

壳聚糖/聚乙烯醇共混超细纤维的制备及紫外光交联研究*

甄洪鹏 聂 俊 孙俊峰 郭 爽 杨冬芝**

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 用静电纺丝法制备壳聚糖/聚乙烯醇的共混超细纤维,采用扫描电镜考察了纺丝液浓度、共混物配比、喷丝口内径对纤维形貌的影响。此外,为减少壳聚糖/聚乙烯醇纤维膜的溶胀变形,在上述体系中加入可光交联的单体二缩三乙二醇双甲基丙烯酸酯(TEGDMA)、引发剂 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(1173),对电纺纤维进行紫外光交联。结果表明,当壳聚糖与聚乙烯醇质量比为 8:2 的共混体系中加入占混合溶液质量分数 4% 的 TEGDMA、0.12% 的 1173 作为交联剂时,所得的无纺布纤维直径比较均一,平均约为 200 nm,经光交联处理后其耐水性能得到提高。

关键词 电纺丝,壳聚糖,聚乙烯醇,超细纤维,紫外光交联

电纺丝是一种利用聚合物溶液或熔体在强电场作用下形成连续纤维的加工技术,通过调整溶液种类和加工工艺,可制备几微米至几十纳米的纤维,这些纳米纤维具有很高的比表面积和孔隙率,可用在生物材料领域,以及传感器件、功能纳米管等领域^[1];目前对该领域的研究主要集中在电纺丝过程理论模型、纺丝的过程参数对纤维形貌的影响以及在生物医药、纳米滤材等领域的研究。聚 β -羟基丁酸戊酸酯(PHBV)^[2]、聚乳酸(PLA)/聚己内酯(PCL)^[3]等生物可降解聚酯及聚氧化乙烯(PEO)^[4]、聚羟基乙酸(PGA)^[5]、聚乙烯醇(PVA)^[6]等合成高分子的电纺在国内已有系统的研究。几种生物大分子,如 DNA、蚕丝蛋白、胶原、纤维蛋白原、明胶、透明质酸等溶解在三氟乙醇、六氟异丙醇、甲酸等溶剂中可通过电纺丝法制成纳米纤维^[7],但由于生物大分子在大部分有机溶剂中难溶解,溶液具有聚电解质特性以及分子成三维网络结构产生很强的分子内及分子间氢键,因此生物大分子成纤工艺难度较大。

壳聚糖(chitosan, CS)具有良好的生物相容性、生物可降解性以及抗菌、止血和促进伤口愈合等优异性能。壳聚糖纳米纤维膜在皮肤敷料、止血材料、组织工程支架及药物释放等领域有广泛的应用前景^[5]。但直至 2004 年,国际上才陆续出现壳聚糖电纺纳米纤维的报道,如 Min 等将甲壳素溶解在六氟异丙醇中电纺成纤后再脱乙酰化制备壳聚糖纤维膜^[4];Park 研究了壳聚糖和蚕丝蛋白

共混溶液的可纺性^[9];Geng^[10]首次将壳聚糖溶解在浓醋酸中并成功电纺,但实验条件较为苛刻。至今,国内尚鲜见有关壳聚糖纳米纤维制备的报道。

聚乙烯醇(PVA)为水溶性合成高分子,具有生物可降解性和生物亲和性,对人体无毒害,是良好的生物医用材料。鉴于纯壳聚糖纤维的机械性能较差,作为医用纤维的应用受到限制,而采用聚乙烯醇与壳聚糖共混,由于两种分子间的氢键作用及良好的相容性,用二者溶液共混制备电纺纤维,可望达到两种材料生理功效协同增效且使纤维的机械性能得到改善。本文采用壳聚糖与少量聚乙烯醇共混,采用浓醋酸和水作为溶剂,考察了组分配比、纺丝液溶液浓度、喷丝口直径对成纤性及纤维形貌的影响。此外,由于壳聚糖和聚乙烯醇在应用过程中与水接触后较快溶胀,破坏原有结构,前人多采用醛交联法来制备其成型材料,本文则采用紫外光交联技术,在 CS/PVA 共混纺丝液中加入可光交联的单体 TEGDMA、引发剂 1173,对成纤进行紫外光交联,具有操作简单,不破坏膜结构等优点,并采用扫描电镜考察了交联前后膜的溶胀性变化。

1 实验部分

1.1 原材料

CS,粘均分子量 $M_v = 1.2 \times 10^5$,脱乙酰度 82.5%,浙江金壳生物化学有限公司产品;PVA,牌号 JP-33,聚合度 3500,醇解度 88%,日本可乐

* 2006-01-16 收稿,2006-02-20 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: ydz7654@eyou.com

丽公司生产;二缩三乙二醇双甲基丙烯酸酯(TEGDMA), Sartomer 公司提供;2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(1173), 华钛公司提供. 其它试剂均为分析纯.

1.2 仪器

纺丝装置自制,由高压发生器、储液装置、喷射装置和收集装置组成. 旋转粘度计, 上海昌吉地质仪器有限公司 NDJ-79 型;数字电导率仪, 上海雷磁仪器仪表有限公司 DCB6200 型;酸度计, 意大利 Hanna 公司 Hanna pH201 型;扫描电子显微镜, Hitachi 公司 S-450 型;紫外光点光源(EFOS Lite, 50W 汞灯, 配备 5mm 石英光纤, 300 ~ 500nm 滤光片), Honle UV 光强计, 德国 Honle 公司.

1.3 CS/PVA 纳米纤维的制备

将壳聚糖溶解在浓醋酸(90 wt%)中制备成 7 wt% 的溶液, 加入不同量的(10 wt%) PVA 水溶液, 制备 CS/PVA 质量比依次为 0/100, 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20, 90/10, 100/0 的混合溶液. 在 25 kV 的静电电压, 喷丝口距接受板为 6 cm 的条件下通过电纺丝制备了不同 CS/PVA 质量比的共混纳米纤维.

1.4 CS/PVA 纳米纤维的 SEM 分析

样品经喷金后, 在 Hitachi S-450 扫描电子显微镜下观察形貌, 并采用图像分析软件在各样品图中分别取 100 根纤维, 测量直径并计算其平均值和均方差.

1.5 CS/PVA 纳米纤维的紫外光交联

从上述制备的纤维体系中, 选出纤维直径均匀, 均方差小的 CS/PVA 质量比的共混体系进行

下一步的光交联实验, 即在其共混溶液中分别加入 1% ~ 5% 的 TEGDMA 单体及分别占 TEGDMA 质量分数 3% 的 1173 作为引发剂, 在 25 kV 的静电电压, 喷丝口距接受板为 6 cm 的条件下电纺成纤后, 在光强为 200 mW/cm² 的紫外光点光源下照射 10 min 进行光交联.

1.6 CS/PVA 纳米纤维的耐水性实验

将紫外光交联的 CS/PVA 共混纤维膜在真空干燥箱 40℃ 减压烘干除去残留乙酸后, 浸入蒸馏水中浸泡 24 h 进行溶胀性实验, 采用 SEM 与未经紫外光交联的溶胀纤维膜进行对比.

2 结果与讨论

2.1 不同条件对纤维形貌的影响

2.1.1 纺丝液浓度的影响 纺丝液浓度对成纤与否具有重要的影响, 图 1 是不同浓度的壳聚糖浓醋酸溶液的扫描电镜照片(CS/PVA = 60 : 40). 从图中可以看出, 在成纤的临界浓度下(体系中 CS 和 PVA 总的质量分数为 0.095 g/mL(CS/PVA = 60 : 40), 对应于图 b), 溶液粘度过低, 电场中液滴中溶剂来不及挥发完全, 会产生大量珠滴结构, 如图(a). 随着溶液浓度增大, 出现珠滴与纤维共存, 即所谓的‘串珠’结构(图 b); 当浓度达到临界浓度之上, 成纤性好(图 c); 但浓度过大, 造成电场中纤维‘劈裂’困难, 形成较粗的纤维, 比表面积小, 部分溶剂难以挥发完全, 会产生纤维粘连(图 d). 综合上述研究结果, 以下实验均采用 7 wt% 的壳聚糖溶液进行研究.

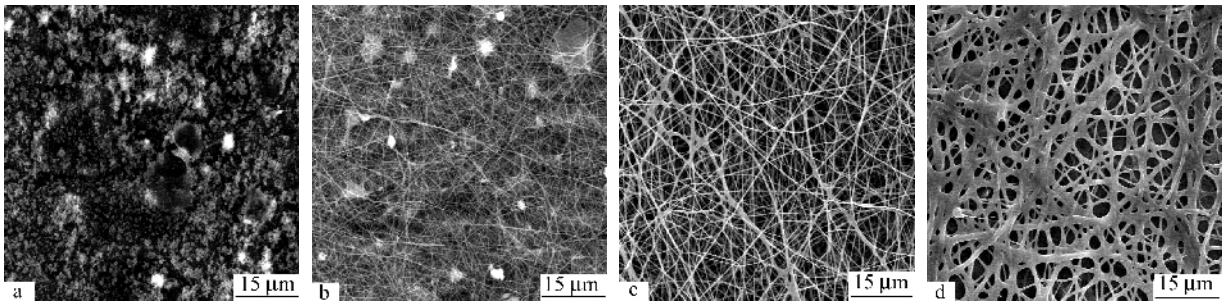


Fig. 1 SEM photos of electrospun fibers at different CS concentration (wt%) (CS/PVA = 60:40, d = 6 cm, U = 25 kV)

a) 3 wt% ; b) 5 wt% ; c) 7 wt% ; d) 9 wt%

2.1.2 溶液配比、pH 值、粘度以及电导率的影响

图 2 是不同 CS/PVA 质量比的溶液电纺纤维的扫描电镜照片, 由图可见, 纯 PVA 溶液粘度较大, 电纺纤维直径较粗, 并且粗细不均匀, 如图(a). 加入少量壳聚糖即可明显减小纤维直径, 提高纤维

比表面积(图 b); 而纯壳聚糖溶液纺丝结果均是出现珠滴, 未见明显纤维. 即使调整壳聚糖浓度, 增大溶液粘度, 也无法纺出纤维(图 c). 不同 CS/PVA 配比的共混物溶液的粘度、电导率及 pH 值与对应的纤维平均直径及均方差列于表 1.

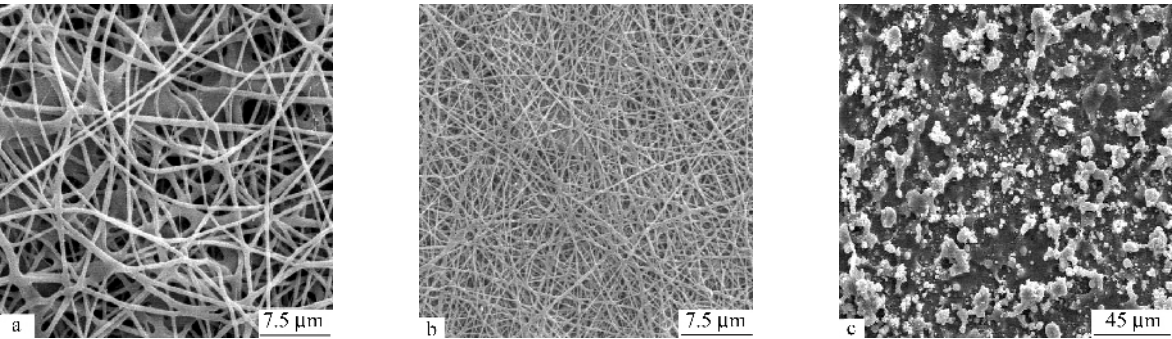


Fig. 2 SEM photos of electrospun fibers at different CS/PVA weight ratios ($d = 6\text{ cm}$, $U = 25\text{ kV}$)
a) 0/100 (PVA 10 wt%) ; b) 80/20 ; c) 100/0 (CS 7 wt%)

Table 1 Parameters of solutions of different CS/PVA weight ratios and average diameters of the corresponding nanofibers

CS/PVA (W/W)	Viscosity (mPa·s) (25℃)	pH value	Con- ductivity ($\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Average diameter (nm)	Mean square deviation
0/100	850	5.60	591	568	3.602
20/80	730	2.73	1945	139	1.841
40/60	580	2.54	2070	191	1.822
50/50	490	2.49	2110	168	2.037
60/40	360	2.35	1930	127	1.309
80/20	275	1.94	1380	203	1.513
90/10	240	1.76	1250	185	2.087
100/0	170	1.69	874	—	—

一般来讲,对单一聚合物体系,随着溶液浓度的增大,溶液粘度也相应增大,电纺纤维形态由电喷洒液滴逐渐向单一纤维形态过渡,纤维平均直径也增大.而溶液电导率增大,纤维直径变细. Son 等^[6]系统研究了 pH 对纯 PVA 体系电纺丝纤维形貌的影响,结果表明,溶液的 pH 值,对体系的粘度、表面张力均无影响,对溶液的电导率影响明显,即在中性条件下,溶液电导率最低,在酸性和碱性条件下,电导率均增高,因此 pH 值对纤维直径的影响,最终也归因于电导率的影响.

本文研究体系为 CS/PVA 共混溶液,随着 PVA 含量的增加,溶液粘度增大,共混体系的电导率,在 CS/PVA (50:50) 时达到最高值,但上述因素对纤维直径影响不明显,纤维直径约为 100 ~ 200 nm,而纯 PVA 体系,纤维直径则明显高于共混体系.因为电纺丝纤维的直径不只与浓度、电导率有关,还与聚合物种类直接相关,本研究发现少量壳聚糖的加入即可明显降低纤维直径,而与体系中 PVA 含量关系不大.

2.1.3 喷丝口内径的影响 在电纺纤维过程中,喷丝孔直径的大小对成纤及纤维形貌也会产生影响.考察了不同配比的两组 CS/PVA 溶液,在

喷丝孔直径分别为 0.47 mm、0.57 mm、0.77 mm 条件下电纺纤维的直径及其分布,如表 2 所示.从表中可以看出,随着喷丝孔直径的增大,电纺纤维的

Table 2 Parameters of solutions of different CS/PVA weight ratios

CS/PVA	Internal diameter of syringe needle (mm)	Average diameter (nm)	Mean square deviation	The range of diameter (nm)
90/10	0.47	226	2.479	111 ~ 400
	0.57	185	2.087	94 ~ 284
	0.77	149	2.236	89 ~ 320
80/20	0.47	267	5.468	129 ~ 628
	0.57	234	4.513	111 ~ 640
	0.77	187	1.609	113 ~ 330

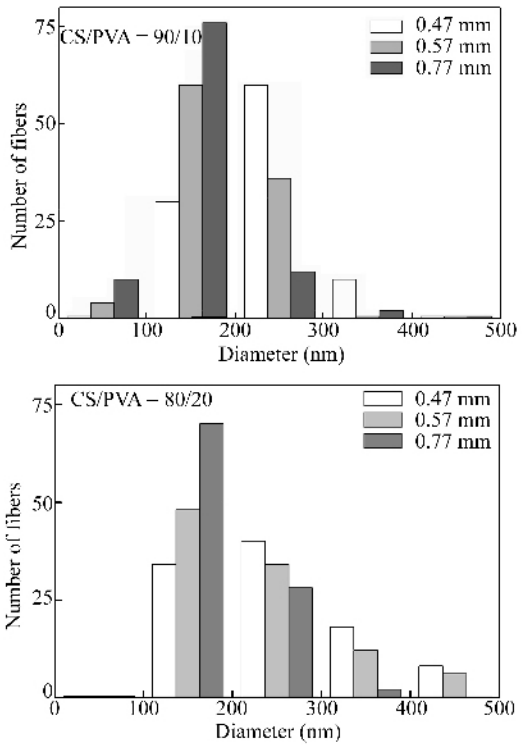


Fig. 3 Distributions of electrospun fibers with different internal diameter of syringe needles (CS 7 wt%)

直径和分布范围反而变小.图 3 是用不同内径的喷丝口纺丝所得纤维的直径分布,从图中可以看出,直径为 0.77 mm 的喷丝孔电纺纤维分布相对均匀.综合以上研究结果,以下的研究均采用直径为 0.77 mm 的喷丝孔进行实验.

2.2 纳米纤维的耐水性实验及紫外光交联

图 4 是未经紫外光交联的纤维膜浸水实验后的电镜照片,从图中可以看出,不同配比的纤维膜均发生了明显的溶胀变形,破坏了膜原有的结构,可能会导致其应用受到限制;且当共混体系中壳聚糖的含量越高,浸水实验后纤维溶胀程度越弱,为保持纤维膜的大比表面积和孔隙率,应尽量减少 PVA 的用量.因此,选择 CS/PVA 为 80/20 和 90/10 的体系进行下步光交联的研究.

将加入交联剂 TEGDMA 及 1173 的 CS/PVA (90/10)体系纺丝发现,成纤效果不理想,出现“串珠”结构.而对加入交联剂的 CS/PVA (80/20)体系纺丝,仅有加入占体系 5% 的单体纺丝出现“串珠”,而加入 1% ~ 4% 的四组成纤性较好.图 5 中 (a) (b) (c) 是经紫外光交联并进行耐水性实验后的电镜照片,从中可以看出,加入 4% 的 TEGDMA 单体的共混纤维膜耐水性较好,而图 5 (d) 是未经紫外光交联进行耐水性实验的电镜照片,与图 5 中的 (c) 进行对照可以看出光交联超细纤维的耐水性得到明显提高.通过增加交联单体的用量,可抑制纤维的溶胀性,但当高于体系质量的 4% 时,纺丝的成纤性变差,给纺丝工艺带来难度.

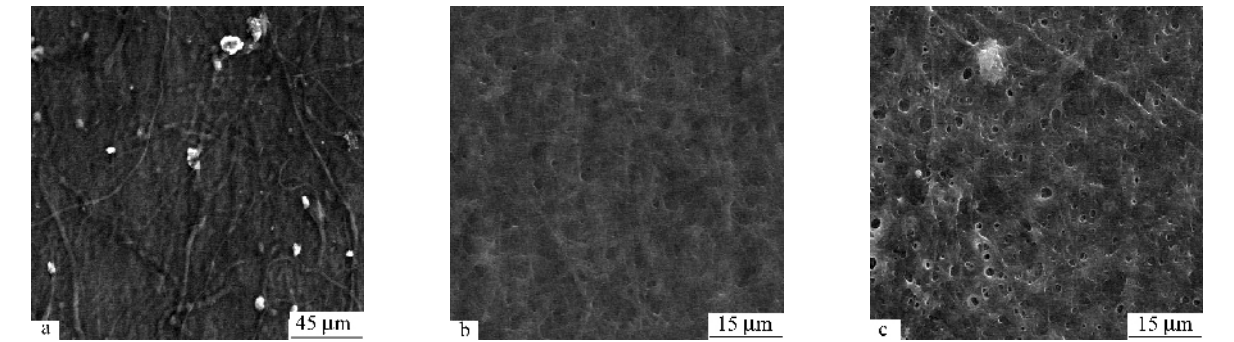


Fig. 4 SEM photos of electrospun fibers after water-resistant experiment
a) CS/PVA = 70/30 ; b) CS/PVA = 80/20 ; c) CS/PVA = 90/10 (CS 7 wt%)

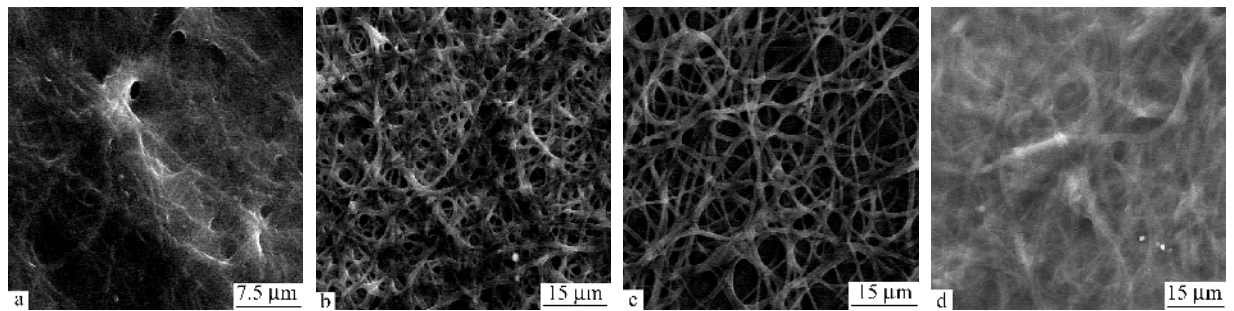


Fig. 5 SEM photos of UV-photocrosslinked nanofibers after water-resistant experiment
a) TEGDMA 1 wt% ; b) TEGDMA 3 wt% ; c) TEGDMA 4 wt% ; d) TEGDMA 4 wt% (to UV-photocrosslinked)

综上所述,纺丝液浓度、共混物配比对壳聚糖/聚乙烯醇共混体系的成纤及纤维形貌有重要影响.喷丝口内径对纤维形貌会产生较大影响,喷丝口内径增大使共混纤维平均直径和直径分布范围变小.此外,当 CS/PVA 体系中加入 4 wt% 的 TEGDMA 单体,0.12 wt% 的 1173 引发剂时,可得

到平均直径为 200 nm、较均一的无纺布纤维,经紫外光交联及耐水性实验后可明显减少纤维膜的溶胀变形.这对保持纤维膜在应用过程中的微纳结构及孔隙率具有重要意义,作为医用高分子材料具有很好的应用前景.

REFERENCES

- 1 Dersch R,Steinhart M,Boudriot U,Greiner A,Wendorff J H. Polym Adv Technol,2005,16 276 ~ 282
- 2 Fang Zhuangxi(方壮熙),Zhang Lu(张璐),Han Tao(韩涛),Hu Ping(胡平). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(4) 500 ~ 505
- 3 Vaz C M,van Tuijl S,Bouten C V C,Baaijens F P T. Acta Biomaterialia,2005,1(5) 575 ~ 582
- 4 Shi Tiejun(史铁钧),Zhou Yubo(周玉波),Liao Ruogu(廖若谷),Wang Hualin(王华林). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(5) 760 ~ 763
- 5 You Y,Youk J H,Lee S W,Min B M,Lee S J,Park W H. Mater Letters,2006,60 757 ~ 760
- 6 Son W K,Youk J H,Lee T S,Park W H. Mater Letters,2005,59 1571 ~ 1575
- 7 Min B M,Lee S W,Lim J N,You Y,Lee T S,Kang P H,Park W H. Polymer,2004,45 7137 ~ 7142
- 8 Sashiwa H,Aiba S. Prog Polym Sci,2004,29 887 ~ 908
- 9 Park W H,Lim J,Yoo D I,Hudson S. Polymer,2004,45 7151 ~ 7157
- 10 Geng X,Kwon O H,Jang J. Biomaterials,2005,26 5427 ~ 5432

ELECTROSPUN CHITOSAN/POLY(VINYL ALCOHOL) BLEND ULTRAFINE FIBERS AND THEIR ULTRAVIOLET PHOTOCROSSLINKING

ZHEN Hongpeng, NIE Jun, SUN Junfeng, GUO Shuang, YANG Dongzhi

(College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Ultrafine fibers of chitosan/poly(vinyl alcohol) (CS/PVA) were prepared by electrostatic spinning. The effects of solution concentration, mass ratio of CS/PVA and internal diameter of syringe needle on the morphology of ultrafine fibers were investigated by scanning electron microscope (SEM). Furthermore, photocurable monomer triethylene glycol dimethylacrylate (TEGDMA) and photoinitiator 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one were introduced into the CS/PVA blend solution to increase the water-resistance of the fibers, which is a common shortcoming of water soluble polymer fiber. The SEM results showed that, after UV radiation, the water-resistance of fibers was obviously improved by intrafiber-photocrosslinking when the CS/PVA weight ratios is 8 : 2 and the concentration of TEGDMA and photoinitiator are 4 wt% and 0.12 wt%, respectively. The average diameter of fibers obtained by this method is around 200 nm.

Key words Electrospinning, Chitosan, Poly(vinyl alcohol), Ultrafine fiber, UV-photocrosslinking