

抗菌纤维素纤维的研究进展

隆福强,宋 俊*,李凯华

(天津工业大学 材料科学与工程学院,天津 300387)

摘要:纤维素纤维凭借其低成本、可再生性、生物降解性以及无毒性的特点已被广泛应用于生产生活的各个方面,传统纤维素纤维纺织品在日常使用过程中容易滋生细菌,危害人类健康。人们的生活质量逐渐提升,对纺织品的性能要求越来越高。因此,抗菌纤维素纤维的研发日益得到关注。本文对近年来抗菌纤维素纤维的研究进展进行综述,介绍了纤维素纤维抗菌改性方法及其抗菌剂,阐述了其抗菌机理,提出了抗菌纤维素纤维未来的研究动向,为该领域的进一步研究和开发提供参考。

关键词:纤维素纤维; 抗菌剂; 抗菌机理; 改性方法

引言

纤维素是地球上储量最为丰富的天然高分子聚合物,是重要的生物质资源之一^[1~4],它来源广泛,可从木材、植物、藻类和细菌中提取^[5],具有良好的生物可再生性和相容性。纤维素是由纤维素二糖以 β -1,4-D-糖苷键连接而成的线性高分子聚合物,结构内含有大量氢键不易溶于水和常规有机溶剂,其结构如图 1 所示。纤维素材料在纺织、生物医药等方面有非常重要的应用^[6,7]。

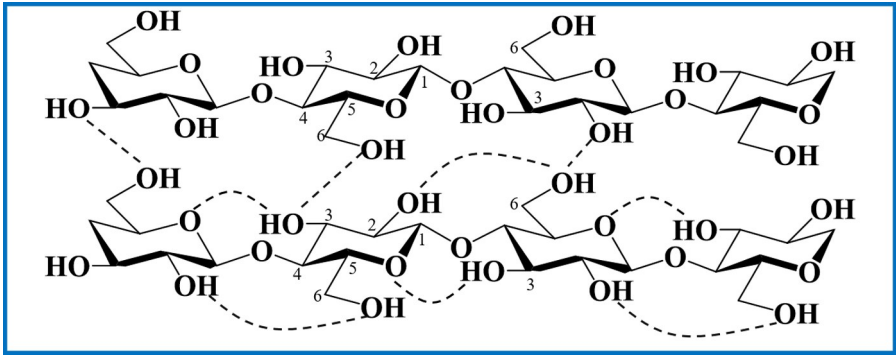


图 1 纤维素的结构
Figure 1 The structural formula of cellulose

随着科学技术和经济的飞速发展,人们对纺织品的性能要求越来越高,更加强调健康、绿色、安全。而在日常生活中存在大量微生物^[8,9],这些微生物在纤维素材料使用过程中不断繁殖会产生难闻的气味,影响使用;且某些微生物的存在会导致传染病的发生,严重危及人类健康。抗菌纤维素材料不仅能够有效抑制微生物生长,还具有纤维素材料的优良性能和绿色环保的特点,受到了人们越来越多的关注^[10~13]。

1 抗菌纤维素纤维概述

纤维素纤维又称人造纤维,它是从木材、棉花、竹子等物质中提取的天然纤维素,后经物理和化学加

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2022. 07. 004
收稿:2021-07-10;修回:2021-11-29;
作者简介:隆福强(1995-),女,硕士研究生,研究方向为生态环境纤维材料和功能纤维材料;
* 通讯联系人:宋俊,E-mail:sjhb2000@163. com.

工处理得到的。其产品主要应用于服装、家用纺织品、医用敷料、婴儿用品等。目前其工业化产品主要包括粘胶纤维和莱赛尔 (Lyocell) 纤维等,但这些产品抗菌性能差,严重影响了其在医疗卫生领域的应用^[14~17]。因此,国内外相关企业在纤维素纤维抗菌改性上进行了许多有益的探索。

国外研究抗菌纤维素纤维起步较早,日本从 1955 年开始了研究。日本富士纺织公司制备了脱乙酰壳聚糖的衍生物^[18],并将其混入粘胶纤维生产工艺中,得到了抗菌粘胶纤维。

奥地利 Lenzing 公司以木浆为原料, *N*-甲基吗啉-*N* 氧化物 (NMMO) 为溶剂,经纺丝制得新型环保的 Lyocell 纤维。通过在纺丝液中添加抗菌剂,制得了可抑制细菌生长的 Modal Freesh 纤维,被广泛应用于服饰、家用纺织品等方面^[19,20]。

德国 Zimmer 公司以 Lyocell 纤维生产工艺为基础,在纺丝液中加入粉末状海藻,制备了具有抗菌功能的 Seacell 纤维^[20,21]。

国内抗菌纤维素纤维的出现较国外晚得多,直到 20 世纪 80 年代开始有零星的报道。进入 21 世纪后,开始了大量研究。河北吉藁化纤有限责任公司利用可再生的竹资源,制备了抗菌、防紫外性能的天竹纤维^[22]。山东华兴海慈新材料有限公司以壳聚糖为原料,采用湿法纺丝制备了具有抑菌、除臭和止血功能的海斯摩尔纤维^[23]。山东海龙股份有限公司以红麻、黄麻、亚麻等麻纤维为原料,将其制成浆粕,再经特殊纺丝工艺制备了具有良好的吸湿、抑菌防霉功能的麻赛尔纤维^[23]。

2 抗菌机理及抗菌剂

抗菌纤维素纤维对微生物产生抗菌作用,需引入抗菌基团或抗菌剂。制备抗菌纤维所用抗菌剂种类繁多,抗菌机理多样。

2.1 抗菌机理

将抗菌剂或抗菌基团引入到纤维素中是赋予纤维抗菌性能的重要方法,抗菌剂杀死细菌即抗菌机理有多种方式^[24~28],大致可分为以下几种,如图 2 所示:

(1) 抗菌剂与细菌细胞膜、细胞壁接触,破坏其结构令细菌失活。

(2) 抗菌剂与细菌核糖核酸相互作用,破坏细菌体内从 RNA 到 DNA 的转录,抑制细菌繁殖。

(3) 活性氧 (ROS) 机理:加入抗菌剂后,材料表面分布着微量的金属元素,能起到催化活性中心的作用。该活性中心能吸收环境中的能量,激活吸附在材料表面的空气或水中的氧,产生羟自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和活性氧离子 (O_2^-),它们具有很强的氧化还原能力,能破坏细菌细胞的繁殖能力,抑制或杀灭细菌,产生抗菌性能。

2.2 抗菌剂的分类

抗菌剂是指对一些微生物高度敏感、少量添加到材料中即可赋予材料抗微生物性能,能使细菌、真菌等微生物难以发育或抑制其生长的物质。

在抗菌改性时,所用抗菌剂大致分为以下 3 类:无机抗菌剂、有机抗菌剂和天然抗菌剂。

(1) 无机抗菌剂。无机抗菌剂是利用银、铜、锌等金属及其离子的杀菌或抑菌能力制得的一类广谱型抗菌剂。根据作用机理不同,可将无机抗菌剂分为金属离子负载型和光催化型。

金属离子负载型抗菌机理是接触反应——利用金属离子接触微生物,使微生物蛋白质结构破坏,令其死亡。纳米银 (AgNPs) 可以与细菌细胞壁相互作用,从而破坏其结构,导致膜损伤和细胞内物质泄漏。此外,AgNPs 或 Ag^+ 可与细胞膜中存在的蛋白质结合阻碍能量代谢核心物质的生成,进而起到杀菌作用^[29]。近年来,以生物体系为基础合成纳米粒子的方法得到了广泛的关注,该方法具有环境友好、无毒、安全、绿色、简便、经济等优点。细菌培养上清液含有由微生物产生和分泌多种酶,包括负责合成纳米颗粒的还原酶,Shahina 等^[30]从土壤中分离得到 *Sphingobium* sp-MAH-11 菌株,利用细菌培养的上清液用于快速、简单、环保地合成纳米银 (AgNPs);生物合成的 AgNPs 对耐药的金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和铜

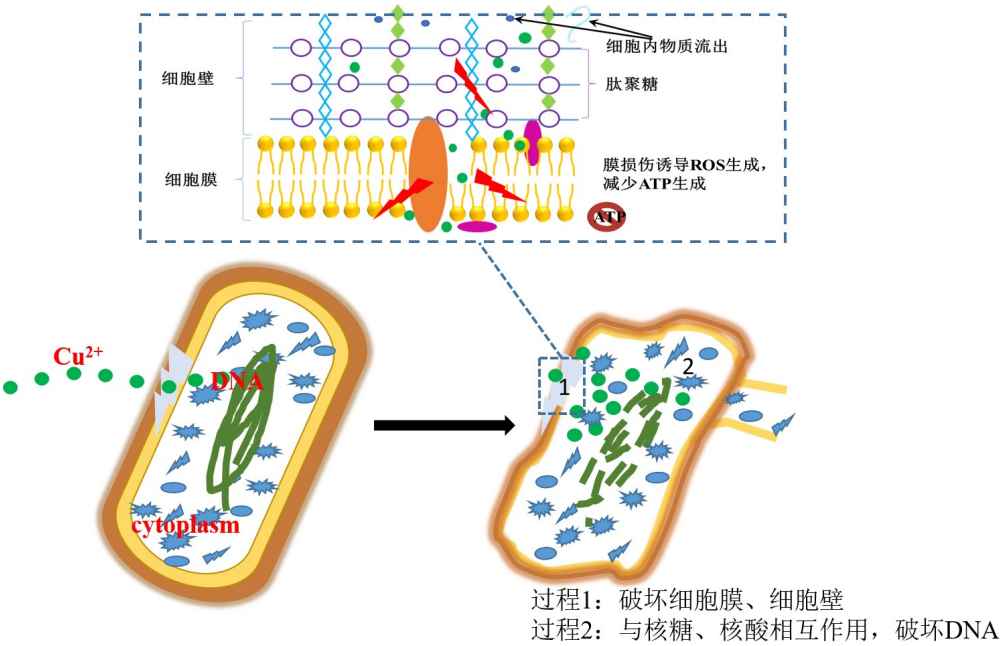


图 2 抗菌机理

Figure 2 The antibacterial mechanism

绿假单胞菌均有明显的抗菌活性。Long 等^[31]用不同的配体包覆制备了 4 种不同的 AgNPs,并研究了其抗菌活性的机制:AgNPs 释放的 Ag⁺可能与膜上的呼吸链蛋白相互作用,阻断细胞内 O₂ 的还原,诱导 ROS 生成。

光催化类无机抗菌剂主要包括二氧化钛(TiO₂)和氧化锌(ZnO),该类抗菌剂无毒、无特殊气味、无刺激性,具有即效抗菌效果。TiO₂ 本身并不像其他抗菌剂会随着使用逐渐消耗而效果慢慢下降,具有持久的抗菌性能,其抗菌作用机制为活性氧机理。而 ZnO 的抗菌机理(图 3)可分为两类:(1)光催化抗菌机理,纳米氧化锌在紫外光的照射下,在水和空气中能自行分解出带负电的电子,同时留下了带正电的空穴,空穴可以激发空气中的氧变为具有极强化学活性的活性氧,这种活性氧与多种微生物发生氧化反应,从而杀死细菌。(2)金属离子溶出抗菌机理,游离的锌离子和细菌相接触时,会与细菌体内活性蛋白酶相作用致其失活进而起到杀菌作用^[32]。

无机抗菌剂常在涂料工业、日用化学品中。当前应用较为广泛的是纳米金属粒子如纳米银,它耐高温,抗菌效果好,不易产生耐药性。此类抗菌剂一般与纤维是通过物理吸附作用,相互作用力较弱。

(2)有机抗菌剂。有机抗菌剂与无机抗菌剂相比,开发应用更早、生产工艺更成熟些。有机抗菌剂杀菌效果好、种类多,包括季铵盐类、季磷盐类、酚类、吡啶类和含卤素类化合物等,如图 4 所示。有机抗菌剂因其抗菌效果明显,被广泛应用在医疗、纺织、水处理、橡胶等中,其主要作用机理是通过和微生物细胞膜表面阴离子结合逐渐进入细胞,破坏蛋白质和细胞膜的合成系统,抑制微生物的繁殖。

季铵盐类抗菌剂实用性强,抗菌速度快,成本较低,国内外对季铵盐类抗菌剂进行了深入研究并投入到实际应用中。Chen 等^[33]合成了一种季铵盐壳聚糖将其溶解在溶解纤维素的有机溶剂中,制备了纤维素基抗菌膜。胍盐类抗菌剂抗菌机理与季铵盐类似,Kukhareenko 等^[34]通过浸渍法将纯化的细菌纤维素浸泡在不同浓度的聚六亚甲基胍氯盐,制得具有良好广谱抗菌性能的细菌纤维素/聚六亚甲基胍氯盐复合抗菌材料。

近年来,N-卤胺类抗菌剂被广泛研究和应用,它具有良好的抗菌性能、可再生和循环使用性,N-卤胺的抗菌机制可分为三类:(1)接触杀菌:将卤素直接转移到细菌中与细菌相互作用;(2)释放杀菌:带正电

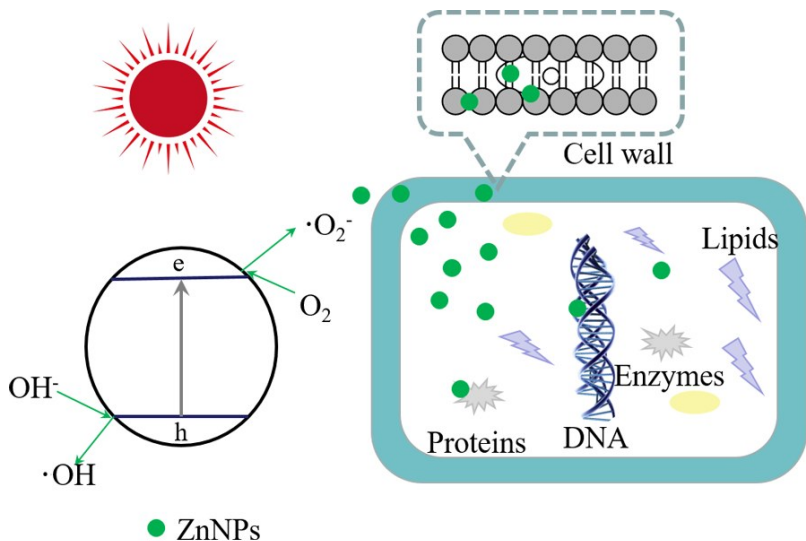


图 3 ZnO NPs 抗菌机理

Figure 3 The antibacterial mechanism of ZnO NPs

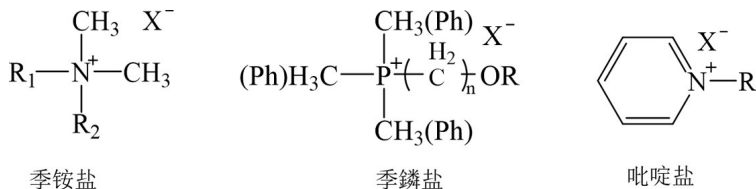


图 4 季铵盐、季磷盐、吡啶盐化学式

Figure 4 The formula of quaternary ammonium salt, quaternary phosphonium salt and pyridine salt

荷的卤素解离到溶液当中与细菌发生作用杀死细菌；(3)转移杀菌：将卤素转移到另一种介质中然后与细菌作用，抑制细菌生长^[35]。Zhang 等^[36]将双醛基团引入纤维素膜，然后通过席夫碱反应将支化的聚乙烯亚胺接枝到二醛纤维素上，再经氯化反应得到新型抗菌纤维素膜，该抗菌膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌在 5min 内即可全部灭活，抗菌效果显著。

(3)天然抗菌剂。天然抗菌剂是一种从动物、植物、微生物中提取的物质，主要有蜂胶、壳聚糖、溶菌酶、植物精油等^[37]，其中壳聚糖的研究最为广泛，其抗菌机理是与细胞膜接触反应，阻碍细菌运动，进而抑制细菌繁殖；与核糖相互作用，破坏 DNA-RNA 的转录，使细菌失活。许多研究者应用壳聚糖制备抗菌材料。Olmo 等^[38]首先制备了 ZnO 聚乳酸共混膜，然后用壳聚糖对其进行表面修饰，从而制得了具有无机杀菌效果和“接触杀灭”特性的聚乳酸共混膜。除壳聚糖外山梨酸也被广泛应用，山梨酸通过与微生物酶系中的一SH 结合，破坏酶系作用而达到抗菌防霉的作用，宋俊课题组^[39,40]采用山梨酸为抗菌剂，分别制备了抗菌性醋酸纤维素山梨酸酯纤维和纤维素山梨酸酯抗菌膜，对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都具有良好的抑制作用，抗菌性能优异，绿色环保。植物精油也是抗菌效果非常好的一种抗菌剂，Cui 等^[41]对牛至精油抗菌机理进行了研究，牛至精油对耐甲氧西林金黄色葡萄球菌(MRSA)有较好的抑制作用，研究发现该精油对细胞膜造成不可逆损伤，导致细胞内生物大分子渗漏。

天然抗菌剂是从植物、动物等提取而来，其生物降解性好，但提取较困难，成本相对较高，不能大规模生产，因此限制了其发展^[42]。

3 纤维素纤维抗菌改性方法

对纤维素纤维进行抗菌改性，首先要选择抗菌剂，其次将抗菌剂整理到纤维上使其具有抗菌性能。

改性方法包括物理方法和化学方法,其中物理方法可分为物理共混和表面涂覆。

3.1 共混法

共混法指将纤维素进行溶解,在纤维素溶液中加入抗菌剂,混合均匀制得纺丝液,通过纺丝制备抗菌纤维素纤维。如表 1 所示,许多研究者应用物理共混方法对纤维素纤维进行抗菌改性,有的已实现产业化。

表 1 物理共混法制备抗菌纤维素纤维
Table 1 Antibacterial cellulose fiber prepared by physical blend

研究者	共混添加剂
日本 Novacefa 公司	三氯类抑菌剂
奥地利 Lenzing 公司 ^[19] Modal Fresh 纤维	抗菌添加剂
德国 Zimmer 公司 ^[20] Seacell 纤维	海藻类物质
Smiechowicz E、Rac-Rumijowska O ^[43,44]	纳米银、纳米硅
曹长林 ^[45]	胍盐类

Demirdogen 等^[46]采用湿法合成了金属-吡啶类配合物,将配合物与醋酸纤维素溶液混合制得纺丝液,利用静电纺丝技术制备了具有抗菌性能的纤维,该纤维对大肠杆菌和金黄葡萄球菌都有较好的抑制作用。黄仙^[47]从复方植物中药中提取水溶液并与粘胶纤维纺丝液进行共混,纺丝制得了抗菌止痒的粘胶纤维,抗菌实验结果表明改性后的纤维对金黄葡萄球菌的抑菌率达 98%。由于植物中药提取物的加入,影响大分子的规整排列,可能增加了无定型区,使得复方植物中药功能粘胶纤维的断裂强度降低和断裂伸长率增高,与纯粘胶纤维相比,其变化范围<8%。共混法是易于实现产业化的一种方法,根据研究可得知所得的抗菌纤维素纤维抗菌效果均良好,但需控制共混法对纤维的外观、力学强度等方面的影响。

3.2 表面涂覆

表面涂覆是纤维素纤维抗菌改性的一种常用方法,它是基于静电引力作用将抗菌物质涂覆或吸附于纤维表面赋予纤维抗菌性能。目前,用于表面涂覆的大多为金属及金属氧化物纳米粒子,如银、铜、钛、二氧化钛等。

纳米银具有极大的表面积,能更好地与微生物接触,因此得到了广泛的研究。纳米银改性纤维过程如图 5 所示。Emam 等^[48]采用两种无溶剂快速沉积 AgNPs 的方法—吸附和填充法对棉纤维织物进行了多功能整理;采用振荡法对沉积纳米银的棉纤维织物进行测试,结果表明改性后的棉纤维织物抗菌性能优异,经标准洗涤后抑菌率仍达 90%以上。经填充法改性的棉纤维织物,其力学性能镀银后棉织物的拉伸强度和伸长率均无明显变化。吸附法的抗拉强度随着 AgNO₃ 浓度的增加而显著提高,直至 200mg/L 后逐渐降低。与传统方法相比,其具有效率高、安全和低成本等优点。Chen 等^[49]使用 D-葡萄糖醛酸还原制备的纳米银对木浆纤维进行改性用于造纸,并对这种纸进行了抑菌圈实验,结果表明改性的木浆纤维对大肠杆菌和金黄葡萄球菌表现出优异的抗菌性能。

铜是一种重要的材料,因其高导电性、导热性、低成本以及对病原体有良好的抗菌活性而被广泛应用于许多领域。研究人员利用纳米铜涂覆在纤维及其织物表面制得了许多抗菌及其他功能性纤维,如图 6 所示。Suryaprabha 等^[50]采用还原法制备铜涂层,然后将涂覆上铜的棉织物浸在硬脂酸溶液中得到具有疏水、抗菌自清洁性能的多功能棉织物;仅涂覆上铜的棉织物对金黄葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率非常高,但在赋予疏水性能后抗菌率明显下降,这种现象可能是由于铜离子的扩散被长链的硬脂酸所抑制,因此我们需注意的是,在赋予纤维素纤维其他功能的同时不影响纤维的抗菌性能。Nabil 等^[51]将棉纤维织物涂覆上氧化铜,然后将 3-氯丙基三乙氧基硅烷和二乙醇胺接枝,得到了一种兼具催化和抗菌的材料(CF@CuOSi-N(OH)₂),它具有 4-硝基酚还原、亚甲基蓝降解和抗菌活性;抑菌圈实验表明:与金黄葡萄

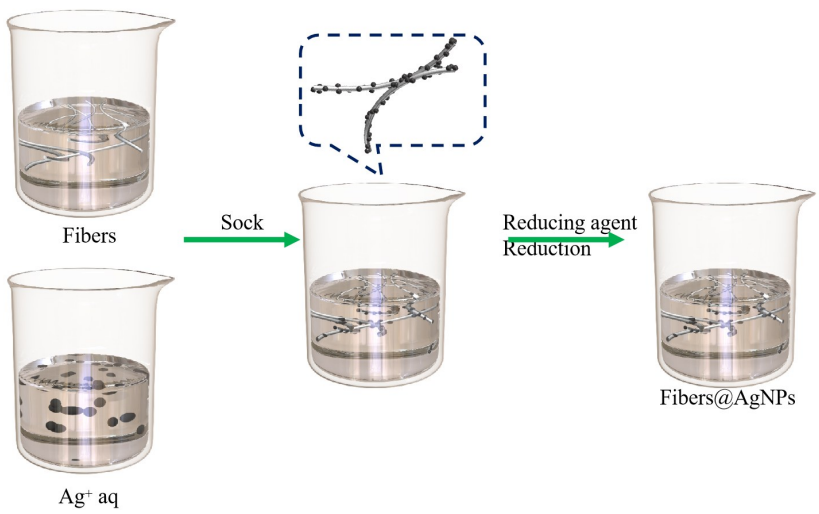


图 5 纳米银改性纤维
Figure 5 Nano silver modified fibers

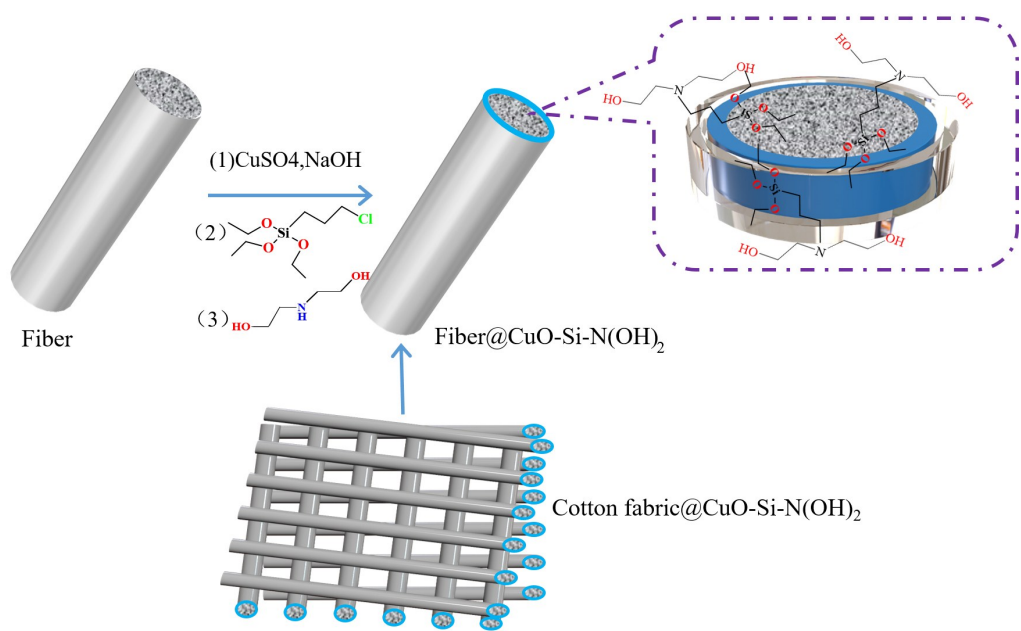


图 6 Fiber@CuOSi-N(OH)₂ 制备流程
Figure 6 The preparation process of Fiber@CuOSi-N(OH)₂

球菌(革兰氏阳性菌)相比,CF@CuOSi-N(OH)₂ 对大肠杆菌(革兰氏阴性菌)影响较大,对大肠杆菌杀菌效果明显。能对多种细菌产生抑制作用是研究者们目标。Hu 等^[52]采用染色法使用铜钛菁对纤维织物进行改性,改性后的纤维织物具有重要的光活性,能产生羟基自由基;而且对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均表现出优异的光致抗菌活性。Emam 等^[53]采用浸渍法将铜涂覆于 Lyocell 纤维表面,首先制备了 Cu-葡萄糖酸盐络合物将纤维浸渍其中,然后用 NaBH₄ 对 Cu²⁺ 进行还原,所有的测试样品在接触 6h 后,细菌均失活,抗菌率高达 100%,这表明改性纤维抗菌性十分优异。

在实际应用中,我们不仅要赋予纤维素纤维优异的抗菌性能,还要充分考虑抗菌改性纤维的耐洗涤性。研究者们采用物理或化学方法对需涂覆的物质进行改性使其能稳定存在于纤维表面。Veronovski

等^[54]发现在当 TiO_2 涂层直接应用于纤维素纤维表面时,会与纤维形成弱键,而以 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷为偶联剂然后再进行负载形成的纳米涂层均匀且稳定,同时赋予纤维素纤维光催化和抗菌性能,但改性纤维的力学性能会显著下降。Li 等^[8]以聚六亚甲基胍盐酸盐与聚丙二醇二缩水甘油醚为原料,合成了一种抗菌共聚物,然后经物理吸附和浸渍-干燥法将抗菌共聚物键合到纤维表面。经改性的棉具有广谱、优良的抗菌活性,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率达 99.99% 以上,而且耐洗涤性良好。

物理表面涂覆操作方法简单且抗菌效果显著,抗菌剂与纤维基体是靠物理吸附实现抗菌作用的,虽然研究者对涂覆的物质进行了改性使其较稳定地存在于纤维表面,但是稳定性、耐洗涤性及力学性能有待进一步提高。

3.3 化学改性

纤维素在其每个脱水葡萄糖单元上都含有三个活泼羟基,化学方法改性是指利用纤维素表面的活泼羟基进行化学反应,进而赋予纤维新的功能^[34]。与物理方法相比,化学改性更具有稳定性,采用化学方法赋予纤维抗菌性能,需将抗菌基团与纤维素结构中的基团进行反应。化学方法改性纤维素纤维对其力学性能会有一定影响。

将抗菌剂与纤维表面的羟基进行化学反应是较为直接的化学改性方法。周轩榕等^[55]采用表面化学接枝法将季铵盐接枝到纤维素纤维表面,实验结果表明经季铵盐改性的纤维对菌液有较好的吸附能力,对细菌的杀菌效果显著,但耐洗涤性有待考究。 N -卤胺是一种安全性高且不会产生二次污染的抗菌剂,刘高阳^[56]合成了 N -卤胺抗菌剂,并利用交联剂 1,4-丁二醇二缩水甘油醚将 N -卤胺与棉纤维实现共价结合,制得抗菌棉纤维。抗菌实验表明当活性氯含量为 0.25% 时,接枝棉对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好的抗菌性能,在 30min 内能够杀死所有接种的细菌,耐洗涤性和储存稳定性良好。与纯棉纤维相比,接枝棉纤维拉伸强力以及撕破强度均略微下降。

将羟基氧化成醛基或羧基是较为常用的方法。目前在纤维素结构中引入醛基的方法主要是利用高碘酸类化合物氧化制得,然后通过席夫碱反应进行改性,如图 7 所示。Xu 等^[57]首先对纤维进行氧化得双醛纤维素,将甘氨酸化学接枝到双醛纤维素上,制得席夫碱配体,利用亚胺键的络合性能与 Cu^{2+} 结合,赋予纤维优异的抗菌性能,经改性的纤维对大肠杆菌和金黄葡萄球菌均有很好的抑制作用。

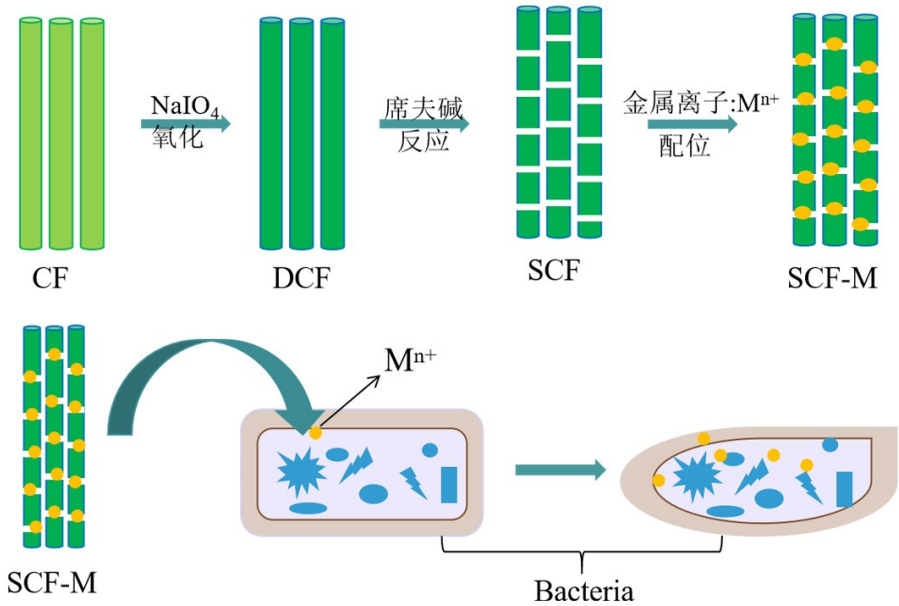


图 7 纤维改性流程
Figure 7 Fiber modification process

Zhang 等^[58]采用氨基端超支化聚合物(HBP-NH₂)与氨基功能化银纳米粒子进行一步反应,接枝到氧化棉织物上,经改性后的棉纤维织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率均保持在 96%以上。此外,Rong 等^[59]采用化学改性法利用烯胺键接枝氨基糖苷类抗菌剂,利用酯交换法对纤维织物进行乙酰化改性,然后接枝庆大霉素和十八胺制备了具有抗菌和疏水性能的纤维织物,涂板计数法表明化学法改性后的纤维对金黄葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率高达 99.99%以上,抗菌性能非常优异。

点击化学是近年来实现纤维素纤维功能化的一种新的高效方法,是由 Sharpless 在 2001 年提出的^[60~62],叠氮、硫醇、烯烃和烷基可以看作是引入纤维素纤维的反应模块,它是实现纤维素纤维抗菌功能的新途径。Sun 等^[63]通过 3-乙基苯胺与苯胺原位化学氧化共聚制备烷基功能化纤维素纤维将炔基引入,然后对 β -环糊精(Azide- β -CD)进行叠氮化改性,烷基功能化纤维素纤维与改性 β -环糊精、盐酸环丙沙星(CipHCl)使用点击化学获得新的基团材料分子能够长期释放抗菌剂,改性后的样品经抑菌圈实验均形成了明显的环状抑制带,充分说明了改性后的纤维对金黄葡萄球菌和大肠杆菌有良好的杀菌能力。

随着时间的推移,经改性的抗菌纤维抗菌性能会降低,而且活性物质也会减少^[64]。考虑目前制得的抗菌纤维的耐稳定性,有必要开发一种永久性的抗菌纤维,它可以承受更长时间的清洗。许多科研人员将目光投向了光敏剂,如卟啉及其衍生物。Fadavi 等^[65]利用光敏剂光动力抗菌机理,采用烷氧硅烷化法制备了叠氮改性的 Lyocell 纤维,然后利用叠氮化改性纤维与原卟啉反应,制备了永久性光杀菌 Lyocell 纤维。经点击反应得到的原卟啉改性纤维对金黄色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌均表现出光抗菌活性。合成的具有永久光抗菌活性的纤维具有应用于家庭、医院和卫生保健设施的抗菌纺织品的潜力。

4 总结及展望

抗菌纤维素纤维在国内的使用大多是在传统纺织品上,如服饰、家居纺织品等,对于高端领域的应用还有待进一步开发。抗菌纤维素纤维可抑制的微生物大多是细菌,包括革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌。有关抗菌纤维素纤维抑制真菌的研究较少。若能扩大抗菌纤维素纤维的广谱性,对使用者来说是极大的福音。我国在医用纺织方面低风险产品生产占绝大比例,如手术服装、口罩、帽子等,在使用过程中抗菌纤维产品的抗菌功效会有一定程度的降低。因此,提高传统纺织品的耐久性、实现长效杀菌是我们急需解决的问题。此外,在高端医用纺织品的研究开发甚少,如医用敷料、手术缝合线、器官与组织功能修复方面的医用品等。生产这类高端性纺织品需要极高的安全性保障,在赋予纤维抗菌性能的同时,赋予其止血、疏水、自清洁等功效也是非常重要的。提高抗菌纤维制品的附加值是抗菌纤维素纤维的重要发展方向。

抗菌纤维素纤维仍面临诸多挑战,如耐洗涤性有待提高、安全性仍需增强等。总之,将抗菌纤维素纤维广泛应用于日常生活中,仍需要进一步探索。

参考文献:

- [1] Lu Y D, Wu C J, Wu Y, You R Y, Lin G, Chen Y Q, Feng S Y. *Materials*, 2018, 11(7): 1197.
- [2] Chang M M, Song T, Liu X X, Lin Q X, He B, Ren J L. *Curr Med Chem*, 2020, 27(28): 4593~4612.
- [3] Boumbimba R M, Wang K, Hablot E, Bahloul N, Ahzi S, Averous L. *Polym Eng Sci*, 2017, 57(1): 95~104.
- [4] Wang Q, Chen G, Yu Z, Ouyang X, Tian J, Yu M. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 6: 13960~13967.
- [5] 段博,涂虎,张俐娜. *高分子学报*, 2020, 51(1): 66~86.
- [6] Hong X, Shi X, H Ma, Lv Y, Zhang L, Mao Z. *Appl Surf Sci*, 2011, 257 (15): 6799~6803.
- [7] Xiao Y, Cao Y, Xin B, Liu Y, Chen Z, Lin L. *Cellulose*, 2018, 25(5): 2955~2963.
- [8] Li Z, Chen J, Cao W, Wei D, Zheng A, Guan Y. *Carbohydr Polym*, 2018, 180: 192~199.
- [9] Chang M M, Song T, Liu X X, Lin Q X, He B, Ren J L. *Curr Med Chem*. 2020,27(28): 4593~4612.
- [10] Luo Z H, Zhang J P. *Chinese J Burns*, 2018, 34(5): 314~317.
- [11] El Seoud O A, Kostag M, Jedvert K, Malek N I. *Macromol Mater Eng*, 2020, 305(4): 1900832.

- [12] Wang S, Lu A, Zhang L N. Prog Polym Sci, 2016, 53: 169~206.
- [13] Moon R J, Martini A, Nairn J, Simonsen J, Youngblood J. Chem Soc Rev, 2011, 40(7): 3941~3994.
- [14] Yang J Y, Xu H, Zhang L P, Zhong Y, Sui X F, Mao Z P. Surf Coat Technol, 2017, 309: 149~154.
- [15] Abdel-Mohsen A M, Frankova J, Abdel-Rahman R M, Salem A A, Sahffie N M, Kubena I, Jancar J. Int J Pharm, 2020, 582: 119349.
- [16] Khattak S, Wahid F, Liu L P, Jia S R, Chu L Q, Xie Y Y, Li Z X, Zhong C. Appl Microbiol Biotechnol, 2019, 103(5): 1989~2006.
- [17] Malis D, Jersek B, Tomsic B, Stular D, Golja B, Kapun G, Simoncic B. Materials, 2019, 12(20): 3399~3401.
- [18] 富士纺织公司. 高科技纤维与应用, 1999, 5: 46~47.
- [19] 先希. 人造纤维, 2003, 33(6): 41.
- [20] 张裕. 中国检验检疫, 2003, 05: 58.
- [21] Cenkut Gültekin B. Fiber Polym, 2016, 17(8): 1175~1180.
- [22] 黄映雪, 许海坡. 世界竹藤通讯, 2008, 02: 42~43.
- [23] 涂莉, 孟家光. 针织工业, 2019, 06: 11~15.
- [24] Ma Y C, Wang Y, Zhang H, Sun W D, Li Z Z, Zhang F Y C, Zhang H B, Chen F X, Zhang H, An J, He C H. J Ethnopharmacol, 2020, 250: 112498.
- [25] Jatoi A W, Ogasawara H, Kim I S, Ni Q Q. Mater Sci Eng C-Biomimetic Supramol Syst, 2020, 110: 110679.
- [26] Wu Y P, Yang Y, Zhang Z J, Wang Z H, Zhao Y B, Sun L. Text Res J, 2018, 89(5): 867~880.
- [27] Panicker S, Ahmady I M, Han C, Chehimi M, Mohamed A A. Mater Today Chem, 2020, 16: 100237.
- [28] Du J, Singh H, Yi T H. Bioprocess Biosyst Eng, 2016, 39(12): 1923~1931.
- [29] Yun'An Q, Lin C, Li R, Liu G, Zhang Y, Tang X, Wang J, He L, Qin Y. Int J Nanomed, 2018, 13: 3311~3327.
- [30] Shahina A, Amdadul H M. Artif Cell Nanomed Biotechnol, 2020, 48(1): 672~682.
- [31] Long Y M, Hu L G, Yan X T, Zhao X C, Zhou Q F, Cai Y, Jiang G B. Int J Nanomed, 2017, 12: 3193~3206.
- [32] Alavi M, Nokhodchi A. Carbohydr Polym, 2020, 227: 115349.
- [33] Chen Q, Xiao S, Shi S, Cai L. BioResources, 2020, 15(1): 415~428.
- [34] Kukhareenko O, Bardeau J F, Zaets I, Ovcharenko L, Tarasyuk O, Porhyn S, Mischenko I, Vovk A, Rogalsky S, Kozyrovska N. Eur Polym J, 2014, 60: 247~254.
- [35] 徐潇, 蒋姗, 王秀瑜, 姚立. 化学通报, 2018, 81(2): 109~115.
- [36] Zhang S, Kai C, Liu B, Zhang S, Wei W, Xu X, Zhou Z. Cellulose, 2019, 26(9): 5621~5633.
- [37] 蔡晨晨, 王瑞琴, 陈德昭, 梁欣泉, 陆登俊. 食品工业科技, 2019, 40(2): 331~335.
- [38] Olmo A D, Leyre Pérez-Álvarez, Ruiz-Rubio L, José Luis Vilas-Vilela. Food Hydrocolloids, 2020, 105: 105835.
- [39] 宋俊, 隗立颖, 李俊男, 侯源富. 天津工业大学学报, 2018, 37(6): 24~29.
- [40] 宋俊, 李俊男, 侯源富, 程博闻, 郝蕾, 郭雪雪. 高分子学报, 2019, 50(1): 62~70.
- [41] Cui H, Zhang C, Li C, Lin L. Ind Crop Prod, 2019, 139: 111498.
- [42] Efenberger-Szmechtyk M, Nowak A, Czyzowska A. Crit Rev Food Sci Nutr, 2021, 61(1): 149~178.
- [43] Smiechowicz E, Niekraszewicz B, Kulpinski P, Dzitko K. Cellulose, 2018, 25(6): 3499~3517.
- [44] Rac-Rumijowska O, Maliszewska I, Fiedot-Tobola M, Karbownik I, Teterycz H. Polymers, 2019, 11(3): 562.
- [45] 曹长林, 于金超, 王桂森, 张玉梅, 王华平. 合成纤维, 2017, 46(4): 14~20.
- [46] Demirdogen R E, Kilic D, Emen F M, Aşkar Ş, Karaçolak A İ, Yesilkaynak T, Ihsan A. J Mol Struct, 2020, 1204: 127537.
- [47] 黄仙. 复方植物中药抗菌止痒粘胶纤维的制备及性能研究. 山东: 青岛大学, 2019.
- [48] Emam H E, Saleh N H, Nagy K S, Zahran M K. Int J Biol Macromol, 2016, 84: 308~318.
- [49] Chen G, Yan L, Wan X, Zhang Q, Wang Q. Materials, 2019, 12(19): 3101.
- [50] Suryaprabha T, Sethuraman M G. Cellulose, 2016, 24(1): 395~407.
- [51] Nabil B E, Ahmida A, Christine C, Julien V, Abdelkrim A. Chem Eng J, 2018, 351: 328~339.
- [52] Hu L, Zhang H, Gao A, Hou A. Carbohydr Polym, 2018, 201: 382~386.
- [53] Emam H E, Manian A P, Široká B, Duelli H, Merschak P, Redl B, Bechtold T. Surf Coat Technol, 2014, 254: 344~351.
- [54] Veronovski N, Sfiligoi Smole M. Fiber Polym, 2010, 11(4): 545~550.
- [55] 周轩榕, 卢滇楠, 邵曼君, 邢晓东, 王晓工, 刘铮. 高等学校化学学报, 2003, 6: 1131~1135.
- [56] 刘高阳. 卤胺类抗菌剂接枝棉纤维抗菌性及染色性能研究. 上海: 东华大学, 2017.
- [57] Xu Y J, Shi Y, Lei F, Dai L. Carbohydr Polym, 2020, 230: 115671.
- [58] Zhang D, Chen L, Zang C, Chen Y, Lin H. Carbohydr Polym, 2013, 92(2): 2088~2094.

[59] Rong L D, Liu H C, Wang B J, Mao Z P, Xu H, Zhang L P, Zhong Y, Feng X L, Sui X F. Carbohydr Polym, 2019, 211: 173~180.

[60] Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. Angew Chem Int Ed, 2001, 40(11): 2004~2021.

[61] Agag T, Vietmeier K, Chernykh A, Ishida H. J Appl Polym Sci, 2012, 125(2): 1346~1351.

[62] Elchinger P H, Faugeras P A, Boens B, Brouillette F, Montplaisir D, Zerrouki R, Lucas R. Polymers, 2011, 3(4): 1607~1651.

[63] Sun L J, Xiao G F, Qian X R, An X H. Carbohydr Polym. 2019, 207: 68~78.

[64] 董建成. 纤维素基/卟啉光敏材料的制备及其抗菌性能. 江苏:江南大学, 2019.

[65] Fadavi F, Abdulkhani A, Hamzeh Y, Bacher M, Gorfer M, Bandian D, Rosenau T, Hettegger H. J Wood Chem Technol, 2019, 39(1): 57~74.

Research Advance of Antibacterial Cellulose Fibers

LONG Fu-qiang, SONG Jun^{*}, LI Kai-hua

(School of Material Science and Engineering, TianGong University, Tianjin 300387, China)

Abstract:Cellulose fiber has been widely used in all aspects of production and life due to its low cost, renewability, biodegradability and non-toxic characteristics. Traditional cellulose fiber textiles are easy to breed bacteria in daily use, which endanger human health. With the improvement of people's quality of life, people have more higher requirements for the performance of fiber textiles. Therefore, more and more attention has been paid to the research and development of antibacterial cellulose fibers. This paper reviews the research progress of antibacterial cellulose fibers in recent years. The preparation methods of antibacterial cellulose fibers and their antibacterial agent were introduced. The future research trend of antibacterial cellulose fiber is put forward, which provides reference for further research and development in this field.

Key words:Cellulose fibers; Antibacterial agents; Anterbacterial mechanism; Modification methods