

纤维素基抗菌材料的研究进展

马瑞佳 段 梦 朱先昌 王友法 陆登俊*

(广西大学轻工与食品工程学院, 南宁 530004)

摘 要 纤维素基抗菌材料是通过添加抗菌物质对纤维素进行改性, 使得其成为具有抗菌性能的材料。纤维素基抗菌材料因其优良的抗菌性能和广阔的应用前景而备受关注。为进一步开展研究, 特对纤维素的改性、抗菌剂的种类及纤维素基抗菌材料的应用进行了综述, 并展望了纤维素基抗菌材料的发展方向 and 前景。

关键词 纤维素, 基材, 改性, 抗菌

A review of antibacterial material based on cellulose

Ma Ruijia Duan Meng Zhu Xianchang Wang Youfa Lu Dengjun

(College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004)

Abstract Cellulosic antibacterial material is a kind of material that gives cellulose antibacterial properties after modification by adding antibacterial substances. Cellulosic antibacterial materials have attracted much attention because of their excellent antibacterial properties and broad application prospects. The definition, preparation, classification and application of antibacterial materials based on cellulose were reviewed, and the development direction and prospect of the materials were prospected.

Key words cellulose, base material, modification, antibacterial

纤维素主要是由葡萄糖通过 β -(1,4)-糖苷键连接而成的高分子化合物, 是自然界最丰富的天然生物可降解材料和可再生能源^[1-2]。近年来, 微生物污染和多种细菌性疾病的出现对人类健康和安全造成了较大的影响, 促使人们对抗菌材料有了更高的要求。纤维素具有比表面积大、吸水性好、化学性质稳定、可降解和生物适应性优异等特点。因此, 开发抗菌性的纤维素材料具有潜在的应用前景和重要的社会意义^[3]。

纤维素基抗菌材料的抗菌性能与其改性方式密切相关。因为纤维素本身不具备抗菌性能, 需通过改性的方法使纤维素达到抗菌的功能^[4]。为此, 研究人员通过化学改性方式开发出一系列纤维素衍生物, 或向其中加入高效抗菌因子制备纤维素复合材料, 以实现纤维素基材料抗菌能力的提高^[5]。为进一步开展研究, 特对纤维素改性、抗菌剂的种类以及纤维素抗菌材料的应用进行了综述, 并对其存在的问题及解决对策进行了分析和展望。

1 纤维素的改性

纤维素改性最广泛的方法是化学改性法, 主要是依靠纤维素分子中的羟基发生相关的化学反应来实现^[6], 主要改性方式有小分子化学反应、接枝共聚反应^[7-8]和复合反应。

1.1 小分子化学反应

纤维素表面含有丰富的活泼羟基, 可以进行酯化、醚化等一系列化学反应。宋俊等^[9]以木浆纤维素为原材料, 山梨酸为抗菌剂, 通过酯化反应成功制得纤维素山梨酸酯膜。因酯化反应导致纤维素的晶胞类型和晶体结构发生改变, 使得改性后的纤维素热稳定性略有降低。周志敏等^[10]利用漆酶/2,2,6,6-四甲氧基哌啶-1-氧化物(TEMPO)体系选择性地将纤维素 C-6 伯羟基氧化成醛基, 得到单醛纤维素。

1.2 接枝共聚反应

接枝共聚改性是通过引入化合物的侧链基团, 接枝到纤维素的羟基上^[11], 是对纤维素进行表面修

基金项目:广西区特色本科专业建设项目——食品科学与工程(制糖工程)

作者简介:马瑞佳(1995-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为糖料资源功能研究与综合利用。

联系人:陆登俊(1978-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为糖料资源功能研究与综合利用。

饰的一种常用方法。韩瑞涛等^[12]以氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑([AMIM]Cl)离子液体为溶剂,采用原子转移自由基聚合在纤维素分子上接枝功能单体 *N*-羟甲基丙烯酰胺,应用卤化法将接枝共聚物中的 *N*-H 转化为 *N*-Cl。该工艺合成了纤维素接枝 *N*-羟甲基丙烯酰胺共聚物,接枝后共聚物表面明显变的粗糙。刘颖^[13]选用 3 种不同链长的含氧基团的季铵盐环氧丙基三甲基氯化铵(EPTMAC)、*N,N*-二甲基-*N*-十二烷基-(1,2-环氧丙基)氯化铵(DMDEPAC)和 *N,N*-二甲基-*N*-十八烷基-(1,2-环氧丙基)氯化铵(DMOEPAC)接枝到纳米微晶纤维素表面,得到纤维素功能型聚合物。

1.3 复合反应

将纤维素与其他有机或无机材料相结合制备复合材料,不仅可以保留纤维素原有的性能,还可赋予其新的功能^[14]。蒙景茹等^[15]采用原位合成法制备了银系金属框架与纤维素纤维复合抗菌材料。因为银离子与纤维素表面羟基的静电吸附作用,强化了两者界面的结合,并具有缓慢释放银离子的作用,使其具有持久抗菌的优点。徐永建等^[16]将纤维素与银离子复合得到纤维素-银复合材料。Yadav 等^[17]以纤维素纳米纤维为基材,制备了海藻酸钠复合生物海绵。

2 抗菌剂的种类

将小分子或大分子抗菌剂与纤维素连接或加入纤维素中,可以制备出具有抗菌性能的纤维素。采用不同的抗菌剂可以制备不同类型的纤维素抗菌材料^[18],常用的抗菌剂有壳聚糖(CS)、纳米 TiO₂ 和银离子等。

2.1 纤维素/CS 抗菌材料

将纤维素与 CS 结合,制备抗菌材料可弥补 CS 力学性能差^[19]等不足。鲍文毅等^[20]利用 CS 溶液包覆法制备了具有高气体阻隔性及抗菌性的透明纤维膜,该膜具有良好的氧气阻隔性和较高的抗菌性。付冉冉^[21]通过溶液浇铸法制备 CS/木浆纤维素复合膜,二者相容性良好,实验发现,该复合膜对大肠杆菌具有优良的抗菌性。Wahid 等^[22]将细菌纤维素(BC)和 CS 与戊二醛交联,制备新型 BC-CS 半互穿网络水凝胶,结果发现,含 20% BC-CS 的水凝胶使活菌落减少到 88%。

2.2 纤维素/纳米 TiO₂ 抗菌材料

纤维素/纳米 TiO₂ 抗菌材料是一种低成本、高去除污染物能力的材料,具有很大的工业应用潜力。

纳米 TiO₂ 是一种性能良好的无机抗菌剂,其抗菌原理基于光催化反应^[23],具有无毒、无味和热稳定性好等特点。Brandes 等^[24]采用原位法和非原位法将 TiO₂ 纳米颗粒插入到球型 BC 基体中,制备球形 BC/TiO₂。结果表明,球形 BC/TiO₂ 纳米复合材料原位和非原位处理 35min 后,对亚甲基蓝的去除率分别可达 70.83% 和 89.58%。

2.3 纤维素/银离子抗菌材料

纤维素结构中含有大量的—OH,使其在水溶液中表面带负电荷,对银离子有吸附功能,且可作为银离子的基体、稳定剂或还原剂^[14]。Tran 等^[25]以银离子为载体,合成了 50% 纤维素、50% 角蛋白和银的生物相容性复合材料,这种复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出良好的抗菌活性。Dacrory 等^[26]以橄榄油工业废渣种子和外壳纤维素为原料,在丙烯酰胺单体纤维素上负载银纳米颗粒,制备了纤维素基抗菌水凝胶。Fu 等^[27]以纤维素溶液为原料,将平均粒径为 53.2nm 的银纳米颗粒(NPs)在 16W 的紫外照射下有效地沉积在嵌入式氧化锌表面的纤维素中,制备了纤维素基银功能化氧化锌纳米复合膜。这种复合膜可以完全抑制金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的生长。

2.4 纤维素和其他抗菌剂合成材料

除以上抗菌剂与纤维素结合外,还可将一些有机抗菌剂和天然抗菌剂与纤维素结合制备抗菌材料。例如,Wang 等^[28]采用紫外诱导剂聚合聚丙烯酸(PAA)接枝季铵盐(QCE)和聚乙烯醇(PVA),制备了新型的具有优良机械性能和自愈性的抗菌双网(DN)水凝胶。无机抗菌材料中,也常用氧化锌作为抗菌材料负载在纤维素上制备抗菌材料。例如,付冉冉等^[21]采用新型方法制备了纳米层状氧化锌,并以其为抗菌剂,用溶液共融法制备出纳米层状氧化锌木浆纤维素复合纤维,该复合物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均有较好的抗菌活性。Renouard 等^[29]通过在纤维素上螯合植物抗菌素分子(如芦竹碱)制备纤维素抗菌涂层,使其对土壤纤维素分解菌(如富纤维素弧菌和普通纤维素弧菌)能产生有效的抗菌效果。

3 纤维素基抗菌材料的应用

3.1 在食品包装中的应用

纤维素除了应用于传统的包装外,还可应用于在当前研究的新兴领域活性包装中^[30],通过在纤维素添加抗菌剂改性,使其具备保护甚至保鲜食品的

功能^[31],延长食品的货架期。近年来,涂膜保鲜剂逐渐成为研究热点之一^[32],李翔^[33]将 CS 分解为分子量更小的可溶性的壳寡糖(COS),通过旋涂仪将 COS/累托石(REC)溶液组装到纳米纤维膜上,得到抗菌性能优越的一种包装材料。Zhang 等^[34]以纤维素为原料,采用 AgNO₃ 和聚吡咯烷酮(PVP)通过一步混凝法制备得到纤维素抗菌保鲜膜。

3.2 在织物中的应用

织物的主要成分为棉纤维,在使用、储存等过程中会滋生大量的细菌^[35],可通过添加抗菌剂增强纤维织物的抗菌性能,提高抗菌纤维素纤维的稳定性。Hu 等^[36]以铜酞菁(活性蓝 C. I.21)为衍生物,采用染色法对纤维素织物进行改性,使改性后的纤维素织物具有重要的光活性,并且对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均有光诱导抗菌活性。王森^[37]为赋予乙酸纤维素纤维优异的抗菌性能,将抗菌剂按照一定配比加入到乙酸纤维素中,经纺丝制成乙酸纤维素抗菌纤维。当抗菌剂质量浓度为 10%时,该抗菌纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有明显的抗菌性和耐洗涤性。

3.3 在医用敷料的应用

纤维素作为医用敷料的原料,需要加入各种各样的抗菌剂增加其杀菌性能^[38]。Lumbreras-Aguayo 等^[39]对棉花纤维进行接枝改性,并将接枝后的棉纱样品加入纳米氧化锌颗粒,赋予其抗菌性能。实验认为,接枝的棉纱可以用于生物医学领域,特别是抗菌药物和药物洗脱伤口敷料。除了氧化锌,还常用其他抗菌剂与纤维素复合制备医用敷料。例如,汤双双^[40]为赋予二醋酸纤维素(CDA)良好的抗菌性能,将改性后的左氧氟沙星广谱抗菌剂以接枝的方式引入到改性 CDA 中,使之具有持久稳定的抗菌性能,促进了 CDA 在医用辅料领域的发展。

4 结语与展望

纤维素基抗菌材料作为一种新型抗菌材料,具有良好的发展前途和广阔的应用潜能,应加大科研投入,提高其研究深度和广度。要推广和应用纤维素还需要进一步做好以下工作,才能为纤维素基抗菌材料的广泛应用提供保障:

(1)纤维素与无机离子例如银离子复合时,需要对银离子等金属离子的毒理学进行更加深入的研究。

(2)天然抗菌物质如精油、CS 等具有安全无毒

的特性,但是目前对将天然物质负载在纤维素上的研究较少,未来应加深对这一领域的研究。

参考文献

- [1] 尹海顺.高性能纤维素材料制备研究[J].化工管理,2018(32):253.
- [2] 王阳,赵国华,肖丽,等.源于食品加工副产物纳米纤维素晶体的制备及其在食品中的应用[J].食品与机械,2017(2):1-5.
- [3] 陈晓琴.复合机理型抗菌材料的制备与性能研究[D].南京:南京理工大学,2017.
- [4] 劳超,杨晓光,李一,等.甘蔗渣纤维素的改性及应用进展[J].广州化学,2017(2):71-76.
- [5] 俞娟,徐俊华,范一民.壳聚糖抗菌性能研究进展[J].林业工程学报,2018(5):20-27.
- [6] 姚一军,王鸿儒.纤维素化学改性的研究进展[J].材料导报,2018(19):3478-3488.
- [7] 郭婷,刘雄.纳米纤维素的改性及其在复合材料中的应用进展[J].食品科学,2014(3):285-289.
- [8] 安红玉,杨建忠,郭昌盛.纤维素的改性技术研究进展[J].成都纺织高等专科学校学报,2016(3):160-163.
- [9] 宋俊,李俊男,侯源富,等.纤维素山梨酸酯膜的制备及其抗菌性能研究[J].高分子学报,2019,50(1):62-70.(请根据附件中本刊参考文献规范进行修订)
- [10] 周志敏,裴继诚,刘海棠,等.漆酶/TEMPO 体系氧化棉纤维接枝壳聚糖制备抗菌纤维[J].功能材料,2018(6):6140-6145.
- [11] 侯淑娜,苏巧权,林春香.纳米纤维素的改性及应用[J].中华纸业,2017(22):11-17.
- [12] 韩瑞涛,赵磊,唐二军,等.ATRP 法接枝卤胺分子制备纤维素共聚物抗菌材料[J].化工学报,2018(S1):155-160.
- [13] 刘颖.基于卤胺化合物/季铵盐的纤维素基质高效抗菌改性研究[D].无锡:江南大学,2017.
- [14] 马明国,付莲花,李亚瑜,等.纤维素基复合材料及其在医用方面的研究进展[J].林业工程学报,2017(6):1-9.
- [15] 蒙景茹,段超,孟欣,等.银系金属有机框架物与纤维素纤维复合抗菌材料的制备及性能研究[J].中国造纸,2018(5):14-19.
- [16] 徐永建,雷凤,徐洋,等.纤维素酶预处理对纤维素-Ag 复合抗菌材料制备的影响[J].陕西科技大学学报,2017(6):15-19.
- [17] Yadav C, Maji P K. Synergistic effect of cellulose nanofibres and bio-extracts for fabricating high strength sodium alginate based composite bio-sponges with antibacterial properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 203: 396-408.
- [18] 徐永建,左磊刚.抗菌纤维素/纤维素纤维的研究进展[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2014(1):10-15.
- [19] 李旭飞,车阳丽,吕艳,等.壳聚糖/无机物纳米复合材料在抗菌方面的研究进展[J].材料导报,2018(21):3823-3830.
- [20] 鲍文毅,徐晨,宋飞,等.纤维素/壳聚糖共混透明膜的制备及阻隔抗菌性能研究[J].高分子学报,2015(1):49-56.
- [21] 付冉冉.纤维素基复合材料的制备与抗菌性能研究[D].天津:天津工业大学,2018.
- [22] Wahid F, Hu X, Chu L, et al. Development of bacterial cellu-

- lose/chitosan based semi-interpenetrating hydrogels with improved mechanical and antibacterial properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 122: 380-387.
- [23] 何悦,王毓彤,徐朝阳.纳米二氧化钛抗菌包装用纸的性能研究[J].*包装工程*, 2018(19):30-36.
- [24] Brandes R, Trindade E C A, Vanin D F, et al. Spherical bacterial cellulose/TiO₂ nanocomposite with potential application in contaminants removal from wastewater by photocatalysis[J]. *Fibers and Polymers*, 2018, 19(9):1861-1868.
- [25] Tran C D, Prosenc F, Franko M, et al. One-pot synthesis of biocompatible silver nanoparticle composites from cellulose and keratin: characterization and antimicrobial activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(50):34791-34801.
- [26] Dacrony S, Abou-Youcef H, Abouzeid R E, et al. Antimicrobial cellulosic hydrogel from olive oil industrial residue[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 117:179-188.
- [27] Fu F, Gu J, Zhang R, et al. Three-dimensional cellulose based silver-functionalized ZnO nanocomposite with controlled geometry: synthesis, characterization and properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 530:433-443.
- [28] Wang Y, Wang Z, Wu K, et al. Synthesis of cellulose-based double-network hydrogels demonstrating high strength, self-healing, and antibacterial properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 168:112-120.
- [29] Renouard S, Hano C, Ouagne P, et al. Cellulose coating and chelation of antibacterial compounds for the protection of flax yarns against natural soil degradation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 138:12-17.
- [30] 孟令馨,徐淑艳,谢元仲.纳米纤维素及纤维素衍生物在包装材料领域的应用[J].*森林工程*, 2015(5):134-138.
- [31] 童玲,张剑.传统食品包装设计流程研究[J].*食品与机械*, 2016(9):95-98.
- [32] 程红,吴习宇,徐丹,等.壳聚糖涂膜处理对猪腰枣保鲜效果的影响[J].*食品与机械*, 2016(9):113-116.
- [33] 李翔.壳聚糖基聚托石改性复合薄膜的制备及抑菌性能研究[D].南宁:广西大学, 2017.
- [34] Zhang X, Shu Y, Su S, et al. One-step coagulation to construct durable anti-fouling and antibacterial cellulose film exploiting Ag@AgCl nanoparticle-triggered photo-catalytic degradation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 181:499-505.
- [35] 张淑敏,李蓉,栗志广,等.季铵盐抗菌剂整理涤纶织物的研究[J].*化工新型材料*, 2018(10):275-279.
- [36] Hu L, Zhang H, Gao A, et al. Functional modification of cellulose fabrics with phthalocyanine derivatives and the UV light-induced antibacterial performance[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 201:382-386.
- [37] 王森.一种抗菌纤维的制备及其抗菌性[J].*西安工程大学学报*, 2017(6):742-746.
- [38] 钟海英.纳米银医用辅料的研究进展[C].铜牛杯第九届功能性纺织品及纳米技术研讨会论文集, 2009:90-94.(请根据附件中本刊参考文献规范进行修订)
- [39] Lumbreras-Aguayo A, Ivan Melendez-Ortiz H, Puente-Urbina B, et al. Poly(methacrylic acid)-modified medical cotton gauzes with antimicrobial and drug delivery properties for their use as wound dressings[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 205:203-210.
- [40] 汤双双.纤维素酯的制备及其在抗菌敷料中的应用研究[D].上海:东华大学, 2017.

收稿日期:2019-01-02

(上接第45页)

- [15] Das G, Biswas S. Erosion wear behavior of coir fiber-reinforced epoxy composites filled with Al₂O₃ filler[J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2017, 47(4):472-488.
- [16] Debnath K, Dhawan V, Singh I, et al. Effect of natural fillers on wear behavior of glass-fiber-reinforced epoxy composites[C]. New Delhi: Research and Innovations in Mechanical Engineering, 2014.
- [17] 卞杰,齐啸,吕景春,等.芦荟纤维的性能及应用开发[J].*纺织科技进展*, 2017, 12(7):21-24.
- [18] Babu T N, Singh R, Dogra S. Wear characteristics of epoxy resin based composites reinforced with aloe fibers in combination with Al₂O₃/SiC[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(5):12649-12656.
- [19] Biswas S. Erosion wear behaviour of copper slag filled short bamboo fiber reinforced epoxy composites[J]. *International Journal of Engineering and Technology*, 2014, 6(2):91-94.
- [20] Gupta A, Kumar A, Patnaik A, et al. Effect of different parameters on mechanical and erosion wear behavior of bamboo fiber reinforced epoxy composites[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2011, 6:1-10.
- [21] Basumatary K K, Mohanta N, Acharya S K. Effect of fiber loading on abrasive wear behaviour of Ipomoea carnea reinforced epoxy composite[J]. *International Journal of Plastics Technology*, 2014, 18(1):64-74.
- [22] Saba N, Jawaid M, Alotthman O Y, et al. Recent advances in epoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2016, 35(6):447-470.
- [23] Luz F S, Monteiro S N, Lima E S, et al. Ballistic application of coir fiber reinforced epoxy composite in multilayered armor[J]. *Materials Research*, 2017, 20:23-28.
- [24] Callister W D, Rethwisch D G. Materials science and engineering: an introduction[M]. New York: John Wiley & Sons, 2007, 13-28.
- [25] 徐丽华,钱惠国.石膏板烘房节能减排技术改造[J].*能源研究与信息*, 2015, 31(2):106-108.
- [26] Quintana A, Alba J, Del Rey R, et al. Comparative life cycle assessment of gypsum plasterboard and a new kind of bio-based epoxy composite containing different natural fibers[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 185:408-420.

收稿日期:2019-01-02