

基于生物质模板制备 ZIF-8 及抗菌性能

徐群娜^{1,2,3}, 李娇娇^{1,2}, 丁杨⁴, 马建中^{1,2,3}, 李鹏妮⁵

[1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 3. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 4. 中轻检验认证有限(晋江)公司, 福建 晋江 362200; 5. 桐乡市质量技术监督事务中心, 浙江 桐乡 314500]

摘要: 为赋予皮革表面优异的抗菌性, 以己内酰胺(CPL)改性酪素(CA)(CA-CPL)胶束为模板原位生长金属有机骨架化合物, 类沸石咪唑酯骨架(ZIF-8), 得到了 CA-CPL@ZIF-8, 并将其应用于皮革涂饰中。采用 FTIR、XRD、SEM、TEM、N₂ 吸附-脱附对样品进行了表征。对涂饰后皮革的抗菌、力学和卫生性能进行了测试。结果表明, 通过调整生物质模板 CA-CPL 的尺寸与形貌, 成功生长出晶体结构完整的 CA-CPL@ZIF-8。随着 CA-CPL@ZIF-8 添加量(以 CA-CPL 质量计, 下同)的增加, 涂饰后皮革对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌产生了明显的抗菌效果, 力学性能和卫生性能相应提升; 当其添加量为 0.8% 时, 涂饰后皮革对金黄色葡萄球菌的抑菌圈为 4 mm, 抗张强度和断裂伸长率分别可达 6.32 MPa 和 56%; 当其添加量为 0.5% 时, 透气性和透水汽性可达 1522 mL/(cm²·h) 和 353 mg/(10 cm²·24 h)。

关键词: 生物质; 模板; ZIF-8; 皮革涂饰; 抗菌性能; 功能材料

中图分类号: TS529.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2023)07-1470-08

Bio-template synthesis and antibacterial performance of ZIF-8

XU Qunna^{1,2,3}, LI Jiaojiao^{1,2}, DING Yang⁴, MA Jianzhong^{1,2,3}, LI Pengni⁵

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. Sinolight Inspection & Certification Jinjiang Co., Ltd., Jinjiang 362200, Fujian, China; 5. Tongxiang Affairs Center of Quality and Technical Supervision, Tongxiang 314500, Zhejiang, China)

Abstract: CA-CPL@ZIF-8 were synthesized from *in situ* growth of metal-organic framework compound zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) on caprolactam (CPL)-modified casein (CA) (CA-CPL) micelle, and then applied to leather finishing for antibacterial performance. The CA-CPL@ZIF-8 obtained was then characterized by FTIR, XRD, SEM, TEM, and N₂ adsorption-desorption, followed by investigation on the antibacterial, mechanical and hygienic properties of the finished leather. The results showed that, by adjusting the size and morphology of the biomass template CA-CPL, CA-CPL@ZIF-8 with complete crystal structure was successfully synthesized. As the amount of CA-CPL@ZIF-8 added increased (based on the mass of CA-CPL, the same below), the finished leather exhibited significant antibacterial effect on *E. coli* and *S. aureus*, and improved mechanical strength and hygienic performance as well. The finished leather with 0.8% CA-CPL@ZIF-8 displayed an inhibition zone against *S. aureus* of 4 mm, tensile strength and elongation at break of 6.32 MPa and 56%, respectively, while that with 0.5% CA-CPL@ZIF-8 showed air permeability and water moisture permeability of up to 1522 mL/(cm²·h) and 353 mg/(10 cm²·24 h), respectively.

Key words: biomass; template; ZIF-8; leather finishing; antibacterial properties; functional materials

目前, 中国皮革制品产量和消费量已位居世界第一, 但与皮革强国相比尚有差距, 在质量、技术

及价值方面仍处于劣势地位。长期以来, 国内市场高档皮化产品缺乏, 关键制造技术依赖进口, 这些

收稿日期: 2022-10-15; 定用日期: 2022-12-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220945

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22078185、22278258)

作者简介: 徐群娜(1987—), 女, 副教授, E-mail: xxqnn870304@163.com。

问题严重制约了中国皮革工业走向高品质、高档次的步伐^[1]。在此形势下, 必须突破传统思维和理论、创新产品合成技术与方法, 开发高端皮革化工产品。皮革涂饰材料是用于皮革表面涂饰保护和美化皮革的一类皮革化工产品, 在皮革制造业中也有非常重要的作用^[2-3]。

酪素(CA)作为皮革行业广泛应用的成膜剂之一, 具有成膜黏合力强、耐高温、易打光、卫生性能好等优点, 但酪素中含有多种氨基酸, 为细菌的生长繁殖提供了条件, 极易受细菌侵蚀, 限制了其进一步应用。因此, 必须对酪素进行改性才能满足市场需求。传统抗菌材料一般分为天然抗菌材料、有机抗菌材料及无机抗菌材料3类。目前, 随着纳米技术的发展, 出现了一批包括纳米银、纳米TiO₂、纳米ZnO等在内的无机纳米抗菌材料, 将这些纳米抗菌材料引入到高分子基体中已制备出性能优异的抗菌材料^[4-6]。但将这些成分引入到酪素体系中, 在改善其抗菌性能的同时会不同程度地降低酪素本身独特的透气性和透水汽性, 从而影响人们的使用舒适度。金属有机骨架(MOFs)是由金属节点(金属离子或簇)和有机配体通过配位键自组装形成的一种结晶型多孔材料。近十年来, MOFs基材料已成为抗菌应用的热点^[7-9]。与传统抗菌剂相比, MOFs基材料具有以下优点:(1)抗菌金属离子(如Ag⁺、Zn²⁺、Co²⁺和Cu²⁺)和一些有机抗菌剂/天然生物抗菌剂(如咪唑和卟啉)可用于构建MOFs;(2)众多的组分(易掺杂的金属组分和易替换或修饰的有机组分)赋予了MOFs光催化活性, 有利于形成各种光生活性氧物种(ROS), 有望实现较高的光催化抗菌效率^[10];(3)较高的孔隙率和较大的比表面积有利于其他材料的高效包封或负载, 此外, 丰富的表面活性基团可以促进其他材料对MOFs表面的改性, 有利于获得MOFs基双效抗菌复合材料^[11]。MOFs的特殊多孔结构也可以为气体分子的通过提供充足的通道, 从而使基体兼具透气性和抗菌性。其中, 类沸石咪唑酯骨架(ZIF-8)因合成简便且具有良好的抗菌性而得到广泛应用^[12-14]。

目前, 已有一些研究者将ZIF-8与天然产物, 如壳聚糖、纤维素等复合, 制备了可用于抗菌、吸附等领域的复合材料^[15-17]。MA等^[18]采用原位沉积法制备了可生物降解的纤维素(CF)/MOFs复合过滤器, 其中, ZIF-8@CF过滤器在134 Pa下, 对0.3和0.5 μm颗粒的过滤效率分别高达98.36%和99.94%, 对大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)均具有良好的抗菌性。作者所在课题组前期为提高酪素皮革涂饰剂的抗菌性能, 将制备的ZIF-8与酪素物理复合得到酪素基ZIF-8复合皮革涂

饰剂, 涂饰应用结果表明, 该涂饰剂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌产生了一定的抗菌效果, 但复合乳液的稳定性不足, 且性能可控性较差。

鉴于此, 本研究首先拟采用己内酰胺(CPL)对酪素进行缩聚改性, 制备尺寸和形貌可调的己内酰胺改性酪素(CA-CPL)胶束, 并以其作为模板制备ZIF-8, 再将其应用于皮革涂饰, 期望获得兼具相容性、抗菌性和透气性的复合涂层。首先, 在碱性溶液中, 对酪素进行缩聚改性得到表面带负电荷的CA-CPL, 向其中先后引入配体2-甲基咪唑(2-MI)及Zn(NO₃)₂·6H₂O通过调控模板种类与尺寸, 基于静电作用、配位作用和氢键作用自组装, 得到CA-CPL@ZIF-8。接着, 采用物理共混法将CA-CPL@ZIF-8引入皮革涂饰体系, 主要探究涂饰后皮革的抗菌性能、力学性能和卫生性能。该工作将为扩大生物基材料的应用提供有价值的策略。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

酪素, 优级纯, 上海川和食品有限公司; Zn(NO₃)₂·6H₂O, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 2-MI, 分析纯, 上海紫一试剂厂; 蛋白胨、琼脂粉、牛肉膏、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾, 分析纯, 北京奥博星生物技术有限公司; 甲醇、无水乙醇, 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司; 实验用水均为超纯水; 坯革, 晋江兴业皮革科技有限公司。

SYQDSX280B手提不锈钢压力蒸汽灭菌锅, 上海申安医疗器械厂; 测厚仪, 绿林工具; NANO-ZS90纳米粒径电位分析仪(DLS), 英国Malvern公司; S4800扫描电子显微镜, 日本日立公司; Tecnai G2 F20 S-TWIN透射电子显微镜, 美国FEI公司; D8 Advance X射线衍射仪、Vertex 70傅里叶变换红外光谱仪, 德国布鲁克公司; ASAP 2460比表面分析仪, 美国麦克仪器公司; AI-3000拉力试验机, 高铁检测仪器有限公司; 皮革透气性测定仪, 自制。

1.2 CA-CPL@ZIF-8复合材料的制备

在三口烧瓶中将3.33 g酪素溶于30 mL质量浓度为27 g/L(pH=9~10)的三乙醇胺水溶液中, 于65 °C磁力搅拌2 h得到酪素溶液, 记为溶液A; 升温至75 °C, 利用恒压滴液漏斗将26.00 g质量分数为25%的CPL水溶液逐滴滴加到溶液A中, 滴加完毕后, 保温反应2 h, 即可获得CA-CPL乳液(质量浓度为165.7 g/L)。将CA-CPL乳液用水稀释至质量浓度为1.0 g/L, 取稀释后的CA-CPL乳液1 mL(即1 mg CA-CPL)加入到烧杯中进行磁力搅拌, 并向其中逐滴加入2 mL 2-MI甲醇溶液(1.6 mol/L), 搅

拌 10 min 后再向其中滴加 2 mL $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 甲醇溶液 (0.4 mol/L), 滴加完毕后 40 °C 反应 4 h, 得到 CA-CPL@ZIF-8 乳液, 将 CA-CPL@ZIF-8 乳液在 8000 r/min 下离心 10 min (甲醇离心洗涤 3 次), 然后在 60 °C 下干燥 12 h, 得到粉末, 产率为 25% [即所得粉末质量占 CA-CPL、2-甲基咪唑、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 总质量的百分数], 记为 CA-CPL@ZIF-8-1,

CA@ZIF-8 制备方法同上 (不加 CPL 即可)。

其余产物的制备方法同上, 只需改变 CA-CPL 用量, 将 CA-CPL 用量为 0、2、5、10、20 mg 的样品分别记为 ZIF-8、CA-CPL@ZIF-8-2、CA-CPL@ZIF-8-5、CA-CPL@ZIF-8-10、CA-CPL@ZIF-8-20。CA-CPL@ZIF-8 的制备示意图如图 1 所示。

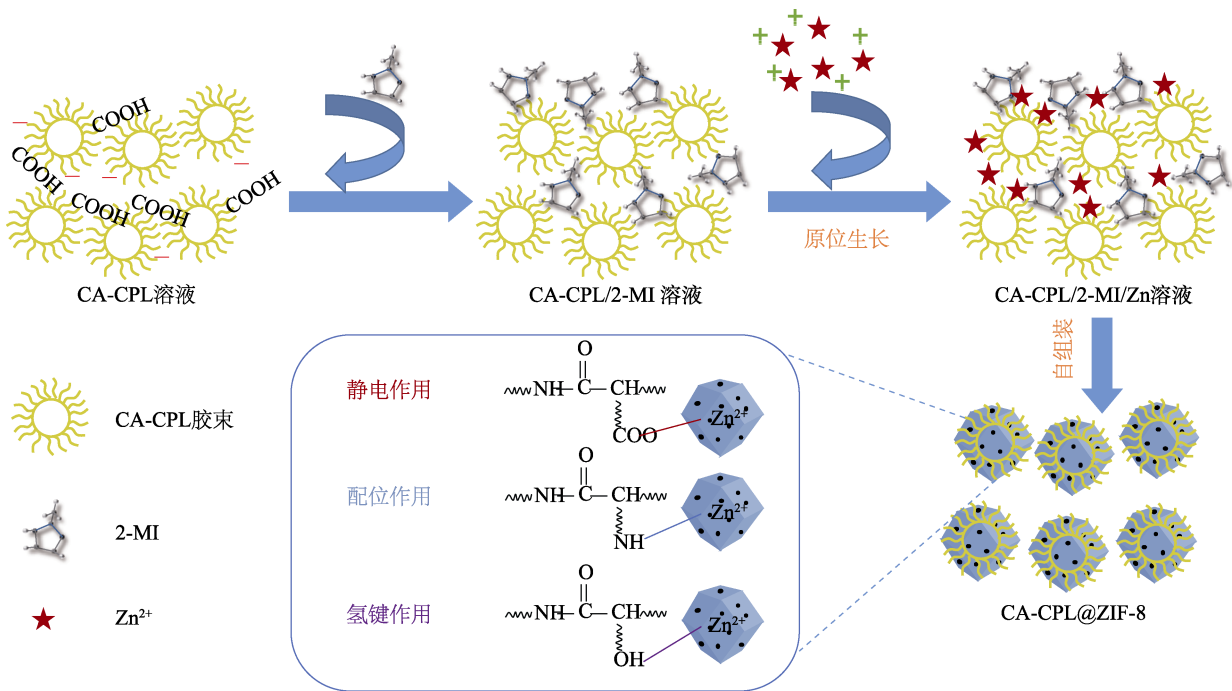


图 1 CA-CPL@ZIF-8 的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of CA-CPL@ZIF-8

1.3 CA-CPL@ZIF-8 纳米复合乳液的制备及应用

将 10 mL 1.2 节制备的 CA-CPL 乳液 (165.7 g/L) 和 1.657 mg CA-CPL@ZIF-8-1 加入到烧杯中, 持续搅拌 2 h; 随后超声 30 min 得到酪素基 CA-CPL@ZIF-8 复合乳液, 其中, CA-CPL@ZIF-8-1 添加量 (以 CA-CPL 质量计, 下同) 为 0.1%。通过改变 CA-CPL@ZIF-8-1 添加量 (0、0.5%、0.8%、1.0%) 合成了一系列酪素基 CA-CPL@ZIF-8 复合乳液, 将制备的 CA-CPL@ZIF-8 复合乳液以喷涂的方式应用于皮革涂饰, 参数如下: 喷涂 2~3 次, 涂饰量为 0.20~0.25 mg/m^2 , 涂层厚度约为 0.20 mm。

1.4 表征与性能测试

1.4.1 结构表征

将干燥后的样品研磨后, 用于后面测试表征。

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法测试, 波数范围 4000~400 cm^{-1} 。XRD 测试: 采用 X 射线衍射仪对其进行测试, 扫描速率 2 ($^\circ$)/min, 扫描范围 5 $^\circ$ ~50 $^\circ$ 。DLS 测试: 取适量的样品乳液于比色皿中, 然后利用纳米粒径电位分析仪对样品的粒径分布进行测试。SEM+EDS 测试: 通过 SEM 观察样品内部微观

结构, 通过 EDS 观察样品元素种类与含量。对干燥后粉末样品用气枪吹去浮粉后进行喷金处理, 对样品进行观察。TEM 测试: 取适量的样品分散在甲醇中, 超声处理 20 min, 利用移液枪移取少量分散液于铜网上, 待测试液干燥后置于透射电子显微镜下进行观察。BET 测试: 称取 0.1 g 粉末, 加入到比表面分析仪的测试管中, 于 300 °C 的真空条件下脱气处理 3 h 除去样品表面的吸附物, 然后, 进行 N_2 吸附-脱附测试。

1.4.2 抗菌性能测试

用量筒量取 20 mL 营养肉汤 (称取 3 g 牛肉膏、10 g 蛋白胨和 30 mL 蒸馏水于烧杯中, 80 °C 搅拌 2 h, 用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH=6.8 \pm 0.2) 分别倒入两个锥形瓶中, 将活化的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌用灭菌后的接种环分别勾取 1~2 环于锥形瓶内, 放置在 37 °C、130 r/min 的恒温水浴振荡器中培养 18~20 h。将坏革裁剪为直径为 1 cm 的圆片, 用无水乙醇处理, 干燥后将圆片浸泡在 1.3 节制备的复合乳液中 20 min, 用镊子取出并滤去多余乳液, 将圆片放在干净的载玻片上, 待其干燥后放在超净工作台上紫外灭菌 2 h。将琼脂培养基倒入培养皿中

1/2 处,使其凝固制备培养基。将菌悬液用磷酸盐缓冲液 (PBS, pH=7.0~7.4) 稀释 1000 倍,移取稀释的菌液 0.1 mL 于凝固的培养皿中,用涂布器涂布均匀,将制备的样品放在培养基上。然后将培养皿倒置放入恒温恒湿培养箱内〔温度为(37±1) °C,相对湿度为 80%±2%〕培养 24~48 h。通过观察抑菌圈宽度来测定乳液的抗菌效果。由式 (1) 计算抑菌圈宽度 (用量尺精准测定纸片直径及抑菌圈外沿距离,若抑菌圈不规则,采用测量 3 点记录平均值):

$$W_{\text{inh}} = \frac{d_1 - d_2}{2} \quad (1)$$

式中: W_{inh} 为抑菌圈宽度, mm; d_1 为抑菌圈外沿距离, mm; d_2 为滤纸片直径, mm。

1.4.3 力学性能测试

将空气调节 (放在硅胶干燥器 24 h) 后的样品用标准模具 (标准模具: 哑铃型, 全长为 80 mm, 标距为 20 mm, 其中用于测试的有效长度为中间宽度为 5 mm、长度为 30 mm 的部分) 进行下样, 用测厚仪对其有效部位厚度进行测定, 用拉力试验机测定其抗张强度和断裂伸长率, 每类样品平行测定 3 次, 取平均值。

1.4.4 卫生性能测试

透气性是指在一定压力和一定时间内, 试样单位面积上所透过空气的体积。利用皮革透气性测定仪记录通过试样 100 cm³ 空气所需时间, 每个样品重复实验 3 次, 试样的透气性按式 (2) 计算:

$$K = \frac{100 \times 3600}{10(t - t_0)} = \frac{36000}{t - t_0} \quad (2)$$

式中: K 为透气性, mL/(cm²·h); t 为规定面积试样透过 100 cm³ 空气所需时间, s; t_0 为空白实验 (不放样品进行测试) 所需时间, s; 10 为透过空气的试样面积, cm²。

透水汽性是试样在单位面积单位时间内所透过的水蒸气的量, 将试样紧密盖于盛有水的实验皿内, 再把实验皿放在盛有干燥剂的干燥器内, 利用试样两边空气的湿度差, 使水汽透过试样, 测定 24 h 前后实验皿及试样的质量, 根据式 (3) 进行计算:

$$P = \frac{m_1 - m_2}{s \times t} \quad (3)$$

式中: P 为试样透水汽性, mg/(10 cm²·24 h); m_1 为试样及实验皿未放入干燥器前的质量, mg; m_2 为试样及实验皿放入干燥器静置 24 h 后的质量, mg; s 为面积, 10 cm²; t 为时间, 24 h。

2 结果与讨论

2.1 CA-CPL@ZIF-8 的结构表征

为了研究通过模板法制备的 CA-CPL@ZIF-8 的

结构和组成, 对 CA-CPL@ZIF-8-1 进行了 FTIR 和 XRD 测试。图 2 为 CA-CPL、ZIF-8 及 CA-CPL@ZIF-8-1 的 FTIR 谱图。

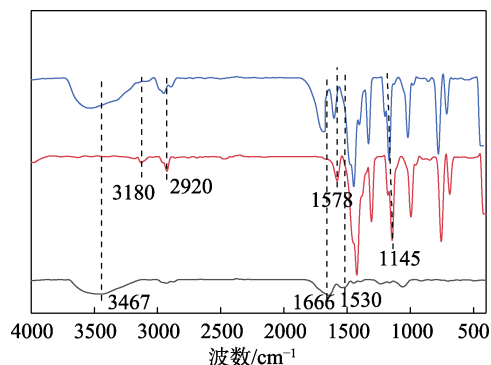


图 2 CA-CPL (a)、ZIF-8 (b) 和 CA-CPL@ZIF-8-1 (c) 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of CA-CPL (a), ZIF-8 (b) and CA-CPL@ZIF-8-1 (c)

由图 2 可以发现, CA-CPL 在 3467、1666、1530 cm⁻¹ 处具有明显的吸收峰, 分别对应 N—H 键、C=O 键和 C—N 键的伸缩振动^[19]; ZIF-8 在 2920 和 3180 cm⁻¹ 附近的特征峰为甲基和咪唑环上的 C—H 键的伸缩振动, 在 1578 cm⁻¹ 的特征峰为 C=N 键的弯曲振动, 在 1145 cm⁻¹ 附近的特征峰归属于咪唑环上 C—N 键的伸缩振动^[20]; CA-CPL@ZIF-8-1 在 3547、1684、1600 cm⁻¹ 处出现了与 CA-CPL 相似的特征吸收峰, 但波数发生了变化, 可能是 CA-CPL 的—OH 与 ZIF-8 的 Zn—OH 之间产生了氢键作用, 此外, CA-CPL@ZIF-8-1 也出现了与 ZIF-8 一致的特征吸收峰, 说明 ZIF-8 存在于 CA-CPL@ZIF-8-1 中, 与预期产物结构一致。

图 3 为 CA-CPL、ZIF-8 和 CA-CPL@ZIF-8-1 的 XRD 谱图。

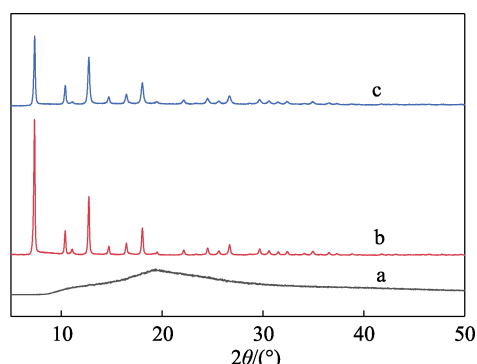


图 3 CA-CPL (a)、ZIF-8 (b) 和 CA-CPL@ZIF-8-1 (c) 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of CA-CPL (a), ZIF-8 (b) and CA-CPL@ZIF-8-1 (c)

如图 3 所示, CA-CPL 呈无定形态; ZIF-8 和 CA-CPL@ZIF-8-1 在 $2\theta=7.3^\circ$ 、 10.3° 、 12.6° 、 14.7° 、 16.5° 、 17.9° 、 22.2° 、 24.5° 和 26.7° 处出现了明显的

衍射峰,分别归属于(011)、(002)、(112)、(022)、(013)、(222)、(114)、(233)和(134)晶面^[21]。与 CA-CPL@ZIF-8-1 相比,ZIF-8 的衍射峰强度更强,说明模板的引入降低了样品的结晶度^[22]。FTIR 和 XRD 的结果表明,CA-CPL@ZIF-8-1 已被成功制备。

为了进一步探究生物质模板对 ZIF-8 结构及性能的影响,分别采用 DLS 和 TEM 对酪素和 CA-CPL 进行了表征,结果见图 4。由图 4a 可见,酪素胶束在乳液中的粒径分布较广,有纳米级和微米级尺寸,而 CA-CPL 胶束的粒径分布较窄,平均粒径约为 200 nm。由图 4b 可见,酪素胶束呈球状,尺寸大小不一。由图 4c 可见,经 CPL 改性后,CA-CPL 胶束呈现较为均一的球状结构,平均粒径减小,与 DLS 表征结果基本相符。以上结果表明,采用 CPL 改性有助于改善酪素胶束内部亲疏水作用之间的平衡,从而有利于形成结构规整且稳定性较好的胶束结构,这对其作为模板制备纳米粒子是有利的^[23]。

为了探究不同 CA-CPL 用量对 ZIF-8 形貌的影响,采用 TEM 对制备的样品进行了表征,结果见图 5。由图 5a 可见,以酪素胶束为模板所得 ZIF-8 具有明显的菱形十二面体形貌结构,粒径在 200~500 nm 范围内,分布不均一。从图 5b 可以看出,以 CA-CPL 胶束为模板所制备的 CA-CPL@ZIF-8-1 呈菱形十二面体形貌,ZIF-8 均匀地附着在模板表面,粒径在 200 nm 左右,且分布较为均一,内部浅色部分为 CA-CPL 胶束。从图 5b~d 可以发现,随着 CA-CPL 用量的增加,CA-CPL@ZIF-8 形貌发生变化。从图 5e 和图 5f 可以发现,CA-CPL@ZIF-8 分子间存在着

CA-CPL 胶束,菱形十二面体形貌被覆盖,这可能是因为 CA-CPL 用量增大时,未被 ZIF-8 包裹的 CA-CPL 也逐渐增多,从而导致部分 CA-CPL 暴露在外;同时,ZIF-8 尺寸有逐渐减小的趋势,表明可以通过调整 CA-CPL 的用量来控制蛋白诱导的 ZIF-8 的大小和形态,后续实验选择 CA-CPL@ZIF-8-1 样品进行研究。

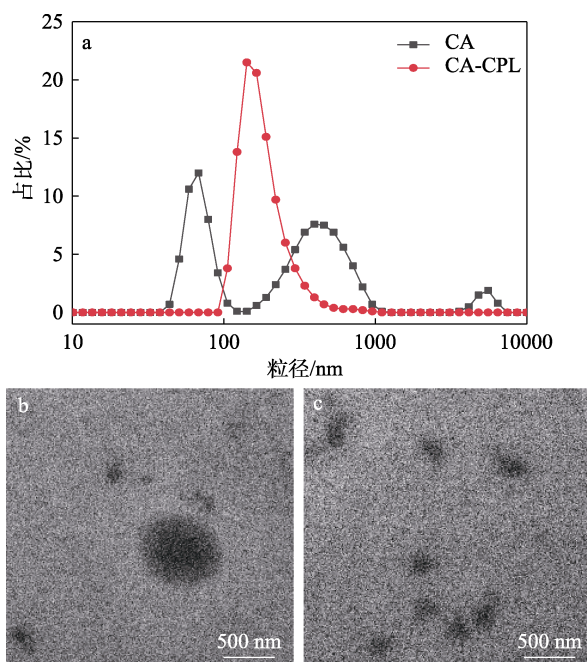
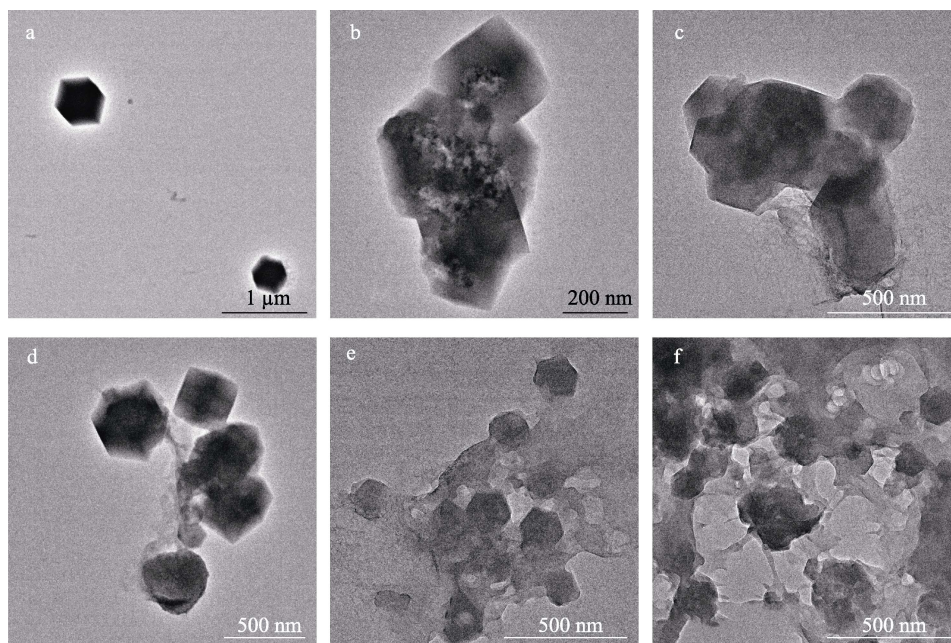


图 4 CA 和 CA-CPL 的粒径分布(a)及 CA (b)和 CA-CPL (c) 的 TEM 图

Fig. 4 Particle size distribution of CA and CA-CPL (a), as well as TEM images of CA (b) and CA-CPL (c)



a—CA@ZIF-8; b—CA-CPL@ZIF-8-1; c—CA-CPL@ZIF-8-2; d—CA-CPL@ZIF-8-5; e—CA-CPL@ZIF-8-10; f—CA-CPL@ZIF-8-20

图 5 分别以酪素及不同 CA-CPL 胶束用量为模板所得 ZIF-8 的 TEM 图

Fig. 5 TEM images of ZIF-8 obtained by using CA and CA-CPL micelles with different amounts as templates

为进一步观察 CA-CPL@ZIF-8-1 表面形貌及元素分布, 对其进行了 SEM 表征及 EDS 分析, 结果如图 6 所示。由图 6a 可以发现, CA-CPL@ZIF-8-1 呈规整的菱形十二面体形貌, 且尺寸较小, 粒径约为 200 nm。结合 C、N、O 及 Zn 元素的 EDS 谱图

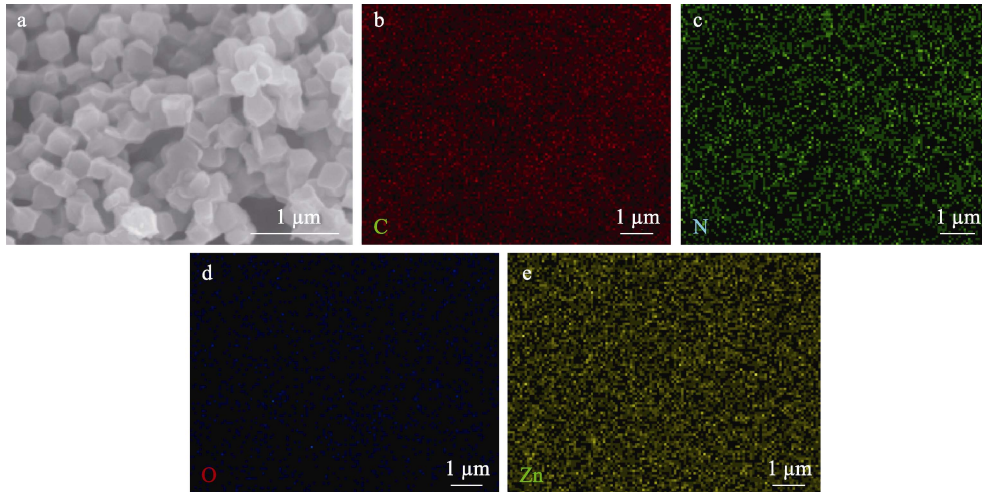


图 6 CA-CPL@ZIF-8-1 的 SEM 图 (a) 及 C (b)、N (c)、O (d)、Zn (e) 元素的 EDS 谱图
Fig. 6 SEM images of CA-CPL@ZIF-8-1 (a) and EDS spectra of C (b), N (c), O (d) and Zn (e) elements

研究表明, 孔隙结构对涂层的卫生性能具有显著影响, 其结构为空气和水汽的透过提供了通道^[24]。为进一步分析产物的孔隙结构, 对样品进行了 BET (比表面积) 测试, 结果如图 7 所示。样品的结构性质见表 1。

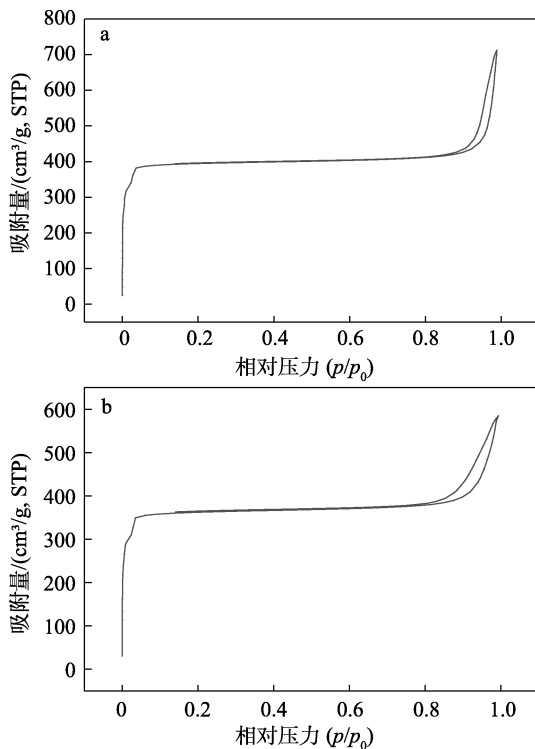


图 7 ZIF-8 (a) 和 CA-CPL@ZIF-8-1 (b) 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线
Fig. 7 N₂ adsorption-desorption isotherms of ZIF-8 (a) and CA-CPL@ZIF-8-1 (b)

(图 6b~e) 可以看出, C、N、O、Zn 元素均匀分布, 而 N 元素是 CA-CPL 的主要元素, 说明 CA-CPL 存在于复合材料中; CA-CPL@ZIF-8-1 表面 Zn 元素均匀分布, 表明 ZIF-8 在 CA-CPL 模板中较为均匀地生长。

由图 7 可见, ZIF-8 和 CA-CPL@ZIF-8-1 均表现出 I 型吸附等温线, 表明其主要是微孔结构。吸附曲线均在 $p/p_0 > 0.9$ 后迅速增加, 表明样品发生了显著的毛细管凝结效应, p/p_0 在 0.9~1.0 之间有微小滞后环, 说明样品中有少量的介孔存在, 应该是由颗粒堆积引起的。从图 7 还可以看出, ZIF-8 的 N₂ 吸附能力明显大于 CA-CPL@ZIF-8-1, 这也与表 1 中比表面积的变化一致。ZIF-8 和 CA-CPL@ZIF-8-1 具有较高的吸附能力, 可能是由于 ZIF-8 晶体具有灵活的吸附结构和丰富的气体吸附位点, 包括开放的金属位点和有机吸附位点^[25]。此外, ZIF-8 和 CA-CPL@ZIF-8-1 的孔径分别为 3.670 和 2.701 nm, 对应于 I 型吸附等温线的微孔结构, 且 CA-CPL 的引入降低了 ZIF-8 的孔隙率。

表 1 样品的结构性质
Table 1 Structural properties of samples

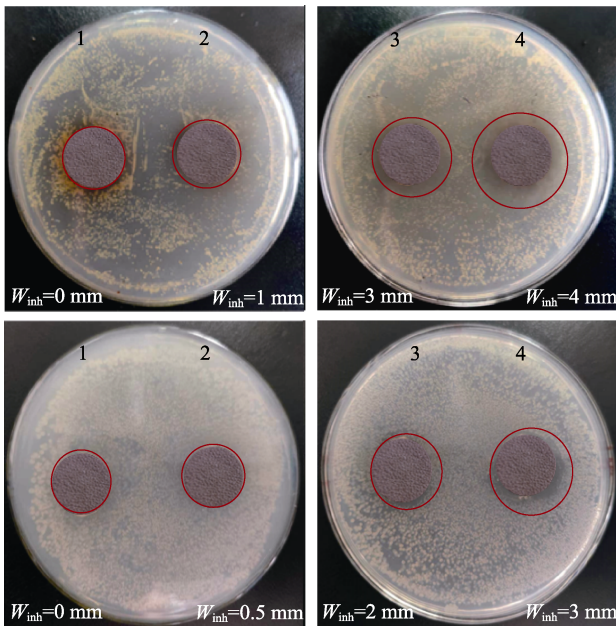
样品	ZIF-8	CA-CPL@ZIF-8-1
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	1229.283	1128.950
$V_{\text{p}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	0.515	0.367
D_{p}/nm	3.670	2.701

注: S_{BET} 为比表面积; V_{p} 为孔体积; D_{p} 为孔径。

2.2 抗菌性能

将 CA-CPL@ZIF-8-1 引入皮革涂饰, 期望可以赋予皮革良好的抗菌性。考察了不同用量的 CA-CPL@ZIF-8-1 分别与 CA-CPL 乳液复合形成的

涂饰剂对革兰氏阳性菌大肠杆菌 (*E. coli*)、革兰氏阴性菌金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 抑菌性能的影响, 结果见图 8。



上排为金黄色葡萄球菌; 下排为大肠杆菌; 1—添加量 0; 2—添加量 0.1%; 3—添加量 0.5%; 4—添加量 0.8%

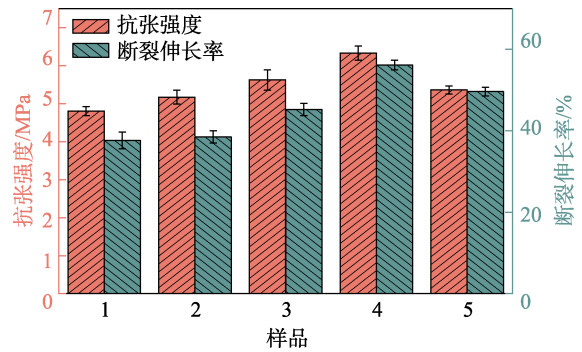
图 8 不同 CA-CPL@ZIF-8-1 添加量的纳米复合乳液涂饰后皮革的抗菌性能

Fig. 8 Antibacterial properties of finished leather with different CA-CPL@ZIF-8-1 dosages

从图 8 可以看出, 大肠杆菌和金黄色葡萄球菌可以生长在纯 CA-CPL 涂饰后皮革的表面, 甚至几乎覆盖了整个培养皿, 表明 CA-CPL 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌几乎没有抗菌性能 ($W_{inh}=0$ mm)。添加 CA-CPL@ZIF-8-1 涂饰后的皮革对两种菌均有一定的抗菌效果, 且随着 CA-CPL@ZIF-8-1 添加量的增大, 抑菌圈逐渐增大, 抑菌效果更明显 (抑菌圈最大为 4 mm)。此外, 通过对比发现, 涂饰后坯革对革兰氏阴性菌金黄色葡萄球菌的抑菌效果较好。这是因为, 两种细菌的细胞壁结构构成不同, 革兰氏阳性菌大肠杆菌的细胞壁外层包含脂蛋白、磷脂质、脂多糖; 而革兰氏阴性菌金黄色葡萄球菌的细胞壁由肽聚糖构成, 且在其细胞壁表面有大量孔隙, Zn^{2+} 可以从 ZIF-8 颗粒中释放出来, 带有正电荷的 Zn^{2+} 容易附着在细菌细胞壁表面, 二者之间可以产生静电作用, 与此同时内化到细菌细胞中的 Zn^{2+} 也可以引起细菌细胞破裂, 达到抗菌效果^[26-27]。

2.3 皮革力学与卫生性能

无机纳米粒子可以改善基材的力学性能, 考察了 CA-CPL@ZIF-8-1 添加量对纳米复合乳液涂饰革样力学性能测试的影响, 结果如图 9 所示。



1—添加量 0; 2—添加量 0.1%; 3—添加量 0.5%; 4—添加量 0.8%; 5—添加量 1.0%, 下同

图 9 不同 CA-CPL@ZIF-8-1 添加量的纳米复合乳液涂饰后皮革的力学性能

Fig. 9 Mechanical properties of finished leather with different CA-CPL@ZIF-8-1 dosages

由图 9 可知, 随着 CA-CPL@ZIF-8-1 添加量的增加, 革样的抗张强度和断裂伸长率均呈现先增大后减小的趋势, 当 CA-CPL@ZIF-8-1 添加量增至 0.8% 时, 皮革的抗张强度和断裂伸长率分别提升至 6.32 MPa 和 56%。力学性能的改善归因于 CA-CPL@ZIF-8-1 的引入, ZIF-8 的多孔表面、有机配体及开放金属位点有利于改善界面作用, 因此, 添加 CA-CPL@ZIF-8-1 可以提升皮革的力学性能^[28-29]。随着 CA-CPL@ZIF-8-1 在酪素乳液中添加量的持续增多, 纳米材料团聚现象加重, 易发生应力集中, 在外力作用下, 力学性能降低。

为了考察具有多孔结构的 CA-CPL@ZIF-8-1 引入酪素乳液中是否可以赋予皮革良好的卫生性能, 测试了其添加量对皮革卫生性能的影响规律, 结果如图 10 所示。

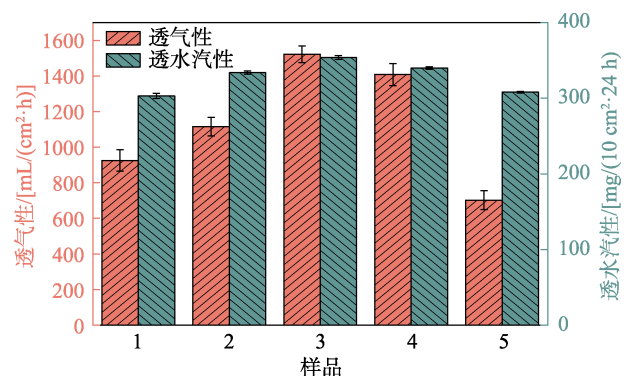


图 10 不同 CA-CPL@ZIF-8-1 添加量的纳米复合乳液涂饰后皮革的卫生性能

Fig. 10 Hygienic property of finished leather with different CA-CPL@ZIF-8 dosages

由图 10 可以发现, 随着 CA-CPL@ZIF-8-1 添加量的增加, 涂饰后皮革的透水汽性和透气性均呈先增加后减小的趋势, 当 CA-CPL@ZIF-8-1 添加量为 0.5% 时, 皮革的透气性和透水汽性最好, 可达

1522 mL/(cm²·h)和 353 mg/(10 cm²·24 h), 这可能是由于 CA-CPL@ZIF-8-1 本身的孔道为水分子和气体分子提供了额外的通道, 加速了水分子和气体分子透过膜的速率^[30]。继续增加 CA-CPL@ZIF-8-1 添加量时, 过多的 CA-CPL@ZIF-8-1 使其在基体中分散不均匀, 从而导致薄膜孔隙部分被堵塞, 使气体和水汽的透过受到阻碍, 从而导致皮革卫生性能降低。

结合以上结果, 对复合乳液的成膜机理进行了探讨, 酪素基 ZIF-8 复合乳液成膜示意图见图 11。

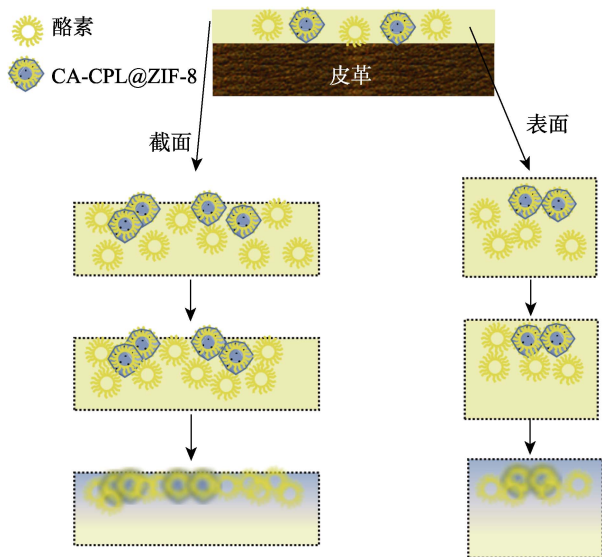


图 11 酪素基 ZIF-8 复合乳液成膜示意图

Fig. 11 Schematic diagram of film formation of casein based ZIF-8 composite emulsion

如图 11 所示, CA-CPL@ZIF-8 和酪素胶束均匀分散在乳液中, 由于干燥过程中水分的挥发, 酪素和纳米粒子浓度提升, 布朗运动逐渐受到限制而靠拢聚集; 由于 CA-CPL@ZIF-8 是多孔结构, 密度较小, 所以成膜过程中向上方迁移。随着水分的继续挥发, 酪素胶束与纳米粒子进一步接近、接触、挤压变形, 最后紧密堆积而形成一层均匀又连续的复合薄膜。

3 结论

选用 CA-CPL 为模板, 通过调控模板结构及性质制备了多孔 CA-CPL@ZIF-8, 并将其应用于皮革涂饰。CA-CPL@ZIF-8-1 呈均一菱形十二面体形貌, 粒径约为 200 nm, 且具有大比表面积的微孔结构, 比表面积为 1128.950 m²/g, 孔径为 2.701 nm。涂饰后的皮革表面对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长繁殖均表现出良好的抑制性能, 且涂饰后皮革的卫生性能有所提高, 透气性和透水汽性分别可达 1522 mL/(cm²·h)和 353 mg/(10 cm²·24 h)。该复合材料将为新型皮革涂饰材料的开发研究提供理论和技

术基础。

参考文献:

- [1] ZHAO X M (赵旭梅), ZHONG X H (钟锡豪). Research on the standardization development of China's leather industry[J]. Beijing Leather (北京皮革), 2022, 47(7): 46-49.
- [2] KANGARAJ J, PANDA R C, VINODH K M. Trends and advancements in sustainable leather processing: Future directions and challenges-A review[J]. Journal of Environmental Chemistry Engineering, 2020, 8(5): 104379.
- [3] FAN Q Q, MA J Z, XU Q N. Insights into functional polymer-based organic-inorganic nanocomposites as leather finishes[J]. Journal of Leather Science Engineering, 2019, 1(1): 3-10.
- [4] WANG X R, LI X Z, YANG X X, *et al.* The innovative fabrication of nano-natural antimicrobial agent@polymeric microgels-TiO₂ hybrid films capable of absorbing UV and antibacterial on touch screen panel[J]. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 2021, 197: 111410.
- [5] XIONG J, GONG Y X, MA C, *et al.* Fabrication and characterization of polyvinylidene fluoride/zinc oxide membranes with antibacterial property[J]. Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua, 2020, 69(2): 122-133.
- [6] AKINTELU S A, YAO B, FOLORUNSO A S. Green synthesis, characterization, and antibacterial investigation of synthesized gold nanoparticles (AuNPs) from *Garcinia kola* pulp extract[J]. Plasmonics, 2021, 16(2): 1-9.
- [7] YUAN Y H (袁颖慧), SHANG Y T (尚亚廷), GUO J N (郭江娜), *et al.* Preparation and photothermal antibacterial properties of Zr-Fc MOF@MN composited microneedles[J]. Journal of Functional Polymers (功能高分子学报), 2022, 35(5): 435-444.
- [8] ZHANG M (张猛), WANG G H (王国慧), ZHANG X (张欣), *et al.* Fabrication and characterization of antibacterial polyvinyl alcohol/Ag@MOF films for food packing[J]. Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2021, 42(23): 243-250.
- [9] MA X F (马晓峰). Preparation and performance of copper-based MOF functionalized hydrogel[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2020.
- [10] ABEDNATANZI S, DERAKHSHANDEH P G, DEPAUW H, *et al.* Mixed-metal metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(9): 2535-2565.
- [11] YANG Q H, XU Q, JIANG H L. Metal-organic frameworks meet metal nanoparticles: Synergistic effect for enhanced catalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(15): 4774-4808.
- [12] WANG R F (王瑞凤). Antibacterial effect study of ZIF-8-based photodynamic nano-antibacterial materials against *Streptococcus mutans* and its biofilms[D]. Jilin: Jilin University (吉林大学), 2022.
- [13] DUAN S H (段世豪). Preparation of ZIF-8-based nano-antibacterial agents and their antibacterial activity[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology (天津理工大学), 2020.
- [14] GUAN J W (管靖玮). Antibacterial property and mechanism studies of curcumin-loaded ZIF-8 nanomaterials[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2020.
- [15] ZHAO R, MA T T, ZHAO S, *et al.* Uniform and stable immobilization of metal-organic frameworks into chitosan matrix for enhanced tetracycline removal from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122893.
- [16] ZHANG B, CHEN H W, HU Q H, *et al.* CelluMOFs: Green, facile, and flexible metal-organic frameworks for versatile applications[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(43): 2105395.
- [17] JIA M M, ZHANG X F, FENG Y, *et al.* In-situ growing ZIF-8 on cellulose nanofibers to form gas separation membrane for CO₂ separation[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 595: 117579.
- [18] MA S S, ZHANG M Y, NIE J Y, *et al.* Multifunctional cellulose-based air filters with high loadings of metal-organic frameworks prepared by *in situ* growth method for gas adsorption and antibacterial applications[J]. Cellulose, 2018, 25(10): 5999-6010.

(下转第 1496 页)