

聚乳酸/聚乙烯醇纳米纤维的制备及结构

刘亚 魏取福* 吴宁 邵东锋 高卫东

(江南大学生态纺织教育部重点实验室,江苏 无锡 214122)

摘要:以二甲基亚砜为溶剂,制备不同配比的聚乳酸(PLLA)和聚乙烯醇(PVA)的混合溶液,静电纺丝制得 PLLA/PVA 纳米纤维。采用红外光谱仪、原子力显微镜等对 PLLA/PVA 纳米纤维结构与性能进行了表征。结果表明:PLLA/PVA 纳米纤维中 PVA 上的羟基与 PLLA 上的羰基形成了氢键,PLLA 与 PVA 之间存在一定的相互作用,但 PLLA/PVA 纳米纤维存在相分离现象;混合溶液的 PLLA 质量分数为 11%,PVA 质量分数为 8% 时可以得到较好的 PLLA/PVA 纳米纤维,但 PVA 质量分数为 6% 时出现液滴及珠丝,PVA 质量分数为 4% 时,不能制得纳米纤维。

关键词:聚乳酸 聚乙烯醇 静电纺丝 相容性 纳米纤维

中图分类号:TQ342.29 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0041(2008)03-0005-03

聚乳酸(PLLA)纤维是一种可完全生物降解的材料,不仅物理性能与聚酯纤维相近,而且具有良好的生物降解性和相容性。除了在传统的纺织服装领域中的应用,PLLA 纤维在医药领域也有着很大的应用前景,如医用缝合线、药物缓释载体、体内移植、组织工程支架材料等^[1]。

静电纺丝得到的纳米纤维毡比表面积大、表面功能多样化、力学性能良好^[2]。利用静电纺丝技术制备纳米级 PLLA 纤维也成为 PLLA 纤维研究的热点。PLLA 的吸湿性较差,而聚乙烯醇(PVA)具有良好的润湿性,较好的化学稳定性,廉价易得^[3]。二者混合制备纳米纤维膜,可以调节 PLLA 材料的降解性能,改善 PLLA 的亲水性,降低 PLLA 材料的应用成本^[4]。作者将 PLLA 和 PVA 混合进行静电纺丝,分析二者的成纤性能。

1 实验

1.1 原料

PLLA 切片:粘均相对分子质量(\bar{M}_n)为 83 000,深圳市光华伟业实业有限公司产;PVA 1 799:聚合度 1 700,相对分子质量 84 000 ~ 89 000,上海康湖化工有限公司产;二甲亚砜(DMSO),二氯甲烷:分析纯,国药集团化学试剂有限公司产。

1.2 仪器及设备

DW-P203-10AC 高压数显电源:天津市东文高压电源厂制;WZ-50C2 单道微量注射泵:浙江大学医学仪器有限公司制;WFD-14A 红外分光光

度计:天津光学仪器厂制;CSPM4000 扫描探针显微镜:中科院广州本原纳米仪器有限公司制;CD-CA-100F 单纤维动态接触角表面张力仪:英国 Camtel 有限公司制;NDJ-79 型旋转式粘度计:同济大学机电厂制;DDS-11A 数显电导率仪:上海天达仪器有限公司制。

1.3 溶液配置

PLLA/PVA 混合溶液配置:将 PLLA 切片加入二甲亚砜中,在 45 °C 下加热并用磁力搅拌 5 h,制备质量分数为 11% 的 PLLA 溶液;将 PVA 加入到二甲亚砜中,磁力搅拌溶解 5 h,制备质量分数为 8%,6%,4% 的 PVA 溶液;将溶解好的 PLLA 溶液按 1:1 体积比与 PVA 溶液混合,磁力搅拌 3 h,得到 PLLA/PVA 混合溶液分别为 1*,2*,3*。

PLLA 溶液配置:将 PLLA 切片加入二氯甲烷中,在室温下磁力搅拌 5 h,得到质量分数为 11% 的 PLLA 溶液。

1.4 静电纺丝实验

静电纺丝设备由高压直流电源、微量注射泵、20 mL 注射器、毛细管、铝箔收集屏组成。将配置好的溶液装入 20 mL 注射器中,削平注射针头作为喷射细流的毛细管,并接到电源上,收集屏铝箔

收稿日期:2007-09-04;修改稿收到日期:2008-03-31。

作者简介:刘亚(1983—),女,硕士生。主要从事静电纺丝纳米纤维研究。

基金项目:教育部新世纪优秀人才计划(NCET-06-0485);教育部博士点专项基金(20060295005)。

* 通讯联系人。

接地。纺丝时溶液挤出量由微量注射泵控制, PLLA/PVA 混合溶液纺丝条件: 纺丝电压 12 kV, 挤出量 0.5 mL/h, 收集距离 18 cm。试样 1[#], 2[#], 3[#] PLLA/PVA 混合溶液所纺得的混合纳米纤维分别为 I, II, III 试样。PLLA 溶液纺丝条件: 纺丝电压 9.6 kV, 挤出量 0.5 mL/h, 收集距离 12 cm。

1.5 性能测试

红外光谱分析: 使用 WFD-14A 红外分光光度计, 分辨能力 $2.5 \sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$; 光谱范围 $4\,000 \sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

原子力显微镜 (AFM) 分析: 采用 CSPM4000 扫描探针显微镜分析纤维微观形貌。分辨率横向为 0.26 nm, 垂直为 0.1 nm, 扫描频率为 1.5 Hz, 扫描模式为轻敲模式。

表面张力: 采用 CDCA-100F 单纤维动态接触角表面张力仪测试。

电导率: 采用 DDS-11A 数显电导率仪测试。

粘度: 采用 NDJ-79 型旋转式粘度计测试。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

曲线 1 中 PLLA $1\,758.4\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 较强; $3\,507.9\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为 —OH 的伸缩振动吸收峰, 峰宽而弱。曲线 3 中 PVA $3\,425.6\text{ cm}^{-1}$ 处宽而强的吸收峰为氢键缔合 —OH 的伸缩振动吸收峰。与 PVA 混合后, 曲线 2 中 $3\,412.3\text{ cm}^{-1}$ 处宽而强的吸收峰为 —OH 的伸缩振动吸收峰, 形状与曲线 3 中 PVA $3\,425.6\text{ cm}^{-1}$ 处的 —OH 的吸收峰相似, 但强度提高。曲线 2 中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰由 PLLA 中的 $1\,758.4\text{ cm}^{-1}$ 处移至 $1\,757.9\text{ cm}^{-1}$ 处。

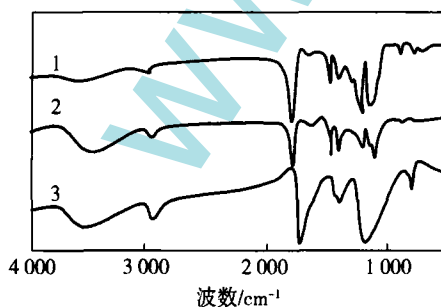


图 1 试样的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of samples

1—PLLA; 2—PLLA/PVA; 3—PVA

这是由于 PVA 上的 —OH 与 PLLA 上的 $\text{C}=\text{O}$ 形成了氢键, 导致 —OH 伸缩振动吸收峰

向低波数方向移动^[4,5], 这表明 PLLA 与 PVA 间存在一定的相互作用, PVA 的侧 —OH 是两者可能混合的主要原因^[5]。

2.2 AFM 分析

从图 2 中可以看出, PLLA 纳米纤维表面略粗糙, II 试样的表面与 PLLA 纤维相比差别很大, 粗糙程度大大增加, 不同组分间存在明显的界限。图中纤维中间塌陷可能是由于溶剂挥发造成的。参考国内外对 PLLA 与 PVA 共混膜相容性的研究^[4,5], 认为共混膜中 PLLA 质量分数低于 20% 时二者可以均质混合, 高于这一比例就会产生相分离现象, 这是由于 PLLA 含量小时, PLLA 与 PVA 间的氢键作用破坏了两者的自聚力, 相容性提高, PLLA 含量超过这一比例时, 两者间的氢键作用不足以克服自聚力, 产生相分离现象。

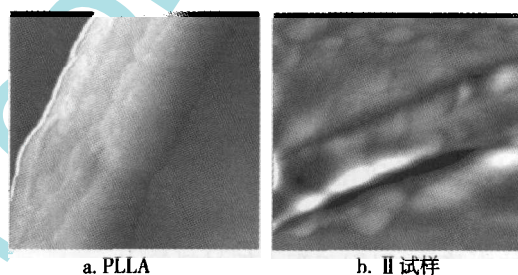


图 2 纳米纤维 AFM 分析

Fig. 2 AFM analysis of nanofibers

图 3 是 PLLA 和 PLLA/PVA 混合纳米纤维的相移图。两者对比十分明显, PLLA/PVA 混合后纳米纤维表面出现沟槽, 这表明两组分在纳米纤维中并没有均匀混合, 而是分成不同组分区域。进一步证明了前面的结论。

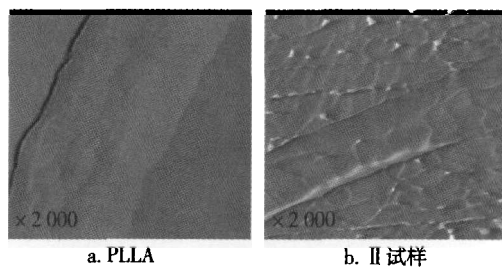


图 3 纳米纤维 AFM 相移照片

Fig. 3 AFM phase shifting images of nanofibers

2.3 PVA 对纺丝的影响

图 4 中可以看出, PVA 质量分数为 6% 时, 纺丝时形成珠丝、液滴; PVA 质量分数为 4% 时, 混合的 III 试样没有纳米纤维生成。在相同的工艺条件下产生这种差异的根本原因是纺丝液中 PVA 含量变化时, 纺丝液性质发生变化, 如表 1 所示。

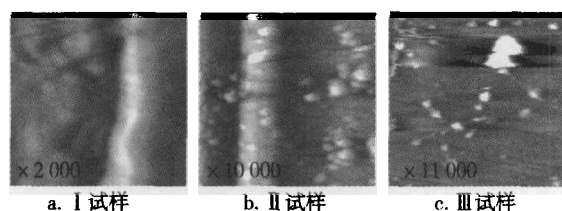


图4 PLLA/PVA 混合纳米纤维 AFM 照片

Fig. 4 AFM images of PLLA/PVA blend nanofibers

表1 PLLA/PVA 混合溶液的性质

Tab. 1 Physical index of PLLA/PVA blend solution

试样	表面张力/ ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	粘度/ MPa	电导率/ μs
I	44.28	380	83.2
II	42.67	100	55.9
III	42.51	96	41.4

高的溶液粘度易形成无珠子的纳米纤维,而表面张力则通过将纺丝射流变成半球形以减少单位质量的表面积,从而利于液滴的产生^[6]。电导率的降低使纤维在纺丝时拉伸力减小,抵抗表面张力的作用减小^[7]。PVA 含量较高时,粘度、电导率大,易形成无珠子的纳米纤维。随着 PVA 含量的降低,表面张力变化不大,粘度、电导率急剧降低。在粘度、电导率较低时,表面张力的收缩作用使纤维在形成过程中产生高分子微/纳米液滴,如图4。因此,混合溶液中 PVA 的含量必须达到一定的值,静电纺丝过程才能顺利进行,形成均匀、规整的纳米纤维。实验中得到的最佳纺丝比例为 PLLA 质量分数 11%, PVA 质量分数 8%。

3 结论

a. 通过高压静电纺丝法成功制备了 PLLA/PVA 纳米纤维。

b. 通过红外分析可以看出 PVA 与 PLLA 间存在一定的氢键作用。

c. AFM 轻敲模式和相移模式得到的扫描图像可以清楚地观察到两者混合纺成的纳米纤维存在相分离现象。混合溶液中 PVA 含量减少时,纺丝时珠丝、液滴增多, PVA 质量分数为 4% 时,混合的 3# 试样无纳米纤维形成。

参 考 文 献

- 1 Bhuvanesh G, Nilesh R, Jóns H. Poly(lactic acid) fiber: An overview[J]. Prog Polym Sci, 2007, 32(4): 474 ~ 477
- 2 Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites[J]. Compos Sci Tech, 2003, 63(15): 2223 ~ 2253
- 3 张韵慧, 李宁, 许建辰等. 聚乙烯醇在中药新剂型中的应用[J]. 中国中药志, 2004, 29(2): 101 ~ 102
- 4 王华林, 盛敏刚, 翟林峰等. 聚乳酸/聚乙烯醇共混膜的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(5): 229 ~ 231
- 5 Sheetal S J, Tejraj M A. Molecular modeling simulations and thermodynamic approaches to investigate compatibility/incompatibility of poly(L-lactide) and poly(vinyl alcohol) blends[J]. Polymer, 2006, 47(23): 8061 ~ 8071
- 6 Fong H, Chun I, Reneker D H. Beaded nanofibers formed during electrospinning[J]. Polymer, 1999, 40(16): 4585 ~ 4592
- 7 An S H, Inai R, Kotaki M, et al. Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process[J]. Polymer, 2005, 46(16): 6128 ~ 6134

Preparation and structure of poly(lactic acid)/poly(vinyl alcohol) nanofiber

Liu Ya, Wei Qufu, Wu Ning, Shao Dongfeng, Gao Weidong

(Key Laboratory of Eco-Textiles Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214122)

Abstract: The blend solution of poly(lactic acid) (PLLA) and poly(vinyl alcohol) (PVA) was prepared at different charge ratios with dimethyl sulphoxide as a solvent and was spun into PLLA/PVA nanofiber via electrospinning process. The structure and properties of the PLLA/PVA nanofiber were characterized by infrared spectroscopy, atomic force microscopy, etc. The results showed that as for PLLA/PVA nanofiber, the hydrogen bond was formed from the hydroxyl group of PVA and the carbonyl group of PLLA. There was an interaction between PLLA and PVA. The incompatibility existed in PLLA/PVA nanofiber. The fairly good nanofiber could be produced via electrospinning process from the blend solution containing 11% PLLA and 8% PVA by mass fraction. However, the liquid droplets appeared as the mass fraction of PVA was 6%. The nanofiber couldn't be formed as the mass fraction of PVA was 4%.

Key words: poly(lactic acid); poly(vinyl alcohol); electrospinning; compatibility; nanofiber