

可抗菌的海藻酸钠/棉纤维水凝胶纤维的制备与热稳定性研究

鲁雅宁^{1,2}, 张文宇^{1,2}, 姜 旻^{2*}, 韩媛媛^{1*}

¹辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺

²嘉兴大学材料与纺织工程学院, 浙江 嘉兴

收稿日期: 2024年4月23日; 录用日期: 2024年5月24日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

海藻酸钠(SA)以其来源广泛、价格低廉且毒性极低等特点在伤口敷料领域备受关注,但存在热稳定性差,抗菌性能差等缺点亟待解决。本研究以海藻酸钠为原料,加入粉碎至1 mm的棉纤维进行气动搅拌直至分散完全,得到纺丝原液,选取5 wt%的CaCl₂溶液为凝固浴,利用湿法纺丝机进行纺丝得到海藻酸钠/棉纤维水凝胶纤维,其拉伸强度可达1.22 MPa,热分解温度与纯海藻酸钠水凝胶纤维比提升了5.7%,使其具有更高的热稳定性。添加银纳米线增强其抗菌性能,当银纳米线浓度至0.09 mg/mL时抑菌圈直径最大,达到4 mm以上,在伤口敷料领域有良好的发展前景。

关键词

海藻酸钠, 棉纤维, 水凝胶纤维, 性能

Preparation and Thermal Stability of Antibacterial Sodium Alginate/Cotton Fiber Hydrogel Fiber

Yaning Lu^{1,2}, Wenyu Zhang^{1,2}, Yang Jiang^{2*}, Yuanyuan Han^{1*}

¹College of Petrochemical Engineering, Liaoning University of Petrochemical Engineering, Fushun Liaoning

²School of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing Zhejiang

Received: Apr. 23rd, 2024; accepted: May 24th, 2024; published: May 31st, 2024

*通讯作者。

文章引用: 鲁雅宁, 张文宇, 姜旻, 韩媛媛. 可抗菌的海藻酸钠/棉纤维水凝胶纤维的制备与热稳定性研究[J]. 材料科学, 2024, 14(5): 753-760. DOI: 10.12677/ms.2024.145083

Abstract

Sodium alginate (SA) has attracted much attention in the field of wound dressings due to its wide source, low price, and extremely low toxicity. However, there are shortcomings such as poor thermal stability and poor antibacterial performance that need to be addressed urgently. In this study, sodium alginate was used as the raw material, and cotton fiber crushed to 1 mm was added for pneumatic stirring until complete dispersion to obtain the spinning stock solution. 5 wt% CaCl_2 solution was selected as the coagulation bath, and the wet spinning machine was used for spinning to obtain sodium alginate/cotton fiber hydrogel fiber, whose tensile strength reached 1.22 MPa, and the thermal decomposition temperature increased by 5.7% compared with pure sodium alginate hydrogel fiber, making it have higher thermal stability. Adding silver nanowires enhances its antibacterial properties. When the concentration of silver nanowires reaches 0.09 mg/mL, the diameter of the antibacterial zone reaches its maximum, reaching over 4 mm. It has good development prospects in the field of wound dressings.

Keywords

Sodium Alginate, Cotton Fiber, Hydrogel Fiber, Performance

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 研究背景及意义

水凝胶是由主要由天然或合成亲水性化合物组成的三维网络结构[1]。它们能够吸收大量液体并膨胀，并广泛应用于骨组织工程、伤口愈合、药物传递、软骨组织工程、蛋白传递和抗生素等领域[2] [3] [4]。在所有可用材料中，海藻酸钠是一种优秀的交联材料，从海藻中获得，广泛应用于食品加工、制药、造纸和纺织品[5]。海藻酸钠具有生物相容性，毒性极低，适合生物医学应用[6]。此外，海藻酸钠水凝胶纤维可以通过商业化的传统湿法纺丝技术轻松合成。

海藻酸钠为藻类提取物，来源广泛，价格低廉[7]。海藻酸钠分子链中 G 段(α -L-古罗糖醛酸)和 M 段(β -D 甘露糖醛酸)不规则排列，其中 G 段易与钙离子(Ca^{2+})结合， Ca^{2+} 是海藻酸钠纤维纺丝的常用交联剂[8]。尽管水凝胶作为伤口敷料兼具柔软和良好生物相容性的优点，但其较差的力学性能限制了其在各个领域的应用[9]。水凝胶与人体皮肤组织的结构和性质非常相似[10]，但与皮肤细胞外基质(ECM)的纳米纤维结构不同，水凝胶主要呈现蜂窝状网状结构，无法真正模拟基质的形态[11]。另一方面，湿法纺丝敷料具有细胞外基质(ECM)类似的纳米纤维结构和大的比表面积，为细胞生长和渗透提供更多的粘附位点。因此，水凝胶与湿法纺丝的优点结合起来制备出了水凝胶纤维，这在组织工程中具有很大的潜力，并在近年来引起了广泛的研究关注[12] [13]。

与大分子抗菌物质相比，纳米银由于其较大的表面积和高活性而表现出优异的电学、光学和催化性能。此外，由于其广谱抗菌活性和有限的微生物抗性，纳米银被广泛认为是良好的医疗产品。它们已被用作抗菌剂，用于治疗伤口和烧伤，甚至作为水消毒剂或室内喷雾销售。然而，为了充分增强纳米银的抗菌性能，它们通常被分散在聚合物基体表面，而不形成大的聚集体，否则会大大降低银的抗菌效果。最近，人们对开发纳米银/聚合物复合材料产生了极大兴趣。Shi [14]等人制备了由聚四氟乙烯、聚吡咯和银纳米颗粒组成的复合膜。通过银纳米颗粒吸附在聚吡咯的方法，增加了纳米银的分散性，复合膜展现

出优异的抗菌性能。Goli [15]等人合成了表面涂有银纳米颗粒的聚丙烯纤维。Ag/聚丙烯纤维复合材料表现出优异的抗菌活性，去除效率达到 100%。然而，大多数合成聚合物是不可降解的，聚合物的单体是有毒的，这限制了纳米银/聚合物复合材料的利用。随着对微生物感染的关注增加，对有效且安全的抗菌剂的需求也在增长。

为了结合纳米银和海藻酸钠的优势，本文通过海藻酸钠、棉纤维与银纳米线制备成纺丝液并利用湿法纺丝设备快速制备海藻酸钠/棉纤维/银纳米线水凝胶纤维。此外，我们研究了海藻酸钠/棉纤维/银纳米线的抗菌性能。本文利用海藻酸钠和棉纤维快速制备水凝胶纤维，可编织形成任意形状，在药物传递和伤口愈合方面具备潜在应用。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

海藻酸钠(SA): 分析纯, 由上海阿拉丁提供; 氯化钙(CaCl_2): 分析纯, 由泰坦科技提供; 医用脱脂棉: 由可孚医疗设备有限公司提供; 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 分析纯, 由上海麦克林试剂提供; 氢氧化钠(NaOH): 分析纯, 由上海麦克林试剂提供; 牛肉膏: 生物试剂, 由上海麦克林试剂提供; 蛋白胨: 生物试剂, 由上海麦克林试剂提供; 琼脂粉: 生物试剂, 由上海麦克林试剂提供; 氯化钠(NaCl): 生物技术级, 由上海麦克林试剂提供; 银纳米线(AgNWs): 10 mg/mL, 30 nm, 由先丰科技提供; 去离子水: 自制。所有化学用品均无进一步加工, 整个实验过程全程使用去离子水。

2.2. 实验仪器

力学试验机: INSTRON5982;美国英斯特朗公司; 差示扫描量热仪(DSC): 美国 TA 沃特世科技(上海)有限公司; 高压灭菌锅: SQ810C; 重庆雅马拓科技有限公司; 洁净工作台: BSC-1600IIB2; 苏洁医疗器械(苏州)有限公司; 全温培养摇床: THZ-100; 上海一恒科学仪器有限公司。

2.3. SA/棉纤维水凝胶纤维的制备

利用湿法纺丝的方法(如图 1、图 2)制备海藻酸钠水凝胶纤维, 其中 5 wt%的氯化钙溶液作为凝固浴。将 SA 粉末加入到去离子水中, 室温下搅拌 4 h, 使 SA 充分溶胀; 然后在 50 °C 的恒温水浴中继续搅拌 0.5 h, 使 SA 充分溶解, 最终制得透明、均匀、稳定的浓度为 2 wt%的 SA 水溶液。随后, 经预清洁处理的棉纤维被切成 1 ± 0.5 mm 的长度。然后, 把这些短纤维(5% w/w)使用气动搅拌器分散在制备好的海藻酸钠溶液中。将配制好的 SA/棉纤维溶液以每小时 50 ml 的速度用 18 号针头的注射剂挤出, 并在室温中以每分钟 10 转的速度进入凝固浴中, 收集制备好的纺丝纤维并浸泡在去离子水中 24 h。

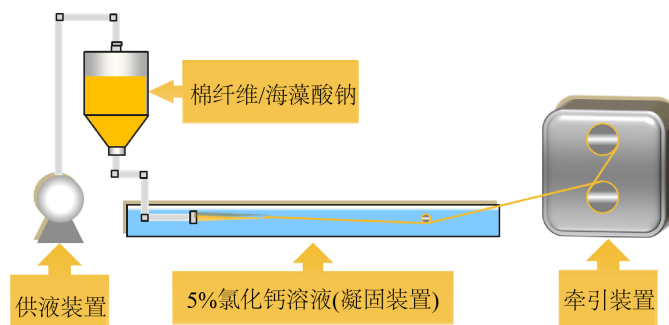


Figure 1. Schematic diagram of wet spinning equipment
图 1. 湿法纺丝设备示意图

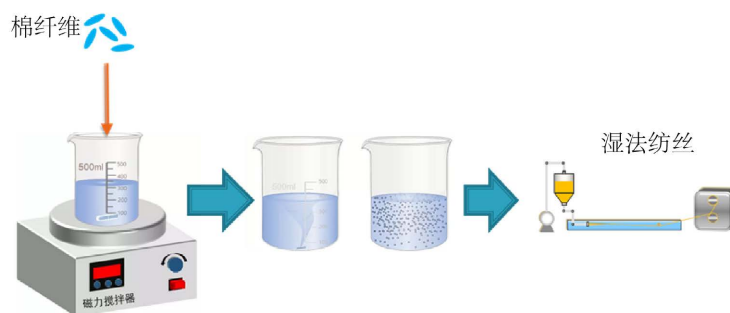


Figure 2. Preparation process diagram
图 2. 制备流程图

2.4. SA/棉纤维水凝胶纤维性能表征

直径测试：利用游标卡尺对 SA/棉纤维水凝胶纤维直径进行测试，样品取 50 根，进行直径测试并进行统计计算平均值。

形貌测试：擦净样品表面水分，利用体式显微镜对 SA/棉纤维水凝胶纤维进行表面形貌和内部形貌进行观察。

力学性能测试：用力学试验机对 SA/棉纤维水凝胶纤维进行测试，单根纤维强度测试在室温和压力下，以每分钟 100 mm 的速度、25 mm 的标距、50 N 的载荷进行。每个样品进行了五次重复测试，记录了平均值。

热稳定性测试：用差示扫描量热仪对棉纤维、SA 水凝胶纤维、SA/棉纤维水凝胶纤维分别进行测试，在惰性环境中以 5℃/分钟的升温速率，从 25℃到 400℃研究水凝胶纤维的热性质。

抗菌(抑菌圈)测试：对搭载不同浓度银纳米线的 SA/棉纤维水凝胶纤维进行抑菌圈测试，用接种环将大肠杆菌和金黄色葡萄球菌分别挑进高温灭菌过的培养基中，然后放入摇床中活化 24 h。将活化的菌液取 1 mL 与琼脂培养基进行混合然后将提前制备好的 5 mm 长的 SA/棉纤维/Ag 水凝胶纤维样品包埋在混合均匀的琼脂培养基中。放置 12 h 后根据纤维膜周围的细菌生长状况来判断抗菌效果。

3. 结果与讨论

3.1. 直径测试

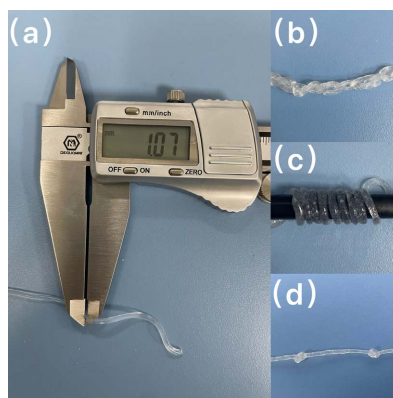
图 3 为 SA/棉纤维水凝胶纤维直径测试以及纤维编织外观。由图 3(a)可以看到，纤维直径比较细，仅为 1 mm；从图 3(b)中可以看到，纤维可以进行任意形状的编织，图 3(c)中可以看到纤维可以进行缠绕，图 3(d)中可以看到纤维可以进行打结且不易断裂，表明所得 SA/棉纤维水凝胶纤维有很好的柔韧性。

3.2. 形貌测试

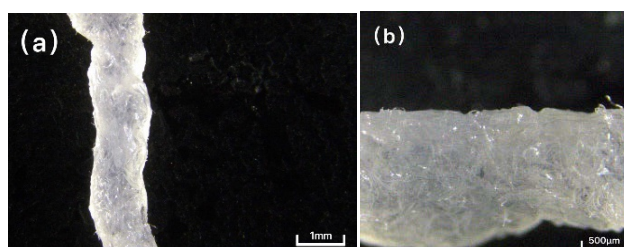
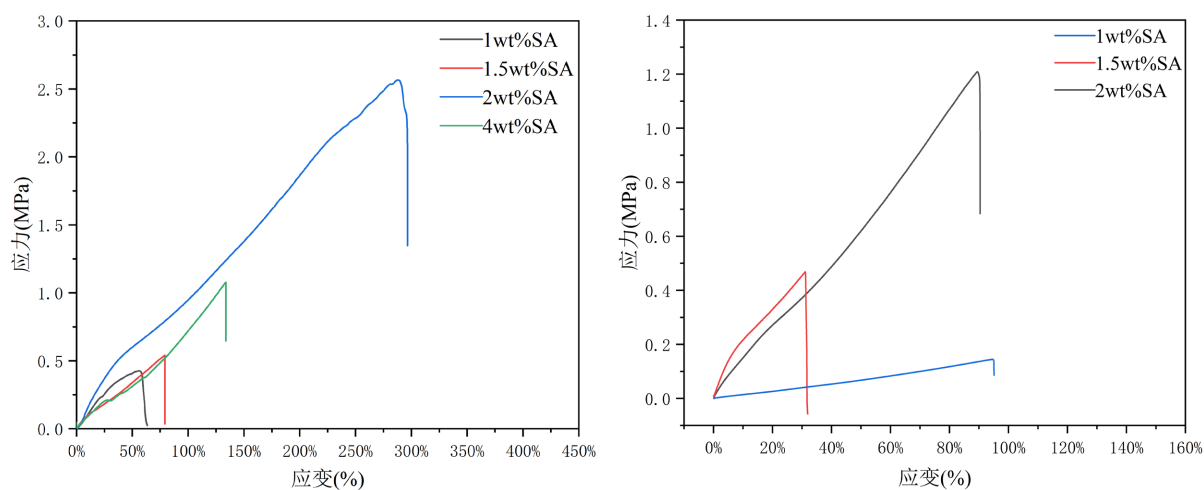
图 4 为 SA/棉纤维水凝胶纤维的体式显微镜照片。从图 4(a)可以看出，棉纤维增强的海藻酸钠水凝胶纤维表面比较不光滑。从图 4(b)中可以看到棉纤维可以清晰地显示，并能发现棉纤维在海藻纤维结构内呈现出随机定向分布。

3.3. 力学性能测试

如图 5 所示，图 5(a)显示了 SA 纤维浓度在 2 wt% 时具有最高的拉伸强度，达到了 2.54 MPa，而 1 wt% 浓度则显示了拉伸强度最低值(0.47 MPa)。可能的原因是通过增加海藻酸钠的浓度，单位面积上交联的分子将更多，但 SA 浓度达到 4 wt% 后纤维变成了脆性断裂，所以拉伸强度大幅下降。图 5(b)显示了在 SA



(a) 直径 (b) 编织 (c) 缠绕 (d) 打结

Figure 3. SA/cotton fiber hydrogel fiber diameter test and knitting appearance**图 3.** SA/棉纤维水凝胶纤维直径测试及编织外观**Figure 4.** SA/cotton fiber hydrogel fiber microscope picture**图 4.** SA/棉纤维水凝胶纤维显微镜图片

(a) 1wt%、1.5wt%、2wt%、4wt%SA 水凝胶纤维应力 - 应变图像; (b) 棉纤维加入到 1wt%、1.5wt%、2wt%SA 的力学性能

Figure 5. Stress strain curves of SA hydrogel fiber and SA/cotton hydrogel fiber**图 5.** SA 水凝胶纤维与 SA/棉纤维水凝胶纤维应力应变曲线

浓度为 2 wt% 时，复合纤维的最高拉伸强度值为 1.22 MPa，拉伸强度比纯海藻酸钠水凝胶纤维降低了约 52.7%，原因是因为棉纤维在 SA 溶液中无法完全分散，在搅拌过程中棉纤维出现了缠绕的现象，造成纤

维分布不均匀的现象，导致其拉伸性能降低。

3.4. 热稳定性测试

图 6 显示了棉纤维、SA 水凝胶纤维、SA/棉纤维水凝胶纤维的热分析曲线。在 100~130°C 处的吸热峰代表了棉纤维中水分和蜡的蒸发以及脂肪酸、脂肪酸和蛋白质的熔化。纯海藻酸盐水凝胶纤维在约 100°C 处显示了一个吸热峰，可能与-COO 基团的松散结合水分的消除和结晶结构的熔化相关[16]。棉花增强的海藻酸盐水凝胶纤维在约 130°C 处可见略微向高温方向的峰值偏移和峰值强度增加[17]。这种现象可以归因于海藻酸盐分子和棉纤维之间的分子间氢键作用，这是由-OH 基团和羰基团的存在引起的[18]。这条曲线表明，在海藻酸盐纤维中存在棉纤维会导致热行为的轻微变化。

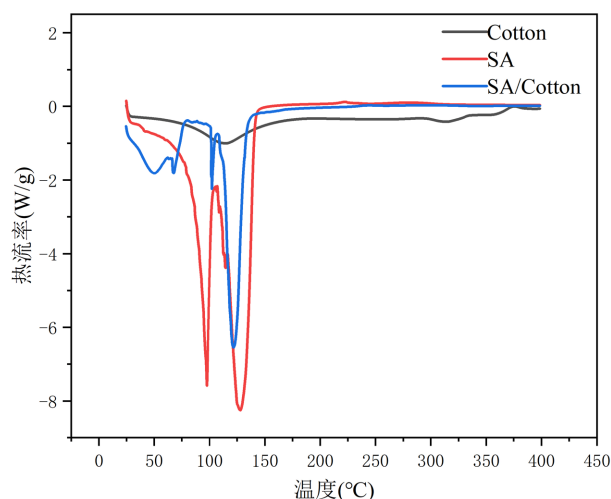


Figure 6. DSC thermal analysis diagram of cotton fiber, SA hydrogel fiber, SA/cotton hydrogel fiber

图 6. 棉纤维、SA 水凝胶纤维、SA/棉纤维水凝胶纤维的 DSC 热分析图

3.5. 抗菌(抑菌圈)测试

医用敷料与伤口接触时，如果敷料具有抗菌性能，则渗出液中的细菌能被杀死，因此抑菌性能是医用敷料的重要指标。从图 7 中得知，未添加银纳米线的 SA 基水凝胶纤维伤口敷料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出很差的抗菌活性，因为在未载银 SA 基水凝胶纤维伤口敷料附近几乎看不到抑菌圈，这是因为纯 SA 的抗菌活性较弱，且棉纤维无抑菌能力。通过抑菌性实验测得纯添加银纳米线 0.03mg/mL 后制备的海藻酸钠/棉纤维水凝胶纤维对金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径为 2.7 mm (图 7(a))，当添加银纳米线浓度为 0.09 mg/mL 时抑菌圈直径达到了 4.3 mm (图 7(c))，对大肠杆菌的抑菌效果更佳，银纳米线浓度为 0.03 mg/ml 时抑菌圈直径为 3.1 mm (图 7(d))，当银纳米线浓度为 0.09 mg/mL 时抑菌圈直径达到了 4.7 mm。因此添加银纳米线浓度到 0.09 mg/mL 时对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均有最好的抑菌效果，具备应用于医用敷料的必要条件。

4. 结论

利用湿法纺丝技术合成了棉纤维/海藻酸钠水凝胶纤维，并将其性能与纯海藻酸钠水凝胶纤维进行了比较。显微镜图像表明，复合纤维表面在添加棉纤维后变得粗糙；复合纤维的热稳定有所提高，热分解

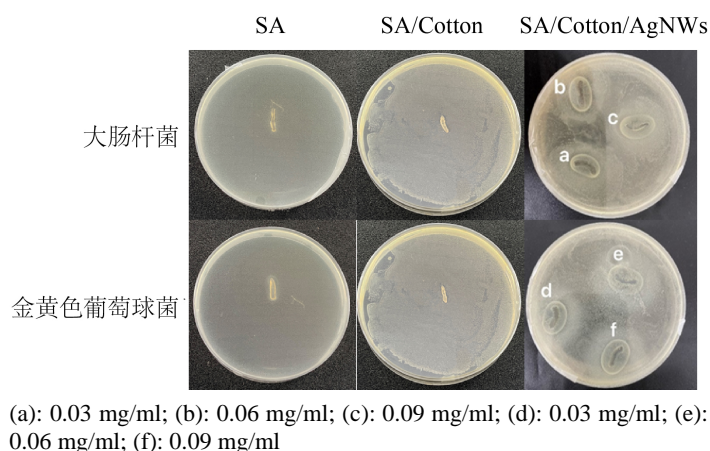


Figure 7. Antibacterial characterization of SA hydrogel fiber, SA/cotton hydrogel fiber and SA/cotton fiber/silver nanowire hydrogel fiber

图 7. SA 水凝胶纤维、SA/棉纤维水凝胶纤维和 SA/棉纤维/银纳米线水凝胶纤维抗菌表征

温度提升了 5.7%；复合纤维拉伸强度降低了 52.7%；纯海藻酸钠水凝胶纤维和复合纤维均无抗菌性，添加银纳米线浓度达到 0.09 mg/mL 时，抑菌圈直径均在 4 mm 以上，具有良好的抗菌性能。因此，将棉纤维作为增强材料添加到海藻酸钠中，成功合成了具有增强热稳定性的棉纤维/海藻酸钠水凝胶纤维，添加银纳米线后具有良好的抗菌性能。这些纤维可以用于开发具有更好药用性能的伤口敷料，在湿性愈合方面有良好的应用前景。

参考文献

- [1] Jiang, X., Yang, Z., Zhang, J., *et al.* (2024) Preparation and Characterization of Photosensitive Methacrylate-Grafted Sodium Carboxymethyl Cellulose as an Injectable Material to Fabricate Hydrogels for Biomedical Applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, **263**, 130190-130190. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.130190>
- [2] Fan, Z., Cheng, P., Liu, M., *et al.* (2020) Dynamic Crosslinked and Injectable Biohydrogels as Extracellular Matrix Mimics for the Delivery of Antibiotics and 3D Cell Culture. *RSC Advances*, **10**, 19587-19599. <https://doi.org/10.1039/D0RA02218G>
- [3] Aslam, U.M.K., Abd, I.S.R., Anwarul, H., *et al.* (2022) F-GO/Sodium Alginate Composite Hydrogels for Tissue Regeneration and Antitumor Applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, **208**, 475-485.
- [4] 钟启明, 张佳雨, 郭城, 等. 海藻酸钠水凝胶 3D 打印效果和流变特征及其相关性分析[J]. 食品工业科技, 2023, 44(23): 21-28.
- [5] 陈小芳, 郑国爽, 李茂源, 等. 可注射海藻酸钠水凝胶的制备及应用[J]. 中国组织工程研究, 2024, 28(5): 789-794.
- [6] 高宇, 邵盛培. 海藻酸钠复合水凝胶的制备及其细菌检测应用研究[J]. 中国海洋药物, 2022, 41(6): 49-56.
- [7] 刘莹松, 郭晓鹏, 魏明珠. 转化生长因子 β_3 复合海藻酸钠水凝胶修复膝关节软骨缺损[J]. 中国组织工程研究, 2022, 26(16): 2504-2509.
- [8] Gao, Q.Q., Kim, B.S. and Gao, G. (2021) Advanced Strategies for 3D Bioprinting of Tissue and Organ Analogs Using Alginate Hydrogel Bioinks. *Marine Drugs*, **19**, Article 708. <https://doi.org/10.3390/md19120708>
- [9] Inoguchi, H., Tanaka, T., Maehara, Y., *et al.* (2007) The Effect of Gradually Graded Shear Stress on the Morphological Integrity of a Huvec-Seeded Compliant Small-Diameter Vascular Graft. *Biomaterials*, **28**, 486-495. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.09.020>
- [10] Thomas, V., Jose, M.V., Chowdhury, S., *et al.* (2006) Mechano-Morphological Studies of Aligned Nanofibrous Scaffolds of Polycaprolactone Fabricated by Electrospinning. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, **17**, 969-984. <https://doi.org/10.1163/156856206778366022>

-
- [11] Hwang, C.M., Park, Y., Park, J.Y., *et al.* (2009) Controlled Cellular Orientation on PLGA Microfibers with Defined Diameters. *Biomed. Biomedical Microdevices*, **11**, 739-746. <https://doi.org/10.1007/s10544-009-9287-7>
- [12] He, Y.Q., Zhang, N.N., Gong, Q.J., *et al.* (2012) Alginate/Graphene Oxide Fibers with Enhanced Mechanical Strength Prepared by Wet Spinning. *Carbohydrate Polymers*, **88**, 1100-1108. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.071>
- [13] Enea, D., Henson, F., Kew, S., *et al.* (2011) Extruded Collagen Fibres for Tissue Engineering Applications: Effect of Crosslinking Method on Mechanical and Biological Properties. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **22**, 1569-1578. <https://doi.org/10.1007/s10856-011-4336-1>
- [14] Lei, C., Zhou, H., Feng, Z., *et al.* (2011) Low-Temperature Liquid Phase Deposited TiO₂ Films on Stainless Steel for Photogenerated Cathodic Protection Applications. *Applied Surface Science*, **257**, 7330-7334. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.122>
- [15] Goli, K.K., Gera, N., Liu, X.M., *et al.* (2013) Generation and Properties of Antibacterial Coatings Based on Electrostatic Attachment of Silver Nanoparticles to Protein-Coated Polypropylene Fibers. *ACS Applied Materials Interfaces*, **5**, 5298-5306. <https://doi.org/10.1021/am4011644>
- [16] Sarmiento, B., Ferreira, D., Veiga, F., *et al.* (2006) Characterization of Insulin-Loaded Alginate Nanoparticles Produced by Ionotropic Pre-Gelation through DSC and FTIR Studies. *Carbohydrate Polymers*, **66**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.02.008>
- [17] Yazdanshenas, E.M. and Shateri-Khalilabad, M. (2013) *In Situ* Synthesis of Silver Nanoparticles on Alkali-Treated Cotton Fabrics. *Journal of Industrial Textiles*, **42**, 459-474. <https://doi.org/10.1177/1528083712444297>
- [18] Sneha, B. and Igor, K. (2020) Alginate-Mediated Synthesis of Hetero-Shaped Silver Nanoparticles and Their Hydrogen Peroxide Sensing Ability. *Molecules (Basel, Switzerland)*, **25**, Article No. 435. <https://doi.org/10.3390/molecules25030435>