

DOI: 10.13475/j.fzxb.20170900706

静电纺聚丙烯腈/硫酸铜纳米纤维膜的制备及其性能

张博亚¹, 李佳慧¹, 张如全^{1,2}, 李建强¹

(1. 武汉纺织大学 纺织科学与工程学院, 湖北 武汉 430200;

2. 武汉纺织大学 纺织纤维及制品教育部重点实验室, 湖北 武汉 430200)

摘要 为开发可应用于医疗敷料的铜离子纳米纤维膜,采用静电纺丝技术制备了聚丙烯腈/无水硫酸铜复合纳米纤维膜,探讨了纺丝液质量分数及黏度、导电率对纺丝过程和纤维外观形貌的影响,并对其所含元素及纤维粒径分布进行测试表征。结果表明:铜离子存在于纳米纤维膜中;在设定的纺丝工艺参数下,当纺丝液中聚丙烯腈的质量分数增加时,溶液黏度随之增加,纤维直径逐渐变大;当纺丝液中无水硫酸铜的质量分数增加时,溶液导电率随之增加,纤维直径先变小后变大,且易出现纤维粗细不均及串珠现象;当纺丝液中聚丙烯腈与无水硫酸铜质量比为8:3时,纤维的外观形貌最好,且直径在300 nm左右。

关键词 静电纺丝; 聚丙烯腈; 硫酸铜; 纳米纤维膜; 医用敷料

中图分类号: TS 131.9 文献标志码: A

Preparation and properties of electrospun polyacrylonitrile/ copper sulfate nanofibrous membrane

ZHANG Boya¹, LI Jiahui¹, ZHANG Ruquan^{1,2}, LI Jianqiang¹

(1. College of Textile Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan, Hubei 430200, China;

2. Key Laboratory of Textile Fiber Product, Ministry of Education, Wuhan Textile University, Wuhan, Hubei 430200, China)

Abstract In order to develop a copper ion nanofiber membrane used for dressings, polyacrylonitrile (PAN) with anhydrous copper sulfate (CuSO₄) composite nanofibrous membrane was prepared by electrospinning. The influence of spinning solution mass fraction, viscosity and conductivity on the spinning process and fiber appearance morphology were discussed. The elements and particle size distribution test were carried out. The results show that copper ion exists in the nanofiber membrane. With the set spinning parameters, when the amount of polyacrylonitrile in the spinning solution increases, the solution viscosity increases and the diameter of the fiber becomes thicker. When the amount of anhydrous copper sulfate in the spinning solution increases, the solution conductivity increases, the diameter of the fiber increases, and the fiber fineness and beading tend to appear. When the spinning solution mass ratio of PAN to CuSO₄ is 8:3, the appearance of the fiber is the best, and the diameter is about 300 nm.

Keywords electrostatic spinning; polyacrylonitrile; copper sulfate; nanofiber membrane; medical dressing

随着医疗美容行业的迅速发展,传统的医用敷料已经不能满足行业要求,因此,急需开发新型

医用敷料^[1]。常见的新型医用敷料有薄膜类、泡沫类、水凝胶类、藻酸盐类和水胶体类^[2]。在此基

收稿日期: 2017-09-04 修回日期: 2018-03-22

基金项目: 湖北省自然科学基金重点项目(2013CFA090)

第一作者简介: 张博亚(1993—),男,硕士生。主要研究方向为纺织品开发与设计。

通信作者: 张如全, E-mail: 857723482@qq.com。

基础上还可考虑将某些金属离子作为功能材料添加到敷料中,这是因为人体中存在许多微量元素,如:铁、硅、锌、铜、碘、溴、硒、锰等。这些离子是很多蛋白质、酶和转录因子的结构元素,也是 DNA 复制和修复、细胞抗氧化和神经传递等生物过程的重要参与者^[3]。

已有研究表明,铜离子在各种细胞中具有复杂的作用,可通过与其他蛋白质及生长因子相互作用,共同调节促进伤口愈合,延缓细胞衰老^[4-6]。Chandan 等^[7]用铜离子治疗小鼠皮肤伤口,发现硫酸铜可加速皮肤伤口愈合,且能改善再生组织的质量;因此,可利用静电纺丝技术制备含有铜离子的纳米纤维膜。纳米纤维膜是一种新型的湿膜材料,具有纤维直径细、比表面积大、孔径小、孔隙率高、易于功能化加工以及质量轻等优点^[8]。将含有铜离子的纳米纤维膜应用于敷料中,可实现缩短伤口愈合时间,延缓皮肤衰老等功能。

本文将聚丙烯腈与无水硫酸铜配制成纺丝液进行静电纺丝,制备出一系列不同铜离子含量的纳米纤维膜。通过控制无水硫酸铜的质量分数探讨其对静电纺丝过程的影响,采用扫描电子显微镜观察纤维表面形貌,并对其进行红外表征和元素分析以及直径测试。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

原料:聚丙烯腈(PAN),美国诚信集团有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),国药化学试剂有限公司;无水硫酸铜(CuSO_4),江苏泰禾金属工业有限公司。

仪器:DF-401S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器责任有限公司;DDS-307 型导电率仪,上海仪电科学仪器股份有限公司;NDJ-8S 型数显黏度计,上海方瑞仪器有限公司;DT-100 型有针静电纺丝机,大连鼎通科技发展有限公司;DPP-III 型能谱仪(EDS),上海纳腾仪器有限公司;FTIR-650 型傅里叶变换红外光谱仪,天津港东科技发展股份有限公司;S-4800 型扫描电子显微镜,日本日立公司。

1.2 纺丝液的配制

按照表 1 配比,配制 30 g 纺丝液:首先称取适量的溶剂 DMF 于烧杯中,再称取一定质量的 PAN 加入 DMF 中;将烧杯放入磁力搅拌器,在室温条件下搅拌 4 h,直至溶液均匀稳定得到纺丝液;然后分别称取一定质量的无水硫酸铜加入到上述纺丝液中,放入磁力搅拌器在室温条件下搅拌,直至无水硫

酸铜均匀分散于纺丝液中。

表 1 纺丝液配比

Tab. 1 Ratio of spinning solution

序号	质量分数/%	
	PAN	CuSO_4
1 [#]	8	3
2 [#]	8	5
3 [#]	8	7
4 [#]	10	3
5 [#]	10	5
6 [#]	10	7
7 [#]	12	3
8 [#]	12	5
9 [#]	12	7

1.3 纳米纤维的制备

采用 10 mL 注射器吸取适量纺丝液,注射器针头规格为 20 号,内径为 0.62 mm。将高压发生器的正极连接在针头上,负极连接在贴有铝箔纸的接收板上,铝箔纸用于接收纳米纤维。纺丝工艺参数:纺丝电压为 15 kV,纺丝液流量为 0.6 mL/h,接收距离为 16 cm,纺丝时间为 3 h。

1.4 纤维所含元素及表面形貌表征

将各纤维膜裁剪成 5 mm × 5 mm 的试样,采用扫描电子显微镜(SEM)观察其表面形貌;并利用能谱仪(EDS)分析纤维的成分。

1.5 纤维化学结构表征

采用红外光谱分析仪(FT-IR)对各纤维进行测试,分析图中波峰变化,探讨加入无水硫酸铜对 PAN 晶体结构的影响。

1.6 纤维直径分布测试

使用 Smile View(SMV)软件对纤维电镜照片进行分析,每个样品均选取 100 根纤维用于测试。对测试结果进行统计分析,得到纤维平均直径。

1.7 纺丝液黏度及导电率测试

采用数显黏度计及导电率仪对各纺丝液进行测试,分析纺丝液黏度及导电率对纺丝过程及纤维直径的影响。

2 结果与讨论

2.1 元素分析

图 1 示出 1[#]、5[#]、9[#] 3 组纤维膜的 EDS 能谱图。可看出,能谱曲线显示的主要的元素为 C、S、O、Cu,很好地证明了纳米纤维膜中 Cu 元素的存在,且随着 CuSO_4 质量分数的增加,纤维膜中 Cu 元素含量逐渐增加。同时可发现,在图中出现铝(Al)元素的波峰,这是因为纳米纤维是以铝箔纸为基底接收的,

当能谱仪发射能量过大时,纤维膜容易被击穿,所以出现了铝元素的波峰。

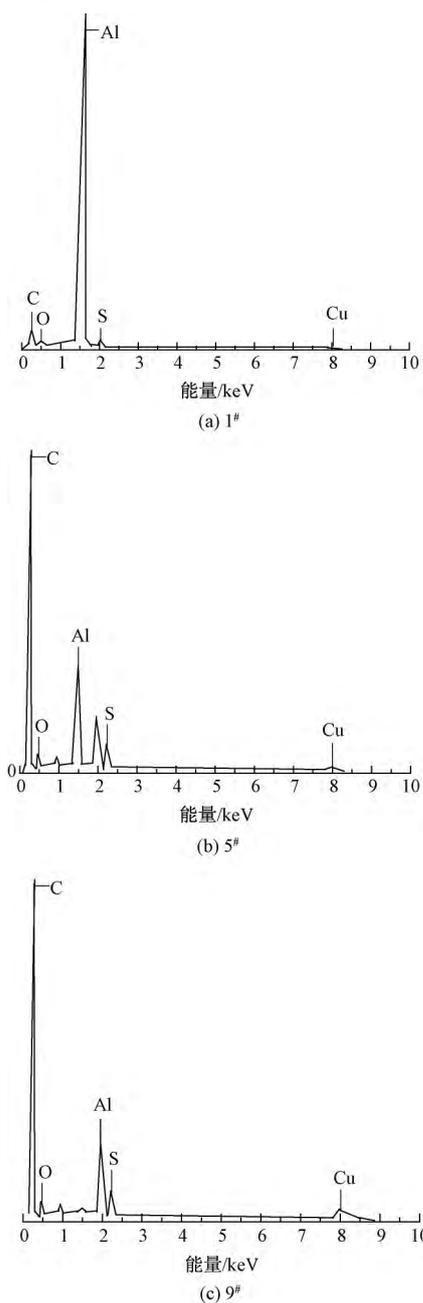


图1 不同配比时纳米纤维膜的EDS能谱图

Fig. 1 EDS spectra of nanofiber membranes at different ratios

2.2 化学结构分析

图2为不同质量比的纳米纤维膜的红外光谱图。对于纯PAN来说,特征谱带在 1447 、 2243 、 2923 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 $-\text{CH}_2$ 弯曲振动、 $-\text{CN}$ 伸缩振动、 $-\text{CH}$ 伸缩振动峰^[9]。而图2中特征谱带在 1462 、 2250 、 2976 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 $-\text{CH}_2$ 弯曲振动、 $-\text{CN}$ 伸缩振动、 $-\text{CH}$ 伸缩振动峰,在 1153 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{S}$ 的伸缩振动吸收峰。这是因为PAN属于半晶体类物质,分子中存在极性很大的 $-\text{CN}$ 基团,具有很强的偶极作用。

纺丝液中添加了金属离子后,制得的纤维相对于纯PAN纤维来说组成成分发生了变化,其密度降低^[10],导致分子链排布紧密度下降,链结疏松,最终使纤维结晶度降低及结构变化。在红外图谱上表现为特征波峰发生偏移以及新特征波峰的出现。在 1752 cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰,这是由于DMF残留在纤维膜上没有挥发掉。

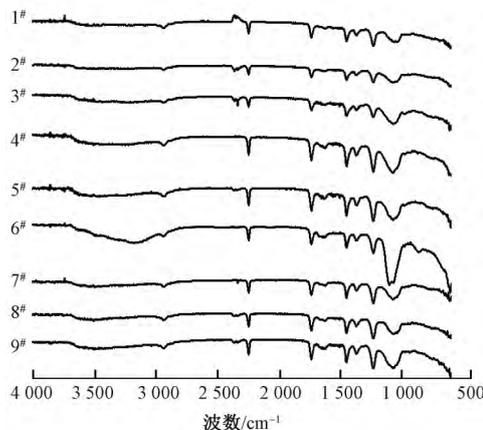


图2 不同配比时纳米纤维膜的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of nanofiber membranes at different ratios

2.3 形貌分析

图3示出不同配比时纳米纤维膜的SEM照片。通过比较可知:当PAN质量分数为8%时,随着无水 CuSO_4 质量分数的增加,纤维直径逐渐变小,图3(b)、(c)中纤维出现细度不匀,且图3(c)中出现了串珠现象;当PAN质量分数为10%时,随着无水 CuSO_4 质量分数的增加,纤维直径先变小后变大,图3(f)中纤维出现细度不匀,但无串珠现象;当PAN质量分数为12%时,随着无水 CuSO_4 的质量分数增加,纤维直径逐渐变大,图3(g)中出现串珠现象。当PAN质量分数一定时,随着无水 CuSO_4 质量分数的增加,纺丝液中的离子浓度增加,导电性变强,在静电纺丝过程中射流会携带更多的电荷。在实际纺丝过程中表现为:射流路径变长,纤维在铝箔纸上的接收面积增加,使得纤维直径进一步减小。但当纺丝液导电性过大,导致针头处液滴表面电荷大量增加,射流弯曲不稳定,且同性电荷相斥容易造成针头处形成多股射流锥,使得到达铝箔纸表面的纤维直径增加,产生细度不匀以及串珠现象。

通过比较图3还可知:当无水 CuSO_4 质量分数为3%时,随着PAN质量分数的增加,纤维直径先变大后变小,图3(g)中出现串珠现象;当无水 CuSO_4 质量分数为5%时,随着PAN质量分数的增加,纤维直径逐渐变大,图3(b)中纤维出现细度不匀;当无水 CuSO_4 质量分数为7%时,随着PAN质量分数的

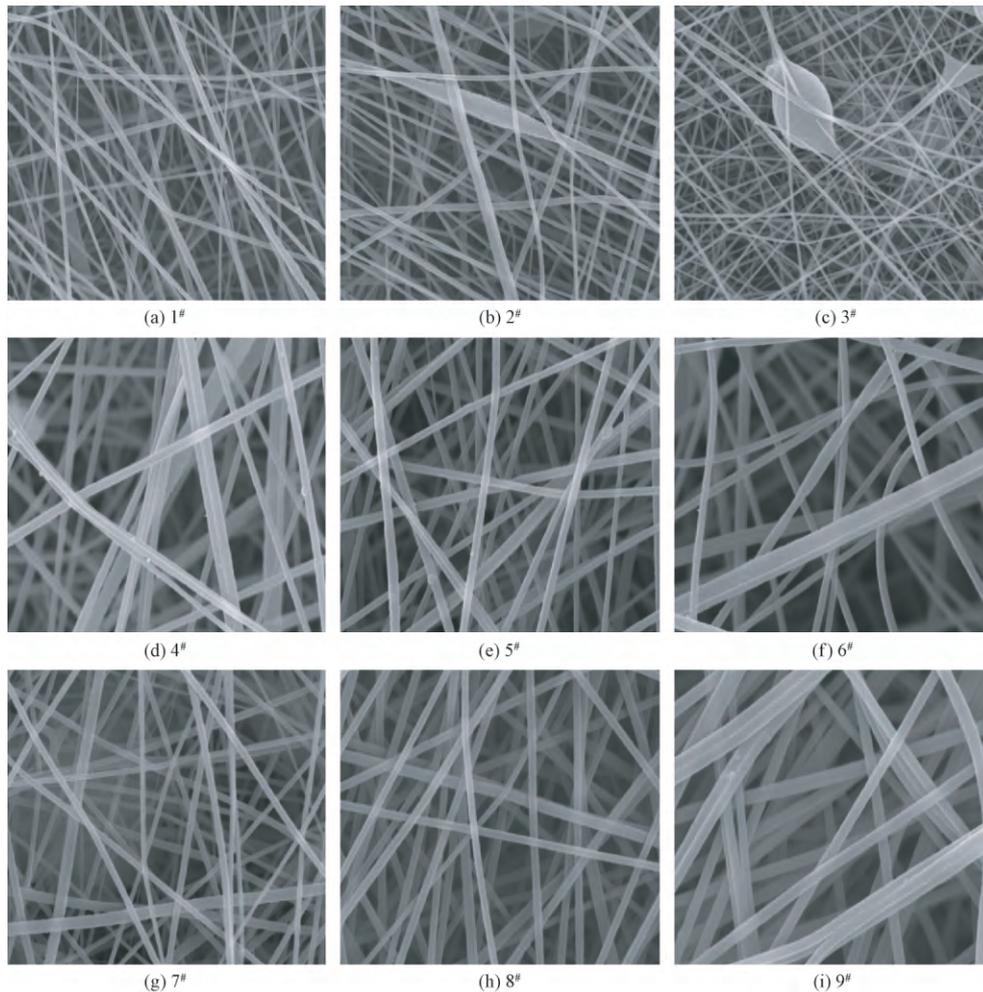


图 3 不同配比时纳米纤维膜的 SEM 照片(×10 000)

Fig.3 SEM images of nanofiber membranes at different ratios (×10 000)

增加,纤维直径逐渐变大,图 3(c)、(f) 中纤维均表现为细度不匀,且图 3(c) 中出现了串珠现象。说明当无水 CuSO_4 质量分数一定时,随着 PAN 质量分数的增加,纺丝液黏度也随之增加。溶剂和聚合物分子间的作用力较大,使得溶液表面张力变大,阻碍了射流在电场中的拉伸程度,在恒定的纺丝条件下出现纤维直径逐渐变粗、细度不匀等现象。

纤维的形态、直径、取向等对纤维基材的内部结构有很重要的影响,如吸湿、排湿性能等^[11]。将含铜离子的纳米纤维膜应用到医用敷料中,纤维膜应具有纤维直径小且细度均匀,外貌形态好的特点,以提高敷料的吸湿、排湿性能,促进伤口愈合。在设定的纺丝工艺参数下,当 PAN 与 CuSO_4 的质量比为 8:3 和 10:5 时,纤维的外观形貌最好,因此,通过讨论这 2 个比例条件下纤维粒径分布以确定最佳比例。

2.4 复合纳米纤维直径分布

图 4 示出纺丝液质量分析比为 8:3、10:5 时纳米纤维的直径分布。由图 4(a) 可看出,当 PAN 与 CuSO_4 的质量比为 8:3 时,纳米纤维直径分布在

265 ~ 365 nm 之间,分布较为集中。直径分布在 300、310、320、330 nm 附近的分别占 14%、20%、25%、16%,计算可得纤维平均直径为 (315 ± 10) nm。由图 4(b) 可看出,当 PAN 与 CuSO_4 的质量比为 10:5 时,纳米纤维直径分布在 475 ~ 560 nm 之间,直径分布在 510、520、530 nm 附近的分别占 15%、29%、21%,计算可得纤维平均直径为 (522 ± 10) nm,虽然此条件下纤维直径分布更集中,但纤维平均直径较大,不利于形成小空隙的纤维膜。

通过对比可知:当纺丝液质量比为 8:3 时,纳米纤维不仅外观形貌最好,且直径最小为 315 nm。

2.5 CuSO_4 粉末对 PAN 可纺性的影响分析

当纺丝液中 PAN 质量分数一定时,改变加入 CuSO_4 的质量分数后,纤维的外观形态和直径发生一定的变化,这种变化是由各种因素共同作用造成的。除了纺丝工艺参数外,纺丝液的性质也直接影响着纺丝过程与纤维形貌,而纺丝液的性质与添加的无水硫酸铜有密切关系。表 2 示出在不同质量比时纺丝液的性质。

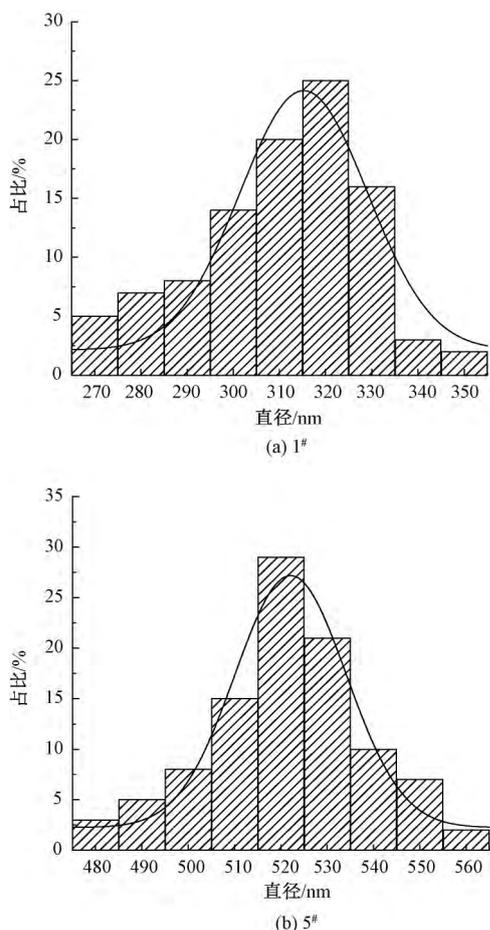


图4 不同配比的纳米纤维尺寸分布

Fig.4 Diameter distribution of nanofibers at different ratios

表2 不同配比纺丝液的性质

Tab.2 Properties of spinning solution at different ratios

序号	黏度/(mPa·s)	导电率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
1#	84.0	145.0
2#	91.5	166.5
3#	99.0	171.5
4#	103.5	137.5
5#	110.0	152.0
6#	116.0	169.0
7#	111.5	131.5
8#	116.0	147.0
9#	130.5	159.5

由表2可知,当PAN质量分数一定时,随着 CuSO_4 质量分数的增加,纺丝液的导电率呈先增加后减小趋势,黏度也增加。这是因为 CuSO_4 是离子化合物,溶于溶液后会增加其导电性,同时也可造成聚合物分子间的氢键被破坏,使得聚合物易与水结合形成氢键,增加了聚合物的水溶性,导致纺丝液的黏度值减小。但根据自由体积理论^[12], CuSO_4 会占据溶液中的自由体积,其质量分数越大,占据的自由体积越多,导致纺丝液的黏度增加,且该影响占主导地位。

3 结论

1) 利用静电纺丝技术制备 PAN/ CuSO_4 复合纳米纤维膜,在设定的纺丝工艺参数下,当 PAN 与 CuSO_4 质量比为 8:3 时,纤维的外观形貌最好且直径在 300 nm 左右。

2) 探讨了纺丝液性质对纳米纤维成形的影响发现:溶液黏度增大时,纤维直径变大;溶液导电率增加时,纤维直径变小,但当溶液导电率增加到一定值时,纤维直径反而会变大。

3) PAN/ CuSO_4 复合纳米纤维膜的成功制备说明可利用静电纺丝技术将某种金属离子混入纺丝溶液中,制得具有特殊功能的纳米复合材料。这有利于推动高分子纳米材料与金属离子的复合纳米材料制备和应用。

FZXB

参考文献:

- [1] 罗婧文. 新型医用敷料的类型与特征分析[J]. 科技资讯, 2016, 14(36): 235-237.
LUO Jingwen. Analysis of types and characteristics of new medical dressings [J]. Science & Technology Information, 2016, 14(36): 235-237.
- [2] 柯林楠,冯晓明,王春仁. 医用敷料研究的现状与进展[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2010(3): 116-117.
KE Linnan, FENG Xiaoming, WANG Chunren. Current situation and progress of medical dressing research [J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2010(3): 116-117.
- [3] ALLISON P K, VINCENZO G N. The neglected role of copper ions in wound healing [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2016(1): 2-4.
- [4] TSAI CY, FINLEY J C, HOWELL S. Copper influx transporter 1 is required for FGF, PDGF and EGF-induced MAPK signaling [J]. Biochemical Pharmacology, 2012, 84(8): 3-7.
- [5] CHIARA G, MARIA L T. Copper(II) ions modulate angiogenic activity in human endothelial cells [J]. The International Journal of Biochemistry & Cell Biology, 2015, 3(60): 185-196.
- [6] DIEGO L M, DAMIEL F, BELLIA F, et al. Probing the copper(II) binding features of angiogenic, similarities and differences between a N-terminus peptide fragment and the recombinant human protein [J]. Inorganic Chemistry, 2015, 51(1): 128-141.
- [7] CHANDAN K, SEN, SAVITA K, et al. Copper-induce vascular endothelial growth factor expression and wound healing [J]. Heart and Circulatory Physiology, 2002, 282(5): 1821-1827.

- [8] 陈恩原,孔梅梅,王淑芳,等. 静电纺丝新技术及其在生物医药领域的应用[J]. 中国生物医学工程学报,2011(1): 120-128.
CHEN Enyuan ,KONG Meimei ,WANG Shufang ,et al. New technology of electrospinning and its application in biomedicine [J]. Chinese Journal of Biomedical Engineering ,2011 (1) : 120 - 128.
- [9] LI Dawei , WANG Qingqing , HUO Jian , et al. Preparation of PAN-FeCl₃/PPy core-structured nanofibers by surface initiation polymerization [J]. New Materials for Chemical Engineering ,2013 (4) : 42 - 44.
- [10] 李常清,袁姗,刘晖,等. 金属离子对 PAN 基碳纤维结构性能的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2009,36(1): 40-43.
LI Changqing , YUAN Shan , LIU Hui , et al. Influences of metal ions on the microstructure and mechanical properties of PAN-based carbon fibers [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Nature Science Edition) ,2009 ,36(1) : 40 - 43.
- [11] 陈霄,陈南梁. 纤维直径对液体在非织造结构中扩散的影响[J]. 东华大学学报(自然科学版),2009,35(1): 30-34.
CHEN Xiao , CHEN Nanliang. Effect of fiber diameter on liquid diffusion in nonwoven structure [J]. Journal of Donghua University (Nature Science Edition) , 2009 , 35(1) : 30 - 34.
- [12] QIN Yuan , EU B C. Improved method for the self-diffusion coefficient in the modified free volume theory: simple fluids [J]. The Journal of Physical Chemistry Part B ,2009 ,113(14) : 15 - 19.