

科学研究

载银纳米纤维素-壳聚糖复合膜的表征及性能研究

董峰^{1,2} 魏占锋¹ 马舒慧¹ 黄帅超¹

(1.齐齐哈尔大学,齐齐哈尔 161006;

2.生物质材料科学与技术教育部重点实验室东北林业大学,哈尔滨 150060)

摘要 在二醛基纳米纤维素悬液中加入银氨溶液原位合成载银纳米纤维素(Ag/DNCC),以壳聚糖(CS)为成膜基底,甘油为增塑剂,加入 Ag/DNCC 共混流延制备载银纳米纤维素-壳聚糖(Ag/DNCC-CS)复合膜。FT-IR 和 XRD 测试结果表明 Ag/DNCC 的加入没有改变 CS 的分子结构和结晶状态,热性能测试结果表明 Ag/DNCC 对提高 CS 的热稳定性不显著。添加 Ag/DNCC 后,SEM 测试结果表明 Ag/DNCC-CS 复合膜微观形貌致密,拉伸强度比纯 CS 膜提高。Ag/DNCC 含量为 10%(wt,质量分数)制得的 Ag/DNCC-CS 复合膜的拉伸强度达到 72.36MPa,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有较好的抑菌效果。

关键词 纳米银,壳聚糖,纳米纤维素,二醛基,复合膜

Characterization and property of silver-loaded nanocrystal cellulose-chitosan composite film

Dong Feng^{1,2} Wei Zhanfeng¹ Ma Shuhui¹ Huang Shuaichao¹

(1.Qiqihar University, Qiqihar 161006; 2.Key Laboratory of Bio-based Material Science & Technology Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150060)

Abstract The silver-loaded dialdehyde nanocrystal cellulose (Ag/DNCC) was in-situ synthesized by adding Tollens' reagent into DNCC suspension. The composite film (Ag/DNCC-CS) made of Ag/DNCC, chitosan (CS) as the film base and glycerol as the plasticizer were prepared by solution casting. The FT-IR and XRD test showed that the incorporation of Ag/DNCC did not change the molecular structure and crystalline state of CS. Analyse of thermal property showed that no significant improved effect occurred in CS by incorporation of Ag/DNCC. Incorporation of Ag/DNCC also improved the tensile strength, and the SEM results showed the composite film had a compact microstructure. The tensile strength of Ag/DNCC-CS with 10wt% Ag/DNCC content was 72.36MPa, and the antibacterial effect on Escherichia coli and Staphylococcus aureus was good.

Key words nano-silver, chitosan, cellulose nanocrystal, dialdehyde, composite film

壳聚糖(CS)具有良好的成膜性、生物相容性和抗菌性,广泛应用于食品、生物、医药和农业等领域。纳米银具有高效的抑菌性能,将纳米银均匀分散于CS基体中,可增强CS的抗菌性能,可进一步拓宽CS的应用范围。如何制备出分散均匀的纳米银颗粒是急需解决的关键问题。纳米银的制备方法主要有光还原法、电化学法和化学还原法等^[1],光还原法与电化学法操作较复杂,需要使用专门仪器。化学

还原法需要使用化学还原剂,成本高。因此,需要开发一种新的纳米银制备方法,克服上述技术存在的问题,在纳米纤维素(NCC)的网络中原位合成纳米银颗粒是一种可行的新方法^[2]。NCC分子结构上含有大量的羟基,羟基之间相互作用会形成大量的氢键,因此NCC具有强度高、比表面积大和力学性能好等特点^[3]。将NCC表面的羟基氧化成具有二醛基结构的纳米纤维素(DNCC),与银氨溶液反应

基金项目:黑龙江省教育厅基本科研业务费科研项目(135109305);齐齐哈尔市科技局项目(GYGG201611);生物质材料科学与技术教育部重点实验室(东北林业大学)开放基金项目(SWZCL2016-16)

作者简介:董峰(1984-),男,博士,讲师,主要从事纳米材料的制备及改性研究。

原位合成纳米银颗粒,均匀分布于 DNCC 的网络里,解决纳米银易团聚的难题。进一步将载银纳米纤维素(Ag/DNCC)与 CS 复合,既发挥 NCC 的优异力学性能改善 CS 膜的强度,又可赋予 CS 膜更强的抑菌性能。Ag-CS 复合材料的文献报道很多^[4-7],研究的重点都集中在复合膜的抑菌性能方面,相关文献没有研究复合膜的力学性能,原因是纳米银与 CS 的复合物是两相材料,分子间的相容性比较差,故而复合膜的强度不高。本研究利用 NCC 的网络结构包裹纳米银颗粒,避免了纳米银附着在 CS 表面发生氧化反应降低纳米银的抗菌性,又充分利用了 DNCC 与 CS 形成的分子间氢键提高了复合膜的力学强度,为进一步扩大 Ag/DNCC-CS 的应用提供理论参考。

1 实验部分

1.1 原料

微晶纤维素(粒度 20~100 μm),天津市光复精细化工研究所;CS(分子量 650000,黏度 500~2000 $\text{MPa}\cdot\text{s}$,脱乙酰度 88%),山东奥康生物科技有限公司;高碘酸钠、氢氧化钠、硝酸银、冰醋酸、氨水、甘油均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;溶菌肉汤(LB)培养基、琼脂粉,北京鼎国生物技术有限责任公司;大肠杆菌、金黄色葡萄球菌,齐齐哈尔大学生物实验室。

1.2 Ag/DNCC 的制备

DNCC 的制备方法参照本课题组的研究成果^[8],以微晶纤维素为原料,采用超声细胞破碎机(Scientz-IIID 型、宁波新芝生物科技股份有限公司)制得 NCC。取 1%(wt,质量分数,下同)NCC 悬浮液 100mL,加入 1g 高碘酸钠在避光条件下采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)搅拌 24h,离心除盐后稀释至 100mL,经超声分散得到具有二醛基结构的 DNCC,再加入 10 滴新配饱和银氨溶液,充分震荡后置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中 20min,得到棕黄色悬浮液即为 Ag/DNCC。

1.3 Ag/DNCC-CS 复合膜的制备

取 2%的冰醋酸 100mL,加入 2g CS,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)搅拌至形成 2%的透明均匀溶液备用;将 0.5%的 Ag/DNCC 悬浮液按照占 CS 干重为 1%(wt,质量分数,下同)、3%、5%、10%和 0.4g 甘油一并加入到 CS 溶液中,即制得 Ag/DNCC-CS 复合膜,具体制备方法参照本课题组的研究成果^[9]。

1.4 样品的表征

采用扫描电子显微镜(SEM,Quanta 200 型,荷兰菲利普公司)观察样品断面微观形貌。采用透射电子显微镜(TEM,H7650 型,日本日立公司)观察样品的微观形态和尺寸。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,MAGNA-IR 型,美国尼高力公司)对样品进行测试,波长范围 500~4000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 。采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 ADVANCE 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试,扫描步长 0.02 $^{\circ}$,扫描范围 10~60 $^{\circ}$ 。采用同步热分析仪(NETZSCH STA 449F3 型,德国耐驰公司)对样品进行热性能测试,温度范围 50~600 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。采用 X 射线能谱仪(XPS,ESCALAB 250Xi 型,美国 Thermo 公司)对样品进行测试。采用拉伸试验机(LDX-201 型,北京兰德梅克科技开发有限公司)对样品进行力学性能测试,初始夹距为 50mm,拉伸速度为 20mm/min。抑菌性能测试采用滤纸片法,在灭菌后的培养基上涂菌悬液,将浸泡过样品悬液的滤纸片贴于培养基表面,于 37 $^{\circ}\text{C}$ 条件下培养 24h,记录抑菌圈直径,每个实验进行 5 组重复。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

不同 Ag/DNCC 添加量的 Ag/DNCC-CS 复合膜的 SEM 图见图 1。从图可以看出,随着 Ag/DNCC 添加量从 3%增大到 5%、10%,Ag/DNCC-CS 复合膜中逐渐出现了大量的褶皱和脊状的隆起,这是由于过量的 DNCC 发生了自身氢键结合形成团聚导致的^[8]。

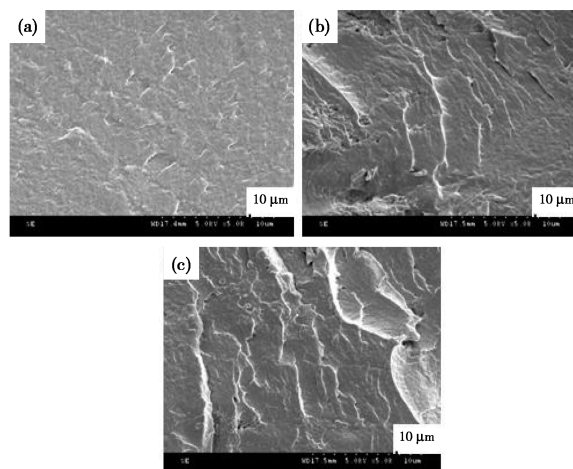


图1 不同 Ag/DNCC 添加量的 Ag/DNCC-CS 复合膜的 SEM 图
[Ag/DNCC 添加量:(a)3%,(b)5%,(c)10%]

2.2 TEM 分析

Ag/DNCC 的 TEM 图见图 2。从图可以看出, Ag/DNCC 周围围绕着无数的纳米银颗粒, 表明纳米银在制得的 Ag/DNCC 网络结构中分布均匀, 基本为球状结构, 直径 40~100nm。

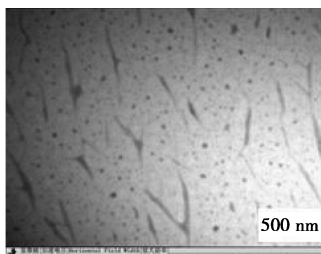


图 2 Ag/DNCC 的 TEM 图

2.3 XPS 分析

Ag/DNCC-CS 复合膜的 XPS 谱图见图 3。从图可以看出, 在 370.08eV 处存在峰值, 该峰为 Ag3d 的特征峰, 表明 Ag/DNCC-CS 复合膜中有单质银存在。不同于 Ag₂O 中 Ag3d 的结合能 (373.9eV)^[6], 也证明了大部分的纳米银被包裹在 DNCC 的网络中, 没有被附着在 CS 表面, 与空气没有发生氧化反应。体系中纳米银的浓度较高, 保证了 Ag/DNCC-CS 复合膜的抑菌性能。

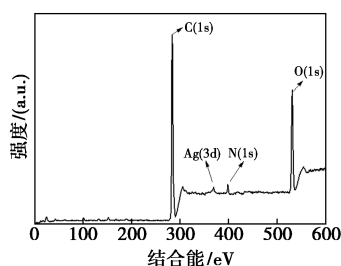


图 3 Ag/DNCC-CS 复合膜的 XPS 谱图

2.4 FT-IR 分析

Ag/DNCC-CS 复合膜的 FT-IR 谱图见图 4。从图可以看出, 两组样品谱线存在较高的相似性, 这主要是由于 CS 与 DNCC 具有相似的分子结构^[9], 由于 Ag/DNCC 含量比较小, 所以 Ag/DNCC-CS

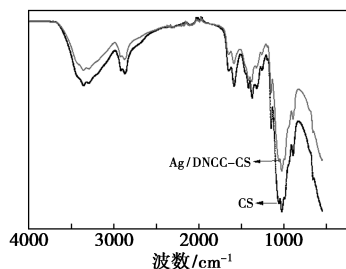


图 4 Ag/DNCC-CS 复合膜的 FT-IR 谱图

复合膜中各键振动峰的变化不大, 很明显, 纳米银的加入对 CS 的分子结构没有产生影响, 这不同于有关文献报道的 CS 与纳米银粒子间因静电效应或配位反应产生的情况^[6-7], 原因是纳米银被包裹在 DNCC 的网络结构中, 没有发生银与 CS 的直接接触, 仅是 CS 与 DNCC 发生了分子间的相互作用, 增加了分子间氢键。

2.5 XRD 分析

Ag/DNCC-CS 复合膜的 XRD 谱图见图 5。从图可以看出, 大多数的 I 型 DNCC 在 $2\theta = 15.6^\circ$ 、 22.7° 附近存在衍射峰, 随着 Ag/DNCC 含量的增加, Ag/DNCC-CS 复合膜的结晶性能发生了明显的变化, Ag/DNCC-CS 复合膜在 15.9° 出现了衍射峰, 该峰应该是来源于 Ag/DNCC, 这是 Ag/DNCC 与 CS 衍射峰叠加形成的, 表明两者分子间的相互作用改变了 CS 的结晶排列, 纳米银并没有改变 CS 的结晶结构, 没有破坏 CS 分子链内或链间的氢键作用, 没有减弱 CS 分子空间结构的规整性, Ag/DNCC-CS 复合膜中仅发生了 DNCC 和 CS 间结晶重组, 进一步证明了纳米银被包裹在 DNCC 网络中, 并没有直接参与 CS 的配位反应, 没有改变 CS 的结晶度。

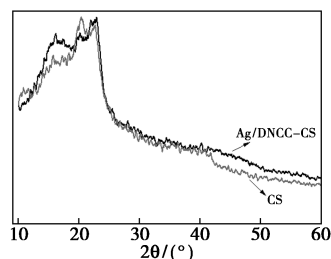


图 5 Ag/DNCC-CS 复合膜的 XRD 谱图

2.6 热重性能分析

Ag/DNCC-CS 复合膜的热失重曲线见图 6, 从图可以看出, 两组样品膜显示出相似的热失重行为, 在 600℃ 时两组样品膜的失重率相差很小, 两者的最大热分解温度小于 1℃, 表明 Ag/DNCC 对提高 Ag/DNCC-CS 复合膜的热稳定性能不显著, 这与有

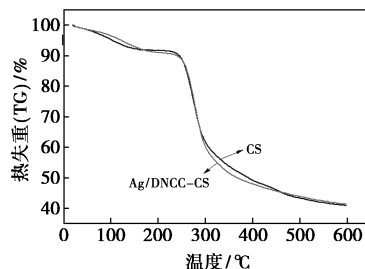


图 6 Ag/DNCC-CS 复合膜的热失重曲线图

关文献报道的用 DNCC 增强 CS 膜的热失重行为结果相一致^[10],也进一步证明了纳米银颗粒没有掺杂在 CS 体系中,而是包裹在 DNCC 网络中,纳米银没有影响 CS 的热稳定性能。

2.7 力学性能分析

Ag/DNCC-CS 复合膜的力学性能见表 1。从表 1 可知,Ag/DNCC-CS 复合膜的拉伸强度随 Ag/DNCC 含量的增加呈先升高后降低的趋势,当 Ag/DNCC 含量较低时(3%和5%),Ag/DNCC-CS 复合膜的拉伸强度分别达到 76.55、83.65MPa,比 CS 分别提高了 10.6%和 20.8%,这主要是 DNCC 和 CS 两者分子间的氢键作用,导致 Ag/DNCC-CS 复合膜的拉伸强度升高,当 Ag/DNCC 含量为 10%时,Ag/DNCC-CS 复合膜的拉伸强度达到 72.36MPa,拉伸强度有所降低,这主要原因是过量的纳米银颗粒在 DNCC 体系中可能发生了自身的团聚,在分子成膜过程中限制了高分子链的自由移动,降低了高分子链间的分子间作用力导致的^[11]。

表 1 Ag/DNCC-CS 复合膜的力学性能

膜样品	膜厚/mm	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
CS	0.035±0.05	69.22±1.44	8.35±0.66
Ag/DNCC(3%)-CS	0.042±0.11	76.55±3.43	6.55±0.82
Ag/DNCC(5%)-CS	0.048±0.09	83.65±4.31	4.87±0.74
Ag/DNCC(10%)-CS	0.049±0.12	72.36±3.52	4.23±0.53

2.8 抑菌性能分析

Ag/DNCC-CS 复合膜的抑菌性能见图 7。从图可以明显看出,Ag/DNCC-CS 复合膜对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抑菌性能随着 Ag/DNCC 含量的增加而增大,在 Ag/DNCC 含量为 10%条件下制得的 Ag/DNCC-CS 复合膜对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径分别为 12mm 和 9mm,显示出较好的抑菌性,也表明 Ag/DNCC-CS 复合膜对大肠杆菌比金黄色葡萄球菌的抑菌能力更强。

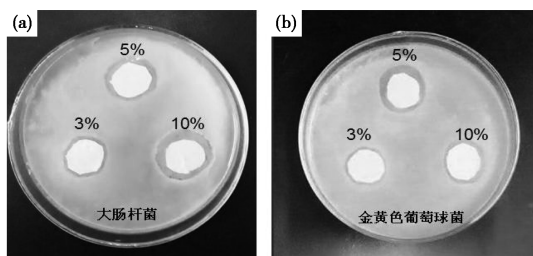


图 7 Ag/DNCC-CS 复合膜的抑菌性能
[(a)大肠杆菌;(b)金黄色葡萄球菌]

3 结论

纳米银包裹在 DNCC 的网络中,没有直接与 CS 发生配位反应,没有改变 CS 的结晶结构,仅是通过 DNCC 分子的羟基与 CS 分子的亚氨基发生分子间的氢键结合,改善了 Ag/DNCC-CS 复合膜的力学性能,Ag/DNCC 体系中的纳米银提高了 CS 的抑菌能力。添加 Ag/DNCC 制得的 Ag/DNCC-CS 复合膜均匀致密,拉伸强度得到提高。Ag/DNCC 含量为 10%制得的 Ag/DNCC-CS 复合膜的拉伸强度达到 72.36MPa,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有较好的抑菌能力。

参考文献

- [1] 冯智莹,王忠,葛昊,等.抗菌性纤维素/纳米银复合膜的制备及表征[J].塑料工业,2015,43(6):13-17.
- [2] 吴健,郑裕东,高爽,等.纳米银在细菌纤维素凝胶膜中的原位合成及性能表征[J].高等学校化学学报,2013,34(1):210-217.
- [3] 黄彪,卢麒麟,唐丽荣.纳米纤维素的制备及应用研究进展[J].林业科技开发,2016,1(5):1-9.
- [4] 孔杰.银/壳聚糖纳米复合材料的制备、表征及抗菌性能研究[D].广州:暨南大学,2013.
- [5] 蒋珩珩.银/壳聚糖复合物的制备及抗氧化、抑菌性能研究[D].杭州:浙江工商大学,2013.
- [6] 牛梅,戴晋明,侯文生,等.载银壳聚糖复合物的结构及其抗菌性能研究[J].材料导报,2011,25(10):15-18.
- [7] 刘青,安静,罗青枝,等.银/壳聚糖复合物的制备与表征[J].材料导报,2010,24(24):101-105.
- [8] Dong F, Li S, Yan M, et al. Preparation and properties of chitosan/nanocrystalline cellulose composite films for food packaging[J]. Asian Journal of Chemistry, 2014, 26(17): 5895-5898.
- [9] 刘忠明,董峰,王小林,等.纳米纤维素/壳聚糖复合膜的制备和性能[J].包装工程,2016,37(17):75-79.
- [10] Khan A, Khan R A, Salmieri S, et al. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(4): 1601-1608.
- [11] Shamel K, Ahmad M B, Wan M Z W Y, et al. Silver/poly(lactic acid) nanocomposites: preparation, characterization, and antibacterial activity[J]. International Journal of Nanomedicine, 2010, 5(4): 573-579.

收稿日期:2017-01-14

修稿日期:2018-02-28