

功能材料

再生纤维素/壳聚糖/银纳米线抗菌复合膜的制备及性能

张群利^{1,3}, 崔琳琳², 高雪¹

(1. 东北林业大学 工程技术学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 哈尔滨商业大学 药学院, 黑龙江 哈尔滨 150076; 3. 森林持续经营与环境微生物工程黑龙江省重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要:以 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 ([Bmim]Cl) 为溶剂, 通过微晶纤维素 (MCC) 溶解再生制备了再生纤维素 (RGC) 湿膜, 再用壳聚糖 (CS)、银纳米线 (AgNW) 共混液包覆湿膜制备了 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜。通过 FTIR、XRD、SEM 和 TG 对 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜的结构、形貌和热稳定性进行了表征, 并对其力学、光学、阻隔、抑菌性能进行了测试。结果表明, 壳聚糖和银纳米线成功复合于再生纤维素膜上; 与 RGC 基膜相比, 当 AgNW 添加量为 0.5% (以 CS 质量计, 下同) 时, RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜的拉伸强度提升了 12.2%, 透光率保持在 89.82%, 氧气透过率下降了 86.7%, 且对大肠杆菌具有良好的抑制作用。

关键词: 纤维素; 壳聚糖; 银纳米线; 力学性能; 光学性能; 阻隔性能; 抑菌性能; 功能材料

中图分类号: TS71+1; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 05-0892-06



Preparation and properties of regenerated cellulose/chitosan/silver nanowire antibacterial composite film

ZHANG Qunli^{1,3}, CUI Linlin², GAO Xue¹

(1. College of Engineering and Technology, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China; 2. School of Pharmacy, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, Heilongjiang, China; 3. Key Laboratory of Sustainable Forest Management & Environmental Microbiology in Heilongjiang Province, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: Regenerated cellulose (RGC) base film was first prepared by dissolution and regeneration of microcrystalline cellulose (MCC) with 1-butyl-3-methylimidazole chloride ([Bmim]Cl) as solvent. Then, RGC/CS/AgNW composite film was fabricated by coating chitosan (CS) and silver nanowire (AgNW) mixing solution on the RGC base film. The structure, morphology and thermal stability of RGC/CS/AgNW composite film were characterized by FTIR, XRD, SEM and TG. Furthermore, the mechanical, optical, gas proof and antibacterial properties were investigated. The characterization results showed that chitosan and silver nanowires were successfully coated on the base film. When the amount (based on the mass of CS, the same below) of AgNW added was 0.5%, the tensile strength of the prepared RGC/CS/AgNW antibacterial composite film increased by 12.2%, the light transmittance remained at 89.82%, oxygen transmittance decreased by 86.7% in comparison to those of the RGC base film. Moreover, the antibacterial tests demonstrated that the composite film had a good inhibitory effect on *E. coli*.

Key words: cellulose; chitosan; silver nanowires; mechanical properties; optical properties; barrier properties; bacteriostatic properties; functional materials

近年来, 抗菌材料的研究受到人们的广泛重视^[1-6]。利用分子组装、纳米、复合等新型技术, 将抗菌材料 (成分) 通过特殊工艺均匀添加到包装材料中,

能赋予包装材料持久、长效的抗菌、杀菌性能, 作为一种符合现代科学技术发展的新型功能材料, 市场前景可观。

收稿日期: 2021-12-02; 定用日期: 2022-02-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211235

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (2572019BL01)

作者简介: 张群利 (1978—), 男, 博士, 副教授, E-mail: zhangqunli@nefu.edu.cn。

纤维素和壳聚糖凭借其优良的力学性能、可降解性、抗菌性、可再生性和易于加工等优点,吸引了国内外研究学者的广泛关注^[7-12]。分别溶解纤维素和壳聚糖制备的共混薄膜透明度、强度不理想,且出现混合液分层现象,需解决壳聚糖与纤维素复合问题,离子液体能很好地溶解纤维素,并且通过在去离子水中再生成膜,制备得到的再生纤维素(RGC)膜具有优异的力学性能、阻隔性能和透明度^[13-15]。

纳米银因其具有极强的杀菌能力和生物学活性作为新型抗菌材料受到国内外学者的广泛关注^[16-18]。银纳米线由于其一维结构具有更高的纵横比所表现出的不同物理化学性质成为当前研究重点^[19-20]。银纳米线在保持良好的抗菌活性的同时具有较好的黏性、韧性和附着力^[21-22],在相同条件下与制备的银纳米粒子抗菌膜相比具有更优的拉伸强度^[23],为制备高机械性能和高抗菌性能的抗菌薄膜提供了可能。

为解决纤维素和壳聚糖相容性问题,以离子液体为溶剂,再生纤维素基膜表面包覆带有正电荷的壳聚糖/银纳米线涂膜,以期提高复合膜机械性能、阻隔性能和抗菌性能的同时保持良好的透光性能。本文拟以([Bmim]Cl)为溶剂体系,通过微晶纤维素(MCC)溶解再生制备基膜,再用壳聚糖(CS)、银纳米线(AgNW)共混液包覆基膜的方法制备可降解的RGC/CS/AgNW复合膜,并对其性能进行测试。以期得到在环保包装或医药等领域有应用前景的复合膜,同时作为带有正电荷的基膜在层层自组装复合膜的构建中具有潜在的应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

微晶纤维素(MCC),分析纯,天津市光复精细化工研究所;1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([Bmim]Cl),工业级,林州市科能材料科技有限公司;壳聚糖(CS),脱乙酰度77.5%,江苏省启东市甲壳素厂;硝酸银,分析纯,上海试一化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮,工业级,国药集团化学试剂有限公司;乙二醇、氯化钠、甲醇、丙酮,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。

Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;D/max-2200V PC 型 X 射线衍射仪,日本理学株式会社;JSM-7500F 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;STA449 F3 型热重-差热同步分析仪,德国耐驰公司;LD-05 型电脑测控拉力试验机,长春月明小型试验机有限责任公司;WGT-S 型透光率/雾度测定仪,上海仪电物理光学仪器有限公司;VAC-VBS 型压差法气体渗透仪,济南兰光机电技术有限公司。

1.2 方法

1.2.1 银纳米线的制备

利用还原法^[24]制备具有较高长径比的银纳米线(AgNW)。称取 0.680 g 硝酸银,溶解于 60 mL 乙二醇中。称取 1.766 g 聚乙烯吡咯烷酮和 4.6 mg 氯化钠于 120 °C 磁力搅拌(600 r/min)下溶解于 40 mL 乙二醇中。将该混合液滴入硝酸银-乙二醇混合液中,搅拌 5 min。然后将上述溶液倒入 125 mL 高压反应釜中,于 160 °C 高温反应 7 h,取出反应液用体积比为 1:1 的甲醇/丙酮共混液洗涤,最后用丙酮离心,干燥后即得线状结构 AgNW。

1.2.2 再生纤维素基膜的制备

称取 4 g MCC 恒温 90 °C 加热溶解于 100 g [Bmim]Cl 中,搅拌混合均匀制得纤维素膜液,膜液静置 1 h 除去气泡,利用刮膜器将 MCC 膜液平铺于玻璃板上成 MCC 湿膜。将 MCC 湿膜反复浸泡于去离子水中 10 min 去除[Bmim]Cl,形成 RGC 湿膜;在 60 °C 下烘干 24 h,得到 RGC 基膜。

1.2.3 再生纤维素/壳聚糖/银纳米线抗菌复合膜(RGC/CS/AgNW)的制备

采用溶液包覆法^[8]制备复合膜。取适量 CS 和山梨醇 [$m(\text{CS}):m(\text{山梨醇})=1:0.2$], 60 °C 溶解于一定量体积分数为 1% 乙酸水溶液(HAc)中,制得淡黄色黏稠状透明壳聚糖溶液;取适量 AgNW 均匀分散于壳聚糖溶液中,制得壳聚糖-银纳米线混合液;将 RGC 湿膜浸泡于涂有壳聚糖-银纳米线混合液的两玻璃板之间,浸泡 20 min 后取出,制得壳聚糖-银纳米线包覆湿膜,将湿膜铺于干净的聚四氟乙烯板上,自然条件下晾干,即得 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜。其配方见表 1。

表 1 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜组分
Table 1 Composition of RGC/CS/AgNW antibacterial composite films

试样	CS 添加量/g	AgNW 添加量/%
RGC	—	—
复合膜 1	1	0.5
复合膜 2	1	1
复合膜 3	1	2

注:“—”表示未添加。CS 添加量为每 100 mL HAc 溶液中加入 CS 的质量;AgNW 添加量为 AgNW 质量占 CS 质量的百分数。

1.2.4 壳聚糖膜及再生纤维素/壳聚糖复合膜的制备

取适量 CS 和山梨醇 [$m(\text{CS}):m(\text{山梨醇})=1:0.2$], 60 °C 溶解于一定量体积分数为 1% 乙酸水溶液(HAc)中,制得 CS 膜液,利用刮膜器将 CS 膜液平铺于玻璃板上成 CS 湿膜,在 60 °C 下烘干 24 h,得到壳聚糖(CS)膜。再生纤维素/壳聚糖(RGC/CS)复合膜制备采用溶液包覆法与 RGC/CS/AgNW 抗菌

复合膜制备方法相同,只是未加入 AgNW。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 抗菌复合膜的结构表征

取适量样品用溴化钾压片法测定抗菌复合膜的 FTIR 谱图,波数范围在 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。将样品表面镀金,利用 SEM 观察抗菌复合膜的微观形貌,加速电压 40 kV,电流 30 mA。在扫描衍射角 (2θ) 旋转范围为 $0^\circ\sim 50^\circ$ 的条件下对抗菌复合膜进行 X 射线衍射 (XRD) 分析。

1.3.2 抗菌复合膜的热重性能测定

取适量样品在氮气氛围中以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $50\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$,采用热重差热同步分析仪进行测定。

1.3.3 抗菌复合膜的力学性能测定

根据 GB/T 1040.2—2006,测定复合膜的拉伸强度和断裂伸长率。

1.3.4 抗菌复合膜的光学性能测定

根据 GB/T 2410—2008 及 ASTM D1003-61 (1997),将每种薄膜裁成 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 的方形片材 5 片,在恒温 ($25\text{ }^\circ\text{C}$)、恒湿 (50%)、常压 (0.1 MPa) 条件下,分别将片材放于透光率/雾度测定仪中,测定薄膜的透光率和雾度。

1.3.5 抗菌复合膜的阻隔性能测定

根据 GB/T 1038—2000, $23\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下进行氧气透过率测试,测定复合膜的氧气透过系数。

1.3.6 抗菌复合膜的抑菌性能测定

参考杨萍萍等^[25]方法,采用抑菌圈法通过测量抑菌圈直径测试抗菌复合膜对大肠杆菌的抑菌效果。

2 结果与讨论

2.1 AgNW 的 XRD 分析

图 1 为 AgNW 的 XRD 谱图。如图 1 所示,在 $2\theta=38.0^\circ$ 、 44.5° 、 64.5° 、 77.5° 和 82.0° 处出现 AgNW 典型的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面的衍射峰。在 $2\theta=38.0^\circ$ 与 44.5° 处的衍射峰强度比约为 3.5,表明银纳米 (111) 晶面生长速率远高于其他方向,成功制备出线状结构的纳米银。

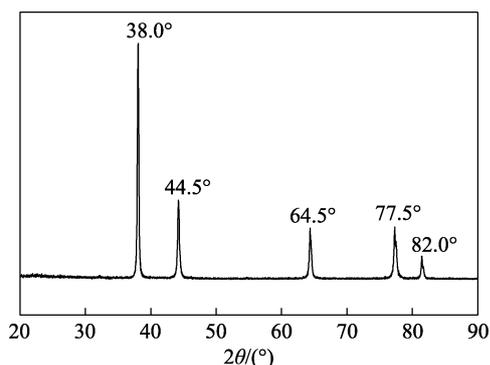


图 1 AgNW 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD pattern of AgNW

2.2 AgNW 的 SEM 分析

采用软模板合成法还原硝酸银,达到临界阶段时径向停止生长,(111)晶面上的轴向生长继续,从而制得二维为纳米尺寸,一维为微米级尺寸的银纳米线^[20]。图 2 为 AgNW 的 SEM 图。由图 2 可以看出,AgNW 尺寸均匀,呈高长径比的线状结构,直径约为 75 nm ,长度为 $20\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 。

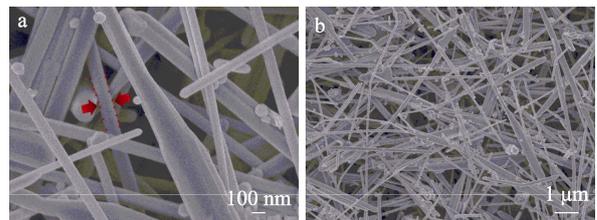


图 2 不同放大倍数下 AgNW 的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of AgNW

2.3 抗菌复合膜的 FTIR 分析

图 3 为 CS 膜、RGC 基膜和抗菌复合膜的 FTIR 谱图。

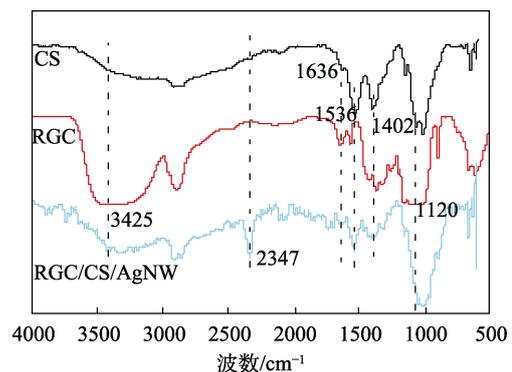


图 3 CS 膜、RGC 基膜和 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of CS film, RGC base film and RGC/CS/AgNW antibacterial composite film

如图 3 所示,CS 膜谱图中, 1636 、 1536 和 1402 cm^{-1} 处分别为酰胺 I 带 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动、酰胺 II 带 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动和 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动的特征吸收峰。RGC 基膜谱图中, 3425 和 1120 cm^{-1} 处分别为 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。RGC/CS/AgNW (AgNW 添加量 1%) 谱图中,在 1542 和 1412 cm^{-1} 处出现了壳聚糖的酰胺 II 带特征吸收峰,说明壳聚糖成功包覆在再生纤维素薄膜表面;同时发现 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动峰变宽且向低波数移动到 $3380\sim 3305\text{ cm}^{-1}$,这是因为壳聚糖与纤维素之间发生了氢键缔合;在 2347 cm^{-1} 处出现了新峰,这是纳米银与 CS 羟基中的氧原子发生配位作用后产生的 $\text{Ag}(\text{C}-\text{O})$ 特征峰,说明银与羟基之间形成了配位键。

2.4 抗菌复合膜的 XRD 分析

图 4 为 AgNW、CS 膜、RGC 基膜和抗菌复合膜的 XRD 图。

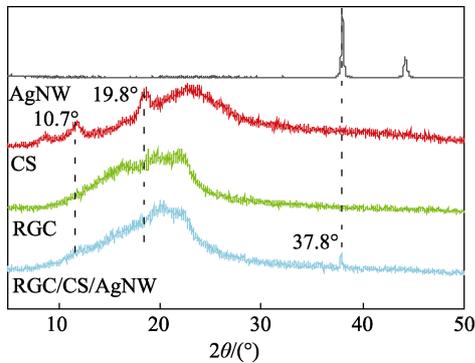


图 4 AgNW、CS 膜、RGC 基膜和 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of AgNW, CS film, RGC base film and RGC/CS/AgNW antibacterial composite film

如图 4 所示, CS 膜在 $2\theta=10.7^\circ$ 和 19.8° 处出现衍射峰, 分别归属于 (020) 和 (100) 晶面; RGC 基膜在 $2\theta=12.6^\circ$ 、 21.0° 出现了明显的纤维素 II 晶型特征峰, 是纤维素再生成膜过程中晶型发生了从 I 晶型到 II 型的转变。RGC/CS/AgNW (AgNW 添加量 1%) 在 $2\theta=20.0^\circ$ 处出现一个较高的衍射峰, 推断是由纤维素在 $2\theta=21.0^\circ$ 处和壳聚糖在 $2\theta=19.8^\circ$ 处衍射峰叠加造成的。并且在 $2\theta=37.8^\circ$ 处出现了明显的银纳米线的衍射峰, 说明壳聚糖和银纳米线成功包覆于纤维素基膜表面, 且在复合过程中基膜结构没有受到破坏。

2.5 抗菌复合膜的 SEM 分析

图 5 为 RGC 基膜和抗菌复合膜表面及断面的 SEM 图。

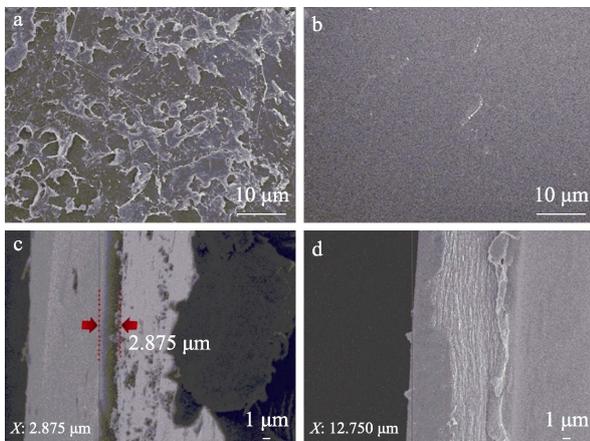


图 5 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜和 RGC 基膜表面 (a、b) 和断面 (c、d) 的 SEM 图
Fig. 5 SEM images of surface (a, b) and section (c, d) of RGC/CS/AgNW antibacterial composite film and RGC base film

由 RGC/CS/AgNW (AgNW 添加量 1%) 抗菌复合膜和 RGC 基膜表面的 SEM 图 (图 5a、b) 可以看出, RGC 基膜表面光滑, 而抗菌复合膜表面较粗糙, 线状纳米银均匀地分布于薄膜表面, 在形状没有变化的情况下, 嵌入壳聚糖基体中, 说明银纳米线成功复合。从 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜断面 SEM (图 5c) 可以看出, 壳聚糖包覆在再生纤维素基膜表面, 包覆的壳聚糖-银纳米线膜厚约为 $2.875\ \mu\text{m}$ 。

2.6 抗菌复合膜的 TG 分析

图 6 为 CS 膜、RGC 基膜和抗菌复合膜的 TG 曲线。

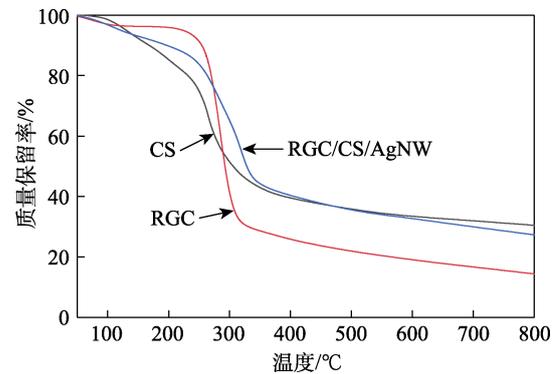


图 6 CS 膜、RGC 基膜和 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜的 TG 曲线
Fig. 6 TG curves of CS base film, RGC base film and RGC/CS/AgNW antibacterial composite film

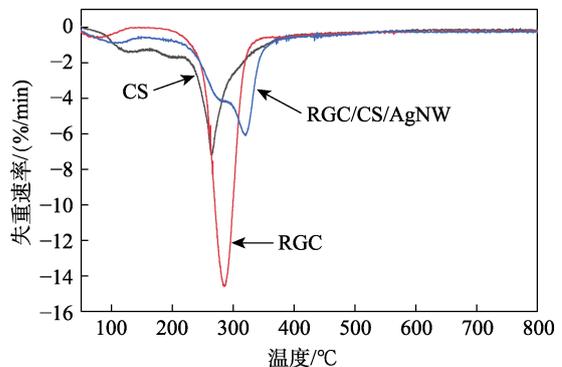


图 7 CS 膜、RGC 基膜和 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜的 DTG 曲线
Fig. 7 DTG curves of CS film, RGC base film and RGC/CS/AgNW antibacterial composite film

如图 6 所示, RGC/CS/AgNW (AgNW 添加量 1%) 抗菌复合膜失重 5%、10%、30%、50% 时的温度分别为 121 、 197 、 289 和 $329\ ^\circ\text{C}$, 在 $800\ ^\circ\text{C}$ 最终残炭量为 30%; RGC 基膜失重 5%、10%、30%、50% 时的温度分别为 224 、 255 、 279 和 $293\ ^\circ\text{C}$, 在 $800\ ^\circ\text{C}$ 最终残炭量为 14%。RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜初始分解温度低于 RGC 基膜, 是由 $90\ ^\circ\text{C}$ 附近壳聚糖组分脱水所带的水分所致。

图 7 为 CS 膜、RGC 基膜和抗菌复合膜的 DTG

曲线。如图 7 所示, RGC/CS/AgNW (AgNW 添加量 1%) 抗菌复合膜有 275 和 325 °C 两个最大失重速率温度, 说明在热解过程中分为两个阶段, 分别为壳聚糖-银纳米线包覆层和基膜的分解。RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜较 RGC 基膜热稳定性提高, 因为复合膜中纤维素的羟基与壳聚糖分子中氨基产生大量氢键, 分解时需要更高的温度和能量去破坏产生的氢键。另一方面由于 AgNW 的加入, 在 RGC 和 CS 分子之间形成网状结构, 并作为复合膜中的交联点, 控制复合膜中聚合物基体的热运动。

2.7 抗菌复合膜的力学性能分析

表 2 为膜的力学性能参数。

表 2 膜的力学性能
Table 2 Mechanical properties of films

试样	厚度/mm	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
RGC	0.0202±0.0008	106.17±3.71	5.21±0.67
复合膜 1	0.0396±0.0017	119.12±7.24	7.74±1.01
复合膜 2	0.0488±0.0022	112.92±12.62	8.31±1.83
复合膜 3	0.0496±0.0037	104.48±10.17	6.00±0.59

如表 2 所示, RGC 基膜的拉伸强度为(106.17 ± 3.71) MPa, 在 RGC 基膜表面包覆壳聚糖-银纳米线后, 其拉伸强度得到显著提升。当 AgNW 添加量为 0.5% 时, 复合膜 1 拉伸强度达到(119.12±7.24) MPa, 相对 RGC 基膜提升了 12.2%, 同时断裂伸长率也由 5.21%±0.67% 提升到 7.74%±1.01%, 提升了 48.6%, 主要是由于壳聚糖和纤维素具有良好的相容性, 并且二者之间发生氢键作用, 对复合膜起到了增强效果。同时, 合成的 AgNW 具有较高的机械强度, 与其他无机纤维或片状材料增强作用一样, 吸收并分散了部分应力, 起到提高薄膜强度的作用。其次, AgNW 与 RGC 和 CS 分子之间的强亲和力, 形成的网状结构可以抑制裂纹的扩展, 从而在 RGC/CS/AgNW 薄膜中产生更均匀的程度。随着 AgNW 添加量的增加, 抗菌复合膜拉伸强度有所减小, 少量的银纳米线(添加量 < 1%) 对薄膜的柔韧性没有影响, 但不断添加银纳米线会降低复合膜的柔韧性。由于银纳米线具有极高的长径比, 既能较好地分散于壳聚糖溶液中, 也能较好地分布于 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜体系中, 因此, AgNW 添加量为 2% 的复合膜 3 依然保持良好的拉伸强度 [(104.48±10.17) MPa]。

2.8 抗菌复合膜的光学性能分析

图 8 为 RGC 基膜和 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜的雾度和透光率。

如图 8 所示, 随着壳聚糖和银纳米线的加入, 复合膜的透光率降低, 雾度增大, 并且随银纳米线添加量的增加, 抗菌复合膜的透光率大致呈降低趋势, 雾度呈增大趋势。AgNW 添加量为 0.5% 的复合膜 1

透光率为 89.82%, 添加量 2% 的复合膜 3 透光率仍能达到 89.02%, 比 RGC 基膜下降了 2.3%, 但雾度达到 24.126%, 主要是由于 AgNW 加入后, 增加了光线进入膜的内部后发生吸收、反射、折射和衍射现象。

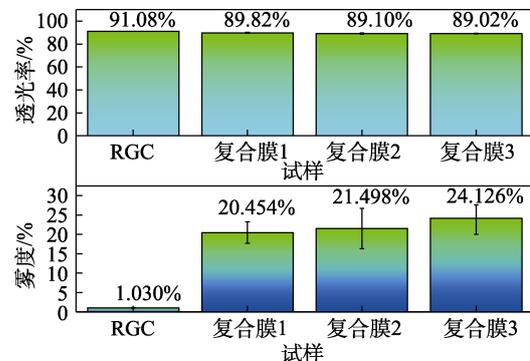


图 8 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜的雾度和透光率
Fig. 8 Haze and light transmittance of RGC/CS/AgNW antibacterial composite films

2.9 抗菌复合膜的阻隔性能分析

分别对 RGC 基膜和 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜进行氧气透过率测试, 结果见表 3。纯 RGC 基膜的氧气透过系数为(10.570±0.825)×10⁻¹² cm³·cm/(cm²·s·Pa), AgNW 添加量为 0.5% 的 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜的氧气透过系数降至(1.401±0.136)×10⁻¹² cm³·cm/(cm²·s·Pa), 下降了 86.7%。表明在表面包覆壳聚糖-银纳米线膜后, 较 RGC 基膜的氧气阻隔性明显提高, 主要是因为壳聚糖在 RGC 基膜表面形成致密涂膜, 同时 AgNW 与 RGC 和 CS 之间形成致密的网状结构, 延长气体分子渗透的路径, 提升对氧气的阻隔性能。

表 3 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜阻隔性能
Table 3 Barrier properties of RGC/CS/AgNW antibacterial composite film

试样	氧气透过系数/[×10 ⁻¹² cm ³ ·cm/(cm ² ·s·Pa)]
RGC	10.570±0.825
RGC/CS/AgNW	1.401±0.136

2.10 抗菌复合膜的抑菌性能分析

银纳米线的抗菌作用机制通常包括纳米银氧化生成银离子与细菌细胞膜相互作用, 导致细胞直接受损; 银离子增强活性氧 (ROS) 的形成影响细菌细胞; 纳米银及银离子吸附在细菌的细胞膜表面导致细胞物理损伤等。采用抑菌圈法对制得的抗菌复合膜进行抑菌性能测试, 结果见表 4。

由表 4 可以看出, RGC 基膜不具备抑菌效果; RGC/CS 膜由于表面包覆壳聚糖具有一定的抑菌效果, 抑菌圈直径为(7.13±0.08) mm; AgNW 添加量为 0.5% 的 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜的抑菌圈直径为(11.12±0.08) mm, 对大肠杆菌具有显著的抑菌效果, 同时抑菌性能随着 AgNW 添加量的增加而逐渐提高。

表 4 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜的抑菌性能

Table 4 Antibacterial properties of RGC/CS/AgNW antibacterial composite film

试样	抑菌圈直径/mm
RGC	—
RGC/CS	7.13±0.08
复合膜 1	11.12±0.08
复合膜 2	12.33±0.09
复合膜 3	13.07±0.10

注: “—”代表无抑菌性。

3 结论

(1) 利用还原法制备具有较高长径比的银纳米线 (AgNW), XRD 表征发现, AgNW (111) 晶面生长速度比其他方向生长速度快, SEM 表征发现, AgNW 直径约为 75 nm, 长度为 20~30 μm。

(2) 以 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 ([Bmim]Cl) 为溶剂体系, 通过纤维素溶解再生制备再生纤维素基膜, 将银纳米线溶于壳聚糖中, 再将壳聚糖-银纳米线共混液包覆于再生纤维素基膜表面制备 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜。FTIR、XRD、SEM 表征表明, 壳聚糖-银纳米线成功包覆于再生纤维素基膜表面; TG 分析表明, 抗菌复合膜比基膜热稳定性提高。

(3) 对 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜力学、光学、阻隔、抑菌性能进行了评价。抗菌复合膜力学性能显著提高, AgNW 添加量为 0.5% 的复合膜的拉伸强度相对 RGC 基膜提升了 12.2%, 断裂伸长率提升了 48.6%; 透明度略有下降, 透光率仍高达 89.82%; 氧气透过率下降了 86.7%; 同时对大肠杆菌具有良好的抑菌作用。制得的 RGC/CS/AgNW 抗菌复合膜具有良好的力学性能、光学性能、阻隔性能和抑菌性能, 对绿色抗菌包装材料制备具有很好的参考意义。

参考文献:

- [1] SUN Z B (孙振炳), LI X B (李晓宝), YAO Y (姚曜), *et al.* Preparation and application of bacterial cellulose antibacterial composite material[J]. *Packaging Engineering (包装工程)*, 2021, 42(13): 21-28.
- [2] CHANTEREAU G, BROWN N, DOURGES M A, *et al.* Silylation of bacterial cellulose to design membranes with intrinsic anti-bacterial properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 220: 71-78.
- [3] WU Y H, LUO X G, LI W, *et al.* Green and biodegradable composite films with novel antimicrobial performance based on cellulose[J]. *Food Chemistry*, 2016, 197(4): 250-256.
- [4] BIAN N Y, YANG X L, ZHANG X L, *et al.* A complex of oxidised chitosan and silver ions grafted to cotton fibres with bacteriostatic properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 262: 117714.
- [5] CUI S (崔升), YUAN M Y (袁美玉), FU J J (付俊杰), *et al.* Research progress of chitosan and its metal particle composite materials for antibacterial application[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(9): 1757-1764, 1778.
- [6] HUI A P (惠爱平), YANG F F (杨芳芳), KANG Y R (康玉茹), *et al.* High pressure homogenization assisted fabrication of CTAB modified plant essential oil/palygorskite antibacterial composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(10): 2019-2024, 2033.
- [7] WANG L L (王丽莉), OUYANG T L (欧阳土龙), DAI X X (戴兴兴), *et al.* Preparation of transparent cellulose membrane by hydrogen peroxide bleaching of cellulose-rich materials[J]. *Forest Engineering (森林工程)*, 2018, 34(1): 41-45, 59.
- [8] BAO W Y (鲍文毅), XU C (徐晨), SONG F (宋飞), *et al.* Preparation and properties of cellulose/chitosan transparent films[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2015, (1): 49-56.
- [9] LIU Z M (刘志明), DONG F (董峰), WANG X L (王小林), *et al.* Preparation and properties of nanocrystalline cellulose/chitosan composite films[J]. *Packaging Engineering (包装工程)*, 2016, 37(17): 75-79.
- [10] LI G J (李桂娟), XIA W (夏伟), LUO H X (罗海希), *et al.* Properties and *in vitro* cell compatibility of NCW-CS/PVA composite membranes[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2020, 39(1): 356-364.
- [11] ZHOU H M, TONG H, LU J, *et al.* Preparation of bio-based cellulose acetate/chitosan composite film with oxygen and water resistant properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 270: 118381.
- [12] HONG F (洪帆), SONG J (宋洁), BAI J (白洁), *et al.* Research progress on functional modification of bacterial cellulose[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2377-2384.
- [13] WAN J Q, DIAO H L, YU J, *et al.* A biaxially stretched cellulose film prepared from ionic liquid solution[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 260: 117816.
- [14] XIE Y Y (谢妍妍), CAI Y (柴云), ZHANG P Y (张普玉). Study on dissolving cellulose by ionic liquids[J]. *Chemical Bulletin (化学通报)*, 2020, 83(12): 1104-1112.
- [15] CHEN P Q (陈蓓秋), LIN C X (林春香), LIU Y F (刘以凡), *et al.* Application of ionic liquid in preparation of nanocellulose[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2020, 71(3): 903-913.
- [16] WU Z S (吴宗山), HU H Y (胡海洋), REN Y (任艺), *et al.* Progress of antibacterial mechanisms of silver nanoparticles[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2015, 34(5): 1349-1356, 1370.
- [17] PREMA P, THANGAPANDIYAN S, IMMANUEL G. CMC stabilized nano silver synthesis, characterization and its antibacterial and synergistic effect with broad spectrum antibiotics[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 158(2): 141-148.
- [18] WANG C L (王春莉), CHEN Z Q (陈忠琴), XU L L (徐蕾蕾), *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles with aqueous *Folium Mori* extracts and their antimicrobial and anticancer activities[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(1): 130-137.
- [19] BAHAREH K, HAMID R G. Synthesis of silver nanoparticles with different shapes[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2009, (12): 1823-1838.
- [20] RICHARD S J, ROGER R D, MARTA R. Silver nanowires: Synthesis, antibacterial activity and biomedical applications[J]. *Applied Sciences*, 2018, (8): 673-688.
- [21] LEI J, ZHOU L, TANG Y J, *et al.* High-strength konjac glucomannan/silver nanowires composite films with antibacterial properties[J]. *Materials*, 2017, (10): 524-534.
- [22] HUGO S, AURORE D, DAVIDE D, *et al.* Cellulose nanofibrils and silver nanowires active coatings for the development of antibacterial packaging surfaces[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 240: 116305.
- [23] KIRAN S, WU L, GE X S, *et al.* Preparation and characterization of bio-based hybrid film containing chitosan and silver nanowires[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137: 732-738.
- [24] SUN Y G, BRIAN M, THURSTON H, *et al.* Polyol synthesis of uniform silver nanowires: A plausible growth mechanism and the supporting evidence[J]. *Nano Letters*, 2003, 3(7): 955-960.
- [25] YANG P P (杨萍萍), GUO S Q (郭思琪), HOU W F (侯温甫), *et al.* Antibacterial of ϵ -poly-L-lysine/polyvinyl alcohol composite film and its preservation effect on fresh duck meat[J]. *Modern Food Science and Technology (现代食品科技)*, 2020, 36(3): 113-119, 98.