

纳米纤维素抗菌材料研究进展

陈 浩, 徐清华

(齐鲁工业大学 制浆造纸科学与技术教育部重点实验室, 山东 济南 250353)

摘要: 在众多的纳米纤维素基复合材料中, 抗菌复合材料拥有优良的抗菌特性, 在生物医学等领域有着广阔的应用价值。该文主要论述了纳米纤维素抗菌复合材料的研究进展, 重点介绍了以纳米纤维素为基体相, 与其他无机抗菌剂如纳米银、二氧化钛复合形成的抗菌材料。

关键词: 纳米纤维素; 抗菌材料; 纳米银

中图分类号: TB334 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2225(2017)02-0004-04

Research Progress of Nanocellulose-based Antibacterial Materials

CHEN Hao, XU Qing-hua

(Key Lab of Pulp & Paper Science and Technology of Ministry of Education, Qilu University of Technology, Ji'nan 250353, China)

Abstract: Among the many nanocellulose-based composites, antibacterial composite materials have a broad application value in the biomedical and other fields because of their excellent antibacterial properties. In this paper, the research progress of nanocellulose antibacterial composite materials was mainly discussed. The antibacterial materials which were composed of nanocellulose as matrix phase and other inorganic antibacterial agents, such as nano silver and titanium dioxide, were emphatically introduced.

Key words: nanocellulose; antibacterial materials; silver nanoparticles

纳米纤维素作为一种新型纳米材料具有很多其他功能材料所无法比拟的优越性, 如高强度、比表面积大、易交织成网状结构等; 其次, 与一般无机材料相比, 其具有生物材料的轻质、可降解、生物相容性及可再生等特性。纳米纤维素及其衍生物的应用成为了目前国内外研究的重点和热点。

抗菌材料指自身具有杀灭有害细菌或抑制有害细菌生长繁殖功能的一类功能材料^[1]。抗菌材料的有效成分是抗菌剂。目前抗菌剂可归纳为三大类: 天然类抗菌剂、有机类抗菌剂、无机类抗菌剂。有机类抗菌剂杀菌效果好杀菌力强, 但存在耐热性较差、易迁徙、会产生微生物抗药性以及长时间使用对人体有害等不足, 为了克服有机类抗菌剂的缺点, 人们逐渐将研究方向转向无机类抗菌剂^[2]。无机类抗菌剂具有突出的耐热性、长效、不产生耐药性等特点。

利用纳米纤维素的优异性能, 将其与无机类抗菌材料复合制备新型抗菌材料, 具有广阔的应用前景。

1 纳米纤维素研究概况

作为一种天然可再生资源, 纤维素可以代替不可再生的化石资源, 成为越来越受欢迎的环保产品。但纤维素无定形区的存在使其在应用中存在局限性, 如不耐化学腐蚀、强度有限等。但如果将其制备成纳米材料便可以使其在复合材料等领域获得更广泛的应用。纳米微晶纤维素也叫纳米纤维素晶须和纳米纤维素, 通常用化学、物理和生物的方法来制备, 是一种直径小于 100 nm 的超微细纤维。1984 年, Turbak 等获得纳米微晶纤维素的制造专利^[3]。纳米纤维素的魅力不仅仅在于其强度和轻量, 还包括热膨胀率低和温度变化耐受力强; 由于源自木质材

料,因此使用后可以归还土壤,环境负荷小。纳米纤维素还具备阻隔氧气及水分透过的性质。由于其纳米级尺寸、高表面能以及形成纳米多孔网络的能力,纳米纤维素可以作为纳米复合材料用于机械增强和分散稳定剂^[4-5]。这方面的研究主要针对于薄膜^[6-7]、气凝胶^[8-9]和电子器件^[10-11]等研究方向。纳米纤维素和纤维材料的结合,比如与纸或纸板结合的研究越来越多。第 1 个此类研究是将纳米纤维素涂布在纸上,以提高其阻隔性能^[12]。其他研究则专注于纳米纤维素涂层与聚合物或树脂,如淀粉、蜡连用,得到均匀的纳米纤维素涂层以具有更好的屏障作用^[13-14]。利用纳米纤维素悬浮液作为涂层浆料也有利于印刷业^[15]和食品领域^[16]的发展。阻隔性能和机械性能的提高是应用纳米纤维素的推动力,其形成纳米多孔网络的能力可以被认为是与传统薄膜相比特有的一大优点。另外,纳米纤维素还可以应用于药物缓释及药品的封装载体^[17]。

2 纳米纤维素基抗菌复合材料

纳米纤维素因其优异的强度性能、化学反应性能及生物相容性^[18-19]可以作为基体相;与无机抗菌材料复合得到纳米纤维素抗菌材料既可以作为基体,又可以作为反应试剂,制备复合抗菌材料。

2.1 纳米纤维素基银抗菌材料

在纳米材料中,银纳米粒子(AgNPs)表现出良好的抑菌性,对大量的病原体如细菌、病毒、酵母和真菌物种具有抑制作用而且不会引起微生物的耐药性^[20]。纳米银不同于传统的抗生素,其抗菌机理为:银纳米粒子进入带负电荷的菌体内,导致菌体 DNA 分子结构变形,抑制蛋白质的合成,与—SH(巯基)结合形成硫酸盐,从而降低一系列巯基酶的活性,干扰细菌代谢从而导致细菌死亡,起到杀菌抑菌的作用。当细菌被杀死后,银纳米粒子又从菌体中游离出来,游离出的纳米银与其他菌体结合达到持续杀菌的作用。银系抗菌材料属于无机抗菌剂,具有低毒、耐热、抗菌持久和抗菌性广等优点,可广泛应用于生物医学等领域^[21]。但是银纳米粒子很容易团聚,会影响其抗菌性能,一般将纳米银分散在无机氧化物或高分子基材上,使其分布均匀并且无明显颗粒聚集,该类纳米银复合物在生物医学领域以及抗菌性能上具有潜在的应用优势。目前,国内外学者已经成功制备出了形形色色的纳米银抗菌材料,包括纳米银/硅纳米线复合材料、纳米银/壳聚糖复合材料薄膜等。利

用纳米纤维素制备抗菌复合材料的应用研究引起越来越多的重视。

张念椿等人以纳米微晶纤维素为载体,在水溶液中通过超声的方式合成了纤维素基纳米银复合物,结果表明在超声的作用下,Ag⁺被还原成纳米银附载在纳米纤维素上,纳米纤维素可以明显地防止纳米银颗粒团聚。在超声时间为 60 min 时,纳米银粒子形状规则,呈球形,粒径为 30~50 nm,并且具有优异的抗菌性能^[22]。李书明以微晶纤维素为基体相,以乙二醇为溶剂、还原剂和微波吸收剂,通过微波辅助加热的方式原位合成纤维素/银纳米复合材料,研究表明在 140 ℃ 的温度下反应 10 min 就可以制备获得纤维素/银纳米复合材料。该材料对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有较好的抗微生物活性^[23]。Wen 等人采用高碘酸钠将细菌纤维素 C6 位的羟基氧化成醛基,作为还原剂及复合材料基体,利用银镜反应的反应机理制备出纳米银/氧化细菌纤维素复合抗菌材料。该复合材料能抑制细菌的生长,同时不影响胎鼠表皮细胞的正常增殖和分化^[24]。王蕾以细菌纤维素作为还原剂及复合材料基体通过绿色合成法制备了细菌纤维素/纳米银医用抗菌敷料。制备的复合抗菌敷料呈黄色,颗粒呈球形均匀分布在细菌纤维素纤维的三维网络结构中,其药物释放满足 Fickian 释放机制,即释放机理为扩散控制下的药物释放^[25]。Wu 等人也在细菌纤维素纳米纤维网络结构中采用吐伦试剂与含醛基化合物原位反应生成纳米银颗粒,制备了纳米银/细菌纤维素(n-Ag/BC)复合凝胶膜。在 BC 纳米网络结构中可生成直径约为几十纳米的单质纳米银粒子;n-Ag/BC 的银含量随着吐伦试剂浓度的增加而增加,同时银含量还取决于含醛基化合物的用量;n-Ag/BC 对伤口常见细菌之一金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 99% 以上,具有良好的抑菌效果;n-Ag/BC 不影响表皮细胞的正常增殖和分化,表现出良好的细胞相容性^[26]。孟令馨将纳米微晶纤维素改性制成乙酰化纳米纤维素,然后与聚乳酸通过不同比例共混制备复合薄膜。在此基础上加入纳米银制备了纳米纤维素/聚乳酸/银抗菌薄膜。薄膜对金黄色葡萄球菌及大肠杆菌的杀菌效果比较明显^[27]。

2.2 纳米纤维素基二氧化钛抗菌材料

纳米二氧化钛因其化学状态稳定、无毒、抗菌等特性在环境、化学、医学等领域有着广泛的应用前景。二氧化钛具有特殊电子结构,受紫外光照射时与氧气和水发生反应,产生的超氧阴离子自由基遇到细菌时

直接攻击其细胞致使细胞内有机物分解以此来杀死细菌,而且纳米二氧化钛属于非溶出性材料,自身不分解从而达到持续的杀菌效果。当前纳米二氧化钛复合材料大多采用物理吸附方式制备,该方法操作简单,能耗低,便于工业化,但存在较多缺陷,采用该方法制备的复合材料抗紫外、抗菌性能不够持久,但利用纤维素内大量的羟基便可以实现以化学键键合方式制备复合材料,采用化学键的方式所制备的复合材料能较好地解决上述存在的诸多问题,纳米二氧化钛与纤维不仅结合牢固,而且纳米二氧化钛在纤维表面分布均匀,分散性好。

周晓东等人将十二烷基磺酸钠改性的纳米二氧化钛与溶解在氢氧化钠/尿素/硫脲溶液体系中的纤维素相结合,采用流延法制得分散均匀的纤维素/纳米二氧化钛抗菌复合膜^[28]。张秀菊等人利用钛酸异丙酯水解将二氧化钛颗粒附载于在细菌纤维素上,并对其微观结构等进行观察表征,同时对复合膜的抗菌性能和生物相容性进行研究。抗菌实验结果表明二氧化钛/细菌纤维素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达到 15 mm 和 10 mm,对革兰阳性和革兰阴性微生物具有很强的抗菌性能。细胞相容性实验结果显示,3T3 细胞能够在复合材料表面上正常生长和铺展,这还表明该纳米复合材料具有良好的细胞相容性^[29]。

虽然二氧化钛无机抗菌材料具有许多优点,但也存在一些不足,其主要表现就是在黑暗中将丧失抗菌和杀菌效应,而且在较弱的紫外光激发下,由于光催化活性不足,使其杀菌性能下降。Daoud 等人在低温条件下利用异丙氧基钛的水解缩合反应得到二氧化钛水溶胶,二氧化钛附载在纤维素上得到有机抗菌纤维素/二氧化钛纳米复合材料,并在不同条件下进行了抗菌性能测试,研究结果表明附载二氧化钛的纤维素基体具有优异的抗菌性能^[30]。

3 结语

纳米抗菌复合材料对提高人类生活质量、减少疾病、改善生活环境具有十分重要的意义。相信未来社会的绿色环境、安全健康、稳定和谐离不开抗菌复合材料。利用纳米纤维素作为基体相制备复合抗菌材料,使其既具备了纳米纤维素的高强度、生物可降解性及生物相容性等优异性能,又添加了无机复合物的众多优良品质,使相互复合的 2 个单体部分互相弥补自身性能的不足,最终赋予复合材料优异的

高品质的抗菌性能。

由于纳米纤维素及其衍生物制备过程工艺复杂、成本较高,并且纤维素的氧化程度和降解程度难以得到全面控制。因此需要对纳米纤维素及其衍生物制备工艺、氧化程度及降解程度的控制进行更全面、更深入的探究,使纳米纤维素这种绿色可再生、环境友好型的纤维素衍生物在抗菌、药物缓释等医学领域具有更广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 耿志旺. 羟基磷灰石银复合涂层的电化学制备和表征[D]. 厦门大学, 2008.
- [2] 林源. 基于植物生物质还原的银纳米颗粒、载银蒙脱土的制备及其抗菌性能的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2011.
- [3] Turbak Albin F, Snyder Fred W, Sandberg Karen R. Suspensions containing microfibrillated cellulose: US, 4500546[P]. 1985-02-19.
- [4] Siqueira G, Bras J, Dufresne A, et al. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications[J]. *Polymers*, 2010, 2(4): 728-765.
- [5] Andresen M, Johansson L, Tanem B S, et al. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose[J]. *Cellulose*, 2006, 13(6): 665-677.
- [6] Ahola S, Salmi J, Johansson L, et al. Model films from native cellulose nanofibrils preparation, swelling, and surface interactions[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(4): 1273-1282.
- [7] Andresen M, Stenstad P, Moretro T, et al. Nonleaching antimicrobial films prepared from surface-modified microfibrillated cellulose [J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(7): 2149-2155.
- [8] Aulin C, Gallstedt M, Lindstrom T, et al. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings[J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 559-574.
- [9] Fischer F D, Rigacci A, Pirard R, et al. Cellulose-based aerogels [J]. *Polymer*, 2006, 47(22): 7636-7645.
- [10] Torvinen K, Sievanen J, Hjelt T, et al. Smooth and flexible filler-nanocellulose composite structure for printed electronics applications[J]. *Cellulose*, 2012, 19(3): 821-829.
- [11] Shah J B, Brown R M. Towards electronic paper displays made from microbial cellulose[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2004, 66(4): 352-355.
- [12] Syverud K, Stenius P. Strength and barrier properties of MFC films [J]. *Cellulose*, 2008, 16(1): 75-85.
- [13] Hult E, Iotti M, Lenés M, et al. Efficient approach to high barrier packaging using microfibrillar cellulose and shellac[J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 575-586.
- [14] Spence K L, Venditti R A, Rojas O J, et al. Water vapor barrier properties of coated and filled microfibrillated cellulose composite films[J]. *Bioresources*, 2011, 6(4): 4370-4388.
- [15] Rodionova G, Lenés M, Eriksen O, et al. Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: improvement of barrier proper-

- ties for packaging applications[J]. Cellulose, 2010, 18(1): 127-134.
- [16] Fukuzumi H, Saito T, Iwamoto S, et al. Pore size determination of tempo-oxidized cellulose nanofibril films by positron annihilation lifetime spectroscopy[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(11): 4057-4062.
- [17] Valo H, Kovalainen M, Laaksonen P, et al. Immobilization of protein-coated drug nanoparticles in nanofibrillar cellulose matrices-enhanced stability and release[J]. Journal of Controlled Release, 2011, 156(3): 390-397.
- [18] 韦伽. 纳米纤维素的表征、制备及应用研究[J]. 中国科技纵横, 2012(10): 50-51.
- [19] 姚文润, 徐清华, 靳丽强, 等. TEMPO/NaBr/NaClO 氧化对纳米微晶纤维素性能的影响[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(2): 31-37.
- [20] 王建芳. 角膜溃疡病原体筛选及耐药性分析[J]. 海南医学, 2015(3): 448-449.
- [21] 薄丽丽. 银系纳米抗菌材料的制备与抗菌性能的研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2008.
- [22] 张念椿, 敖玉银, 丁恩勇, 等. 水溶液合成纳米银/纳米微晶纤维素复合物及其抗菌性能[J]. 材料研究与应用, 2014(3): 160-164.
- [23] 李书明. 纤维素基抗菌复合材料的制备与性能研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2013.
- [24] Wen X, Zheng Y, Wu J, et al. In vitro and in vivo investigation of bacterial cellulose dressing containing uniform silver sulfadiazine nanoparticles for burn wound healing[J]. Progress in Natural Science, 2015, 25(3): 197-203.
- [25] 王蕾. 细菌纤维素抗菌敷料的制备及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
- [26] WU J, ZHENG Y, SONG W, et al. In situ synthesis of silver-nanoparticles/bacterial cellulose composites for slow-released antimicrobial wound dressing[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 102: 762-771.
- [27] 孟令馨. 纳米纤维素/银/聚乳酸复合膜制备及对桑葚保鲜的应用[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016.
- [28] 周晓东, 朱平, 张建波. 纤维素/纳米 TiO₂ 抗菌复合膜的制备及性能研究[J]. 染整技术, 2008(3): 6-8, 22, 59.
- [29] 张秀菊, 陈文彬, 林志丹. 二氧化钛负载细菌纤维素纳米复合材料的抗菌性及细胞相容性的研究[J]. 化学世界, 2011, 52(11): 641-644.
- [30] Daoud W A, Xin J H, Zhang Y H. Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities[J]. Surface Science, 2005, 599(1/3): 69-75.

作者简介:陈浩先生(1992-), 在读研究生; 研究方向: 纤维资源的制浆造纸特性与生物技术; E-mail: 8754177140@163.com。

本文文献格式:陈浩, 徐清华. 纳米纤维素抗菌材料研究进展[J]. 造纸化学品, 2017, 29(2): 4-7.

欧洲将加大低碳计划的执行力度

近期, 欧洲纸业联合会(The Confederation of European Paper Industry, CEPI)首次发布了《欧洲造纸行业低碳计划报告》(以下简称《报告》)的评估报告。《报告》表明, 截止 2050 年欧洲制浆造纸行业的碳排放量相比于 2011 年将下降 80%, 而行业创造的附加值将提高 50%。

自 2011 年以来, CEPI 一直在为引领行业未来的健康发展而努力。《报告》是在 2011 年由 CEPI 组织首次发布, 自 2011 年至 2017 年初的 6 年时间里, 欧洲造纸行业一直在低碳和提高行业的附加值等领域内加大投资, 但具体的效果如何?

为了更直观地表明近几年欧洲造纸行业在低碳和增加附加值等方面的成就, 2017 年初, CEPI 继续发布了《报告》。《报告》称, 自从 2011 年首次发布展望报告以来, 造纸行业累计向欧洲投放了 150 亿欧元(约合 1 091.4 亿元人民币)资金。碳排放的降低也取得了一定的成果, 并且行业在加强生物质精炼方面也积极投资, 使得行业的附加值明显提高。

但《报告》也表明, 未来 10 年中还要进一步促进

欧洲造纸行业的转型。目前这一行业亟需实现低碳环保及经济转型。该《报告》提到, 为使欧洲造纸行业的碳排放量减少 80%, 需对该行业追加 440 亿欧元(约合 3 201.5 亿元人民币)投资。据悉, 这一投资金额在此前已有的投资资金基础上增加了 40%。

随着新增投资金额的注资完成, 预计到 2050 年欧洲造纸行业将可实现转型, 不仅增值可超过 50%, 且能实现低碳环保经济。据称, 在这 440 亿欧元的投资资金中 240 亿欧元(约合 1 746.3 亿元人民币)将用于研究减少欧洲造纸行业碳排放量的方法, 另外 200 亿欧元(约合 1 455.2 亿元人民币)将用于促进新型低碳环保产品的生产。(文心)

俄罗斯拟推广中国兴邦公司原色纸浆生产模式

目前中国兴邦公司正在俄罗斯后贝加尔边疆区建设年产 40 万 t 原色纸浆生产企业, 项目总投资为 300 亿卢布。据悉, 俄罗斯伊尔库茨克州、克拉斯诺雅尔斯克州、哈巴罗夫斯克州及沃洛格达州具有良好的条件实施类似项目, 对此类项目俄罗斯都会给予单独扶持。(文心)