

# 导电聚合物微针的制备与应用

褚忠 康辉

上海应用技术大学机械工程学院 上海 201418

**摘要:** 微针是一种由微型针尖阵列整齐排列在基底上组成的装置。由于其尺寸微小,可以轻易的穿过皮肤角质层而不产生疼痛感,目前已经广泛的应用于经皮给药。本文介绍了一种导电聚合物微针的制备方法,以可降解塑料和导电填充材料制备3D打印导电丝材,利用FDM 3D打印将丝材制备成导电膜,通过模具浇注和加入导电膜的方法制备导电微针,并对导电聚合物微针力学性能和导电性能检测,其结果满足使用需求。所制备的导电聚合物微针通过与传感器相结合,将药物加载在电响应性载体中,可以有效的促进药物释放以及药物的给药情况检测。

**关键词:** 微针; 导电聚合物; 经皮给药

## 前言

近年来,微针受到了越来越多的关注,已经广泛的应用于医疗美容、经皮给药等领域。由于微针尺寸微小,能够在经皮给药中能够轻松的突破角质层,而且不会产生疼痛感,可以实现药物的精准递送<sup>[1]</sup>。同时,微针经皮给药不需要经过肠胃,直接刺穿皮肤把药物传送到人体体内,通过体内血液循环实现对药物的吸收,提高了药物的利用率。但人体的生理指标不是固定不变的,对药物的需求也会随着人体机制改变,因此,需要设计一款响应性微针能够根据不同情况按需释放药物。电刺激是一种易调节、易监测的响应因子,通过与相应的传感器连接还可以实现远程,实现药物的实时调节与监测<sup>[3][4]</sup>。Kinam<sup>[5]</sup>等人提出了一种将PPy和水凝胶相结合的方法制备导电复合聚合物,在此基础上制备导电微针,为后续制备导电微针提供了研究思路。Gaware<sup>[6]</sup>等人将壳聚糖和导电填充料石墨烯混合构成了具有电和PH多响应性微针,在通入电压达到5V以上时,可以实现对药物的控释。Seeni<sup>[7]</sup>等人利用离子电渗疗法,制备出了一种新型的HA导电微针,该微针可以用于局部麻醉,通过提高微针的导电性促进药物的释放。

但目前对于导电聚合物微针的制备过程复杂,对于材料的选择也比较受限。为了进一步提高导电微针的应用,本文以可降解环保材料PCL、PLA为基质材料,通过添加导电填充材料来制备3D打印丝材,并用3D打印机制

作导电膜,通过模具浇注和加入导电膜的方法,制备导电聚合物微针。同时对导电聚合物微针进行力学性能和电化学性能测试分析,其性能都满足使用要求,促进微针应用于经皮给药。

## 1 导电聚合物 3D 打印线材制备

目前常用的导电聚合物材料是聚吡咯 (ppy)、聚苯胺 (Pan) 和石墨烯等,随着我国塑料产业的快速发展以及环保意识的不断提高,人们更加追求可降解的环保材料,减少环境污染。考虑到环保与成本因素,本文选用聚乳酸 (PLA) 和聚己内酯 (PCL) 为主体材料,通过添加导电填充材料炭黑 (CB) 和碳纳米管 (CNT) 制备导电聚合物材料。本文所采用的导电聚合物材料的各成分重量配比为:聚乳酸 (0~10wt%)、聚己内酯 (90~100wt%)、炭黑 (1~10wt%)、多壁碳纳米管 (1~10wt%)。制备过程为:在制备样品前,需要先对各成分放入鼓风机中进行干燥处理,PLA在80℃条件下干燥8小时,PCL在40℃条件下干燥8小时,按上述成分重量进行配比,将烘干之后的粒料和导电填料放入橡塑密炼机中熔融共混,共混温度为180℃,转速为50r/min,时间为10min。将熔融共混物放入挤出机中经过挤出成型、定型、冷却、牵引和切割后得到导电材料母粒,将母粒加入螺杆挤出机中得到3D打印导电丝材。利用四探针测阻仪测得该复合导电材料的电导率为12.48 S/m。其制备过程如图1所示。

**作者简介:** 褚忠 (1967年-) 男,副教授,博士,主要研究方向为模具CAD/CAM, Email: chuzhong@163.com。

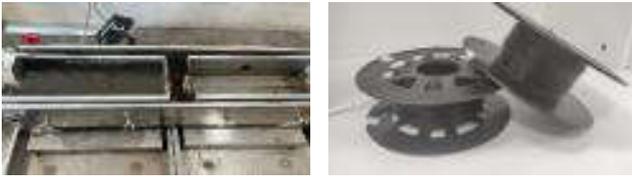
康辉 (1998.06-) , 男,汉族,江西赣州人,硕士研究生,研究方向:基于3D打印的微针设计与应用研究; 通讯邮箱: 15279758205@163.com。



(a) 双螺杆机熔融造粒



(b) 单螺杆机熔融挤出



(c) 水冷降温

(d) 卷取丝材

图1 导电复合丝材制备流程

为了后续导电聚合物微针的制备,使用NX软件创建导电膜模型,使用3D打印机将上述导电丝材制作成导电膜,打印的参数为:打印温度 $160^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ ,打印速度为 $70\sim 80\text{mm/s}$ ,打印层高为 $0.2\text{mm}$ 。导电膜的示意图如图2所示。

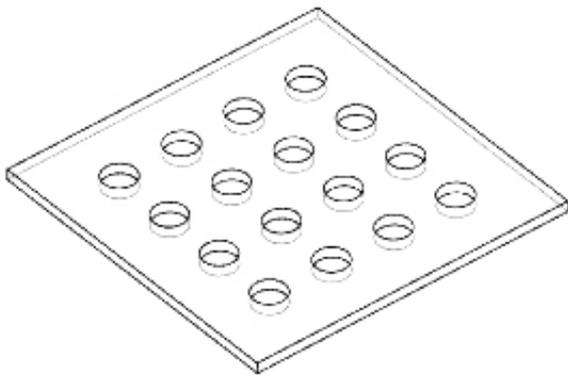


图2 导电膜示意图

## 2 导电聚合物微针制备

本文采用模具浇注和加入导电膜的方法制备导电聚合物微针。选择聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为模具的基质材料,PDMS具有优良的性能,化学性质稳定、热稳定性强、透明性和生物相容性好,在揭膜清洗干燥后可重复使用,极大地降低了制备成本<sup>[8]</sup>。首先,在烧杯中将未交联固化的预聚物和固化剂按照 $10:1$ 的质量比混合搅拌;之后放入真空度为 $0.1\text{MPa}$ 的干燥箱中,干燥60分钟至去除水泡,脱模后即可获得PDMS薄膜;最后利用激光在PDMS薄膜上刻蚀出与预设微针尺寸相匹配的圆锥孔洞,从而得到PDMS微针模具。利用制备好的PDMS微针模具制备导电聚合物微针,首先,将一定数目的PLA颗粒放置于PDMS模板中,并置于 $200^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中加热45min至PLA颗粒完全融化。取出模具,将导电膜嵌入模具中,趁热加压,冷却脱模后即可得到带有导电膜的PLA固体微针。为了增强导电聚合物微针的导电效果,在带有导电膜的PLA固体微针上溅射一层铂。具体步骤为:使用超纯水和酒精多次冲洗带有导电膜的PLA固体微针,干燥后使用溅射仪,溅射电流为 $20\text{mA}$ ,溅射时间为 $2\text{min}$ ,在其表面溅射上一层铂,最终制得导电聚合物微针。其示意图如图3所示。

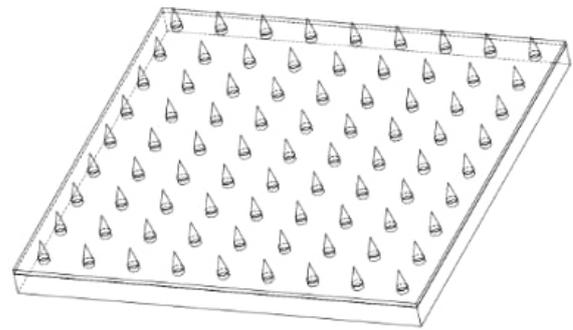


图3 导电聚合物微针示意图

## 3 结果和分析

### 3.1 微针力学性能测试

为了检测微针是否能够刺穿人体皮肤,对微针进行力学性能测试。本文使用微机控制电子万能试验机(UTM2102,深圳三思纵横科技股份有限公司)对微针进行力学性能测试,所用的微针高度为 $650\mu\text{m}$ ,针尖距离 $1000\text{mm}$ ,针尖直径 $30\mu\text{m}$ 。首先,用特定模具将导电聚合物微针固定在试验机的平台上,力学传感器以 $1\text{mm/min}$ 的速度向下移动,当传感器接触到微针针尖后,继续向下移动对微针实施一定的压力,直至微针断裂。通过软件记录实施的压力和位移的数据,绘制出力-位移的曲线图,图3为微针力学性能测试。在图4中,数据记录从 $0\text{mm}$ 开始,此时微针针尖与力学传感器接触,微针在位移为 $105\mu\text{m}$ 时断裂,此时微针总负荷为 $15.6\text{N}$ ,直至破裂时微针上的负荷为 $0.19\text{N/针}$ ,而刺穿人体皮肤所需压强为 $3.183\text{MPa}$ <sup>[9]</sup>,验证了制备的微针阵列可以刺穿人体皮肤。

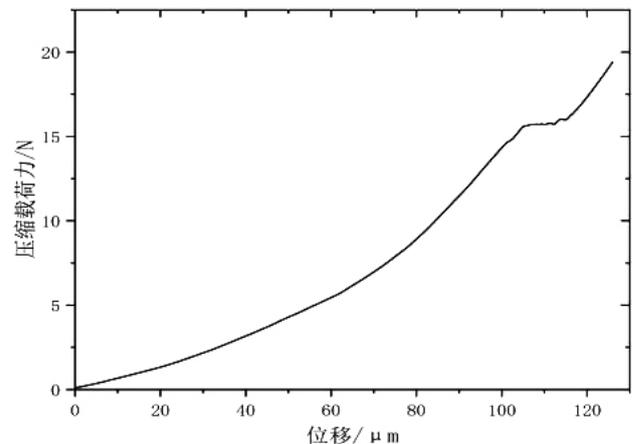


图4 微针力学性能测试

### 3.2 导电聚合物微针电化学性能测试

为了检测导电聚合物微针的导电性,通过电化学阻抗法对微针的阻抗大小进行表征。同时,为了对效果进行对比,本文设计了不加导电膜的PLA-Pt固体微针作为对照组,其测试结果如图5所示。电化学阻抗谱显示,

添加了导电膜的阻抗小于不添加导电膜的PLA-Pt固体微针，这是因为随着导电膜加入，增加了电流在微针中的流通，其阻碍交流电的能力越小，从而提高了微针的导电性能。

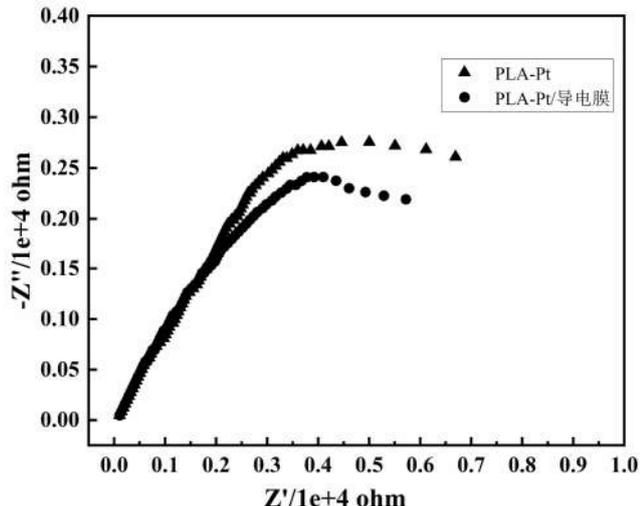


图5 PLA-Pt、PLA-Pt/有导电膜微针电化学阻抗谱

#### 4 结论

本文以PCL和PLA为基质材料，通过添加导电填充材料CB和CNT制得导电材料，最终制备出导电聚合物微针。有以下结论：

(1) 对可降解聚合物添加导电填充材料，制得的导电丝材相对于市面上常见的丝材，经实验证明，其导电性能提高了80%以上。

(2) 导电聚合物微针具有良好的力学性能，相对于刺穿人体皮肤所需的3.183MPa，导电聚合物微针完全能满足使用要求。

(3) 在一些对微针导电性能较高的应用领域，可以通过加入导电膜来提高其导电效果。

实验结果表明，本文设计的导电聚合物微针具有良好的力学性能和导电性能，能够满足在经皮给药中的应用。因此，本文在导电微针的制作中提供了一种方案，

具有广阔的应用前景。

#### 参考文献

[1]Hao Y, Li W, Zhou X L, et al. Microneedles-based transdermal drug delivery systems: a review[J]. Journal of biomedical nanotechnology, 2017, 13(12):1581-1597.

[2]Ziyan C ,Huayi W ,Shuang Z , et al.3D-Printed Integrated Ultrasonic Microneedle Array for Rapid Transdermal Drug Delivery.[J].Molecular pharmaceutics,2022,19(9):

[3]Makvandi P, Jamaledin R, Chen G, et al. Stimuli-responsive transdermal microneedle patches[J]. Materials Today, 2021, 47: 206-222.

[4]Svirskis D, Travas-Sejdic J, Rodgers A, et al. Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers[J]. Journal of Controlled Release, 2010, 146(1): 6-15.

[5]M. Ottenbrite R ,Kinam Park ,Teruo Okano .Biomedical Applications of Hydrogels Handbook[M].Springer, New York, 2010, 319.

[6]Gaware S A, Rokade K A, Bala P, et al. Microneedles of chitosan-porous carbon nanocomposites: Stimuli (pH and electric field)-initiated drug delivery and toxicological studies[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2019, 107(8): 1582-1596.

[7]Seeni R Z, Zheng M, Lio D C S, et al. Targeted delivery of anesthetic agents to bone tissues using conductive microneedles enhanced iontophoresis for painless dental anesthesia[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(47): 2105686.

[8]Ariati R, Sales F, Souza A, et al. Polydimethylsiloxane composites characterization and its applications: A review[J]. Polymers, 2021, 13(23): 4258

[9]孙潇,贾书海,朱军,等.新型MEMS微针设计及其力学性能[J].半导体学报:英文版, 2007,28(1):113-116.