

静电纺丝工艺参数对 SS/PEO 纳米纤维形貌及直径的影响

蒙冉菊¹, 王铁军², 翁浦莹¹, 陈文¹, 高慧英¹

(1. 嘉兴职业技术学院 纺织与艺术设计学院 浙江 嘉兴 314036; 2. 山东华平新材料科技有限公司 山东 滨州 256200)

摘要: 以质量分数为 20% 丝胶蛋白(SS) 水溶液、6% 聚环氧乙烷(PEO) 水溶液为原料配制 SS/PEO 纺丝液, 采用静电纺丝技术制备 SS/PEO 纳米纤维。探讨两种溶液混合比例及搅拌时间、纺丝电压、纺丝距离、纺丝速度等工艺参数对 SS/PEO 纳米纤维形貌及直径的影响。实验结果表明: 当 SS、PEO 溶液的质量混合比为 1:2、搅拌时间为 3 h、纺丝电压为 25 kV、纺丝距离为 20 cm、纺丝速度为 0.001 mL/s 时, 纺丝效果好, 且获得形态好、直径细且分布均匀的 SS/PEO 纳米纤维。

关键词: SS/PEO 纳米纤维; 静电纺丝; 纤维形貌; 纤维直径; 工艺参数

中图分类号: TS102.33; TQ340.64 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2018)12-0037-06 引用页码: 121107

Effect of electrospinning process parameters on morphology and diameter of SS/PEO nanofibers

MENG Ranju¹, WANG Tiejun², WANG Puying¹, CHEN Wen¹, GAO Huiying¹

(1. School of Textile and Art Design, Jiaxing Vocational and Technical College, Jiaxing 314036, China;

2. Shandong Huaping New Material Technology Co., Ltd., Bingzhou 256200, China)

Abstract: SS/PEO spinning solution was prepared by using 20% sericin (SS) aqueous solution and 6% polyoxyethylene (PEO) aqueous solution as raw materials, and SS/PEO nanofibers were prepared by electrospinning technology. The effects of mixing ratios and stirring time of the two solutions, stirring time, spinning voltage, spinning distance and spinning speed on the morphology and diameter of the SS/PEO nanofibers were investigated. The results showed that the spinning effect was optimal and SS/PEO nanofiber with good morphology, fine and evenly distributed diameter could be obtained under the following process conditions: mixing ratio of SS and PEO solution 1:2, stirring time 3 h, spinning voltage 25 kV, the spinning distance 20 cm, the spinning speed 0.001 mL/s.

Key words: SS/PEO nanofibers; electrospinning; nanofiber morphology; nanofiber diameter; process parameters

静电纺丝技术是当前生产纳米纤维较为有效的、操作简单的方法, 所制备的纳米纤维具有孔径小、孔隙率高、孔连通性好、比表面积高等优点^[1], 被广泛应用于防护过滤^[2]、医用敷料^[3]、组织工程^[4]等方面。目前, 蚕丝蛋白、甲壳素、胶原蛋白等环境友好的、生物相容性好的天然高分子材料被制备成纳米材料应用到生物领域^[5]。

丝胶蛋白(SS) 是一种天然蛋白, 来源于蚕丝。在纺织丝绸行业中, 丝胶是一种被废弃的物质, 如果能循环再利用, 将会产生较大的社会效益和经济效益^[6]。近年来随着对丝胶的进一步深入研究表明, SS 分子链上有许多氨基、羧基、羟基等活性基团, 使其具有良好的生物相容性、生物降解性、抗菌性、抗氧化性及抗紫外等性能^[5], 应用价值极高。由于丝胶蛋白的机械性能较弱, 常通过交联或与其他聚物特交联、共聚等方法, 制备出膜材料、纳米材料和凝胶材料等多种新型材料, 在防护过滤、创伤修复、组织再生、吸附分离、材料涂层等领域具有广泛的应用前景^[7]。ZHAO R^[3] 等以六氟异丙醇为溶剂制备了生物相容性优的多孔网状的聚己内酯/丝胶蛋白纳

收稿日期: 2018-05-04; 修回日期: 2018-10-25

基金项目: 浙江省教育厅科研项目(Y201534533); 嘉兴市科技计划项目(2014AY11015)

作者简介: 蒙冉菊(1981—), 女, 讲师, 主要从事天然纺织材料与技术的研究。通信作者: 高慧英, 副教授, 13567307272@163.com。

米三维支架,在组织工程领域具有较好的应用前景;LI Haibin^[8]等制备了生物相容性好的壳聚糖/丝胶纳米纤维敷料,研究表明该敷料对革兰氏阳性和革兰氏阴性菌具有优异的抗菌能力。

聚环氧乙烷(PEO)是一种水溶性的高聚物,其单体为氧亚乙基,由于本身存在醚键,使其具有良好的柔顺性和优异的润滑性^[9],能以任何比例溶于水,且较低的浓度也具有较高的黏性。在静电纺丝研究的领域中,用SS与PEO两种水溶液进行混合纺丝的系统研究较为缺乏。为此,本文选用SS、PEO作为静电纺丝原料,探究纺丝液制备参数和静电纺丝工艺参数对SS/PEO纳米纤维形貌及直径的影响,为SS/PEO纳米纤维的应用提供理论支持。

1 实验

1.1 材料

丝胶蛋白(上海步克医药科技有限公司),聚环氧乙烷(平均相对分子质量 M_v 约10万,阿拉丁试剂有限公司),实验用水采用超纯水。

1.2 仪器与设备

FM1107静电纺丝设备(北京富友马科技有限公司),JSM-6360LV型SEM电子扫描电镜(日本电子公司),Nicolet 5700傅里叶红外光谱仪(美国热高公司),HJ-5型多功能搅拌机(郑州长城科工贸有限公司),AUY120电子天平(日本SHIMADZU公司),HSW-1磁力搅拌恒温水浴锅(上海极恒实业有限公司)。

1.3 SS/PEO纺丝液的制备

将SS粉放入超纯水中,在85℃温度搅拌4h,配制20%质量分数的SS溶液;称取一定量的PEO,将其加入超纯水中,加热到45℃搅拌4h,配制6%质量分数的PEO溶液;将溶解好的20%SS水溶液与6%PEO水溶液按不同比例搅拌混合,得到SS/PEO纺丝液。

1.4 SS/PEO纳米纤维膜的制备

将纺丝液置于带有喷丝针头的注射器内并装在

注射泵上,喷丝针头直径为0.6 mm。将高压电源的正极与喷丝头相连,设置一定的纺丝电压、距离和速度,待纺丝液在静电场的作用下处于稳定无液滴飞出的状态下,将其喷射到接收屏处,形成SS/PEO纳米纤维材料。纺丝实验在环境温度为(25±5)℃,相对湿度为60%±5%的条件下进行。

1.5 分析与测试

采用JSM-6360LV型SEM电子扫描电镜在室温条件下观察纳米纤维形貌,利用Nano Measurer软件测定纤维直径;将烘干样品与KBr研磨压片,利用Nicolet 5700傅里叶红外光谱仪进行分析化学样品的结构。

2 结果与分析

2.1 SS/PEO纺丝液制备参数对纳米纤维形貌与直径影响

2.1.1 SS、PEO溶液混合比例对纳米纤维形貌与直径的影响

将20%SS水溶液与6%的PEO水溶液分别按照3:1、2:1、1:1、1:2、1:3的质量比例混合搅拌3h,纺丝选取电压25 kV,纺丝距离为20 cm,纺丝速度为0.004 mL/s,制备不同混合比例的SS/PEO纳米纤维,其SEM照如图1所示。当SS/PEO质量比为3:1时,PEO含量较低时,纺丝液黏度过小,溶液中分子链之间的相互作用较小难以维持纺丝液的连续,从而容易形成水滴^[10]。随着PEO含量的增加,纺丝液黏性增加,纺丝效果逐渐变好。当SS/PEO质量比为2:1时,已能纺成丝,但由于PEO的比例过小,纺丝液黏度仍较小,纺丝液的表面张力较小,容易产生较快的喷丝速度,因此纤维直径较细并成串珠状。当SS/PEO质量比为1:1时,纳米纤维仍珠节状,但水珠变细,数量减少,纳米纤维直径也随着PEO含量的增加而变粗。当SS/PEO质量比为1:2时,纳米纤维表面光滑无水珠,纤维形态好。当SS/PEO质量比为1:3时,由于PEO含量较多,溶液黏度大,纤维变粗。

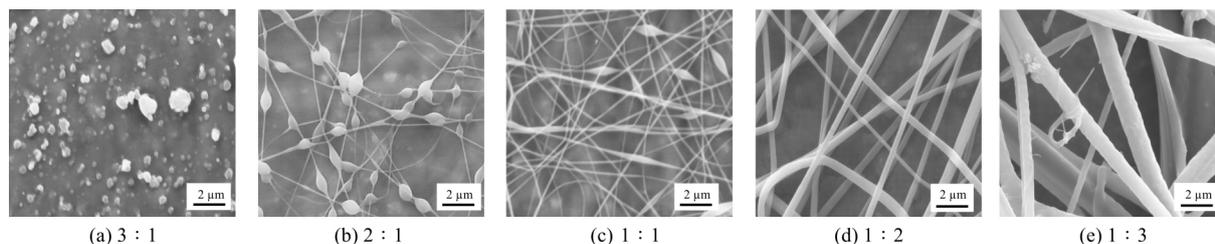


图1 SS、PEO溶液不同质量混合比例的纳米纤维SEM

Fig. 1 SEM of nanofibers under different mixing ratios of SS and PEO solutions

从表 1 可看出,SS/PEO 纳米纤维平均直径随着 PEO 含量的增加而呈增长趋势。这可能是因为 PEO 含量的增加,纺丝液黏度增大,流变性变差,溶液表面张力变大,液滴离开针头后的牵伸与分裂能力减弱。综合图 1 和表 1 可得,本实验 20% SS 与 6% PEO 的最佳质量混合比为 1:2,以下实验均采用该混纺比。

表 1 SS、PEO 溶液不同混合比的纳米纤维平均直径和标准偏差
Tab. 1 Average diameters and standard deviations of nanofibers under different mixing ratios of SS and PEO solutions

混合比例	纤维平均直径/nm	标准偏差/nm
3:1	0	0
2:1	184	94
1:1	353	121
1:2	472	137
1:3	878	281

2.1.2 SS、PEO 溶液混合搅拌时间对纳米纤维形貌与直径的影响

将 20% SS 与 6% PEO 以 1:2 的质量比例混合,在室温的条件下分别搅拌 1、2、3 h,观察纳米纤维材料形态与直径的变化。从图 2 和表 2 可以得出,SS/PEO 两种溶液混合搅拌 1 h 时,纳米纤维的平均直径较粗,而且标准偏差大,这是由于 PEO 溶液的黏性大,与 SS 溶液混合后,由于搅拌时间不够充分,两种溶液没有分布均匀,PEO 含量较少的纺丝所形成的纤维较细,PEO 含量较多的纺丝液形成纤维直径较粗,有的甚至达到微米级别。随着混合搅拌的时间增加,两种溶液分布逐渐均匀,纤维平均直径变小且标准偏差变小。当搅拌时间达到 3 h 时,两种溶液分布均匀,制备的纳米丝直径较均匀。因此,本实验的两种原料溶液搅拌时间将采用 3 h。

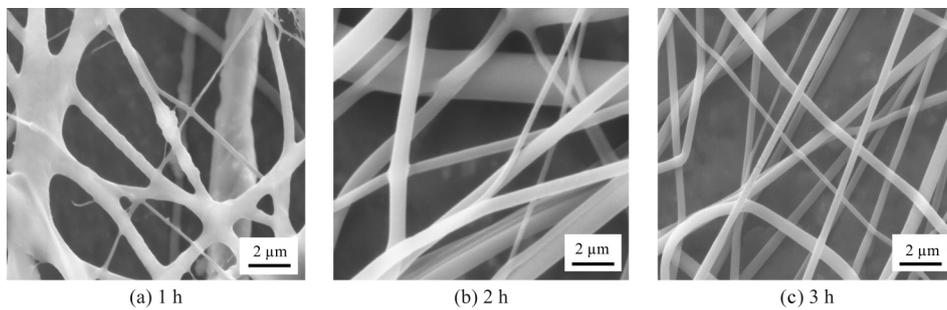


图 2 SS、PEO 溶液不同混合搅拌时间的纳米纤维 SEM

Fig. 2 SEM of nanofibers under different mixing and stirring time of SS and PEO solutions

表 2 SS、PEO 溶液不同搅拌时间的纳米纤维平均直径和标准偏差

Tab. 2 Average diameters and standard deviations of nanofibers under different stirring time for SS and PEO solutions

混合搅拌时间/h	纤维平均直径/nm	标准偏差/nm
1	856	589
2	694	317
3	472	137

2.2 静电纺丝参数对 SS/PEO 纳米纤维形貌与直径的影响

2.2.1 纺丝电压对 SS/PEO 纳米纤维形貌与直径的影响

在纺丝的过程中,由喷丝针头处射出的纺丝液在外部恒定高压电场的作用下运行,纺丝液受到电场力的作用而被牵伸、分裂,与此同时纺丝液中的溶剂也快速挥发,随后 SS/PEO 溶液射流在接收器上成积、固化。因此,纺丝电压是纺纳米纤维非常重要的

一个静电纺工艺参数^[11]。图 3 为不同纺丝电压制备的 SS/PEO 纳米纤维的 SEM 照。从图 3 可见,在纺丝电压范围为 10 ~ 30 kV,所制备的 SS/PEO 纳米纤维成纤效果好,纤维连续且表面光滑,并随着纺丝电压的变大,SS/PEO 纳米纤维的直径呈现从粗到细的趋势。结合表 3 可见,当纺丝电压较低时(10 kV),由于电场力较小难以克服纺丝液自身的表面张力,阻碍了纺丝液的牵伸与分裂,从而形成的纳米纤维直径较粗大;随着纺丝电压的逐渐升高,电场强度越来越大,SS/PEO 射流更容易发生拉伸和分裂,形成直径较细的纳米纤维;当纺丝电压为 25 kV 时,纤维直径最小,均匀性较好;随后,纺丝电压进一步升高到 30 kV,电场强度过大,导致每一次纺丝液的射流量加大,射流速度加快,不利于射流的拉伸与分裂,从而使纤维直径变粗,均匀性变差。本次实验最佳纺丝电压为 25 kV。

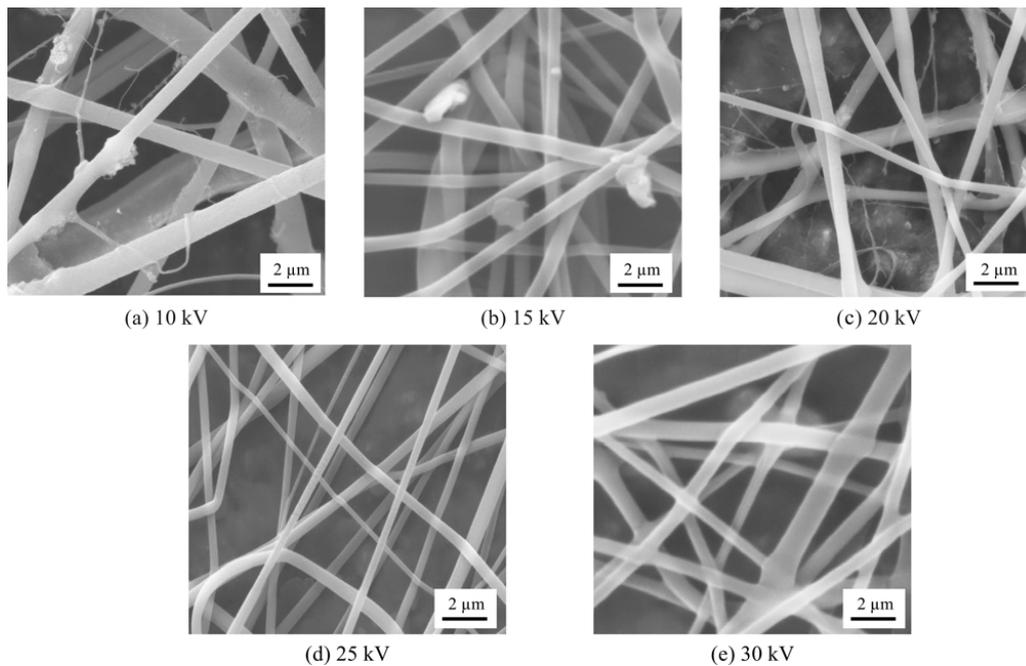


图 3 不同纺丝电压的纳米纤维 SEM

Fig. 3 SEM images of nanofibers under different spinning voltages

表 3 不同纺丝电压的纳米纤维平均直径和标准偏差

Tab. 3 Average diameter and standard deviation of nanofibers under different spinning voltages

静电压/kV	纤维平均直径/nm	标准偏差/nm
10	815	426
15	637	352
20	557	295
25	472	137
30	542	243

2.2.2 纺丝距离对 SS/PEO 纳米纤维形貌与直径的影响

纺丝针头与接受屏的间距会影响到电场的强度和纺丝液溶剂的挥发,从而影响到纳米纤维的直径^[12-13]。图 4 为不同纺丝距离下的 SS/PEO 纳米纤维的 SEM 照。由图 4 可见,纺丝距离为 10 cm 时,由于距离较短,纺丝液受到电场力作用力牵伸

的时间较短,造成纺丝液的拉伸不完全,溶剂挥发不充分,纺出的纤维直径较大,且纤维与纤维间存在溶并现象。当纺丝距离加长到 15 cm,纺丝液在电场运行的时间变长,纺丝液在纺丝针头和接受装置之间得到了充分的拉伸,溶剂挥发充分,纳米纤维变细,溶并现象也减少。当纺丝距离增到 20 cm 时,纤维之间无溶并现象。当纺丝距离增到 25 cm 时,由于纺丝距离过大,造成电场强度减弱,纺丝液受到的牵伸效果变弱,导致纳米纤维直径变粗。从表 4 也可以看到,随着纺丝距离由 10 cm 增加到 20 cm,纤维平均直径由 608 nm 降低到 472 nm,纤维直径分布变窄,纤维均匀性变好。随后,当纺丝距离为 25 cm,纤维直径增加到 524 nm,纤维直径分布有所变宽。经实验证明最佳纺丝距离为 20 cm。

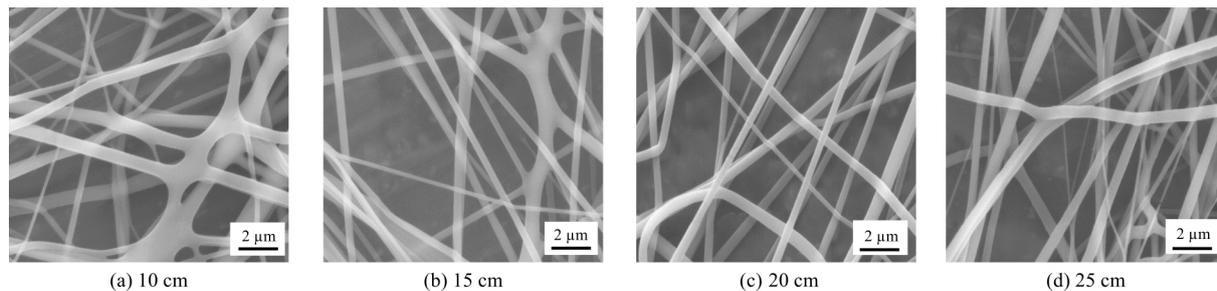


图 4 不同纺丝距离的纳米纤维 SEM

Fig. 4 SEM images of nanofibers under different spinning distances

表 4 不同纺丝距离的纳米纤维平均直径和标准偏差
Tab.4 Average diameter and standard deviation of nanofibers under different spinning distances

纺丝距离/cm	纤维平均直径/nm	标准偏差/nm
10	608	225
15	549	182
20	472	137
25	524	245

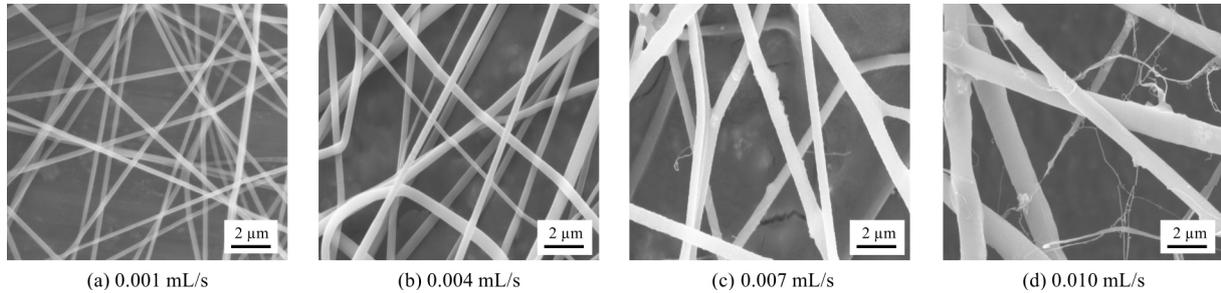


图 5 不同纺丝速度的纳米纤维 SEM

Fig.5 SEM images of nanofibers under different spinning speeds

从表 5 可以看出,当纺丝速度为 0.001 mL/s 时,喷丝针上的纺丝液滴小,纺丝液滴受到电场力的作用大,纤维得到充分的拉伸,形成的纤维平均直径较小(283 nm),但纤维的产出率低;当纺丝速度为 0.004 mL/s 和 0.007 mL/s 时,纤维的平均直径有所增加,平均直径分别为 472 nm 和 671 nm;当进液速度为 0.010 mL/s 时,由于进液速度过快,纺丝液受到电场力的牵引作用有限,纳米纤维到达接收器时牵伸不够充分,因而出现了粗丝现象,平均直径达到了 829 nm。实验结果表明,得到较细纤维的纺丝速度为 0.001 mL/s。

表 5 不同纺丝速度的纳米纤维平均直径和标准偏差
Tab.5 Average diameter and standard deviation of nanofibers under different spinning speeds

纺丝速度/(mL·s ⁻¹)	纤维平均直径/nm	标准偏差/nm
0.001	283	156
0.004	472	137
0.007	671	228
0.010	892	246

2.3 SS/PEO 纳米纤维红外光谱分析(FTIR)

图 6 为 SS 粉和 SS/PEO 纳米纤维的红外光谱图。SS 粉和 SS/PEO 纳米纤维的红外光谱图曲线上具有丝胶蛋白质的吸附特征峰:3 357、3 075、2 945、1 664、1 538、1 403、1 246 cm⁻¹和 1 052 cm⁻¹[14]。3 357 cm⁻¹处的强吸收峰为 SS 分子中 N—H 和 O—H 的伸缩振动

2.2.3 纺丝速度对 SS/PEO 纳米纤维形貌与直径的影响

静电纺丝过程中,纳米纺丝的速率是由注射器推进速度来决定,调节纺丝速率的快慢不仅决定着纳米纤维的生产效率,更重要的是会影响针头液滴的稳定性和纤维的直径大小。图 5 为不同纺丝速度下制备的 SS/PEO 纳米纤维 SEM 照。在制备纳米纤维的过程中,随着纺丝速度的增加,制备得到纳米纤维的直径会逐渐增加。

峰,两处比较弱的吸收峰 3 075、2 945 cm⁻¹分别为 C—N 的伸缩振动峰和—CH₂ 的不对称伸缩振动峰,1 664 cm⁻¹为多肽骨架的 C=O 伸缩振动所引起的酰胺 I 特征吸收峰,1 538 cm⁻¹处的吸收峰为酰胺 II 上 N—H 的弯曲振动,1 403 cm⁻¹处的吸收峰为 O—H 的伸缩振动峰,1 246 cm⁻¹处的吸收峰为酰胺 III 上 N—H 的弯曲振动峰,1 052 cm⁻¹为 C—OH 的伸缩振动峰。此外,PEO/SS 纳米纤维比 SS 粉多出 2 890、1 172、1 108 cm⁻¹和 964 cm⁻¹ 4 个 PEO 特征峰[15],分别为 2 890 cm⁻¹处—CH₂ 的伸缩振动吸收峰,1 172、1 108 cm⁻¹和 964 cm⁻¹处 C—O—C 的伸缩振动三重吸收峰,这说明制备的 SS/PEO 纳米纤维具有 SS 和 PEO 的成分。

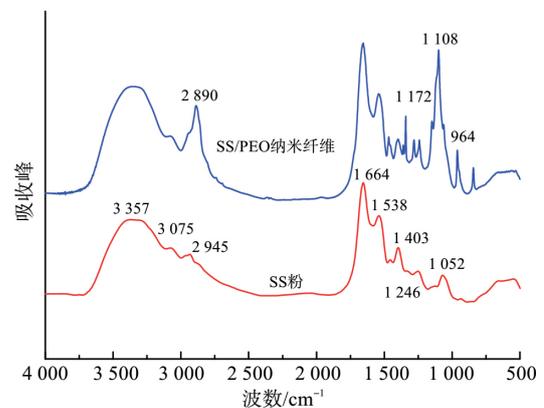


图 6 SS 粉和 SS/PEO 纳米纤维红外光谱图
Fig.6 FTIR spectra of SS/PEO nanofibers

3 结论

本文利用静电纺丝技术将 SS、PEO 混合溶液成功纺出了 SS/PEO 纳米纤维,考察了纺丝液的制备参数与静电纺丝工艺参数对 SS/PEO 纳米纤维形貌与直径的影响,得到以下结论:

1) 随着 PEO 含量增加,纺丝液黏性增加,成丝效果逐渐变好,但纤维的直径也随之变粗。20% SS、6% PEO 最佳的质量混合为 1:2。两种溶液混合搅拌 3 h 才能分布均匀,所制备的纳米纤维的直径较细,标准方差较小。

2) 纺丝电压、纺丝距离过大过小都会造成纺丝效果不佳。经实验表明,最佳的纺丝电压为 25 kV,纺丝距离为 20 cm。

3) 纺丝速度减小,纤维直径变细。当纺丝速度为 0.001 mL/s 时 SS/PEO 纳米纤维的直径较细,为 283 nm。

参考文献:

[1]唐文超,成国涛,王鑫,等. 静电纺丝素纳米纤维材料及其修饰研究进展[J]. 丝绸,2014,51(5): 30-37.
TANG Wenchao, CHENG Guotao, WANG Xin, et al. Research progress of electrospun silk fibroin nanofiber materials and their modification [J]. Journal of Silk, 2014, 51(5): 30-37.

[2]SOUZANDEH H, SCUDIERO L, WANG Y, et al. A disposable multi-functional air filter: paper towel/protein nanofibers with gradient porous structures for capturing pollutants of broad species and sizes [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(7): 6209-6217.

[3]ZHAO R, LI X, SUN B, et al. Electrospun chitosan/sericin composite nanofibers with antibacterial property as potential wound dressings [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 68: 92-97.

[4]BASU P, REPANAS A, CHATTERJEE A, et al. PEO-CMC blend nanofibers fabrication by electrospinning for soft tissue engineering applications [J]. Materials Letters, 2017, 195: 10-13.

[5]HADIPOUR-GOUDARZI E, MONTAZER M, LATIFI M, et al. Electrospinning of chitosan/sericin/PVA nanofibers incorporated with in situ synthesis of nano silver [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 113: 231-239.

[6]WU J H, WANG Z, XU S Y. Preparation and characterization of sericin powder extracted from silk industry wastewater [J]. Food Chemistry, 2007, 103(4): 1255-1262.

[7]肖肖,陈昌盛,刘伟强,等. 丝胶蛋白的结构、性能及生物医学应用[J]. 化学进展,2017,29(5): 513-523.
XIAO Xiao, CHEN Changsheng, LIU Weiqiang, et al. Structure features and biomedical applications of silk sericin [J]. Progress in Chemistry, 2017, 29(5): 513-523.

[8]LI Haibin, LI Linhao, QIAN Yuna, et al. Preparation and cytocompatibility study of poly (ϵ -caprolactone) /silk sericin nanofibrous scaffolds [J]. Journal of Biomedical Engineering, 2011, 28(2): 305-309.

[9]刘雍. 高角蛋白含量的角蛋白/PEO 纳米纤维的制备与表征[D]. 天津: 天津工业大学,2017.
LIU Yong. Fabrication and Characterization of High-Content Keratin/Poly (Ethylene Oxide) [D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2017.

[10]左晓飞,张娇娇,余改丽,等. 溶液性质交互作用对静电纺纳米纤维形态的影响[J]. 东华大学学报(自然科学版),2018,44(1): 1-9.
ZUO Xiaofei, ZHANG Jiaojiao, YU Gaili, et al. Influence of the interaction of solution properties on the morphology of electrospun nanofibers [J]. Journal of Donghua University (Natural Science), 2018, 44(1): 1-9.

[11]王银利,陈艳,张晓静,等. 静电纺参数对二醋酸纳米纤维直径分布的影响[J]. 纺织学报,2010,31(11): 6-10.
WANG Yinli, CHEN Yan, ZHANG Xiaojing, et al. Effect of electrospinning parameters on diameter distribution of SCA nanofiber [J]. Journal of Textile Research, 2010, 31(11): 6-10.

[12]臧传锋,任煜,林红,等. 静电纺丝工艺对二醋酸纤维素纳米纤维形貌及直径的影响[J]. 合成纤维工业,2016,39(1): 31-34.
ZANG Chuanfeng, REN Yu, LIN Hong, et al. Effect of electrospinning process on morphology and diameter of cellulose diacetate nanofiber [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2016, 39(1): 31-34.

[13]张晓莉,汤克勇,郑学晶. 同轴静电纺丝法制备 PVA-胶原微纳米纤维[J]. 丝绸,2016,53(6): 6-10.
ZHANG Xiaoli, TANG Keyong, ZHENG Xuejing. Preparation of PVA-collagen micro-nano fibers by coaxial electrospinning [J]. Journal of Silk, 2016, 53(6): 6-10.

[14]SIRITIENTONG T, SRICHANA T, ARAMWIT P. The effect of sterilization methods on the physical properties of silk sericin scaffolds [J]. Aaps Pharmscitech, 2011, 12(2): 771-781.

[15]AYDOGDU A, SUMNU G, SAHIN S. A novel electrospun hydroxypropyl methylcellulose/ polyethylene oxide blend nanofibers: morphology and physicochemical properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 181: 234-246.