



金银花精油微胶囊复合/PLA 熔喷非织造材料的制备及其抗菌性能

任瓯越, 钟辉辛, 孙 辉, 于 斌

(浙江理工大学纺织科学与工程学院(国际丝绸学院), 杭州 310018)

摘 要: 为赋予 PLA 熔喷材料高效的抗菌性能, 将天然抗菌剂金银花精油制成微胶囊后, 负载在 PLA 熔喷材料的表面, 制备金银花精油微胶囊复合/PLA 熔喷非织造材料, 并对复合材料的化学结构、表面形貌、亲水性和抗菌性能等进行分析。结果表明: 成功制得以壳聚糖和海藻酸钠为壁材的金银花精油微胶囊, 微胶囊的粒径大概为 300 nm; PLA 熔喷材料经多巴胺表面改性后, 水接触角从 126.9° 降至约 46.7°, 且亲水性显著增加; 金银花精油微胶囊能够均匀地固定在 PLA 熔喷非织造材料表面, 与原 PLA 熔喷材料相比, 负载后复合熔喷材料纤维的表面变得粗糙; 随着微胶囊负载质量浓度的增加, 复合熔喷材料对金黄葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率逐渐上升, 当表面负载质量浓度为 2.5 mg/mL 时, 对金黄葡萄球菌的抑菌率可达 99.9%。

关键词: 聚乳酸; 金银花精油微胶囊; 熔喷非织造材料; 抗菌性能

中图分类号: TS176

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 09-0658-06

Preparation of honeysuckle essential oil microcapsule/ PLA melt-blown nonwovens and its antibacterial properties

REN Ouyue, ZHONG Huixin, SUN Hui, YU Bin

(College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk),
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to endow high antibacterial properties to poly (lactic acid) (PLA) melt-blown nonwoven (MB), after the natural antibacterial honeysuckle essential oil was made into microcapsules, it was loaded on the surface of PLA melt-blown material, to obtain honeysuckle essential oil microcapsule/PLA melt-blown nonwovens. The chemical structure, surface morphology, hydrophilic and antibacterial properties, etc. of the composite MB were analyzed. The results showed that the honeysuckle essential oil microcapsules were successfully prepared, with chitosan and sodium alginate as wall materials, and the particle size of microcapsules was about 300 nm. After surface modification with dopamine (DA), the water contact angle of PLA MB fell from 126.9° to 46.7°, and the hydrophilicity significantly increased. Honeysuckle essential oil microcapsules can be uniformly fixed on the surface of PLA MB. Compared with original PLA MB, the surface of composite MB became rough after being loaded by microcapsule. With the increase of the loading concentration of honeysuckle essential oil microcapsules, the bacteriostasis rate of composite MB to *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* gradually grew. When the loading concentration of microcapsules was 2.5 mg/mL, the bacteriostasis rate to *Staphylococcus aureus* could reach 99.9%.

收稿日期: 2022-01-10 网络出版日期: 2022-06-02

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY19E030011)

作者简介: 任瓯越(1996—), 女, 浙江温州人, 硕士研究生, 主要从事纺织材料的功能化改性方面的研究。

通信作者: 孙 辉, E-mail: sunhui@zstu.edu.cn

Key words: poly (lactic acid); honeysuckle essential oil microcapsules; melt-blown nonwoven material; antibacterial properties

0 引 言

聚乳酸(PLA)是一种生物可降解高分子材料,由天然玉米淀粉生物发酵生产的乳酸,经化学聚合得到的高分子化合物,其力学性能较好,易加工,且具有良好的生物相容性^[1]。目前,被广泛应用于医疗卫生行业,如医用手术缝合线、医用敷料、骨固定材料、药物传递微球和食品包装等领域^[2-3]。

近年来,随着人们健康意识的增强和对细菌防护要求的提升,抗菌材料的制备和使用越来越受到关注。PLA 因自身不具有抗菌性,在抗菌材料的应用方面受到了限制,为了解决这一问题,通常需对 PLA 进行抗菌改性。目前,已报道的 PLA 抗菌改性剂主要有二氧化钛、氧化锌、银离子和壳聚糖等^[4-7]。冯诗艺等^[4]采用流延成膜法,将纳米二氧化钛(Nano-TiO₂)与 PLA 共混,得到 PLA/Nano-TiO₂ 复合膜,测试表明,PLA/3% nano-TiO₂ 复合膜的抗菌性最佳,其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径大小分别是(4.86±0.50)mm 和(5.98±0.77)mm;袁明伟等^[5]采用溶剂共混法制备了纳米 ZnO/PLA 复合膜,通过菌落计数法测定其抗菌效果,当纳米 ZnO 添加量为 5%时,ZnO/PLA 复合膜的抑菌率能达到 99%;毛龙等^[6]利用多巴胺(Dopamin,DA)在 PLA 薄膜表面发生氧化自聚,形成具有聚多巴胺(Polydopamine,PDA)涂层的 PLA-P 膜,再利用 PDA 的儿茶酚基团将银氨溶液中的 Ag⁺,还原成 Ag 纳米粒子(AgNPs),并将 AgNPs 负载在 PLA-P 膜表面,进一步在薄膜表面接枝上氟硅烷,从而成功制备出 PLA 基的多层复合薄膜(PLA-PAF),制得的 PLA-PAF 薄膜对大肠杆菌的抑菌率达到了 99.5%。尽管这些抗菌剂的抑菌效果十分优异,但其也存在易从基体中析出、易产生耐药性、分解产物有毒、抗菌时效性短等缺陷。目前使用的复合材料的基材多为 PLA 薄膜材料,塑料薄膜透气性差,亲肤性不佳,作为抗菌材料使用时,与皮肤接触会产生不适感。

相较于传统抗菌剂,金银花精油是由忍冬科植物忍冬的花蕾提取得到的淡黄色油状液体,来源天然,使用安全,具有显著的广谱抗菌、抗炎等活性,且不易产生耐药性,引起了研究者的广泛关注^[8];但是,精油易挥发的特点限制了其应用^[9],为了解决容

易挥发问题,多采用微胶囊技术包埋精油,不仅能增强其稳定性,还能延长其抗菌作用时间^[10-11]。目前,精油微胶囊多用于棉麻织物的芳香整理^[12],或是制成复合膜材用于食品保鲜^[13],然而将这种微胶囊用于非织造材料的抗菌改性较为少见。

本文以金银花精油为芯材,以壳聚糖和海藻酸钠为壁材,利用层层自组装方法,制备了金银花精油微胶囊;将其负载到经 DA 改性的 PLA 熔喷非织造材料的表面,制备具有抗菌功能、可用作医学辅料或医用包装材料的金银花精油微胶囊复合/PLA 熔喷材料,并对其形貌、组成和结构等进行测试与分析,对其抗菌性能进行评估。本文可为天然精油微胶囊对非织造材料的抗菌改性提供理论参考。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:PLA 熔喷非织造材料(平方米质量 60 g/m²)实验室自制,金银花精油、壳聚糖(脱乙酰度>95%)、海藻酸钠(90%)、吐温 80(CP)、无水乙醇(95%)、冰醋酸(99.5%)、氢氧化钠(95%)、盐酸多巴胺(98%)、三羟甲基氨基甲烷缓冲液(Tris-buffer)、生理盐水、营养琼脂、营养肉汤和氯化钠均购自上海麦克林生化科技有限公司,大肠杆菌和金黄葡萄球菌购自上海鲁微科技有限公司。

仪器:水浴锅;HTP-312 型电子天平(上海花潮电器有限公司);离心机;烘箱;冷冻干燥机;傅里叶红外光谱仪(Nicolet5700 型,美国 Thermo Electron 公司);热场发射扫描电子显微镜(Ultra55 型,德国 Carl Zeiss 公司);视频接触角测定仪(JY-82B 型,承德鼎盛试验机检测设备有限公司);超净台;灭菌锅和培养箱。

1.2 金银花微胶囊的制备

根据文献^[14],以吐温 80 为表面活性剂,无水乙醇为助表面活性剂,分别称取 10 g 吐温 80 和 5 g 无水乙醇后磁力搅拌 30 min 得到混合表面活性剂,再将混合表面活性剂与金银花精油以 9:1 的比例混合,磁力搅拌(400 r/min)10 min 得到油相,往油相中缓慢滴加去离子水,得到含水量为 90%的微乳液。

根据文献^[15],向 100 mL 的微乳液中加入 1 mg/mL 的壳聚糖溶液(pH 值 5,溶于 2%的醋酸溶液),30 ℃、1040 r/min 转速下搅拌组装 30 min

后,再加入 1 mg/mL 的海藻酸钠溶液(pH 值 5), 30 ℃、1040 r/min 转速下搅拌组装 30 min。交替组装 4 层后,调节 pH 值至 6,加入占总体积 1/10 的 1.5%氯化钙溶液,于 4 ℃下固化 2 h。8000 r/min 离心 10 min 后,冷冻干燥(-105 ℃,48 h)得到固态微胶囊。

1.3 金银花精油微胶囊复合/PLA 熔喷非织造材料的制备

首先,将盐酸多巴胺溶于 pH 值 8.5 的 Tris-buffer 溶液中,制得质量浓度为 2 mg/mL 的 DA 溶液,将 2 cm×2 cm 的 PLA 非织造布浸泡在 10 mL 的 DA 溶液中,室温浸泡 24 h,用去离子水充分清洗后,室温晾干,标记为 PLA/PDA。在室温下将制得的 PLA/PDA 分别浸入 10 mL 质量浓度为 0.5、1.0、1.5、2 mg/mL 和 2.5 mg/mL 的金银花精油微胶囊水溶液中 24 h 后,取出非织造材料,并用去离子水冲洗,室温晾干。分别标记为 PLA/PDA/M-0.5、PLA/PDA/M-1、PLA/PDA/M-1.5、PLA/PDA/M-2 和 PLA/PDA/M-2.5。

1.4 测试与表征

1.4.1 化学结构测试

采用傅里叶红外光谱仪,使用溴化钾压片法测试海藻酸钠、壳聚糖、金银花精油微胶囊、PLA、PLA/PDA 和 PLA/PDA/M 熔喷材料化学结构,扫描范围为 4000~500 cm⁻¹。

1.4.2 接触角测试

将 PLA 和 PLA/PDA 熔喷材料裁成 1 cm×1 cm 的样品后,贴在载玻片上,采用视频接触角测定仪测量非织造材料样品的水接触角,每个样品测试 3 次,取平均值。

1.4.3 表面形貌观察

将金银花精油微胶囊超声分散在无水乙醇中,涂覆于铝箔表面后,在红外灯下烘干,裁成 0.5 cm×0.5 cm 贴在导电胶上。并将 PLA、PLA/PDA 和 PLA/PDA/M 系列熔喷材料裁成 0.5 cm×0.5 cm 后贴在导电胶上,真空喷金处理后采用热场发射扫描电子显微镜观察形貌,加速电压为 3 kV。

1.4.4 抗菌测试

分别采用大肠杆菌和金黄葡萄球菌作为革兰氏阳性菌种和革兰氏阴性菌种代表,参照《纺织品 抗菌性能的评价 第 3 部分:振荡法》(GB/T 20944.3—2008)测试不同样品的抗菌性,测试时间为 18 h。以未经抗菌改性的 PLA 熔喷非织造材料为对照样,经过不同质量浓度微胶囊溶液改性的

PLA 熔喷非织造材料为测试样,每份样品称取 (0.75±0.05)g,分别测定对照样和测试样的菌落数,计算活菌浓度和测试样的抑菌率,每个样品分别平行测试 3 次,取平均值,抑菌率由式(1)计算得出:

$$R/\% = \frac{(A - B_n)}{A} \times 100 \quad (1)$$

其中: R 为抑菌率,%; A 为空白样品的菌落数,个; B_n 为测试样品的菌落数,个; n 为微胶囊的负载质量浓度,mg/mL。

2 结果与讨论

2.1 化学结构分析

图 1 为海藻酸钠、壳聚糖及金银花精油微胶囊的红外光谱图。图 1 表明:1612 cm⁻¹处由不对称伸缩振动引起的宽峰和 1419 cm⁻¹处由对称伸缩引起的窄峰,均为海藻酸钠中羧基的特征峰。1034 cm⁻¹处为海藻酸钠中 C—OH 的伸缩振动吸收峰;3427 cm⁻¹处的特征峰对应壳聚糖中氢键缔和的—OH 伸缩振动吸收峰,以及—NH 的伸缩振动吸收峰重叠而增宽的多重吸收峰;1600 cm⁻¹和 1382 cm⁻¹处有较强的酰胺一带和二带的特征吸收峰;1600 cm⁻¹处为 N—H 的对称和不对称的弯曲振动所产生的峰;1382 cm⁻¹为—CH₂ 弯曲和—CH₃ 变形吸收峰;896 cm⁻¹处为 C—O 伸缩振动的吸收峰;壳聚糖和海藻酸钠的特征吸收峰均出现,这说明在自组装微胶囊的过程中,壁材的组成和结构未遭到破坏,壳聚糖在 1600 cm⁻¹处的特征吸收峰移动到了 1533 cm⁻¹,说明壳聚糖的氨基与海藻酸钠的羧基通过静电作用形成微胶囊。金银花精油微胶囊曲线中并没有新的特征吸收峰生成,意味着微胶囊制备的过程中并没有生成新的化学键,即微胶囊的组装驱动力属于物理的静电作用^[16]。

图 2 为 PLA、PLA/PDA 及 PLA/PDA/M-2.5 的红外光谱图。由图 2 可知,1758 cm⁻¹处为 PLA 中的 C=O 伸缩振动峰,PLA/PDA 曲线的红外吸收强度明显降低,在 3500~3000 cm⁻¹处的振动峰变深变宽,对应 PDA 涂层上的羟基和氨基;当金银花精油微胶囊负载于 PLA 熔喷材料表面后,PLA/PDA/M-2.5 曲线中没有出现新的吸收峰,是由于 PDA 中含有的主要官能团为邻苯二酚和氨基活性基团,而微胶囊壁材上的特征基团主要是羧基和氨基;微胶囊和 PLA/PDA 之间未见明显的化学主价键力的结合作用,而是通过微胶囊壁材上的羧基和氨基与 PDA 中含有的邻苯二酚和氨基等官能团之

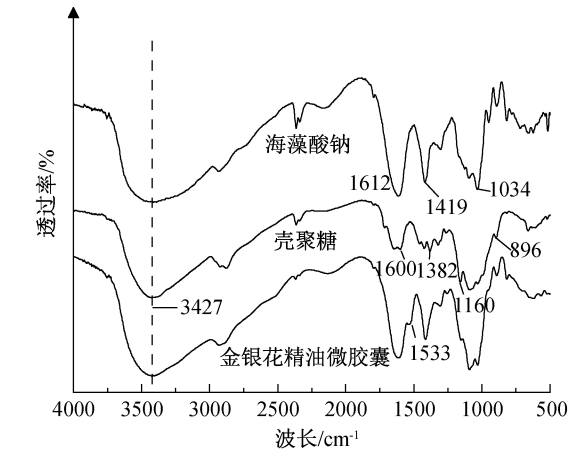


图 1 海藻酸钠、壳聚糖及金银花精油微胶囊的红外光谱图

间形成氢键、次价键力等作用将微胶囊固定在熔喷材料的表面。

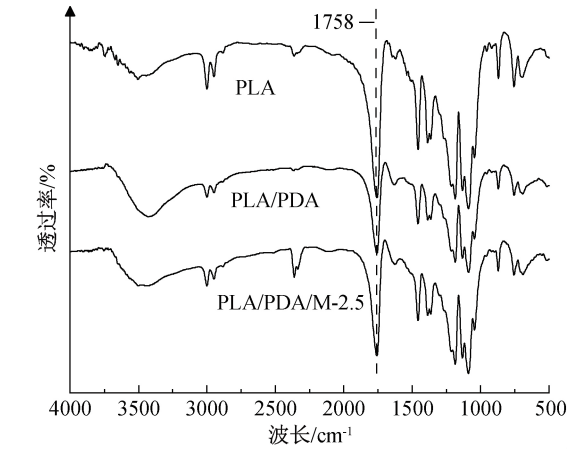


图 2 PLA、PLA/PDA 及 PLA/PDA/M-2.5 的红外光谱图

2.2 接触角分析

图 3 为纯 PLA 和 PLA/PDA 熔喷材料的水接触角图。由图 3 可知,未改性过的 PLA 水接触角约为 126.9°,疏水性较为明显,不利于表面含有大量亲水基团的金银花精油微胶囊的表面负载。经过 PDA 改性后,PLA/PDA 水接触角降至约为 46.7°,表明经过 DA 表面改性后,PLA 熔喷材料的表面亲水性显著增加。经 DA 改性后,PLA 熔喷材料的表面上生成 PDA 涂层,而 PDA 中含有大量如氨基、羟基等亲水基团,从而使得 PLA/PDA 的亲水性大幅上升^[17]。

2.3 表面形貌分析

图 4 为金银花精油微胶囊、纯 PLA 熔喷材料、PLA/PDA 熔喷材料和 PLA/PDA/M-2.5 复合熔喷材料的扫描电镜图。

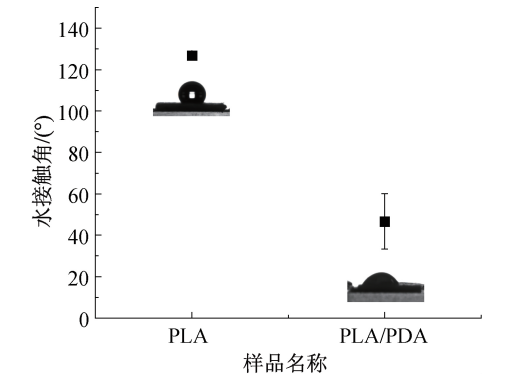
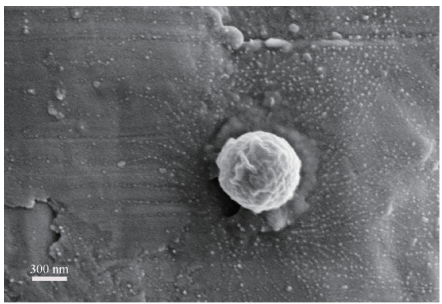
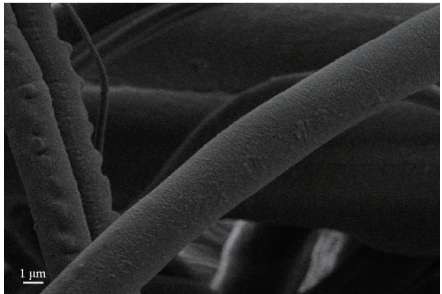


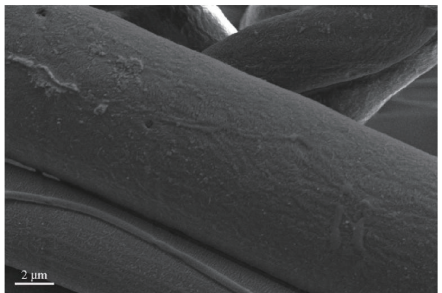
图 3 PLA 和 PLA/PDA 熔喷材料的水接触角图



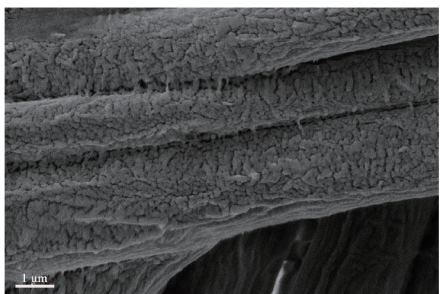
(a) 金银花精油微胶囊(×30000)



(b) PLA熔喷材料(×5000)



(c) PLA/PDA熔喷材料(×5000)



(d) PLA/PDA/M-2.5复合熔喷材料(×10000)

图 4 金银花精油微胶囊和不同改性阶段熔喷材料的扫描电镜图

在图 4(a)中能清晰地看到金银花精油微胶囊呈球形,表面有褶皱,符合文献[18]中对金银花精油微胶囊形貌的描述。图 4(b)为未经改性的 PLA 熔喷材料的表面形貌,图中纤维表面较为光滑,且随机无规排列,具有典型的熔喷材料的形貌。图 4(c)为 PLA/PDA 熔喷材料的 SEM 图,与图 4(b)相比,其表面较为平整,无明显的团聚现象,这说明 PDA 能够以均匀的薄层附着于 PLA 纤维表面。图 4(d)为负载了浓度为 2.5 mg/mL 的金银花精油微胶囊后的 PLA/PDA/M-2.5 熔喷材料的 SEM 图,与图 4(c)相比,在负载了金银花精油微胶囊后,纤维的表面变得粗糙,凹凸不平,且能看到许多微小的微胶囊颗粒,表明微胶囊成功负载于经过改性的 PLA 熔喷材料表面,与图 2 显示的结果一致。

2.4 抗菌性能分析

表 1 为原 PLA 熔喷材料及不同负载质量浓度的金银花精油微胶囊复合/PLA 熔喷材料对金黄葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率。

表 1 PLA 及不同负载质量浓度的金银花精油微胶囊复合/PLA 熔喷非织造材料的抑菌率

样品名称	抑菌率/%	
	金黄葡萄球菌	大肠杆菌
PLA	0±0.2	0±0.3
PLA/PDA/M-0.5	55.7±0.7	41.9±0.5
PLA/PDA/M-1	60.0±1.5	52.0±1.1
PLA/PDA/M-1.5	64.1±0.4	68.4±0.2
PLA/PDA/M-2.5	99.9±0.1	67.1±0.9

由表 1 可知,原 PLA 熔喷材料对这两种菌落没有抗菌性。随着金银花精油微胶囊负载质量浓度的增加,在 18 h 的测试时间内,复合熔喷材料对金黄葡萄球菌的抑菌率逐渐增加,在负载质量浓度为 2.5 mg/mL 时达到了 99.9%;而对于大肠杆菌的抑菌率,则是先随着微胶囊负载质量浓度的增大而上升至 68.4%,其后略有下降,说明经过金银花精油微胶囊表面改性后,在抗菌性能测试的时长内,微胶囊中的金银花精油能够始终保持较高的含量,因此,制得复合熔喷材料对金黄葡萄球菌和大肠杆菌均有良好的抗菌性,尤其是对于金黄葡萄球菌具有高效的抑菌性能。由于金银花精油的成分多样,其对细菌的抑菌机理尚不明确。但是根据武文奇^[19]报道,在金银花精油中占比较大的棕榈油酸、亚油酸、亚麻酸和棕榈酸等脂肪酸为金银花精油中的关键抑菌成分,这些成分与细菌的菌体膜发生相互作用,破坏膜的完整性,使其内容物外泄,从而使

细菌死亡^[20]。

3 结 论

本文以金银花精油为芯材,壳聚糖和海藻酸钠为壁材,制备了金银花精油微胶囊,将其负载到经 DA 亲水改性的 PLA 熔喷非织造材料的表面,以制备具有金银花精油微胶囊复合/PLA 熔喷材料,通过测试与评估,得到以下主要结论:

a)金银花精油微胶囊被成功合成;经 PDA 改性后,PLA 熔喷非织造材料的亲水性显著增加。

b)通过化学结构和表面形貌分析可知,金银花精油微胶囊能够均匀的负载在 PLA/PDA 熔喷材料的表面,负载后,熔喷材料纤维表面的粗糙度增加。

c)金银花精油微胶囊复合/PLA 熔喷非织造材料对金黄葡萄球菌和大肠杆菌有良好的抗菌性,其抑菌率随着微胶囊负载质量浓度的增加而增加;当负载质量浓度为 2.5 mg/mL 时,复合熔喷材料对金黄葡萄球菌的抑菌率可达 99.9%,实现了高效抗菌作用。

参考文献:

[1] Rajeshkumar G, Arvinth Seshadri S, Devnani G L, et al. Environment friendly, renewable and sustainable poly lactic acid (PLA) based natural fiber reinforced composites-A comprehensive review [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 310: 127483.

[2] Hamad K, Kaseem M, Yang H W, et al.Properties and medical applications of polylactic acid: a review [J]. Express Polymer Letter, 2015, 9(5): 435-455.

[3] 张子墨,王月娇,王夏楠,等. 聚乳酸/曲酸抗氧化活性包装膜的制备及性能研究[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(3): 219-225.

[4] 冯诗艺,蒋悦,祁悦,等. PLA/nano-TiO₂ 复合膜的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2019, 47(7): 82-87, 116.

[5] 袁明伟,曹剑飞,鲁越,等. 纳米 ZnO-PLLA/聚乳酸复合薄膜的性能研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(3): 124-127.

[6] 毛龙,谢建达,雷永振,等. 贻贝仿生构建聚乳酸多层复合薄膜及其性能[J]. 材料导报, 2021, 35(16): 16178-16183.

[7] 顾晓华,李燕,刘思雯,等. 聚乳酸/聚碳酸丁二醇酯/壳聚糖复合纤维膜的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(12): 129-136.

[8] Falleh H, Ben Jemaa M, Saada M, et al. Essential oils: A promising eco-friendly food preservative [J]. Food

Chemistry, 2020, 330: 127268.

[9] 谭政委,夏伟,余永亮,等. 金银花化学成分及其药理学研究进展[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(9): 26-28, 123.

[10] Rahman A, Al-Reza S M, Siddiqui S A, et al. Antifungal potential of essential oil and ethanol extracts of *Lonicera japonica* Thunb. against dermatophytes[J]. EXCLI Journal, 2014, 13: 427-436.

[11] 王秋萍,倪张根,崔慧明,等. 壳聚糖-薄荷精油微胶囊的制备及其性能[J]. 现代纺织技术, 2022, 30(2): 148-158.

[12] 吴建兵,张理想. 微胶囊在芳香纺织品中的应用[J]. 上海纺织科技, 2021,49(2): 15-19.

[13] 宁静娴,许超群,岳淑丽,等. 精油微胶囊在食品保鲜中的应用研究进展[J]. 包装工程, 2021, 42(15): 94-102.

[14] 墙梦捷,鲁晓翔. 艾叶精油微乳的表征及稳定性研究[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(23): 86-91.

[15] 张珊珊,冯武,熊芸,等. 乳液模板-层层自组合法制备百里香精油微胶囊[J]. 食品工业, 2018, 39(8): 87-92.

[16] 申莉莉. 百里香微胶囊制备及抑菌效果和机理研究[D]. 武汉:华中农业大学,2015:27-28.

[17] 陈皓,李桂水,李煜,等. 多巴胺及 KH-561 改性 PVDF 超滤膜的制备及性能[J]. 应用化工, 2021, 50(9): 2367-2371.

[18] Lima C S A D, Varca G H C, Costa S M D, et al. Development of natural polymeric microcapsules for antimicrobial drug delivery: triclosan loaded chitosan and alginate-based microcapsules[J].Drug Development and Industrial Pharmacy, 2020, 46(9): 1477-1486.

[19] 武文奇. 金银花精油的超临界 CO₂ 提取工艺、成分、风味及抑菌活性研究[D]. 北京:北京中医药大学, 2020: 65-71.

[20] 刘旺景,敖长金,萨茹丽,等. 植物提取物抑菌活性及作用机理[J]. 动物营养学报, 2016, 28(8): 2344-2352.

(责任编辑:张会巍)