

# 壳聚糖-银/蒙脱土纳米中间体的合成及性能表征

刘颖<sup>1,2</sup>, 周宁琳<sup>1,2,3</sup>, 李利<sup>1,2,3</sup>, 黄颖霞<sup>1,2</sup>, 魏少华<sup>1,2,3</sup>, 章峻<sup>1,2,3</sup>, 沈健<sup>1,2,3</sup>

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)  
(2. 江苏省生物医药功能材料工程研究中心, 江苏 南京 210097)  
(3. 江苏省表(界)面化学工程技术研究中心, 江苏 南京 210093)

[摘要] 采用壳聚糖-银络合物对钠基蒙脱土进行改性, 合成壳聚糖-银/蒙脱土纳米中间体, 研究了 Ag-NO<sub>3</sub> 浓度、振荡吸附时间对壳聚糖-银络合物合成的影响, 用原子吸收分光光度计测 Ag(I) 含量可达 25.8 mg/g·Cts, 以及反应温度、反应配比、反应时间对蒙脱土插层效果的影响。用 XRD、FTIR 及 TG-DTA 对合成的壳聚糖-银/蒙脱土复合物进行了表征, 结果表明 Cts-Ag 络合物已进入了蒙脱土层间, 层间距高达 5.732 nm, 且 Cts-Ag 络合物热稳定温度为 235℃。

[关键词] 壳聚糖-银络合物, 壳聚糖-银/蒙脱土复合物, 合成, 纳米中间体

[中图分类号] O613.72 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2006)03-0045-05

## Compositeness and Types on Chitosan-Silver-Clay Nanocomposite Intermediate

Liu Ying<sup>1,2</sup>, Zhou Ninglin<sup>1,2,3</sup>, Li Li<sup>1,2,3</sup>, Huang Yingxia<sup>1,2</sup>, Wei Shaohua<sup>1,2,3</sup>,  
Zhang Jun<sup>1,2,3</sup>, Shen Jian<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)  
(2. Jiangsu Engineering Research Center of Bio-Medical Function Materials, Nanjing 210097, China)  
(3. Jiangsu Research Center of Surface and Interface Chemistry and Engineering Technology, Nanjing 210093, China)

**Abstract** The Na-montmorillonite was modified with chitosan-silver(Cts-Ag) to synthesize chitosan-silver-clay(Cts-Ag/Clay) nanocomposite intermediate. The effects of concentration of AgNO<sub>3</sub>, vibrating time to the synthesis of the Cts-Ag were studied. The adsorption quantity of silver on chitosan was up to 25.8 mg/g·Cts by atomic absorption spectrophotometer. The effects of reaction temperature, mass ratio of the reactants, reaction time to the synthesis of Cts-Ag/Clay nanocomposite intermediate were studied. The XRD, FTIR, TG-DTA spectrogram showed that chitosan-silver has been intercalated into the layer of clay. The d-spacing of the prepared Cts-Ag/Clay is up to 5.732 nm. The thermal stable temperature of Cts-Ag/Clay was 235℃.

**Key words** chitosan-silver(Cts-Ag), chitosan-silver-clay(Cts-Ag/Clay), compositeness, nanocomposite intermediate

## 0 引言

蒙脱土又叫膨润土, 是一种粘土矿物, 属于 2:1 型层状硅酸盐, 具有高度有序的晶体排列, 晶层内部双电层结构, 层间是水合的 Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 等可交换无机阳离子, 蒙脱土四面体中的 Si 常被 Al<sup>3+</sup> 替代, 八面体中的 Al<sup>3+</sup> 常被 Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup> 等替代, 从而使层间产生弱的负电荷, 其单元层间距大约 1 nm, 其结构见图 1。蒙脱土的结构特性使其在纳米材料科学和医药领域有广泛的应用, 是近年来研究的热点之

收稿日期: 2005-10-09.

基金项目: 江苏省科技厅自然科学基金(JH03-013, JHjd03-008), 江苏省教育厅自然科学基金资助项目(04KJB430072).

作者简介: 刘颖, 女, 1977—, 硕士研究生, 主要从事生物医药功能材料合成的学习与研究. E-mail: xuerunjnu@yeah.net

通讯联系人: 沈健, 1957—, 教授, 博士生导师, 主要从事生物医药功能材料的教学与研究. E-mail: Jshen@njnu.edu.cn

一. 其特殊的吸附性能在医学上也有很广阔的应用前途, 临床上用作治疗腹泻和消化道溃疡的药物<sup>[1]</sup>. 但天然蒙脱石比表面积较小, 影响了它的吸附性能, 其单元层间距较小, 不能满足应用的要求. 蒙脱土的有机改性是蒙脱土深加工的主要方法. 将有机物引入层间, 同时改善了无机物的界面极性和化学微环境, 使蒙脱土内外表面由亲水转变为疏水, 同时使层间距增大, 降低表面能, 比表面积大幅提高, 吸附能力显著增强. 插层改性后的蒙脱石有较好的分散性、凝胶性、吸附性和纳米效应, 是制备纳米复合材料重要的中间体<sup>[2]</sup>.

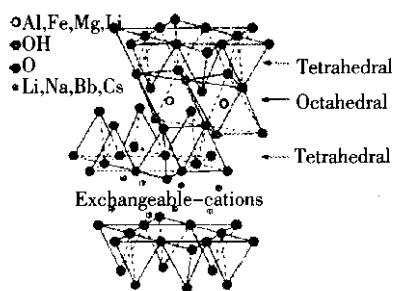


图 1 蒙脱土结构图

壳聚糖( Chitosan, Cts )是一种天然高分子材料, 粘附性高, 生物相容性好, 无毒无副作用, 对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、新型隐性球菌、白色念珠球菌, 均有较强的抑制作用<sup>[3-5]</sup>.  $Ag^+$  是一种广谱的杀菌剂, 对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等有较好的抑制作用<sup>[6-8]</sup>. 本文论述了壳聚糖- $Ag$  络合物( Cts- $Ag$  )的合成, 以及该络合物与蒙脱土通过插层复合的方法合成的新型纳米控、缓释中间体( Cts- $Ag$ /Clay ), 研究了温度、反应时间对 Cts- $Ag$ /Clay 复合物的影响, 并用 FTIR、XRD 和 TG-DTA 对纳米中间体进行了表征.

## 1 实验仪器与试剂

### 1.1 主要试剂

壳聚糖 脱乙酰度 92% 粘均相对分子量 13 万, 南通双林生物制品有限公司提供.

天然蒙脱土产自浙江黏土矿物有限公司.

$AgNO_3$ ,  $NH_3 \cdot H_2O$ ,  $NaCl$ ,  $HAc$  均为分析纯.

### 1.2 仪器

XRD 实验条件: 日本理学 D/max - rC 型转靶 X - 射线衍射仪, 连续记谱.  $CuK\alpha$  辐射线, 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速度  $3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , 步长为  $0.02^\circ$ .

FTIR Nexus670 型( Nicolet )实验条件: 分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次, 扫描范围  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $KBr$  压片.

美国 Perkin-Elmer 公司出品的 7 系列热重分析仪, 实验条件: 升温速度  $20^\circ \text{C}/\text{min}$ ,  $N_2$  气氛, 气流量为  $50 \text{ mL}/\text{min}$ .

澳大利亚 GBC 公司出品的 GBC932AA 型原子吸收分光光度计, 工作条件: 光源: 银空心阴极灯; 波长:  $328.1 \text{ nm}$ ; 灯电流  $4.0 \text{ mA}$ ; 狭缝宽度  $0.5 \text{ nm}$ ; 空气流量  $5.0 \text{ L}/\text{min}$ ; 乙炔流量  $5.0 \text{ L}/\text{min}$ .

恒温振荡培养箱, LRH - 250 - Z, 广东医疗器械厂.

## 2 实验部分

### 2.1 Cts- $Ag$ 络合物的制备<sup>[9-11]</sup>

取 2 g 100 目的壳聚糖, 加入到一定浓度  $AgNO_3$  溶液中, 恒温震荡吸附数小时之后, 静止 14 h, 分离, 干燥后得到红棕色的 Cts- $Ag$  络合物, 用原子吸收分光光度计测定银离子的含量.

### 2.2 Cts- $Ag$ /Clay 复合物的制备

将蒙脱土配制成 5% 的水溶液, 取一定量的 Cts- $Ag$  络合物加入到溶液中, 恒温搅拌反应一定时间,  $60^\circ \text{C}$  真空烘干, 研磨, 备用.

## 3 结果与讨论

### 3.1 原子吸收分光光度计测 $Ag(I)$ 含量

#### 3.1.1 标准溶液的配制

准确称量  $AgNO_3$  固体 25 mg, 用 2% 的稀醋酸溶液溶解, 定量转移置于 1 000 mL 棕色容量瓶中, 以 2% 的稀醋酸溶液定容至刻度, 配成浓度为  $25 \mu\text{g}/\text{mL}$  的  $AgNO_3$  标准溶液.

### 3.1.2 标准曲线的绘制

准确吸取 3.1.1 下配制的标准溶液 0、5、10、15、20、25 mL,分别置于 25 mL 棕色容量瓶中,以 2% 的稀醋酸溶液定容至刻度,配成浓度分别为 0、5、10、15、20、25  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的  $\text{AgNO}_3$  系列标准溶液.按 1.2 下工作条件测  $\text{Ag}(I)$  含量,以浓度( $C$ )对吸收度( $A$ )进行线性回归,得线性回归方程  $Y=0.005\ 950+0.022\ 18X$  ( $X$ : $\text{AgNO}_3$  的浓度,单位为  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 结果表明线性关系良好.

### 3.1.3 Cts-Ag 络合物溶液的配制

准确称取在不同条件下制备的 Cts-Ag 络合物 0.02 g,溶于 2% 的稀醋酸溶液,定容至 25 mL 棕色容量瓶中.用原子吸收分光光度计按 1.2 下工作条件测  $\text{Ag}(I)$  含量,结果见图 2 3.

图 2 结果表明, $\text{AgNO}_3$  溶液的浓度对 Cts-Ag 络合物中  $\text{Ag}^+$  的含量影响较大,随着  $\text{AgNO}_3$  溶液的浓度的增大,Cts-Ag 络合物中  $\text{Ag}^+$  的含量增加,但当  $\text{AgNO}_3$  溶液的浓度高于 1 000 mg/L 时,Cts-Ag 络合物中  $\text{Ag}^+$  基本达到平衡,所以选用  $\text{AgNO}_3$  溶液的浓度为 1 000 mg/L 制备 Cts-Ag 络合物比较适宜,银离子含量达 25.8 mg/g  $\cdot$  Cts.

对壳聚糖和  $\text{AgNO}_3$  溶液混合液进行计时震荡,震荡时间是 Cts-Ag 络合物中  $\text{Ag}^+$  含量的重要影响因素,图 3 结果表明,随着震荡时间的延长,Cts-Ag 络合物中  $\text{Ag}^+$  的含量有明显增加,但当震荡时间高于 3 h,Cts-Ag 络合物中  $\text{Ag}^+$  的含量增加缓慢.因此震荡时间为 3 h 制备 Cts-Ag 络合物比较适宜.

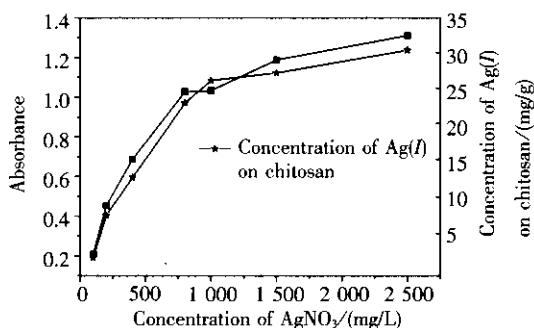


图 2 在不同  $\text{AgNO}_3$  浓度条件下制备的 Cts-Ag 络合物的吸收曲线(震荡时间:3 h)

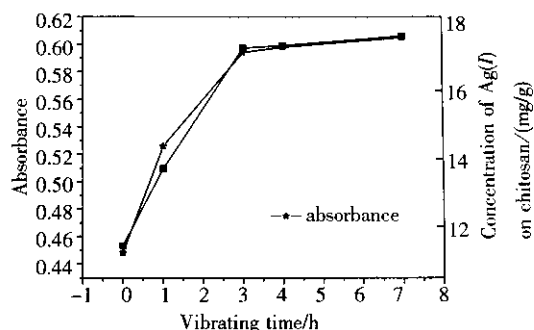


图 3 在不同震荡时间条件下制备的 Cts-Ag 络合物的吸收曲线( $\text{AgNO}_3$  浓度:400 mg/L)

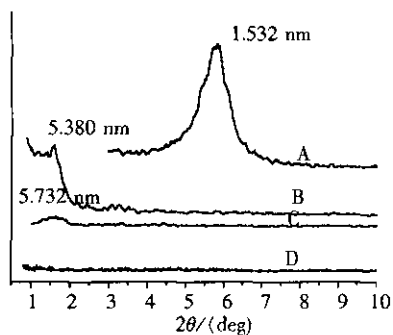
图 2 3 的结果表明, $\text{AgNO}_3$  溶液浓度 1 000 mg/L、恒温震荡吸附 3 h,制备壳聚糖-Ag 络合物比较适宜,干燥后得到红棕色的壳聚糖-Ag 络合物,用原子吸收分光光度计测定银离子的含量达 25.8 mg/g  $\cdot$  Cts.

### 3.2 XRD 分析

用 X 射线衍射仪对 Cts-Ag/Clay 复合物层间距进行分析,发现随着插层剂 Cts-Ag 比例的增加  $2\theta$  向小角方向移动.当物料质量配比 (Clay: Cts-Ag) 为 1:0.5 时,Cts-Ag/Clay 复合物层间距为 5.380 nm.当物料质量配比 (Clay: Cts-Ag) 为 1 时,Cts-Ag/Clay 复合物层间距由 5.380 nm 变大到 5.732 nm.当 Cts-Ag: Clay 比例增加到 1:1.3 时,Cts-Ag 在层间的吸附量达到饱和,黏土开始剥离,这说明壳聚糖部分分子链已经很好地插入到蒙脱土的片层中.图 4 结果表明,选用物料配比 (Clay: Cts-Ag) 为 1,进行插层复合合成的纳米控、缓释中间体 Cts-Ag/Clay 复合物比较适宜.

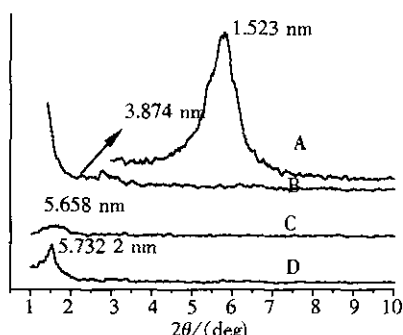
图 5 结果表明,蒙脱土在  $2\theta$  为  $5.60^\circ$  处出现衍射峰,根据 Bragg 方程计算的蒙脱土层间距为 1.523 nm.当物料质量配比 (Clay: Cts-Ag) 为 1,  $60^\circ\text{C}$  下反应 2 h,Cts-Ag/Clay 复合物层间距为 3.874 nm,这说明有少量的壳聚糖插入蒙脱土层间,但部分蒙脱土仍保持较为完整的晶体结构.延长反应时间到 4 h,Cts-Ag/Clay 复合物峰行宽化,层间距由 3.874 nm 增加到 5.658 nm,并且继续延长时间,Cts-Ag/Clay 复合物层间距增加不大,说明 Cts-Ag 在层间的吸附量达到饱和,壳聚糖部分分子链已经很好地插入到蒙脱土的片层中,形成了插层甚至部分剥离的纳米复合物.在  $80^\circ\text{C}$  反应 2 h 和  $60^\circ\text{C}$  反应 4 h,Cts-Ag/Clay 复合物层间距分别为 5.732 nm 和 5.658 nm,层间距相差不大.

图 4 5 结果表明物料配比 (Clay: Cts-Ag) 为 1,  $80^\circ\text{C}$  下插层复合反应 2 h 制备纳米控、缓释中间体 Cts-Ag/Clay 复合物比较适宜.



A: Clay B: Clay:Cts-Ag =1:0.5  
C: Clay:Cts-Ag =1:1 D: Clay:Cts-Ag =1:1.3

图4 不同物料配比条件下(Clays:Cts-Ag)制备的 Cts-Ag / Clay 复合物的 XRD(反应温度:80 °C,反应时间:2 h)



A: Clay B: T=60 °C, t=2 h  
C: T=60 °C, t=4 h D: T=80 °C, t=2 h

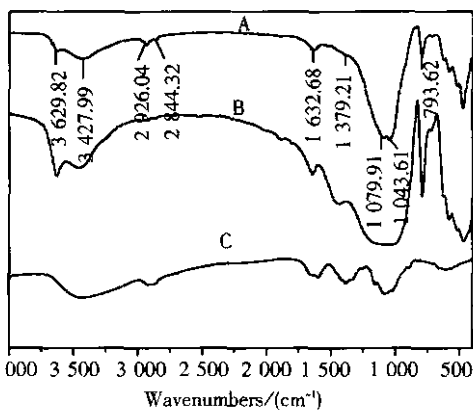
图5 不同反应温度和时间内制备的 Cts-Ag / Clay 复合物的 XRD(Clays:Cts-Ag=1:1)

### 3.3 FTIR 分析

比较 Clay 和 Cts-Ag/Clay 复合物的红外谱图,由图 6 可以看出 Cts-Ag/Clay 复合物既含有蒙脱土在  $3629\text{ cm}^{-1}$  处的 Al-O-H 的伸缩振动和  $1043\text{ cm}^{-1}$  的 Si-O-Si 的伸缩振动,又在  $2854, 2924\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\delta(\text{C-H})$  伸缩振动. 结合 Cts-Ag/Clay XRD 谱图,结果表明 Cts-Ag 已进入到蒙脱土的层间.

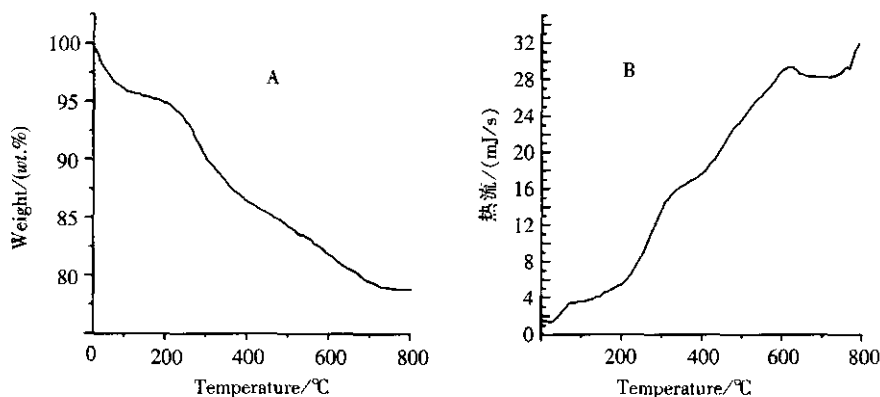
### 3.4 TG-DTA 分析

从图 7 中 TG 曲线可知,在  $150^\circ\text{C}$  之前,改性蒙脱土失重率为  $4.078\%$ ,是 Cts-Ag/Clay 复合物失去表面吸附的水和蒙脱土的层间水,在  $150-776^\circ\text{C}$  温区,失重率为  $17.213\%$ . 同时 DTA 曲线在  $235-355^\circ\text{C}$ 、 $460-630^\circ\text{C}$ 、 $760-860^\circ\text{C}$  温区有 3 个吸热峰,这是由于层间 Cts-Ag 络合物脱掉了结合水和热分解引起的失重产生的. 以上结果表明 Cts-Ag 络合物已经插入到蒙脱土的层间,Cts-Ag/Clay 复合物的开始分解温度为  $235^\circ\text{C}$ ,比壳聚糖的开始分解温度  $173^\circ\text{C}$  提高了,表现出复合物的热稳定性明显提高. 复合物中表层的蒙脱土片层能很好地阻隔内部因壳聚糖分子链热分解而产生的小分子的迁移,从而延缓壳聚糖分子的分解,提高了壳聚糖的热稳定性.



A: Cts-Ag / Clay B: Clay C: Cts-Ag

图6 Clay、Cts-Ag 和 Cts-Ag / Clay 的红外谱图



A: Cts-Ag / Clay 复合物的 TG 曲线 (温度:室温-800 °C)

B: Cts-Ag / Clay 复合物的 DTA 曲线(温度:200-1000 °C)

图7 Cts-Ag / Clay 复合物的 TG-DTA 图

## 4 结论

(1)  $\text{AgNO}_3$  溶液浓度 1 000 mg/L, 恒温震荡吸附 3 h, 制备的壳聚糖-Ag 络合物银离子的含量达 25.8 mg/g · Cts.

(2) 本文利用 Cts-Ag 络合物在 80 °C 下, 物料质量配比 (Cts-Ag: Clay) 为 1:1, 反应 2 h 成功改性了蒙脱土层间距高达 5.732 nm.

(3) 用 XRD、FTIR 及 TG 对合成的新型纳米控、缓释中间体 Cts-Ag/Clay 复合物进行了表征, 结果表明 Cts-Ag 络合物已进入了蒙脱土层间, 且热稳定温度为 235 °C, 可用于纳米复合材料的制备.

### [ 参考文献 ]

- [ 1 ] 胡秀荣, 吕光烈, 陈林深, 等. 天然蒙脱石与细菌相互作用机理的研究 [ J ]. 药化学报, 2002, 37( 9 ): 718 - 720.
- [ 2 ] 余丽秀, 郭珍旭, 杨卉卉. 蒙脱石有机化插层改性及应用性能评价研究 [ J ]. 中国非金属矿工业导刊, 2003( 4 ): 22 - 25.
- [ 3 ] 吴小勇, 曾庆孝, 阮征, 等. 壳聚糖的抑菌机理及抑菌特性研究进展 [ J ]. 中国食品添加剂, 2004( 6 ): 46 - 49.
- [ 4 ] 叶磊, 何立千, 高天洲, 等. 壳聚糖的抑菌作用及其稳定性研究 [ J ]. 北京联合大学学报: 自然科学版, 2004, 18( 1 ): 79 - 82.
- [ 5 ] 徐淑芳, 徐咏梅, 陈建钢. 壳聚糖季铵盐纳米粒子的制备、表征及其缓释蛋白质药物性能 [ J ]. 武汉大学学报: 理学版, 2004, 50( 6 ): 721 - 725.
- [ 6 ] Demling R H, De Santi L. Effects of silver on wound management [ J ]. Wounds, 2000, 13( 1 ): 1 - 15.
- [ 7 ] Feng Q L, Wu J, Chen G Q, et al. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* [ J ]. J Biomed Mater Res, 2000, 52( 4 ): 662 - 668.
- [ 8 ] Liao S Y, Read D C, Pugh W J, et al. Interaction of silver nitrate with readily identifiable groups: relationship to the antibacterial action of silver ions [ J ]. Lett Appl Microbiol, 1997, 25( 4 ): 279 - 283.
- [ 9 ] 熊远珍, 柳喆. 壳聚糖对银离子的吸附作用 [ J ]. 南昌大学学报: 理科版, 1999, 23( 3 ): 276 - 278.
- [ 10 ] Yoshizuka, Kazuharu, Lou, et al. Silver-complexed chitosan microparticles for pesticide removal [ J ]. Reactive and Functional Polymers, 2000, 44( 1 ): 47 - 54.
- [ 11 ] Yi Ying, Wang Yuting, Liu Hui. Preparation of new crosslinked chitosan with crown ether and their adsorption for silver ion for antibacterial activities [ J ]. Carbohydrate Polymers, 2003, 53( 4 ): 425 - 430.

[ 责任编辑: 丁蓉 ]