

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.09.006

纳米银粒子的原位合成及对真丝织物的功能化整理

张艳, 姚平, 周谨, 杭伟明

(苏州经贸职业技术学院, 苏州 江苏 215009)

摘要:以葡萄籽提取物为生物还原剂,采用一步法工艺在真丝织物上原位合成和沉积纳米银粒子。通过反应溶液的颜色变化及紫外-可见吸收光谱曲线确定了纳米银的生成。葡萄籽提取物纳米银粒子的表面等离子共振峰(SPR)出现在426 nm处,并通过测定其透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)得知纳米银粒子基本呈现球形或者近似球形,平均粒径为40 nm。通过测定EDS能谱图确定了真丝织物表面有银元素存在。在生物还原剂浓度相同的条件下,随着硝酸银浓度的增加,更多的纳米银粒子发生了原位生成并沉积在真丝织物表面。处理后的真丝织物具有优异的水洗、摩擦、耐光色牢度及抗菌性能,经30次水洗后,抑菌率仍可达98%以上。

关键词:真丝; 织物性能试验; 功能性整理; 纳米银; 色牢度; 抗菌性

中图分类号: TS190.2

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)09-0018-03

In-situ synthesis of silver nanoparticles and its application for silk functionalization

ZHANG Yan, YAO Ping, ZHOU Jin, HANG Weiming

(Suzhou Institute of Trade and Commerce, Suzhou 215009, China)

Abstract: The simple one-step process for the in-situ synthesis and deposition of silver nanoparticles (AgNPs) on silk fabric by using grape seed extract as bioreductant is presented. The formation of AgNPs is confirmed by the color change of the solution and UV-Vis spectra. The surface plasmon resonance (SPR) peak of grape seed extract AgNPs is observed at 426 nm, and the morphology of AgNPs is visualized as spherical or roughly spherical by TEM and SEM images. The surface of AgNPs treated silk fabric features roughness due to the deposition of AgNPs and the uniform distribution of roughly spherical AgNPs on silk surface is observed by SEM images. The existence of silver element is also confirmed by EDS analysis. On the condition of same concentration of bioreductant solution, an increase in the amount of silver nitrate may result in more silver being deposited on the surface of silk fabric. The treated silk fabrics show excellent antibacterial activity and color fastness to washing, rubbing and light, and its inhibition rate remains 98% or more after 30 times of home launderings.

Key words: real silk; fabric property test; functional finish; silver nanoparticles; colour fastness; antibiotic properties

真丝织物由蚕丝纤维制成,因优良的服用性能广受人们的喜爱,其质地柔软、外观华丽、吸湿透气、清爽舒适。但是,由于蚕丝属于天然蛋白质纤维,存在一定的局限性,例如抗微生物性较弱,极易使微生物大量繁殖,导致霉斑或色变的产生^[1]。因此,如何对真丝织物及其制品进行功能化整理是科研工作者研究的重点。

纳米银在纺织领域应用广泛,具有安全、无毒、高效的抗菌性能,常被用作抗菌整理剂^[2]。相对于传统物理或者化学制备方法,近些年纳米银的生物法制备因其环保性和高效性而受到了极大的关注。岳新霞等人^[3]以茶叶水浸提取物为还原剂和稳定剂,通过和银氨溶液反应制得稳定的纳米银溶胶抗菌剂,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有优异的抑菌率;蒋芳等人^[4]利用艾叶提取液与银氨溶液反应制得艾叶纳米银,并

以艾叶纳米银溶胶对真丝织物进行抗菌整理,经整理后的真丝织物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有良好的抗菌性能;缪宏超等人^[5]利用纯天然仙人掌液还原制备了纳米银溶液,并用其对桑蚕丝织物进行整理,整理后的桑蚕丝织物拥有良好的抑菌效果。但是,到目前为止,很多研究者都是先制备纳米银溶液,然后通过浸渍法对真丝或者其他织物进行功能整理,通常需要浸渍几个至十几个小时不等,或者通过浸渍加汽蒸的方法来降低浸渍时间。

本文以葡萄籽提取物为生物还原剂,采用一步法原位还原制备纳米银粒子,并同步实现对真丝织物的染色和功能化整理。通过测定纳米银溶液的紫外-可见吸收光谱曲线和TEM图来验证纳米银粒子的有效制备,同时测定整理后蚕丝织物的表面形态、色牢度和抗菌抗紫外性能来确定整理效果,为真丝织物的绿色环保及高效整理提供新途径。

1 试验材料和方法

1.1 材料和仪器

材料:82 g/m² 桑蚕丝电力纺织物(吴江新民丝绸

收稿日期:2018-04-22

基金项目:江苏省普通高校自然科学研究资助项目(16KJB610018);

2017年度江苏省优秀科技创新团队资助

作者简介:张艳(1982—),女,硕士,讲师,主要从事功能化体育服装面料的开发与应用。

有限公司)、99.99%硝酸银(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、98%葡萄籽提取物(石家庄健禾生物科技有限公司)、99.99%氢氧化钠(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、大肠杆菌和金黄色葡萄球菌(苏州大学生命科学学院)、试验用水均为去离子水。

仪器:HSY-B型数显恒温振荡水浴锅(常州高德仪器制造有限公司)、pH3310型酸度测试仪(德国WTW)、UV3600型紫外可见分光光度计(日本岛津)、Zetasizer Nano Series型激光粒径仪(英国马尔文公司)、Tecnai g20型透射电镜(美国FEI)。

1.2 试验和分析测试方法

1.2.1 纳米银的原位还原制备

在4个100 mL的锥形瓶中分别加入95 mL的硝酸银溶液(0.5、1.0、1.5、2.5 mmol/L),然后将锥形瓶放入振荡水浴锅中,设定初始温度为30℃。将4块质量为1 g的桑蚕丝织物分别投入4个锥形瓶中,以3 K/min的升温速率将溶液加热至90℃。最后加入5 mL预先配置好的1 g/L葡萄籽提取物溶液,封好锥形瓶瓶口,在振荡条件下反应30 min。反应结束后,分别取出桑蚕丝织物,用水反复冲洗以去除未反应的溶液,最后在室温下晾干,待测。

1.2.2 紫外-可见分光光度分析

将纳米银溶液(反应结束后的残液)倒入比色皿中,以蒸馏水为参比,使用紫外可见分光光度计在300~600 nm内测定溶液的紫外-可见吸收光谱曲线来判断纳米银是否成功制备。

1.2.3 纳米银溶液的粒径分析

取纳米银溶液置于Zetasizer Nano Series型激光粒径仪的测试皿中进行测试,以确定纳米银粒子的粒径分布和平均粒径大小。

1.2.4 纳米银溶液的透射电镜(TEM)分析

使用透射电镜对制备的纳米银粒子进行观察,以确定纳米银粒子的外观形态和分布状态。

1.2.5 蚕丝织物表面形态测试和EDS能谱分析

通过测定整理前后真丝织物的SEM图来分析蚕丝织物表面的形态变化,并使用EDS能谱分析来确定纳米银是否负载到真丝织物表面。

1.2.6 织物色牢度的测试

根据相关国家标准,分别测定整理后织物的耐水洗色牢度(GB/T 3921—2008)、耐摩擦色牢度(GB/T 3920—2008)和耐光色牢度(GB/T 8426—1998),以判

定纳米银整理后真丝织物的色牢度大小。

1.2.7 织物的抑菌率测试

根据GB/T 20944.3—2008《纺织品 抗菌性能的评价 第3部分:振荡法》测定纳米银整理后真丝织物的抗菌性能,所用菌种为大肠杆菌和金黄色葡萄球菌,分别代表了革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌,试样的抗菌性能以抑菌率表示,具体计算见式(1):

$$\text{抑菌率} = (W_b - W_c) / W_b \times 100\%$$

式中: W_b ——未处理真丝织物振荡接触18 h后烧瓶内的活菌浓度,CFU/mL;

W_c ——纳米银整理后真丝织物振荡接触18 h后烧瓶内的活菌浓度,CFU/mL

2 结果与讨论

纳米银的生物还原即使用天然多酚类物质中酚羟基弱的还原性将硝酸银溶液中的 Ag^+ 还原至 Ag^0 ,从而达到制备纳米银的目的。本文所用的葡萄籽提取物(98%原花青素)为一种水溶性的植物多酚化合物,在其分子结构中存在多个酚羟基,这保证了纳米银绿色还原制备的可行性。在前期研究的基础上,本文使用“一步法”原位还原制备纳米银粒子,即纳米银粒子直接在真丝织物表面原位还原生成。

在含有硝酸银的真丝织物染浴中加入葡萄籽提取物溶液,染浴的颜色随着反应时间的增加而不断变化。经过一定时间反应后,染液颜色从最初的淡紫色转变为黄棕色,这表明纳米银粒子已经成功制备。与此同时,真丝织物表面也原位还原生成并固着了纳米银粒子,实现了“一步法”工艺。绿色还原结束后,将真丝织物从染浴中取出,并对残留染浴(纳米银溶液)进行紫外-可见吸收光谱曲线分析,所得结果见图1。

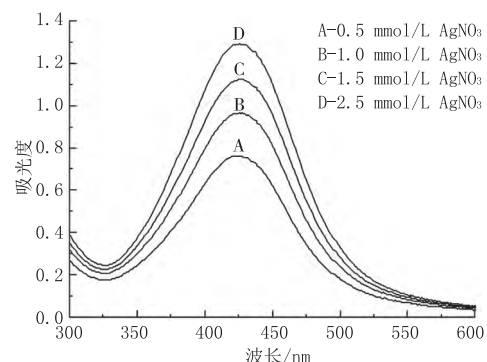


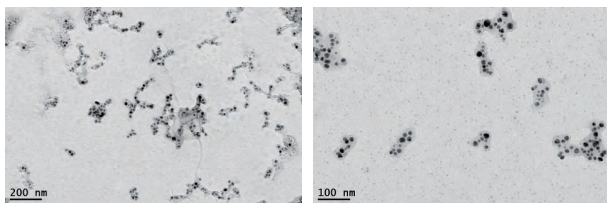
图1 纳米银溶液的紫外-可见吸收光谱曲线

从图1可见,纳米银溶液在可见光区范围内存在一个明显的吸收峰(SPR峰),其SPR峰出现在426 nm处,这可以基本判定纳米银粒子已成功制备。从图1

还可以看出,在葡萄籽提取物浓度及其他反应条件相同的情况下,纳米银溶液 SPR 峰呈不断上升的趋势,这说明随着硝酸银浓度的增加,在染浴中生成了更多的纳米银粒子。4 种浓度条件下的 SPR 峰都出现在 426 nm 处,没有发生蓝移或红移现象,说明生成的纳米银粒子的平均粒径都比较接近。为了进一步表征 4 种纳米银溶液,使用激光粒径仪分别测定了 4 种纳米银溶液的粒径分布图。根据测试结果得知,4 种溶液中纳米银粒子的粒径主要分布在 10~100 nm,其平均粒径分别为 36.50、36.20、32.58、41.25 nm,4 种纳米银粒子差异不大,这与前文的推断结果一致。

2.1 TEM 分析

为了进一步对纳米银粒子进行可视化研究,选择浓度为 1.0 mmol/L 硝酸银溶液为研究对象,经过原位还原后进行其溶液的 TEM 分析,所得结果见图 2。



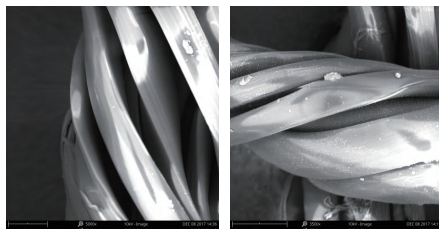
(a) 比例尺为 200 nm (b) 比例尺为 100 nm

图 2 纳米银粒子的 TEM 图

从图 2 可以看到,葡萄籽提取物绿色还原制备的纳米银粒子基本呈现圆球状或者近似圆球状,对于粒径较大的纳米银粒子,其周围包裹着一层有机物,推断为葡萄籽提取物的氧化态物质。这也进一步说明,植物多酚类物质在纳米银的绿色还原制备中起到了还原剂和稳定剂的作用。

2.2 SEM 和 EDS 能谱分析

未整理真丝织物和纳米银整理后真丝织物 (1.0 mmol/L AgNO_3) 的 SEM 图见图 3。



(a) 整理前 (b) 整理后

图 3 真丝织物的 SEM 图

从图 3 可以看出,未整理真丝织物表面比较光滑,而整理后的真丝织物表面由于纳米银的沉积发生了一定程度的改变,并且可以明显看到球形纳米银粒子分布于真丝织物表面。

为了进一步验证纳米银粒子在真丝织物表面的原位合成,分别对整理前后的真丝织物进行了 EDS 能谱分析。整理前真丝织物的碳、氧、氮、银元素的含量分别为 33.8%、35.5%、30.7%、0。整理后各元素含量分别为 33.1%、35.9%、30.5%、0.5%。银元素的含量从 0 增加到 0.5%,印证了 SEM 图中看到的表面球形粒子确实为纳米银粒子。经过原位还原后,真丝织物的颜色也变为金黄色,并且纳米银粒子与蚕丝纤维表面牢固结合,一步完成了真丝织物的染色和功能整理。

2.3 色牢度检测

按照相关国家标准对原位还原后的真丝织物 (1.0 mmol/L AgNO_3) 进行了水洗、摩擦和耐光色牢度的测定,所得试验结果为:耐光色牢度 4~5 级,干摩擦色牢度 5 级、湿摩擦色牢度 5 级,水洗退色牢度 4~5 级、真丝沾色牢度 4~5 级、棉沾色牢度 5 级。在水洗牢度的测试中,纳米银整理后的真丝织物略有退色,其色牢度为 4~5 级,对真丝和棉织物的沾色牢度为 4~5 级和 5 级,说明纳米银整理后的织物对真丝织物有一点沾色,而对棉织物基本没有沾色。在摩擦色牢度测试中,纳米银整理后的真丝织物表现出优异的耐摩擦色牢度,干摩擦和湿摩擦的色牢度均为 5 级。纳米银整理后的真丝织物耐光色牢度也达到了 4~5 级。这说明,经过原位还原后,在蚕丝纤维表面附着的纳米银粒子与蚕丝纤维大分子的结合相当牢固,蚕丝纤维大分子的部分基团可能也参与了纳米银的还原制备,因而反应后的真丝织物具有相当好的色牢度。

2.4 抗菌性能测试

利用不同浓度的硝酸银原位还原生成纳米银真丝织物的抑菌率见表 1。

表 1 不同浓度纳米银整理的真丝织物抑菌率

硝酸银 初始浓度 /(mmol·L ⁻¹)	大肠杆菌		金黄色葡萄球菌	
	菌落数 /(CFU·mL ⁻¹)	抑菌率 /%	菌落数 /(CFU·mL ⁻¹)	抑菌率 /%
—	7.8×10^6	—	2.54×10^6	—
0.5	3.98×10^4	99.49	2.89×10^3	99.89
1.0	2.54×10^4	99.67	1.01×10^3	99.96
1.5	2.69×10^3	99.97	1.99×10^2	99.99
2.0	0	100	0	100

从表 1 可以看出,整理后的真丝织物都具有很好的抗菌性能,抑菌率基本都在 99% 以上。随着整理液中硝酸银浓度的提高,真丝织物的抑菌率呈现逐渐上升的趋势,这说明有更多的纳米银粒子原位生成在蚕

☞ (下转第 28 页)

由表5可知,在短款内衣和热区防护服的组合中,组合3#的热阻值比组合4#略小。进一步分析,从上臂、胸背部和下臂3个部位来看,腋下打开的组合3#的热阻值均小于腋下闭合的组合4#热阻值,说明在无风且假人处于静止的情况下,服装腋下开口对其自身散热能力有一定的积极影响。

由表5还可以看出,组合2#比组合3#总热阻值下降13%。就上臂和下臂两个受袖子拆卸影响较大的部位来看,2#组合套装上臂处的热阻值略低于3#,2#组合下臂处的热阻值较3#降低50%左右;同时2#组合上臂和下臂处的干散热量也都明显增加,尤其是下臂部位,增加约50%,说明可拆卸袖子的设计在较大程度上降低了服装的隔热性能,即短袖款热区防护服可以更好地促进人体热量散失。

2.4.2 湿传递性能

由表1可知,1#组合的总湿阻值最大,为 $46.827 \text{ Pa} \cdot \text{m}^2/\text{W}$,这是因为当人体出汗后,1#组合中的长款内衣裤不利于人体汗液蒸发。

对比2#、3#、4#短款内衣套装,组合3#相比组合4#总湿阻值略低,可能是由于标准湿阻无风且假人静止的测试条件使得腋下打开服装的通风效应不明显。进一步分析局部湿阻和局部蒸发散热量可知,组合3#相比组合4#上臂、下臂和胸背处的湿阻值略低,蒸发散热量微量增加,说明腋下开口设计对改善服装湿传递性能表现出有限的积极影响。

(上接第20页)

丝纤维的表面。与此同时,经过30次洗涤后,纳米银整理后的真丝织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率有一定程度的下降,但下降幅度有限,抑菌率也都保持在98%以上,说明纳米银整理后织物具有很好的抗菌性能。

3 结 语

(1)以葡萄籽提取物为生物还原剂,采用一步法工艺实现了纳米银在真丝纤维表面的原位还原,在赋予织物金黄色色泽的同时,实现了对真丝织物的功能化整理。

(2)通过测定纳米银溶液的紫外-可见吸收光谱曲线和TEM图谱分析,得知纳米银溶液的SPR峰出现在 426 nm 处,从TEM图中可明显看到纳米银粒子的形状为球形或者近似球形,其平均粒径在 40 nm

2#组合的总湿阻值低于3#组合,同时对比2#组合和3#组合的局部湿阻和蒸发散热量可知,可拆卸袖子的设计可以降低服装手臂处约50%湿阻,显著增加手臂处的蒸发散热量,说明可拆卸袖子的设计有助于提高热区防护服套装整体的湿传递性能。

3 结 语

(1)热区防护服套装中迷彩外套面料热阻值小于 $0.10^\circ\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{W}$,热传递性能较好,当人体大量产热时,能有效促进人体热量向外散失。迷彩外套面料和长款内衣面料的总散热量均大于 $400 \text{ W}/\text{m}^2$,说明二者的组合可以满足人体进行中等或者高强度活动时的散热需求。

(2)在无风环境且人体静止的状态下,腋下可打开的设计对于提高服装干热散失能力有一定积极影响,同时对改善服装湿传递性能表现出有限的积极影响。

(3)可拆卸袖子的设计使得服装的热阻低至 1.60 clo ,湿阻值低至 $38.217 \text{ Pa} \cdot \text{m}^2/\text{W}$,很好地提高了热区防护服套装整体的热、湿传递性能。



参考文献:

- [1] 李亿光,刘丽英,刘林.织物特性对热湿传递性能的影响[J].上海纺织科技,2015(2):20-22.
- [2] 王婷婷,刘晓霞,庄明宇.不同温度环境下织物导热机理的探讨[J].上海纺织科技,2015(11):22-26.
- [3] 雷中祥,钱晓明.出汗暖体假人的研究现状及发展趋势[J].丝绸,2015(9):32-36.
- [4] 陆丽娅,张辉.服装热舒适性评价指标及方法概述[J].纺织科技进展,2014(4):58-61.

左右。

(3)纳米银整理后的蚕丝纤维表面分布着纳米银粒子,织物的色牢度优良,并且对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有优良的抑菌性能,即使经过30次洗涤后,抑菌率仍然在98%以上。



参考文献:

- [1] 季君晖.抗菌纤维及织物的研究进展[J].纺织科学研究,2005(2):1-8.
- [2] 张德锁,廖艳芬,林红,等.纳米银的制备及其对真丝织物的抗菌整理[J].丝绸,2013,50(7):5-11.
- [3] 岳新霞,蒋芳,黄继伟,等.茶叶提取物纳米银的制备及其对棉织物的抗菌整理[J].上海纺织科技,2014,42(5):45-49.
- [4] 蒋芳,李林,林海涛,等.艾叶纳米银对真丝织物的抗菌整理工艺研究[J].上海纺织科技,2015,43(3):29-35.
- [5] 缪宏超,林红,陈宇岳.仙人掌纳米银的制备及其对桑蚕丝织物的抗菌整理[J].纺织学报,2010,31(3):88-91.