

# 聚乙烯醇/壳聚糖共混纤维毡的制备与表征

肖学良 魏取福

(江南大学生态纺织教育部重点实验室,江苏 无锡 214122)

**摘要:** 将不同质量比的聚乙烯醇(PVA)和壳聚糖(CS)溶于甲酸中配制成共混溶液进行静电纺丝,得到PVA/CS共混纤维毡。对纤维毡进行原子力显微镜(AFM)表征、红外光谱分析和吸水性能测试。结果表明:共混溶液中PVA质量分数为8%,CS质量分数为4%时,静电纺丝效果较好,纤维光滑平直,平均直径为307 nm;红外光谱分析表明,PVA和CS共混时,大分子之间产生了较强的氢键作用,CS原有的结晶结构在一定程度上被破坏;PVA/CS共混纤维毡的吸水量和吸水速率都小于PVA纤维毡。

**关键词:** 聚乙烯醇 壳聚糖 共混 静电纺丝 吸水性能

**中图分类号:** TQ342.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0041(2008)04-0009-03

聚乙烯醇(PVA)是一种分子结构规整、分子链柔顺的高分子,具有半结晶结构的白色粉末状树脂。其良好的生物相容性和无毒性、化学稳定性,对大多数的有机溶剂都不发生作用。它具有良好的成纤性、成膜性、抗静电性、韧性和耐化学性,在药物、医学、食品、封装等行业有广泛的应用。壳聚糖(CS)是天然多糖中唯一的碱性多糖,具有很好的抑菌性<sup>[1]</sup>。它是一种灰白色无定形的固体粉末,相对分子质量也随着原料和制备方法的不同从几万到几百万不等<sup>[2]</sup>,其溶剂包括许多稀的无机酸和有机酸。CS成纤后较脆,物理机械性能较弱<sup>[3]</sup>,共混纺丝可改善其成纤性能的不足。作者将PVA和CS共同溶于甲酸,通过高压静电纺丝技术制备超细纤维毡。利用PVA的良好成纤性改善CS纤维的脆性,利用CS的抑菌性使PVA纤维功能化。通过原子力显微镜(AFM)、红外光谱分析和吸水性能测试等对PVA/CS共混纤维进行表征。

## 1 实验

### 1.1 主要原料

PVA1799:聚合度1700,相对分子质量 $(8.4 \sim 8.9) \times 10^4$ ,上海康湖化工有限公司产;CS:医用食品级,相对分子质量 $5 \times 10^5$ ,南通兴成生物制品厂产;质量分数为88%甲酸:分析纯,SCRC国药集团化学试剂有限公司产;蒸馏水,自制。

### 1.2 仪器设备

85-2型恒温磁力搅拌器:金坛市大地自动化

仪器厂制;SK3200LH型超声波清洁器:上海科导超声仪器有限公司制;注射器:容量20 mL,针头磨平(内直径0.7 mm),碧迪医疗器械(上海)有限公司制;铝箔纸:平铺于接收板上,用于收集纳米纤维;高压静电纺丝机:自制。

### 1.3 实验步骤

将PVA与CS溶于甲酸,配成不同组成的PVA/CS共混溶液。静电纺丝工艺参数为:静电电压15 kV,固化距离15 cm,针孔内直径0.7 mm,接收时间1<sup>#</sup>~3<sup>#</sup>试样1 min,4<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>试样60 min。静电纺丝得到的不同组成的共混纤维试样见表1。

表1 PVA/CS共混纤维试样的组成

Tab. 1 Composition of PVA/CS blend fiber samples

试样	w <sub>PVA</sub> , %	w <sub>CS</sub> , %	挤液速度/(mL·h <sup>-1</sup> )
1 <sup>#</sup>	6	3	0.3
2 <sup>#</sup>	8	4	0.2
3 <sup>#</sup>	10	5	0.1
4 <sup>#</sup>	8	0	0.3
5 <sup>#</sup>	0	4	0.1
6 <sup>#</sup>	10	0	0.2

### 1.4 结构表征与性能测试

AFM表征:采用中科院广州本原纳米仪器有限公司制造的CSPM4000型AFM分别对1<sup>#</sup>试样、2<sup>#</sup>试样和3<sup>#</sup>试样进行表面形貌的分析。工艺参数:扫描范围5 μm,轻敲模式,Imager后处理软件

收稿日期:2007-11-20;修改稿收到日期:2008-06-11。

作者简介:肖学良(1984—),男,硕士生。研究方向为纳米复合材料的制备与表征。

基金项目:教育部新世纪优秀人才计划(NCET-06-0485)。

可进行纤维直径测量。

红外光谱分析:利用 Thermo Electron Corporation 公司制造的 Nicolet Nexus 型傅立叶变换红外光谱仪分别对 4<sup>#</sup> 试样、5<sup>#</sup> 试样和 2<sup>#</sup> 试样进行红外光谱分析。采用 ATR 反射法,分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描 32 次。

吸水性能:采用 Camtel Ltd 公司制造的 CD-CA-100F 型单纤维动态接触角张力仪分别对 2<sup>#</sup> 和 6<sup>#</sup> 纤维毡进行测试。测试条件:试样宽度 1 cm,室温  $20^{\circ}\text{C}$ ,测试液体为去离子蒸馏水,试样垂直于夹头界面,测试速度  $0.1\text{ mm/s}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共混纤维毡的微观形貌

从图 1 中可以看出,1<sup>#</sup> 试样纤维清晰可见,纤维有粗有细,纤维表面不光洁,纤维膜上有大小不均的凝固的液珠存在,说明该混合溶液的浓度较小,某些射流其溶剂未完全挥发就到达接收板,分裂多次的射流呈弯曲状而形成纤维。1<sup>#</sup> 试样粗的纤维直径大约是细的纤维直径的 2 倍,纤维粗细差距较大,反映了该共混溶液成纤性不是很好。其纤维的直径为  $100\sim 300\text{ nm}$ ,纤维的平均直径为  $213\text{ nm}$ 。2<sup>#</sup> 试样纤维光滑清晰,纤维弯曲减少,并且纤维平直,表明到达接收板的纤维溶剂挥发完全,溶液的成纤性良好,纤维的错综排列现象证明了静电场中射流的“鞭动”理论。2<sup>#</sup> 试样纤维的直径为  $200\sim 400\text{ nm}$ ,平均直径为  $307\text{ nm}$ ,比 1<sup>#</sup> 试样的纤维粗,表明随着溶液浓度的增加,静电纺丝的纤维变粗。3<sup>#</sup> 试样纤维粗细相差悬殊,同一根纤维粗细也不均匀,纤维表面不再光滑平整,纤维毡的纤维数量大大减少,纤维直径为  $150\sim 500\text{ nm}$ ,平均直径为  $367\text{ nm}$ 。但纺丝过程较难,针孔容易堵塞,纺出的纤维毡不密,这种溶液不适合静电纺丝。

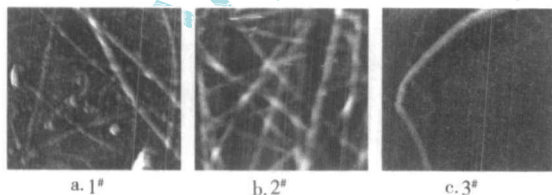


图 1 不同试样的 AFM 表征

Fig. 1 AFM characterization for different samples

通过比较,在 1<sup>#</sup> 试样的溶液静电纺丝时,略微发现有成型的纤维毡,但溶剂挥发不完全,可以

看见纤维毡表面有微小的液珠存在;2<sup>#</sup> 试样的溶液静电纺丝时,溶剂挥发相对完全,纤维成形良好,是 3 组溶液中纺丝效果最好的一组;3<sup>#</sup> 试样由于溶液浓度较大,导致粘度增大,使得纺丝较困难,不容易形成纤维毡。此外,通过 Imager 后处理软件对纤维直径的测量,发现随着溶液浓度的增大,共混纤维毡的纤维平均直径有变粗的趋势。

### 2.2 共混纤维毡的红外光谱分析

由图 2 可以发现,PVA 与 CS 共混后  $3\ 500\text{ cm}^{-1}$  附近处的峰值变成宽而缓和的峰,PVA 于  $1\ 712\text{ cm}^{-1}$  附近处尖锐的峰值在纯 PVA 甲酸溶解的基础上向低波数移动,这表明共混溶液中 PVA 分子与 CS 分子之间形成了较强的氢键。另外,CS 于  $1\ 074\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 031\text{ cm}^{-1}$  附近的结晶敏感带在共混溶液中发生了明显变化, $1\ 074\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 031\text{ cm}^{-1}$  孤立可分的峰,随着 PVA 的加入,峰逐渐靠拢, $1\ 074\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰由肩峰变成尖锐的峰,而在  $1\ 032\text{ cm}^{-1}$  附近出现的峰逐渐减弱以至消失。这说明在共混溶液中,CS 与 PVA 分子间存在着一定的相互作用并扰乱了 CS 原有的结晶结构。

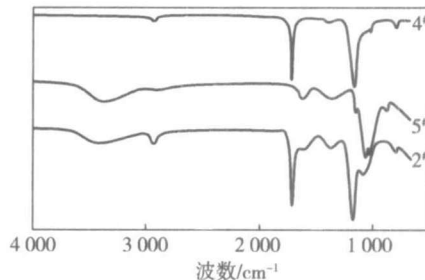


图 2 不同试样的红外吸收光谱

Fig. 2 IR absorption spectra of different samples

### 2.3 共混纤维毡的吸水性能

从图 3 中可以发现,2<sup>#</sup> 试样 PVA/CS 共混纤维毡吸水曲线的角度为  $66.4^{\circ}$ ,而 6<sup>#</sup> 试样 PVA 纤维毡吸水曲线的角度为  $84^{\circ}$ ,前者落后于后者近  $20^{\circ}$ ,同时在吸水量方面,前者也高出后者  $40\text{ mg}$ ,说明 PVA/CS 共混纤维毡吸水性能较 PVA 纤维毡差。在吸水速率和吸水量方面都较 PVA 纤维毡差,原因可能是 CS 的水溶性较差,其只能溶于酸性溶剂中,对于水的亲和力不如 PVA 好;再者,溶液中加入 CS 导致溶液的粘度增大,纺丝时纤维变粗,纤维与纤维之间的孔隙相对增大,导致吸水速率下降。共混纤维毡吸水性能的相对下降,为其在医用领域里关于缓释药剂的开发具有积极

的指导意义。

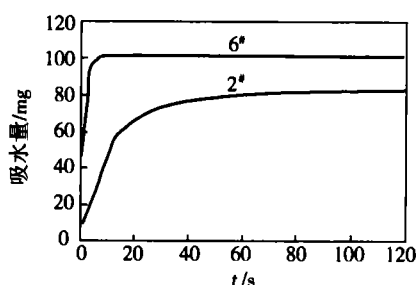


图3 不同试样的吸水曲线

Fig. 3 Water absorption curves of different samples

### 3 结论

a. 采用静电纺丝技术制备 PVA/CS 共混超细纤维毡。表面形貌分析表明,共混纤维中PVA

质量分数为 8%,CS 质量分数为 4% 混合时静电纺丝效果最佳;随着溶液浓度的增加,纤维的直径有变粗的趋势。

b. 红外光谱分析表明:PVA/CS 共混作用使得 PVA 和 CS 大分子之间产生了氢键的作用,同时也破坏了 CS 各自原有的结晶结构。

c. PVA/CS 共混纤维毡的吸水量和吸水速率都小于纯 PVA 纤维毡,为两者在药物缓释领域的应用打下了一定的基础。

### 参 考 文 献

- 1 Ohkawa K, Cha D J, Kim H, et al. Electrospinning of chitosan [J]. *Macromol Rapid Comm*, 2004, 25(18): 1600 ~ 1605
- 2 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 24 ~ 31
- 3 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 154 ~ 164

## Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blend fiber felt

Xiao Xueliang, Wei Qufu

(Key Laboratory of Eco-textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

**Abstract:** The blend solution of polyvinyl alcohol (PVA) and chitosan (CS) dissolving in formic acid at different mass ratios was spun into PVA/CS blend fiber felt via electrospinning process. The PVA/CS blend fiber felt was studied by atomic force microscopy (AFM), infrared spectrum analysis and water absorption test. The results showed that the electrospinning effect was fairly good and the fiber was smooth and straight with the average diameter of 307 nm when the mass fractions of PVA and CS were 8% and 4% in the blend solution, respectively. The IR spectrum analysis showed that the strong hydrogen bonding interaction occurred between macromolecules and the original crystalline structure of CS was destroyed in some degree as PVA was blended with CS. The PVA/CS blend fiber felt had the water absorption capacity and rate both lower than PVA fiber felt.

**Key words:** polyvinyl alcohol; chitosan; blend; electrospinning; hygroscopicity

### ◀国内外动态▶

#### 2007 年的世界丙烯腈(AN)供求

据日本《化学经济》2008年3月临时增刊号报道,2007年的世界AN需求大体上与上年持平为5160 kt。各用途细分为:腈纶用42%、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)树脂用35%、包括己二腈、丙烯酰胺等其他用23%。估计各用途比2006年的增长率为:腈纶减少7%、ABS树脂增加6%、其他增加6%。

从各地区看,包括日本在内的亚洲地区为3090 kt,比2006年增长3%以上,已达到占世界的60%。亚洲地区各用途的需求估计为:腈纶比

2006年减少4%为1300 kt、ABS树脂比2006年增加10%为1340 kt、其他比2006年增加7%为450 kt。ABS树脂用第一次高于腈纶,达到占亚洲地区的44%。北美、欧洲等亚洲以外地区的需求为2070 kt,比上年减少4%。各用途中,腈纶减少11%、ABS树脂减少6%、仅其他用途增长6%。因此,如果没有亚洲地区的需求增长,世界AN的需求就没有增长。

在供给方面,2007年没有新增产能,只是已有装置的增减,世界AN的生产能力与2006年持平为5850 kt/a。由于定期检修引起的减产和事故或受原料价格昂贵影响开工率下降等因素,估计实际的生产量为5180 kt左右,与需求基本平衡。

(编委 王德诚)