

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180708905

层层自组装多糖微胶囊的制备及其缓释型纯棉织物修饰应用

刘菲^{1,2}, 李秋瑾^{1,2,3}, 巩继贤^{1,2}, 李政^{1,2}, 刘秀明^{1,2,3}, 张健飞^{1,2,4}

(1. 天津工业大学 纺织科学工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300387; 3. 东华大学 生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620; 4. 山东省生态纺织协同创新中心, 山东 青岛 266071)

摘要 为制备生物相容性功能纺织材料, 采用层层自组装技术将带有不同电荷的海藻酸钠(Alg)、壳聚糖(Chi)、透明质酸(HA)组装到碳酸钙模板上, 利用乙二胺四乙酸(EDTA)去除模板, 得到Alg/Chi/HA生物多糖微胶囊; 利用超景深三维显微镜、扫描电子显微镜、红外光谱、综合热分析仪研究了微胶囊的形貌结构及热稳定性。结果表明: Alg/Chi/HA多糖微胶囊具有很好的中空结构及较强的稳定性; 考察了多糖微胶囊吸附释放行为及其随pH值的变化规律, 发现Alg/Chi/HA多糖微胶囊具有良好的pH值响应性; 进一步将Alg/Chi/HA多糖微胶囊整理至棉纤维上, 以制备缓释型功能纺织材料, 为功能纺织品开发提供有益的实践经验与技术储备。

关键词 层层自组装; 多糖微胶囊; 响应性; 缓释; 织物整理

中图分类号: TS 195.5 文献标志码: A

Polysaccharide microcapsules via layer-by-layer assembly for cotton fabric as sustained release vessel

LIU Fei¹, LI Qiuji^{1,2,3}, GONG Jixian^{1,2}, LI Zheng^{1,2}, LIU Xiuming^{1,2,3}, ZHANG Jianfei^{1,2,4}

(1. School of Textile Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. Key Laboratory of Advanced Textile Composites, Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 3. Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China; 4. Collaborative Innovation Center for Eco-Textiles of Shandong Province, Shandong, Qingdao 266071, China)

Abstract The oppositely charged sodium alginate (Alg), chitosan (Chi), hyaluronic acid (HA) were coated onto the CaCO₃ template via layer-by-layer (LBL) self-assembled technique. The template was removed by using ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) to obtain hollow Alg/Chi/HA microcapsules. The purpose is to prepare biosafety functional fabrics. The morphology and thermal stability of microcapsules were studied by optical microscope with a large-depth-of-field, scanning electron microscope, infrared spectroscopy and comprehensive thermal analyzer. The results show that Alg/Chi/HA microcapsules have good hollow structure and strong stability. The pH-stimuli release behavior of microcapsules were investigated. These Alg/Chi/HA microcapsules were finished in the cotton fiber to manufacture the sustained releasing textile. This work is beneficial for the development of functional fabrics.

Keywords layer-by-layer self-assembly; polysaccharide microcapsule; stimuli-responsive; controlled release; fabric modification

收稿日期: 2018-07-30 修回日期: 2018-11-05

获奖说明: 本文荣获中国纺织工程学会颁发的第19届陈维稷优秀论文奖

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0309800); 天津市应用基础及前沿技术研究计划资助项目(15JCYBJC18000)

第一作者: 刘菲(1994—), 女, 硕士生。主要研究方向为复合材料与功能材料。

通信作者: 李秋瑾(1981—), 女, 副教授, 博士。主要研究方向为纳米材料及复合材料。E-mail: vicmaldini@126.com。

层层自组装技术(LBL)是将带有相反电荷的聚合物和聚电解质组装到模板上,再利用适当的溶剂将模板去除,形成中空微胶囊^[1-2]。基于该方法的微胶囊壁材的材料丰富,天然高分子、合成高分子及无机材料等均可用作壁材的原料^[3-4]。天然高分子材料因其生物相容性好、可生物降解等特性受到研究人员的青睐。

海藻酸盐是由褐藻衍生的天然多糖,包含 1→4 连接的 β -D-甘露糖醛酸(M)和 α -L-古洛糖醛酸(G)残基的直链。由于 2 种单体上都存在羧基,海藻酸盐在溶液中以聚阴离子的形式存在。M 和 G 残基交替(MG/GM)或均聚(GG/MM)存在于链中^[5-6]。壳聚糖是天然多糖中唯一的碱性多糖,它是甲壳素在碱性条件下水解除去部分乙酰基后的产物,具有 1→4 连接的葡糖胺结构((1→4)-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖)。壳聚糖中的残胺基在 pH 值为 6.5 以下质子化,壳聚糖以聚阳离子形式存在^[7-8]。透明质酸是高分子质量阴离子非硫酸化糖胺聚糖,通过 N-乙酰氨基葡萄糖和 D-葡萄糖醛酸的重复而整合。透明质酸结构简单,稳定性好且来源广泛^[9-10]。Temmerman 等^[11]采用 LBL 技术以 CaCO_3 为模板制备了硫酸葡聚糖/聚 L-精氨酸基微胶囊,研究表明其对蛋白质有较好的包封率。且碳酸钙作为模板易去除,无生物毒害性,乙二胺四乙酸溶液去除模板,分解后产物也不会对囊壁产生影响。

本文采用层层自组装技术,以 CaCO_3 为模板,海藻酸钠(Alg)、壳聚糖(Chi)、透明质酸(HA)天然多糖为壁材,利用乙二胺四乙酸(EDTA)去除模板得到中空微胶囊。碳酸钙作为模板易去除且无生物毒害性的特点,采用乙二胺四乙酸溶液去除模板,分解后产物不会对囊壁产生影响。利用罗丹明 B 验证了其负载释放性能,同时利用静电相互作用将其整理到织物上。以天然多糖为壁材制备的生物微胶囊具有无毒、生物相容性优良、可降解等特点,利用其中空结构及良好的缓释性负载功能组分(如治疗药物、天然中草药等)进而整理至织物,制备得到功能性纺织品。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

平纹纯棉织物,面密度为 106.6 g/m^2 ,经密为 524 根/(10 cm),纬密为 283 根/(10 cm),购自天津天一印染有限公司。

聚苯乙烯磺酸钠(PSS)、聚丙烯胺盐酸盐(PAH),阿法埃莎(天津)有限公司;四水合硝酸钙

($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、氯化钠(NaCl)均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;无水碳酸钠(Na_2CO_3)、氢氧化钠(NaOH)均为分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;乙二胺四乙酸(EDTA),分析纯,北京普博欣生物科技有限责任公司;罗丹明 B(RhB),天津市天新精细化工开发中心;透明质酸钠(HA),华熙福瑞达生物医药有限公司;壳聚糖(Chi)、海藻酸钠(Alg),国药集团化学试剂有限公司。

VHX-1000 型超景深三维显微镜,基恩士中国有限公司;Hitachi S4800 型冷场扫描电子显微镜,HITACHI 公司;Nicolet Is50 型傅里叶红外光谱仪,赛默飞世尔科技;STA 409PC 型综合热分析仪,TA 公司;UV-1200 型紫外-可见分光光度计,上海美谱达有限公司;LFY-216C 型透湿量测定仪,山东省纺织科学研究院。

1.2 CaCO_3 模板微粒的制备

向 100 mL 的硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.025 mol/L)溶液中加入 0.2 g 的聚苯乙烯磺酸钠盐(PSS),室温静置 20 min;向混合溶液中快速加入 100 mL 的 0.025 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液,持续搅拌 10 s,室温静置 20~30 min;离心去除上清液,水洗 3 次;向上述固体中加入 10 mL 质量浓度为 1.0 mg/mL 的 PAH 溶液,溶解在 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液中,振荡 30 min,离心洗涤 3 次,得到 CaCO_3 模板。

1.3 Alg/Chi/HA 多糖微胶囊的制备

配制 0.5 mg/mL 的海藻酸钠(Alg)及 0.5 mg/mL 的 HA 溶液(溶解在 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液中);配制 0.5 mg/mL 的壳聚糖(Chi)溶液(溶解在 0.5 mol/L 的 NaCl 和 1.0% CH_3COOH 溶液中)。取 Alg 溶液 10 mL 加入 CaCO_3 模板中,振荡 30 min,离心洗涤 3 次;依次加入 Chi 及 HA 溶液,重复上述步骤,得到未去模板的 Alg/Chi/HA 微胶囊;加入 pH 值为 7.0 的 EDTA 溶液,去除 CaCO_3 模板,离心洗涤 3 次,得到 Alg/Chi/HA 多糖微胶囊。

1.4 Alg/Chi/HA 微胶囊吸附释放行为

取 2 mL 质量浓度为 0.1 mg/mL 的 RhB 溶液加入到制备好的 Alg/Chi/HA 多糖微胶囊中,室温混合 24 h。对包埋后体系离心洗涤,收集上清液,测量其吸光度,计算微胶囊对 RhB 的负载率。向负载 RhB 的微胶囊中分别加入 pH=5.8 和 pH=7.4 的缓冲溶液,测定不同时间下微胶囊对 RhB 的释放。

1.5 Alg/Chi/HA 微胶囊在织物上的整理

以 Alg/Chi/HA/Chi 微胶囊与棉织物结合,通过

静电相互作用将多糖微胶囊整理至棉纤维上。取 2 块尺寸为 10 cm×10 cm 的纯棉织物,一块加入微胶囊溶液中,另一块浸入同体积的蒸馏水中作对比,水浴振荡 1 h(25 ℃,100 r/min),取出自然晾干。

1.6 测试与表征

取 1 滴制备好的微胶囊滴在载玻片上,盖上盖玻片,利用超景深三维显微镜观察微胶囊在水溶液状态下的形貌及分布状况;将微胶囊滴在硅片上干燥,黏在导电胶上喷金后,使用冷场扫描电子显微镜(SEM)观察微胶囊的形貌;将冷冻干燥后的微胶囊样品与溴化钾混合压片,采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对微胶囊化学结构进行分析;将样品冷冻干燥后,采用综合热分析仪(TG-DSC)在氮气氛围下以 10 ℃/min 的速率升温至 800 ℃,对微胶囊的热稳定性进行分析;采用紫外-可见分光光度计表征多糖微胶囊负载释放行为;根据 GB/T 12704—2009《织物透湿量测定方法 透湿杯法》将微胶囊整理织物剪成直径为 7 cm 的圆形,在温度为 25 ℃、湿度为 90%条件下,采用透湿量测定仪测定微胶囊整理织物的透湿性。

2 结果与讨论

2.1 Alg/Chi/HA 微胶囊的分子结构分析

图 1 示出 Alg、Chi、HA 和 Alg/Chi/HA 微胶囊的红外光谱。Alg 红外光谱中 2 920、3 260 cm^{-1} 处的特征峰分别为 CH_2 不对称 C—H 伸缩振动和羧酸 O—H 伸缩振动。Chi 的红外光谱中 2 870 cm^{-1} 处的特征峰为 CH_2 对称 C—H 伸缩振动,3 370 cm^{-1} 处的特征峰为 N—H 伸缩振动。HA 的红外光谱中 1 030 cm^{-1} 为 C—N 的伸缩振动,2 890 cm^{-1} 处的特征峰为 C—H 的伸缩振动,3 280 cm^{-1} 处的特征峰为羧酸 O—H 伸缩振动。Alg/Chi/HA 微胶囊的红外光谱中可看到,Alg、Chi、HA 均成功包覆于多糖微胶囊囊壁之中。

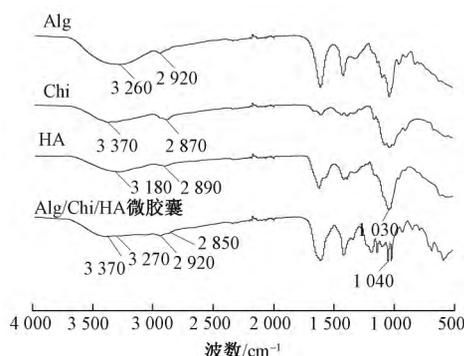


图 1 Alg, Chi, HA, Alg/Chi/HA 微胶囊的红外光谱
Fig.1 FT-IR spectra of Alg, Chi, HA and Alg/Chi/HA microcapsules

2.2 Alg/Chi/HA 微胶囊的热性能分析

图 2 示出 Alg/Chi/HA 微胶囊的 TG、DTG 及 DSC 曲线。从图 2(a) 可以得到,在 53~240 ℃ 质量损失约为 11.59%,在 240~370 ℃ 质量损失约为 12.31%,在 370~660 ℃ 质量损失约为 28.33%,在 660~800 ℃ 质量损失约为 12.80%。从图 2(b) 可以看出,微胶囊的质量损失大致分为 5 个阶段:第 1 阶段发生在 60 ℃ 附近,主要是由于水蒸发所致;第 2 阶段发生在 270 ℃ 附近,主要是由于微胶囊中含有的少量 PAH 的热分解所致;第 3 阶段发生在 376 ℃ 附近,主要是 Alg、Chi、HA 的热分解;第 4 阶段与第 5 阶段发生在 430 ℃ 及 700 ℃ 附近,应归因于微胶囊中残余的少量无机化合物 EDTA 及 CaCO_3 的热分解。从图 2(c) 中可以看出,微胶囊发生了 4 次相变,与 TG 和 DTG 曲线结果一致。水分子的相变起始温度为 50 ℃,在 70 ℃ 附近结束,相变潜热为 43.76 J/g;PAH 的相变起始温度为 300 ℃,结束于 322 ℃ 附近,相变潜热为 24.88 J/g;Alg、Chi、HA 的相变起始温度为 364 ℃,在 377 ℃ 附近结束,相变潜热为 15.81 J/g;残留 CaCO_3 的相变起始于 677 ℃,结束于 710 ℃,相变潜热为 82.81 J/g。

2.3 Alg/Chi/HA 微胶囊的形貌表征

图 3 示出多糖微胶囊的 SEM 照片和超景深显

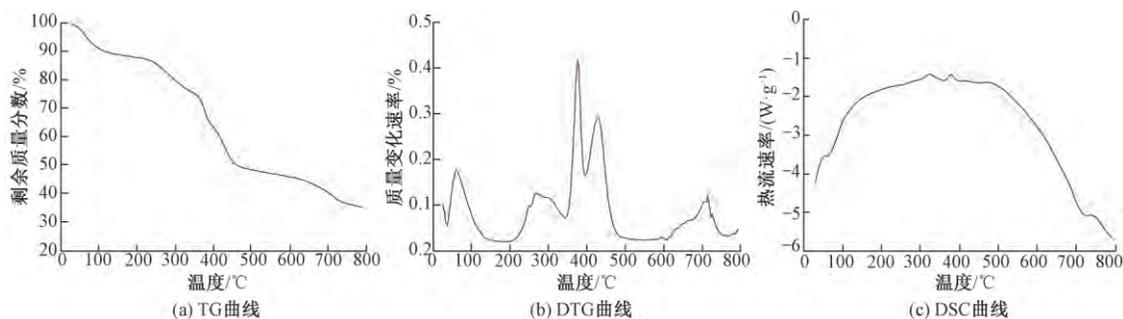


图 2 Alg/Chi/HA 微胶囊的热分析曲线

Fig.2 Thermal analysis of Alg/Chi/HA microcapsules. (a) TG curve; (b) DTG curve; (c) DSC curve

微图像。由图 3(a) 可知, 多糖微胶囊呈现良好的中空囊状结构, 粒度均一, 粒径约为 $5\ \mu\text{m}$ 。图 3(b) 显示了水溶液中 Alg/Chi/HA 多糖微胶囊的存在形态, 圆环型图像清晰地显示了微胶囊的中空结构, 在水溶液中, 微胶囊分散性好, 尺寸均一, 可作为药物、染料、香氛分子等的良好载体, 为进一步整理至织物纤维中提供了前提条件。

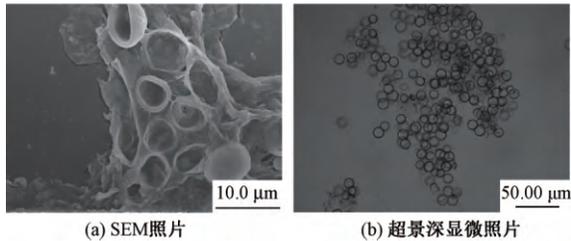


图 3 Alg/Chi/HA 微胶囊的 SEM 和超景深显微照片

Fig.3 SEM image (a) and optical microscope image with a large-depth-of field (b) of Alg/Chi/HA microcapsules

2.4 Alg/Chi/HA 微胶囊的负载释放行为

图 4 示出多糖微胶囊在 pH 为 5.8 和 7.4 时对 RhB 的释放曲线。

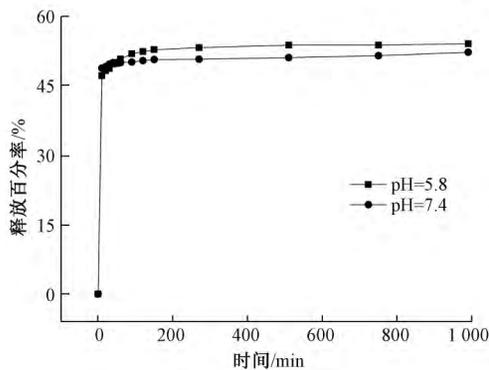


图 4 Alg/Chi/HA 微胶囊在 pH 值为 5.8 和 pH 值为 7.4 时对 RhB 的释放曲线

Fig.4 Cumulative RhB release from Alg/Chi/HA microcapsules at pH=5.8 and pH=7.4

可以看出, Alg/Chi/HA 微胶囊在 pH 值为 5.8 的缓冲溶液中的释放速率与释放量大于 pH 值为 7.4 的缓冲溶液。微胶囊在 0~100 min 内释放较快, 100~200 min 内释放速率逐渐下降, 200 min 以后释放逐渐趋于平缓。实验数据表明, Alg/Chi/HA 多糖微胶囊具有较为典型的缓释行为特征, 且其释放行为具有 pH 值响应性。此类多糖微胶囊具有良好的生物相容性, 当其作为药物载体用于体内循环时, 生物毒性小, 且最外层 HA 对于肿瘤细胞具有较好的靶向性, 因此可作为体内药物释放的优良载体。此外, 多糖微胶囊还可用于纤维整理, 以制备功能性缓释型织物的设计, 中空结构可包覆药物分子用于

医用纺织材料如中药苍术以治疗关节病痛, 或抗过敏等药物以治疗皮肤疾病; 包覆香氛理疗纺织品, 如薰衣草精油分子以解决睡眠问题及香茅等中草药以开发婴幼儿适用可穿戴驱蚊材料, 为可穿戴功能纺织材料设计与应用提供新的思路。

2.5 Alg/Chi/HA 微胶囊织物整理效果

图 5 示出 Alg/Chi/HA/Chi 微胶囊整理棉织物前后的 SEM 照片, 可以看到微胶囊很好地黏附在纤维上。用于织物整理的多糖微胶囊为 Alg/Chi/HA/Chi, 由于微胶囊最外层的 Chi 带有正电荷, 与棉织物纤维上 $-\text{OH}^-$ 基团具有静电相互作用, 可实现多糖微胶囊与棉织物的结合, 这是制备药物缓释功能纺织品的前提条件。

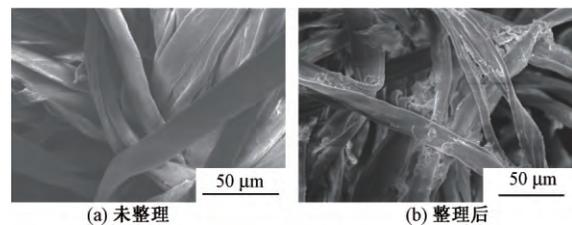


图 5 Alg/Chi/HA/Chi 整理前后棉纤维的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of cotton fabrics before (a) and after (b) Alg/Chi/HA/Chi microcapsules modification

表 1 示出 Alg/Chi/HA/Chi 微胶囊整理织物的透湿性测试数据。由数据可知, 微胶囊整理织物后, 透湿性略有下降, 其整体性质无明显变化, 可穿戴性质基本无影响。

表 1 微胶囊整理织物的透湿量测试

Tabl.1 Moisture permeability of microcapsules finishing fabric

样品编号	初始质量 W_0/g	0.5 h 后质量 W_1/g	1 h 后质量 W_2/g	透湿量/ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)
1	251.80	252.39	253.61	7.612
2	251.56	252.11	253.27	7.237

注: 样品 1 为空白样品; 样品 2 为微胶囊整理织物。

3 结 论

采用层层自组装技术 (LBL), 以海藻酸钠 (Alg)、壳聚糖 (Chi)、透明质酸 (HA) 为壁材制备多糖微胶囊, 具有无毒、生物相容性好、可降解等特点。所得多糖微胶囊呈中空囊状结构, 尺寸均一, 粒径约为 $5\ \mu\text{m}$; 傅里叶红外光谱结果显示 Alg、Chi 与 HA 均成功包覆于微胶囊囊壁结构之中; 综合热分析表明微胶囊具有良好的热稳定性; Alg/Chi/HA 微胶囊对于罗丹明 B 的释放具有 pH 值响应性, 在 pH 值为 5.8 的缓冲溶液中释放速率大于 pH 值为 7.4 的缓

冲溶液; 多糖微胶囊可成功整理至棉纤维中, 为可穿戴缓释型功能纺织材料提供良好的可行性实践支持。

FZXB

参考文献:

- [1] DECHER G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites [J]. *Science*, 1997, 277(5330): 1232-1237.
- [2] 张维, 李秋瑾, 张健飞. 层层组装微胶囊的制备及其缓释性能 [J]. *纺织学报*, 2015, 36(3): 58-62.
ZHANG Wei, LI Qiujin, ZHANG Jianfei. Preparation and controlled release of microcapsules via layer-by-layer assembly [J]. *Journal of Textile Research*, 2015, 36(3): 58-62.
- [3] 冯建国, 杨关天, 袁小勇, 等. 高效氯氰菊酯微胶囊的制备、表征及释放性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38(11): 1974-1981.
FENG Jianguo, YANG Guantian, YUAN Xiaoyong, et al. Preparation, characterization and release properties of β -cypermethrin microcapsules [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2017, 38(11): 1974-1981.
- [4] 杨辉, 李通, 仝维望, 等. 基于碳酸钙模板的特殊形状层层组装微胶囊的制备 [J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(1): 172-177.
YANG Hui, LI Tong, TONG Weijun, et al. Fabrication of microcapsules with special shapes by layer-by-layer assembly on CaCO_3 microparticles [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2018, 39(1): 172-177.
- [5] COOK M T, TZORTZIS G, CHARALAMPOPOULOS D, et al. Production and evaluation of dry alginate-chitosan microcapsules as an enteric delivery vehicle for probiotic bacteria [J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(7): 2834-2840.
- [6] DENG L, LI Q, AL-REHILI S A, et al. Hybrid iron oxide-graphene oxide-polysaccharides microcapsule: a micro-matryoshka for on-demand drug release and antitumor therapy in vivo [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(11): 6859-6868.
- [7] TAHTAT D, MAHLOUS M, BENAMER S, et al. Oral delivery of insulin from alginate/chitosan crosslinked by glutaraldehyde [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 58: 160-168.
- [8] 王亚, 黄菁菁, 张如全. 艾蒿油-壳聚糖抗菌微胶囊的制备及其应用 [J]. *纺织学报*, 2018, 39(10): 99-103.
WANG Ya, HUANG Jingjing, ZHANG Ruquan. Preparation and application of antimicrobial mug wort oil-chitosan microcapsules [J]. *Journal of Textile Research*, 2018, 39(10): 99-103.
- [9] CAÑIBANO-HERNÁNDEZ A, SAENZ DEL BURGO L, ESPONA-NOGUERA A, et al. Alginate microcapsules incorporating hyaluronic acid recreate closer in vivo environment for mesenchymal stem cells [J]. *Molecular Pharmaceutics*, 2017, 14(7): 2390-2399.
- [10] 杨晨辰. 基于透明质酸的刺激响应纳米凝胶的构建及其靶向药物传输治疗方面的应用研究 [D]. 南京: 南京大学, 2016: 17-20.
YANG Chenchen. Study on the preparation of stimuli-responsive nanogels based on hyaluronic acid and its application in targeting drug delivery [D]. Nanjing: Nanjing University, 2016: 17-20.
- [11] DETEMMERMAN M, DEMEESTER J, DEVOS F, et al. Encapsulation performance of layer-by-layer microcapsules for proteins [J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(4): 1283-1289.