文章编号:1674-2869(2025)06-0614-07

基于ZIF-67原位合成的织物制备及光热抗菌研究

王 乾,管思雅,江 南*
武汉工程大学环境生态与生物工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:为有效杀灭纺织物表面的耐药菌,在普通涤纶、棉布表面原位合成ZIF-67纳米颗粒,以制备出改性涤纶(ZIF-67@Dacron)、改性棉布(ZIF-67@Cotton)。通过X射线衍射、傅里叶变换红外光谱、场发射扫描电子显微镜对所得改性织物进行表征,并测试了其光热性能及抗菌能力。结果表明:ZIF-67纳米颗粒成功生长到涤纶、棉布表面。使用近红外光照射30 s,ZIF-67@Dacron、ZIF-67@Cotton表面温度分别可升至95、120 ℃,且这一光热特性在5次升-降温循环中保持稳定。这两类改性织物优异、稳定的光热性,使其能在3 min近红外光照射时有效杀灭表面99.9%以上的耐药型革兰氏阳性菌和阴性菌。因此,本研究成功制备了两类基于ZIF-67纳米颗粒原位合成的改性织物,验证并报道了其高效抗菌能力,为抗菌织物的制造提供了新的方案。

关键词:光热特性;ZIFs材料;耐药菌;抗菌材料;改性织物
中图分类号:R318.08 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202303022

Preparation of fabrics via in situ growth of ZIF-67 nanoparticles and their photothermal antibacterial properties

WANG Qian, *GUAN Siya*, *JIANG Nan**
School of Environmental Ecology Biological Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: To effectively eliminate drug-resistant bacteria on textiles, ZIF-67 nanoparticles were synthesized in situ on the surfaces of common polyester and cotton fabrics, resulting in modified polyester (ZIF-67@Dacron) and modified cotton (ZIF-67@Cotton). The obtained fabrics were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). Their photothermal performance and antibacterial efficacy were also evaluated. Results confirmed the successful growth of ZIF-67 nanoparticles on both fabric types. Under near-infrared (NIR) light irradiation for 30 seconds, the surface temperatures of ZIF-67@Dacron and ZIF-67@Cotton increased to 95 ℃ and 120 ℃, respectively. This photothermal property remained stable over five heating-cooling cycles. Owing to their excellent and stable photothermal performance, both modified fabrics achieved a bactericidal efficiency of over 99.9% against drug-resistant Gram-positive and Gram-negative bacteria after just 3 minutes of NIR irradiation. In this study, we successfully fabricated two types of functional fabrics based on in situ-synthesized ZIF-67 nanoparticles, demonstrated their highly effective antibacterial properties, and presented a promising strategy for developing antibacterial textiles.

Keywords: photothermal property; ZIFs material; drug-resistant bacteria; antibacterial material; modified fabric

收稿日期:2023-03-15
基金项目:武汉市知识创新专项-曙光计划(2022020801020358);武汉工程大学科学基金(K202063)
作者简介:王 乾,硕士研究生。Email:877136196@qq.com
***通信作者**:江 南,博士,副教授。Email:19099101@wit.edu.cn
引文格式:王乾,管思雅,江南. 基于ZIF-67原位合成的织物制备及光热抗菌研究[J]. 武汉工程大学学报,2025,47(6):614-620.

耐药细菌的出现给人们健康带来巨大威胁，每年因耐药菌感染造成的损失超过200亿美元，而且导致了20 000多人死亡[1-2]。其中，耐药大肠杆菌（drug resistant *Escherichia coli*，DREC）作为革兰氏阴性菌的代表，可引起尿路感染、腹泻、血液感染等[3]。与之相比，作为典型的革兰氏阳性菌，耐甲氧西林金黄色葡萄球菌（methicillin resistant *Staphylococcus aureus*，MRSA）则常引起局部性炎症感染、皮肤感染、肾小球感染等[4]。

医院工作服等特定场合穿戴的衣物，因其所处环境的高耐药菌浓度，极易对使用者造成卫生和健康风险[5]。因此，基于常见纺织物设计、研发杀灭耐药菌能力的改性织物成为相关产业需要及研究热点[6]。其中，部分改性织物通过表面修饰的金属纳米颗粒杀灭细菌[7]，如YU等[8]在羧甲基壳聚糖改性棉织物上原位合成了银纳米颗粒（Ag nanoparticles，Ag NPs），开发了一种抗菌纺织品，所制成的棉织物对大肠杆菌（*Escherichia coli*，*E. coli*）和金黄色葡萄球菌（*Staphylococcus aureus*，*S. aureus*）都达到95%的杀菌率。与之相比，利用织物表面修饰材料的光热性能杀灭细菌则提供了另外一条思路。近红外光（near infrared，NIR）是医疗上广泛使用的光源，织物表面的纳米材料可以将光能转化成热能，然后杀死细菌，从而解决细菌耐药性问题[9]。Jiang等[10]将Ag NPs负载到织物表面，在808 nm NIR照射下表现出一定的光热性能，从而杀死表面*E. coli*和*S. aureus*。Nie等[11]在纺织物表面原位生长PCN-224金属有机骨架，在780 nm NIR照射下表现出光热效应，在30 min内可杀死99%以上的*E. coli*和*S. aureus*。类沸石咪唑骨架-67（ZIF-67）是金属钴离子与有机配体络合而成的金属有机骨架材料，具有较好的光热性能[12]。但现有研究未基于ZIFs材料设计、制造具备光热抗菌的改性织物。

基于已有研究及市场需要，本研究拟基于两类常见织物，涤纶及棉布，在其表面原位合成ZIF-67 NPs，以求制备出具备优异、稳定性能的改性织物。在NIR光照射下，这两类改性织物将被用于杀灭DREC和MRSA。因此，本研究将为特定场所使用的抗菌面料提供一种思路。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

1.1.1　主要试剂　本研究所用六水合氯化钴（$CoCl_2·6H_2O$）、2-甲基咪唑（2-methylimidazole，2-MI）；十二水合磷酸氢二钠（$Na_2HPO_4·12H_2O$）、磷酸二氢钾（KH_2PO_4）；氯化钠（NaCl）；氯化钾（KCl）、甲醇、无水乙醇无特殊说明均为分析纯，购自中国国药化学试剂有限公司。MH（B）培养基购自AOBOX；琼脂粉购自赛国生物科技有限公司；胰蛋白胨、酵母粉购自OXOID公司；普通涤纶、普通棉布购自赐祥纺织布料店。

1.1.2　主要仪器　电子分析天平（AR124CN，上海奥豪斯仪器有限公司）；磁力搅拌器（85-IA，上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司）；智能型电热恒温鼓风干燥箱（DHG，上海琅玕实验设备有限公司）；恒温培养箱（DHP-9031，上海一恒科学仪器有限公司）；恒温摇床（THZ-103B，上海一恒科学仪器有限公司）；超净工作台（CJ-JD，苏州净化有限公司）；可见分光光度计（722N，上海仪电分析仪器有限公司）；高压灭菌锅（YXQ-75G，上海博讯实业有限公司医疗设备厂）；场发射扫描电子显微镜（Field emission scanning electron microscope，FE-SEM）（Gemini SEM 300，德国Zeiss）；X射线衍射仪（X-ray diffraction，XRD）（D8 ADVANCE，德国Bruker）；傅里叶变换红外光谱仪（Fourier transform infrared spectrometer，FTIR）（NICOLET6700，美国Thermo Flash）；近红外激光仪（MDL-III-808，长春新产业光电技术有限公司）；红外热像仪（C2，美国菲利尔公司）。

1.2　方　法

1.2.1　基于ZIF-67 NPs原位合成的改性织物制备　将1.19 g $CoCl_2·6H_2O$（5 mmol）溶于25 mL甲醇中，超声分散均匀记为溶液A；将1 cm×1 cm的普通涤纶、普通棉布加入溶液A中，室温搅拌1 h；将4.106 g 2-MI（50 mmol）溶于25 mL甲醇中，超声分散均匀记为溶液B；将溶液B加入溶液A中继续搅拌1 h；取出涤纶、棉布，在60 ℃烘箱中干燥得到改性织物。根据所用织物的不同，将所得产物命名为ZIF-67@Dacron（改性涤纶）、ZIF-67@Cotton（改性棉布）。

1.2.2　ZIF-67@Dacron、ZIF-67@Cotton的表征　本实验使用XRD、FTIR、FE-SEM对普通涤纶、普通棉布、ZIF-67@Dacron、ZIF-67@Cotton进行表征。其中，XRD收取范围为5°~90°；FTIR收取范围为600~4 000 nm；FE-SEM样品成像前使用喷铂处理，成像时电压3 kV。

1.2.3　ZIF-67@Dacron、ZIF-67@Cotton的光热效应测试　将1 cm×1 cm普通涤纶、普通棉布、ZIF-67@Dacron、ZIF-67@Cotton分别用NIR（808 nm，

1.05 W)光照5 min,光斑面积为0.1 cm^2,激光功率密度为10.5 W/cm^2。光斑在样品中心部位且光源口与样品垂直距离为20 cm,每隔30 s通过红外热成像仪记录一次温度,每组重复3次。

1.2.4 ZIF-67@Dacron、ZIF-67@Cotton的光热稳定性测试 取ZIF-67@Dacron、ZIF-67@Cotton用NIR(808 nm,1.05 W)光照5 min,然后让其自然冷却到初始温度,再用NIR同法光照5 min,循环5次,每隔30 s通过红外热成像仪记录一次温度。

1.2.5 细菌培养 从冻存管中接种细菌到液体培养基中,在37 ℃、200 r/min的恒温摇床中振荡培养12 h,将培养好的细菌在固体培养基中划线接种,在37 ℃培养箱中继续培养12 h,然后挑取单菌落于液体培养基中培养至对数期,用无菌磷酸盐缓冲溶液稀释备用,并用紫外可见分光光度计测试菌的OD值,其中DREC的OD_{600}调为1.4,MRSA的OD_{600}调为1.0,此相应菌浓度都为4.00×10^9菌落形成单位(colony forming unit,CFU)/mL。

1.2.6 ZIF-67@Dacron、ZIF-67@Cotton的光热抗菌性能测试 取普通涤纶、普通棉布、ZIF-67@Dacron、ZIF-67@Cotton,紫外消毒20 min,置于载玻片上,取1 μL的DREC和MRSA菌液(4.00×10^9 CFU/mL)分别滴加到样品表面。该部分设置6个对照组,2个实验组。对照组为普通涤纶、普通涤纶+NIR、ZIF-67@Dacron,普通棉布、普通棉布+NIR、ZIF-67@Cotton,实验组为ZIF-67@Dacron+NIR、ZIF-67@Cotton+NIR。将处理后的样品转移到无菌的离心管中,加入2 mL无菌磷酸盐缓冲溶液洗脱样品表面的细菌。将洗脱液梯度稀释后(对照组稀释1 000倍、实验组不稀释)吸取20 μL到固体培养基上涂抹均匀,然后放置到37 ℃的恒温培养箱中培养12 h后清点菌落数,以此计算其存活率。以上实验重复3次。

2 结果与讨论

2.1 ZIF-67@Dacron、ZIF-67@Cotton表征

本研究基于纺织物表面的ZIF-67 NPs的原位合成,获得了两类改性织物。图1(a)是普通涤纶、普通棉布、ZIF-67@Dacron、ZIF-67@Cotton实物图,通过图1(a)可知ZIF-67@Dacron和ZIF-67@Cotton表面因为ZIF-67的生长呈深蓝色。图1(b)是样品的XRD图,织物表面ZIF-67 NPs所有衍射峰均与文献数据计算的ZIF-67标准模拟XRD谱图[13]吻合。如图1(b)所示ZIF-67 NPs在2θ = 7.39°、10.46°、12.79°、14.83°、16.64°、18.15°、22.23°、24.44°、25.36°、26.35°、29.14°、30.44°、31.36°、32.54°处的特征峰分别对应ZIF-67单晶的(011)、(002)、(112)、(022)、(013)、(222)、(114)、(233)、(224)、(134)、(044)、(334)、(244)和(235)面。这些ZIF-67 NPs特有特征峰在织物表面被检测出来,说明ZIF-67 NPs原位生长到涤纶和棉布表面。图1(c)是样品的FTIR图,与普通涤纶、普通棉布相比,ZIF-67@Dacron和ZIF-67@Cotton在755.63、992.62、1 305.43、1 577.72 cm^{-1}处出现了ZIF-67的特征峰。其中,755.63 cm^{-1}处峰值为Co—N键伸缩振动的吸收峰[14],992.62 cm^{-1}处峰值为2-MI中咪唑环平面弯曲[15],1 305.43 cm^{-1}处峰值为C—H键伸缩振动的吸收峰[16],1 577.72 cm^{-1}处峰值为咪唑环中C=N键的吸收峰[17]。改性织物的FTIR谱图数据与XRD结果指向一致,即纺织物表面原位生成了ZIF-67 NPs。

图2为样品的FE-SEM图。其中图2(a)和图2(c)为普通涤纶和普通棉布的FE-SEM图,由图中可知纤维相互交联在一起,纤维表面无附着物。图2(b)和2(d)为ZIF-67@Dacron和ZIF-67@Cotton的FE-SEM图,从图中可以看出,纳米颗粒附着在纤

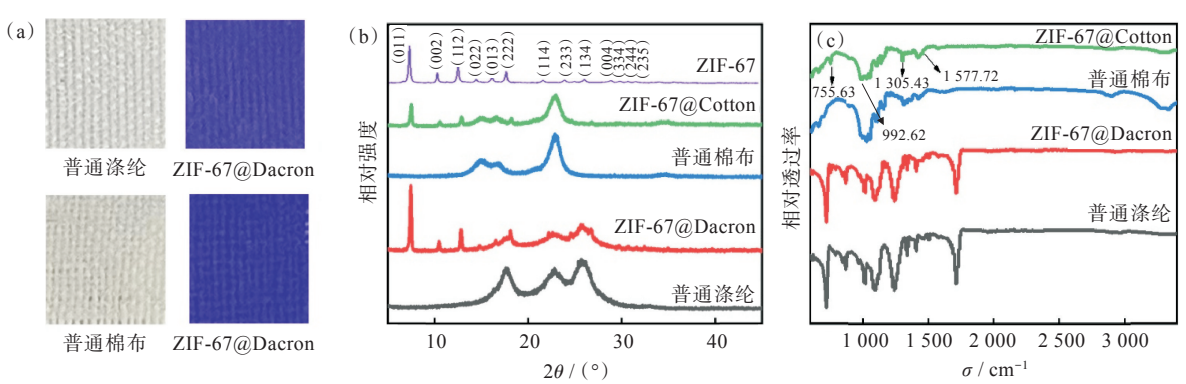

图1 普通涤纶、普通棉布、ZIF-67@Dacron、ZIF-67@Cotton的(a)实物图,(b)XRD图,(c)FTIR图

Fig. 1 (a) Photographs, (b) XRD patterns, and (c) FTIR spectra of pristine Dacron, pristine Cotton, ZIF-67@Dacron, and ZIF-67@Cotton

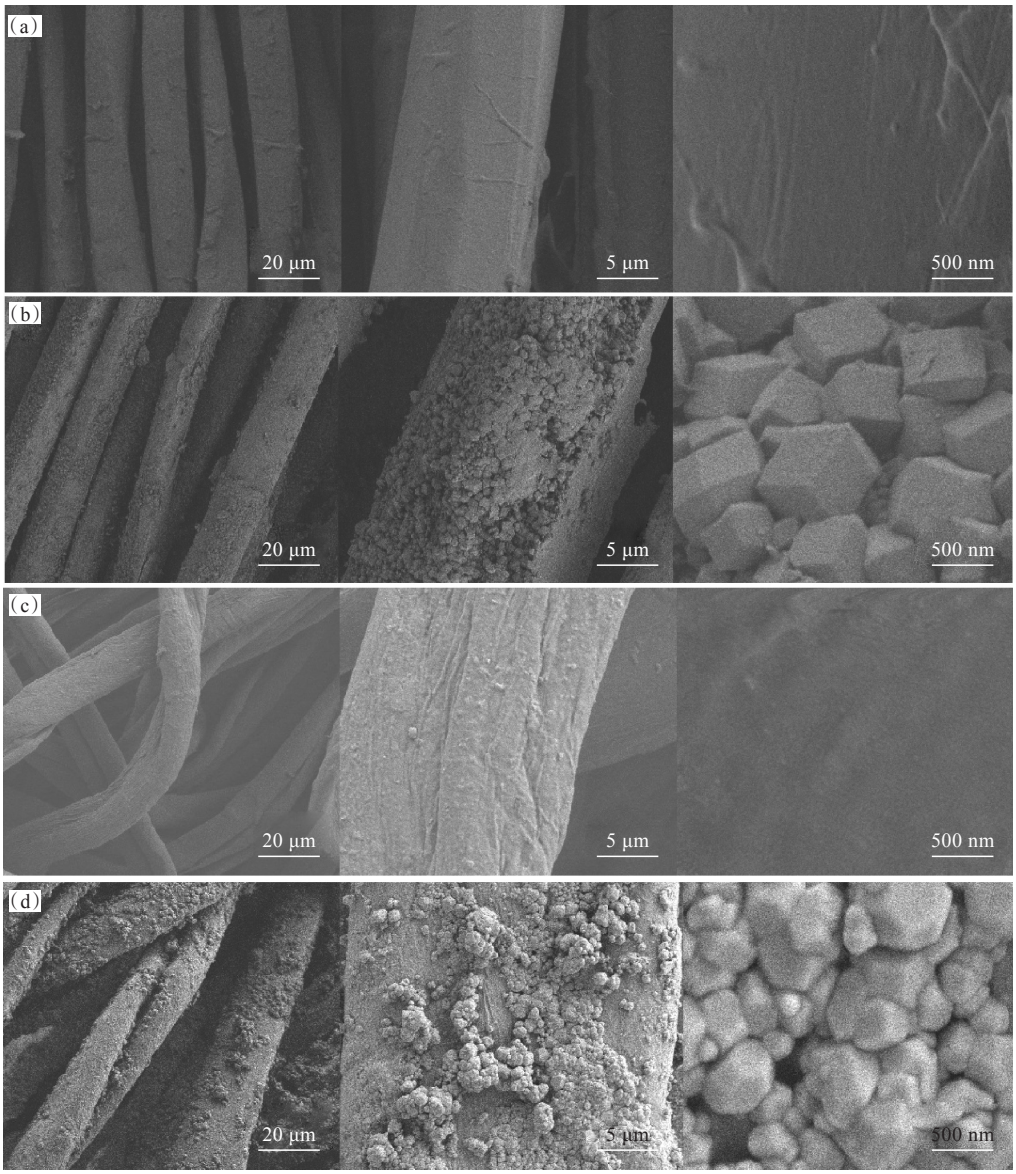

图2　普通涤纶(a)，ZIF-67@Dacron(b)，普通棉布(c)，ZIF-67@Cotton(d)的FE-SEM图

Fig. 2　FE-SEM images of (a) pristine Dacron, (b) ZIF-67@Dacron, (c) pristine Cotton, and (d) ZIF-67@Cotton

维表面，其中ZIF-67@Dacron表面的纳米颗粒的形状类似于正四面体，ZIF-67@Cotton表面的纳米颗粒的形状类似于菱形十二面体，这些都为ZIF-67的常见形貌，与文献报道一致[18]。

2.2　ZIF-67@Dacron、ZIF-67@Cotton的光热性能探究

为探究所得改性织物的光热性能，本研究先测试了NIR照射下两类改性织物的升温曲线。通过图3(a)可知，ZIF-67@Dacron和ZIF-67@Cotton在NIR照射下有显著的光热效应。普通涤纶和普通棉布在光照5 min内温度最高达到37 ℃，而ZIF-67@Dacron的最高温度为95 ℃、ZIF-67@Cotton的最高温度为120 ℃，它们在光照30 s内迅速达到最高温度并保持稳定。ZIF-67@Cotton的最高温度优于ZIF-67@Dacron。这是因为棉布表面含有羟基等亲水基团，可以与溶液充分接触，结合更多的ZIF-67 NPs，从而使光热效应更强[19]。

通过图3(b)和图3(c)可知，经过5次升温和降温的循环，ZIF-67@Dacron和ZIF-67@Cotton的最高温度保持稳定，显示了它们具有较好的光热稳定性。

2.3　ZIF-67@Dacron、ZIF-67@Cotton的光热抗菌性能探究

图4(a)和图4(b)是NIR处理对普通涤纶、改性涤纶表面DREC和MRSA细菌的杀灭情况。由图4(a)可知，与普通涤纶组对比，ZIF-67@Dacron+NIR组的DREC活菌数减少了4.27个Log(***$p < 0.001$)，杀灭率达到99.9%以上。

通过图4(b)可知，与普通涤纶组对比，ZIF-

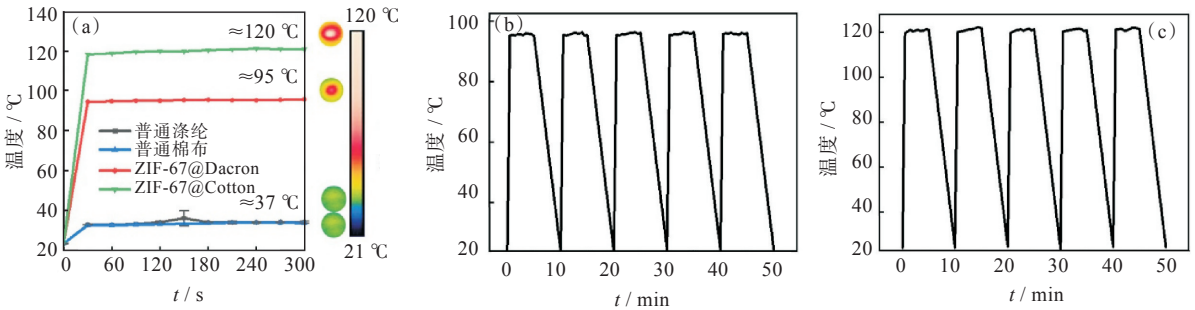

图3 光热性能测试：(a)ZIF-67@Dacron、ZIF-67@Cotton的光热效应，(b)ZIF-67@Dacron的光热稳定性，(c)ZIF-67@Cotton的光热稳定性

Fig. 3 Photothermal performance tests: (a) photothermal effect of ZIF-67@Dacron and ZIF-67@Cotton, (b) photothermal stability of ZIF-67@Dacron, (c) photothermal stability of ZIF-67@Cotton

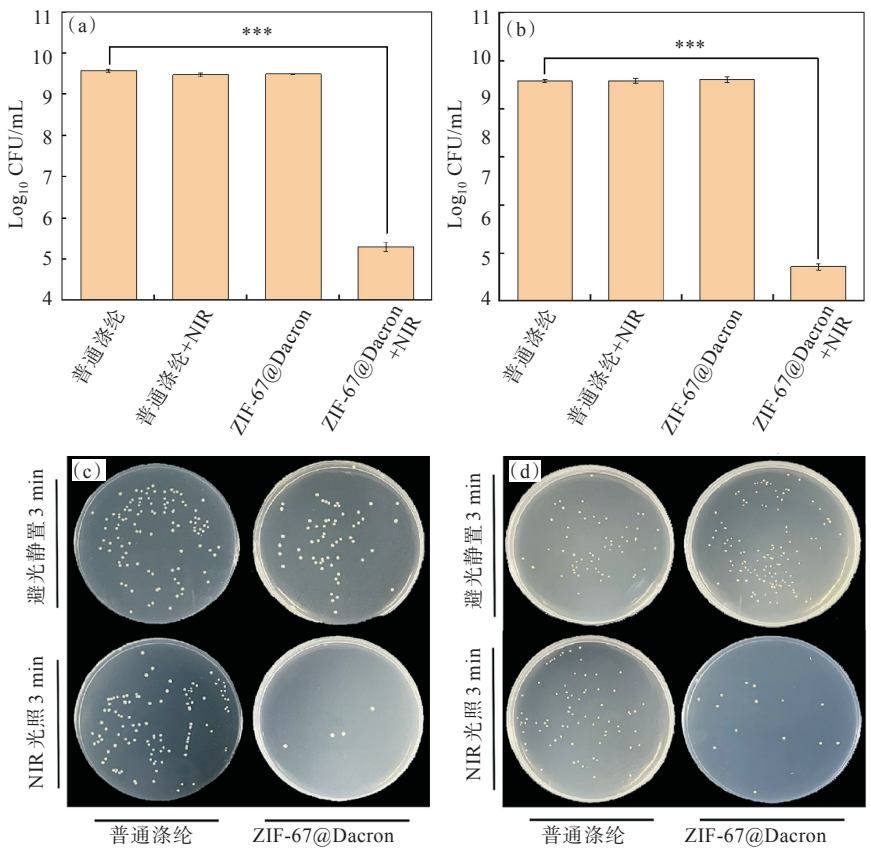

图4 ZIF-67@Dacron的光热抗菌性能探究：(a)普通涤纶和ZIF-67@Dacron在NIR光照下对DREC的抗菌活性，(b)普通涤纶和ZIF-67@Dacron在NIR光照下对MRSA的抗菌活性，(c)DREC在LB固体培养基上面的生长照片，(d)MRSA在MH固体培养基上面的生长照片

Fig. 4 Photothermal antibacterial properties of ZIF-67@Dacron: (a) antibacterial activity of pristine dacron and ZIF-67@Dacron against DREC, (b) MRSA under NIR illumination, (c) corresponding photographs of bacterial colonies on LB and (d) MH solid culture media

67@Dacron+NIR组的MRSA活菌数减少了3.86个Log(***$p<0.001$)，杀灭率均达到99.9%以上。以上结果显示ZIF-67@Dacron在NIR照射下能有效杀灭表面耐药菌。

图5(a)和图5(b)是NIR处理对普通棉布、改性棉布表面DREC和MRSA细菌的杀灭情况。由图5(a)可知，与普通棉布组对比，ZIF-67@Cotton+NIR组的DREC活菌数减少了4.45个Log(***$p<0.001$)，杀灭率达到99.9%以上。通过图5(b)可知，与普通棉布组对比，ZIF-67@Cotton+NIR组的活菌数减少了4.20个Log(***$p<0.001$)，杀灭率达到99.9%以上。而普通棉布+NIR组、ZIF-67@Cotton组对细菌均没有明显的杀灭作用。这一结果说明ZIF-67@Cotton在NIR照射下能有效杀灭表面耐药菌。

对比改性涤纶和改性棉布对耐药型细菌的杀

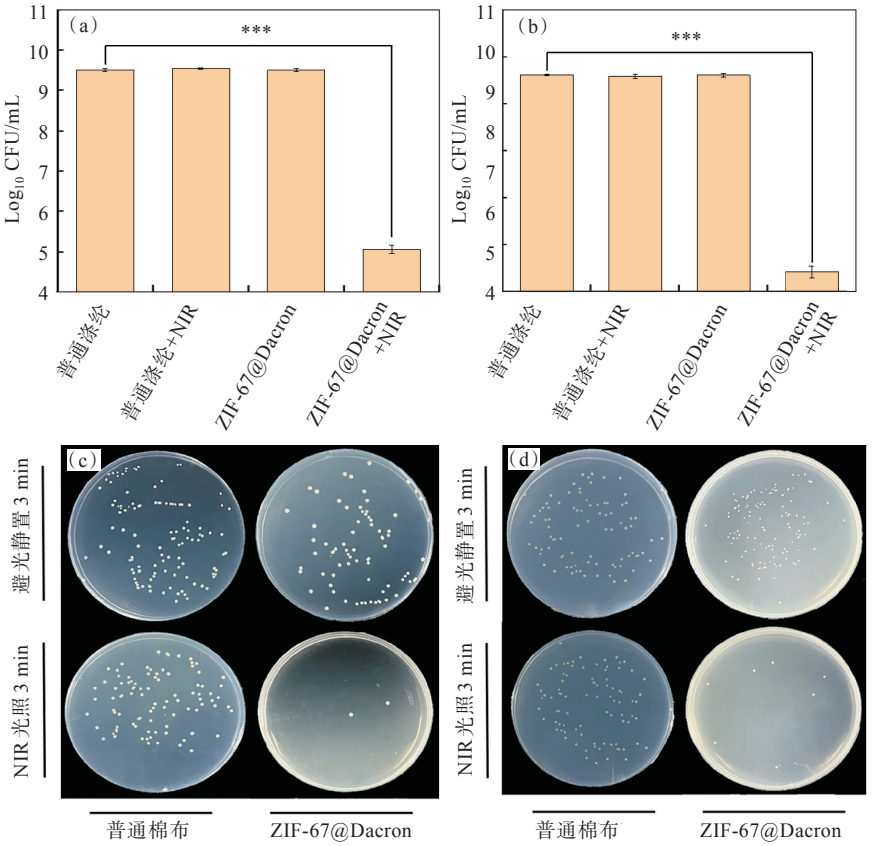

图5　ZIF-67@Cotton的光热抗菌性能探究：(a)普通棉布和ZIF-67@Cotton在NIR光照下对DREC的抗菌活性，(b)普通棉布和ZIF-67@Cotton在NIR光照下对MRSA的抗菌活性，(c)DREC在LB固体培养基上面的生长照片，(d)MRSA在MH固体培养基上面的生长照片

Fig. 5　Photothermal antibacterial properties of ZIF-67@Cotton: (a) antibacterial activity of pristine Cotton and ZIF-67@Cotton against DREC, (b) MRSA under NIR illumination, (c) corresponding photographs of bacterial colonies on LB and (d) MH solid culture media

灭效果，ZIF-67@Dacron经短时间(3 min)NIR照射后，可有效杀灭99.9%的耐药型革兰氏阳性菌及阴性菌，ZIF-67@Cotton可以杀灭99.9%的耐药型革兰氏阳性菌及阴性菌。以上结果的原因主要是同样时间的NIR照射，ZIF-67@Cotton表面温度显著高于ZIF-67@Dacron，从而具备更好的杀菌效果。而ZIF-67@Cotton能达到更高表面温度的原因可能是表面生长更多的ZIF-67 NPs[19]。

3　结　论

本研究通过在两类纺织物表面原位合成ZIF-67 NPs，成功制备并表征了具备光热杀菌能力的改性织物。经过30 s的NIR照射，ZIF-67@Dacron可最终达到95 ℃，ZIF-67@Cotton可最终达到120 ℃，并且它们的光热特性在5次升温和降温的循环下保持稳定。基于以上光热特性，3 min NIR照射下的ZIF-67@Dacron可有效杀灭表面99.9%的DREC和99.9%的MRSA，而同等情况下的ZIF-67@Cotton可有效杀灭表面99.9%的DREC和MRSA。这两类具备稳定光热特性的改性织物可广泛用于医疗纺织物领域。

参考文献

[1] MCKAY A. Pathogens in a warming world[J]. Nature Ecology & Evolution, 2023, 7(1): 2.

[2] SHEN X Q, ZHANG Y Y, MAO Q J, et al. Peptide-polymer conjugates: a promising therapeutic solution for drug-resistant bacteria [J]. International Journal of Polymer Science, 2022, 2022(1): 7610951.

[3] HU Y, MATSUI Y, W RILEY L. Risk factors for fecal carriage of drug-resistant Escherichia coli: a systematic review and meta-analysis [J]. Antimicrobial Resistance and Infection Control, 2020, 9(1): 31.

[4] JAHANTIGH H R, FAEZI S, HABIBI M, et al. The candidate antigens to achieving an effective vaccine against staphylococcus aureus [J]. Vaccines, 2022, 10(2): 199.

[5] QIAN F Y, CHEN M P, ZHOU C G, et al. The

antibacterial and hydrophobic cotton fabrics constructed by multifunctional polysiloxane and TiO_2 nanoparticles [J]. Fibers and Polymers, 2023, 24(2): 779−787.

[6] 孙宇君, 吕中. 季铵盐类聚合物增强纳米抗菌材料性能的研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2021, 43(1): 12−20.

[7] 陈嵘, 荣凯峰, 吕中, 等. 纳米银的制备及其生物活性研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32(11): 1−7, 14.

[8] YU Z C, LIU J R, HE H L, et al. Green synthesis of silver nanoparticles with black rice (Oryza sativa L.) extract endowing carboxymethyl chitosan modified cotton with high anti-microbial and durable properties [J]. Cellulose, 2021, 28(3): 1827−1842.

[9] 夏伟康, 金竹, 周昌林, 等. 光敏剂在光动力治疗中的应用研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2021, 43(2): 131−138.

[10] JIANG S, CUI C, BAI W H, et al. Shape-controlled silver nanoplates colored fabric with tunable colors, photothermal antibacterial and colorimetric detection of hydrogen sulfide [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 626: 1051−1061.

[11] NIE X L, WU S L, HUANG F L, et al. Smart textiles with self-disinfection and photothermochromic effects [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(2): 2245−2255.

[12] LI N, HU X, SUI X B, et al. Infrared light detection technology based on organics [J]. ACS Applied Electronic Materials, 2023, 5(1): 21−33.

[13] ZHENG X H, ZHANG Y, WANG Z Q, et al. Highly effective antibacterial zeolitic imidazolate framework-67/alginate fibers [J]. Nanotechnology, 2020, 31(37): 375707.

[14] QIAN L W, LEI D, DUAN X, et al. Design and preparation of metal-organic framework papers with enhanced mechanical properties and good antibacterial capacity [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 192: 44−51.

[15] EMAM H E, DARWESH O M, ABDELHAMEED R M. Protective cotton textiles via amalgamation of cross-linked zeolitic imidazole frameworks [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(23): 10931−10944.

[16] WANG X G, LIU C, MENG D, et al. Surface integration of polyelectrolyte and zeolitic imidazolate framework-67 for multifunctional poly (lactic acid) non-woven fabrics [J]. Applied Surface Science, 2021, 569: 151039.

[17] YANG Y Y, ZHANG S Y, HUANG W, et al. Multifunctional cotton textiles design using in situ generating zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) for effective UV resistance, antibacterial activity, and self-cleaning [J]. Cellulose, 2021, 28(9): 5923−5935.

[18] KOUSER S, HEZAM A, NAGESH KHADRI M J, et al. A review on zeolite imidazole frameworks: synthesis, properties, and applications [J]. Journal of Porous Materials, 2022, 29(3): 663−681.

[19] ZHANG L, YUAN G J, BAI J L, et al. MoP@C supported on absorbent cotton as a highly efficient catalyst towards hydrodechlorination reaction [J]. Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie, 2020, 646(19): 1611−1617.

本文编辑:张 瑞