

DISPERSIA OMOGENĂ A NANOPULBERILOR DE M/ZnO ÎN SĂRURI ALCALINE ALE COPOLIMERULUI ANHIDRIDĂ MALEICĂ-STIREN

THE HOMOGENEOUS DISPERSION OF M/ZnO NANOPOWDERS IN ALKALI SALTS OF STYRENE-MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMERS

OANA CADAR*, MIRELA MICLEAN, CECILIA ROMAN, LUCIA GAGEA, LUDOVIC FERENCZI

Institutul de Cercetări pentru Instrumentație Analitică, str. Donath nr. 67, Cluj-Napoca, România

Dispersia pigmentului este foarte importantă în industria de vopsele, hârtie sau mase plastice. Pentru obținerea de caracteristici multifuncționale precum rezistența la umezeală și proprietăți antibacteriene sau de autocurățare a fost investigată abilitatea de dispersie a două săruri alcaline ale copolimerului anhidridă maleică-stiren (StMa-X, X=Na, K). S-a demonstrat faptul că acești copolimeri au dispersat excelent nanopulberi de tip M/ZnO (M = Ag, Au și Pt). De asemenea, pentru studiul compatibilității dintre nanopulberile de tip M/ZnO și copolimeri s-au realizat teste de sedimentare. În plus, pentru evaluarea caracterului antibacterian al acestor materiale s-a apelat la metoda de contact cu placă cu agar. Experimentele s-au realizat cu ajutorul următoarelor bacterii: Escherichia coli CCM 3954, Pseudomonas aeruginosa CCM 3955 și Staphylococcus aureus CCM 6188. Examinarea cantitativă a activității bacteriene a fost estimată prin gradul de distrugere al bacteriilor calculată din numărul de celule bacteriene viabile care formează colonii pe plăcile cu agar. Rezultatele obținute sunt discutate pentru justificarea aplicării acestor materiale ca și materiale de acoperire cu proprietăți superioare.

Pigment dispersion properties are extremely important for paint, papermaking or plastic industries. To obtain multifunctional features like moisture resistance, antibacterial and self-cleaning properties, the dispersing ability of two alkali-modified styrene-maleic anhydride copolymers (StMa-X, X=Na, K) was studied. It was found that these copolymers showed excellent dispersion action on the M/ZnO (M = Ag, Au and Pt) nanopowders. Sedimentation tests were also performed to observe the compatibility between the M/ZnO nanopowders and copolymers. In addition, an agar plate method was used for the evaluation of antibacterial effect of these materials. Experiments were carried out using the following bacteria: Escherichia coli CCM 3954, Pseudomonas aeruginosa CCM 3955 and Staphylococcus aureus CCM 6188. The quantitative examination of bacterial activity was estimated by the antibacterial rate as calculated from the number of viable cells, which form colonies on the nutrient agar plates. The obtained results are discussed in order to justify their possible application in the field of coating materials with superior properties.

Keywords: antibacterial properties, copolymer, dispersing ability, nanopowder

1. Introducere

În prezent, acoperirile care prezintă proprietăți antibacteriene au primit o atenție deosebită. În general, acoperirile de acest tip sunt utilizate în industria construcțiilor, în special pentru realizarea de acoperiri interioare sau exterioare, rezistente la dezvoltarea mușcăiurilor. Alte domenii care impun acoperiri antibacteriene includ spațiile publice care necesită grad ridicat de igienă (spitale, aziluri de bătrâni, laboratoare, școli, săli de sport, spații de depozitare și producție a alimentelor, etc.). În general, în scopul diminuării dezvoltării diferitelor tipuri de microorganisme pe suprafețele acoperite, în vopsele se adaugă diferite tipuri de biocide [1].

În ultimul timp, proiectarea și sinteza de noi compozite de tipul componentă organică/nanoparticule anorganice au primit o atenție deosebită datorită proprietăților atractive pe care aceste materiale le posedă (proprietăți mecanice, termice, electrice și magnetice și aplicațiilor posibile în domenii diverse ca masele plastice, straturi de acoperire, electronice și cataliză) [2, 3]. În plus,

1. Introduction

At present, the coatings owning antibacterial properties are attracting growing interest. The largest amount of antibacterial coatings are used in building industry, mainly for producing interior or exterior coatings resistant to mildew growth. Other branches with increasing demand for antibacterial coatings include public spaces where high standard of hygiene is required (hospitals, nursing homes, laboratories, schools, sport rooms, other facilities used for the storage and processing of food items, etc.). Generally, different biocides are added to paint formulation to decrease the probability of microbial growth on the coated surfaces [1].

In recent years, the design and synthesis of new organic/inorganic nanoparticles composites has attracted increasing attention because their attractive properties (mechanical, thermal, optical, electrical, magnetic properties and possible applications in the areas of plastics, coatings, electronics and catalysis) [2, 3]. Furthermore, these composite materials can display different characteristics, such as strength, shape, chemical

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel.: + 40 264 420 590, e-mail: oana.cadar@icia.ro

aceste materiale compozite pot prezenta caracteristici diferite, ca de exemplu, rezistență, formă, rezistență chimică, rezistență la umiditate, proprietăți antibacteriene și de auto-igienizare [4-6]. Nanocompozitele de tip nanoparticule anorganice/componentă organică pot fi obținute prin simpla amestecare a nanoparticulelor cu polimerii sau prin polimerizarea în fază apoasă în prezența particulelor anorganice prin suspensie, dispersie și emulsie [3, 7]. Deși, simpla amestecare este o metodă cu costuri minime, retenția dispersiilor omogene a nanoparticulelor în procesul de obținere a nanocompozitelor este foarte dificilă, în principal datorită tendinței puternice a nanoparticulelor de a se aglomera [8, 9]. Datorită formării agregatelor, multe proprietăți printre care luciul, opacitatea, intensitatea și distribuția culorii, precum și stabilitatea în timpul depozitării sunt afectate. Prin modificarea suprafeței materialelor anorganice se realizează o dispersie mai bună, prevenindu-se astfel aglomerarea acestora [10].

Dintre particulele anorganice solide, nanoparticulele de ZnO sunt produsele cele mai folosite în mod curent și au atras atenția în ultima vreme datorită diverselor aplicații industriale (pigmenți, catalizatori, materiale optice, dispozitive electronice și componente pentru produse farmaceutice, cosmetice, etc.). Pentru îmbunătățirea unor proprietăți ale nanoparticulelor de ZnO se realizează doparea cu metale (Ag, Au, Pt, etc), de exemplu, încorporarea unor nanomateriale de acest tip în finisaje are ca rezultat o activitate antibacteriană pe termen lung [11].

Anhidrida maleică-stiren (StMa) este un copolimer funcțional ale cărui grupări anhidridice pot reacționa cu alți reactivi precum alcoolii, amine, apă, etc. Având în vedere acest lucru, au fost sintetizați diferiți copolimeri de tipul anhidridă maleică-stiren care au o mulțime de aplicații, ca de exemplu, dispersanți, adezivi sau agenți de îngroșare pentru vopsele. Gruparea anhidridă din polimer poate reacționa cu baze iar polimerul obținut acționează ca și dispersant [12, 13]. Deși se cunoaște faptul că, copolimerii de tip StMa sunt agenți dispersanți buni pentru pigmenți, nu există studii de literatură în care sărurile alcaline ale copolimerului anhidridă maleică-stiren (StMa-X, X=Na, K) să acționeze ca și dispersanți pentru ZnO sau M/ZnO, în soluții apoase.

Scopul acestei lucrări este de a studia capacitatea de dispersant a celor două săruri alcaline ale copolimerului anhidridă maleică-stiren pentru pigmenți anorganici de tipul M/ZnO (M = Au, Ag și Pt), în soluție apoasă. Stabilitatea coloidală a suspensiilor apoase a fost studiată prin teste de sedimentare. În plus, a fost studiată și proprietatea antibacteriană a materialelor obținute. Rezultatele obținute indică faptul că materialele obținute prezintă un potențial deosebit în utilizarea lor ca straturi de acoperire.

resistance, moisture resistance, antibacterial and self-cleaning properties [4-6]. Inorganic nanoparticles/organic nanocomposites can be obtained by simple blending of nanoparticles with polymers or by aqueous phase polymerization in the presence of inorganic particles by suspension, dispersion and emulsion [3, 7]. Although, simple blending is a relatively cost-effective method, the retention of homogeneous dispersions of nanoparticles in the obtaining process of nanocomposites is very difficult, mainly due to the strong tendency of nanoparticles to agglomerate [8, 9]. When aggregates are present, many properties including gloss, opacity, tint strength, color distribution and storage stability will be highly affected. The surface-modification of inorganic materials is a successful method to improve dispersion properties and to prevent their agglomeration [10].

Among the inorganic solid particles, ZnO nanoparticles are one of the most usually available products and they have attracted much attention in recent decades for their diversified industrial applications (pigments, catalysts, optical materials, electronic devices, components for the pharmaceutical, cosmetic industries and many more). Metal (Ag, Au, Pt, etc.) doping is a typical method used to improve some properties of ZnO nanoparticles, e.g. the use of this type of nanomaterials incorporated in the wall coverings provides long-term antibacterial activity [11].

Styrene-maleic anhydride (StMa) is an important functional copolymer, since anhydride groups on backbone chain can react with other reagents such as alcohols, amines, water, etc. Considering this, various modified styrene-maleic anhydride copolymers have been synthesized for a variety of possible applications such as dispersants, adhesives and thickeners for paint formulations. The reactive anhydride group present on the polymer can react with various alkalis and the obtained polymer act as pigment dispersant [12, 13]. Although, these StMa copolymers are well known as dispersing resins for pigments, where they provide good dispersion stability, no study of alkali-modified styrene-maleic anhydride copolymer (StMa-X, X=Na, K) to act as a dispersant for ZnO or M/ZnO in aqueous solution has been reported.

The aim of this paper is the study of the dispersing ability of two alkali-modified StMa copolymers for the dispersion of new inorganic pigments like M/ZnO (M = Au, Ag și Pt), in aqueous solution. The colloidal stability of aqueous suspensions was studied by sedimentation tests. In addition, the antibacterial property of the obtained materials was studied. These results showed that the obtained materials have significantly potential application in the coating materials.

2. Experimental

2.1. Materiale

Toți reactivii utilizați în acest studiu au fost de puritate analitică (Merck, Germany) și au fost utilizați ca atare, fără nici o purificare anterioară. Soluțiile apoase au fost preparate cu apă deionizată obținută de la un sistem Milli-Q (Millipore, Watford, Hertfordshire, UK).

Nanopulberile de tip M/ZnO (0,1% gr. component dopant) au fost obținute prin metoda de coprecipitare descrisă anterior (Cadar et al., 2010). Copolimerii de tip StMa (stiren:anhidridă maleică în raport molar 1:1) au fost sintetizați în acetonă utilizând peroxid de benzoil ca și inițiator. Copolimerii de potasiu și sodiu și copolimerii de tip StMa au fost preparați conform procedurii descrise anterior [13].

2.2. Caracterizare

2.2.1. Evaluarea capacității de dispersie a copolimerilor

Pentru evaluarea capacității de dispersie s-a aplicat testul de curgere Daniel, o metodă de amestecare manuală, simplă pentru stabilirea cantității de mediu fluid (solvent/liant) necesar pentru a obține o pastă moale, consistentă care curge sau cade sub propria greutate de pe o spatulă [14]. Au fost preparate soluțiile apoase ale celor două săruri alcaline ale copolimerilor de tip StMa în concentrații diferite (1-5%). Soluția apoasă a copolimerului s-a adăugat la 10 g nanopulbere de tip M/ZnO sub agitare continuă și frecare cu o baghetă de sticlă până s-a obținut o pastă moale. Adăugarea de soluție apoasă a continuat până când masa a putut fi amestecată fără rezistență semnificativă. Punctul final s-a atins atunci când un film subțire a rămas pe bagheta de sticlă și ultima picătură a căzut la un interval de 1-2 sec.

2.2.2. Testul de sedimentare

Studiul dispersiei materialelor obținute s-a realizat cu ajutorul unui test de sedimentare. Din experimentările testului de curgere Daniel, cele mai bine dispersate probe au fost nanopulberi de M/ZnO în sărurile alcaline ale copolimerilor de tip StMa 3% și acestea au fost supuse testului de sedimentare. În paralel două probe de control conținând ZnO disponibil comercial au fost dispersate în sărurile alcaline ale copolimerilor de tip StMa 3%. Probele au fost introduse în tuburile de testare, care au fost lăsate nemișcate, la temperatura camerei. După un anumit interval de timp, a fost măsurată înălțimea stratului de sediment. Cu cât înălțimea stratului de sediment este mai mică cu atât proba este mai instabilă. Procentul de sedimentare a probelor s-a determinat cu ajutorul relației: procent de sedimentare (%) = $H/H_0 \times 100$, în care H (cm) este înălțimea stratului de sediment și H_0 (cm) este înălțimea suspensiei inițiale.

2. Experimental

2.1. Materials

All chemical reagents used in this study were of analytic grade (Merck, Germany) and used as received without further purification. Aqueous solutions were prepared using deionized water from a Milli-Q system (Millipore, Watford, Hertfordshire, UK).

M/ZnO nanopowders (doping component in an amount of 0.1 wt.%) were synthesized by coprecipitation method described in a previous publication (Cadar et al., 2010). The present study StMa copolymers (the molar feed ratio styrene to maleic anhydride of 1:1) were synthesized in acetone media using benzoyl peroxide as initiator. The potassium and sodium-modified StMa copolymers were prepared according to the procedure described previously [13].

2.2. Characterization

2.2.1. Evaluation of the dispersing ability of the copolymers

The Daniel flow test is a simple hand-mixing technique to establish the amount of vehicle (solvent/binder mixture) required to produce a soft, consistent paste-like mass that flows or falls off under its own weight from a vertically held spatula [14]. Aqueous solutions of two alkali-modified StMa copolymers in different concentrations (1-5%) were prepared. The aqueous solution of copolymer was added to 10 g M/ZnO nanopowder dropwise with constant stirring and rubbing with a glass rod until a smooth paste was obtained. The addition of aqueous solution was continued until the mass could be stirred without significant resistance. The end point was reached when a thin and even film remained on the glass rod and the last drop fell at an interval of 1-2 sec.

2.2.2. Sedimentation test

The dispersibility of the obtained materials was also characterized by the sedimentation test. The best dispersed samples (M/ZnO nanopowders in alkali-modified StMa copolymers 3%) according to Daniel flow test were subjected to the sedimentation test. Simultaneously, two control samples containing commercial available ZnO dispersed in both alkali-modified StMA copolymers 3% were prepared. The samples were placed into a sedimentation test tube and the tube was left to stand fixedly at room temperature. After a specified time, the depth of the sediment layer was measured. The less the depth of the sediment layer was, the poorer the stability of the samples was. The sedimentation percentage of samples was determined by the following equation: the sedimentation percentage (%) = $H/H_0 \times 100$, where H (cm) is the depth of the sediment layer

2.2.3. Evaluarea caracterului antibacterian

Materialele au fost depuse manual, în două straturi pe un suport de sticlă și au fost lăsate la uscat ca atare o săptămână înaintea efectuării testului bacterian. Suporturile de sticlă au fost tăiate sub forma unor pătrate cu dimensiunea de 2,5 cm×2,5 cm. Testele au fost realizate în trei repetiții pentru fiecare bacterie. Pentru evaluarea caracterului antibacterian au fost selectate următoarele bacterii: *Escherichia coli* CCM 3954 (*E. coli*, bacterie Gram-negativă), *Pseudomonas aeruginosa* CCM 3955 (*P. aeruginosa*, bacterie Gram-negativă) și *Staphylococcus aureus* CCM 6188 (*S. aureus*, bacterie Gram-pozitivă).

Testul antibacterian a fost realizat conform metodei diluției cu agar [15]. Sticlăria utilizată a fost sterilizată în autoclavă la 120°C timp de 30 min. Suspensiile de bacterii au fost preparate din colonii proaspăt crescute în mediu de cultură agar, după 24-48h de incubare la 37±1°C. Concentrația necesară de bacterii (10⁶ CFU/ml) s-a obținut prin diluare cu ser fiziologic. Probele au fost depuse în cutii Petri cu mediu de cultură de agar și s-au adăugat 100 μl suspensie. Cutiile Petri au fost incubate la o umiditate relativă mai mare de 90% și 37°C, timp de 24 h. Dezvoltarea sau inhibarea dezvoltării bacteriilor și prezența zonelor inhibitoare s-a realizat după 24-48 h.

Unitățile formatoare de colonii (CFU) au fost numărate vizual iar gradul de distrugere al bacteriilor (R) a fost calculat conform următoarei ecuații: $R(\%) = (B-A)/B \times 100\%$, în care B este CFU al probei martor și A este CFU al probei supuse testării.

3. Rezultate și discuții

3.1. Dispersabilitatea nanopulberilor de M/ZnO în copolimeri de tipul StMa-X

În figura 1 este dată curba de curgere Daniel pentru dispersarea nanopulberilor de tipul M/ZnO în copolimeri de tipul StMa-X: cantitatea de soluție necesară pentru dispersarea nanopulberilor de tipul Au/ZnO în funcție de concentrația de dispersant în soluție. Cantitatea de soluție apoasă necesară pentru dispersia nanopulberilor de tip M/ZnO în absența unui dispersant este de 45,3 (Ag/ZnO), 52,5 ml (Au/ZnO) și 63,2 ml (Pt/ZnO). Odată cu adăugarea soluției apoase de săruri alcaline ale copolimerilor StMa, cantitatea necesară de soluție apoasă pentru dispersarea aceleiași cantități de nanopulbere de tip M/ZnO scade. Se observă că sărurile alcaline ale copolimerilor de tip StMa prezintă caracteristici similare. Cantitatea de soluție apoasă descrește odată cu creșterea concentrației de StMa-X din soluție până când concentrația de StMa-X din soluția apoasă atinge o concentrație minimă. Dacă concentrația crește în continuare, cantitatea de soluție apoasă necesară dispersiei de nanopulberi de tip M/ZnO începe să crească din nou. De aceea, concentrația optimă

and H_0 (cm) is the depth of the initial suspension.

2.2.3. Evaluation of the antibacterial effect

The materials were manually coated twice on glass support and all these samples were dried for a weeks before bacterial test. The coated glass supports were cut to 2.5 cm×2.5 cm squares. The tests were performed in the series of three coated glass support for each bacteria. *Escherichia coli* CCM 3954 (*E. coli*, Gram-negative), *Pseudomonas aeruginosa* CCM 3955 (*P. aeruginosa*, Gram-negative) and *Staphylococcus aureus* CCM 6188 (*S. aureus*, Gram-positive) were selected for antibacterial testing.

The antibacterial test was performed according to the agar dilution method [15]. All glassware used was sterilized in an autoclave at 120 °C for 30 min. Suspensions of bacterial strains were prepared from freshly grown colonies on nutrient agar after 24–48 h incubation at 37±1 °C. The required bacterial concentration (10⁶ CFU/ml) was adjusted by decimal dilution with physiological saline. The square samples were placed on the surface of agar medium in the Petri dishes and the suspension (100 μl) was dropped on the samples. The Petri dishes were incubated at a relative humidity (RH) higher than 90 wt% and temperature of 37 °C for 24 h. The growth or absence of growth and the presence of the zone of inhibition were determined after periods of 24-48 h.

The colony forming units (CFU) of bacteria were counted visually and the antibacterial rate (R) was calculated using the following equation: $R(\%) = (B-A)/B \times 100\%$, where B is the CFU of blank sample and A is the CFU of antibacterial sample.

3. Results and Discussions

3.1. Dispersibility of M/ZnO nanopowders in StMa-X copolymers

The Daniel flow curve of StMa for dispersion of M/ZnO nanopowders is presented in the Figure 1: the amount of solution required to disperse the Au/ZnO nanopowders as function of the concentration of dispersant in solution. The amount of aqueous solution necessary to disperse the M/ZnO nanopowder in absence of any dispersant is 45.3 (Ag/ZnO), 52.5 ml (Au/ZnO) and 63.2 ml (Pt/ZnO), respectively. On addition of alkali-modified StMa the aqueous solution required to disperse the same amount of M/ZnO nanopowder decreases. The alkali-modified StMa copolymers exhibit similar behavior. The amount of aqueous solution decreases as the concentration of StMa-X increases in the solution until the concentration of StMa-X in aqueous solution reaches at some minimum concentration. If the concentration still increases the amount of aqueous solution required to disperse M/ZnO nanopowders starts increasing. Therefore, the optimum concentration is significant smaller than

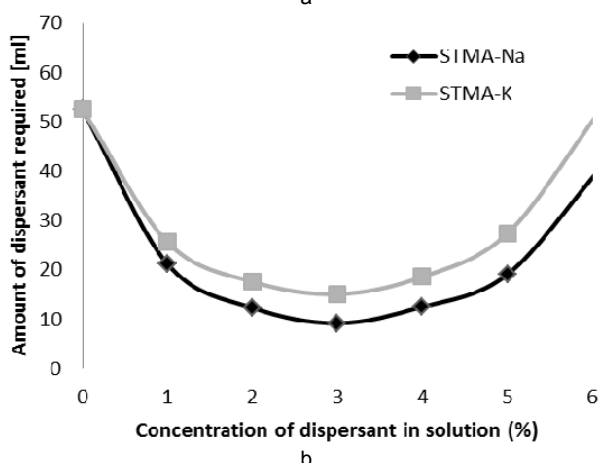
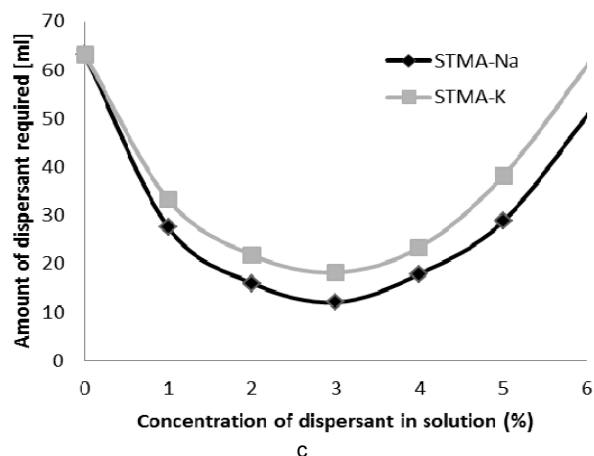
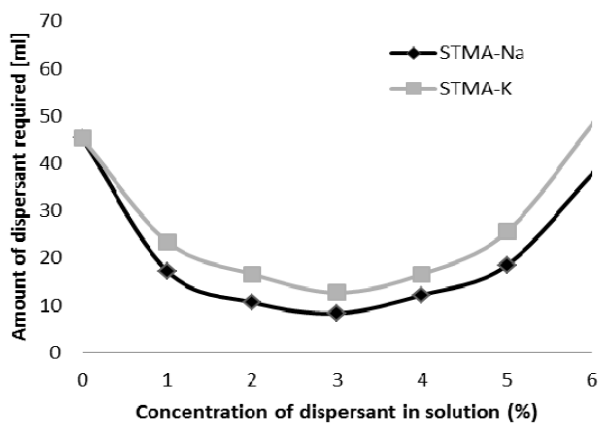


Fig. 1 - Curba de curgere Daniel a StMa-X (X = Na, K) pentru dispersarea nanopulberilor de tip (a) Ag/ZnO, (b) Au/ZnO și (c) Pt/ZnO. / Daniel flow curve of StMa-X (X = Na, K) for dispersion of (a) Ag/ZnO nanopowders, (b) Au/ZnO nanopowders and (c) Pt/ZnO nanopowders.

pentru ambele săruri alcaline este semnificativ mai mică decât cantitatea de soluție apoasă necesară pentru dispersia nanopulberilor de tip M/ZnO fără conținut de săruri alcaline ale copolimerilor de tip StMa. În toate cazurile, concentrația optimă pentru ambele săruri alcaline ale copolimerilor de tipul StMa a fost 3%.

În general, eficiența sărurilor alcaline ale StMa depinde de compusul care este utilizat. În toate cazurile, cantitatea de soluție apoasă de copolimer de tip StMa-Na necesară pentru dispersia a 10 g nanopulbere de tip M/ZnO este mai mică în cazul copolimerului de tip StMa-K.

Sarea de sodiu a copolimerului de tip StMa posedă o dispersabilitate mai bună deoarece la concentrația optimă, cantitatea de soluție apoasă necesară dispersiei aceleiași cantități de nanopulberi de tip M/ZnO este mai mică decât în cazul sării de potasiu a copolimerului de tip StMa. Caracterul bazic diferit al hidroxidului de sodiu față de cel de hidroxid de potasiu și implicit tendința de ionizare mai mare au ca rezultat concentrații mai mari de ioni de sodiu pe particulele de StMa-Na care fixează particulele de ZnO, obținându-se aglomerație minimă și o dispersie mai bună cu o cantitate mai mică de soluții apoase ale copolimerilor de sodiu în comparație cu copolimerii de potasiu.

3.2. Testele de sedimentare

Determinarea efectului dimensiunii parti-

the aqueous solution required for the dispersion of M/ZnO nanopowders without alkali-modified copolymer. In all cases, the optimum concentration for both alkali-modified StMa copolymers was found to be 3%.

Generally, the efficiency of alkali-modified StMa depends on the compound which is used for its modification. In all cases, the amount of aqueous solution of StMa-Na copolymer required to disperse 10 g M/ZnO nanopowders is smaller as compared to StMa-K copolymer.

Sodium-modified StMa copolymer give the best dispersion as the amount of aqueous solution required for dispersing the same amount of M/ZnO nanopowders at optimum concentration is smaller compared to the potassium-modified StMa copolymer. The stronger basicity of sodium hydroxide than potassium hydroxide and consequently ionization higher tendency cause higher concentration of ions on sodium-modified StMa fixing ZnO particles resulting minimal agglomeration and better dispersion is formed with lower amount of aqueous solutions of sodium-modified copolymers, as compared to that of potassium-modified copolymers.

3.2. Sedimentation tests

To check the effect of particles size on dispersion, the dispersibility of M/ZnO nanopowders in both alkali-modified StMa copolymers was compared with that of commercial

culelor asupra dispersiei s-a realizat prin studiul dispersiei nanopulberilor de tip M/ZnO în săruri de sodiu ale copolimerilor de tip StMa în comparație cu cea a ZnO disponibil comercial (figura 2). Probele conținând ZnO comercial dispersate în copolimeri alcalini ai StMa s-au sedimentat complet după mai puțin de 5 h, în timp ce probele conținând nanopulberi de tip M/ZnO au rămas în suspensie mai mult timp. În concluzie, sărurile de sodiu ale copolimerilor de tip StMa prezintă dispersie mai bună și particulele de dimensiuni reduse cresc compatibilitatea dintre nanoparticulele de ZnO și solvenții organici. Rezultatele testelor de sedimentare sunt în perfectă concordanță cu rezultatele testelor de curgere Daniel. Așadar, dimensiunile nanoparticulelor M/ZnO conferă o stabilitate adecvată pentru utilizarea în condiții industriale a preparatelor.

available ZnO (Figure 2). The samples containing commercial available ZnO powder dispersed in alkali-modified StMa copolymers were completely settled down within 5 h, whereas the samples containing M/ZnO nanopowders remain suspending obviously longer time. This demonstrates that sodium-modified StMa copolymer gives the best dispersion and the small particle size can increase the compatibility between ZnO nanoparticles and organic solvents. The results of sedimentation tests are in good agreement with the Daniel flow results. Therefore, nanoparticle size of M/ZnO provides adequate stability for the industrial use of these materials.

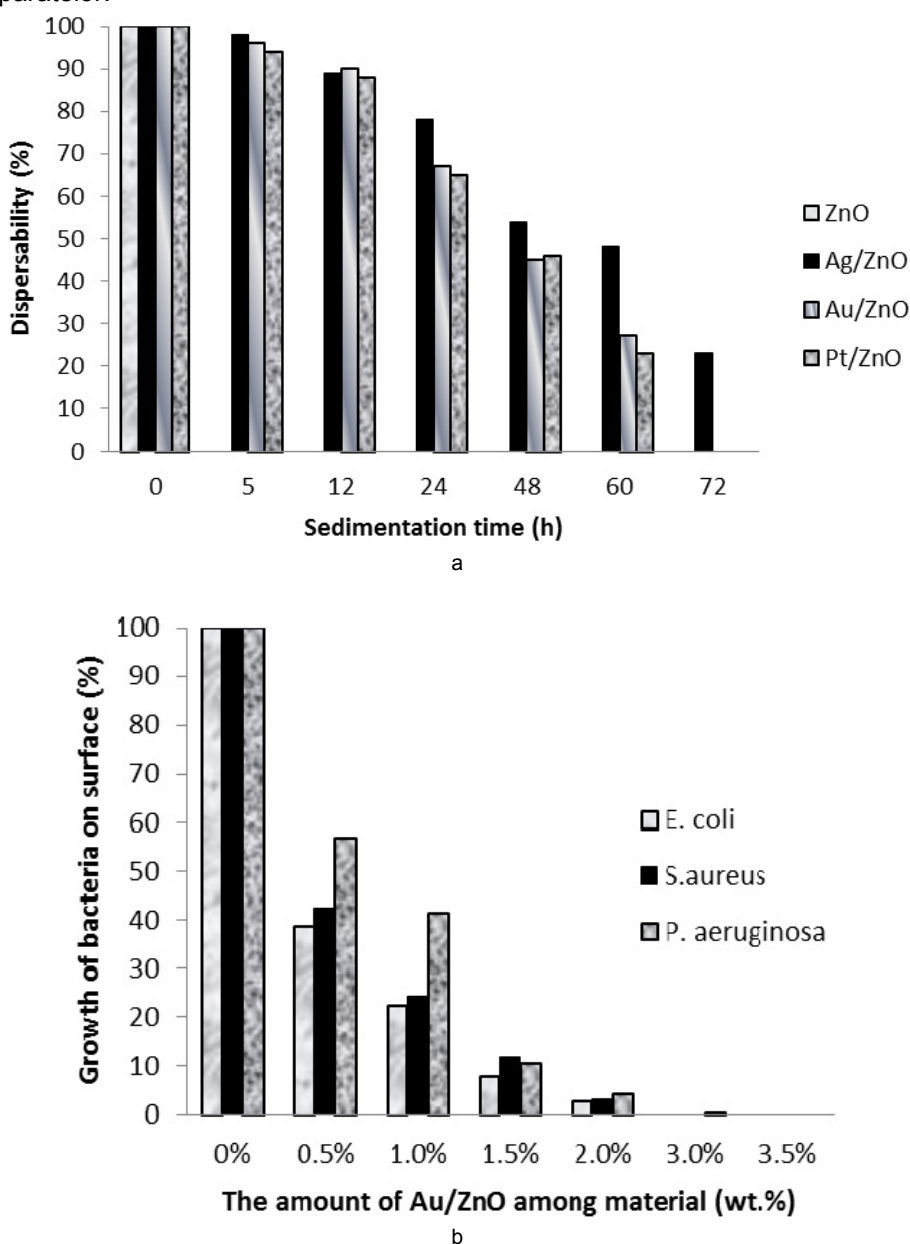


Fig. 2 - Teste de sedimentare ale nanopulberilor de tip M/ZnO în (a) copolimer de tip StMa-Na și (b) copolimer de tip StMa-K. Sedimentation test of M/ZnO nanopowders in (a) StMa-Na copolymer and (b) StMa-K copolymer.

3.3. Proprietățile antibacteriene ale nanopulberilor de M/ZnO dispersate în copolimeri de tipul StMa-X

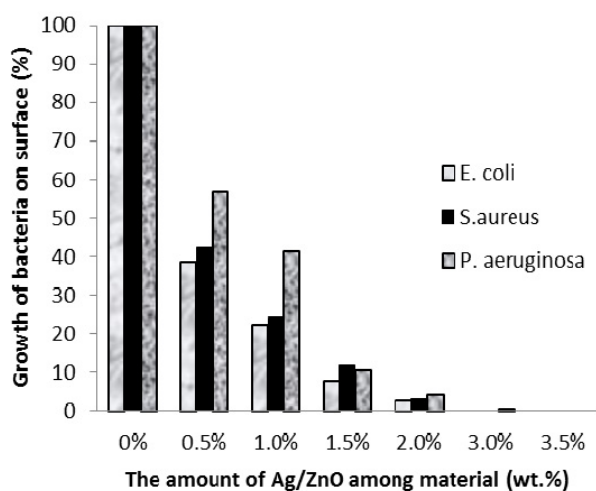
Proprietățile antibacteriene ale nanopulberilor M/ZnO au fost demonstrate anterior [11]. Activitatea antibacteriană a oxizilor depinde de anumiți factori: umiditate, temperatură, timp de expunere, tratarea suprafeței și de morfologia nanoparticulelor [16]. Pentru confirmarea activității antibacteriene a materialelor obținute, au fost dispersate nanopulberi de tipul M-ZnO (0,5-3,5% gr. față de cantitatea de copolimer) în soluție 3% de sării de sodiu a copolimerului anhidridă maleică-stiren.

Caracterul antibacterian al materialelor obținute scade odată cu scăderea cantității de nanopulberi de tip M/ZnO. În ambele cazuri, un efect bactericid total a fost obținut pentru o cantitate de nanopulbere de tip 3,5% M/ZnO. Inhibarea *S. aureus* la un conținut de 5% a fost anterior confirmată [17]. Experimentele realizate indică faptul că un conținut de 3,5% nanopulberi de tip M/ZnO este suficient pentru inhibarea dezvoltării celor trei tipuri de bacterii (figura 3).

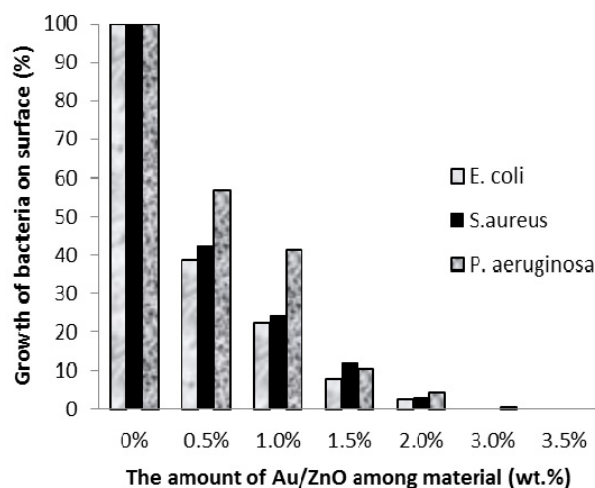
3.3. Antibacterial properties of M/ZnO nanopowders dispersed in StMa-X copolymers

The antibacterial properties of M/ZnO nanopowders were demonstrated in a previous work [11]. The antibacterial activity of oxides depends on many factors: humidity, temperature, exposure time, surface treatment and nanoparticles morphology [16]. In order to confirm the antibacterial activity of the obtained materials, samples containing 0.5-3.5% M/ZnO nanopowders dispersed in sodium-modified styrene-maleic anhydride copolymer 3% were prepared.

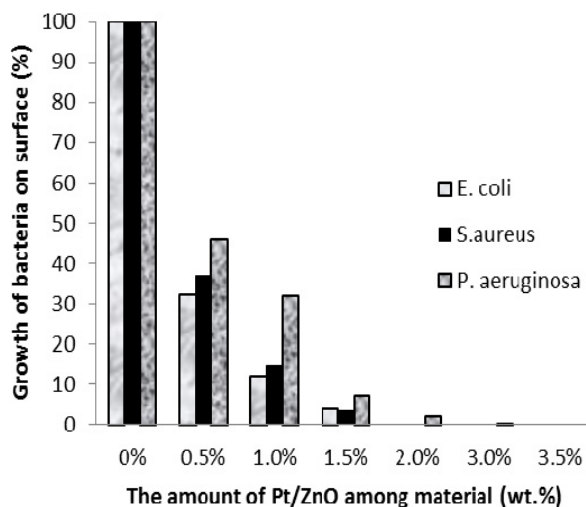
The antibacterial rate of the obtained material increased with the increasing amount of M/ZnO nanopowder. In both cases, a total bactericide effect is obtained at the 3.5% M/ZnO nanopowder among sample. The inhibition of *S. aureus* at 5% ZnO was previously confirmed [17]. Our experiments indicate that 3.5% M/ZnO nanopowder is an adequate amount to inhibit the growth of all three bacteria (Figure 3).



a



b



c

Fig. 3 - Efectul antibacterian al nanopulberilor de tip (a) Ag/ZnO, (b) Au/ZnO și (c) Pt/ZnO dispersate în StMa-Na. / Antibacterial effect of (a) Ag/ZnO, (b) Au/ZnO and (c) Pt/ZnO nanopowders dispersed in StMa-Na.

În toate cazurile, efectul antibacterian al materialelor obținute asupra *E. coli* și *P. aeruginosa* (bacterie Gram-negativă) este mai puternic decât cel asupra *S. aureus* (bacterie Gram-pozitivă). Diferența de activitate între cele două tipuri de bacterii poate fi atribuită diferențelor structurale și compoziției chimice diferite a suprafeței celulei. Bacteriile gram-pozitive au membrană citoplasmatică și pereți celulari groși alcătuiți din mai multe straturi de peptidoglican. Spre deosebire de aceasta, bacteriile gram-negative au o structură a pereților celulari mai complexă, cu straturi de peptidoglican între membrana externă și membrana citoplasmatică [18]. De aceea, efectul antibacterian poate fi atribuit distrugerii membranelor celulare, ceea ce are ca rezultat scurgerea conținutului celular și, în final, moartea celulei. Așadar, activitatea antibacteriană diferită asupra *E. coli*, *P. aeruginosa* și *S. aureus* poate fi atribuită sensibilității diferite față de ionii de aur și platină. Mecanismul răspunzător de activitatea antibacteriană a nanopulberilor de tip M/ZnO dispersate în StMa-X nu este încă complet elucidat, cauza distrugerii membranei celulare necesită studii mai aprofundate.

S-a observat că activitatea antibacteriană nu descrește cu timpul datorită faptului că nanoparticulele solide nu sunt volatile, ca în cazurile în care se utilizează aditiv biocid. Rezultatele indică clar faptul că materialele obținute prezintă activitate antibacteriană excelentă împotriva unui spectru larg de bacterii.

3.4 Aspecte importante

Acoperirile prezentate în această lucrare sunt nanocompozite inodore, neiritante, neinflamabile, se usucă rapid, sunt ușor și simplu de aplicat teoretic pe orice tip de suprafață. În plus, acestea necesită minim de energie și prezintă rezistență la umezeală și mușcături și conținut redus de COV (compuși organici volatili). Procesul de obținere s-a realizat la temperatura camerei, este foarte simplu, ieftin și necesită conținut scăzut de solvenți, în timp ce calitatea acoperirii este superioară sistemelor tradiționale.

Aceste acoperiri au aplicații în industria construcțiilor (ca de exemplu: unități sanitare, grădinițe, școli, băi) și industria alimentară.

4. Concluzii

În această lucrare a fost studiată abilitatea de dispersie a nanopulberilor de tip M/ZnO (M=Au, Pt) a două săruri alcaline ale copolimerului stiren-anhidridă maleică (StMa-X, X=Na, K) în mediu apos, cu ajutorul metodei de curgere Daniel. Copolimerii de tip StMa-Na au o dispersie mai bună. Rezultatele testelor de sedimentare sunt în concordanță cu cele obținute din testul de curgere Daniel. De asemenea, s-a demonstrat că materialele obținute sunt agenți antibacterieni cu

In all cases, the antibacterial effect of the obtained materials on *E. coli* and *P. aeruginosa* (Gram-negative) is stronger than on *S. aureus* (Gram-positive). The difference in activity against these two types of bacteria can be attributed to structural and chemical compositional differences of the cell surfaces. Gram-positive bacteria have cytoplasmic membrane and thick wall composed of multilayers of peptidoglycan. Contrasting, gram-negative bacteria have a more complex cell wall structure, with a layer of peptidoglycan between external membrane and cytoplasmic membrane [18]. Therefore, the antibacterial effect can be attributed to the damage of cell membranes, which leads to leakage of cell contents and finally to the cell death. Therefore, the difference in antibacterial action towards *E. coli*, *P. aeruginosa* and *S. aureus* can be attributed to the different sensitivities towards gold and platinum ions. The mechanisms responsible for antibacterial activity of M/ZnO nanopowders dispersed in StMa-X are still not fully clear, so the exact cause of the membrane damage requires further study.

Antibacterial activity does not decrease with time because the solid nanoparticles are not volatile, like many commonly used biocide additives. The results clearly demonstrate that the obtained materials have excellent antibacterial activity against a broad spectrum of bacteria.

3.4. Important aspects

The obtained nanocomposite coatings are odorless, non-irritating, nonflammable, dries quickly, easy to apply and safe for use on virtually any surface. Furthermore, they require reduced energy use and are also moisture and mold resistant and low VOC (Volatile Organic Compounds). The obtaining process carried out at room temperature, is very simple, inexpensive and requires low solvent content, while the coating quality is better than that of conventional systems.

These coatings have application in different medical facilities and sensitive building applications such as kindergartens, schools, bathrooms and food industry facilities.

4. Conclusions

In this work the ability of two alkali-modified styrene-maleic anhydride copolymers (StMa-X, X=Na, K) to disperse M/ZnO nanopowders (M=Au, Pt) in aqueous medium was assessed by the Daniel flow method. It was established that StMa-Na copolymer has been found to give the best dispersion. The results of sedimentation tests were in good agreement with the Daniel flow results. Also, the obtained materials are efficient antibacterial agents (maximum efficiency at 3.5% M/ZnO) for interior paint covering a broad spectrum of bacteria. The antibacterial effect of the obtained materials on *E.*

eficiență ridicată (eficiența maximă pentru o concentrație de 3,5% M/ZnO) pentru un spectru larg de bacterii existente în zugrăvelile interioare. Efectul antibacterian al materialelor obținute asupra *E. coli* și *P. aeruginosa* (bacterie Gram-negativă) este mai puternic decât cel asupra *S. aureus* (bacterie Gram-pozitivă). Ca urmare, rezultatele obținute demonstrează faptul că aceste materiale pot avea aplicații industriale.

Mulțumiri

Autorii mulțumesc Prof. Dr. Carmen Puia de la Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară, Cluj-Napoca pentru testarea activității antibacteriene și pentru discuțiile deosebit de utile.

coli and *P. aeruginosa* (Gram-negative) is stronger than on *S. aureus* (Gram-positive). As a result, our results clearly demonstrate that these materials can have significantly possible application in the coating industry.

Acknowledgements

The authors would like to express their gratitude to Prof. Dr. Carmen Puia from University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine, Cluj-Napoca for bacterial tests and for helpful discussions.

REFERENCES

1. K. Davidson, B. Moyer, and K. Ramanathan, A. Preuss, B. Pomper, Formulating coatings with silver-based antimicrobials: a systematic approach, JCT Coatings Technology, 2007, p. 56.
2. N. Nakayama, and T. Hayashi, Preparation and characterization of TiO₂ and polymer nanocomposite films with high refractive index, Journal of Applied Polymer Science, 2007, **105**, 3662.
3. E. Tang, and S. Dong, Preparation of styrene polymer/ZnO nanocomposite latex via miniemulsion polymerization and its antibacterial property, Colloid and Polymer Science, 2009, **287**, 1025.
4. E. Tang, G. Cheng, X. Pang, X. Ma, and F. Xing, Synthesis of nano-ZnO/poly(methyl methacrylate) composite microspheres through emulsion polymerization and its UV-shielding property, Colloid and Polymer Science, 2006, **284**, 422.
5. S. N. Goyanes, J. D. Marconi, P. G. Konig, C. L. Matteo, G. H. Rubiolo, and A. J. Marzocca, Analysis of thermal diffusivity in aluminum (particle)-filled PMMA compounds, Polymer, 2001, **42**, 5267.
6. H. Kawaguchi, Functional polymer microspheres, Progress in Polymer Science, 2001, **25**, 1171.
7. M. Xiong, L. Wu, S. Zhou, and B. You, Preparation and characterization of acrylic latex/nano-SiO₂ composites, Polymer International, 2002, **51**, 693.
8. Y. Yang, Z. K. Zhu, J. Yin, Y. Wang, and Z. E. Qi, Preparation and properties of hybrids of organo-soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods, Polymers, 1999, **40**, 4407.
9. M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. X. Zheng, H. M. Zeng, R. Walter, and K. Friedrich, Irradiation graft polymerization on nano-inorganic particles: an effective means to design polymer based nanocomposites, Journal of Materials Science Letters, 2000, **1**, 1159.
10. P. Cheng, C. H. Deng, D. N. Liu, and X. M. Dai, Titania surface modification and photovoltaic characteristics with tungsten oxide, Applied Surface Science, 2008, **254**, 3391.
11. O. Cadar, C. Roman, L. Gagea, S. Cadar, and M. Miclean, M/ZnO nanopowders: synthesis and characterization, Romanian Journal of Materials, 2010, **40**, 250.
12. M. Bruch, D. Mäder, F. Bauers, T. Loontjens, and R. Mülhaupt, Melt modification of poly(styrene-co-maleic anhydride) with alcohols in the presence of 1,3-oxazolines, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2000, **38**, 1222–1231.
13. S. Kumari, D. Nigam, D. Agarwal, and I. Nigam, Synthesis and characterization of alkali-modified styrene-maleic anhydride copolymer for dispersion of TiO₂, Journal of Applied Polymer Science, 2007, **203**, 3194.
14. T. G. Mezger, The Rheology Handbook, 2nd Edition, Vincentz Network, 2006.
15. M. Fang, J. H. Chen, X. L. Xu, P. H. Yang, and H. F. Hildebrand, Antibacterial activities of inorganic agents on six bacteria associated with oral infections by two susceptibility tests, International Journal of Antimicrobial Agents, 2006, **27**, 513.
16. F. Chen, X. Yang, and Q. Wu, Antifungal capability of TiO₂ coated film on moist wood, Building and Environment, 2009, **44**, 1088.
17. H. Akiyama, O. Yamasaki, H. Kanzaki, and J. Tada, J. Arata, Effects of zinc oxide on the attachment of Staphylococcus aureus strains, Journal of Dermatological Science, 1998, **17**, 67.
18. G. F. Fu, P. S. Vary, and C. T. Lin, Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coatings, The Journal of Physical Chemistry, 2005, **109**, 8889.
