

载银纳米纤维素/聚乙烯醇复合膜的制备及性能研究

魏占锋, 董峰, 王哲, 李雪青

(齐齐哈尔大学, 齐齐哈尔 161006)

摘要: **目的** 制备一种具有良好力学性能和抑菌性能的新型抗菌聚乙烯醇复合膜。**方法** 通过酸水解微晶纤维素制备纳米纤维素, 经高碘酸钠氧化获得醛基纳米纤维素, 加入银氨溶液原位合成载银纳米纤维素 (Ag-DCNC)。以聚乙烯醇 (PVA) 为成膜基底, 加入 Ag-DCNC 共混流延制备载银纳米纤维素/聚乙烯醇复合膜。**结果** Ag-DCNC 体积分数为 3% 时, 复合膜的拉伸强度比纯 PVA 膜提高了 8.8%。Ag-DCNC 体积分数为 5% 的复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均具有较好的抑菌效果。**结论** 载银纳米纤维素/聚乙烯醇复合膜具有较好的力学强度, 对 2 种细菌均有良好的杀菌效果。该材料不但具有良好的性能, 而且合成工艺简单, 可以作为一种很有前途的抑菌膜用于包装行业。

关键词: 银; 纳米纤维素; 聚乙烯醇; 复合膜

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)09-0051-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.09.009

Preparation and Properties of Silver-dialdehyde Cellulose Nanocrystals/Polyvinyl Alcohol Composite Films

WEI Zhan-feng, DONG Feng, WANG Zhe, LI Xue-qing
(Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a new antibacterial polyvinyl alcohol composite film with good mechanical and antibacterial properties. Cellulose nanocrystals were prepared by acid hydrolysis, dialdehyde cellulose nanocrystals were prepared by oxidation of sodium periodate, and silver-dialdehyde cellulose nanocrystals (Ag-DCNC) were in-situ synthesized by incorporation of Tollens' reagent. With PVA as the film base, the composite film (Ag-DCNC/PVA) made of Ag-DCNC and polyvinyl alcohol (PVA) was prepared by solution casting. The tensile strength of composite films with 3% (volume fraction) Ag-DCNC content was improved by 8.8% compared with the pure PVA films. The antibacterial effect of composite films with 5% (volume fraction) Ag-DCNC content on escherichia coli and staphylococcus aureus was better. Ag-DCNC/PVA composite films show good mechanical strength and antibacterial effect against two kinds of bacteria. With both good properties and simple synthesis technology, such material can be treated as a very promising antibacterial film applied in the packaging industry.

KEY WORDS: silver; cellulose nanocrystals; polyvinyl alcohol; composite film

纳米银 (Ag) 具有杀菌能力强、活性高、渗透性强等优点, 对细菌和霉菌等都表现出很好的抑菌性, 且抑菌作用持久, 可用作抑菌材料广泛用于包装行业^[1]。纳米 Ag 粒子粒径越小, 其抑菌效率越高,

但粒径越小, 表面能越大, 在溶液介质中越易团聚, 团聚又会限制纳米 Ag 的抑菌效率^[2]。将纳米 Ag 负载在比表面积较大, 化学性质稳定的载体上, 不仅可以解决纳米 Ag 易团聚的难题, 还可以控制 Ag 粒子

收稿日期: 2017-11-21

基金项目: 黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目 (135109305); 大学生创新创业训练计划 (201710232132); 齐齐哈尔市科技局项目 (GYGG201611)

作者简介: 魏占锋 (1994—), 男, 齐齐哈尔大学本科生, 主攻高分子材料。

通信作者: 董峰 (1984—), 男, 博士, 齐齐哈尔大学讲师, 主要研究方向为纳米材料的制备及改性。

的粒径^[3]。纳米纤维素(CNC)具有高结晶度、高强度和较大的比表面积,可用作纳米Ag的负载物质^[4]。文中研究通过高碘酸盐的选择性氧化作用,使纤维素链中葡萄糖环上的C2—C3键断开,使羟基转化成具有高还原性的二醛基^[5]。银氨溶液中的银氨络合物 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 可被醛基还原为零价银,生成的银游离于醛基纳米纤维素(DCNC)周围,随后银在水-纤维素二元体系中结晶长大形成载银纳米纤维素(Ag-DCNC)^[6]。最后将其加入聚乙烯醇(PVA)中,既可提高PVA膜的力学性能,还能赋予PVA膜优良的抑菌性能,扩大PVA膜的应用领域。

目前利用CNC改善PVA膜的文献报道很多^[7-10],也有用化学还原剂和 γ 射线辐照合成纳米Ag复合PVA的文献报道^[11-13],但是通过醛基纳米纤维素原位合成纳米Ag,且用Ag-DCNC改善PVA膜的研究还未见报道。通过透光、拉伸强度、热失重、抑菌等测试表征了载银纳米纤维素/聚乙烯醇(Ag-DCNC/PVA)复合膜的相关性能,为Ag-DCNC/PVA复合膜作为抑菌包装材料提供理论参考。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料:微晶纤维素(粒度为20~100 μm)和聚乙烯醇(平均聚合度为1750 $\pm$ 50),天津市光复精细化工研究所;高碘酸钠、氢氧化钠、硝酸银、硫酸、氨水、甘油,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;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。

主要仪器:透射电镜(H7650),日本日立公司;同步热分析仪(NETZSCH STA 449F3),德国耐驰公司;紫外可见分光光度计(TU-1901),北京普析通用仪器有限责任公司;材料拉伸试验机(LDX-201),北京兰德梅克科技开发有限公司;超声波细胞粉碎机(Scientz-II D),宁波新芝生物科技股份有限公司;冷冻干燥机(FD-1A-50),北京博医康实验仪器有限公司;恒温水浴振荡器(SHA-B),上海比朗仪器有限公司;恒温培养箱(HHCP-7W),上海博讯医疗设备厂;数显外径千分尺(Mitutoyo),东莞万江伟达仪器公司。

1.2 载银纳米纤维素的制备

将微晶纤维素10 g与150 mL体积分数为64%的浓硫酸在45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中磁力搅拌2 h,加大量蒸馏水停止水解反应得到乳白色悬浮液,在10 000 r/min的高速离心机中多次离心至中性后,收集得到体积分数为0.2%的CNC胶体。取上述CNC胶体100 mL,加入0.2 g高碘酸钠在避光条件下磁力搅拌24 h,在

10 000 r/min的高速离心机中多次离心除盐后,加蒸馏水稀释至100 mL,经超声细胞破碎机(500 W,30 min)超声分散,得到具有醛基结构的DCNC,再加入10滴左右的新配饱和银氨溶液,充分震荡后置于40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中20 min,得到体积分数为0.2%的棕黄色悬浮液,记为载银纳米纤维素(Ag-DCNC)。

1.3 载银纳米纤维素/聚乙烯醇复合膜的制备

取10 g聚乙烯醇加入100 mL蒸馏水中,在90 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中磁力搅拌2 h后形成体积分数为10%的均匀溶液。取一定体积的Ag-DCNC悬浮液(纳米银体积分数分别为1%、3%和5%)加入PVA溶液中,于45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下磁力搅拌2 h后,在真空脱泡机中(真空度为-0.9 MPa)于室温下真空脱泡1 h,再将其倒入培养皿内,于60 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱中干燥,固化后脱膜,得到载银含量不同的复合膜,纳米银体积分数为1%、3%和5%的复合膜分别记为Ag-DCNC-1/PVA, Ag-DCNC-3/PVA, Ag-DCNC-5/PVA。

1.4 载银纳米纤维素/聚乙烯醇复合膜的表征

将实验制备的载银纳米纤维素溶液和纯水分别放入2个比色皿中进行紫外测试,设置扫描速率为30 nm/min,扫描波长范围为200~800 nm。使用移液枪取0.5 μL 的载银纳米纤维素溶液滴在铜网上,室温下干燥后获得透射测试样品,并进行透射电镜测试。将膜样品切成长条形(1.5 cm $\times$ 7 cm)置入比色皿中进行透光率测试,波长范围为200~800 nm。在膜样品上随机取5个点,测试厚度并取平均值。拉伸试验机的初始夹距设为50 mm,拉伸速度设为20 mm/min,置入长条形膜样品(2.5 cm $\times$ 15 cm)进行拉伸强度和断裂伸长率测试。热性能测试温度范围为50~600 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。测试复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌效果,计算菌落总数,测试方法参照文献[14]。每个实验进行5组重复。

2 结果和讨论

2.1 载银纳米纤维素溶液的紫外光谱分析

载银纳米纤维素溶液的紫外吸收光谱见图1,可以看出,最大吸收波长为414 nm,该峰值为球型纳米银粒子的特征吸收峰^[15],表明在醛基纤维素纳米结构中有纳米银的存在。

2.2 载银纳米纤维素的透射电镜分析

载银纳米纤维素的透射电镜见图2,可以看出,长纤维周围散布着很多细小的纳米银颗粒,纳米银包裹于醛基纤维素纳米网络中,未出现团聚现象。纳米银一般为球型,直径大多分布在20~40 nm之间。

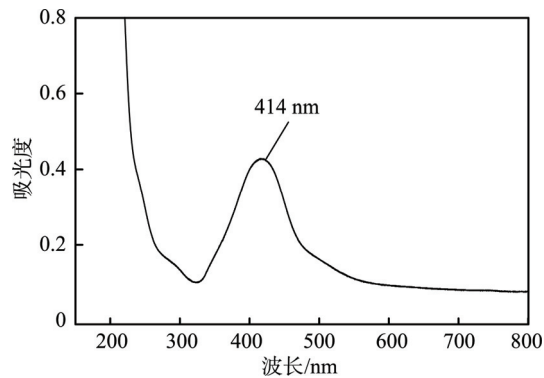


图 1 载银纳米纤维素溶液的紫外吸收光谱
Fig.1 Ultraviolet absorption spectrum of Ag-DCNC solution

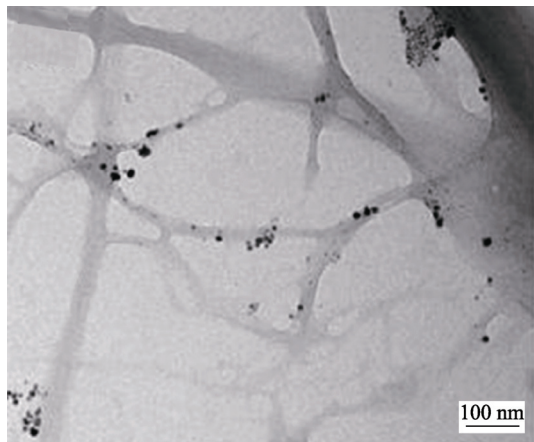


图 2 载银纳米纤维素的透射电镜
Fig.2 TEM image of Ag-DCNC

2.3 载银纳米纤维素/聚乙烯醇复合膜的透光率分析

载银纳米纤维素/聚乙烯醇复合膜的紫外可见吸收光谱见图 3，在 450 nm 附近的透光率表明，Ag-DCNC 的加入对于 PVA 膜的透光率影响显著。较低含量的 Ag-DCNC 与 PVA 间形成的分子间氢键部分阻隔了光线的透过，当 Ag-DCNC 的体积分数增大到 5% 时，纳米银发生了自身的团聚，高分子体系中纳米银颗粒增大，对光的阻隔能力增强使得复合膜的透光率显著降低^[15]。

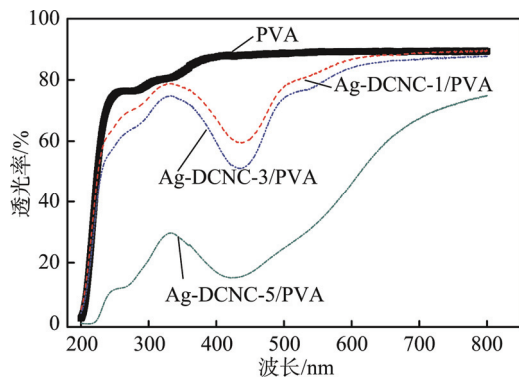


图 3 载银纳米纤维素/聚乙烯醇复合膜的透光率
Fig.3 Light transmittance of Ag-DCNC/PVA composite film

2.4 载银纳米纤维素/聚乙烯醇复合膜的力学性能分析

载银纳米纤维素/聚乙烯醇复合膜的力学性能数据见表 1，可以看出，复合膜的拉伸强度随着 Ag-DCNC 含量的增加呈先升高后降低的趋势。当 Ag-DCNC 体积分数较低时（1% 和 3%），主要发生的是 CNC 和 PVA 分子间的氢键作用，复合膜的拉伸强度升高^[10]。随着 Ag-DCNC 含量的提高，复合膜拉伸强度降低的原因是因为过量的纳米银颗粒发生团聚，在 高分子成膜过程中限制了高分子链的自由移动，降低了高分子链的分子间作用力^[15]。

表 1 载银纳米纤维素/聚乙烯醇复合膜的力学性能
Tab.1 Mechanical properties of Ag-DCNC/PVA composite film

膜样品	厚度/ mm	拉伸 强度/MPa	断裂 伸长率/%
PVA	0.105±0.03	82.86±0.54	6.3±0.4
Ag-DCNC-1/PVA	0.082±0.01	86.12±0.43	2.9±0.2
Ag-DCNC-3/PVA	0.088±0.01	90.25±1.36	2.2±0.2
Ag-DCNC-5/PVA	0.089±0.02	69.88±1.14	2.4±0.3

2.5 载银纳米纤维素/聚乙烯醇复合膜的热性能分析

载银纳米纤维素/聚乙烯醇复合膜的热重性能分析见图 4，可以看出，Ag-DCNC/PVA 复合膜的热分解行为既不同于 CNC/PVA 复合膜^[9-10]，也不同于 Ag/PVA 复合膜^[11,16]。表现为 Ag-DCNC 的加入对于 PVA 膜热性能的提高效果不明显，这可能是由于 Ag-DCNC 分子结构上的部分羟基与 PVA 分子结构上的羟基在形成分子间氢键的同时，包绕在醛基纤维素纳米结构中的纳米银发生了自身的团聚。Ag-DCNC 含量越高，团聚越严重，团聚使得 Ag-DCNC 与 PVA 基体间的相容性变差，影响了复合膜的热稳定性。

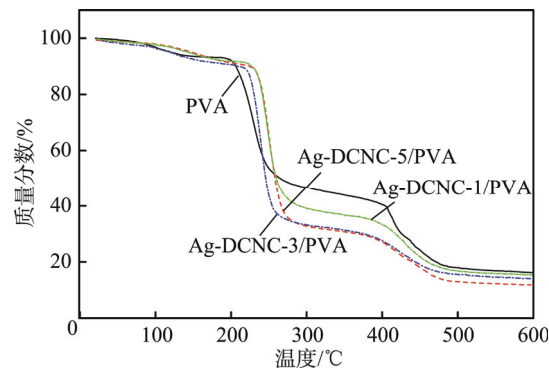


图 4 载银纳米纤维素/聚乙烯醇复合膜的热重性能
Fig.4 Thermogravimetric property of Ag-DCNC/PVA composite film

2.6 载银纳米纤维素/聚乙烯醇复合膜的抑菌分析

载银纳米纤维素/聚乙烯醇复合膜的抑菌性能分

析见图5,可以看出,复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都有较好的抑菌效果。由于纳米银粒子与细菌接触而使纳米银粒子黏附在细菌的细胞膜上,进而渗入细菌内部,在细菌内部纳米银离子通过与酶蛋白中的硫和磷发生作用,使细菌丧失了酶活性导致细菌死亡^[17]。复合膜的抑菌效果随着载银量的增加而提高,而且Ag-DCNC-5/PVA复合膜对大肠杆菌的抑菌效果比金黄色葡萄球菌的抑菌效果好。

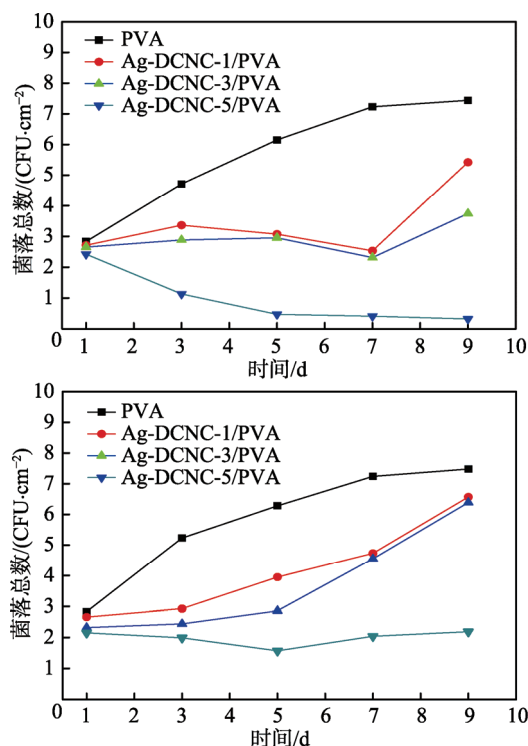


图5 载银纳米纤维素/聚乙烯醇复合膜的抑菌性能
Fig.5 Antibacterial property of Ag-DCNC/PVA composite film

3 结语

利用高碘酸钠氧化纳米纤维素获得含有二醛基结构的纳米纤维素,再与银氨溶液反应原位合成纳米银颗粒,利用纳米纤维素巨大的空间表面积分散纳米银,很好地解决了纳米银易团聚的问题。制备的复合膜既可以利用纳米纤维素良好的力学强度改善聚乙烯醇膜的力学性能,又可以通过负载的银提高聚乙烯醇膜的抑菌性能。实验结果表明,含有Ag-DCNC体积分数为3%的PVA复合膜的拉伸强度提高了8.8%,Ag-DCNC的加入有利于提高PVA膜的抑菌性能,Ag-DCNC体积分数为5%的PVA复合膜对大肠杆菌的抑菌效果优于金黄色葡萄球菌。

参考文献:

[1] 杨龙平,章建浩,黄明明,等. 纳米材料在食品包装

中的应用及安全性评价[J]. 包装工程, 2015, 36(1): 19—23.

YANG Long-ping, ZHANG Jian-hao, HUANG Ming-ming, et al. Application and Safety Evaluation of Nanomaterial in Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(1): 19—23.

[2] 郭少波. 银系纳米复合材料的抑菌研究[D]. 汉中: 陕西理工学院, 2016.

GUO Shao-bo. Antibacterial Properties of Nanometer Ag Composite Materials[D]. Hanzhong: Shaanxi University of Technology, 2016.

[3] 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.

FENG Zhi-ying, WANG Zhong, GE Hao, et al. Preparation and Characterization of Antibacterial Cellulose/Silver Nanoparticles Films[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(6): 13—17.

[4] 王海英,孟围,刘志明. 纳米纤维素/银纳米粒子的制备和表征[J]. 功能材料, 2013, 44(5): 677—681.

WANG Hai-ying, MENG Wei, LIU Zhi-ming. Preparation and Characterization of Nanocrystalline Cellulose/Silver Nanoparticles[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(5): 677—681.

[5] LU T, LI Q, CHEN W, et al. Composite Aerogels Based on Dialdehyde Nanocellulose and Collagen for Potential Applications as Wound Dressing and Tissue Engineering Scaffold[J]. Composites Science & Technology, 2014, 94(4): 132—138.

[6] 温晓晓,郑裕东,吴健,等. 纳米银/氧化细菌纤维素复合抑菌材料的制备和表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2014(S): 220—224.

WEN Xiao-xiao, ZHENG Yu-dong, WU Jian, et al. Preparation and Characterization of Nano-silver/Oxidized Bacterial Cellulose Composites[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014(S): 220—224.

[7] 王宝霞,李大纲. 利用废弃滤纸制备纳米纤维素/聚乙烯醇包装复合材料[J]. 包装工程, 2015, 36(1): 61—64.

WANG Bao-xia, LI Da-gang. Preparation of Disused Filter Paper Cellulose Nanofibers-Reinforced PVA Composites[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(1): 61—64.

[8] 白盼星,邓子悦,王师霞,等. 纳米纤维素晶体的制备及其对聚乙烯醇薄膜的增强性能研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(12): 37—40.

BAI Pan-xing, DENG Zi-yue, WANG Shi-xia, et al. Preparation of Nanocellulose Crystals and Its Reinforcing Properties for Polyvinyl Alcohol Film[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(12): 37—40.

[9] 唐丽荣,黄彪,戴达松,等. 聚乙烯醇/纳米纤维素晶体复合膜热学性能[J]. 林业科学, 2011, 47(11): 144—148.

TANG Li-rong, HUANG Biao, DAI Da-song, et al.

- The Crystallization Behaviors and Thermal Properties of PVA/NCC Composite Films[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2011, 47(11): 144—148.
- [10] 吴鹏, 刘志明, 赵煦, 等. 冷冻预处理对纳米纤维素/聚乙烯醇膜性能的影响[J]. *林产化学与工业*, 2013(3): 24—30.
WU Peng, LIU Zhi-ming, ZHAO Xu, et al. Effect of Frozen Pretreatment on Properties of Nano-cellulose/Polyvinyl Alcohol Membrane[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2013(3): 24—30.
- [11] 庄旭品, 康卫民, 任元林, 等. 聚乙烯醇-纳米银复合膜的制备及表征[J]. *塑料工业*, 2010(6): 72—75.
ZHUANG Xu-pin, KANG Wei-min, REN Yuan-lin, et al. Preparation and Characterization of PVA/Nano-Ag Composite Film[J]. *China Plastics Industry*, 2010(6): 72—75.
- [12] MBHELE Z H, SALEMANE M G, SITTERT C G, et al. Fabrication and Characterization of Silver-Polyvinyl Alcohol Nanocomposites[J]. *Journal of Polymer Research*, 2014, 15(4): 1—10.
- [13] SWAROOP K, FRANCIS S, SOMASHEKARAPPA H M. Gamma Irradiation Synthesis of Ag/PVA Hydrogels and Its Antibacterial Activity[J]. *Materials Today Proceedings*, 2016, 3(6): 1792—1798.
- [14] 董峰. 基于果蔬包装的纳米纤维素/壳聚糖复合膜的制备、性能及应用[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2015.
DONG Feng. Preparation, Property and Application of Nanocellulose/Chitosan Composite Film Based on Fruit and Vegetable Package[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2015.
- [15] SHAMELI 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.
- [16] 张杰, 张军华. 聚乙烯醇基热致导电复合膜的制备[J]. *化学研究与应用*, 2016, 28(5): 649—653.
ZHANG Jie, ZHANG Jun-hua. Preparation of Poly(vinyl alcohol) Conductive Composite Films by Thermal Reduction Method[J]. *Chemical Research and Application*, 2016, 28(5): 649—653.
- [17] 赵大川, 黄宗海, 林志群, 等. 新型纳米银壳聚糖敷料的应用研究[J]. *重庆医学*, 2016, 45(23): 3237—3240.
ZHAO Da-chuan, HUANG Zong-hai, LIN Zhi-qun, et al. Application Research of a Novel Silver Nanoparticles Chitosan Dressing[J]. *Chongqing Medicine*, 2016, 45(23): 3237—3240.