

稳定射流电纺丝法制备定向排列的壳聚糖超细纤维*

袁卉华 屠红斌 李碧云 李 芹 张彦中**

(东华大学化学化工与生物工程学院 上海 201620)

摘 要 采用电驱动纺丝,以壳聚糖(CTS)为研究对象材料,通过引入超高分子量聚氧化乙烯(PEO)调节纺丝液的黏弹性,实现抑制电纺丝固有的射流不稳定弯曲摆动来得到单一的稳定射流,从而可以像传统工业上的干、湿法纺丝一样制备定向的超细 CTS 纤维(称为稳定射流电纺丝,SJES).系统地研究了 SJES 的工艺参数(如 CTS/PEO 质量比、纺丝电压、接收距离、凝固浴成分、辊筒转速等)对制备定向的超细壳聚糖纤维的影响,并通过 SEM、FTIR、WAXD、纳米力学拉伸仪等研究了所制备纤维的形貌、结构与性能.结果表明,SJES 法制备的 CTS 纤维直径在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下,优化参数(如电压和辊筒转速)可使纤维直径细化到 $3\text{ }\mu\text{m}$ 左右.纤维单丝具有较高的力学性能,断裂强度和纤维模量可以分别达到 $(762 \pm 93)\text{ MPa}$ 和 $(11 \pm 6)\text{ GPa}$. 稳定射流电纺丝方法制备的超细纤维与常规电纺丝法制备的纤维相比,具有较高的微晶取向度.

关键词 电纺丝,定向超细纤维,壳聚糖,微晶取向

静电纺丝技术制备的亚微米级纤维材料(俗称纳米纤维),由于其尺寸和形态上对细胞外基质(ECM)的仿生特性,及良好的细胞和组织相容性而在构建仿生组织工程支架方面有着广阔的应用前景,这已成为当今组织工程支架材料研究的热门^[1~3].然而,由于静电纺丝射流的不可控性,所制备的纳米纤维支架大都呈纤维任意排布的无纺布形式;这在用于构建那些对力学性能要求高、须由纤维定向排布组成的各向异性致密结缔组织(如肌腱、韧带等)时,仍是一个极具挑战性的难题.在以往的研究中,研究人员大多利用不同的纤维收集方式(如:旋转辊收集^[4~7]、平行电极收集^[8]、双环收集^[9]、水浴收集^[10~11]等)或调节磁场^[12]、电场^[13~16]等方法来得到定向纳-微米超细纤维^[17],但这些技术或方法在所制备的纤维定向程度、能收集到的纱束长度、产率、以及力学性能等方面都与实际应用要求还有较大差距.

在静电纺丝过程中,纺丝液在电场力的作用下形成泰勒锥喷出后,射流首先沿直线运动(称为稳定射流段,长度通常 $< 1\text{ cm}$);然后,从某一点受到扰动而发生丝迹混乱的不稳定弯曲摆动直至沉积到接收装置.研究表明,正是这种极为混乱的不稳定弯曲摆动^[18~20],才使射流被高度牵伸并

很快从几百微米(毫米级)直径迅速细化到纳米级,伴随溶剂的快速挥发而最终沉积到接收装置成为纳米纤维,这被认为是静电纺丝能制备出纳米纤维的根本原因.不难理解,如果在电纺丝过程中能调控稳定射流段的长度或抑制不稳定弯曲摆动,就可以像传统的湿法或干-湿法纺丝那样直接制备出单丝纤维和定向排列纱线,且纤维直径在亚微米水平也有可能^[21,22].但是,以往研究人员的注意力更多地放在对不同材料体系纳米纤维的制备方面,而对如何控制稳定射流段及如何运用稳定射流段进行精细纺丝的问题研究还比较有限^[15,16,22].

壳聚糖(CTS)^[23,24]是一种天然的生物阳离子多糖,具有的良好生物相容性、生物可降解性、抗菌性等诸多优点使其成为除胶原蛋白、丝蛋白和可降解聚酯之外的一类较广泛使用的组织工程支架材料.传统的 CTS 纤维是采用湿法或干-湿法纺丝工艺制备^[23~25],即借助较高的机械压力将浓稠的 CTS 原液从喷丝孔中挤出变成丝液细流,再经凝固、清洗、牵引、干燥等多步处理后制成纤维产品.但传统的湿法或干-湿法纺丝制备的 CTS 纤维直径较粗,通常在几十到几百微米(甚至毫米)之间.细度在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 或 1 dtex 以下的超细纤维^[24~26]

* 2013-05-20 收稿,2013-07-08 修稿;国家自然科学基金(基金号 51073032)、上海市科学技术委员会“浦江人才计划”(项目号 10PJ1400200)、中央高校基本科研业务费专项资金项目(项目号 11D10540)和教育部留学回国人员科研启动基金(基金号 11W10523)资助.

** 通讯联系人,E-mail: yzzhang@dhru.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13180

通常难以用传统纺丝技术得到,且所制得的纤维机械强度较低,远远没有发挥出该天然高分子材料的分子链刚性和高结晶度所赋予的潜能. 与传统的机械纺丝方法相比,近年来静电纺丝方法已经可以制备出直径达纳米级的 CTS 超细纤维^[27~33],但由于在纺丝过程中射流的不可控性,获得定向排列的具有实用价值的壳聚糖超细纤维单丝及纱线如上所述还有相当的难度.

在我们之前的研究中^[31],发现采用少量的超高分子量聚氧化乙烯(PEO)作为成纤剂(改善溶液的黏弹性),不仅使 CTS 这种成纤性较差的天然高分子材料用常规稀乙酸溶解后就能纺成纳米纤维结构,而且在一定条件下能够形成稳定段长达 20 cm 左右的电纺丝射流. 我们前期的研究结果显然为开展采用电纺丝方法像湿法或干湿法纺丝一样制备出超细单丝纤维和定向排列的超细纤维纱线提供了可能. 本研究系统地研究了稳定射流电纺丝工艺参数(CTS/PEO 质量比、电压、接收距离、凝固浴成分、滚筒转速等)对制备定向的 CTS 超细纤维的影响. 通过 SEM、FTIR 和 XRD 等表征手段探索了定向的壳聚糖超细纤维的大分子结构和力学性能关系.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

壳聚糖(CTS,脱乙酰度 86.32%, $M_w > 9 \times 10^5$,浙江金壳生物化学有限公司);聚氧化乙烯(PEO, $M_w > 5 \times 10^6$,英国 Alfa Aesar 公司);乙酸(HAc)、二甲亚砜(DMSO)、Triton X-100TM和氢氧化钠(AR 级,国药集团化学试剂有限公司);乙醇和丙酮(AR 级,常熟市杨园化工有限公司).

TXR1020N30-30 型高压电源(大连泰思曼科技有限公司);KDS-100 型微量注射泵(美国 KD Scientific 公司);LVDV-II 黏度计(美国 Brookfield 公司);DDSJ-308A 导电仪(上海雷磁仪器厂);JEOL JSM-5600 型扫描电镜(SEM);Nicolet NEXUS-670 型傅立叶红外光谱仪;Rigaku D/MAX-2550PC 型 X 射线衍射仪(Cu K α);UTM 动态纳米力学拉伸仪.

1.2 稳定射流电纺丝

在室温下,将一定量的 CTS、PEO 粉末溶于 3 wt% 的乙酸溶液中;接着加入一定量的 DMSO 使得溶液中 HAc/DMSO 的质量比为 10:1;最后加入一定量的 Triton X-100TM,使其占整个体系的 0.3 wt%. 分别配制成浓度为 3 wt% 的壳聚糖纺丝液,其中 CTS/PEO 质量比分别为 100/0、95/5、90/10、80/20、70/30 和 0/100,在磁力搅拌下溶解 24 h,直到形成均一、稳定的透明溶液. 稳定射流电纺丝实验装置及过程如图 1 所示,纺丝条件列在表 1 中.

1.3 测试与表征

利用黏度计(LVDV-II)和导电仪(DDSJ-308A)分别对纺丝溶液的黏度和导电性进行测试. 将在不同条件下得到的稳定射流电纺 CTS 纤维制样后喷金(Au),用 SEM 观察形貌,之后用 Image J 软件对扫描电镜照片进行直径测量. 对样品进行 FTIR 表征,扫描区域 600~4000 cm⁻¹. X 射线衍射仪分析样品的结晶性能和微晶取向. 测试条件为管电压 40 kV;管电流 200 mA;扫描速度为 3(°)/min,扫描范围为 5°~60°;Cu 靶. CTS 纤维单丝用 UTM 动态纳米力学拉伸仪进行拉伸性能测试,拉伸速率为 1%/s.

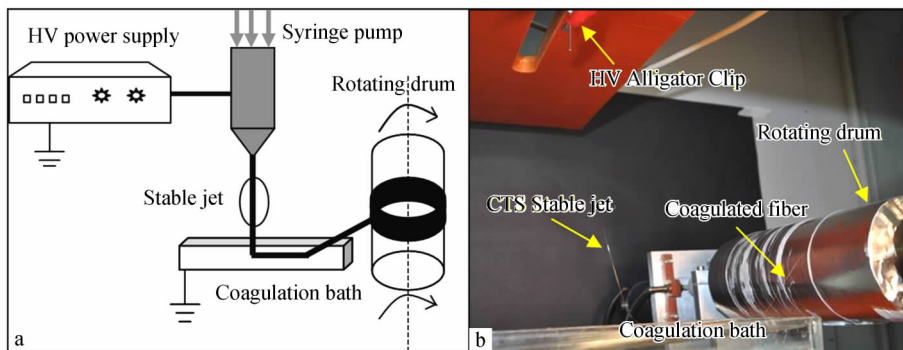


Fig. 1 Stable jet electrospinning process
(a) Schematic illustration of the set-up; (b) Actual process showing continuous electrospinning of an ultrafine CTS filament

Table 1 Parameters used for stable jet electrospinning of PEO-doped CTS solutions

Samples (CTS/PEO)	Concentration (%)	Voltage (kV)	Collecting distance (cm)	Feeding rate (mL/h)	Rotating speed (m/s)	Ambient humidity (%)	Ambient temperature (℃)
90/10	3	8	10	2	0.157	30	25
80/20	3	6.5 ~ 11	6 ~ 15	2	0.157 ~ 1	30	25
70/30	3	8	10	2	0.157	30	25

2 结果与讨论

2.1 PEO 含量对形成稳定射流电纺丝的影响

相关研究表明电纺丝溶液的黏弹性对纳米纤维的形成起着决定性作用^[34~36].当电纺丝溶液的黏弹性较低时不能形成纤维,只能产生液滴或串珠;而当溶液黏弹性过高时,纺丝液很难有丝流喷射^[37~39],因此电纺丝要求有一个合适的纺丝液黏弹性.由于 CTS 通常仅能溶于弱有机酸的水溶液,而且溶液的聚阳离子电解质特性,使得纯 CTS 的可电纺性非常差.我们之前的研究发现^[31],利用少量超高分子量 PEO 能改善 CTS 纺丝液的可电纺性—表现在不仅能使 CTS 纺成纳米纤维,还能在一定接收距离下形成很长的稳定段射流.由此可见,CTS 电纺丝溶液中掺入一定量的超高分子量 PEO 来改善 CTS 溶液的黏弹性是形成稳定射流电纺 CTS 的关键.

从 PEO 的掺入量对纤维形貌的影响上分析,

当 CTS 与 PEO 的比例发生改变时,电纺丝的射流及纤维的形貌产生较大改变. CTS/PEO 质量比为 100/0(即纯 CTS 溶液)时不可电纺,这可能是由于溶液的表面张力较高,阳离子基团之间相互排斥使分子链间不能形成有效的缠绕,阻碍了高电场下纺丝过程中连续纤维的产生^[40];当其比例减小至 95/5 时,由于 CTS 含量仍然太高,虽然可电纺成丝但纺丝过程不稳定,喷射细流断断续续;只有当质量比小于 90/10 时才可以电驱动形成长度 >15 cm 的稳定射流;当 CTS/PEO 质量比为 80/20 时,能够形成约 15 cm 左右的连续稳定射流;而当 CTS/PEO 质量比为 70/30 时,虽然能够形成约 20 cm 左右的稳定射流,但由于纤维中 PEO 含量较高,经凝固浴凝固后纤维强度不高,易断丝.图 2(a~c)给出了不同 CTS/PEO(70/30,80/20,90/10)配比在固定溶质质量分数 3%、电压 8 kV、注射速率 2 mL/h、接收距离 10 cm,凝固浴为($V_{\text{acetone}}:V_{\text{ethanol}}=5:5$)条件下,通过稳定射流电纺

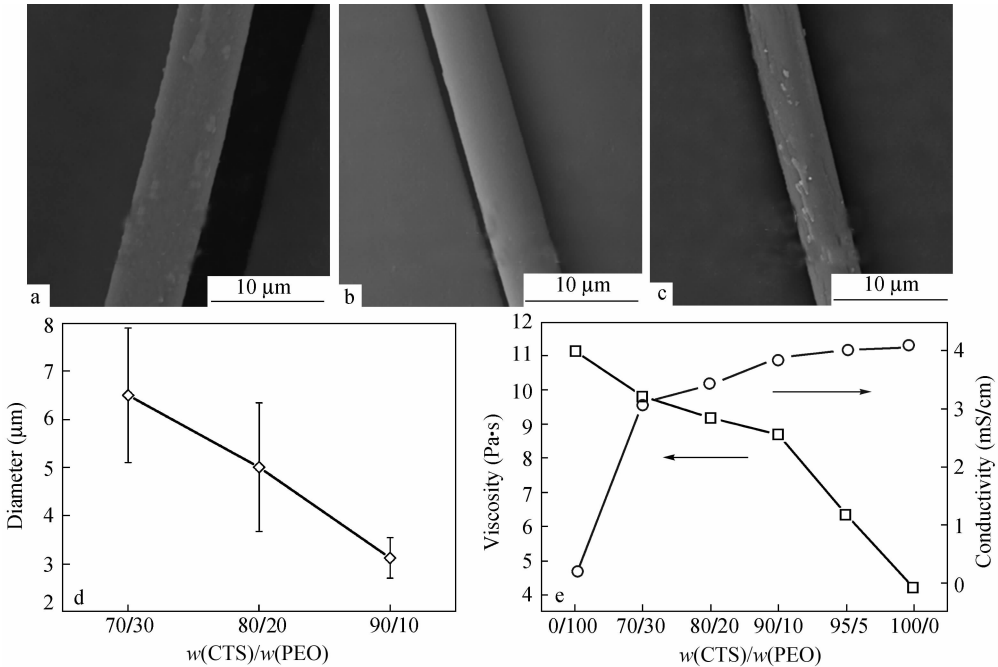


Fig. 2 SEM images (a~c) of the electrospun CTS fibers by SJES at varied CTS/PEO weight ratios of (a) 70/30, (b) 80/20 and (c) 90/10; (d) the correlation of fiber diameter and CTS/PEO ratios; (e) relationship of viscosity/conductivity versus the ratio of CTS/PEO for different polymer solutions

丝得到的单根 CTS 纤维. 从图中发现, 当 CTS/PEO 质量比为 80/20 的纤维形貌比其他两种体系的纤维要好. 进一步发现, 随着 CTS 含量的增大, 纤维的直径逐渐减小(图 2(d)), 这与阳离子型 CTS 在醋酸溶液形成醋酸铵盐增加了溶液的导电性及溶液黏度相对较低有关(图 2(e)). 当前条件下, 稳定射流电纺丝可以较容易地得到单根形态较好的纤维, 纤维较细, 直径在 $2 \sim 7 \mu\text{m}$.

2.2 纺丝电压的影响

电压是影响电纺过程的一个重要因素, 通过克服表面张力形成 Talyor 锥, 并影响着 Talyor 锥形状和射流的形成. Deitzel^[41] 等对 PEO 溶液系统研究后认为, 随着电压的提高, 微珠的数量将增加, 并指出电压的升高是造成射流不稳定的主要因素.

在固定注射速率 (2 mL/h)、接收距离 (10 cm)、凝固浴成分 ($V_{\text{acetone}}:V_{\text{ethanol}} = 5:5$)、环境湿度 ($ca. 50\%$) 和温度 ($ca. 25^\circ\text{C}$) 的条件下, 将浓度为 3% 的 CTS/PEO (80/20) 的纺丝液在不同电压下进行稳定射流电纺丝. 发现与 Huang 等^[42] 研究电纺丝的结果类似, 稳定射流电纺丝也存在起始电压和终止电压. 当纺丝电压小于 6.64 kV , 只能形成液滴, 因为电场力随着电压的降低而减小, 电场力太小时克服不了纺丝液的表面张力; 当电压在 $6.64 \sim 11 \text{ kV}$ 范围时, 带电液滴克服自身的表面张力从 Talyor 锥顶部喷射形成稳定的射流并移向凝固浴, 经辊筒接收到凝固的纤维; 在形成稳定射流并能持续纺丝后, 若降低电压至 5.45 kV 时, 稳定射流消失. 说明在稳定射流形成后, 要维持纺丝过程的正常进行必须有一定的电场力作用, 这也表明了该纺丝的电驱动特征. 值得指出的是, 当施加电压超过 11 kV 时, 纺丝液喷射剧烈, 射流产生一定程度的摆动, 射流稳定性下降, 这主要是由于电场力过大所致. 由此得出, 电驱动纺丝的电压范围为 $6.64 \sim 11 \text{ kV}$, 6.64 kV 为克服该溶液的表面张力形成稳定射流的临界电压, 11 kV 为射流形成不稳定弯曲摆动的临界电压, 5.45 kV 为纺丝终止临界电压.

电压对稳定射流电纺壳聚糖纤维直径的影响如图 3 所示. 从图 3 中发现纤维直径随着电压的增加略有降低, 但无显著性差异 ($P > 0.05$). 说明电压在电驱动纺丝过程中对纤维直径的影响较小, 但对形成稳定射流和射流的稳定性有较大影响.

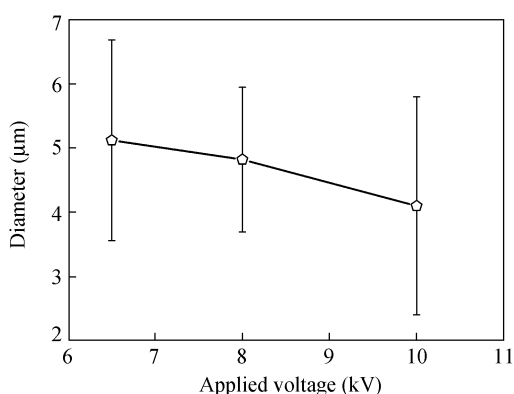


Fig. 3 Dependence of fiber diameter on applied voltage in SJES

2.3 接收距离的影响

在电纺丝中, 接收距离也是影响电驱动纺丝效果的一个重要因素. 在相同条件下, 若缩短接收距离, 则电场强度增大, 使射流速度加快, 纤维在空气中停留时间缩短, 从而导致溶剂挥发不完全, 纤维之间发生部分粘结; 若增大接收距离, 使射流在电场中运动的距离加大, 有助于生成直径较细小的纤维, 同时有利于溶剂的挥发^[43-45].

在固定注射速率 (2 mL/h)、电压 (8 kV)、凝固浴成分 ($V_{\text{acetone}}:V_{\text{ethanol}} = 5:5$)、环境湿度 ($ca. 50\%$) 和温度 ($ca. 25^\circ\text{C}$) 的条件下, 对浓度为 3% 的 CTS/PEO (80/20) 的纺丝液在不同接收距离下进行稳定射流电纺丝. 通过载玻片在不同接收距离时对稳定射流段的分段截留和显微镜观察及测量可知, 丝流随着接收距离的增大而变细(图 4). 如果稳定段接收距离在 6 cm 时(下限), 将不利于溶剂的挥发, 丝流经过凝固浴后不能完全凝固(由于当前凝固装置所限)导致单向排列的纤维间的粘结(如图 4(a)); 当接收距离较大时 ($6 \sim 15 \text{ cm}$), 丝流在电场中的运行路径和时间增加, 丝流受到电场力的充分拉伸而不断细化, 这有利于丝流经过凝固浴后形成较细和凝固较好的壳聚糖超细纤维束(图 4(b)); 但当接收距离太大超过 15 cm (上限)时, 则不能形成稳定的射流.

2.4 凝固液成分的影响

CTS 纺丝中较常用的凝固浴体系为 $\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ^[46]. 本研究中, 凝固浴由 NaOH (5%) 与乙醇 (75%) 组成. 在固定其它工艺参数仅改变 NaOH 和乙醇体积比的情况下进行纺丝, 结果发现, 如图 5(a) 所示, 用 $V_{\text{NaOH}}:V_{\text{ethanol}} = 9:1$ 的溶液为凝固浴进行电驱动纺丝时得到的定向纤维

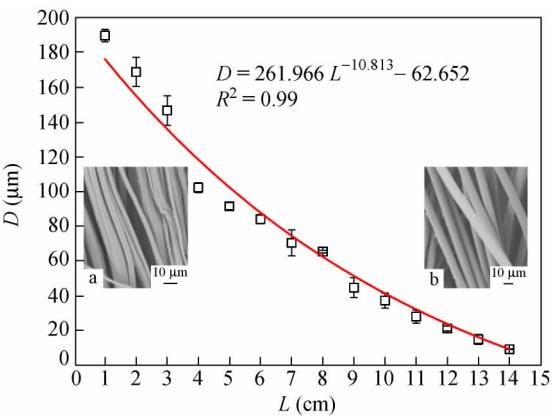


Fig. 4 Jet diameter (D) versus axial collecting distance (L) in SJES for a stable jet of 3 wt% CTS/PEO (80/20)
The inset SEM images (a, b) show representative fiber morphologies collected at the distances of (a) 6 cm and (b) 15 cm, respectively.

出现较多的裂纹,这可能由于溶液中 NaOH 对原液丝流的凝固较快,而乙醇在凝固浴中不起任何

化学反应,仅起稀释作用,因而有延缓凝固的作用,有利于形成较细密的纤维结构. 随乙醇的比例增大,延缓作用逐渐明显,纤维性能提高,断丝较少. 但乙醇的比例太大,易造成凝固不充分,不利于形成较规整的纤维结构,电驱动拉伸的分子取向也不能很好的固定,会导致纤维的性能下降. 当 NaOH 与乙醇的体积比为 5:5 时,纤维凝固的较好,纤维形成较规整的结构,拉伸取向效果也较理想,纤维的力学性能较高,不易形成断丝,能稳定和连续地纺丝,经凝固浴的初生纤维(图 5(b))表面有盐结晶,经水洗、乙醇洗并干燥后的纤维如图 5(c)所示. 进一步,为了简化水洗、乙醇洗等过程,发现采用乙醇与丙酮体积比 5:5 为凝固浴时,所获得的纤维形貌也较好(图 5(d)),得到的定向纤维的平均直径为 $(4.17 \pm 1.75) \mu\text{m}$,这比传统静电纺丝技术制备的纳米纤维直径要粗好几倍^[47~49],但这是传统的工业纺丝技术(湿法、干湿法)难以得到的纤维细度.

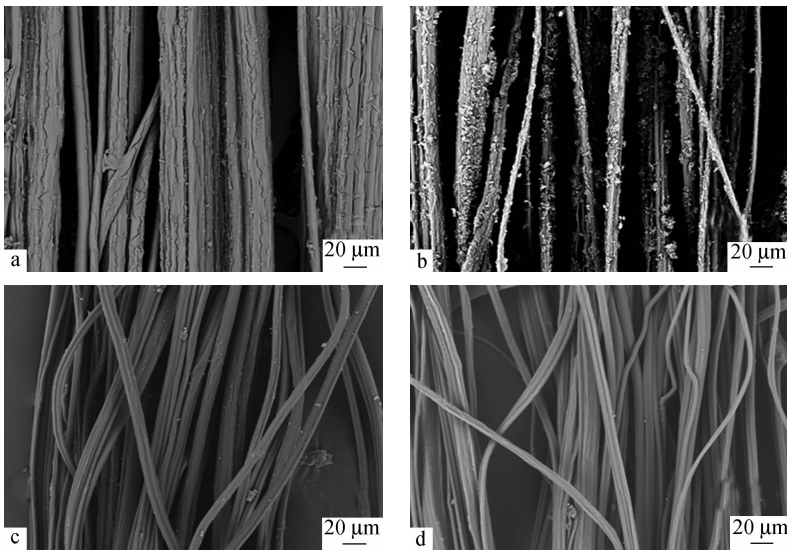


Fig. 5 SEM images of CTS/PEO (80/20) fibers by SJES coagulated in: (a) coagulation bath of $V_{5\% \text{ sodium hydroxide}}:V_{75\% \text{ ethanol}}=9:1$, (b) coagulation bath of $V_{5\% \text{ sodium hydroxide}}:V_{75\% \text{ ethanol}}=5:5$, (c) after washing fibers in (b) and (d) coagulation bath of $V_{\text{acetone}}:V_{\text{ethanol}}=5:5$
Other parameters used are as follows: applied voltage 8 kV, feed rate 2 mL/h, collecting distance 10 cm.

2.5 辊筒转速的影响

以上的工艺参数研究表明 SJES 制备的 CTS 纤维直径在 $10 \mu\text{m}$ 以下,为进一步降低纤维细度,在固定电压(8 kV)、接收距离(10 cm)、注射速率(2 mL/h)、凝固浴成分($V_{\text{acetone}}:V_{\text{ethanol}}=5:5$)及室温($ca. 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)的条件下,研究了改变辊筒转速对纤维直径的影响. 如图 6 所示,随着辊筒转速的提高,纤维的平均直径显著地降低. 这是由于提

高辊筒转速使纤维获得更大的牵伸力,导致纤维有更大的拉伸应变. 由此可见,提高辊筒转速是降低纤维直径的有效手段之一;然而当辊筒转速超过一个临界值如 1 m/s 时,CTS 纤维因不能承受辊筒的过大拉伸力而断裂.

2.6 FTIR 分析

图 7 是纯 CTS、PEO 以及用 SJES 法制备的

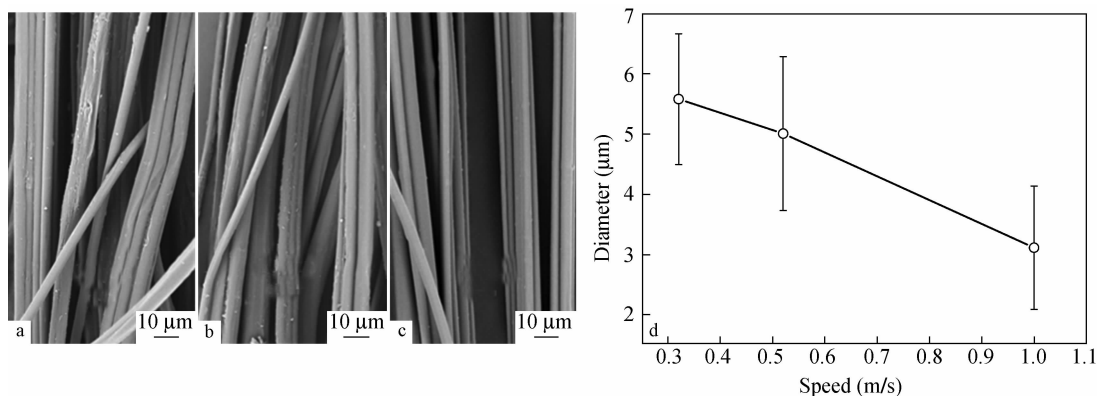


Fig. 6 SEM images of the electrospun CTS/PEO (80/20) fibers by SJES collected at rotating speeds of (a) 0.32 m/s, (b) 0.52 m/s and (c) 1 m/s; (d) the dependence of fiber diameter on rotating speed of collector in SJES

CTS/PEO(80/20)纤维的红外光谱图. 在纯的 CTS 的红外光谱中, 1715 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, 其特征峰 $-\text{NH}_2$ 位于 1566 cm^{-1} 处, 1408 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{CO}_2$ 伸缩振动, 1089 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动, 3400 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动, 而 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动位于 953 cm^{-1} [50]. 在纯的 PEO 红外光谱中, 2884 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收, 1106 cm^{-1} 处的吸收峰是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动 [51]. 与纯 CTS 比较, CTS/PEO 纤维的红外光谱在 1566 cm^{-1} 处氨基的变形振动吸收峰随 PEO 的增加逐渐减弱, 1715 cm^{-1} 附近 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰随 PEO 的增加逐渐加强, 这表明 CTS/PEO 共混纤维中 CTS 分子与 PEO 分子间形成了较强的氢键; 在 2873 cm^{-1} 的吸收峰随着 PEO 的加入增大, 1089 cm^{-1} 处的吸收峰从孤立可分的峰变成不可分的肩峰, 而 1089 cm^{-1} 附近为 CTS 的结晶敏感带 [40], 这进一步说明了 CTS 与 PEO 分子间存在强的相互作用并扰乱了 CTS 原有的结晶结构, 由此可认为 CTS/PEO 共混纤维具有良好的组分相容性.

2.7 XRD 分析

图 8 是 CTS、PEO 以及 SJES 法制备的 CTS/PEO(80/20)纤维的 X 射线衍射图. 从 X 射线衍射图谱上可以看到, 表示 PEO 链有序排列的衍射角 (2θ) 为 19.1° 及 23.4° 附近的 (120) 晶面和 (112) 晶面 [40]. 壳聚糖是一种分子链较规整、半刚性的、极性较强的易结晶的聚合物, 通常可形成 α 和 β 2 种主要晶型, 两者均属单斜晶系, 但具有不同的晶胞参数 [46, 52]. 由图 8 可见, 壳聚糖在

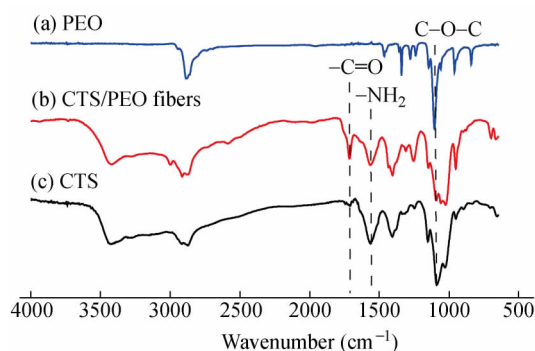


Fig. 7 FTIR spectra of (a) pure PEO, (b) electrospun CTS/PEO(80/20) fibers by SJES and (c) pure CTS

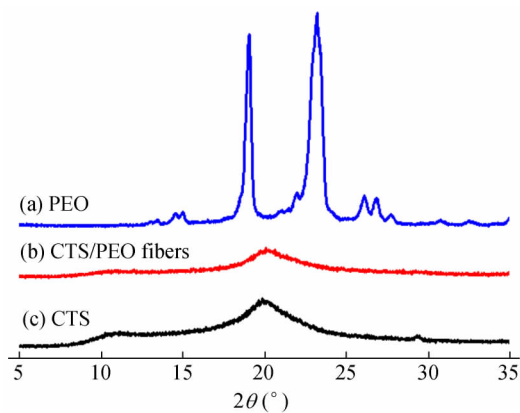


Fig. 8 XRD of (a) pure PEO, (b) electrospun CTS/PEO(80/20) fibers by SJES and (c) CTS

10.9° , 20.1° 处呈现较清晰的衍射峰, 这些是典型的 α 晶型的特征峰 [46]. 如果 CTS 与 PEO 分子间没有相互作用或相互作用很弱, 则在共混纤维中会有各自的结晶区, 衍射谱图将表现为 CTS 与 PEO 衍射谱图按比例简单叠加. 但是实际上在 CTS/PEO 电驱动纺丝纤维中, CTS 在 10.9° 处的衍射峰在共混纤维中由于 PEO 的加入而降低, 但

共混纤维结晶度大小为 50.66%, 略微大于纯 CTS 的结晶度的 50.13%, 均小于纯 PEO 的结晶度的 67.18%. 这进一步证明共混纤维中 CTS 与 PEO 分子间存在强的相作用, 并“扰乱”了 CTS 原有的结晶结构, 这与红外光谱分析的结果相吻合.

进一步, 通过 WAXD 研究了稳定射流电纺丝中的稳定段长度与微晶取向之间的关系 (图 9 (A), (B)). 结果表明, 随着接收距离的增加, 纤维的分子链取向和微晶取向增高. 这是由于随着距离的增加, 丝流在电场中的运行路径和时间增加, 这可以使电场力充分地拉伸丝流, 从而使纤维变细以及使纤维内部大分子的有序排列加强, 有利于形成高性能的壳聚糖超细纤维.

另外, 我们也比较了不同纺丝方法对各自所制备的纤维的微晶取向度的影响 (图 9 (C), 9(D)). 在相同辊筒牵引速度 ($V_{\text{acetone}}: V_{\text{ethanol}} = 5:5$) 条件下, SJES 制备的 CTS 纤维的微晶取向度为 81%, 湿法纺丝

制备的纤维微晶取向度值只有 58%, 而传统的静电纺丝方法制备的纤维微晶取向度几乎为零 (即使大幅度提高滚筒转速至 10.467 m/s, 所得到的取向壳聚糖纤维的微晶取向度也只有 65.4%). 这说明稳定射流电纺丝法相对于其他纺丝方法更有利于 CTS 纤维中的微晶取向. 这可能由于相对于湿法纺丝, 稳定射流电纺丝的射流除了受滚筒接收时的机械力作用外还有电场力的作用; 相比传统的电纺丝法, 稳定射流电纺丝的射流只有稳定段, 没有不稳定鞭动, 其运动方向始终和电场力方向一致, 聚合物分子链会得到持久的牵伸、取向和微晶形成, 并伴随着射流经凝固浴后凝固导致其微晶取向度较高; 而传统的电纺丝射流在电场力的作用下经过很短的稳定段, 其分子链虽可能产生一定的有序排列, 但进入不稳定鞭动段后其射流运动方向始终变化, 导致其所受电场力的作用减弱, 分子链牵伸相对稳定射流较低, 并且随着溶剂的挥发纤维固化速度很快, 分子链来不及进

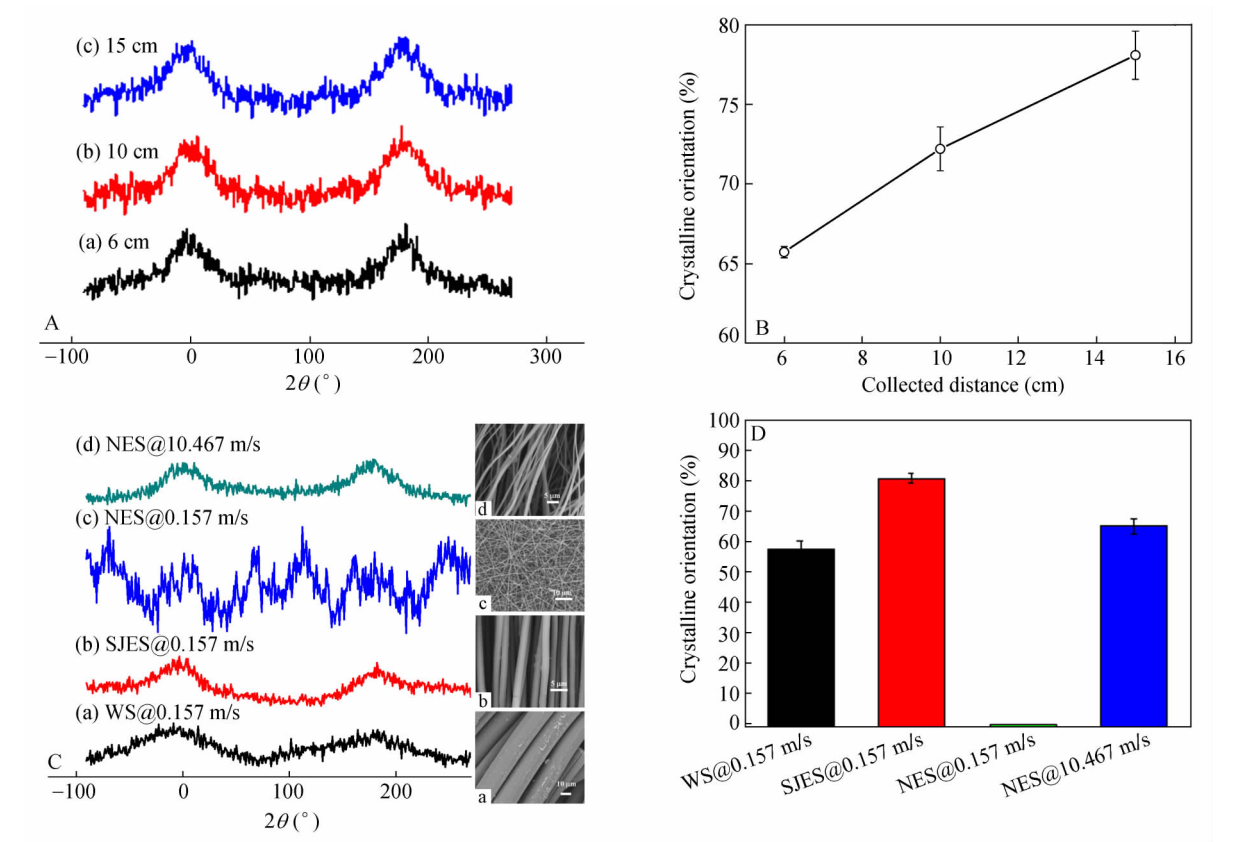


Fig. 9 (A) Azimuthally scanning profiles of the as-prepared CTS/PEO (80/20) fiber yarns collected at 6 cm (a), 10 cm (b) and 15 cm (c); (B) Relationship of crystalline orientation and collecting distance as obtained from WAXD analysis on the aligned CTS/PEO (80/20) fibers by SJES at 10 kV; (C) Azimuthally scanning profiles of the as-prepared CTS/PEO (80/20) fiber yarns via (a) WS (wet spinning) at 0.157 m/s, (b) SJES at 10 kV, 0.157 m/s, (c) NES (normal electrospinning) at 18 kV, 0.157 m/s and (d) NES at 18 kV, 10.647 m/s; (D) Comparison of crystalline orientation of fiber yarns fabricated from different methods in (C).

行规整排列而形成微晶. 而若提高传统电纺丝时的接收辊筒转速则可以提高所得纤维的微晶取向度(图 9(C)中(d)的情形),这是由于高的辊筒转速可使纤维获得更大的牵伸,利于纤维的微晶取向形成,这与文献报道的结果一致^[53,54]. 同样地,在 SJES 中,提高收集速度也利于所制备出的取向纤维微晶取向度的提高(这里不重复给出结果). 纤维微晶的取向度大小间接反映了分子链的取向程度,继而会对所制备的 CTS 纤维的物理机械性能产生影响.

2.8 力学性能分析

纳米力学拉伸仪测试稳定射流纺丝制备的直径在 4 ~ 7 μm 范围内的 CTS/PEO 纤维的拉伸力

学性能结果如图 10(A)所示. 稳定射流电纺 CTS/PEO(80/20) 纤维具有较高的力学性能(模量为 (11 ± 6) GPa, 断裂强度为 (762 ± 93) MPa, $n = 10$). 纤维的力学性能(断裂强度与模量)随着纤维直径的降低而增强(图 10(B)),这可能是由于直径较小的纤维在电场力的作用下纤维分子链和微晶得到足够的牵伸,这与已报道的文献结果相一致^[55,56]. 通过对比文献中^[57]传统的湿法纺 CTS 纤维的力学性能(断裂强度为 (80.18 ± 1.56) MPa),稳定射流纺丝方法更有利于制备高强壳聚糖纤维,这可能由于稳定射流电纺丝法有利于纤维的高微晶取向度. 这在前面 2.7 节已经讨论过.

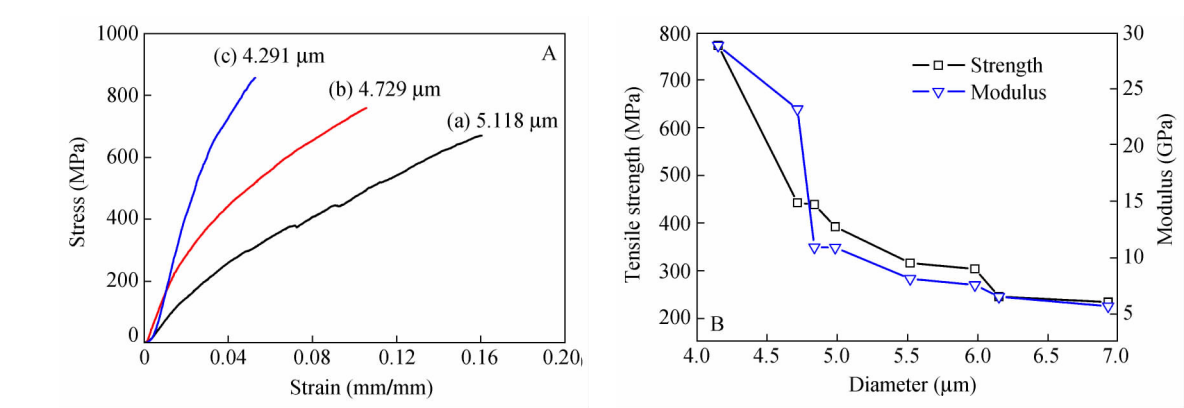


Fig. 10 (A) Typical tensile stress-strain curves of single fibers prepared by SJES (CTS/PEO(80/20)); (B) Plot of tensile strength and modulus versus fiber diameter of the single fibers

3 结论

本研究采用少量超高分子量 PEO 调节 CTS 纺丝液的黏弹性来抑制电纺丝射流的不稳定弯曲摆动,得到单一的稳定射流,从而可以像传统工业上的干、湿法纺丝一样得到定向 CTS 超细纤维. SJES 法制备的 CTS 纤维直径在 10 μm 以下,优化参数(如电压和辊筒转速)可使纤维直径细化到 3 μm 左右. SJES 法制备的 CTS 超细纤维具有较高的力学性能,断裂强度和纤维模量可以分别达到 (762 ± 93) MPa、 (11 ± 6) GPa. 通过 FTIR, XRD 方

法都证明了 CTS 和 PEO 在电纺纤维中有一定的相互作用. WAXD 分析表明稳定射流电纺丝方法制备的超细纤维与常规纺丝法制备的纤维相比,具有较高的微晶取向度,这可能是由于稳定射流电纺丝时,射流的运动方向始终和电场力方向一致,聚合物分子链会得到持久的牵伸,利于取向和微晶形成的缘故. 在收集过程中,增大接收距离和提高辊筒转速有利于纤维的分子和微晶取向度的提高. 由 SJES 制备的连续、定向、超细、高强壳聚糖纤维将为仿生构建组织工程化肌腱、韧带等取向性生物组织提供可能性.

REFERENCES

- Sell S, Barnes C, Smith M, McClure M, Madurantakam P, Grant J, Mcmanus M, Bowlin G. Polym Inter, 2007, 56(11): 1349 ~ 1360
- Sill T J, von Recum H A. Biomaterials, 2008, 29(13): 1989 ~ 2006
- Pham Q P, Sharma U, Mikos A G. Tissue Engineering, 2006, 12(5): 1197 ~ 1211
- Doshi J, Reneker D H. J Electrostat, 1995, 35(2): 151 ~ 160

- 5 Katta P, Alessandro M, Ramsie R D, Chase G G. Nano Lett, 2004, 4(11): 2215 ~ 2218
- 6 Yang Cuiru(杨翠茹), Jia Zhidong(贾志东), Liu Jianan(刘嘉楠), Guan Zhicheng(关志成), Wang Liming(王黎明). High Voltage Engineering(高压电技术), 2009, 35(1): 192 ~ 196
- 7 Hang Guozhi(韩国志), Shao Ye(邵晔), Xu Hua(徐华), Gu Zhongzhe(顾忠泽). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2009, 30(1): 185 ~ 190
- 8 Li D, Wang Y L, Xia Y N. Nano Letters, 2003, 3(8): 1167 ~ 1171
- 9 Dalton P D, Klee D, Moller M. Polymer, 2005, 46(3): 611 ~ 614
- 10 Smit E, Buttner U, Sanderson R. Polymer, 2005, 46(8): 2419 ~ 2423
- 11 Teo W, Gopal R, Ramaseshan R, Fujiharac K, Ramakrishna S. Polymer, 2007, 48(12): 3400 ~ 3405
- 12 Yang D, Lu B, Zhao Y. Adv Mater, 2007, 19(21): 3702 ~ 3706
- 13 Deitzel J M, Kleinmeyer J D, Hirvonen J K, Beck Tan N C. Polymer, 2001, 42(19): 8163 ~ 8170
- 14 Wu Y Q, Carnell L A, Clark R L. Polymer, 2007, 48(19): 5653 ~ 5661
- 15 Cui X J, Li L M, Xu J, Xu F. J Appl Polym Sci, 2010, 116: 3676 ~ 3681
- 16 Carnell L S, Siochi E J, Holloway N M, Stephens R M, Rhim C, Niklason L E, Clark R L. Macromolecules, 2008, 41(14): 5345 ~ 5349
- 17 Teo W E, Ramakrishna S. Nanotechnology, 2006, 17(14): 89 ~ 106
- 18 Reneker D H, Yarin A L, Hao F, Koombhongse S. J Appl Phys, 2000, 87(9): 4531 ~ 4547
- 19 Shin Y M, Hohman M M, Brenner M P, Rutledge G C. Polymer, 2001, 42(25): 09955 ~ 09967
- 20 Shin Y M, Hohman M M, Brenner M P, Rutledge G C. Appl Phys Lett, 2001, 78(8): 1149 ~ 1151
- 21 Sun D H, Chang C, Li S, Lin L W. Nano Lett, 2006, 6(4): 839 ~ 842
- 22 Kiselev P, Rosell-Llompert J. J Appl Polym Sci, 2012, 125(3): 2433 ~ 2441
- 23 Pillai C K S, Paul W, Sharma C P. Progr Polym Sci, 2009, 34(7): 641 ~ 678
- 24 Shen Xinyuan(沈新元). Biomedical Fibers and Their Application(生物医学纤维及其应用). Beijing(北京): China Textile & Apparel Press(中国纺织出版社), 2009. 140 ~ 145
- 25 Nakajima T. Advanced Fiber Spinning Technology, England: Woodhead Publishing Lt. 1994. 66 ~ 72
- 26 Liu Na(刘娜), Yang Yang(杨杨), Xu Yaming(徐亚明), Wei Tianzhu(魏天柱). China Fiber Inspection(中国纤检), 2008, (6): 18 ~ 19
- 27 Duan B, Dong C H, Yuan X Y, Yao K D. J Biomat Sci, Polym Edition, 2004, 15(6): 797 ~ 811
- 28 Bhattarai N, Edmondson D, Veiseh O, Matsen F A, Zhang M Q. Biomaterials, 2005, 26(31): 6176 ~ 6184
- 29 Zhou Y, Yang D, Nie J. J Appl Polym Sci, 2006, 102(6): 5692 ~ 5697
- 30 Jia Y T, Gong J, Gu X H, Kim H Y, Dong J, Shen X Y. Carbohydrate Polymers, 2007, 67(3): 403 ~ 409
- 31 Zhang Y Z, Su B, Ramakrishna S, Lim C T. Biomacromolecules, 2008, 9(1): 136 ~ 141
- 32 Ohkawa K, Cha D, Kim H, Nishida A, Yamamoto H. Macromol Rapid Commun, 2004, 25(18): 1600 ~ 1605
- 33 Geng X, Kwon O H, Jang J. Biomaterials, 2005, 26(27): 5427 ~ 5432
- 34 Shenoy S L, Bates W D, Frisch H L, Wnek G E. Polymer, 2005, 46(10): 3372 ~ 3384
- 35 McKee M G, Wilkes G L, Colby R H, Long T E. Macromolecules, 2004, 37(5): 1760 ~ 1767
- 36 Yu J H, Fridrikh S V, Rutledge G C. Polymer, 2006, 47(13): 4789 ~ 4797
- 37 Fong H, Chun I, Reneker D H. Polymer, 1999, 40(16): 4585 ~ 4592
- 38 Lee K H, Kim H Y, Bang H J, Jung Y H, Lee S G. Polymer, 2003, 44(14): 4029 ~ 4034
- 39 Gupta P, Elkins C, Long T E, Wilkes G L. Polymer, 2005, 46(13): 4799 ~ 4810
- 40 Zhang J F, Yang D Z, Xu F, Zhang Z P, Yin R X, Nie J. Macromolecules, 2009, 42: 5278 ~ 5284
- 41 Deitzel J M, Kleinmeyer J, Harris D, Beck Tan N C. Polymer, 2001, 42(1): 261 ~ 272
- 42 Huang L, McMillan R A, Apkarian R P, Pourdeyhi B, Conticello V P, Chaikof E L. Macromolecules, 2000, 33: 2989 ~ 2997
- 43 Buchko C J, Chena L C, Shena Y, Martin D C. Polymer, 1999, 40(26): 7397 ~ 7407
- 44 Lee K H, Kim H Y, La Y M, Lee D R, Sung N H. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2002, 40(19): 2259 ~ 2268
- 45 Jia Y T, Kim H Y, Gong J, Lee D R. J Appl Polym Sci, 2006, 99(4): 1462 ~ 1470
- 46 Jiang Tingda(蒋挺大). Chitosan(壳聚糖). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2001. 167 ~ 170
- 47 Jin H J, Fridrikh S V, Rutledge G C, Kaplan D L. Biomacromolecules, 2002, 3(6): 1233 ~ 1239
- 48 Pham Q P, Sharma U, Mikos A G. Biomacromolecules, 2006, 7(10): 2796 ~ 2805
- 49 Stitzel J, Pawlowski K, Wnek G, Simpson D, Bowlin G. J Biomater Appl, 2001, 16(1): 22 ~ 33
- 50 Zhang Zhiliang(张志亮), Peng Jing(彭静), Huang Ling(黄凌), Zhai Maolin(翟茂林), Li Jiuqiang(李久强), Wei Genshuan(魏根拴). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (7): 841 ~ 847
- 51 Zhao Yanan(赵亚男), Li Xiaoran(李晓然), Yuan Xiaoyan(袁晓燕). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (4): 586 ~ 589
- 52 Urbanczy G W, Lippsymonowicz B. J Appl Polym Sci, 1994, 51(13): 2191 ~ 2194

- 53 Fennessey S F, Farris R J. *Polymer*, 2004, 45 (12): 4217 ~ 4225
- 54 Lee K H, Kim K W, Pesapane A, Kim H Y, Rabolt J F. *Macromolecules*, 2008, 41 (4): 1494 ~ 1498
- 55 Tan E P S, Ng S Y, Lim C T. *Biomaterials*, 2005, 26 (13): 1453 ~ 1456
- 56 Wong S C, Baji A, Leng S W. *Polymer*, 2008, 49 (21): 4713 ~ 4722
- 57 Pan Zhaohui (潘朝晖), Fan Qingyu (范清宇), Cai Heping (蔡和平), Ma Baoan (马保安), Huang Bo (黄波), Jiang Linli (姜林莉). *Medical Journal of Chinese People's Liberation Army (解放军医学杂志)*, 2006, 31: 51 ~ 53

Aligned Ultrafine Chitosan Fibers from Stable Jet Electrospinning

Hui-hua Yuan, Hong-bin Tu, Bi-yun Li, Qin Li, Yan-zhong Zhang*

(College of Chemistry, Chemical Engineering & Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Using chitosan (CTS) as a model polymer, the feasibility of obtaining aligned ultrafine CTS fibers were demonstrated by employing a small amount of ultrahigh molecular weight poly(ethylene oxide) (PEO) to formulate the solution viscoelasticity, which enables to suppress the electrospinning bending instability to form a pretty long and stable jet (this approach was termed as “stable jet electrospinning”, SJES). This makes continuous fabrication of aligned ultrafine fibers, as achievable in those traditional fiber forming methods (*e. g.*, dry spinning or dry-wet spinning), to come into reality. Here, a systematical parameter study is reported on the SJES process including mass ratio of CTS/PEO, applied voltage, collecting distance, coagulation bath and rotating speed of drum. Characterization of the resultant electrospun CTS fibers by SEM, FTIR, WAXD and nano-tensile testing was also performed. The result showed that SJES enabled to produce individual CTS fibers with a diameter of $< 10\ \mu\text{m}$. The diameters of CTS fibers could be attenuated to *ca.* $3\ \mu\text{m}$ by varying applied voltage and stretching speed. The electrospun CTS fibers by SJES were of high mechanical performance, with the measured tensile strength and modulus of $(762 \pm 93)\ \text{MPa}$ and $(11 \pm 6)\ \text{GPa}$, respectively. SJES facilitated polymer chain and crystalline orientation, which may have contributed to the significant improvement in the mechanical properties of thus made ultrafine CTS fibers.

Keywords Electrospinning, Aligned ultrafine fibers, Chitosan, Crystalline orientation

* Corresponding author; Yan-zhong Zhang, E-mail: yzzhang@dhu.edu.cn