

聚乳酸基抗菌材料研究进展

李顺江¹, 王振永¹, 张申伟¹, 郝海涛¹, 王婉莹¹, 蔡艳华²

(1. 重庆文理学院 材料与化工学院, 重庆 402160; 2. 重庆文理学院 环境材料与修复技术重庆市重点实验室, 重庆 402160)

摘要: 针对聚乳酸基抗菌材料的快速发展, 对聚乳酸基无机抗菌材料和有机抗菌材料进行了综述, 并对聚乳酸基抗菌材料的进一步发展进行了展望。

关键词: 聚乳酸; 抗菌剂; 抗菌材料; 电纺丝

中图分类号: TQ 316.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3206(2014)05-0916-03

Research process in antibacterial materials based on poly lactide

LI Shun-jiang¹, WANG Zhen-yong¹, ZHANG Shen-wei¹, HAO Hai-tao¹,
WANG Wan-ying¹, CAI Yan-hua²

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Environmental Materials & Remediation Technologies, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China)

Abstract: With rapid development of antibacterial materials based on poly lactide, the research progress of inorganic and organic antibacterial materials based on poly lactide were reviewed and the development trend of research on antibacterial materials based on poly lactide was prospected.

Key words: poly lactide; antibacterial agent; antibacterial materials; electrospinning

随着世界各国对环境问题的日趋重视, 抗菌材料也开始向绿色、环保、健康材料方向发展^[1]。聚乳酸(PL)是世界公认的最具潜力的生物基可降解高分子材料^[2-3], 具有生产过程绿色环保、不依赖于石油资源等系列环境友好型特征, 并且随着研究的不断深入, 通过添加功能助剂^[4]可使聚乳酸的性能与传统石油基塑料相当, 被认为是通用塑料的首选替代品。近年来, 以聚乳酸为基材的复合高分子抗菌材料不断涌现。因此, 本文对聚乳酸基抗菌材料的发展现状进行概述, 以期能为聚乳酸基抗菌材料的发展提供参考。

1 聚乳酸基无机抗菌材料

与其它无机抗菌材料一样, 以聚乳酸为载体的无机抗菌剂依然以纳米银颗粒、纳米铜粒子等为主。纳米银颗粒具有抗菌持久、无耐药性、广谱抗菌等特点, 是最为常用的无机抗菌剂^[5]。如将聚乳酸与纳米银颗粒结合起来并充分发挥其自身的优势, 将是一种具有重要应用前景的聚乳酸基抗菌材料。

电纺丝技术是制备高分子基抗菌复合材料的主

要方法, Xu 等^[6]借助电纺丝技术制备聚乳酸/纳米银复合纤维, 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率分别为 98.5% 和 94.2%。Kurtycz 等^[7]借助电纺丝技术制备了聚乳酸/Al₂O₃/Ag 复合纤维材料, 对大肠杆菌和藤黄八叠球菌具有良好的抗菌效果, 抗菌效果主要在于 Al₂O₃/Ag 纳米颗粒, 并且由于银颗粒的稳定释放, 使得材料具有持久性的抗菌活性。随着 Al₂O₃/Ag 纳米颗粒含量的增加, 对微生物的抑制程度也随之增强。但 Al₂O₃/Ag 纳米颗粒抗菌机制仍不清楚, 可能与细胞壁结构有关, 也可能与发生在细胞内的生化反应过程有关。

国内学者借助磁控溅射技术, 在聚乳酸非织造布表面沉积不同厚度的纳米结构银薄膜, 随着薄膜厚度的增加, 银粒子释放几率增加, 其抗菌性能也随之增强, 当膜厚度为 1 nm 时, 其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抗菌率均达 100%^[8]。

Longano 等^[9]通过激光烧蚀技术合成纳米铜粒子, 再将其添加到聚乳酸基体中, 制得聚乳酸/铜纳米复合材料, 对革兰氏阳性和阴性菌均具有一定的抗菌效果, 在食品包装行业具有潜在的应用价值。

收稿日期: 2014-01-01 修改稿日期: 2014-02-14

基金项目: 重庆市教委科学技术项目(KJ131202); 重庆文理学院重大科研培育项目(2012PYXM04)

作者简介: 李顺江(1964-), 男, 重庆人, 重庆文理学院讲师, 从事凝聚态材料的研究。电话: 15123091798, E-mail: lisj777111@163.com

通讯联系人: 蔡艳华(1982-), 男, 重庆人, 副教授, 博士, 从事改性高分子材料的研究。E-mail: mci651@163.com

但抗菌效果并不明显,也未对该复合材料抗菌性能作详细研究。

2 聚乳酸基有机抗菌材料

聚乳酸基有机抗菌材料的制备主要有两种方法,一种是将具有抗菌作用的有机材料添加到聚乳酸基体中形成聚乳酸基抗菌材料;另一种则是通过化学合成或表面修饰,将抗菌材料直接与聚乳酸分子结合起来,实现高效抗菌。

作为地球含量极为丰富、成本低廉的甲壳素纳米晶须具有独特的抗菌性和可降解性^[10],将其与聚乳酸复合,制得完全可降解的聚乳酸基抗菌复合材料。魏静等^[11]研究发现,随着甲壳素纳米晶须含量的增加,复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均增大,当甲壳素纳米晶须含量为7%时,其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抑菌率分别达到94.5%和91.7%。并探讨了甲壳素纳米晶须的抗菌机理。

针对高分子量壳聚糖自身的高黏度,导致其无法进行电纺丝,Nguyen等^[12]采用同轴静电纺丝技术制备聚乳酸/壳聚糖复合纳米纤维材料,对大肠杆菌的抗菌实验显示,在最初的12h,聚乳酸/壳聚糖纳米复合纤维材料能完全抑制细菌生长,但之后,细菌开始逐渐生长。蒋岩岩等的研究结果则表明,当壳聚糖与聚乳酸质量比>10%时,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率达90%以上^[13]。

费燕娜等采用静电纺丝技术还制备了不同配比的茶多酚/聚乳酸复合纳米纤维膜,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有良好的抗菌作用,并且随着茶多酚含量的增加,抗菌性能提高,对金黄色葡萄球菌的抗菌效果也更好^[14]。

Fatma等将 β 型和 γ 型环糊精/固体二氯苯氧氯酚包合物加入到聚乳酸中,通过电纺丝制得聚乳酸/包合物纳米纤维网,抗金黄色葡萄球菌和大肠杆菌实验表明,与聚乳酸/固体二氯苯氧氯酚纳米纤维相比,聚乳酸/包合物纳米纤维网具有更好的抗菌性能^[15]。Praprudivongs等^[16]的研究结果则显示,大肠杆菌随着其与聚乳酸接触时间的增加而增多,但与聚乳酸/木粉/二氯苯氧氯酚复合材料接触时间的增加而减少。另外,研究还认为木粉在聚乳酸/二氯苯氧氯酚/木粉复合材料中起到了抗菌促进剂的作用,使得二氯苯氧氯酚能有效迁移到复合材料表面,从而杀死细菌。木粉加入使复合材料亲水性改变是提升聚乳酸/木粉复合材料中二氯苯氧氯酚抗菌活性的主要原因。

聚乳酸/双氯芬酸钠和聚乳酸/苯扎氯铵膜对金黄色葡萄球菌均具有抗菌活性,其中聚乳酸/双氯芬

酸钠和聚乳酸/苯扎氯铵膜抑制葡萄球菌的区域平均直径分别为 (33 ± 1.3) mm和 (27 ± 1.3) mm。尽管聚乳酸/盐酸利多卡因复合膜对葡萄球菌不具抑菌作用,但含双氯芬酸钠或苯扎氯铵的聚乳酸/盐酸利多卡因复合膜却能表现出较好的抗菌性能^[17]。

通过化学合成或表面修饰制备聚乳酸基抗菌材料的研究报道较少。Yao等^[18]首先采用静电纺丝技术制备聚乳酸纤维膜,再将季铵化吡啶基团引入到聚乳酸纤维膜表面,对其进行修饰,修饰后的聚乳酸纤维膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率高达99.999%。研究认为,聚乳酸纤维膜的抗菌作用是吡啶基团的正电荷与细菌带负电荷的膜相互作用,导致其通透性和细胞泄漏的减少。另外,有报道^[19]采用自由基聚合法制备聚乳酸接枝丙烯酸酰胺共聚物,再对其进行氯化,制备出表面含卤胺基团的聚乳酸抗菌薄膜。初步研究表明,该薄膜材料对大肠杆菌具有较为明显的抗菌性能。

3 结束语

基于聚乳酸本身良好的理化性质,聚乳酸基抗菌材料受到各国学者的广泛关注,其研究也取得了一定的成果,但与传统无机抗菌材料相比,其研究仍显薄弱,尤其是聚乳酸作为一种疏水性材料,不利于亲水性抗菌剂的溶出释放,如何高效解决抗菌剂的溶出释放是聚乳酸基抗菌材料研究首先需要解决的科学问题。其次,以聚乳酸为载体的新型抗菌剂的开发范畴明显不足,严重制约聚乳酸基抗菌材料的实际应用。此外,充分认识和理解材料的抗菌机制也是促进聚乳酸基抗菌材料发展的重要问题。相信随着研究的不断推进,新型聚乳酸基抗菌材料定会不断涌现,必将进一步促进抗菌材料的发展。

参考文献:

- [1] 刘鹏. 淀粉/聚乳酸/壳聚糖共混抗菌材料制备中若干基础科学问题的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [2] Fan Yinqing, Yu Zhuyi, Cai Yanhua, et al. Crystallization behavior and crystallite morphology controlling of poly(L-lactic acid) by adding *N,N'*-bis(benzoyl) sebacic acid dihydrazide[J]. Polymer International 2013 62(4): 647-657.
- [3] Cai Yanhua. Crystallization and melting behavior of biodegradable poly(L-lactic acid)/talc composites[J]. E Journal of Chemistry 2012 9(3): 1569-1574.
- [4] 蔡艳华. 辛二酰氯的合成及其理论计算[J]. 重庆文理学院学报 2013 32(5): 70-73.
- [5] 谢小保, 李文茹, 曾海燕, 等. 纳米银对大肠杆菌的抗菌作用及其机制[J]. 材料工程 2008(10): 106-109.

- [6] Xu Xiaoyi, Yang Qingbiao, Wang Yongzhi, et al. Biodegradable electrospun poly(*L*-lactide) fibers containing antibacterial silver nanoparticles [J]. *European Polymer Journal* 2006 42: 2081-2087.
- [7] Kurtycz P, Karwowska E, Ciach T, et al. Biodegradable polylactide (PLA) fiber mats containing Al₂O₃-Ag nanopowder prepared by electrospinning technique-antibacterial properties [J]. *Fibers and Polymers* 2013 14(8): 1248-1253.
- [8] 王鸿博, 何艳丽, 高卫东, 等. PLA 基纳米结构银薄膜的抗菌性能[J]. *纺织学报* 2008 29(6): 52-55.
- [9] Longano D, Ditaranto N, Cioffi N, et al. Analytical characterization of laser-generated copper nanoparticles for antibacterial composite food packaging [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2012 403: 1179-1186.
- [10] Jacob D Goodrich, William T Winter. α -Chitin nanocrystals prepared from shrimp shells and their specific surface area measurement [J]. *Biomacromolecules* 2007 8(1): 252-257.
- [11] 魏静, 万玉芹, 王鸿博. 甲壳素纳米晶须/聚乳酸复合纤维膜的制备及其抗菌性能研究[J]. *化工新型材料*, 2013 41(5): 43-45.
- [12] Thuy Thi Thu Nguyen, Ok Hee Chung, Jun Seo Park. Coaxial electrospun poly(lactic acid)/chitosan (core/shell) composite nanofibers and their antibacterial activity [J]. *Carbohydrate Polymers* 2011 86: 1799-1806.
- [13] 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(9): 74-76.
- [14] 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(8): 42-45.
- [15] Fatma Kayaci, Ozgun C O Umu, Turgay Tekinay, et al. Antibacterial electrospun poly(lactic acid) (PLA) nanofibrous webs incorporating triclosan/cyclodextrin inclusion complexes [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2013 61: 3901-3908.
- [16] Praprudivongs C, Sombatsompop N. Roles and evidence of wood flour as an antibacterial promoter for triclosan-filled poly(lactic acid) [J]. *Composites: Part B* 2012, 43: 2730-2737.
- [17] Antoniya Toncheva, Dilyana Paneva, Nevena Manolova, 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.
- [18] Yao Chen, Li Xinsong, Neoh K G, et al. Antibacterial poly(*D, L*-lactide) (PDLA) fibrous membranes modified with quaternary ammonium moieties [J]. *Chinese Journal of Polymer Science* 2010 28(4): 581-588.
- [19] 李建忠, 万晓波. 聚乳酸接枝丙烯酰胺制备抗菌材料[J]. *功能高分子学报* 2013 26(1): 99-103.
- [13] (上接第 915 页)
- [13] Liu Dong, Fu Yue, Deng Wenan, et al. FT-ICR MS analysis of nitrogen-containing compounds in the products of Liaohu atmospheric residue hydrocracking [J]. *Energy & Fuels* 2012 26(1): 624-628.
- [14] 蔡晞霞, 朱明华, 朱泽森, 等. 重质石油中含氮化合物的形态及分布分析 III [J]. *华东理工大学学报* 2005, 34(增刊): 487-488.
- [15] 周密, 朱明华, 朱泽霖, 等. 重质石油中含氮化合物的形态及分布分析 V [J]. *华东理工大学学报* 1996 22(3): 342-348.
- [16] Burchill P, Herod A A, Pritchard E. Investigation of nitrogen compounds in coal tar products basic fractions [J]. *Fuel* 1983 62(1): 20-29.
- [17] Green J B, Yu S K-T, Pearson C D, et al. Analysis of sulfur compound types in asphalt [J]. *Energy & Fuels*, 1993 7(1): 119-126.
- [18] Geoffrey S Waldo, Rehert M K, Carlson J, Michael Moldovan, et al. Sulfur specification in heavy petroleum: In-
- formation from X-ray absorption near edge structure [J]. *Geochim Cosmochim Acta* 1991 55(3): 801-814.
- [19] Masaharu N, Robert M, Milton L, et al. Isolation of sulfur heterocycles from petroleum- and coal-derived materials by ligand exchange chromatography [J]. *Fuel*, 1986 65(2): 270-273.
- [20] 赵锁奇. 渣油中硫化物类型分布与化学转化性[J]. *石油学报: 石油加工* 2002 18(1): 18-23.
- [21] 王宗贤, 李希方, 阙国和, 等. 胜利和孤岛减压渣油中的硫醚硫和噻吩硫的测定 [J]. *燃料化学学报* 1995, 22(4): 423-428.
- [22] 鄢小琳, 史权, 徐春明, 等. 裂解色谱法研究渣油中含硫化物的结构及组成特征 [J]. *色谱* 2004 22(2): 162-165.
- [23] 马少华, 孙宾宾. PY-GC 法研究渣油中硫化物热裂解性能 [J]. *化学工程师* 2012 196(1): 61-65.
- [24] 刘玉新, 许志明, 赵锁奇, 等. 哈萨克斯坦及俄罗斯渣油馏分中的硫化物裂解色谱分析 [J]. *燃料化学学报* 2008 36(6): 712-718.