

金纳米粒子的特性及其在纤维材料上的应用

肖 浪

(苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215123)

摘 要:简述了金纳米粒子表面等离子激元效应和其独特的物理、化学性能,介绍了金纳米粒子用于纺织前处理、功能纤维开发等相关领域的研究成果,以及今后的重点研究方向。

关键词:金纳米粒子;工业处理;表面等离子激元;纤维材料;进展

中图分类号:TS190;TQ619

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2014)04-0001-04

近年来,由于纳米材料、纳米复合材料具有优于机械、物理、化学和生物的特性,尤其是纳米添加剂的宽泛混溶性、高效添加和易加工性得到了广泛的应用和高速发展,成为纺织材料、无纺、纤维、片和膜材料的重要创新生长点。纳米尺度的金属微粒具有独特的表面特性和功能性,在纺织材料、印染等方面具有广阔的应用前景。现对金纳米粒子功能性纤维及其表面等离子激元效应的研究进展进行简述,并探讨其在纺织材料方面的应用前景。

1 金纳米粒子的特征

金是自然界极少能以天然金属态分布的元素。金具有较高的金属物理性和化学稳定性。这些性质早有文物和文献记载,早在古巴比伦文明时期、古埃及文明时期,以及我国仰韶文化时期就已经掌握了金的加工及应用技术^[1-2]。

金的特性使金能被人们制成极薄的金箔、微粒、金溶胶和纳米粒子。

金纳米粒子有别于其他纳米颗粒,其实际应用具有极其悠久的历史,在古罗马时期已有记载,利用其散射性,添加在玻璃制品中,使之不仅有各种颜色,更有光变色效应^[3];在公元前 5 世纪到 4 世纪,同样有微米级金溶液用于装饰品和陶瓷表面染色的例子出现,在后期加热过程中纳米金会逐渐析出,得到特殊光变色效果;与时间跨度长形成对比,金溶液由于其稀有性,在化学领域发展较为缓慢,随着新的有机金属化学、纳米技术、络合物研究等相关领域的发展,金纳米粒子及

其胶体溶液才重新逐步被列为重要的研究对象^[4]。现以金纳米粒子及其胶体溶液在纤维染色、表面处理、导电等功能性应用为基础,着重介绍金纳米粒子的光学、电学、生物等 3 个特性。

1.1 金纳米粒子的光学特性

1857 年, Faraday 还原 AuCl_4^- 水溶液, 得到深红色的金纳米粒子溶液, 同时 Faraday 发现不同压力下溶液从蓝紫色到绿色的可逆颜色变化, 这一现象使科学家对金纳米粒子光学性质产生了新的认识。

1908 年, Mie 首先对金的表面等离子共振进行了解释, 金纳米粒子的光学特质很大程度上是由其表面的等离子激元共振 (SPR) 所决定的。当光作用在金纳米粒子颗粒上时, 如果照射光的频率与金电子的振荡频率相等, 就会产生共振, 宏观上表现为吸收某一波段的光, 使肉眼看到吸收波段的补色。金纳米粒子吸收光谱表明, 纳米金的表面等离子激元效应强烈依赖于金粒子的形状, 和金纳米粒子胶体溶液的颜色直接相关。其散射理论也研究了金壳厚度、芯尺寸、内外介质变化的光学效应, 发现金纳米粒子表面的等离子体在可见光谱和近红外光谱会产生一系列共振变化, 所以在宏观上能产生连续可调的颜色, 在色度上呈梯度的金纳米粒子胶体溶液。通过求解 Maxwell-Garnet 方程, 对球形金纳米粒子的表面等离子共振可定量, 使其峰位移动、峰形变化有规律可循, 颜色调控更加精确^[5]。

1.2 金纳米粒子的表面电效应^[6-12]

表面等离子激元是金属表面区域的一种自由电子在电磁波和光子共同相互作用下形成的电磁震荡。当游离态电子空缺时, 局部正电荷过剩, 产生库仑吸引力作用将电子拉回空缺, 从而形成价电子在正电荷背景的密度起伏振荡, 这种振荡受特定边界约束、会产生周期性

收稿日期: 2014-04-14

作者简介: 肖 浪 (1989-), 女, 硕士研究生, 主要从事结构色纤维及其新型染色技术的研究, E-mail: babymiamia@163.com。

的调制。库仑力有长程性,导致局部密度起伏演变为整个系统的纵向集体振荡,以波的形式表现出来。由于振荡波与导电气体中的等离子振荡相似,所以称为金属中的等离子振荡,这种等离子振荡是决定金属光、电性质的主要因素。

根据表面等离子激元理论,可见光作用于金纳米粒子表面时,与共振波长同频率的光被吸收并诱导表面电子集体共振。球型金纳米粒子等离子振动是各向同性的,因为球体高对称,吸收峰单一,由球径决定,其胶体溶液一般呈红到红棕色。

棒状金纳米粒子由于长径比不同,有相异性,正负电子产生分离,有双极化方向,形成了横向和纵向的等离子体振荡,各个方向上电子极化程度不同,产生两个表面等离子体共振,导致了两个共振峰。随着长径比逐步增加,等离子共振吸收峰逐步分离。高频率短波长共振峰由垂直于棒轴向的电子共振产生,称之为横向 SPR 吸收,一般在 510~530 nm 之间,位置变化较小;由沿棒轴向的电子共振产生的吸收峰移动范围在可见近红外较宽波段内,为纵向 SPR 吸收。因此,球型金纳米粒子溶液颜色变化较为单一,棒状金纳米粒子溶液宏观上可呈现蓝、绿、黄褐色等不同颜色,通过细微的调整长径比,可以实现在可见光波段的任意量化调节,出现粉红、深红、淡紫等传统结构色无法实现的颜色。金纳米粒子的表面等离子激元效应与粒子形状、大小、表面介电常数等密切相关,所以大小、形状、聚集程度及所处的局部环境不同,纳米粒子就会产生不同的局域表面等离子共振(LSPR),得到吸收峰的数量、峰形、峰位、峰宽均不同。肉眼可见的颜色变化也从侧面证明了金纳米粒子表面的等离子体在适当条件下有相干振荡。

1.3 金纳米粒子的生物性

金微粒用于医疗已经有数千年的历史。但具有确实的疗效是始于金的氰化合物抗结核菌作用的临床运用;金的硫代硫酸钠溶胶用于结核病治疗等。直径 $\leq 300\text{ }\mu\text{m}$ 的金微粒会被肝脏细胞吸收。

由于具有表面等离子体特性,导致蛋白质等高分子会被吸附到纳米金颗粒表面,产生包被。在这个过程中,“吸附”一般定义为不同却相互接触的相与相之间产生结合的现象。金纳米粒子吸附作用分物理和化学两种,以范德华力等弱物理力结合归为物理吸附,以强化学键结合则是化学吸附^[13-14]。

金纳米粒子比表面积大,表面原子配位不足,则吸附力相对块状金属更强。金纳米粒子吸附后不会导致生物分子变性,对生物物质吸附机理一般为:金纳米粒子表面负电荷,与蛋白质的正电荷基团因静电吸附而形成牢固结合,同时由于金粒子具有高电子密度的特性,在金粒子与蛋白结合处,在显微镜下可见黑褐色颗粒,当这些特征颗粒在相应的配体处大量聚集时,肉眼可见红色或粉红色斑点,这种现象广泛用于定性或半定量的快速免疫检测方法中。由于球形的金纳米粒子对蛋白质有很强的吸附功能,可以与葡萄球菌 A 蛋白、免疫球蛋白、毒素、糖蛋白、酶、抗生素、激素、牛血清白蛋白等形成非共价结合,因而在基础研究和实验中成为非常有用的工具^[15]。

同时,考虑到金本身的稳定性,除了蛋白质,金纳米粒子一般不会改变被吸附物质的性质。一般意义上认为金具有人体安全性,这为金纳米粒子运用在与人体相关的纺织行业提供了理论依据。

2 金纳米粒子在纤维领域的应用研究

目前合成的金纳米粒子外型并不局限于球型,有长椭球型、棱柱型、多棱柱型和哑铃型等,考虑到特殊的“核壳结构”,如“硅—纳米金核壳球体”、“PVP—纳米金核壳结构”等^[16-20],依据其外型、介质的不同,应用领域也有所区别,现从纤维染色、纤维生物处理、纤维表面处理等 3 个方向着重介绍金纳米粒子在纤维功能性方向的最新进展和研究成果。

2.1 在纤维染色上的应用

将纤维按照成分归类,理论上最易被金纳米粒子直接上染的材料为蛋白质纤维,而纤维素纤维和化学纤维直接上染性值得详细研究。金纳米粒子对于羊毛和羊绒纤维有较佳的上染性,成品色差度不大,但调控金纳米粒子有色溶液宏观为蓝色时较难上染^[21],对于缫丝、成品真丝面料尚无金纳米粒子或金纳米粒子联合物直接上染的研究。将金纳米粒子作为染料分散剂应用在化学纤维上是有先例的。如聚酯纤维面料,有研究表明,银纳米粒子和金纳米粒子同时使用,可以将抗静电处理和染色归并在同一处理过程中,无机粒子的协同作用可以增加染料的分散率,虽然无机粒子的吸收峰值落在可见光范围内,对成品颜色有影响,但极少的金纳米粒子即可在不影响纤维成品颜色前提下提高染料分散率和耐洗度。有研究尝试将金纳米粒子

和聚苯乙烯混合后,直接上染经过乙酸处理的纤维,包括棉、麻、丝、尼龙等,但得到成品颜色色度较暗,耐磨度和耐洗牢度低^[22]。

2.2 对纤维生物活性的影响

金纳米粒子溶液在生物学上一般被称为胶体金,如前所述,金纳米粒子对蛋白质材料,包括生物分子 DNA 等有很强的吸附功能,同时金纳米粒子作为性质优良的药物载体也被广泛地研究。所以目前对金纳米粒子应用在纤维生物性处理主要为抗菌、远红外等医用领域。

已有针对金纳米粒子作为软组织填充材料的安全性研究,结果表明,金具有良好的生物相容性,且 PVP 和柠檬酸钠对 HeLa 细胞和 CHO 细胞的无毒性影响,从侧面证明了纳米金胶体溶液的人体安全性^[23]。目前金纳米溶胶的抗菌性、安全性、毒性已通过了美国 FDA 认证。目前,在纺织面料及纸张(纤维素纤维)、塑料上一般采用纳米银为抗菌剂,虽然纳米银对金色葡萄球菌进行抑制性实验效果明显,但是纳米银毒性和人体安全性尚无定论,研究趋势逐渐将纳米银单纯组分转化为金纳米粒子与银纳米粒子的无机粒子混合组分;将金纳米粒子与壳聚糖、TiO₂ 等成分进行化学接枝,制成涂敷材料覆盖在纤维或面料表面^[24-27]。

2.3 对纤维表面特性的影响

金纳米粒子对纤维表面处理主要被应用在抗静电性、亲疏水、介孔材料开发、阻燃处理以及电磁屏蔽等多个方面。

由于金纳米粒子具有较高的导电性,可作为一种新型的高效抗静电添加剂应用在纤维或织物表面,将金纳米粒子保持在小尺度上,通过一定方式使其象染料一样进入纤维无定形区从而提高耐久性。如聚酯纤维面料,有研究表明,银纳米和金纳米粒子同时使用可使静电压值降低 59.0%,银、金、氧化锌纳米粒子同时使用可使静电压值降低 77.7%。可能因素也归纳于多无机粒子的同时使用产生协同效应。涤纶通过金纳米粒子处理,织物表面电阻从未处理前的 $>10^{12}\Omega$ 降低至 $10^{10}\Omega$ 级,可用于开发涤纶导电纤维。研究表明,由工业纺丝机制得的导电纤维的电阻率低,且力学性能、水洗失重率、染色性能均优良,具有工业化前景。

有学者通过在棉织物表面形成由金纳米粒子构成的微/纳米粗糙表面结构,利用硫醇可以在金表面形成自组装层的特性,将疏水基团引入到棉织物表面,从而

制备得到具有超疏水性能的织物^[28]。该整理方法虽然不失为一种超疏水整理的新方法,但由于金纳米粒子与纤维之间没有强的键合作用,其耐久性很差。同时,金价格昂贵,金纳米粒子本身的颜色和使用的硫醇具有臭味等因素都将影响其最终的应用。电磁屏蔽主要运用在孕妇用抗辐射面料中,但金纳米粒子或是含有金纳米粒子的纤维在体积重量和实用性等方面尚待进一步开发;军事上也有研究指出可将金纳米粒子或是使用金纳米粒子表面处理后的纤维混杂在水泥中,产生极好的电磁屏蔽性^[29-31]。

不难看出,金纳米粒子由于其特殊性能,值得深入研究其在纤维上的综合应用,在对纤维进行染色的同时赋予纤维一定的功能性,达到开发多重效果纤维的目的。

3 展望

纤维功能性开发是纺织产业进步的重要环节,也是整个产业进步的基础。纳米功能材料开发将直接有助于纺织产业的技术进步和升级换代。将金纳米粒子应用在纺织功能材料的研究能够直接揭示纳米金属粒子纺织功能材料的特性。金纳米粒子在物理生色、抗菌、电磁屏蔽上具有的优良特性,有助于纺织新材料,尤其是结构色和生物活性功能材料的开发。纳米无机粒子配合纺织功能材料运用时,仅需略微改变或调整工业染整流程中的几个工序就能在实际生产中运用,且简化了工艺流程,提高了工效,很大程度上改善了纺织行业的高污染、高能耗、资源利用率低的情况。纳米金属颗粒,特别是金纳米粒子已具一定研究积累,为在纤维染整应用,开发功能性纤维制品奠定了一定基础,是今后功能纤维材料开发的一个重要方向。

参考文献:

- [1] 何堂坤. 中国手工业工程技术史(上)[M]. 太原:山西教育出版社, 2012. 91.
- [2] 查尔斯·辛格;王 前,译. 技术史(I)[M]. 上海:上海教育出版社, 2004. 389—391.
- [3] Coloumban P. The use of metal nanoparticles to produce yellow, red and iridescent colour, from bronze age to present times in luster pottery and glass: solid state chemistry, spectroscopy and nanostructure[J]. J Nano Res, 2009, (8): 109—132.
- [4] Mornet S, Vekris A, Bonnet J, et al. DNA-magnetite

- nanocomposite materials[J]. Mater Letter, 2000, 42(3): 183—188.
- [5] 刘炳辉, 杨立军, 王 扬, 等. 光纤探针型近场光镊光强分布特性的数值模拟[A]. 第八届中国国际纳米科技研讨会[C]. 2009. 48.
- [6] 王振林. 表面等离激元研究新进展[J]. 物理学进展, 2009, 29(3):287—324.
- [7] Bozhevolnyi S I. Plasmonic nanoguides and circuits[M]. Pan Stauford Publishing, 2008.
- [8] Frohlich H. Theory of dielectrics[M]. Oxford:Clarendon Press, 1949.
- [9] Hooper I R, Sambles J R. Mass synthesis of large, single-crystal au nanosheets based on a polyol process[J]. Phys Rev B, 2002,(16):83—90.
- [10] 柯善林, 阚彩侠, 莫 博, 等. 金纳米棒的光学性质研究进展[J]. 物理化学学报, 2012, 28(6):1 275—1 290.
- [11] Boni D L, Wood E L. Optical saturable absorption in gold nanoparticles[J]. Plasmonics, 2008, 3(4):171—176.
- [12] 郝 鹏, 吴一辉, 张 平, 等. 纳米金表面修饰与表面等离子体共振传感器的相互作用研究[J]. 物理学报, 2010, 59(9):6 532—6 537.
- [13] 杨 剑, 滕凤恩. 纳米材料综述[J]. 材料导报, 1997, (11):6—11.
- [14] Yang P D. The chemistry of nanostructures materials [M]. World Scientific, 2003.
- [15] 吴维明, 蔡 强, 陈裕泉. 纳米金在生物检测中的应用[J]. 国外医学(生物医学工程分册), 2003,26(5):193—197.
- [16] Jin R, Cao Y W. Photo induced conversion of silver nanospheres to Nanoprisms[J]. Science, 2001, 294:1 901.
- [17] Zande van der B M I, Bohmer M R. Colloidal dispersions of gold rods: synthesis and optical properties[J]. Langmuir, 2000, 16:451.
- [18] Jana R N, Gearheart L. Seeding growth for size control of 524 nm diameter gold nanoparticles[J]. Langmuir, 2001, 17:6 782.
- [19] Murphy C J, Jana R N. Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires[J]. Adv Mater, 2002, 14:80.
- [20] Yu Y Y, Chang S S. Gold nanorods:electrochemical synthesis and optical properties[J]. J Phys Chem B, 1997, 101:6 661.
- [21] 俞巧珍. 纳米粒子处理对聚酯织物抗静电性能的影响[J]. 纺织学报, 2007, 28(12):19—23.
- [22] 曹瀚文, 郑海霞. 纳米金应用于蛋白质纤维染色的研究[J]. 纺织科学研究, 2012,(3):10—14.
- [23] 刘慧婷, 李志强, 周慧英, 等. 皮下植入金丝对兔耳皮肤的影响[J]. 实验动物与比较医学, 2005, 25(4):233—235.
- [24] Li J Y, Wang X M, Wang C X, *et al.* The enhancement effect of gold nanoparticles in drug delivery and as biomarker of drug-resistant cancer cells[J]. Chem Med Chem, 2007, 2(3):374—378.
- [25] Tom R T, Suryanarayanan V, Reddy P G, *et al.* Ciprofloxacin-protected gold nanoparticles [J]. Langmuir, 2004, 20:1 909—1 914.
- [26] 陈佳阳, 陈 实, 乐学义. 壳聚糖抗菌膜的研究进展[J]. 广东农业科学, 2012, 39(12):122—126.
- [27] 崔淑玲, 刘金树. 壳聚糖用于涤纶织物抗静电整理的研究[J]. 印染助剂, 2002,19(4):34—35.
- [28] Wang T, Hu X, Dong S. A general route to transform normal hydrophilic cloths into superhydrophobic surfaces [J]. Chem Commun, 2007,(18):1 849—1 851.
- [29] 扶名福, 熊进刚, 宋固全. 纳米材料在混凝土中的研究与应用[J]. 工程力学, 2004,(增刊 1):48—51.
- [30] 石建恒, 郭振福, 高绪珊, 等. 白色导电涤纶的开发[J]. 纺织学报, 2007, 12(12):16—18.
- [31] 李 瑶, 陈婷婷, 杨旭东. 纺织用导电纤维及其应用[J]. 产业用纺织品, 2010,(4):32—35.

The Characteristics of Gold Nanoparticles and Its Application in Fiber Materials

XIAO Lang

(College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: The physical and chemical properties of golden nanoparticles and its surface plasmon were detailed. The research results in the field of textile pretreatment and development of functional fiber were introduced. Finally it pointed out the main research direction in the future.

Key words: gold nanoparticles; industrial treatment; surface plasmon; fiber material; progress