

生物医用抗菌性硅橡胶材料的研究进展

孙复钱, 曾国屏, 邓朝阳

(江西省科学院应用化学研究所, 南昌 330029)

摘要:硅橡胶具有对人体组织无毒、生物相容性好等特点, 因而广泛用于医疗领域。通常硅橡胶医用材料都需要和人体的内部组织接触, 细菌容易通过各种途径入侵, 引发感染, 因此需要提高硅橡胶材料的抗菌性能。通过对材料进行表面以及本体改性能够提高有机硅橡胶的抗菌性, 有关抗菌性硅橡胶材料的研究也是材料学家和医学家非常关注的一个问题。本文通过总结国内外关于抗菌性硅橡胶材料的研究文献, 对抗菌性硅橡胶材料的制备方法以及抗菌性能进行综述, 分析比较各种抗菌性硅橡胶材料的优缺点, 展望生物医用抗菌性硅橡胶材料的研究发展方向。

关键词: 硅橡胶; 抗菌; 表面改性; 共混

引言

有机硅材料以其优异的性能, 如疏水性、耐氧化以及抗老化性、良好的生物相容性、稳定性、舒适性, 成为医用材料的一种发展趋势, 以有机硅制成的各种形式的产品, 在各种医疗器械中都有广泛应用^[1]。硅橡胶材料广泛用于膺复体的制作及牙齿软衬材料, 例如阻塞器、颌面膺复体、牙齿软衬底等, 硅橡胶还可用作导尿管等。通常由硅橡胶制备而成的医疗器械都需要和人体组织接触, 在医疗器械与人体组织的接触过程中, 细菌容易通过各种途径入侵, 引发感染。特别是在医院环境中, 细菌通过医务人员的衣物、手套和医院中的物品的传播, 容易引发感染, 据称美国每年有接近 10 万人死于此类感染^[2]。因此, 医用有机硅橡胶材料的抗菌性能就显得尤为重要。

在医疗器械的设计制造过程中, 器械本身能控制细菌的生长的解决方案, 成为了大家的研究热点。其中, 使用抗菌型材料, 在其与人体组织接触时有效地杀灭细菌, 是一种有效的解决方法。对于有机硅橡胶而言, 通过对材料进行表面以及本体改性能够提高有机硅橡胶的抗菌性, 有关抗菌性硅橡胶材料的研究也是材料学家和医学家非常关注的一个问题。本文通过总结国内外关于抗菌性硅橡胶材料的研究文献, 对抗菌性硅橡胶材料的制备方法以及抗菌性能进行综述, 分析比较各种抗菌性硅橡胶材料的优缺点, 并展望生物医用抗菌性硅橡胶材料的发展趋势。

1 表面改性方法制备抗菌硅橡胶材料

1.1 抗菌剂表面处理硅橡胶

对硅橡胶进行表面抗菌处理, 可以提高材料的抗菌性能, 使用含有抗菌剂的组分涂覆硅橡胶材料表面或通过化学接枝方法将抗菌剂接枝到材料表面都可以提高材料表面抗菌性能。常见的抗菌剂包括无机金属银离子、二氧化钛、有机抗生素药物以及季铵盐等。

1.1.1 使用无机抗菌剂进行表面处理 无机金属银离子带有很强的正电荷, 与生物大分子中带电负性的基团具有很强的吸引力, 这种吸引力使分子结构发生改变, 导致生物大分子对细胞失去了应有的功能性, 从而阻止了细菌/微生物的生长。银离子具有高度活性, 容易与给电子基团(如带有硫、氧和氮的基团)及带负电荷的基团(如磷酸根、卤素离子等)结合。通过与银离子的结合导致分子内部结构发生变化,

收稿: 2011-10-18; 修回: 2011-11-09;

基金项目: 江西省科学院引进博士项目资助(项目编号: 2011-YYB-03);

作者简介: 孙复钱(1981—), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为功能高分子材料。E-mail: sunfuqian@hotmail.com.

从而使蛋白质酶变性,而大部分被银离子变性的酶提供细胞繁殖的能量,一旦微生物细胞繁殖的能量链断裂,微生物将很快死亡^[3]。银离子对细胞毒性较小,在人体内难于积累,是一种广泛使用的抗菌剂。金属银离子具有很好的抗菌性能,通过表面改性的方法将银离子覆盖到材料表面可以提高材料的抗菌性能。

Passerini 等通过溅射镀膜的新方法在橡胶导管表面形成一层铜-银修饰涂层,改性后材料表面具有良好抗菌性能^[4]。Olloek 等研制出一种含有银的抗感染润滑剂,涂于材料表面可提高其抗菌性能^[5]。

程定超等^[6]使用镀银的方法在导管表面形成抗菌涂层,该方法制备的医用纳米银系抗菌导管对广泛的细菌和霉菌具有长效抗菌作用。但镀银导管生产工艺要求很高,成本较高,阻碍了其推广应用。另外,银对细胞的毒性作用也限制了临床推广应用。

Tang 等^[7]将载银磷酸锆纳米粒子通过溶液涂覆,然后沉积交联的方法与硅橡胶组分混合,制备抗菌硅橡胶材料,作者认为该方法操作简单,适合工业生产,同时对使用氧化锌,二氧化钛等抗菌剂生产硅橡胶导尿管也适用。

纳米二氧化钛由于具有光催化特性,在光照下能够使材料产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和原子氧($\cdot\text{O}$)。羟基自由基具有强氧化性,将各种有机物(包括有害微生物体内的)氧化分解为 CO_2 和 H_2O ,从而起到抗菌作用^[8]。纳米二氧化钛本身对人体和微生物无毒性,以纳米二氧化钛对硅橡胶进行表面改性能够提高材料的抗菌性能。Girshevitz 等^[9]使用液相沉积法将无定型二氧化钛沉积到硅橡胶表面,获得了具有抗菌性能的硅橡胶材料。Sekiguchi 等^[10]首先将硅橡胶导尿管表面经过硫酸处理,然后将二氧化钛涂覆并固定到材料表面,获得具有“自杀菌功能”的导尿管。研究材料抗菌性和生物相容性,并进行临床试验,结果表明,这种抗菌硅橡胶导尿管具有良好抗菌性和生物相容性,能够作为临床医用材料使用。

1.1.2 使用抗生素进行表面处理 抗生素作为医学上常见的消炎药物,其抗菌性能优异,利用抗生素药物对硅橡胶进行表面改性能够提高材料的抗菌性能。Simhi 等^[11]将抗生素 TA 涂覆于硅橡胶导尿管表面,研究材料在体外的抗菌性能,结果表明,这一抗菌硅橡胶材料能够降低大肠杆菌的粘附及初期生长速率。

Tsai 等^[12]报道了一种在硅橡胶材料表面连接抗生素的方法。使用氯化三十二烷基季铵盐(TDMAC)处理材料表面,可以提高抗菌剂青霉素与材料表面的结合力。经过体内实验观察发现,虽然有 95% 的青霉素在与血液接触 24h 后将被血浆溶解,但连在材料表面上的青霉素确实具有杀菌和抑制细菌生长的作用。由于细菌与抗生素长时间接触后容易产生抗药性,导致抗生素的抗菌性能下降甚至消失,因此,抗生素改性的硅橡胶只能短期使用,不能作为长效抗菌材料使用。

1.1.3 使用季铵盐进行表面处理 有机季铵盐分子是一种两性分子,在与细菌接触时能够与细胞膜发生静电作用,使亲脂基团穿透细胞壁,导致细胞壁破碎,杀灭细菌。季铵盐类抗菌剂抑菌和杀菌浓度较低,毒性与刺激性小,对硅橡胶进行表面改性同样能够提高材料的抗菌性能。

Munro 等^[13]研究使用氯化三十二烷基季铵盐(TDMAC)来修饰硅氧烷弹性体。TDMAC 是季铵盐,其特点是带有强正电和三个疏水性侧基。它的引入可以大幅度减少细菌在材料表面的吸附。

Gottenbos 等^[14]在硅橡胶表面进行氩气(Ar)等离子体处理,然后将十八烷基季铵盐硅烷偶联剂经过共价接枝到材料表面,使硅橡胶表面共价接枝上季铵盐,形成抗菌硅橡胶,工艺过程如图 1 所示。分别考察材料体内、体外抗菌性能,结果表明,制备的硅橡胶具有良好的体内、体外抗菌性能,可作为抗菌生物材料使用。

Chojnowski 等^[15]将氯丙基三甲氧基硅烷水解合成八氯丙基倍半硅氧烷,然后与脂肪链二甲胺反应合成了不同取代季铵盐的倍半硅氧烷(见图 2),研究其抗菌性能,发现所合成的季铵盐倍半硅氧烷对革兰氏阳性菌显示抗菌性,而对革兰氏阴性菌无抗菌性。

Majumdar 等^[16,17]以笼型倍半硅氧烷为基础原料,合成带有季铵盐的抗菌性倍半硅氧烷(Q-POSS),将其作为抗菌剂与端羟基聚二甲硅氧烷和硅烷偶联剂混合,用于涂覆材料表面。抗菌实验结果表明,经过带有季铵盐的倍半硅氧烷表面改性的材料具有良好的抗菌性能(如图 3、图 4 所示)。由于倍半硅氧烷具有纳米尺寸,并且一个倍半硅氧烷分子具有八个取代基,因此,倍半硅氧烷能够被八个季铵盐取代,

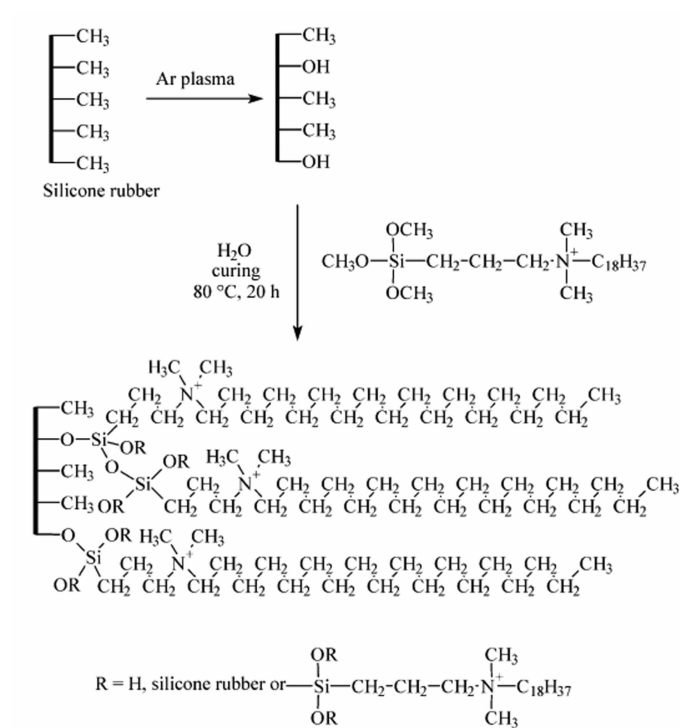
图 1 硅橡胶表面硅烷化处理过程示意图^[14]

Figure 1 Reaction scheme of silanization of silicone rubber

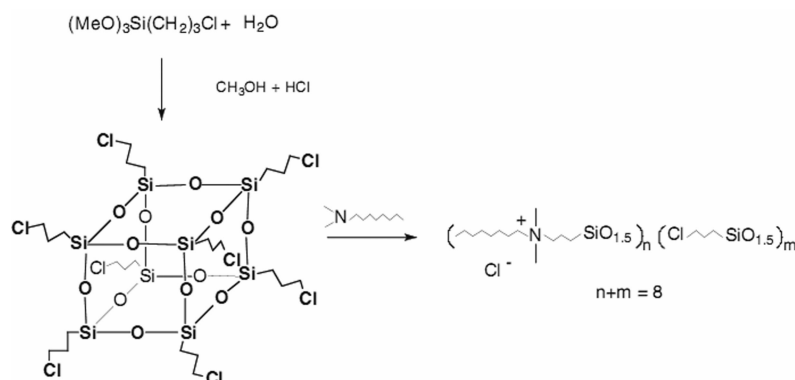
图 2 氯丙基三甲氧基硅烷水解合成季铵盐倍半硅氧烷^[15]

Figure 2 Synthesis of quaternary ammonium salts of well-defined oligosilsesquioxane under the hydrolytic polycondensation of 3-chloropropyltrimethoxysilane

以带季铵盐的倍半硅氧烷作为抗菌剂可提高材料抗菌基团的密度,进而提高材料的抗菌性能。研究发现,季铵盐倍半硅氧烷的分子结构和组成对材料抗菌性能有显著影响。

1.1.4 其它抗菌处理 Rodrigues 等^[18]从嗜热链球菌中提取一种生物表面活性剂,然后将其涂覆于硅橡胶表面,显著提高材料亲水性和抗细菌粘附性能。

王新官等^[19]以加成型双组分硅橡胶作制造导尿管的材料,在其表面涂覆含磷酸锆负载银离子的双组分硅凝胶,硫化后浸泡饱和季铵盐溶液,再经等离子处理,接枝上季铵盐,制得有机/无机抗菌剂复合改性硅橡胶。结果表明,无机抗菌粉体在硅橡胶表面的分散比较均匀,季铵盐接枝到硅橡胶表面,硅凝胶涂层对硅橡胶力学性能影响很小,有机/无机抗菌剂复合改性能降低硅橡胶的表面接触角,有机/无机复合改性硅橡胶对绿脓杆菌的抑制率比传统导尿管大大提高,其中含 30% 无机抗菌粉体的硅橡胶的抑制率到达 87%,达到国家标准要求。

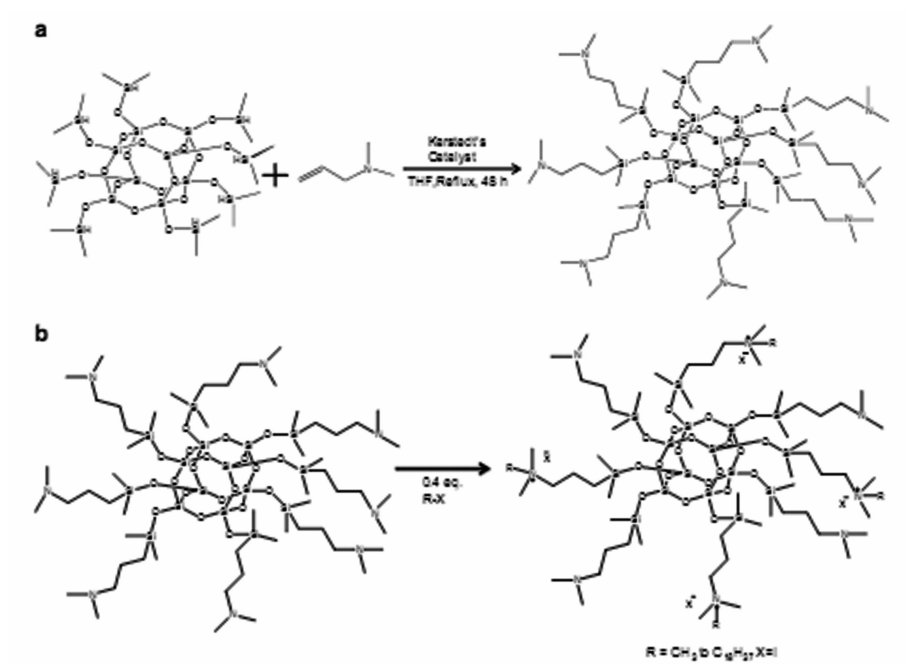
图 3 抗菌性季铵盐倍半硅氧烷合成路线图^[16,17]

Figure 3 Synthesis of antibacterial quaternary ammonium salt functionalized POSS

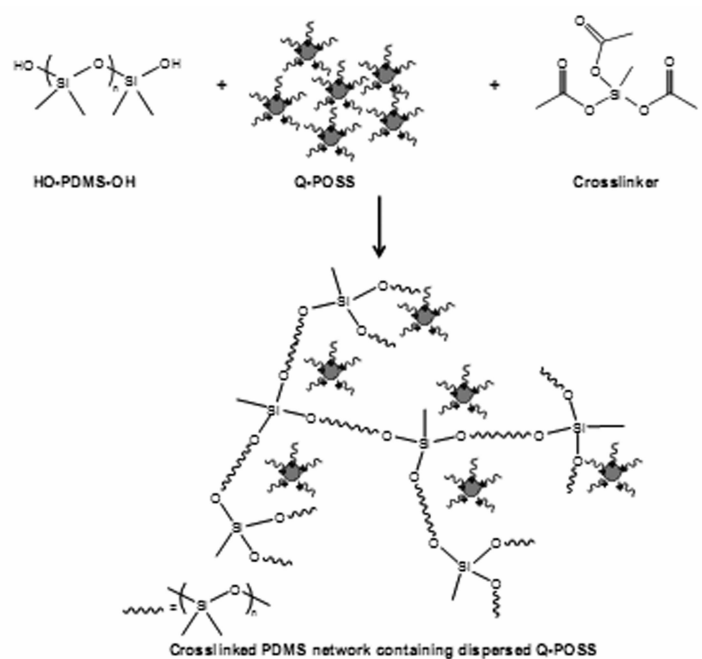
图 4 含抗菌性倍半硅氧烷的有机硅树脂交联涂层^[16,17]

Figure 4 A schematic representation of the crosslinked PDMS network containing dispersed Q-POSS molecules

1.2 表面亲水改性

由于硅橡胶表面疏水,导致材料与人体器官之间界面摩擦较大,容易引起细菌繁殖,因此通过对硅橡胶进行表面亲水改性,可以减少器官与导管之间界面的摩擦,减轻病人的痛苦。光滑亲水的材料表面可以减少血小板聚集和血纤维蛋白吸附,同时也可以减少细菌对材料表面的吸附,提高生物材料的生物相容性^[20]。

为了提高硅橡胶牙齿软衬材料抗白色念珠菌粘附的能力,Price 等^[21]通过 Ar 等离子体然后硅烷化

处理硅橡胶牙齿软衬材料表面,获得亲水或疏水表面。结果表明,经过表面改性处理后,硅橡胶牙齿软衬材料表面抗白色念珠菌的能力显著提高。

将抗菌亲水分子接枝到硅橡胶表面可以显著提高材料表面亲水性和抗菌性能,通常具有抗菌性能的亲水性分子有聚乙二醇(PEG),甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱(MPC)等,这些具有抗菌性能的亲水性分子本身生物相容性良好,对人体无毒。

Chen 等^[22,23]将 PEG 通过化学接枝的方法固定到硅橡胶的表面,获得表面具有良好亲水性,抗蛋白沉积,抗菌性的改性硅橡胶材料。Xu 等^[24]将硅橡胶表面先经过臭氧活化,然后接枝聚合 MPC,获得表面亲水改性的硅橡胶材料,改性后的材料具有良好的生物相容性。

Krishna 等^[25]首先利用等离子体聚合的方法将乙烯醇接枝聚合到硅橡胶导尿管的表面,使材料表面形成大量活性羟基,然后与丙烯酰氯反应,表面形成可聚合的丙烯酸结构,最后将 MPC 接枝聚合到材料表面,过程如图 5 所示,接枝改性后材料表面接触角降低到 58° ,抗血小板粘附性能显著提高。

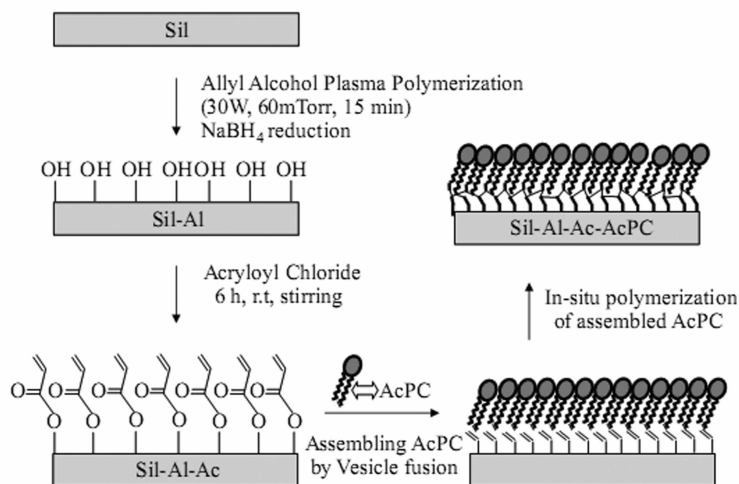


图 5 等离子体接枝 MPC 亲水改性硅橡胶导尿管^[25]

Figure 5 Plasma induced grafted phospholipid monolayer on silicone catheter surface

Iwasaki 等^[26]在合成带有乙烯基 PMPC-PDMS-PMPC 嵌段聚合物的基础上,利用嵌段聚合物对硅橡胶进行表面亲水改性,改性后硅橡胶表面生物相容性显著提高。改性过程如图 6 所示。

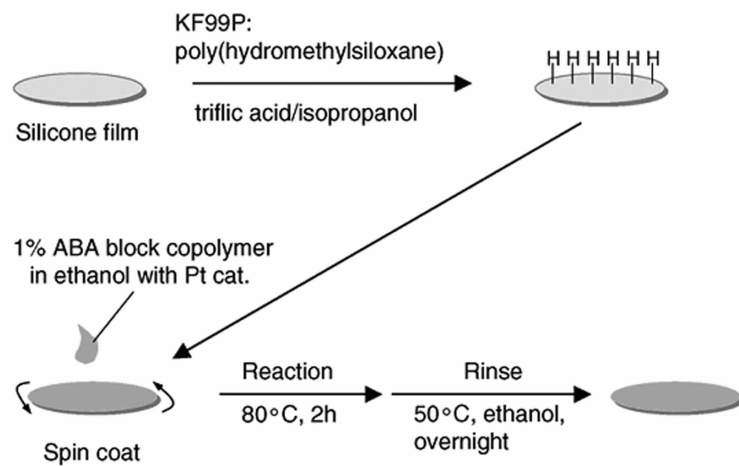


图 6 PMPC-PDMS-PMPC 嵌段共聚物亲水改性硅橡胶表面^[26]

Figure 6 Schematic representation of surface modification of PDMS with PMPC-PDMS-PMPC triblock copolymer

Seo 等^[27]将合成的 PMPC-PDMS-PMPC 嵌段聚合物加入到经过乙醇溶胀的硅橡胶中,然后在水中退溶胀处理,对硅橡胶进行表面改性(见图 7)。经过表面改性后硅橡胶的生物相容性明显改善。

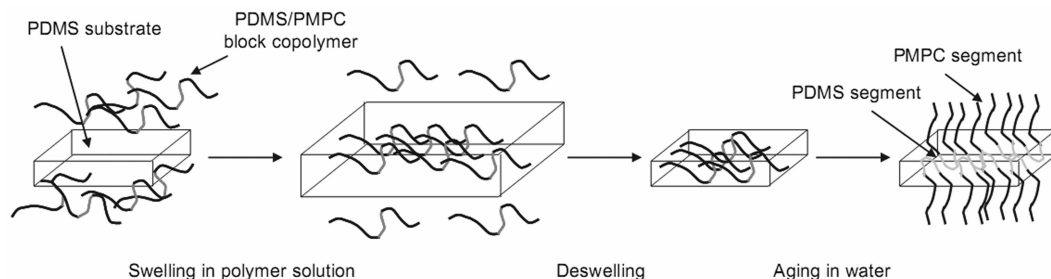


图 7 溶胀-退溶胀法制备表面改性硅橡胶材料^[27]

Figure 7 Surface modification of silicone rubber with swelling-deswelling method

上述经过表面改性的方法制备抗菌性硅橡胶材料包括物理涂覆方法和化学接枝方法。经过物理涂覆法制备的材料,表面抗菌剂容易在使用过程中流失,因此只适合短期抗菌材料使用,而抗菌剂经过化学接枝方法可通过化学键固定到材料表面,延长抗菌材料使用时间。目前,在硅橡胶材料表面进行抗菌涂层处理得到了一定的应用,但表面改性方法都需要二次加工,加工过程较为复杂,且对加工工艺条件要求苛刻,另外,材料长期使用时抗菌性能容易退化。

2 本体改性抗菌硅橡胶材料

在硅橡胶的制备过程中添加抗菌剂,制备本体改性的硅橡胶材料,一方面能够提高硅橡胶的抗菌性能,另一方面还能克服表面改性二次加工的缺点。使用各种类型的抗菌剂都可对硅橡胶进行本体改性,获得抗菌性硅橡胶材料。

2.1 无机抗菌剂本体改性

马千淇等^[28]将无机银锌超细复合抗菌剂和纳米磷酸锆载银抗菌剂加入硅橡胶中,分别将抗菌硅橡胶加入唾液和血清中,通过记录培养基中的 pH 变化观察加入不同抗菌剂后硅橡胶材料的体外白色念珠菌生长和产酸作用。得出结论认为将抗菌剂加入硅橡胶复合材料可起到抗菌效果,有一定的临床应用意义。

陈良建等^[29]将载银纳米 TiO_2 加入医用高温硫化硅橡胶混合物中,制成厚约 1.5mm 的样品,放入真空干燥箱中高温硫化(温度约 140°C , $1\sim 1.5\text{h}$)制备成硅橡胶,采用浸渍培养法检测样品的抗菌性能。结果表明,硅橡胶的抗菌率随添加载银纳米 TiO_2 含量的增加而增加;当添加量为 2.0% 和 2.5% 时,其抗菌率均达 100%;抗菌率与添加载银纳米 TiO_2 量有关,特别是与硅橡胶表面暴露的载银纳米 TiO_2 的量有关;当 TiO_2 添加量较低时,硅橡胶表面暴露的载银纳米 TiO_2 的含量有限,故抗菌率较低;随着添加量的增加,硅橡胶表面暴露的载银纳米 TiO_2 的含量随之增加,抗菌率也增高;当添加载银纳米 TiO_2 的含量为 2.0% 时,硅橡胶材料已有很好的抗菌效果。

Kaali 等^[30]将载银离子的沸石分散在硅橡胶组分中,制备带银离子的抗菌硅橡胶材料,研究材料抗菌性能以及水解性能。结果表明载银沸石对硅橡胶的抗菌性以及水解性能影响显著,载银沸石含量增大,材料抗菌性增强,水解性能提高。

根据银离子的抗菌机理可知,银离子需要在材料中释放出来才能发挥其抗菌性能,因此,对于银离子本体改性的硅橡胶而言,银离子的释放速度将直接影响材料的抗菌性能。为此,Hahn 等^[31]系统的研究了硅橡胶纳米粒子复合材料中金属银离子和铜离子的释放性能,建立离子释放的理论模型,为银离子本体改性硅橡胶抗菌材料的设计提供理论基础。

2.2 抗生素药物本体改性

路新卫等^[32]将抗菌剂丁胺卡那与蒙脱土复合制备成抗菌负载蒙脱土,然后与硅橡胶组分进行混炼,

硫化,制备抗菌硅橡胶导尿管材料,研究材料的抗菌性能。结果表明,合成的导尿管片材具有缓释性、持续性和稳定性等特点,是一种优良的抗菌导尿管材料。

Yang 等^[33]将带有甲基丙烯酸结构的抗菌剂诺氟沙星(见图 8)或其聚合物与硅橡胶组分混合,硫化后获得含有诺氟沙星抗菌剂的硅橡胶材料,研究材料的抗菌性和力学性能,结果表明,带有甲基丙烯酸结构的诺氟沙星或其聚合物加入硅橡胶中在低浓度 1% 高温 160℃ 下还具有很高的抗菌性能,且材料力学性能有所提高,制备的抗菌硅橡胶能够满足工业生产的温度要求。

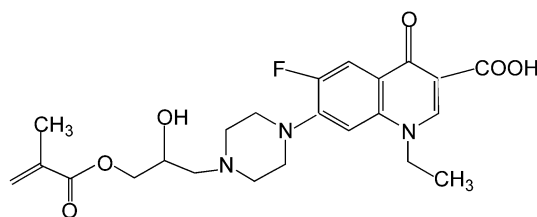


图 8 带甲基丙烯酸结构的抗菌剂诺氟沙星分子结构式^[33]

Figure 8 Structure of acrylated norfloxacin

Bayston 等^[34]分别将三种抗生素(利福平、三氯苯氧氯酚、甲氧苄氨嘧啶)溶解在三氯甲烷中,然后将硅橡胶浸入溶液中,材料溶胀后再经干燥处理,获得具有抗菌性能的硅橡胶导尿管。抗菌性实验结果表明通过溶胀法制备的硅橡胶导尿管具有良好的抗菌性能,动物实验结果表明,抗菌硅橡胶导尿管具有良好的生物相容性。

2.3 季铵盐本体改性

将季铵盐连接到硅氧烷聚合物上可以获得抗菌性聚二甲基硅氧烷,抗菌有机硅聚合物与硅橡胶组分具有良好的相容性,有利于材料制备加工。Sauvet 等^[35]在聚硅氧烷侧链上引入卤素,然后与脂肪链二甲胺反应合成了侧链带有季铵盐的聚二甲基硅氧烷分子(见图 9),这一抗菌聚合物分子具有长效的抗菌性能。

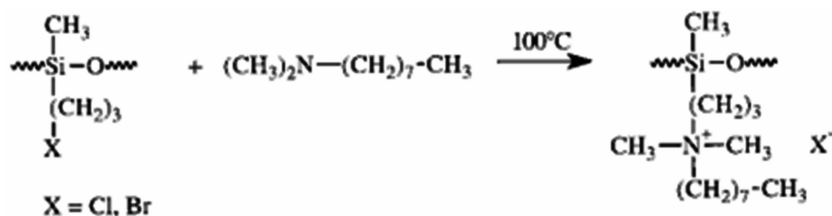


图 9 抗菌性聚硅氧烷合成方法^[35]

Figure 9 Synthesis of antibacterial polysiloxanes

Fortuniak 等^[36]合成了侧链带有抗菌季铵盐的硅氧烷聚合物,然后以硅氧烷聚合物作为抗菌剂与硅橡胶组分混合,硫化后制备成抗菌性硅橡胶材料(见图 10)。改变材料所处环境研究材料抗菌性能,发现在真空环境下,材料表面季铵盐离子反转到材料内部,抗菌性下降,而在水溶液或水蒸气环境下,材料表面季铵盐离子浓度增大,抗菌性增强。

Yamashita 等^[37]在二氧化硅纳米粒子表面接枝聚苯乙烯磺酸钠,然后与三丁基-十四烷基氯化磷反应,合成具有抗菌性能的含磷二氧化硅纳米粒子,以此纳米粒子与硅橡胶组分混合,硫化,制备具有抗菌性能的硅橡胶。抗菌实验表明,硅橡胶的抗菌性随着二氧化硅纳米粒子的含量和磷的接枝量增大而增大,所制备的硅橡胶具有良好的抗菌性能。

以上文献可以看到,无机金属抗菌剂、有机抗生素药物以及季铵盐都可用来对硅橡胶进行本体抗菌改性,本体改性虽然比表面改性方法工艺过程简单,但是由于抗菌剂加入材料本体中,改变了材料本体性能(如力学性能下降、透明性变差等^[2,38]),影响材料的使用性能。因此,在对硅橡胶材料进行本体抗菌改性时,需要综合考虑材料的本体使用性能和抗菌性能要求。

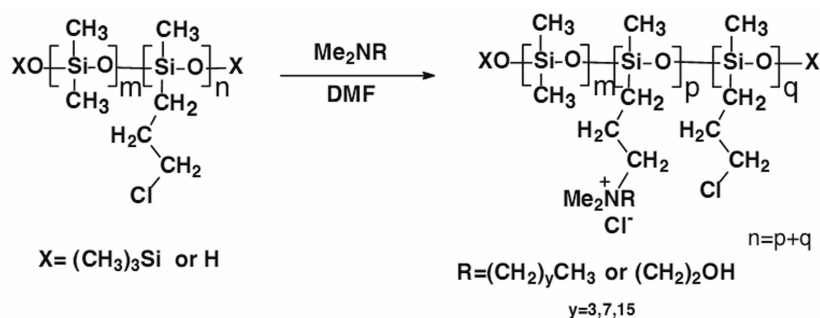
图 10 侧链带抗菌季铵盐的硅氧烷聚合物^[36]

Figure 10 Polysiloxanes with antibacterial quaternary ammonium salts covalently bonded on the side line

3 抗菌性硅橡胶制备方法及其性能比较

从材料改性方法的角度分析,抗菌硅橡胶材料的制备方法包括表面改性和本体改性。表 1 对比了两种制备方法的优缺点,表面改性方法抗菌剂使用量少,不改变硅橡胶材料本体性能,但需要二次加工,工艺过程复杂,且材料长期使用时抗菌性能容易退化。本体改性工艺过程简单,抗菌性能持久,但是需要使用大量的抗菌剂,导致材料力学性能下降,透明性变差,影响材料本体使用性能。从抗菌材料的应用角度考虑,表面改性抗菌硅橡胶材料适合作为短期抗菌材料使用,本体改性抗菌硅橡胶材料适合作为长期抗菌材料使用。

表 1 抗菌性硅橡胶制备方法及其性能比较

Table 1 Comparison of preparation method and properties on antibacterial silicone rubber

	表面改性	本体改性
抗菌剂使用量	少	较多
工艺过程	复杂,需二次加工	简单
对材料本体性能影响	不影响	较大影响
抗菌性能	容易退化	持久
适用场合	短期抗菌使用	长期抗菌使用

4 展望

医用材料在和人体的内部组织接触时,细菌容易通过各种途径入侵,引发感染。因此用作生物医用材料的硅橡胶需要具有良好的抗菌性能,降低医疗过程中引发细菌感染的可能性,抗菌硅橡胶材料的研究和应用甚至直接关系到医疗过程的成败。

理想的抗菌材料需要满足以下条件:具有广谱的抗菌性,良好的生物相容性,不会导致细菌产生抗药性,低抗菌剂添加量,长期保持抗菌效果并容易加工生产。因此,抗菌硅橡胶材料的研究和应用就是朝着低抗菌剂添加量、抗菌性能持久并容易加工生产的方向发展。在聚合物分子上连接抗菌季铵盐可以提高分子中抗菌基团密度,进而降低抗菌剂添加量,因此,将抗菌聚合物添加到硅橡胶本体材料中或对硅橡胶进行表面改性具有显著优势,成为抗菌硅橡胶材料的一个发展方向。由于笼型倍半硅氧烷分子具有纳米尺寸结构,且分子上有八个可反应位点,因此通过设计抗菌性笼型倍半硅氧烷分子能够降低菌剂添加量,以抗菌性笼型倍半硅氧烷对硅橡胶进行改性必将成为抗菌硅橡胶材料研究的另一个重要发展方向。

参考文献:

- [1] 苏花平,李中华. 化学世界,2005,46(3):188~189.
- [2] 倪克钊. 中国医疗器械信息,2009,15(11):20~22.
- [3] Wiencek K M. Rubber World,2010,242(3):22~30.

- [4] Passerini L, Lam K, Costerton J W, King E G. Crit Care Med, 1992, 20(5): 665~673.
- [5] Ollock C A, Ibels L S, Caterson R J, Mahony J F, Waugh D A, Cocksedg B. Medicine, 1989, 68: 293~308.
- [6] 程定超, 杨洁, 赵艳丽. 医疗卫生装备, 2004(11): 27~30.
- [7] Tang C Y, Chen D Z, Chan K Y Y, Chu K M, Ng P C, Yue T M. Polym Int, 2011, 60(10): 1461~1466.
- [8] Maneerat C, Hayata Y. Food microbiology, 2006, 107(2): 99~103.
- [9] Girshevitz O, Nitzan Y, Sukenik C N. Chem Mater, 2008, 20(4): 1390~1396.
- [10] Sekiguchi Y, Yao Y, Ohko Y, Tanaka K, Ishido T, Fujishima A, Kubota Y. Int J Urol, 2007, 14(5): 426~430.
- [11] Simhi E, van der Mei H C, Ron E Z, Rosenberg E, Busscher H J. FEMS Microbiol Lett, 2000, 192(1): 97~100.
- [12] Tsai C C, Huo H H, Kulkarni P, Eberhart R C. Trans Am Soc Artif Intern Organs, 1990, 36: M307~M310.
- [13] Munro M S, Quattrane A J, Ellsworth S R, Kulkarni P, Eberhart R C. Trans Am Soc Artif Intern Organs, 1981, 27: 499~503.
- [14] Gottenbos B, van der Mei H C, Klatter F, Nieuwenhuis P, Busscher H J. Biomaterials, 2002, 23(6): 1417~1423.
- [15] Chojnowski J, Fortuniak W, Rosciszewski P, Werel W, tukasiak J, Kamysz W, Hatasa R. J Inorg Organomet Polym, 2006, 16(3): 219~230.
- [16] Majumdar P, Lee E, Gubbins N, Stafslie S J, Daniels J, Thorson C J, Chisholm B J. Polymer, 2009, 50(5): 1124~1133.
- [17] Majumdar P, He J, Lee E, Kallam A, Gubbins N, Stafslie S J, Daniels J, Chisholm B J. J Coat Technol Res, 2010, 7(4): 455~467.
- [18] Rodrigues L, van der Mei H, Banat I M, Teixeira J, Oliveira R. FEMS Immunol Med Microbiol, 2006, 46(1): 107~112.
- [19] 王新官, 张瑜, 刘峻, 袁涛, 姜启全. 有机硅材料, 2009, 23(3): 160~164.
- [20] Rodriguez J L, Trooskin S, Greeo R S, Herbstman R A, Donetz A P, Harvey R A. Curr Surg, 1986, 43: 422~425.
- [21] Price C, Waters M G J, Williams D W, Lewis M A O, Stickler D. J Biomed Mater Res, 2002, 63(2): 122~128.
- [22] Chen Hong, Chen Yang, Sheardown H, Brook M A. Biomaterials, 2005, 26(35): 7418~7424.
- [23] Chen Hong, Brook M A, Sheardown H. Biomaterials, 2004, 25(12): 2273~2282.
- [24] Xu Jian Min, Yuan You Ling, Shan Bing, Shen J, Lin S C. Colloids Surf B, 2003, 30(3): 215~223.
- [25] Krishna O D, Kim K, Byun Y. Biomaterials, 2005, 26(34): 7115~7123.
- [26] Iwasaki Y, Takamiya M, Iwata R, Yusa S C, Akiyoshi K. Colloids Surf B, 2007, 57(2): 226~236.
- [27] Seo J H, Matsuno R, Konno T, Takai M, Ishihara K. Biomaterials, 2008, 29(10): 1367~1376.
- [28] 马千淇, 赵敏民, 吴国锋, 韩影, 马佳, 赵雯. 实用口腔医学杂志, 2007, 23(3): 446~448.
- [29] 陈良建, 黄冬梅, 张思慧, 袁剑鸣. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(2): 526~531.
- [30] Kaali P, Strömberg E, Aune R E, Czel G, Momcilovic D, Karlsson S. Polym Degrad Stab, 2010, 95(9): 1456~1465.
- [31] Hahn A, Brandes G, Wagener P, Barcikowski S. J Control Release, 2011, 154(2): 164~170.
- [32] 路新卫, 韦莉萍, 朱全红, 杨建华. 中国组织工程研究与临床康复, 2008, 12(41): 8091~8094.
- [33] Yang H S, Park E S. Macromol Mater Eng, 2006, 291(6): 621~628.
- [34] Bayston R, Fisher L E, Weber K. Biomaterials, 2009, 30(18): 3167~3173.
- [35] Sauvet G, Dupond S, Kazmierski K, Chojnowski J. J Appl Polym Sci, 2000, 75(8): 1005~1012.
- [36] Fortuniak W, Mizerska U, Chojnowski J, Basinska T, Slomkowski S, Chehimi M M, Konopacka A, Turecka K, Werel W. J Inorg Organomet Polym, 2011, 21(3): 576~589.
- [37] Yamashita R, Takeuchi Y, Kikuchi H, Shirai K, Yamauchi T, Tsubokawa N. Polym J, 2006, 38(8): 844~851.
- [38] Kulnida T, Narongrit S. International Conference on Materials Processing Technology 2011, Phuket, THAILAND: 266~272.

Research Progress in the Biomedical Materials Based on Antibacterial Silicon Rubber

SUN Fu-qian, ZENG Guo-ping, DENG Zhao-yang

(Institute of Applied Chemistry, Jiangxi Academy of Science, Nanchang 330029, China)

Abstract: Silicone rubber has extensive application in medical field due to its valuable properties such as no-toxic to human organism and good biocompatibility. Normally, silicone rubber used as medical materials must contact with human organism which makes the chance of invasion by bacteria and results in infection. So the silicone rubber must be antibacterial when used as medical materials. Antibacterial properties of silicone rubber could be achieved through bulk or surface modification. Investigation about antibacterial silicone rubber has become extraordinary attention by material scientists and doctors. In this paper, references about investigation of antibacterial silicone rubber are summarized. Method of the preparation of antibacterial silicone rubber and its antibacterial properties are reviewed. The merit and demerit of the preparation of antibacterial silicone rubber are also compared and investigate direction about the antibacterial silicone rubber used as medical materials are prospected.

Key words: Silicone rubber; Antibacterial; Surface modification; Blend