

葡萄糖溶液中氧化棉织物原位合成纳米银粒子

陈国力¹, 李日新¹, 汪泳¹, 潘志伟², 左然生³, 宛俊峰³, 郭仕豪¹, 许云辉¹

(1. 安徽农业大学 轻纺工程与艺术学院, 安徽 合肥 230036; 2. 安徽天威羊绒制品有限公司, 安徽 阜阳 236032;

3. 安徽京九丝绸股份公司, 安徽 阜阳 236000)

摘要: 纤维作为银离子的还原剂和稳定剂, 是合成纳米银材料的绿色途径。文中利用高碘酸钠选择性氧化棉织物得到醛基棉织物, 通过氧化棉织物原位稳定并协同葡萄糖还原 AgNO_3 制备出纳米银负载棉织物。运用扫描电镜、X射线能谱、X射线衍射和红外光谱等技术表征了载银棉织物的结构及组成, 分析了可能的纳米银生成机理; 研究了氧化棉织物上纳米银负载率的影响因素, 并测试了纳米银织物的抗菌活性。结果表明, 氧化棉织物醛基含量为 0.089 mmol/g , 葡萄糖与硝酸银摩尔浓度比为 2:1、硝酸银浓度为 0.05 mol/L 和反应液 pH 值为 8 左右时, 织物上纳米银负载率达到 6.33%; 葡萄糖溶液中银离子被原位还原成球形纳米银粒子后致密而均匀地稳定在氧化棉织物表面, 晶粒大小约为 28 nm, 纳米银粒子与氧化棉纤维形成配位作用, 所制备的纳米银负载棉织物对 *S.aureus* 和 *E.coil* 的抑菌率分别为 99.97% 和 99.99%, 水洗 50 次的抗菌率仍在 97.53% 以上, 在抗菌纺织品和纤维防护材料方面极具应用潜力。

关键词: 氧化棉织物; 葡萄糖; 选择性氧化; 纳米银粒子; 原位还原

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)08-000

在日常生活中, 棉织物因吸湿性好、手感柔软、穿着舒适而被广泛使用。但其抗菌性差, 穿着过程中黏附的汗液、皮脂及其它人体分泌物会滋生微生物, 并在合适的环境下迅速繁殖, 传播疾病和危害健康^[1]。近年来, 纳米银由于毒性低、杀菌范围广、抗菌作用强备受青睐。Travan 等发现极微量的银离子就可以将细菌杀灭, 并且对人体无刺激^[2], 因此银系抗菌剂在无机抗菌剂中占主导地位^[3]。目前金属纳米银粒子的制备方法有无机盐还原、液相沉积、水热合成、溶胶凝胶等方法^[4,5], 其中化学还原法是先先将银离子吸附到织物上, 然后通过还原剂使银离子直接在织物上发生原位还原形成纳米银, 其工艺简单, 所得纳米银粒度小, 抗菌性能优越。

周婷婷^[6]采用丙烯酸甲酯和三乙烯四胺缩聚合成了端氨基超支化合物来还原纳米银, 然后浸渍涤纶织物吸附纳米银粒子, 但使用的原料具有一定的毒性, 且抗菌耐洗性差。缪宏超等^[7]通过仙人掌提取物直接还原银氨溶液制备出纳米银粒子, 然后浸

轧蚕丝得到了抑菌性优良的纺织品, 但蚕丝织物的力学性能降低。Ratnasari 等^[8]先将棉织物浸渍在硝酸银溶液中附着银离子, 再加入连翘花提取液加热还原成纳米银, 但耐洗牢度较差, 纳米银易脱落。目前, 利用纤维自身的活性基团固定和还原银离子以及用绿色还原剂或稳定剂制备纳米银正成为热点研究方向。Zhou 等^[9]将棉织物在芦荟提取物和硝酸银的混合液中进行处理, 通过芦荟提取物在织物上原位生成了银纳米粒子, 其抗菌活性高。Zhang 等^[10]合成了聚酰胺网络聚合物 (PNP), 混合硝酸银溶液后浸泡蚕丝织物, 在气蒸机中处理使蚕丝表面原位形成银纳米粒子, 其均匀性较好。Drogat 等^[11]采用高碘酸盐氧化纤维素纳米晶产生醛基, 在弱碱性条件下还原硝酸银得到纳米银, 但制备中使用了酸、碱等多种试剂, 其方法受到了限制。

葡萄糖常用于银镜反应中还原银离子, 是一种绿色还原剂^[2,12]。利用高碘酸钠选择性氧化纤维素, 可在其分子中引入醛基、羰基等基团^[13], 能作为

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0160

收稿日期: 2021-12-15

基金项目: 国家科技部重点专项(国科发资(2020)151号); 安徽省科技重大专项(202103a06020005); 绍兴“名士之乡”英才计划(绍市委人领(2021)1号); 苏州市吴江区科技领军人才项目(吴科(2018)131号); 国家级大学生创新创业训练计划(202010364018); 安徽省大学生创新创业训练计划(S202010364146)

通讯联系人: 许云辉, 主要从事纤维防护材料与生物材料研究, E-mail: xuyunhui@ahau.edu.cn

银离子的还原剂和稳定剂。本文通过葡萄糖和氧化棉织物的协同作用在织物表面原位稳定并还原银离子得到了负载纳米银(AgNPs)的棉织物,分析了影响氧化棉织物中纳米银负载量的反应参数,表征测试了负载纳米银织物的化学结构及抗菌活性,为开发环境友好的纳米金属粒子的制备方法和获得持久抗菌纺织材料提供了科学依据。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

纯棉机织物: 121 g/m², 安徽华茂纺织股份有限公司; 高碘酸钠(NaIO₄): 纯度≥99.5%, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 葡萄糖: 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 硝酸银: 纯度≥99%, 国药集团化学试剂有限公司; 盐酸羟胺: 纯度≥98.5%, 天津致远化学试剂有限公司; 百里酚蓝: 分析纯, 天津华东试剂厂; 无水乙醇、盐酸、硝酸、氢氧化钠: 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 琼脂和营养肉汤: 合肥美丰化工仪器有限公司; 大肠杆菌(*E. coli*, ATCC 8099)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*, ATCC 6538): 安徽医科大学。

1.2 样品制备与表征

1.2.1 棉织物的选择性氧化: 将棉织物置于高碘酸钠溶液中, 在60℃避光条件下振荡氧化反应1 h, 取出织物用去离子水清洗, 然后再放入2%的丙三醇溶液中浸渍40 min以除去氧化剂, 经水洗后置于烘箱80℃干燥2 h, 称量后装入干燥器中备用。

1.2.2 氧化棉织物原位还原纳米银制备及负载率测定: 按不同摩尔浓度比值配置制葡萄糖和硝酸银混合溶液, 置入氧化棉织物浸润后在70℃恒温反应一定时间; 再用0.1 mol/L的NaOH溶液调控反应液pH值在7~9, 棉织物由白色逐渐变为金黄色或棕黄色; 取出棉织物用水洗至中性, 于80℃真空干燥2 h, 称量后装袋备用。织物中纳米银负载率计算公式(1)为

$$G = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \quad (1)$$

式中: G ——纳米银负载率, %; W_1 ——氧化棉织物的质量, g; W_2 ——负载纳米银棉织物的质量, g。

1.2.3 氧化棉织物醛基含量测定: 采用盐酸羟胺溶液与氧化棉织物中醛基的席夫碱反应, 释放出的盐酸用0.03 mol/L氢氧化钠标准溶液滴定^[13]。醛基含量(C , 单位mmol/g)的计算公式(2)为

$$C = 30V/W \quad (2)$$

式中: V ——滴定时所耗氢氧化钠甲醇标准溶液的体积, mL; W ——氧化棉织物的质量, g。

1.2.4 拉伸强力测试: 根据GB/T 3923—1997《纺织品 织物拉伸性能》, 使用YG(B)026D-250电子织物强力仪(常州市第二纺织仪器厂), 在温度为20℃, 相对湿度为65%的环境下测试棉织物的拉伸强力。

1.2.5 扫描电镜分析: 将样品用导电胶黏附在样品台上, 进行喷金处理, 利用日本日立S-4800型扫描电镜在加速电压2~5 kV条件下观察表面形貌, 并进行能谱(EDS)表征。

1.2.6 紫外吸收光谱分析: 将反应后的溶液以4000 r/min的速度离心15 min使固体沉降, 然后取上清液用日本岛津UV-3600紫外分光光度仪进行紫外吸收光谱测定, 扫描波长范围为250~650 nm。

1.2.7 纳米银棉织物反射光谱分析: 将负载纳米银的棉织物折叠成4层, 放入北京华海恒辉科技有限公司Ultra Scan-XE纺织品测色配色仪上, D₆₅光源, 于400~700 nm范围内测试织物的反射光谱。

1.2.8 X射线衍射分析: 利用日本理学株式会社XD-6型X射线衍射仪测试样品的X衍射曲线。Cu-K α 辐射, 管电流30 mA、管电压40 kV, 扫描速度2 (°)/min, 2θ 范围为10°~55°; 使用Scherrer方程(式(3))计算银纳米粒子的晶粒尺寸

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

式中: D ——晶粒垂直于晶面方向的平均厚度; K ——Scherrer常数(0.89); λ ——X射线波长(0.154 nm); β ——衍射半峰宽; θ ——半衍射角。

1.2.9 红外光谱分析: 将棉织物剪成粉末, 用溴化钾压片法制成透明膜片, 在美国Thermo Electron公司Nicolet NEXUS-870傅里叶变换红外光谱仪上进行扫描分析。波数范围400~4000 cm⁻¹, 扫描次数112, 分辨率4 cm⁻¹。

1.2.10 抗菌性能测试: 参照美国AATCC Test Method 100—1999《定量测试方法》对空白织物和负载纳米银织物进行抗菌性能测试。织物抗菌性用式(4)计算

$$R = (C_0 - C)/C_0 \quad (4)$$

式中: R ——抑菌率; C_0 和 C ——分别为空白织物和负载纳米银织物的细菌菌落数。抗菌耐久性测试参照FZ/T 73023—2006《抗菌针织品附录C: 抗菌织物试样洗涤试验方法》进行50次洗涤测试。

2 结果与讨论

2.1 氧化棉织物的纳米银负载率

高碘酸钠可以将棉纤维分子的仲羟基选择性氧化为醛基($-CHO$),氧化棉的醛基不仅能还原硝酸银,还可与银离子形成络合作用^[11,13],使纳米银还原稳定在氧化棉织物表面。从Fig.1可知,随着高碘酸钠氧化剂浓度的增加,氧化棉织物的醛基含量上升较快,在8 g/L氧化剂用量时达到0.421 mmol/g,而后氧化剂浓度继续提高时,氧化棉的醛基含量增幅变缓。同时,高碘酸钠氧化反应会在一定程度上损坏棉纤维的结晶区^[13],造成棉织物力学性能降低,当氧化剂浓度高于2.5 g/L后,氧化织物的拉伸强度急剧减小。有趣的是,还原稳定在氧化棉织物上的纳米银负载率随氧化剂浓度逐渐增大,到2.5 g/L时负载率达到最高值4.02%,而后氧化剂浓度增加,纳米银负载率略有下降并基本趋于稳定。这是由于高浓度高碘酸钠氧化棉织物中产生的较多醛基易与其分子链上的羟基形成半缩醛,使参与还原银离子的醛基数量减少,且试验中发现氧化棉纤维发生收缩,使可供氧化剂(IO_4^-)渗透的纤维素微孔数降低^[14],导致氧化速率变缓,故纳米银负载率下降后逐渐稳定。同时,反应液中加入葡萄糖后,氧化棉织物中负载的纳米银明显提高,2.5 g/L高碘酸钠

氧化的织物上纳米银负载率高达6.33%,这是由于葡萄糖可以协同氧化棉纤维还原更多的银离子。另外, Fig.1 也显示,未氧化的原棉织物经葡萄糖和硝酸银混合液处理后的银粒子负载率低,仅有1.65%,这表明原棉织物吸附银离子后主要依靠葡萄糖还原得到少量的纳米银粒子。

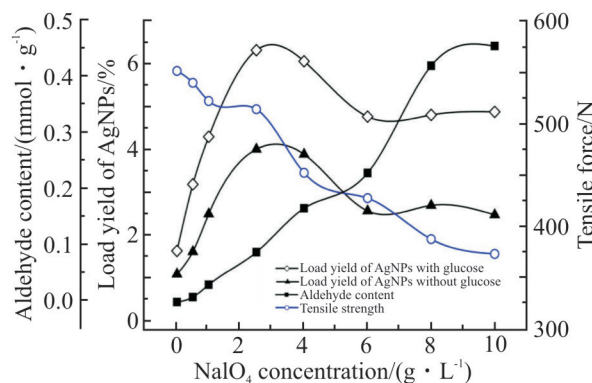


Fig.1 Effect of $NaIO_4$ concentration on aldehyde content, AgNPs load yield and tensile strength of oxidized fabric

由Fig.2(a)可见,在没有加入还原剂葡萄糖的溶液中,氧化棉织物中的醛基仍然可以吸附还原银离子,得到近3.98%的纳米银负载率。混合液中葡萄糖的摩尔浓度比值超过2:1后,棉织物的银粒子负载率增幅逐渐平缓,这说明在氧化棉织物的协同还

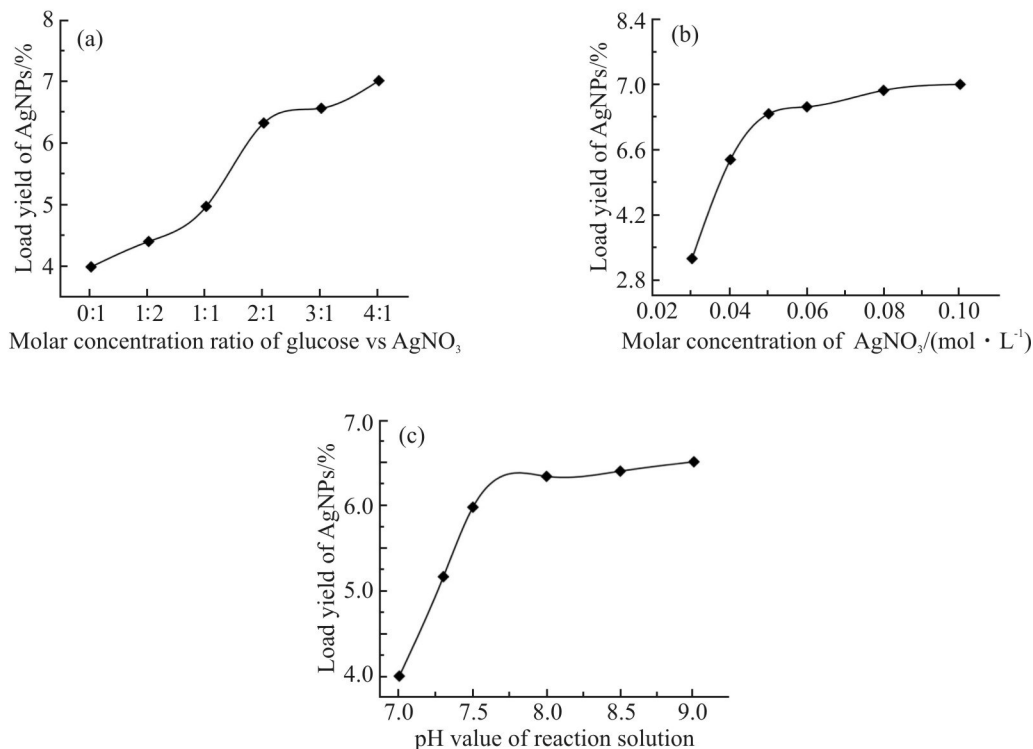


Fig.2 Effect of (a) molar concentration ratio of glucose vs. $AgNO_3$, (b) molar concentration of $AgNO_3$, and (c) pH value of reaction solution on load yield of AgNPs

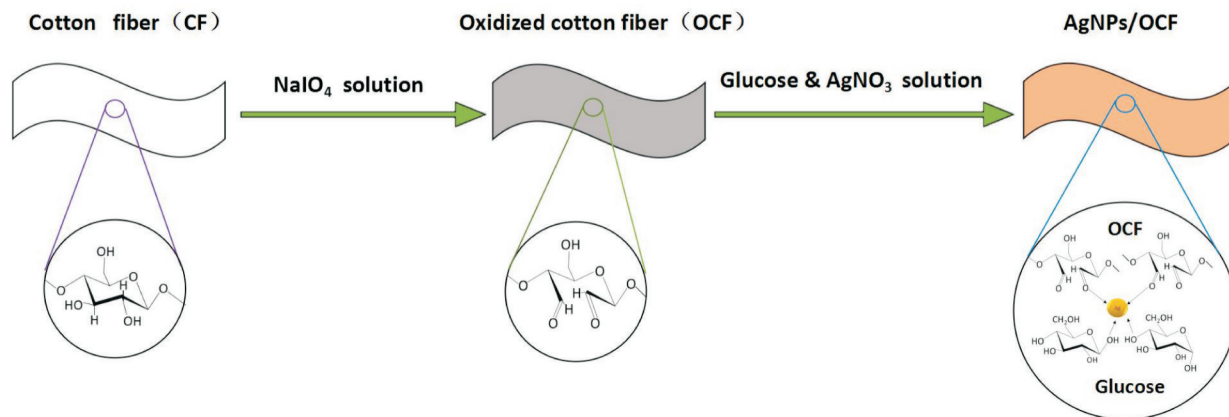


Fig.3 Diagram of preparation of nano-silver in oxidized cotton fabric with glucose

原作用下, 仅用 0.18% 的葡萄糖溶液处理氧化棉织物就能完全将 5 mmol/L AgNO_3 还原成纳米银, 而彭俊军等^[15]等采用 0.2% 的壳聚糖溶液处理棉织物可将 0.05 mmol/L AgNO_3 还原成纳米银粒子。

Fig.2(b) 显示, 氧化棉织物的纳米银负载率在硝酸银摩尔浓度大于 0.05 mol/L 时增加缓慢, 表明氧化棉织物和葡萄糖仅能吸附、还原一定量的硝酸银。同时, 反应液 pH 在碱性范围有助于银离子形成 AgOH , Ag_2O 等中间体, 容易被氧化棉织物中的醛基还原成纳米银粒子^[16]。因此, 反应液在 pH=7.5~8.5 时, 氧化棉织物具有较高的银粒子负载率 (Fig.2(c))。

2.2 氧化棉织物负载纳米银的制备机理

Fig.3 为葡萄糖协同氧化棉织物还原银粒子的制备过程。从图可知, 氧化棉纤维分子吡喃糖环中 C2 和 C3 位上引入了一定的活性醛基。氧化棉织物中的醛基和羟基对银离子具有较强的配位作用, Ag^+ 被吸附在织物表面, 在碱性条件下 Ag^+ 可形成 AgOH 和 Ag_2O 等中间体, 更易被氧化棉的活性醛基和葡萄糖的极性羟基共同还原成 Ag^0 , 进而聚集成核形成银纳米颗粒^[16, 17]; 此外, 织物中的棉纤维相互交织形成了一种比表面积较大的多层三维结构, 且氧化棉纤维表面更为粗糙 (见 Fig.5(b)), 可为银粒子

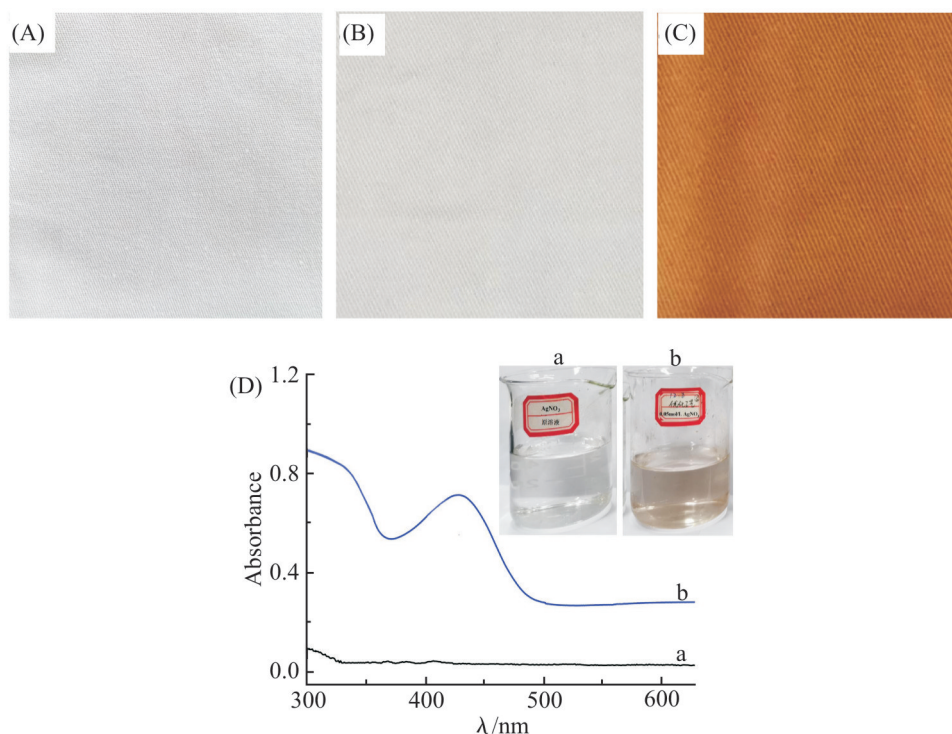


Fig.4 Digital photographs of fabric samples (A: raw cotton; B: oxidized cotton; C: oxidized cotton modified with nano-silver) and (D) UV-vis spectra of reaction solution (a: AgNO_3 solution; b: reaction solution after removing oxidized fabric)

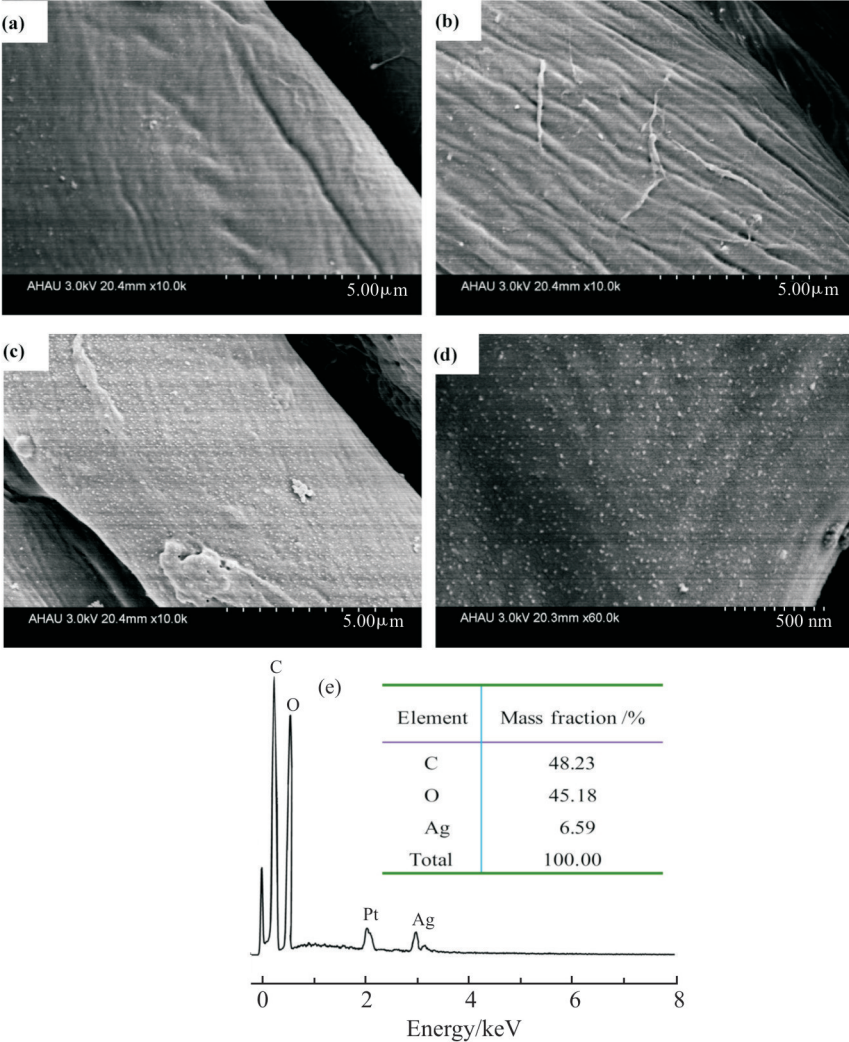


Fig.5 SEM images of (a) raw cotton, (b)oxidized cotton, (c)AgNPs loaded cotton ((d) is enlarged image of (c))and (e)EDS spectrum of AgNPs loaded fabric

的成核反应提供富集反应物的载体或支持面,有效提高纳米银的分散性和稳定性^[18]。

2.3 载银棉织物的表面形态及成分分析

Fig.4(A~C)中的实物照片显示,棉织物经高碘酸钠氧化前后外观无明显改变,而载银棉织物呈现出均匀的棕黄色(见Fig.4(C)),可见纳米银粒子已稳定在氧化棉织物上,其表面等离子体振动而引起织物颜色变化^[11]。为进一步验证纳米银颗粒的形成,将氧化棉织物与葡萄糖和硝酸银混合液反应后离心的上清液进行紫外吸收光谱测试,结果见Fig.4(D),与透明的硝酸银原溶液比较,该上清液呈淡黄色,并在428 nm附近存在对应纳米银表面等离子共振的特征峰^[19]。

由Fig.5可看出,纯棉纤维局部表面较光滑,而氧化棉纤维出现更多的细小沟纹,表面粗糙度增

加,有利于稳定附着银粒子,这是由于高碘酸钠氧化导致棉纤维表面的部分弱结构被剥离溶失^[13]。Fig.5(c)可清晰看到,浅白色球形颗粒均匀固定于纤维基体上,而经放大后的Fig.5(d)可看出,棉纤维表面覆盖了致密又均匀分布的纳米银小颗粒。EDS能谱图显示,载银氧化棉织物中含有C,O,Ag,Pt等元素,其中Pt是喷金引入的元素,而Ag元素的相对质量分数约为6.59%,这与氧化棉织物上纳米银负载率6.33%测试结果相一致。

使用Nano Measurer软件对氧化棉表面纳米银粒子统计的粒径分布图见Fig.6。由图可知,纳米银颗粒的尺寸大小为20~36 nm,主要集中在26.25~30.75 nm范围(百分比在82.75%以上),粒径较小,可能是因为氧化棉纤维的醛基和羟基能与纳米银微粒产生较强的配位作用,使氧化棉纤维牢固稳定

银粒子,抑制了银粒径的增大和聚集。

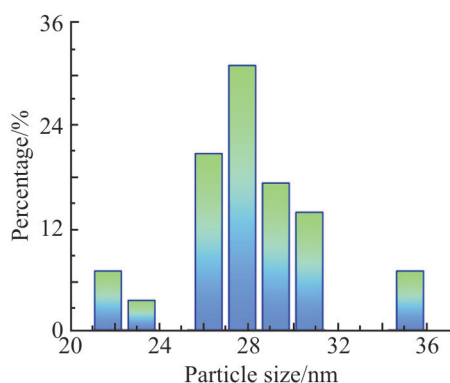


Fig.6 Particle size distribution of AgNPs in-situ reduced in oxidized cotton

2.4 负载 AgNPs 氧化棉织物的 XRD 分析

从 Fig.7 可知,原棉和氧化棉的 X 射线衍射特征峰均归属于天然纤维素 I 结构的(101), (10 $\bar{1}$), (002) 及(040)晶面的衍射峰,而负载纳米银棉织物的衍射曲线中特征峰对应的衍射角与原棉及氧化棉的主要 X 射线衍射角相接近,这说明纳米银改性后棉纤维晶体结构未发生明显改变。同时,载银棉织物在衍射角 38.21° 与 44.59° 附近出现了 2 个小的衍射峰,对应银的面心立方晶体结构 (111*) 和 (200*) 晶面主衍射峰^[9]。通过 Scherrer 方程计算出银纳米粒子的平均晶粒大小约为 28 nm,与采用 Nano Measurer 软件统计的纳米银粒径的分析结果相吻合。

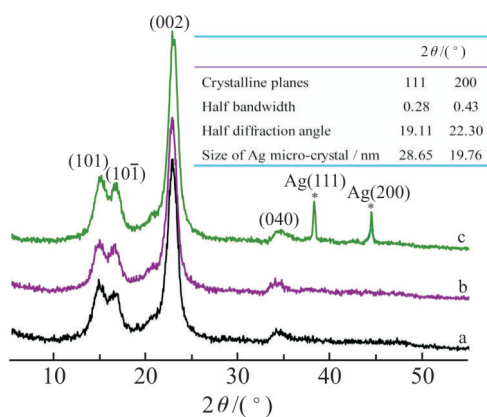


Fig.7 XRD patterns of (a) raw cotton, (b) oxidized cotton, and (c) AgNPs loaded oxidized cotton

2.5 载银氧化棉织物的化学结构

从 Fig.8 可见,与原棉织物红外曲线比较,氧化棉织物在 1733.7 cm^{-1} 处存在 1 个较明显的醛基 C=O 振动峰,且在 895.6 cm^{-1} 附近形成了半缩醛键吸收带,同时 1052.7 cm^{-1} 处的仲羟基 C—O 伸缩振动峰减弱,说明高碘酸钠溶液已将棉纤维分子链中 C2 和 C3 位的仲羟基选择性氧化为醛基^[13,14]。负载纳米

银棉织物的红外吸收带产生了偏移, Fig.8(b) 中氧化棉的 O—H 伸缩振动峰从 3334.7 cm^{-1} 移向高波数区 3337.8 cm^{-1} , —CH₂ 的对称伸缩吸收带从 2896.4 cm^{-1} 移到 2897.6 cm^{-1} (Fig.8(c)), 且 C—H 的弯曲特征峰从 1369.8 cm^{-1} 移向 1365.7 cm^{-1} 低波数处,说明银粒子与氧化棉上 —CH—OH 的 O 形成了配位键而导致了 C—H 吸收带的偏移^[20]。另外,负载纳米银后的氧化棉织物醛基特征峰强度变弱,并从 1733.7 cm^{-1} 移至 1729.5 cm^{-1} 附近,是由于氧化棉的醛基参与 Ag⁺ 的原位还原反应,并与银纳米微粒产生相互作用;同时, Fig.8(c) 曲线中还出现了波数为 439.5 cm^{-1} 的弱峰,可能是金属醇盐中 Ag—O 的特征峰^[17,20]。由红外分析可知,银纳米粒子与氧化棉纤维之间形成了配位键结合。

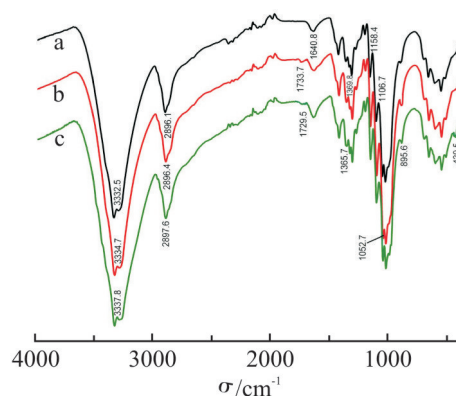


Fig.8 FT-IR spectra of (a) raw cotton, (b) oxidized cotton and (c) AgNPs loaded oxidized cotton

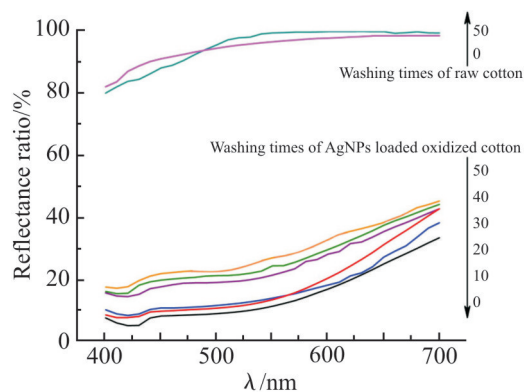


Fig.9 Curves of reflectance ratio of AgNPs loaded oxidized fabric with different times of washing

2.6 载银氧化棉织物的耐洗性能

Fig.9 显示,原棉织物在 400~700 nm 范围中没有吸收峰,其水洗前后的反射率变化不大,反射率值基本在 80% 以上;而负载纳米银棉织物的颜色变成棕黄色,在 400~700 nm 区间内的反射率已不到 32%,其中在 420~450 nm 范围内存在最大吸收光谱。这是因为氧化棉上的银纳米微粒在 420~450

Tab.1 Antibacterial rate of AgNPs modified cotton fabrics with different washing times

Samples	Washing times					
	0		30		50	
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
Raw cotton	0	0				
Oxidized cotton	12.41	9.76	10.32	4.95	6.19	4.07
AgNPs/cotton with load yield of 6.33%	99.97	99.99	98.28	99.64	97.53	99.36
AgNPs/cotton with load yield of 5.38%	99.58	99.85	98.04	99.19	96.59	99.06
AgNPs/cotton with load yield of 2.15%	98.43	99.26	96.25	97.90	92.37	94.21

nm 区间内出现了表面等离子体共振的特征吸收光谱^[11]。随着洗涤次数的增加,少量结合不牢的纳米银粒子易脱落,导致载银织物的反射率有所增大。当水洗超过 20 次时,载银棉织物的反射率曲线随着水洗次数增加而逐渐重合,从而说明氧化棉织物中的醛基和羟基与纳米银形成络合作用,载银织物耐洗涤性能强。

2.7 负载 AgNPs 棉织物的抑菌活性

从 Tab.1 数据可以看出,氧化棉织物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率都很低,分别为 12.41% 和 9.76%,洗涤 50 次后,2 种细菌的抑菌率已不到 6.19%。而负载纳米银棉织物对 2 种测试菌种的抗菌率均在 98.43% 以上,尤其是 6.33% 高负载率的棉织物抑菌率分别高达 99.97% 和 99.99%,显示出优异的抗菌活性,氧化棉表面原位生成的小尺寸纳米银拥有比传统银系抗菌剂更强的杀菌能力。一般认为,纳米银包括 2 种杀菌机制:一是接触反应杀菌,纳米银粒子通过微动力作用渗入到细菌内部,银微粒在细菌细胞中释放出单质银与细菌酶蛋白中的巯基(—SH)发生反应,从而破坏酶活性和杀死细菌^[9,21];另一个是活性氧杀菌,金属银具有很强的催化活性,能将吸附在其表面的空气或水分子活化成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和活性氧离子(O_2^-),产生强氧化及还原反应导致细菌死亡^[22]。

洗涤对织物的抗菌性能也有显著影响,由 Tab.1 可知,随着洗涤次数增加,纳米银负载棉织物的抑菌率有少许降低,其中负载率 6.33% 的载银棉织物 50 次洗涤后的抗菌率仍在 97.53% 以上,达到 3A 级抗菌织物要求。这表明氧化棉中的醛基和羟基可与纳米银颗粒形成较强的配位作用,增强了银粒子与氧化棉织物的结合牢度^[23]。

3 结论

棉纤维通过高碘酸钠选择性氧化获得了氧化棉织物,在葡萄糖溶液中氧化棉织物原位还原 AgNO_3 得到负载纳米银棉织物,其反应过程绿色环保。所得纳米银粒径小、且均匀稳定在织物表面。当氧化棉织物的醛基含量为 0.089 mmol/g、葡萄糖与硝酸银摩尔浓度比为 2:1、硝酸银浓度为 0.05 mol/L、反应液 pH=8 时,所制备的改性棉织物中纳米银负载率达 6.33%,与 EDS 能谱分析结果相接近。纳米银颗粒呈球形且均匀分散于织物表面。Nano Measurer 软件统计和 XRD 分析显示,氧化棉织物上的纳米银粒径尺寸在 28 nm 左右。FT-IR 分析表明,氧化棉纤维与纳米银粒子产生配位作用,银粒子牢固结合在织物表面。纳米银负载棉织物对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抑菌率分别高达 99.97% 和 99.99%,水洗 50 次后的抗菌率仍在 97.53% 以上,抗菌持久性好。

参考文献:

- [1] Gao D G, Li X J, Li Y J, *et al.* Long-acting antibacterial activity on the cotton fabric[J]. Cellulose, 2021, 28: 1221-1240.
- [2] Travan A, Pelillo C, Donati I, *et al.* Non-cytotoxic silver nanoparticle-polysaccharide nanocomposites with antimicrobial activity[J]. Biomacromolecules, 2009, 10: 1429-1435.
- [3] Kang H Y, Jung M J, Jeong Y K. Antibacterial activity and the stability of an Ag^+ solution made using metallic silver[J]. Korean Biotechnology Bioengineering, 2000, 15: 519-524.
- [4] Ndolomingo M J, Bingwa N, Meijboom R. Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55: 6195-6241.
- [5] Yaqoob A A, Umar K, Ibrahim M N M. Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their

- potential applications - a review[J]. *Applied Nanoscience*, 2020, 10: 1369-1378.
- [6] 周婷婷. 纳米银的制备及其对涤纶织物的抗菌整理研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2012.
- Zhou T T. Preparation of nano- silver and its antibacterial finishing on polyester fabric[D]. Suzhou: Suzhou University, 2012.
- [7] 缪宏超, 徐锐, 王伟, 等. 仙人掌纳米银处理真丝织物的抗菌性能研究[J]. *丝绸*, 2011, 48(1): 12-15.
- Miao H C, Xu R, Wang W, *et al.* Research on antibacterial properties of cactus nano-silver treated silk fabric[J]. *Silk*, 2011, 48(1): 12-15.
- [8] Ratnasari A, Endarko E, Syafiuddin A. A green method for the enhancement of antifungal properties of various textiles functionalized with silver nanoparticles[J]. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2020, 10: 7284-7294.
- [9] Zhou Q Q, Lv J C, Ren Y, *et al.* A green in situ synthesis of silver nanoparticles on cotton fabrics using Aloe vera leaf extraction for durable ultraviolet protection and antibacterial activity[J]. *Textile Research Journal*, 2017, 87: 2407-2419.
- [10] Zhang D S, Toh G W, Lin H, *et al.* In situ synthesis of silver nanoparticles on silk fabric with PNP for antibacterial finishing [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47: 5721-5728.
- [11] Drogat N, Granet R, Sol V, *et al.* Antimicrobial silver nanoparticles generated on cellulose nanocrystals[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13: 1557-1562.
- [12] Vigneshwaran N, Nachane R P, Balasubramanya R H, *et al.* A novel one-pot 'green' synthesis of stable silver nanoparticles using soluble starch[J]. *Carbohydrate Research*, 2006, 341: 2012-2018.
- [13] Liu X, Xu Y H. Preparation process and antimicrobial properties of cross-linking chitosan onto periodate-oxidized bamboo pulp fabric[J]. *Fibers and Polymers*, 2014, 15: 1887-1894.
- [14] Nypelö T, Berke B R, Spirk S, *et al.* Review: periodate oxidation of wood polysaccharides- Modulation of hierarchies[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 252: 117105.
- [15] 彭俊军, 张摇馨, 吴毅明, 等. 壳聚糖改性织物中原位合成银纳米粒子[J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(2): 415-420.
- Peng J J, Zhang X, Wu Y M, *et al.* In-situ synthesis of silver nanoparticles in chitosan modified fabric[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2014, 35(2): 415-420.
- [16] Wei D W, Sun W Y, Qian W P, *et al.* The synthesis of chitosan-based silver nanoparticles and their antibacterial activity[J]. *Carbohydrate Research*, 2009, 344: 2375-2382.
- [17] Shun N, Derrick M, Atsushi T, *et al.* Role of base in the formation of silver nanoparticles synthesized using sodium acrylate as a dual reducing and encapsulating agent[J]. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 2011, 13: 9335-9343.
- [18] Chang H L, Tian L M, Srikanth S. Paper-based SERS swab for rapid trace detection on real-world surfaces[J]. *ACS Applied Material & Interface*, 2010, 12: 3429-3435.
- [19] 苗润才, 司民真, 陈国夫. 纳米银粒子表面包覆分子共振吸收峰的红移现象[J]. *光子学报*, 1999, 28(6): 527-531.
- Miao R C, Si M Z, Chen G F. The red shift phenomenon of the resonance absorption peak of the surface-coated molecule of nano-silver particles[J]. *Acta Photonica Sinica*, 1999, 28(6): 527-531.
- [20] 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M]. 4th ed. 北京: 化学工业出版社, 1991: 255-525.
- [21] Zhang Y Q, Cheng X F, Zhang Y C, *et al.* Biosynthesis of silver nanoparticles at room temperature using aqueous aloe leaf extract and antibacterial properties[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 423: 63-68.
- [22] Brandt O, Mildner M, Egger A E, *et al.* Nanoscale silver possesses broad-spectrum antimicrobial activities and exhibits fewer toxicological side effects than silver sulfadiazine[J]. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2012, 8: 478-488.
- [23] Zhang F, Wu X, Chen Y, *et al.* Application of silver nanoparticles to cotton fabric as an antibacterial textile finish [J]. *Fibers and Polymers*, 2009, 10: 496-501.

In Situ Synthesis of Silver Nanoparticles in Oxidized Cotton Fabric with Glucose Solution

Guoli Chen¹, Rixin Li¹, Yong Wang¹, Zhiwei Pan², Ransheng Zuo³, Junfeng Wan³, Shihao Guo¹, Yunhui Xu¹

(1.College of Light-Textile Engineering and Art, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 2. Anhui Tianwei Cashmere Products Co., Ltd, Fuyang 236032, China; 3. Anhui Jingjiu Silk Co., Ltd, Fuyang 236000, China)

ABSTRACT: As a reducing agent and stabilizer of silver ions, fiber is a green way to synthesize nano-silver materials. The dialdehyde cotton fabric was obtained by the selective oxidation of sodium periodate, and then cotton fabric loaded with silver nanoparticles (AgNPs) was synthesized through the *in situ* stabilization on oxidized cotton and reduction reaction of the oxidized cotton fabric cooperated with glucose in this paper. The structure and composition of resulted cotton fabric modified with AgNPs were characterized by scanning electronic microscope, energy dispersive spectrum of X-ray, X-ray diffraction and infrared spectrum etc, and the possible generation mechanism of AgNPs in the oxidized cotton was investigated. The influence factors on the load yield of AgNPs in oxidized cotton fabric were analyzed, and the antibacterial activity of nanosilver fabrics against *S. aureus* and *E. coli* was also detected. The results indicate that the load yield of 6.33% for AgNPs in the fabric is achieved while the aldehyde content of oxidized fabric is 0.089 mmol/g, the mole concentration ratio of glucose vs. AgNO₃ is 2:1, the AgNO₃ concentration is 0.05mol/L and the pH value of reaction solution is about 8. The spherical AgNPs reduced from Ag⁺ uniformly stabilize on the surface of the oxidized cotton fabric as both reducer and carrier, the crystalline size of AgNPs is about 28 nm, furthermore the coordinate actions are formed between the oxidized cotton fiber and AgNPs. The prepared nano-silver loaded cotton fabrics have the antibacterial rates of 99.97% and 99.99% against *S.aureus* and *E.coil*, respectively, and then the antibacterial rate after 50 washes is still above 97.53%, which indicates a great potential for antibacterial textiles and protection materials of fibers.

Keywords: oxidized cotton fabric; glucose; selective oxidation; silver nanoparticles; *in situ* reduction