

玉米醇溶蛋白/聚乳酸纳米纤维膜制备及其力学性能

吴璐蓉^a, 熊 杰^{a,b}

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 采用静电纺丝方法分别制备了无序和有序排列的玉米醇溶蛋白/聚乳酸共混纳米纤维膜, 研究它们的形貌、单轴拉伸性能和双轴拉伸性能。结果表明: 聚乳酸的加入增加了玉米醇溶蛋白的可纺性。对于无序排列纳米纤维膜, 随着聚乳酸含量增加, 纤维直径变粗, 纤维膜断裂应力和伸长率都有了很大的提高。对于有序排列的纳米纤维膜, 随着滚筒转速的提高, 纤维直径变细, 纤维沿滚筒转速方向有序排列越规整; 环向的纤维膜断裂应力随转速提高而增大, 而断裂伸长率减小, 轴向的断裂应力随转速提高而减小, 断裂伸长率增大。与无序排列纤维膜的等速双轴循环拉伸相比, 有序排列纤维膜的环向拉伸强力明显比轴向的大, 随着循环次数增多, 回复滞后圈越小; 且经多次等速双轴循环加载后, 无序纤维膜的断裂强力较循环加载前大; 有序排列的纤维膜环向的断裂强力较循环加载前小。

关键词: 玉米醇溶蛋白; 聚乳酸; 有序排列纤维; 双轴力学性能

中图分类号: R318 **文献标志码:** A

0 引 言

目前, 越来越多的聚合物采用静电纺丝方法来制备纳米纤维, 得到的纳米纤维膜具有比表面积大和孔隙率高等优点, 可用于组织工程支架^[1]、生物医用材料^[2]、过滤材料^[3]、防护织物、功能性服饰等领域。

玉米醇溶蛋白是一种不溶于水的醇类蛋白质, 具有优良的成膜性和生物降解性, 广泛应用于食品包装、口香糖、粘合剂和组织工程等领域^[4]。纯的静电纺玉米醇溶蛋白纳米纤维膜因机械性能差而无法单独作为组织工程材料, 常通过共混、交联或使纳米纤维有序排列等方式来改善其力学性能。通过使纤维有序排列从而改善纤维膜的力学性能也越来越受到人们的关注。Yin 等^[5]用飞轮法制得有序排列的左旋聚乳酸纳米纤维膜, 研究发现人类肌腱干细胞沿着纤维排列方向生长; Cai 等^[6]用滚筒收集到有序排列的纤维膜, 该膜不仅具有较好的力学性能, 还能使细胞沿着纤维排列方向生长; Arras 等^[7]用

旋转的滚筒制备有序排列的纳米纤维, 通过改变辅助电极的摆放位置可获得垂直于滚筒转速方向的纤维。聚乳酸具有优良的生物相容性^[8]、生物降解性和机械性能, 可用于缝合和药物释放方面。Liu 等^[9]在聚乳酸-乙醇酸中加入聚乳酸后, 提高了聚乳酸-乙醇酸的断裂应力近 1.5 倍; Au 等^[10]用聚乳酸提高了壳聚糖纤维膜的断裂伸长率。

本文通过将聚乳酸与玉米醇溶蛋白共混静电纺丝, 旨在提高玉米醇溶蛋白的力学性能得到无序排列的玉米醇溶蛋白/聚乳酸共混纳米纤维膜(zein/PLA); 此外, 通过用滚筒代替传统的平板接收装置制备纤维有序排列的玉米醇溶蛋白/聚乳酸共混纳米纤维膜, 扩大纤维膜在神经、肌腱和骨组织等按一定方向排列的组织工程领域的应用; 对纤维膜的形貌、单轴拉伸性能和双轴拉伸性能进行分析研究。

1 试 验

1.1 实验材料与仪器

玉米醇溶蛋白(zein, 相对分子质量为 35 000,

收稿日期: 2014-01-14

基金项目: 国家自然科学基金(11272289)创新团队; 浙江省重点科技创新团队计划资助(2011R50003)

作者简介: 吴璐蓉(1988-), 女, 浙江长兴人, 硕士研究生, 研究方向为静电纺纳米纤维及其生物医学性能。

通信作者: 熊 杰, E-mail: jxiong@zstu.edu.cn

美国 Freeman Industries 公司);聚乳酸(PLA,相对分子质量为 100 000,深圳市光华伟业有限公司);六氟异丙醇(HFIP,AR,杭州安嘉睿化工有限公司)。

自行组装的静电纺丝机(如图 1);场发射扫描电子显微镜(S4800,日立公司,日本);多功能拉伸仪(KES-G1,Kato-Tech 公司,日本)和双轴拉伸仪(KSM-BX5450,Kato-Tech 公司,日本)。

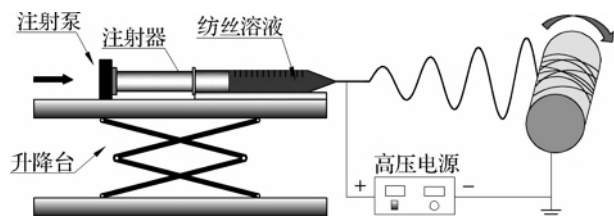


图 1 带滚筒的静电纺丝装置

1.2 纺丝溶液的配制

称取适量的玉米醇溶蛋白和聚乳酸,以六氟异丙醇为溶剂,配制浓度为 9.7%的纺丝溶液,在静电纺丝过程中,大部分溶剂挥发到空气中,少量在纤维膜中残余溶剂也被真空干燥,剩余的溶剂不影响纤维膜应用于组织工程领域中。其中,玉米醇溶蛋白和聚乳酸的质量比分别为 100:0、75:25、50:50、25:75 和 0:100。将玉米醇溶蛋白和聚乳酸共混溶液搅拌 12 h 后倒入带针头的注射器中,金属针头和高压电源连接,采用接地的平板和滚筒作为接收装置分别制备无序和有序排列的纳米纤维膜。其中,滚筒接收装置直径为 0.1 m,转速分别设置为 500、1 000 和 2 000 r/min。其他纺丝参数为:纺丝电压 15 kV,流率 0.01 mL/min,纺丝距离 12 cm,环境湿度 45%~55%。

1.3 材料表征

形貌观察:采用场发射扫描电镜(FE-SEM)观察纤维膜的形貌,再用 Image-Pro® Plus 软件随机测取每个样品电镜图中 50 根纤维的直径,计算纤维直径的平均值。

单轴拉伸性能测试:在恒温恒湿条件下用多功能拉伸仪对纤维膜的力学性能进行测试,试样长×宽为 50 mm×5 mm,夹持距离为 40 mm,拉伸速率为 3 mm/s,选取纤维膜中厚度平均的试样。

双轴拉伸性能测试:利用双轴拉伸仪对纤维膜进行双轴拉伸测试,试样长×宽为 65 mm×65 mm,拉伸速率为 20 mm/s,控制溶液纺丝的时间。同时,对纤维膜进行循环拉伸测试,在每次循环加载中,纤维膜在 X(环向)、Y(轴向)两个方向被同时等速拉伸至恒定长度(等速双轴拉伸)后卸负荷,5 次双轴

拉伸后再进行拉伸断裂测试。将纤维膜沿滚筒旋转方向记作环向,与滚筒旋转垂直的方向为轴向,在双轴拉伸时纤维膜的环向和轴向放置于仪器的 X 方向与 Y 方向,如图 2 所示。

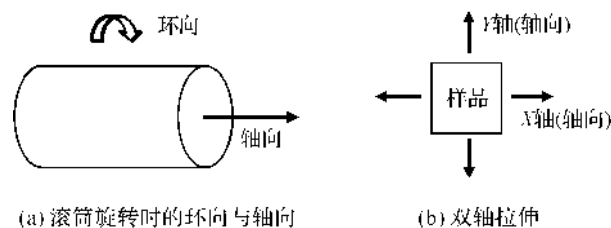


图 2 滚筒接收装置与双轴拉伸示意图

2 结果与讨论

2.1 共混比对无序纤维膜形貌的影响

图 3 为不同共混比条件下得到的 zein/PLA 共混纳米纤维膜的 SEM 图。由图 3(a)可以看出,纤维表面光滑;表 1 表明纯 zein 纤维平均直径为 212 nm。图 3(b)~图 3(d)为加入 PLA 后得到的共混纳米纤维膜,纤维的平均直径随着 PLA 含量的增加逐渐增大。纯 PLA 纤维的平均直径最大,为 1 680 nm,属于微米级别。由于静电纺溶液中 PLA 的加入,提高了纺丝液的粘度,从而导致纤维的直径增大。

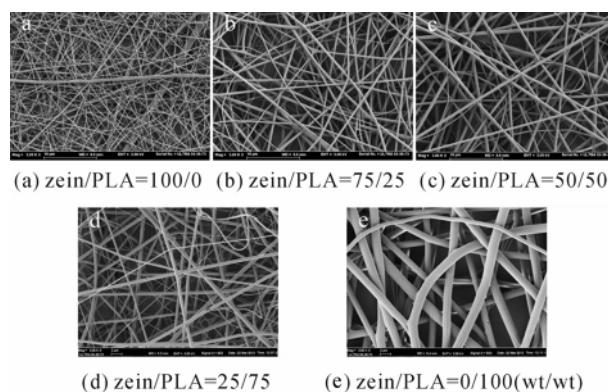


图 3 静电纺不同共混比 zein/PLA 纳米纤维膜的扫描电镜图

表 1 不同共混比 zein/PLA 共混纳米纤维的平均直径及标准差($n=50$)

$m(\text{zein})/m(\text{PLA})$	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
平均直径/nm	212	438	515	552	1 680
标准差/nm	44	78	102	83	305

2.2 共混比对无序纤维膜力学性能的影响

图 4 为 5 种无序纳米纤维膜的应力-应变曲线。纯 zein 纤维膜的断裂应力为 0.72 MPa,断裂伸长

率为 21.75% (a 曲线); 纯 PLA 纤维膜的拉伸断裂应力为 2.92 MPa, 断裂伸长率为 178.75% (e 曲线)。与纯 zein 纤维膜相比, 加入 PLA 后共混纤维膜的拉伸断裂应力和断裂伸长率都在提高, 纤维膜的力学性能得到明显改善。这是因为在溶液浓度保持不变的情况下, 增加溶液中 PLA 的含量, 溶液的黏度增大, 纤维的平均直径变大 (表 1), 且 PLA 较 zein 具有更好的延展性, 因此纤维膜随 PLA 含量的增加呈现出力学性能变好的现象。

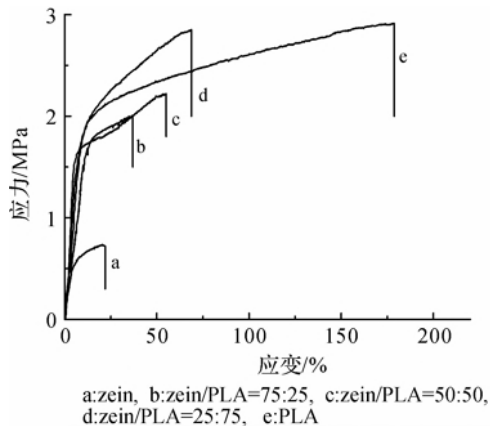


图4 静电纺 zein/PLA 共混纳米纤维膜的应力-应变曲线

2.3 滚筒转速对有序纤维膜形貌和直径的影响

图 5 为不同滚筒转速下 zein/PLA (50/50) 共混纳米纤维膜的扫描电镜图。结合表 2 可以看出, 滚筒转速对纤维排列方向和直径有很大的影响。当滚筒转速为 500 r/min 时, 纤维仍呈现杂乱无章的状态, 无明显的有序性; 滚筒的转速增大, 纤维排列的有序性明显提高, 越来越多纤维的排列方向与滚筒的旋转方向一致。且随着滚筒转速提高, 纤维直径呈减小趋势。这是因为用滚筒作为接收装置时, 除了有高压电场产生的电场力作用于纤维外, 还有转动的滚筒及其产生的气流对纤维也产生作用, 三种作用使纤维得到进一步拉伸^[11]。

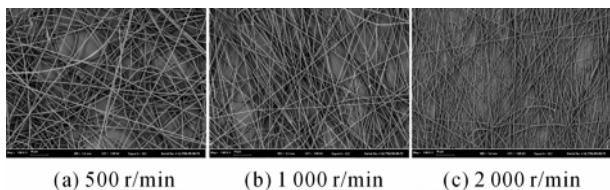


图5 不同滚筒转速下静电纺 zein/PLA (50/50) 共混纳米纤维膜的扫描电镜

表2 不同滚筒转速下静电纺 zein/PLA (50/50) 共混纳米纤维膜的平均直径及标准差 ($n=50$)

转速/(r/min)	500	1 000	2 000
平均直径/nm	570	502	364
标准差/nm	90	119	72

2.4 环向与轴向排列纤维的力学性能比较

图 6 为静电纺 zein/PLA (50/50) 共混纤维膜在不同转速下环向 (滚筒转速方向) 和轴向 (与滚筒转速垂直方向) 的应力-应变曲线。有序排列纤维膜环向与无序排列纤维膜相比, 断裂应力和模量随转速的增加而增加, 断裂应变随转速的增加而减少。在滚筒转速为 500 r/min 时, 此时有序排列纳米纤维膜断裂应力和模量分别为 2.7 MPa 和 243 MPa。当转速提高后, 纤维膜的断裂应力和模量增大, 断裂伸长率减小。这主要是由于滚筒转速的提高, 使纤维排列的有序性加强 (如图 5(c) 所示), 此时有更多的纤维能够承担有序排列方向的拉伸, 应力和模量变大。对于有序排列纤维膜的轴向在滚筒转速较低时, 纤维膜的模量和断裂应力最大, 断裂伸长率最小。随着转速提高, 纤维膜的模量和断裂应力减小, 但断裂伸长率增大。此时, 纤维沿环向有序排列, 纤维之间的交叉即纤维之间的轴向联系减少, 纤维膜在受到轴向拉伸时容易被拉散, 因此断裂应力和模量减小, 断裂伸长率增大。

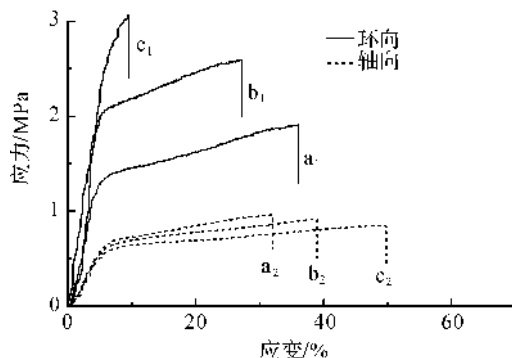


图6 不同转速下静电纺 zein/PLA (50/50) 共混纳米纤维膜的应力-应变曲线

注: a_1 和 a_2 分别是环向与轴向在转速为 500 r/min 的纤维膜, b_1 和 b_2 是 1 000 r/min 的纤维膜, c_1 和 c_2 是 2 000 r/min 的纤维膜。

2.5 等双轴循环载荷对纤维膜的影响

纤维膜支架在替代原有组织后, 一般都会受到持续性的拉伸力, 图 7 是静电纺 zein/PLA (50/50) 纳米纤维膜在等双轴循环拉伸情况下的强力-应变曲线, X 和 Y 方向每次拉伸回复得到的曲线均为闭合曲线。从图 7(a) 可以看出, 平板接收得到的无序排列纳米纤维膜在 X 方向和 Y 方向的拉伸曲线重合度较高。第 2 次加载纤维膜得到的回复滞后圈较第 1 次拉伸小。循环加载次数越多, 滞后圈越小, 但减小幅度不是很大。经滚筒转速为 2 000 r/min 得到的有序排列纳米纤维膜的环向拉伸强力明显比无序排列纳米纤维膜的大, 最大环向强力为 34 N/cm。

由于纤维沿环向有序排列,导致环向的纤维平行排列紧密,轴向纤维排列的数量少而排列松散,环向与轴向的拉伸强力数值相差大。同样,对于有序排列

纳米纤维膜,第2次加载纤维膜得到的回复滞后圈较第1次拉伸小,且循环加载次数越多,滞后圈越小,但减小幅度不明显。

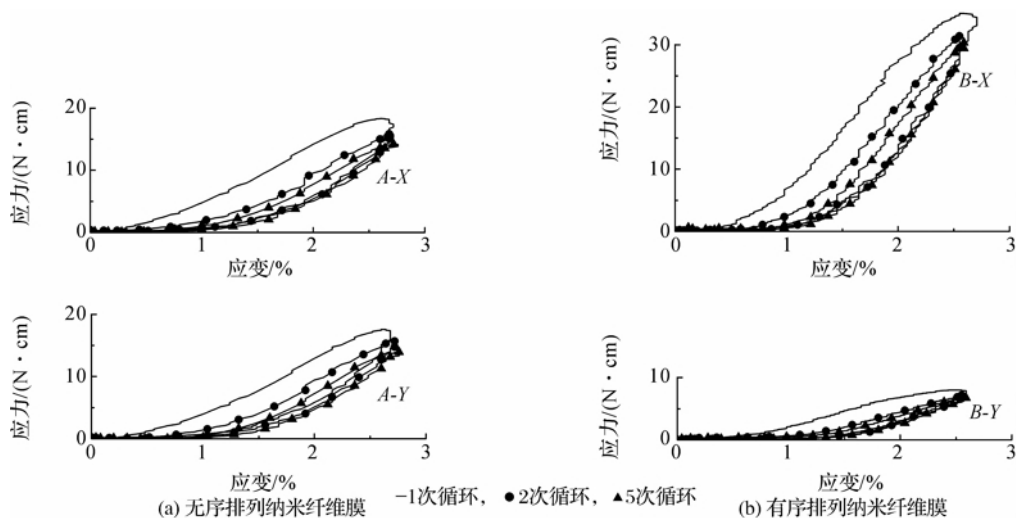


图7 等速双轴循环拉伸静电纺 zein/PLA(50/50)共混纳米纤维膜的强力-应变曲线

图8为等双轴拉伸静电纺 zein/PLA(50/50)共混纤维膜的强力应变曲线图。从图8(a)中可以看出,无序排列的纳米纤维膜直接双轴拉伸的断裂强力为10 N/cm,断裂伸长率为4%左右。经过5次循环拉伸后,断裂伸长率基本上没有变化,但断裂强力是原先的2倍多。这是因为在循环加载过程中,短距离的拉伸有利于分子链的伸展,循环拉伸后的断裂强力增大。经滚筒转速2 000 r/min接收到的有序排列纤维膜,环向和轴向的纤维有序排列程度

不同,环向纤维排列的有序性程度高,进行直接拉伸断裂时,断裂强力大于轴向。经过经过5次循环拉伸后,断裂伸长率也是基本没有变化,但断裂强力反而减小。这是因为在循环加载过程中,短距离的拉伸有利于分子链的伸展,循环拉伸后的断裂强力增大。有序排列的纤维环向的断裂伸长率很小,在多次循环拉伸过程中,纤维的完整性容易被破坏,导致有序排列的纳米纤维膜经5次循环拉伸后的断裂强力减小。

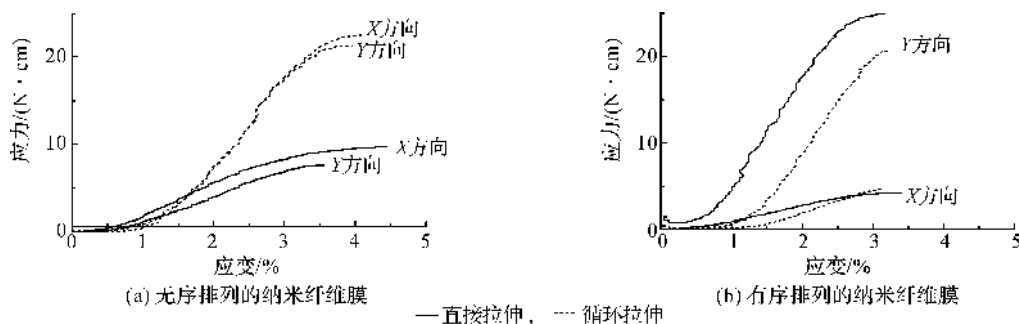


图8 等速双轴拉伸静电纺 zein/PLA(50/50)共混纳米纤维膜的强力-应变曲线

3 结论

a) 采用静电纺丝方法分别制备了无序和有序排列的 zein/PLA 共混纤维膜。PLA 的加入使 zein 更易纺,纤维直径变粗,力学性能得到很大的改善。

b) 经滚筒转速提高纤维在径向方向的有序排列,纤维直径变细。环向纤维的断裂应力随着滚速提高而增大,但断裂伸长率减小;轴向纤维的断

裂应力随着滚速提高而减小,断裂伸长率增大。与无序纤维膜的等双轴循环拉伸相比,有序排列的纤维膜的环向拉伸应力明显比轴向的大;随着循环次数增多,滞后圈越小,最后环向与轴向曲线有可能重合;且经多次等双轴循环加载后,无序纤维膜的断裂应力较循环加载前大;有序排列的纤维膜环向的断裂应力较循环加载小。这为有序排列的纤维膜替代神经、骨骼肌和血管组织,提供了一定的参考价值。

参考文献:

- [1] Zhang K H, Qian Y F, Wang H S, et al. Genipin-crosslinked silk fibroin/ hydroxybutyl chitosan nanofibrous scaffolds for tissue-engineering application[J]. Journal of Biomedical Materials Research. Part A, 2010, 95(3): 870-881.
- [2] Lin J T, Li C H, Zhao Y, et al. Co-electrospun nanofibrous membranes of collagen and zein for wound healing [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(2): 1050-1057.
- [3] Aussawasathien D, Teerawattananon C, Vongachariya A. Separation of micron to sub-micron particles from water: electrospun nylon-6 nanofibrous membranes as pre-filters[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 315 (1-2): 11-19.
- [4] Tu J W, Wang H J, Li H W, et al. The in vivo bone formation by mesenchymal stem cells in zein scaffolds [J]. Biomaterials, 2009, 30(26): 4369-4376.
- [5] Yin Z, Chen X, Chen J L, et al. The regulation of tendon stem cell differentiation by the alignment of nanofibers[J]. Biomaterials, 2010, 31(8): 2163-2175.
- [6] Cai Y Z, Zhang G R, Wang L L, et al. Novel biodegradable three-dimensional macroporous scaffold using aligned electrospun nanofibrous yarns for bone tissue engineering [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2012, 100(5): 1187-1194.
- [7] Arras M L, Grasl C, Bergmeister H, et al. Electrospinning of aligned fibers with adjustable orientation using auxiliary electrodes[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2012, 13(3): 1-8.
- [8] Yan C, Lin J, Fei Y N, et al. Preparation and characterization of electrospinning PLA/curcumin composite membranes[J]. Fibers and Polymers, 2010, 11(8): 1128-1131.
- [9] Liu H, Wang S D, Qi N. Controllable structure, properties, and degradation of the electrospun PLGA/PLA-blended nanofibrous scaffolds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(S2): E468-E476.
- [10] Au H T, Pham L N, Vu T H T, et al. Fabrication of an antibacterial non-woven mat of a poly (lactic acid)/chitosan blend by electrospinning[J]. Macromolecular Research, 2012, 20(1): 51-58.
- [11] Fennessey S F, Farris R J. Fabrication of aligned and molecularly oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behavior of their twisted yarns[J]. Polymer, 2004, 45(12): 4217-4225.

Preparation and Mechanical Properties of Zein/Polylactic Acid Nanofiber Membrane

WU Rong-rong, XIONG Jie

(a. School of Materials and Textiles; b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This study prepares zein/polylactic acid blending nanofiber membranes with random and ordered arrangement respectively with electro-spinning method and studies their morphology, single-shaft tensile property and biaxial tensile property. The result shows that the addition of polylactic acid increases the spinning property of zein. For nanofiber membrane with random arrangement, fiber diameter increases and breaking stress and elongation of fiber membrane increase greatly with the increase of polylactic acid content. For nanofiber membrane with ordered arrangement, fiber diameter decreases, fibers arrange orderly along the direction of rotation of the roller, toroidal breaking stress of fiber membrane increases and elongation at break decreases, axial breaking stress decreases and elongation at break increases with the increase of rotational speed of roller. Compared to constant-speed biaxial circular stretching of fiber membrane with random arrangement, toroidal tensile strength of fiber membrane with ordered arrangement is obviously higher than axial tensile strength. Recovery hysteresis loop becomes smaller with the increase of number of cycles. After constant-speed biaxial cyclic loading for multiple times, the breaking strength of fiber membrane with random arrangement increases and toroidal breaking strength of fiber membrane with ordered arrangement decreases.

Key words: zein; polylactic acid; fibers with ordered arrangement; biaxial mechanical properties

(责任编辑: 许惠儿)