

壳聚糖改性织物中原位合成银纳米粒子

彭俊军, 张馨, 吴毅明, 刘红玲, 冉建华, 李明, 杨锋

(武汉纺织大学化学与化工学院, 武汉 430200)

摘要 采用壳聚糖改性棉和涤纶织物, 通过织物表面的壳聚糖原位吸附、还原银离子制备了纳米银抗菌织物. 用场发射扫描电子显微镜(SEM)、X射线能谱(EDS)、X射线粉末衍射仪(XRD)和反射光谱等对纳米银织物进行了表征, 研究了银离子浓度和壳聚糖浓度对纳米银织物的影响, 并检测了纳米银织物的抗菌性能. 结果表明, 在无需任何还原剂的条件下, 壳聚糖改性的棉和涤纶织物表面可以均匀地形成银纳米粒子, 晶粒大小为5~10 nm, 所制备的纳米银织物均具有优异的抗菌性能.

关键词 纳米银织物; 原位合成; 壳聚糖; 抗菌性能

中图分类号 O636 文献标志码 A

聚合物基无机纳米复合材料是一种将无机纳米材料与聚合物基体复合形成的新材料, 该材料表现出无机纳米材料和聚合物共有的特性, 在许多重要技术领域具有广泛的应用前景^[1-4]. 其中包括无机纳米粒子与纤维聚合物、纺织品复合形成的纳米功能纤维及纳米功能纺织品^[5]. 纳米银纺织品是将纳米银粒子与纤维复合而成的一种无机抗菌纺织品材料, 由于其抗菌能力强, 效果持久且安全性良好, 在纺织服装领域具有广泛的应用前景^[6,7].

目前, 制备纳米银纺织品的方法主要有物理溅射法^[8]、浸渍法^[9,10]及化学还原法^[11-13]. 其中, 化学还原方法被认为是一种环境友好的方法. 该方法是将银离子先吸附到织物的纤维中, 然后通过还原剂(如NaBH₄、葡萄糖及抗坏血酸等)使银离子直接在织物上发生原位还原反应形成纳米银. 这种方法的特点是工艺过程简单, 纳米银与纤维结合牢固, 织物的抗菌性能优越. 但此过程中需要加入还原剂. 近来, 采用无还原剂的原位还原法用于制备纳米银织物已见报道^[14-16], 该方法主要是利用织物本身所具有的官能团, 通过吸附和还原作用直接将银离子转变成纳米银. 这种方法进一步简化了化学还原法的步骤, 降低了生产成本.

壳聚糖是一种环境友好的天然高分子材料^[17,18], 其分子中具有大量的氨基和羟基基团, 可以用于材料的改性处理, 在纺织品的抗静电、抗褶皱和抗菌等方面得到了广泛的应用^[19-21]. 而将壳聚糖与纳米银复合形成纳米银的高分子溶液, 再将其制成纳米银织物, 可以提高纳米银的稳定性和织物的抗菌持久性^[22-24]. 但在这些研究工作中, 纳米银是通过预先加入还原剂制得的, 而壳聚糖主要作为纳米银的稳定剂和黏结剂.

本文采用壳聚糖溶液改性不同织物(棉和涤纶), 利用织物表面修饰的壳聚糖分子原位吸附并还原银离子制备纳米银织物, 此过程无需加入还原剂, 工艺过程简单. 同时, 研究了纳米银织物的形貌、成分及结构特点, 考察了银离子和壳聚糖的浓度对纳米银织物的影响, 分析了材料的抗菌性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

壳聚糖(CS, 黏均分子量为 6×10^5 , 脱乙酰度为90%)、硝酸银、乙酸、氢氧化钠和氯化钠均为分析

收稿日期: 2013-07-18.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51203125)和湖北省教育厅科学技术研究计划优秀中青年人才项目(批准号: Q20111604)资助.

联系人简介: 彭俊军, 男, 博士, 副教授, 主要从事纳米复合材料研究. E-mail: john_peng@wtu.edu.cn

纯,上海国药集团化学试剂公司;大肠杆菌 8099(*E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 ATCC6538(*S. aureus*) 为生化试剂,上海微生物研究所;牛肉冻膏、胰蛋白胨、植物蛋白胨及琼脂粉为生化试剂,上海盛思生化科技有限公司;棉织物和涤纶织物(4 cm×4 cm);所用水均为去离子水.

美国 FEI 公司 FEI Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜(SEM);美国 Genesis 公司 EDAX-7000 型 X 射线能谱(EDX) 仪;日本 Shimadzu 公司 X-ray 6000 型 X 射线粉末衍射(XRD) 仪,室温, 2θ 为 $10^\circ \sim 50^\circ$, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$;美国 Datacolour 公司 SF600 型纺织品测色配色仪.

1.2 织物的预处理、壳聚糖改性及纳米银织物的制备

将剪裁好的棉织物置于 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液中,涤纶织物置于 5 mol/L 氢氧化钠溶液(织物与处理液的质量比为 1:50) 中,在 $50 \sim 70^\circ \text{C}$ 浸泡 30~60 min,取出,用清水洗至中性,烘干备用.

将经预处理的织物浸入质量分数为 0.1%~0.5% 的壳聚糖溶液(织物与壳聚糖溶液的质量比为 1:50) 中,在 $50 \sim 70^\circ \text{C}$ 浸泡 30~60 min,再取出织物,用稀碱液中和,用水洗涤至中性,烘干.

将经壳聚糖改性的织物置于 0.025~0.5 mmol/L 的 50 mL 硝酸银溶液中浸泡 30~60 min,棉织物用 400 mL 的硝酸银溶液(浓度为 0.5 mmol/L) 浸泡 1~2 h,再用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调控溶液 pH 值在 7~9 范围,织物由白色逐渐变为黄色或黄褐色.

1.3 抗菌性能测试

参照美国 AATCC Test Method 100—1999 《定量测试方法》对空白织物或纳米银织物进行抗菌性能测试. 将织物剪成 $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ 的布样,浸泡于一定浓度的细菌($4 \times 10^7 \text{ cfu/mL}$, cfu 为菌落个数) 培养液中培养,分别以 *E. coli* 和 *S. aureus* 为菌种,于 37°C 培养 5 h 后加入 100 mL 无菌蒸馏水,剧烈摇晃 1 min,洗脱细菌,并制成一系列的细菌稀释液. 取 0.2 mL 细菌稀释液均匀涂抹于琼脂培养皿中,在 37°C 培养箱中培养 24 h 后,记录菌落数. 织物抗菌性用公式 $R = [(C_0 - C) / C_0] \times 100\%$ 计算,其中 R 代表抑菌率, C_0 和 C 分别为空白织物和纳米银织物的细菌菌落数. 抗菌耐久性测试参照 GB/T 12490—1990 方法进行 50 次洗涤测试.

2 结果与讨论

2.1 制备方法

图 1 为纳米银织物的制备过程. 从图 1 可以看出,纳米银织物的制备分为 2 步. 首先是壳聚糖的修饰. 在此过程中,由于棉织物或碱处理的涤纶织物上存在羟基官能团,可以通过氢键与壳聚糖分子中的氨基和羟基相互作用,从而使壳聚糖附着在织物的表面. 第二步为壳聚糖改性的织物与银离子溶液的相互作用. 由于壳聚糖中的氨基和羟基对银离子具有稳定的配位作用,可以使银离子吸附在织物的表面. 同时,银离子又能够被羟基有效地原位还原成银纳米粒子^[25-26],从而制得纳米银织物.

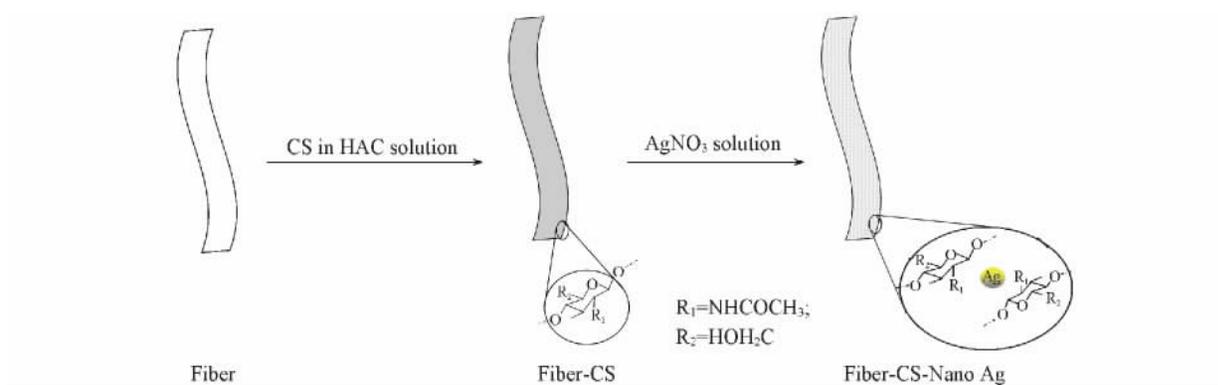


Fig.1 Diagram of preparation of fabrics modified with silver nanoparticles

2.2 纳米银织物的形貌

图 2 为纳米银修饰前后织物的实物照片. 由图 2(A) ~ (C) 可以看到,棉织物和涤纶织物经过纳米银修饰后,均由白色变成黄色,其黄色的深度变化可以由织物表面的银含量和颗粒大小来控制. 因此

该方法不仅可以减少染色工艺,而且还可使织物表现出抗菌性能,大大提高了织物的附加值.

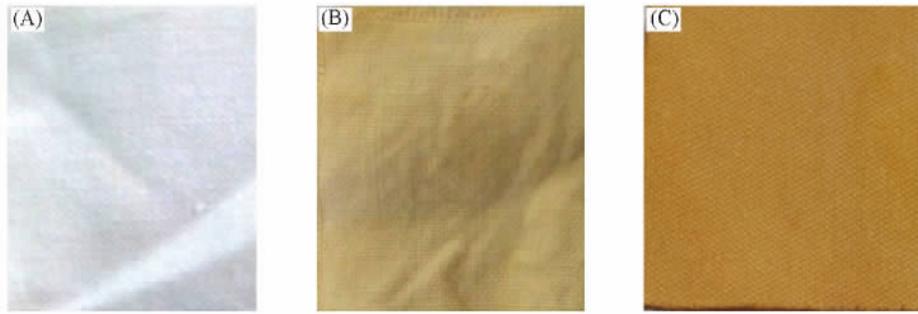


Fig.2 Photographs of different fabrics

(A) Raw cotton; (B) cotton modified with nanosilver; (C) polyester modified with nanosilver.

图3(A)为涤纶织物修饰纳米银的SEM照片.可以看到,涤纶纤维表面不再光滑,变得凹凸不平,这是因为纤维表面存在大量的壳聚糖层复合的纳米银.图3(B)为图3(A)经过放大后的SEM图,可以看出,纤维表面存在大量的纳米小颗粒,即原位还原产生的纳米银粒子.经过纳米银修饰后的棉织物也具有类似的微观形貌.经X射线能谱[图3(C)]对织物表面分析,可以看到存在明显的Ag元素,这进一步证实织物表面为纳米银.

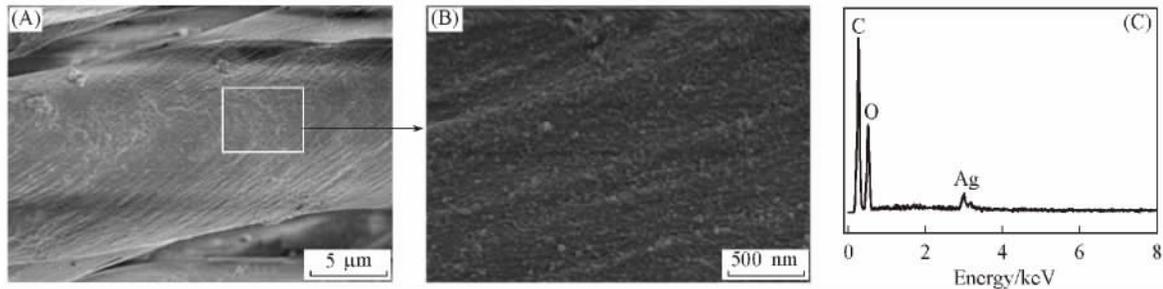


Fig.3 SEM images of polyester fiber from polyester cloth modified with nano Ag (A, B) and EDX spectrum (C) of polyester cloth modified with nano Ag in (A)

(B) Enlarged of image of (A).

2.3 纳米银织物的物相结构与反射光谱

图4为纳米银修饰织物的X射线衍射图谱.可以看到,涤纶织物(图4谱线a)和棉织物(图4谱线c)经过纳米银修饰后在 $2\theta=38.56^\circ$ 处出现了1个小的衍射峰,对应银的(111)晶面主衍射峰,而银的其它衍射峰均不明显.由Scherrer方程 $D_T = K\lambda / \beta \cos\theta$ (其中常数 $K=0.89$; $\lambda=0.154$ nm为X射线波长; β 为衍射半峰宽; θ 为半衍射角)可以计算银纳米粒子的晶粒大小在5~10 nm范围内.

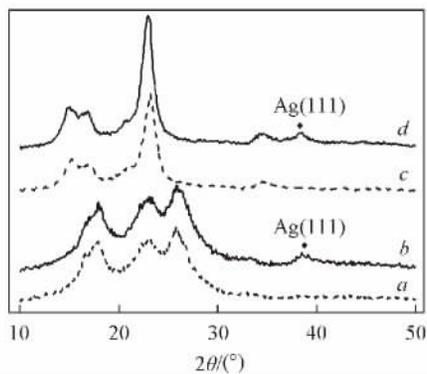


Fig.4 XRD patterns of different textiles modified with Ag nanoparticles as indicated

a. Polyester; b. polyester/nano Ag; c. cotton;
d. cotton/nano Ag.

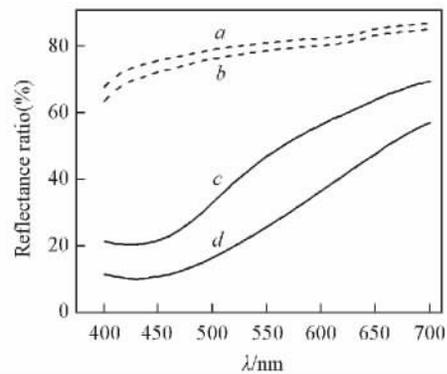


Fig.5 Curves of reflectance ratio of different textiles modified with Ag nanoparticles as indicated

a. Cotton; b. polyester; c. polyester/nano Ag;
d. cotton/nano Ag.

图5为纳米银修饰织物的反射光谱曲线.从图5可以看到,没有经过纳米银修饰的白色织物(谱线a为棉织物,谱线b为涤纶织物)在400~700 nm范围内没有明显的吸收光谱,反射率值较大.经过纳米银修饰后,白色织物变成黄色,在不同波长范围内反射率值明显减小(图5谱线c和d),其中在420~450 nm范围内出现了最小峰值.说明在此范围内存在最大的吸收光谱.文献[27,28]证实,当银为纳米粒子时,在420~500 nm范围内存在表面等离子共振吸收光谱,进一步说明织物表面形成了银纳米粒子.

2.4 壳聚糖和硝酸银浓度对纳米银织物的影响

涤纶织物用0.2%壳聚糖的醋酸溶液处理后,在不同浓度的硝酸银溶液中吸附还原得到纳米银织物的反射光谱如图6所示.从图6可以看到,随着硝酸银浓度的增加,反射率值在400~700 nm范围内不断减小,其颜色也不断加深.这是由于织物表面的纳米银粒子不断增加.当硝酸银浓度超过0.2 mmol/L时,其反射率曲线随着硝酸银浓度的增大而逐渐重合.说明织物表面的纳米银粒子达到了最大值.由于壳聚糖仅能够吸附、还原一定量的银离子,所以银离子浓度容易达到饱和.因此,当织物表面的纳米银粒子达到饱和量时,其反射率曲线就不再发生变化.从而说明0.2%壳聚糖溶液处理的涤纶织物需要的最大硝酸银浓度为0.2 mmol/L.图7为不同浓度的壳聚糖溶液处理的涤纶织物在0.05 mmol/L AgNO₃溶液中制备的纳米银织物的反射率曲线.从图7可以看到,随着壳聚糖浓度的增加,反射率值在400~700 nm范围内不断减小.当壳聚糖浓度大于0.2%时,不同的反射率曲线基本重合.这说明仅用0.2%壳聚糖溶液处理涤纶织物就能够完全将0.05 mmol/L AgNO₃吸附还原成纳米银粒子.

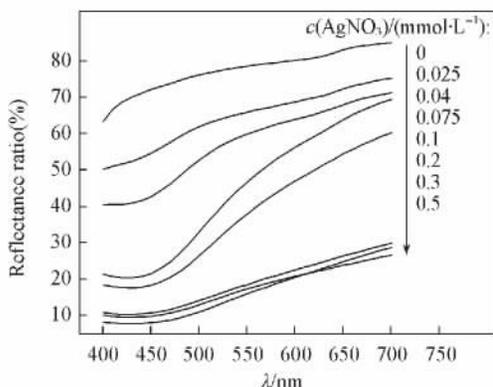


Fig.6 Curves of reflectance ratio of polyester cloth modified with Ag nanoparticles prepared by different concentration of AgNO₃ solution as indicated

All samples treated with 0.2%CS solution.

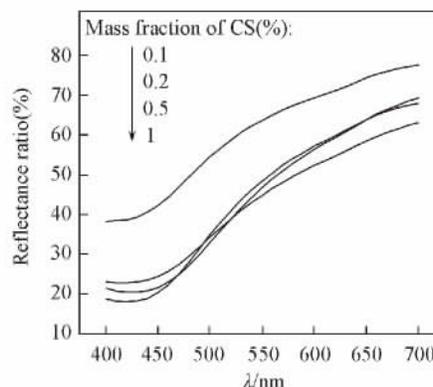


Fig.7 Curves of reflectance ratio of polyester cloth modified with Ag nanoparticles prepared by 0.05 mmol/L AgNO₃ solution with different concentration of chitosan solution as indicated

2.5 纳米银织物的抗菌性能

为检测纳米银织物的抗菌性能,以 *E. coli* 和 *S. aureus* 为检验菌种定量分析不同织物的抗菌性能及抗菌耐久性(表1).由表1可以看出,当棉织物和涤纶织物先用0.2%壳聚糖溶液处理,再分别在50 mL的0.5 mmol/L硝酸银溶液中原位吸附并还原制成纳米银织物后,对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌率均可达到99.9%以上,远远超过没有纳米银修饰的织物.由此可见,利用该方法制备的纳米银织物

Table 1 Comparison of antibacterial efficiency(*R*) of different fabrics

Sample	<i>R</i> of <i>E. coli</i> (%)	<i>R</i> of <i>S. aureus</i> (%)
0.2%CS-Cotton	0.2	0.1
0.2%CS-Polyester	0.2	0.1
0.2%CS-Cotton+50 mL 0.05 mmol/L AgNO ₃	99.9	99.9
0.2%CS-Polyester+50 mL 0.05 mmol/L AgNO ₃	99.9	99.9
0.2%CS-Cotton+50 mL 0.05 mmol/L AgNO ₃ with 50 washing cycles	97.7	94.4
0.2%CS-Polyester+50 mL 0.05 mmol/L AgNO ₃ with 50 washing cycles	90.1	85.8

具有良好的抗菌性能. 其抗菌机理为: 在纤维表面由壳聚糖原位还原生成的纳米银粒子尺寸小且比表面积大, 容易与细菌发生接触反应, 使纳米银粒子黏附到细胞膜上, 并渗入到细菌内部. 在细菌细胞内部纳米银粒子通过与酶蛋白中的硫和磷发生作用, 使细菌丧失酶活性; 同时也会破坏细菌的呼吸链, 导致细菌死亡. 纳米银粒子在细菌细胞中也会释放银离子, 从而进一步提高其抗菌能力^[29-32].

当对纳米银修饰的棉和涤纶织物进行 50 次水洗后, 再进行抗菌性能测试, 结果发现纳米银棉织物对 *E. coil* 和 *S. aureus* 抑菌率分别下降到 97.7% 和 94.4%; 而涤纶织物下降到 90.1% 和 85.8%, 均符合 AAA 级抗菌织物要求^[33]. 2 种织物的抑菌率下降的原因可能是由于少量的纳米银在纤维表面附着不牢, 在多次水洗过程中容易造成损失, 从而降低了其抑菌性能. 由于涤纶纤维与壳聚糖作用相对较弱, 更容易在水洗的过程中损失银粒子, 因此纳米银涤纶织物抑菌性能在多次水洗后要差些.

3 结 论

本方法以壳聚糖分子作为原位的吸附和还原剂, 在织物表面得到纳米银粒子, 粒径尺寸在 5~10 nm 之间. 另外, 此方法不需要加入还原剂, 简化了工艺过程, 降低了生产成本. 同时, 壳聚糖修饰的纳米银织物表现出防皱和抗静电等性能, 进一步提高了织物的附加值. 所制备的纳米银织物对 *E. coil* 和 *S. aureus* 抑菌率均可达到 99.9% 以上, 经过 50 次水洗后, 纳米银织物的抗菌持久性可达到 AAA 级抗菌织物要求.

参 考 文 献

- [1] Zhang H., Liu Y., Yao D., Yang B., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 6066—6088
- [2] Luo X. T., Han J. S., Ning Y., Lin Z., Zhang H., Yang B., *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 6569—6575
- [3] Wu J., Zhang X., Yao T. J., Jing L., Zhang H., Yang B., *Langmuir*, **2010**, *26*(11), 8751—8755
- [4] Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 696—753
- [5] Dastjerdi R., Montazer M., *Colloids. Surfaces. B*, **2010**, *79*(1), 5—18
- [6] Kelly F. M., Johnston J. M., *ACS Appl. Mater. Interfac.*, **2011**, *3*(4), 1083—1092
- [7] Falletta E., Bonini M., Fratini E., Lo Nostro A., Pesavento G., Becheri A., Lo Nostro P., Canton P., Baglioni P., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*(31), 11758—11766
- [8] Ilic V., Šaponjić Z., Vodnik V., Lazović S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, *49*(16), 7287—7293
- [9] Khalil-Abad M. S., Yazdanshenas M. E., Nateghi M. R., *Cellulose*, **2009**, *16*, 1147—1157
- [10] Tang B., Wang J., Xu S., Afrin T., Xu W., Sun L., *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2011**, *356*, 513—518
- [11] Ilic V., Šaponjić Z., Vodnik V., Potkonjak B., *Carbohydr. Polym.*, **2009**, *78*, 564—569
- [12] El-Shishtawy R. M., Asiri A. M., Abdelwahed N. A. M., *Cellulose*, **2011**, *18*, 75—82
- [13] Yazdanshenas M. E., Khalilabad M. S., *J. Ind. Textile*, **2012**, *42*(4), 459—474
- [14] Jiang T., Liu L., Yao J., *Fibers. Polym.*, **2011**, *12*, 620—625
- [15] Zhang D., Toh G. W., Lin H., Chen Y., *J. Mater. Sci.*, **2012**, *47*, 5721—5728
- [16] Montazer M., Alimohammadi F., Shamei A., Rahimi M. K., *Carbohydr. Polym.*, **2012**, *87*(2), 1706—1712
- [17] Hou Y., Lin Q. K., Ji J., Shen J. C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2008**, *29*(9), 1890—1894(侯悦, 林全愧, 计剑, 沈家骢. 高等学校化学学报, **2008**, *29*(9), 1890—1894)
- [18] Jiang L. Y., Li Y. B., Zhang L., Wang X. J., *J. Inorg. Mater.* **2008**, *23*(1), 135—140(蒋柳云, 李玉宝, 张利, 王学江. 无机材料学报, **2008**, *23*(1), 135—140)
- [19] Hebeish A., Farouk A., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2013**, *60*, 10—17
- [20] Lim S. H., Hudson S. M., *Carbohydr. Polym.*, **2004**, *56*(2), 227—234
- [21] Lim S. H., Hudson S. M., Zhang Z., Chen L., Ji J., Huang Y., Chen D., *Textile. Res. J.*, **2003**, *73*(12), 1103—1106
- [22] Zhang Y. F., Li Y. L., Yao Y., Li W. Y., Hu Q. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2012**, *33*(8), 1860—1865(张雨菲, 李友良, 姚远, 李文宇, 胡巧玲. 高等学校化学学报, **2012**, *33*(8), 1860—1865)
- [23] Thomas V., Bajpai M., Bajpai S. K., *J. Ind. Textile*, **2011**, *40*(3), 229—245
- [24] Abou-Okeil A., *J. Nat. Fibers*, **2012**, *9*, 61—72
- [25] Murugadoss A., Chattopadhyay A., *Nanotechnology*, **2008**, *19*, 015603-1—015603-9
- [26] Wei D. W., Sun W. Y., Qian W. P., Ye Y. Z., Ma X. Y., *Carbohydr. Res.*, **2009**, *344*(17), 2375—2382
- [27] Vigneshwaran N., Kathe A. A., Varadarajan P. V., Nachane R. P., Balasubramanya R. H., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2007**, *7*(6),

1893-1—1893-7

- [28] Montazer M. , Shamei A. , Alimohammadi F. , *Pro. Org. Coat.* , **2012** , 74(1) , 270—276
- [29] Rai M. , Yadav A. , Gade A. , *Biotechnol. Adv.* , **2009** , 27 , 76—83
- [30] Morones J. R. , Elechiguerra J. L. , Camacho A. , Ramirez J. T. , *Nanotechnology* , **2005** , 16 , 2346—2353
- [31] Sondi I. , Salopek-Sondi B. , *J. Colloid Interface* , **2007** , 275 , 177—182
- [32] Feng Q. , Wu J. , Chen G. Q. , Cui F. Z. , Kim T. N. , Kim J. O. , *J. Biomed. Mater.* , **2000** , 52(4) , 662—668
- [33] The Development and Reform Commission of People's Republic of China , *FZ/23073-2006 , Antibacterial Knitwear* , Standards Press of China , Beijing , **2006**(中华人民共和国发展和改革委员会. FZ/T 73023-2006 抗菌针织品, 北京: 中国标准出版社, **2006**)

***In situ* Synthesis of Silver Nanoparticles on Fabric Attached with Chitosan[†]**

PENG Junjun* , ZHANG Xin , WU Yiming , LIU Honglin ,
RAN Jianhua , LI Ming , YANG Feng

(*College of Chemistry and Chemical Engineering , Wuhan Textile University , Wuhan 430200 , China*)

Abstract Cotton and polyester fabrics modified with silver nanoparticles were synthesized *in situ* through the reaction of absorption and reduction of chitosan which was attached on the surface of respective fibers. The obtained nanosilver fabrics were characterized by scanning electronic microscopy(SEM) , energy dispersive X-ray(EDX) microscopysis , X-ray diffraction(XRD) and reflectance spectrum , and the influence of the concentration of silver ion and chitosan solution on the nanosilver fabrics was investigated. The antibacterial performances of the prepared nanosilver fabrics towards *E. coil* and *S. aureus* were detected. The results indicated that silver nanoparticles were uniformly formed on the surface of cotton and polyester fabrics attached with chitosan , without any reductant addition. The crystalline size of the silver nanoparticles was about 5—10 nm. The prepared nanosilver cotton and polyester fabrics exhibited good antibacterial activity and antibacterial durability.

Keywords Nanosilver fabric; *In situ* synthesis; Chitosan; Antibacterial performance

(Ed.: W, Z)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.51203125) , Science and Technology Research Programs for Excellent Young Talents of Educational Commission of Hubei Province , China(No.Q20111604) .