

PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维的制备及表征

张艺萌¹ 彭程程² 张 权¹ 徐 阳¹ 王清清^{1*}

(1.江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122;2.上海出入境检验检疫局,上海 201108)

摘 要 以不同质量分数(0%、0.5%、1%、2%)的透明质酸和聚乙烯醇-苯乙基吡啶盐缩合物(PVA-SbQ)为原料,通过高压静电纺丝制得 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维。利用扫描电子显微镜(SEM)观察比较光交联前后复合纳米纤维的形貌特征,采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试分析复合纳米纤维膜的化学性质,利用热重分析仪(TGA)表征复合纳米纤维膜的热稳定性能,采用界面张力仪表征复合纳米纤维膜的吸水性能。结果表明,透明质酸的加入使 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维直径增加,热稳定性降低,吸水性能下降。光交联后,PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维膜中纤维粗细不均匀,纤维排列更加紧密。该复合材料作为面膜材料的基材具有良好的应用前景。

关键词 静电纺丝,PVA-SbQ,透明质酸,纳米纤维,光交联

Study on preparation and property of PVA-SbQ/hyaluronan composite ultrafine fibrous membrane

Zhang Yimeng¹ Peng Chengcheng² Zhang Quan¹ Xu Yang¹ Wang Qingqing¹

(1.Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textile,Ministry of Education, Jiangnan University,Wuxi 214122;2.Shanghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau,Shanghai 201108)

Abstract PVA-SbQ/hyaluronan composite ultrafine fibrous membrane was prepared combining PVA-SbQ and different proportion of hyaluronan by electrospinning technology.Scanning electron microscopy was utilized to analyze the surface morphology of PVA-SbQ/hyaluronan.Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was employed to characterize PVA-SbQ/hyaluronan.Thermal gravimetric analysis (TGA) was used to describe the thermal stability of PVA-SbQ/hyaluronan.Results showed that the diameter of PVA-SbQ/hyaluronan composite increased with adding hyaluronan.The beads appeared with the addition of hyaluronan.The thermal stability and hygroscopicity of PVA-SbQ/hyaluronan slightly decreased.Under UV irradiation,the fibers of PVA-SbQ/hyaluronan membrane were closer and had different fineness.The composite material had good application prospect as the base material of facial mask.

Key words electrospinning,PVA-SbQ,hyaluronan,ultrafine fibre,UV irradiation

透明质酸是一种重要的酸性黏多糖材料,由于具有良好的生物相容性及保水性,一直是生物医药材料领域研究的热点^[1-3]。将其用于化妆品中,可保持皮肤滋润光滑、细腻柔嫩、富有弹性,具有防皱、抗皱、美容保健和恢复皮肤生理功能的作用^[4]。PVA-SbQ 作为一种大分子光交联剂,感光性高,在紫外光诱导下能发生二聚反应形成网状结构。目前对静电纺 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维的制备及性能研究还较少。

光交联是一种新型的交联手段,实质上是一类光敏性聚合物在紫外光诱导下发生化学交联反应,形成网络结构的手段。透明质酸的硬度和力学强度

较差,限制了其应用范围,因此对于透明质酸进行改性处理具有一定的现实意义。对透明质酸与 PVA-SbQ 按一定比例混合后,进行交联获得网状结构的衍生物,交联后能提高稳定性,且耐水性有一定提高。Predieri 等^[5]将 PVA-SbQ 通过静电纺丝技术,制得了纳米纤维,并通过光交联改善纤维的耐水性。Predieri^[6]等用己二酸二酰肼交联透明质酸,通过溶剂挥发制得交联的透明质酸多孔膜。

本研究以透明质酸、PVA-SbQ 为原料,结合静电纺丝技术制备了 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维,进一步考察复合纳米纤维膜结构与性能的关系,探究不同复合比例的膜的各项性能及光交联对

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目(201610295050);中央高校科研专项基金(JUSRP115A04)

作者简介:张艺萌(1996-),女,本科,从事功能纺织材料研究。

联系人:王清清,副教授,研究方向为功能纺织材料。

膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

透明质酸,镇江东元生物科技有限公司;PVA-SbQ,上海光毅公司。

静电纺丝装置,实验室自制;数显测速恒温磁力搅拌器(85-2A型),金坛市荣华仪器制造有限公司;电子扫描电镜 SEM(S-4800型),日本 HITACHI 公司;差热分析仪(Q500型),美国 TA 公司;可调型氙灯电源(XQ500W型),上海蓝晟电子有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(NICOLETIS10型),赛默飞世尔科技有限公司;界面张力仪(DCAT-21型),德国 Dataphysics 公司。

1.2 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维的制备及曝光工艺

分别取一定量透明质酸,分散于去离子水中,形成浓度分别为 0.5%、1%、2% 的溶液,高速搅拌 30min。按配比向上述溶液中加入一定量 PVA-SbQ,控制总的溶质(透明质酸和 PVA-SbQ)质量分数为 50%,置于磁力搅拌器上于室温下搅拌 12h。将均匀分散的纺丝液倒入标准容量为 20mL 的注射器中,针头处加正电压,用锡纸覆盖的滚筒作为接收装置。纺丝过程中电压为 18kV,注射速度为 0.5mL/h,接收距离为 25cm。纺丝结束后,将制备的 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维膜取出,置于紫外光的照射下 2h,以待测试。

1.3 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维的表征

采用 SEM 观察光交联前后静电纺纳米纤维的直径、分布范围和表面形貌。采用傅里叶变换红外光谱仪分别对透明质酸、PVA-SbQ/透明质酸、PVA-SbQ 以及光交联后的 PVA-SbQ/透明质酸、PVA-SbQ 进行红外光谱分析,采用 KBr 制样法,分辨率 4cm^{-1} ,扫描次数 32 次。采用差热分析仪分析光交联后的 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维膜和 PVA-SbQ 纳米纤维膜的热失重和差热(升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,最高温度 700°C)。采用界面张力仪分别对 PVA-SbQ 及添加 0.05%、0.1%、0.2% (wt,质量分数,下同)透明质酸的 PVA-SbQ/透明质酸进行吸水性性能分析。

2 结果与讨论

2.1 PVA-SbQ 及 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维形貌分析

图 1 为 PVA-SbQ/透明质酸按不同比例复合的

纳米纤维膜的扫描电镜图。如图 1(a)所示,纯 PVA-SbQ 纳米纤维表面光滑,粗细均匀,且呈无规则排列。而从图 1(b)—图 1(d)可以看出,加入透明质酸后复合纳米纤维出现珠节,这可能是因为透明质酸使纺丝液黏度增加,表面张力随之增大,而离开喷嘴后液滴分裂能力随表面张力增大而减弱。由图 1 可知,纤维直径随着透明质酸的加入而增加。透明质酸具有极强的亲水性,使溶液具有较大的表面张力和黏度,从而使 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维的直径增加。

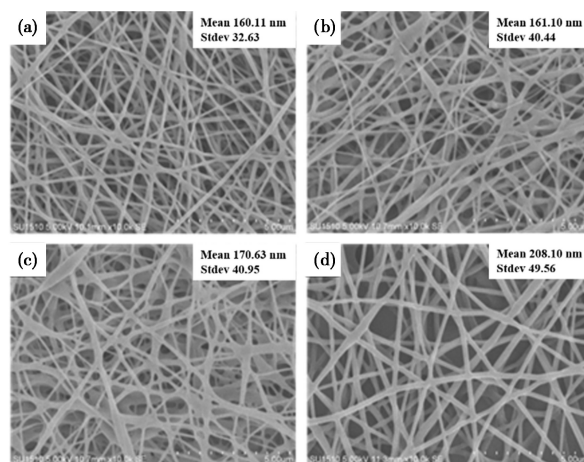


图 1 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维的 SEM 图
[(a)不添加透明质酸;(b)添加 0.5%透明质酸;
(c)添加 1%透明质酸;(d)添加 2%透明质酸]

图 2 为 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维膜光交联后的扫描电镜图。从图中可以很清晰地观察到光交联后纳米纤维膜表面结构的变化。

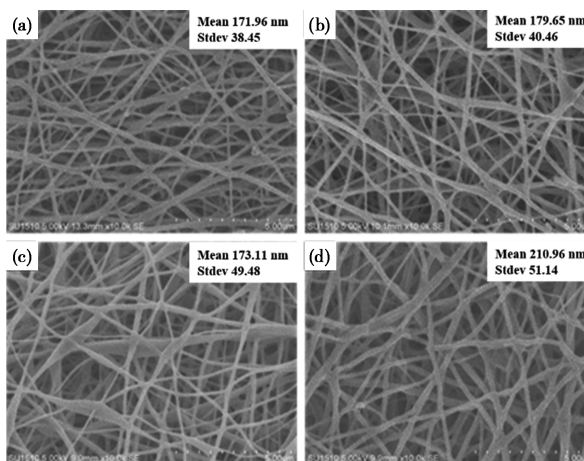


图 2 光交联后 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维的 SEM 图像
[(a)不添加透明质酸;(b)添加 0.5%透明质酸;
(c)添加 1%透明质酸;(d)添加 2%透明质酸]

对比图 1 和图 2 可知,光交联后 PVA-SbQ/透

明质酸复合纳米纤维膜中纤维排列更加紧密。PVA-SbQ 是在 PVA 主链上接枝 SbQ 基团而成为一种光敏高分子材料,感光性高。由于 SbQ 基团的存在,PVA-SbQ 在紫外光照射下可发生光二聚反应形成网状结构。

2.2 红外分析

图 3(a)为 PVA-SbQ、PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维和透明质酸的红外光谱图。图 3(a) PVA-SbQ 曲线中 1733cm^{-1} 为吡啶环上 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰, 1378cm^{-1} 为链末端 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动吸收峰, 1251cm^{-1} 为 $\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动吸收峰。图 3(a)透明质酸曲线中 1627cm^{-1} 是羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的反对称振动特征吸收峰, 1420cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{O}$ 的振动吸收峰, 1036cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰^[7]。由图 3(a)PVA-SbQ/透明质酸曲线可知,PVA-SbQ 和透明质酸的主要特征吸收峰都存在于混纺后的样品红外光谱曲线上,说明两种材料成功发生了共混。但是混纺后的主要特征峰如 3408cm^{-1} 处峰强减弱,这可能是 PVA-SbQ 和透明质酸之间形成氢键所致^[8]。

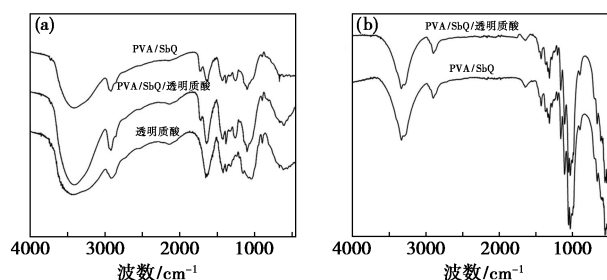


图3 光交联前(a)后(b)PVA-SbQ、PVA-SbQ/透明质酸、透明质酸的红外光谱图

将图 3(a)与图 3(b)光交联前后的红外光谱图进行比较可以看出,光交联后,图 3(b)中 3408cm^{-1} 处的主要特征峰减小,同时 1251cm^{-1} 处 $\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰仍然存在。

2.3 热重分析

图 4 为 PVA-SbQ、PVA-SbQ/透明质酸、透明质酸的热重分析结果。从图 4 可以看出,整体经过 3 个阶段的热分解失重。 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 对应于水分的蒸发; $200\sim 300^\circ\text{C}$ 对应于 PVA-SbQ 的降解; $350\sim 450^\circ\text{C}$ 对应于熔融产生的醛基和烯类封端的副产物,经重排生成乙烯酯^[9]。纯的 PVA-SbQ 膜热损失 40% 时的降解温度为 410.4°C ,而 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维膜热损失 40% 时的降解温度为 395.2°C 。添加 2% 透明质酸的 PVA-SbQ/透明质

酸复合纳米纤维膜的热稳定性较纯的 PVA-SbQ 膜有一定程度降低,是因为 PVA-SbQ 与透明质酸因氢键缔合形成许多网络结构的氢键交联点,过多的交联点降低了材料的热性能。

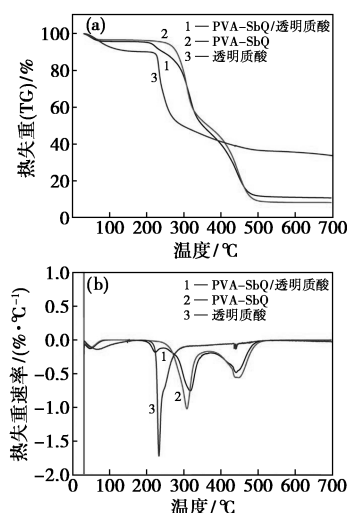


图4 PVA-SbQ、PVA-SbQ/透明质酸、透明质酸的热重曲线图

[(a)TG 分析曲线图;(b)DTG 分析曲线图]

2.4 吸水性能分析

分别对加入不同比例透明质酸的 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维膜的吸湿性能进行测试,结果如图 5 所示。随着透明质酸的加入,PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维膜的吸湿性降低,加入不同比例透明质酸的 PVA-SbQ/透明质酸复合纳米纤维膜的吸湿性相差不大。PVA-SbQ 和透明质酸中都含有羟基等亲水基团,这些亲水基团易与水分子形成氢键作用,从而对水具有一定的吸收作用。但是透明质酸引入后,一方面会与原体系中的 PVA-SbQ 发生氢键作用,削弱了 PVA-SbQ 与水分子之间的作用,导致吸湿性降低;另一方面,透明质酸与 PVA-SbQ 之间氢键缔合形成网络结构,水分子较难进入网络结构内部,表现为吸湿性降低^[10]。

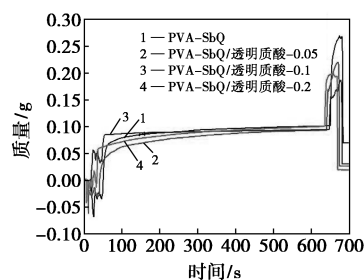


图5 PVA-SbQ 及 PVA-SbQ/透明质酸的吸水性能曲线图

(下转第 237 页)