

含银 PA6 纳米纤维的制备及抗菌性能研究

王曦 王鸿博 高卫东 薛健美

(江南大学生态纺织科学与技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 以次磷酸钠还原硝酸银制得银溶胶,按不同比例加入到质量分数为12%的聚己内酰胺(PA6)/甲酸溶液中,通过静电纺丝制备含银PA6纳米纤维毡,分析了纤维的表面形貌和抗菌性能。结果表明:当纤维中银质量分数为0.1%时,PA6纳米纤维对大肠杆菌的抑菌率达95%以上。扫描电镜和原子力显微镜分析表明,含银PA6纳米纤维比PA6纳米纤维平均直径稍粗,直径分布更集中,纤维直径为80~100 nm,但其表面有明显的褶皱,粗细节较多,不如PA6纳米纤维光滑。

关键词: 静电纺丝 聚己内酰胺 银 纳米纤维 抗菌性能

中图分类号: TQ342.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0041(2008)01-0012-03

与有机抗菌剂相比,无机抗菌剂具有良好的持久性、抗菌广谱性等优点。无机抗菌剂中,银离子的抗菌效果尤为突出^[1]。银离子既可从抗菌材料表面溶出,和细胞接触,破坏细胞膜的功能,还能穿透细胞膜渗入细胞与胞体的内部组成部分发生反应,达到抗菌目的。而当菌体失去活性后,银离子又可从菌体中游离出来,进行重复杀菌^[2]。静电纺丝技术是目前制备纳米纤维最主要的方法^[3,4]。目前,已有报道^[5,6]在纺丝液中加入TiO₂,AgNO₃,ZnO,MgO等材料,采用静电纺丝制备纳米纤维,实现纤维的抗紫外、抗菌、抗静电等功能。作者以次磷酸钠还原硝酸银制得银胶,按不同比例加入纺丝液中,静电纺丝制备出不同银含量的聚己内酰胺(PA6)纳米纤维毡,并分析了含银PA6纳米纤维的抗菌性能。

1 实验

1.1 原料与设备

PA6:特性粘数为(2.80±0.02) dL/g,无锡明特化纤有限公司产;甲酸、硝酸银、六偏磷酸钠、聚乙烯吡咯烷酮(PVP):国药集团化学试剂有限公司产;次磷酸钠:广东汕头市西陇化工厂产;静电纺丝装置:自制。

1.2 含银 PA6 纳米纤维的制备

1.2.1 银胶的制备

称取0.34 g AgNO₃溶于2 mL水中,配成AgNO₃溶液,在50℃水浴中预热。再称取0.133 g次磷酸钠(还原剂),0.06 g六偏磷酸钠(分散剂),0.34 g PVP(高分子保护剂)混合后溶于11

mL水中,搅拌至完全溶解;然后加入2 mL质量分数为88%的甲酸(作为pH值调节剂),配成还原液;在50℃水浴下,高速搅拌还原液,然后将AgNO₃溶液缓慢滴加到还原液中,继续搅拌30 min,制备红棕色银胶^[7]。

1.2.2 含银 PA6 纺丝液的制备

称取1.8 g PA6溶解在9.8 mL甲酸溶液中,加入稀释8倍的银胶1 mL,搅拌3 h,得到PA6质量分数为12%,银(相对PA6)质量分数为0.1%的纺丝液。同样,将银胶稀释4倍、2.67倍、2倍,各取1 mL加入到同上浓度的PA6/甲酸溶液中,即得到PA6质量分数为12%,银质量分数(相对PA6)分别为0.2%、0.3%、0.4%的纺丝液。

1.2.3 含银 PA6 纳米级纤维毡的制备

将上述纺丝液倒入纺丝管中,调整纺丝管高度与接收屏的位置,使喷丝头与接收屏的中心基本位于同一水平线上,两者的距离12 cm;将阳极接在喷丝口的毛细管上(毛细管孔径0.7 mm),阴极粘在接收屏上,并在接收屏上粘一块大小合适的铝箔,缓慢调整电压升至15 kV,进行静电纺丝。不断调整纺丝液的推进速度,使纺丝液处于稳定的无液滴自然下垂状态,喷丝口形成稳定的Taylor锥。纺丝液喷射到铝箔上,得到非织造布状的含银PA6纳米纤维毡。将纤维毡在低温

收稿日期:2007-07-23;修改稿收到日期:2007-12-29。

作者简介:王曦(1983—),女,硕士研究生。主要从事功能纺织材料研究。

基金项目:高等学校博士点专项科研基金资助(20060295005)。

(60℃)下烘干 2 h,使残留的甲酸彻底挥发,则得含银 PA6 纳米纤维试样,其中试样 1#,2#,3#,4# 分别由银质量分数为 0.1%,0.2%,0.3%,0.4% 的纺丝液(PA6 质量分数为 12%)所制得。

另外,用以上方法制备普通的 PA6 纳米纤维试样,纺丝液 PA6 质量分数 12%,其他参数同上。

1.3 性能测试

银胶粒径:采用英国 Malvern 公司 Nano-ZS90 纳米粒度 Zeta 电位分析仪,对制备的银胶进行粒径分析。

抗菌性能:参照 GB15979—2002《一次性使用卫生用品卫生标准》^[8],采用振荡烧瓶法对试样进行抗菌性能测试,选择大肠杆菌为实验菌种。可按下列公式计算抑菌率(X_s):

$$X_s = (A - B) / A \times 100\% \quad (1)$$

式中:A——被测试样振荡前平均菌落数;

B——被测试样振荡后平均菌落数。

如果振荡后的平均菌落数大于振荡前的平均菌落数, X_s 测为 0。

表面形貌:采用广州本原科技有限公司制造的 CSPM4000 型原子力显微镜(AFM)和荷兰 FEI 公司制造的 Quanta-200 型扫描电子显微镜(SEM)进行观察照相。根据 AFM 和 SEM 图,分析静电纺 PA6 纳米纤维直径及表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 银溶胶粒径

由图 1 可知,银溶胶粒径分布的一个峰值在 15.66 nm 处,所占体积分数为 99.54%,表明银溶胶颗粒直径较小,平均粒径为 36.91 nm,分散均匀,银溶胶符合实验要求。

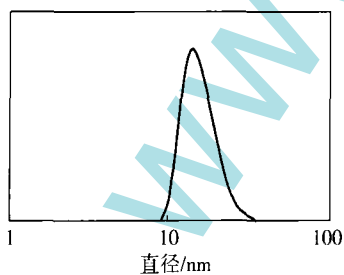


图 1 银溶胶粒径分析

Fig. 1 Analysis of silver sol particle size

2.2 银含量对纤维抗菌性能的影响

由表 1 可知,不含银的 PA6 纳米纤维不具备抗菌性能,而当 PA6 纳米纤维中银的质量分数达到 0.1% 时,试样对大肠杆菌表现出了极强的抗

菌性能,抑菌率高达 95.7%。随着银含量增加,抗菌效果呈逐渐增强的趋势。这是由于载银纳米纤维的抗菌性能主要是由银离子的活性和银离子溶出的总量决定^[9],随着银含量的增加,银离子溶出的总量随之增大,因此抗菌性能也随之提高。考虑抗菌效果兼顾制备成本,PA6 纳米纤维中银(相对 PA6)的质量分数为 0.1% 较适宜。

表 1 含银量不同的纳米纤维抗菌率

Tab. 1 Antibacterial rate of nanofibers with different silver content

| 试样 | X_s , % | 试样 | X_s , % |
|----------|-----------|----|-----------|
| PA6 纳米纤维 | 0 | 3# | 96.9 |
| 1# | 95.7 | 4# | 98.8 |
| 2# | 95.7 | | |

2.3 纳米纤维的 SEM 分析

由图 2 可看出,在设定的纺丝条件下,由静电纺丝所制得的纤维直径均达到纳米级,在纺丝液中添加银粒子后,仍然可以纺制出状态良好的纤维。用 Image-Pro Express 型通用图像分析系统测量纳米纤维的直径,每个试样测试 100 根,结果如表 2 所示。

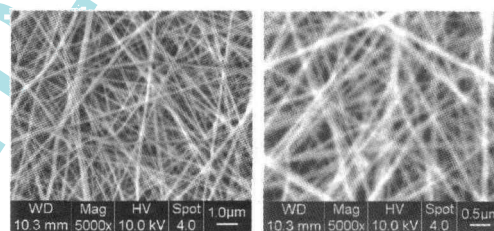


图 2 试样的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of samples

表 2 不同纤维试样的直径比较

Tab. 2 Diameter comparison between different fiber samples

| 试样 | 平均直径/nm | CV, % |
|----------|---------|-------|
| PA6 纳米纤维 | 93.61 | 31.57 |
| 1# | 90.04 | 19.35 |

由表 2 可以看出,含银 PA6 纳米纤维平均直径比 PA6 纳米纤维的平均直径略有减小,但直径分布更均匀。这是由于纺丝液中添加了银粒子,使其导电性能有所增强,纺丝液带电量增大,电场强度亦增大,容易克服纺丝液的表面张力将纺丝液拉伸形成纤维,而不需要形成更细的射流。此外,银粒子均匀分散在纺丝液中,从而使纺丝液中电荷分布更均匀,纺丝液与接收屏之间的静电引力稳定,形成的喷射流细度更加稳定。

2.4 纳米纤维的 AFM 分析

由图 3 可以看出,PA6 纳米纤维直径为 80 ~ 150 nm,纤维连续、光滑,边缘比较整齐,不存在明显的粗细节。纤维表面略有凹凸,可能是由于基底铝箔的厚度不匀造成的。

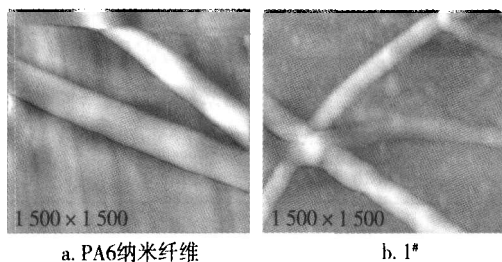


图 3 试样的 AFM 分析

Fig.3 AFM images of fiber samples

含银的 PA6 纳米纤维表面形貌不如 PA6 纳米纤维光滑,纤维表面比较粗糙,轴向有凹凸褶皱,纤维横向有环状摩擦痕迹,纤维轴向的细度不匀较严重,边缘不平滑,整根纤维上粗细节很多。从粒径分析的结果可知,银溶胶的粒径绝大部分分布在 15.66 nm 左右,总体的平均粒径为 36.91 nm,纺丝时,这些粒子均匀分布于纺丝液中。当纺丝液被喷出纺丝孔,落在接收屏上,直至甲酸溶液挥发形成纳米纤维,粒子在纤维中的分布有两种状态:一是包含在纳米纤维内部,二是镶嵌在纳米纤维表面。这些镶嵌在纤维表面的粒子由于镶嵌深度不同,导致纤维形成了表面凹凸不平的结构。从而含银 PA6 纳米纤维的条干和表面形貌不如 PA6 纳米纤维均匀和光滑。

3 结论

a. 静电纺丝含银 PA6 纳米纤维的抗菌性能随纤维中银含量增大而增强,当银粒子的质量分数达到 0.1% 时,抑菌率高达 95.7%。考虑抗菌效果兼顾成本,取银粒子质量分数 0.1% 为适宜。

b. 在合适的纺丝工艺条件下可以纺制出纤维直径在 80 ~ 150 nm 的含银 PA6 纳米纤维,含银 PA6 纳米纤维的平均直径比 PA6 纳米纤维稍小,且直径分布离散较小。

c. 含银纳米纤维表面有明显的褶皱痕迹,轴向细度不匀,粗细节较多。

参 考 文 献

- 1 赵为陶,林红,陈宇岳.金属离子在纺织领域的应用[J].苏州大学学报,2006,26(6):1~5
- 2 墙蕾,倪红卫,幸伟等.银的抗菌作用机理[J].武汉科技大学学报,2007,30(2):121~124
- 3 王新威,胡祖明,潘婉莲等.电纺丝形成纤维的过程分析[J].合成纤维工业,2004,27(2):1~3
- 4 刘娜,杨建忠.静电纺纳米纤维的研究及应用进展[J].合成纤维工业,2006,29(5):46~49
- 5 沈国良,宁桂玲.纳米二氧化钛在功能纤维中的应用[J].辽阳石油化工高等专科学校学报,2001,17(4):1~4
- 6 李从举,胥伟华,翟国均等.静电纺丝法制备金属氧化物纳米纤维的研究[J].云南大学学报,2005,27(3A):51~55
- 7 孙红刚.次磷酸钠液相化学还原法制备纳米银粉的研究[D].四川:四川大学,2006
- 8 GB15979—2002,一次性使用卫生用品卫生标准[S]
- 9 Dowling D P,Donnelly K,McConnell M L,et al. Deposition of antibacterial silver coatings on polymeric substrates[J]. Thin Solid Films,2001,(398):602~606

Study on preparation and antibacterial property of silver-containing PA 6 nanofiber

Wang Xi, Wang Hongbo, Gao Weidong, Xue Jianmei

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textiles of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract: Silver sol was prepared from silver nitrate by chemical reduction with sodium hypophosphite as a reducer and was added into polycaprolactam 6 (PA 6)/formic acid spinning solution with 12% PA 6 by mass fraction under different proportions to produce silver-containing PA 6 nanofiber by electrospinning process. The surface morphology and antibacterial property of the nanofiber were analyzed. The results showed that PA 6 nanofiber had the bacteriostats rate over 95% against escherichia coli when the silver content was 0.1% by mass fraction. The scanning electron microscopy and atom force micrography analytic results showed that the silver-containing PA 6 nanofiber had higher average diameter and more centralized diameter distribution in the range of 80 ~ 100 nm than PA 6 nanofiber, but was not as smooth as PA 6 nanofiber due to the significant pleats on the surface and a large amount of slubs.

Key words: electrospinning; polycaprolactam; silver; nanofiber; antibacterial property