

PHBV 电纺纤维结构与形态的研究*

方壮熙 张 璐 韩 涛 胡 平**

(清华大学化工系高分子研究所 材料科学与工程研究院 北京 100084)

摘 要 利用电纺丝法制备了超细聚 β -羟基丁酸戊酸酯(PHBV)纤维,通过扫描显微镜(SEM)、差热分析(DSC)、宽角 X 射线衍射和偏振红外吸收光谱对产品进行了结构与形态的表征.研究了纺丝过程中溶液浓度、电压和接收距离 3 个参数对纤维形态的影响.结果表明,溶液浓度是决定性的,只有高于一个定值才能获得单一的纤维产品.与流延成型的 PHBV 相比,电纺丝具有较高的取向度和结晶度.原因可能是,电场力下喷丝震荡过程中带来的拉伸作用而引起分子链的规整排列.

关键词 电纺丝,生物医用材料,聚 β -羟基丁酸戊酸酯,超细纤维

电纺丝(Electrospinning)是一种利用聚合物溶液或熔体在强电场中的喷射作用进行纺丝加工的工艺.近年来,电纺丝作为一种可制备超细纤维的新型加工方法,引起了广泛的关注.由电纺丝加工得到的纤维产品称为电纺纤维(Electrospun fiber).其最大的特点是直径范围一般在 $3\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$,比常规方法制得的纤维直径小几个数量级.电纺纤维无纺布孔隙率高、比表面积大、纤维精细程度与均一性高、长径比大,在功能材料领域有着广阔的应用前景.目前,在纳米复合材料、传感器、伤口敷料、膜分离以及组织工程等领域,电纺纤维都得到了广泛的应用^[1-3].目前国外对电纺丝的研究发展迅速,成果也非常多.而国内的相关研究正处于起步阶段.

聚 β -羟基丁酸戊酸酯(PHBV)是一种由细菌合成的生物高分子材料.它是 β -羟基丁酸与 β -羟基戊酸的共聚物,其结构式如图 1 所示. PHBV 良好的生物相容性及完全的生物降解性,使其在生物医药领域有着广泛的应用,其中组织工程支架是重要的应用领域之一^[4].利用电纺丝法制得的电纺纤维无纺布孔隙率高,孔径可调,结构生物相容性良好,符合组织工程支架的要求^[2,3].因此,利用 PHBV 的电纺丝,可以制备理想的新型组织工程支架.研究 PHBV 电纺丝产品的结构与形态,对其进一步应用有着重要意义.

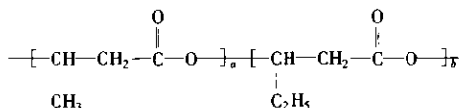


Fig. 1 Formal structure of PHBV

1 实验部分

1.1 原料

PHBV 原料由宁波天安生物工程有限公司提供,分析纯氯仿购自阿托兹精细化工有限公司.

1.2 电纺丝加工

分别配制浓度为 $2\text{ wt}\%$ 、 $4\text{ wt}\%$ 及 $6\text{ wt}\%$ 的 PHBV 氯仿溶液,并利用 Brookfield LVDV-I 型旋转粘度仪测定溶液粘度.用铁夹将一个接有已磨钝的 16 # 输血针头的 5 mL 注射器固定在铁架台上,将配制好的溶液倒入注射器中,注射器上面塞以带孔胶塞,调整注射器倾角使针头处出现液滴而不滴落.在针头下方一定距离处放置一接地的铝箔,再将针头与北京机电研究院产的 BGG 40/2 型直流静电发生器的输出端相连.于室温下(20°C),调整输出电压至一定值时,针头处的液滴开始被拉伸成锥形,进而从锥的尖端喷出一股喷射流,电纺丝即开始.

设定加工电压为 15 kV ,接收距离为 15 cm ,分别对上述 3 种浓度的溶液进行电纺丝加工.再从中选择 $4\text{ wt}\%$ 的溶液,分别固定接收距离为 15 cm ,改变加工电压进行电纺丝,以及固定加工电压为 15 kV ,改变接收距离进行电纺丝.带电喷射流无规沉降于铝箔表面后固化,得到一系列电纺纤维无纺布产品.

1.3 形态学观察

电纺纤维产品经表面喷金后,用日立 S-450 扫描电子显微镜(SEM)观察其表面形态,扫描电压为 20 kV .每张电镜照片取 $100 \sim 200$ 个点测量

纤维直径,计算其平均值.

1.4 热性质分析

以示差扫描量热法(DSC)测定 PHBV 无纺布样品在电纺丝前后样品热性质的变化.扫描方式是用日本 Shimadzu TA60 型 DSC 仪将样品在氮气保护下用液氮淬冷至 - 50℃,再以 20 K/min 速度升温至 200℃,记录热分析曲线.

1.5 WAXD 测试

用日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪对 PHBV 电纺纤维与流延膜样品分别进行宽角 X 射线衍射测试(WAXD),测定其结晶情况.

1.6 偏振红外光谱测试

为研究 PHBV 电纺纤维中分子链的取向程度,首先在一转速 3000RPM 的旋转圆筒上贴一圈铝箔,再将铝箔接地作为接收装置.设定加工电压

15 kV,接收距离 15 cm,利用 4 wt% 的 PHBV 溶液进行电纺丝加工,得到取向的纤维产品.

用 MAGNA-IR560 型傅立叶变换红外分析仪的偏振光法,分别测定电纺 PHBV 取向纤维在与偏振方向平行及垂直时的红外吸收光谱.并根据谱图计算出特定基团的二向色性比 R ,则二向色性函数 $DF = (R - 1)/(R + 2)$ 可用于衡量分子链的取向程度.DF 的取值范围是 0 ~ 1,其中 0 为完全无规,1 为完全取向.

2 结果与讨论

2.1 电纺纤维的形态学

制得的 PHBV 电纺纤维在 SEM 下的微观形态如图 2 所示.由不同 PHBV 溶液及同一溶液在不同加工条件下制得电纺纤维形态特点列于表 1.

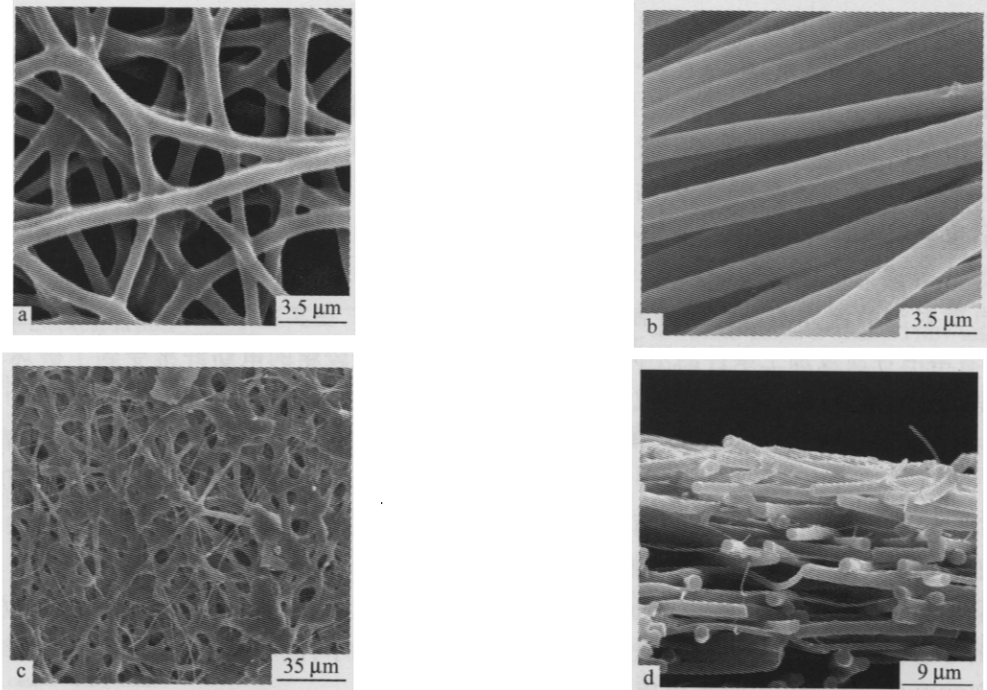


Fig. 2 SEM micrograph of different electrospun PHBV fibers
a) Non-woven fibers(4 wt%/15 kV/15 cm); b) Oriented fibers(4 wt%/15 kV/15 cm/3000 RPM);
c) Re-soluted non-woven fibers(4 wt%/15 kV/10 cm); d) Cross section of non-woven fibers(4 wt%/15 kV/15 cm)

Table 1 Average diameter of different electrospun PHBV fibers

Processing variables		Average diameter of fibers/μm
Solution concentration	2 wt%	0.83
	4 wt%	1.58
	6 wt%	1.73
	10 kV	1.67
Voltage	15 kV	1.58
	20 kV	1.48
	10 cm	-
Collect distance	15 cm	1.58
	20 cm	1.61

由表 1 可知,由不同的溶液或同一溶液在不同加工条件下电纺丝得到的产品,形态的差别很大,下面对各种影响因素作具体分析.

2.1.1 溶液浓度的影响 当 PHBV 溶液的浓度改变时,电纺纤维产品的形态变化很大.也就是说,浓度或相应的粘度是控制纤维形态最有效的参数之一.不同浓度的 PHBV 溶液所对应的旋转粘度值列于表 2.

Table 2 Viscosity of different PHBV solutions

Solution concentration	Viscosity/CP
2 wt%	48.0
4 wt%	172.6
6 wt%	431.2

实验中发现,当 PHBV 溶液的浓度低于 2 wt% 时,液滴将直接滴落,无法得到喷射流,即不能进行电纺丝加工.而在 2 wt% 的溶液的电纺丝过程中,在纺丝的同时也伴随有少量的较大液滴喷洒滴落现象.在利用 SEM 观察产品形态时,2 wt% 溶液的电纺纤维样品选择没有喷洒到液滴的部分进行观察,发现得到的产品是单一纤维形态,如图 2 所示.当浓度更高时,电纺丝过程中已观察不到喷洒现象,而产品形态也为单一的纤维结构.

据文献报道^[5,6],大部分聚合物溶液的电纺纤维产品,随着溶液粘度的增大,其形态由电喷洒液滴逐渐向单一纤维形态过渡,中间有珠-线共存结构等过渡形态.而在本研究中,PHBV 溶液在粘度较低时虽然出现液滴喷洒与电纺丝同时存在的情形,但产品形态并未出现过渡现象,低粘度溶液的电纺丝产品也呈现单一纤维结构.

根据 Shin 等提出的电纺丝原理^[5],电纺丝过程是由带电喷射流的流体不稳定性所控制的.在该过程中,随着溶液性质及加工条件的不同,带电喷射流可能呈现稳定流体、Rayleigh 不稳或震荡不稳等状态.当电喷射流处于震荡不稳状态时,便可进入高速无规震荡过程,得到超细纤维产品;Rayleigh 不稳状态则对应电喷洒过程;而当喷射流的状态处于这两种不稳状态的交叉区域时,喷射流的运动呈现电喷洒与电纺丝的过渡状态,电纺纤维产品的形态便可呈现串珠-纤维的过渡状态.而在本研究的电纺丝过程中,由于使用的给料方式是将溶液直接通大气,利用液压给料.这样在低粘度时,给料速度较快且不是很均匀.而喷射流的状态与流体流速有关,在电纺丝过程中,喷射流主要受震荡不稳性控制,由高速震荡而得到电纺纤维;当流速稍高时,可能呈现稳定流体与震荡不稳的临界状态,间断出现的稳定流体状态表现为液滴的喷洒.而实验中,铝箔上液滴出现的速度并不是很快,证明喷射流的主体还是受震荡不稳性控制的.产品中并没有串珠-纤维形态,说明在本研究的电纺丝加工中,随着 PHBV 溶液粘度的增大,电纺丝过程中电喷射流的状态是由稳定流体直接过渡到震荡不稳状态,中间没有经历 Rayleigh 不稳

状态,这可能与流速的控制方式有关.

由表 1 可看出,随着 PHBV 溶液浓度的增大,纤维平均直径也越来越大.这与现有的文献报道一致.其原因在于随着聚合物溶液浓度的增大,溶剂完全挥发后固化的聚合物较多,因而纤维直径也较大.

综上所述,溶液浓度或相对应的粘度是控制 PHBV 电纺纤维产品形态的决定性因素.为得到单一纤维产品,溶液粘度应大于一定值,使电纺丝过程完全由震荡不稳性控制.而为得到较细的纤维,溶液浓度应尽可能小.

2.1.2 加工电压的影响 实验中观察到,对于同样的 PHBV 溶液,当加工电压越大时,溶液减少同样体积所需的时间越短,即电纺丝的时间越快.这是由于电场力增大的缘故.同样,电压增大时,在震荡不稳性所引起的高速无规震荡中,喷射流所受的拉伸力也越大;但由于电纺丝的速度的增大,喷射流所受的拉伸时间也相应缩短了.拉伸力的增大有利于纤维直径的减小,而拉伸时间的缩短则对纤维直径的减小不利.在电纺丝过程中,前者的作用更为明显.因此,随着电压的增大,电纺纤维的平均直径有所下降,但下降并不是很明显.

此外,在实验中还观察到,当电压较大时(20 kV),部分较粗的电纺纤维受到了破坏,出现表面断裂等现象.而较细的纤维则没有这种现象.这可能是由于溶液浓度并不是很均匀,在溶液浓度较大的部分,溶剂挥发较快,纤维固化后仍受到较强的电场拉伸力作用.由于 PHBV 是脆性塑料,拉伸力较强时,会使纤维受到破坏.

因此,电压的增大可使 PHBV 电纺纤维的直径略为减小,但电场力太强时,可能使纤维受到破坏.

2.1.3 接收距离的影响 由于电场强度等于电势差与接收距离之比,接收距离也会影响电场强度,从而影响电纺纤维的产品形态,且其影响应与电压的变化相反.由表 1 可知,当电纺丝时的接收距离从 15 cm 增大至 20 cm 时,PHBV 电纺纤维的平均直径略有增大,与电压的影响相同的是,其变化幅度并不是很大.

接收距离的变化除了引起电场强度的变化之外,对产品形态还有着更为重要的影响.当接收距离太小时,喷射流到达收集装置之前,溶剂未能完全挥发,残留的溶剂可能会将纤维重新溶解粘连,这种现象较严重时,产品无法维持纤维无纺布的

结构.图 2c 显示的是接收距离为 10 cm 时得到的电纺纤维无纺布产品,可以看出,由于残留溶剂使纤维重新溶解,纤维无纺布的结构已经受到了破坏.但当接收距离适宜时,少量溶剂的残留使纤维之间的交接点粘连,则有利于改善纤维网的稳定性,提高其强度.但残留的有机溶剂对生物医用材料的应用是不利的,加工后应把无纺布产品在烘箱中烘干以除去残留溶剂.

因此,加工电纺纤维无纺布产品时,应维持接收距离不小于一定值,在此前提下使接收距离尽量小,这样可以使得到的无纺布结构更为稳定.

2.2 热性质

利用示差扫描量热法,分别测定溶液流延膜及电纺纤维无纺布两种 PHBV 样品的 DSC 曲线,其谱图如图 3 所示,图中从上到下依次为流延膜、原料及电纺纤维的谱图.3 种样品热性质的比较列于表 3.两种样品的熔点基本一致,而电纺纤维的熔融焓略高于流延膜.而流延膜样品的熔限较宽,且在主熔融峰前存在一个温度较低的吸热峰,这是样品中不完善结晶的熔融峰.热性质的变化反映了电纺丝对 PHBV 结构的影响,这将在后面结合其他分析的结果进一步讨论.

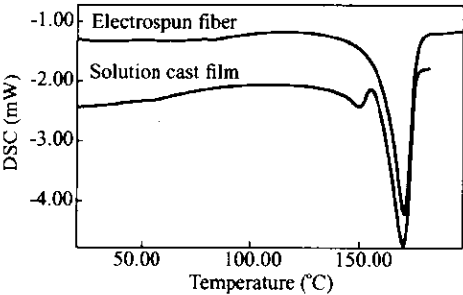


Fig. 3 DSC thermograms of electrospun PHBV fibers and solution casted PHBV film.

Table 3 Thermal properties of different PHBV samples

Sample	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$H_m(\text{J/g})$
Solution casted film	170.38	75.66
Electrospun fibers	170.75	80.05

2.3 WAXD 研究

PHBV 流延膜及电纺纤维的 WAXD 谱图如图 4 所示.由图 4a 可以发现,在流延膜样品的衍射谱图上,在 $2\theta = 13.36^{\circ}$ 及 16.80° 处有两个尖锐的结晶衍射峰,其积分强度分别为 3582 及 2621,另外在较高角度处还有 11 个较钝的衍射峰,对应的是不太完善的结晶形态;而在图 4(b)所示的电纺

纤维衍射谱图上,在 $2\theta = 13.44^{\circ}$ 及 16.88° 也有两个尖锐的结晶衍射峰,其积分强度分别为 5934 及 4106,而高角度处的衍射峰几乎完全消失.这说明在 PHBV 电纺纤维样品中,结晶的规整程度远高于其溶液流延膜.这一结果与 DSC 曲线上电纺纤维样品熔限较窄的现象是一致的.

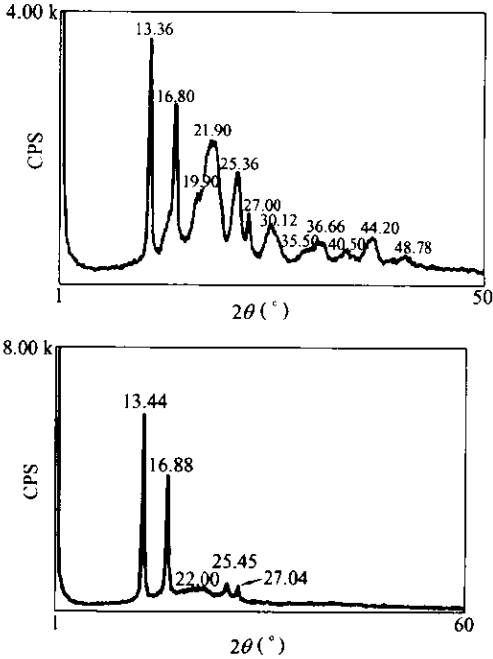


Fig. 4 WAXD pattern of different PHBV samples
a) Solution cast film; b) Electrospun fiber

2.4 偏振红外吸收光谱

用旋转收集装置加工得到的 PHBV 取向纤维的微观形态如图 2(b) 所示.利用线偏振红外光,在平行及垂直于偏振光偏振方向的两个方向,分别测定 PHBV 取向纤维的红外吸收光谱,其谱图如图 5 所示.由图 5 可见,取向纤维在这两个方向的吸收光谱图确实有所不同.

取波数 1344 cm^{-1} 处的甲基吸收峰计算二向色性比.从谱图中测得 $A_{\parallel} = 2.616$, $A_{\perp} = 1.374$,计算得到 $R = 1.904$, $F = 0.232$;另取波数 1520 cm^{-1} 处的羰基吸收峰计算二向色性比:测得 $A_{\parallel}$

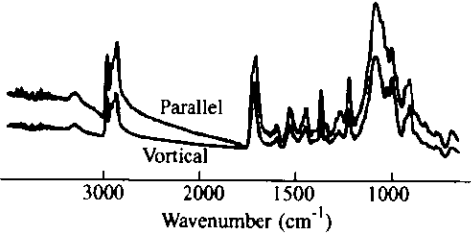


Fig. 5 Polarized infrared spectroscopy of oriented electrospun PHBV fibers

$= 6.237$, $A_{\perp} = 3.617$, 计算得到 $R = 1.724$, $F = 0.194$.

偏振红外光谱测试给出 PHBV 电纺纤维中分子链取向的证据. 由偏振红外吸收光谱计算得到的 f 值并不是很高. 但从图 2b 中, 可以发现制得的 PHBV 取向纤维之间的平行度并不是很好, 有个别纤维与其他纤维间的夹角甚至超过 10 度. 因此利用该样品所测得的 DF 值远小于纤维中分子链的实际 DF 值, 即测得的 DF 值不能定量表征分子链的实际取向程度. 但仍有一定的定性意义, 可以证明分子链是沿着拉伸方向有一定取向.

2.5 电纺纤维结构变化的分析

根据以上的 DSC、WAXD 以及偏振红外光谱结果, 对电纺丝后 PHBV 结构及性能上的变化, 可以作如下分析.

图 5 的偏振红外吸收光谱给出了 PHBV 分子链取向的定性证据. 在电纺丝过程中, 电场力的强拉伸作用使 PHBV 分子链沿着拉伸方向取向. 高分子链段的取向是有利于结晶形成的. 而在 DSC 曲线上可以看出, PHBV 电纺纤维的结晶熔融焓略高于溶液流延膜, 其结晶度有所提高, 但提高并不大. 这是由于 PHBV 本身是结晶性很强的聚合物, 其溶液流延膜已具有很高的结晶度, 链段取向对结晶的促进作用表现的并不很明显.

在电纺丝过程中, 喷射流的比表面积极大, 溶剂快速挥发, 纤维迅速固化, 取向链段的结晶时间很短, 结晶过程可能受到阻碍. 这种由于溶剂的快速挥发造成电纺丝过程中结晶受阻的现象首先是由 Liu 等在电纺聚(*m*-亚苯基-异邻苯二亚甲胺)纳米纤维的研究中提出的^[6], Deitzel 等在结晶性 PEO 纳米纤维的研究中也报道了这点^[7]. 对于以上两者, 原料均为结晶性材料, 而电纺纤维的结晶度都极低. 但本文中, PHBV 电纺纤维的结晶度却比较高. 这是因为 PHBV 的结晶速率较高, 而在电纺丝过程中, 链段的取向使结晶的成核速率大大加快, 进一步提高了 PHBV 的结晶速率, 这使得 PHBV 可以在纤维固化之前充分结晶. DSC 曲线

上, PHBV 电纺纤维的熔点与溶液流延膜一致, 而其熔限很窄, 这证明电纺纤维中 PHBV 已经充分结晶, 溶剂快速挥发使结晶受阻的现象没有出现.

在图 3 所示的 PHBV 溶液流延膜样品的 DSC 曲线上, 159℃附近还有一个较小的熔融峰. 在溶液结晶过程中, 由于 PHBV 的结晶性很强, 晶体之间存在竞争作用, 不完善晶体的成长将受到其附近的较完善的晶体的限制, 不能充分结晶. 因而溶液流延膜样品中, 结晶的完善程度差别较大, 在 DSC 曲线上表现为熔融峰很宽, 且存在双熔融峰的现象. 在图 4(a) 的 WAXD 谱图上, 除了两个主要的结晶衍射峰之外还有多个高角度的宽衍射峰, 这也证明膜中存在完善程度不一的晶体. 而在电纺丝过程中, 分子链的拉伸取向提高了结晶成核速率, 而喷射流极小的直径又限制了结晶的扩散, 结晶的竞争作用也随之受到限制. 另外拉伸取向还使分子链有序排列, 因而结晶的规整程度较高. 因而电纺纤维的 DSC 曲线上, 熔融峰的熔限较窄, 也没有不完善熔融峰的出现. 图 4(b) 的 WAXD 谱图上, 低角度处的结晶衍射峰强度明显高于溶液流延膜, 而高角度处的衍射峰几乎完全消失, 更进一步证明 PHBV 电纺纤维中的结晶完善程度及规整程度均较高, 即电纺丝促进了结晶的完善和规整化.

总之, 在影响 PHBV 电纺丝过程的各种因素中, 溶液的浓度或对应的粘度是决定性的, 只有当粘度高于一定值时, 电纺丝过程才能完全由流体震荡不稳定性控制, 得到单一纤维产品. 当浓度增大时, 电纺纤维直径也随之增大. 加工电压的增大可使电纺纤维直径略为减小, 但过高的电压可能使纤维受到破坏. 接收距离的减小也有利于电纺纤维直径的减小, 但接收距离太小时纤维将重新溶解破坏无纺布结构. 在电纺丝过程中, PHBV 链段受电场力拉伸而高度取向, 促进了链段的结晶, 而溶剂的快速挥发并未对结晶造成阻碍. 由于链段的取向和尺寸因素对结晶竞争作用的限制, 电纺纤维的结晶规整程度较高.

REFERENCES

- 1 Renker D H, Yarin A L, Fong H. J App Phys, 2000, 87(9): 4531 ~ 4547
- 2 Li W J, Laurencin C T, Caterson E J. J Biomed Mater Res, 2002, 60: 613 ~ 621
- 3 Matthews J, Wnek G E, Simpson D C. Biomacromoles, 2002, 3: 232 ~ 238
- 4 Chen Guoqiang(陈国强), Zhang Guang(张广), Zhao Kai(赵楷), Journal of Wuxi University of Light Industry(无锡轻工大学学报), 2002, 21(2): 197 ~ 208
- 5 Shin Y M, Hohman M M, Brenner M P. Polymer, 2001, 42: 9955 ~ 9967
- 6 Liu W, Reneker D H. Polym Prepr, 2000, 41(2): 1193 ~ 1194
- 7 Deitzel J M, Kleinmeyer J D, Hirvonen J K. Polymer, 2001, 42: 8163 ~ 8170

STUDIES ON THE MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF
ELECTROSPUN PHBV FIBERS

FANG Zhuangxi, ZHANG Lu, HAN Tao, HU Ping

(Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering,
School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Ultra-fine polyhydroxybutyrate-valerate(PHBV) fibers were prepared via electrospinning technique. The structure and morphology of the electrospun fibers were determined by scanning electron microscope(SEM), thermal analysis(DSC), wide angle X-ray diffraction(WAXD) and FT-IR. The effects of concentration, electrical potential and the distance between the spinning tip and the collector upon the morphology of electrospun fibers were also discussed. The results show that electrospinning occurs only when electrical potential exceed a critical value which is related with solution properties. When solution concentration increases, the average diameter of electrospun fibers increases. And the increase of electrical potential may result in decline in average diameter. With the increase in distance between the tip and the collector, the diameter also experiences a slight growth. It is also found that electrospinning process promotes the crystallation of PHBV, which may be caused by the orientation of molecule chains due to electrical force stretching.

Key words Electrospinning, Biomedical materials, Polyhydroxybutyrate-valerate, Ultra-fine fiber