

抗菌棉织物的纳米银原位制备及其性能

高晓红¹, 贾雪平²

(1. 南通大学纺织服装学院, 江苏 南通 226019; 2. 南通大学化学化工学院, 江苏 南通 226019)

摘要: 采用银氨溶液原位还原法制备稳定的、抗菌性持久的棉织物。通过探讨银氨溶液浓度、处理温度、处理时间等因素对银负载量的影响, 并与 AgNO₃ 溶液处理棉织物作比较, 测试含银抗菌织物的抗菌性能和断裂强力, 结果表明, 棉织物负载银的合适工艺为: 温度 80 °C, 银氨溶液浓度 2 mmol/L, 反应时间 90 min。在相同条件下, 棉织物银氨溶液处理后的表面银的负载量高于硝酸银溶液; 利用该法制备的抗菌棉织物具有优良的抗菌性, 经过 50 次标准洗涤后, 抗菌棉织物仍具有优良的抗菌性; 抗菌处理后, 对织物的断裂强力影响很小。

关键词: 抗微生物整理; 纳米银; 原位还原法; 抗微生物性; 棉织物

中图分类号: TS195.58 文献标识码: A 文章编号: 1000-4017(2014)05-0015-04

Preparation of anti-bacterial cotton fabric with nano silver by *in-situ* method and its properties

GAO Xiao-hong¹, JIA Xue-ping²

(1. School of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong 226019, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: The stable and durable anti-bacteria cotton fabrics are prepared with silver ammonia solution by *in-situ* reduction method. The influences of the concentration of silver ammonia solution, reaction temperature and time on the loading nano silver of cotton fabrics are investigated, and compared with the fabric treated with silver nitrate solution. The antibacterial properties and tensile strength of the silver-containing antibacterial fabric are tested. The results show that the optimized process of loading silver on cotton fabrics are as follows: silver ammonia solution 2 mmol/L, reaction at 80 °C for 90 min. The loading contents of silver treated with silver ammonia solution are higher than that with silver nitrate solution under the same conditions. The cotton fabrics prepared with this method have good anti-bacterial properties even after 50 cycles laundering and good tensile strength.

Key words: antimicrobial finish; nano silver; *in-situ* reduction method; antimicrobial property; cotton fabric

0 前言

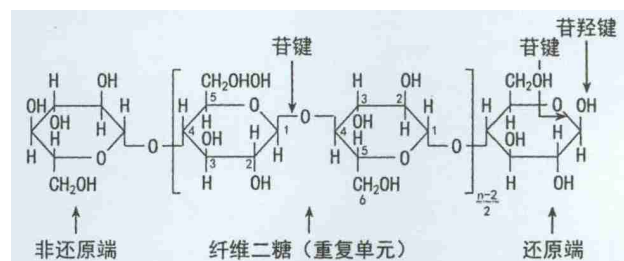
棉纤维是具有吸湿性的多孔性纤维, 由棉纤维制成的纺织品在服用过程中, 易于提供细菌生长和繁殖所需要的水分、温度和营养, 使其服用性下降。^[1-2] 因此, 研发具有抗菌性能的棉织物既具有社会意义又具有经济效益。

新型材料纳米银具有广谱抗菌性和高安全性, 不易产生抗药性, 且缓释性和耐久性佳, 拥有广阔的应用前景。^[3-5] 目前的应用研究主要是将纳米银应用于天然纤维的纱线和织物的后整理中, 从而获得抗菌功能。

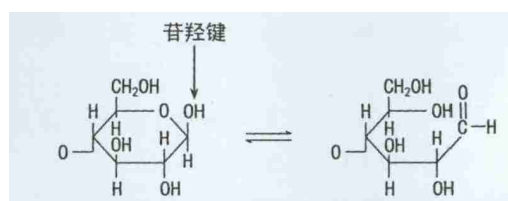
纳米银溶胶的制备有多种方法, 以液相还原法最为普遍。液相还原法是在液相体系中, 利用柠檬酸、次磷酸钠、水合肼和葡萄糖等不同的还原剂, 还原硝酸银以制备纳米银。该法操作方便, 工艺简单, 因而被广泛采用。^[6-8] 但其中也存在一些缺点, 如延长纳米银溶胶的放置时间, 纳米银颗粒将会发生团聚, 使纳米银粒子尺

寸变大, 影响纳米银溶胶的稳定性。此外, 试验中所加的还原剂等助剂过多, 易造成环境污染。

棉纤维的分子结构由 β-D-葡萄糖糖基通过 1,4-苷键连接而成, 含大量苷键(具有缩醛性质), 其结构单元如下:



其左端(非还原端)葡萄糖糖基有 4 个自由羟基, 右端(还原端)葡萄糖糖基有 3 个自由羟基及 1 个苷羟基, 当葡萄糖环结构变成开链时, 此羟基即变成醛基而具有还原性, 故有隐性醛基之称。棉纤维上的隐性醛基结构如下:



收稿日期: 2013-11-19

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(21203103)。

作者简介: 高晓红(1968-), 女, 副教授, 硕士, 主要从事染整技术的教学与研究。E-mail: gao.xh@ntu.edu.cn。

棉织物表面存在丰富的潜在醛基,当银氨溶液加入时,上述反应式平衡向右移,纤维中存在较多的具有还原性的醛基,将银离子还原成纳米银,从而达到在棉纤维上负载银的效果。

1 试验部分

1.1 材料

织物 20 tex × 20 tex, 268 根/10 cm × 268 根/10 cm 平纹细棉布

药品 25% 氨水(化学纯),无水乙醇(化学纯),硝酸银(分析纯),营养肉汤培养基,营养琼脂培养基(自配)

1.2 试验方法

1.2.1 棉织物预处理

为去除棉织物上的杂质,将棉织物在银氨溶液处理之前,于室温下浸入乙醇溶液中 15 min,取出,晾干。

1.2.2 纳米银抗菌棉织物的制备

将经乙醇溶液预处理的棉织物浸入不同浓度银氨溶液中,恒温搅拌一定时间,取出,水洗,晾干。

1.3 测试方法

1.3.1 棉织物上银负载量

采用火焰原子吸收分光光度法测定反应前后银氨溶液浓度,计算银在棉织物上的负载量。

银负载量的计算公式:

$$F/(mg \cdot g^{-1}) = (C_0 - C)V \times 10^3 / m \quad (1)$$

式中, C_0 为银氨溶液的初始浓度, C 为银氨溶液的最终浓度, m 为棉织物的质量, V 为银氨溶液的体积。

采用 AA320CRT 型火焰原子吸收分光光度计,测定波长为 328.1 nm。

1.3.2 织物外观颜色深度

在 Color-Eye 3100 型测色配色仪上,在 D_{65} 光源下,将织物叠成 8 层,室温下测定在不同波长下的织物外观颜色深度 K/S 值,每一样品测试三次,取平均值。

1.3.3 纤维形态表征

SEM 测试采用 S-3400N II 型扫描电子显微镜,加速电压为 5.0 kV; TEM 测试采用 JEM-1230 透射电子显微镜,将棉纤维用环氧树脂包埋、切片,加速电压为 80 kV。

1.3.4 抗菌性能

采用 GB/T 20944.1—2009《纺织品抗菌性能的评价第 1 部分:琼脂平皿扩散法》,测试不同工艺处理后织物的抗菌性能,选取金黄色葡萄球菌作为测试菌种,将棉织物剪成直径约 1 cm 圆形进行试验。

参照 FZ/T 73023—2006《抗菌针织品》中附录 C

的简化洗涤条件及程序,对待测整理织物进行 50 次标准洗涤,以评价织物抗菌效果耐洗性。洗涤条件及步骤:用 2 g/L 标准合成洗涤剂,浴比 1:30,水温 40 ± 3 °C,投入试样,洗涤 5 min,然后于常温下用自来水清洗 2 min,此记为洗涤一次。

2 结果与讨论

2.1 棉织物的表面改性

2.1.1 反应温度对纳米银负载量的影响

按 1.2 节的试验方法,银氨溶液浓度为 1 mmol/L,反应时间为 30 min,反应温度分别为 20、40、60、70、80、90 °C 处理棉织物,结果见图 1。

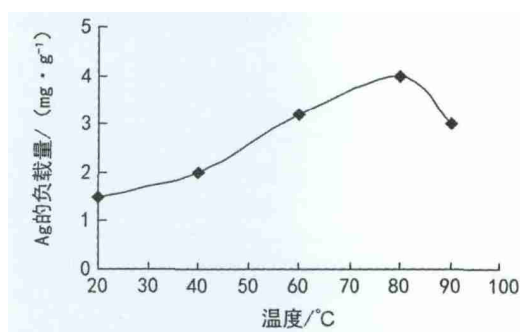


图 1 棉织物上纳米银的负载量随温度变化曲线

Fig. 1 The change of nano Ag loaded on cotton fabrics with a rise in temperature

由图 1 可知,低温阶段随反应温度的升高,纳米银的吸附量不断增大,当温度达到 80 °C 时,吸附量达到最大值,温度继续升高,吸附量开始减少。这是因为温度升高有利于棉纤维的膨润,棉纤维之间的空隙变大,使得更多的银离子向纤维内部渗透扩散,从而增加棉纤维上银的含量。但温度太高(>80 °C),可能由于部分留在棉纤维孔隙中的纳米银粒子又扩散到溶液中,所以银的负载量略有下降。因此,反应温度以 80 °C 为宜。

2.1.2 银氨溶液浓度对银离子吸附量的影响

按 1.2 节的试验方法,反应温度 80 °C,反应时间 30 min,银氨溶液浓度分别为 0.5、1、2、3、4 mmol/L,结果见图 2。

由图 2 可知,反应温度 80 °C 时,随着银氨溶液浓度的增大,银负载量先增加后减少,当银氨溶液浓度为 2 mmol/L 时,棉织物上银的负载量最大。这是因为纤维素链段同时具有还原性和非还原性的末端,其还原性末端为隐性醛基,可与银氨溶液发生氧化还原反应,在纤维内部生成纳米银,且随银氨溶液浓度的增加,葡萄糖环结构变成开链的数量增多,隐性醛基的数量增加,形成纳米银的负载量也随之提高。

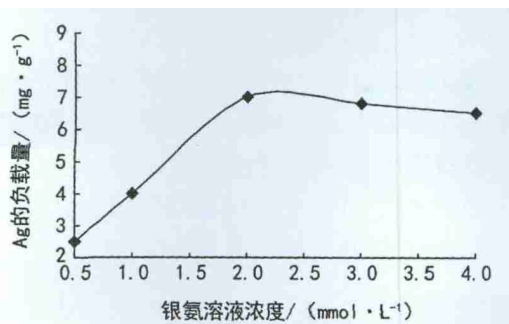


图2 棉织物上纳米银的负载量随银氨溶液浓度变化曲线

Fig.2 The change of nano Ag loaded on cotton fabrics with a rise in concentration of silver ammonia solution

但浓度过高,过多的银纳米颗粒会阻碍银氨溶液渗透进入纤维内部,导致棉织物上的纳米银负载量略有下降。银氨溶液浓度越高,织物表面颜色越深。所以,银氨溶液浓度以2 mmol/L为宜。

2.1.3 反应时间对纳米银吸附量的影响

按1.2节的试验方法,反应温度为80℃、银氨溶液浓度为2 mmol/L,反应时间分别为15、30、45、60、75、90、105 min处理棉织物,结果见图3。

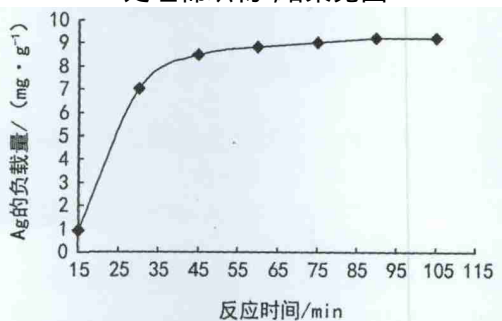


图3 棉织物上纳米银的负载量随反应时间变化曲线

Fig.3 The change of nano Ag loaded on cotton fabrics with the elongation of reaction time

由图3可看出,随着反应时间的延长,棉织物上银的负载量逐渐增加,反应时间达到90 min之后,棉织物上银的负载量趋于不变。试验过程中看到棉织物颜色随反应时间的延长而加深,甚至发黑,这是由于银体系对织物进行抗菌处理时,很容易发生氧化,生成氧化银使布面颜色发黑。^[12]所以,银氨溶液反应时间以90 min为宜。

2.2 银氨溶液与硝酸银溶液处理棉织物的比较

按1.2节的试验方法对棉织物表面改性,比较银氨溶液和硝酸银溶液浓度、反应温度、反应时间对棉织物表面银的负载量的影响情况,结果如表1所示。

由表1可知,在溶液浓度、反应温度、反应时间相同的情况下,棉织物对硝酸银的吸附量小于对银氨溶液的吸附量。这主要是因为,在酸性环境中,有机质中的吸附位点带正电荷,此时倾向于吸附负离子;而在碱

表1 银氨溶液与硝酸银溶液处理棉织物的比较

Table 1 Comparison of cotton fabric treated with silver ammonia solution and silver nitrate solution

Ag 吸附量 / (mg · g ⁻¹)	硝酸银溶液	银氨溶液
溶液浓度 / (mmol · L ⁻¹)	0.5	3.81
	1	4.16
反应温度 / °C	70	3.72
	80	4.05
反应时间 / min	15	3.91
	30	4.07
	45	4.57
	60	5.16

性条件下,有机质表面的吸附位点带负电,更容易吸附正离子。在硝酸银溶液中(pH=4~5),有机质的吸附位点上的正电荷与溶液中带正电的银离子相互排斥;而在硝酸银溶液中加入氨形成银氨溶液(pH=8~10)后,有机质比在硝酸银溶液中带有更多的负电荷,因此更容易吸附银氨离子[Ag(NH₃)₂]⁺。除了静电作用,有机质中的羟基还可以与银氨络离子中的氨配体形成氢键,即碱性环境更利于银纳米颗粒的形成,因而棉纤维在银氨溶液中比硝酸银溶液更易吸附银纳米颗粒。

2.3 未改性和改性棉织物的SEM图和TEM图

为了进一步观察纳米银在棉织物中的分布情况,分别采用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)观察未改性及改性之后的棉纤维的纵向和横截面的情况,结果如图4和图5。

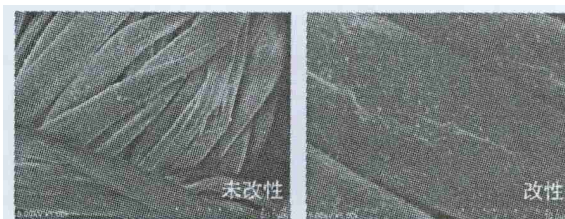


图4 未改性和改性棉纤维的SEM图

Fig.4 SEM images of unmodified and modified cotton fibers

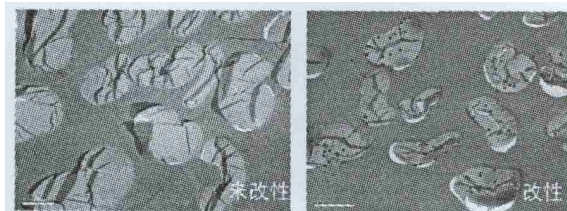


图5 未改性和改性棉纤维的TEM图

Fig.5 TEM images of unmodified and modified cotton fibers

由图4和图5可以看出,棉纤维的纵向呈扁平带状,具有天然扭曲,改性后棉纤维的表面均匀分布着纳米银颗粒。棉纤维的横截面呈腰圆形,改性后,其周围及纤维的内部孔道中也均匀分布着纳米银颗粒。

2.4 抗菌性能

选取金黄葡萄球菌(格兰氏阳性) 作测试菌种。

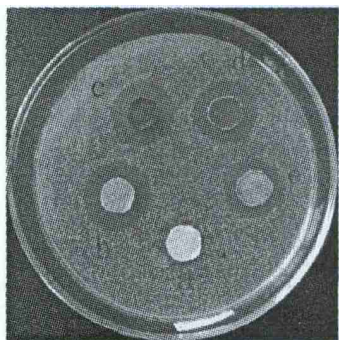


图6 金黄葡萄球菌

Fig.6 Staphylococcus aureus inhibition zone

图中 a-为空白样品; b-为银氨溶液浓度 2 mmol/L, 70 °C × 30 min 处理, 且未洗的棉织物; c、d、e-分别为银氨溶液浓度 2 mmol/L, 80 °C × 90 min 处理后未经标准洗涤、标准洗涤 10 次、标准洗涤 50 次后的棉织物。

由图6 可看出, 未经处理的 a 样品周围没有抑菌圈出现, 而银氨溶液处理后的样品周围出现明显的抑菌圈。图中 b 样品的处理温度低时间短, 试样呈米白色, c 样品的处理温度稍高时间较长, 样品颜色较深, 且样品 c 经 10 次、50 次洗涤后, 样品颜色随洗涤次数的增加而变浅, 但抑菌圈依然明显。

2.5 断裂强力

分别测试未改性、改性棉织物的断裂强力, 以了解负载银对棉织物断裂强力的影响, 结果见表 2。

表 2 改性和未改性棉织物的断裂强力

Table 2 The breaking strength of modified and unmodified cotton fabrics

棉织物	断裂强力/N	断裂伸长率/%
未改性	612	10.68
改性	595	12.98

由表 2 可知, 与未处理的棉织物相比, 经银氨溶液处理的棉织物断裂强力略有下降, 但断裂强力保留率

(▲上接第 14 页)

[10] 李成文. 有机硅柔软剂轧辊吸附性能[J]. 印染, 2010, 36(13): 30-33.

[11] Li Z X. . Preparation, characterization and antifoaming property of fluorosilicone oils with fluoroalkoxy-propyl group substitution [J/OL]. e-Polymers 2008, 3: 1-12 [2013-7-16]. <http://www.e-polymers.org>.

[12] Yang T T, Peng H, Cheng S Y, et al. Surface immobilization of perfluorinated acrylate copolymers by self-crosslinking [J]. J Fluorine Chem 2005, 126(11/12): 1570-1577.

仍达到 97.2%。这是因为棉织物与银氨溶液反应, 只是棉纤维上的隐性还原性基团(醛基) 参加了反应, 使得银氨离子还原生成纳米银, 并沉积在棉纤维的表面及微小孔道之中, 而隐性还原性基团(醛基) 位于纤维素大分子的末端, 几乎没有破坏棉纤维大分子的长链结构, 所以对棉织物的断裂强力影响不大。

3 结论

(1) 银氨溶液法制备纳米银抗菌棉织物的合适工艺为: 银氨溶液温度为 80 °C, 银氨溶液浓度为 2 mmol/L, 反应时间为 90 min。

(2) 在相同的条件下, 经银氨溶液处理的棉织物表面银的负载量高于硝酸银溶液。

(3) 银氨溶液法制备的纳米银抗菌棉织物具有很好的抑菌性, 经过 50 次标准洗涤后, 抗菌棉织物仍具有优良的抗菌性。

(4) 银氨溶液原位还原法制备的抗菌棉织物的断裂强力下降较小。○○

参考文献:

[1] 邵明, 赵敏, 周翔. 棉织物纳米银抗菌整理 [J]. 印染, 2006, 32(10): 1-4.

[2] 张恩甫, 吴明华, 陈瑾, 等. 甲基丙烯酰胺接枝棉织物纳米银抗菌整理 [J]. 纺织学报, 2013, 34(4): 75-79.

[3] 邢彦军, 宋阳, 吉友美, 等. 银系抗菌纺织品的研究进展 [J]. 纺织学报, 2008, 29(4): 127-133.

[4] 彭子飞, 汪国忠, 张立德, 等. 用银氨配离子还原法制备纳米银 [J]. 材料研究学报, 1997, 11(1): 104-106.

[5] 郭惠仁, 周家宝. DoraFresh 纳米银抗菌整理 [J]. 印染, 2007, 33(22): 34-36.

[6] 王海英, 孟围, 刘志明. 纳米纤维素/银纳米粒子的制备和表征 [J]. 功能材料, 2013, 44(5): 677-681.

[7] 兰尧中, 刘进, 李现强, 等. 水合肼还原法制备超细银粉的研究 [J]. 贵金属, 2005, 26(4): 22-26.

[8] 葛婷婷, 陈宇岳. 麦芽糖纳米银的制备及其对棉织物的改性研究 [J]. 纺织导报, 2013, 1: 78-80.

[13] 汪峰, 朱泉, 陈小立. 新型氟硅表面活性剂的制备及表面活性的研究 [J]. 染料与染色, 2007, 44(1): 50-52.

[14] 黄良仙, 肖波, 杨军胜, 等. 季铵化三硅氧烷的制备及性能 [J]. 印染, 2013, 39(30): 1-4.

[15] 安秋凤, 杨刚. 羧基化聚醚有机硅表面活性剂 CPES 的性能研究 [J]. 化工新型材料, 2007, 35(3): 45-48.

[16] 安红, 侯近龙. 大豆磷脂的 HLB 值测定和乳化力的研究 [J]. 理化检验-化学分册, 2003, 39(12): 716-720.

[17] 佚名. 表面活性剂的功能与应用 [EB/OL]. [2013.8.7]. <http://www.nexoncn.com/>.