

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.06.024

基于微流控的二氧化硅复合海藻酸钙空心微纤维制备

郑焯元, 吴松挺, 朱成成, 周帅, 赵世成

(华东理工大学, 上海市多相结构材料化学工程重点实验室, 上海 200237)

摘要: 针对海藻酸钙水凝胶空心纤维拉伸性能较差、应用受到限制的缺点, 通过添加二氧化硅形成纳米复合水凝胶来提高其拉伸性能。研究发现, 随着添加二氧化硅浓度的增加, 水凝胶的拉伸性能呈现先增加再降低的趋势, 其饱和浓度为 3%。此时, 凝胶的拉伸强度达到最大值, 为 444 kPa。与未添加二氧化硅的凝胶相比, 拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 600% 和 23%。采用该条件通过微流控方法一步制备了二氧化硅纳米复合水凝胶的中空微纤维, 应用光学显微镜和扫描电子显微镜对其空心结构进行了表征。同时应用傅立叶变换红外光谱对其分子结构进行了分析。最后, 考察了编织方法对凝胶纤维拉伸性能改善的效果。

关键词: 微流控; 空心纤维; 海藻酸钙, 二氧化硅; 拉伸性能

中图分类号: TQ316.343 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)06-0116-05

Preparation of Hollow Calcium Alginate Microfiber Compositing with Silicon Dioxide

Zheng Zhuoyuan, Wu Songting, Zhu Chengcheng, Zhou Shuai, Zhao Shicheng

(Shanghai Key Laboratory of Multiphase Materials Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract : According to the problems that the applications of calcium alginate hydrogel hollow microfibers were limited by its worse mechanical properties. Pre-gel solution was prepared by sodium alginate solution suspending aqueous silicon dioxide. It is found that 3% SiO₂ can be optimal condition among all the experimental conditions. The tensile strength can reach to 444 kPa which is 600% higher than calcium alginate and fracture elongation is 23% higher than calcium alginate. Here, a one-step process to improve the mechanical properties of calcium-alginate hydrogel hollow microfibers using capillary microfluidics was presented. The hollow structure was demonstrated directly by optical microscope and scanning electron microscope (SEM). The structure was confirmed by FTIR, and the tensile properties can be improved by waving methods.

Keywords : microfluidic ; hollow fiber ; calcium-alginate ; silicon dioxide ; tensile property

海藻酸钠遇到二价离子会迅速交联形成凝胶, 这个性质常常被应用于制备微纤维^[1]。尤其是随着微流控技术的发展, 具有各种拓扑结构的水凝胶纤维相继被制备^[2-3]。海藻酸钙空心水凝胶纤维由于其独特的立体结构和较高的生物相容性常常被应用在药物传递、组织工程等领域^[4-5]。但是, 海藻酸钙凝胶的拉伸性能较差^[6-7], 限制了其应用的开发。

如何提高水凝胶的拉伸性能也是近年来水凝胶领域的研究热点。Suo Jenog-Yun 等^[8]以海藻酸

钠和丙烯酰胺为原料, 通过离子交联和化学交联, 形成双交联网络水凝胶, 显著改善了水凝胶的拉伸性能。双重化学交联也能提高水凝胶拉伸性能, Si Liqi 等^[9]将丙烯酸羟乙酯和甲基三甲氧基硅烷进行双重化学交联, 形成了综合力学性能较好的水凝胶。另外, 通过添加纳米粒子形成纳米复合水凝胶也是提高其力学性能的有效方法。其中二氧化硅是一种广泛被应用于形成纳米复合水凝胶的材料^[10-13]。Xu Xiubin 等^[14]以海藻酸钠、丙烯酰胺为原

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21476085, 21606084)

通讯作者: 赵世成, 博士, 副教授, 主要从事聚烯烃添加剂的设计制备以及机理研究, 基于反应挤出技术的聚丙烯高性能化及聚丙烯发泡性能研究, 基于微流控技术的分子自组装过程、机理及应用研究 E-mail: zhaosc@ecust.edu.cn

收稿日期: 2018-03-18

引用格式: 郑焯元, 吴松挺, 朱成成, 等. 基于微流控的二氧化硅复合海藻酸钙空心微纤维制备 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6):116-120.

Zheng Zhuoyuan, Wu Songting, Zhu Chengcheng, et al. Preparation of hollow calcium alginate microfiber compositing with silicon dioxide[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6):116-120.

料并添加了二氧化硅,制备出了三网络水凝胶,相比原来的双网络水凝胶,其力学性能有较大幅度的提升。S. Choi 等^[15]向海藻酸钙-聚丙烯酰胺凝胶中添加二氧化硅,制备了高强度的水凝胶。但是,如何将高强度的水凝胶制备成中空纤维膜也是一项具有挑战的工作,目前还鲜有这方面的报道。

笔者首先通过向海藻酸钠添加二氧化硅形成预凝胶溶液并制备纳米复合水凝胶来提高海藻酸钙水凝胶的拉伸性能,进而应用微流控方法一步制备了拉伸性能较高的复合水凝胶空心纤维,最后通过编织的方法进一步强化其拉伸性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

氯化钙:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

海藻酸钠:化学纯,国药化学试剂有限公司;

胶态氧化硅:LUDOX®SM-30,30%水溶液,市售。

1.2 仪器及设备

方形毛细管、圆形毛细管:北京中成石英有限公司;

注射泵:LSP01-2A型,LSP01-2B型,保定兰格恒流泵有限公司;

拉管仪:P-1000型,Sutter Instrument公司;

光学显微镜:LV100POL型,尼康公司;

体视显微镜:XTZ-A型,上海光学一厂;

扫描电子显微镜(SEM):NOVA NanoSEM450型,FEI公司;

万能拉力机:HY1080型,上海衡翼精密仪器有限公司。

1.3 凝胶制备

将质量分数为2%的海藻酸钠粉末溶解于去离子水中,同时向其中添加二氧化硅,分别配制出含有二氧化硅质量分数为0,0.1%,0.5%,1%,2%,3%,4%,5%和10%的预凝胶溶液,然后充满具有哑铃形状的聚四氟乙烯模具中,分别用10%的氯化钙水溶液固化2 h,确保其交联完全。为方便起见,笔者将海藻酸钙水凝胶命名为CA,其添加不同浓度X%的二氧化硅水凝胶命名为CA-SiO₂-X(例如,添加3%的二氧化硅水凝胶命名为CA-SiO₂-3)。

将圆形和方形毛细管采用同轴方式组装成微流控装置。然后分别将含有质量分数为3%二氧化硅的海藻酸钠水溶液和质量分数10%的氯化钙水溶液作为外相和内相引入微流控装置。将外相流速

和内相流速分别设定为1000 μL/min和500 μL/min。在该条件下制得的纤维浸泡在10%的氯化钙水溶液中2 h,确保其交联完全。

1.4 测试与表征

(1) 光学显微镜和SEM。

将所制备的纤维置于光学显微镜下,观察其微观形态以及尺寸。同时将该纤维进行冷冻干燥,进行喷铂处理,在SEM下观察其微观形貌。

(2) 拉伸性能测量及方法。

应用万能拉力机对水凝胶的拉伸性能进行测试。

采用哑铃型样条进行测量,得到拉伸强度-断裂伸长率曲线。断裂伸长率(*Stretch*)为试样拉伸所伸长的长度加上起始长度的值与起始长度之比。如式(1)所示:

$$Stretch = \frac{l+h}{h} \times 100\% \quad (1)$$

式中:*l*——拉伸时所伸长的长度,mm;

h——起始长度,mm。

而拉伸强度(*S*)则是单位横截面上所受的力的反映,其定义如式(2)所示:

$$S = \frac{F}{a \times b} \quad (2)$$

由于凝胶截面为矩形,其中*a*和*b*分别为凝胶截面的长宽。

当测试凝胶纤维的拉伸性能时,将纤维固定在万能拉力机上,随后得出纤维强力-断裂伸长率曲线。断裂伸长率的定义同上。

(3) FTIR 测试。

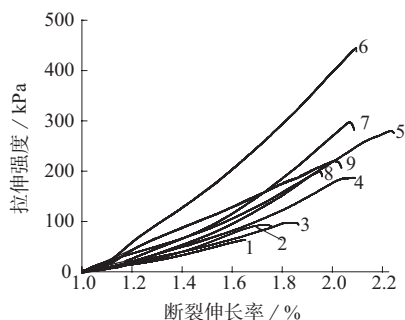
将所制备的水凝胶纤维进行干燥,采用溴化钾压片法进行FTIR测试。

2 结果与讨论

2.1 二氧化硅浓度对海藻酸钙水凝胶拉伸性能及透明性的影响

将海藻酸钙凝胶制成哑铃型,然后进行拉伸性能测试,结果如图1所示。从图1可以看出,未添加二氧化硅的海藻酸钙凝胶拉伸强度为63 kPa,断裂伸长率为165%。随着二氧化硅浓度的增加,海藻酸钙凝胶的拉伸性能呈现先增加再降低的趋势,其饱和浓度为3%,此时,凝胶的拉伸强度达到最大值,为444 kPa。与未添加二氧化硅的凝胶相比,拉伸强度和断裂伸长率分别提高了600%和23%。从图1可以看出,过多的二氧化硅的添加导致了凝胶拉伸

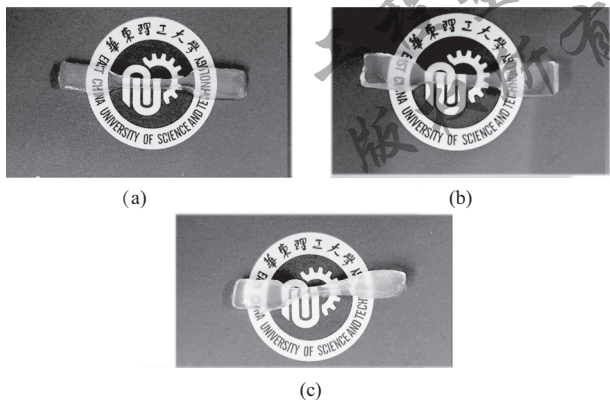
强度和断裂伸长率降低,这可能是由于二氧化硅浓度过高会使得一些二氧化硅游离在凝胶中未能得到有效结合。



1—CA; 2—CA-SiO₂-0.1; 3—CA-SiO₂-0.5; 4—CA-SiO₂-1; 5—CA-SiO₂-2; 6—CA-SiO₂-3; 7—CA-SiO₂-4; 8—CA-SiO₂-5; 9—CA-SiO₂-10

图1 添加不同浓度二氧化硅的海藻酸钙水凝胶的
拉伸强度-断裂伸长率曲线

进一步考察了二氧化硅添加量对水凝胶透明性能的影响,结果如图2所示。从图2可以看出,随着二氧化硅添加量的增加,海藻酸钙水凝胶的透明性逐渐降低。这可能是因为二氧化硅纳米粒子的表面能较高,过多的添加容易团聚,从而降低了其透明性。



a—未添加二氧化硅; b—含有3%二氧化硅; c—含有5%二氧化硅

图2 含有不同浓度二氧化硅的水凝胶照片

2.2 二氧化硅复合海藻酸钙空心水凝胶纤维的制备与结构表征

分别将含有3%二氧化硅的海藻酸钠水溶液和10%氯化钙水溶液作为外相和内相,引入到微流控装置中,制备水凝胶空心纤维,其形成过程如图3所示。当外相和内相相遇时,在两相界面处,钙离子和海藻酸链迅速交联固化,同时随着钙离子由内相向外相的渗透,凝胶层逐渐增厚,最终形成空心的水凝胶纤维。在此过程中,二氧化硅颗粒均匀分散在凝胶中,起到了固体交联点的作用^[12],进一步增强了水凝胶纤维的强度。

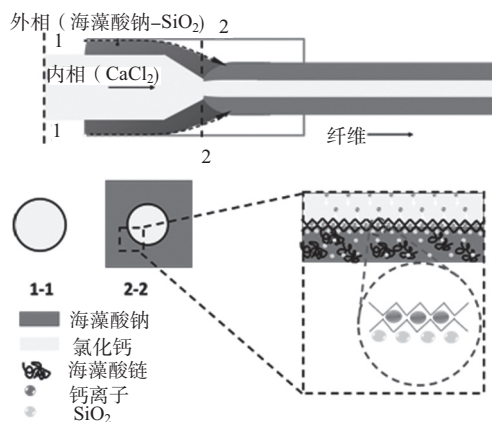


图3 二氧化硅纳米复合海藻酸钙空心纤维形成示意图

将所制备的水凝胶空心纤维置于光学显微镜下观察,结果如图4所示。发现纤维尺寸比较均一,空心结构明显。将其冷冻干燥后,应用SEM进行表征,如图5所示,进一步证明了其空心结构。

水凝胶纤维的FTIR谱图如图6所示。

与原料相比,添加二氧化硅的水凝胶纤维在



图4 海藻酸钙水凝胶空心纤维形貌图显微镜照片

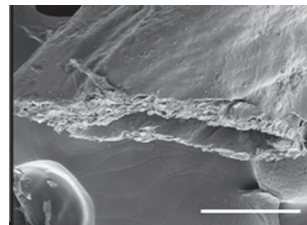
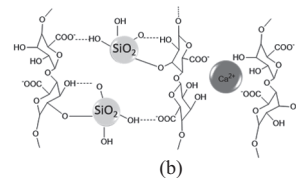
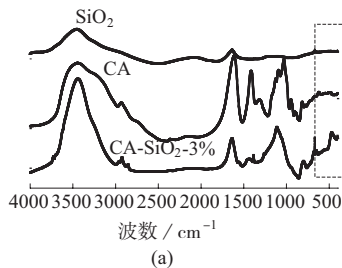


图5 海藻酸钙水凝胶空心纤维形貌SEM照片



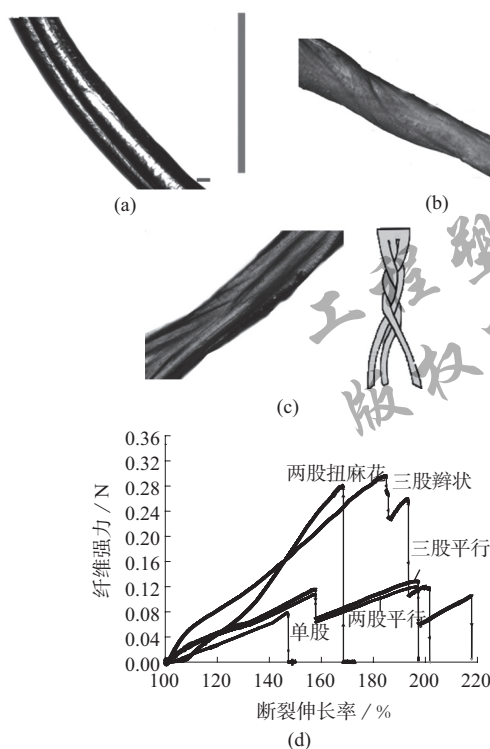
a—FTIR谱图; b—推测结构

图6 水凝胶纤维的FTIR谱图与推测结构

468 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰,如图中虚方框部分所示,这个吸收峰可以归结为 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 的峰^[16]。同时 1640 cm^{-1} 附近的羰基吸收峰有所减弱,进而推测含有二氧化硅的海藻酸钙水凝胶纤维的结构如图 6b 所示,海藻酸链的羟基与二氧化硅表面的部分羟基相结合,形成了 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 键。二氧化硅表面还有部分羟基与海藻酸钙分子上的羧基以氢键相结合^[17]。从而,二氧化硅在海藻酸钙水凝胶中起到了固体交联点的作用,提高了其拉伸强度。

2.3 不同编织法对纤维拉伸性能的影响

单股海藻酸钙空心纤维由于其拉伸性能不高,故设计将多股纤维进行编织,代替单股纤维,以提高其拉伸性能。编织方法对凝胶纤维拉伸性能的影响如图 7 所示。



a—单股纤维; b—两股扭麻花纤维; c—三股辫状纤维;
d—不同编织方法纤维(束)的纤维强力-断裂伸长率曲线

图 7 编织方法对凝胶纤维拉伸性能的影响

将单股纤维、两股平行纤维和两股拧成麻花状的纤维的拉伸性能进行比较。同时将三股平行和三股辫状纤维的拉伸性能进行比较,结果如图 7d 所示。结果表明,单股纤维的拉伸强力为 0.07 N,采用编织方法所测得拉伸性能均好于单股纤维。两股平行纤维的拉伸强力为 0.11 N,两股扭成麻花状的纤维拉伸强力为 0.28 N,是单股纤维的 4 倍,平行纤维的 2 倍左右。同时发现在拉伸过程中,两股平行纤

维相互独立,分别断裂,而拧成麻花状的两股纤维同时断裂,形成了合力,这可能是其拉伸性能提高的原因。当三股平行纤维进行测试时,其纤维拉伸强力与两股平行相似,分别断裂,其纤维强力最大为 0.13 N。而三股辫状纤维的强力为 0.29 N,明显高于三股平行纤维的最大强力。同时发现三股辫状纤维进行拉伸测试前期同时受力,达到 0.29 N 后开始逐根断裂,这可能与编织方式有关,使得纤维之间受力情况更为复杂。所以,采用一定的编织方式可以在一定程度上改善其拉伸性能,但是编织可能会对空心结构存在一定程度的破坏,在应用过程中应该结合实际情况考虑这一点。

3 结论

通过向海藻酸钙凝胶中添加二氧化硅提高了其拉伸性能,实验发现二氧化硅质量分数为 3% 时,综合拉伸性能提高幅度最大。同时研究证实,二氧化硅在海藻酸钙水凝胶中起到了固体交联点的作用。基于微流控方法一步连续制备出了含有二氧化硅的高强度海藻酸钙空心纤维。通过对纤维进行编织,进一步改善其拉伸性能,并且编织方法对其拉伸性能有一定的影响。

参考文献

- [1] 黄亚飞,朱平,隋淑英,等.海藻酸钙/壳聚糖复合纤维的制备及性能研究[J].合成纤维工业,2017,40(1):6-10.
Huang Yafei, Zhu Ping, Sui Shuying, et al. Preparation and properties of calcium alginate / chitosan composite fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2017, 40(1):6-10.
- [2] Onoe H, Okitsu T, Itou A, et al. Metre-long cell-laden microfibres exhibit tissue morphologies and functions[J]. Nature Materials, 2013, 12(6):584-590.
- [3] Jeong G S, Lee S H. Microfluidic spinning of grooved microfiber for guided neuronal cell culture using surface tension mediated grooved round channel[J]. Tissue Engineering and Regenerative Medicine, 2014, 11(4):291-296.
- [4] Meng Zhijun, Wang Wei, Xie Rui, et al. Microfluidic generation of hollow Ca-alginate microfibers[J]. Lab on a Chip, 2016, 16(14): 2673-2681.
- [5] 于海悦,麻丹丹,吴补领.3D 打印明胶海藻酸钠凝胶支架对人牙髓细胞的黏附增殖作用[J].南方医科大学学报,2017,37(5):668-672.
Yu Haiyue, Ma Dandan, Wu Buling. Gelatin / alginate hydrogel scaffolds prepared by 3D bioprinting promotes cell adhesion and proliferation of human dental pulp cells in vitro[J]. Journal of Southern Medical University, 2017, 37(5):668-672.
- [6] Li Jianyu, Illeperuma W R K, Suo Zhigang, et al. Hybrid hydrogels with extremely high stiffness and toughness[J]. ACS Macro Letters, 2014, 3(6):520-523.

- [7] Li Xuefeng, Wu Chu, Yang Qian, et al. Low-velocity super-lubrication of sodium-alginate / polyacrylamide ionic-covalent hybrid double-network hydrogels[J]. *Soft Matter*, 2015, 11(15):3 022–3 033.
- [8] Sun Jeong-Yun, Zhao Xuanhe, Illeperuma W R, et al. Highly stretchable and tough hydrogels[J]. *Nature*, 2012, 489(7 414):133–136.
- [9] Si Liqi, Zheng Xiaowen, Nie Jun, et al. Silicone-based tough hydrogels with high resilience, fast self-recovery, and self-healing properties[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(54):8 365–8 368.
- [10] Roosen J, Mullens S, Binnemans K. Multifunctional alginate-sulfonate-silica sphere-shaped adsorbent particles for the recovery of indium(III) from secondary resources[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(30):8 677–8 688.
- [11] Motealleh A, Kehr N S. Nanocomposite hydrogels and their applications in tissue engineering[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2017, 6(1).doi.org/10.1002/adhm.201600938.
- [12] Li Huanjun, Jiang Haoyang, Haraguchi K. Ultrastiff, thermoresponsive nanocomposite hydrogels composed of ternary polymer-clay-silica networks[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(2): 529–539.
- [13] Zhai Yunge, Duan Hongdong, Meng Xia, et al. Reinforcement effects of inorganic nanoparticles for double-network hydrogels[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2015, 300(12):1 290–1 299.
- [14] Xu Xiubin, Lü Shaoyu, Gao Chunmai, et al. One-pot facile synthesis of silica reinforced double network hydrogels based on triple interactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 240:331–337.
- [15] Choi S, Choi Y j, Jang M S, et al. Supertough hybrid hydrogels consisting of a polymer double-network and mesoporous silica microrods for mechanically stimulated on-demand drug delivery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(42).doi.org/10.1002/adfm.201703826.
- [16] Yang Manli, Xia Yanzhi, Wang Yingxia, et al. Preparation and property investigation of crosslinked alginate/silicon dioxide nanocomposite films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016, 133(22).doi.org/10.1002/app.43489.
- [17] 陈丽丽, 全凤玉, 纪全, 等. 海藻酸钠 / 二氧化硅互穿聚合物网络的制备 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(11):152–154.
- Chen Lili, Quan Fengyu, Ji Quan, et al. Preparation of sodium alginate / silica interpenetrating polymer networks[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2009, 25(11):152–154.

科莱恩推出汽车领域新型添加剂

为了支持中国电动汽车领域的大量投资,科莱恩推出了 AddWorks ATR 146 和 AddWorks LXR 568 两款创新型添加剂,产品操作简单,能够延长汽车轻型配件和发动机系统应用的使用寿命,并减少挥发性有机化合物 (VOC) 排放。

AddWorks ATR 146 是适用于聚丙烯填充体系内饰应用的新型低添加量、无硫代光热稳定剂。产品具有独特的光热稳定性,且能持久保色,为汽车行业提供无与伦比的产品性能。暴露在 150℃ 高温下长达 700 h,饰件表面未出现裂纹。与传统稳定剂相比,该产品更能保持仪表盘、操纵板、车门和立柱的持久美观。此外,产品还能减少喷漆现象和 VOC 排放,保证更健康且无异味的汽车内饰。

AddWorks LXR 568 是高性能的加工稳定剂,有助于防止塑料树脂、尤其是聚烯烃在高温加工过程中的降解。该产品能够削弱注塑聚丙烯汽车内饰的高温脆化倾向,有助于保持饰件表面无暇。产品不易迁移和雾化,为更健康的车循环环境提供支持。

AddWorks LXR 568 色彩和熔融保护效果卓越,能有效防止水解,耐高温。该产品是内饰和引擎盖的理想添加剂,且广泛应用于包装膜等应用领域。产品呈流动颗粒状和微粒状,使用简单便捷。

(工程塑料网)

俄提出聚合物复合材料内应力非接触式检测新方法

俄罗斯国家研究型技术大学莫斯科国立钢铁合金学院的科学家首次提出一种检测聚合物复合材料内应力的非接触式方法,能更简单经济地评估飞机或船体部件材料结构的

损坏情况,从而预测故障。相关学术文章发表在《合金和化合物杂志》上。

复合材料被广泛应用到交通运输领域。为了评估材料的质量和耐久性,评估整个结构的内应力至关重要,无论是在制造阶段,还是在使用阶段。有些复合材料在生产后的内应力达到拉伸强度的 95%,也就是再稍微多一点应力,材料就会裂开。

俄罗斯研究型技术大学莫斯科国立钢铁合金学院复合材料中心高级研究员安德烈·斯捷帕什金解释说,检测复合结构应力的方法通常很不方便。非接触方法仅能够检测到已有的缺陷,而不能提供材料现有应力及其在结构内部分布的信息。而传统的应力评估方法是接触式的,需要利用粘贴与材料连接。结果是缺陷出现之前的阶段没有被非接触式方法覆盖。

环绕微型导线的材料应力状态影响导线中的物质对外部磁场做出反应。相应地,可以在不接触敏感元件的情况下进行非接触测量。敏感元件不需要粘贴,因为它在制作阶段就被按照所需深度嵌入材料内部。

该技术使复合材料状态的评估过程更简化、更快速、更经济,不仅能够发现材料的故障,还能够用非接触式方法预测故障。

该检测方法已得到航空航天领域多位代表和复合材料研发人员的高度评价。安德烈·斯捷帕什金说,现在科研团队必须“走出实验室”,并在实验室设备基础上开发传感器和测量系统样机。

(科技日报)