

壳聚糖基创面敷料的开发及性能研究

成悦¹, 李珂¹, 曹英杰², 马强², 付译鋈^{1,2,*}, 张伟¹, 张瑜¹

(1. 南通大学纺织服装学院, 江苏南通 226019;

2. 江苏华西村股份有限公司, 江苏江阴 214420)

摘要:开发了壳聚糖基创面敷料的制备方法,以壳聚糖、黏胶纤维为原料,采用针刺非织造加工技术,设计制备了不同配比壳聚糖/黏胶针刺非织造材料,并进行相关性能测试,探索工艺结构对微观形貌、克重、厚度、机械力学性能、透气性及液体吸收性能的影响。结果表明:试样具有良好的微观形貌、透气性和吸液性;针刺密度、针刺深度的增加,有利于提高试样的力学性能;壳聚糖纤维占比的增加,有利于改善试样的透气率和吸液率。

关键词:壳聚糖;黏胶;针刺非织造;透气性;吸液性

中图分类号:TS174.6

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2019)09-0014-05

创面愈合是一个复杂而有序的生理学过程,在众多影响因素中,感染是阻碍创面愈合的首要因素^[1],开放创面由于皮肤完整性遭到破坏,失去防御细菌的屏障能力,容易造成局部感染,甚至引发全身感染,威胁患者生命。因此,研制具有抗菌、促愈作用的多功能医用敷料具有重要的临床价值和社会意义。

壳聚糖是一种对人体无毒害、无刺激,具有天然生物相容性的可降解材料,它是甲壳素脱乙酰后的产物^[2-3]。甲壳素,又称壳多糖,是一种天然高分子多糖,广泛存在于自然界昆虫类、甲壳类的外壳及菌藻类的细胞壁中,是地球上第二大再生纤维素资源^[4]。近年来,壳聚糖作为一种功能性高分子材料,因其优异的广谱抗菌性以及止血、促愈等多种生理活性作用^[5-6]而被广泛关注,并应用于生物医药领域。

针刺非织造材料是利用纤维间缠结及抱合作用形成的三维网状薄层织物,具有良好的延展性、柔软性,可赋予创面敷料良好的适体性与运动灵活性^[7];其较高的比表面积、孔隙率及良好的孔道连通性,可从结构上提高创面敷料的液体吸收性能^[8]。另外,针刺非织造布工艺流程简单,操作简便可控,成品结构性能可通过改变原料配比、调节针刺工艺参数来实现调控^[8]。

以壳聚糖、黏胶纤维为原料,设计了不同配比和不同针刺工艺参数进行针刺产品制备,探索工艺结构对

壳聚糖基创面敷料微观形貌、克重、厚度、机械力学性能、透气性及液体吸收性能的影响。

1 试验部分

1.1 主要材料与仪器

试验所用壳聚糖纤维(青岛宇宙生物科技有限公司)和黏胶纤维(山东中纤纺织科技有限公司)的具体规格参数见表1。

表1 纤维原料规格参数

纤维种类	壳聚糖纤维	黏胶纤维
线密度/dtex	1.85±0.20	2.66±0.27
长度/cm	4~5	7~8
强度/cN·dtex ⁻¹	0.94±0.19	1.93±0.28
模量/cN·dtex ⁻¹	48.59±15.76	31.58±10.55

试验仪器:BG121-100型成网机、FZP1000铺网机、FZZ-I1000预针刺机、YBG343-110主针刺机(南通大学非织造材料与工程实验中心);KYKY-2800型扫描电子显微镜(北京中科科仪技术发展有限公司);YG(B)141D型数字式织物厚度仪、YG065C型电子织物强力仪、YG(B)461E型数字式织物透气仪(温州市大荣纺织仪器有限公司)。

1.2 试样制备

将壳聚糖纤维和黏胶纤维分别按照20:80和50:50的质量配比充分混合均匀,每种配比下设置3组不同针刺密度(130、140、150刺/m²)和3组不同针刺深度(4、5、6 mm),保持其他工艺参数一致,经开松、梳理、交叉铺网、预针刺、主针刺等工艺流程后,制备出18种试样。同时,另设一组纯壳聚糖(针刺密度为130刺/m,针刺深度为4 mm)试样作为对照。各试样编号

收稿日期:2019-07-31

基金项目:国家自然科学基金(51803095);江苏省高等学校自然科学基金面上项目(17KJB540002);江苏省博士后日常资助项目(2019年度);南通大学大学生创新训练计划项目(20191111)

作者简介:成悦(1997-),女,本科生,主要研究方向:生物医用非织造材料。

*通信作者:付译鋈,副教授,博士,E-mail:fuyj@ntu.edu.cn。

及制备参数见表2。

表2 试样编号及针刺参数

试样编号	壳聚糖:黏胶	针刺深度/mm	针刺密度/刺·m ⁻²
A1	20:80	4	130
A2	20:80	4	140
A3	20:80	4	150
A4	20:80	5	130
A5	20:80	5	140
A6	20:80	5	150
A7	20:80	6	130
A8	20:80	6	140
A9	20:80	6	150
B1	50:50	4	130
B2	50:50	4	140
B3	50:50	4	150
B4	50:50	5	130
B5	50:50	5	140
B6	50:50	5	150
B7	50:50	6	130
B8	50:50	6	140
B9	50:50	6	150
C1	100:0	4	130

1.3 测试方法

采用扫描电子显微镜及光学显微镜对壳聚糖纤维、黏胶纤维及针刺非织造布试样表面形貌进行观察。

参照 GB/T 24218.1-2009《纺织品 非织造布实验方法 第1部分:单位面积质量的测定》,采用 TT500 型电子天平进行克重测试。

参照 GB/T 3819-1997《纺织品和纺织制品厚度的测试》,采用 YG(B)141D 型数字式织物厚度仪进行厚度测试。

参照 GB/T 24218.3-2010《纺织品 非织造布试验方法 第3部分:断裂强力 and 断裂伸长率的测定(条样法)》,采用 YG065C 型电子织物强力仪进行拉伸性能测试。

参照 GB/T 5453-1997《织物透气性测定》,采用 YG(B)461E 型数字式织物透气仪进行透气性能测试。

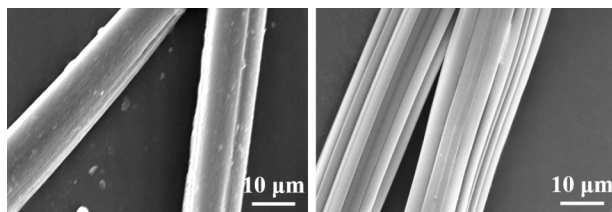
参照 YY/T 0471.1-2004《接触性创面敷料实验方法 第1部分 液体吸收性》,借助烧杯、天平、镊子等工具进行液体吸收性能测试。

2 结果与讨论

2.1 表面微观形貌

图1为壳聚糖和黏胶纤维的纵向表面微观形貌。从中可以看出壳聚糖纤维表面存在少量纵向条纹,而

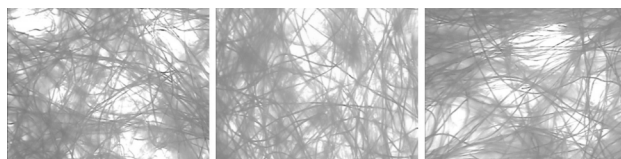
黏胶纤维表面有明显的纵向沟槽。壳聚糖纤维与黏胶纤维的这一结构特点使其具有一定的毛细效应,可有效增强吸湿保湿能力^[9-10]。



(a)壳聚糖纤维 (b)黏胶纤维

图1 壳聚糖和黏胶纤维的表面微观形貌

图2为不同配比的3种针刺非织造布试样(A1、B1、C1)在光学显微镜40×放大倍数下的表观形貌。从中可以观察到纤维间相互穿插、缠结,分布杂乱无章,纤维间抱合紧密。总体上2种纤维缠结效果较好,网孔清晰。



(a)20:80 (b)50:50 (c)100:0

图2 不同配比针刺非织造布在光镜下的表观形貌(40×)

2.2 克重与厚度

不同试样的克重与厚度见表3。从表3可以看出,A、B2组混纺试样的克重差异不大,均在98~107 g/m²之间,表明针刺密度和针刺深度对混纺试样克重的影响并不显著。而纯壳聚糖非织造布C1试样的克重为77.67±5.51 g/m²,显著低于A、B2组混纺组试样,这可能是由于本试验采用壳聚糖纤维模量(48.59±15.76 cN/dtex)大于黏胶纤维(31.58±10.55 cN/dtex),采用纯壳聚糖纤维进行铺网时,因纤维刚度大、较脆而极易遭到破坏,造成一定程度的成网困难,纤网质量稍差,故纯壳聚糖非织造布试样的克重与混纺非织造布相比出现一定程度下降。

表3 不同试样的克重与厚度

试样编号	克重/g·m ⁻²	厚度/mm
A1	105.00±9.54	0.92±0.06
A2	99.33±2.89	0.90±0.04
A3	106.67±8.08	0.84±0.02
A4	105.00±7.94	0.88±0.06
A5	104.67±3.21	0.85±0.02
A6	103.00±7.94	0.73±0.06
A7	100.67±5.69	0.87±0.05

A8	105.33±4.51	0.74±0.06
A9	100.33±7.64	0.69±0.03
B1	101.00±7.55	0.85±0.03
B2	101.33±2.52	0.79±0.07
B3	99.33±4.04	0.77±0.05
B4	101.33±3.51	0.83±0.06
B5	98.33±9.02	0.78±0.04
B6	102.00±4.36	0.69±0.04
B7	98.67±5.69	0.79±0.06
B8	101.00±4.00	0.73±0.06
B9	101.67±6.51	0.67±0.06
C1	77.67±5.51	0.63±0.02

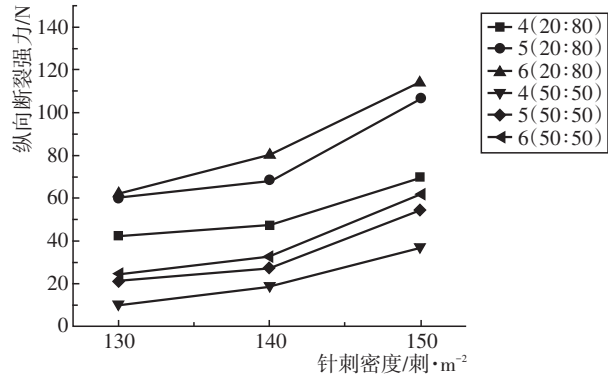
分析针刺密度和针刺深度对试样厚度的影响,由表3可以看出,18种试样的厚度范围在0.67~0.92 mm之间,且试样厚度随针刺深度和针刺密度的增加呈现出一定的下降趋势。这是由于针刺深度和针刺密度的增加均有利于提高纤维网中相邻纤维间的相互作用力,增强纤维间的摩擦与缠结作用,进而提高纤维间的抱合力;另外,表层纤维在针刺的作用下由水平状态转变为垂直状态,呈现新的排列,减小回弹作用,形成更加紧密的结构,提高试样整体的稳定性。对比表3中A1、B1、C1 3组试样的厚度,可以发现,壳聚糖纤维与黏胶纤维配比为20:80、50:50、100:0 3组试样的厚度分别为0.92±0.06 mm、0.85±0.03 mm、0.63±0.02 mm,即其他工艺参数相同的条件下(针刺密度130刺/m²,针刺深度4 mm),试样厚度随壳聚糖纤维比例的增加而呈一定的下降趋势。

2.3 拉伸断裂强力

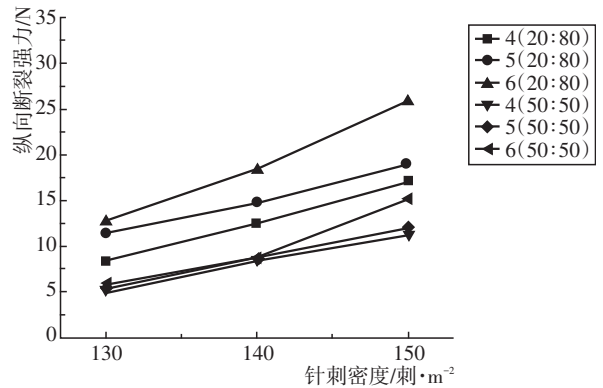
创面敷料在使用或更换中会受到不同程度的外力作用,故应具备一定的机械力学性能。图3为不同试样的纵/横向拉伸断裂强力,从图3中可以看出,壳聚糖基创面敷料的断裂强力均随针刺密度的增大而增大,且当针刺密度相同时,针刺深度越深,非织造布的断裂强力也越大。这是因为在一定范围内,针刺密度越大、针刺深度越深,纤维被刺针带起的次数越多,被拉伸越长,纤维之间抱合力显著增加,参与缠结的纤维根数也变多,这使得纤维间缠结越紧密,织物的强力就变大。但是,当针刺密度和针刺深度大到一定程度时,由于壳聚糖纤维较为脆弱,太激烈的穿刺会破坏纤维,使得织物强力反而下降^[11]。

分析原料对比对试样断裂强力的影响,对纯壳聚糖非织造布分别进行纵横向拉伸试验,因其横向强力小于预加张力200 cN,故无法完成横向拉伸测试。纵向拉伸断裂强力测试结果如图4所示,当针刺密度和针刺深度一定时(针刺密度130刺/m²,针刺深度4

mm),试样断裂强力随壳聚糖纤维占比的增加而减小。这是因为壳聚糖纤维卷曲小,初始模量大,刚度大,强度低,而黏胶纤维相对卷曲大,初始模量小,刚度小,强度优于壳聚糖纤维^[12]。所以,黏胶纤维含量越高的试样断裂强力越大。



(a)纵向



(b)横向

图3 不同试样的纵/横向断裂强力

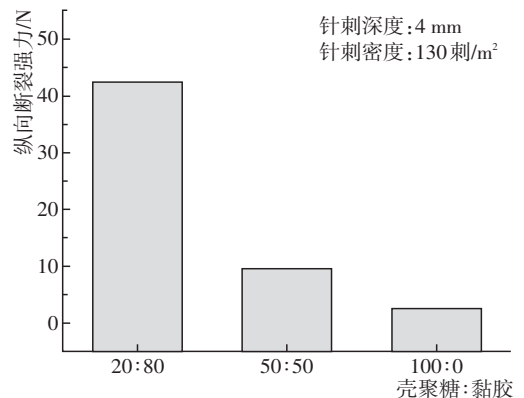
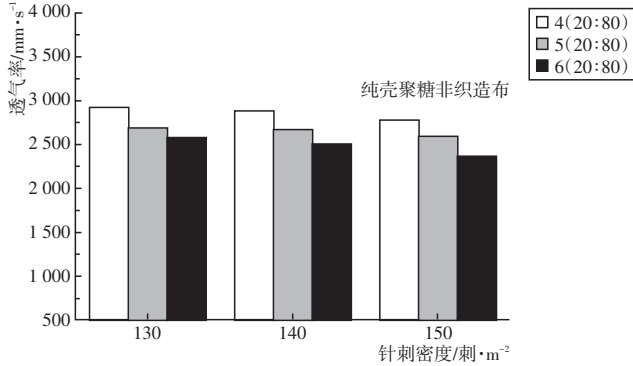


图4 原料对比对试样断裂强力的影响

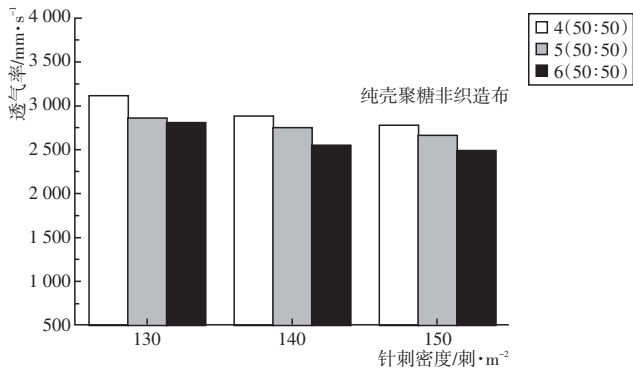
2.4 透气性

透气性是评价创面敷料的另一个重要指标。不同试样透气性结果如图5所示。从图5中可以看出,在原料配比一定时,相同针刺深度下,创面敷料的透气率

随针刺密度的增加而降低;当针刺密度一定时,针刺深度越大,试样透气率越小。这主要是因为当针刺密度和针刺深度较小时,纤维层较为蓬松,纤维间的抱合与缠结不是太紧密,纤维间孔隙较多,试样透气率较高。而当针刺密度和针刺深度逐渐增大时,纤维间抱合缠结越发紧密,纤维间孔隙变小变少,故透气性下降。



(a)壳聚糖:黏胶=20:80



(b)壳聚糖:黏胶=50:50

图5 不同试样的透气率

分析原料对比对试样透气性能的影响,当针刺密度和针刺深度一致时(针刺密度 130 刺/m²,针刺深度 4 mm),如图 6 所示,非织造布透气率随壳聚糖纤维占比的增加而增加。这是因为壳聚糖纤维卷曲度低,纤维表面光滑,在针刺时易滑散,使得织物较为松散,纤维间孔隙较多,故试样透气率上升。

2.5 液体吸收性

液体吸收性直接影响创面敷料在临床应用中的使用效果。不同试样的吸液率测试结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,所有试样的吸液率均在 700 % 以上,当原料配比、针刺深度相同时,壳聚糖基创面敷料的吸液率随针刺密度的增加而降低;当针刺密度一定时,针刺深度越大,试样吸液率越小。这主要是因为当针刺密度和针刺深度较小时,纤维层较为蓬松,纤维间的抱

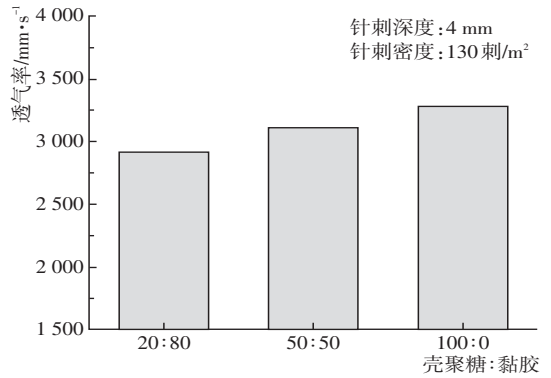
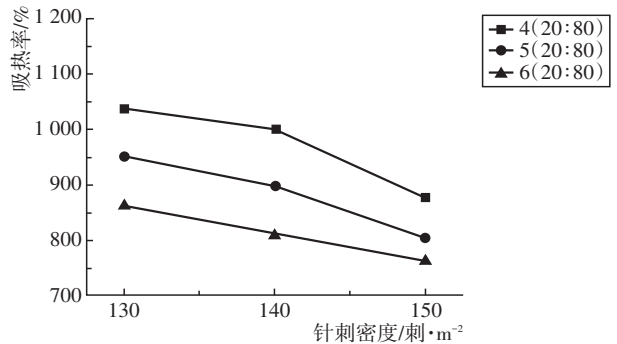
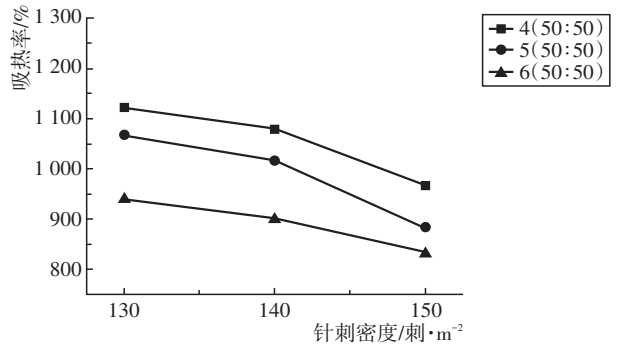


图6 原料对比对试样透气性能的影响

合作用相对较弱,纤维间孔隙较多,当针刺密度和针刺深度逐渐增大时,纤维间缠结越发紧密,纤维间孔隙逐渐变小变少,故液体吸收性下降。



(a)壳聚糖:黏胶=20:80



(b)壳聚糖:黏胶=50:50

图7 不同试样的吸液率

分析原料对比对试样液体吸收性的影响,当针刺密度和针刺深度一定时(针刺密度 130 刺/m²,针刺深度 4 mm),试样吸液率随壳聚糖纤维占比的增加而增加(见图 8)。这是因为壳聚糖纤维卷曲度低,针刺时易滑散,织物结构松散,孔隙率较高,故吸液率上升。

3 结论

(1)开发的不同试样在显微镜下均可观察到纤维

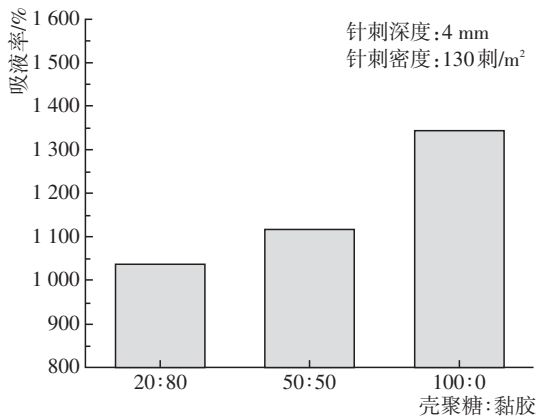


图8 原料比对试样液体吸收性的影响

间相互穿插、缠结,分布杂乱无章,纤维间抱合紧密,缠结效果较好,网孔清晰。

(2)针刺密度和针刺深度对壳聚糖/黏胶混纺非织造布试样克重的影响并不显著,而纯壳聚糖非织造布试样的克重显著低于混纺试样;试样厚度随针刺深度、针刺密度及壳聚糖纤维比例的增加而呈一定的下降趋势。

(3)壳聚糖基创面敷料的断裂强力均随针刺密度、针刺深度的增大而增大,随壳聚糖纤维占比的增加而减小。

(4)壳聚糖基创面敷料的透气率、吸液率随针刺密度、针刺深度的增加而降低,随壳聚糖纤维占比的增加而增加。

参考文献:

[1] WONG S L, DEMERS M, MARTINOD K, *et al.* Diabetes primes neutrophils to undergo NETosis, which impairs wound healing[J]. *Nature Medicine*, 2015, 21(7): 815-819.

[2] MAJD S A, KHORASGANI M R, MOSHTAGHIAN S J, *et al.* Application of chitosan/PVA nano fiber as a potential wound dressing for streptozotocin-induced diabetic rats[J]. *Biological Macromolecules*, 2016, 92: 1 162-1 168.

[3] KLINMALAI P, HAGIWARA T, SAKIYAMA T, *et al.* Chitosan effects on physical properties, texture, and microstructure of flat rice noodles[J]. *Food Science and Technology*, 2017, 76: 117-123.

[4] BAYRAM A, ÖZBEK C, SENEL M, *et al.* CO gas sorption properties of ferrocene branched chitosan derivatives[J]. *Sensors and Actuators B*, 2017, 241: 308-313.

[5] YANG Y, WANG S, WANG Y, *et al.* Advances in self-assembled chitosan nanomaterials for drug delivery[J]. *Biotechnology Advances*, 2014, 32(7): 1 301-1 316.

[6] LI J, WU Y, ZHAO L. Antibacterial activity and mechanism of chitosan with ultra high molecular weight[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 148: 200-205.

[7] 郭珊珊. 基于载银粒子聚酯纤维针刺非织造医用敷料设计技术及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.

[8] 何南霏. 胶原针刺非织造材料及其在软骨/骨组织工程中的应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.

[9] 钱清. 甲壳质纤维的制备及应用[J]. *合成技术及应用*, 2001, 16(3): 29-31.

[10] 张锐. 水刺非织造材料工艺参数与其保湿性之间的关系研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2010.

[11] 徐小萍, 张寅江, 靳向煜, 等. 壳聚糖/粘胶水刺非织造布的制备及相关性能[J]. *纺织学报*, 2013, 34(6): 51-57.

[12] 吴杰, 吴海波, 靳向煜. 壳聚糖/黏胶水刺医用敷料的制备及其性能[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2014, 40(3): 276-281.

Preparation and Properties of Chitosan-based Wound Dressing

CHENG Yue¹, LI Ke¹, CAO Ying-jie², MA Qiang², FU Yi-jun^{1,2,*}, ZHANG Wei¹, ZHANG Yu¹

(1. School of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong 226019, China;

2. Jiangsu Huaxicun Co., Ltd., Jiangyin 214420, China)

Abstract: The preparation method of chitosan-based wound dressing was developed. Chitosan and viscose fiber were used to prepare needle punched nonwoven fabrics with different raw material ratios by needle-punched nonwovens processing technology. The related properties were tested. The effects of technical parameters on the micromorphology, weight per unit area, thickness, mechanical properties, air permeability and water absorption performance were explored. The results showed that samples had ideal micromorphology, air permeability and water absorption performance. The increase of needling density and depth was beneficial to improve mechanical properties of the sample. The increase of the proportion of chitosan fibers was beneficial to improve the air permeability and water absorption performance of the sample.

Key words: chitosan; viscose; needle punched nonwoven; air permeability; water absorption