

载香茅精油壳聚糖膜材料的制备及性能研究

汤佳鹏^{1,2} 葛彦³

(1. 南通大学杏林学院, 南通 226001; 2. 南通大学航海医学研究所, 南通 226019;
3. 南通大学纺织服装学院, 南通 226019)

摘要 采用流延成膜法制备载香茅精油壳聚糖膜和纯壳聚糖膜, 并对膜的结构特征、力学性、吸水透气性和抑菌性进行比较分析。结果表明: 壳聚糖、香茅精油和吐温 80 三者的相容性良好, 所制备的载香茅精油壳聚糖膜结构均一、平整度较好, 具有一定的力学性能, 吸水透气性良好, 广谱抗菌效果明显, 有望成为一种新型的医用材料并得到广泛应用。

关键词 香茅精油, 壳聚糖, 吐温 80, 表面形态, 抑菌性

Preparation and characterization of chitosan film loaded citronella oil

Tang Jiapeng^{1,2} Ge Yan³

(1. Xinglin College, Nantong University, Nantong 226001; 2. Institute of Nautical Medicine, Nantong University, Nantong 226019; 3. College of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong 226019)

Abstract Chitosan film loaded citronella oil and chitosan film were prepared using cast film forming method. Their structural characteristics, mechanical property, water absorption, permeability and antimicrobial test were compared and analyzed. The results indicated that chitosan, citronella oil and tween 80 had good compatibility. The prepared CO/CS film had uniform structure, good flatness, mechanical property, water absorption, permeability and broad-spectrum antibacterial ability. Therefore, it was expected to be widely used as a novel medical material.

Key words citronella oil, chitosan, tween 80, surface morphology, antibacterial activity

皮肤病是在热带、亚热带水面上航行的远洋船只上的海员以及在潜水舱中作业的潜航员常见的职业性疾病, 主要是和平时潮湿、高温、封闭的工作生活环境有关^[1]。而且船员流动性大, 皮肤病很容易在人群中传播, 不易治愈, 较易复发, 直接影响这类特殊职业人员的身体健康和安全作业, 需要引起高度重视。

壳聚糖是自然界中含量第二大的多糖——甲壳素脱乙酰基产物, 资源丰富^[2]。这种天然高分子的生物官能性和相容性、安全性、微生物降解性、抑菌性、成膜性好等优良性能被广泛关注^[3-5]。植物精油, 取自于草本植物组织, 具有一定的香味, 具有显著的抑菌活性和广泛的抗菌谱以及与化学抑菌剂相比副作用和残留毒性小的独特优势^[6-8], 是理想的天然抑菌剂。

因此, 本研究结合壳聚糖和植物精油两者优势, 采用流延成膜法制备载香茅精油壳聚糖膜材料, 研究其结构特征和性能, 以获得具有良好的抑菌性、无毒无害、可生物降解等特性的作为辅助治疗、预防皮肤病的医用材料, 保证湿热环境下海员和潜航员的安全、舒适。

1 实验部分

1.1 材料

壳聚糖(CS, 50 万分子量, 脱乙酰度 > 80%)、乙酸、吐温

80、甘油、氯化钠、氢氧化钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、蛋白胨、牛肉膏和琼脂, 均为生化试剂, 国药集团化学试剂有限公司; 单方香茅精油(CO), 中国南宁创新医药科技有限公司; 聚四氟乙烯平板。

1.2 主要仪器

傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS10 型), 美国赛默飞世尔公司; 扫描电子显微镜(SU1510 型), 日本日立公司; 原子力显微镜(CSPM440 型), 中科院广州本原纳米仪器有限公司; 智能电子拉力机(XLW(G)-PC 型), 济南兰光机电技术有限公司; 隔水式恒温培养箱(GNP-9080 型), 上海三发科学仪器有限公司; 超净工作台(SW-CJ-1BU 型), 苏州安泰空气技术有限公司; 5 系微米千分尺, 台州机械工人科技有限公司。

1.3 膜材料的制备

1.3.1 纯壳聚糖膜的制备

称取适量的壳聚糖溶于 2wt% 的乙酸溶液中, 并加入 1wt% 的增塑剂甘油, 磁力搅拌均匀, 静置脱泡后形成 2%(wt, 质量分数, 下同)壳聚糖乙酸溶液。取一定量壳聚糖乙酸溶液涂布在水平的聚四氟乙烯平板上, 使其流延成膜。纯壳聚糖膜作为对照样。

1.3.2 载香茅精油壳聚糖膜的制备

取适量的吐温 80 作为乳化剂与一定量的单方香茅精油混合均匀, 加入到上述壳聚糖乙酸溶液中, 17000r/min 高速均

基金项目: 南通大学杏林学院科研基金项目(2014K135); 南通大学自然科学研究专项(13ZJ006)

作者简介: 汤佳鹏(1981-), 男, 博士, 主要研究方向为功能性材料的研究。

质 3min, 静置即得含 1.5vt% 香茅精油的壳聚糖乙酸溶液, 流延成膜制得载香茅精油壳聚糖膜。

1.4 测试与表征

1.4.1 力学性能

按照 GB/T 1040.3—2006 塑料拉伸性能的测定方法, 采用电子拉力机测量膜的拉伸强度、断裂伸长率, 拉伸速率 50mm/min, 测试温度 25℃, 取 3 次测量的平均值, 见式(1)。

$$\text{断裂伸长率} = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, L_0 为膜原长, mm; L_1 为膜发生断裂时的长度, mm。

1.4.2 表观形态及水溶性

采用扫描电镜和原子力显微镜观察并分析壳聚糖膜及载香茅精油壳聚糖膜的表观形貌, 用精度为 0.001mm 的螺旋测微仪测量膜的厚度, 测量 10 次, 取平均值。在培养皿中倒入 15mL 蒸馏水, 剪取 2.5cm×2.5cm 的膜放入培养皿中, 盖上保鲜膜, 室温静置 24h 观察其水溶性。

1.4.3 红外光谱图

采用傅里叶红外光谱仪分别测定壳聚糖膜和载香茅精油壳聚糖膜的红外光谱。

1.4.4 吸水透气性

按照 YY/T 0471.1—2004 和 YY/T 0471.2—2004 标准分别测试纯壳聚糖膜和载香茅精油壳聚糖膜的吸水性、透气性。

1.4.5 抑菌性

采用大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌(南通大学航海医学研究所生化实验室提供)对纯壳聚糖膜和载香茅精油壳聚糖膜进行抑菌性能测试。将膜分别剪成直径约 5mm 的圆片, 将制备好的浓度在 $10^4 \sim 10^5$ cfu/mL 菌悬液吸取 0.1mL 涂布于固体培养基皿上, 再用无菌镊子夹取经紫外灯灭菌后的膜片贴在各种含菌皿上, 将各皿置 37℃ 培养 18~24h 后, 测量抑菌圈直径。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

医用材料要贴合于人体皮肤表面, 必须要有一定的延展性和变形性, 即具有一定的力学性能。制备的壳聚糖膜和载香茅精油壳聚糖膜的力学性能见表 1。结果显示: 与纯壳聚糖膜相比, 当香茅精油加入到铸膜液中, 精油和吐温 80 在壳聚糖乙酸溶液中形成胶束, 这些胶束促进了大分子壳聚糖之间的滑动, 使得膜变软变韧, 故载香茅精油壳聚糖膜的伸长率略有增加, 拉伸强度有所减低。

表 1 壳聚糖膜和载香茅精油壳聚糖膜的拉伸强度和断裂伸长率

| 试样 | 拉伸强度/MPa | 断裂伸长率/% |
|-----------|----------|----------|
| 壳聚糖膜 | 30.6±0.3 | 8.4±0.1 |
| 载香茅精油壳聚糖膜 | 21.8±0.2 | 11.2±0.2 |

2.2 表观形态及水溶性

壳聚糖膜和载香茅精油壳聚糖膜的表观形态及水溶性见表 2。壳聚糖膜和载香茅精油壳聚糖膜均不溶于水。纯壳聚糖膜是乳白色透明状的; 与纯壳聚糖膜相比, 载香茅精油壳聚糖膜厚度增加, 颜色带有香茅精油的淡黄色且较均匀, 半透明

状, 膜散发出的浓郁芳香气味, 有助于遮盖皮肤病变部位的难闻气味。

表 2 壳聚糖膜和载香茅精油壳聚糖膜的表观形态和水溶性

| 试样 | 表观形态 | 厚度/mm | 水溶性 | 气味 |
|-----------|--------|-------------|-----|-----|
| 壳聚糖膜 | 乳白色透明 | 0.024±0.001 | 不溶 | 无 |
| 载香茅精油壳聚糖膜 | 淡黄色半透明 | 0.032±0.002 | 不溶 | 芳香味 |

2.3 形貌分析

2.3.1 SEM 分析

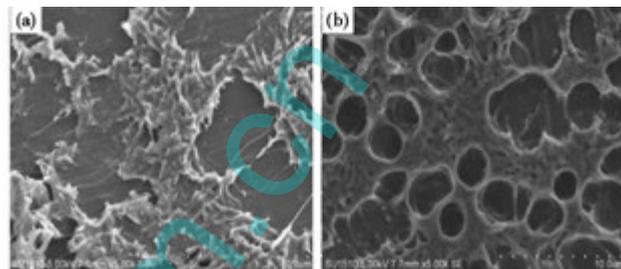


图 1 壳聚糖膜和载香茅精油壳聚糖膜的 SEM 图

[(a)壳聚糖膜; (b)载香茅精油壳聚糖膜]

由图 1 壳聚糖膜和载香茅精油壳聚糖膜的 SEM 图看出, 在流延成膜过程中, 较高分子量的壳聚糖需要先溶胀才能溶解, 溶解不充分易造成膜的表面孔洞。壳聚糖膜的表面孔洞直径为 20~30μm; 香茅精油与吐温 80 混合后形成较稳定、大小均匀的精油胶束粒子分散于壳聚糖溶液中, 因而制备的载香茅精油壳聚糖膜表面孔洞减小, 直径大约在 15~20μm, 且分布更加均匀。

2.3.2 AFM 分析

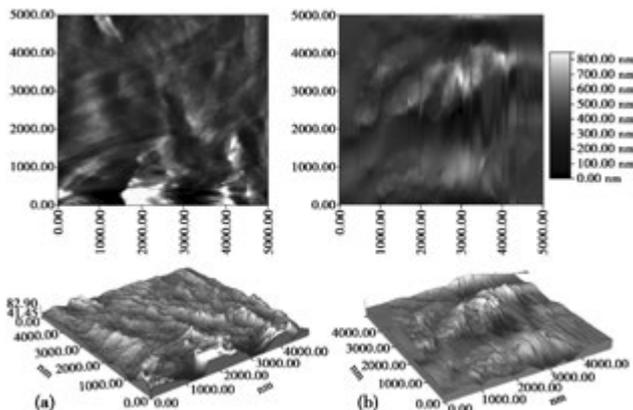


图 2 壳聚糖膜和载香茅精油壳聚糖膜的 AFM 图

[(a)壳聚糖膜; (b)载香茅精油壳聚糖膜]

图 2 显示的壳聚糖膜和载香茅精油壳聚糖膜的 AFM 图中, 颜色较浅的位置表示膜表面凹陷越深, 孔洞越大。结果显示, 壳聚糖膜的表面高低起伏较明显, 孔洞较大, 较粗糙; 加入香茅精油后, 形成了 W/O 型乳液, 使得精油胶束能够稳定分散在铸膜液中, 大大降低了铸膜液的黏度, 铸膜液的流动性更好, 成膜过程中抗外界干扰的能力较强。因此, 载香茅精油壳聚糖膜表面更平滑。

2.4 红外光谱分析

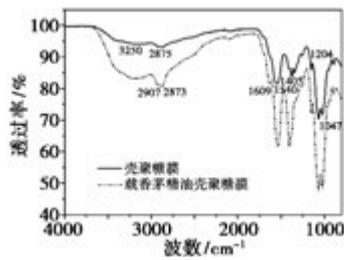


图 3 壳聚糖膜和载香茅精油壳聚糖膜的红外谱图

图 3 显示,在两种膜中,出现的几处吸收峰均是壳聚糖的特征峰。其中,1047 cm^{-1} 吸收峰与 C—O 伸缩振动有关;1204 cm^{-1} 吸收峰与 C—O—C 伸缩振动有关;1405 cm^{-1} 吸收峰与—CH₃(非脱乙酰单元)和—CH₂—的伸缩振动有关;1540 cm^{-1} 吸收峰与酰胺 I 谱带(非脱乙酰单元)C=O 双键伸缩振动有关;2875 cm^{-1} 吸收峰与 C—H 伸缩振动有关;3250 cm^{-1} 吸收峰与 O—H 伸缩振动有关。

与壳聚糖膜相比,加入香茅精油的壳聚糖膜中,在 2907 cm^{-1} 和 2873 cm^{-1} 处出现的双吸收峰,与醛基—CH 的伸缩振动有关;在 1609 cm^{-1} 吸收峰与 C=C 双键伸缩振动有关。而醛基和 C=C 双键是香茅精油中主要成分香茅醛和香茅醇的特征结构。

2.5 吸水透气性

作为针对皮肤病的医用材料,直接与人体皮肤接触,需要良好的热湿舒适性。由表 3 可见,壳聚糖膜在浸入水中时,有溶胀现象,膜变厚。随着香茅精油和吐温 80 的加入,膜的吸水性呈上升趋势,主要是因为膜的表面孔洞的孔径变小,单位面积的孔洞数量增加,孔洞的比表面积更大,因而吸水性略有提高,但整体的吸水率很低,说明膜的分子结构致密,水分子不容易进入壳聚糖分子间。与纯壳聚糖膜相比,加入香茅精油后,膜的水蒸气透过率有所降低,主要是膜的表面孔洞变小,分子结构更加紧密,影响了水蒸气的透过性,但仍然保持很好的透气性,符合医用材料对透气吸水性能的需求^[9]。

表 3 壳聚糖膜和载香茅精油壳聚糖膜的吸水透气性

| 试样 | WA/% | MVTR/[$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot(24\text{h})^{-1}$] |
|-----------|------|---|
| 壳聚糖膜 | 2.21 | 2838.3 |
| 载香茅精油壳聚糖膜 | 4.44 | 2299.8 |

2.6 抑菌性

表 4 壳聚糖膜和载香茅精油壳聚糖膜的抑菌效果

| 试样 | 抑菌圈直径/mm | | |
|-----------|----------|---------|---------|
| | 大肠杆菌 | 金黄色葡萄球菌 | 白色念珠菌 |
| 壳聚糖膜 | 6.3±0.2 | 6.4±0.2 | 6.2±0.1 |
| 载香茅精油壳聚糖膜 | 7.9±0.2 | 8.3±0.1 | 7.6±0.2 |

抑菌圈的大小反映了抑菌效果的强弱,抑菌圈越大,抑菌效果越明显。在膜的抑菌测试过程中,直径为 5mm 的干膜在培养基中吸水溶胀后,膜直径达到 6mm 左右。由表 4 可见,

壳聚糖膜周围没有明显的抑菌圈,抑菌效果不显著^[10];载香茅精油壳聚糖膜的抑菌圈较大,因为含有香茅精油中的有效抑菌成分香茅醛和香茅醇,对细菌和真菌的抑菌效果明显,具有广谱抗菌性。

3 结论

运用流延成膜法成功制备了壳聚糖膜和载香茅精油壳聚糖膜。壳聚糖具有纯天然、无毒无害、生物可降解、良好的成膜性,吐温 80 作为非离子表面活性剂,使得原本不溶于水的精油能很好地分散在壳聚糖铸膜液中,三者相容性较好。与壳聚糖膜相比,载香茅精油壳聚糖膜表现形态较好,具有一定的力学性、良好的吸水透气性和广谱抑菌效果,并散发芳香气味,有望成为一种针对皮肤病的新型医用材料,在今后的医疗领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 庄承宇. 173 例出入境船员 132 例皮肤病性病检测结果分析[J]. 实用预防医学, 2006, 13(3): 614-615.
- [2] Andreas Bernkop-Schnürch, Margit Hornof, Davide Guggi. Thiolated chitosans[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2004, 57(1): 9-17.
- [3] Lim Sang Hoon, Hudson Samuel M. Review of chitosan and its derivatives as antimicrobial agents and their uses as textile chemicals[J]. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 2003, 43(2): 223-269.
- [4] Aly A S, Hashem A, Hussein S S. Utilization of chitosan citrate as crease-resistant and antimicrobial finishing agent for cotton fabric[J]. Indian Journal of Fibre & Textile Research, 2004, 29(2): 218-222.
- [5] 李爱珍. 明胶-壳聚糖可食性复合膜的制备与应用研究[D]. 山东: 山东轻工业学院, 2010: 8-9.
- [6] Burt Sara. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review[J]. International Journal of Food Microbiology, 2004, 94(3): 223-253.
- [7] BassoléImaël Henri Nestor, Rodolfo Juliani H. Essential oils in combination and their antimicrobial properties[J]. Molecules, 2012, 17(4): 3989-4006.
- [8] Gómez-Estaca J, López de Lacey A, López-Caballero M E, et al. Biodegradable gelatin-chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation[J]. Food Microbiology, 2010, 27(7): 889-896.
- [9] Boateng J S, Matthews K H, Stevens H N, et al. Wound healing dressings and drug delivery systems: a review[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2008, 97(8): 2892-2923.
- [10] 郑连英, 朱江峰, 孙昆山. 壳聚糖的抗菌性能研究[J]. 材料科学与工程, 2000, 18(2): 22-24.

收稿日期: 2015-03-16