

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.028

抗菌剂与抗菌木塑复合材料的研究进展^{*}

张佳瑶,徐肖娅,李晓林,刘玉涛,姚雪霞

(南京农业大学工学院,南京 210031)

摘要:从无机、有机、高分子和复合抗菌剂 4 个方面概述了抗菌剂的种类、抗菌机理和研究现状。综述了各种抗菌剂在木塑复合材料中的应用现状,并对抗菌剂在木塑复合材料的应用发展进行了展望,指出研究和应用高效新型复合抗菌剂可以明显改善木塑复合材料的防腐抗菌性能,是提高木塑复合材料综合性能的重要途径之一。

关键词:抗菌剂;机理;木塑复合材料;进展

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)12-0123-05

Research Progress on Antibacterial Agent and Antibacterial Wood-Plastic Composites

Zhang Jiayao, Xu Xiaoya, Li Xiaolin, Liu Yutao, Yao Xuexia

(College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China)

Abstract : Inorganic, organic, polymer and compounding antibacterial agents were outlined through introduction of the type, mechanism, research status and prospects of the agents. The application status of the antimicrobial agents in wood-plastic composite was reviewed, and the development trend of antibacterial agent used in wood-plastic composites was prospected. The research and application of compounding agent can improve antibacterial property, and is an important approach of enhancing the comprehensive property of wood-plastic composites.

Keywords : antibacterial agent ; mechanism ; wood-plastic composite ; progress

木塑复合材料是一类由天然纤维与热塑性塑料基体以一定比例混合,通过添加特定助剂,经热压成型或挤出成型后制备而成的一种新型复合材料^[1]。在木塑复合材料生产和应用的早期,人们一般认为,利用塑料基体包埋植物纤维填料,即便在复合材料中不添加抗菌剂,塑料基体本身的防水性和耐腐蚀性也可以阻止真菌的攻击,为材料提供足够的真菌耐久性。然而,随着木塑复合材料的应用与发展,人们发现,木塑复合材料的防腐抗菌性能并不像预期的那么好,很多霉腐和腐朽真菌都会对木塑复合材料产生危害、侵袭甚至降解木塑复合材料,使木塑复合材料的质量显著减轻,大大影响其使用性能和使用寿命^[2]。此外,随着人们生活水平的提高,人们对木塑复合材料功能化的要求也越来越高,人们不仅要求木塑复合材料具有防霉效果,而且在医院、厕所、公园等公共场所使用时,还希望木塑复合材料具有一定抗菌性能。为此,通过在木塑复合材料中添加适量的抗菌剂,使得木塑复合材料具有一定防腐抗菌作用,可以大大延长木塑复合材料的使用寿命,提高木塑复合材料的市场竞争力,拓展其应用到卫生要求较高的场所,在满足社会需求和引导消费的同时获得较好的经济效益。

1 抗菌剂的分类及抗菌机理

抗菌剂主要可分为无机抗菌剂、有机抗菌剂、高分子抗

菌剂和复合抗菌剂等 4 种类型。不同的抗菌剂对同种病原菌的抗菌作用机理和有效性不同,同种抗菌剂对于不同的病原菌的抗菌作用机制和抑制范围也不同。

1.1 无机抗菌剂

无机抗菌剂分为两大类^[3]。第一类是无机化合物中含有抗菌性金属离子,如银、铜、锌等金属离子,其中抗菌性最强的是 Ag^+ 离子。目前对 Ag^+ 抗菌剂的抗菌机理主要有两种推测^[4-5]:一种是接触反应假说,即微量金属离子可以吸引带负电荷的细菌,破坏微生物合成酶的活性,并可能干扰微生物 DNA 的合成,造成细菌丧失分裂繁殖能力而死亡。第二种是催化反应假说,认为 Ag^+ 的抗菌活性可以通过间接地在其周围产生活性 O_2^- 而形成。

第二类是以 TiO_2 为代表的具有光催化型抗菌剂。这类无机抗菌剂的价格相对低廉,且无毒。此类抗菌剂的特点是耐热性比一般无机抗菌剂高,但是必须在有紫外线照射和氧气或水存在条件下才能起杀菌作用。其光催化抗菌机理为:在光作用下其表面产生的大量的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}$ 自由基,当这些

^{*} 国家自然科学基金项目 (41301261),江苏省自然科学基金项目 (BK20130680),中国博士后基金项目 (2015M571765)

联系人:姚雪霞,讲师,主要从事新型复合材料方面的研究

收稿日期:2015-09-17

自由基接触到微生物时,能与微生物内有机物反应,将其氧化成二氧化碳和水,从而在较短时间内就能杀灭微生物。

由于纳米型 TiO_2 具有无毒、无味、无刺激性、耐热性能好、不分解、来源广等优点,是一种非常理想的光催化剂,其应用前景非常广泛,因此很多学者都对其功能机理、表面改性和应用方面进行了大量的研究^[6-7]。

1.2 有机小分子抗菌剂

目前有机小分子抗菌剂仍在抗菌系列产品中占主导地位,广泛应用于塑料、涂料、纤维以及水处理等。其优点是杀菌力强,效果好,种类多;缺点是毒性大,耐热性较差,易迁移、可能产生微生物耐药性等。和其它抗菌剂种类相比,低分子有机抗菌剂种类较多,有500多种,但常用的只有几十种,主要有季铵盐类、季磷盐、双胍类、醇类、酚类、有机金属、吡啶类、咪唑类等^[8]。一般认为其抗菌机理为:有机小分子抗菌剂首先吸附到细菌细胞表面,然后穿过细胞壁扩散进入细胞,再与细胞膜相结合,进而破坏细胞膜,导致细胞内物质 K^+ , DNA, RNA 泄漏及菌体死亡^[9]。

季铵盐类抗菌剂由于价格低廉,杀菌速度快,已经被人们广泛研究和利用。由于一些传统的季铵盐类抗菌剂长期使用会产生一定的抗药性,且使用后的残余物会产生一定的毒性,因此国外研究者率先尝试研究新型的、环境友好的季铵盐类软抗菌剂^[10-11]和新一代广谱、高效的烷基季磷盐有机杀菌剂^[12],并取得了较好的抗菌效果。

1.3 高分子抗菌剂

高分子抗菌剂包括天然高分子抗菌剂和合成高分子抗菌剂。

天然高分子抗菌剂中属动物类的主要有甲壳质和壳聚糖,属植物类的有桉柏、艾蒿和芦荟等。其中,最常用的是壳聚糖及其衍生物^[13]。壳聚糖具有良好的生物相容性、广谱抗菌性和无毒等特点。但是壳聚糖的抗菌活性受到很多内在因素以及外部环境因素的影响,如壳聚糖的浓度、聚合度、脱乙酰度、溶剂的酸碱度以及微生物的种类等^[14]。为了提高壳聚糖的抗菌活性,人们对壳聚糖进行了很多结构改造,如羧甲基壳聚糖、季铵盐型壳聚糖、烷基化壳聚糖,以及壳聚糖的氨基和硫脲等衍生物,用以提高壳聚糖的抗菌活性^[13]。

对于壳聚糖抗菌机理,不同的研究者由于研究条件不同,导致他们的研究结论也不尽相同^[15-16],目前认为其抗菌机理可能存在以下几种方式:(1)分子量较小的壳聚糖可以透过细胞膜进入微生物细胞内,阻碍微生物遗传密码由DNA向RNA的复制,从而抑制细菌的繁殖;(2)大分子的壳聚糖吸附在微生物细胞表面,形成一层高分子膜,阻止了营养物质向细胞内运输,从而起到杀菌和抑菌作用;(3)壳聚糖的正电荷与微生物细胞膜表面的负电荷之间的相互作用,

改变了微生物细胞膜的通透性,引起微生物细胞死亡;(4)壳聚糖作为一种螯合剂,选择性地螯合对微生物生长起关键作用的金属离子,从而抑制微生物的生长;(5)壳聚糖能够激活微生物本身的几丁质酶活性,当壳聚糖浓度足够高时,微生物的几丁质酶被过分表达,导致对其自身细胞壁几丁质的降解,从而损伤细胞壁。

除了天然高分子抗菌剂及其衍生物以外,还有数量众多的合成高分子抗菌剂。根据活性官能团的不同,它们主要可分为聚季铵盐、聚卤胺、聚胍、聚季磷盐等多种类别^[17]。另外,还有许多高分子抗菌剂是由现有小分子抗菌剂,如万古霉素、丁香酚、诺氟沙星等,经结构改性成可聚合的单体,再经聚合反应而得。

相比于有机小分子抗菌剂,高分子抗菌剂具有性能稳定,杀菌效果显著,不挥发,易于加工、贮存等优点^[18]。

1.4 复合抗菌剂

复合抗菌剂可解决某种单一抗菌剂的抗菌性能缺陷,并能结合其它抗菌剂抗菌性能方面的优点,因而具有更强的抗菌功能^[19]。为了克服无机抗菌剂抗菌谱的局限性和离子变色问题,以及有机抗菌剂易洗脱和耐热性能等方面的不足,常采用有机和无机及亲水性物质复配的方式,制备有机-无机复合抗菌剂^[20-21]。这类复合抗菌剂结合了有机和无机抗菌剂的优点,兼有有机系的强收敛性、持续性与无机系的安全性、耐热性,而且价格低廉、用量少、抗菌性能高、稳定性好。

除了有机-无机复合抗菌剂以外,还有无机-无机^[22-24]、有机-有机等多种复配方式。如由 TiO_2 和 Ag^+ 构成的无机-无机复合抗菌剂,就有比较好的协同抗菌效果。

2 抗菌剂在木塑复合材料中的应用

2.1 国内研究现状

为了改善木塑复合材料的耐腐蚀性和提高其抗菌性能,国内很多学者开始在木塑复合材料中添加各种抗菌剂以提高复合材料的防腐抗菌性。如冯静等^[25]在制备高密度聚乙烯(PE-HD)木粉和PE-HD/竹粉复合材料时,添加硼酸锌和广州迪美生物技术有限公司生产的专用防霉抗菌剂(ZD-4E和ZD-29E),实验结果表明,加入适量的抗菌防腐剂能够明显地提高木塑复合材料试样对白腐菌云芝的抗性,减轻它的质量损失率。此外,冯静等^[26]还采用另一种褐腐真菌——洁丽香菇侵蚀PE-HD/木粉和PE-HD/竹粉复合材料,发现硼酸锌和专用防霉抗菌剂同样可以提高复合材料对褐腐真菌的抗菌性。余旺旺等^[27]研究了纳米载银抗菌剂对PE-HD/木粉木塑复合材料抗菌效果的影响,发现当纳米载银抗菌粉的加入量为4.5份时,抗菌效果最优。

薛娇等^[28]研究了百菌清对PP/麦秸秆复合材料耐腐

蚀性能的影响。研究表明,百菌清质量分数为 1.25 % 时防腐性能最好,与未添加防腐剂的材料相比,力学性能有了一定程度的提高,吸水性能也有了相应的降低。何春霞等^[29]研究了硼酸锌含量对 PP / 麦秸秆复合材料耐霉菌腐蚀性能的影响,研究表明,当硼酸锌质量分数为 2% 时抗霉菌效果最好。

徐开蒙等^[30]研究了天然壳聚糖改性木塑复合材料的抗菌性能,并采用傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、扫描电子显微镜 (SEM)、动态力学分析以及静态力学分析等研究了壳聚糖对复合材料界面结合情况的影响。研究结果认为,壳聚糖用量为 30 份及粒径大于 58 μm 时,复合材料的抗菌效果以及复合材料界面结合的效果最佳。徐开蒙等^[31]采用贴膜法研究了添加不同分子量的脱乙酰度壳聚糖的 PVC / 杉木粉复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能,并通过 X 射线光电子能谱进行表面元素分析。结果表明,在复合材料中添加平均分子量为 32 万和脱乙酰度为 95% 的壳聚糖时,复合材料的表面抗菌效果最佳,且对金黄色葡萄球菌抗菌效果明显优于大肠杆菌。

杨万丽^[32]通过抑菌圈法测试了木塑表面接枝季铵盐后对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、金黄色葡萄球菌和蜡样芽孢杆菌的抑菌性能,抑菌直径结果显示,木塑表面对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、金黄色葡萄球菌有较好的抑菌效果,对蜡样芽孢杆菌抑菌性能较差。实验结果还显示,接枝季铵盐的木塑表面具有抑菌时间短、见效快、抑菌效果持久等优点,并且单体接枝率越大,木塑表面抑菌性能越好。此外,杨万丽还采用离子交换法制备了双活性中心抗菌剂,并采用紫外光接枝技术将该抗菌剂接枝到聚乙烯基木塑复合材料表面,研究结果表明,双活性中心抗菌剂不仅具有很好的抗菌活性,而且还将复合材料的初始分解温度提高到 200℃ 左右,提高了木塑复合材料的耐热性。

王晶晶^[33]分别将 SHT-115 和 SHT-860 两种新型高分子抗菌防霉剂以及 SHT-120 纳米银无机抗菌剂加入 PE-HD 基木塑复合材料中,实验研究结果表明,两种高分子抗菌剂 SHT-115 和 SHT-860 对大肠埃希氏菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效果要优于银系无机抗菌剂 SHT-120。

2.2 国外研究现状

为了改善木塑复合材料的耐腐蚀性,国外很多学者开始尝试使用各种方法提高木塑复合材料的防腐抗菌性。如, M. S. Islam 等^[34]在热带木塑复合材料的耐腐性研究中表明,在甲基丙烯酸乙酯与二异氰酸环己烷甲基丙烯酸乙酯的联合处理下,可以显著地改善热带木塑复合材料的耐腐蚀性。C. Tascioglu 等^[35]采用 1 % 的硼酸锌处理木塑复合材料,室内实验结果表明,硼酸锌可以明显地降低木塑复合材料的质

量损失。A. Kositchaiyong 等^[36]研究了添加两种抗菌剂碘丙炔正丁胺甲酸酯和 2-(4- 噻唑基) - 苯并咪唑后对 PE-HD / 木粉木塑复合材料对白腐菌的抗真菌性能的影响。研究结果显示,添加抗菌剂以后,复合材料的吸水性能和厚度膨胀率都得到很好的改善,但是两种抗菌剂对复合材料的防腐性能影响差别不是很明显。A. Ashori 等^[37]研究了在紫外老化以及土埋曝光两种情况下 PE-HD / 木粉木塑复合材料的力学性能和防腐性能。研究结果表明,紫外老化和土埋曝光两种方式都大大降低了复合材料的防腐性能,加入 IPBC 抗菌剂减缓了木塑复合材料在紫外老化和土埋曝光两种情况下的腐蚀降解。Lu J Z 等^[38]用壳聚糖铜配合物处理 PE-HD 基木塑复合材料,发现 3 % 的壳聚糖铜配合物大大改善了木塑复合材料的防腐性能,并认为壳聚糖铜配合物和硼酸锌的抗真菌效果相当。

为了扩展木塑复合材料的应用领域,适应更高的卫生要求, P. Bazant 等^[39]分别采用纳米 Ag、纳米 ZnO 以及纳米 Ag / ZnO 的混合物处理木粉,认为单独使用纳米 Ag 或者纳米 ZnO 处理木粉,没有纳米 Ag / ZnO 混合物处理的抗菌效果好。R. R. Devi 等^[40]研究纳米填充剂对木塑复合材料性能的影响,发现纳米填充剂改善了木塑复合材料的力学性能、阻燃性能、抗水性能、抗膨胀效率,并且 TiO_2 的存在使得复合材料具有一定的抗菌活性和抗降解性。

3 展望

目前,随着人们对健康要求的不断提高,原材料自身的安全和环保已经不能满足人们的需求,家具和室内外装饰材料的抗菌功能化已成为一种不可逆转的潮流趋势。由于每种抗菌剂的抗菌机理和优缺点不同,因此对于木塑复合材料的防腐抗菌效果也不尽相同。通过分析防腐抗菌型木塑复合材料的研究现状,发现高分子抗菌剂以及各种复合型抗菌剂由于抗菌性能优越,越来越受到国内外研究者的青睐。

在今后的防腐抗菌木塑复合材料研究过程中,抗菌剂的选择和使用必须综合考虑以下 4 个方面:

(1) 首先要保证抗菌剂属于环境友好型,不能对环境产生负面的影响,并且不能降低木塑复合材料的基本力学性能和吸水性能等;

(2) 由于目前木塑复合材料主要用于户外使用,因此要求抗菌剂具有一定的耐光性,甚至在户外公共场合使用时能有更好的抗菌效果;

(3) 由于木塑制品的使用年限较长,因此希望抗菌剂具有相应的耐久性和可持续性;

(4) 木塑复合材料的加工温度相对较高,因此要求抗菌剂具备一定的耐高温性,而且在使用的过程中,也要求木塑复合材料具有一定的热稳定性和阻燃性。

为了满足以上要求,笔者认为今后的研究方向可能更倾向于研究有机-无机、有机-有机或者无机-无机新型复合型抗菌剂。这些新型复合抗菌剂,不仅使木塑复合材料具有很好的抗菌性能,而且还能满足上述4大方面的综合要求,以适应市场对于木塑复合材料更高的功能化要求。

参考文献

- [1] 李东方,等. 林业机械与木工设备,2013,41(7):7-16.
Li Dongfang, et al. Forestry Machinery & Woodworking Equipment,2013,41(7):7-16.
- [2] Morris, P I, et al. Forest Products Journal,1998,48:86-88.
- [3] 夏海民,等. 纺织导报,2010(7):115-117.
Xia Haimin, et al. China Textile Leader,2010(7):115-117.
- [4] 韩秀秀,等. 山东轻工业学院学报,2010,24(1):25-27.
Han Xiuxiu, et al. Journal of Shandong Institute of Light Industry,2010,24(1):25-27.
- [5] 吴宗山,等. 化工进展,2015,34(5):1349-1356,1370.
Wu Zongshan, et al. Chemical Industry and Engineering Progress,2015,34(5):1349-1356,1370.
- [6] 孙丰波,等. 光谱学与光谱分析,2010,30(4):1056-1060.
Sun Fengbo, et al. Spectroscopy and Spectral Analysis,2010,30(4):1056-1060.
- [7] 刘月,等. 高等学校化学学报,2013,34(2):434-440.
Liu Yue, et al. Chemical Journal of Chinese Universities,2013,34(2):434-440.
- [8] 马威,等. 精细化工,2012,29(6):521-525,536.
Ma Wei, et al. Fine Chemicals,2012,29(6):521-525,536.
- [9] 张跃军,等. 精细化工,2010,27(12):1145-1152.
Zhang Yuejun, et al. Fine Chemicals,2010,27(12):1145-1152.
- [10] Bodor N, et al. Journal of Medical Chemistry,1980,23(5):469-474.
- [11] Thorsteinsson T, et al. Journal of Medical Chemistry,2003,46(19):4173-4181.
- [12] 曾秋苑,等. 材料导报,2010,24(15):19-22.
Zeng Qiuyuan, et al. Materials Review,2010,24(15):19-22.
- [13] 胡林峰,等. 植物保护,2015,41(3):1-6.
Hu Linfeng, et al. Plant Protection,2015,41(3):1-6.
- [14] 冯小强,等. 中国酿造,2009(1):19-23.
Feng Xiaoqiang, et al. China Brewing,2009(1):19-23.
- [15] 苏庆席,等. 农产品加工,2015(375):66-68.
Su Qingxi, et al. Farm Products Processing,2015(375):66-68.
- [16] 陈威,等. 微生物学报,2008,48(2):164-168.
Chen Wei, et al. Acta Microbiologica Sinica,2008,48(2):164-168.
- [17] 李淳,等. 高分子通报,2011(3):79-85.
Li Chun, et al. Polymer Bulletin,2011(3):79-85.
- [18] 师兰,等. 内蒙古民族大学学报:自然科学版,2011,26(1):25-28.
Shi Lan, et al. Journal of Inner Mongolia University for Nationalities:Natural Science Edition,2011,26(1):25-28.
- [19] 金艳苹,等. 高分子材料科学与工程,2013,29(10):55-59.
Jin Yanping, et al. Polymer Materials Science and Engineering,2013,29(10):55-59.
- [20] 唐艳军,等. 功能材料,2012,43(17):2416-2420.
Tang Yanjun, et al. Functional Materials,2012,43(17):2416-2420.
- [21] 胡凤霞,等. 纺织学报,2014,35(12):80-83,90.
Hu Fengxia, et al. Journal of Textile Research,2014,35(12):80-83,90.
- [22] 刘月,等. 高等学校化学学报,2013,34(2):434-440.
Liu Yue, et al. Chemical Journal of Chinese Universities,2013,34(2):434-440.
- [23] 李侠,等. 化工新型材料,2015,43(2):65-68.
Li Xia, et al. New Chemical Materials,2015,43(2):65-68.
- [24] Cai Xiang, et al. Carbon,2012,50(10):3407-3415.
- [25] 冯静,等. 塑料工业,2012,40(12):78-83.
Feng Jing, et al. China Plastics Industry,2012,40(12):78-83.
- [26] 冯静,等. 塑料工业.2013,41(5):78-82,87.
Feng Jing, et al. China Plastics Industry,2013,41(5):78-82,87.
- [27] 余旺旺,等. 塑料科技,2013,41(2):92-95.
Yu Wangwang, et al. Plastics Science and Technology,2013,41(2):92-95.
- [28] 薛娇,等. 合成材料老化与应用,2013,42(1):6-10.
Xue Jiao, et al. Synthetic Materials Aging and Application,2013,42(1):6-10.
- [29] 何春霞,等. 复合材料学报,2015,32(4):962-968.
He Chunxia, et al. Acta Materialiae Compositae Sinica,2015,32(4):962-968.
- [30] Xu Kaimeng, et al. Journal of Applied Polymer Science,2014,131(3):39854.
- [31] 徐开蒙,等. 中南林业科技大学学报,2015,35(1):117-121.
Xu Kaimeng, et al. Journal of Central South University of Forestry & Technology,2015,35(1):117-121.
- [32] 杨万丽. 木塑复合材料表面抗菌性能研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2014.
Yang Wanli. Antimicrobial research of the surface of wood-plastic composite materials[D]. Harbin:Northeast Forestry University,2014.
- [33] 王晶晶. 耐老化和抗菌型木塑复合材料的开发[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2014.
Wang Jingjing. Aging resistance and antimicrobial activity of wood fiber / HDPE composites[D]. Harbin:Northeast Forestry University,2014.
- [34] Islam M S, et al. Journal of Composite Materials,2013,47:1493-1500.
- [35] Tascioglu C, et al. Composite:Part B,2013,51:185-190.
- [36] Kositchaiyong A, et al. International Biodeterioration & Biodegradation,2014,91:128-137.
- [37] Ashori A, et al. Composites:Part B,2013,47:308-313.
- [38] Lu J Z, et al. Bioresource Technology,2008,99:5906-5914.
- [39] Bazant P, et al. Industrial Crops and Products,2014,62:179-187.
- [40] Devi R R, et al. Wood Science Technology,2013,47:1135-1152.