

文章编号:1673-9981(2014)03-0160-05

水溶液合成纳米银/纳米微晶纤维素复合物及其抗菌性能

张念椿¹, 敖玉银¹, 丁恩勇², 胡建强¹

1. 华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640; 2. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640

摘要:以环境友好的高分子材料纳米微晶纤维素(CNC)为载体,在水溶液中合成了Ag/CNC纳米复合物.结果表明,在超声的作用下,Ag⁺被还原为纳米银负载于CNC上,CNC可以明显防止纳米银粒子团聚,且该纳米复合物在水中具有良好的可溶性.经透射电子显微镜TEM检测,超声反应60 min时,有足够多的纳米银均匀地负载于CNC上,所制得的Ag/CNC纳米复合物中的纳米银呈球形、粒径为30~50 nm、粒子大小较为一致,并均匀地覆盖于CNC表面上.抗菌性测试表明,该复合物具有优异的抗菌性能.

关键词:水溶液;超声还原法;Ag/CNC复合物;抗菌性能

中图分类号:TQ340.79

文献标识码:A

纤维素是环境友好的高分子材料,以纤维素为基体,取代目前昂贵的合成高分子基体,开展纤维素基功能纳米复合材料的研究,可以显著降低复合材料的制备成本,促进此类材料的推广应用^[1-2].有机抗菌剂热稳定性较差、易分解、持久性差、通常毒性较大以及长时间使用对人体有害,为了克服有机抗菌剂的缺点,人们逐渐将研究方向转向无机抗菌剂^[3].银系抗菌材料属于无机抗菌剂,其优点是低毒、耐热、抗菌持久和抗菌性广等,可广泛应用于纺织品、洗涤剂、容器餐具和空调冰箱等领域.银系抗菌材料中的纳米银具有抗菌效果好、安全性高、效力持久、耐候性强且无细菌耐药性等特点受到了研究人员的极大关注.但是银纳米颗粒很容易团聚,会影响其抗菌性能,一般将纳米银分散在无机氧化物或高分子基材上,使其分布均匀以及无明显的颗粒聚集,该类纳米银复合物在生物医学领域以及抗菌性能上具有潜在的应用优势^[4-6].纳米银或者游离状态的银对人体是安全的,哈佛大学医学院的外科教授Robert H. D等阐述了纳米银抗菌机理以及毒性等,他认为银通过阻断微生物的呼吸酶系统(阻断其能量产生)来杀灭微生物,且对人体细胞没有负面影

响,几个世纪以来银的使用证明了其对人体组织是无毒的^[7].

本研究以CNC(纳米微晶纤维素)为基体,以水溶液为介质,利用简单的超声还原法制备了纳米银负载于CNC的复合物(Ag/CNC复合物),并对其抗菌性能进行了研究.采用CNC作为基底材料,扩大了银/纳米微晶纤维素复合材料的原料来源.所制备的Ag/CNC-3复合物中的纳米银颗粒粒径均一,均匀地分散在微晶纤维素基材上,且工艺简单易行,生产成本低,适合工业化推广.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂:AgNO₃(纯度≥99.9%,分析纯)、无水乙醇(纯度≥99.5%,分析纯)购于广州化学试剂有限公司;质量分数4%的纳米微晶纤维素由本实验室制备;实验用水为净化的二次去离子水,25℃时电阻率≥18.2 MΩ·cm.

仪器:JEOL-2010型透射电子显微镜(TEM,加速电压200kV);TG16-WS台式高速离心机(湘仪

收稿日期:2013-11-12

作者简介:张念椿(1981-),男,江西南昌人,博士.

离心机);KQ3200E型超声波仪器(昆山超声仪器有限公司);傅里叶红外光谱仪 FTIR(EQUINOX-55, Thermo Electron Corporation)分析;电子天平(BS124S,北京赛多利斯仪器系统有限公司)。

1.2 合成 Ag/CNC 复合物

取 10 g 质量分数为 4% 的 CNC 置于 500 mL 烧杯中,再加入 200 mL 的 DI 水,超声 15 min 使其分散,然后逐滴加入新配制的 1×10^{-3} mol/L 的 AgNO_3 溶液 5 mL。在超声反应时间分别为 20, 40, 60, 80 min 时,制备了样品 Ag/CNC-1, Ag/CNC-2, Ag/CNC-3 和 Ag/CNC-4。将上述制得的样品分别在 10000 r/min 下离心分离 15 min,并依次用无水乙醇和 DI 水(Ag/CNC 纳米复合物在 DI 水中具有良好的可溶性)对产物进行洗涤。最后,将得到的样品在 60 °C 真空中干燥 3 h。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

图 1 为不同超声反应时间下制备的纳米银负载于纳米微晶纤维素的 Ag/CNC 纳米复合材料的 TEM 图。从图 1(a)看出,超声反应为 20 min 时,得

到的纳米银颗粒较小,但纳米银负载不均匀。从图 1(b)看出,Ag/CNC-2 的纳米银粒径比 Ag/CNC-1 的大,分布稍均匀,但颗粒大小不均。继续延长超声反应时间至 60 min 时,从图 1(c)可看出,在 CNC 表面分布的纳米银颗粒大小均匀,为球形颗粒,粒径在 30~50 nm,银纳米粒子均匀地覆盖 CNC 表面。图 1(d)是超声反应 80 min 的 Ag/CNC-4 的 TEM 图。图 1(d)显示,CNC 表面的银颗粒大小不均,呈团聚状。说明用超声反应法可制备出 Ag/CNC 复合物,但受超声反应时间的影响较大。从上面的测试结果得出其影响机制如下:初期,随着超声还原时间的增加,不断有银纳米粒子生成,是纳米银逐渐增多的过程,在此过程银粒子较少且分布不均。当超声时间达到一定时间时,本实验为 60 min,生成的纳米银颗粒大小均一,并均匀地覆盖 CNC 表面。后期,当超声反应时间足够长时,生成的纳米银粒径增大并出现团聚。从图 1 可知,CNC 的纳米网络结构为纳米银生成提供了空间。因此,CNC 可以作为负载纳米银的载体。当超声反应时间为 60 min 时,获得的 Ag/CNC 复合物的纳米银颗粒大小均匀,负载量足够多,且在 CNC 表面分布均匀。

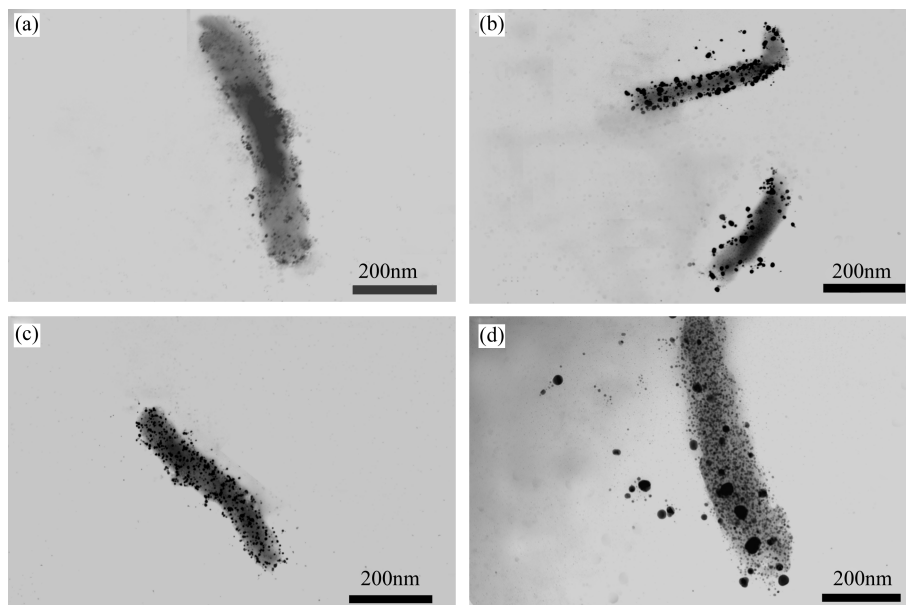


图 1 Ag/CNC 复合物的 TEM 图像照片

(a) Ag/CNC-1;(b) Ag/CNC-2;(c) Ag/CNC-3;(d) Ag/CNC-4

Fig.1 TEM image of (a) Ag/CNC-1, (b) Ag/CNC-2, (c) Ag/CNC-3 and (d) Ag/CNC-4

2.2 XRD 分析

分别对基体 CNC 和负载银后的复合物 Ag/CNC 进行 X-衍射仪分析,如图 2 所示.

图 2(a)是 CNC 的 XRD 图.从图 2(a)可观察到三个强峰,这 3 个峰位分别在 12° , 20° , 22° .其中 20° 处的峰最强,与典型的纤维素 II 的 XRD 图谱一致.图 2(b)是复合物 Ag/CNC-1 的 XRD 图.从图 2(b)可看出,Ag/CNC-1 纳米复合物具有明显的银晶体

结构特征峰,与粉末衍射标准卡片(PDF)中银的衍射峰对比可以确认,位于 38.12° , 44.12° , 64.13° , 78.11° 处的峰分别为 Ag (111), Ag (200), Ag (220), Ag (311)晶面的衍射峰.衍射结果表明,银晶体为面心立方结构^[8], XRD 显示所制得的产物含有银和 CNC 的衍射峰,说明产物为 Ag/CNC 复合材料.在衍射图谱中未见有其他杂质峰,说明制得的产物的纯度较高.

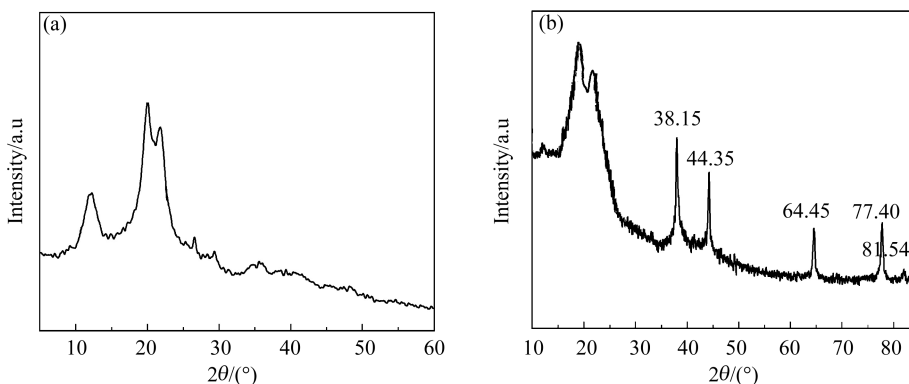


图 2 CNC 和产物 Ag/CNC-1 的 X-射线衍射图谱
(a)CNC;(b)产物 Ag/CNC-1

Fig.2 XRD patterns of sample CNC and Ag/CNC nano-composites

2.3 红外图谱分析

图 3 为 CNC 和 Ag/CNC-3 的红外光谱图.由图 3 曲线 b 可看出,负载银的 CNC 在波数 2270 cm^{-1} 处出现了新峰,这是金属纳米银与 CNC 羟基中的氧原子发生配位作用后产生的 Ag (C—O) 特征峰.CNC 氢键缔合羟基的伸缩振动特征峰也有所改变,从 3415 cm^{-1} 移至 3446 cm^{-1} ,说明银与羟基之间形成了配位键,破坏了 CNC 分子之间的氢键.

另外,CNC 吸收水分后—CH 伸缩振动产生的特征峰 1618 cm^{-1} ,负载纳米银后移至 1640 cm^{-1} 处,这可能也是由于银与羟基之间形成了配位键而破坏了 CNC 分子之间的氢键,使 CNC 吸收的水量发生变化,导致特征峰发生偏移.由此可推断,纳米银与 CNC 上的羟基发生了配位作用.

2.4 抗菌性能

图 4 为 Ag/CNC 纳米复合材料对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌的抑菌环照片,表 1 列出了抑菌环数据.抑菌环法是根据抑菌圈直径定性

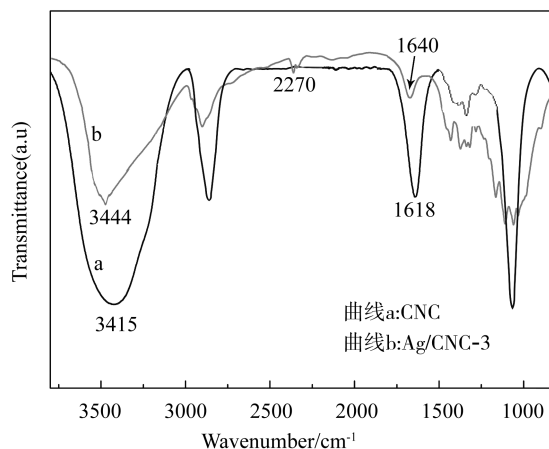


图 3 CNC 和 Ag/CNC-3 的傅里叶红外图谱

Fig.3 The FTIR spectra of cellulose CNC and Ag/CNC-3

地判断其抗菌性能,抑菌圈越大,抗菌性越强.该抑菌环法操作简单,直观性好,肉眼可辨认.从图 4 可以看出,纯 CNC 周围没有形成抑菌环(中心部位的样品),而 Ag/CNC 复合材料周围则有非常明显的抑菌环存在.

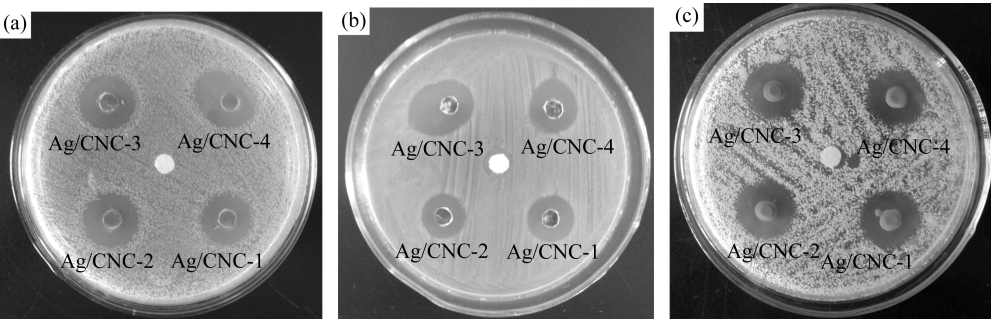


图 4 Ag/CNC 抑菌环照片
(a) 大肠杆菌;(b) 金黄色葡萄球菌;(c) 白色念珠菌

Fig.4 Photographs of Ag/SiO₂ nano-composites (Ag/CNC-1, Ag/CNC-2, Ag/CNC-3, Ag/CNC-4 and CNC(control) anti-bacterial test results on (a) E. coli, (b) S. aureas and (c) C. albicans

表 1 银负载纳米微晶纤维素的抑菌环值

Table 1 Diffusion disk showing the antibacterial activity of Ag/CNC nano-composites

细菌	抑菌环直径/mm			
	Ag/CNC-1	Ag/CNC-2	Ag/CNC-3	Ag/CNC-4
大肠杆菌	8.5	12.5	13.3	13.0
金黄色葡萄球菌	9.2	15.6	16.2	15.6
白色念珠菌	10.3	16.0	18.4	17.0

由图 4 和表 1 可知,抑菌圈的大小与 Ag/CNC 复合材料中的银纳米粒子的均一性和载银量有关,抑菌环直径呈现出先增大后减小,说明抑菌圈的大小与银的负载量、表面负载银颗粒大小及覆盖均匀性直接相关,因此要提高产物的抗菌性能,其表面须均匀覆盖一定量的纳米银粒子.由于纳米银具有小尺寸效应和表面效应,其抗菌性能要远远强于微米级银粒子,所以本研究制得的纳米银颗粒具有很强的抗菌性.关于纳米银的抗菌机理,现有的研究认为,银原子的杀菌过程均是通过与细胞膜作用,使其失去正常传输介质的能力,而导致细菌死亡.银原子可在细胞壁的外部形成不规则的凹陷,进而影响细胞膜的通透性,致使银颗粒在细胞内堆积而使细菌死亡^[9].

金属银离子在纤维素表面的还原反应与 CNC 表面官能团有关,其机理可能如下:金属银离子的还原与 CNC 粒子表面吸附的 OH⁻ 有关,首先 Ag⁺ 由溶液扩散到 CNC 粒子表面,然后 Ag⁺ 与 CNC 粒子表面富集的 OH⁻ 反应生成氧化银,最后 Ag₂O 在超声作用下逐渐还原析出金属银.由于 CNC 粒子表面为银的成核反应提供了富集反应物的载体或支持

面,使得银在 CNC 粒子表面容易成核并成长为粒子,具体反应式如下:

$$2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}_{\text{ads}}^- \longrightarrow \text{Ag}_2\text{O}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} \tag{1}$$
$$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+ + \cdot\text{OH}} \text{H}^+ + \cdot\text{OH} \tag{2}$$
$$\text{Ag}_2\text{O}_{\text{ads}} + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Ag}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} \tag{3}$$

其中,ads 代表吸附,)))))) 代表超声反应.

3 结 论

采用 CNC 作为基底材料,可以明显防止纳米银团聚,且 Ag/CNC 复合物在水中具有良好的可溶性.超声反应 60 min 时,所制得的 Ag/CNC-3 纳米复合物中纳米银颗粒大小均匀,可均匀地分散在 CNC 表面,其抗菌活性较好.该合成工艺简单易行,生产成本低,适合工业化推广,在生物医学领域以及抗菌性能上具有潜在的应用优势.

参考文献:

[1] HABIBI Y, LUCIA L A, ROJAS O J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications [J]. Chem Rev, 2010, 110, 3479-3500.

[2] WANG H S, QIAO X L, CHEN J G, et al. Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method [J]. Colloids Surf A, 2005, 256(2-3): 111-115.

[3] 孙剑, 乔学亮, 陈建国. 无机抗菌剂的研究进展 [J]. 材料导报, 2007, 21(5): 344-348.

[4] 石和彬, 刘羽, 钟宏. 磷灰石在抗菌材料中的应用 [J]. 化学与生物工程, 2003(6): 48-49.

[5] SMIECHOWICZ E, KULPINSKI P, NIEKRASZEWICZ B, et al. Cellulose fibers modified with silver nanoparti-

- cles [J]. Cellulose, 2011, 18, 975-985.
- [6] KIM Y H, LEE D K H, CHA G, et al. Synthesis and characterization of antibacterial Ag-SiO₂ nanocomposite [J]. J Phys Chem C, 2007, 111, 3629-3635.
- [7] ROBERT H D. Effects of silver on wound management [J]. Wounds, 2001, 13, 1-15.
- [8] 雷忠利, 范友华. 聚合物存在下纳米银复合材料的制备与表征 [J]. 物理化学学报, 2006, 22(8): 1021-1024.
- [9] WEN X, AN S J, HOU Z F, et al. Ag-loaded sustained release antimicrobial dressings [J]. Progress chem, 2009, 21 (7-8), 1644-1654.

Aqueous synthesis of nano-silver/cellulose nanocrystalline composites and antibacterial activities

ZHANG Nianchun¹, AO Yuyin¹, DING Enyong², HU Jianqiang¹

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

Abstract: Ag/CNC composites were successfully synthesized using an environment-friendly polymer material of CNC (cellulose nanocrystals) as the carrier in aqueous solution. The results showed that nano-silver could be deposited on the CNC under the power of ultrasound. The CNC could obviously prevent the silver nanoparticles agglomeration, and the Ag/CNC composites had good solubility in water. Uniform silver nanoparticles deposited on the CNC with ultrasonic reaction of 60 min were observed by TEM. And the silver nanoparticles had size of 30~50 nm, spherical structure, uniform size, good dispersion and uniform surface coverage. Further investigating of the composites characteristics, it indicated that the composites had excellent antibacterial properties.

Key words: Aqueous solution; Ultrasonic reduction method; Ag/CNC composites; Antibacterial properties