

载银聚乙烯醇/纳米晶纤维素/氧化石墨烯 复合膜的制备及性能研究

梁真真 白绘宇* 张胜文 王 玮 石 刚 马丕明 东为富 刘晓亚

(江南大学化学与材料工程学院,合成与生物胶体教育部重点实验室,无锡 214122)

摘 要 首先通过溶液共混浇铸成膜法制备了聚乙烯醇/纳米晶纤维素/氧化石墨烯(PVA/CNC/GO)复合膜,随后将其浸泡在 AgNO_3 的乙醇/水混合溶液中,通过 PVA 还原 Ag^+ 制得了负载 Ag 的 PVA/CNC/GO 复合膜。使用扫描电子显微镜、紫外-可见分光光度计和万能材料试验机等手段对复合膜的结构与性能进行表征,结果表明:当 CNC 和 GO 质量比为 1:2 时,Ag 负载量达到最大值 9.51%。所制备的载 Ag 复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均具有优异的抗菌活性,同时具有良好的机械强度和耐水性。

关键词 聚乙烯醇,纳米晶纤维素,氧化石墨烯,银,抗菌复合膜

Preparation and property of Ag-loaded PVA/CNC/GO composite film

Liang Zhenzhen Bai Huiyu Zhang Shengwen Wang Wei Shi Gang
Ma Piming Dong Weifu Liu Xiaoya

(School of Chemistry and Material Engineering, Key Laboratory of Synthesis and
Biology Coloring, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Polyvinyl alcohol/cellulose nanocrystal/graphene oxide (PVA/CNC/GO) composite films were prepared by a solution blending casting method firstly. Then, Ag loaded composite films were prepared via immersing PVA/CNC/GO films in an ethanol/water mixing solution of AgNO_3 , in which Ag^+ was reduced to Ag by PVA. The structure and properties of films were characterized by scanning electron microscopy, UV-Vis spectrophotometer, universal material testing machine and so on. The results showed that Ag load reached the maximum value of 9.51% when the mass ratio of CNC and GO was set as 1:2. The prepared Ag loaded PVA/CNC/GO showed excellent antibacterial activity against both Escherichia coli and Staphylococcus aureus, and they also had good mechanical strength and water resistance.

Key words polyvinyl alcohol, cellulose nanocrystal, graphene oxide, Ag, antibacterial composite film

聚乙烯醇(PVA)是一种水溶性高分子材料,因具有优异的成膜性、生物相容性和可降解性等优点而广泛用作包装材料、粘接剂和生物医用材料等。但是,PVA 也存在着耐水性差、阻水性能差和抗菌活性低等缺点,这些限制了其在包装材料领域的广泛应用。因此,提高 PVA 耐水性、水阻隔性能和赋予抗菌性,以开发具有抗菌活性的新型包装材料对减少污染、保护环境、防止疾病^[1]具有重要的意义。研究表明将 PVA 和纳米粒子,如蒙脱土、纤维素纳米纤维、石墨烯等材料^[2]复合可以提高 PVA 复合

材料的耐水性;而将抗菌剂,如纳米 Ag、壳聚糖、香精油和单宁酸等材料^[3-4]添加到 PVA 基体中能够赋予 PVA 优异的抗菌性。其中纳米 Ag 因具有高效、广谱、持久的抗菌活性而被广泛用作抗菌剂,但 Ag 粒子(离子)的大量溶出会对环境和人类健康造成严重危害^[5]。因此,如何将纳米 Ag 固定在聚合物材料中成为了研究热点。

纳米晶纤维素(CNC)为一维棒状结构,具有高强度、高模量和大比表面积的特点,并且环保、可降解,CNC 表面大量的羟基能够和 Ag 相互作用,使

基金项目:国家自然科学基金(51373070);江南大学合成与生物胶体教育部重点实验室开放课题基金(JDSJ2016-05);中央高校基本科研基金(JUSRP51626B)

作者简介:梁真真(1992-),女,硕士,主要研究方向为高分子改性。

联系人:白绘宇。

其可以作为纳米 Ag 的载体^[6]。氧化石墨烯(GO)为二维片状结构,是一种性能优异的新型碳材料,具有高的比表面积和表面丰富的活性官能团,GO 的加入不仅可以改善聚合物的阻水性,也可为 Ag 提供负载位点^[7]。

本研究为提高 PVA 的耐水性和抗菌性,将 CNC 和 GO 作为复合纳米粒子对 PVA 进行改性,首先制备 PVA/CNC/GO 复合膜,再将薄膜浸泡到 AgNO₃ 的乙醇/水溶液中,经 PVA 还原将 Ag 固定在 PVA/CNC/GO 复合膜中。该实验过程简单、绿色、环保,所制备的薄膜具有良好的耐水性、水阻隔性和抗菌性,可用作包装材料。

1 实验部分

1.1 原料

聚乙烯醇(PVA,聚合度为 1700±50,醇解度为 99%,AR)、无水乙醇(AR)、硝酸银(AR)、琼脂粉(BR)、98%浓硫酸(AR)、硝酸钠(AR)、高锰酸钾(AR)、双氧水(AR),国药集团化学试剂有限公司;棉短绒(α -纤维素≥95%),湖北襄樊化纤公司;石墨粉(8000 目),阿拉丁试剂有限公司;实验室用水均为去离子水。

1.2 实验过程

1.2.1 CNC/GO 复合液的制备

根据文献[8],采用 65%硫酸酸解法制备得到 CNC。采用改进的 Hummers 法制得 GO^[9]。将制备的 CNC 和 GO 按质量比为 1:0、0:1、1:2、1:1、2:1 混合,超声分散 30min 得到 CNC/GO 水分散液并记为 C:G-1:0、C:G-0:1、C:G-1:2、C:G-1:1 和 C:G-2:1。

1.2.2 PVA/CNC/GO 复合膜的制备

将 2g PVA 在 95℃下溶解于 30mL 水中,后加入 CNC/GO 复合液(CNC/GO 为 PVA 质量的 3%),60℃下搅拌 20min,后将 PVA/CNC/GO 复合液倒入玻璃模具中,静置 24~36h 后于 40℃下干燥 4h,得到 PVA/CNC/GO 复合膜,并记为 PVA/(C:G-1:0)、PVA/(C:G-0:1)、PVA/(C:G-1:2)、PVA/(C:G-1:1)和 PVA/(C:G-2:1)。

作为对比,按相同工艺条件制备纯 PVA 膜。

1.2.3 载 Ag PVA/CNC/GO 复合膜的制备

将制备的薄膜剪成 60mm×60mm 的样条,其后浸入 AgNO₃ 的乙醇/水混合溶液中($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=9:1$,控制 AgNO₃ 浓度为 0.03mol/L),50℃下恒温搅拌 24h 得到载 Ag 的 PVA 复合膜,分别记为

PVA/Ag、PVA/(C:G-1:0)/Ag、PVA/(C:G-0:1)/Ag、PVA/(C:G-1:2)/Ag、PVA/(C:G-1:1)/Ag 和 PVA/(C:G-2:1)/Ag。

1.3 测试与表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型)对薄膜断面进行 SEM 和能谱(EDS)测试,测试前将样品在液氮中冷冻淬断;采用热重分析仪(TG,TGA/1100SF 型)对薄膜进行分析,并根据式(1)计算载 Ag 的 PVA 复合膜中 Ag 的含量;采用抑菌圈法对薄膜抗菌性能进行测试,将薄膜裁成 6mm 的圆片,贴于表面接种有大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的固体培养基上,于 37℃下培养 24h,观察薄膜周围细菌的生长情况;采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,TU-1901 型)测试薄膜水溶液的紫外吸收光谱和薄膜中 Ag 释放性能;采用万能材料试验机(Instron 5967 型),根据国标 GBT 1040.3—1006 测试薄膜的力学性能,拉伸速度为 10mm/min;将载薄膜裁剪成 6 个 15mm×15mm 的样条,于真空烘箱中烘干,称得膜质量为 m_0 (g),后置于 98%湿度下,每隔一定时间取出测其质量为 m (g),按照式(2)计算其吸水率;根据文献[10]采用杯式法测定载 Ag PVA 复合膜的水蒸汽透过率(WVP)。

$$W_{\text{Ag}} = W_2 - W_1 \quad (1)$$

式中, W_{Ag} 为载 AgPVA 复合膜中 Ag 含量,%; W_2 为载 AgPVA 复合膜在 650℃时的残余量,%; W_1 为 PVA 复合膜在 650℃时的残余量,%。

$$W(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 SEM 和 EDS 分析

图 1 为 PVA、PVA 复合膜和载 Ag PVA 复合膜断面的 SEM 图。由图可知,PVA 和 PVA/(C:G-1:2)复合膜断面上没有颗粒物,而载 Ag PVA 复合膜断面均出了颗粒物,将 PVA/(C:G-1:2)/Ag 复合膜断面放大更大的倍数,发现颗粒物直径为 20~80nm。

图 2 为 PVA/(C:G-1:2)/Ag 复合膜断面的 EDS 谱图。由图可知,PVA/(C:G-1:2)/Ag 复合膜中出现了银元素的信号,SEM 结果显示银元素分布均匀,进一步说明纳米银颗粒的形成。这是由于 Ag⁺和 PVA 上的羟基发生了相互作用,被还原为纳米 Ag^[11-13]。实验中还发现,与 PVA/Ag 复合膜相比,添加有 CNC 或/和 GO 的 PVA/(C:G-1:0)/

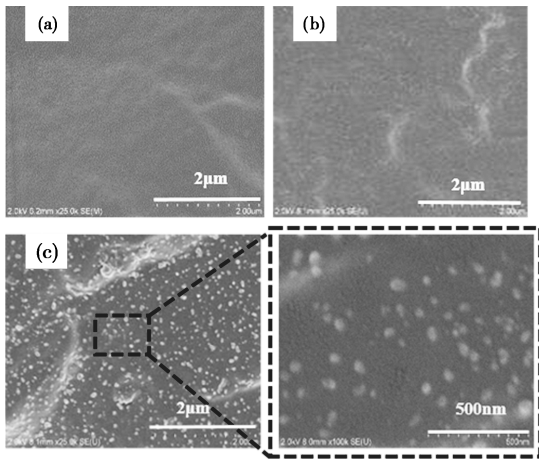


图 1 PVA(a)、PVA/(C:G-1:2)(b)和载 Ag PVA 复合膜断面(c)的 SEM 图
(图 c 插图为局部放大图)

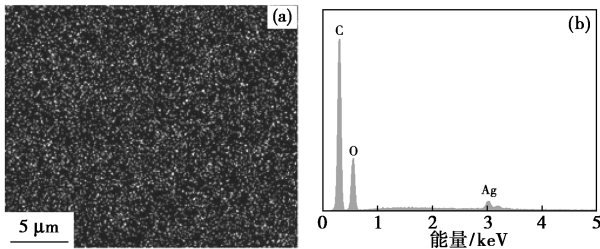


图 2 PVA/(C:G-1:2)/Ag 复合膜的 SEM 图(a)和 EDS 谱图(b)

Ag、PVA/(C:G-0:1)/Ag 和 PVA/(C:G-1:2)/Ag 复合膜断面上均出现了更多的 Ag 颗粒。这是由于 CNC 表面含有大量的羟基,GO 表面也存在大量的极性基团(羧基、羟基、环氧),这些含氧极性基团的存在能够吸附 Ag^+ ,使更多的 Ag^+ 进入 PVA/CNC/GO 复合膜中;同时 CNC 和 GO 较大的比表面积也为纳米 Ag 的形成提供了更多的负载位点。

2.2 TG 分析

PVA 复合膜和载 Ag PVA 复合膜的 TG 曲线见图 3。由图可知,薄膜在 $250 \sim 600^\circ\text{C}$ 均有一个质量分数明显下降的过程,质量损失达 70% 以上,这是由于在高温条件下,复合材料中的有机物(主要是 PVA、CNC 和 GO)发生了热降解过程,当温度达到 600°C 后,质量分数不在下降,此时残余组分为有机物炭化后的残余炭和无机组分 Ag。对比发现,载 Ag PVA 复合膜在 650°C 时的残余量大于 PVA 复合膜,表明纳米 Ag 成功负载到 PVA 复合膜中。根据式(1)计算得到载 Ag PVA 复合膜中 Ag 的含量[图 3(b)插表],PVA/Ag 复合膜中 Ag 含量为 5.61%,而含有 CNC 或/和 GO 的 PVA/(C:G)/Ag 复合膜,Ag 负载量均在 6.71% 以上;且当 CNC:

GO=1:2 时,PVA/(C:G-1:2)/Ag 复合膜中 Ag 负载量最多,为 9.51%。这是由于 CNC:GO=1:2 时,CNC 和 GO 在 PVA 中分散最为均匀,结构最为稳定^[14]所引起。

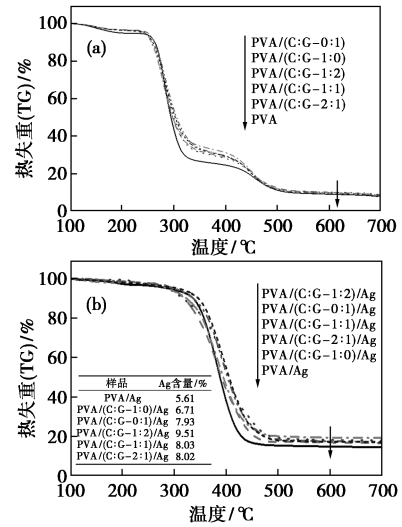


图 3 PVA 复合膜(a)和抗菌性 PVA 复合膜(b)的 TG 曲线图

(图 b 插图为抗菌性复合膜中 Ag 的质量分数)

2.3 抗菌性能

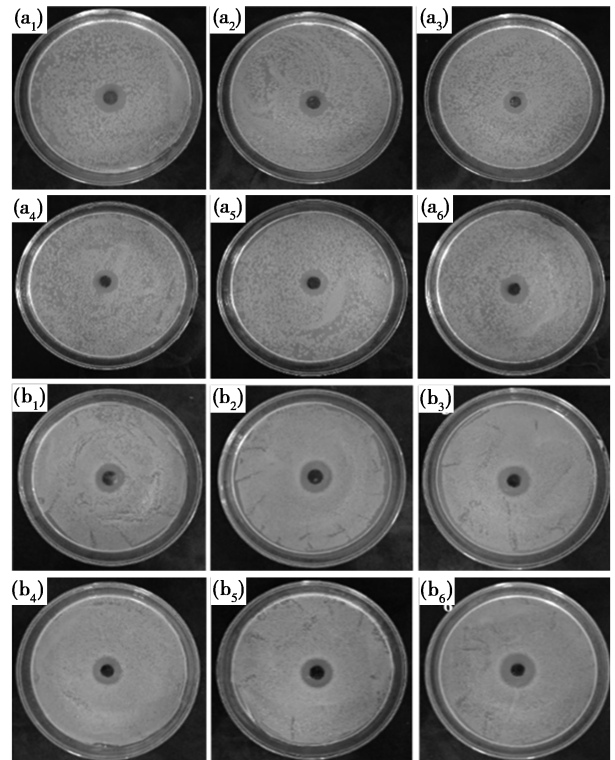


图 4 载 Ag PVA 复合膜对大肠杆菌(a)和金黄色葡萄球菌(b)的抗菌活性图

[(a₁, b₁)PVA/Ag; (a₂, b₂)PVA/(C:G-1:0)/Ag;
(a₃, b₃)PVA/(0:1)/Ag; (a₄, b₄)PVA/(C:G-1:2)/Ag;
(a₅, b₅)PVA/(C:G-1:1)/Ag; (a₆, b₆)PVA/(C:G-2:1)/Ag]

图 4 为载 Ag PVA 复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈图。由图可知,载 Ag PVA 复合膜周围均出现了明显的抑菌带,表明载 Ag PVA 复合膜均具有优异的抗菌活性。这是因为载 Ag PVA 复合膜中的 Ag 从薄膜中释放出来,杀死细菌^[15]。由图还可知,PVA/Ag 复合膜周围的抑菌圈最大[图 4(a₁, b₁)],PVA/(C:G-1:2)/Ag 复合膜的抑菌圈最小[图 4(a₄, b₄)],表明 PVA/Ag 复合膜显示出更好的抑菌效果对比 TG 结果发现,PVA/Ag 复合膜中 Ag 含量为 5.61,较 PVA/(C:G-1:2)/Ag 复合膜中 Ag 含量低,却显示出更好的抑菌效果。这是由于 Ag 系抗菌材料的抗菌活性不仅和聚合物中 Ag 含量及结构有关,而且还依赖于 Ag 的释放效果,而 Ag 的释放效果与聚合物的结构及 Ag 和聚合物基体的相互作用有关。因此,需对载 Ag PVA 复合膜中 Ag 释放效果进行进一步研究。

2.4 UV-Vis 分析和 Ag 释放行为

图 5 为载 Ag PVA 复合膜水溶液的 UV-Vis 谱图和 Ag 释放图。由图 5(a)可见,载 Ag PVA 复合膜水溶液在 410nm 处出现了一个明显的吸收峰,此峰即为纳米 Ag 的特征吸收峰,这是由 Ag 纳米粒子的表面等离子体共振所引起。对比不同载 Ag PVA 复合膜在 410nm 处的吸收强度,发现 PVA/Ag 水溶液的吸收强度最弱,而含有 CNC 或/和 GO 的载 Ag PVA 复合膜的吸收强度增强,且 PVA/(C:G-1:2)/Ag 复合膜水溶液的吸收强度最强,该复合膜中 Ag 负载量最高,这一结果和 TG 结果相一致。

由图 5(b)可见,载 Ag PVA 复合膜中 Ag 的释放速率最快,释放量最大。释放时间为 8d 时,大量 Ag 从薄膜中释放出来;含有 CNC/GO 的载 Ag PVA 复合膜中 Ag 释放速率相对较慢,且释放量较少表现出不同的释放行为,当 CNC:GO=1:2 时,PVA/(C:G-1:2)/Ag 复合膜的 Ag 释放速率最慢,在释放时间达 8d 之后仍保持着缓慢的释放。这是由于 Ag 纳米粒子的尺寸,聚合物基体的亲水性以及聚合物和 Ag 的作用力等均会对 Ag 的释放行为造成影响^[16]。载 Ag PVA 复合膜中 Ag 的释放速率较快,一方面是由于 Ag 和 PVA 的作用力较弱,另一方面是由于载 Ag PVA 复合膜耐水性较差,水分子进入 PVA 膜中后导致 PVA 膜原有的致密结构被破坏,使 Ag 易于从膜中析出。PVA/(C:G-1:2)/Ag 复合膜释放速率最慢,表明 CNC 或/和 GO 的存在改变了载 Ag PVA 复合膜中 Ag 的释放

行为,这是由于 CNC 和 GO 与 Ag 的作用力较强所致。

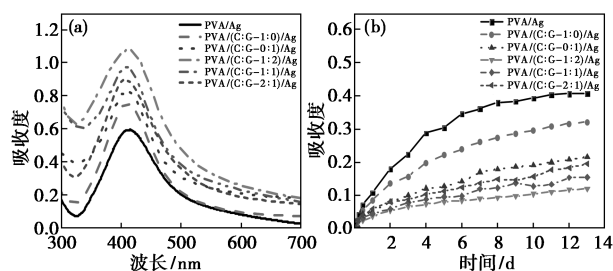


图 5 载 Ag PVA 复合膜水溶液的 UV-Vis 谱图(a)和 Ag 释放图(b)

2.5 力学性能、耐水性和阻隔性能

对载 Ag PVA 复合膜的拉伸强度、断裂伸长率、平衡吸水率和 WVP 进行了评价,结果见表 1。由表可知,PVA 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率分别为 62MPa 和 155%,而含有 CNC 或/和 GO 的载 Ag PVA 复合膜的拉伸强度与 PVA 膜相比均提高,当 CNC:GO=1:2 时,拉伸强度提高最明显,达 90MPa,提高了 47%;PVA 膜的吸水率和 WVP 值分别为 47% 和 $6.2 \times 10^{-11} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$,PVA/Ag 复合膜的吸水率和 WVP 值分别为 32.8% 和 $4.15 \times 10^{-11} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$,而含有 CNC 或/和 GO 的载 Ag PVA 复合膜的吸水率和 WVP 与 PVA 膜相比均下降,而 PVA/(C:G-1:2)/Ag 的吸水率和 WVP 值最低,分别为 18.2% 和 $2.09 \times 10^{-11} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$,相比于 PVA 膜,分别下降了 61% 和 66%。这是由于 CNC、GO 和 Ag 在 PVA 基体中的均匀分散,以及和 PVA 间的较强相互作用,导致 PVA 链上的活性羟基数减少,并在 PVA 基体中形成了更多的微通道,使 PVA 复合膜的耐水性和水阻隔性能均得到提高。

表 1 载 Ag PVA 复合膜的拉伸强度、断裂伸长率、

吸水率和 WVP 值

样品	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/%	吸水率/ %	WVP/ ($10^{-11} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
PVA	62	155	47.0	6.20
PVA/Ag	69	114	32.8	4.15
PVA/(C:G-1:0)/Ag	77	80	30.5	3.98
PVA/(C:G-0:1)/Ag	89	11	28.7	3.01
PVA/(C:G-1:2)/Ag	90	32	18.2	2.09
PVA/(C:G-1:1)/Ag	82	43	21.5	2.85
PVA/(C:G-1:0)/Ag	78	37	23.7	2.88

3 结论

(1)通过溶液共混浇铸成膜法制备了 PVA/CNC/GO 复合膜,后将纳米 Ag 成功负载到 PVA/CNC/GO 复合膜中。

(2)CNC 和 GO 的均匀分散能够为 Ag 纳米粒子提供负载位点,提高了纳米 Ag 粒子的负载量,当 CNC:GO=1:2 时,载 Ag PVA 复合膜 Ag 负载量最大,达 9.51%。

(3)载 Ag PVA 复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均具有优异的抗菌活性,且当 CNC:GO=1:2 时,PVA/(C:G-1:2)/Ag 复合膜中 Ag 的负载量最大、Ag 释放速率最慢、释放周期长

(4)纳米 Ag、CNC 和 GO 的存在显著提高了 PVA 复合膜的拉伸强度、耐水性和水阻隔性能。

参考文献

- [1] Sung S Y, Sin L T, Tee T T, et al. Antimicrobial agents for food packaging applications[J]. Trends in Food Science & Technology, 2013, 33(2): 110-123.
- [2] Frone A N, Nicolae C A, Gabor R A, et al. Thermal properties of water-resistant starch-polyvinyl alcohol films modified with cellulose nanofibers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 121: 385-397.
- [3] Pelgrift R Y, Friedman A J. Nanotechnology as a therapeutic tool to combat microbial resistance[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2013, 65(13): 1803-1815.
- [4] Kamoun E A, Chen X, Eldin M S M, et al. Crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels for wound dressing applications: a review of remarkably blended polymers[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2015, 8(1): 1-14.
- [5] Li X, Lenhart J J. Aggregation and dissolution of silver nanoparticles in natural surface water[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(10): 5378-5386.
- [6] Rehan M, Barhoum A, Van Assche G, et al. Towards multifunctional cellulosic fabric: UV photo-reduction and in-situ synthesis of silver nanoparticles into cellulose fabrics[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 98: 877-886.
- [7] Li J, Liu X, Lu J, et al. Anti-bacterial properties of ultrafiltration membrane modified by graphene oxide with nano-silver particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 484: 107-115.
- [8] 李育飞, 白绘宇, 王玮, 等. 不同形态的纳米晶纤维素的制备及其性能研究[J]. 纤维素科学与技术, 2015, 23(4): 9-15.
- [9] Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [10] Tomé L C, Gonçalves C M B, Boaventura M, et al. Preparation and evaluation of the barrier properties of cellophane membranes modified with fatty acids[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 836-842.
- [11] Liang K L, Wang Y C, Lin W L, et al. Polymer-assisted self-assembly of silver nanoparticles into interconnected morphology and enhanced surface electric conductivity[J]. Rsc Advances, 2014, 4(29): 15098-15103.
- [12] Diaz-Cruz C, Nuñez G A, Espinoza-Gómez H, et al. Effect of molecular weight of PEG or PVA as reducing-stabilizing agent in the green synthesis of silver-nanoparticles[J]. European Polymer Journal, 2016, 83: 265-277.
- [13] Zhang Y, Wan Y, Shi Y, et al. Facile modification of thin-film composite nanofiltration membrane with silver nanoparticles for anti-biofouling[J]. Journal of Polymer Research, 2016, 23(5): 105.
- [14] El-Miri N, El Achaby M, Fihri A, et al. Synergistic effect of cellulose nanocrystals/graphene oxide nanosheets as functional hybrid nanofiller for enhancing properties of PVA nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137: 239-248.
- [15] Archana D, Singh B K, Dutta J, et al. Chitosan-PVP-nano silver oxide wound dressing: in vitro and in vivo evaluation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 73: 49-57.
- [16] Sukhorukova I V, Sheveyko A N, Shvindina N V, et al. Approaches for controlled Ag⁺ ion release: influence of surface topography, roughness, and bactericide content[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(4): 4259-427.

收稿日期: 2017-08-16

修稿日期: 2017-10-20

欢迎登陆《化工新型材料》投稿系统, www.hgxx.org