研究与技术

仙人掌纳米银处理真丝织物的抗菌性能研究

缪宏超，徐　锐，王　伟，陈宇岳
（苏州大学 纺织与服装工程学院，江苏 苏州 215021）

摘要：利用纯天然仙人掌液还原制备了纳米银溶液，采用仙人掌纳米银溶液对真丝织物进行了功能性整理，并研究了织物的抗菌性能，讨论了仙人掌纳米银溶液在不同质量浓度、不同温度、不同时间条件下对真丝织物服用性能及抗菌性能的影响，得到了最佳的整理工艺。

关键词：真丝织物；功能性整理；仙人掌；纳米银；还原；抗菌性
中图分类号：TS195.644　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1001-7003(2011)01-0012-04

Research on antibacterial property of silk fabric treated with cactus nano silver

MIAO Hong-chao, XU Rui, WANG Wei, Chen Yu-yue
(College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, China)

Abstract: In this paper, a nano silver solution was prepared by using natural solution. After finishing with nano silver solution of cactus, the bacterial efficacy of the silk fabric was studied, and the wearability and bacterial efficacy of silk fabric were discussed under different concentration, temperature and time. Finally, the best finishing process was obtained.

Key Words: Silk; Functional finishing; Cactus; Nanoparticles; Deoxygenate; Antibacterial

真丝织物是一种与人体有着极好亲和性的织物，深受人们的喜爱，但是由于其蛋白质组成的原因，微生物在织品内容易迅速繁殖，因此需要提高真丝织物的抗菌性能。目前国内外真丝织物抗菌加工方法有很多，生物制备纳米银所选原料基本纯天然，制备方法简单，无污染，制备采用的原料有微生物、酶和一些植物等。与微生物和酶相比，利用植物叶子提取物制备纳米银的方法省去了培养细胞的环节，制备过程相对简单，更适合于大规模的纳米金属粒子的制备。已发现的可用来制备纳米银的植物有很多，例如樟脑树叶[1]、天竺葵[2]、银杏叶和木兰[3]等。

本研究采用仙人掌和银氨为原料制备纳米银溶液，研究了纳米银溶液对真丝绸整理的可行性，探讨了仙人掌纳米银溶液在不同质量浓度、不同温度、不同时间条件下整理真丝织物后，对真丝织物的抗菌性能及服用性能的影响，并通过分析得到了最佳的整理工艺。

收稿日期：2010-09-08；**修回日期：**2010-11-12
基金项目：国家教育部博士点基金项目(20060285004)；江苏省高校重大基础研究项目(08KJA540001)。
作者简介：缪宏超(1982－　)，女，博士研究生，研究方向为纤维材料的改性技术与应用。通讯作者：陈宇岳，教授，博导，chenyy@suda.edu.cn。

1　试　验

1.1　材料和仪器

材料：桑蚕丝电力纺(64 g/m^2)，米邦塔仙人掌(市售)，$AgNO_3$(分析纯)，氨水(分析纯)，大肠杆菌(E.coli)和金黄色葡萄球菌(S.aureus)。

仪器：HPPS5001型激光粒度分布仪(英国马尔文公司)，TecnaiG220型透射电镜(美国FEI公司)，U-3010型紫外分光光度计(日本日立公司)，YD026B型电子织物强力机(宁波纺织仪器厂)，高压蒸汽消毒器(上海圣科仪器设备有限公司)，生化培养箱(广东省医疗器械厂)，SHZ-82A数显测速恒温摇床(温控精度为±1℃)(苏州威尔实验用品有限公司)。

1.2　仙人掌纳米银溶液的制备

1)取仙人掌粉，用去离子水浸泡，真空抽滤，取滤液备用。

2)取仙人掌液，加入配制好的银氨溶液，加热至液体变为棕黄色并颜色不再加深，放置24 h，待测。

1.3　仙人掌纳米银的表征

采用激光粒度仪(HPPS)、透射电镜(TEM)、扫描电镜(TEM)、紫外分光光度计，研究仙人掌纳米银的尺寸和分布。

1.4　真丝织物的整理

采用浸渍法整理真丝织物，将真丝织物放入整理

液中，浴比1∶50，取出水洗后，自然状态下晾干，对整理后真丝织物的抗菌性能进行测试。

1.5 真丝织物的断裂强力测试

扯边纱条样法：将一定尺寸(长度为30 cm)的织物试样扯去边纱到规定的宽度(5 cm)，夹持长度为250 mm，拉伸速度为200 mm/min，采样频率为500次/min，预加张力为0.05 cN/dtex，经纬向各3条。

1.6 真丝织物的抑菌率测试

参照FZ/T0 1021－1992《织物抗菌性能试验方法》为标准，选用革兰氏阴性菌和阳性菌中最具有代表性的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌作为测试菌种，通过测定未处理织物与纳米银整理织物中细菌数量的变化，评价整理织物的抗菌性能。采用菌落计数法测定细菌数量。织物试样的抗菌性能以抑菌率表示：

$$抗菌率/\%=\frac{A-B}{A}\times 100$$

式中：A为未处理织物上的活菌数；B为纳米银整理织物的活菌数。

2 结果与讨论

2.1 纳米银的粒径测试

图1为纳米银的粒径图。可以看出，仙人掌液可以把银氨溶液中的银离子还原成粒径在30 nm左右的单质银。

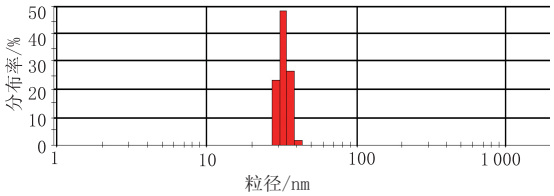


图1 纳米银的粒径图
Fig.1 Grain-size graph of nano silver

2.2 纳米银溶液的紫外吸收性能测试

取一定量的纳米银溶液，稀释后放入比色皿中，在紫外分光光度计中测试溶液的紫外吸收性能。

图2为纳米银溶液的紫外可见光光谱图。其吸收峰大约在410 nm左右，一般认为这是由球型纳米银粒子的等离子体共振引起的[4-5]。

2.3 纳米银溶液的TEM分析

取一定量纳米银溶液，滴加于铜网上，自然晾干后用透射电镜(TEM)观察，结果如图3所示。测试条件：加速电压200 kV，点分辨率0.24 nm，线分辨率0.14 nm。由图3可知，仙人掌还原制得的纳米银粒径小，均匀性好，分散性好。说明仙人掌中不仅含有起到将银离子还原成银单质的还原性多糖，同时由于多糖分子上有着大量的极性羟基与醚氧基，它们所含有的富电子氧原子能与正电性的金属阳离子发生络合作用[6]，这些作用能够降低Ag^+的活动性，并能阻止粒子的长大[7]，大量的羟基保护着纳米粒子，使它能够稳定在多糖模板的微小空间内[4]。

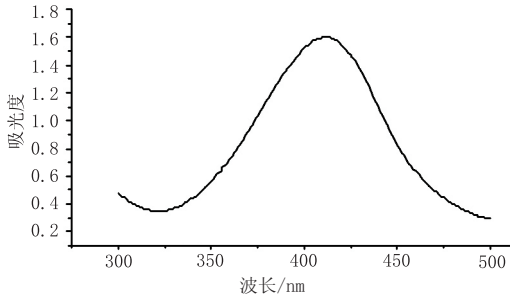


图2 纳米银溶液的紫外吸收光谱图
Fig.2 UV-vis spectra of nano silver solution

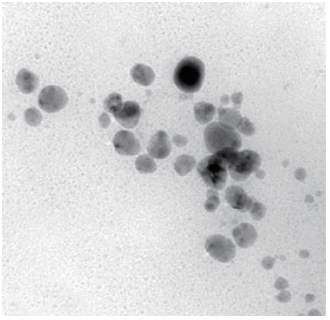
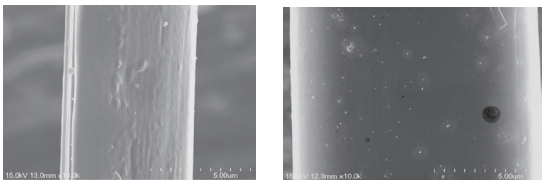


图3 纳米银的TEM图
Fig.3 TEM image of nano silver

2.4 纳米银处理前后真丝纤维的SEM图

图4为真丝纤维经纳米银溶液整理前后的SEM图。从图中可以看出，整理后纤维的表面与整理前相比，有很多纳米银颗粒均匀分布在纤维的表面，证明了纳米银在真丝纤维表面的吸附和固着。



a 处理前　　b 处理后

图4 纳米银处理前后真丝纤维表面的SEM图
Fig.4 SEM images of silk fibers surface before and after treating with nano silver

2.5 仙人掌纳米银溶液对真丝织物较优整理工艺探讨

整理所用的溶液为弱碱性，而真丝是一种耐酸不耐碱的织物[8]，整理液的弱碱性会对真丝织物的强力有一定程度的破坏，故同时考虑强力和抗菌性能2个指标，综合分析比较后得出最佳的整理工艺。

2.5.1 银氨浓度对真丝织物性能的影响

选取浸渍温度为60 ℃，浸渍时间为60 min，分别取0.01 mol/L的银氨0.5(1#)，0.8(2#)，1(3#)，

2(4#)，2.5(5#)，浴比为1∶50，整理后测定织物的力学性能和抗菌性能，结果见表1和表2。

表1　银氨浓度对织物断裂强力的影响
Tab.1　Infect of silver ammonia concentration on breaking strength of fabric

样品	经向/N	纬向/N
原样	554.50	600.23
1#	526.32	581.25
2#	524.56	576.74
3#	524.35	573.37
4#	525.25	575.42
5#	525.33	574.31

表2　银氨浓度对真丝织物抗菌性能的影响
Tab.2　Infect of silver ammonia concentration on antibacterial property of silk fabric

菌种类别	抑菌率 /%				
	1#	2#	3#	4#	5#
大肠杆菌	93.65	95.81	99.96	99.95	99.98
金黄色葡萄球菌	91.32	94.67	99.84	99.91	99.97

随着银氨浓度的增大，真丝织物的断裂强力稍有下降，这是由于弱碱性的溶液对真丝织物的强度有一定程度的破坏。从1#到5#看出，强力稍有下降，说明银氨溶液的浓度不是织物强力下降的主要因素，而是因为真丝的氨基酸组成的等电点都是偏酸性的，对碱的作用相对敏感[9]，所以织物强力下降的主要因素是弱碱性处理液对真丝的破坏引起的。

由表2可知，随着银氨浓度的增加，整理织物的含银量也随之增加，整理织物的抗菌性能提高，当加入2 mL浓度为0.01 mol/L的银氨溶液时，整理织物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率就分别达到了99.96 %和99.84 %。

2.5.2　浸渍条件对真丝织物性能的影响

选取银氨浓度为0.01 mol/L，浸渍时间60 min，分别选定浸渍温度为常温(6#)，40(7#)，60(8#)，80(9#)，100(10#)，浴比为1∶50，整理后测定织物的抗菌性能和力学性能，结果见表3和表4。

表3　浸渍温度对织物断裂强力的影响
Tab.3　Infect of soak temperature on breaking strength of fabric

样品	经向/N	纬向/N
原样	554.50	600.23
6#	534.32	570.11
7#	522.17	554.39
8#	511.54	515.73
9#	490.10	501.18
10#	470.26	480.67

蚕丝的耐热性很好，据文献[7]介绍，蚕丝于100 ℃干燥，不起明显变化，只是含有的水分大量蒸发；110 ℃时也无损于纤维；加热到130 ℃以上时，强力、伸度明显下降。

但从表3中可以看出，桑蚕丝织物的强力随温度的增加而降低，而且在常温时强度已经有部分减少，说明溶液的弱碱性是造成桑蚕丝织物强力损失的主要原因。从表4可以看出，随着整理温度的不断提高，桑蚕丝织物的抗菌性能也不断增加，分析是因为温度升高有利于纤维的溶胀及纳米银粒子的吸附和扩散；到一定温度后，纤维对银粒子的吸附趋于饱和。在温度达到60 ℃时，抗菌能力可以达到99.40 %和99.27 %。

表4　浸渍温度对真丝绸抗菌性能的影响
Tab.1　Infect of soak temperature on antibacterial property of silk fabric

菌种类别	抑菌率 /%				
	6#	7#	8#	9#	10#
大肠杆菌	87.69	93.14	99.40	99.45	99.34
金黄色葡萄球菌	85.27	92.57	99.27	99.31	99.41

2.5.3　浸渍时间对真丝织物性能的影响

选取银氨浓度为0.01 mol/L，浸渍温度60 ℃，分别选定浸渍时间为20(11#)，40(12#)，60(13#)，80(14#)，100min(15#)，浴比为1∶50，整理后测定织物的抗菌性能和力学性能，结果见表5和表6。

表5　浸渍时间对织物断裂强力的影响
Tab.5　Infect of soak time on breaking strength of fabric

样品	经向/N	纬向/N
原样	554.50	600.23
11#	542.11	584.37
12#	533.19	575.59
13#	525.23	550.38
14#	503.37	526.49
15#	489.37	504.65

处理后织物的断裂强力下降，这是因为蚕丝对碱的抵抗力弱，在温度和碱的双重条件下，断裂强力有一定程度的下降所致。

由表6可知，随着浸渍时间的增加，整理织物的含银量也随之增加，分析是因为浸渍时间的延长有利于纤维的溶胀及纳米银粒子的吸附和扩散。当浸渍时间达60 min时，整理织物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率分别达到了99.91 %和99.87 %，织物显示出非常优异的抗菌性能。故为了使纳米粒子充分吸附，浸渍时间宜选择在60 min及以上。

表6　浸渍时间对真丝绸抗菌性能的影响
Tab.6　Infect of soak time on antibacterial property of silk fabric

菌种类别	抑菌率 /%				
	11#	12#	13#	14#	15#
大肠杆菌	88.56	95.45	99.91	99.92	99.92
金黄色葡萄球菌	87.45	94.57	99.87	99.90	99.91

综上所述，浸渍时间和温度对真丝织物力学性能有一定影响，随着时间的增加和温度的升高，强力下

降，而且长时间的浸渍和过高的温度并不能使织物的抑菌率增加。所以，确定仙人掌纳米银溶液对真丝织物的较优整理工艺为：浓度为0.01 mol/L的银氨溶液2 mL，浸渍温度60 ℃，浸渍时间60 min。这样既可以使织物保持较好的抗菌性能，又可以避免其强度下降过大。

3 结 论

1)利用仙人掌汁液与银氨溶液可生物合成纳米银，且纳米银颗粒粒径较小，分散均匀。

2)用仙人掌纳米银整理后的桑蚕丝织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有较好的抑菌作用。

3)仙人掌纳米银溶液对真丝织物的较优整理工艺为：浓度为0.01 mol/L的银氨溶液2 mL，浸渍温度60 ℃，浸渍时间60 min。

参考文献：

[1]HUANG Jiale, LI Qingbiao, SUN Daohua. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried cinnamomum camphora leaf[J]. Nanotechnology, 2007, 18(10): 105104.1-105104.11.

[2]SHANKAR S Shiv, AHMAD Absar, SASTRY Murali. Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles [J]. Biotechnology Progress, 2003, 19(6): 1627-1631.

[3]SONG Jaeyong, KIM Beomsoo. Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts[J]. Bioprocess Biosyst Eng, 2009, 32(1): 79-84.

[4]RAVEENDRAN P, FU J, WALLEN S L. Completely "Green"synthe-sis and stabilization of metal nanoparticles [J]. Journal of American Society, 2003, 125(46):13940–13941.

[5]HE Junhui, TOYOKI Kunitake, AIKO Nakao. Facile in situ synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibers[J]. Chem Mater, 2003, 15 (23): 4401-4406.

[6]SHIM I W, NOH W T, KWON J, et al. Preparation of copper nanoparticles in cellulose acetate polymer and the reaction chemistry of copper complexes in the polymer[J]. Korean Chem Soc, 2002 (23):563-566.

[7]KUNITAKE He J, NAKAO T. Facile in situ synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibers[J]. A Chem Mater, 2003,15(23): 4401-4406.

[8]李成琴，黄晓东.纺织有机化学[M].上海：东华大学出版社，2008：269.

[9]李栋高.纤维材料学[M].北京：中国纺织出版社，2006：133.

[10]张幼珠，卢神州，田保中.纺织化学[M].苏州：苏州大学出版社，2005：110-112.

上接第11页

参考文献：

[1]刘国良.染整助剂应用测试[M].北京：中国纺织出版社，2005：44-50.

[2]顾中言，许小龙，韩丽娟.杀虫剂药液中表面活性剂的临界胶束浓度及表面张力[J].江苏农业学报，2002，18(2)：89-93.

[3]吴洪特，于兵川.表面活性剂复配及其对百草枯增效试验[J].湖北农业科学，2003 (4)：54-56.

[4]王仪，张定塔，郑斐能，等. 助剂对高效氯氰菊酯在甘蓝叶片表面渗透性的影响[J]. 中国农业科学，2002，35(1)：33-37.

[5]范雪荣，王强. 针织物染整技术[M].北京：中国纺织出版社，2004：231-236.

[6]董振礼，郑保海，钎桂芬.测色及电子计算机配色[M].北京：纺织工业出版社，1996.

[7]纪晋敏，张子涛，宋心远.助剂对微细涤纶低温染色的影响[J].染整工业，2001 (7)：7-8.

[8]蔡翔.羊毛/涤纶混纺织物分散染料助剂增溶染色理论和工艺研究[D].上海：东华大学化学与化工学院，2002：4-7.