

开发与应用

壳聚糖纳米纤维膜的制备与研究进展

刘其海^{1,2,3} 谢婉婷¹ 贾振宇^{1,2,3*} 朱小花³ 王荣辉³(1.仲恺农业工程学院化学化工学院,广州 510225;2.广东维芊科技有限公司,佛山 528216;
3.湛江博泰生物化工科技实业有限公司,湛江 524051)

摘 要 壳聚糖(CS)是由甲壳素经过脱乙酰基(脱乙酰度 55%以上)得到的产物,具有良好的生物相容性、生物降解性和无细胞毒性,被广泛用于生物医药等领域。CS 纳米纤维膜能够改善 CS 的水溶性,增大膜的比表面积及孔隙率等,有利于提高产品性能,是目前 CS 研究的新方向。利用静电纺丝制备 CS 纳米纤维是较为常用的方法之一,所得纳米纤维具有良好的生物相容性和生物降解性,且比表面积大大增加,孔隙率也有所提高。综述了静电纺丝制备 CS 纳米纤维膜的原理及应用领域。

关键词 静电纺丝,壳聚糖,纳米纤维膜,生物相容性

中图分类号 TQ317

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0214-03

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.048

Research progress of chitosan nanofiber membrane preparing
by electrospinningLiu Qihai^{1,2,3} Xie Wanting¹ Jia Zhenyu^{1,2,3} Zhu Xiaohua³ Wang Ronghui³(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Zhongkai University of Agriculture and
Engineering,Guangzhou 510225;2.Guangdong Weiqian Technology Co.,Ltd.,Foshan 528216;
3.Zhanjiang Botai bio-chemical Technology Industrial Co.,Ltd.,Zhanjiang 524051)

Abstract Chitosan is a product obtained by subjecting chitin to deacetylation (degree of deacetylation of 55% or more). It has good biocompatibility, biodegradability and no cytotoxicity, and widely used in biomedicine. The preparation of chitosan nanocomposite fiber membrane can improve the water solubility of chitosan, increase the specific surface area and porosity of the membrane, and improve the performance of the product which has been a new research direction of chitosan. Electrospinning is considered to be an effective technique for preparing polymer nanofibers. Preparation of chitosan nanofibers by electrospinning is one of the more commonly used methods. The obtained nanofibers have biocompatibility, biodegradability and specific surface area. Excellent characteristics such as large size and high porosity. The preparation principle of chitosan nanofibers by electrospinning and its application fields were reviewed.

Key words electrospinning, chitosan, nanofiber film, biocompatibility

壳聚糖(CS)是自然界中唯一的碱性多糖,不仅具有优良的物理化学性质,还具有

良好的生物相容性、生物可降解性、抗菌凝血和促进伤口愈合等生物学性能^[1-2]。目前 CS 大多用于生物敷料、保健药物

收稿日期:2019-12-30;修回日期:2021-02-22

基金项目:广东省省级科技计划项目(2016A010105022,2017A010103024);广州市科技计划项目(201704020023);广东省促进经济发展专项资金(粤自然资源[2019]016号);湛江市海洋经济创新发展示范市建设项目(湛海创 2017C4A);湛江市科技发展专项资金竞争性分配项目(2016A02010)

作者简介:刘其海(1977-),男,副教授,主要研究领域为生物质功能材料。

通讯作者:贾振宇(1966-),男,教授,E-mail:gdjiazhenyu@163.com。

及护肤品、药妆等方面,多为凝胶或胶囊。但凝胶型产品存在透气不足、载药量低及释放药物缓慢等缺陷,为此,人们考虑将CS纺织成丝。CS溶液即使在低浓度下仍有较高的黏度,具有较好的可纺性,因此许多学者都致力于CS基纳米纤维的研究。利用电纺技术制备CS纳米纤维膜有利于增大膜的比表面积、提高孔隙率,并提升产品的透气性及载药功能。

1 静电纺丝法制备CS纳米纤维膜

静电纺丝技术是获得CS纳米纤维最为有效且质量最有保证的技术。纺丝液装入针筒后被缓慢挤出,挤出的液体在强大的电场作用下挣脱液滴的表面张力,最终分散成无数细流,并在压力下喷射而出;喷出的细流打在接收装置上,同时溶液中的溶剂迅速挥发,液体随之凝固形成一根根独立的纤维^[3-4]。但CS在中性或碱性体系中溶解度较低,因此常选用三氟乙酸作为溶剂得到均一的CS溶液。该溶剂能与CS分子上的氨基作用形成铵盐,使CS分子与分子之间的作用力大大减少,并且三氟乙酸具有较好的挥发性能,可在纺丝时快速挥发与溶质分离,使CS能迅速凝固下来^[5],大大提高了纺丝的成功率。在选用未经改性的纯CS直接纺丝时,对CS浓度的控制尤为关键。一般来说,当CS浓度超过8%(wt,质量分数,下同)时,所得纤维直径大约在400~600nm;而当溶液浓度低于7%时,往往会出现珠结,影响纤维性能^[6-7]。另外,三氟乙酸具有较强的毒性,且极易挥发,因此并不适宜溶解CS。为此,可先将CS用碱液(一般用NaOH)浸泡溶胀处理后,再用酸(通常为乙酸)中和至中性,然后进行纺丝,这是较为环保节能的方法。事实上,未经改性的CS纺丝性能较差,因为CS分子中大量的氨基在酸性体系中容易出现质子化现象,导致CS溶液演变成聚电解质,使得纺丝过程中溶液的表面张力过大,粘性不足,妨碍了纤维的形成,所得纤维常常出现珠结^[8]。为解决这一难题,研究者常将其他聚合物与CS共纺或将CS接枝改性后再纺丝,以提高产品性能。

2 CS纳米纤维膜的应用

2.1 医用敷料

CS具有良好的抑菌、凝血、促进伤口愈合等性能,目前在生物医用敷料方面的应用已较为成熟。与传统凝胶状敷料相比,CS纳米纤维敷料不仅保持

了CS原有的性能,而且增加了敷料的透气性,可保持伤口干爽,促进伤口愈合,防止伤口发炎。Gu等^[9]将CS溶于三氟乙酸和二氯甲烷的混合溶剂中,利用静电纺丝成功得到CS纳米纤维膜。结果显示,CS纳米纤维膜对动物血细胞具有很好的附着能力,能够迅速封住伤口表面达到止血效果。另外,CS纳米纤维膜能有效促进纤维细胞的增殖,在止血和组织修复上有良好的应用前景^[10]。由于单一材料组成的敷料有着各种限制和缺陷,可以结合不同类型敷料的优势制备复合敷料。Rashid等^[11]将CS和聚乙烯醇(PVA)以1:1的质量比共混制备得到CS/PVA混合物,并加入适量纳米氧化锌,将得到的混合溶液用于静电纺丝,最终得到CS/PVA/纳米氧化锌复合纤维膜。进一步研究发现,该纳米纤维膜的抗菌性和促进伤口愈合能力优异,能有效促进糖尿病患者的伤口愈合。

2.2 诱导骨细胞再生

由于CS具有好的生物降解性、生物相容性,并且无毒,在人体内能够很好地代谢完全,因此可用于内科、外科的缝合手术线等^[12]。另外,CS分子中的糖苷键与动物细胞质基质相似,因此细胞能很好地在CS中附着生长,目前CS材料已被应用于诱导受损骨细胞的再生长。并且用纤维代替凝胶作为细胞再生长的底衬,能使细胞附着的更加牢固,更有利于骨细胞的增殖分化,缩短受伤恢复的周期^[13-14]。Jin等^[15]以香草醛作为交联剂,并向其中添加Ag⁺及磷酸钙,通过静电纺丝技术开发出具有抗菌性能的生物活性Ag-CaP/CS复合膜,其与骨髓基质细胞具有优良的细胞相容性及良好的抗微生物性能,有望被用于引导骨再生。Shrestha等^[16]运用静电纺丝技术制造了聚酰胺-6,6与聚合物壳多糖混合仿生的纳米纤维垫,实验证明,在CS用量为20%时,得到的纤维支架对成骨细胞MC3T3-E1的生长、粘附、分化及增值具有最佳效果。

2.3 重金属离子吸附

CS分子中含有大量的NH₂—、OH—及—CONH—等活性较强的基团,易于改性,并且也容易与重金属离子发生螯合作用,可用于废水中金属离子的回收,因此在处理工业废水方面上有一定的效用^[17],特别是改性或复合得到的CS纳米纤维膜对染料及重金属离子的吸附作用会有所提高。林燕萍等^[18]利用羊毛角蛋白与CS共聚制备纳米纤维膜,并探究不同CS固含量下羊毛角蛋白/CS纳米纤维膜对Cu²⁺的吸附能力。结果显示,当CS用量

为 15% 时, 纳米纤维膜对 Cu^{2+} 的吸附量最大。Li 等^[19] 以 80% 乙酸为溶剂, 在电压 18kV, 极距 15cm, 流速 1.0mL/h 条件下, 通过静电纺丝获得聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/CS 纳米纤维膜, 对 Cr(VI) 的吸附能力是纯 CS 的 3 倍, 且更易于回收利用。Lou 等^[20] 将聚丙烯腈加酸溶解后纺丝获得聚丙烯腈(CPNM)纳米纤维垫, 随后将溶解的 CS 溶液直接均匀涂覆于纤维垫表面, 通过 2 次抽真空处理除去纤维垫上过多的 CS 溶液以确保涂覆的溶液厚度均一, 最终获得的 CS/CPNM 纳米纤维膜平均直径为 189nm。该纳米纤维膜对酸性蓝-113 阴离子染料的吸附量最大可达到 1708mg/g, 且具有良好的重复利用性, 可用于染料的污水处理。

2.4 肉类水果保鲜

CS 对细菌和真菌都具有十分显著的抑制作用, 其中最典型的是大肠杆菌和金黄色葡萄球菌, 静电纺丝深加工技术形成的 CS 纳米纤维膜可以用作抗菌性食品的可食用型包装纸及蔬菜水果的保鲜材料^[21]。实验证明, 分子量较低的 CS 和 CS 纳米纤维在低浓度下就能够有效抑制肉品中大肠杆菌的生长, 有效延长保藏时间^[22]。相比未进行压膜处理的 CS 纳米纤维来说, 压膜后的 CS 由原来的纤维状转变成了凝胶状, 抑菌效果有所降低^[23]。Yue 等^[24] 开发出了一种羧甲基壳聚糖/聚氧化乙烯纳米纤维膜(CMCS/PEO), 结果显示, 该纤维膜对于常见的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的都具有优异的抑制作用, 对草莓的保鲜期延长作用显著。

2.5 卫生、护肤产品

CS 具有显著的抑菌、促进伤口愈合及抑制疤痕形成等性能, 因此 CS 纤维非织造布是理想的女性、婴幼儿、老年护理用品, 以及良好的护肤美容原料, 例如 CS 卫生巾、CS 抗菌袜子、CS 生态滤球^[25] 和 CS 纤维面膜^[26]。

此外, CS 纳米纤维也还在向药物控释、控制油水分分离及农业等领域拓展。

3 结语与展望

利用静电纺丝法制备 CS 纳米纤维膜是目前较为成熟有效的方法, 但其仍然存在要克服的局限性。如 CS 有限的溶解度会给纺丝带来困难, CS 固有的高分子量引起的高黏度也会导致其电纺丝能力弱化。虽然已经报道了各种提高溶解度的方法, 包括衍生物的合成和混合溶剂体系的使用等, 但仍有待进一步的深入探索研究。

参考文献

- [1] 韩婧. 壳聚糖及其衍生物作为药物控释载体和支架材料的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- [2] 李德朴, 张琰, 郭肖青, 等. 无机纳米材料改性壳聚糖静电纺纳米膜的应用[J]. 非织造布, 2013(2): 89-91.
- [3] Grimmelsmann N, Homburg S V, Ehrmann A. Electrospinning chitosan blends for nonwovens with morphologies between nanofiber mat and membrane[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, 213(1): 012007.
- [4] 吴敬瑞, 于亚兰, 赵薇, 等. 壳聚糖纳米纤维的制备及其在生物医学领域的应用[J]. 广东化工, 2017, 44(14): 129-135.
- [5] Grimmelsmann N, Homburg S V, Ehrmann A. Needleless electrospinning of pure and blended chitosan[J]. IOP Conference S: Materials Science and Engineering, 2017, 225(1): 012098.
- [6] Nada A A, Aref A T E, Sharaf S S. The synthesis and characterization of zinc-containing electrospun chitosan/gelatin derivatives with antibacterial properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 47(4): 133.
- [7] Tian H, Yuan L, Wang J, et al. Electrospinning of polyvinyl alcohol into crosslinked nanofibers: an approach to fabricate functional adsorbent for heavy metals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 378: 120751.
- [8] Ranganathan S, Balagangadharan K, Selvamurugan N. Chitosan and gelatin-based electrospun fibers for bone tissue engineering[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 115(4): 12191.
- [9] Gu B K, Park S J, Kim M S, et al. Fabrication of sonicated chitosan nanofiber mat with enlarged porosity for use as hemostatic materials[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97(1): 65-73.
- [10] 廖硕, 何星. 静电纺丝用于制备止血材料的研究进展[J]. 广东化工, 2018, 45(7): 153-154.
- [11] Rashid A, Muhammad T, Imran A I, et al. Novel electrospun chitosan/polyvinyl alcohol/zinc oxide nanofibrous mats with antibacterial and antioxidant properties for diabetic wound healing[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 57(8): 385-393.
- [12] Dhurai B, Saraswathy N, Maheswaran R, et al. Electrospinning of curcumin loaded chitosan/poly (lactic acid) nanofilm and evaluation of its medicinal characteristics[J]. Frontiers of Materials Science, 2013, 7(4): 350-361.
- [13] Chea F, Liu Z M, Huang X J, et al. Chitosan-modified poly(acrylonitrile-co-acrylic acid) nanofibrous membranes for the immobilization of concanavalin A[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(12): 3397-3403.
- [14] Valente T, Ferreira J L, Henriques C, et al. Polymer blending or fiber blending: a comparative study using chitosan and poly(ϵ -caprolactone) electrospun fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(11): 47191.

(下转第 221 页)