

绿色法制备纳米银/聚丙烯腈纳米纤维及其抗菌性能

汪林飞^a, 邹美玲^a, 朱 罕^b, 徐从升^b, 杜明亮^b

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院材料科学与工程专业;

b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要:以水为溶剂, 茶多酚(TP)还原 AgNO_3 制备了银纳米颗粒。利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、紫外可见光谱(UV-Vis)、透射电镜(TEM)研究了 TP 的还原性以及纳米 Ag 颗粒的形貌。为了制备粒径更小、分散性更好的银纳米颗粒, 采用静电纺丝技术制备 PAN 纳米纤维负载的银纳米颗粒, 并通过琼脂平皿扩散法研究了银纳米颗粒/PAN 纳米纤维的抗菌性能。研究表明, 与水相合成的银纳米颗粒相比, 负载于 PAN 纳米纤维上的银纳米颗粒粒径更小、分散性更好, 且表现出良好的抗菌效果。

关键词:银纳米颗粒; 茶多酚(TP); 静电纺丝; PAN 纳米纤维; 抗菌性

中图分类号:TQ171.7764 **文献标志码:**A **文章编号:**1009-265X(2013)01-0001-04

Preparation of Ag Nanoparticles/Polyacrylonitrile Nanofiber and Their Antibacterial Properties with Green Method

WANG Linfei^a, ZOU Meiling^a, ZHU Han^b, XU Congsheng^b, DU Mingliang^b

(Zhejiang Sci-Tech University, a. College of Materials and Textiles; b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper prepares Ag nanoparticles with water as the solvent and reduction of AgNO_3 by tea polyphenols (TP) and uses Fourier transformation infrared spectrum (FTIR), UV-Vis spectroscopy (UV-Vis), transmission electron microscope (TEM) to study the reducibility of TP and feature of Ag nanoparticles. In order to prepare Ag nanoparticles with a smaller grain size and better dispersity, this paper uses electrospinning to prepare Ag nanoparticles in PAN nanofibers and study antibacterial properties of Ag nanoparticles/PAN nanofibers with agar plate diffusion method. The research result shows that Ag nanoparticles in PAN nanofibers have a better grain size and better dispersity and present a better antibacterial effect compared to Ag nanoparticles with water-phase synthesis.

Key words: Ag nanoparticles; tea polyphenols (TP); electrospinning; PAN nanofibers; antibacterial properties

金属纳米颗粒因其小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应, 在光、电、磁和热等方面表现出特殊优异性质, 得到人们的广泛关注, 在化工、光学、生物等诸多科技领域得到广泛运用^[1-3]。其中银纳米颗粒具有高的比表面积和表面活性, 可以作为化学反应的催化剂, 例如 Haruta 等^[4]发现银纳米在 CH_4 选择还原 NO 反应中有较高的催化活性。在纤维中加入少量的银纳米颗粒, 可以改善纤维的导电性、抗静电

性, 并赋予其抗菌性能。纳米银由于小尺寸效应和具有极大的比表面积, 其抗菌效果好, 且安全性高、效力持久, 是一种具有长效性和耐候性的抗菌剂^[5]。

迄今为止有多种银纳米颗粒的合成方法, 如水热合成法、微乳法、辐射还原法、化学还原法等。化学还原法制备银纳米时常采用水合肼、甲醛、多元醇、有机胺等做还原剂, 虽然这些还原剂具有高活性, 但存在环境污染危害, 并且制得的纳米银易发生团聚现象。本研究提出采用天然植物茶多酚还原制备分散性好、粒径小的银纳米颗粒的绿色方案。茶多酚是一类植物体内的天然多酚类活性物质, 广泛存在于茶叶中, 由于其绿色环保无毒副作用, 得到人们的广泛关注。

茶多酚是以儿茶素类化合物为主的多酚类化合

收稿日期: 2012-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(50903072); 浙江省自然科学基金(Y4100197)

作者简介: 汪林飞(1989-), 女, 江西乐平人, 本科生, 材料科学与工程专业。

通讯作者: 杜明亮, E-mail: du@zstu.edu.cn

物。儿茶素主要包括表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)、表儿茶素没食子酸酯(ECG)、表没食子儿茶素(EGC)、儿茶素(EC)。抗氧化性是茶多酚一个重要性质,由于茶多酚酚羟基中邻位酚羟基极易被氧化,且对活性氧等自由基有较强捕捉能力,赋予茶多酚具有很强抗氧化性和清除自由基能力^[5-6]。

静电纺丝是制备纳米纤维的一种简单而有效的方法^[7-9]。纳米纤维比表面积大、吸附性好,可以作为Ag纳米颗粒的优良载体。为了制备粒径更小、分散性更好的银纳米颗粒,本文结合静电纺丝技术和茶多酚还原性制备Ag纳米颗粒/PAN纳米纤维。首先,在聚丙烯腈溶液中以茶多酚为还原剂原位还原制备银纳米颗粒前驱体溶液。然后,通过静电纺丝技术制备Ag纳米颗粒/PAN纳米纤维。最后采用不同的测试方法对制备的Ag纳米颗粒及纳米纤维进行表征。

1 实验

1.1 实验材料和仪器

实验材料:硝酸银(AgNO_3 ,常州市国宇环保科技有限公司),聚丙烯腈(PAN, $M_w \approx 1.4 \times 10^5$,中国石化上海石化股份有限公司),茶多酚(TP,购于安徽宣城百草植物工贸有限公司),N,N-二甲基甲酰胺(DMF,购于杭州高精精细化工有限公司),去离子水,金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus* (ATCC 6538),浙江理工大学生命科学院),大肠杆菌(*Escherichia coli* (ATCC 25922),浙江理工大学生命科学院)。

实验仪器:85-1型磁力搅拌器(上海志威电器有限公司),HH-4数显恒温油浴锅(国华电器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 茶多酚水相合成银纳米

0.025g AgNO_3 溶于25mL去离子水中,将均匀溶液倾入圆底烧瓶中,磁力搅拌并加热升温至65℃。0.005g TP溶于15mL去离子水中,并将TP溶液逐滴加入至圆底烧瓶中。在不同反应阶段取样检测,反应时间分别为1、15、30、60、90min。

1.2.2 制备静电纺丝Ag纳米颗粒/PAN纳米纤维前驱体溶液

6.371g PAN溶于40mL DMF中,0.480g AgNO_3 溶于5mL DMF中,将溶液依次加入圆底烧瓶中,磁力搅拌下升温至65℃。0.03g TP溶于5mL DMF中,逐滴加入至圆底烧瓶。在不同反应阶段取

样检测,反应时间分别为1、15、30、60、90min。

1.2.3 静电纺丝Ag纳米颗粒/PAN纳米纤维

将制备的Ag纳米颗粒/PAN溶液装入到纺丝管中,调节电压为12kV,纺丝距离为12cm,管内溶液稳定喷出,纺丝速率为0.01mL/min。

1.3 Ag纳米颗粒/PAN纳米纤维的抗菌性能测试

采用琼脂平皿扩散法(GB/T 20944.1—2007)评价Ag纳米颗粒/PAN纳米纤维的抗菌性能。将Ag纳米颗粒/PAN纳米纤维膜裁剪成直径为25mm大小的圆片,并紫外光照射30min。分别取100 μL 金黄色葡萄球菌 *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538)和大肠杆菌 *Escherichia coli* (ATCC 25922)接种于琼脂培养基平板并均匀涂布在培养基上,用无菌镊子将试样分别平铺在培养基中央,使试样与琼脂培养基之间很好地接触,并在37℃培养箱中培养18h。参照样品采用12% PAN电纺纤维膜,其他步骤不改变,最后观察细菌繁殖情况,评价对Ag纳米颗粒/PAN纳米纤维的抗菌性能。

1.4 表征

NICOLET 5700傅立叶红外变换光谱仪(美国热电尼高力公司)用于测试茶多酚的还原性及揭示去化学结构的变化。采用溴化钾压片法进行。

Lambda 900紫外可见分光光度计(Perkin Elmer, USA)用于检测纳米银颗粒的存在。水相中紫外的参比溶液为去离子水。

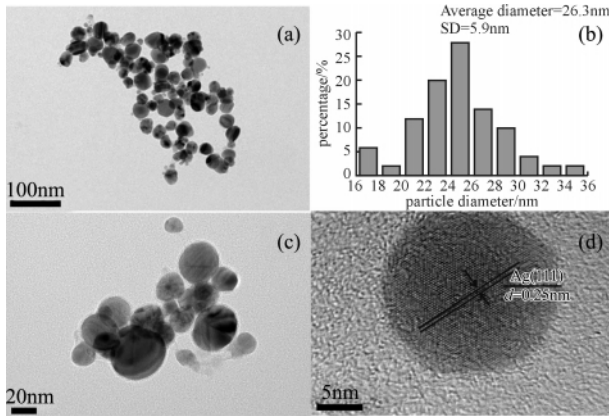
JSM-2100透射电子显微镜(TEM, JEOL, Japan),加速电压为200kV,用于观察Ag纳米颗粒及Ag/PAN纳米纤维的形貌和尺寸。高分辨图像采用超薄碳膜。

JSM-6700F场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JEOL, Japan),用于观察Ag纳米颗粒/PAN纳米纤维的形貌。

2 结果与讨论

2.1 水相TP还原制备银纳米颗粒

图1(a)和(c)为水相合成银纳米颗粒的TEM形貌图。从图1看到,银纳米颗粒呈球形,分散较均匀。如图1(b)所示,Ag纳米颗粒的平均粒径为 $26.3 \pm 5.9\text{nm}$ 。由于茶多酚是由多种多酚类及其衍生物化合物组成的,不同的多酚会有不同的还原性,因此合成的Ag纳米颗粒粒径呈现出较宽的分布。图1(d)为银纳米颗粒的高分辨透射电镜图,经测定其晶格条纹间距为 $d = 0.25\text{nm}$,与银的(111)晶面的晶格间距一致。



(a)、(c) Ag 纳米颗粒的透射电镜图, (b) 银纳米颗粒的粒径分布图,

(d) Ag 纳米颗粒的高分辨图

图 1 水相中纳米 Ag 颗粒的透射电镜图

TP 加入至 AgNO_3 溶液后,在不同的时间段取样进行紫外可见光谱检测(图 2),结果表明,在 420nm 附近有明显的紫外吸收峰,其为典型的球形 Ag 纳米颗粒的吸收峰,这是由于 Ag 纳米颗粒的表面等离子体共振效应造成的^[10]。

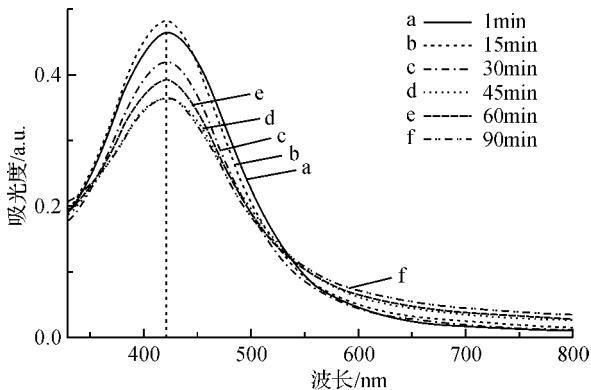


图 2 不同反应时间段的 Ag 纳米溶液的紫外可见吸收光谱图

为了验证茶多酚在合成 Ag 纳米颗粒过程中的还原性,本文通过 FTIR 对反应前后茶多酚结构变化进行检测,结果如图 3 所示。基于对茶多酚反应前后的 FTIR 图谱比较,发现在 2417cm^{-1} 出现 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,这表明 TP 中有邻醌结构形成。谱图中可以看到 1037cm^{-1} $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰减弱, 3366cm^{-1} 处的吸收带向 3455cm^{-1} 移动且峰型变窄,说明了酚羟基发生了氧化还原反应,从而导致 TP 中酚羟基的部分破坏,吸收峰减弱。此外,还可以观察到 1147cm^{-1} 处的酚羟基的吸收峰变弱,进一步说明了 TP 的还原性,在还原银离子同时伴随着酚羟基向邻醌的转变^[11-13]。傅里叶变换红外光谱很好地说明了反应前后多酚基团的变化,从而证明了茶多酚的还原性。

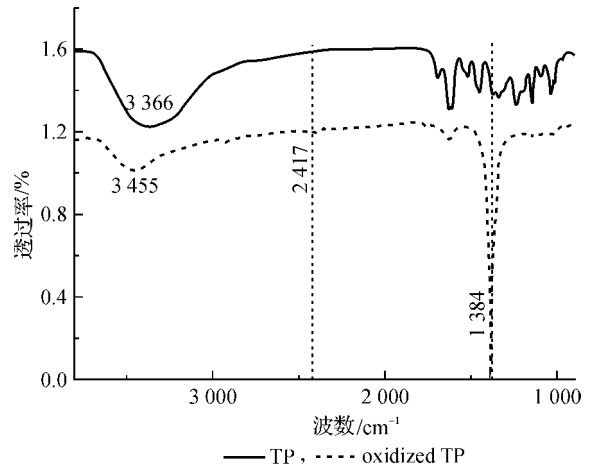
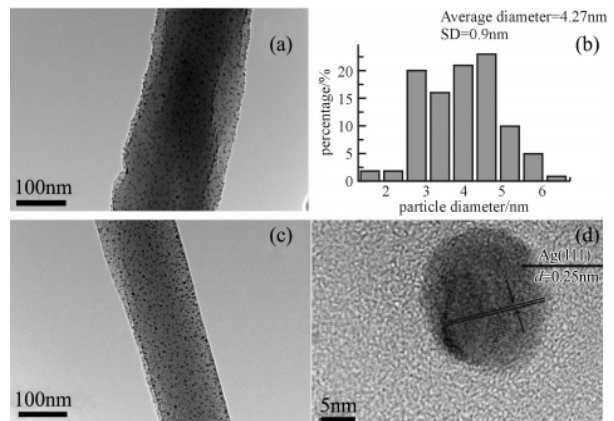


图 3 茶多酚和反应后溶液的傅里叶转换红外光谱图

2.2 静电纺丝制备 Ag 纳米颗粒/PAN 纳米纤维

如上所述,用茶多酚作为还原剂成功制备了粒径约为 26.3nm 的银纳米颗粒。在此基础上利用静电纺丝法制备了 PAN 纳米纤维负载的 Ag 纳米颗粒。在图 4(a)和(c)中,可以观察到负载于 PAN 纳米纤维上的 Ag 纳米颗粒为球形且分散性好。如图 4(b)所示, Ag 纳米颗粒的平均粒径为 $4.27 \pm 0.9\text{nm}$ 。与水相合成的 Ag 纳米颗粒相比较,负载于 PAN 纳米纤维上的 Ag 纳米颗粒的粒径小得多并且粒径分布较窄。

在 PAN 纤维中合成小粒径且分散性较好的 Ag 纳米颗粒过程中,聚丙烯腈起稳定剂的作用,茶多酚既是还原剂也是稳定剂。通过场发射扫描电镜(FE-SEM),对制得的 Ag 纳米颗粒/PAN 纳米纤维形貌进行了观察。在图 5(a)中,大量纳米纤维随机分布形成三维网状结构。从图 5(b)可以看出纤维的粗细比较均匀。



(a)(c) Ag 纳米颗粒/PAN 纳米纤维的透射电镜图,

(b) Ag 纳米颗粒的粒度分布图,

(d) PAN 纳米纤维上的 Ag 纳米颗粒的高分辨图

图 4 纳米银/聚丙烯腈纳米纤维透射电镜图

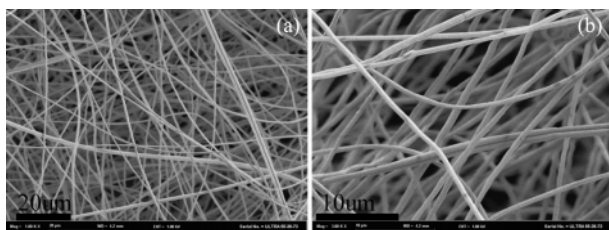
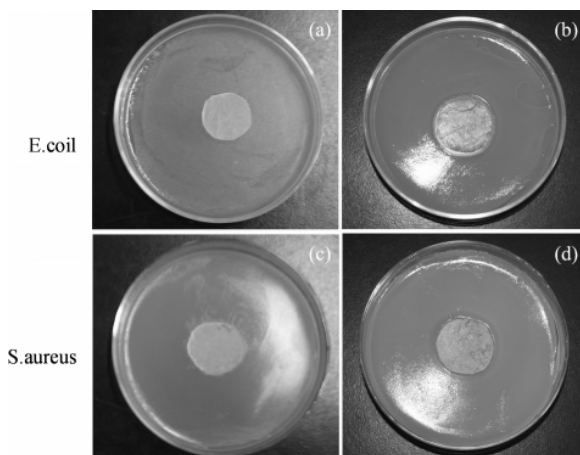


图 5 Ag 纳米颗粒/PAN 纳米纤维非织造场发射扫描电镜图

2.3 Ag 纳米颗粒/PAN 纳米纤维的抗菌性测试

通过对试样和对照样的抑菌宽度和膜下的细菌繁殖情况的观察,判断 Ag 纳米颗粒/PAN 纳米纤维的抗菌性能。如图 6(a)、(c)所示,皮氏培养皿中的菌落分布较密。然而从图 6(b)和(d),可以清晰地看到试样附近有明显的抑菌带。经过测定, *E. coli* 抑菌带外径的平均值为 30.6mm,所以抑菌带宽度 H 为 2.8mm, *S. aureus* 抑菌带外径的值为 31.2mm,所以抑菌带宽度 H 为 3.1mm。抑菌带测试结束后,将试样从琼脂培养基上移除,用显微镜观察到试样下无细菌繁殖。根据抗菌效果评价标准,可以判定 Ag 纳米颗粒/PAN 纳米纤维抗菌效果好。



(a)、(c)PAN 纳米纤维膜抑菌带测试,(b)、(d)Ag 纳米颗粒/PAN 纳米纤维膜抑菌带测试(培养时间为 18h)

图 6 纯聚丙烯腈纤维膜与纳米银/聚丙烯腈纤维膜的抑菌带测试

4 结 论

a)以茶多酚为还原剂,成功制备了分散好粒径小的 Ag 纳米颗粒。b)紫外可见光谱证明了 Ag 纳米颗粒的形成,傅里叶转换红外光谱验证了茶多酚的还原性。c)由 TEM 表征结果可知,在水相中合成的银纳米颗粒平均粒径为 26.3nm,在聚丙烯腈溶液中制得的银纳米颗粒平均粒径为 4.27nm。

d)通过琼脂平皿扩撒法,对银纳米颗粒/PAN 纳米纤维抗菌性能进行检测表明,具有良好的抗菌效果。

参考文献:

- [1] Migowski P, Dupont J. Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids[J]. Chem Eur J, 2007, 13: 33-39.
- [2] Tsunoyama H, Sakurai H, Ichikuni N, et al. Colloidal gold nanoparticles as catalyst for carbon-carbon bond formation: application to aerobic homocoupling of phenylboronic acid in water[J]. Langmuir, 2004, 20: 11293-11296.
- [3] Fang X, Ma H, Xiao S L, et al. Facile immobilization of gold nanoparticles into electrospun polyethyleneimine/polyvinyl alcohol nanofibers for catalytic applications[J]. J Mater Chem, 2011, 21: 4493-4501.
- [4] Haruta M, Yamata M, Kobayashi T, et al. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide[J]. J Catal, 1989, 115: 301-309.
- [5] 张文钰,王广文. 纳米银抗菌材料研发现状[J]. 化工新型材料, 2003, 31(2): 386.
- [6] 胡秀芳,沈生荣,朴宰日,等. 茶多酚抗氧化机理研究现状[J]. 茶叶科学, 1999, 19(2): 93-103.
- [7] 马瑞丽,赵亚梅. 静电纺 SF 纳米纤维膜的制备研究[J]. 现代纺织技术, 2012, 20(2): 1-5.
- [8] 黄建,刘琳,姚菊明. 静电纺再生丝素蛋白纳米纤维膜的工艺及性能[J]. 丝绸, 2011, 48(1): 20-23.
- [9] 万倩华,陶丽珍,潘志娟. PA6/Ag/TiO₂ 共混静电纺纳米纤维毡的结构与性能[J]. 丝绸, 2011, 48(1): 24-27.
- [10] Moulton M C, Braydich-Stolle L K, Nadagouda M N, et al. Green synthesis of metal nanoparticles: biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization[J]. Nanoscale, 2010, 43: 6.
- [11] Huang X, Wu H, Liao X P, et al. One-step, size-controlled synthesis of gold nanoparticles at room temperature using plant tannin[J]. Green Chem, 2010, 12: 395-399.
- [12] Park Y S, Lee M K, Heo B G, et al. Comparison of the nutrient and chemical contents of traditional Korean chungtaejeon and green teas[J]. Plant Foods Hum Nutr, 2010, 65: 186-191.
- [13] Liao R J, Tang Z H, Lei Y D, et al. Polyphenol-reduced graphene oxide: mechanism and derivatization[J]. J Phys Chem C, 2011, 115: 20740-20746.

(责任编辑:许惠儿)