

聚乳酸/醋酸纤维素复合多孔超细纤维的制备*

刘瑞来^{1, 2} 刘俊劭¹ 刘海清^{2**}

(¹武夷学院生态与资源工程系 福建省高校绿色化工技术重点实验室 武夷山 354300)

(²福建师范大学化学与材料学院 福建省高分子材料重点实验室 福州 350007)

摘 要 以 DMF/二氯甲烷(DCM)或丙酮/DCM 为溶剂,通过静电纺丝制备了直径为 0.89 ~ 1.21 μm 、孔径大小为 61 ~ 123 nm 的 PLLA/CA 复合多孔超细纤维. 探讨溶剂组成、溶剂比例、聚合物浓度和环境湿度对纤维直径、孔径大小和比表面积的影响. 通过 SEM 观察纤维形貌及其孔径大小,通过 N_2 吸附-脱附曲线计算多孔纤维的比表面积. 实验结果表明,相比较丙酮/DCM 和 DMF/DCM 溶剂,以丙酮/DCM 为溶剂所制备的纤维孔径小、比表面积大. 主要因为丙酮/DCM 沸点低,溶剂挥发过程越剧烈,聚合物温度降低越多,热致相分离越剧烈,越有利于形成密集的孔. 且混合溶剂中随着 DCM 比例的增加,纤维上的孔密度和比表面积都增加. 聚合物浓度从 3% 增加到 15%,形貌从“多孔颗粒”过度到“珠-串多孔纤维”直到最后生成均匀无珠多孔纤维. 纤维上纳米孔的形成主要是由于静电纺丝过程中溶剂的快速挥发引起纤维表面温度急剧降低导致热致相分离而产生多孔结构. 且纤维中形成了相互贯穿的三维连通孔. 因此可以判断此体系主要是旋节相分离机理进行相分离.

关键词 静电纺丝, 聚乳酸, 醋酸纤维素, 多孔纤维

静电纺丝技术是一种能够连续、快速的制备直径为 10 μm ~ 10 nm 纤维. 与传统纺丝纤维相比,电纺纤维具有高比表面积,而且许多纤维上还存在纳米级孔洞,孔隙率非常高,因此电纺纤维在催化剂^[1, 2]、传感器^[3, 4]、过滤材料^[5, 6]、组织工程支架材料^[7, 8]领域显示出广泛的应用前景. 特别是三维多孔材料有利于营养物质在其中运输传递,因而它比无孔纤维或只有表面孔的纤维更适合用于生物组织支架材料或药物释放材料. 因此近几年具有三维多孔结构的电纺纤维及其膜材料的研究引起了人们的广泛关注^[9, 10].

聚乳酸(PLLA)具有良好生物相容性、高渗透性、良好的机械性能和可生物降解性,因此 PLLA 在组织工程支架领域具有广泛的应用前景^[11, 12]. 但是 PLLA 膜比较脆,目前通过许多共混的方法来提高其机械性能^[13]. 醋酸纤维素(CA)是天然高分子纤维素的衍生物,是一种具有良好生物相容性和生物降解性的生物材料^[14, 15]. Hou 等^[16]以三氯甲烷/丙酮 = 3:1 (V/V) 为溶剂,通过静电

纺丝制备了直径为 1.5 ~ 2.5 μm PLLA/CA 无孔纤维. 加入一定量的 CA 后,纤维的最大拉伸强度、断裂伸长率和拉伸模量均呈现了大幅度的提升. 已有文献报道通过电纺制备了 PLLA 多孔纤维^[17]和 CA 多孔纤维^[18]. 本课题组前期也通过电纺的方法制备了 PLLA 多孔超细纤维^[19]和 CA 多孔超细纤维^[20]. 然而对 PLLA/CA 复合多孔纤维却鲜有报道. 且电纺制备多孔纤维的成孔机理研究却很少. 基于以上原因,本研究以 DMF/DCM 或丙酮/DCM 为溶剂,通过电纺制备 PLLA/CA 复合多孔超细纤维,研究了溶剂组成及其比例、聚合物浓度和环境湿度对纤维直径和孔径大小的影响,并且研究其成孔机理.

1 实验部分

1.1 原料与实验仪器

聚乳酸(PLLA), $M_w = 1.0 \times 10^5$, $T_g = 57.9^\circ\text{C}$, 深圳光华伟业实业有限公司; 醋酸纤维素(CA), $M_n = 3.0 \times 10^4$, 乙酰基含量 39.8 wt%,

* 2013-02-04 收稿, 2013-04-01 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50973019)、福建省自然科学基金(基金号 2012D129)、国家重点基础研究发展计划(973 计划, 项目号 2010CB732203)、高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 20123503110003)和福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划(项目号 JA10059)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: haiqing.liu@gmail.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13051

购自美国 Aldrich 化学试剂公司;二氯甲烷(DCM)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和丙酮,分析纯,上海国药试剂厂;其它试剂均为市售分析纯.直流高压电源(DW-P303-IAC),天津东文高压电源厂;注射泵(TS2-60),保定兰格恒流泵有限公司.真空干燥箱型号为 DZF-6020,上海一恒科技有限公司.

1.2 PLLA/CA 复合多孔超细纤维的制备

将一定量的 PLLA/CA(质量比为 1:1)溶解在 DMF/DCM 或丙酮/DCM 中,配置成质量浓度为 3%、6%、9%、12% 和 15%,常温下磁力搅拌 6 h,使其完全溶解,形成均一纺丝溶液.把纺丝液装入内径为 16 mm,体积为 10 mL 的注射器(针头规格为 18)中,然后将该注射器安置在微量注射泵上.将高压电源的正电极夹在注射器的金属针头上,另一个电极与距针头 15 cm 的铝箔纸收集板相连.与普通纺丝设备不同的是,此装置将金属针头与铝箔纸收集板放入一个可调节环境湿度的箱子中,箱子内的湿度由相应盐的饱和水溶液控制,例如 K_2CO_3 、NaBr、NaCl 和 KCl 相对应的湿度分别为 43%、56%、75% 和 83%.利用微量注射泵的推力把纺丝液从注射器的针头挤出,在针头形成 Taylor 锥体,在高压电场力作用下纺丝液被抽拉成丝.纺丝过程中的供料速度 $15 \mu\text{L}/\text{min}$.制得的 PLLA/CA 复合多孔超细纤维膜于 80°C 真空干燥 12 h.真空干燥后,把膜放在干燥器中备用.

1.3 PLLA/CA 复合多孔超细纤维膜的结构表征

纤维膜用 JEOL 公司的 JEOL-6380LV 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)观察其表面形貌.所有样品都经表面喷金处理,喷金条件 30 mA,40 s.使用仪器配套软件 Smile-View 测量纤维的直径和孔径,求统计平均值.在 ASAP 2000 自动吸附分析仪上(美国麦克公司)测定液氮温度下(77 K)样品的 N_2 吸附-脱附等温线,并用 BET 方程计算产物比表面积.

2 结果与讨论

本研究中 PLLA/CA = 1:1(质量比),分别单独采用丙酮、DCM 和 DMF 为单一溶剂,然而以丙酮或 DMF 为单一溶剂时,制备得到无孔 PLLA/CA 纤维(图未示出).主要因为丙酮或 DMF 沸点较高,聚合物喷射流在拉伸变细过程中,溶剂挥发较慢,无法形成足够的热致相分离,因此只能形成无孔纤维.而采用单一的溶剂 DCM,混合聚合物

无法全部溶解,其不溶部分主要是 CA 中低乙酰基取代部分.因此往 DCM 溶剂中加入一定量的丙酮或 DMF,使 PLLA/CA 完全溶解.图 1 为分别采用 DMF/DCM 或丙酮/DCM 为溶剂制备 PLLA/CA 复合多孔超细纤维.从图中可知以 DMF/DCM 或丙酮/DCM 为溶剂都能制备出连续的均匀多孔纤维.图 1(a)和 1(b)为以 DMF/DCM 为溶剂制备的 PLLA/CA 复合多孔超细纤维.当 DMF/DCM 的体积比为 1:4 时(图 1(a)),得到直径为 $(0.89 \pm 0.19) \mu\text{m}$ 、孔径大小为 $(108.1 \pm 35.2) \text{ nm}$ 纤维,但是孔分布不均匀且稀疏.随着 DMF/DCM 的体积比增加为 1:6 时(图 1(b)),纤维的直径增加到 $(1.21 \pm 0.21) \mu\text{m}$ 、孔径大小为 $(123.2 \pm 30.2) \text{ nm}$,且孔密度逐渐增加.且纤维的比表面积也从 4.23 增加到 $12.14 \text{ m}^2/\text{g}$,比表面积增加也证明了孔密度的增加.因为 DCM 的沸点低(40°C),且电纺超细纤维的比表面积大,使电纺喷射流中的 DCM 溶剂快速挥发,使纤维的温度急剧降低而引起热致相分离,聚合物富集相形成纤维骨架,而溶剂富集相形成孔.因此混合溶剂中 DCM 含量越多,热致相分离越剧烈,越有利于形成密集的孔.孔的形成机理将在后面部分详细讨论.图 1(c),1(d)和 1(e)为丙酮/DCM 为溶剂制备得到的 PLLA/CA 复合多孔超细纤维.相比较而言,随着混合溶剂中 DCM 的比例增加,纤维的直径逐渐增加.主要是因为 DCM 含量增多时,混合液中的溶剂更易挥发,使溶液黏度增加,黏弹力增大,喷射流更难被拉伸而使纤维直径增大.且从放大图可知,随着 DCM 含量的增大,孔密度逐渐增加,因为 DCM 含量多,热致相分离更加剧烈.此结果与 DMF/DCM 为溶剂得到了相似的结果.三者中比表面积最大的为 $V(\text{丙酮})/V(\text{DCM}) = 1:4$ 达到 $22.43 \text{ m}^2/\text{g}$,主要归结于纤维直径比较小,且孔密度大.而且从表 1 可知,相比较丙酮/DCM 溶剂和 DMF/DCM 溶剂,以丙酮/DCM 为溶剂所制备的纤维孔径小、比表面积大,主要因为 DMF 的沸点为 152°C ,而丙酮和 DCM 的沸点分别为 56°C 和 40°C ,相比较而言,丙酮和 DCM 的沸点比 DMF 低的多,因此丙酮/DCM 沸点比 DMF/DCM 低的多.沸点越低,溶剂挥发过程越剧烈,聚合物温度降低越多,热致相分离越剧烈,越有利于形成密集的孔.而且从图 1 也可知,丙酮/DCM 为溶剂所制备的纤维形成的孔更加密集.因此孔径减小,比表面积增大.

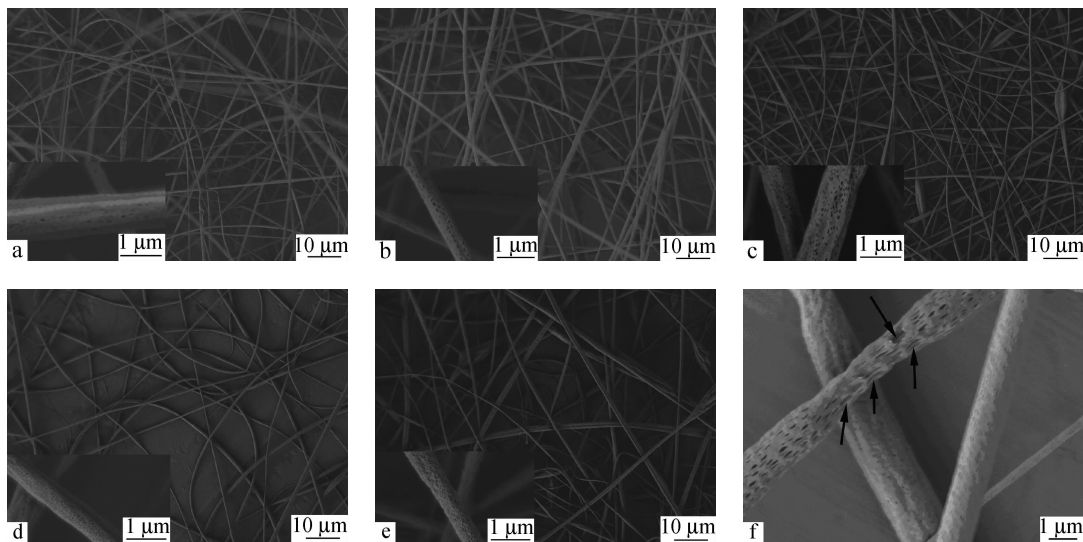


Fig. 1 SEM images of PLLA/CA composite porous ultrafine fibers electrospun with different solvents: (a) $V(\text{DMF})/V(\text{DCM}) = 1:4$, (b) $V(\text{DMF})/V(\text{DCM}) = 1:6$, (c) $V(\text{acetone})/V(\text{DCM}) = 1:2$, (d) $V(\text{acetone})/V(\text{DCM}) = 1:4$, (e) $V(\text{acetone})/V(\text{DCM}) = 1:6$ and (f) $V(\text{acetone})/V(\text{DCM}) = 1:4$ (concentration 15 wt% , relative humidity 75%)

Table 1 Fiber diameter, pore diameter and BET surface area (S_{BET}) of PLLA/CA composite porous ultrafine fibers electrospun with different solvents

Solvent	Fiber diameter (μm)	Pore diameter (nm)	S_{BET} (m^2/g)
$V(\text{DMF})/V(\text{DCM}) = 1:4$	0.89 ± 0.19	108.1 ± 35.2	4.23
$V(\text{DMF})/V(\text{DCM}) = 1:6$	1.21 ± 0.21	123.2 ± 30.2	12.14
$V(\text{acetone})/V(\text{DCM}) = 1:2$	0.83 ± 0.18	72.0 ± 13.5	16.58
$V(\text{acetone})/V(\text{DCM}) = 1:4$	1.10 ± 0.29	61.0 ± 8.4	22.43
$V(\text{acetone})/V(\text{DCM}) = 1:6$	1.19 ± 0.42	61.5 ± 9.6	19.32

目前有两种机理解释静电纺丝制备多孔纤维. 一种为“水蒸气辅助法”, 此方法常被用于制备蜂窝状多孔膜, 它认为孔的形成是由于溶剂挥发后, 溶液温度急剧降低, 使得空气中的水蒸气在聚合物溶液表面冷凝, 在毛细管力和表面张力的共同作用下, 水滴紧密堆积排列, 最后溶剂和水滴先后蒸发, 最终形成规整的孔. 且研究表明所形成的孔径大小与环境中的湿度存在一阶线性关系^[21, 22]. 基于以上理论, 假设本研究中纤维上的孔是由于水蒸气冷凝所形成的. 因此研究在不同的湿度条件下, 电纺 PLLA/CA 复合超细多孔纤维, 结果如图 2 所示. 当环境中的相对湿度从 43% 增加到 83%, 纤维的孔径大小几乎保持不变, 在 61.0 nm 左右, 说明湿度对孔径大小几乎不影响. 据文献报道, “水蒸气辅助法”所形成的孔径大小都在微米级以上^[21, 22], 因此本研究所形成孔径大小为 61.0 nm 左右, 不是空气中的水蒸气冷凝所形成的孔, 而是热致相分离所形成的孔.

关于相分离主要分为两类: 液-液相分离和固-液相分离. 图 3 为二元体系中, 聚合物浓度对

温度的相图曲线^[23, 24]. 图中 A 线为双节线, 而在其下方的 B 线为旋节线 (定义为吉布斯自由能的二阶导数为零). 在双节线以上区域为稳定均相溶液 (stable region), 在旋节线下方为不稳区 (unstable region), 而双节线与旋节线之间的区域为亚稳区 (metastable region). 图中 C 线为溶剂的凝固点, 在此线之上发生液-液相分离, 而此线之下为固-液相分离. 当体系的温度降低进入亚稳区, 以成核-生长机理进行相分离, 结果形成不连通的孔. 如果体系的温度降低进入不稳区, 以旋节相分离机理进行相分离, 最终形成相互贯穿的孔结构. 图 1(f) 为 PLLA/CA 复合多超细孔纤维在拉伸后的 SEM 图, 从图中箭头所示区域可以判断纤维中形成的孔为相互贯穿的三维连通孔. 因此可以判断此体系主要是旋节相分离机理进行相分离.

选择溶剂组成为 $V(\text{丙酮})/V(\text{DCM}) = 1:4$, 相对湿度为 75%, 研究聚合物浓度对纤维形貌的影响, 如图 4 所示, 结果总结于表 2. 当聚合物浓度 3% 时, 只能得到孔径为 (51.1 ± 13.8) nm、直

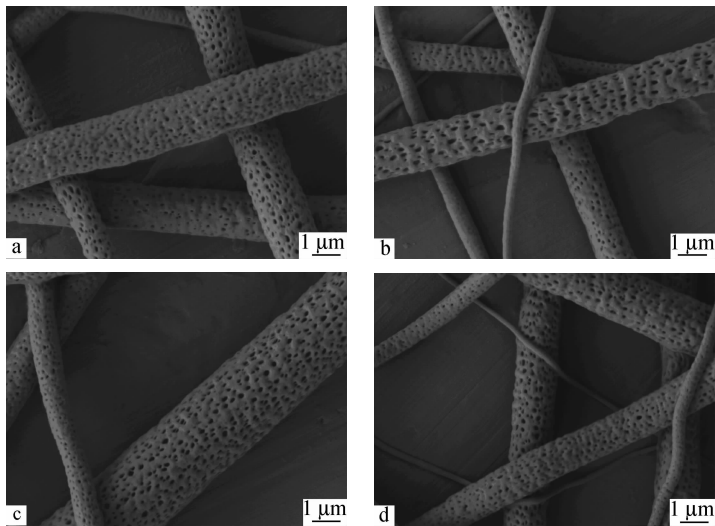


Fig. 2 SEM images of PLLA/CA composite porous ultrafine fibers electrospun with different relative humidity: (a) 43% , (b) 56% , (c) 75% and (d) 83% (concentration 15 wt% , solvent: $V(\text{acetone})/V(\text{DCM}) = 1:4$)

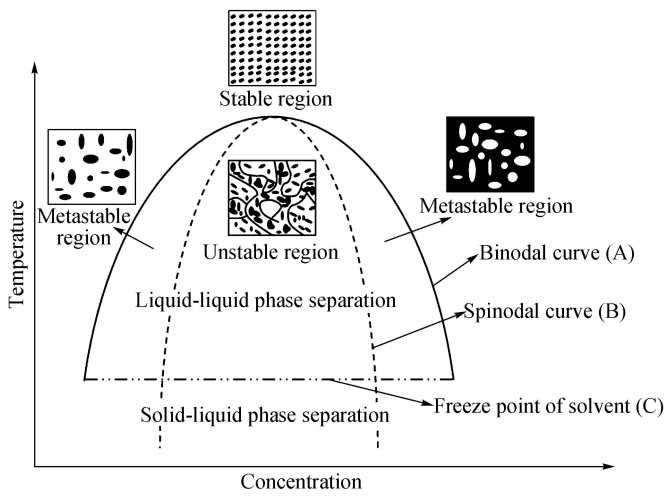


Fig 3 Schematic temperature-composition phase diagram for a binary polymer/solvent system

径大小为 $(6.35 \pm 1.39) \mu\text{m}$ 的不规则颗粒.然而当聚合物浓度增加到6%,除了有颗粒外,还出现了扁平的粗纤维.聚合物浓度进一步增加到9%,出现了“珠-串”结构,珠子呈纺锤状.且浓度进一步增加到12%时,珠子明显减少.而浓度达到15%时,制备得到了直径为 $(1.10 \pm 0.29) \mu\text{m}$ 的圆柱形纤维. Feng 等^[25]认为,静电纺丝过程中,当电场力超过聚合物溶液表面张力时,带电射流从Taylor锥喷射出.射流如果经不住表面张力和电场力的作用,则散开成珠状.聚合物浓度较低时,分子链无法足够的缠结,因此射流经不住表面张力和电场力的作用,散开成珠状.所以只能得到颗粒,无法等到纤维.当纺丝液的浓度增大时,即黏

度增大,分子链可以足够的缠结,可制备得到均匀无珠纤维.所以纺丝溶液存在可产生纤维的最低浓度和黏度值.因此本体系中,产生均匀无珠纤维的最低浓度为15%.
纤维或颗粒上孔的形成主要是由于溶剂富集相挥发后留下的.而本研究中纤维或颗粒上的孔呈现先增大后减小.主要因为浓度较低时,喷射流无法拉伸变细,因此所形成的颗粒较大($(6.35 \pm 1.39) \mu\text{m}$),即比表面积大,热致相分离较弱,因此只能形成较小的孔.然而浓度从9%增加到15%时,纤维上的孔变小,主要是由于浓度增大,溶剂富集相比比例小,因此只能形成较小的孔.

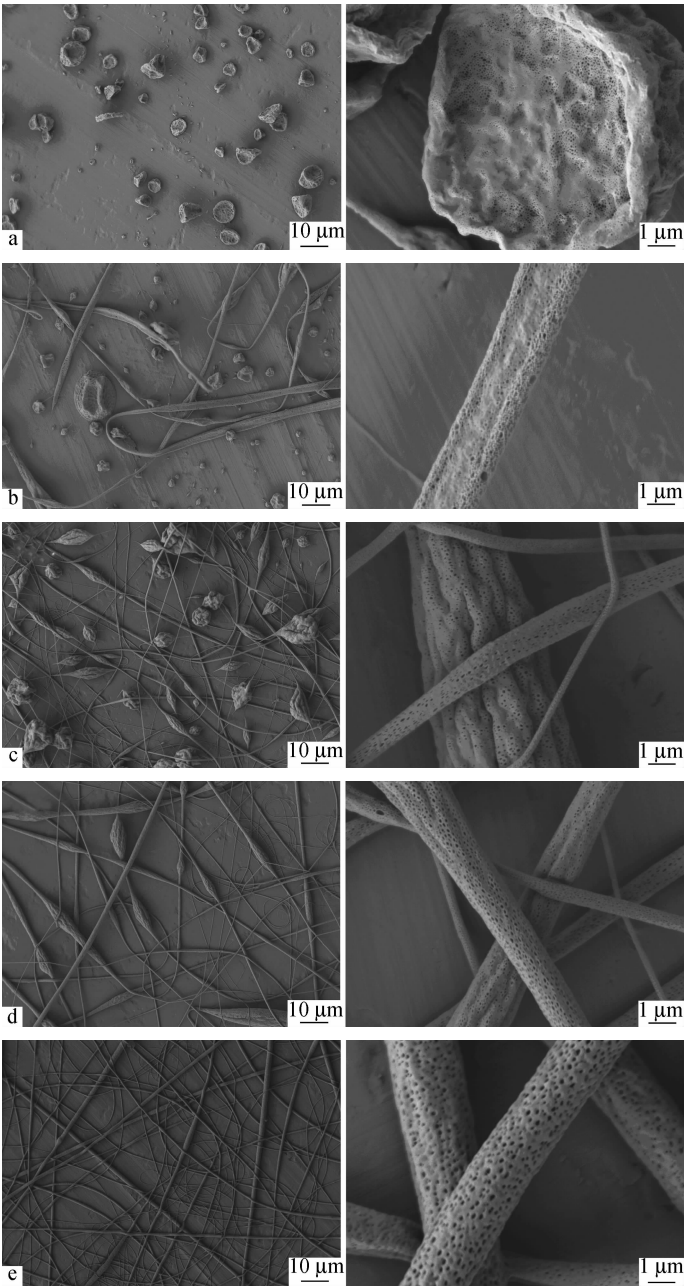


Fig. 4 SEM images of PLLA/CA composite porous ultrafine fibers electrospun with different concentrations: (a) 3 wt% , (b) 6 wt% , (c) 9 wt% , (d) 12 wt% and (e) 15 wt%

The right image is the magnification of the left image, other conditions, solvent: $V(\text{acetone})/V(\text{DCM}) = 1:4$, relative humidity 75% .

Table 2 Fiber morphology and pore diameter of PLLA/CA composite porous ultrafine fibers electrospun with different concentrations

Concentration	Fiber morphology diameter/(μm)	Pore diameter (nm)
3%	Particle (6.35 ± 1.39)	51.1 ± 13.8
6%	Particle (4.31 ± 0.92) + flat fiber (2.54 ± 0.37)	76.0 ± 18.1
9%	Beads on the string (0.84 ± 0.21)	80.8 ± 9.6
12%	Beads on the string (1.08 ± 0.16)	77.0 ± 19.2
15%	Uniform fiber (1.10 ± 0.29)	61.0 ± 8.4

3 结论

通过静电纺丝制备了 PLLA/CA 复合多孔超

细纤维. 混合溶剂 $V(\text{丙酮})/V(\text{DCM}) = 1:4$, PLLA/CA 的浓度为 15%, 环境湿度为 75% 条件下得到直径为 $(1.10 \pm 0.29) \mu\text{m}$ 、孔径大小为

(61.0 ± 8.4) nm、比表面积为 22.43 m²/g 的 PLLA/CA 复合多孔超细纤维,且纤维内部的孔为相互贯穿的连通孔. 相互贯穿的连通孔是按旋节

相分离机理所形成的. 可降解性的相互贯穿的三维连通孔纤维膜材料在药物释放和组织工程支架领域具有广泛的应用前景.

REFERENCES

1 Liu R L, Ye H Y, Xiong X P, Liu H Q. Mater Chem Phys, 2010, 121 (3) : 432 ~ 439

2 Amarjargal A, Tijing L D, Ruelo M T G, Lee D H, Kim C S. Mater Chem Phys, 2012, 135 (2-3) : 2772 ~ 2781

3 Zhang Y, He X, Li J, Miao Z, Huang F. Sens Actuators, B: Chem, 2008, 132 (1) : 67 ~ 73

4 Zhou C S, Shi Y L, Ding X D, Li M, Luo J J, Lu Z Y, Xiao D. Anal Chem, 2012, 85 (2) : 1171 ~ 1176

5 Dotti F, Varesano A, Montarsolo A, Aluigi A, Tonin C, Mazzuchetti G. J Ind Text, 2007, 37 (2) : 151 ~ 162

6 Kaur S, Sundarrajan S, Rana D, Matsuura T, Ramakrishna S. J Memb Sci, 2012, 392 : 101 ~ 111

7 Wu M Y, Wang Q Y, Liu X Q, Liu H Q. Carbon, 2013, 51 : 335 ~ 345

8 Liao Yuee(缪月娥), Liu Tianxi(刘天西). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (8) : 801 ~ 811

9 Meng Z X, Zheng W, Li L, Zheng Y F. Mater Sci Eng C, 2010, 30 (7) : 1014 ~ 1021

10 McCann J T, Li D, Xia Y N. J Mater Chem, 2005, 15 (7) : 735 ~ 738

11 Cont L, Grant D, Scotchford C, Todea M, Popa C. J Biomater Appl, 2013, 27 (6) : 707 ~ 716

12 Jin L, Feng Z Q, Zhu M L, Wang T, Leach M K, Jiang Q A. J Biomed Nanotech, 2012, 8 (5) : 779 ~ 785

13 Chen L, Qiu X, Xie Z, Hong Z, Sun J, Chen X, Jing X. Carbohydr Polym, 2006, 65 (1) : 75 ~ 80

14 Helenius G, Bäckdahl H, Bodin A, Nannmark U, Gatenholm P, Risberg B. J Biomed Mater Res A 2006, 76A (2) : 431 ~ 438

15 Rubenstein D A, Venkitachalam S M, Zamfir D, Wang F, Lu H B, Frame M D, Yin W. J Biomater Sci, 2010, 21 (13) : 1713 ~ 1736

16 Hou J, Sun X, Zhang W, Li L, Teng H. Chinese J Polym Sci, 2012, 30 (6) : 1 ~ 7

17 Qi Z, Yu H, Chen Y, Zhu M. Mater Lett, 2009, 63 : 415 ~ 418

18 Celebioglu A, Uyar T. Mater Lett, 2011, 65 (14) : 2291 ~ 2294

19 Cao Shengguang(曹胜光), Hu Binghuan(胡炳环), Liu Haiqing(刘海清). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (10) : 1193 ~ 1198

20 Wang Jiangnan(王江南), Liu Haiqing(刘海清). Polymer Materials Science and Enginnering(高分子材料科学与工程), 2011, 27 (5) : 133 ~ 136

21 Liu Ruilai(刘瑞来), Han Jing(韩静), Chen Xiujuan(陈秀娟), Lei Shenghong(雷声宏), Liu Haiqing(刘海清), Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (3) : 291 ~ 298

22 Sun Hang(孙航), Wu Lixin(吴立新). Progress in Chemsitry(化学进展), 2010, 22 (9) : 1784 ~ 1798

23 Yang F, Murugan R, Ramakrishna S, Wang X, Ma Y X, Wang S. Biomaterials, 2004, 25 (10) : 1891 ~ 1900

24 Nam Y S, Park T G. J Biomed Mater Res, 1999, 47 (1) : 8 ~ 17

25 Feng L, Li S, Li H, Zhai J, Song Y, Jiang L, Zhu D. Angew Chem, 2002, 114 (7) : 1269 ~ 1271

FABRICATION OF PLLA/CA COMPOSITES POROUS ULTRAFINE FIBERS

Rui-lai Liu^{1, 2}, Jun-shao Liu¹, Hai-qing Liu²

(¹ Department of Chemistry and Environment Engineering, Key Laboratory for Green Chemical Technology of Fujian Higher Education, Wuyi University, Wuyishan 354300)

(² College of Chemistry and Materials Science, Key Laboratory of Polymer Materials of Fujian Province, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract PLLA/CA composites porous ultrafine fibers with diameters of 0.89 ~ 1.21 μm and mesopores of 61 ~ 123 nm were prepared by electrospinning using DMF/DCM or acetone/DCM as solvent. The effects of composition of solvent, ratio of solvent, concentration and environment humidity on the diameter and porosity of PLLA/CA composites porous ultrafine fibers were investigated. The fiber diameter and surface morphology were studied using scanning electron microscopy (SEM), and specific surface area was calculated by N_2 adsorption/desorption isotherms. The PLLA/CA composites porous ultrafine fibers electrospun from acetone/DCM showed smaller pore diameter and larger specific surface area compared with those from DMF/DCM solvent. This was attributed to the boiling point of acetone/DCM was lower than that of DMF/DCM, the more decrease of polymer temperature when solvent was volatilized, the sharper thermal induced phase separation, so the density of pore was increased. Moreover, with increasing of DCM content, the density of pore and specific surface area of PLLA/CA composites porous ultrafine fibers were increased. With increasing of polymer concentration from 3% to 15%, the morphology was transformed from “porous particle” to “bead on the string”, and finally forming uniform porous fibers. The characteristic PLLA/CA porous fibers was formed by thermal induced phase separation (TIPS) mechanisms, because of the sharp temperature drop caused by the quick solvent evaporation in the electrospinning process. Moreover, because the interconnected porous structure was formed, the phase separation took place in a spinodal decomposition mechanism in this system.

Keywords Electrospinning, Poly(L-lactic acid), Cellulose acetate, Porous fiber