

静电纺丝在多组分医用敷料中的应用及进展

何 劲^{1,2}, 陈 莉^{1,2,*}, 刘玉森³

(1.西安工程大学 纺织科学与工程学院,陕西 西安 710048;

2.西安工程大学 功能性纺织材料及制品教育部重点实验室,陕西 西安 710048;

3.西安工程大学 应用技术学院,陕西 西安 710048)

摘要:静电纺丝是一种高效、便捷的制备纳米纤维的方法,制备出的纳米纤维在医用领域表现出极大的潜力。对国内外静电纺丝制备多组分医用敷料的研究进行了综述;分析了多组分医用敷料在制备过程中复合方法的分类及相关研究,总结了多组分医用敷料存在的优势及其应用。

关键词:多组分;静电纺丝;医用敷料;纤维

中图分类号:TQ340.64

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2020)07-0001-04

皮肤是人体最大的器官和第一道生理防线,对保障人体正常的生理活动起着极其重要的作用。从广义角度来看,皮肤的屏障作用包括物理性屏障和色素、神经、免疫屏障,从狭义角度来看,是指角质层的物理结构性屏障^[1]。正常情况下,皮肤受到损伤时,有一定的自愈能力,当伤口较深或者较大时则需要提供无菌或者少菌的修复环境。医用敷料的作用就是阻挡细菌、微生物等对人体的入侵^[2-4]。

近年来,静电纺丝因在医用敷料领域表现出来的巨大潜力而受到研究学者的广泛关注^[5]。但利用静电纺丝技术制备单一材料的医用抗菌纤维膜很难满足多种需要,与单一材料相比,复合纤维膜可以给创面提供更好的愈合环境。

1 多组分电纺医用敷料的复合方式

多组分材料混合喷丝可以集合多种材料的性能特点,提升敷料的实用性。根据喷丝头的不同,可分为溶液复合、同轴复合和多喷头复合^[6]。

1.1 溶液复合

溶液复合就是将多种纺丝材料按照一定比例溶于溶剂中,充分溶解后可制备纤维膜,适用于多种喷丝头。根据材料的不同,溶液复合后敷料膜的特点也会不同。例如胶原-壳聚糖复合敷料具有良好的生物相

容性、降解性,可提供良好的湿润愈合环境,并有良好的粘附性、止血性和润滑性^[7]。适用于手术创伤、溃疡、烧伤、烫伤等,但存在溶剂有毒、难回收和纤维膜力学性能较差等缺点^[8]。

李选等^[9-10]利用静电纺丝技术制备了胶原/壳聚糖复合抗菌敷料膜,利用 SEM、PMI 毛细孔径分析仪、DSC、FTIR 研究了胶原和壳聚糖的不同配比与复合抗菌敷料膜中纤维结构、细度、热学性能、基团分布之间的关系,以及对革兰氏阴菌、阳菌的抗菌性影响。研究结果表明胶原/壳聚糖混纺膜表面光滑,随着壳聚糖比例的提升,纤维直径从 230.4 ± 31.0 nm 上升至 240.1 ± 34.7 nm。复合膜的孔径在 $1 \mu\text{m}$ 左右,可有效防止细胞生长到敷料内部而发生粘连。不同配比纳米纤维膜的峰值温度较纯胶原的峰值温度低,胶原、壳聚糖之间具有优良的易混性能,能够以离子键结合。胶原与壳聚糖比例的变化,会导致红外图谱中的各个集团特征峰的位置发生偏移。

龙碧璇等^[11]为了研究抗菌剂黄连素(BER)的添加量对 PVA/SA 纳米纤维抗菌性能的影响,制备了两组纳米复合纤维,一组为 PVA/SA,另一组为 PVA/SA/BER,系统地探讨了两组纤维的 SEM 样张、力学性能、抗菌性能等。研究结果表明:当 PVA/SA 的比例为 7:3 时,纤维粗细均匀、细度最佳,为 261.01 nm。随着 SA 质量分数的增加,纤维出现大量串珠,纤维膜的断裂强力先增加后降低,断裂伸长率逐渐下降,且当 PVA:SA 为 6:4 时,纳米纤维膜的断裂伸长率最小为 8.09%。载有 BER 的 PVA/SA 的复合纳米纤维膜表面光滑,随着 BER 质量分数的提高,纳米纤维

收稿日期:2020-04-11;修回日期:2020-04-15

基金项目:陕西省教育厅自然科学专项研究项目(17JK0347);陕西省科技厅工业领域项目(2019GY-204)

作者简介:何 劲(1994-),男,在读硕士研究生,主要研究方向为功能性纺织品的研究与开发。

* 通信作者:陈 莉(1973-),女,教授,主要研究方向为功能性纺织品研究与开发,E-mail: fzchenli@126.com。

的直径先增大后减小,纤维直径的不匀率随着 BER 的增加而变大;PVA/SA/BER 复合纳米纤维膜的断裂强度比 PVA/SA 略低,且断裂伸长率也略有下降;在抗菌方面,随着黄连素的添加,PVA/SA/BER 纳米纤维膜在培养 18 h 后表现出很好的抑菌效果,未添加黄连素的 PVA/SA 抑菌效果较差。

1.2 同轴复合

同轴复合是将芯层和表层材料分别装在 2 个不同的储液罐(注射器)中,然后从同轴喷丝头中喷出而得到复合纳米纤维敷料^[12-13]。同轴复合型医用敷料可对纤维表面进行改性而不影响内部材料的性能,可使表层和芯层分别发挥作用,可在芯层材料中载入药物,延长药物释放的时间^[13-14]。同轴复合型医用敷料膜适合用于易发生炎症的伤口,可定点、长效给药。

徐宏宇等^[15]利用同轴静电纺丝技术制备了以聚乙烯亚胺(PEI)为芯层,聚乳酸-羟基乙酸(PLGA)共聚物为皮层的纳米级复合纤维膜。利用 SEM、激光共聚焦显微镜、接触角测量仪、万能试验机等仪器,分别对纤维膜的表面形貌、接触角、力学性能和纤维同轴结构进行了系统分析。结果表明:当皮层溶液中 PLGA 的含量为 15%,芯层溶液中 PEI 的含量为 30%时,纤维细度均匀、表面平整光滑,纤维直径为 175~1 076 nm,在激光共聚焦显微镜下可观察到明显的核-壳结构,接触角为 $72.45^{\circ} \pm 2.02^{\circ}$,拉伸强度为 3.65 ± 0.35 MPa,弹性模量为 9.0 ± 1.70 。

林永佳等^[16]借助同轴静电纺丝技术进一步探索了再生丝素蛋白在生物组织工程领域中的应用前景,利用再生丝素蛋白包覆血管内皮生长因子和胎牛血清,制备了核-壳结构的纳米电纺纤维。利用 SEM、透射电子显微镜、ELISA 试剂盒等分析了不同芯层推进速度下纤维的外观、结构以及生长因子的释放性能。结果表明:降低芯层推进速度,纤维截面形态由扁平带状向圆柱转变,芯层厚度降低、直径变细,但核-壳形态基本稳定。与非核-壳结构纤维相比,核-壳结构载有生长因子和胎牛血清的纤维释放时间更持久^[12]。

1.3 多喷头复合

多喷头复合是将多种不同原料的纺丝溶液放入多个储液罐(注射器)中,然后同时从不同的针头中喷出的一种复合方式。与单喷头相比多喷头复合纺丝可提升纺丝效率^[17],可通过推进速度来控制纤维膜中各种成分的配比。但易导致针头堵塞及针头之间存在相互

干扰的问题^[18-19]。

为了更好地探究聚乙烯醇/聚氨酯(PVA/PU)复合膜中 2 种物质的比例对膜性能带来的影响,魏士明等^[20]将质量分数为 10% PVA 水溶液和 15% 的 PU/DMF 溶液分别注入储液罐中,同过控制 2 种纺丝液的推进速度来控制 PVA 与 PU 的比例,如图 1 所示。结果表明:通过观察 SEM 扫描图片,PVA 与 PU 2 种纤维的交点处有粘连,DSC 差热扫描结果显示复合膜中 PVA 的玻璃化温度降低,表明 2 种纤维之间具有较强的联系作用,该作用可使应力在 2 种纤维之间传递,提高了复合纤维膜的强力,且 PU 优良的韧性增加了复合膜的断裂伸长率。2 种材料性能的互补提升了 PVA/PU 在生物医学研究领域的研究价值。

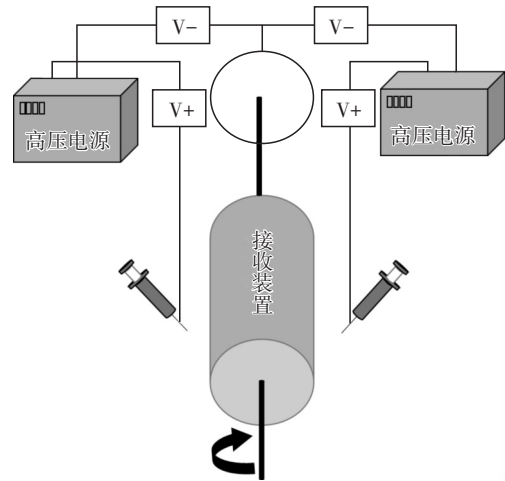


图 1 双喷头静电纺丝设备示意图

2 电纺多组分医用敷料

2.1 纤维细度与半透性

电纺纤维的直径通常在几纳米到几百纳米之间,由于其超细纳米结构与细胞外基质的结构和生物功能具有相似性,因此可作为细胞的引导和支撑材料^[21]。不仅如此,超细纳米纤维膜孔隙小,对细菌、病毒等具有较好的阻隔作用,可为创面提供更好的防护,同时还有利于伤口透气和渗出液的排出。

2.2 高吸液率与贴合性

电纺纤维在敷料中通常呈无序状随机分布,通过多层叠加后具有很高的孔隙率,在吸收伤口渗出液方面具有更突出的优势^[22]。和纱布类敷料相比,由于纤维的细度细且膜纤薄,更具有柔软性,对伤口的贴合性能更好。

2.3 止血性与功能多样性

静电纺纤维细度细,比表面积大,大大提高了对伤口的止血能力。若在敷料中加入某些蛋白材料则能更有效地对损伤组织进行止血^[23]。纳米纤维因比表面积大,细度细,对药物具有一定的缓释作用。因而,电纺纤维也成为多种药物的载体。通过将多种纤维材料的功能整合在一层敷料膜中,可减少敷料的更换频率,降低病人的痛苦。

2.4 易制备性

某些材料在利用电纺设备进行制备时存在纺丝困难。例如,利用静电纺制备壳聚糖纤维时存在纺丝困难的问题,但与其他纤维材料混合后再进行纺丝可提高可纺性^[24]。某些纤维强度低,不利于静电纺,但在制备核壳结构的纤维时作为芯层材料,外层辅以其他纤维材料为支撑则可顺利进行纺丝。

3 多组分电纺医用敷料的应用

3.1 阻隔细菌与减轻疼痛

静电纺制备的电纺纤维膜孔隙小,结构致密,可有效阻挡各种灰尘、病菌等对伤口的入侵,同时可维持伤口透气和润湿的环境,加速伤口的愈合^[25]。陈桂钊等^[26]将壳聚糖、聚乙烯醇和海藻酸钠组装成三明治结构的电纺纤维膜。不仅阻挡了细菌等微生物对伤口的入侵,解决了纯壳聚糖、海藻酸钠纺丝难的问题,同时减少敷料的更换频率,降低了患者的痛苦和感染的风险^[27]。

3.2 作为某些药物及生长因子载体

电纺纤维比表面积大,适合作为某些药物及生长因子的载体。电纺纤维使用的材料通常具有良好的生物相容性,同时因某些材料具有一定的抗菌性降低了炎症的发生情况,而且多组分复合医用敷料通常比单组分纤维膜具有更好的力学性能。Zhang等^[28]以可降解的PCL材料为壳层,芯层是牛血清白蛋白与PEG的共混材料,通过同轴静电纺丝制备出核-壳结构的载药纤维。与非核壳结构的对照组比较后发现采用核壳结构的复合纳米载药纤维具有更长时间的抑菌性和更稳定的释放周期。

3.3 促进皮肤再生

静电纺制备出的超细纤维可有效提升细胞的增值和分化能力,促进细胞再生和伤口愈合。针对不同的伤口,可将某些药品、抗生素等物质与纺丝液混合从而

制备出特定功能的敷料膜,提供更好的护理效果^[29]。牟玉洁等^[30]以六氟异丙醇为溶剂,制备了戊二醛(GA)/胶原(CoL)共纺敷料膜,并测试了该敷料膜和细胞的相容性和对细胞增值能力的影响,结果表明生长在该敷料膜上的细胞呈三角和梭形向四周伸展。

4 结语

静电纺丝作为一种高效的纳米纤维制备方法,长久以来一直保持巨大的潜力。随着科学技术的发展,更多复合方法将加入到静电纺丝中来,届时也将会迎来新型材料在医用敷料中的应用。现如今,医疗卫生行业对医用敷料的要求越来越高。不仅需对创面提供保护,还需要能够减轻病人的痛苦,促进伤口愈合,不产生疤痕。然而,单一的生物材料在机械性能和多功能上还存在很大的不足,限制了其应用和发展。多组分静电纺丝敷料也因此显示出巨大优势,在将材料进行复合的同时也对功能进行了集中,针对不同的伤口类型可定制适合护理伤口的医用敷料。

为了降低病人痛苦,减少敷料更换频率,节约更多资源,将会有越来越多的功能在敷料中应用。例如,将某些温度、酸碱感应材料加入敷料中,通过温度、pH值的变化实时监控伤口状态。随着静电纺丝制备医用敷料的相关设备和工艺日益成熟,医用敷料将朝着智能化、功能化、多元化的方向发展。

参考文献:

- [1] 刘 玮. 皮肤屏障功能解析[J]. 中国皮肤性病杂志, 2008, (12): 758-761.
- [2] 杜 媛, 王卫东. 静电纺丝伤口敷料研究进展[J]. 西南国防医药, 2017, 27(4): 421-424.
- [3] 仇焯芬. 医用敷料研究的现状和展望[J]. 当代化工研究, 2017, (8): 106-107.
- [4] 罗婧文. 新型医用敷料的类型与特征分析[J]. 科技资讯, 2016, 14(36): 235.
- [5] 吴惠英, 姚 平, 刘尚楠, 等. 静电纺丝工艺在医用敷料研制中的应用[J]. 上海纺织科技, 2018, 46(10): 1-5, 29.
- [6] 李 霖, 张 旭, 曲 颀, 等. 静电纺丝技术与装置的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(S1): 89-93.
- [7] 陈 诚, 亓发芝. 功能性敷料的研究进展[J]. 中国美容医学, 2018, 27(2): 22-24.
- [8] 蔡以兵, 孙桂岩, 刘盟盟, 等. 定形相变复合材料的研究进展——静电纺丝法[J]. 高分子通报, 2015, (2): 18-

- 25.
- [9] 李 选. 胶原/壳聚糖复合抗菌敷料膜的制备与表征[D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [10] 白 爽. 胶原蛋白-壳聚糖静电纺丝膜复合海藻酸盐防海水浸泡敷贴的研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2019.
- [11] 龙碧璇. 聚乙烯醇/海藻酸钠纳米敷料的制备及其性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2018.
- [12] 王香梅, 魏 兴, 张志军. 同轴静电纺丝技术制备药物缓释载体的研究进展[J]. 高分子通报, 2011, (11): 15-19.
- [13] 辛民岳, 郑 强, 吴江丹, 等. 同轴静电纺多孔氧化锌薄膜制备及其光催化性能[J]. 纺织学报, 2019, 40(10): 42-47.
- [14] 刘桂阳. 同轴静电纺及其芯壳结构纳米纤维的研究现状[J]. 纺织导报, 2012, (4): 62-65.
- [15] 徐宏宇, 贾列妮, 郭秋云, 等. 芯壳型 PEI/PLGA 同轴电纺纤维的制备及其相关理化性能研究[J]. 临床口腔医学杂志, 2014, 30(10): 582-585.
- [16] 林永佳, 杨董超, 张佩华, 等. 同轴静电纺 RSF 载 VEGF 纳米纤维膜的制备与研究[J]. 产业用纺织品, 2018, 36(12): 20-24, 31.
- [17] 薛 聪, 胡影影, 黄争鸣. 静电纺丝原理研究进展[J]. 高分子通报, 2009, (6): 38-47.
- [18] 吴元强, 许 宁, 陆振乾, 等. 静电纺丝设备的研究进展[J]. 合成纤维工业, 2018, 41(6): 48-53.
- [19] 任春华, 林朝阳, 叶亚莉. 在静电纺丝技术中的设备进展[J]. 泸天化科技, 2010, (1): 45-49.
- [20] 魏士明, 俞纪贤, 陈 丽, 等. 双喷头静电纺丝法制备 PU 增强增韧 PVA 复合膜[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2016, 39(12): 1 698-1 704.
- [21] ZHANG X H, REAGEN M R, KAPLAN D L. Electrospun silk biomaterial scaffolds for regenerative medicine [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2009, 61(12): 988-1 006.
- [22] 江创生, 陈向标. 静电纺丝制备生物医用敷料研究进展[J]. 合成纤维工业, 2012, 35(3): 44-46, 51.
- [23] 杜 媛, 王卫东. 静电纺丝伤口敷料研究进展[J]. 西南国防医药, 2017, 27(4): 421-424.
- [24] 胡 盛, 朱 伟, 周红艳, 等. 聚乙烯醇-海藻酸钠-壳聚糖共混膜的制备与性能[J]. 化工新型材料, 2014, 42(10): 38-40, 44.
- [25] 黄予畅, 姜猛进. 静电纺丝技术在生物医用材料领域的应用[J]. 合成纤维工业, 2019, 42(1): 64-70.
- [26] 陈桂钊, 蔡 洁, 于 晖. “三明治”结构聚乙烯醇/壳聚糖/海藻酸钠纳米纤维医用敷料[J]. 化纤与纺织技术, 2016, 45(4): 14-17.
- [27] 冯 燕, 孙润军, 刘呈坤. 海藻酸钠/聚乙烯醇/银复合纤维的静电纺丝[J]. 合成纤维, 2011, 40(12): 13-17.
- [28] ZHANG Y Z, WANG X, FENG Y, *et al.* Coaxial electrospinning of (fluorescein isothiocyanate-conjugated bovine serum albumin)-encapsulated poly (ϵ -caprolactone) nanofibers for sustained release [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(4): 1 049-1 057.
- [29] 仲留仪, 柳 臻, 陈建秋, 等. 静电纺丝用作难愈合伤口敷料的研究进展[J]. 药学进展, 2016, 40(5): 375-379.
- [30] 牟玉洁, 雷雄心, 邢芳毓, 等. 电纺胶原膜的制备及其生物学评价[J]. 过程工程学报, 2018, 18(5): 1 075-1 081.

Application and Progress of Electrospinning in Multi-component Medical Dressings

HE Jin^{1,2}, CHEN Li^{1,2,*}, LIU Yu-sen³

(1. School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China;

2. Key Laboratory of Functional Textile Material and Product, Ministry of Education,
Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China;

3. School of Applied Technology, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Electrospinning was an efficient and convenient method for preparing nanofibers. The prepared nanofibers showed great potential in the medical field. The domestic and foreign researches on the preparation of multi-component medical dressings by electrospinning were reviewed. The classification and related research of composite method in the preparation process of the multi-component medical dressings were analyzed. The advantages and application of multi-component medical dressing were summarized.

Key words: multi-component; electrospinning; medical dressing; fiber