

微流体纺丝制备丝素纳米银/PVA 共混纤维的研究

雷 鸣^a, 张 逸^a, 焦晨璐^a, 林 红^{a,b}, 陈宇岳^a

(苏州大学 a. 纺织与服装工程学院, b. 现代丝绸国家工程实验室, 江苏 苏州 215123)

摘要: 微流体纺丝技术被广泛用于制备微纳米纤维, 能够很好地控制纤维的形状、尺寸、组成。文章首次利用微流体纺丝技术制备了丝素纳米银/PVA 共混纤维, 考察了影响纺丝质量的工艺参数。结果表明: 当丝素纳米银/PVA 共混溶液的质量比为 1:5, PVA 甲酸溶液质量分数为 25%, 注射泵推进速率为 0.5 mL/h, 步进平移频率为 30 Hz, 旋转电机速率为 200 r/min 时, 制备出的纤维直径约为 13 ~ 14 μm , 且整齐均一, 粘连断丝现象较少, 整体外观简洁美观。SEM 和 DLS 测试表明纳米银粒径约为 30 ~ 50 nm, 且分散均匀, X 射线衍射显示丝素纳米银/PVA 共混纤维中确实存在纳米银的特征衍射峰, 红外光谱 (FTIR) 的测试结果证明 PVA 与丝素纳米银共混后产生了相互作用。

关键词: 微流体纺丝; 丝素; 纳米银; 聚乙烯醇; 复合纤维

中图分类号: TS102.524; TQ340.64 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2018)02-0001-07 引用页码: 021101

Study on preparation of silk fibroin stabilized silver nanoparticles/PVA composite microfibers by microfluidic spinning

LEI Ming^a, ZHANG Yi^a, JIAO Chenlu^a, LIN Hong^{a,b}, CHEN Yuyue^a

(a. College of Textile and Clothing Engineering; b. National Engineering Laboratory for Modern Silk,
Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: Microfluidic spinning technology has been widely used to prepare micro-nano fibers, for it can control the shape, size and composition of fibers very well. In this paper, the silk fibroin stabilized silver nanoparticles/PVA microfibers were prepared by microfluidic spinning for the first time, and the effect of different spinning conditions on microfibers were investigated. The results show that the diameter of fibers is about 13-14 μm and the fibers are uniform and neat, with few adhesion and fracture phenomena under the following conditions: the mass ratio of silk fibroin stabilized silver nanoparticles/PVA 1:5, concentration of PVA formic acid solution 25%, advance rate of injection pump 0.5 mL/h, stepping translation frequency 30 Hz, and the speed of rotating motor 200 r/min. SEM and DLS tests show that the size of silver nanoparticles was 30 - 50 nm and silver nanoparticles are dispersed uniformly in the microfibers. X-ray diffraction (XRD) indicates the characteristic diffraction peaks of silver nanoparticles indeed exist in the microfibers and FTIR test proves that there is an interaction between PVA and silk fibroin stabilized silver nanoparticles after blending.

Key words: microfluidic spinning; silk fibroin; silver nanoparticles; PVA; composite microfiber

收稿日期: 2017-09-27; 修回日期: 2017-12-20

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51403141); 苏州市科技支撑计划项目(ZXS2012008)

作者简介: 雷鸣(1992—), 男, 硕士研究生, 研究方向为纤维资源的开发利用及改性技术。通信作者: 陈宇岳, 教授, chenyy@suda.edu.cn。

微流体纺丝技术是在传统湿法纺丝快速成型的基础上, 结合微流体技术的层流效应^[1], 制备出微米级纤维的技术^[2], 具有很多传统纺丝技术所不具备的优势, 是一种无高压电流、节能、安全且操作简便的纤维制备技术。更为特别的是, 微流体纺丝技术可利用微流体的扩散和层流效应来控制纺丝液的组

成和结构,通过模拟生物纺丝器的运作功能来制备出结构可调、排列规整的微纤维阵列^[3],为生物医药等材料的生产加工提供便利。

聚乙烯醇(PVA)是一种人工合成的柔性长链高分子聚合物,无毒无味,具有良好的水溶性、乳化性和成膜性,更重要的是,它不会对人的皮肤产生刺激,不会引起皮肤过敏等症状。因此,近几十年来,人们在不断拓展 PVA 的应用范围,目前它已成为世界上产量最大的水溶性聚合物^[4]。由于 PVA 是一种人工合成的高分子聚合物,其生物相容性不如天然高分子,通常将它与天然高分子共混制备复合纤维,以便于更好地应用于生物、医学材料等领域。丝素(SF)作为一种天然高分子材料,因其良好的生物相容性、无毒无刺激性和黏附性等特点已在食品、美容保健、医学材料等领域广泛应用^[5]。另外,纳米银颗粒具有优异的抗菌性、导电性和催化反应活性等特点。因此将丝素纳米银与 PVA 共混可提高 PVA 的生物相容性和抗菌性,同时利用微流体纺丝技术对共混溶液进行纺丝,对使用新型低率高效的纺丝方法开发新型的复合纤维具有重要意义^[6]。

本文利用实验室前期制备的丝素纳米银溶液^[7],采用微流控技术,制备了丝素纳米银/PVA 共混纤维。探讨了甲酸溶液质量分数、注射泵推进速率、步进平移频率等因素对制备共混纤维的影响,并对制备的纤维结构进行了表征。

1 实验

1.1 材料与仪器

材料:天然蚕丝(湖州浙丝二厂有限公司),聚乙烯醇(PVA,1799,醇解度 $\geq 98\%$)、甲酸、硝酸银、葡萄糖(国药集团化学试剂有限公司),无水碳酸钠、溴化锂(上海麦克林生化科技有限公司),氨水(江苏强盛功能化学股份有限公司)。

仪器:JNS/MF 型微流体纺丝机(南京捷纳思新材料有限公司),U-3010 UV-Vis 紫外可见分光光度计、S-4800 冷场发射扫描电镜(日本日立公司),VHX-1000 型超景深三维体视显微镜(日本基恩仕公司),ZS90 型纳米粒径电位分析仪(马尔文仪器有限公司),Xpert pro X 射线衍射仪(Philips, Holland)。

1.2 方法

1.2.1 丝素纳米银溶液的制备

将 0.05 mL 氨水滴加至 0.05 mol/L 的 AgNO_3 溶液中,配制成体积为 10 mL 的银氨溶液,由于加入的氨水量极少,所以用 AgNO_3 的浓度来近似表征银氨溶液的浓度。配制质量浓度为 40 mg/mL 的丝素溶液(相对分子质量:8 000 ~ 14 000 Da),加入适量的上述银氨溶液,并立刻滴加适量 0.2% 葡萄糖溶液,形成混合溶液。通过 NaOH 溶液调节混合溶液的 pH 值为 10 左右,80 °C 水浴振荡反应 4 h 后,得到红棕色的丝素纳米银溶液,冷却至室温后避光保存。

1.2.2 PVA 甲酸微纤维的制备

取 60 mL 质量分数为 88% 的甲酸溶液,水浴加热至 40 °C;称取一定量的 PVA 粉末,加入甲酸溶液中并不断搅拌促进溶解,置于 60 °C 水浴加热 2 h, 制得一定质量分数的 PVA 甲酸溶液。

微流体纺丝装置主要由推进速度稳定的微流控注射泵和纤维接收平台这两大部分组成,如图 1 所示。其主要部件包括:双通道注射泵、注射器(针管)、聚四氟乙烯管、针头、平板接收器(载玻片)、旋转电机、步进平移台和控制面板等。常温常压下,用针管吸取一定量的 PVA 甲酸溶液,置入注射泵上,针头无限接近载玻片,设置注射泵的推进速率和旋转电机速率,待一根纤维连在接收器载玻片的头端时,由载玻片的旋转卷绕出连续均一的长丝,通过控制面板设置步进平移速率,使卷绕出的丝的位置随之平移,等间距收集避免丝之间重叠,从而收集到等间距平行的 PVA 微丝阵列^[8]。

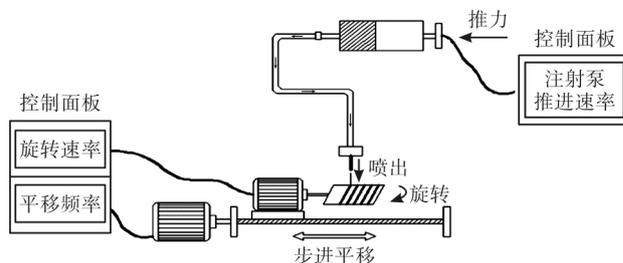


图 1 微流体纺丝装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of microfluidic spinning device

1.2.3 丝素纳米银/PVA 共混纤维的制备

取质量分数为 25% 的 PVA 甲酸溶液与丝素质量浓度为 40 mg/mL 的丝素纳米银混合,形成一定配比的丝素纳米银/PVA 共混溶液。置于 60 °C 磁力搅拌 2 h,待充分混匀后,利用微流体纺丝设备对混合溶液进行纺丝。

2 结果与分析

2.1 丝素纳米银溶液的表征

利用葡萄糖在丝素的保护作用下,还原银离子制备出了纳米银水溶液,反应后溶液从无色透明变为棕红色。图 2 为 40 mg/mL 丝素溶液制备的丝素纳米银溶液(SF/Ag)和纯丝素溶液(SF)的紫外光谱图。观察发现,丝素和丝素纳米银的紫外光谱曲线均在 279 nm 处出现了明显的吸收峰,这是由于丝素中络氨酸苯丙氨酸、色氨酸等芳香基团吸收所致。对于丝素纳米银紫外光谱曲线来说,在 418 nm 处出现了新的吸收峰,这是由于球形纳米银粒子的等离子体共振引起的,可以证明纳米银的生成^[7]。

为进一步表征丝素纳米银中纳米银颗粒的大小,将上述所制备的丝素纳米银溶液进行扫描电镜

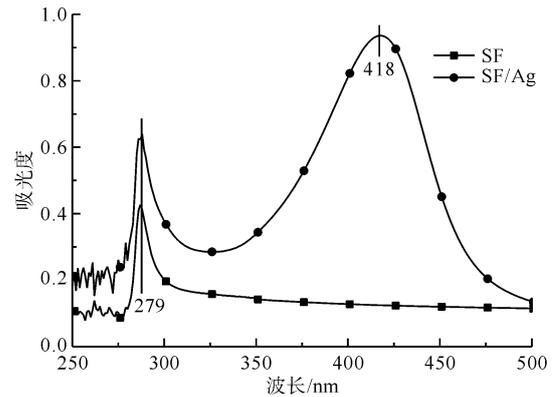
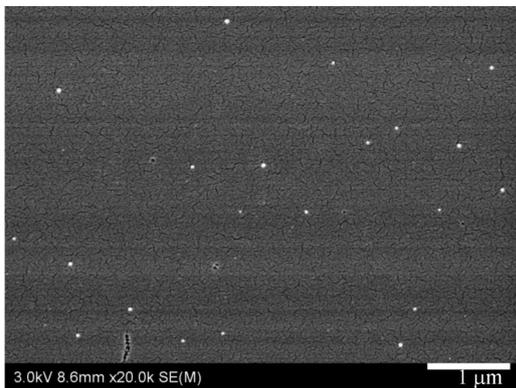


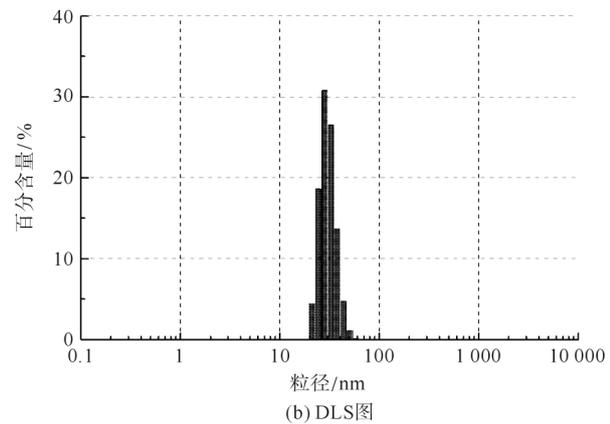
图 2 丝素和丝素纳米银的紫外光谱

Fig. 2 UV Spectra of SF and SF/nano silver

(SEM) 和粒径分布(DLS)测试,结果如图 3 所示。图 3 表明,纳米银颗粒分散均匀、尺寸均一、粒径大小约为 30 ~ 50 nm。



(a) SEM图



(b) DLS图

图 3 丝素纳米银溶液的 SEM 图和 DLS 图

Fig. 3 SEM image and DLS diagram of SF/nano silver solution

2.2 PVA 甲酸微流体纺丝的工艺探讨

为了进行复合溶液的纺丝,首先对 PVA 甲酸溶液的纺丝工艺(甲酸溶液质量分数、旋转电机速率、注射泵推进速率、步进平移频率)进行了探讨。

2.2.1 PVA 溶液质量分数对纤维成型的影响

分别制备 15%、20%、25% 和 30% 四种质量分数的 PVA 甲酸溶液,将其他纺丝工艺条件统一设置为:注射泵推进速率 0.5 mL/h,旋转电机速率 200 r/min 和步进平移频率 30 Hz。

观察发现,15% 的 PVA 甲酸溶液由于质量分数过低,黏稠度较小,无法纺丝;20% 的 PVA 甲酸溶液可以成丝(图 4(a)),但由于黏度较低,纺丝过程中经常出现断丝现象;25% 的 PVA 甲酸溶液制备出的纤维陈列取向度极高(图 4(b)),纤维之间间隔相对均匀,成丝效果较好;而 30% 的 PVA 甲酸溶液因黏稠度过大,导致针头堵塞,无法进行纺丝。

2.2.2 旋转电机速率对 PVA 纤维形貌的影响

选用质量分数为 25% 的 PVA 甲酸溶液为纺丝液,设置注射泵推进速率为 0.5 mL/h,步进平移频率为 30 Hz,旋转电机速率分别为 150、200、250 r/min 和 300 r/min 进行纺丝,通过超景深显微镜对制得的 PVA 微纤维的形貌进行了观察比较。

当旋转电机速率在 150 r/min 时,由于转速较低,纤维无法成型,纺丝液黏附于载玻片上,如图 5(a) 所示。当旋转电机速率在 200 r/min 时,纤维陈列整体较美观,纤维间杂丝粘连现象少,如图 4(b) 所示。而当旋转电机速率为 250 r/min 和 300 r/min 时,如图 5(b)(c) 所示,由于转速大导致纤维间粘连问题严重,且形成纤维较细,断裂较多、排列较为稀疏。因此,当旋转电机速率为 200 r/min 时,PVA 微纤维排列分布相对均一整齐,粘连断丝现象极少。

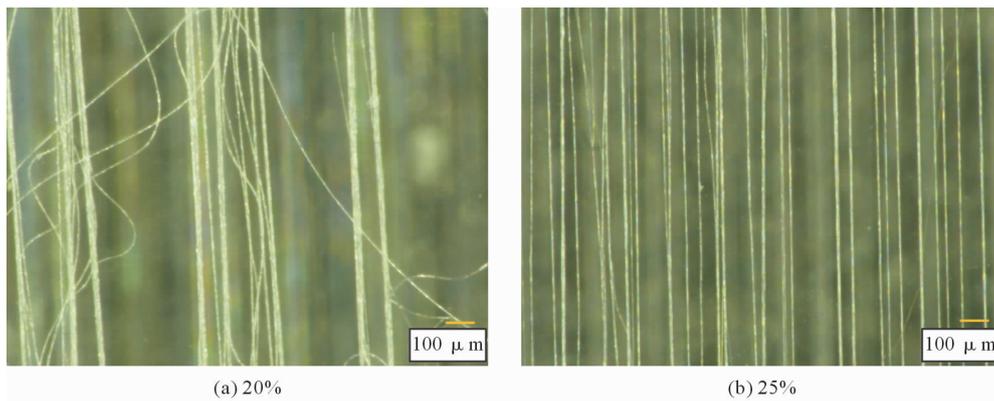


图 4 不同质量分数的 PVA 甲酸溶液微流纺纤维超景深显微镜照片

Fig. 4 Super-depth microscope images of PVA formic acid solution microfluidic fiber with different concentrations

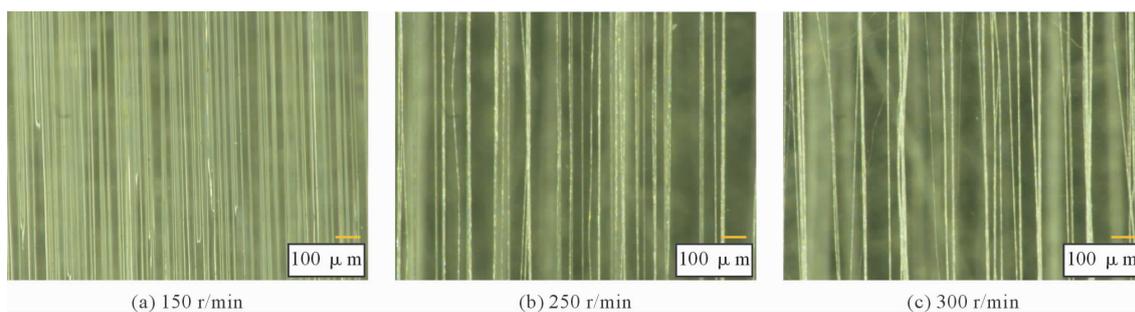


图 5 不同转速微流纺纤维超景深显微镜照片

Fig. 5 Super-depth microscope images of microfluidic fiber with different speeds of rotating motor

2.2.3 注射泵推进速率对 PVA 纤维形貌的影响

选用质量分数为 25% 的 PVA 甲酸溶液, 将旋转电机速率设为 200 r/min, 步进平移频为 30 Hz, 注射泵推进速率分别为 0.3、0.5、1 mL/h 和 2 mL/h, 通过超景深显微镜观察纤维的排列分布情况。

当推进速率为 0.3 mL/h 时(图 6(a)), 由于推进速率较低, 纺出的纤维之间并不连续, 且纤维较细且易于断裂; 当推进速率为 0.5 mL/h 时(图 4(b)), 成纤

效果好, 纤维取向度高, 分布较为整齐均一, 纤维之间间隔适中; 当推进速率为 1 mL/h 时(图 6(b)), 纤维取向度好, 分布比较杂乱, 且由于挤压液体速率过大导致了并丝现象的出现; 当推进速率为 2 mL/h 时(图 6(c)), 纤维整体排列十分密集, 但是由于纺丝液的推进速率与载玻片旋转速率不相匹配, 纤维陈列的局部出现了严重的粘连和断裂现象。因此, 当注射泵推进速率为 0.5 mL/h 时, 纺丝成纤效果好。

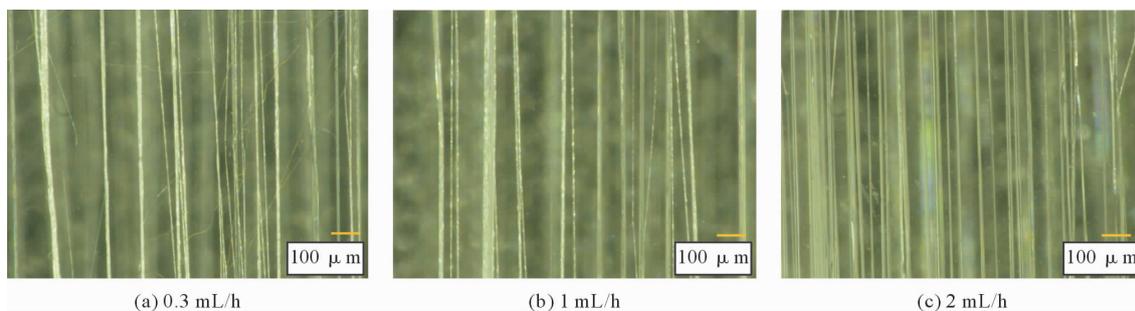


图 6 不同注射泵推进速率微流纺纤维超景深显微镜照片

Fig. 6 Super-depth microscope images of microfluidic fiber with different propulsion rates of injection pump

2.2.4 步进平移频率对 PVA 纤维形貌的影响

步进平移台的作用是平行移动接收板位置,

主要是避免纤维间相互重叠, 使其在载玻片上形成整齐的纤维陈列。步进平移频率直接影响纤维

与纤维之间的距离大小,即纤维排列的紧密情况。使用质量分数为 25% PVA 甲酸溶液,注射泵推进速率为 0.5 mL/h,旋转电机速率为 200 r/min,步进平移频率分别为 10、30、50、70 Hz,通过超景深显微镜对 PVA 纤维的排列效果进行了观察和比较。

当步进频率为 10 Hz 时(图 7(a)),纤维间间隔过于密集以至大部分纤维都粘连复合;当步进平移频率为 30 Hz 时(图 4(b)),纤维之间间隔适中,平均

间距在 30 μm 左右,纤维分布较为整齐;当步进平移频率为 50 Hz 时(图 7(b)),纤维之间间隔略大,平均间距约为 45 μm ,纤维分布较为稀疏;当步进平移频率为 70 Hz 时(图 7(c)),微纤维整体取向度较差,纤维间距过大,平均为 60 μm 左右,纤维整体分布过于稀疏。综上所述,可以得出制备 PVA 甲酸纤维的较优工艺条件为: PVA 甲酸溶液质量分数 25%,注射泵推进速率 0.5 mL/h,步进平移频率 30 Hz,旋转电机速率 200 r/min。

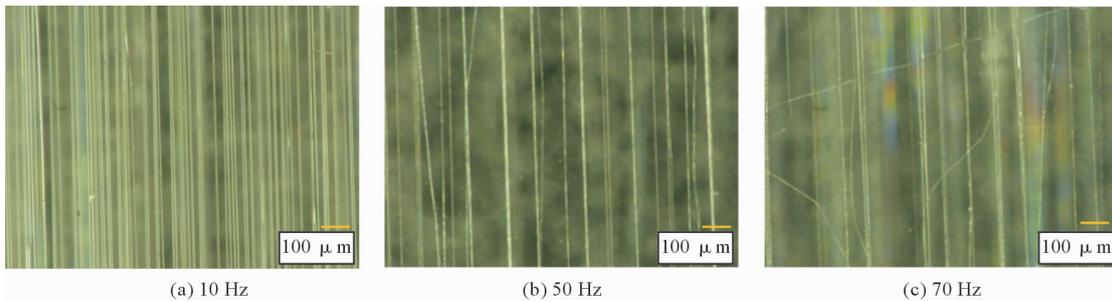


图 7 不同步进平移频率的 PVA 纤维超景深显微镜照片

Fig. 7 Super-depth microscope images of PVA fiber with different stepping translation frequencies

2.3 丝素纳米银/PVA 共混纤维的制备

分别配备 1:5、1:4 和 1:3 三种不同比例的丝素纳米银/PVA 纺丝液。根据上述 PVA 甲酸溶液纺丝的较优工艺参数,将设备参数统一设置为:推进速率 0.5 mL/h,旋转电机速率 200 r/min 和步进平移频率 30 Hz,并对所得纤维进行观察。

图 8(a) 为丝素纳米银和 PVA 配比为 1:5 时制得的纤维陈列的典型形貌图。明显可见,纤维取向度较高,排列紧密,无明显断丝、纤维粘连现象,随机抽样计算得纤维平均直径大小约在 13.74 μm ,纤维陈列整体效果好。图 8(b)(c) 配比为 1:4 的丝素纳米银/PVA 纤维陈列的局部情况,与图 8(a) 相比,纤维

整齐度明显降低,直径更细,局部出现了严重的断丝和粘连现象。分析认为是因为较多的丝素纳米银溶液的加入,使得共混纤维中引入大量的纳米银颗粒,不可避免地产生较多的易断裂点。因此,共混溶液中丝素纳米银的添加以适量为宜。

2.4 丝素纳米银/PVA 共混纤维的结构表征

2.4.1 丝素纳米银/PVA 共混纤维的微观结构分析

图 9(a) 为丝素纳米银/PVA 共混纤维纵向形态,明显可见纤维尺寸为 3(μm 左右),有大量纳米颗粒均匀分散在纤维表面。图 9(b) 为丝素纳米银/PVA 的分布图,这些均匀分散的亮点代表纳米银的存在及分布的均匀性。

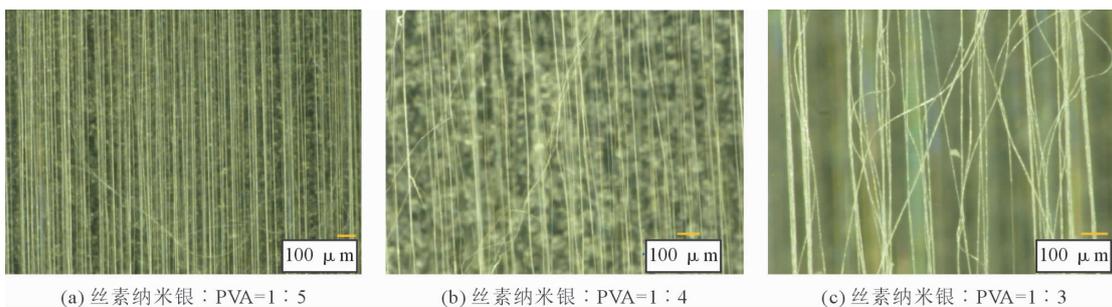


图 8 超景深显微镜下丝素纳米银/PVA 纤维陈列的形貌

Fig. 8 Morphology of SF nano silver/PVA fiber under super-depth microscope

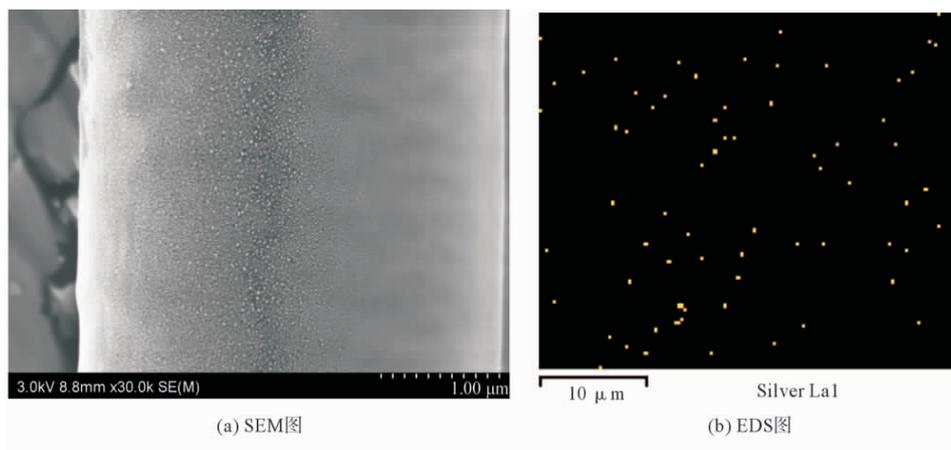


图 9 丝素纳米银/PVA 共混纤维的 SEM 图和 EDS 图

Fig. 9 SEM image and EDS diagram of SF nano silver/PVA blend fiber

2.4.2 丝素纳米银/PVA 共混溶液的 X 射线衍射分析

图 10 为三种不同溶液的 X 射线衍射图谱 (XRD), 分别代表 PVA 甲酸溶液、PVA 与 SF 共混溶液和丝素纳米银与 PVA (1:4) 共混溶液的 XRD 图。所有样品在 19° 附近均出现了 PVA 的特征衍射峰。当在 PVA 甲酸溶液混入 SF 溶液时, XRD 图谱在 40.47° 的位置形成了较明显的衍射峰, 表明 PVA 甲酸溶液与 SF 溶液发生了一定的相互作用。根据文献 [4] 报道, 在丝素纳米银/PVA 的曲线中出现 38.75° 的衍射峰与纳米银的面心立方结构 (111) 对应, 进一步表明共混溶液中有 Ag 单质的存在。

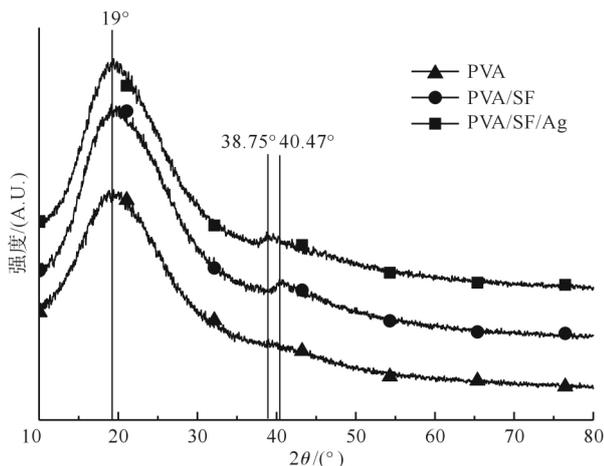


图 10 三种不同溶液的 X 射线衍射图

Fig. 10 X-ray diffraction pattern of three different solutions

2.4.3 丝素纳米银/PVA 共混纤维的红外光谱图分析

图 11 中的曲线 a 为丝素纳米银的红外光谱 (FTIR) 图, 其中 1261 、 1550 cm^{-1} 和 1661 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应丝素中 C—N 的伸缩振动峰、N—H 的变形振动峰和 C=O 双键的伸缩振动峰^[9]。曲线

b 代表 PVA 的 FTIR 曲线, 1661 cm^{-1} 为 C=O 双键伸缩振动的吸收峰, 3307 cm^{-1} 为 O—H 键伸缩振动的吸收峰。曲线 c 为丝素纳米银/PVA 共混纤维的红外光谱曲线, 1550 cm^{-1} 处的吸收峰是 SF 中的 N—H 键的吸收峰; 1093 cm^{-1} 为原丝素中 C—O 键的吸收峰, 在复合纤维中红移至 1090 cm^{-1} ; 而 3307 cm^{-1} 的吸收峰因丝素中的 N—H 键和 PVA 中的 O—H 键的共同作用, 峰形变得窄而尖锐^[10]。由此说明, 丝素纳米银与 PVA 产生了氢键结合或化学结合。

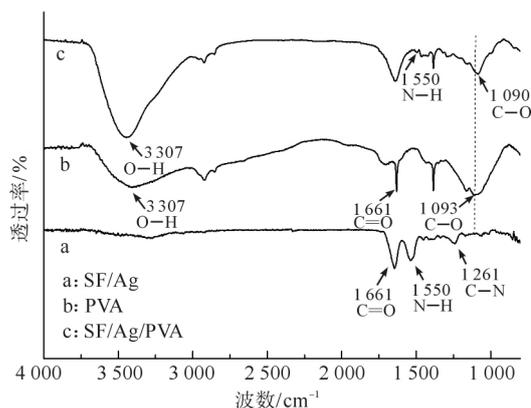


图 11 共混纤维三种成分的红外光谱图

Fig. 11 Infrared spectra of three components of blend fibers

3 结论

1) 微流体纺丝技术的较优工艺参数为: PVA 甲酸溶液质量分数 25%, 旋转电机速率 200 r/min, 推进速率 0.5 mL/h, 步进平移频率 30 Hz。

2) 采用配比为 1:5 的丝素纳米银/PVA 共混溶液进行微流体纺丝, 所得纤维陈列更加紧密、整齐, 所得纤维直径约为 $13 \sim 14$ μm 。

3) 纳米银颗粒在丝素纳米银/PVA 共混纤维表面分布均匀。

参考文献:

- [1] 褚良银,汪伟,巨晓洁,等. 微流控法构建微尺度相界面及制备新型功能材料研究进展 [J]. 化工进展,2014,33(9): 2229-2234.
CHU Liangyin, WANG Wei, JU Xiaojie, et al. Progress of construction of micro-scale phase interfaces and preparation of novel functional materials with microfluidics [J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2014,33(9): 2229-2234.
- [2] 张耀鹏,黄燕,罗杰,等. 微流体芯片在纤维成型方面的应用研究进展 [J]. 传感器与微系统,2011,30(1): 1-4.
ZHANG Yaopeng, HUANG Yan, LUO Jie, et al. Application research progress of microfluidic chips for fiber fabrication [J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2011,30(1): 1-4.
- [3] JI X, GUO S, ZENG C, et al. Continuous generation of alginate microfibers with spindle-knots by using a simple microfluidic device [J]. RSC Adv,2015(5): 2517-2522.
- [4] 李文莉,顾明波,张巍巍,等. 含银聚乙烯醇/丝素共混纤维中银离子分布的研究 [J]. 合成纤维,2010,39(3): 31-34.
LI Wenli, GU Mingbo, ZHANG Weiwei, et al. A study on Ag particle distribution of poly (vinyl alcohol) /silk fibroin blend nanofibers containing Ag nanoparticles [J]. Synthetic Fiber in China,2010,39(3): 31-34.
- [5] ALTMAN G H, DIAZ F, JAKUBA C, et al. Silk-based biomaterials [J]. Biomaterials,2003,24: 401-416.
- [6] CHEN Y, ZHENG F, LU J, et al. Bioinspired multicompartamental microfibers from microfluidics [J]. Adv Mater,2014,26(2): 5184-5190.
- [7] 李陈梅,熊佳庆,张德锁,等. 丝素纳米银的制备及其对棉织物的改性实验研究 [J]. 纺织导报,2014(1): 102-105.
LI Chenmei, XIONG Jiaqing, ZHANG Desuo, et al. Preparation of silk fibroin stabilized silver nanoparticles and their application for modification of cotton fabric [J]. China Textile Leader,2014(1): 102-105.
- [8] XU L L, WANG C F, CHEN S. Microarrays formed by microfluidic spinning as multidimensional microreactors [J]. Angew Chem Int Ed,2014,53(5): 3988-3992.
- [9] 艾仕云,高吉刚,朱鲁生,等. 纳米银/丝素复合材料的制备及其光谱性质研究 [J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(9): 2126-2129.
AI Shiyun, GAO Jigang, ZHU Lusheng, et al. Preparation and spectroscopic studies of nanosilver/silk-fibroin composite [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(9): 2126-2129.
- [10] 顾卓,冯慧,王建军,等. 丝素-聚乙烯醇共混溶液静电纺丝及其含银纳米纤维形态研究 [J]. 合成技术及应用, 2008,23(1): 11-13.
GU Zhuo, FENG Hui, WANG Jianjun, et al. Electrospinning of silk fibroin (SF) /poly(vinyl alcohol) (PVA) blend solution and morphology of the electrospun fibers containing silver [J]. Synthetic Technology and Application,2008,23(1): 11-13.