

聚苯胺/银纳米复合材料的形貌对抗菌性能的影响

高山, 陕绍云, 李丹, 贾庆明

(昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 采用快速混合的方法一步原位合成了不同形貌的聚苯胺/银纳米复合材料。扫描电子显微镜证明, 通过改变苯胺与硝酸银的物质的量比可使聚苯胺/银纳米复合材料的形貌由微球到纳米纤维的转变。X 射线衍射分析表明, 单质银的粒径随着苯胺与硝酸银的物质的量浓度比的减小而增大, 聚苯胺仍保持特有的非晶态。紫外-可见光谱分析表明, 银纳米粒子与聚苯胺分子间存在相互作用, 且银粒子改变了聚苯胺的分子结构。抗菌性实验证明, 聚苯胺/银纳米复合材料的形貌对抗菌性能有显著影响, 聚苯胺/银纳米纤维有最优的抗菌性能。

关键词: 聚苯胺; 纳米银; 形貌; 抗菌

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1000-7555(2012)02-0060-04

细菌无处不在、无孔不入, 它们的传播和蔓延严重威胁着人类的健康, 研发和应用新型抗菌材料势在必行。无机抗菌材料具有安全性高, 耐热性和持久性好等优点, 自 20 世纪 80 年代以来获得了陆续的开发与应用^[1]。其中, 载银无机抗菌材料因其毒性低、抗菌活性高, 已成为目前应用最广泛的无机抗菌材料^[2,3]。为降低纳米银团聚现象的发生, 常常将纳米银负载于各种载体上^[4,5]。但此类复合抗菌材料制备方法复杂, 制备条件苛刻, 载银效果差等缺点。

有研究证明聚苯胺具有良好的生物相容性^[6~8], 但目前对聚苯胺及其复合材料的抗菌性能的研究报道极少。因此, 本文利用聚苯胺本身具有的氧化-还原特性及本身对纳米银粒子的良好稳定作用, 在常温下无需外加任何还原剂及稳定剂的情况下, 一步合成聚苯胺/银纳米抗菌材料。并研究不同形貌的聚苯胺/银纳米抗菌材料的抗菌性能。

1 实验部分

1.1 聚苯胺/银纳米抗菌材料的制备

首先配制物质的量浓度为 0.1 mol/L 的柠檬酸溶液 300 mL, 并将其等分为两份, 在一份柠檬酸溶液中加入物质的量浓度为 0.5 mol/L 的苯胺单体, 在室温搅拌均匀, 形成 A 液, 向另一份柠檬酸溶液中加入

0.025 mol/L 过硫酸铵及一定浓度的硝酸银, 并搅拌均匀, 形成 B 液, 将 B 液在室温快速倒入 A 液中, 在室温静置 24 h。然后利用减压过滤分离反应体系, 并用蒸馏水、丙酮洗涤, 直至滤液的 pH=7 为止。最后将获得的固体在 70 °C 真空干燥 12 h, 即得聚苯胺/银纳米抗菌材料。

1.2 抗菌性能测试

将浓度为 5.0×10^5 cfu/mL 的酵母菌悬液 50 μ L (细菌终浓度为 2.0×10^4 cfu/mL) 滴加在置于无菌锥形瓶中 0.2% 的聚苯胺/银纳米抗菌材料小样片上, 同时设置不含抗菌材料为空白对照。37 °C 恒温培养 4 h 后, 向各锥形瓶中加入 20 mL 的生理盐水, 摇匀。取摇匀菌液 100 μ L 置于平皿, 然后注入预热至 45 °C 的营养琼脂, 摇匀。凝固后, 放在 37 °C 恒温培养箱中培养 24 h, 计数菌落数 N 。为确保抗菌检测结果的可靠性, 每次实验重复 3 次。以抑菌率作为指标来评价材料的抗菌性能, 计算公式为式(1)。

$$\text{抗菌率} = \frac{N_{\text{空白对照组}} - N_{\text{试验组}}}{N_{\text{空白对照组}}} \quad (1)$$

1.3 聚苯胺/银纳米抗菌材料形貌与结构表征

采用扫描电子显微镜(SEM, 荷兰 Philips XL 30) 分析聚苯胺/银纳米抗菌材料形貌; 采用 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学 Rigaku, D/Max 2400) 分析聚苯胺

收稿日期: 2011-02-08

基金项目: 云南省中青年学术技术带头人后备人才项目(2009CI029); 国家博士后基金项目(20100471684); 国家大学生创新性实验计划(091067425)

通讯联系人: 贾庆明, 主要从事有机-无机复合材料的研究, E-mail: jiaqm411@163.com

银纳米抗菌材料的晶型结构;采用紫外-可见光谱仪(UV-Vis, TU-1901, 北京普析通用仪器有限责任公司)分析银离子对聚苯胺分子结构的影响。

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺/银纳米抗菌材料的形貌分析

Fig. 1 为聚苯胺/银纳米抗菌材料的扫描电镜图,从 Fig. 1 看出,在苯胺/硝酸银物质的量比不同的实验条件下,可得到不同形貌的聚苯胺/银纳米抗菌材料。当在反应过程中不加入硝酸银时,聚苯胺以微球的形

式存在,微球的直径大小约为 $2 \mu\text{m}$ (如 Fig. 1 (a)所示)。当一定量的硝酸银加入反应体系(苯胺/硝酸银物质的量浓度比为 $100:1$)后,聚苯胺/银纳米抗菌材料以球形和纤维共存的结构存在(如 Fig. 1 (b)所示)。当继续增大硝酸银的物质的量浓度(苯胺/硝酸银物质的量浓度比为 $20:1$)时,聚苯胺/银纳米抗菌材料主要以纤维结构存在,其纤维直径约为 200nm ,长度大于 $10 \mu\text{m}$ (如 Fig. 1 (c)所示)。扫描电镜的分析结果表明,通过改变苯胺/硝酸银物质的量浓度比,可以有效控制聚苯胺/银纳米抗菌材料的微观形貌。

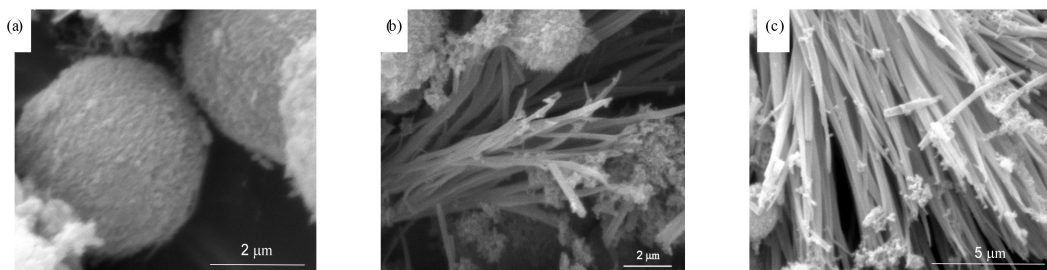


Fig 1 SEM Images of PANI/Ag Nanocomposites with Different Morphologies

(a); pure PANI; (b); molar ratio of aniline(AN) to silver ion(Ag) is $100:1$; (c); molar ratio of AN to Ag is $20:1$

2.2 聚苯胺/银纳米抗菌材料的结构分析

Fig. 2 是不同苯胺/硝酸银物质的量浓度比下的聚苯胺/银纳米抗菌材料的 XRD 图。从 Fig. 2 可看出,纯聚苯胺在衍射角 $2\theta = 19.7^\circ$ 和 $2\theta = 25.1^\circ$ 出现较弱的衍射峰,为聚苯胺分子链中交替醌环-苯环所产生的特征衍射峰。在 $2\theta = 5^\circ \sim 60^\circ$ 范围内没有出现明显的衍射峰,表明纯聚苯胺为非晶态。当苯胺/硝酸银物质的量浓度比为 $100:1$ 时,所获得的聚苯胺/银纳米抗菌材料的 XRD 图,在 $2\theta = 38.1^\circ, 44.1^\circ, 64.4^\circ$ 和 77.3° 处出现明显的衍射峰,分别对应立方相单质银的 (111), (200), (220) 和 (311) 面衍射特征峰。Fig. 2 中 a 峰为 Ag_2O (111) 面衍射峰,说明聚苯胺/银纳米抗菌

材料中存在 Ag_2O 。并且从 Fig. 2 看出,随着硝酸银浓度的增加,其衍射峰增强,半峰宽减小。根据谢乐公式:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

式中: λ ——X 射线波长; β ——半峰宽; θ ——衍射角。根据式(2)可计算出聚苯胺/银纳米抗菌材料(苯胺/硝酸银物质的量浓度比为 $100:1$)中银的粒径约为 20nm ,而聚苯胺/银纳米抗菌材料(苯胺/硝酸银物质的量浓度比为 $20:1$)中银的粒径约为 50nm 。说明苯胺/硝酸银物质的量浓度比大小不仅影响了聚苯胺的形貌,还改变了纳米银颗粒的粒径大小。

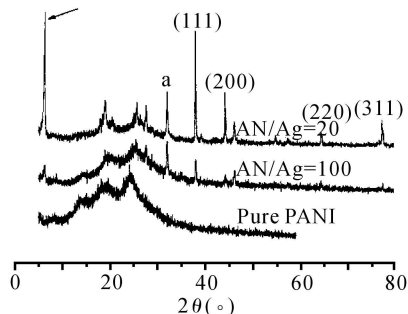


Fig. 2 XRD Curves of Pure PANI and PANI/Ag Nanocomposites (The Molar Ratios of Aniline and Ag Ion Were Labeled in

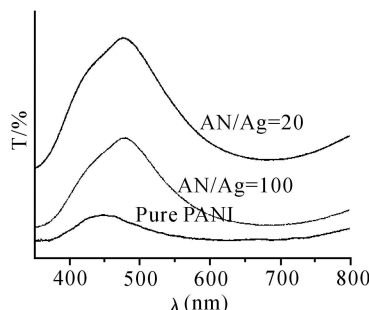


Fig 3 UV-Vis Spectra of Pure PANI and PANI/Ag Nanocomposites (The Molar Ratios of Aniline and Ag Ion Were Labeled

This Figure)

Fig. 3 紫外-可见光谱分析看出纯聚苯胺在 475 nm 处出现透光率的峰值, 是聚苯胺分子中的 $\pi-\pi^*$ 跃迁峰。与纯聚苯胺相比, 当硝酸银加入反应体系, 所得聚苯胺/银纳米材料的透光率的峰值发生红移, 且随着

in This Figure)

苯胺/硝酸银物质的量浓度比的减小, 其峰有增强趋势, 说明银的加入改变了聚苯胺的分子结构和电子环境, 聚苯胺与银粒子之间存在强相互作用。

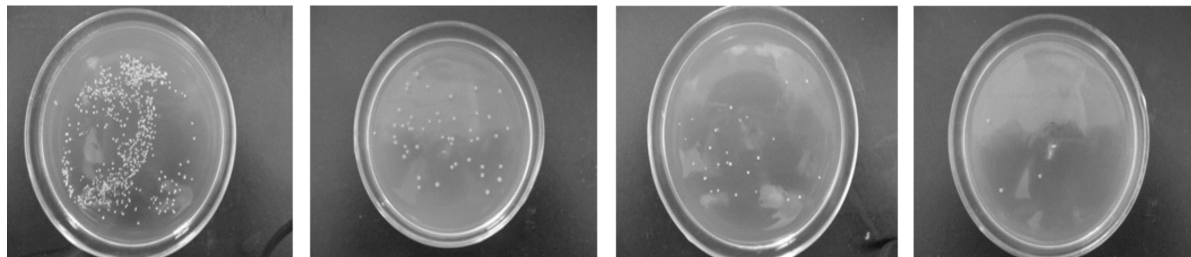


Fig 4 Photographs of the Test Plates with Yeast Colonies in the Presence of the Different Antibacterial Agents (The Molar Ratios of Aniline and Ag Ion Were Labeled in This Figure)

2.3 聚苯胺/银纳米抗菌材料的抗菌性能

Fig. 4 比较了不同载银量的聚苯胺/银纳米抗菌材料对酵母菌的抗菌效果图。从 Fig. 4 直观看出, 纯聚苯胺对酵母菌有一定的抗菌作用。根据公式 (1) 计算出其抑菌率为 85.0%。当硝酸银加入反应体系后, 聚苯胺/银纳米抗菌材料的抗菌性增强, 当苯胺/硝酸银物质的量浓度比为 100 : 1 时, 其抑菌率为 91.5%, 当苯胺/硝酸银物质的量浓度比为 20 : 1 时, 其抑菌率达 99.9%。尽管从 XRD 证明当苯胺/硝酸银物质的量浓度比的减小 (即硝酸银物质的量增加), 纳米银粒子的直径增加。当银粒子的直径增加时, 往往伴随着抗菌性能的减弱^[4]。但本实验证明苯胺/硝酸银物质的量浓度比为 20 : 1 所获得的聚苯胺/银纳米抗菌材料的抗菌性能优于苯胺/硝酸银物质的量浓度比为 100 : 1 时材料的抗菌性能。表明聚苯胺/银纳米抗菌材料的形貌对抗菌性能有较大的影响, 当聚苯胺/银纳米抗菌材料为纤维状时, 有利于提高聚苯胺/银纳米抗菌材料的抗菌性能。

3 结论

通过改变制备条件, 特别是改变苯胺/硝酸银的物质的量浓度比, 可控制聚苯胺/银纳米抗菌材料的微观形貌由球形向纤维的转变。XRD 分析结果表明, 聚苯胺/银纳米抗菌材料中纳米银颗粒直径大小随载银量的增加而增大。抗菌实验结果表明纯聚苯胺及聚苯胺

/银纳米抗菌材料对酵母菌有优异的抗菌性能, 且其抗菌性能受聚苯胺/银纳米抗菌材料形貌的影响较大。

参考文献:

- [1] Shi Z L, Neoh K G, Kang E T. Antibacterial activity of polymeric substrate with surface grafted viologen moieties [J]. *Biomaterials*, 2006, 26(1): 501-508.
- [2] Cho K H, Park J, Osaka T. The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51(5): 956-960.
- [3] Vem E, Nunzio S D, Bosetti M, *et al.* Surface characterization of silver-doped bioactive glass [J]. *Biomaterials*, 2005, 26(25): 5111-5119.
- [4] Sharma V K, Yngard R A, Lin Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities [J]. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 2009, 145(1-2): 83-96.
- [5] Li Y, Leung P, Yao L. Antimicrobial effect of surgical masks coated with nanoparticles [J]. *Journal of Hospital Infection*, 2006, 62(1): 58-63.
- [6] Li My, Guo Y, Wei Y, *et al.* Electrospinning polyaniline-contained gelatin nanofibers for tissue engineering applications [J]. *Biomaterials*, 2006, 27(18): 2705-2715.
- [7] Kim H S, Hobbs H L, Wang L, *et al.* Biocompatible composites of polyaniline nanofibers and collagen [J]. *Synthetic Metals*, 2009, 159(15): 1313-1318.
- [8] Gu M M, Zhang J J, Li Y, *et al.* Fabrication of a novel impedance cell sensor based on the polystyrene/polyaniline/Au nanocomposite [J]. *Talanta*, 2009, 80(1): 246-249.

Effect of Morphologies of Polyaniline/Silver Nanocomposite on Its Antibacterial Properties

Shan Gao, Shaoyun Shan, Dan Li, Qingming Jia

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

ABSTRACT: Polyaniline/silver nanocomposites with different morphologies were prepared in situ by rapid mixture approach. Scanning electron microscope (SEM) proves that the morphologies of polyaniline/silver nanocomposites can be changed from microspheres to nanofibers by changing the molar ratio of aniline and silver nitride. X-ray diffraction (XRD) analysis shows that the size of silver particle decreases with increasing molar ratio of aniline and silver nitride, and polyaniline remains unique amorphous. UV-Vis absorption spectroscopy analysis indicates that the silver nitride has some effect on the microstructure of polyaniline (PANI). Antibacterial test result shows that morphologies of polyaniline/silver nanocomposites have significant effects on their antibacterial properties, and polyaniline/silver nanofibers have the most excellent antibacterial properties.

Keywords: polyaniline; nano-silver; morphologies; antibacterial properties

(上接第 59 页。continued from p. 59)

Influence of the Reactive Conditions on Gel Content of Butyl Acrylate-co-Glycidyl Methacrylate Emulsion

Xiuyan Ren^{1,2}, Guangfeng Wu², Shulin Sun², Xiyan Zhang¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China; 2. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

ABSTRACT: The epoxy acrylic rubber was prepared by emulsion copolymerization of butyl acrylate (BA) and glycidyl methacrylate (GMA). By a comparative study on the ratio of epoxy-opening and gel content, the influence of the different reactive conditions on gel content was discussed. The results show that ethyl acrylate (EA) content, organic redox complex initiating system, reactive temperature of 30 °C and monomer feeding in "starve" state can restrain intermolecular transferring of BA and ring-opening of epoxy groups of GMA and decrease gel content. The gel content is 2.9%.

Keywords: acrylic rubber; gel; chain transferring; ratio of epoxy-opening