

综述

纳米纤维素基无机复合抗菌膜材料的研究进展

张 帆^{1,2}, 陶浩然¹, 毛钺程¹, 徐群娜³, 马建中^{2,3*}, 张文博^{2,3}

(1. 西安工程大学 纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 陕西省轻工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 纳米纤维素作为一种高值绿色天然聚合物, 因其兼具优异的机械性能、可成膜性、高透明度、可生物降解性、生物相容性好等特性, 成为无机抗菌原料良好的载体或者基材, 这类复合抗菌材料不仅成膜具有一定的机械强度和透明性, 而且可提高无机抗菌剂的稳定性, 在抗菌功能膜材料领域具有潜在的应用前景。近年来, 以纳米纤维素为基体, 引入无机抗菌纳米粒子制备纳米纤维素基无机复合抗菌材料成为抗菌新材料的研究热点。该文介绍了纳米纤维素的结构特性; 综述了纳米纤维素基 Ag 复合抗菌材料、纳米纤维素基 ZnO 复合抗菌材料、纳米纤维素基 TiO₂ 复合抗菌材料及纳米纤维素基多组分纳米粒子复合抗菌材料的研究进展, 分析了其制备及应用优势; 最后对纳米纤维素基复合抗菌材料的未来进行了总结和展望。

关键词: 纳米纤维素; 无机纳米粒子; 复合材料; 抗菌薄膜

中图分类号: TQ35; TS1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 06-1081-08

Research progress on nanocellulose-based inorganic composite antibacterial film materials

ZHANG Fan^{1,2}, TAO Haoran¹, MAO Yuecheng¹, XU Qunna³, MA Jianzhong^{2,3*}, ZHANG Wenbo^{2,3}

(1. School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry & Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. College of Bioresources Chemical & Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: As one of high-value green natural polymers, nanocellulose is a good substrate for inorganic antibacterial materials because of its excellent mechanical property, film-forming capacity, high transparency, biodegradability and good biocompatibility. In recent years, inorganic composite antibacterial materials using nanocellulose as matrix, which demonstrated certain mechanical strength and transparency as well as stability improvement of inorganic antibacterial agents, has drawn great attention and become research hotspot. In this review, the structural characteristics of nanocellulose were firstly introduced, followed by research progress discussions on synthesis, properties and applications of nanocellulose/Ag, nanocellulose/ZnO, nanocellulose/TiO₂ and nanocellulose/multi-component nanoparticles composite antibacterial materials. In the end, the future development of nanocellulose-based composite antibacterial materials was summarized and prospected.

Key words: nanocellulose; inorganic nanoparticles; composites; antibacterial films

纳米纤维素作为来源广、环境友好的生物纳米材料, 具有高比表面积、高结晶度、成膜性和高透明性等优异的物化特性, 在造纸、医药、纺织、电磁屏蔽、能源、包装等领域有着广泛的应用潜力^[1]。

然而, 其本身不具有抗菌作用, 在使用过程中不可避免地会有细菌和霉菌等微生物的滋生和繁殖, 从而影响其使用价值。针对该问题, 通常需要引入具有广谱高效、耐热性、持久性等优点的无机抗菌剂,

收稿日期: 2021-12-24; 定用日期: 2022-03-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211318

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (21908171); 陕西省教育厅科学研究计划项目 (21JK1087); 陕西省高校科协青年人才托举计划项目 (20200429); 陕西省轻工助剂化学与技术协同创新中心开放基金项目 (XTKF-2019-04)

作者简介: 张 帆 (1989—), 女, 讲师, E-mail: zhangfan@xpu.edu.cn。联系人: 马建中 (1962—), 男, 教授, E-mail: majz@sust.edu.cn。

得到纳米纤维素基无机抗菌复合材料。

纳米纤维素基无机抗菌复合材料兼具纳米纤维素和无机抗菌纳米粒子的性能,通过它们的协同作用和优势互补,可大幅提高复合材料的抗菌性能和适用范围。如纳米纤维素可改善无机抗菌粒子的团聚,解决无机粒子易团聚及界面相容性差的问题,最大限度地发挥无机抗菌剂的抗菌性,实现持久抗菌,稳定性好的特点^[2-3];纳米纤维素本身具有良好的成膜性,作为无机抗菌剂的载体和基材,可形成具有抗菌性、表面平滑、透明、界面相容性较好的抗菌膜,另外也可整体作为添加剂,提高抗菌膜的机械强度^[4]。因此,纳米纤维素基无机复合抗菌材料已发展成为抗菌新材料,尤其是食品保鲜、活性包装和医疗等抗菌膜领域中的重要材料^[5-8]。

基于此,本文立足于纳米纤维素基无机抗菌复合材料体系,从纳米纤维素在复合抗菌膜材料制备中的作用与功效,概述了不同无机抗菌纳米粒子与纳米纤维素复合制备纳米纤维素基无机复合抗菌膜材料的研究进展,以期在纳米纤维素基无机复合材料在抗菌领域的研究提供参考,推动未来纳米纤维素高值化应用。

1 纳米纤维素的结构特性

纤维素是地球上来源广泛,易于获取的天然高分子。它是由葡萄糖结构单元以 β -(1,4)-糖苷键连接而成的线性大分子多糖,每个葡萄糖单元有1个伯羟基和2个仲羟基。纳米纤维素是通过化学、物理、生物或几者相结合的手段处理纤维素得到直径小于100 nm,长度可到微米的一种纤维素聚集体,其结构式如图1a所示。目前,纳米纤维素(Cellulose)主要分为纤维素纳米晶体(CNC,图1b)、纤维素纳米纤丝(CNF,图1c)、细菌纤维素(BC,图1d)^[1]。纤维素纳米晶体是针状形貌的纳米材料,主要作为增强复合材料、抗菌材料应用到药物载体、纸浆造纸、包装等领域^[9]。纤维素纳米纤丝常以高黏度的水性凝胶形式获得,干燥后可形成透明薄膜,其微观结构多为球形、海绵状等,常用作吸附材料、阻燃材料、透明光学材料等^[10]。细菌纤维素具有高持水性、透气性好、良好的生物相容性及较好的力学性能,可减少对伤口的刺激,加快伤口愈合,在医用敷料、绷带、纱布和创可贴等方面有更好的应用前景^[11]。

纳米纤维素的理化性质与其种类、微观结构密切相关。纳米纤维素表面具有大量的羟基,易使纳米纤维素分子内和分子间形成氢键,增强分子的稳定性,导致其在溶剂中的溶解度较低。为了提高其

溶解度,学者研究了溶解体系对纳米纤维素的影响^[12]。在纳米纤维素的溶解过程中,常需要低温、强碱或者使用有机溶剂,导致所制备纳米纤维素在抗菌领域应用存在安全隐患。另外,纳米纤维素表面具有的活泼羟基易于改性和表面修饰,从而得到一系列改性纳米纤维素、纳米纤维素衍生物及其共聚物^[10],在改善其可溶性、流变性、稳定性等物理性能同时,更加有助于与大部分有机/无机材料形成非共价键/共价键的纳米表面,合成界面相容性好,稳定均一的纳米纤维素基无机复合功能材料。

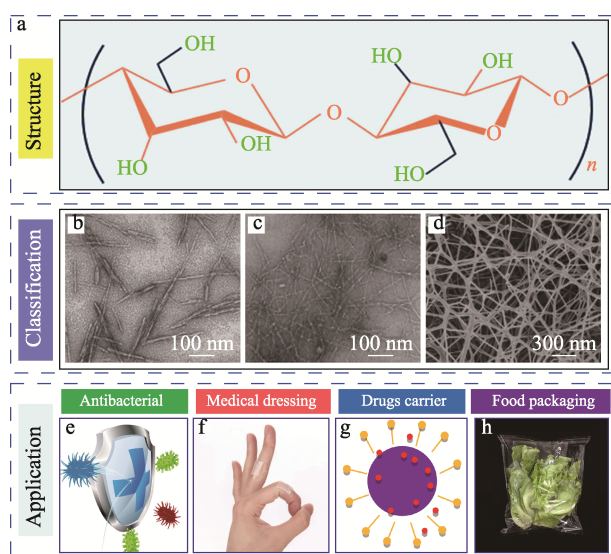


图1 纳米纤维素的结构式(a);纤维素纳米晶体(b)和纤维素纳米纤丝(c)的TEM图;细菌纤维素(d)的SEM图^[1];纳米纤维素基复合抗菌膜材料的应用领域(e~h)

Fig. 1 Nanocellulose structure (a); TEM images of cellulose nanocrystals (b) and cellulose nanofibrils (c); SEM image of bacterial cellulose (d)^[1]; Application fields of nanocellulose-based composite antibacterial film materials (e~h)

通常先采用直接物理共混法^[13]、水热法^[14]、还原法^[15]、共沉淀法^[16]、矿化法^[17]等合成无机抗菌粒子,然后将其分散负载或原位负载到纳米纤维素上制备纳米纤维素基无机复合抗菌材料,所形成的具有抗菌功能及成膜的纳米纤维素基无机复合抗菌膜材料透明、机械强度高,阻隔性能好,为制备包装与保鲜材料、药物载体和医用敷料提供了很好的思路^[1,8],如图1e~h所示。

2 纳米纤维素基无机复合抗菌膜材料

纳米纤维素具有成膜性、高透明性、生物相容性好、可生物降解等优异特性,在纺织、纸张、包装等领域已广泛应用,但其本身不具有抗菌性,限制其在具有抗菌要求的产品上的应用开发,如食品

包装贮藏、医药敷料、抗菌纤维等。基于此,研究者将抗菌剂与纳米纤维素复合,获得兼具抗菌和纳米纤维素优良特性的复合功能材料。传统有机抗菌剂稳定性差,抑菌作用短,研究较多的是无机抗菌剂,包括银系抗菌剂、光催化型(ZnO 、 TiO_2)抗菌剂^[18]。通过对文献的研究分析,本文主要总结和讨论了纳米纤维素分别与3种单一组分无机抗菌剂(Ag 、 ZnO 、 TiO_2)、多组分无机粒子复合制备抗菌膜材料的研究现状。

2.1 纳米纤维素基 Ag 复合抗菌材料

纳米银是新一代的天然抗生素类杀菌剂,对大肠杆菌、葡萄球菌、白色念球菌等致病微生物都具有抑制和杀灭的作用,且银单质具有稳定的理化性质,不易使细菌对其产生抗药性,可形成理化性能稳定的复合材料。但纳米银(Ag NPs)分散在液体介质中时易发生团聚,致使其活性降低,难以充分发挥其抗菌性能^[18]。因此,可以通过将纳米 Ag 负载到纳米纤维素载体上,降低粒子之间的团聚,从而提高其抗菌性。纳米纤维素基 Ag 复合抗菌材料以其可循环性,稳定性以及环境友好性在抗菌膜领域表现出独特的优势。

纳米纤维素基 Ag 复合抗菌材料主要采用以下两种途径制备:一种是借助还原剂(葡萄糖^[19]、乙二醇^[20]等)和分散剂,在纳米纤维素的官能团(如羟基)上吸附 Ag NPs 或者银离子(Ag^+),从而降低 Ag NPs 的团聚,获得纳米纤维素 Ag 复合抗菌材料。樊丽等^[19]采用具有分散性的纳米纤维素晶体为载体,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂,葡萄糖为还原剂,先将 CNC、PVP、硝酸银混合,使 Ag^+ 扩散进入纤维素材料内部,再加入葡萄糖将 Ag^+ 还原为 Ag NPs,并促进纳米银原位负载在纳米纤维素晶体上。而冯智莹等^[21]先在 PVP 的分散保护下,加入硼氢化钠将硝酸银还原为 Ag NPs,再将 Ag NPs 与纤维素溶液共混成膜,利用纤维素与 PVP 之间的氢键相互作用,得到具有良好力学性能、透光性和稳定性的纤维素/纳米银复合抗菌膜,该抗菌膜灭菌率可达到 99.9%。纳米纤维素 Ag 复合抗菌材料作为添加剂时,可以提高抗菌膜的力学性能、阻隔性能等。如 WANG 等^[22]将 Ag^+ 引入 BC 中,然后将其与聚乙烯醇(PVA)溶液混合制成 Ag NPs/PVA/BC 抗菌膜。该薄膜显示出平坦致密的表面和三维网络结构横截面,结果显示,PVA 的加入使该复合薄膜的断裂伸长率比纯 BC 膜提高了 20 倍,BC 密集的网络结构限制了氧气的流动,玉米油过氧化值(P) ≤ 0.05 ,提高了 Ag NPs/PVA/BC 的氧气阻隔率,适用于食品包装薄膜。类似的复合膜还有聚乳酸/CNC/Ag、

PVA/CNF/Ag^[23]、聚 3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯/CNC/Ag、水性聚氨酯/CNC/Ag 等^[24]。

另一种是纳米纤维素既作为稳定剂又作为还原剂,借助紫外光照^[25]、超声^[15]等条件,利用纳米纤维素上的还原性基团将 Ag^+ 原位还原,直接形成复合材料,避免了其他还原剂的使用,是一条合成纳米纤维素基无机复合材料绿色环保的新途径。此外,纳米纤维素内部的纳米孔隙还为纳米粒子的原位生长提供反应位点,因此,非常适用于还原 Ag^+ 、 Au^+ 等重金属离子^[3,26],其制备示意图如图 2 所示。

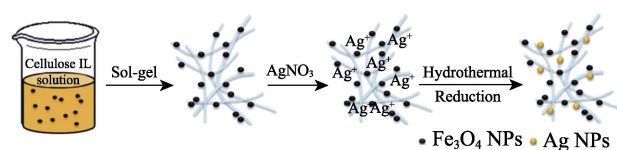
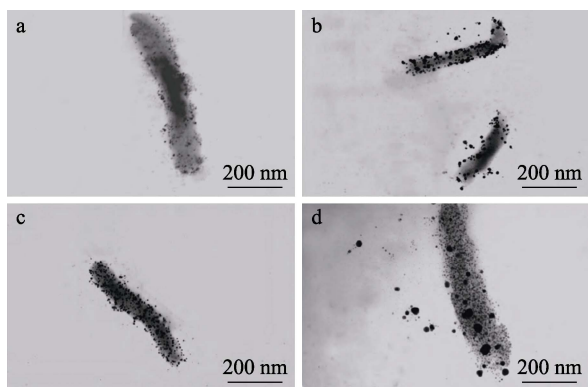


图 2 纳米纤维素原位还原 Ag^+ 制备 $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ /纤维素复合材料的示意图^[3]

Fig. 2 Schematic diagram of preparation of $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ /cellulose composites by *in-situ* reduction of Ag^+ with nanocellulose^[3]

张念椿等^[15]采用超声还原法,在水溶液中合成了 Ag/CNC 纳米复合物。结果表明,在超声作用下, Ag^+ 被还原为 Ag NPs,与 CNC 之间形成配位键,当超声反应时间为 60 min 时,粒径为 30~50 nm 的 Ag NPs 均匀分布在 CNC 表面(如图 3 所示),对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌环值分别为 13.2 和 16.2 mm,该纳米复合物在水中具有良好的可溶性和优异的抗菌性能。董闫闫^[27]分别采用水热法、超声波辅助法、微波辅助法等制备一系列载银纤维素抗菌复合材料。结果表明,在以氢氧化钠/尿素为溶剂的体系中,纤维素溶液显示出较强的还原性,Ag 颗粒分散在纤维素基体上,微晶纤维素溶液的浓度越高,还原性越强,越有利于银单质的形成,所得到的复合材料对大肠杆菌的抑菌性能要低于金黄色葡萄球菌,采用超声波辅助法制备的载银纤维素抗菌复合材料对大肠杆菌(2.0 mm)和金黄色葡萄球菌(3.0 mm)的抑菌环较大,显示出相对较强的抗菌性。

通过物理吸附或原位还原,可将纳米 Ag 分散固定在纳米纤维素上,避免纳米银颗粒聚集,赋予纳米纤维素抗菌性。但在纳米纤维素基 Ag 复合抗菌材料的制备中均存在不能准确控制纳米 Ag 含量的问题,进而无法准确分析纳米银粒子的浓度对抗菌性能的影响。此外,纳米纤维素的类型及还原剂的选择对纳米 Ag 的形貌及分散稳定性也会产生重要的影响^[28-29],因而,纳米纤维素与纳米 Ag 的界面作用机理与抗菌膜性能之间的关系仍需进一步研究。



a—20 min; b—40 min; c—60 min; d—80 min

图 3 不同超声时间制备的 Ag/CNC 复合材料 TEM 图^[15]
Fig. 3 TEM images of Ag/CNC composites prepared under different ultrasonic times^[15]

2.2 纳米纤维素基 ZnO 复合抗菌材料

目前, 纳米 ZnO 被列为公认的安全抗菌材料之一, 因其具有无毒、非迁移性、高比表面积、稳定性好, 同时具备优良的抗菌性能, 是生物材料中一种理想的抗菌剂^[30]。近年来, 将纳米 ZnO 引入纤维素基质引起学者的广泛关注, 开发构建了纳米纤维素基 ZnO 复合材料, 以期应用到伤口敷料、活性包装材料、抗菌纸张等抗菌领域。

MARTINS 等^[31]一直致力于纳米纤维素纤维基抗菌产品的研究, 以聚电解质为高分子连接剂, 在水溶液中通过静电作用将纳米 ZnO 组装到 CNF 上制备 CNF/ZnO 纳米复合抗菌材料, 进而制备抗菌纸张。结果表明: CNF/ZnO 抗菌纸暴露在阳光下对金黄色葡萄球菌具有抑菌和杀菌活性, 无论纸上 ZnO 含量如何, 24 h 后都会减少 4.3 log CFU (菌落形成单位, 缩写为 CFU) 的细菌负荷量和 1.6 log CFU 的杀菌效果。FU 等^[32]在纤维素-NaOH/尿素/锌盐体系下, 采用 CNF 作为 ZnO 的矿化剂, 通过仿生矿化法将锌盐与纳米纤维素分子牢固结合, 制备 ZnO/纳米纤维素复合薄膜。该复合薄膜具有良好的抗菌活性, 通过控制不同的混凝剂调控混凝速率, 促进纳米 ZnO 颗粒的分散, 同时纤维素和 ZnO 之间的氢键作用, 使其实现高效的界面作用, 在具有较好抗菌性的同时, 提高了薄膜的拉伸强度和光催化活性, 在 50 min 内对染料的最大降解率可达 99.3%。

细菌纤维素具有优异的机械性能、孔隙率、吸水性、成型性、生物降解性和生物亲和性等优点, 是实现低成本制备和在医疗、食品等领域应用最有前景的一类生物聚合物^[33]。LUO 等^[34]将改性后的 BC 浸泡在不同浓度的醋酸锌溶液中, 使醋酸锌渗透到 BC 的网络结构中, 最后原位合成不同 ZnO 含量的 ZnO/BC 膜, 当 ZnO 含量为 5% (以 ZnO/BC 质量为基准) 时, 所得的 ZnO/BC 膜杨氏模量为

2387.41 MPa, 约是纯 BC 膜的两倍 (1280.28 MPa), 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率分别为 78.64% 和 37.67%。此外, 该柔性膜具有多孔结构和独特的串珠形态, 平均水蒸气透过率为 2856.60 g/(m²·d), 明显高于纯 BC 膜 [2506.56 g/(m²·d)], 使 ZnO/BC 膜处于一个潮湿环境, 通过促进细胞的迁移来加速伤口的愈合, 因此, 5% ZnO/BC 柔性膜具有优异的抗菌活性, 还可加速伤口愈合。SHAHMOHAMMADI 等^[35]创新性地研究了在 40 kHz 超声辅助下, 将 ZnO 沉淀分散到 BC 上, 制备 ZnO-BC 复合单层膜或多层膜。结果显示: 超声处理可减小 ZnO 粒径, 形成稳定且 ZnO 均匀包覆 BC 上的 ZnO-BC 复合膜。当 ZnO 质量分数为 5% (以 BC 质量为基准) 时, ZnO-BC 膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌环分别为 5.6 和 11.8 mm, 更重要的是, 该超声处理后的 ZnO-BC 多层膜在 96 h 内仅释放 23% ZnO (以 ZnO 质量为基准), 可用于稳定持久控释抗菌食品活性包装, 在食品贮存期间保持其活性。在此基础上, 为有效监控贮存活性, PIRSA 等^[36]采用导电聚合物聚吡咯 (PPy) 对 ZnO 进行修饰, 制备了可监控食品活性的 BC-PPy-ZnO 智能活性包装膜材料。深入研究了贮藏时间和贮藏温度对包装的鸡大腿特性的影响。结果表明, BC-PPy-ZnO 薄膜可以减少鸡大腿微生物负荷的生长, 并可以控制 pH 的升高, 延长货架期并稳定鸡肉的流变特性。BC-PPy-ZnO 薄膜可以帮助评估智能包装的储存时间和储存温度。

纳米纤维素晶体作为纳米 ZnO 的基材和骨架载体, 主要发挥分散、稳固 ZnO 粒子的作用, 赋予其自身抗菌性。LEFATSHE 等^[37]通过原位溶液浇铸法制备 ZnO/CNC 复合材料, 结果显示, 对纳米纤维素晶体进行预处理可增加其表面粗糙度, 使纳米 ZnO 更易于吸附在纳米纤维素上, 进而使复合材料显示出比纯氧化锌更高的光催化活性和抗菌活性。YU 等^[38]开发了一种微晶纤维素水解成 CNC 和羟基酯化同时进行, 最终获得功能化 CNC 的一锅式合成方法。并且发现羧基化的 CNC 对纳米 ZnO 起到更稳定的骨架支撑作用, 使 ZnO 纳米粒子分散良好且固定在 CNC 表面, ZnO 最小平均直径为 42.6 nm 时, CNC-ZnO 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌环宽度分别为 4.5 和 4.3 mm。此外, 纳米 CNC-ZnO 复合抗菌材料整体可作为功能添加剂, 在赋予基材抗菌性同时增强基材机械性能。ABDALKARIM 等^[39]总结了不同制备方法下形成的纳米 ZnO 的特定形貌 (花状、片状、球状), 并采用一步水热法将 CNC 悬浮液加到氯化锌的 NaOH 溶液中, 成功制备了片状 CNC-ZnO 纳米杂化材料。采用静电纺丝技术, 将所得纳米杂化材料作为紫外线吸收剂和抗菌剂引

入聚羟基丁酸戊酸共聚酯 (PHBV) 中, 所得复合材料的热分解温度从纯 PHBV 的 216.8 °C 提高到 242.1 °C。此外, 当添加占材料总质量 5% 的纳米 ZnO 时, 复合纳米纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长抑制环分别为 3.0 和 4.5 mm, 该纳米复合材料在伤口敷料和其他功能性生物材料领域具有潜在用途。

纳米纤维素基 ZnO 复合材料是极具应用前景的一类抗菌材料, 多采用以下两种途径制备: 一是纳米 ZnO 与纳米纤维素载体直接复合。在制备纳米纤维素基 ZnO 复合材料时, 大多需要高压、高温的剧烈条件或长时间矿化。此外, 纳米 ZnO 在不同纳米纤维素上的分布、尺寸、含量不同, 也会大大影响纳米纤维素基 ZnO 的抗菌性。如图 4 所示, 纳米 ZnO 在 CNF 上团聚严重, 尺寸相对较大, 在 CNC、BC 上的分布相对均匀, 尺寸较小, 所形成的纳米纤维素基 ZnO 复合材料抑菌效果不同, 因此, 需要借助超声或者封端剂提高纳米 ZnO 的分布和黏附^[40]。

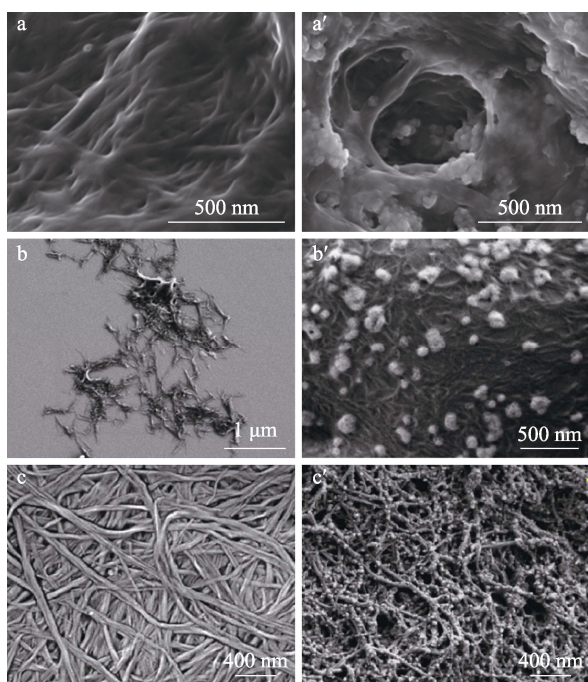


图 4 CNF^[31] (a)、CNC^[38] (b)、BC^[34] (c) 及其纳米纤维素基 ZnO 复合材料 (a'、b'、c') 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of CNF^[31] (a), CNC^[38] (b), BC^[34] (c) and their corresponding nanocellulose-based ZnO composites (a', b', c')

二是将纳米纤维素浸入到锌盐或者纳米 ZnO 前驱体溶液中, 再在纳米纤维素骨架上成核生长, 形成纳米纤维素基 ZnO 复合材料。不论哪种复合技术, 纳米纤维素与纳米 ZnO 均存在相容性差、纳米纤维素只起到载体骨架作用, 不参与纳米 ZnO 晶体尺寸和形貌控制的问题。为改善此问题, 采用高分子化合物 (如淀粉^[41]、壳聚糖^[42]等) 先对纳米 ZnO 进行处

理得到 ZnO-聚合物, 这些化合物中有胺基或羟基等基团, 可以与纤维素上羟基作用, 加强纳米 ZnO 与纳米纤维素的界面作用能力。因此, 如何通过简单温和的方法实现制备相容性好的纳米纤维素 ZnO 复合材料仍是需要深入研究的方向。

2.3 纳米纤维素基 TiO₂ 复合抗菌材料

纳米 TiO₂ 具有较好的抗菌效果且抗菌性持久, 其作用机理是在一定波长光的催化下, 产生羟基自由基和超氧离子自由基, 这两种自由基能在短时间内破坏细菌的增殖, 使细菌死亡, 进而达到抑菌、杀菌的目的, 但其在应用过程中存在易团聚、附着力差、催化效率低、难回收的问题^[43], 因此, 需将纳米 TiO₂ 均匀负载到合适的载体或基材上。一方面提高纳米 TiO₂ 的分散性和附着力, 进而提高其光催化性能, 另一方面解决难回收的问题。纳米纤维素因可生物降解、孔结构丰富、比表面积大、易于改性、良好的光学透明性等特点, 成为纳米 TiO₂ 强有力的支架载体和二氧化钛前驱体结晶的诱导剂^[44], 可开发有特殊结构的 TiO₂ 材料^[45]或者制备功能纳米纤维素-纳米 TiO₂ 复合材料^[46]。

目前, 纳米纤维素基 TiO₂ 复合抗菌材料的制备主要分为 3 种方法: (1) 纳米 TiO₂ 粒子物理吸附在纳米纤维素表面。曾安然等^[13]采用溶液共混流延法, 将壳聚糖 (CS) 溶液和纳米纤维素分散液按体积比 7:3 混合制备 CS/纳米纤维素薄膜, 再物理共混纳米 TiO₂, 最后获得复合抗菌膜。当纳米 TiO₂ 添加量为 4% (以膜固含量计) 时, 与纯 CS 膜相比, 复合膜的吸水率下降 40%, 拉伸强度提高了 35%, 断裂伸长率提高了 29%, 同时复合膜还具有良好的抗菌性, 其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别为 84% 和 88%。为了提高 TiO₂ 分散性和负载量, RATHOD 等^[47]采用超声浸渍法制备了纳米纤维素/TiO₂ 复合材料。纳米 TiO₂ 的吸附量随着 TiO₂ 负载量的增加而增加, 添加 10% 纳米 TiO₂ (以纳米纤维素质量计) 的复合材料表现出最高的吸附量 (22.43 mg/g)。即使经过 5 次光降解循环, 10% TiO₂/纳米纤维素复合材料仍显示出大于 85% 的催化活性和重复使用性。

(2) 在纳米纤维素表面原位生成纳米 TiO₂ 颗粒。WESARG 等^[48]原位合成具有光催化活性的 TiO₂-BC 复合材料, 如图 5a 所示。BC 的大比表面积网状结构为活性纳米 TiO₂ 的一体化均匀负载提供了有利条件, 最终形成多孔网状超分子结构 TiO₂-BC 复合材料。EL-WAKIL 等^[49]通过原位浇铸蒸发法将纳米 TiO₂ 在强烈搅拌下非常缓慢地加入小麦面筋 (WG)/CNC 悬浮液中, 开发了 WG/CNC/TiO₂ 生物纳米复合材料。该纳米复合材料涂布纸对酿酒酵母、革兰氏阴性菌大肠杆菌和革兰氏阳性菌金黄

色葡萄球菌的抗微生物活性分别为 100.0%、100.0% 和 98.5%。

(3) 将纳米 TiO_2 颗粒沉积在纳米纤维素表面上。纳米纤维素表面存在大量羟基, 纳米 TiO_2 前驱体水解后与羟基产生分子内和分子间氢键作用, 诱导 TiO_2 成核和生长, 最终在纳米纤维素上附着沉积纳米 TiO_2 晶体^[50]。ZHAN 等^[51]在 70 °C, CNC 悬浮液中水解 TiO_2 前驱体硫酸氧钛 3 h, 纳米纤维素诱导前驱体结晶, 制得白色粉末 TiO_2/CNC 纳米复合材料, 如图 5b 所示。所得的 TiO_2 纳米粒子的尺寸范围在 3~5 nm, 均匀分布并牢固地黏附在 CNC 表面上, 所得的 TiO_2/CNC 复合材料 5 次循环后在紫外照射下依然可降解 98% 的染料, 并且大肠杆菌浓度下降了 3 个数量级。ARULARASU 等^[52]采用共沉淀法, 按 $n(\text{异丙醇钛}): n(\text{纳米纤维素})=1:1$ 将异丙醇钛加入到纳米纤维素溶液中, 在 50 °C 下搅拌 3 h 获得纳米纤维素/ TiO_2 纳米复合材料。结果显示, 纤维素/ TiO_2 纳米复合材料的粒径范围为 10~50 nm, 加入纤维素基质后, TiO_2 通过氢键与纤维素的羟基结合, 使得 TiO_2 纳米颗粒的强度显著增强, TiO_2 的拉伸强度在 2.5 MPa 达到峰值, 复合材料的拉伸强度升高到 3.4 MPa; 此外, 纳米纤维素/ TiO_2 纳米复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径分别为 14 和 13 mm。

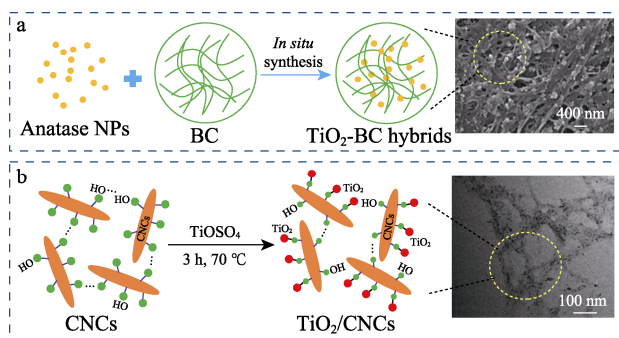


图 5 原位合成 TiO_2 -BC 复合材料^[48] (a) 和 TiO_2 前驱体在 CNC 表面沉积制备 TiO_2/CNC 复合材料^[51] (b) 的示意图

Fig. 5 Schematic diagrams of *in-situ* synthesis of TiO_2 -BC composites^[48] (a) and TiO_2 precursors deposition on the surface of CNC to prepare TiO_2/CNC nanocomposites^[51] (b)

纳米 TiO_2 的制备方法条件苛刻、设备要求高, 其晶型、形貌、结构对催化活性有显著的影响。在纳米纤维素基材上, 原位生长纳米 TiO_2 是制备纳米纤维素基 TiO_2 复合材料较温和简单的方法, 同时提高了纳米 TiO_2 的分散性和光催化活性, 但纳米纤维素的种类、改性等决定其比表面积、孔隙率, 会对生成的纳米纤维素基 TiO_2 复合材料的制备及

性能产生影响。因此, 纳米纤维素基 TiO_2 复合材料的制备、结构调控与性能之间的关系仍是研究的热点之一。

2.4 纳米纤维素基多组分纳米粒子复合抗菌材料

多组分纳米粒子复合材料因其在催化、电子、抗菌和光学应用中的独特功能而受到关注。除了以上单一抗菌纳米粒子与纤维素复合形成纳米纤维素基复合抗菌材料外, 也有研究者将其他纳米抗菌粒子或者多组分抗菌无机纳米粒子与纳米纤维素复合用于抗菌领域。主要分为两类: 一是以纳米纤维素为载体和分散稳定剂, 引入多组分无机抗菌纳米粒子, 如 ZnO-Ag ^[53]、 Ag-TiO_2 ^[54], 与单一抗菌无机粒子相比, 多组分无机纳米粒子抗菌活性更强, 在提高纳米纤维素热稳定性同时有效减缓纤维素表面细菌生长; 二是单一无机抗菌粒子与其他纳米粒子掺杂或复合, 如 Ag-石墨烯 (GO) ^[55]、 ZnO-GO ^[56]、 Zn-二氧化硅 ^[57]、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ ^[3], 获得增强抗菌纳米纤维素基复合材料。因其他纳米粒子具有各自优点, 也可获得抗菌多功能纳米纤维素基复合材料, 进一步扩展其应用领域。如 DAS 等^[58]采用混合化学法制备了 Ag/类金刚石/纤维素 复合薄膜, 类金刚石在纤维素中的存在保证了生物相容性, 未来可应用于医用绷带产品中。ZHANG 等^[59]将生物炭-Ag 粒子均匀分散在 PVA/BC 混合凝胶中, 制备了 PVA/BC/生物炭-纳米银抗菌复合材料, 该复合膜表现出持久的抗菌活性、吸附性和良好的重复使用性, 在饮用水处理领域具有很大的发展潜力。

为提高纳米粒子与纤维素的界面相容性, 抗菌用壳聚糖及其金属粒子复合材料与纳米纤维素复合制备纳米纤维素基多组分复合抗菌材料^[42]。壳聚糖是一种生物相容性好和来源广的绿色抗菌材料。近年来, 壳聚糖与 Ag、Au、Zn 和 Cu 等金属纳米粒子及其氧化物复合后会产生协同抗菌效果, 极大地提高了纳米粒子的分散性和稳定性, 可用于伤口敷料薄膜、敷料抗菌添加剂等领域^[60], 将壳聚糖及其金属粒子复合物与纳米纤维素复合可以增强纳米纤维素与纳米粒子的相容性, 但合成或复合工艺复杂, 需要多步骤, 成本较高, 因此, 该方面研究还有待进一步加强。

3 结论与展望

随着人们对纳米纤维素研究的不断深入, 纳米纤维素基复合材料在制备和应用方面取得了显著进展。尤其是无机纳米抗菌粒子与纳米纤维素复合制备抗菌材料具有重要的实际应用价值, 但也存在一些不足: (1) 从制备方法上来讲, 如何采用简单温

和的制备方法实现单一组分或多组分无机抗菌粒子与纳米纤维素复合制备均一稳定且持久抗菌的纳米纤维素基无机抗菌材料产品仍是需要思考的方向;

(2)从实际应用来讲,纳米纤维素、纤维素衍生物及共聚物的制备过程中采用的试剂在抗菌膜领域应用还存在安全隐患,因此,如何开发绿色环保的改性方法,进一步提高纳米纤维素的高值化应用,将会是研究重点之一。

基于此,作者认为,在今后的研究中,可从以下三点开展:(1)纳米纤维素与无机抗菌粒子的界面作用机制的深入研究,有助于指导纳米纤维素基无机复合材料的结构、形貌与性能之间关系,对设计功能纳米纤维素基无机复合材料具有一定的科学意义和实际意义;(2)纳米纤维素在特定条件下具有自组装行为,采用Pickering乳液聚合法、乳液聚合法等常规方法制备纳米纤维素基复合材料乳液具有重要研究价值,为推动纳米纤维素基复合材料的实际应用发展提供理论依据;(3)开发抗菌聚合物-无机抗菌粒子/纳米纤维素复合抗菌材料,在协同增强抗菌性的同时,有望解决无机抗菌粒子与纳米纤维素界面结合力的问题,为纳米纤维素基复合抗菌膜材料的制备开辟更多新的应用途径。

参考文献:

- [1] LYU P F, LU X M, WANG L, *et al.* Nanocellulose-based functional materials: From chiral photonics to soft actuator and energy storage [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(45): 2104991.
- [2] XIONG R, LU C H, ZHANG W, *et al.* Facile synthesis of tunable silver nanostructures for antibacterial application using cellulose nanocrystals[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 95: 214-219.
- [3] XIONG R, LU C H, WANG Y R, *et al.* Nanofibrillated cellulose as the support and reductant for the facile synthesis of Fe₃O₄/Ag nanocomposites with catalytic and antibacterial activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(47): 14910-14918.
- [4] WEI J (魏洁), SHAO Z Q (邵自强). Research progress in the application nanocellulose materials in functional film materials[J]. *Materials Review (材料导报)*, 2021, 35(1): 1203-1211.
- [5] CHEN L (陈璐), DONG Q F (董庆丰), WANG J J (王敬敬), *et al.* Research and progress of cellulose-based biodegradable and bacteriostasis food packaging materials[J]. *Packaging Engineering (包装工程)*, 2021, 42(5): 1-12.
- [6] KANG X O (康晓鸥), YI L H (易兰花), DENG L L (邓丽莉), *et al.* Nanocellulose-based antibacterial composites and their applications in food packaging: A review[J]. *Food Science (食品科学)*, 2019, 41(11): 317-326.
- [7] YIGITBASI J K, LACIN O, DEMIR M, *et al.* A sustainable preparation of catalytically active and antibacterial cellulose metal nanocomposite via ball milling of cellulose[J]. *Green Chemistry*, 2019, 22: 455-464.
- [8] MONTAZER M, HARIFI T. New approaches and future aspects of antibacterial food packaging: From nanoparticles coating to nanofibers and nanocomposites[J]. *Food Packaging*, 2017, 16: 533-565.
- [9] XU C, CHEN W, GAO H, *et al.* Cellulose nanocrystal/silver (CNC/Ag) thin-film nanocomposite nanofiltration membranes with multifunctional properties[J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7(3): 803-816.
- [10] LANG J Y (郎金燕), LU J L (鲁俊良), YANG J X (杨靖雪), *et al.* Recent research progress of cellulose nanofiber hybrid and composite materials[J]. *Journal of Capital Normal University (首都师范大学学报)*, 2021, 42(1): 89-96.
- [11] 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.
- [12] ZHANG Y (张燕), ZHANG M T (张铭涛), SHEN X F (沈晓飞), *et al.* Recent progress of preparation of nano-cellulose [J]. *Journal of Cellulose Science and Technology (纤维素科学与技术)*, 2020, 28(3): 49-58.
- [13] ZENG A R (曾安然), JI S F (吉顺峰), ZENG A R (曾安蓉). Preparation and properties of chitosan/cellulose/nano-TiO₂ composite membrane[J]. *Plastics (塑料)*, 2021, 50(5): 93-97, 102.
- [14] ABDALKARIM S Y H, YU H Y, WANG C, *et al.* Sheet-like cellulose nanocrystal-ZnO nanohybrids as multifunctional reinforcing agents in biopolyester composite nanofibers with ultrahigh UV-Shielding and antibacterial performances[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2018, 1(3): 714-727.
- [15] ZHANG N C (张念椿), AO Y Y (敖玉银), DING E Y (丁恩勇), *et al.* Aqueous synthesis of nano-silver/cellulose nanocrystalline composites and antibacterial activities [J]. *Materials Research and Application (材料研究与应用)*, 2014, 8(3): 160-164.
- [16] FAN T F (范腾飞), MA J X (马金霞). Preparation and application of nano-sized zinc oxide/cellulose composites: A review[J]. *Transactions of China Pulp and Paper (中国造纸学报)*, 2017, 32(4): 53-59.
- [17] FU F Y, LI L Y, LIU L J, *et al.* Construction of cellulose based ZnO anocomposite films with antibacterial properties through one-step coagulation[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2015, 7(4): 2597-2606.
- [18] MA W (马威), TUO T T (拓婷婷), ZHANG S F (张淑芬), *et al.* Research development of antibacterial agents[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2012, 29 (6): 521-525, 536.
- [19] FAN L (樊丽), LIU P T (刘鹏涛), LIU X L (刘新亮). Preparation and characterization of silver-loaded nanocrystalline cellulose[J]. *Transactions of China Pulp and Paper (中国造纸学报)*, 2019, 34 (2): 8-13.
- [20] LI S M, JIA N, MA M G, *et al.* Cellulose-silver nanocomposites: Microwave-assisted synthesis, characterization, their thermal stability, and antimicrobial property[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(2): 441-447.
- [21] FENG Z Y (冯智莹), WANG Z (王忠), GE H (葛昊), *et al.* Preparation and characterization of antibacterial cellulose/silver nanoparticles films[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2015, 43(6): 13-17, 22.
- [22] WANG W, YU Z L, ALSAMMARRAIE F K, *et al.* Properties and antimicrobial activity of polyvinyl alcohol-modified bacterial nanocellulose packaging films incorporated with silver nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 100: 105411.
- [23] SARWAR M S, NIAZI M B K, JAHAN Z, *et al.* Preparation and characterization of PVA/nanocellulose/Ag nanocomposite films for antimicrobial food packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 184: 453-464.
- [24] FORTUNATI E, ARMENTANO I, ZHOU Q, *et al.* Multifunctional bionanocomposite films of poly (lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(2): 1596-1605.
- [25] WON K S, JI H Y, WON H P, *et al.* Antimicrobial cellulose acetate nanofibers containing silver nanoparticles[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 65: 430-434.
- [26] HU Z, MENG Q, LIU R, *et al.* Physical study of the primary and secondary photothermal events in gold/cellulose nanocrystals (AuNP/CNC) nanocomposites embedded in PVA matrices[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5: 1601-1609.

- [27] DONG Y Y (董闫闫). Silver-filled antibacterial cellulose composites: Synthesis, properties and mechanism [D]. Beijing: Beijing Forestry University (北京林业大学), 2018.
- [28] DONG Y Y, LI S M, MA M G, *et al.* Compare study cellulose/Ag composites using fructose and glucose as reducing reagents by hydrothermal method[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 106: 14-21.
- [29] FU L H, LIU B, MENG L Y, *et al.* Comparative study of cellulose/Ag nanocomposites using four cellulose types[J]. Materials Letters, 2016, 171: 277-280.
- [30] ESPITIA P J P, SOARES N D F, COIMBRA J S D, *et al.* Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications[J]. Food and Bioprocess Technology, 2012, 5(5): 1447-1464.
- [31] MARTINS N, FREIRE C, NETO C P, *et al.* Antibacterial paper based on composite coatings of nanofibrillated cellulose and ZnO[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 417: 111-119.
- [32] FU F Y, LI L Y, LIU L J, *et al.* Construction of cellulose based ZnO anocomposite films with antibacterial properties through one-step coagulation[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2015, 7(4): 2597-2606.
- [33] HU W, CHEN S, YANG J, *et al.* Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101: 1043-1060.
- [34] LUO Z H, LIU J, LIN H, *et al.* *In situ* fabrication of nano ZnO/BCM biocomposite based on modified bacterial cellulose membrane for antibacterial and wound healing[J]. International Journal of Nanomedicine, 2020, 15: 1-15.
- [35] SHAHMOHAMMADI F, ALMASI H. Morphological, physical, antimicrobial and release properties of ZnO nanoparticles-loaded bacterial cellulose films[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 149: 8-19.
- [36] PIRSA S, SHAMUSI T. Intelligent and active packaging of chicken thigh meat by conducting nano structure cellulose-polypyrrole-ZnO film[J]. Materials Science & Engineering C, 2019, 102: 798-809.
- [37] LEFATSHE K, MUIVA C M, KEBABETSWE L P. Extraction of nanocellulose and *in-situ* casting of ZnO/cellulose nanocomposite with enhanced photocatalytic and antibacterial activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 164: 301-303.
- [38] YU H Y, CHEN G Y, WANG Y B, *et al.* A facile one-pot route for preparing cellulose nanocrystal/zinc oxide nanohybrids with high antibacterial and photocatalytic activity [J]. Cellulose, 2014, 22(1): 261-273.
- [39] ABDALKARIM S Y H, YU H Y, WANG C, *et al.* Sheet-like cellulose nanocrystal-ZnO nanohybrids as multifunctional reinforcing agents in biopolyester composite nanofibers with ultrahigh UV-shielding and antibacterial performances[J]. ACS Applied Bio Materials, 2018, 1(3): 714-727.
- [40] HU K, JOHN A, MUN S, *et al.* Preparation and characterization of cellulose-ZnO nanolayer film by blending method[J]. Macromolecular Research, 2015, 23(9): 814-818.
- [41] MA J X, ZHU W H, TIAN Y J, *et al.* Preparation of zinc oxide-starch nanocomposite and its application on coating[J]. Nanoscale Research Letters, 2016, 11: 200.
- [42] INDUMATHI M P, SARAL S K, RAJARAJESWARI G R. Antimicrobial and biodegradable chitosan/cellulose acetate phthalate/ZnO nano composite films with optimal oxygen permeability and hydrophobicity for extending the shelf life of black grape fruits[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 132: 1112-1120.
- [43] ZHANG J T (张静涛), WANG X Y (王雪莹), LIU X (刘行), *et al.* Antibacterial activity of titanium dioxide nanocomposites[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35 (9): 1511-1517.
- [44] RAGHUWANSHI V S, GARUSINGHE U M, BATCHELOR W, *et al.* Polyamide-amineepichlorohydrin (PAE) induced TiO₂ nanoparticles assembly in cellulose network[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 575: 317-325.
- [45] HENRY A, PLUMEJEAN S, HEUX L, *et al.* Conversion of nanocellulose aerogel into TiO₂ and TiO₂@C nano-thorns by direct anhydrous mineralization with TiCl₄ evaluation of electrochemical properties in Li batteries[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2015, 7(27): 14584-14592.
- [46] SCHÜTZ C, SORT J, BACSIK Z, *et al.* Hard and transparent films formed by nanocellulose-TiO₂ nanoparticle hybrids[J]. PLoS One, 2012, 7(10): 45828.
- [47] RATHOD M, PARESHKUMAR G M, HALDAR S, *et al.* Nanocellulose/TiO₂ composites: Preparation, characterization and application in the photocatalytic degradation of a potential endocrine disruptor, mefenamic acid, in aqueous media[J]. Photochemical & Photobiological Sciences, 2018, 17 (10): 1301-1309.
- [48] WESARG F, SCHLOTT F, GRABOW J, *et al.* *In situ* synthesis of photocatalytically active hybrids consisting of bacterial nanocellulose and anatase nanoparticles[J]. Langmuir, 2012, 28 (37): 13518-13525.
- [49] EL-WAKIL N A, HASSAN E A, ABOU-ZEID R E, *et al.* Development of wheat gluten/nanocellulose/titanium dioxide nanocomposites for active food packaging[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 124: 337-346.
- [50] HAMAD H, BAILON-GARCIA E, TORRES S M, *et al.* Physicochemical properties of new cellulose-TiO₂ composite for the removal of water pollutants development special interactions and performances by cellulose functionalization[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6 (4): 5032-5041.
- [51] ZHAN C B, LI Y X, SHARMA P R, *et al.* A study of TiO₂ nanocrystal growth and environmental remediation capability of TiO₂/CNC nanocomposites[J]. RSC Advances, 2019, 9: 40565-40576.
- [52] ARULARASU M V, HARB M, SUNDARAM R. Synthesis and characterization of cellulose/TiO₂ nanocomposite: Evaluation of *in vitro* antibacterial and *in silico* molecular docking studies[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 249: 116868.
- [53] AZIZI S, AHMAD M, HUSSEIN M, *et al.* Synthesis, antibacterial and thermal studies of cellulose nanocrystal stabilized ZnO-Ag heterostructure nanoparticles [J]. Molecules, 2013, 18: 6269-6280.
- [54] LI Y, TIAN T, YANG C, *et al.* Nanocomposite film containing fibrous cellulosescaffold and Ag/TiO₂ nanoparticles and its antibacterial activity [J]. Polymers, 2018, 10: 1052-1066.
- [55] HE G Y (何光裕), MA K (马凯), HOU J H (侯景会), *et al.* Green synthesis of Ag@ graphene nano-composite and its antibacterial activity[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2012, 29(9): 840-843.
- [56] ANIRUDHAN T S, DEEPA J R. Nano-zinc oxide incorporated graphene oxide/nanocellulose composite for the adsorption and photocatalytic degradation of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 490: 343-356.
- [57] ANGELOVA T, RANGELOVA N, GEORGIEVA N, *et al.* Study of potential biomedical application of sol-gel derived Zn doped SiO₂-hydroxypropyl cellulose nanohybrids[J]. Materials Science & Engineering C, 2019, 100: 608-615.
- [58] DAS D, DEY R, DAS S, *et al.* Nano-Ag/DLC/Cellulose free-standing films towards anti-bacterial and bio-compatible futuristic bandage applications[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2020, 28(1): 284-294.
- [59] ZHANG L, ZHENG S, HU Z H, *et al.* Preparation of polyvinyl alcohol/bacterial-cellulose-coated biochar-nanosilver antibacterial composite membranes[J]. Applied Sciences, 2020, 10(3): 752.
- [60] 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): 1757-1778.