.,Ralph M .Effects of common inorganic on rate of photo calyticoxi-tationoforanic carbonover illuminated  $TiO_2$  [J]. J Phs. Chem.,1990,94:6820.
- [13] Ireland J C,Valinieds J.Rapid measurement of aqueous hydroxyl concentrations in steadystate OH flx systems [J]. Chemosphere, 1992, 25(3):383-389.
- [14] Matsunaga T., Tomda R.Photo electrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor Powers[J].FEBS Microbial Lett, 1985, 29: 211-216.

## 第六章 锌基纳米抗菌织物的物理性能与耐久性研究

### 6.1 前言

在第四章中, 已通过 TEM 技术描述了纳米抗菌整理剂中纳米氧化锌在微观上为囊式结构, 处理到织物上后, 纳米微粒表面会形成一层高分子膜。在实际使用过程中, 织物会与皮肤汗液或各种洗涤液接触, 纳米微粒会透过这层薄膜进入这些介质。显然, 氧化锌微粒的溶出速率决定了纳米抗菌的耐久性。

抗菌织物的耐久性主要是指耐洗涤性能和耐溶剂性能。考虑到在实际应用中, 除使用的洗涤剂各种各样外, 接触皮肤汗液的差异性也影响抗菌织物的耐久性。考察抗菌织物的耐久性即可直接测定织物上或洗液(俗称脚水)中抗菌剂的含量, 也可测定抗菌织物的抗菌性变化; 利用电子显微镜也可直观地观察织物上抗菌剂的分布变化, 可作为定量描述耐久性的辅助手段。

常用的洗涤剂有肥皂、洗衣粉、纯碱等; 皮肤汗液一般分为酸性、碱性和中性等几种类型, 主要成份为无机盐和低分子有机物等, 研究中可用人工汗液来模拟真实汗液。

织物的洗涤方法目前尚不统一<sup>[1]</sup>。第三军医大学预防医学系流行病学教研室宋建勇将织物 1 份加 0.1% 中性洗衣粉溶液 1000 份, 于家用洗衣机内以弱挡洗涤 2min 后, 用自来水漂洗至无泡沫为一次<sup>[2]</sup>。武汉市疾病预防控制中心郑华英参照日本 JISL217-103 标准法<sup>[3]</sup>, 采用水洗色牢度仪进行洗涤, 浴比 1:30, 中性洗涤剂 2g/L, 在温度 40℃ 条件下洗涤 5min, 然后在常温下每次 2min, 清水洗 2 回作为一个循环<sup>[4]</sup>。国际标准化组织纺织品技术委员会第 2 分委员会—纺织品洗涤、整理和防水试验(ISO/TC38/SC 2), 负责制订有关纺织品及其制品洗涤、整理和防水试验方法标准, 我国已全部等效采用并制订成相应的国家标准或行业标准。其中, 在 GB/T 8629-1988/2001《纺织

品-试验时采用的家庭洗涤及干燥程序》就是参照该组织的 ISO3759 标准制定的纺织品耐洗涤试验方法<sup>[5]</sup>。东华大学纺织学院何秀玲就参照 GB/T 8629-1988, 采用全自动洗衣机, 中性洗涤剂 2g/L, 浴比 1:30, 在 40℃ 条件下洗涤 20min 作为 1 个循环<sup>[6]</sup>。实际上, 笔者认为家纺产品应考虑家庭目前实际洗涤情况的多样性才有实际意义。

测定织物上或脚水中抗菌剂纳米氧化锌的含量, 可利用化学法或仪器法测定锌离子的含量。由于脚水中锌含量在 mg/L 量级, 所以需使用仪器法。

1992 年, 国际生态研究与测试协会(International Association for Research and Testing)针对生态纺织品正式发布了 Oko-Tex 标准 100/200<sup>[7]</sup>; 1997 年, 中国纺织总会在 Oko-Tex-标准 100/200 的基础上组织编写了标准《纺织品重金属离子的实验方法—原子分光光度法》。火焰原子吸收法是将试液雾化喷入空气-乙炔或氧化亚氮-乙炔的火焰中转变为原子蒸汽, 吸收一定谱线的光能(每种元素都有自己特征谱线), 吸收后的光能转变为一种随元素浓度变化而变化的电信号, 通过微处理机显示和打印出来的一种光谱仪器分析法。有精确度高、检出限(指检出最低浓度)低(检出限达  $10^{-7}$ g)、重现性好、简便、快速等优点<sup>[8-9]</sup>。

本研究拟利用火焰原子吸收分光光度法(AAS)研究纳米氧化锌抗菌织物在不同介质中锌的溶出规律, 同时通过抗菌测试实验, 并借助 SEM 技术作为辅助手段, 从整体上分析和比较该抗菌织物的耐久性。

## 6.2 实验部分

### 6.2.1 药品与仪器

#### (1) 抗菌性试验药品及仪器

同 5.2.1。

#### (2) 耐洗性试验药品及材料仪器

① 药品: 氯化钠、氢氧化钠、乳酸、碳酸氢钠、碳酸钾, 为分析纯; 磷酸氢二钠、尿素、L-赖氨酸盐酸盐, 为工业级; 纯碱,

食品级；汰渍牌洗衣粉、雕牌皂粉为市售商品；盐酸(1:1)、去离子水；

②纳米氧化锌整理布样(自制): A11、A21、B11、B21、C11、C21, 空白布样；银修饰纳米氧化锌整理布样(自制): D11(纯棉)；

③仪器：原子吸收分光光度仪(日本岛津 SHIMADZU, AA-680), JSM-840 扫描电镜(JEOL, 日本), XQBM30-22 小神童全自动家庭洗衣机(青岛海尔), JJ-4 六联电动搅拌器(江苏国华仪器厂)。

### (3)物理性能测试仪器

LFY 撕破强力测试仪 (山东省纺织科学研究所), SC-80C 全自动色差计(北京康光仪器有限公司), LFY-215 织物毛细效应仪(山东省纺织科学研究所), EL-400 立式气动小轧车(上海朗高纺织设备有限公司), TG-328 电光分析天平(上海新航仪器厂)。

## 6.2.2 锌基纳米抗菌织物的物理性能与变化

### 6.2.2.1 强力测试

取三块尺寸均为  $5 \times 30\text{cm}$  的布样, 用撕破强力测试仪测其撕破强力, 取平均值。

### 6.2.2.2 毛细效应测试

取尺寸均为  $2.5 \times 2.5\text{cm}$  四块平行试样, 用织物毛细效应仪测其毛效, 测试时间  $30\text{min}$ , 取平均值。

### 6.2.2.3 白度的测试

取尺寸  $10 \times 30\text{cm}$  的三块布样, 用全自动色差计测定布样白度, 取平均值。

## 6.2.3 锌基纳米抗菌织物的耐久性研究

### 6.2.3.1 锌基纳米抗菌织物耐久性样品的制备与 SEM 表征

#### 6.2.3.1.1 锌基纳米抗菌织物耐久性样品的制备

洗涤剂: 10g 纯碱, 10g 雕牌皂粉, 10L 自来水;

洗涤方法: 将未洗涤过的原始样品使用全自动家庭洗衣机自动

洗涤, 每洗涤 5min, 连续甩干、漂洗 3 次为一次标准洗。洗涤 20 次后, 100℃烘干 30min, 作为待测样品。原始样品与待测样品代号参见表 6-1:

表 6-1 原始样品与待测样品代号

整理剂	ZPU-1		ZBX-1		ZGT-1	
织物种类	纯棉	涤棉	纯棉	涤棉	纯棉	涤棉
原始样品	A11	A21	B11	B21	C11	C21
待测样品	A111	A211	B111	B211	C111	C211

#### 6.2.3.1.2 锌基纳米抗菌织物耐久性样品的 SEM 表征

将 6.2.3.1.1 所做样品作喷金处理后, 用扫描电镜(SEM)观察洗涤后样品表面纳米氧化锌的形貌、粒径、分布的变化情况, 并拍照, 与洗涤前原始样品(图 5-2、图 5-5)作比较。

#### 6.2.3.2 锌基纳米抗菌织物耐久性样品的抗菌性变化

##### 6.2.3.2.1 抗菌性的定性测试—晕圈法

操作步骤与评价方法同 5.2.2.1。

##### 6.2.3.2.2 抗菌性的定量测试—菌落法

操作步骤与评价方法同 5.2.5.2。

#### 6.2.3.3 锌基纳米抗菌织物在不同介质中锌的溶出性研究

##### 6.2.3.3.1 不同布样上锌总量的测试

①布样的消化准备: 取 5 个浸泡在稀硝酸中的石英坩埚, 用自来水冲洗干净后再用蒸馏水淋洗并浸泡 1min, 然后在电炉上烘干待用;

②灰化: 准确称取布样的质量后, 将其放在电炉上干烧, 炭化后放入 650℃马弗炉中灰化 2h;

③溶解灰分: 向坩埚中加入 5mL 盐酸(1:1)溶解灰分, 有不溶物的置于电热板上继续加热至溶解, 得澄清溶液;

④原子吸收光谱分析: 将澄清溶液用蒸馏水定容至 50mL, 再从中取 0.5mL 于 100mL 容量瓶中定容后, 于原子吸收光谱仪上测定锌的含量。

### 6.2.3.3.2 不同介质中锌的溶出性研究<sup>[10-11]</sup>

#### (1)酸性人工汗液的配置

称取 8.0g 氯化钠、尿素 1.0g、乳酸 2.0g 溶于 1.0L 去离子水中(pH  $\approx$  3)而成。

#### (2)碱性人工汗液

称取 L-赖氨酸盐酸盐 0.50g、氯化钠 5.0g、磷酸氢二钠 2.5g, 溶解于 1.0L 去离子水中, 再用 0.10mol/L 氢氧化钠溶液调 pH 至 8 即可。

#### (3)无机盐人工汗液

称取碳酸氢钠 4.2g、氯化钠 0.5g、碳酸钾 0.2g, 溶解于 1L 去离子水中, pH  $\approx$  8。

#### (4)锌溶出量测试

在室温条件下, 将已准确称重的待测样品(A11、A21、B11、B21、C11、C21)分别置于 400mL 染杯中, 浴比 1:50, 分别在下列七种洗涤液: ①自来水(pH  $\approx$  7); ②洗衣粉溶液(市售商品, 主成份为烷基磺酸钠, 3g/L, 60 $^{\circ}$ C 溶解, pH  $\approx$  9); ③皂粉溶液(主成份为脂肪酸钠, 5g/L, 70 $^{\circ}$ C 溶解, pH  $\approx$  10); ④酸性人工汗液; ⑤碱性人工汗液; ⑥无机盐人工汗液中, 使用六联搅拌器, 定速 200r/min, 各洗涤 15min、30min、45min、60min, 然后将洗涤脚水定容至 500mL 待测; 平行试验 5 份, 取平均值。将该洗涤方法命名为“一浴连续洗涤法”。

#### (5)原子吸收光谱分析

取已定容脚水样品, 使用岛津 AA-680 原子吸收分光光度仪进行锌含量分析;

实验条件: 锌空心阴极灯, 灯电流为 7mA, 分析线波长为 213.86nm; 空气-乙炔焰, 燃烧器狭缝长为 100mm。

#### (6)数据处理

设定, 锌的溶出量  $m$  (亦即脚水中的锌量) 与洗涤时间  $t$  具有线性函数关系, 则纳米抗菌织物中锌的溶出速率曲线可由下式表示:

$$m = Bt + A$$

其中,  $B$  值为直线斜率,  $B$  值越大, 锌的溶出速率越大, 纳米抗

菌织物的耐洗性越差；A 值为直线截距，A 值越大，锌的溶出性也越大。

采用 Origin 6.0 软件程序处理实验数据(Origin 6.0 软件程序操作如下：将实验数据列成表格输入后，点击 Origin 6.0 工具栏中的 analysis 下的 fit linear，程序会自动给出该直线的斜率 B 和截距 A 值，以及线性相关系数 R 值)。将 B 值和 A 值带入便可确立线性方程；并且可从得到的线性相关性系数 R 的大小，来验证线性相关性的强弱。

为了能用锌的溶出速率曲线来比较和分析纳米抗菌织物的耐洗性优劣，分别作脚水中锌量 m 和洗涤时间 t 的关系图。特定义， $t_{1/2}$  为纳米抗菌织物中锌的半减量时间，则  $t_{1/2}$  与锌的溶出速率成反比，也即与耐久性或耐洗性成正比。

### 6.3 结果与讨论

#### 6.3.1 锌基纳米抗菌织物的物理性能变化

##### 6.3.1.1 撕破强力的变化

各试样的撕破强力变化参见表 6-2。

由表 6-2 中可以看出，织物在经过纳米功能整理之后，撕破强力都有不同程度的提高。设，

$$\Delta F(\%) = \frac{a - b}{b}$$

其中，

$\Delta F$ —撕破强力平均增幅

a—整理样强力(T+W)

b—空白样强力(T+W)

则，平均增幅顺序为  $(C11)_3 > A11 > B11$ ，即硅酮类增幅最高，聚氨酯类次之，丙烯酸酯类最低。这与三个高分子树脂在棉织物成膜后对纤维的作用及膜本身的特性有关；另一方面，纳米氧化锌整理棉织物  $(C11)_3$ 、 $(C11)_2$  撕破强力平均增幅分别为 37.6%和 35.9%，而非纳米氧化锌整理棉织物  $(C11)_1$  强力仅提高 28.8%，说明纳米粒子不

会影响织物的强力。

表 6-2 各试样的的撕破强力变化

试样	经向(N)	纬向(N)	T+W(N)	ΔF (%)
空白样	118.4	117.8	236.2	—
A11	150.0	163.7	313.7	32.8
B11	115.3	133.8	249.1	5.46
(C11) <sub>1</sub>	150.8	153.5	304.3	28.8
(C11) <sub>2</sub>	152.1	168.9	321.0	35.9
(C11) <sub>3</sub>	166.9	158.0	324.9	37.6

说明：(C11)<sub>1</sub> 为非纳米级氧化锌(>1μm)整理剂整理的 C11 样品，(C11)<sub>2</sub> 为 20~30nm 纳米氧化锌整理剂整理的 C11 样品，(C11)<sub>3</sub> 为 50~60nm 纳米氧化锌整理剂整理的 C11 样品。

### 6.3.1.2 毛效测试结果

各试样的毛效变化参见表 6-3。

表 6-3 各试样的毛效变化

试样	毛效值(cm)	下降率(%)
纯棉(空白)	8.0	—
涤棉(空白)	7.5	—
A11	7.8	2.5
A21	7.0	6.7
B11	7.2	10.0
B21	6.8	9.3
C11	7.0	12.5
C21	6.5	13.3

可见，各整理试样的毛细效应较空白样有所下降。因为丙烯酸酯含有较多的亲水基团，所以丙烯酸酯系列整理织物吸水性下降较少；然而，硅酮树脂的非极性基团排列在织物表面产生一定的疏水性，故硅酮系列整理织物的毛效下降最大。



### 6.3.1.3 白度测试结果

各试样的白度变化测试结果参见表 6-4。表中白度变化率由下列公式计算：

$$\Delta\theta\% = \frac{\theta_0 - \theta}{\theta_0} \times 100$$

$\Delta\theta$ —白度变化， $\theta_0$ —空白样白度， $\theta$ —整理样白度

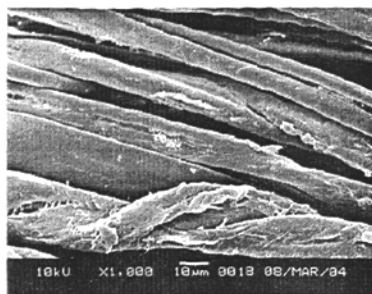
表 6-4 各试样的白度变化

试样	白度值	变化率(%)
纯棉(空白)	79.5	—
涤棉(空白)	83.0	—
A11	86.6	8.9
A21	87.4	5.3
B11	86.4	8.7
B11	90.6	9.2
C11	83.7	5.3
C11	87.8	5.8
D11	73.5	-7.5

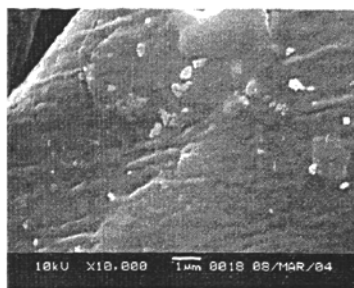
由表 6-4 可见，前六种纳米氧化锌抗菌布样的白度都提高 5% 以上，而银修饰纳米氧化锌抗菌布样的白度却下降了 5% 以上，这是由于纳米氧化锌本身是白色，起到了白色颜料的增白作用，而银修饰纳米氧化锌为浅褐色，使白度下降亦是必然；另一方面，树脂成份的不同也影响白度变化，如有机硅因含氨基有泛黄趋势，故白度增加幅度比聚氨酯等较小。

### 6.3.2 锌基抗菌织物耐久性样品的 SEM 表征

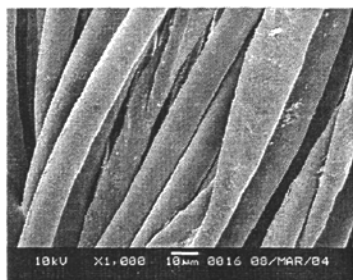
洗涤 20 次后待测样品的 SEM 照片形貌如图 6-1 所示：



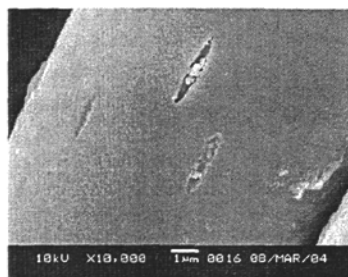
(a)A111 全貌



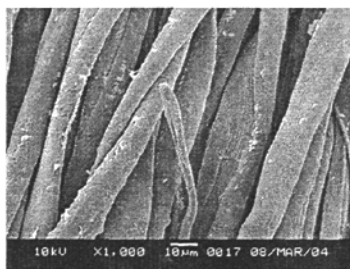
(b) A111 局部



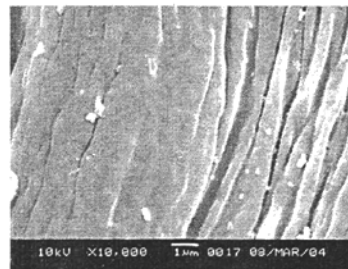
(c)A 211 全貌



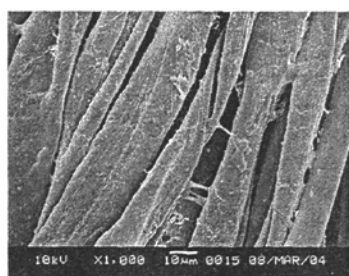
(d) A211 局部



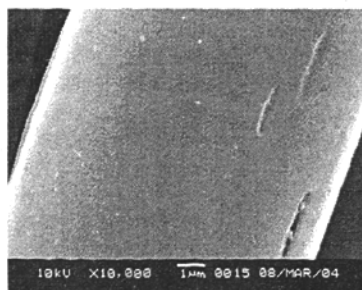
(e) B111 全貌



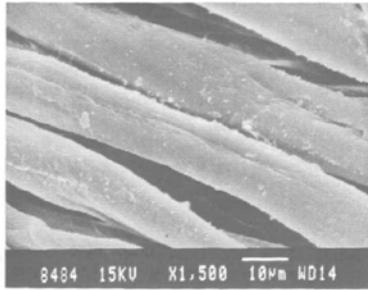
(f)B111 局部



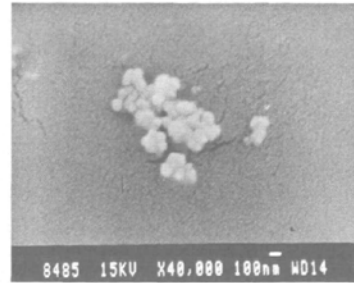
(g)B211 全貌



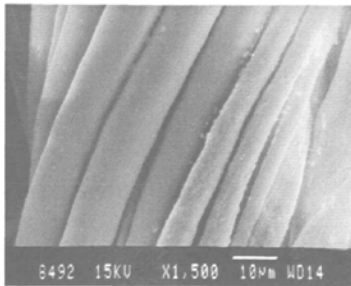
(h)B211 局部



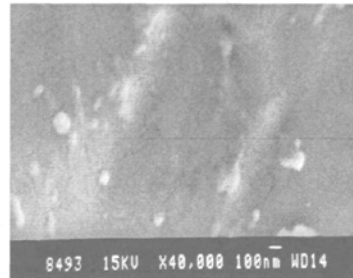
(i) C111 全貌



(j) C111 局部



(k) C211 整体



(l) C211 局部

图 6-1 六种洗涤 20 次后抗菌织物的 SEM 照片

由图 6-1 可见，与洗涤前的抗菌织物(图 5-2、图 5-5)相比，氧化锌颗粒在织物纤维上的分布规律没发生明显变化。即纳米颗粒、亚纳米颗粒共存(b、l)，局部因整理剂在后处理工艺过程中未分散开而造成过度聚集(j)；氧化锌颗粒在棉纤维上分布多(f)，涤纶纤维上分布少(c)；纤维与纤维之间的缝隙处(a、k)或涤纶纤维上的凹槽内(d、h)分布多，纤维柱面上分布少(h、k)，非均匀化分布状况没有明显变化；织物纤维上的颗粒分布密度也没有明显变化，这说明 20 次(约 300min)洗涤过程不会造成织物纤维上的纳米颗粒大量一个一个地整体剥落下来，由于高分子膜依稀可见(a、g)，20 次洗涤过程对高分子膜的剥离程度不大，氧化锌的损失渠道可能主要是通过微囊的缓释通道进行；这也证明纳米粉体可通过合适的后整理工艺来达到制造有良好耐久性的纳米功能织物，这可作为纳米材料的尺寸效应在纺织品后整理中的具体体现和证据。

### 6.3.3 锌基抗菌织物耐久性样品的抗菌性变化

6.3.3.1 晕圈法实验结果

所测四个样品的结果参见表 6-5。

表 6-5 洗涤 20 次后抗菌织物的抑菌圈半径

试样	对大肠杆菌的抑		对金葡球菌的抑	
	菌圈半径(mm)		菌圈半径(mm)	
	无光照	光照	无光照	光照
A111	4.3	4.6	4.5	5.6
B111	4.4	5.1	4.4	5.6
C111	4.0	4.2	4.3	5.1
D111	6.3	7.1	6.7	7.4

表 6-5 的结果说明，20 次洗涤后，A、B、C、D 四个系列的样品仍有良好的抑菌效果，D 系较好，C 系较差，A、B 两系效果相当。

表 6-5 数据对应的柱形图如图 6-2 所示：

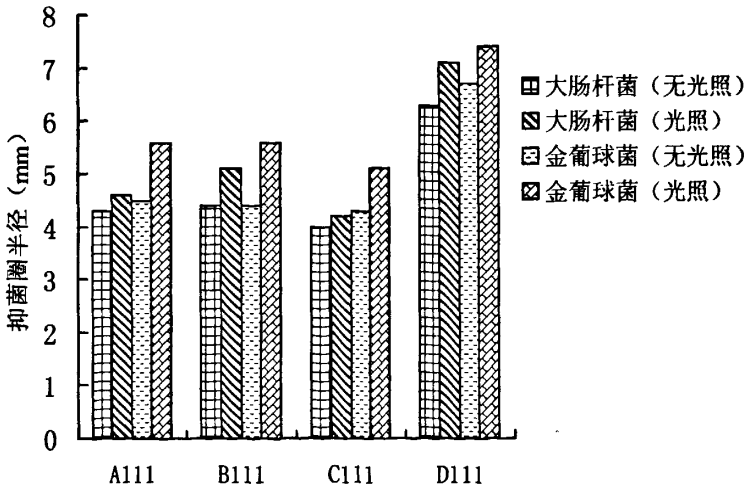


图 6-2 不同条件对抑菌圈半径的影响柱形图

图 6-2 结果说明，纳米氧化锌抗菌织物和银修饰纳米氧化锌抗菌织物洗涤前(图 5-6)后的抗菌性规律没有发生明显变化，仍然是后者强于前者，光照条件有助于提高抑菌效果。但由于织物在洗涤后抗

菌剂含量下降，抑菌圈半径减小，抗菌效果下降。

抑菌性大小  $\psi$  与抑菌圈半径  $\phi$  成正比，故可定性地认为抑菌圈半径的变化等价于抑菌性大小的变化。

设， $\Delta \psi$  为抑菌性下降率，则抑菌性平均下降率为：

$$\Delta \psi = \frac{\Sigma \phi_0 - \Sigma \phi}{\Sigma \phi_0} \times 100\%$$

其中， $\Sigma \phi_0$ —洗涤前各样品抑菌圈半径之和， $\Sigma \phi$ —洗涤后各样品抑菌圈半径之和。

本试验中，A、B、C、D 四个系列样品洗涤 20 次后，

$$\begin{aligned} \Delta \psi &= \frac{\Sigma \phi_0 - \Sigma \phi}{\Sigma \phi_0} \times 100\% \\ &= \frac{(20.9 + 21.1 + 21.2 + 32.4) - (19.0 + 19.5 + 17.5 + 17.6 + 27.5)}{20.9 + 21.1 + 21.2 + 32.4} \times 100\% = 23.0\% \end{aligned}$$

即，抑菌圈半径平均下降了 23.0%。由于一般认为抑菌圈法是定性方法，所以  $\Delta \psi$  值虽然可方便地用于比较，但这里仅可大体上认为这些洗涤后的样品的抑菌性平均下降了 23.0%左右。

### 6.3.3.2 菌落法试验结果

定量抑菌性实验结果参见表 6-6：

表 6-6 纳米抗菌织物洗涤前后的抗菌率

培养 时间	抗 菌 率 (%)											
	A 11	A 111	$\Delta A\%$	B11	B111	$\Delta B\%$	C11	C111	$\Delta C\%$	D11	D111	$\Delta D\%$
2h	64.3	45.2	29.7	57.2	39.2	31.5	65.1	41.7	35.9	76.1	50.8	25.3
4h	85.0	62.0	27.1	66.0	47.7	27.7	78.4	53.5	31.8	91.2	68.2	25.2
6h	93.5	75.5	19.3	83.5	65.4	22.2	89.0	67.4	24.3	98.0	76.5	21.9
12h	97.9	81.8	16.4	96.5	80.9	16.2	97.7	77.3	20.9	99.91	84.0	15.9
24h	99.91	85.6	14.3	99.50	84.0	15.6	99.93	80.5	19.4	100	90.5	9.5
48h	99.97	91.3	8.7	99.94	90.3	9.6	99.96	89.4	10.6	100	95.1	4.9
$\Delta \psi \%$	19.3			20.5			23.8			13.3		

△A—A 系纳米织物抑菌率下降；△B—B 系纳米织物抑菌率下降；△C—C 系纳米织物抑菌率下降；△D—D 系纳米织物抑菌率下降；△Ψ—抑菌率平均下降值。

由表 6-8 结果可以看出，虽然洗涤后的四个系列样品的抑菌率平均下降值有差异性：△Ψ<sub>C</sub>>△Ψ<sub>B</sub>>△Ψ<sub>A</sub>>△Ψ<sub>D</sub>，尤其是 D 系纳米织物样品差异性更大些，但其抑菌率平均下降值：

$$\Delta\Psi\% = \frac{\sum_{i=1}^4 \Delta\Psi_i}{N} = \frac{19.3+20.5+23.8+13.3}{4} = 19.2$$

可见，此值与抑菌圈定性试验结果—抑菌圈半径平均下降率 23% 还是比较接近，说明定性与定量测试结果有相互参考性。

更确切地说，抗菌强度(指抗菌性的强弱)与织物同细菌的接触时间有密切关系：接触时间为 4h 时，A、B、C 三个系列样品的抑菌率平均下降值约为 30%，D 系列样品的抑菌率平均下降值约为 25%；当接触时间为 24h 时，A、B、C 三个系列样品的抑菌率平均下降值约为 15%，D 系列样品的抑菌率平均下降值却不到 10%。

为了进一步比较和讨论这种差异性，作四个系列样品的抑菌率变化曲线如下：

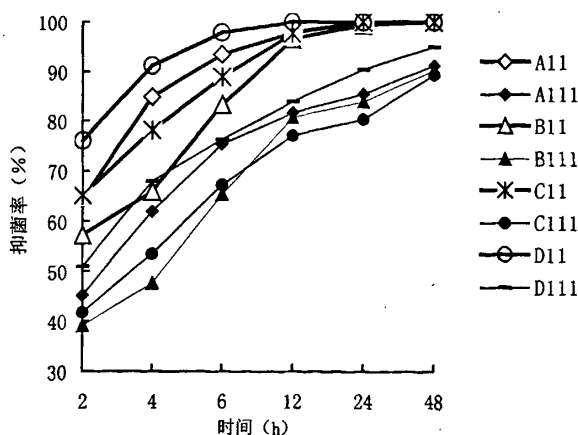


图 6-3 各系纳米抗菌织物抑菌率变化曲线

从图 6-3 可以看出,洗涤前的四个系列样品的抑菌率变化曲线(粗线)都在洗涤后四个样品的曲线(细线)上方，且起点高，平

衡点也高,说明抑菌速率和抑菌强度都高于洗涤后的样品。另一方面,D系纳米织物样品在洗涤前后两组抑菌率变化曲线中起点最高,平衡点也最高,说明通过银修饰技术来提高纳米氧化锌的抗菌性效果显著。

由于洗涤后的样品的抑菌速率下降,除D系纳米织物样品24h抑菌率可达90%以外,A、B、C三个系列纳米织物的24h平均抑菌率不足85%,48h平均抑菌率方接近90%。而常见的消毒剂(如次氯酸钠、二氧化氯、双氧水等)达90%杀菌率所需接触时间仅在1min之内,从这个意义上讲,纳米氧化锌或银修饰纳米氧化锌抗菌织物抑菌速率是很低的,称为“抑菌织物”或“抗菌织物”是合适的。这个结论对认识和指导纳米抗菌织物或抑菌织物的用途具有现实意义。

#### 6.3.4 不同试样上的锌总量测试结果

不同试样上锌总量(W)的测试结果如表6-7所示。

表6-7 不同试样上锌总量的测试结果

试样代号	试样类别	W(g/g)
A11	聚氨酯-纯棉	0.01685
A21	聚氨酯-涤棉	0.00151
B11	聚丙烯酸酯-纯棉	0.00585
B21	聚丙烯酸酯-涤棉	0.00132
C11	有机硅-纯棉	0.00929
C21	有机硅-涤棉	0.00320

锌总量(W)结果表明,在整理剂用量和其他条件皆相同的情况下,纯棉布样对ZnO的吸附量比涤棉布样高3倍以上,粘合剂不同时锌含量也有差异性。纳米ZnO固体粉体在纤维表面不能形成连续相,它在纤维表面的固着主要取决于整理剂用量、粘合剂种类和纤维表面粗糙度。粘合剂与纤维的亲合力越高,纤维表面粗糙度越大,ZnO粉体在纤维表面的固着量就越多。纯棉纤维是天然纤维,具有网状结构,表面粗糙,能和ZnO粉体形成互补的凹凸结构,故利于

粉体的固着；而涤纶是人造纤维，具有圆形光滑的表面，偶有凹形缺陷，形不成主流，主要依靠粘合剂的黏着力，因此，纳米氧化锌在棉纤维上的吸附量远大于在涤棉纤维上吸附量，这与 SEM 表征结果一致。

### 6.3.5 锌基纳米抗菌织物在不同介质中锌的溶出性结果

#### 6.3.5.1 A11 在自来水中锌的溶出性结果

A11 在自来水中锌的溶出性结果参见表 6-8：

表 6-8 A11 在自来水中锌的溶出性结果

t(min)	M(g)	C(μg/mL)	m(g/g)
15	2.89	1.38	$0.827 \times 10^{-4}$
30	2.99	2.99	$1.68 \times 10^{-4}$
45	2.98	4.26	$2.41 \times 10^{-4}$
60	2.91	5.06	$3.00 \times 10^{-4}$

t—洗涤时间(min)；C—洗涤脚水中锌的浓度(μg/mL)；W—试样上的锌总量(g/g)； $W_{1/2}$ —锌总量的半减量值(g/g)；m—克布锌溶出量(g/g)，即每克布溶于洗涤液(形成脚水)的锌的克数；M—为布重(g)； $t_{1/2}$ —锌半减量时间，即布上的总锌量洗涤掉一半所需的时间(min)。

将表 6-8 数据作 m-t 图(参见图 6-4)：

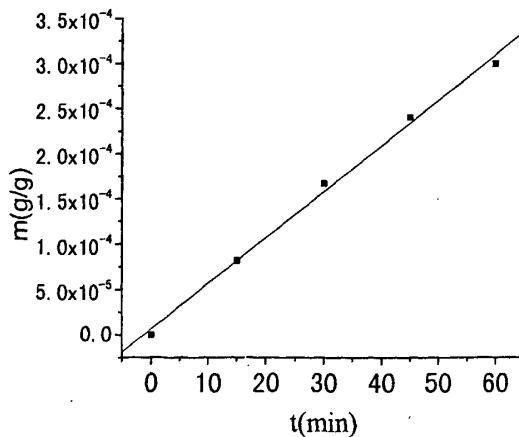


图 6-4 A11 在自来水中锌的溶出性曲线



采用 Origin6.0 软件处理实验数据得如下线性方程及相关性：

$$m = 5.05 \times 10^{-6}t + 6.60 \times 10^{-6}$$

$$R = 0.995$$

其中相关性系数 R 越接近 1，线性越好。结果表明，脚水中的锌含量与洗涤时间成良好的线性关系，说明采用本实验方法来研究锌基纳米整理布的耐久性是可行的。

将  $W_{1/2}$  带入方程，便可求得锌半减量时间  $t_{1/2}$ ，计算示例如下：

$$\frac{0.01685}{2} = 5.05 \times 10^{-6}t + 6.60 \times 10^{-6}$$

$$t_{1/2} = \frac{\frac{0.01685}{2} - 6.60 \times 10^{-6}}{5.05 \times 10^{-6}} = 1666(\text{min})$$

### 6.3.5.2 A21 在自来水中锌的溶出性结果

A21 在自来水中锌的溶出曲线参见图 6-5：

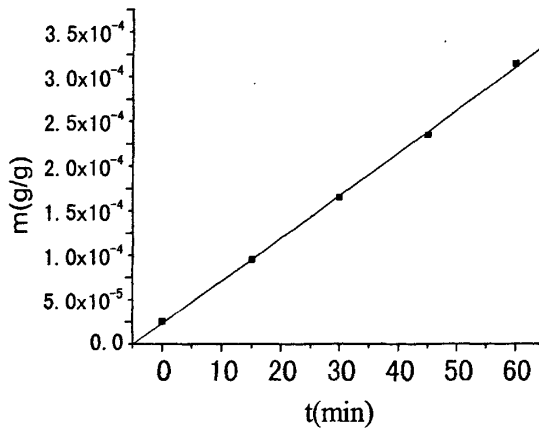


图 6-5 A21 在自来水中锌的溶出性曲线

同 6.3.5.1，由 Origin 6.0 软件得线性方程及相关性系数如下：

$$m = 4.80 \times 10^{-6}t - 2.00 \times 10^{-6}$$

$$R = 0.999$$

求得锌半减量时间为： $t_{1/2} = 158\text{min}$

### 6.3.5.3 A11 在皂粉中锌的溶出性结果

A11 在皂粉中锌的溶出曲线参见图 6-6：

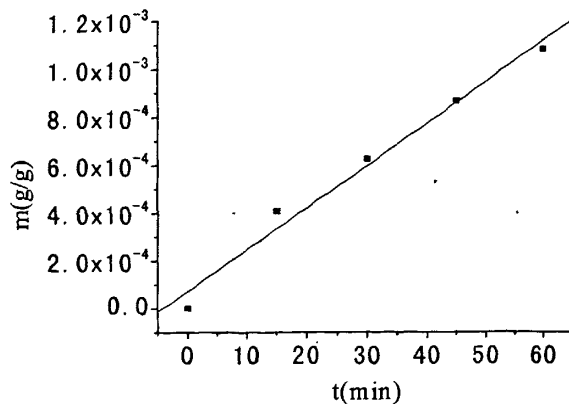


图 6-6 A11 在皂粉溶液中锌的溶出性曲线

同理：

$$m = 1.745 \times 10^{-5}t + 7.178 \times 10^{-5}$$

$$R = 0.990$$

$$t_{1/2} = 476 \text{min}$$

#### 6.3.5.4 A21 在皂粉中锌的溶出性结果

A21 在皂粉中锌的溶出曲线参见图 6-7：

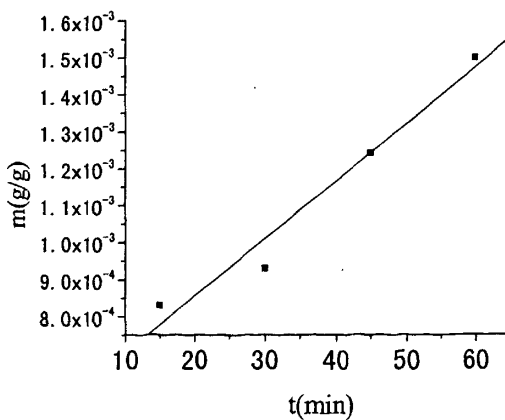


图 6-7 A21 在皂粉溶液中锌的溶出性曲线

$$m = 1.55 \times 10^{-5}t + 5.45 \times 10^{-4}$$

$$R = 0.982$$

$$t_{1/2} = 62 \text{min}$$

6.3.5.5 A11 在洗衣粉中锌的溶出性结果

A11 在洗衣粉中锌的溶出的溶出曲线参见图 6-8:

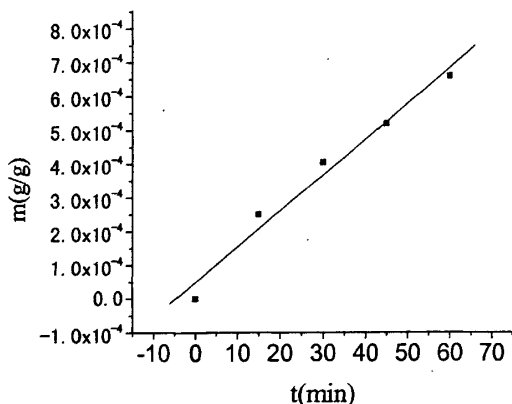


图 6-8 A11 在洗衣粉溶液中锌的溶出性曲线

$$m = 1.055 \times 10^{-5}t + 4.918 \times 10^{-5}$$

$$R = 0.987$$

$$t_{1/2} = 788 \text{min}$$

6.3.5.6 A21 在洗衣粉中锌的溶出性结果

A21 在洗衣粉中锌的溶出曲线参见图 6-9:

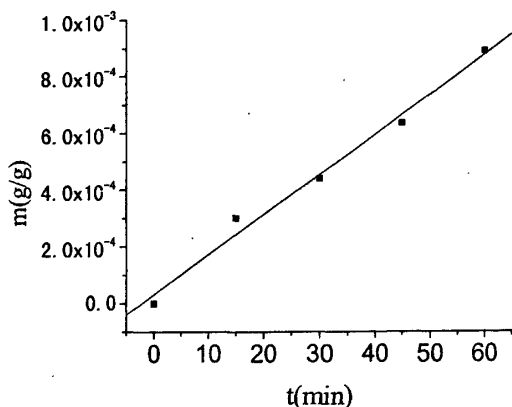


图 6-9 A21 在洗衣粉中锌的溶出性曲线

同理:  $m = 1.4092 \times 10^{-5}X + 3.012 \times 10^{-5}$

$$R = 0.994$$

$$t_{1/2}=51\text{min}$$

6.3.5.7 A11 在酸性人工汗液中锌的溶出性结果

A11 在酸性人工汗液中锌的溶出曲线参见图 6-10:

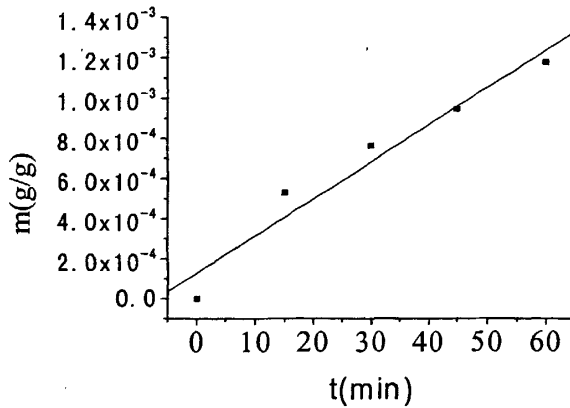


图 6-10 A11 在酸性人工汗液中锌的溶出性曲线

同理：
$$m = 1.838 \times 10^{-5}t + 1.293 \times 10^{-4}$$

$$R=0.973$$

$$t_{1/2}=449\text{min}$$

6.3.5.8 A21 在酸性人工汗液中锌的溶出性结果

A21 在酸性人工汗液中锌的溶出曲线参见图 6-11:

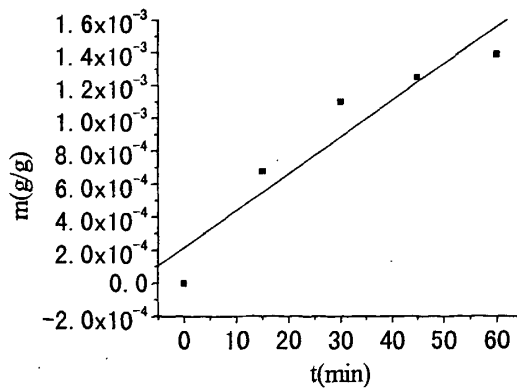


图 6-11 A21 在酸性人工汗液中锌的溶出性曲线

同理得：
$$m = 2.22 \times 10^{-5}t + 2.14 \times 10^{-4}$$

$$R=0.943$$

$$t_{1/2}=26\text{min}$$

6.3.5.9 A11 在碱性人工汗液中锌的溶出性结果

A11 在碱性人工汗液中锌的溶出曲线参见图 6-12:

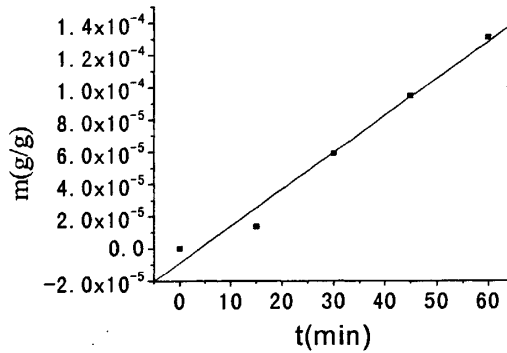


图 6-12 A11 在碱性人工汗液中锌的溶出性曲线

同理得：
$$m = 2.28 \times 10^{-6}t - 8.88 \times 10^{-6}$$

$$R = 0.990$$

$$t_{1/2} = 3656\text{min}$$

6.3.5.10 A21 在碱性人工汗液中锌的溶出性结果

A21 在碱性人工汗液中锌的溶出曲线参见图 6-13:

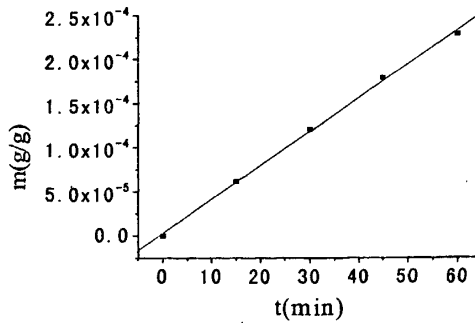


图 6-13 A21 在碱性人工汗液中锌的溶出性曲线

同理得：
$$m = 3.83 \times 10^{-6}t + 2.94 \times 10^{-6}$$

$$R = 0.999$$

$$t_{1/2} = 198\text{min}$$

6.3.5.11 A11 在无机盐人工汗液中锌的溶出性结果

A11 在无机盐人工汗液中锌的溶出曲线参见图 6-14:

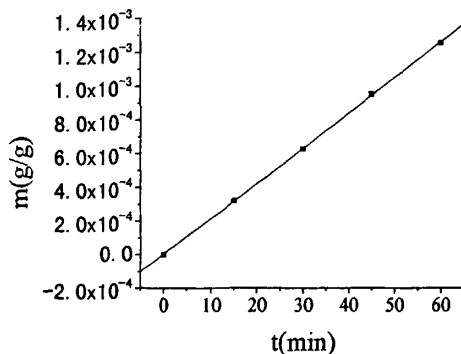


图 6-14 A11 在无机盐人工汗液中锌的溶出性曲线

同理得:

$$m = 2.09 \times 10^{-6}t + 3.10 \times 10^{-6}$$

$$R = 0.999$$

$$t_{1/2} = 3998 \text{min}$$

6.3.5.12 A21 在无机盐人工汗液中锌的溶出性结果

A21 在无机盐人工汗液中锌的溶出曲线参见图 6-15:

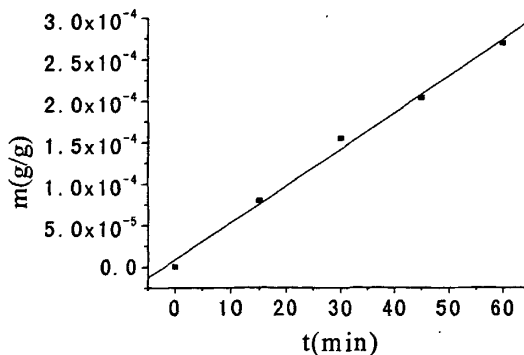


图 6-15 A21 在无机盐人工汗液中锌的溶出性曲线

同理得:

$$m = 4.41 \times 10^{-6}t + 9.04 \times 10^{-6}$$

$$R = 0.996$$

$$t_{1/2} = 170 \text{min}$$

综合上述试验结果，将试样在不同组成的洗液中的锌半减量时

间进行比较。A11 试样锌半减量时间变化柱形图参见图 6-16:

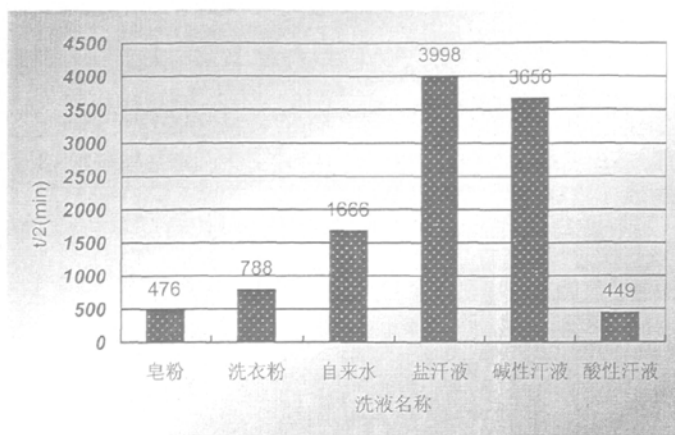
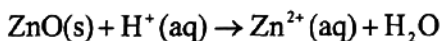


图 6-16 A11 试样锌半减量时间变化柱形图

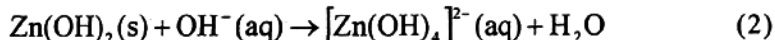
由图 6-16 可以看出，同一试样在不同洗液中的  $t_{1/2}$  差异性很大：盐汗液( $\text{pH} \approx 8$ ) $\approx$ 碱性汗液( $\text{pH} \approx 8$ ) $>$ 自来水( $\text{pH} \approx 7$ ) $>>$ 洗衣粉 $>$ 皂粉( $\text{pH} \approx 10$ ) $>$ 酸性汗液( $\text{pH} \approx 3$ )。

ZnO 是两性氧化物，对酸碱都比较敏感。在酸性介质中会发生如下反应：



A11 在  $\text{pH} \approx 3$  的酸性汗液中锌半减量时间是在所试验洗液中最低的，证明了上述反应过程的发生。

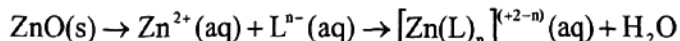
在碱性介质中则会发生如下反应：



在弱碱性(如  $\text{pH} \approx 8$ )条件下，ZnO 处于稳定状态或发生反应(1)；碱性增强，ZnO 会发生反应(2)，溶解性增大。A11 在  $\text{pH} \approx 8$  的介质中稳定性很高，而在  $\text{pH} \approx 9$  的洗衣粉介质中锌半减量时间大幅下降，溶出性明显增强，而在  $\text{pH} \approx 10$  的皂液中锌的溶出性进一步加大，说明了反应(2)的发生。

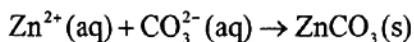
ZnO 在中性介质中则相对稳定，A11 在中性的自来水中锌半减量时间达 1600 多分钟也证明了这一点。

ZnO 不仅会有如上的酸碱效应,  $Zn^{2+}$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 、ZnO 等锌的相关成分或离子还会存在络合效应和盐效应, 如:



L 可以是  $OH^-$ 、磺酸盐(洗衣粉主成份)、脂肪酸(皂粉主成份)等, A11 在皂液和洗衣粉中的锌溶出性较大, 应存在络合效应的贡献。

盐效应是同离子效应的一种, 无机盐中阳离子浓度越大, 锌的溶出性越会受到抑制。A11 在无机盐汗液中锌的溶出性很小, 应存在盐效应的贡献。另外, 无机盐汗液中  $CO_3^{2-}$  离子浓度较大, 发生如下反应:



生成难溶物  $ZnCO_3$  使  $Zn^{2+}$  离子二次沉积到织物上去, 这也会使 ZnO 的表观溶解度下降。

A21 试样锌半减量时间变化柱形图参见图 6-17:

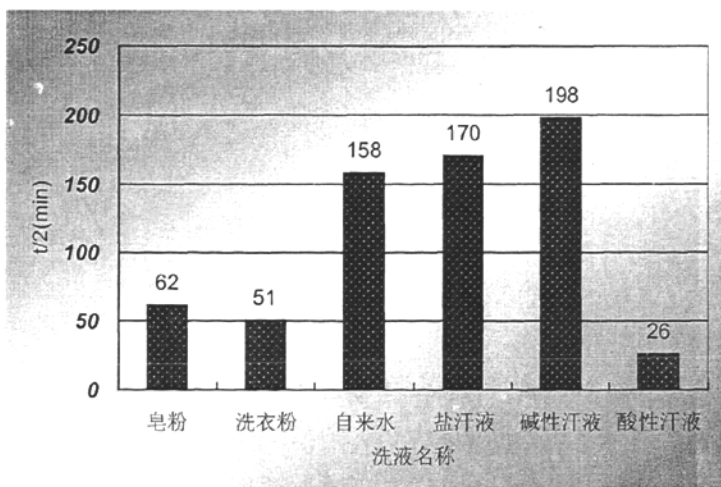


图 6-17 A21 试样锌半减量时间变化柱形图

将图 6-17 与图 6-16 比较, 可以看出 A21 在不同洗液中与 A11 有着相近的锌溶出性规律; 但从整体上讲, A21 之  $t_{1/2}$  比 A11 大幅下降, 仅是 A11 的 1/30~1/10 左右, 这说明织物的差异性对锌的溶出性影响也很大。氧化锌颗粒依靠粘合剂形成的高分子膜的封闭作用和纤维上凹凸、褶皱不平的结构之“按扣”作用固着于织物之上, 因涤纶



纤维有光滑的表面和疏水性，这些作用大大下降，从锌溶出性结果看，它与耐洗性结果及 SEM 表征的结果是相一致的。

### 6.3.6 B 系和 C 系纳米抗菌织物的锌溶出性规律

利用对 A 系纳米抗菌织物同样的结果处理方法，分别得到 B 系和 C 系纳米抗菌织物的锌半减量时间变化柱形图参见图 6-18~图 6-21。

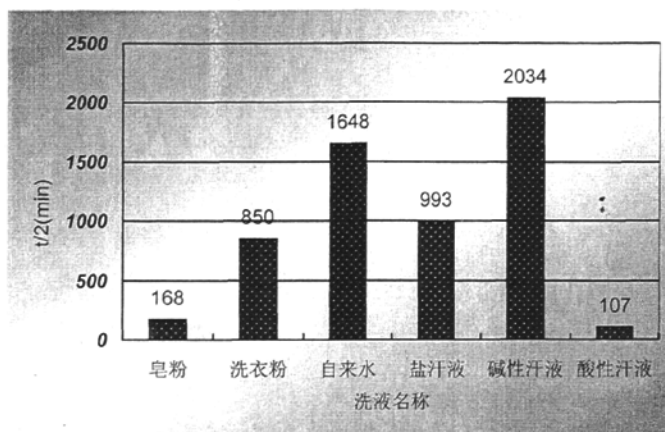


图 6-18 B11 试样锌半减量时间变化柱形图

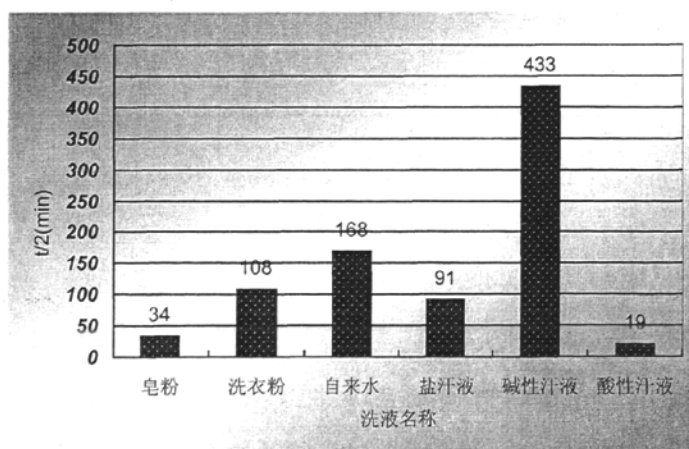


图 6-19 B21 试样锌半减量时间变化柱形图

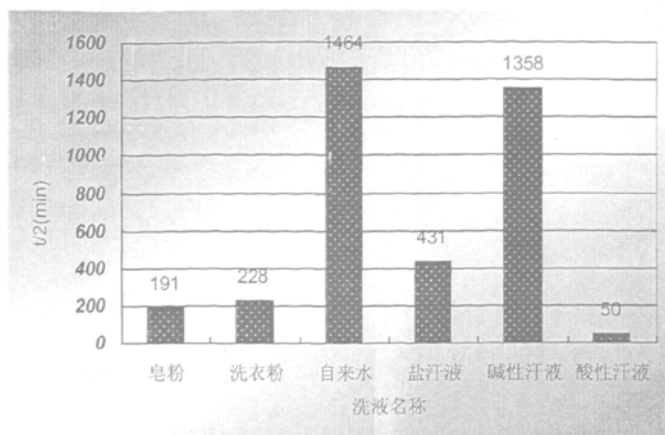


图 6-20 C11 试样锌半减量时间变化柱形图

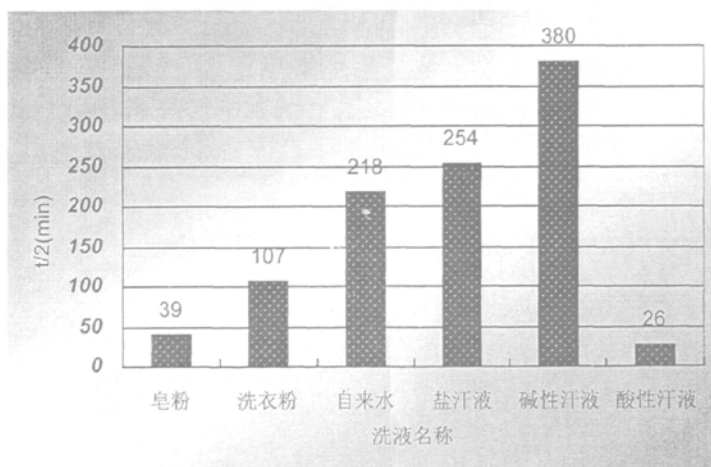


图 6-21 C211 试样锌半减量时间变化柱形图

从图 6-18、图 6-19、图 6-20、图 6-21B 系和 C 系四个试样锌半减量时间  $t_{1/2}$  变化柱形图可以看出，锌溶出性与 A11、A21 有着基本相同的规律：在碱性汗液、盐汗液及自来水中的溶出性差，耐洗性好；在酸性汗液和碱性皂液中的溶出性大，耐洗性差；纯棉织物耐洗性好，涤棉织物耐洗性差。但三个系列同时存在一些差异：整体上比较， $t_{1/2}$ (A 系) >  $t_{1/2}$ (B 系) >  $t_{1/2}$ (C 系)，亦即耐洗性 A 系 > B 系 > C 系，这说明高分子膜的耐溶剂性也影响纳米抗菌织物的耐洗性。从本试验结果看，高分子膜的耐溶剂性顺序为：聚氨酯 > 聚丙烯酸酯

> 硅酮。

值得指出的是，由于本试验采用的洗涤方法为“一浴连续法”，虽有着快速、简单、重现性好的优点，适合于利用原子吸收分光光度法作科学对比研究；但“一浴连续法”与国标 GB8626-2001 中规定的“多浴间歇式”标准洗涤方法虽有一定的关联性，但由于“一浴”和“多浴”洗涤力度相差较大，所以  $t_{1/2}$  仅表示“一浴连续法”实验条件下纳米抗菌织物在各洗液中锌的溶出性大小或耐洗性强弱，不能认为是“多浴间歇式”标准洗涤方法实验条件下锌的溶出性大小或耐洗性强弱的实际值。

## 6.4 小结

本实验利用 SEM 技术表征经 20 次机洗后的三个系列抗菌织物上纳米氧化锌的分布与形貌变化；首次用 AAS 方法对锌基纳米抗菌织物在不同洗涤剂 and 不同人工汗液中的锌溶出速率来研究耐久性，提出了“一浴连续洗涤法”和“锌半减量时间  $t_{1/2}$ ”以及“抑菌速率”等新概念，主要得到如下结论：

(1) 在洗涤后的纯棉或涤棉织物上氧化锌的纳米颗粒、亚纳米颗粒共存，氧化锌颗粒在棉纤维上分布多、涤纶纤维上分布少，纤维间缝隙处或褶皱处分布多、涤纤柱面上分布少的非均匀化分布状况与洗涤前的织物没有发生明显变化；经 20 次(约 300min)家用洗衣机间歇式洗涤过程未发现氧化锌颗粒分布密度明显下降，证明分别以聚氨酯、聚丙烯酸酯、硅酮形成的高分子膜具有良好的耐机洗性，这也证明洗涤过程中氧化锌的损失方式可能主要是通过高分子膜的缓释通道进行；纳米氧化锌粉体通过后整理工艺可获得有良好耐洗性的纳米功能织物可看作是纳米材料尺寸效应在纺织品后整理中的具体体现；

(2) 机洗 20 次后，纳米功能织物的抑菌圈半径平均下降了 23.0%，抑菌率平均下降 19.2%；银修饰纳米氧化锌抗菌织物的抗菌性强于纳米氧化锌抗菌织物，光照条件有助于提高抑菌效果的抗菌性规律没有发生变化；洗涤后纳米氧化锌抗菌织物的抑菌速率下降，除 D 系

纳米织物样品 24h 抑菌率可达 90%以外, A、B、C 三个系列纳米织物的 24h 平均抑菌率不足 85%, 48h 平均抑菌率方接近 90%。

(3)在采用“一浴连续洗涤法”时, AAS 结果表明 A、B、C 三个系列纳米织物中锌的溶出量与洗涤时间呈线性关系; 影响纳米织物中锌的溶出量的主要因素有洗液类别、织物类别、整理剂类别及洗涤时间等; 在不同洗涤剂或人工汗液中锌的溶出速率差异很大, 在碱性人工汗液、无机盐人工汗液和自来水中锌的溶出速率很低, 而在酸性人工汗液、皂粉洗液中锌的溶出速率很快, 造成差异性的主要原因是酸碱效应, 其次是络合效应。

(4)纳米氧化锌整理棉织物的撕破强力产生正效应, 撕破强力平均增幅约 30%左右; 纳米氧化锌粒径越小对撕破强力产生正效应越大; 除银修饰纳米氧化锌抗菌布样的白度下降外, 所有纳米氧化锌抗菌布样的白度也产生正效应; 但三个系列的纳米氧化锌抗菌织物的毛效却产生负效应。

### 参考文献:

- [1] 凌群民,张建国,徐继宠.对抗菌织物的全面评价[J].中国纤检.2003(1): 28-29.
- [2] 宋建勇. CTU-1 抗菌内衣抑菌效果的实验观察[J].第三军医大学学报.2001,23(6): 739-740.
- [3] JLS: Methods of Test for Fungus Resistance.JLS Z 2911:1992.
- [4] 郑华英,王斌,孙敏.抗菌织物检验方法的研究 [J].中国卫生检验杂志.2004,14(2): 168-170.
- [5] 齐亚民.洗涤、整理和防水试验方法标准[J].世界标准化与质量管理, 1999(9): 34-35.
- [6] 何秀玲,郭腊梅.纳米载银抗菌剂的制备及其对棉织物整理的研究[J].印染助剂.2004,21(2): 32-34.

- [7] Intemationl Association for Research and Tesing in the Fiend Ecology[S]. Oko-Tex Standard 100/200, 1991/1992.
- [8] 李群.石墨炉原子吸收法测定纯棉纺织品中重金属的含量[J].印染助剂.2002,19(4): 51-53.
- [9] 李群.原子荧光法测定羊毛纺织品中汞的含量[J].毛纺科技, 2002(4): 37-39.
- [10] 高岩.Cu—Zn—Al 形状记忆合金在汗液和海水中的腐蚀特性[J].有色金属, 1997,49(3): 82-86.
- [11] 翟保京,邓学进.从三种人工汗液组成看汗光牢度评价标准[J].印染.2003,29(9): 36-37.

## 第七章 结论与主要创新点

### 7.1 结论

(1) 反应物摩尔比为 1:1.07, 反应温度 20℃, 反应时间为 90min, 以试剂级氯化锌和草酸为原料制备草酸锌, 再经 500℃ 热裂解 1h 制备纳米氧化锌, 产率可达 98% 以上, 粒径可控制在 20~30nm 或 50~60nm, 所得纳米氧化锌形如球状或椭球状; 以工业级氯化锌和草酸为原料, 在相同工艺条件下也可得到纳米级氧化锌, 成本低廉, 适合于工业化生产。

(2) TEM 表征结果证明氧化锌颗粒的团聚过程是: 分散态颗粒 → 链状颗粒 → 支链状颗粒 → 簇状颗粒 → 块状颗粒; 温度和热分解时间均是氧化锌粒径的显著影响条件, 温度过高或煅烧时间过长都会导致氧化锌聚集烧结而失去纳米尺寸, 分解草酸锌制备纳米氧化锌的适宜条件为: 温度 500℃, 时间不超过 2h。

(3) 聚合物型分散剂 LPA-Na 适合用于制备锌基纳米稳定分散体系, LPA-Na 对纳米氧化锌的分散能力约是传统低分子乳化剂或分散剂的 7 倍; LPA-Na 用于纳米氧化锌的表面改性, 在水中可得到单包敷结构的珠链状纳米粒子分散体系。LPA-Na 对纳米氧化锌的改性仅是物理改性, 其稳定机理既有电化学稳定化作用, 又有水化层的机械位阻稳定化作用; 影响分散体系稳定性的主要因素有 pH 值、纳米粉体用量与分散剂用量之比值 (B 值) 等, 当 pH 值为 9~10, B 值为 1:5.3 时分散体系的稳定性最高。

(4) 利用银盐在前躯体草酸锌晶面沉积, 而后 “热爆裂” 获得的银修饰纳米氧化锌主要以簇状聚集体的形式存在, 平均粒径仍在纳米粉体范围之内。银 “点缀” 在纳米氧化锌表面可能是银修饰纳米氧化锌的主要微观特征; 银有效修饰量与修饰浴中的  $\text{AgNO}_3$  的百分浓度呈负函数关系, 50% 的  $\text{AgNO}_3$  修饰浴中的银有效修饰量仅是 5% 的  $\text{AgNO}_3$  修饰浴中的银有效修饰量的 57%, 在满足抗菌性需求的情况下, 修饰浴中的  $\text{AgNO}_3$  的百分浓度越低, 银的利用率越高, 产

品成本越低。

(5) SEM 结果表明, ZPU-1、ZBX-1、ZGT-1 三种由 LPA-Na、高分子粘合剂和纳米氧化锌为主组成的整理剂中纳米粒子为单核或多核的微囊式结构, 表面带负电荷, 平均粒径为 103nm, 在成膜后氧化锌颗粒平均粒径约为 60nm, 微观形貌以单分散态和链珠状为主; 影响整理剂储存稳定性的因素主要有重力、pH 值、超声波振荡时间等。重力对稳定性影响最大, 其次是 pH 值, 两者是破坏稳定性的最主要因素, 在 pH 值 9~10 范围内, 振荡时间 2~2.5h 条件下, 纳米体系稳定性最佳。

(6) 纳米氧化锌的抗菌性与粒径、光照、银修饰与否等条件有关, 银修饰的影响最大。ZPU-1、ZBX-1、ZGT-1 三种整理剂的 MIC 值为 1mg/mL 左右, 三种整理剂处理的抗菌棉织物抑菌圈半径超过 4mm, 银修饰纳米氧化锌整理剂处理的抗菌织物的抑菌圈半径超过 6mm, 光照可使抗菌性增强, 抗菌效果显著, 这与所对应的纳米粉体所得抗菌性变化趋势一致; 纳米氧化锌的抗菌机理应该是光催化氧化与金属离子溶出络合两种机理共同作用的结果。

(7) 纯棉或涤棉织物经纳米氧化锌整理剂处理后多数纤维表面上的纳米氧化锌颗粒保持了纳米尺寸, 但约有 30% 左右纤维表面上的纳米颗粒出现了明显的聚集现象, 聚集处主要以簇状颗粒为主, 氧化锌粒径在亚纳米范围 (100~500nm); 纳米氧化锌颗粒在织物上呈非均匀化分布, 纳米颗粒易停留在纤维间缝隙处和表面有坑凹结构的棉纤维上; 粘结剂的“收缩效应”以及整理剂因稀释造成体系平衡的破坏可能是分散态颗粒在织物上聚集成簇状的主要原因。

(8) 三种锌基纳米抗菌纯棉织物 24h 接触抗菌率都可达到 99%, 而银修饰纳米氧化锌抗菌织物 12h 接触抗菌率即达 99%, 说明后者的抗菌速率是前者的 1 倍; 但纳米氧化锌, 包括银修饰纳米氧化锌及其整理织物的抗菌速率跟传统的消毒剂相比差距仍很大, 故称为“抑菌”或“抗菌”比称为“杀菌”更为妥切。

(9) 在洗涤后的纯棉或涤棉织物上氧化锌的纳米颗粒、亚纳米

颗粒共存, 氧化锌颗粒在棉纤维上分布多、涤纶纤维上分布少, 纤维间缝隙处或皱褶处分布多、涤纶柱面上分布少的非均匀化分布状况与洗涤前的织物没有发生明显变化; 经 20 次 (约 300min) 家用洗衣机间歇式洗涤过程未发现氧化锌颗粒分布密度明显下降, 证明分别以聚氨酯、聚丙烯酸酯、硅酮形成的高分子膜具有良好的耐机洗性, 这也证明洗涤过程中氧化锌的损失方式可能主要是通过高分子膜的缓释通道进行。

(10) 机洗 20 次后, 纳米功能织物的抑菌圈半径平均下降了 23.0%, 银修饰纳米氧化锌抗菌织物的抗菌性强于纳米氧化锌抗菌织物, 光照条件有助于提高抑菌效果的抗菌性规律没有发生变化; 洗涤后纳米氧化锌抗菌织物的抑菌速率下降, 除银修饰纳米织物样品 24h 抑菌率可达 90% 以外, A、B、C 三个系列纳米织物的 24h 平均抑菌率不足 85%, 48h 平均抑菌率方接近 90%。

(11) 在采用“一浴连续洗涤法”时, AAS 结果表明 A、B、C 三个系列纳米织物中锌的溶出量与洗涤时间呈线性关系; 影响纳米织物中锌的溶出量的主要因素有洗液类别、织物类别、整理剂类别及洗涤时间等; 在以锌半减量时间  $t_{1/2}$  来评价纳米抗菌织物的耐久性时, 纳米氧化锌在不同洗涤剂或人工汗液中锌的溶出速率差异很大, 在碱性人工汗液、无机盐人工汗液和自来水中锌的溶出速率很低, 而在酸性人工汗液、皂粉洗液中锌的溶出速率很快, 造成差异性的主要原因是酸碱效应, 其次是络合效应; 锌基纳米抗菌织物宜在中性或弱碱性洗涤剂中洗涤。

## 7.2 主要创新点

(1) 本研究首次利用银盐在前躯体  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  晶面沉积, 尔后“热爆裂”获得银修饰纳米氧化锌; 亦首次先用 LPA-Na 改性纳米氧化锌, 再复配高分子粘合剂制备锌基纳米抗菌整理剂, 继而制备锌基纳米抗菌功能织物。

(2) 首次利用 TEM/SEM/FT-IR 等技术系统研究了以纳米氧化锌为基础的锌基纳米粉体、整理剂中或整理织物上氧化锌的微观形貌



和结构特征，探讨了这些工艺过程中的若干技术和理论问题。首次用 AAS 方法对锌基纳米抗菌织物在不同洗涤剂 and 不同人工汗液中的锌溶出速率来研究锌基纳米抗菌织物的耐久性，提出了“一浴连续洗涤法”和用锌半减量时间  $t_{1/2}$  来评价锌基纳米抗菌织物耐久性的方法。较详细地分析了织物上纳米氧化锌分布不均及发生聚集颗粒增大的主要原因，提出了收缩效应及发生历程；并从定性和定量两个角度研究了锌基纳米粉体、锌基纳米整理剂及抗菌织物的基本抗菌性能，提出了抗菌速率的概念，探讨了纳米氧化锌抗菌机理。

(3) 本研究成果不仅提供了从纳米氧化锌制备、改性、修饰开始，到整理剂制备、抗菌织物制备、抗菌性及耐久性研究的新方法，具有重要的学术意义，而且该方法对指导将锌基纳米材料应用于抗菌功能纺织品的开发具有重要的技术价值；本研究中提出的若干新模型、新见解对正确认识氧化锌纳米材料的特性亦有裨益。

## 攻读学位期间已发表毕业论文目录

## 一、论文

- [1] 李群, 陈水林. 纳米氧化锌的制备与纳米功能纺织品的开发(上)[J]. 染整技术, 2003, 25(4): 5-8.
- [2] 李群, 陈水林. 纳米氧化锌的制备与纳米功能纺织品的开发(下)[J]. 染整技术, 2003, 25(5): 16-18.
- [3] 李群, 陈水林. 纳米氧化锌整理剂的研制 [J]. 印染, 2003, 29(8): 1-4.
- [4] 李群, 姜万超, 陈水林. 低聚丙烯酸钠用于纳米氧化锌表面改性的研究[J]. 青岛大学学报(自然科学版), 2003, 16(1): 12-15.
- [5] 李群, 陈水林. 草酸锌热分解条件对氧化锌粒径的影响[J]. 精细化工, 2004, 21(1): 5-7, 15.
- [6] 李群, 陈水林. 纳米氧化锌织物整理剂的制备与整理效应的研究[J]. 印染助剂, 2004, 21(1): 23-25.
- [7] Qun Li, Shuilin Chen. Study on ZnO Nanopartical Coating Agent and Anti-bacterial T/C Fabric Modified. (ISTP)
- [8] Qun Li, Fanglan Guan. Study on Appearance and Stabilization of Silicon-Complexed ZnO Nanoparticle Coating Agent. (ISTP)
- [9] 李群, 关芳兰. 氧化锌纳米体系的微观形貌及稳定性研究[J]. 印染, 2005, 31(17): 1-3, 6.

## 二、专利

- 1、一种银表面修饰纳米氧化锌的制备方法 [P]. 申请号: 200410017315.3
- 2、一种纺织品纳米功能整理剂及制备方法与应用 [P]. 申请号: 200410017314.9

## 感 谢

在我这篇拙文完成的时候，回忆读博五年的经历和在东华大学的美好时光，时常浮想联翩，情不自禁地沉浸在幸福之中。我不仅为母校浓浓的学术气氛所叹服和感染，更为有一大批在学术上造诣深厚、在治学上严谨又不失灵活、在待生上严格又不乏和蔼的著名学者就在自己的身边或视野里感到无比的荣幸和自豪。感谢我的母校在我进入不惑之年后又赐给我一次感受名校氛围和名师指点的机会。

我的恩师陈水林教授是一位深受包括我在内的众多学子爱戴的慈祥老人。他不仅在专业领域在辛勤地耕耘着，为我国的纺织印染工业做出了突出贡献，更是在培养染整高级人才上以他颇深的学识和治学的精到为我国经济建设和教育事业培养了一批又一批的合格人才。在深深敬佩我老师的时候，我说的不仅仅是感谢二字。我不能忘记老师，在我的学位论文上给我圈定的攻关方向，也不能忘记老师两次亲临青岛点拨我的思路，也不能忘记年事已高的老师挑灯为我修改论文的情景；更不能忘记包括师母在内的老师一家人对我的特别关爱。

在我读博期间，化学化工学院的许多老师都给了我直接或间接的帮助，学校里的多位老师都给我亲自授过课，受益匪浅；我的哥师妹们以及同班同学们以各种方式也给了我许多帮助和快乐，在此一并表示感谢！

在我读博期间，青岛大学的许多同事和朋友也给我提供了许多便利和帮助，如隋淑英教授、朱平教授、夏延致教授、张稳磐教授等等。特别是我的几位研究生，姜万超、关芳兰、赵昔慧等都是我的得力助手，在此也一并表示感谢。

在我读博五年即将完成学业的时候，我不能不提及的还有我的母亲、爱人、儿子和其他亲人。我儿时体弱多病，是在母亲的心痛和精心呵护下长大成人的。到现在，母亲还是千叮咛万嘱咐地关怀

着我的身体健康；我的爱人同样是一位伟大的女性，她总是在默默地奉献着自己的一切；我儿子也是一个善解人意、乐于助人、富有正义感的好青年，他们都是我工作、学习、生活的力量源泉和精神支柱。今天，在向他们表示衷心感谢的同时，也愿我的论文能成为他们喜欢的一份礼物。

李群

2005年6月30日