

静电纺制备丝素蛋白纳米纤维及其复合纳米纤维的研究进展

张睿晗¹, 蔡志江^{1,2*}

(1. 天津工业大学纺织学院, 天津 300387;

2. 先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津工业大学, 天津 300387)

摘要:将生物材料通过静电纺丝制备成的纳米纤维, 具有比表面积大、空隙率高、生物相容性好等优点, 因此得到广泛研究。本文主要综述了近年来国内外静电纺丝制备丝素蛋白纳米纤维的研究现状, 重点介绍了采用不同溶剂制备的纯丝素蛋白纳米纤维和丝素蛋白与其它材料复合制备的丝素蛋白复合纳米纤维, 并展望丝素蛋白纳米纤维潜在的应用前景。

关键词:静电纺丝; 丝素蛋白; 纳米纤维; 复合纳米纤维

引言

天然材料中的丝素蛋白(SF)来源于蚕丝, 它具有独特的物理和化学性质。 β 折叠结构的存在使 SF 纤维具有优良的机械性质, 同时 SF 又具有良好的生物相容性、透氧性、生物可降解性等, 而且 SF 植入人体后炎症反应轻微^[1]。基于这些性质, SF 被广泛地应用于生物医学领域, 家蚕 SF 纤维已用作手术缝合线达数十年^[2]。通过将 SF 再生制成纤维、膜、水凝胶或海绵体等多种形态后, 可在抗凝血、药物缓释、组织工程、生物传感器等许多领域得到广泛应用。一些研究者采用湿法纺丝工艺, 以极性或有溶剂溶解丝素, 利用醇类溶液作为凝固进行了纺丝^[3,4]。近年来因静电纺丝技术的发展, 掀起了制备生物基纳米纤维材料的高潮。这种静电纺丝制备的生物基纳米纤维材料能很好地模拟细胞外基质(ECM)的结构, 为组织工程支架的制备提供了崭新的方法^[5]。利用静电纺丝纺制 SF 纳米纤维支架材料, 具有比表面积大、空隙率高、生物相容性好等优点。本文主要回顾了近年来国内外静电纺丝制备 SF 纳米纤维及其复合纳米纤维的研究现状, 并对静电纺 SF 纳米纤维未来的发展作了展望。

1 静电纺丝制备纯 SF 纳米纤维

静电纺丝技术已有近百年的历史, 但是 SF 用于静电纺丝仅有十几年的时间。脱胶后的 SF 用于静电纺丝所用的主要溶剂有三种: 六氟异丙醇(HFIP)、甲酸(FA)和水, 另外, 三氟乙酸(TFA)也开始被用作纺丝溶剂。虽然通过 HFIP 可以进行 SF 的静电纺丝, 但该溶剂十分昂贵, 并不适合材料的加工使用。另外, HFIP、FA 和 TFA 这三种溶剂均有毒, 在材料内的残留会影响到材料在生物医药领域的应用。因此, 不采用有机溶剂的静电纺丝更符合生物医用材料的加工。然而以水为溶液的静电纺丝存在以下几个问题: SF 水溶液的浓度低、黏度小、水分挥发慢等。

1.1 HFIP 作为溶剂

Qu 等^[6]将 SF 膜溶解在 HFIP 中, 配制成质量分数为 10% 的 SF 溶液, 然后进行静电纺丝, 通过调整接收距离和纺丝电压来制备了平均直径分别为 400nm、800nm、1200nm 的纳米纤维。使用平接收板收集的纳米纤维膜纤维杂乱无序, 而使用转动的滚筒收集的纳米纤维膜纤维排列整齐、取向性更好。在不同直径、不同排序的纳米纤维膜上培养骨髓间充质干细胞, 结果表明, 细胞的生长和纤维的形态有密切关系, 直径较小且整齐排列的纤维膜更有利于细胞的生长。

收稿: 2012-12-13; 修回: 2013-03-25;

基金项目: 天津市自然科学基金(11JCYBJC02500);

作者简介: 张睿晗(1988-), 女, 硕士, 主要研究方向为功能非织造材料开发的应用, E-mail: 844032062@qq.com.

Salvador 等^[7]将 SF 溶于 HFIP 中配置成质量分数为 17% 的纺丝液,进行静电纺丝,然后将纤维网用聚吡咯(Ppy)和氯化钠的混合溶液进行超声波处理,使 Ppy 充分地涂布在纤维网上。扫描电镜(SEM)结果表明,所纺纤维为扁平的带状,没有 Ppy 膜的 SF 纤维平均宽度为 2300nm,纤维的宽度范围是 600~6081nm;表面涂有 Ppy 膜的 SF 纤维平均宽度为 2630nm,纤维的直径范围为 472~8670nm。Ppy 提高了纤维网的电活性,溶液中进行氧化还原反应时可以促进阴离子的贮存和传送。

Liu 等^[8]先将 SF 利用氯磺酸和吡啶进行硫酸化处理,然后用 HFIP 作为溶剂进行静电纺丝,成功制备了硫酸化 SF 纳米纤维。结果表明,硫酸化 SF 纳米纤维的平均直径为 220 ± 35 nm,而 SF 纳米纤维的平均直径为 286 ± 25 nm。硫酸化处理可以提高人造小直径血管的抗凝血性,促进血管细胞的附着、成长和增殖。

Zhang 等^[9]将再生的 SF 膜溶解在 HFIP 和 FA 中分别进行静电纺丝,比较了两种 SF 膜的形态、结构和细胞毒性。研究表明:在同样的纺丝条件下,用 HFIP 作为溶剂,纤维平均直径为 $2.0 \mu\text{m}$,FA 作为溶剂时为 $0.3 \mu\text{m}$ 。红外和 X 衍射测试结果表明:用 FA 作为溶剂的静电纺 SF 膜,在乙醇处理前后的结晶度都比以 HFIP 作为溶剂的高。在两种膜上分别植入人的表皮细胞(NHEK),结果表明:两种膜都支持细胞的粘附、生长,没有观察到明显的不同。

徐等^[10]将脱胶后的 SF 膜溶解于 HFIP 中配制成质量分数为 10% 的纺丝液,利用静电纺丝法制得再生蓖麻蚕 SF 纳米纤维膜。研究结果表明,再生蓖麻蚕 SF 静电纺纳米纤维膜中纤维表面光滑,最大直径为 $2 \mu\text{m}$,最小直径仅 100nm,平均直径为 $1.41 \mu\text{m}$ 。

1.2 FA 作为溶剂

Jao 等^[11]将 TiO_2 颗粒溶于 FA 溶液中超声波处理 2h,然后将 SF 溶于以上溶液中,按照 SF/ TiO_2 的质量比分别为:100/0、99.8/0.2、99.6/0.4 和 99.2/0.8 配置纺丝液。结果表明,当 SF 质量分数为 2.5% 和 5% 时不能进行静电纺丝,当其质量分数增大到 10% 时,可以纺出均匀的没有串珠的纤维,纤维的平均直径为 385nm,纤维表面光滑,截面为圆柱形,当 SF 质量分数增大到 20% 时,纤维的平均直径为 435nm。

Xu 等^[12]将 SF 溶于 FA 中,配制成质量分数为 13% 的纺丝液,进行静电纺丝,用乙醇对所得的纺丝膜进行处理,并在 SF 膜上培养神经鞘细胞。结果表明:所纺纤维截面呈圆柱形,表面光滑,纤维的平均直径为 420 ± 110 nm,SF 膜支持神经鞘细胞的生长和增值。

Marelli 等^[13]将 SF 膜溶于 FA 中,制成质量分数为 7.5% 的纺丝液,通过静电纺丝制备了直径为 5mm 的 SF 纳米纤维管,用于小口径血管移植。SEM 结果显示,纤维的平均直径为 750nm,甲醇处理后 SF 纳米纤维的结晶度得到了提高;机械性能测试表明,管状 SF 的内部压力和径向变形比成线性关系,体内测试结果显示 SF 纳米纤维管具有很好的生物相容性。

Zhang 等^[14]将 SF 膜溶于 FA 中,制成质量分数为 9% 的纺丝液,进行静电纺丝,并对所纺纤维膜用不同浓度的乙醇进行处理。SEM 测试结果表明乙醇处理后纤维的平均直径为 100nm,乙醇处理前的 SF 结构主要由无规卷曲和 α 螺旋,乙醇处理后 β 折叠结构的含量显著增加,但是当使用较低浓度的乙醇处理时,SF 纳米纤维变形严重,并且失重增加。

Jong 等^[15]将冷冻干燥的 SF 海绵体溶于 FA 中,进行静电纺丝,通过酰亚胺粘合剂的作用使活性多肽药物(RGDS 和 KRSR)固定在 SF 纳米纤维膜上。SEM 测试结果表明,初纺纳米纤维的平均直径为 240nm,通过 RGDS 和 KRSR 多肽类处理后,纤维直径变粗。细胞培养结果显示,在培养初期,SF 膜表面的 RGDS 能够显著地提高正常人皮肤成纤维细胞(NHDF)的粘附和接种,而 KRSR 能更有效地培养正常的人类胎儿成骨细胞(HFOB),两种多肽类均能有效地提高细胞的粘附、扩散和增值,这些影响的大小取决于肽密度。

1.3 TFA 作为溶剂

马瑞丽等^[16]将 SF 膜溶解在 TFA 中配成质量分数为 16% 的 SF 溶液,进行静电纺丝,并将纺好的纳米纤维膜用乙醇溶液处理,以诱导其发生 β 折叠转变,对乙醇处理后的静电纺纳米纤维形貌特征、力学性能等性质进行了研究与分析。分析测试结果表明:乙醇处理前纤维直径的平均值为 353.08nm,而经乙醇

处理之后纤维的平均直径增大到了 409.36nm,较处理前相比乙醇处理纤维后直径变大,纤维间变得有粘连现象。通过红外光谱可知,经乙醇处理后纤维的分子结构由以无规卷曲为主转为以 β 折叠为主,使 SF 卷曲的肽链伸展,结晶度提高,断裂强度和断裂伸长也都有所增加,并且乙醇还具有脱水作用,导致纳米纤维膜变脆,初始模量增加,力学性能、热稳定性都得到了改善。

Ohgo 等^[17]将家蚕 SF 膜溶解在 TFA 中制成质量分数为 2%~10% 的静电纺丝溶液。纺出纤维的直径在 100~1000nm 之间,实验结果表明家蚕 SF 纺丝液最佳的质量分数是 3%,最佳的场强是 1kV/cm。另外,还研究了材料的形态、结构和力学性能,并测试了 SF 膜的力学性质,经过甲醇处理之后 SF 膜最大断裂强度为 15MPa、最大断裂伸长率为 40%。

1.4 水作为溶剂

王等^[18]将柞蚕 SF 溶于水配制纺丝液,通过静电纺丝技术制备了柞蚕 SF 纳米纤维,并利用 SEM、XRD、DSC、核磁共振等测试手段研究了柞蚕 SF 水溶液静电纺纳米纤维的形貌、构象、结晶结构等。图 1 为不同纺丝浓度下制备的 SF 纳米纤维 SEM 照片,当 SF 水溶液的浓度(w/w)为 22%~25% 时,所得纤维形貌较差,含有大量的珠状物,纤维粗细不匀且有断裂现象;当浓度增至 29% 时,珠状物消失,纤维粗细趋于均匀,但存在部分扁平带状纤维;当浓度达到 31% 时,所得纤维表面平滑,粗细均匀,成圆柱状;随浓度继续增加至 33% 时,所得纤维呈扁平带状。测试结果表明,柞蚕 SF 水溶液静电纺丝的最佳质量分数为 29%~31%、所得纤维的直径范围在 217~717nm 之间,纳米纤维构象以无规卷曲和 α 螺旋为主,水蒸气处理后纤维构象由 α 螺旋向 β 折叠转变。

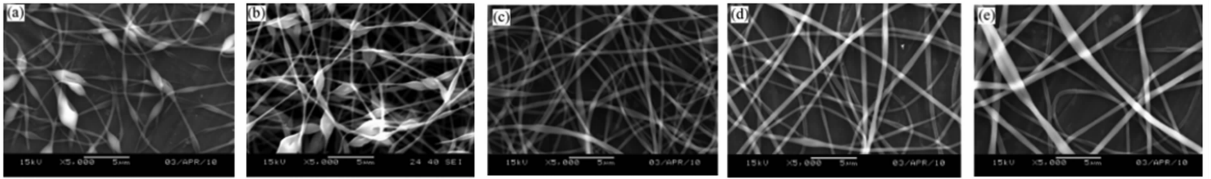


图 1 不同纺丝浓度下制备的丝素纳米纤维 SEM 照片

(a)22%;(b)25%;(c)29%;(d)31%;(e)33%

Figure 1 SEM photos of the nanofibers made from different SF concentrations

(a)22%;(b)25%;(c)29%;(d)31%;(e)33%

Zhu 等^[19]报道了调整再生 SF 溶液 pH 值来模拟蚕后部丝腺条件进行纺丝,首先把家蚕丝脱胶,溶解在 9.0mol/L 的 LiBr 溶液中,透析然后浓缩至质量分数 10%。然后在溶液中按 1:2 的比例加入 0.1mol/L 的柠檬酸-氢氧化钠-盐酸缓冲液使 pH 值降至 6.0,然后进一步浓缩至不同的浓度备用。研究了影响静电纺丝的参数,结果发现:pH 值的降低,降低了 SF 溶液可进行静电纺时的浓度,所纺纤维的截面为均匀的圆柱状,纤维的最小平均直径为 700nm,RS、WAXD 测试表明再生丝素膜的构象主要以无规卷曲为主,但是,以水为溶剂的静电纺丝,不参杂其它的有机溶剂和聚合物,可以很好地应用于组织工程支架。

Zhang 等^[20]将 SF 海绵体溶于水溶液中,制成多种浓度的 SF 水溶液下进行静电纺丝。结果发现,当 SF 水溶液的质量分数为 15% 或更低时不能获得纤维,当溶液的质量分数为 40% 或更高时候,由于粘度过高,也不能获得纤维。当 SF 溶液质量分数分别为 20%、25%、30% 和 35% 时,所纺得的扁平状的纳米纤维的宽度分别为 234、343、890 和 1016nm。甲醇处理后,纤维的表面具有凹槽,这样的表面更有利于细胞的粘附、生长和增值。

表 1 采用不同溶剂制备的丝素蛋白纳米纤维特性比较

Table 1 Characteristic comparison of SF nanofibres prepared by different solvent

| 溶剂 | 平均直径/直径范围/nm | 后处理 | 处理后平均直径/直径范围/nm | 应用 |
|---------------------|--------------|-----|-----------------|--------|
| HFIP ^[8] | 286±25 | 硫酸化 | 220±35 | 人造血管 |
| FA ^[14] | 80 | 乙醇 | 100 | 细胞培养 |
| TFA ^[16] | 353.08 | 乙醇 | 409.36 | 过滤 |
| 水 ^[18] | 217~717 | 水蒸气 | 249~749 | 组织工程支架 |

2 静电纺丝制备 SF 复合纳米纤维

SF 具有很多优良的特性,但由于 SF 从蚕丝溶解液中经过脱胶提纯出来后,二级结构发生改变,导致其易脆、结晶度低、力学性能差,这很大程度上限制了它的实际应用,要解决这一问题,必须进行改性。近年来人们尝试通过与其它天然/合成高分子材料进行共混纺丝,制备各种 SF 复合纳米纤维,来进一步提高 SF 材料综合性能,拓展 SF 纳米纤维的应用领域。

2.1 SF/甲壳素(CS)复合纳米纤维

Chen 等^[21]将 SF/CS 按不同质量比溶于 TFA/二氯甲烷的混合溶液中,相同纺丝条件下进行静电纺丝,通过 SEM 观测可知,不同甲壳素质量分数(100%、75%、50%、25%和 0%)的纳米纤维的比纤维直径分别为 316.67 ± 109.19 、 238.88 ± 132.62 、 446.93 ± 167.48 、 215.21 ± 94.99 和 398.60 ± 183.80 nm。用乙醇/氨水溶液处理除去残留的 TFA, SF 的构象由 Silk I 或无规卷曲转变为 Silk I 或者 β 折叠结构。

Cai 等^[22]将 SF 溶于 HFIP,将 CS 溶于 HFIP/TFA(9/1)的混合溶液中,然后把两种溶液以不同比例混合在一起,配制成纺丝液,进行静电纺丝。SEM 测试结果表明,纤维直径的大小主要取决于 SF 和 CS 的比率,纯 SF 纳米纤维的平均直径为 484nm, SF/CS 纳米纤维的平均直径在 185 到 484nm 之间,随着 CS 含量的增加,纳米纤维的直径逐渐减小,CS 的质量分数为 20%、50%和 80%时,纳米纤维到平均直径分别为 249、214 和 185nm。随着 SF 含量的增加,纳米纤维的拉伸强度从 1.3MPa 增加到 10.3MPa。

Park 等^[23,24]将再生 SF 和 CS 以不同质量比溶解在 FA 及 HFIP 中,配制成纺丝液,在相同的条件下进行静电纺丝,通过 SEM 观察发现,发现随着 CS 含量的增加,采用 FA 为溶剂,纤维的平均直径从 450nm 下降到 130nm;而采用 HFIP 为溶剂,纤维的平均直径从 920nm 下降到 340nm。这是因为随着混合溶液中 CS 的增加,溶液的电导率增加,并且在后处理时 SF 的结构转变也更快,但当 CS 质量分数超过 40%时容易形成珠状物。将 SF 和甲壳素结合,从组分和结构上实现了仿天然细胞外基质。

2.2 SF/明胶(gelatin)复合纳米纤维

Yin 等^[25]用聚乳酸作为壳, SF 与 gelatin 共混作为核,通过静电纺制备核壳结构的纳米纤维支架,其中 SF 与 gelatin 的质量比为 70:30 和 50:50,从 SEM 观察到 PLA/SF-gelatin(50:50)的纤维较 PLA/SF-gelatin(70:30)更细,为 134 ± 14 nm,且孔隙率也从 87%增加到 89%, gelatin 可增加其静电纺丝性能,使纳米纤维毡具有更大的比表面积,有利于细胞的黏附和生长。

Wang 等^[26] SF 和 gelatin 以不同的质量比(100:0、70:30 和 50:50)溶于 FA 溶液中,获得质量分数为 13%~15%的纺丝液,在相同条件下进行静电纺丝。图 2 为不同静电纺参数的 SF/gelatin 血管支架纳米纤维的 SEM 图。分析可知,纺丝结果与其粘度有很大关系。当 SF/gelatin 的比例为 100:0 或者当溶液浓度为 11%时,纺丝液的粘度较小,导致纤维不连续、有串珠或者纤维断裂、不连续。当 SF/gelatin 的比例为 50:50 或者当溶液浓度为 15%时,纺丝液的粘度太大,导致纤维的粘附,纤维直径较为分散,并且直径较大。当 SF/gelatin 的质量比为 70:30,纺丝液的质量分数为 13%时,可以纺得均匀、无串珠、连续、较细的纳米纤维,纤维平均直径达到 139 ± 26 nm。

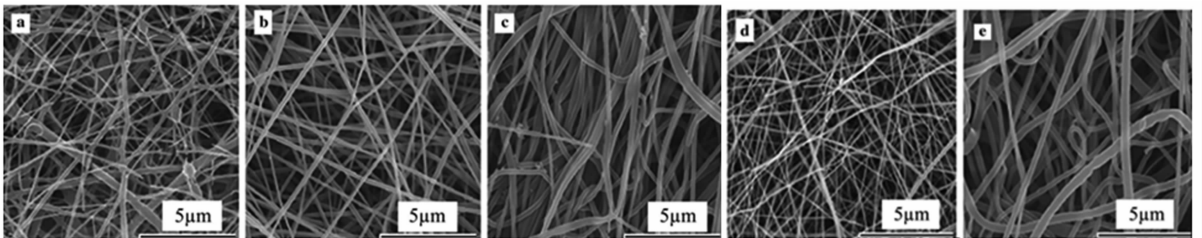


图 2 不同比例和浓度的 SF/gelatin 纳米纤维 SEM 图

(a) 100:0, 13wt. %; (b) 70:30, 13wt. %; (c) 50:50, 13wt. %; (d) 70:30, 11wt. %; (e) 70:30, 15wt. %

Figure 2 SEM micrographs of the SF/gelatin nanofibres with different ratios and concentrations

(a) 100:0 and 13wt. %; (b) 70:30 and 13wt. %; (c) 50:50 and 13wt. %; (d) 70:30 and 11wt. %; (e) 70:30 and 15wt. %

2.3 SF/聚乳酸(PLA)复合纳米纤维

Li 等^[27]将 SF 和 PLA-羟基乙酸共聚物(PLGA)以 2:1 的质量比溶解于 5% 的 HFIP 中,进行静电纺丝。结果表明,纺丝电压为 20kV,挤出率为 2mL/h,当接收距离为 10cm 时,纤维的平均直径为 593nm,当接收距离为 15cm 时,纤维的平均直径为 334nm。这种静电纺制备的 SF/PLA-PLGA 纳米纤维膜能够模拟细胞外基质,并培养细胞附着,对大白鼠周围神经损伤进行了有效的修复。和其自身修复不同的是,通过控制这种膜的规格、降解速率、机械性能和体系结构可以灵活地控制其修复效果。

He 等^[28]将 SF/PLA 以不同的比例溶解在 HFIP 中,配制成质量分数为 8% 的纺丝液,进行静电纺丝。结果表明,加入了 10% 的 PLA 后溶液的可纺性显著提高,与纯 SF 相比,所得的纤维平均直径从 583nm 下降到 178nm,另外加入 PLA 后,纤维的机械性能明显提高,热学性能保持稳定。FTIR 和 XRD 测试结果表明,5% 的 PLA 能够诱导 SF 构象由无规卷曲和 α 螺旋转变为 β 折叠,但是当 PLA 的含量大于 10% 时,SF 中的 β 折叠结构的含量下降,当 PLA 的含量超过 15% 时,SF/PLA 复合纳米纤维的直径开始增大。

2.4 SF/胶原蛋白(Collagen)复合纳米纤维

Wang 等^[29]将 Collagen-SF-PLGA 按照 25:25:50 和 35:35:30 的比例溶解在 HFIP 中,配制成质量分数为 5% 的纺丝液,进行静电纺丝,并在纤维膜上进行细胞培养。SEM 测试结果表明,以上两种比例的纺丝液所纺纤维的直径分别为 280 ± 26 nm 和 168 ± 21 nm,拉伸强度分别为 1.76 ± 0.32 MPa 和 1.25 ± 0.20 MPa,SEM 和四甲基偶氮唑盐比色法测试结果表明 Collagen-SF-PLGA(50:25:25)复合纳米纤维支架更适合应用于神经组织工程。

Zhou 等^[30]将 SF/Collagen 溶于水,进行静电纺丝,成功制备了 SF/Collagen 混纺纳米纤维毡,随着纺丝液浓度的增加,纤维变粗,其直径从 100nm 逐渐增大到 8.1 μ m,其纤维形貌发生显著变化。纺丝液中 Collagen 的含量可影响纳米纤维的结晶度和直径,过多的 Collagen 使纤维形貌呈带状,且结晶度略微下降,但含水率和应力变化不大。当 SF 和 Collagen 质量比为 100:10 时,SF 的结晶度最高,二级结构中 β 折叠结构的含量最大。

2.5 SF/纤维素复合纳米纤维

Huang 等^[31]将 SF 溶解在 FA 溶液中,然后加入纤维素纳米晶须(CNW)的水性悬液进一步搅拌溶解,纺丝液中 SF 的质量分数为 20%,CNW 的质量分数在 0~4% 之间变换,间隔为 1%。结果发现,没有加入 CNW 的纤维平均直径为 250nm,加入 CNW 后纤维直径明显降低为 123 ± 23 nm。加入 CNW 使纺丝液的导电性增大,纺得的纤维的拉伸性能大大提高,当 CNW 的质量分数为 2% 时,纳米纤维膜的拉伸强度和杨氏模量明显提高,比未添加 CNW 的纳米纤维膜高 2 倍。

Zhou 等^[32]将 SF 和醋酸纤维素(CA)按照不同比例混合溶解在 FA 溶液中,在相同条件下通过静电纺丝制备了 SF/CA 混合纳米纤维。通过 SEM、FTIR、XRD 和 DSC 对其结构和热学性能进行了测试,结果表明:加入 CA 后其溶液可纺性明显提高,纤维直径在 50~300nm 之间,这是由于加入少量 CA 能够诱导 SF 分子从无规卷曲向 β 折叠结构转变,相应地,其热学和机械性能得到了提高。但是当 CA 质量分数超过 30% 时,SF/CA 溶液的可纺性明显降低,可以观察到 SF 和 CA 之间存在明显的相位分离。

此外,Zhou 等^[33]也将 SF/CA 以不同比例溶解于 TFA 中配制成质量分数为 12% 的纺丝液,进行静电纺丝。结果发现纯 SF 和纯 CA 纳米纤维都是连续的,表面光滑,附着力较小,纤维平均直径分别为 353.1 和 197.5nm,与纯的纳米纤维相比,混合后所纺纤维均匀,但直径较大,这是由于 CA 分散相均匀的分布于 SF 的连续相中,导致纺丝液体的粘度较大,当 CA 的质量分数超过 20% 时,纤维直径变细,但是不均匀。

2.6 SF/碳纳米管(CNT)复合纳米纤维

Pan 等^[34]将多壁碳纳米管(MWNT)与 SF 复合,利用其水溶液进行静电纺丝,成功纺制了 SF/MWNT 复合纳米纤维。测试结果表明:MWNT 可以均匀地分散在 SF 溶液中,所纺纤维是带状的,平均宽度为 3 μ m,厚度为 200~700nm 之间。与纯纺 SF 纳米纤维相比具有更小的截面、更多的 β 折叠和 α 螺

旋/无规卷曲结构。

此外, Kang 等^[35]将质量分数为 0.02% 的 MWNT 加入到 SF 中, 通过静电纺丝法成功制备 SF/MWNT 纳米纤维膜。经 SEM 观察, MWNT 的加入促使纳米纤维表面有微小的突起, 纤维的平均直径为 $420 \pm 70 \text{ nm}$, 而未加入 MWNT 的纳米纤维表面光滑, 纤维的平均直径为 $290 \pm 40 \text{ nm}$ 。TEM 结果显示 MWNT 随 SF 纳米纤维轴向分布, 且分布均匀。通过拉曼光谱测试, MWNT 的加入不会影响 SF 分子的结构和形态, 而拉伸测试结果表明, MWNT 的加入使得纤维沿轴向分散对齐, SF/MWNT 纳米纤维膜的杨氏模量和断裂强度分别提高了 48.2% 和 49.3%, 柔性材料的断裂伸长率较高, MWNT 的加入使得纤维的刚性增加, 因而断裂伸长率有所下降。

表 2 丝素蛋白复合纳米纤维的特性

Table 2 Characteristics of SF composite nanofibres

| 材料体系 | 平均直径/直径范围/nm | 性质及特点 |
|-----------------------------|--------------|--------------------------|
| SF/CS ^[23] | 130 | 从组分和结构上实现了仿天然细胞外基质 |
| SF/gelatin ^[25] | 134 ± 14 | 组织工程血管支架 |
| SF/PLA ^[28] | 178 | 优良的生物相容性和降解性, 促进细胞的粘附和生长 |
| SF/Collagen ^[30] | 100 | 组织工程血管支架 |
| SF/纤维素 ^[31] | 123 ± 23 | 膜分离和医用领域 |
| SF/MWNT ^[34] | 420 ± 70 | 高孔隙率、透气透氧性好, 利于细胞粘附和增殖 |

3 展望

静电纺 SF 材料具有优良的生物相容性、可降解性, SF 静电纺丝 SF 膜能够很好支持细胞的粘附、增殖和分化, 这些都表明了静电纺 SF 纳米纤维将作为一种新颖的生物材料在生物材料领域有潜在的使用价值。虽然目前对其研究报道还比较少, 但随着 SF 静电纺丝技术的成熟, 研究的重点逐步转向 SF 静电纺丝材料的应用。

与 HFIP 和甲酸等有毒溶剂相比, 以水作为溶剂制备的静电纺 SF 支架会更有利于细胞在其上面生长、黏附, 因而避免了有毒溶剂在支架材料中的残留, 所以以水为溶剂的静电纺丝将会是 SF 静电纺丝研究的主要方向。

参考文献:

- [1] Kim S H, Nam Y S, Lee T S, Park W H. Polym J, 2003, 35(2): 185~190.
- [2] Vepari C, Kaplan D I, Prog Polym Sci, 2007, 32(8/9): 991~1007.
- [3] Lee K H, Baek D H, Ki C S, Park Y H. Int J Biol Macromol, 2007, 41(2): 168~172.
- [4] Perez Rigueiro J, Biancotto L, Corsini P, Marsanob E, Elicesa M, Plazaa G R, Guinea G V. Int J Biol Macromol, 2009, 44(2): 195~202.
- [5] Jin H J, Chen J S, Karageorgiou V, Altman G H, Kaplan D L. Biomaterials, 2004, 25(6): 1039~1047.
- [6] Qu J, Zhou D D, Xu X J, Zhang F, He L H, Ye R, Zhu Z Y, Zhang H X. Appl Surf Sci, 2012, 261: 320~326.
- [7] Salvador A C, Maria I R, Jose G M, Luis M O, Jose L C, Jose M M, Toribio F O. Bioelectrochemistry, 2012, 85: 36~43.
- [8] Liu H F, Li X M, Zhou G, Fan H B, Fan Y B. Biomaterials, 2011, 32: 3784~3793.
- [9] Zhang F, Zuo B Q, Bai L. J Mater Scie, 2009, 44(20): 5682~5687.
- [10] 徐梅, 左保齐. 丝绸, 2008(3): 16~18.
- [11] Jao W C, Yang M C, Lin C H, Hu C C. Polym Adv Technol, 2012, 23(7): 1066~1076.
- [12] Xu S Q, Yan X L, Zhao Y H, Wang W, Yang Y M. J Appl Polym Sci, 2011, 119(6): 3490~3494.
- [13] Marelli B, Alessandrino A, Farè S, Freddi G, Mantovani D, Tanzi M C. Acta Biomater, 2010, 6(10): 4019~4026.
- [14] Zhang F, Wang J N, Zuo B Q. 2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (ICBBE 2010), 2010: pp 4.
- [15] Jong W K, Chang S K, Young H P. Macromol Res, 2010, 18(5): 442~448.

- [16] 马瑞丽,赵亚梅. 现代纺织技术, 2012(2): 1~5.
- [17] Ohgo K, Zhao Ch H, Kobayashi M, Asakura T. *Polymer*, 2003, 44(3): 841~846.
- [18] 王晓磊, 戴卫国, 何建新, 张一风, 王延伟, 崔世忠. *材料科学与工程学报*, 2012, 30(2): 287~290.
- [19] Zhu J X, Ma Y L, Shao H L, Hu X C. *AATCC Rev*, 2010, 10(6): 61~64.
- [20] Zhang K H, Mo X M, Huang C, He C L, Wang H S. *J Biomed Mater Res A*, 2010, 3(3): 976~983.
- [21] Chen S H, Lai G J, Chen J P. 2011 IEEE 4th International Nanoelectronics Conference, 2011: pp 2.
- [22] Cai Z X, Mo X M, Zhang K H, Fan L P, Yin A L, He C L, Wang S H. *Int J Mol Sci*, 2010, 11(9): 3529~3539.
- [23] Park W H, Jeong L, Yoo D I, Hudson S. *Polymer*, 2004, 45(21): 7151~7157.
- [24] Park K E, Jung S Y, Lee S J, Min B M, Park W H. *Int J Biol Macromol*, 2006, 38(3/4/5): 165~173.
- [25] YIN G B, ZHANG Y Z, WANG S D, SHI D B, Dong Z H, FU W G. *J Biomed Mater Res A*, 2010, 93(1): 158~163.
- [26] Wang S D, Zhang Y Z, Yin G B, Wang H W, Dong Z H. *Mat Sci Eng C-Bio S*, 2010, 30(5): 670~676.
- [27] Li S, Wu H, Hu X D, Tu C Q, Pei F X, Wang G L. *Artif Cells Blood Substitues Immobilization Biotechnol*, 2012, 40(1/2): 171~178.
- [28] He J X, Qin Y R, Cui S Z, Gao Y Y, Wang S Y. *J Mater Sci*, 2011, 46(9): 2938~2946.
- [29] Wang G L, Hu X D, Lin D, Dong C C, Wu H. *In Vitro Cell Dev-An*, 2011, 47(3): 234~240.
- [30] Zhou J, Cao C B, Ma X L, Lin J. *Int J Biol Macromol*, 2010, 47(4): 514~519.
- [31] Huang J, Liu L, Yao J M. *Fibers and Polymers*. 2011, 12(8): 1002~1006.
- [32] Zhou W T, He J X, Du S, Cui S Z, Gao W D. *Iran Polym J*, 2011, 20(5): 389~397.
- [33] Zhou W T, He J X, Du S, Cui S Z, Gao W D. *Fiber Polym*, 2011, 12(4): 431~437.
- [34] Pan H, Zhang Y P, Hang Y C, Shao H L, Hu X C, Xu Y M, Feng C. *Biol Macromol*, 2012, 13(9): 2859~2867.
- [35] Kang M, Chen P, Jin H J. *Curr Appl Phys*, 2009, 9(1): S95~S97.

Advances on Fabrication of Electrospun Silk Fibroin Nanofibres

ZHANG Rui-han¹, CAI Zhi-jiang^{1,2*}

(1. *School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;*

2. *Key Laboratory of Advanced Textile Composite Materials of Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)*

Abstract: The silk fibroin nanofibres membrane fabricated by electrospinning has large surface specific area, high prosity, biocompatibility, etc. Therefore, it is widely investigated at home and abroad. This article mainly reviews the development on fabrication silk fibroin nanofibres by electrospinning method. The emphasis is focused on the preparation of pure silk fibroin nanofibres and silk fibroin composite nanofibres using different solvent. The potential applications for these nanofibres have also been expected.

Key words: Electrospinning; Silk fibroin; Nanofibres