

静电纺丝制备聚乳酸复合纤维的抗菌性能研究现状

梁 雪 张 蓉 王淑瑶 刘耀文*

(四川农业大学食品学院,雅安 625000)

摘 要 近些年来,利用静电纺丝法制备出的纳米纤维种类逐渐丰富,综述了将聚乳酸与不同种类的抗菌剂混合后通过静电纺丝技术制备的聚乳酸复合纤维纳米材料在抗菌性能方面的表现。

关键词 静电纺丝,聚乳酸,抗菌性能

Study on the antibacterial property of poly(*DL*-lactide) composite fiber prepared by electrospinning

Liang Xue Zhang Rong Wang Shuyao Liu Yaowen

(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625000)

Abstract In recent years, electrospinning nanofibers have been used in many fields. Poly(*DL*-lactide) and different kinds of antibacterial agents were mixed by electrospinning, poly(*DL*-lactide) composite fiber with antibacterial performance were reviewed.

Key words electrospinning, poly(*DL*-lactide), antibacterial property

聚乳酸(PLA)来源于天然植物,是一种可生物降解且安全性高的天然高分子材料,具有良好的生物相容性。依靠 PLA 的特性,结合各种抗菌剂制备复合材料现已有很多报道^[1]。

静电纺丝技术工艺简单、成本低廉,是目前唯一一种可以制备出纳米级纤维的技术。其工艺可控性强,通过控制纺丝条件可制备出不同种类的纳米材料,现今利用静电纺丝制备的纳米纤维复合材料已应用在生物医疗^[2]、食品包装^[3-4]等领域。而同轴静电纺丝技术因能制备芯壳结构的纳米纤维材料也受到了广泛的关注^[5]。

通过静电纺丝技术制备的 PLA 纳米纤维以及 PLA 复合纳米纤维在很多领域得到研究和利用,如多孔 PLA 纳米纤维可有效提高过滤材料的过滤性能^[6-8];因其安全无毒、生物相容性好、具有合适的孔径和孔隙率,PLA 纳米纤维广泛应用于生物医学领域,如组织工程支架或支架载体^[9-12]。魏兴等^[13]研究了 PLA 复合纳米纤维在药物控释体系中的应用;Buttaro 等^[14]则利用静电纺丝技术制备了可应用于吸湿排汗衣物领域中的亲水但不水溶的聚乳酸/聚乳酸-聚乙二醇嵌段共聚物(PLA/PLA-B-PEG)复

合纳米纤维。

1 PLA 与壳聚糖复合

甲壳素是一种天然多糖物质,而壳聚糖(CS)是其脱乙酰基的产物,两者均具有良好的生物相容性和广谱抗菌性^[15],现已广泛应用于食品包装^[16]、生物医疗^[17]和农业^[18]等领域。

魏静等^[19-20]将甲壳素纳米晶须(CNW)和 PLA 溶液混合后形成纺丝液,采用静电纺丝技术制备了不同 CNW 含量的 CNW/PLA 复合纳米纤维膜;抗菌实验发现复合纳米纤维膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好的抗菌效果,当 CNW 含量为 7% (wt,质量分数,下同)时,抑菌率分别达到 94.5%和 91.7%,随着 CNW 含量的增加,其抗菌效果更加显著。将该纤维膜用于草莓保鲜,发现其保鲜效果显著。沈仁泽^[21]将 PLA 溶解于三氯甲烷中,通过静电纺丝制备 PLA 纳米纤维膜,再将 CS 通过静电纺丝喷涂在纯 PLA 膜上,干燥后在反面用超声分散纳米银,发现 CS 和纳米银均以纳米颗粒形式分散在 PLA 纤维两侧,而 PLA 和 CS 的加入并没有降低纳米银颗粒的抗菌效果。Au 等^[22]制备了 Ag/PLA/

基金项目:四川省教育厅项目(16ZB0044);四川农业大学本科科研兴趣培养项目(04051688)

作者简介:梁雪(1995-),女,本科,主要研究方向为抗菌材料的制备。

联系人:刘耀文。

CS 复合纳米纤维,研究了其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性。Nguyen 等^[23]在室温下通过同轴静电纺丝技术制备了 PLA/CS 复合纳米纤维,以 PLA 为芯,CS 为壳所得纤维具有长久的优良抗菌活性,可实现持久的保护,CS 具有良好的生物相容性和促进伤口愈合的特性,使其可应用在伤口敷料等方面。Toncheva 等^[24]通过静电纺丝法制备了 CS/PLA 和季铵盐 CS/PLA 复合纳米纤维,发现这两种复合纤维膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效果优于流延形成的复合膜。蒋岩岩等^[25]制备了纯 PLA 纳米纤维及含有不同质量分数 CS/PLA 的复合纳米纤维,抗菌实验发现 PLA 和 CS 不仅能很好的复合并且对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌也具有有良好的抗菌效果。

2 PLA 与金属纳米粒子复合

金属纳米粒子如银系、ZnO、TiO₂ 和 MgO 等具有广谱、高效、持久的抗菌性能,已被广泛应用于棉织物、食品包装^[26-29]等领域。

幸红林^[30]利用静电纺丝技术制备了 PLA 纤维膜,当电压 17kV,接收距离 20cm 时,电纺的纤维细且形貌均匀,抗菌实验表明该材料对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌都具有优异的抗菌活性。唐晓鹏^[31]通过在纺丝溶液中添加 AgNO₃ 晶体将银离子引入纳米纤维中,发现当纺丝电压 15kV,接收距离 15cm,纺丝流量 0.6mL/h 时,可得到均匀性较一致的 Ag/PLA 纳米纤维;实验发现纤维膜的抗菌性随载银量的增加呈现先增大后降低的趋势,最高抑菌率可达 95% 以上;而多孔结构的光滑结构相比于无孔结构更能促进纤维膜在短时间内释放出大量银离子,提升杀菌效果。Munteanu 等^[32]通过静电纺丝制备了 PLA/纳米银/维生素复合纳米纤维,其对大肠杆菌、李斯特菌和沙门氏菌具有很好的抑菌效果,可应用在食品保鲜包装领域。张硕等^[33]结合静电纺丝技术和超声技术,制备了不同银粒子浓度的 PLA/银纳米纤维,当银纳米粒子的质量分数为 0.2% 时,对金黄色葡萄球菌或肺炎克氏杆菌的杀菌率达到 99%,在达到高杀菌率的条件下,银纳米粒子的加入保持了 PLA 良好的细胞相容性,该材料可能会成为一种新型的优异的抗菌敷料。崔巍巍等^[34]制备了具有良好细胞相容性和抗菌性能的纳米银/二甲基砒/PLA-乙醇酸抗菌人工敷料,当纳米银质量分数达到 1% 以上时,敷料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均具有良好的抗菌活性。Xu 等^[35]制

备了 Ag/PLA 纤维,发现复合纳米纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别高达 98.5% 和 94.2%,且整个过程银能稳定释放,具有持久的抗菌活性,该材料可以应用在伤口敷料领域。Kurtycz 等^[36]用氯仿-乙醇溶液搅拌溶解 PLA 后加入 Al₂O₃-Ag 粒子,通过静电纺丝制备了纤维毡,抗菌实验发现其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有很强的抗菌作用,纤维中的 Ag 能稳定的释放,纤维毡的抗菌性能持久。

王雪芳^[37]利用静电纺丝技术制备了 TiO₂/PLA 纳米纤维膜,并当 TiO₂ 含量为 1% 的复合纳米纤维膜经光催化 6h 后,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别达到 92.9% 和 92.2%,且该纤维膜可在一定程度上降低草莓的质量损失和腐烂指数,延缓可滴定酸和抗坏血酸(V_C)的下降,延长草莓的贮藏期,在果蔬保鲜包装领域有一定的应用价值。Wang 等^[38]通过静电纺丝技术制备了一种具有优良抗菌活性和空气过滤性能的新型分层结构 PLA/TiO₂ 纤维膜,所得纤维表面粗糙度高、比表面积、孔隙率大,显著提高了颗粒捕集效率和气流穿透能力,TiO₂ 纳米粒子的引入使纤维膜具有抗菌性能,最高抑菌率可达 99.5%。

王伟华^[39]通过静电纺丝技术制备了纳米 MgO/PLA 复合纳米纤维,发现纺丝电压的变化并未影响 MgO 在 PLA 纤维中分散的均匀性;抗菌实验发现当 MgO 的用量达到 65% 时,复合纳米纤维抗菌效果最好,PLA 纳米纤维有利于抗菌活性分子的传输、释放和吸收,还可吸附细菌,更有利于 MgO 达到更高的抗菌效果。单晓茜等^[40]利用高压静电纺丝技术制备了纳米 ZnO/PLA 复合纤维,所得纤维粗细均匀,当 ZnO 含量为 8% 时,其抗菌效果最好。

3 PLA 与其他抗菌剂复合

顾义师等^[41]以三氯卡班(TCC)为抗菌剂制备了 PLA/TCC 超细纤维,实验发现,当 TCC 的质量分数为 0.5% 时,抗菌纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别达到 94.2% 和 98.6%。费燕娜等^[42]利用静电纺丝技术,制备了纯 PLA 纳米纤维膜和茶多酚/PLA 复合纳米纤维膜,发现复合纳米纤维膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都有良好的抗菌效果,当茶多酚含量增加时,抗菌性逐渐提高,且对金黄色葡萄球菌的抗菌效果会更好。温鹏^[43]通过静电纺丝制备了平均直径为 320nm 的疏水性

PLA/CEO/ β -CD 抗菌纳米纤维膜,抑菌实验显示其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率最高,分别为 89.5% 和 90.4%;将其用于草莓和猪肉的保鲜发现,纳米纤维膜能有效延缓草莓和猪肉的腐烂变质,扩宽其在食品包装领域的应用。刘俊渤等^[44]先采用水溶液饱和法制备了肉桂醛/ β -CD 包合物,后与 PLA 溶液混合得到肉桂醛/PLA 复合纳米纤维,实验发现随着包含物添加量的增加,抑菌性逐渐增强,且对金黄色葡萄球菌的抗菌性最强。陈欣欣^[45]利用静电纺丝技术制备了 PLA/氧氟沙星 (ofl)、PLA/莫匹罗星 (Mu)、PLA/OfI/Mu 复合纳米纤维敷料,体外抑菌实验显示 PLA/ofl 对大肠杆菌具有较好的抑菌效果,PLA/Mu 对金黄色葡萄球菌具有较好的抑菌效果,PLA/ofl/Mu 复合纳米纤维对金黄色葡萄球菌、铜绿假单胞菌及大肠杆菌均有抑菌效果,且抑菌效果均优于 PLA/ofl 及 PLA/Mu,持续 1w 发现,复合材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌能表现出持续的良好抗菌效果。许吉庆^[46]制备了负载抗菌性药物(多粘菌素 b)和抗炎药物(地塞米松)的 PLA 纤维,然后与埃洛石复合,发现随着埃洛石载药纳米粒子用量的增加,纤维膜的抑菌圈直径增大。Torres-Giner 等^[47]通过同轴静电纺丝技术制备了包含有庆大霉素的 PLA/胶原蛋白复合纳米纤维,实验发现该复合纤维能作为一种先进的药物输送系统,具有良好的可控制的抗菌性能。Kayaci 等^[48]将制备的固体氯/ β -CD 包含物融入 PLA 纳米纤维中,发现复合材料具有良好的抗菌活性,在食品活性包装领域有较好的应用前景。

4 结语

PLA 是一种应用前景极大的绿色生物材料,静电纺丝技术也是目前一项比较热门的技术,静电纺丝处理后的 PLA 具有更多的优异性能。目前,静电纺丝 PLA 纤维材料已被应用于很多领域,但是在制备过程中,溶剂的选择和纺丝条件是研究者们遇到的一大难题,抗菌剂的选择也是需要考虑的问题,加入后是否会其自身性质或 PLA 性质的变化等,抗菌剂的添加种类现在也很少。研究出更好的纺丝条件、更有效的抗菌性能应用于更广阔的领域是以后研究者们的主要研究方向。

参考文献

[1] 李顺江,王振永,张申伟,等.聚乳酸基抗菌材料研究进展[J].应用化工,2014,43(5):916-918.

[2] 何创龙,黄争鸣,张彦中,等.静电纺丝法制备组织工程纳/微米纤维支架[J].自然科学进展,2005,15(10):1175-1182.

[3] 张克宏,王鹏.静电纺丝法制备 PVA/TEOS 复合纤维膜的研究[J].包装工程,2009,30(10):74-77.

[4] 蒋海云,吴若梅,袁志庆,等.生态多孔食品包装材料的制备与应用[J].包装工程,2016,37(5):1-6.

[5] 薛聪,胡影影,黄争鸣.静电纺丝原理研究进展[J].高分子通报,2009(6):38-47.

[6] 姚春梅,黄锋林,魏取福,等.静电纺聚乳酸纳米纤维复合滤料的过滤性能研究[J].化工新型材料,2012,40(4):122-124.

[7] 朱蕾,王银利,杨瑞华,等.聚乳酸复合空气过滤材料的制备及性能研究[J].化纤与纺织技术,2011,40(4):10-12.

[8] 王哲,潘志娟.静电纺聚乳酸纤维的孔隙结构及其空气过滤性能[J].纺织学报,2014,35(11):6-12.

[9] 白铁,陈亮,施斌.牙周膜成纤维细胞与静电纺丝纳米纤维的生物相容性研究[J].华中科技大学学报:医学版,2012,41(6):704-708.

[10] 刘畅,戎利民,李尚福,等.静电纺丝聚乳酸复合纳米纤维材料与小鼠神经干细胞的生物相容性[J].中国组织工程研究,2014,18(47):7585-7590.

[11] 张丽斯.丝素蛋白/聚乳酸复合组织工程纤维支架制备及性能研究[D].长春:吉林大学,2012.

[12] Fan H S, Wen X T, Tan Y F, et al. Compare of electrospinning PLA and PLA/ β -TCP scaffold in vitro[J]. Materials Science Forum, 2005, 475-479: 2379-2382.

[13] 魏兴,王香梅,杨丑伟.静电纺聚乳酸及其复合材料的研究及应用[J].河南化工,2012,28(7):12-16.

[14] Buttaro L M, Druvva E, Frey M W. Phase separation to create hydrophilic yet non-water soluble PLA/PLA-b-PEG fibers via electrospinning[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(19): 5829-5836.

[15] 马宁,汪琴,孙胜玲,等.甲壳素和壳聚糖化学改性研究进展[J].化学进展,2004,16(4):643-653.

[16] 王亚珍,谢晶,薛斌,等.改性壳聚糖食品包装复合膜的研究进展[J].化工新型材料,2015,43(9):7-9.

[17] 朱香利.壳聚糖生物医用材料的应用[J].中外医疗,2013,32(14):12-14.

[18] 陈佳阳,乐学义.壳聚糖及其衍生物在农业上的应用[J].化学研究与应用,2011,23(1):1-8.

[19] Wei J, Liu J, Qiang J, et al. Antibacterial performance of chitin nanowhisker reinforced poly (lactic acid) composite nanofiber membrane[J]. Advanced Science Letters, 2012, 10(1): 649-651.

[20] 魏静.甲壳素晶须/聚乳酸纳米纤维膜的制备及其应用研究[D].无锡:江南大学,2012.

[21] 沈仁泽.聚乳酸/壳聚糖/纳米银纺丝纤维的制备及特性研究[D].广州:南方医科大学,2015.

[22] Au H T, Pham L N, Vu T H T, et al. Fabrication of an anti-bacterial non-woven mat of a poly (lactic acid)/chitosan blend by electrospinning [J]. Macromolecular Research, 2012, 20(1): 51-58.

- [23] Nguyen T T T, Chung O H, Park J S. Coaxial electrospun poly (lactic acid)/chitosan (core/shell) composite nanofibers and their antibacterial activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(4): 1799-1806.
- [24] Toncheva A, Paneva D, Manolova N, et al. Electrospun poly (*L*-lactide) membranes containing a single drug or multiple drug system for antimicrobial wound dressings[J]. Macromolecular Research, 2011, 19(12): 1310-1319.
- [25] 蒋岩岩, 秦静雯, 王鸿博. 壳聚糖/聚乳酸复合纳米纤维的制备及抗菌性能研究[J]. 材料导报, 2012, 26(18): 74-76.
- [26] 梁雪, 付元俞, 王淑瑶, 等. 纳米银抗菌性能的研究现状[J]. 化工新型材料, 2016, 44(2): 240-243.
- [27] 马丽萍, 赵杉林, 李萍, 等. 纳米 TiO_2 及其复合材料的抗菌性能研究[J]. 当代化工, 2014, 43(9): 1863-1867.
- [28] 张瑶, 杨京平, 杨莹跃, 等. 添加纳米粒子的塑料包装材料在杨梅保鲜中的作用[J]. 农机化研究, 2007(3): 111-114.
- [29] 黎彧, 邹训重, 刘亚杰, 等. 无机纳米材料在棉织物抗菌中的应用[J]. 广东微量元素科学, 2014, 21(4): 32-35.
- [30] 幸红林. 电纺纤维负载金属纳米粒子[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [31] 唐晓鹏. 载银离子多孔纳米纤维制备及抗菌性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2015.
- [32] Munteanu B S, Aytac Z, Pricope G M, et al. Polylactic acid (PLA)/Silver-NP/VitaminE bionanocomposite electrospun nanofibers with antibacterial and antioxidant activity[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2014, 16(10): 1-12.
- [33] 张硕, 杨凤, 何晓峰, 等. 高效抑菌性能的聚乳酸/银纳米纤维的制备及生物特性[J]. 沈阳化工大学学报, 2015, 29(2): 149-153.
- [34] 崔巍巍, 刘娅, 王宗良, 等. 纳米银/二甲基砒/聚乳酸-乙醇酸静电纺丝人工敷料的制备及生物评价[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(3): 679-685.
- [35] Xu X, Yang Q, Wang Y, et al. Biodegradable electrospun poly (*L*-lactide) fibers containing antibacterial silver nanoparticles[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(9): 2081-2087.
- [36] Kurtycz P, Karwowska E, Ciach T, et al. Biodegradable polylactide (PLA) fiber mats containing Al_2O_3 -Ag nanopowder prepared by electrospinning technique-antibacterial properties[J]. Fibers and Polymers, 2013, 14(8): 1248-1253.
- [37] 王雪芳. TiO_2 /聚乳酸纳米纤维膜的制备及其应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014.
- [38] Wang Z, Pan Z, Wang J, et al. A novel hierarchical structured poly(lactic acid)/titania fibrous membrane with excellent antibacterial activity and air filtration performance[J]. Journal of Nanomaterials, 2016, 2016: 1-17.
- [39] 王伟华. 纳米氧化镁/聚乳酸复合纳米纤维的制备与抗菌性能研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2015.
- [40] 单晓茜, 刘昌胜, 欧阳春发, 等. 可降解聚合物抗菌纤维膜的原位制备及性能表征[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(4): 180-185.
- [41] 顾义师, 谢玲玲, 邵彩英, 等. 三氯卡班/聚乳酸超细纤维的制备及抗菌性能[J]. 纺织学报, 2012, 33(7): 1-5.
- [42] 费燕娜, 高卫东, 王鸿博, 等. 茶多酚/聚乳酸复合纳米纤维膜的制备及抗菌性能研究[J]. 材料导报, 2010, 24(16): 42-45.
- [43] 温棚. 静电纺聚合物/肉桂精油纳米纤维膜的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [44] 刘俊渤, 李林建, 唐珊珊, 等. 静电纺丝制备肉桂醛/聚乳酸复合纳米纤维膜及其性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(3): 173-178.
- [45] 陈欣欣. 利用静电纺丝技术制备抗菌敷料及其抗菌性效果评价[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [46] 许吉庆. 基于聚乳酸静电纺丝纤维的双药物释放系统的研究[D]. 广州: 暨南大学, 2012.
- [47] Torres-Giner S, Martinez-Abad A, Gimeno-Alcañiz J V, et al. Controlled delivery of gentamicin antibiotic from bioactive electrospun polylactide-based ultrathin fibers[J]. Advanced Engineering Materials, 2012, 14(4): 112-122.
- [48] Kayaci F, Umu O C O, Tekinay T, et al. Antibacterial electrospun poly (lactic acid) (PLA) nanofibrous webs incorporating triclosan/cyclodextrin inclusion complexes[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(16): 3901-3908.

收稿日期: 2016-07-11

(上接第 28 页)

- [23] Velasco L F, Tsytarski B, Petrova B, et al. Carbon foams as catalyst supports for phenol photodegradation[J]. J Hazard Mater, 2010, 184(1-3): 843-848.
- [24] Zhang H, Zhou Y, Li C G, et al. Porous nitrogen doped carbon foam with excellent resilience for self-supported oxygen reduction catalyst[J]. Carbon, 2015, 95(12): 388-395.
- [25] Liu M M, He S J, Chen W. Free-standing 3D hierarchical carbon foam-supported PtCo nanowires with "Pt skin" as advanced electrocatalysts[J]. Electrochim Acta, 2016, 199(3): 218-226.
- [26] Li Y, Liu M X, Gan L H, et al. Double templating synthesis and electrochemical properties of carbon foams[J]. Adv Mater Res, 2011, 347-353(10): 3400-3403.
- [27] Lian Q, Lin Q, Liu H, et al. Preparation and electrochemical performance of carbon foam by direct pyrolysis of cyanate ester resin[J]. J Anal Appl Pyrol, 2014, 109(109): 244-248.
- [28] Lv Y, Gan L, Liu M, et al. A self-template synthesis of hierarchical porous carbon foams based on banana peel for supercapacitor electrodes[J]. J Power Sources, 2012, 209: 152-157.
- [29] Yao Y, Chen F, Chen X, et al. Fabrication of carbon foams with high mechanical properties derived from sucrose/polyacrylamide hydrogel[J]. Diam Relat Mater, 2016, 64(4): 153-162.
- [30] Fang Z G, Fang C. Novel radar absorbing materials with broad absorbing band: carbon foams[J]. Appl Mech Mater, 2010, 26-28(6): 246-249.

收稿日期: 2016-06-17