

载金黏胶纤维的制备及其应用性能

卢琳娜¹, 王成¹, 张峰^{2,3}, 陈宇岳^{*1}

(1. 苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215000; 2. 沙洲职业工学院 纺织工程系, 江苏 张家港 215600; 3. 张家港耐尔纳米科技有限公司, 江苏 张家港 215600)

摘要:以黏胶纤维和自制纳米金溶液为原料,采用浸渍吸附法制备不同载金量的载金黏胶纤维;采用扫描电镜、X-射线衍射等手段对载金黏胶纤维的表面结构进行表征和分析,研究了载金黏胶纤维的吸湿性能、力学性能及抗菌性能。结果表明,纳米金以单质金的形式均匀负载在黏胶纤维上,最高负载质量分数可达 2 785 mg/kg;载金前后黏胶纤维的吸湿性能和力学性能变化较小;载金黏胶纤维具有良好的抗菌性能,当载金质量分数达到 1 500 mg/kg 时,载金黏胶纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率均可达 90% 以上。

关键词:黏胶纤维;纳米金;吸湿性能;力学性能;抗菌性能

中图分类号:TS 102.511.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-1928(2016)04-0358-05

Preparation of Gold-Loaded Viscose Fibers for Application as Antibacterial Materials

LU Linna¹, WANG Cheng¹, ZHANG Feng^{2,3}, CHEN Yuyue^{*1}

(1. College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou 215000, China; 2. Department of Textile Engineering, Shazhou Professional Institute of Technology, Zhangjiagang 215600, China; 3. Zhangjiagang Nellnano Technology Company Limited, Zhangjiagang 215600, China)

Abstract:In this paper, gold-loaded viscose fibers were prepared via impregnation adsorption method by immersing viscose fibers into lab made nanogold solution. Structure of the gold-loaded viscose fiber was characterized by SEM and XRD. Moisture absorption, mechanical and antibacterial properties were investigated. The results showed that nano-gold evenly distributed on the surface of viscose fibers as metallic gold and the maximum load capacity was up to 2 785 mg/kg. The moisture absorption and mechanical properties of viscose fibers after gold-loading has almost no change. The gold-loaded viscose fibers showed excellent antibacterial property. When nano-gold content reached to 1 500 mg/kg, the antibacterial rates against both *E. coli* and *S. aureus* were over 90%.

Key words:viscose fiber, nano-gold, moisture adsorption, mechanical property, antibacterial property

黄金,作为一种贵金属广受喜爱,但其作为一种功能材料的应用和研究却是近年来才开展的工作。研究表明,纳米金具有优异的光催化活性,对臭氧、有机染料等具有良好的催化降解作用^[1-2]。同时纳米金因良好的抗菌性能^[3]、体系稳定性^[4]和生物相容性^[5]等特点在生物医学、物理、化学、材料

科学等领域表现出广阔的应用前景^[6-7],引发了研究热点^[8-9],怎样合理利用纳米金的功能已成为新课题。

文中以黏胶纤维为纳米金载体基材料制备载金黏胶纤维,以自制的纳米金溶液为原料,采用浸渍吸附法制备载金黏胶纤维,探讨了加工工艺参数

收稿日期:2016-07-02; 修订日期:2016-08-17。

基金项目:江苏省科技支撑计划项目(BE2013649);江苏省青蓝工程项目(BE2013649)。

作者简介:卢琳娜(1993—),女,硕士研究生。

*通信作者:陈宇岳(1962—),男,教授,博士生导师。主要研究方向为纤维材料的功能化改性、纤维资源研发等。

Email:chenyy@suda.edu.cn

和纳米金在纤维中的沉积形式,对载金黏胶纤维的性能进行研究和表征,为进一步开发纳米金功能材料提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验材料:烷基化环糊精,高碘酸钠,氯金酸,磷酸二氢钾,磷酸氢二钠,均为分析纯(AR级以上);黏胶纤维,浙江富丽达股份有限公司产品;营养琼脂,营养肉汤培养基,均为生化试剂,上海盛思生化科技有限公司产品;大肠杆菌(*E. coli*),金黄色葡萄球菌(*S. aureus*),张家港市疾病预防控制中心提供。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米金溶液的制备 以高碘酸钠为氧化剂,一定条件下与烷基化环糊精反应得到部分醛基化环糊精溶液,将该溶液作为还原剂和保护剂稀释至质量浓度为 3.0 g/L,与质量浓度为 2.0 g/L 的氯金酸溶液等体积均匀混合,100 ℃ 下充分反应 10 min,即可制备得到质量浓度为 1.0 g/L 的纳米金溶液。

1.2.2 不同载金量载金黏胶纤维的制备 采用浸渍吸附法将 2 g 黏胶纤维浸渍于 100 mL 质量浓度为 20~100 mg/L 的纳米金溶液中,90 ℃ 高温水浴处理 180 min,后经反复水洗并烘干即可得到不同载金量的黏胶纤维。

2 结果与讨论

2.1 纳米金溶液的制备

图 1(a)显示质量浓度分别为 1 000,100,10

mg/L 的纳米金溶液,依次呈现出深酒红色、酒红色和粉红色。该方法制得的纳米金溶液颜色鲜艳,颗粒分布均匀,稳定性良好,粒径分布显示其颗粒大小在 10 nm 左右,如图 1(b)所示。

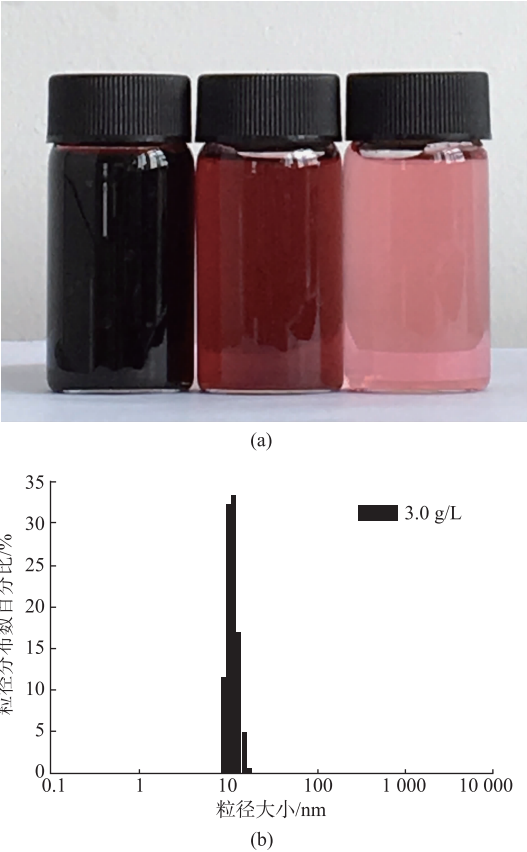


图 1 纳米金溶液及其粒径分布

Fig. 1 Nano-gold solution and it's particle size distribution

图 2 的 TEM 图像反映了该纳米金溶液具有良好的分布状态,颗粒均匀一致,分散性较好。

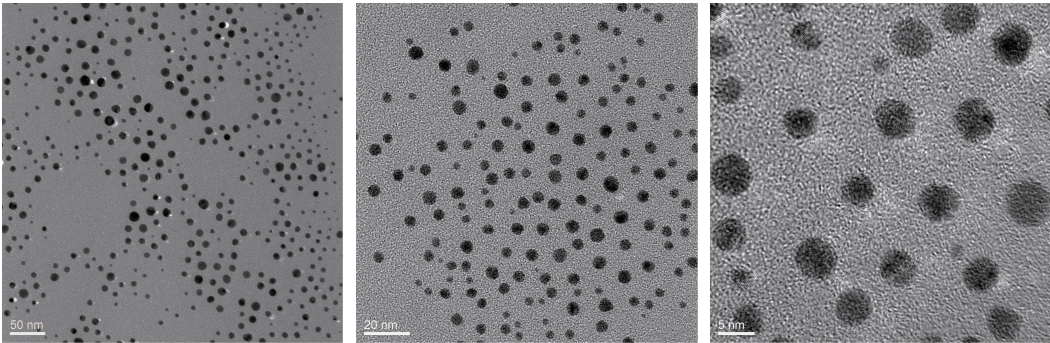


图 2 纳米金溶液的 TEM 图像

Fig. 2 TEM images of nano-gold particles

2.2 载金黏胶纤维的制备

2.2.1 浸渍吸附法制备载金黏胶纤维 将 2 g 黏胶纤维加入到不同质量浓度的纳米金溶液,90℃ 高温处理过程中可以清晰地观察到,纳米金溶液中的

金颗粒已基本完全负载到黏胶纤维上,纳米金溶液由酒红色变成无色透明,黏胶纤维由白色变成紫色(见图 3),说明采用浸渍吸附法可实现载金黏胶纤维的制备。

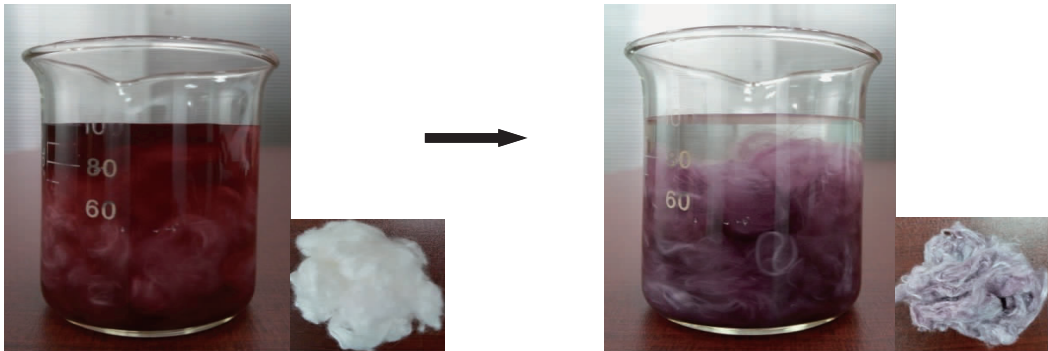


图 3 黏胶纤维吸附纳米金溶液前后对比

Fig.3 Comparison of viscose fibers before and after gold-loading

2.2.2 纳米金溶液的质量浓度对浸渍效果的影响

为了研究纳米金溶液的质量浓度对浸渍效果的影响,将 2 g 黏胶纤维浸渍于 100 mL 质量浓度为 20 ~100 mg/L 的纳米金溶液中,90℃ 水浴高温处理 180 min,利用 722N 型可见光分光光度计测量浸渍前后纳米金溶液的吸光度,计算黏胶纤维的载金量,结果如图 4 所示。

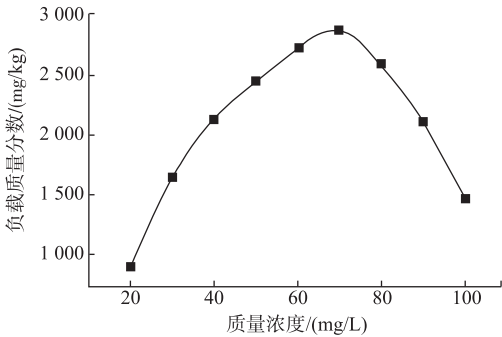


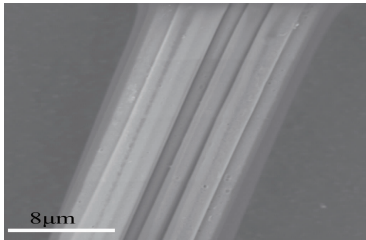
图 4 纳米金溶液浓度对载金量的影响

Fig. 4 Influence of the concentration of nano-gold solution on the gold content

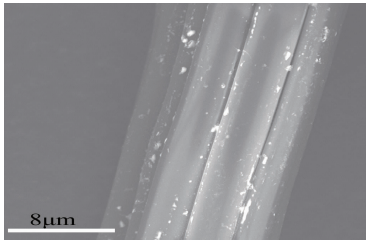
图 4 表明,在质量浓度为 70 mg/L 时,黏胶纤维对纳米金负载质量分数可达 2 785 mg/kg。在纳米金质量浓度小于 70 mg/L 时,随着质量浓度的增加负载质量分数几乎呈线性增长;质量浓度大于 70 mg/L 时,负载质量分数随质量浓度的增加反而下降。这是因为纳米金粒径小,具有小尺寸效应和高表面能,在低质量浓度下能较好地负载在黏胶纤维上;溶液质量浓度较大时,纳米金颗粒间的静电斥力增加,竞争吸附作用增强,影响负载效果。

2.3 载金黏胶纤维的 SEM 分析

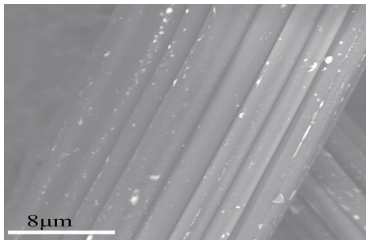
为了了解不同载金量载金黏胶纤维表面的微观形貌特征,制备了载金质量分数分别为 500, 1 000, 1 500, 2 000, 2 500 mg/kg 的载金黏胶纤维,利用扫描电镜分别观察其表面形态,并与普通未载金黏胶纤维进行对比,结果如图 5 所示。



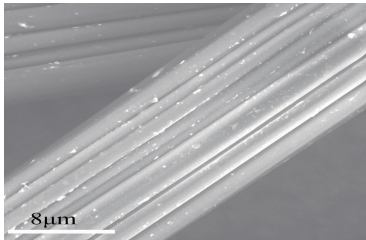
(a) 未载金黏胶纤维



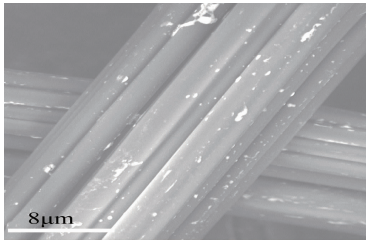
(b) 500 mg/kg



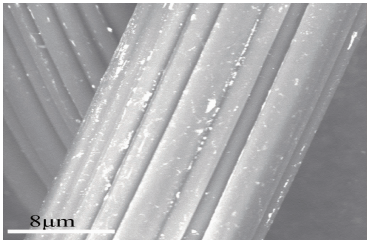
(c) 1 000 mg/kg



(d) 1 500 mg/kg



(e) 2 000 mg/kg



(f) 2 500 mg/kg

图 5 不同载金量载金黏胶纤维的 SEM 图像

Fig.5 SEM images of viscose fibers with different gold content

从图 5 可以看出,载金黏胶纤维比普通未载金黏胶纤维的纵向形貌粗糙,表面有明显的金颗粒附着,颗粒分布较为均匀。

2.4 载金黏胶纤维的 XRD 分析

为了判断载金黏胶纤维表面的金颗粒属性,分别将未载金黏胶纤维与载金质量分数为 1 500 mg/kg 的载金黏胶纤维剪成粉末,利用 D8 Advance X-射线衍射仪进行测试,结果如图 6 所示。

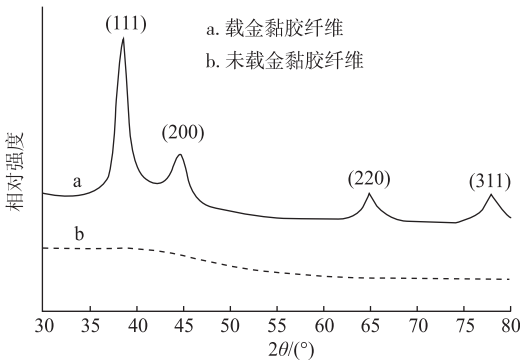


图 6 黏胶纤维的 XRD 图谱

Fig.6 XRD of viscose fibers

对比图 6b 未载金黏胶纤维,图 6a 载金黏胶纤

维在 2θ 为 38.2°,44.4°,64.6°,77.5°附近时出现了 4 个明显的衍射峰,对照 XRD 标准 JCPDS 卡片表明,这些峰的位置分别对应立方晶系金的(111)、(200)、(220)和(311)晶面。由此可以判断,载金黏胶纤维表面金颗粒为单质金。

2.5 载金黏胶纤维的吸湿性能和力学性能分析

为了了解浸渍吸附法对黏胶纤维吸湿性能和力学性能的影响,依据 GB/T 14337—2008 和 GB/T 650—2008 分别测试载金质量分数为 1 500 mg/kg 的载金黏胶纤维与未载金黏胶纤维的吸湿性能和力学性能,结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,黏胶纤维载金后的回潮率略有下降,断裂强力、断裂伸长、断裂强度和断裂伸长率等力学指标也略有降低,但总体变化不大;表明负载纳米金对黏胶纤维自身的吸湿性能以及力学性能影响较小,保留了普通黏胶纤维的优良性能。由此说明,浸渍吸附法制备载金黏胶纤维具有一定的可行性。

2.6 载金黏胶纤维的抗菌性能分析

为了探究不同载金量载金黏胶纤维的抗菌性能,以未载金黏胶纤维为对照样,参照 GB 15979—2002《一次性使用卫生用品卫生标准》附录 C5 非溶出性抗(抑)菌产品抑菌性能试验方法,分别检测载金质量分数为 500,1 000,1 500,2 000,2 500 mg/kg 的载金黏胶纤维对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌率,结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,随着载金质量分数逐渐增加,载金黏胶纤维的抑菌率逐渐提高。当载金质量分数为 1 500 mg/kg 时,载金黏胶纤维对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌率达到 90% 以上,表现出较好的抗菌效果。

表 1 未载金黏胶纤维与载金黏胶纤维的吸湿性能与力学性能测试结果
Tab.1 Moisture absorption and mechanical properties of original and gold-loaded viscose fibers

样 品	物理性能				
	回潮率/%	断裂强力/cN	断裂伸长/mm	断裂强度/(cN/dtex)	断裂伸长率/%
未载金黏胶纤维	12.83	5.22	1.89	3.13	20.87
载金黏胶纤维	11.76	4.99	1.32	2.98	18.77

表 2 不同载金量的载金黏胶纤维抑菌率
Tab.2 Antibacterial rates of viscose fibers with different gold content

样 品	载金质量分数/ (mg/kg)	<i>E. coli</i>		<i>S. aureus</i>	
		菌落数/(个/mL)	抑菌率/%	菌落数/(个/mL)	抑菌率/%
未载金黏胶纤维	0	3.24×10^5	—	3.61×10^5	—
载金黏胶纤维	500	9.30×10^4	71.30	8.20×10^4	77.29
	1 000	4.20×10^4	87.04	4.70×10^4	86.98
	1 500	3.10×10^4	90.43	3.50×10^4	90.30
	2 000	2.60×10^4	91.98	2.80×10^4	92.24
	2 500	1.50×10^4	95.37	1.60×10^4	95.57

3 结 语

1) 纳米金以单质金的形式均匀负载在黏胶纤维上,且随着载金质量分数的增加,黏胶纤维表面金颗粒的密度显著增加,最高载金质量分数可达 2 785 mg/kg。

2) 浸渍吸附法制备得到载金黏胶纤维的吸湿性能和力学性能,对其本身的吸湿性能和力学性能影响较小。

3) 载金黏胶纤维具有较好的抗菌性能,当载金质量分数达到 1 500 mg/kg 时,载金黏胶纤维对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌率均可达 90% 以上。

参考文献:

- [1] 贺攀科,杨建军,杨冬梅,等. Au/TiO₂ 光催化分解臭氧[J]. 催化学报, 2006, 27(1):71-74.
HE Panke, YANG Jianjun, YANG Dongmei, et al. Photocatalytic decomposition of gaseous ozong on Au/TiO₂[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(1):71-74. (in Chinese)
- [2] XIONG Z, ZHANG L L, MA J, et al. Photocatalytic degradation of dyes over graphene-gold nanocomposites under visible light irradiation. [J]. Chemical Communications, 2010, 46(33):6099-6101.
- [3] 赵玉云,田月,龙菲,等. 纳米金抗菌性能及其生物安全性[C]//中国生物医学工程学会成立 30 周年纪念大会暨 2010 中国生物医学工程学会学术大会报告论

文. 北京:中国生物医学工程学会,2010.

- [4] 闫晓庆,李仁宏,范杰. 基于分子筛限域效应的纳米金颗粒热稳定性研究及其催化应用[C]//第 17 届全国分子筛学术大会. 银川:中国化学会分子所专委会,2013.
- [5] 芦玲慧. 生物相容性金纳米探针的制备与表征[D]. 长沙:湖南大学,2011.
- [6] Rad A G, Abbasi H, Afzali M H. Gold nanoparticles: synthesising, characterizing and reviewing novel application in recent years [J]. Physics Procedia, 2011, 22: 203-208.
- [7] 初凤红,蔡海文,瞿荣辉,等. 纳米金在光学和电化学传感器中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2009, 46(11):58-64.
CHU Fenghong, CAI Haiwen, QU Ronghui, et al. Applications of gold nanocomposite in optical and electronic sensor[J]. Laser and Optoelectronics Progress, 2009, 46(11):58-64. (in Chinese)
- [8] 王楠,徐淑坤,王文星. 纳米金生物探针及其应用[J]. 化学进展, 2007, 19(z1):408-413.
WANG Nan, XU Shukun, WANG Wenxing. Nano-gold bio-probe and its applications [J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(z1):408-413. (in Chinese)
- [9] 肖浪. 金纳米粒子的特性及其在纤维材料上的应用[J]. 纺织科技进展, 2014(4):1-4.
XIAO Lang. The characteristics of gold nanoparticles and its application in fiber materials[J]. Progress in Textile Science and Technology, 2014(4):1-4. (in Chinese)

(责任编辑:杨 勇)