

# 应用于空间微生物防护的多尺度杂化抗菌剂研究

甄贺伟, 徐晓玲, 李果, 周祚万

(西南交通大学 材料科学与工程学院 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031)

**摘要:** 由于航天员的参与, 载人航天活动中难以避免微生物防护的问题, 而航天器环境密闭、空间狭小, 难以采用地面常用的喷洒一次性有机消毒剂、紫外线杀菌等方式进行微生物防护。通过采用无机抗菌剂, 结合纳米技术和杂化结构耦合所产生的协同作用来获得综合性能优异的无机抗菌剂, 并采用适当的技术将其应用到航天器上是一种可行的办法。通过热分解先驱体和还原金属离子的方法分别在T-ZnO和CNTs上杂化纳米银和纳米铜, 获得了多尺度纳米杂化抗菌剂。采用表面涂覆、浸渍和挤压法及活化接枝的方法分别探究了纳米抗菌剂在铝合金、芳纶布和树脂等材料中的应用。3种基体材料经抗菌改性后对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌的抗菌率都可达到99.9%, 对黑曲霉及其孢子的防霉等级都达到了0级, 而且改性后的材料具有很好的耐老化、耐水性及良好的耐擦洗性能。该方法在深空探测活动中的微生物防护方面有很大发展前景。

**关键词:** 微生物防护; 载人航天; 抗菌; 无机; 杂化

**中图分类号:** O6

**文献标识码:** A

**文章编号:** 2095-7777(2019)01-0037-09

**DOI:** 10.15982/j.issn.2095-7777.2019.01.006

**引用格式:** 甄贺伟, 徐晓玲, 李果, 等. 应用于空间微生物防护的多尺度杂化抗菌剂研究[J]. 深空探测学报, 2019, 6(1): 37-45.

**Reference format:** ZHEN H W, XU X L, LI G, et al. Study on multi-scale hybrid antibacterial agents applied on spacecraft for microbial control[J]. Journal of Deep Space Exploration, 2019, 6(1): 37-45.

## 引言

在载人航天活动中难以避免有害微生物进入载人飞行器, 目前正在运行的国际空间站上发现了种类庞大的有害微生物种群, 这对宇航员的健康和空间站设施的安全带来影响。但由于航天器环境密闭、空间狭小, 难以采用地面常用的喷洒一次性有机消毒剂<sup>[1-3]</sup>、紫外线杀菌<sup>[4-6]</sup>等方式进行微生物防护。采用无机抗菌材料对航天材料进行抗菌处理是一种无需额外提供电源且相对安全的处理方式。在无机抗菌材料中, 金属离子如:  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 等都具有抗菌活性<sup>[7]</sup>, 但易变色、长效性差、耐热性和稳定性不好。纳米材料可以在一定程度上克服上述缺点, 例如: 纳米银在抗菌长效性和变色性方面均比银离子抗菌剂有显著优势, 而且其毒性更低<sup>[8-10]</sup>; 纳米金的抗菌活性比纳米银稍差, 但其对耐药菌株表现出了良好的抗菌活性<sup>[11]</sup>; 铜系抗菌剂<sup>[12]</sup>可阻止“超级细菌”的传播。同时, 伴随着低维结构氧化物类抗菌剂的深入研究, 活性氧化物成为使用时间最长、使用面最广的长效抗菌剂<sup>[13-15]</sup>。

但是, 单组分抗菌材料存在抗菌谱较窄、环境适应性较差等问题。利用纳米材料的协同作用提高其抗

菌活性和广谱性是近年来的研究热点。氧化锌是一种安全性高、稳定性好的活性抗菌氧化物, 本研究小组在以往对不同形貌氧化锌的抗菌活性的研究中发现: 具有三维立体四针状结构的氧化锌(T-ZnO)相较于其它氧化锌具有更高的抗菌活性<sup>[16-17]</sup>。此外, 碳材料由于具有优异的综合性能而成为近些年的研究热点, 碳纳米管(CNTs)作为碳材料的典型代表之一被报道具有一定的抗菌效果<sup>[18]</sup>, 且突出的吸附能力使其很适合用作载体材料。本论文分别以T-ZnO和CNTs为载体, 通过杂化纳米银或纳米铜来获得具有优异抗菌性能的多尺度杂化抗菌剂, 并对其在几种代表性航天器材料上的应用进行了探索研究。

## 1 原料和方法

在具有优异抗菌效果的T-ZnO和具有突出吸附能力和电子活性的CNTs这两种纳米材料表面可控的组装纳米银或纳米铜, 不仅解决了纳米抗菌材料的分散性和稳定性问题, 多尺度的结构杂化也使得纳米材料的抗菌广谱性和长效性得以提高。本文分别在T-ZnO和CNTs表面杂化纳米银或纳米铜, 制备多尺度杂化抗菌

剂, 在对其进行抗菌性能研究的基础上, 探索了在航天器常用材料铝合金、芳纶布和PVDF树脂上的应用。

## 1.1 多尺度杂化抗菌剂的制备与表征

### 1.1.1 原料

四针状纳米氧化锌 (T-ZnO, 自制); 硝酸银 (成都市科龙化工试剂厂, 分析纯); 氯化铜 ( $\text{CuCl}_2$ , 成都市科龙化工试剂厂, 分析纯); 多壁碳纳米管 (CNTs, 中国科学院成都有机化学有限公司, TNM7); 铝合金5A06、芳纶布和PVDF树脂均由中国空间技术研究院相关研究所提供。

### 1.1.2 合成步骤

对于n-Ag或n-Cu杂化T-ZnO, 在四针状氧化锌晶须表面首先负载有机前驱体, 然后通过热分解前驱体原位得到纳米银和纳米铜, 制备得到n-Ag或n-Cu杂化的T-ZnO。对于n-Ag或n-Cu杂化CNTs, 首先表面改性CNTs, 然后通过与金属离子耦合形成金属离子杂化结构, 通过对金属离子进行还原得到新型纳米复合抗菌剂。

### 1.1.3 表征方法

通过粉末X射线衍射 (XRD, X'pert PRO, PHILIPS) 和X射线光电子能谱 (XPS, ESCALab250, Thermo Scientific) 表征所得产物的组成和相成分。通过扫描电子显微镜 (FESEM, Inspect F, FEI) 和透射电子显微镜 (TEM, Tecnai G2 20, FEI) 观察所制备产物的微观形貌。

### 1.1.4 抗菌性能的检测方法

最小抑菌浓度 (MIC) 检测是一种定量检测抗菌剂抗菌性能的方法, 本文参照《消毒技术规范》(2008版) 2.7.3节中最小抑菌浓度测定试验的方法对所制备产物的抗菌性能进行检测。选用大肠杆菌 *E.coli* (ATCC 25922) 作为代表性菌株用于抗菌性能的评价。

## 1.2 多尺度杂化抗菌剂应用于航天器材料的实验方法

针对铝合金、芳纶布、PVDF树脂这3种航天器上较为常用的材料, 分别通过各自适用的方法将多尺度杂化抗菌剂应用于其上, 然后对抗菌性能和综合性能进行评价。针对铝合金抗菌主要采用表面涂覆型抗菌材料: 首先对涂料的种类进行选择设计, 然后通过超声和机械分散的方式将多尺度杂化抗菌剂和已改性的涂料进行混合, 通过性能测试和工艺设计得到分散均匀的纳米抗菌涂料, 将涂料喷涂到铝合金表面, 检测金属表面抗菌涂层的抗菌性能及其它综合性能。

对于芳纶布则采用了抗菌剂分散液浸渍和挤压的方法: 在获得多尺度杂化纳米抗菌剂的基础上, 通过超声和机械分散的方式得到纳米抗菌液剂, 最后检测长效抗菌芳纶布的抗菌性能。

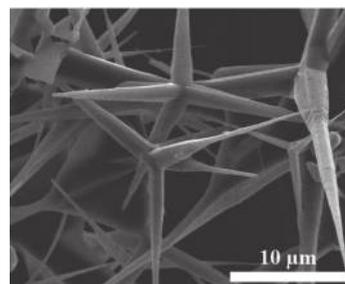
对于树脂材料主要采用了表面活化再进行接枝的方法: 首先利用纳米组装技术制备纳米抗菌材料; 并调控其抗菌性能, 然后通过超声和机械分散的方式得到纳米长效抗菌液剂, 最后检测长效抗菌PVDF壁纸的抗菌性能。

## 2 结果与讨论

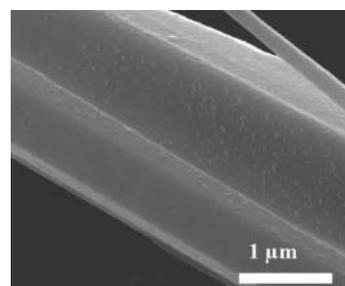
### 2.1 多尺度杂化纳米抗菌剂的可控制备及抗菌性能和安全性研究

#### 2.1.1 多尺度杂化T-ZnO抗菌材料的制备

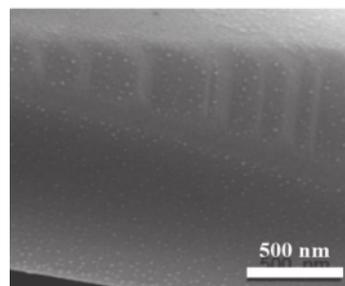
提出并优化了基于表面改性-吸附前驱体-原位分解的方法对氧化锌晶须表面原位组装纳米银和纳米铜并对其进行杂化改性, 以提高纳米抗菌剂的抗菌广谱性和长效性。通过电子显微镜可对T-ZnO表面杂化纳米颗粒的粒径和分布情况进行分析。由所制备的纳米银和纳米铜杂化T-ZnO的SEM (图1) 可以看出, 对于两种杂化样品在T-ZnO的针状体表面都有粒径20~40 nm的纳米颗粒负载, 纳米颗粒在T-ZnO表面分布均匀且粒径均一性较好。



(a) T-ZnO



(b) T-ZnO 经过了n-Ag和n-Cu杂化改性

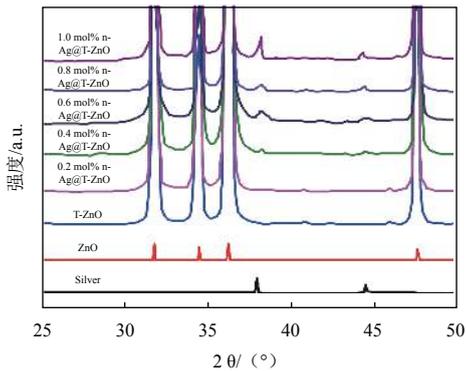


(c) n-Cu

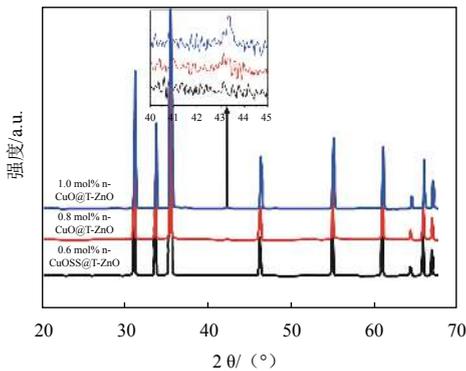
图1 扫描电子显微照片

Fig. 1 SEM images of T-ZnO, n-Ag@T-ZnO and n-Cu@T-ZnO

采用XRD对杂化材料的成分进行分析, 结果如图2所示。由XRD结果可知杂化材料主要成分仍然为纤锌矿晶体结构的ZnO。从图2(a)的n-Ag@T-ZnO表征结果还可以看到较弱的Ag衍射峰, 在38.2°、44.3°、64.4°处分别对应于单质银的(111)、(200)和(220)晶面, 结合SEM说明沉积的颗粒是纳米单质银。图2(b)为n-Cu@T-ZnO样品的XRD表征结果, 通过对晶体结构的精细扫描可以看到CuO的衍射峰, 在43.5°处对应于CuO的(111)晶面, 结合SEM表明在氧化锌晶须上有CuO。沉积量低于0.8 wt%的样品没有出现明显的此处衍射峰, 可能的原因是沉积量太少。



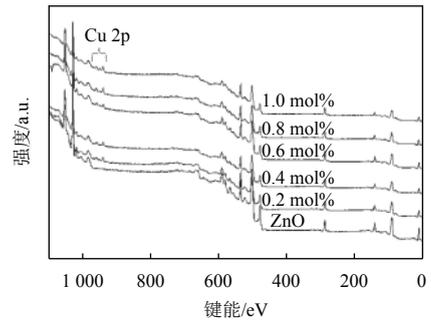
(a) 不同添加量纳米Ag的n-Ag@T-ZnO XRD图谱



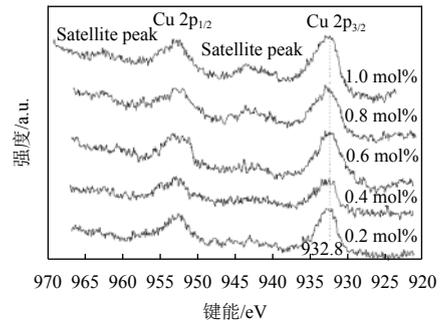
(b) 不同添加量纳米Cu的n-Ag@T-ZnO XRD图谱

图2 不同添加量纳米Ag和Cu的n-Ag@T-ZnO XRD图谱  
Fig. 2 XRD spectra of n-Ag@T-ZnO and n-Cu@T-ZnO with different nano Ag additions

为进一步探究Cu的沉积情况, 进行了XPS分析, 结果如图3所示。其中图3(a)是n-Cu/ZnO的全谱扫描结果, 与纯的ZnO相比, 杂化后的样品全谱中均可见Cu 2p电子对应的峰, 说明表面有Cu元素的存在。对Cu 2p轨道电子进行高分辨谱的检测得到图3(b), 通过结合能和峰型的综合分析认为有Cu单质和Cu<sup>2+</sup>的存在。结合XRD的结果, 认为ZnO的表面以单质Cu为主, 并有少量氧化态的Cu<sup>2+</sup>存在, ZnO和Cu之间存在明显的结构杂化。



(a) n-Cu/ZnO的全谱扫描结果



(b) Cu 2p的高分辨谱

图3 n-Cu/ZnO的全谱扫描和Cu 2p的高分辨谱结果  
Fig. 3 XPS spectra of n-Cu@ZnO: full spectrum and Cu 2p high resolution spectrum

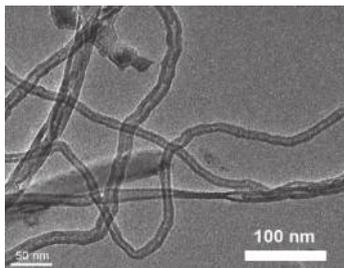
综上所述, 通过前驱体吸附和可控热分解成功制备了n-Ag@T-ZnO和n-Cu@T-ZnO多尺度杂化纳米材料, 沉积在T-ZnO表面的银是单质银, 沉积在T-ZnO表面的铜主要为单质铜, 但可能部分氧化生成CuO。

### 2.1.2 多尺度杂化CNTs纳米抗菌材料的制备

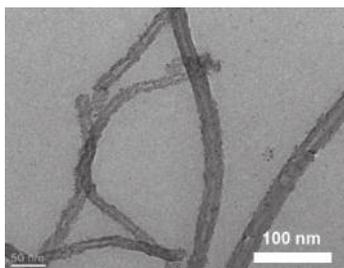
通过聚电解质改性-金属离子螯合-液相还原的方法, 制备纳米银和纳米铜杂化改性的多尺度纳米抗菌材料。对所制备材料的微观形貌进行了表征, 结果如图4所示。由图4的TEM表征结果可以看到CNTs具有较大的长径比, 杂化改性后其表面均匀分布着粒径非常小的纳米银或纳米铜颗粒, 纳米银的平均粒径为2.6 nm, 纳米铜的平均粒径为34 nm。

通过XRD对样品晶体结构进行表征的结果如图5所示。从图5(a)中不同Ag沉积量的CNTs的XRD图谱可以看出4 wt% n-Ag@CNTs、7 wt% n-Ag@CNTs和10 wt% n-Ag@CNTs相较于酸化碳纳米管分别在38.1°、44.3°、64.5°和77.4°出现了单质银的特征衍射峰, 说明制备得到了单质银。随着银沉积量的增加, 银的晶面特征峰值明显增加, 其特征峰值与CNTs的特征峰值的比值也相应增加, 说明沉积量有所增加。从图5(b)中不同Cu沉积量的n-Ag@CNTs的XRD图谱可以看出7 wt% n-Cu@CNTs和10 wt% n-Cu@CNTs在36.3°出现了氧化亚铜的(111)晶面的特征衍射峰, 这表明Cu沉积于CNTs上, 其中铜主要以氧化亚铜形式存在。4 wt%

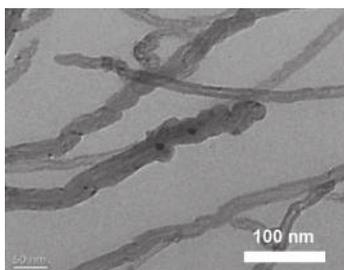
n-Cu@CNTs没有显示出代表铜的特征衍射峰, 可能的原因是铜的沉积量少。



(a) CNTs



(b) n-Ag



(c) n-Cu

图4 CNTs、n-Ag及n-Cu杂化改性后的CNTs透射电子显微镜照片

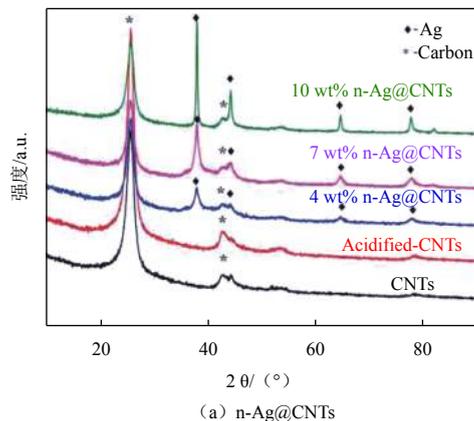
Fig. 4 TEM images of CNTs and n-Ag and n-Cu modified CNTs

综上所述, 通过聚电解质整合金属离子和液相还原的方法成功制备了n-Ag@CNTs和n-Cu@CNTs杂化纳米材料, 负载在CNTs表面的银主要以单质银的方式存在, 但负载在CNTs表面的铜则发生部分氧化, 生成了Cu<sub>2</sub>O。

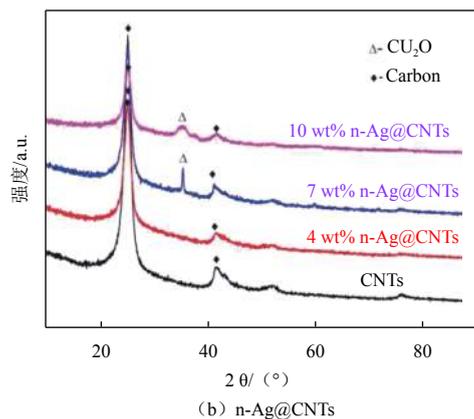
### 2.1.3 多尺度杂化纳米材料的抗菌性能 and 安全性

为了与其它抗菌剂进行抗菌效果对比, 对所制备样品的最小抑菌浓度进行了检测。n-Ag@T-ZnO的实验结果如表1所示。可以看出, 随着T-ZnO表面纳米Ag沉积量的增加, MIC在减小, 说明抗菌性能在增强。纯T-ZnO的MIC约为500 mg/L (ppm), 当沉积量增加到1.0 mol%时其MIC为100 mg/L, 表现出很高的抗菌活性。

n-Cu@T-ZnO的实验结果如表2所示。随着T-ZnO表面纳米Cu沉积量的增加, n-Cu@T-ZnO的抗菌性能在增加。当沉积量增加到1.0 mol%时, 其MIC接近125 mg/L, 表现出较好的抗菌活性。



(a) n-Ag@CNTs



(b) n-Ag@CNTs

图5 不同沉积量n-Ag@CNTs和n-Cu@CNTs的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of Ag@CNTs and n-Cu@CNTs with different deposition amounts

表1 不同Ag沉积量的n-Ag@T-ZnO的MIC值

Table 1 MIC value of n-Ag@T-ZnO with different Ag deposition volume

样品	不同浓度培养液中细菌生长情况/ (mg·L <sup>-1</sup> )				
	1 000	500	100	50	10
T-ZnO	○	○	●	●	●
0.2 mol% n-Ag @T-ZnO	○	○	●	●	●
0.4 mol% n-Ag @T-ZnO	○	○	●	●	●
0.6 mol% n-Ag @T-ZnO	○	○	○	●	●
0.8 mol% n-Ag @T-ZnO	○	○	○	●	●
1.0 mol% n-Ag @T-ZnO	○	○	○	●	●

注: ●大量细菌生长; ●少量细菌生长; ○没有细菌生长

类似地, 对制备的n-Ag@CNTs和n-Cu@CNTs样品进行了MIC的检测。n-Ag@CNTs的MIC实验结果如表3所示。CNTs及酸化CNTs的MIC值高于实验开始浓度750 mg/L, 而沉积纳米银后抗菌性能良好, 4 wt% n-Ag@CNTs的MIC值介于100~200 mg/L之间, 7 wt% n-Ag@CNTs的MIC值介于75~100 mg/L, 10 wt% n-Ag@CNTs的MIC约为50 mg/L。即纳米银杂化改性

CNTs, 可以获得具有优异抗菌效果的多尺度纳米抗菌材料, 并且随着载银量的增加材料的抗菌性能增加。

表2 不同Cu沉积量的n-Cu@T-ZnO的MIC值  
Table 2 MIC value of n-Cu@T-ZnO with different Cu deposition volume

样品	不同浓度培养液中细菌生长情况/(mg·L <sup>-1</sup> )				
	1 000	500	250	125	62.5
T-ZnO	○	○	●	●	●
0.2 mol% n-Cu@T-ZnO	○	○	●	●	●
0.4 mol% n-Cu@T-ZnO	○	○	●	●	●
0.6 mol% n-Cu@T-ZnO	○	○	○	●	●
0.8 mol% n-Cu@T-ZnO	○	○	○	●	●
1.0 mol% n-Cu@T-ZnO	○	○	○	●	●

注: ●大量细菌生长; ●少量细菌生长; ○没有细菌生长

表3 不同Ag沉积量的n-Ag@CNTs的MIC值  
Table 3 MIC value of n-Ag@CNTs with different Ag deposition volume

样品	不同浓度培养液中细菌生长情况/(mg·L <sup>-1</sup> )					
	250	200	100	75	50	25
CNTs	●	●	●	●	●	●
酸化CNTs	●	●	●	●	●	●
4 wt% n-Ag@CNTs	○	○	●	●	●	●
7 wt% n-Ag@CNTs	○	○	○	●	●	●
10 wt% n-Ag@CNTs	○	○	○	○	●	●

注: ●大量细菌生长; ●少量细菌生长; ○没有细菌生长

n-Cu@CNTs的MIC实验结果如表4所示。CNTs的MIC值高于实验开始浓度1 500 mg/L, 而CNTs沉积纳米铜后抗菌性能良好, 4 wt% n-Cu@CNTs的MIC值介于500~1 000 mg/L之间, 7 wt% n-Cu@CNTs的MIC值介于250~500 mg/L, 10 wt% n-Ag@CNTs的MIC约为200 mg/L。

表4 不同Cu沉积量的n-Cu@CNTs的MIC值  
Table 4 MIC value of n-Cu@CNTs with different Cu deposition volume

样品	不同浓度培养液中细菌生长情况/(mg·L <sup>-1</sup> )					
	1 500	1 000	500	250	200	150
CNTs	●	●	●	●	●	●
4 wt% n-Cu@CNTs	○	○	●	●	●	●
7 wt% n-Cu@CNTs	○	○	○	●	●	●
10 wt% n-Cu@CNTs	○	○	○	○	●	●

注: ●大量细菌生长; ●少量细菌生长; ○没有细菌生长

对比所制备的4种多尺度杂化纳米抗菌剂的抗菌性能可以发现, n-Ag@T-ZnO的抗菌效果要优于n-Cu@T-

ZnO, 而n-Ag@T-ZnO与n-Ag@CNTs的抗菌效果相当。将选用n-Ag@T-ZnO和n-Ag@CNTs两种抗菌剂用于航天器常用材料的抗菌改性。

## 2.2 多尺度杂化抗菌剂在航天器常用材料上的应用研究

### 2.2.1 多尺度杂化抗菌剂在铝合金上的应用研究

将制备得到的纳米抗菌材料添加到涂料中, 然后喷涂于5A06铝合金表面上形成抗菌涂层, 从而实现多尺度纳米抗菌材料在铝合金上的应用。

首先对涂料树脂体系进行优选。通过对涂料的树脂体系进行对比和优化, 从附着力、抗冲击、耐水性、柔韧性和纳米抗菌剂在其中的分散性角度筛选出聚氨酯清漆、复合聚氨酯漆、环氧底漆+氟聚氨酯磁漆体系, 并开展其在铝合金上的应用工艺研究。对固化涂层的附着力、冲击强度、柔韧性和耐水性的测试结果如表5所示, 从表中可以看出复合聚氨酯漆的整体性能均不好; 而聚氨酯清漆的附着力、冲击强度和柔韧性较好, 但耐水性稍差; 环氧底漆+氟聚氨酯磁漆的附着力、冲击强度、柔韧性和耐水性均较好, 综合性能优异。所以确定使用环氧底漆+氟聚氨酯磁漆的体系来制备铝合金表面的涂层。

表5 应用于铝合金表面的涂层种类选择

Table 5 Selection of coatings applied to aluminum alloy surface

涂层种类	附着力/级	冲击强度/(kg·cm)	柔韧性/mm	耐水性/d
聚氨酯清漆	1	≥ 50	≤ 1	≤ 7
复合聚氨酯漆	7	40	—	—
环氧底漆+氟聚氨酯磁漆	1	≥ 50	≤ 1	≥ 20

在选定涂料的基础上, 分别将不同含量的n-Ag@T-ZnO和n-Cu@CNTs添加到涂料中, 通过喷涂得到抗菌铝合金涂层, 其外观如图6所示。添加n-Ag@T-ZnO的涂层外观没有明显变化, 添加n-Cu@CNTs后涂层的颜色由乳白色变为了灰蓝色, 随添加量的增加而颜色变深。所以选取n-Ag@T-ZnO作为铝合金表面的主要抗菌剂。

通过抗菌率对涂层抗菌性能进行评价, 抗菌剂添加量对铝合金表面涂层抗菌性能的影响如表6所示。当抗菌剂含量为1 wt%时, 对两种典型代表菌种的抗菌率已经达到90%以上, 随着抗菌剂含量的增加, 抗菌率有一定程度增加, 当抗菌剂含量为3 wt%时, 抗菌率达到99%以上, 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌都显示出了较好的抗菌性能。

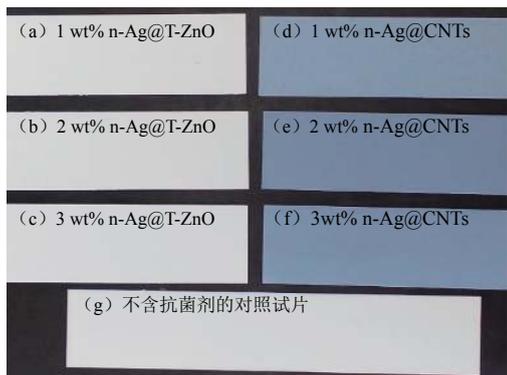


图6 添加不同含量n-Ag@T-ZnO和n-Ag@CNTs的铝合金表面涂层外观照片

Fig. 6 Digital photos of aluminum alloy surface coating with different contents of n-Ag@T-ZnO and n-Ag@CNTs

表6 抗菌剂添加量对铝合金表面涂层抗菌性能的影响

Table 6 Effect of antibacterial dosage on antibacterial properties of aluminum alloy surface coating

抗菌剂含量/ (wt%)	对金黄色葡萄 球菌抗菌率/(%)	对大肠杆菌 抗菌率/(%)
1	94.9	94.3
2	97.8	96.7
3	99.9	99.9

将所制得的抗菌铝合金涂层送至第三方检测机构进行了抗菌防霉性能的综合测试, 结果如表7所示。可以看出抗菌铝合金涂层对典型细菌、真菌及霉菌都具有较好的作用。

表7 铝合金表面抗菌涂层抗菌防霉性能检测结果

Table 7 Combination antimicrobial properties of coating on aluminum alloy surface

菌种	抗菌率(防霉等级)/(%)	检测标准
大肠杆菌	99.99	GB/T 21866-2008 贴膜法
金黄色葡萄球菌	99.99	
白色念珠菌	99.99	
黑曲霉及其孢子	0	GB/T 24346-2009 培养皿法

将所制得的抗菌铝合金涂层的综合性能进行了检测, 结果如表8所示。涂层的附着力为1级, 柔韧性为1 mm, 冲击强度为50 kg·cm, 人工老化700 h未出现起泡、剥落、开裂等异常现象, 耐水性测试20 d未出现起泡、剥落、开裂等异常现象, 表明涂层综合性能较为优异。

### 2.2.2 多尺度杂化抗菌剂在芳纶布上的应用研究

首先选用少量偶联剂和分散剂对所制备多尺度杂化抗菌剂进行预处理, 然后分别探索不同工艺对芳纶布外观和手感的影响, 结果如表9所示。浸渍挤压工艺相对于喷涂工艺更容易得到柔软度不易改变的

样品, 而使用n-Ag@T-ZnO得到的样品相对于使用n-Cu@CNTs的样品颜色不易改变。因此使用n-Ag@T-ZnO作为主要抗菌成分, 制备采用浸渍挤压法。

表8 铝合金表面抗菌涂层综合性能检测结果

Table 8 Comprehensive performance of antibacterial coating on aluminum alloy surface

检测项目	指标	实测值	结论	执行标准
附着力/级	≤ 1	1	合格	GB/T 1720-1989
柔韧性/mm	≤ 3	1	合格	GB/T 1731-1993
耐冲击性/cm	50	50	合格	GB/T 1732-1993
耐老化性/700 h	无异常	无起泡、剥落、开裂等现象	合格	GB/T 1865-2009
耐水性/20 d	无异常	无起泡、剥落、开裂等现象	合格	GB/T 1733-1993

表9 抗菌处理工艺及抗菌剂种类对芳纶布外观的影响

Table 9 Effect of antibacterial treatment method and antibacterial agents on appearance of aramid fabrics

处理工艺	抗菌剂种类	颜色	手感
空白样	—	米白色	柔软
浸渍挤压	n-Ag@T-ZnO	米白色	柔软
	n-Ag@CNTs	浅灰色	柔软
喷涂	n-Ag@T-ZnO	米白色	较硬, 表面有毛刺
	n-Ag@CNTs	浅灰色	较硬, 表面有毛刺

采用浸渍挤压法, 用不同抗菌剂含量的抗菌剂处理液对芳纶布进行抗菌处理, 并研究了其对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性能结果如表10所示。经过抗菌处理后, 芳纶布具有显著的抗菌效果, 当含量达到3 wt%时, 其对大肠杆菌的抗菌率达99.9%。

表10 抗菌剂添加量对芳纶布抗菌性能的影响

Table 10 Effect of antimicrobial dosage on antibacterial properties of aramid fabrics

抗菌剂含量/ (wt%)	对金黄色葡萄球 菌抗菌率/(%)	对大肠杆菌 抗菌率/(%)
1	95.8	94.7
2	97.8	97.5
3	99.9	99.9

对已抗菌处理的芳纶布进行了耐水性检测, 结果如表11所示。浸泡3次后抗菌芳纶布的抗菌性能没有明显下降, 抗菌率依然保持在99%以上, 说明抗菌剂具有良好的耐水性。

将所制得的抗菌芳纶布送至第三方检测机构对其抗菌防霉综合性能进行了检测, 结果如表12所示。经过抗菌处理的芳纶布对典型细菌、真菌及霉菌都具有较好的作用。

表 11 抗菌芳纶布抗菌耐水性测试结果

Table 11 Water resistance performance of antibacterial aromatic cotton fabrics

水中浸泡次数/次	对金黄色葡萄球菌抗菌率/ (%)	对大肠杆菌抗菌率/ (%)
1	99.9	99.9
2	99.9	99.9
3	99.9	99.8

表 12 抗菌芳纶布抗菌防霉性能检测结果

Table 12 Combination antimicrobial properties of as-modified aromatic fabrics

菌种	抗菌率 (防霉等级) / (%)	检测标准
大肠杆菌	99.99	GB/T 20944.3-2008振荡法
金黄色葡萄球菌	99.99	
白色念珠菌	99.99	
黑曲霉及其孢子	0	GB/T 24346-2009培养皿法

### 2.2.3 多尺度杂化抗菌剂在PVDF树脂上的应用研究

将PVDF树脂清洗后分别放入KOH乙醇/水溶液, 然后置于60℃下反应30 min即得到活化组各样品, 随后用蒸馏水洗去多余KOH, 最后干燥得到表面活化的PVDF树脂; 将活化的PVDF树脂浸泡在抗菌处理液中, 在60℃下浸泡2 h后经过室温干燥得到表面接枝上抗菌剂的PVDF树脂样品。

采用贴膜法对各样品进行抗菌性能检测, 结果如表 13所示。经过KOH处理的样品表面的抗菌率较未处理的样品要低, 并且抗菌率随着受处理KOH浓度的增大而降低; 而KOH处理后再经过抗菌剂处理的PVDF树脂表面对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率均大于99%, 表明抗菌剂处理对抗菌性能的提高是有效的。

表 13 处理方法对PVDF树脂基壁纸抗菌性能的影响

Table 13 Effect of treatment process on antibacterial properties of PVDF resin based wallpaper

样品	对金黄色葡萄球菌的抗菌率/ (%)	对大肠杆菌的抗菌率/ (%)
未处理PVDF树脂	55.3	58.9
KOH处理PVDF树脂	23.5	25.2
KOH处理后接枝抗菌剂PVDF树脂	99.9	99.9

将经过抗菌改性的PVDF树脂用湿纱布擦洗10 min, 干燥后再次用贴膜法检测其抗菌性能, 结果如表 14所示。多次擦洗后, 抗菌改性后的PVDF树脂的抗菌率仍可达到99%以上, 说明其具有良好的耐擦洗性能。

将所制得的抗菌改性PVDF树脂送至第三方检测机构进行了抗菌防霉性能的综合测试, 结果如表 15所

示。抗菌改性PVDF树脂对典型细菌及霉菌都具有较好的作用。

表 14 抗菌PVDF树脂基壁纸抗菌耐水性测试结果

Table 14 Water resistance performance of antibacterial PVDF resin based wallpapers

擦洗次数/次	对金黄色葡萄球菌抗菌率/ (%)	对大肠杆菌抗菌率/ (%)
1	99.9	99.9
2	99.9	99.9
3	99.8	99.7

表 15 抗菌PVDF树脂基壁纸抗菌防霉性能检测结果

Table 15 Combination antimicrobial properties of as-modified PVDF resin based wallpaper

菌种	抗菌率 (防霉等级) / (%)	检测标准
大肠杆菌	99.99	QB/T 2591-2003
金黄色葡萄球菌	99.99	
黑曲霉、绳状青霉、土曲霉、宛氏拟青霉、绿色木霉、赭绿青霉、短柄帚霉。	0	GJB150.10A-2009

## 3 结 论

通过优化得到了纳米粒子杂化的抗菌材料, 研制了具有良好抗菌效果的多尺度杂化纳米抗菌剂。在此基础上, 探索了该纳米抗菌剂在铝合金、芳纶布和PVDF树脂材料上的应用, 得到了综合性能和抗菌性能优异的3种抗菌材料, 抗菌防霉处理后的材料外观和其它性能没有受到明显影响。采用本文方法对微生物进行防护在深空探测领域有很大发展前景。

## 参 考 文 献

- [1] 杨锡瑶, 胡小骞, 吴贻乐, 等. 三种消毒方法对医院物体表面消毒效果观察[J]. 中国消毒学杂志, 2018, 35(1): 20-22.  
YANG X Y, HU X Q, WU Y L, et al. Observation on the disinfection effect of three disinfection methods on the surface of hospital objects[J]. Chinese Journal of Disinfection, 2018, 35(1): 20-22.
- [2] 冯萃敏, 吴新楷, 汪长征, 等. 茶多酚作为辅助消毒剂的饮用水生物稳定性研究[J]. 环境工程, 2018, 36(1): 15-19.  
FENG C M, WU X K, WANG C Z, et al. Studies on the biostability of drinking water with tea polyphenols as auxiliary disinfectants[J]. Environmental Engineering, 2018, 36(1): 15-19.
- [3] 陈霞, 古丽努尔·艾尼瓦尔. 稳定型含氯消毒剂的稳定性研究[J]. 山东工业技术, 2018(15): 185.  
CHEN X, GULINOUR A. Studies on the stability of stable chlorine-containing disinfectants[J]. Shandong Industrial Technology, 2018(15): 185.
- [4] 卓敦水. 有害微生物的“克星”——紫外杀菌灯[J]. 家庭用药,

- 2017(12):52.
- ZHUO D S. "Nemesis" of harmful microorganism—ultraviolet germicidal lamp[J]. *Family Medicine*, 2017(12): 52.
- [5] 曾志明, 潘波, 朱毓华, 等. 紫外杀菌技术在瓶装水生产中的可行性分析[J]. *饮料工业*, 2017, 20(6): 39-42.
- Zeng Z M, Pan B, Zhu Y H, et al. Feasibility analysis of ultraviolet sterilization technology in bottled water production[J]. *Beverage Industry*, 2017, 20(6): 39-42.
- [6] 夏冠英炫, 鲁晓晴, 陈瑶瑶, 等. LED紫外线灯杀菌效果试验研究[J]. *中国消毒学杂志*, 2017, 34(1): 1-2.
- XIAGUAN Y X, LU X Q, CHEN Y Y, et al. Experimental study on germicidal efficacy of LED ultraviolet lamp[J]. *Chinese Journal of Disinfection*, 2017, 34(1): 1-2.
- [7] KIM T N, FENG Q L, KIM J O, et al. Antimicrobial effects of metal ions ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) in hydroxyapatite[J]. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 1998, 9(3): 129-134.
- [8] 胡云睿. 纳米银及其复合抗菌材料的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- HU Y R. Nano silver and its composite antibacterial materials [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [9] 龙玲. 纳米银抗菌剂及新型纳米酶的制备及性能研究 [D]. 深圳: 深圳大学, 2017.
- LONG L. Preparation and properties of nano silver antibacterial agent and new nano enzyme [D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2017.
- [10] JUN S K, EUNYE K, KYEONG N Y, et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles[J]. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2007, 3(1): 95-101.
- [11] MUBARAKALI D, THAJUDDIN N, JEGANATHAN K, et al. Plant extract mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and its antibacterial activity against clinically isolated pathogens[J]. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, 2011, 85(2): 360-365.
- [12] ZHAO D, ZHOU J, LIU N. Preparation and characterization of Mingguang palygorskite supported with silver and copper for antibacterial behavior[J]. *Applied Clay Science*, 2006, 33(3): 161-170.
- [13] SAWAI J. Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$ ) by conductimetric assay[J]. *J Microbiol Methods*, 2003, 54(2): 177-182.
- [14] SIRELKHATIM A, MAHMUD S, SEENI A, et al. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism[J]. *Nano-Micro Letters*, 2015, 7(3): 219-242.
- [15] STANKIC S, SUMAN S, HAQUE F, et al. Pure and multi metal oxide nanoparticles: synthesis, antibacterial and cytotoxic properties[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2016, 14(1): 73.
- [16] 朱文君. ZnO抗菌性能及机理研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2010.
- ZHU W J. ZnO antibacterial properties and mechanism research [D]. Chengdu: Southwest Jiao Tong University, 2010.
- [17] 徐晓玲. 氧化锌抗菌及降解有机污染物活性研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2012.
- XU X L. Zinc Oxide antibacterial and biodegradation of organic pollutants [D]. Chengdu: Southwest Jiao Tong University, 2012.
- [18] 陈丹. 纳米粒子沉积改性碳纳米管及其抗菌性能研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2014.
- CHEN D. Nanoparticles modified carbon nanotubes and their antibacterial properties [D]. Chengdu: Southwest Jiao Tong University, 2014.
- 作者简介:  
甄贺伟(1992-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 抗菌材料及环境净化材料研究。  
通信地址: 四川省成都市二环路北一段111号(610031)  
电话: (028)87600432  
E-mail: 1312585061@qq.com

# Study on Multi-Scale Hybrid Antibacterial Agents Applied on Spacecraft for Microbial Control

ZHEN Hewei, XU Xiaoling, LI Guo, ZHOU Zuowan

(Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials (Ministry of Education), School of Materials  
Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

**Abstract:** Microbial control is unavoidable in manned space activities due to the participation of astronauts. It is difficult to use traditional methods such as spraying organic disinfectant and ultraviolet sterilization which are often used in the ground for the microbial control on spacecraft. A feasible method is to apply inorganic antibacterial agents with excellent comprehensive properties by combining the synergistic effect of nanotechnology and hybrid structure coupling to spacecraft. In this work, multi-scale hybrid antibacterial agents are obtained by hybridizing n-Ag and n-Cu on T-ZnO and CNTs respectively through thermal decomposition of precursor and reduction of metal ions. The application of multi-scale hybrid antibacterial agents in aluminum alloy, aramid fiber fabric and resin are investigated by means of surface coating, immersion method and activation grafting. The antibacterial rates of the three matrix materials against *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Candida albicans* are all up to 99.9%, and the anti-mildew levels against *Aspergillus niger* and its spores are up to 0. The modified materials have good aging resistance, water resistance and scrub resistance. This method can be widely applied in the aspect of microbial control in deep space exploration.

**Key words:** microbial protection; manned spaceflight; antimicrobial; inorganic; hybridization

## High lights:

- In-situ synthesis of nano-silver and nano-copper on T-ZnO and CNTs with their own structural and functional advantages (antibacterial activity, high adsorption, etc.) can significantly improve the antibacterial activity and broad spectrum of nano-materials by hybridization.
- Aluminum alloy coatings, aramid fiber fabric and resin composites with excellent antibacterial properties and good comprehensive properties are obtained through the application of the as-prepared multi-scale hybrid antibacterial agent.

[责任编辑：高莎，英文审校：朱恬]