

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610114312.0

[51] Int. Cl.

A61L 15/28 (2006.01)

A61L 27/48 (2006.01)

A61L 27/44 (2006.01)

A61L 29/12 (2006.01)

A61L 31/12 (2006.01)

D01D 5/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008年5月7日

[11] 公开号 CN 101172164A

[22] 申请日 2006.11.3

[21] 申请号 200610114312.0

[71] 申请人 中国科学院化学研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北一街2号

[72] 发明人 韩志超 贺爱华 许杉杉 李军星

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

代理人 李 柏

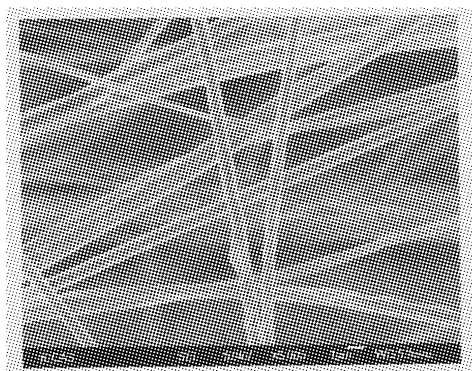
权利要求书3页 说明书16页 附图3页

[54] 发明名称

可生物降解及吸收的生物高分子纳米纤维膜材料及其制法和用途

[57] 摘要

本发明属于可生物降解及可生物吸收的生物高分子无纺布材料领域，特别涉及可生物降解及可生物吸收的纤维素和纤维素基的复合纳米纤维膜材料及其制备方法和工业、医用用途。利用静电纺丝设备得到可生物降解及可生物吸收的纤维膜材料，以纤维素重量为基准，该材料的成分组成为 $0 < \text{纤维素} \leq 100$ 重量份， $0 \leq \text{其它生物高分子} < 100$ 重量份，治疗性药物 $0 \sim 10$ 重量份或无机催化剂 $0 \sim 50$ 重量份和/或无机增强剂 $0 \sim 50$ 重量份。本发明的材料具有良好的生物相容性、生物降解性及生物吸收性，可用于止血材料，伤口包覆材料，组织工程支架材料，药物输送、释放，人造皮肤、血管，术后防粘连材料，美容材料以及催化剂载体，过滤膜，防辐射材料等方面。



1. 一种可生物降解及吸收的生物高分子纳米纤维膜材料，其特征是：所述的生物高分子纳米纤维膜材料是以纤维素重量为基准，该材料的成分组成为 $0 < \text{纤维素} \leq 100$ 重量份， $0 \leq \text{其它生物高分子} < 100$ 重量份，治疗性药物 $0 \sim 10$ 重量份或无机催化剂 $0 \sim 50$ 重量份和/或无机增强剂 $0 \sim 50$ 重量份；所述的纤维素或其它生物高分子的纤维直径在 $50\text{nm} \sim 5000\text{nm}$ 。

2. 根据权利要求1所述的生物高分子纳米纤维膜材料，其特征是：所述的可生物降解及可生物吸收的生物高分子纳米纤维膜材料的纤维是无序排列结构、单向排列结构、交叉排列结构、卷曲无序结构、卷曲单向排列结构或卷曲交叉排列结构。

3. 根据权利要求1或2所述的生物高分子纳米纤维膜材料，其特征是：所述的纤维素为医用脱脂棉，聚合度在 $1000 \sim 1500$ 范围内，或非溶解性木浆纤维，聚合度在 $500 \sim 800$ 范围内。

4. 根据权利要求1或2所述的生物高分子纳米纤维膜材料，其特征是：所述的其它高分子材料的分子量为 $5 \sim 200$ 万；选自：透明质酸，明胶，藻酸盐，丝蛋白，壳聚糖，硫酸软骨素，肝素，胶原蛋白，核酸，纤维素蛋白，血清纤维结合蛋白，多肽，琼脂，葡聚糖或上述高分子的衍生物中的一种或一种以上的共混物；或

选自：聚羟基丁酸戊酸酯，聚羟基丁酸己酸酯，聚己内酯，聚乙交酯，聚丙交酯，聚乳酸，聚乳酸与己内酯或乙交酯的共聚物，聚对二恶酮，聚氨酯，聚磷酸酯，聚氧乙烯中的一种或一种以上的共混物，以及丙交酯、乙交酯、丁内酯、戊内酯、己内酯、环氧乙烷、环氧丙烷中的两种或两种以上的共聚物；或

选自：聚乙烯吡咯烷酮或聚乙烯醇；或

选自：甲基纤维素，乙基纤维素，非晶纤维素，羟甲基纤维素，羟乙基纤维素，羟丙基纤维素，羟丙基甲基纤维素中的一种或一种以上的共混物；或

选自：淀粉、乙基淀粉、甲基淀粉中的一种或一种以上的共混物。

5. 根据权利要求1或2所述的生物高分子纳米纤维膜材料，其特征是：所述的治疗性药物选自： AgCl 、 TiO_2 、纳米银、磺胺嘧啶、增效联磺、诺氟沙

星、环丙沙星、氧氟沙星、降钙素、胰岛素、神经生长因子、神经节苷脂、氢化可的松、控制生长因子、驱虫类药、抗凝血类药、抗分支杆菌、消炎药、抗生素、抗病毒药、抗感染药、抗肿瘤药、放射线类药物、免疫类制剂、止痛药、抗过敏药、驱虫药、利尿类制剂、肌肉松弛药、性激素、抗抑郁药、抗癫痫药、抗高血压药、抗心律失常药、抗糖尿病药、抗甲状腺药、镇咳药、类固醇类制剂、造影剂、收敛剂、抗前列腺炎类制剂药物中的一种或一种以上的共混物；或选自从草药、藏药、蒙药、苗药或其它中草药提取物中的一种或是多种治疗各种疾病的有效成分。

6. 根据权利要求1或2所述的生物高分子纳米纤维膜材料，其特征是：所述无机增强剂为羟基磷灰石、 β -磷酸钙、钛酸钾晶须、铬酸钾、碳酸钙、磷酸氢钙或磷酸二氢钙；所述催化剂为 TiO_2 、活性炭、Pt、Rh、Pd 或贵金属催化剂。

7. 一种根据权利要求1~6任一项所述的生物高分子纳米纤维膜材料的制备方法，其特征是，该方法按以下步骤进行：

(1). 纤维素静电纺丝原液的配制：将纤维素溶解在离子液体中得到均匀透明的纤维素溶液，其中纤维素溶液的浓度为1wt%~15wt%；之后向上述溶液中加入有机溶剂，加入有机溶剂的质量与纤维素溶液质量比为1:1~8:1；以纤维素重量为基准，在其中加入治疗性药物0~10重量份或无机催化剂0~50重量份和/或无机增强剂0~50重量份；

用无机溶剂和/或有机溶剂配制其它高分子溶液的浓度为0.5wt%~50wt%，以纤维素重量为基准，在其中加入治疗性药物0~10重量份或无机催化剂0~50重量份和/或无机增强剂0~50重量份；

(2). 静电纺丝工艺为：将步骤(1)得到的含有纤维素的溶液以及其它高分子溶液分别装入温度为20~80℃的静电纺丝设备的给料装置中，溶液的供料速率为5~300 ul/min；给料装置的喷丝头与接地的收集器之间的距离为5~25cm；环境温度为20~70℃；环境的空气流速为0~8.5 m³/hr；开启高压电源，开启装有含有纤维素溶液的给料装置泵，喷射流喷射到收集器上，得到可生物降解及可生物吸收的纤维素高分子纳米膜材料；或同时开启装有纤维素溶液和其它高分子溶液的给料装置泵，得到可生物降解及可生物吸收的纤维素基的复合纳米纤维膜材料；其中收集器的温度范围30~80℃；收集器的移动速度为0~10m/min，喷丝头的移动速度为0~5m/min；

(3). 将步骤(2)所制备的高分子纳米纤维膜材料在无水乙醇中浸泡以除去残留溶剂,并用无水乙醇反复淋洗纤维膜直至残余纺丝溶剂被完全洗涤掉,将纤维膜在真空干燥箱中真空干燥,得到可生物降解及吸收的生物高分子纳米纤维膜材料。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征是:将得到的可生物降解及吸收的生物高分子纳米纤维膜材料置于乙醇/水的混合溶液中,加入计量的交联剂进行交联,然后用大量的去离子水洗涤直至残余的交联剂完全洗涤掉,然后于真空干燥箱中真空干燥,得到不同交联度的可生物降解及吸收的生物高分子纳米纤维膜材料;其中可生物降解及可生物吸收高分子纤维膜材料与乙醇/水的混合溶液的重量与体积比为1:20~2000 g/ml,乙醇与水的体积比为80~100:0~20,交联剂在混合溶液中浓度为1~200mmol/L;

所述交联剂选自碳二亚胺,戊二醛,蚁醛,双环氧化合物或二乙烯基砜中的一种。

9. 根据权利要求7所述的方法,其特征是:所述的离子液体为1-乙基,3-甲基醋酸咪唑盐离子液体、1-乙基,3-甲基氯咪唑盐离子液体、1-乙基,3-甲基溴咪唑盐离子液体、1-烯丙基,3-甲基氯咪唑盐离子液体、1-烯丙基,3-甲基溴咪唑盐离子液体、1-烯丙基,3-甲基硫氰根咪唑盐离子液体、1-烯丙基,3-甲基醋酸咪唑盐离子液体、1-丁基,3-甲基醋酸咪唑盐离子液体、1-丁基,3-甲基氯咪唑盐离子液体或1-丁基,3-甲基溴咪唑盐离子液体;

所述的有机溶剂为砜、亚砜、二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺。

10. 一种根据权利要求1~6任一项所述的生物高分子纳米纤维膜材料的用途,其特征是:所述的可生物降解及吸收的生物高分子纳米纤维膜材料用于催化剂载体,过滤膜,防辐射材料,或作为医用组织工程支架材料、药物释放膜、人造皮肤、人造血管、创伤敷料、药物输送、生物膜、伤口包敷材料、止血材料、伤口包覆材料、术后防粘连材料或美容材料。

可生物降解及吸收的生物高分子纳米纤维膜材料及其制法和用途

技术领域

本发明属于可生物降解及可生物吸收的生物高分子无纺布材料领域，特别涉及可生物降解及可生物吸收的纤维素和纤维素基纳米纤维膜材料及其制备方法和工业、医用用途。

背景技术

纤维素是一种廉价易得的可再生资源，广泛存在于自然界各种生物、非生物体中，木材、棉花、滤纸等都含有大量的纤维素，而且纤维素也是构成植物细胞的基本成分，它存在于所有植物当中，是植物界中一种最丰富的可再生有机资源，因而它具有良好的生物相容性，是一种天然的可生物降解及可生物吸收的资源。未改性的纤维素由于分子内及分子间强大的氢键作用，不溶于水、稀酸或稀碱，也不溶于一般有机溶剂，因而具有优良的耐酸碱、耐腐蚀、耐有机溶剂的性能；同时，纤维素比起其它天然高分子具有更为优良的热学及力学性能，因而作为应用材料有着更强的稳定性，便于加工成型应用。纤维素纺丝的研究至今已有 100 多年的历史。在过去的大部分时间里，纤维素纺丝都是利用粘胶纤维进行的，这种方式既浪费又带来环境问题，所以近几十年来，大量的工作集中在利用纤维素的无污染纺丝技术制造高性能纤维的研究上。但是用传统的纺丝方法很难纺出直径小于 500 nm 的纤维素纤维。

静电纺丝法是一种制备聚合物超细纤维的简单而有效的加工工艺，从其发现到现在已有将近 100 年的历史，该方法的原理是首先将聚物流体带上几千至上万伏高压静电，带电的聚合物液滴在电场力的作用下形成 Taylor 锥，并在锥顶点被加速，当电场场强足够大时，聚合物液滴克服表面张力形成喷射细流，喷射细流在空中形成多种形式的不稳定流动并最终落在接地的接收装置上，可根据接收装置的不同，形成类似非织造布状或有序排列的超细纤维组成的聚合物纤维膜。电纺丝技术首先是由 Zeleny (Phys. Rev. 1914. 3: 69~91) 发明的，Formhals (US Patent, 1,975,504. 1934) 对其申请了专利。Taylor 等人在电驱溅射流上所做的工作，奠定了电纺丝的基础

(Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1969, 31:453~475.)。纳米纤维比其同种的常规纤维表现出更好的力学性质、界面性质, 有很强的吸附力以及良好的过滤性、阻隔性、粘合性和保温性等, 可用于很多特殊场合 (Polymer 2001, 43(3):1025~1029; J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2001, 39(21):2598~2606; AIChE Journal, 1999, 45(1):190 ; J. Electrostatics, 1995. 35:151 ~ 160; Polymer, 1999, 40(16):4585 ~ 4592 ; Adv. Mater. 2000, 12(9):637 ~ 640 ; Nanotechnology, 1996, 7(3):216~223; J. Coated Fabrics, 1998. 28:63~72; J. Macromol. Sci. -Phys., 1997, B36(2):169~173), 尤其在生物医学领域: 超细纤维膜可用作组织修复材料, 如血管等。还可用作隔离膜和止血用品; 超细纤维的尺度与细胞外基质相当, 因此用作支架时能够为细胞的繁殖、迁移和生长提供较好的模板; 在电场力作用下, 可降解聚合物超细纤维可直接贴敷在皮肤的伤口, 它不但促进伤口愈合, 有利于正常皮肤的生长, 而且还使皮肤不留疤痕; 由于超细纤维膜孔径范围通常在 500nm~1 μ m, 表面积高达 5~100m²/g, 因而用作创伤敷料防止细菌侵入, 同时使受体能够有效地与外界进行物质和能量的交换。

由于静电纺丝技术应用电场力而非机械力来进行纤维制造, 因此此项技术对溶液的性质有一些特殊的要求, 如携带电荷能力、溶剂挥发性等。而纤维素又由于分子间及分子内强大的氢键作用, 具有多种有机、无机溶剂不溶的性质, 因而, 目前国内外较多的是研究改性纤维素的高压静电纺丝 (J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2004, 42(1):5~11; Materials Letters 2005, 59:2998~3001; J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem. 2004, 42:4289~4299; Biomacromolecules 2004, 5:197~201; Journal of Applied Polymer Science 2004, 91:242~246), 如乙基纤维素或醋酸纤维素的电纺, 这类纤维素衍生物的耐溶剂能力大大减弱。醋酸纤维素纺丝之后可再进行化学后处理, 如浸泡在 NaOH 碱溶液中破坏酯键使其还原为纤维素纤维膜。但通过化学改性的纤维素静电纺丝不但破坏了纤维素的天然性质, 而且改性过程产物损失较多, 还原过程中对纳米纤维的形态及性能也有影响, 工业化生产污染严重, 应用不便。已有的静电纺丝实验通过对新的纤维素溶液体系的探索, 表明原生纤维素可以通过静电纺丝技术制备超细纤维。美国 Cornell 大学最初选用的乙烯二胺/ NH₄SCN 类体系 (Polymer Preprints. 2003, 44(2):168~169) 进行纤维素的静电纺丝, 其溶液制备较为复杂, 溶剂毒性大, 纺丝效果不佳, 纤维丝粗细不均, 有珠状物存在; 在其之后 LiCl / DMAc 体系 (J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys. 2005, 43: 1673~1683) 被用来进行纤维素的静电纺丝溶剂, 由

于 LiCl 的加入减弱或破坏了纤维素分子内及分子间氢键,使得纤维素可以很好的溶于 DMAc 中,但是由于 DMAc 的挥发性不好,因而收集条件比较苛刻,需要 100 摄氏度左右的高温使 DMAc 挥发或者采用过滤膜接收后加热使溶剂挥发。波兰的 Piotr Kulpinski (Journal of Applied Polymer Science. 2005, 98:1855~1859)选用 NMMO 有机溶剂溶解纤维素进行静电纺丝,需要在 80~100 度水浴接收,且由于 NMMO 本身的高毒性、副产品易爆炸、溶剂回收和再循环使用的成本高等问题,也成为纤维素纤维膜后期应用的瓶颈问题。Gunaranjan Viswanathan 等人(Biomacromolecules. 2006, 7(2):15~418)将纤维素溶解在 1-丁基, 3-甲基氯咪唑盐离子液体中制备纤维素纤维,将纤维素/肝磷脂溶解在 1-丁基, 3-甲基氯咪唑盐/1-乙基, 3-甲基安息香酸咪唑盐中制备复合纤维材料,通过采用乙醇浴除去不挥发的离子液体接收到微米级的纤维素纤维。但文中报道的纤维粗细不均匀,大都在 1~15 微米之间,且纤维之间粘连严重,成树枝状结构。

静电纺丝过程需要调节与控制诸多的加工参数(如电场强度、电极结构、喷丝头直径和溶液的流体速率)和溶液的物理参数(如溶液粘度和表面张力)。原生纤维素由于本身分子间/分子内强大的氢键网络,具有多种溶剂不溶性质,使得无论纤维素本身的溶解还是控制溶解后溶液的物理参数都变得异常困难。本发明通过选用合适的离子液体溶解原生纤维素,通过加入合适的有机溶剂调节溶液的物理参数以及通过设计合适的纺丝工艺参数,能够连续制备出粗细均匀甚至纤维直径可控的纤维素纳米纤维。另外,通过接收板的取向调节,制得平行排列或者无纺布形式的纳米纤维膜,并通过双喷头或者多喷头静电纺丝装置,制得纤维素与其它天然或人工合成高分子的纳米复合纤维膜,并进一步研究其生物、物理、力学性质,必然能够扩大纤维素及纤维素基纳米纤维膜的应用。用静电纺丝技术制备的纤维素及其复合材料具有良好的生物相容性、生物降解性及生物吸收性能,可用于止血材料,伤口包覆材料,组织工程支架材料,药物释放膜,人造皮肤、人造血管、创伤敷料、药物输送、生物膜、术后防粘连材料、美容材料等方面;再基于纤维素材料本身具有的多种有机溶剂不溶的性能,可应用于催化剂载体,过滤膜,防辐射、抗腐蚀材料等方面。

发明内容

本发明的目的之一是提供可生物降解及吸收的生物高分子纳米纤维膜材料。

本发明的目的之二是提供可生物降解及吸收的具有良好生物物理力学性能的纤维素纳米纤维膜。

本发明的目的之三是提供可生物降解及吸收的具有良好生物相容性的纤维素基的复合纳米纤维膜材料。

本发明的目的之四是提供可生物降解及吸收的具有良好生物物理力学性能的纤维素纳米纤维膜的制备方法。

本发明的目的之五是提供可生物降解及吸收的具有良好生物相容性的纤维素基复合纳米纤维膜的制备方法。

本发明的目的之六是针对离子液体、有机溶剂的选择，并通过工艺参数的改进，提供静电纺丝法制备纤维素及纤维素基可生物降解及吸收的纳米纤维膜材料的具体工艺参数。

本发明的目的之七是通过纤维素离子液体溶液和一种或多种天然高分子水溶液，利用多喷头静电纺丝设备，将两种性能迥异的材料加工成复合纳米纤维布，通过所选天然高分子具有的优良止血性能以及纤维素在体内降解时间长的特点，制备一种新型的止血材料和伤口包覆材料。

本发明的目的之八是通过纤维素离子液体溶液和一种或多种人工合成生物相容性高分子溶液，利用多喷头静电纺丝设备，制备组成含量不同的纤维素基纳米纤维膜，提供一种可以做大面积创伤敷料以及人工皮肤的可生物降解吸收的新型材料。

本发明的目的之九是通过化学交联的方法提供不同交联度的天然高分子-纤维素高分子纳米复合纤维膜材料，并通过改变纳米纤维膜微观或宏观的形貌以实现制备不同细胞黏附速度的新型纤维素基复合的新型组织工程支架材料。

本发明的目的之十是提供含治疗药物的纤维素基生物高分子复合纤维膜材料及其制备方法和潜在的医用用途。

本发明的目的之十一是提供可以作为催化剂载体的纤维素基生物高分子纤维膜材料及其制备方法。

本发明的可生物降解及吸收的生物高分子纳米纤维膜材料，包括可生物降解及可生物吸收的纤维素膜材料和纤维素基的复合纳米纤维膜材料，以纤维素重量为基准，该材料的成分组成为 $0 < \text{纤维素} \leq 100$ 重量份， $0 \leq \text{其它生物高分子} < 100$ 重量份，治疗性药物 $0 \sim 10$ 重量份或无机催化剂 $0 \sim 50$ 重量份和/或无机增强剂 $0 \sim 50$ 重量份；所述的纤维素或其它生物高分子的纤维直径在 $50\text{nm} \sim 5000\text{nm}$ 。

本发明的可生物降解及可生物吸收的生物高分子纳米纤维膜材料的纤维可以是无序排列结构、单向排列结构、交叉排列结构、卷曲无序结构、卷曲单向排列结构或卷曲交叉排列结构。

所述的纤维素为医用脱脂棉，聚合度在 1000~1500 范围内，或非溶解性木浆纤维，聚合度在 500~800 范围内。

所述的其它高分子材料的分子量为 5~200 万。选自：透明质酸，明胶，各种藻酸盐，丝蛋白，壳聚糖，硫酸软骨素，肝素，胶原蛋白，核酸，纤维素蛋白，血清纤维结合蛋白，多肽，琼脂，各种葡聚糖或上述高分子的衍生物中的一种或一种以上的共混物；或

选自：聚羟基丁酸戊酸酯，聚羟基丁酸己酸酯，聚己内酯，聚乙交酯，聚丙交酯，聚乳酸，聚乳酸与己内酯或乙交酯的共聚物，聚对二恶酮，聚氨酯，聚磷酸酯，聚氧乙烯中的一种或一种以上的共混物，以及丙交酯、乙交酯、丁内酯、戊内酯、己内酯、环氧乙烷、环氧丙烷中的两种或两种以上的共聚物；或

选自：聚乙烯吡咯烷酮或聚乙烯醇；或

选自：甲基纤维素，乙基纤维素，非晶纤维素，羟甲基纤维素，羟乙基纤维素，羟丙基纤维素，羟丙基甲基纤维素中的一种或一种以上的共混物；或

选自：淀粉、乙基淀粉、甲基淀粉中的一种或一种以上的共混物。

所述的治疗性药物选自：AgCl、TiO₂、纳米银、磺胺嘧啶、增效联磺、诺氟沙星、环丙沙星、氧氟沙星、降钙素、胰岛素、神经生长因子、神经节苷脂、氢化可的松、控制生长因子、驱虫类药、抗凝血类药、抗分支杆菌、消炎药、抗生素、抗病毒药、抗感染药、抗肿瘤药、放射线类药物、免疫类制剂、止痛药、抗过敏药、驱虫药、利尿类制剂、肌肉松弛药、性激素、抗抑郁药、抗癫痫药、抗高血压药、抗心律失常药、抗糖尿病药、抗甲状腺药、镇咳药、类固醇类制剂、造影剂、收敛剂、抗前列腺炎类制剂药物中的一种或一种以上的共混物；或选自从草药、藏药、蒙药、苗药或其它中草药提取物中的一种或是多种治疗各种疾病的有效成分。

用于制备可生物降解及吸收的生物高分子纳米纤维膜材料的纤维素离子液体静电纺丝装置可采用如图 1 所示的单喷头装置，或如图 2 所示的多喷头装置，或其它能够实施本发明方法，得到本发明可生物降解及吸收的生物高分子纳米纤维膜材料的任何装置。

本发明的可生物降解及吸收的生物高分子纳米纤维膜材料的制备方法按

以下步骤进行：

(1). 纤维素静电纺丝原液的配制：将纤维素溶解在离子液体中得到均匀透明的纤维素溶液，其中纤维素溶液的浓度为 1wt%~15wt%；之后向上述溶液中加入有机溶剂，加入有机溶剂的质量与纤维素溶液质量比为 1:1~8:1；以纤维素重量为基准，在其中加入治疗性药物 0~10 重量份或无机催化剂 0~50 重量份和/或无机增强剂 0~50 重量份；

其它高分子分别配制成各自纺丝效果良好的溶液，用合适的无机溶剂（如水）和/或有机溶剂（如甲酸、乙酸、乙醇、丙酮、二甲基甲酰胺或它们的任意混合物等）配制高分子溶液的浓度为 0.5wt%~50wt%，以纤维素重量为基准，在其中加入治疗性药物 0~10 重量份或无机催化剂 0~50 重量份和/或无机增强剂 0~50 重量份。

(2). 静电纺丝工艺为：将步骤（1）得到的含有纤维素的溶液以及其它高分子溶液分别装入温度为 20~80℃的静电纺丝设备的给料装置中，调整溶液的供料速率为 5~300 ul/min，优选供料速率为 10~150 ul/min；给料装置的喷丝头与接地的收集器之间的距离为 5~25cm，优选为 7~20 cm；环境温度为 20~70℃，优选为 40~60 ℃；环境的空气流速为 0~8.5 m³/hr，优选为 0.5~5 m³/hr；开启高压电源（静电压为 1~60kV，适宜值为 15~30 kV），开启装有含有纤维素溶液的给料装置泵，喷射流喷射到收集器（如滚筒）上，得到可生物降解及可生物吸收的纤维素高分子纳米膜材料；或同时开启装有纤维素溶液和其它高分子溶液的给料装置泵，得到可生物降解及可生物吸收的纤维素基的复合纳米纤维膜材料；其中收集器的温度范围 30~80℃，适宜温度为 40~60 ℃；收集器的移动速度为 0~10m/min，喷丝头的移动速度为 0~5m/min；

(3). 将步骤（2）所制备的高分子纳米纤维膜材料在无水乙醇中浸泡 2~24 小时以除去残留溶剂，并用无水乙醇反复淋洗纤维膜直至残余纺丝溶剂被完全洗涤掉，将纤维膜在 20~60 ℃真空干燥箱中真空干燥 0.5~50 小时后，得到可生物降解及吸收的生物高分子纳米纤维膜材料，置于干燥器中保存；

(4) 用化学交联的方法提供不同交联度的可生物降解及可生物吸收高分子纤维膜材料：将步骤（3）得到的可生物降解及可生物吸收高分子纤维膜材料置于乙醇/水的混合溶液中，加入计量的交联剂，于 0~40℃ 交联 1~48 小时，然后用大量的去离子水洗涤直至残余的交联剂完全洗涤掉，然后于 20~60 ℃真空干燥箱中真空干燥 2 天左右。其中可生物降解及可生物吸收高分子

纤维膜材料与乙醇/水的混合溶液的重量与体积比为 1: 20~2000 g/ml, 乙醇与水的体积比为 80~100: 0~20, 交联剂在混合溶液中浓度为 1~200mmol/L。

所述的给料装置的喷丝头的数目为 1 个或 1 个以上。

所述的收集器在收集纤维时可以进一步浸泡在高分子相应的不良溶剂中, 能够更有效的除去残留的离子液体。

在静电纺丝过程中, 诸多参数影响静电纺丝过程的稳定性、连续性、纤维的粗细及均匀度等, 例如纤维素的分子量, 其它高分子的分子量、溶液浓度、溶剂、环境温度、环境的空气流动速度、静电压、喷头的移动速度、收集器的转速或移动速度等。

本发明是以离子液体和其它有机溶剂为纺丝溶剂制备纤维材料, 通过所述的电纺丝方法可以实现纤维素在离子液体溶液体系中的静电纺丝, 以及离子液体与其它生物高分子的共混溶液的静电纺丝, 制备纤维素以及纤维素基的复合纳米纤维无纺布, 还可以通过对纺丝后纤维的后处理为纳米纤维膜材料的进一步广泛应用提供了可能。

所述的纤维素或纤维素/其它天然高分子溶液的静电纺丝加工过程所用设备包括: 高压电源、供料泵、喷丝头、收集装置、环境温度控制设备等构成; 高压电源一般可采用正负直流高压输出电源, 输出的最大电压在 40~60kV; 供料泵的输出方式可以采用多种输出频率的输出泵给料, 一般的最大输出范围在 300 微升/分钟以下; 喷丝头材料选用不锈钢、铜或铁镍合金等良导体, 喷丝头直径在 1mm 以下, 还可以根据产量需要采用单喷头纺丝或多喷头分布纺丝的方式, 多喷头纺丝一般选用喷丝头平行分布, 可以 1~5 排喷丝头, 单排喷丝头数量一般为 20 个以下, 相邻喷丝头之间距离为 1~5cm; 收集装置可以为铝箔直接收集或不锈钢、铜或铁镍合金等良导体金属丝的平行排列或是交叉排列的网状收集, 收集装置部分可以采用旋转圆盘、平板、滚筒等各种形式的收集器, 亦可根据需要采用对所选体系不良溶剂作为收集体系的液体收集方式; 电纺丝环境温度控制装置可以采用红外灯加热方式、电阻丝加热方式、循环热空气加热方式, 一般最高加热温度不高于 80℃, 系统为 PID 控制, 一般控制精度在 ±3℃ 范围内。

所述的离子液体为 1-乙基, 3-甲基醋酸咪唑盐离子液体、1-乙基, 3-甲基氯咪唑盐离子液体、1-乙基, 3-甲基溴咪唑盐离子液体、1-烯丙基, 3-甲基氯咪唑盐离子液体、1-烯丙基, 3-甲基溴咪唑盐离子液体、1-烯丙基, 3-甲

基硫氰根咪唑盐离子液体、1-烯丙基，3-甲基醋酸咪唑盐离子液体、1-丁基，3-甲基醋酸咪唑盐离子液体、1-丁基，3-甲基氯咪唑盐离子液体或1-丁基，3-甲基溴咪唑盐离子液体。

所述的有机溶剂为砒、亚砒、二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺。

所述的治疗性药物可根据要求适当增加添加药物的含量，以不影响纺丝性能为准，亦可通过先制备纤维后浸泡的方法以在纤维中载入更多的药物。

所述无机增强剂为羟基磷灰石、 β -磷酸钙、钛酸钾晶须、铬酸钾、碳酸钙、磷酸氢钙或磷酸二氢钙等。

所述催化剂为 TiO_2 、活性炭或金属催化剂等。

所述的金属催化剂是Pt、Rh、Pd等贵金属催化剂或茂金属催化剂。

所述交联剂选自碳二亚胺，戊二醛，蚁醛，双环氧化合物或二乙烯基砒等中的一种。

本发明公开了一种以离子液体为主，同时含有其它有机溶剂的纺丝溶剂来制备静电纺丝原液，通过静电纺丝工艺的控制与调节实现纤维素溶液的静电纺丝，制备纤维直径在几十纳米至几微米的纤维膜材料，通过与多种生物高分子纺丝共混，加入治疗药物或无机催化剂和/或无机增强剂来制备不同组份及功能的新型的纤维素或纤维素基复合纳米纤维布。本发明的材料具有良好的生物相容性、生物降解性及生物吸收性能，可用于催化剂载体，过滤膜，防辐射材料等工业领域，也可以作为医用组织工程支架材料、药物释放膜、人造皮肤、人造血管、创伤敷料、药物输送、生物膜（固定化酶和催化体系的基质）、伤口包敷材料、止血材料、伤口包覆材料、术后防粘连材料以及美容材料等。

本发明的特点：

1. 提供了一种有效的通过静电纺丝制备纤维素以及纤维素为主的复合纳米纤维膜材料的方法，攻克了纤维素溶液体系不易纺丝的技术难题；
2. 通过实现纤维素离子溶液的静电纺丝，并通过调节工艺参数，成功制备出形貌可控的纤维素及纤维素基复合纳米纤维膜材料；
3. 提供了一种具有纳米尺度结构的纤维素及纤维素基的纳米复合纤维膜材料，更大的发挥了纤维素基复合材料的特点，尤其是在作为过滤膜，催化剂载体以及生物医药学方面的应用。
4. 提供了含药物、无机增强剂、催化剂的纤维素基纳米纤维膜材料及制备方法和医用用途。

附图说明

- 图 1. 本发明实施例 1 单喷头装置示意图。
图 2. 本发明实施例 4 多喷头装置示意图。
图 3. 本发明实施例 1 的纤维素纤维 SEM 图。
图 4. 本发明实施例 2 的纤维素纤维 SEM 图。
图 5. 本发明实施例 3 的纤维素纤维 SEM 图。
图 6. 本发明实施例 5 的纤维素/乙基纤维素复合纤维 SEM 图。
图 7. 本发明实施例 9 的纤维素/甲基淀粉/药物复合纤维 SEM 图。

附图标记

1. 注射器 2. 高压电源 3. 滚筒 4. 注射器泵 5. 喷丝头

具体实施方式

实施例 1

请参见图 1。高压电源 2 采用负直流高压输出电源，输出的最大电压为 40kV，高压电源通过导线连接到注射器 1 的喷丝头 5 的喷射端；注射器泵 4 的输出方式采用多种输出频率的输出泵驱动注射器给料，最大输出范围为 300 微升/分钟，注射器泵通过导管连接到注射器 1 的喷丝头给料端；喷丝头材料选用不锈钢，喷丝头直径为 0.8mm；收集装置为铜丝平行排列的旋转滚筒 3，滚筒 3 的直径为 80mm，铜丝间距为 7.5mm；静电纺丝环境温度控制装置采用红外灯加热方式，系统为 PID 控制，控制精度在 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 范围内。

(1) 溶液的配制：配制浓度为 5wt% 的纤维素的离子液体 1-乙基，3-甲基醋酸咪唑盐溶液 5ml，其中纤维素是聚合度为 1500 的医用脱脂棉，在上述溶液中加入有机溶剂二甲基亚砜，其中二甲基亚砜与纤维素溶液的质量比为 2/1，搅拌均匀，置于注射器中；

(2) 调整静电纺丝装置：选用单喷丝头装置，旋转滚筒作为收集器；调节喷丝头与收集装置之间的距离为 12cm；纺丝的环境温度为 25 度，环境中的空气流速控制在 $0.5\sim 0.8\text{ m}^3/\text{hr}$ ；

(3) 设置纺丝工艺参数：开启高压电源，调节电压至 22KV，溶液的给料速度为 100ul/min，滚筒转速为 300 r/min，进行纺丝，将滚筒上的纤维素纤维膜浸泡入 10ml 无水乙醇中 24h 后，另用 10ml 无水乙醇分 5 次淋洗纤维膜，20 度真空干燥 1 天，得到可生物降解及吸收的纤维素纳米纤维膜材料为单向排列结构，纤维平均直径为 800nm（见图 3）；

(4) 所制备的纤维膜可用于过滤膜，催化剂载体，防辐射材料，伤口包覆材料，创伤敷料、药物输送、生物膜（固定化酶和催化体系的基质）、术后防粘连材料、美容材料等。

实施例 2

设备与实施例 1 相同。

(1) 溶液的配制：配制浓度为 10wt% 的纤维素的离子液体 1-烯丙基，3-甲基醋酸咪唑盐溶液 10ml，其中纤维素是聚合度为 800 的木浆纤维素，在上述溶液中加入有机溶剂二甲基甲酰胺，其中二甲基甲酰胺的质量/纤维素溶液的质量比为 2/1，搅拌均匀，置于注射器中；

(2) 调整静电纺丝装置：选用单喷丝头装置，旋转滚筒作为收集器；调节喷丝头与收集装置之间的距离为 15cm；纺丝的环境温度为 45 度，环境中的空气流速控制在 $0.5\sim 0.8\text{ m}^3/\text{hr}$ ；

(3) 设置纺丝工艺参数：开启高压电源，调节电压至 18KV，溶液的给料速度为 60ul/min，滚筒转速为 200 r/min，喷丝头移动速度为 2m/min，滚筒转动经过无水乙醇浴，进行纺丝，将滚筒上的纤维素纤维膜浸泡入 20ml 无水乙醇中 24h 后，另用 20ml 无水乙醇分 5 次淋洗纤维膜，之后于 20 度真空干燥 1 天，得到可生物降解及吸收的纤维素纳米纤维膜材料为单向排列结构，纤维平均直径为 500nm（见图 4）；

(4) 所制备的纤维膜可用于过滤膜，催化剂载体，防辐射材料，伤口包覆材料，创伤敷料、药物输送、生物膜（固定化酶和催化体系的基质）、术后防粘连材料、美容材料等。

实施例 3

设备与实施例 1 相同，收集装置改为铜丝交叉排列的旋转滚筒。

(1) 溶液的配制：配制浓度为 10 wt% 的纤维素的离子液体 1-烯丙基，3-甲基氯咪唑盐溶液 5ml，其中纤维素是聚合度为 800 的木浆纤维素，在上述溶液中加入有机溶剂二甲基亚砜，其中二甲基亚砜的质量/纤维素溶液的质量比为 2/1，搅拌均匀，置于注射器中；

(2) 调整静电纺丝装置：选用单喷丝头装置，旋转滚筒作为收集器；调节喷丝头与收集装置之间的距离为 15cm；纺丝的环境温度为 25 度，环境中的空气流速控制在 $0.5\sim 0.8\text{ m}^3/\text{hr}$ ；

(3) 设置纺丝工艺参数：开启高压电源，调节电压至 22KV，溶液的给料速度为 30ul/min，滚筒转速为 300 r/min，滚筒浸在无水乙醇浴中转动，进行纺丝，将滚筒上的纤维素纤维膜收集，浸泡入 10ml 无水乙醇中 12h 后，用 10ml 无水乙醇分 5 次淋洗纤维膜，于 20 度真空干燥 1 天，得到可生物降解及吸收的纤维素纳米纤维膜材料为卷曲交叉排列结构，纤维平均直径为 200nm（见图 5）；

(4) 所制备的纤维膜可用于过滤膜，催化剂载体，防辐射材料，伤口包覆材料，创伤敷料、药物输送、生物膜（固定化酶和催化体系的基质）、术后防粘连材料、美容材料等。

实施例 4

请参见图 2。高压电源 2 采用负直流高压输出电源，输出的最大电压为 40kV，高压电源通过导线连接到注射器 1 的喷丝头 5 的喷射端；注射器泵 4 的输出方式采用多种输出频率的输出泵驱动注射器给料，最大输出范围为 300 微升/分钟，注射器泵通过导管连接到注射器 1 的喷丝头给料端；喷丝头材料选用不锈钢，喷丝头直径为 0.8mm；1~5 排喷丝头平行分布，每排喷丝头数量为 1~20 个，相邻喷丝头之间距离为 1~5cm；收集装置为铜丝平行排列的旋转滚筒 3，滚筒 3 的直径为 120mm，铜丝间距为 7.5mm，静电纺丝环境温度控制装置采用红外灯加热方式，系统为 PID 控制，控制精度在 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 范围内。

(1) 溶液的配制：配制浓度为 5 wt% 的纤维素的离子液体 1-烯丙基，3-甲基咪唑盐溶液 20ml，其中纤维素是聚合度为 1500 的医用脱脂棉，在上述溶液中加入有机溶剂二甲基亚砜，其中二甲基亚砜的质量/纤维素溶液的质量比为 2/1，搅拌均匀；另外，配制浓度为 1.3 wt% 的透明质酸的水/二甲基甲酰胺溶液 20ml，其中透明质酸是分子量为 200 万的医药级透明质酸，水/二甲基甲酰胺的体积比为 50: 150；将含有纤维素的溶液以及含有透明质酸的高分子溶液分别装入静电纺丝设备的两组注射器中；

(2) 调整静电纺丝装置：选用双喷丝头装置，两个喷丝头相邻，之间的距离为 2cm，旋转滚筒作为收集器；调节喷丝头与收集装置之间的距离为 15cm；纺丝的环境温度为 45 度，环境中的空气流速控制在 $0.5\sim 0.8\text{ m}^3/\text{hr}$ ；

(3) 设置纺丝工艺参数：开启高压电源，调节电压至 20KV，溶液的给料速度均为 50ul/min，滚筒转速为 100 r/min，滚筒移动速度为 3m/min，进行纺丝。将滚筒上的纤维膜收集浸泡入 40ml 无水乙醇中 24h 后，另用 40ml 无水乙醇分 5 次淋洗纤维膜，之后于 20 度真空干燥 1 天，得到可生物降解及吸收

的纤维素与透明质酸复合的纳米纤维复合膜材料为单向排列结构,纤维平均直径为 900nm (见图 6);

(4) 将复合纤维膜浸泡在摩尔浓度为 50%的戊二醛水溶液(500ml)中,加入质量浓度为 1%的盐酸水溶液 1ml 进行交联反应,交联时间为 1h,温度为 30 度,交联完毕后取出用大量的去离子水冲洗,30 度真空干燥 1 天。所制备的纤维膜可用于术后防粘连材料、止血材料,伤口包覆材料,组织工程支架材料,药物释放膜,人造皮肤、人造血管、创伤敷料、药物输送、生物膜(固定化酶和催化体系的基质)、美容材料等。

实施例 5

设备与实施例 4 相同。

(1) 溶液的配制:配制浓度为 5wt %的纤维素的离子液体 1-烯丙基,3-甲基咪唑盐溶液 50ml,其中纤维素是聚合度为 1500 的医用脱脂棉,在上述溶液中加入有机溶剂二甲基亚砜,其中二甲基亚砜的质量/纤维素溶液的质量比为 2/1,搅拌均匀中;另外,配制浓度为 15wt%的乙基纤维素的丙酮溶液 50ml,其中乙基纤维素的分子量为 20 万,将含有纤维素高分子的溶液以及含有乙基纤维素的高分子溶液分别装入静电纺丝设备的两组注射器中;

(2) 调整静电纺丝装置:选用四喷丝头装置,分为两排,每排两个喷丝头,相邻两个喷丝头之间距离为 2cm,第一排喷丝头接纤维素溶液,第二排喷丝头接乙基纤维素溶液,旋转滚筒作为收集器;调节喷丝头与收集装置之间的距离为 18cm;纺丝的环境温度为 45 度,环境中的空气流速控制在 0.5~0.8 m³/hr;

(3) 设置纺丝工艺参数:开启高压电源,调节电压至 25KV,溶液的给料速度均为 10ul/min,滚筒转速为 300 r/min,滚筒移动速度为 5m/min,进行纺丝,将滚筒上的纤维膜收集浸泡入 40ml 无水乙醇中 24h 后,另用 40ml 无水乙醇分 5 次淋洗纤维膜,之后于 20 度真空干燥 1 天,得到可生物降解及吸收的纤维素与乙基纤维素复合的纳米纤维复合膜材料为无序排列结构,纤维平均直径为 50nm;

(4) 所制备的复合纤维膜可用于创伤敷料、药物输送、术后防粘连材料、止血材料,伤口包覆材料,组织工程支架材料,药物释放膜,人造皮肤、人造血管、生物膜(固定化酶和催化体系的基质)、美容材料等。

实施例 6

设备与实施例 4 相同。

(1) 溶液的配制：配制浓度为 5 wt% 的纤维素的离子液体 1-烯丙基，3-甲基咪唑盐溶液 50ml，其中纤维素是聚合度为 1500 的医用脱脂棉，在上述溶液中加入有机溶剂二甲基亚砜，其中二甲基亚砜的质量/纤维素溶液的质量比为 2/1，搅拌均匀；另外，配制浓度为 15 wt% 的明胶/海藻酸钠的水/乙醇溶液 50ml，其中明胶的分子量为 8 万，海藻酸钠的分子量为 5 万，明胶/海藻酸钠重量分为 100/20，水/乙醇的体积比为 90:10；将含有纤维素高分子的溶液以及含有明胶/海藻酸钠的高分子溶液分别装入静电纺丝设备的两组注射器中；

(2) 调整静电纺丝装置：选用六喷丝头装置，分为两排，每排三个喷丝头，相邻喷丝头之间距离为 3cm，每排单数喷丝头接纤维素溶液，双数喷丝头接明胶溶液，旋转滚筒作为收集器；调节喷丝头与收集装置之间的距离为 10cm；纺丝的环境温度为 60 度，环境中的空气流速控制在 $0.5\sim 0.8\text{ m}^3/\text{hr}$ ；

(3) 设置纺丝工艺参数：开启高压电源，调节电压至 17KV，溶液的给料速度均为 50ul/min，滚筒转速为 300 r/min，喷丝头移动速度为 3m/min，进行纺丝，将滚筒上的纤维膜收集浸泡入 100ml 无水乙醇中 24h 后，另用 100ml 无水乙醇分 5 次淋洗纤维膜，之后于 20 度真空干燥 1 天，得到可生物降解及吸收的纤维素与明胶/海藻酸钠复合的纳米纤维复合膜材料为无序排列结构，平均直径为 1000nm；

(4) 将复合纤维膜浸泡在摩尔浓度为 50mmol/L 碳二亚胺乙醇溶液(100ml) 中进行交联反应，交联时间为 24 小时，温度为 30 度，交联完毕后取出用大量的去离子水冲洗，30 度真空干燥 1 天。制备的复合纤维膜可用于止血材料，伤口包覆材料，组织工程支架材料，药物释放膜，人造皮肤、人造血管、创伤敷料、药物输送、生物膜（固定化酶和催化体系的基质）、术后防粘连材料、美容材料等。复合纤维膜材料同时具有海藻酸钠和明胶优良的生物相容性和止血效果，又具备一般电纺丝制品的高比表面积的特点；同时纤维素在人体内降解时间长，并具有一定耐腐蚀作用，使得复合材料的止血和吸收创口渗出液的能力进一步加强，有望制得一种具有一定的粘附性和高氧气通透性，同时对细菌有屏障作用且价格低廉的新型伤口包覆材料，特别适用于烧伤、创伤等创面的护理，可减轻患者的痛苦，减少疤痕与创口收缩，加快愈合速度，尤其对大面积创伤的患者在保护伤口、防止感染、加快凝血等方面具有优良的效果。

实施例 7

设备与实施例 4 相同。

(1) 溶液的配制：配制浓度为 5 wt%的纤维素的离子液体 1-烯丙基，3-甲基氯咪唑盐溶液 100ml，其中纤维素是聚合度为 1500 的医用脱脂棉，在上述溶液中加入有机溶剂二甲基亚砒，其中二甲基亚砒的质量/纤维素溶液的质量比为 2/1，搅拌均匀；另外，配制浓度为 20wt%的聚乳酸的二甲基甲酰胺溶液 100ml，其中聚乳酸的分子量为 50 万；将含有纤维素高分子的溶液以及含有聚乳酸的高分子溶液分别装入静电纺丝设备的两组注射器中；

(2) 调整静电纺丝装置：选用二十喷丝头装置，分为两排，每排十个喷丝头，相邻喷丝头之间距离为 1cm，第一排喷丝头接纤维素溶液，第二排喷丝头接聚乳酸溶液，旋转滚筒作为收集器；调节喷丝头与收集装置之间的距离为 15cm；纺丝的环境温度为 45 度，环境中的空气流速控制在 $0.5\sim 0.8\text{ m}^3/\text{hr}$ ；

(3) 设置纺丝工艺参数：开启高压电源，调节电压至 22KV，溶液的给料速度均为 60ul/min，滚筒转速为 300 r/min，滚筒移动速度为 3m/min，进行纺丝，将滚筒上的纤维膜收集浸泡入 200ml 无水乙醇中 24h 后，另用 200ml 无水乙醇分 5 次淋洗纤维膜，之后于 20 度真空干燥 1 天，得到可生物降解及吸收的纤维素与聚乳酸复合的纳米纤维复合膜材料为单向排列结构，纤维平均直径为 800nm；

(4) 所制备的复合纤维膜可用于过滤膜，催化剂载体，防辐射材料，伤口包覆材料，创伤敷料、药物输送、生物膜（固定化酶和催化体系的基质）、术后防粘连材料、美容材料、杀菌剂材料等。

实施例 8

设备与实施例 1 相同。

(1) 溶液的配制：配制浓度为 5 wt%的纤维素的离子液体 1-烯丙基，3-甲基氯咪唑盐溶液 10ml，其中纤维素是聚合度为 1500 的医用脱脂棉，在上述溶液中加入有机溶剂二甲基亚砒，其中二甲基亚砒的质量/纤维素溶液的质量比为 2/1，并加入 1mg 无定形活性炭，搅拌均匀，置于注射器中；

(2) 调整静电纺丝装置：选用单喷丝头装置，旋转滚筒作为收集器；调节喷丝头与收集装置之间的距离为 8cm；纺丝的环境温度为 25 度，环境中的空气流速控制在 $0.5\sim 0.8\text{ m}^3/\text{hr}$ ；

(3) 设置纺丝工艺参数：开启高压电源，调节电压至 15KV，溶液的给料速度均为 150ul/min，滚筒转速为 100 r/min，进行纺丝，将滚筒上的纤维膜

收集浸泡入 20ml 无水乙醇中 24h 后，另用 20ml 无水乙醇分 5 次淋洗纤维膜，之后于 20 度真空干燥 1 天，得到可生物降解及吸收的含有无定形活性炭的纤维素纳米纤维膜材料为单向排列结构，纤维平均直径为 2500nm；

(4) 所制备的纤维膜可用于过滤膜，催化剂载体，防辐射材料，伤口包覆材料，创伤敷料、药物输送、生物膜（固定化酶和催化体系的基质）、术后防粘连材料、美容材料、杀菌剂材料等。

实施例 9

设备与实施例 4 相同。

(1) 溶液的配制：配制浓度为 5 wt% 的纤维素的离子液体 1-烯丙基，3-甲基咪唑盐溶液 100ml，其中纤维素是聚合度为 1500 的医用脱脂棉，在上述溶液中加入有机溶剂二甲基亚砜，其中二甲基亚砜的质量/纤维素溶液的质量比为 2/1，搅拌均匀；另外，配制浓度为 15wt % 的甲基淀粉的水/乙醇溶液 50ml，其中淀粉的分子量为 10 万，水/乙醇的体积比为 80:20，向高分子溶液中加入诺氟沙星 1 克，搅拌均匀；将含有纤维素高分子的溶液以及含有甲基淀粉的高分子溶液分别装入静电纺丝设备的两组注射器中；

(2) 调整静电纺丝装置：选用十二喷丝头装置，分为三排，每排四个喷丝头，相邻喷丝头之间的距离为 2cm，单排单数、双排双数喷丝头接纤维素溶液，单排双数、双排单数喷丝头接甲基淀粉溶液，旋转滚筒作为收集器；调节喷丝头与收集装置之间的距离为 15cm；纺丝的环境温度为 45 度，环境中的空气流速控制在 $0.5\sim 0.8\text{ m}^3/\text{hr}$ ；

(3) 设置纺丝工艺参数：开启高压电源，调节电压至 22KV，溶液的给料速度均为 60ul/min，滚筒转速为 300 r/min，进行纺丝，将滚筒上的纤维膜收集浸泡入 100ml 无水乙醇中 24h 后，另用 100ml 无水乙醇分 5 次淋洗纤维膜，之后于 20 度真空干燥 1 天，得到可生物降解及吸收的含有诺氟沙星的纤维素与甲基淀粉复合的纳米纤维复合膜材料为无序排列结构，纤维平均直径为 800nm（见图 7）；

(4) 将复合纤维膜浸泡在摩尔浓度为 50mmol/L 碳二亚胺乙醇溶液(500ml) 中进行交联反应，交联时间为 24 小时，温度为 30 度，交联完毕后取出用大量的去离子水冲洗，30 度真空干燥 1 天。制备的复合纤维膜可用于止血材料，伤口包覆材料，组织工程支架材料，药物释放膜，人造皮肤、人造血管、创伤敷料、药物输送、生物膜（固定化酶和催化体系的基质）、术后防粘连材料、美容材料等。

实施例 10

设备与实施例 4 相同。

(1) 溶液的配制：配制浓度为 5 wt%的纤维素的离子液体 1-烯丙基，3-甲基咪唑盐溶液 10ml，其中纤维素是聚合度为 1500 的医用脱脂棉，在上述溶液中加入有机溶剂二甲基亚砜，其中二甲基亚砜的质量/纤维素溶液的质量比为 2/1，搅拌均匀；另外，配制浓度为 5 wt%的聚乙烯醇的水溶液 20ml，其中聚乙烯醇的分子量为 20 万，向高分子溶液中加入磺胺嘧啶 200mg，并加入磷酸二氢钙 5mg，搅拌均匀；将含有纤维素高分子的溶液以及含有聚乙烯醇的高分子溶液分别装入静电纺丝设备的两组注射器中；

(2) 调整静电纺丝装置：选用双喷丝头装置，喷丝头相邻，之间的距离为 3cm，旋转滚筒作为收集器；调节喷丝头与收集装置之间的距离为 15cm；纺丝的环境温度为 45 度，环境中的空气流速控制在 $0.5\sim 0.8\text{ m}^3/\text{hr}$ ；

(3) 设置纺丝工艺参数：开启高压电源，调节电压至 17KV，溶液的给料速度均为 30ul/min，滚筒转速为 300 r/min，滚筒移动速度为 2m/min，进行纺丝，得到可生物降解及吸收的含有磺胺嘧啶及磷酸二氢钙的纤维素与聚乙烯醇复合的纳米纤维复合生物高分子纳米纤维膜材料为无序排列结构，纤维平均直径为 500nm；

(4) 将复合纤维膜浸泡在摩尔浓度为 50%戊二醛水溶液(100ml)中，加入质量浓度为 1%的盐酸水溶液 1ml 进行交联反应，交联时间为 1h，温度为 30 度，交联完毕后取出用大量的去离子水冲洗，30 度真空干燥 1 天。制备的复合纤维膜可用于止血材料，伤口包覆材料，组织工程支架材料，药物释放膜，人造皮肤、人造血管、创伤敷料、药物输送、生物膜（固定化酶和催化体系的基质）、术后防粘连材料、美容材料等。

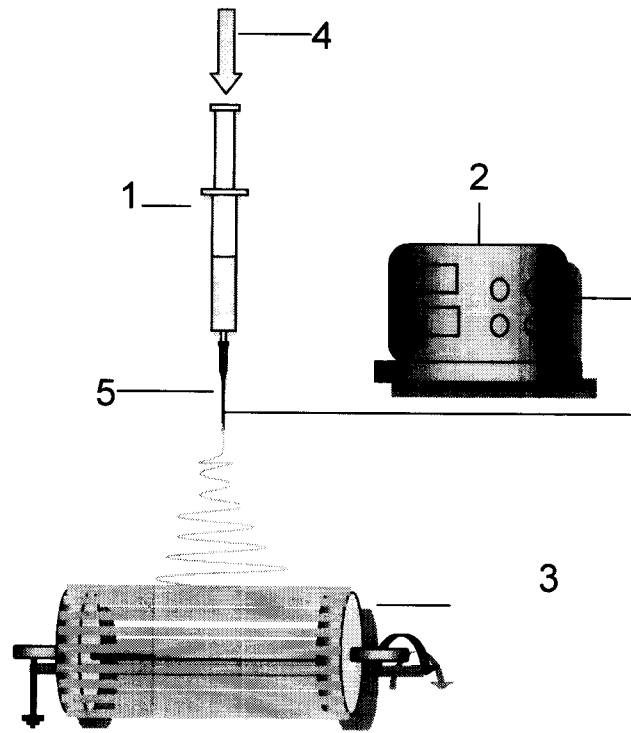


图 1

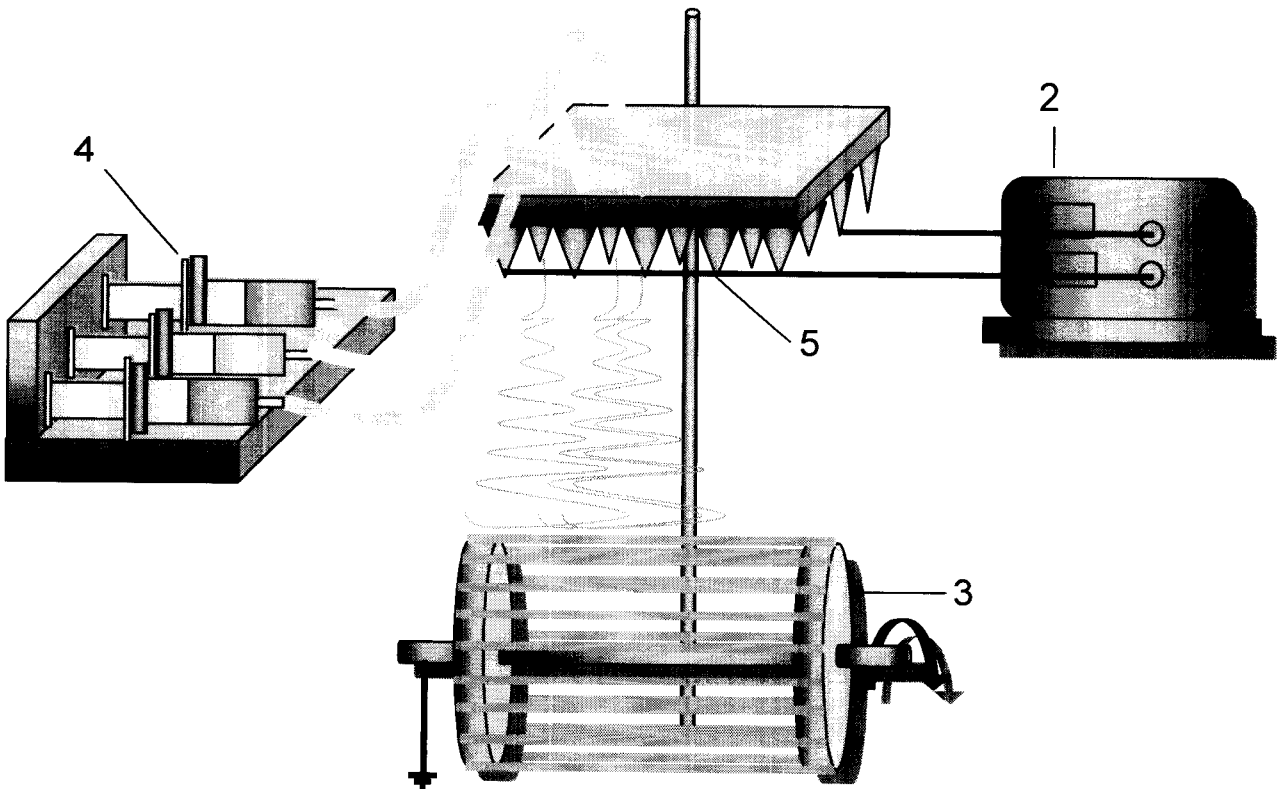


图 2

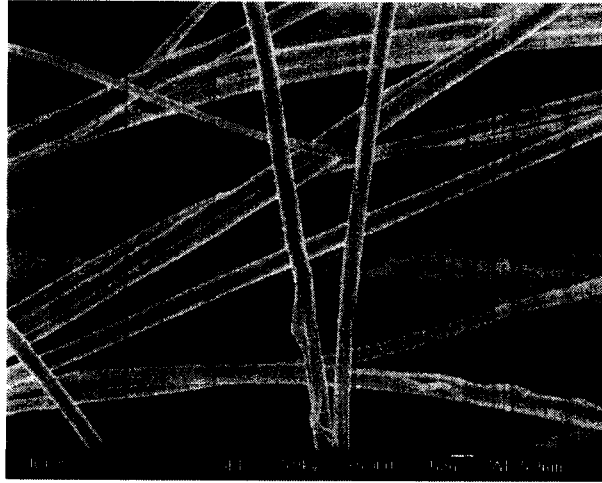


图 3

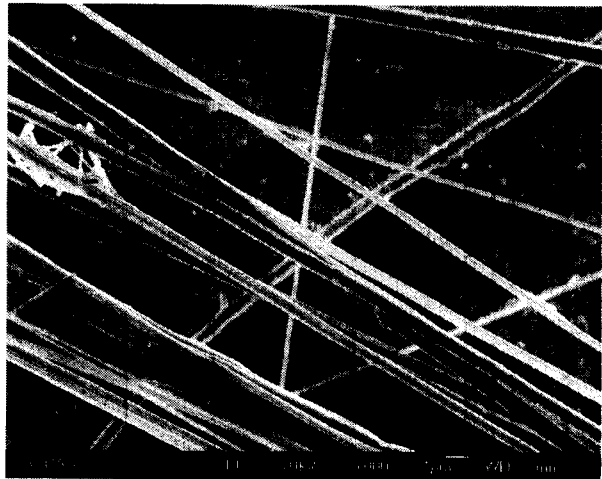


图 4



图 5

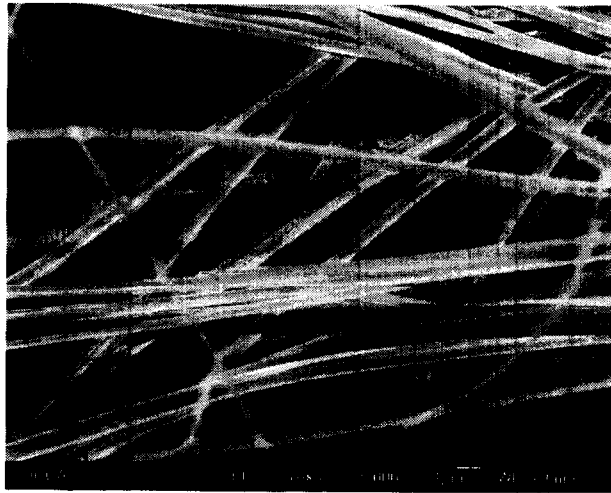


图 6

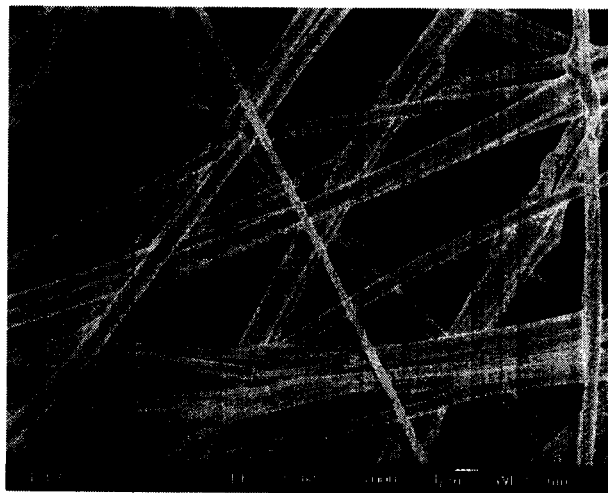


图 7