



PDA 辅助 AgO 沉积锦纶织物的制备及其抗菌性分析

胡楚瑶, 葛文斌, 张华鹏

(浙江理工大学浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 为提高 AgO 沉积在锦纶(PA)织物上的含量,以邻苯二酚乙胺(DA)溶液发生自聚反应产生的聚邻苯二酚乙胺(PDA)作为锦纶织物的改性层,制备 PDA@PA 织物;利用 PDA 的超强黏附性辅助 AgO 在锦纶织物上沉积,制备 AgO/PDA@PA 织物;通过计算 PDA 和 AgO 的增重率初步判断 PDA 改性效果,测定 DA 溶液自聚的最佳条件;采用 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜测试 AgO/PDA@PA 织物,进一步验证 PDA 改性层对 AgO 沉积的辅助作用,并测试 AgO/PDA@PA 织物的抗菌性能。研究结果表明:PDA 可有效辅助 AgO 在锦纶织物上沉积,可使 AgO 的沉积率达到 3.846%,并得到抗菌性能为 99% 以上的 AgO/PDA@PA 织物;DA 溶液自聚的最佳条件为,在改性溶液 pH 值为 8.5,水浴锅温度为 40 °C 的情况下,DA 溶液浓度为 3 g/L, H₂O₂ 的浓度为 0.6 mL/L, CuSO₄·5H₂O 溶液浓度为 1.8 g/L,改性溶液处理织物的时间为 2 h。

关键词: 聚邻苯二酚乙胺; AgO; 锦纶织物; 改性; 抗菌性

中图分类号: TS193.5

文献标志码: A

Preparation of PDA-assisted AgO-deposited nylon fabric and its antibacterial properties

HU Chuyao, GE Wenbin, ZHANG Huapeng

(Zhejiang Key Laboratory of Fiber Materials and Manufacturing Technology,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to improve the content of AgO deposited on nylon (PA) fabrics, polydopamine (PDA) produced by self-polymerization of dopamine (DA) solution was used as the modifying layer of nylon fabric to prepare PDA@PA fabric, and AgO/PDA@PA fabric was prepared by using the super-adhesion of PDA to assist the deposition of AgO on nylon fabric. The PDA modified layer was evaluated by calculating the weight gain rate of PDA and AgO, and the optimal conditions for DA solution self-polymerization were explored. X-ray diffractometer and field emission scanning electron microscope were adopted to test AgO/PDA@PA fabric so as to further verify the auxiliary effect of PDA modified layer on AgO deposition. Meanwhile, antibacterial properties of the AgO/PDA@PA fabric were tested. The results show that PDA could effectively assist AgO in depositing on nylon fabric, with the deposition rate of AgO reaching 3.846%, and the AgO/PDA@PA fabric with the antibacterial property of 99% could be obtained. The optimum conditions for DA solution self-polymerization are: pH of modified solution 8.5, temperature of water bath kettle 40 °C, DA concentration 3 g/L, H₂O₂ concentration 0.6 mL/L, CuSO₄·5H₂O concentration 1.8 g/L, the time to treat the fabric 2 h.

Key words: polydopamine; AgO; nylon fabric; modification; antibacterial property

收稿日期: 2019-10-21 网络出版日期: 2020-06-03

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (LY19B060016)

作者简介: 胡楚瑶 (1994—), 女, 浙江丽水人, 硕士研究生, 主要从事纺织复合材料方面的研究。

通信作者: 张华鹏, E-mail: rozhp@163.com

0 引 言

锦纶(PA)织物结实耐磨、强度高、轻便、穿着舒适,但因其易产生静电,织物表面吸尘,加上人体汗液排出,细菌极易在织物表面繁殖,从而影响人体健康^[1]。抗菌织物通常由抗菌纤维或织物抗菌后整理获得,共混纺丝是目前生产抗菌 PA 纤维最主要的方法;该方法将抗菌剂与聚酰胺粉末进行熔融共混、造粒纺丝,但抗菌剂的添加会严重影响聚酰胺的可纺性^[2]。抗菌后整理法中的表面涂层法是指对织物表面进行涂层处理,使抗菌剂固着在织物表面,从而使织物具备抗菌性能^[3]。抗菌剂主要分为天然抗菌剂、有机抗菌剂和无机抗菌剂,最常在后整理法应用的抗菌剂是无机抗菌剂^[3]。

无机抗菌剂比天然抗菌剂稳定,比有机抗菌剂安全,具有抗菌作用强、抗菌谱广以及环保等优点^[4]。银离子无机抗菌剂具有杀菌效率高、不产生抗药性和抗菌广谱等优势,在无机抗菌剂的研究和应用中占主要地位^[5]。银的抗菌作用与自身价态有关,高价银的抗菌能力大于低价银^[6-7]。沈从宁等^[8]发现 AgO 粉末具有高效的抗菌性,在相同条件下,5 min 内 AgO 的杀菌率是 Ag₂O 的 7 倍。目前,纳米 Ag、Ag₂O 与一价银离子化合物在抗菌剂市场上的应用居多,AgO 等高价银虽然具有高效的抗菌性,研究与其应用却比较少。冯拉俊等^[9]利用衣物整理黏合剂将 AgO/TiO₂ 复合抗菌粉末黏合在棉织物上,整理后棉织物具有强的抗菌性和好的耐洗性,但 AgO 在棉织物上的含量并不高。

海洋贻贝的足丝腺液能使其黏附在船底等各种固体基质表面,Liu 等^[10]研究发现,腺液中的苯丙氨酸(多巴)和赖氨酸是贻贝表现出强黏附性的原因;邻苯二酚乙胺(DA)兼具多巴中的儿茶酚结构和赖氨酸中的氨基结构,是贻贝腺液的衍生物;DA 溶液在弱碱性及有氧的水溶液中可发生自聚反应,DA 在自聚过程中被氧化和分子内环化产生了吡啉衍生物,之后再交联形成聚多巴胺(PDA)。DA 溶液的自聚合机理和 PDA 聚合的具体途径目前尚无统一的解释,PDA 对 PA 织物表面表现出强黏附力,其原因可能是由于儿茶酚结构和氨基基团与酰胺键建立起共价或非共价相互作用^[11],而 PDA 广泛的黏附性则与其表面的多功能基团有关^[10]。PDA 层具有广泛黏附性使其涂层表面可作为二次修饰的平台^[12]。Zhang 等^[13]和 Zhou 等^[14]在 DA 溶液自聚合中发现 CuSO₄·5H₂O/H₂O₂ 加速 PDA 聚合,CuSO₄·5H₂O/H₂O₂ 在碱性环

境中能够产生活性氧自由基(如 O₂·⁻、HO₂·和·OH)加速 DA 的自聚合。

本文采用 CuSO₄·5H₂O 使 DA 溶液加速自聚反应,并在 PA 织物表面包覆 PDA 改性层,利用 PDA 改性层的超强黏附性辅助 AgO 颗粒沉积在 PA 织物的表面,制备 AgO/PDA@PA 织物;对 DA 溶液自聚合的条件进行分析,通过比对 PDA 增重率和 AgO 增重率,获得对 AgO 沉积 PA 织物辅助作用最明显的 PDA 涂层以及 DA 溶液自聚合的最佳反应条件。期望本文结果能为剖析 AgO 在织物上沉积的作用机理提供实验数据。

1 实验部分

1.1 实验材料、试剂与仪器

实验材料:70D/48F 锦纶长丝经编针织织物,单丝为三角形截面。

实验试剂:硝酸银(AgNO₃)购自西陇化工股份有限公司,过硫酸钾(K₂S₂O₈)、邻苯二酚乙胺(DA)、过氧化氢(H₂O₂)、三羟甲基氨基甲烷(Tris)购自上海麦克林生化科技有限公司,氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钠(NaCl)、无水乙醇购自杭州高晶精细化工有限公司,五水硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)购自天津市化工三厂有限公司,蛋白胨和营养琼脂购自杭州百思生物技术有限公司,以上化学试剂均为分析纯;大肠杆菌和金黄色葡萄球菌(ATCC25922 标准)购自上海鲁微科技有限公司。

实验仪器:DZF-6020 型鼓风烘箱(上海一恒科学仪器有限公司)、KQ-250DB 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)和 PHA-2F 型 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司)。

1.2 AgO 粉末的制备

称取 2.548 g 硝酸银粉末和 8.110 g 过硫酸钾粉末,分别加入 300 mL 和 200 mL 的去离子水,配置成 0.05 mol/L 的硝酸银溶液与 0.15 mol/L 的过硫酸钾溶液,并配置浓度为 1 mol/L 的氢氧化钾溶液备用。将配置好的硝酸银溶液移入容量为 1000 mL 的烧杯中,置于 50 °C 的恒温水浴锅加热,同时将磁力搅拌器的转速设定在 20 r/s,硝酸银溶液加热到约 48 °C 时在搅拌条件下用恒压漏斗将 200 mL 过硫酸钾溶液滴入硝酸银溶液中,滴速约为 20 mL/min。待过硫酸钾溶液滴加结束后,将水浴锅温度设置为 60 °C,滴加氢氧化钾溶液,将反应溶液的 pH 值调为 11,持续反应 30 min,在反应过程中不定期滴加氢氧化钾溶液使反应溶液的 pH 值保持在 11 左右。反应

结束后,将强碱性 AgO 悬浮液用去离子水洗至弱碱性(pH 值约为 8)AgO 悬浮液,并过滤烘干待用。

1.3 PA 织物的清洗

PA 纤维表面光滑,但在生产过程中的油剂,以及存放运输过程中的油污和化学杂质会影响 PA 织物的表面改性和后续 AgO 粉末的沉积。故在 DA 溶液改性 PA 织物之前,必须先对织物进行醇洗(无水乙醇超声 30 min)、酸洗(4%盐酸超声 45 min)和水洗(去离子水超声 30 min)的处理。清洗工艺后的 PA 织物在 60 ℃的鼓风干燥箱中烘干,待用。

1.4 PDA@PA 织物的制备

按表 1 称取实验所需的 DA 粉末、CuSO₄·5H₂O 粉末和 H₂O₂ 溶液,配置成 100 mL 的 DA 溶液,加入 0.240 g Tris 粉末和 10 g/L 的氢氧化钠溶液,将 DA 溶液的 pH 值调节至 8.5。将清洗后的 PA 织物放入调节好 pH 值的 DA 溶液中,在水浴温度为 40 ℃、磁力搅拌为 17 r/s 的条件下,进行自聚合反应。反应结束后,用去离子水将改性后的 PA 织物在超声中清洗 3 min,去除织物表面颗粒,然后在 60 ℃的鼓风干燥箱中烘干,待用。将经 PDA 改性后的 PA 织物记为 PDA@PA 织物。

表 1 DA 溶液自聚反应实验条件参数表

| 编号 | $c(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | $c(\text{H}_2\text{O}_2) / (\text{mL} \cdot \text{L}^{-1})$ | $c(\text{DA}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | t / min |
|----|---|---|---|------------------|
| 1 | 0.6 | 0.6 | 2.0 | 120 |
| 2 | 1.2 | 0.6 | 2.0 | 120 |
| 3 | 1.8 | 0.6 | 2.0 | 120 |
| 4 | 2.4 | 0.6 | 2.0 | 120 |
| 5 | 3.6 | 0.6 | 2.0 | 120 |
| 6 | 1.8 | 0 | 2.0 | 120 |
| 7 | 1.8 | 0.3 | 2.0 | 120 |
| 8 | 1.8 | 0.9 | 2.0 | 120 |
| 9 | 1.8 | 1.2 | 2.0 | 120 |
| 10 | 1.8 | 0.6 | 1.0 | 120 |
| 11 | 1.8 | 0.6 | 3.0 | 120 |
| 12 | 1.8 | 0.6 | 4.0 | 120 |
| 13 | 1.8 | 0.6 | 5.0 | 120 |
| 14 | 1.8 | 0.6 | 2.0 | 30 |
| 15 | 1.8 | 0.6 | 2.0 | 60 |
| 16 | 1.8 | 0.6 | 2.0 | 90 |
| 17 | 1.8 | 0.6 | 2.0 | 180 |

注: c 为溶液浓度; t 为 DA 溶液处理 PA 织物时长。

1.5 AgO/PDA@PA 织物的制备

将 PDA@PA 织物放入已清洗至弱碱性的 AgO 悬浮液中,在温度为 40 ℃,转速为 20 r/s 的水浴锅中反应 1 h。反应结束后,用去离子水漂洗织

物 3 次,并烘干,将 AgO 沉积改性后的 PA 织物记为 AgO/PDA@PA 织物。

1.6 测试与表征

1.6.1 增重率测试

清洗后的 PA 织物在 60 ℃的烘箱中烘干,烘干后在恒温恒湿房(温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$,湿度 $65\% \pm 3\%$)中放置 24 h,称重,记为 m_0 (单位:g)。称重后的 PA 织物经 DA 溶液改性,改性后得到 PDA@PA 织物。PDA@PA 织物经与 PA 织物相同的烘干与称重工序,其质量记为 m_1 (单位:g)。PDA@PA 织物的 PDA 增重率 ω_1 计算公式如(1):

$$\omega_1/\% = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

称重后的 PDA@PA 织物经 AgO 沉积反应后得到 AgO/PDA@PA 织物。将 AgO/PDA@PA 织物烘干并称重,其质量记为 m_2 (单位:g),AgO/PDA@PA 织物的 AgO 增重率 ω_2 计算公式如式(2):

$$\omega_2/\% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (2)$$

1.6.2 扫描电镜测试

采用德国 Carl Zeiss 公司的 Ultra 55 型场发射扫描电子显微镜对镀金后的样品进行形貌分析,加速电压为 3 kV。扫描电子显微镜观察 AgO 粉末,可直接观察到 AgO 颗粒的表面形貌特征。扫描电子显微镜观察 PA 织物、PDA@PA 织物、AgO/PDA@PA 织物的表面形貌,可观察到清洗工艺、PDA 改性和 AgO 沉积对 PA 织物表面形貌的影响及处理效果。

1.6.3 X 射线衍射仪(XRD)分析

采用德国布鲁克 AXE 有限公司的 D8 Discover X 射线衍射仪分析 AgO 粉末的晶体结构以及 AgO/PDA@PA 织物的晶体结构。测试参数为:铜靶辐射,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 $4 (^\circ)/\text{min}$ 。

1.6.4 抗菌测试

采用振荡法分析 AgO/PDA@PA 织物对革兰氏阳性菌(金黄色葡萄球菌)和革兰氏阴性菌(大肠杆菌)的抗菌性能。具体方法如下:将 AgO/PDA@PA 织物、PDA@PA 织物和 PA 织物剪成边长 1 cm 的正方形试样备用;将菌悬液浓度稀释到至 $1 \times 10^8 \sim 3 \times 10^8$ 个/mL,将三种织物试样分别装入经高温灭菌处理后的离心管中,用移液枪(枪头需用紫外灯照射灭菌)取 5 mL 菌悬液注入离心管;并将装有 AgO/PDA@PA 织物试样、PDA@PA 织物和 PA 织物试样的菌液离心管放入恒温培养振荡器,在 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$,120 r/min 的条件下振荡 18 h;振荡完成

后,从离心管中取 100 μL 的菌液至 24 孔计数板,用 10 倍稀释法稀释至合适的稀释倍数,再用移液枪取 100 μL 稀释好的菌液至营养琼脂培养基进行涂板;每个稀释倍数的菌液分别制作两个平板,室温凝固后倒置平板,在 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温培养箱中培养 24 h;计算平板内菌落数,PDA@PA 织物的平板菌落数记为 A (单位:个/mL),AgO/PDA@PA 织物的平板菌落数 B (单位:个/mL)。AgO/PDA@PA 织物的抑菌率 X 计算公式如(3):

$$X/\% = (A - B)/A \times 100 \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 AgO 粉末的表征

2.1.1 扫描电镜分析

图 1 为制备所得 AgO 粉末样品的 SEM 照片,

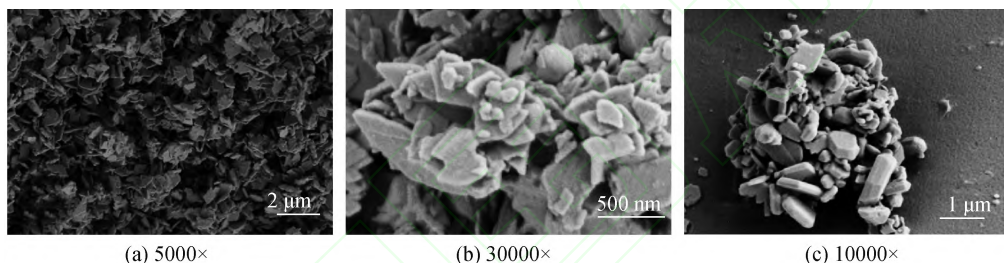


图 1 AgO 粉末的 SEM 图像

2.1.2 X 射线衍射仪分析

图 2 为所制备的 AgO 粉末的 XRD 衍射图谱。由图 2 可知,在 2θ 为 32.04° 、 32.35° 、 34.22° 、 37.26° 、 39.44° 、 52.55° 、 53.91° 、 54.78° 、 56.76° 、 62.80° 、 63.64° 、 64.12° 以及 66.95° 等处出现清晰明显的衍射峰,分别对应单斜晶系 AgO 晶体的 (200)、 (-111) 、(002)、(111)、 (-202) 、(020)、 (-311) 、(202)、 (-113) 、(220)、(311)、(022) 和 (400) 晶面^[18-19],本文制备的 AgO 粉末的 XRD 衍射图谱与 AgO 的 PDF 标准卡吻合度高。图 2 中的衍射峰清晰规整,峰形尖窄,说明制备的 AgO 粉末结晶度高,且可观测到的衍射峰均为 AgO 的特征峰,说明粉末中杂质的含量在仪器的最低检测量之下,表明粉末中 AgO 的纯度高,与扫描电镜分析的结果相吻合。

2.2 改性工艺条件优化及结果分析

弱碱性 DA 溶液依靠空气中的氧气可以发生自聚反应,但反应周期长^[20-21]。为了加速 DA 溶液的自聚合以及 PDA 在 PA 织物表面的沉积速率,本文选择了用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ 作为自聚合的加速剂,将聚合反应时间控制在 2 h。PDA 改性 PA

图 1(a)中 AgO 粉末为片状颗粒。图 1(b)是 AgO 放大 30000 倍的 SEM 图,该图表明,AgO 片状颗粒的大小不一,颗粒的宽度差距明显,球状颗粒为 Ag_2O ,是 AgO 粉末制备中的主要杂质。从图 1(a)和图 1(b)中可看出,粉末中 AgO 的纯度高,杂质少。图 1(c)可明显看到 AgO 颗粒的团聚现象。AgO 粉末团聚是由于沉淀在反应的后期以及洗涤时不稳定,造成颗粒的进一步长大,在干燥过程中,沉淀颗粒的表面存在非架桥羟基,颗粒间水蒸发时产生毛细管的压力作用,都会进一步加剧沉淀颗粒的团聚^[15]。AgO 不过滤和干燥步骤,由于颗粒尺寸小,颗粒间距短,AgO 在制备后期的悬浮液中也容易软团聚,但软团聚的作用力相对较弱^[16]。团聚现象使得 AgO 颗粒的粒径增大,不利于 AgO 粉末直接在 PA 织物上沉积^[17]。

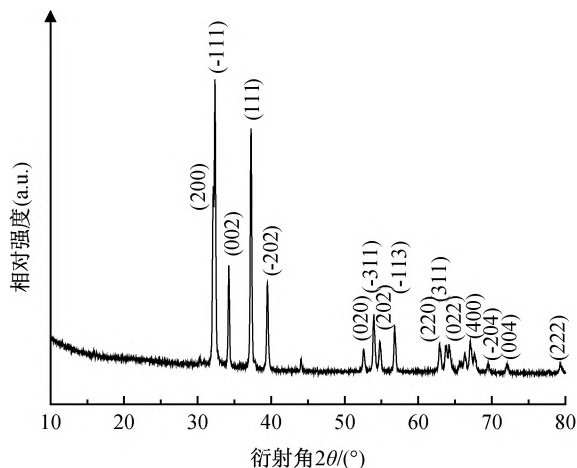


图 2 AgO 粉末的 XRD 衍射图

织物的效果用 PDA 的增重率 w_1 和 AgO 粉末的增重率 w_2 来表征。图 3 为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度对 PA 织物改性效果的影响图。图 3 显示 PDA 增重率 w_1 和 AgO 增重率 w_2 的升降趋势基本保持一致,表明 AgO 的沉积效果与 PDA 改性层有关;在 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度较低时, Cu^{2+} 浓度过低, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 H_2O_2 协同作用产生的活性氧自由基不够,DA 溶液在 2 h 内的自聚合反应不够充

分,影响 PA 织物表面 PDA 包覆层的完整性,导致 AgO 的沉积率低;随着 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 浓度的增加,活性氧自由基增多, w_1 和 w_2 都呈上升趋势,在 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度为 1.8 g/L 时, PDA 增重率 w_1 和 AgO 增重率 w_2 达到最大;在 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度高于 1.8 g/L 时,过量的 Cu^{2+} 加速了 PDA 的生成,但 PDA 中的官能团会与剩余的 Cu^{2+} 发生螯和作用^[10],可能影响了 PDA 改性层的均匀性,导致在清洗时 PDA 层的脱落,造成 PA 织物的包覆层存在包覆不均匀的问题,导致了 AgO 增重率 w_2 的下降。在 DA 溶液浓度为 2 g/L,处理时间为 2 h, H_2O_2 浓度为 0.6 ml/L 的反应条件下, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液的最佳反应浓度为 1.8 g/L。

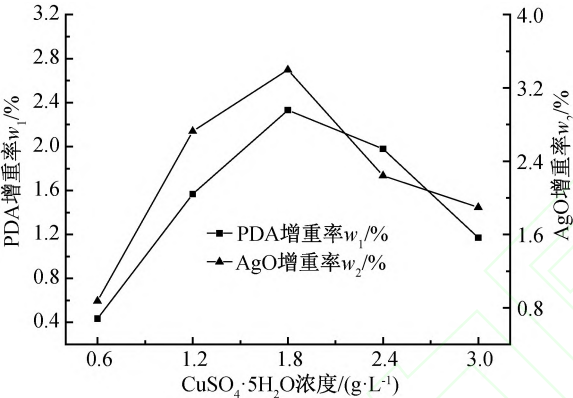


图3 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度对锦纶织物改性效果的影响

在其他参数条件(DA 溶液浓度为 2 g/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度为 1.8 g/L,处理时间为 2 h)不变的情况下, H_2O_2 溶液浓度对聚合反应的影响结果如图 4 所示。图 4 表明, H_2O_2 对 DA 溶液的聚合有促进作用, H_2O_2 浓度在 0~0.6 mL/L 阶段, PDA 增重率和 AgO 增重率急剧增加; H_2O_2 浓度为 0.6 mL/L, PDA 增重率和 AgO 增重率均可达到最大; H_2O_2 浓度为 0.6~1.2 mL/L, PDA 增重率和 AgO 增重率均下降。适量的 H_2O_2 与 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 协同作用可加快 DA 溶液的聚合速度, H_2O_2 的浓度过大,反而会抑制 DA 溶液的聚合,其原因可能是 H_2O_2 是 DA 溶液自聚合的产物^[10]。 H_2O_2 过量时会引发自聚反应逆向进行,不利于 PDA 的合成,因此 H_2O_2 的最佳反应浓度为 0.6 mL/L。

图 5 为 DA 溶液浓度对 PA 织物改性效果的影响图。图 5 表明, PDA 的增重率随着 DA 溶液的浓度升高而增大, AgO 增重率在 DA 溶液浓度为 3 g/L 时达到最大,为 3.846%; 5 g/L 的 DA 溶液在 PA 织物表面沉积的 PDA 有所减少,其原因可能是 DA 溶液浓度高, PDA 颗粒生长过快,形成沉淀,没有在

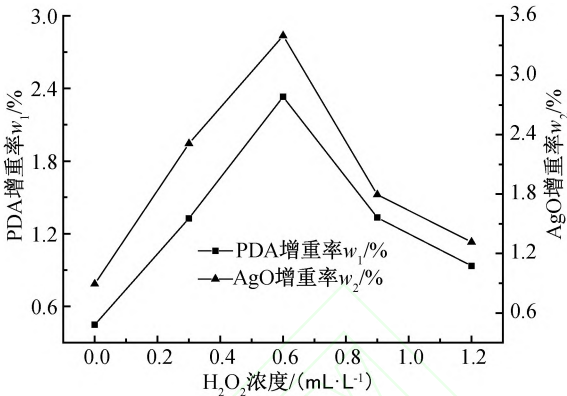


图4 H_2O_2 溶液浓度对锦纶织物改性效果的影响

PA 织物表面形成完整的包覆层,从而影响 AgO 粉末的沉积。4 g/L 的 DA 溶液改性 PA 织物,有最高的 PDA 增重率,但 AgO 增重率却有所降低,其原因也可能与 PDA 颗粒大小有关。因此, DA 溶液的最佳反应浓度为 3 g/L。但由于 DA 溶液浓度在 2 g/L 和 3 g/L 时, AgO 的增重率无明显差别,因此选用 2 g/L 的 DA 溶液浓度进行相关实验。

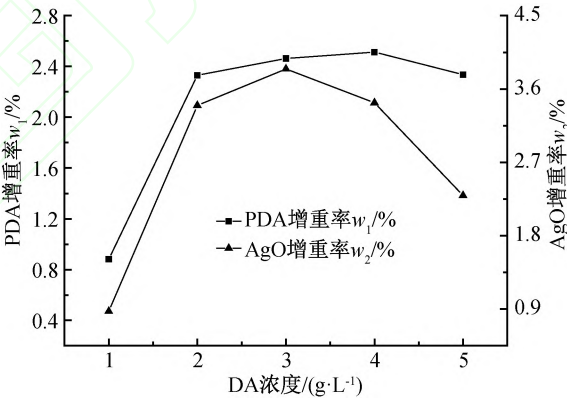


图5 邻苯二酐乙胺溶液浓度对锦纶织物改性效果的影响

图 6 是处理时间对 PA 织物改性效果的影响图,由图 6 表明, PDA 增重率随着处理时间变长而增加,时间越长 PDA 在 PA 织物表面包覆得越均匀致密,不易脱落;在改性溶液处理织物 2 h 时, PDA 增重率和 AgO 增重率 达到最大;但在反应时间为 3 h 时, PDA 的增重率反而下降,其原因可能是由于反应时间过长, DA 溶液发生物理自聚,形成的三聚体比例增加^[10],产生的 PDA 沉淀无法在 PA 织物表面沉积,影响 PDA 改性层的包覆,导致 AgO 增重率降低^[22]。因此, DA 溶液自聚改性 PA 织物最佳的处理时间是 2 h。

2.3 AgO 粉末沉积 PA 织物的表面形貌表征

图 7 为 PA 织物 SEM 图。图 7(a)是未经清洗处理的 PA 织物表面形貌图, PA 纤维的表面附着大量杂质,表面凹凸不平;图 7(b)是清洗处理后的 PA

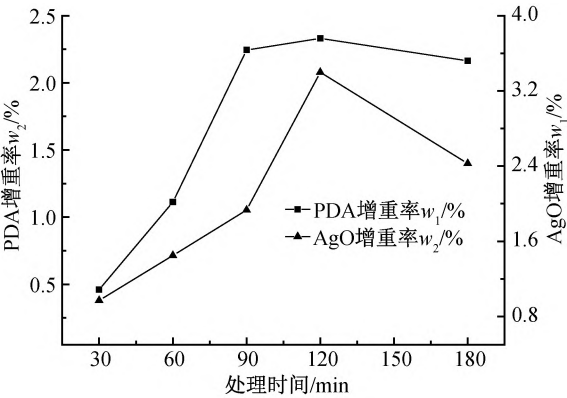


图 6 处理时间对锦纶织物改性效果的影响

织物表面形貌图,与图 7(a)相比,纤维表面明显变得平整光滑;图 7(c)为 PDA@PA 织物表面形貌图,PA 纤维表面均匀地镀上一层 PDA 层,与清洗过后的 PA 纤维比,改性后的 PA 纤维表面更加粗糙,且小部分区域有凹坑,由于该区域镀层较薄的缘

故,纤维表面镀层良好;图 7(d)是 PDA@PA 织物表面形貌图,PA 织物表面 PDA 层的脱落情况,PDA 包覆层的完整性会影响 AgO 颗粒的沉积;图 7(e)为 AgO/PA 织物的表面形貌图,AgO 颗粒稀疏的沉积在锦纶纤维的表面,颗粒数量少,AgO 直接沉积 PA 织物的效果不佳,可能是由于 AgO 颗粒团聚严重,小粒径的 AgO 颗粒才会在 PA 织物表面沉积;图 7(f)为 AgO/PDA@PA 织物的表面形貌图,AgO 颗粒不规则地附着在 PA 织物表面,其数量与 7(e)相比较有明显的提升,PA 织物表面沉积的 AgO 片状颗粒没有形成连续致密的沉积层;在织物表面,AgO 的团聚现象依然存在,反应过程中的磁力搅拌缓解 AgO 颗粒软团聚的问题,但在 AgO 制备过程中因反应不稳定而造成的团聚依然存在。以上结果显示,PDA 改性 PA 织物辅助 AgO 沉积,大大提高 AgO 的沉积量,辅助沉积作用明显。

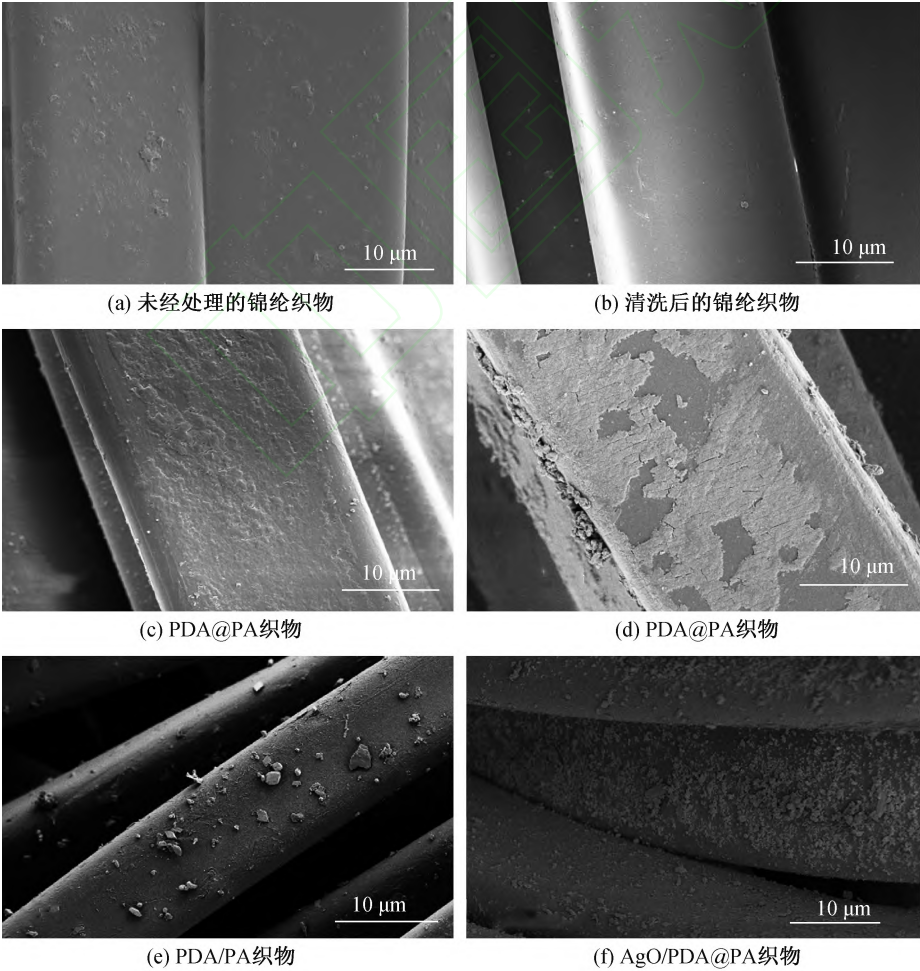


图 7 锦纶织物的 SEM 图(2000×)

AgO/PA 织物和 AgO/PDA@PA 织物经 EDS 检测,结果表明:与 AgO/PA 织物表面元素相比,PDA 包覆在 PA 织物表面使得 AgO/PDA@PA 织

物表面新增 N 元素。AgO/PA 织物表面,Ag 元素的原子百分比为 1.06%;AgO/PDA@PA 织物表面,Ag 元素的原子百分比为 37.56%,AgO 的沉积

量有明显的增加,表明 PA 织物表面的 PDA 包覆层对 AgO 沉积的辅助作用显著。

2.4 PDA@PA 织物和 AgO/PDA@PA 织物的晶体结构分析

图 8 为 AgO 粉末沉积锦纶织物的 XRD 分析图。图 8 显示,PDA@PA 织物在 2θ 为 21.38° 处,出现一个衍射峰,由于 PDA 是无定型结构^[23],该衍射峰实质上是 PA 织物的特征峰,说明 PDA 改性并没有破坏 PA 织物的晶体结构。与 PDA@PA 织物相比,AgO/PDA@PA 织物的 (-111) 、 (002) 、 (111) 、 (-202) 、 (020) 、 (-311) 、 (202) 、 (-113) 、 (220) 、 (311) 晶面所代表的衍射峰,均是 AgO 的特征峰。图 8 表明,AgO/PDA@PA 织物上沉积着可检测到 AgO 粉末。

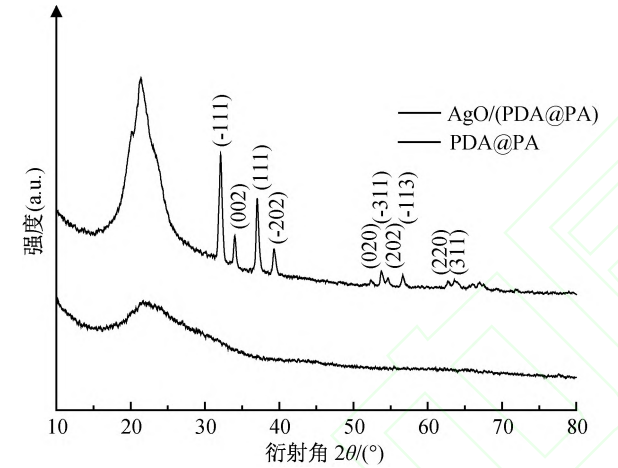


图 8 AgO 沉积改性锦纶织物与改性锦纶织物的 XRD 衍射图

2.5 AgO/PDA@PA 织物的抗菌性

用振荡法对 AgO/PDA@PA 织物做抗菌性测试,结果如表 2 所示。表 2 显示,PDA 涂层没有抗菌性,AgO/PDA@PA 织物的抗菌性由 AgO 产生;AgO/PDA@PA 织物对金黄色葡萄球菌的抑菌率为 99.15%,对大肠杆菌的抑菌率为 99.98%。

表 2 AgO/PDA@PA 织物的抗菌测试结果

| 菌种 | PA 织物平 板菌落数/ (个·mL ⁻¹) | PDA@PA 织物 平板菌落数/ (个·mL ⁻¹) | AgO/PDA@PA 织物平板 菌落数/ (个·mL ⁻¹) | 抑菌 率/% |
|---------|--|--|---|-----------|
| 金黄色葡萄球菌 | 5.9×10^8 | 5.9×10^8 | 5×10^6 | 99.15 |
| 大肠杆菌 | 4.4×10^8 | 4.1×10^8 | 8×10^4 | 99.98 |

为了测试 AgO/PDA@PA 织物上 AgO 的牢固性,对 PDA@PA 织物和 AgO/PDA@PA 织物进行了耐水洗测试。在织物经滚筒洗衣机清洗 20 次,每次 10 min 后,再对 AgO/PDA@PA 织物进行抗菌

性测试。测试结果如表 3 所示。耐水洗测试后的 AgO/PDA@PA 织物对大肠杆菌的抑菌率为 99.70%,对金黄色葡萄球菌的抑菌率为 98.33%。

表 3 AgO/PDA@PA 织物耐水洗的抗菌测试结果

| 菌种 | PDA@PA 织物平 板菌落数/ (个·mL ⁻¹) | AgO/PDA@PA 织 物平板菌落数/ (个·mL ⁻¹) | 抑菌 率/% |
|---------|--|--|-----------|
| 金黄色葡萄球菌 | 6.6×10^8 | 1.1×10^7 | 98.33 |
| 大肠杆菌 | 2.5×10^8 | 7.4×10^4 | 99.70 |

3 结 论

PA 织物经过 PDA 的改性,很容易将大量自制的 AgO 黏附在 PA 织物的表面。本文研究 PDA 改性 PA 织物的最佳工艺,主要结论如下:

- a) 采用化学氧化法可获得高纯度的 AgO。
- b) PDA 改性锦纶织物的工艺中,DA 溶液的最佳反应浓度是 3 g/L, H₂O₂ 的最佳反应浓度为 0.6 mL/L, CuSO₄·5H₂O 溶液的最佳反应浓度为 1.8 g/L,改性溶液 pH 值 8.5,水浴锅温度为 40℃,转速为 17 r/s,改性溶液处理织物的时间为 2 h。
- c) 经 PDA 改性后,AgO 粉末在的 PDA@PA 织物上沉积率最高可达 3.846%。
- d) AgO/PDA@PA 织物具备优异的抗菌性。AgO 沉积率为 3.398% 的 AgO/PDA@PA 织物,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率均可达 99% 以上。AgO/PDA@PA 织物上的 AgO 颗粒沉积较牢固,加上 AgO 具有强抗菌性。即使在织物经过 20 次耐水洗测试后,AgO/PDA@PA 织物的抗菌率依然可保持在 98% 以上。

参考文献:

[1] 吴莹,张增强. 抗菌锦纶产品的开发[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2012, 29(4): 5-9.

[2] 张振华,蒋晓文. 抗菌聚酰胺纤维的研究现状及展望[J]. 产业用纺织品, 2018, 36(9): 1-4.

[3] 崔跃红,关红艳,郭中宝. 无机抗菌剂在抗菌涂料中的研究进展[J]. 中国建材科技, 2017, 26(1): 5-7.

[4] 赵欣,朱健健,李梦,等. 我国抗菌剂的应用与发展现状[J]. 材料导报, 2016, 30(7): 68-73.

[5] 张文毓. 抗菌剂及抗菌涂料的研究进展[J]. 上海涂料, 2017, 55(5): 33-36.

[6] Lalueza P, Monzón M, Arruebo M, et al. Bactericidal effects of different silver-containing materials [J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46(11): 2070-2076.

[7] Ge Y, Shen W, Wang X, et al. Synthesis and

- bactericidal action of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AgO}$ bifunctional magnetic-bactericidal nanocomposite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 563: 160-169.
- [8] 沈文宁, 冯拉俊, 孔珍珍, 等. 臭氧氧化法制备超细 AgO 粉末及其抗菌性能研究[J]. *化学学报*, 2011, 69 (3): 277-283.
- [9] 冯拉俊, 郭美娟, 冯慧, 等. 载 AgO/TiO₂ 抗菌棉织物的制备及抗菌性能研究[J]. *功能材料*, 2012, 43(15): 2002-2005.
- [10] Liu Y L, Ai K L, Lu L H. Polydopamine and its derivative materials: synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(9): 5057-5115.
- [11] 胡尉博. 聚酰胺纤维的表面改性及其性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016: 16-17.
- [12] Zhu Y F, Cheng Z G, Weng W J, et al. A facile synthesis of polydopamine/TiO₂ composite films for cell sheet harvest application[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 172: 355-361.
- [13] Zhang C, Li H N, Du Y, et al. $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ -triggered polydopamine/poly (sulfobetaine methacrylate) coatings for antifouling membrane surfaces[J]. *Langmuir*, 2017, 33(5): 1210-1216.
- [14] Zhou R, Ren P F, Yang H C, et al. Fabrication of antifouling membrane surface by poly (sulfobetaine methacrylate)/polydopamine co-deposition[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 466: 18-25.
- [15] 沈文宁. 超细 AgO 粉末的制备及其性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2010: 27.
- [16] 庞维强, 樊学忠, 张教强. 纳米颗粒在制备过程中团聚现象的研究进展[J]. *化学工业与工程技术*, 2008, 29 (3): 19-23.
- [17] 吴志坚, 叶秀深. 纳米粒子在固体基质表面的吸附[J]. *材料导报*, 2010, 24(10): 8-12.
- [18] 李梦, 刘亚飞, 赵欣, 等. 超细至纳米级过氧化银的化学制法及其表征[J]. *新技术新工艺*, 2018(4): 23-27.
- [19] 沈文宁, 冯拉俊, 雷阿利, 等. 超细过氧化银粉末的制备及其表征[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(S2): 31-35.
- [20] Zhang C, Ou Y, Lei W X, et al. $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ -induced rapid deposition of polydopamine coatings with high uniformity and enhanced stability[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55 (9): 3054-3057.
- [21] Lee H, De-latore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426-430.
- [22] 杨佳莹. 多巴胺在织物功能整理中的应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2017: 5.
- [23] 何满堂, 周心怡. TiO₂ 涂层棉织物的制备及其防紫外线性能研究[J]. *棉纺织技术*, 2019, 47(12): 74-77.

(责任编辑: 廖乾生)