磁场对静电纺丝素红花纳米纤维性能影响

杨　陈

（江西服装学院，南昌　330201）

摘　要：通过自制静电纺丝机在磁场作用下纺制丝素红花纳米纤维，探讨磁场对静电纺丝素红花纳米纤维微观形貌及性能影响。研究表明，在磁场作用下纺制的静电丝素红花纳米纤维的最大直径、最小直径、平均直径、纤维粗细不匀率均低于无磁场作用下纺制的丝素红花纳米纤维，提高了纤维的成纤质量。同时，由于磁场的作用，静电纺丝素红花纳米纤维的分子结构出现了由α-螺旋结构向β-折叠结构转变的现象。

关键词：磁场；静电纺；微观形貌；核磁共振；DSC

中图分类号：TB383　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1009－265X(2016)03－0001－04

Effect of Magnetic Field on Performance of Electrostatic Spinning Fibroin Safflower Nanofiber

YANG Chen

(Jiangxi Institute of Fashion Technology, Nanchang 330201 China)

Abstract: Use the self-made electrostatic spinning machine to spin fibroin safflower nanofiber and discuss the magnetic field's effect on the microstructure and performance of electrostatic spinning fibroin safflower nanofiber. Researches show that maximum diameter, minimum diameter, average diameter and fiber thickness irregularity of electrostatic fibroin safflower nanofiber spinned under the action of a magnetic field are all lower than those spined without the action of a magnetic field, so it proves that the fiber forming quality of fiber is enhanced. Meanwhile, there is a phenomenon thatα-helical structure is converted into β-folding structure under the action of a magnetic field.

Key words: magnetic field; electrostatic spinning; microstructure; nuclear magnetic resonance; DSC

丝织物在我国的使用历史悠久，不仅穿着舒适，而且色泽鲜艳。随着科技的发展，对蚕丝的利用领域也更加广泛。丝素以其与身体组织较好的融合性，备受生物医药领域的关注[1-2]。而红花在我国的中药医疗中被作为一种活血化瘀，对高血压、高血脂、脑血栓、冠心病等首选药而备受青睐[3-4]。通过纺制丝素红花纳米纤维以开发一种对身体组织具有较好亲和力的新型医疗保健丝素纳米纤维。由于红花的加入，改变了丝素纺丝液的特性，因此急需研究寻找一种能很好纺制丝素与纤维素混合液的纺丝工艺。在目前对静电纺丝过程中，大多数研究者主要的研究方向集中在纺丝电压、纺丝喷射的工艺参数及纺丝液的制备上，鲜有研究者分析磁场对静电纺纳米纤维及纤维的分子结构的影响。本文利用磁场作用，研究分析磁场对纳米丝素红花静电纺纤维的性能影响，探讨磁场对静电纺纳米纤维的性能改善，为新型的生物医疗纤维提供一定的参考依据。

收稿日期：2015－08－28

作者简介：杨　陈（1980－），男，重庆永川区人，讲师，硕士，主要从事功能性纺织材料方面的研究。

1　实验部分

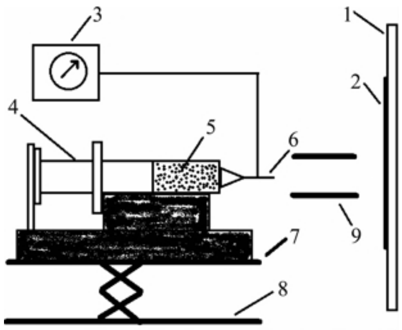
1.1　实验材料

柞蚕丝（购自浙江省金华市）、羟基红花黄色素A（成都瑞芬思生物科技有限公司；分析标准品，质量分数≥98%）、甲醇（山东淄博临淄东晖化工公司）、碳酸钠（淄博华言化工有限公司）、无水乙醇（天津市津东天正精细化学试剂厂）、无水氯化钙（天津市凯通化学试剂有限公司）、硫氰酸锂（唐山三江化工有限公司）。

1.2　实验仪器

静电纺丝机（自制，工作原理如图1所示；其中，HV-20kV高精度可调高压稳压电源，长春艾克思科技有限责任公司；兰格微型实验室LSP01-2A单推注射泵，保定兰格恒流泵有限公司；上下平行条形磁铁装置，磁铁的长×宽×高规格为12cm×5.5cm×

1.8cm,上下磁铁的距离为2.0cm,针头中轴线的磁场强度为(0.25T)[a])、DHG精密304不锈钢鼓风数显恒温干燥箱(上海高致精密仪器有限公司)、FA1004万分之一精密分析天平(上海楚定分析仪器有限公司)、JSM-6010台式扫描电子显微镜(日本JEOL电子有限公司)、HH-4Y电热恒温水浴锅(上海启前电子科技有限公司)、AVANCE 400MHz核磁共振波谱仪(瑞士Brucker Biospin公司)、STA449F3耐驰同步热分析仪(德国耐驰公司)、相对分子质量8000~14000的透析袋(上海哈灵生物有限公司)。



注:1—静电纺纤维接收板(金属铜板制成);2—锡箔纸;3—HV-20kV高精度可调高压稳压电源;4—100mL医用注射器;5—静电纺丝液;6—注射器针头(针头内直径为0.45mm);7—微型实验室LSP01-2A单推注射泵;8—自制静电纺丝机升降台;9—条形磁铁

图1 自制静电纺丝机工作原理

1.3 实验方法

1.3.1 纺丝液的制备

本文采用李娟等[5]对丝素溶解的制备方法,对柞蚕丝进行丝素溶液制备。利用万分之一精密天平称取剔除杂质后的柞蚕丝50g,按照质量1∶30的柞蚕丝与0.5%的碳酸钠溶液的浴比在电磁炉上进行沸煮0.5h后,使用蒸馏水对柞蚕丝进行清洗。清洗完毕后,再次按照上述工艺进行沸煮后再次使用蒸馏水清洗。如此反复3次后,利用去离子水对柞蚕丝再次进行清洗,使沸煮后残留的丝胶更好的清除。将用去离子水清洗后的柞蚕丝放置到温度为20℃的烘箱中烘干。利用剪刀将烘干后的柞蚕丝剪成碎末状待用。

按照乙醇、水、无水氯化钙的质量比为2∶8∶1的比例配置溶液待用。称取处理过后的柞蚕丝碎末,40g,放置到装有配置好的400g乙醇、无水氯化钙的溶液的烧杯中,将烧杯放置到温度为75℃的水浴锅中进行柞蚕丝的溶解后,进行过滤,收取滤液。利用透析能力在相对分子质量8000~14000的透析袋对滤液在去离子水中进行再次过滤72h。将再次所得滤液放置到玻璃器皿中烘干成膜,用剪刀将丝素膜剪成粉末状。将剪碎后的丝素膜平分分成2份,每份18g待用。

取平分后的丝素膜粉末中的1份与羟基红花黄色素A按照质量比为9∶1的比例配置好后投入到9mol/L的硫氰酸锂中,浴比为1∶15,使之充分溶解后进行浓缩,直至丝素膜粉末与羟基红花黄色素A质量之和的质量分数为30%止。按照同样的工艺另制作1份丝素膜粉末与羟基红花黄色素A纺丝液。

1.3.2 静电纺丝

利用自制的高压静电纺丝机对上述纺丝液进行静电纺丝。其中,纺制第1份纳米丝素红花纤维时,加放磁铁装置。纺制第2份纳米丝素红花纤维时将磁铁装置拆除。其余静电纺丝实验参数如下所示。

纺丝仪器实验参数设置:HV-20kV高精度可调高压稳压电源的电压设置为20kV,微型实验室LSP01-2A单推注射泵的进量大小为0.3mL/h,针头距锡箔的接收距离为18cm。在20℃的条件下,按照体积9∶1将甲醇与水进行混合。将纺制出来的纳米丝素红花纤维放置其中混合液中,将混合液放置在温度—20℃的条件下24h后,取出,在温度20℃的DHG精密304不锈钢鼓风数显恒温干燥箱干烘待用。

1.3.3 形貌观察

利用JSM-6010台式扫描电子显微镜对纳米丝素红花纤维进行纵向形貌。扫面电镜实验测试参数:扫面加速电压为15kV;试样喷金时长为90s;试样观察放大倍数为5000倍。利用扫面电镜照片自动比例尺,随机选取纳米丝素红花纤维100根,分别计算纤维的最大直径、最小直径、平均直径与纤维粗细不匀率。

1.3.4 核磁共振

称取纺制的纳米丝素红花纤维各20mg,使用去离子水对所称取的纳米丝素红花纤维进行浸润处理,使纤维试样中去离子水的含量达到50%。将处理后的纳米丝素红花纤维试样放入到ZrO_2回转管中(ZrO_2回转管直径为4mm)。利用AVANCE 400MHz核磁共振波谱仪对纳米纤维试样进行固体核磁共振^{13}C-CP/MAS NMR数据图谱测定。实验测试条件参数:转速5kHz;接触时间1ms;操作频率75.5MHz;补偿时间20ms;2个脉冲之间延迟的时间为3ms。

1.3.5 DSC测试

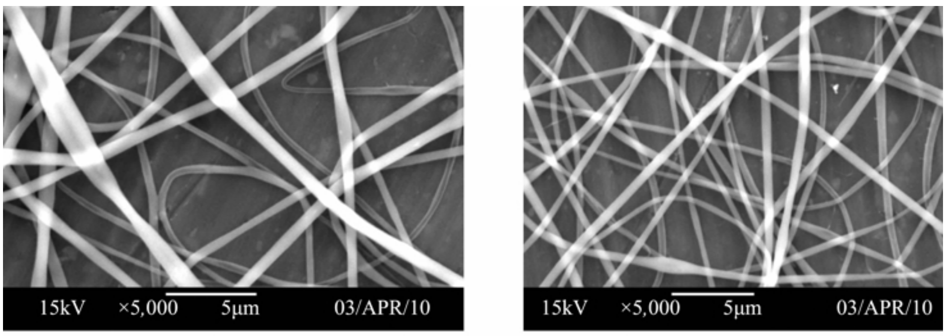
利用剪刀将纺制的纳米红花纤维剪成碎末状,利用STA449F3耐驰同步热分析仪对纳米红花纤维进行DSC热分析实验。实验测试条件:在氮气氛围条件下(氮气输入速度为100mL/min),以

10℃/min的升温速度，温度测试范围为20～450℃。

2　结果与讨论

2.1　形貌观察

静电纺丝素红花纳米纤维的扫描电镜图片如图2所示。依据扫描电镜图片中的比例尺，对静电纺丝素红花纳米纤维的最大直径、最小直径、平均直径与纤维粗细不匀率进行统计分析计算，计算结果如表1所示。从计算结果可以明显看出，在无磁场作用下纺制的纳米丝素红花纤维的最大直径、最小直径、平均直径与纤维粗细不匀率分别比在有磁场作用下纺制的纳米丝素红花纤维的高29.91%、31.31%、38.13%和39.28%。由此可知，在磁场作用下纺制的纳米丝素红花纤维的细度与不匀率更小，纤维的质量更高。从中也可以看出，在磁场作用下纺制的纳米丝素红花纤维粗细均匀，而在没有磁场作用下纺制的纳米丝素红花纤维纵向外观略显带状。这是由于纳米丝素红花纤维在磁场的作用下，纤维内的电荷发生定向移动，使得纤维内部受力的各向异性更加均衡，降低了纺丝液的表面张力与分化状态的程度而防止粒状结构的出现，使得纤维的粗细不匀率降低，提高了成纤质量。



(a)静电纺丝素红花纳纤维(无磁场作用)　(b)静电纺丝素红花纳纤维(有磁场作用)

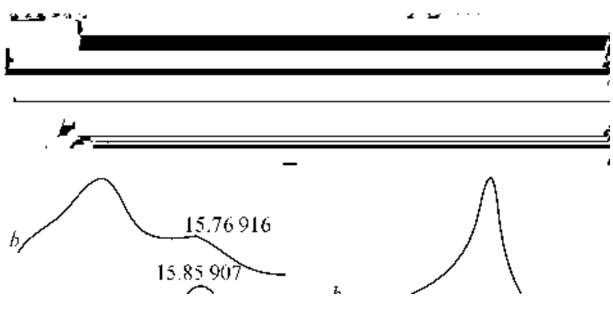
图2　静电纺丝素红花纳米纤维SEM照片

表1　静电纺丝素红花纳米纤维直径参数计算结果

静电纺丝素红花纳米纤维种类	最大直径/nm	最小直径/nm	平均直径/nm	不匀率 *CV* 值/%
静电纺丝素红花纳米纤维(有磁场)	729	214	396	28
静电纺丝素红花纳米纤维(无磁场)	947	281	547	39

2.2　核磁共振

静电纺丝素红花纳米纤维的核磁共振曲线如图3所示。在AlaCβ区域，有无磁场作用纺制出来的静电纺丝素红花纳米纤维均在15.8PPm附近有较为明显的吸收峰，依据参考文献[6]可知，15.8PPm附近的吸收峰说明了在静电纺丝素红花纳米纤维中α-螺旋结构的存在。而在图3中也可以明显看出，有磁场作用纺制的静电纺丝素红花纳米纤维的α-螺旋结构吸收峰的强度明显低于没有磁场作用纺制的丝素红花纤维。而在20.12PPm附近出现了明显的较强吸收波，由文献[6]可知，在20.12PPm附近出现的吸收峰为β-折叠结构的特征峰，说明在磁场的作用下，纳米丝素红花纤维的α-螺旋结构向β-折叠结构转变。在C=O区域，在无磁场作用下纺制的纳米丝素红花纤维在176.65PPm附近有明显的吸收峰，这是由于α-螺旋结构与β-折叠结构共同引起的吸收峰，而在磁场作用下纺制的纳米丝素纤维仅在172.29PPm附近有明显的吸收峰，是由β-折叠结构引起的吸收峰。说明经过磁场的作用，在C=O区域α-螺旋结构已经完全转化为了β-折叠结构。



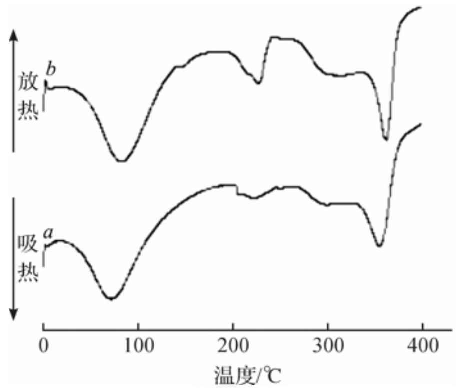
注：a—静电纺丝素红花纳米纤维(无磁场作用)；
b—静电纺丝素红花纳米纤维(有磁场作用)

图3　静电纺丝素红花纳米纤维核磁共振曲线

从上述的核磁共振实验说明经过磁场作用，纳米丝素红花纤维的在纺丝的过程中α-螺旋结构向β-折叠结构转变。

2.3　DSC测试

静电纺丝素红花纳米纤维的DSC曲线如图4所示。



a—静电纺丝素红花纳米纤维(有磁场作用);
b—静电纺丝素红花纳米纤维(无磁场作用)

图4 静电纺丝素红花纳米纤维DSC曲线

从图4可以明显看出,在无磁场作用下纺制的纳米丝素红花纤维在81.2、226.4℃及360.1℃处附近均出现了明显的吸热峰。从纳米丝素红花纤维的裂解吸热理论可知,在81.2℃处有无磁场作用纺制出来的纳米丝素红花纤维均出现的吸热峰为纳米丝素红花纤维中吸附水与结合水的蒸发而吸热的热量。在无磁场作用下纺制的纳米丝素纤维在226.4℃处附近有明显的吸热峰,而在有磁场作用下纺制的纳米丝素纤维在226.4℃处附近没有明显的吸热峰,这是由于在C=O区域α-螺旋结构向β-折叠转变所吸收的热量,而经过磁场的作用在C=O区域已经没有α-螺旋结构,因此在有磁场作用下纺制的纳米丝素纤维在226.4℃处附近没有明显的吸热峰。而在360.1℃附近,有无磁场作用均出现了的吸热峰,这是由于纳米丝素红花纤维的裂解吸收的热量。因此,从DSC曲线上也可以得出经过磁场的作用使得纳米丝素红花纤维的α-螺旋结构向β-折叠转变的结论,与上述的核磁共振结论相符合。

3 结 论

在磁场作用下纺制的丝素红花纳米纤维最大直径、最小直径、平均直径、纤维粗细不匀率均低于无磁场作用下纺制的纳米丝素红花纤维,提高了纤维的成纤质量,说明磁场作用对丝素与羟基红花黄色素A混合溶液的纺丝具有较好的改善功能。同时,由于磁场的作用,静电纺丝素红花纳米纤维的分子结构出现了由α-螺旋结构向β-折叠结构转变的现象。

参考文献:

[1] MOTTA A, MANILGILO D, MIGLIARESI C, et al. Silk fibroin processing and thrombogenic responses[J]. J Biomater Sci Polym Ed, 2009,20(13):1875-1897.

[2] ALTMAN G H, DIAZ F, JAKUBA C, et al. Silk-based biomaterials[J]. Biomaterials, 2003,24(3):401-416.

[3] 今世元.今世元中药材传统鉴别经验[M].北京:中国中医药出版社,2010:194-195.

[4] 郑虎占,董泽宏,佘靖.中药现代研究与应用第三卷[M].北京:学苑出版社,1998:20-57.

[5] 李娟,何建新.纤维素/丝素复合膜的制备与性能[J].纤维素科学与技术,2011,19(3):62-67.

[6] ZHANG F, ZUO B Q, ZHANG H X, et al. Studies of electrospun regenerated SF/TSF nanofibers [J]. Polymer, 2009,50(1):279-285.

(责任编辑:陈和榜)