

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.021

可降解多元混构型纤维的制备及降解性能研究^{*}

薛丹¹, 吕伟², 杨青芳¹, 刘雪梅³

(1. 西北工业大学理学院, 西安 710072; 2. 长庆油田公司油气工艺研究院, 西安 710018; 3. 西安石油大学化学化工学院, 西安 710065)

摘要: 将聚羟基丁酸戊酸酯 (PHBV)、左旋聚乳酸 (PLLA) 以不同比例共混, 采用干法纺丝工艺制备复合可降解纤维。运用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对纤维的微观形貌和结构进行分析。确定干法纺丝工艺参数为: 卷绕速度 28.5 m/min, 拉伸倍数 3 倍, 拉伸温度 90℃。当 PHBV 与 PLLA 质量比为 1:1 时, 所得纤维强度可达 2.8 cN/dtex。通过力学以及结晶性能的变化等研究纤维的降解性能。随降解时间的增加断裂强度与断裂伸长率均呈下降趋势, 纤维的规整结构遭到破坏, 结晶度有所下降。共混比不同的复合纤维在同一周期内其降解程度不同, 当 PLLA 质量分数达 80%, 降解周期为 50 d 时, 呈现脆性断裂, 断裂强度仅为降解前的 1/3。

关键词: 复合可降解纤维; 结晶度; 断裂强度; 断裂伸长率

中图分类号: TQ314 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)12-0092-04

The Preparation and Degradation Properties of Biodegradable Fiber Mixed Multiple Configuration

Xue Dan¹, Lyu Wei², Yang Qingfang¹, Liu Xuemei³

(1. School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Oil & Gas Technology Research Institute, Changqing Oil Field Company, Xi'an 710018, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: Composite biodegradable fibers were obtained by dry spinning of polyhydroxybutyrate valerate (PHBV) and poly-L-lactic acid (PLLA) blending with different proportion. The microstructures of the fibers were analyzed by scanning electron microscope and X-ray diffraction. The results show that the dry spinning process parameters are as follows: wind speed is 28.5 m/min, fiber draw ratio is 3 times, stretching temperature is 90℃. When the proportion of fiber was $w_{\text{PHBV}}:w_{\text{PLLA}}=1:1$, the break strength can reach 2.8 cN/dtex. The degradation of the fibers was studied by changes of the mechanics and the crystal properties. The breaking strength and elongation at break decrease with the increase of degradation period, and the regular structure of the fiber is destroyed and the crystallinity decreases. The degradable performance of the different composite fibers is different in the same period. When the degradation lasts 50 d and the fibers with PLLA content is 80%, breaking strength becomes one-third of the original, and has the characteristic of the brittle fracture.

Keywords: composite biodegradable fiber; crystallinity; breaking strength; elongation at break

时空匹配性支架的制备是组织工程支架研究的重点。时空匹配性指的是支架材料的降解、消失而腾出的空间和由细胞构筑新组织所需空间的变化在整个组织再生过程中相互适应的特性^[1]。聚β-羟基丁酸戊酸酯 (PHBV) 是一种由细菌合成的生物高分子材料。PHBV 良好的生物相容性及完全的生物降解性, 使其在组织工程支架领域有着广泛的应用^[2-5]。艾卫兵等^[6]在瓦片状 PHBV/左旋聚乳酸 (PLLA) 膜表面缠绕自制的复合纤维, 形成“三明治”结构, 用于制备组织工程血管; 陈辉等^[7]以 I 型胶原对制备的 PHBV/PLLA 支架进行杂化, 将兔皮肤成纤维细胞 (SF) 成功种植在支架材料上, 粘附、生长良好。Z. Alessandra^[8]将 PHBV 纳米多孔膜和 3D 多孔支架相结合制成双层结构分别替代真皮

和表皮层, 构建的真皮纤维原细胞和角质细胞表明 PHBV 具有相匹配的细胞粘附和增殖能力。笔者利用 PHBV 和 PLLA 降解周期不同的特点, 将其以不同比例共混, 运用干法纺丝探索纤维最佳成形工艺, 并对其降解前后微观形貌、结晶及力学性能进行对比分析。PLLA 的加入, 改变了 PHBV 的晶格结构, 克服了其脆性高、降解时间长的缺点, 同时, 不同比例共混纺制的纤维, 为材料提供可控的降解周期和良好的三维构型。

^{*} 陕西省教育厅专项科研项目 (14JK1569)

联系人: 薛丹, 讲师, 博士在读, 主要从事生物降解材料改性及应用研究

收稿日期: 2015-09-25

1 实验部分

1.1 主要原材料

PHBV: 数均分子量约为 40 万, 西北大学生物工程系;

PLA: 黏均分子量约为 15 万, 自制;

氯仿: 分析纯, 天津试剂厂。

1.2 仪器及设备

X 射线衍射仪: Rigaku D/Max 2000PC 型, 日本理学 Rigaku 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-570 型, HITACHI 公司;

电子单纱强力仪: HD021N 型, 南通宏大实验仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 PHBV 和 PLLA 以不同比例共混, 以氯仿为溶剂配制浓度为 6% 的溶液, 铁夹夹持带平口针头的 1 mL 注射器, 将配制好的溶液倒入注射器中, 注射器活塞端部固定一螺旋测微器, 调整注射器倾角使针头处出现液滴而不滴落, 并用螺旋测微器的刻度来控制挤出量, 使挤出速度控制在 0.05 mL/min。采用不同的卷绕速度制备初生纤维, 并将其置于 70~95℃ 的热空气中分别进行拉伸定型, 拉伸倍数为 3~6 倍, 获得形状规则、力学性能良好的纤维样品。

1.4 性能测试

用 X 射线衍射仪测试纤维结晶性能;

断裂强度以及断裂伸长率按照 GB/T 3916-2013 测试;

SEM 分析: 将纤维固定在纤维夹上, 喷金后用 SEM 观察断面形态并拍照。

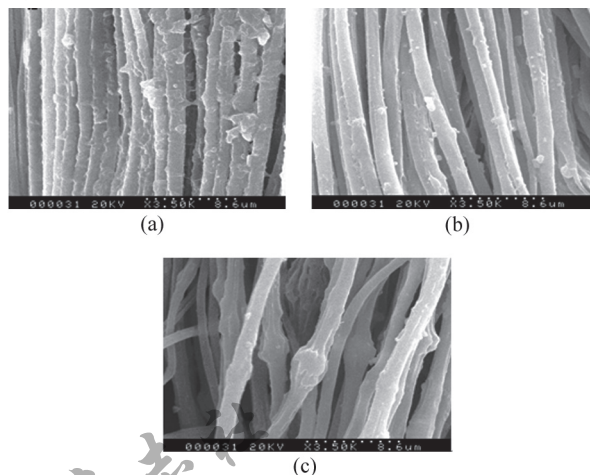
2 结果与讨论

2.1 纺丝工艺参数对纤维性能的影响

(1) 纺丝速度的影响。

干法纺丝工艺中, 纤维的形状由挤出速度和卷绕速度共同决定。实验条件下, 当控制挤出速度在 0.05 mL/min 时, 可保证溶液能够连续成丝, 图 1 为不同卷绕速度纤维的 SEM 照片。由图 1 可知, 卷绕速度为 35.6 m/min 的纤维丝束间发生了部分粘连现象, 这主要是因为卷绕速度过快, 纤维表面溶剂挥发不充分, 卷绕时丝束表面残留的溶剂造成纤维间的粘连。卷绕速度为 28.5 m/min 的纤维表面完全凝固且形状规则, 卷绕时不相互粘连, 有良好的退绕性, 说明丝条表面溶剂残留浓度达到工艺要求。

当绕卷速度为 18.9 m/min 时, 液体在喷丝口附近发生少量堆积, 在牵引力作用下, 丝束表面有不规则节状突起, 同时也使纤维的力学性能有所下降。所以, 当挤出速度为 0.05 mL/min 时, 选择最佳绕卷速度为 28.5 m/min。



卷绕速度: a—35.6 m/min; b—28.5 m/min; c—18.9 m/min

图 1 不同卷绕速度的纤维 SEM 照片 (放大 3500 倍)

(2) 拉伸倍数的影响。

拉伸定型可获得纤度均一, 而且力学性能良好的纤维^[9]。图 2 为 90℃ 下初生纤维拉伸倍数与纤维断裂强度间的关系。由图 2 可知, 纤维断裂强度随拉伸倍数的增加而显著增大, 当拉伸倍数为 3 时达到最大值, 继续增大拉伸倍数, 纤维出现细颈, 断裂强度开始下降。当 PHBV 与 PLLA 质量比为 1:1 时, 拉伸 3 倍所得纤维强度可达 2.8 cN/dtex。

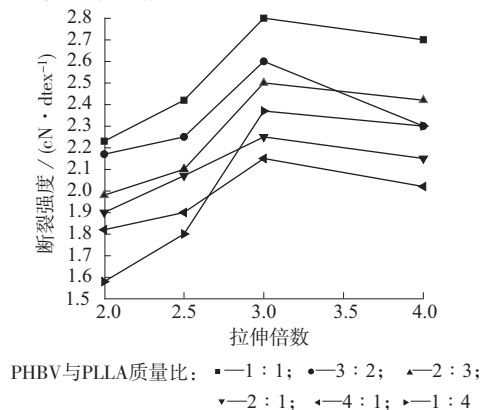
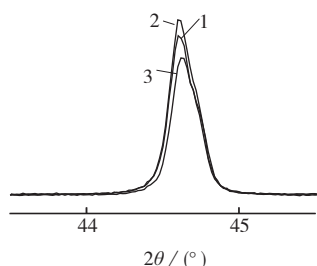


图 2 不同组分共混纤维断裂强度与拉伸倍数间的关系

图 3 为 PHBV 与 PLLA 质量比为 1:1 的纤维在不同拉伸倍数下的 X 射线衍射图。不同拉伸倍数纤维均在 $2\theta=44.6^\circ$ 左右出峰, 当拉伸 3 倍时, 其衍射峰型较尖, 强度、结晶度达到最大。当拉伸 6 倍时, 衍射峰强度降低, 结晶度下降, 可能是拉伸过度, 破坏了部分微晶结构。

(3) 拉伸温度的影响。

对于结晶性纤维,在拉伸过程中,结晶分子链和其中的微晶沿作用力方向发生重排,纤维的力学



1—未拉伸; 2—拉伸3倍; 3—拉伸6倍

图3 拉伸纤维的X射线衍射图

性能随之发生变化。实验选取 70~95℃对初生纤维进行拉伸,图4为拉伸3倍下纤维断裂强度与拉伸温度的关系曲线。

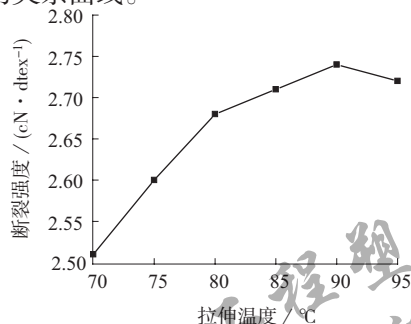


图4 纤维断裂强度与拉伸温度的关系

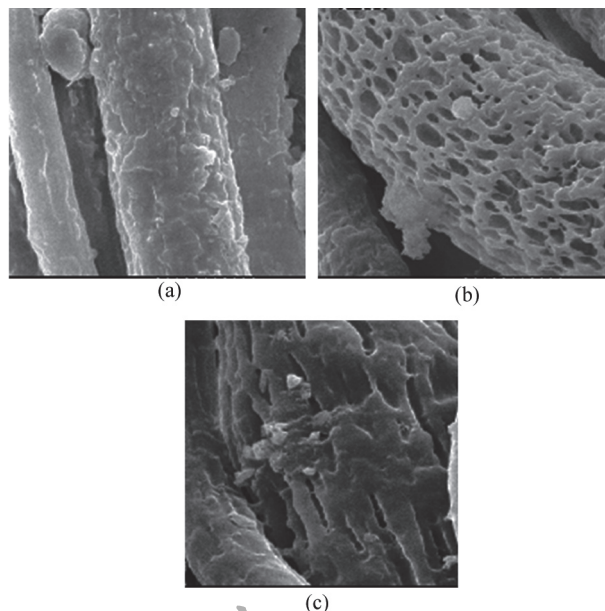
由图4可知,纤维强度随拉伸温度的升高而增加,这可能是由于升温有利于纤维结构单元沿轴向规整排列。但当拉伸温度超过 90℃后,丝束间会相互粘连,纤维呈现不规则形状,强度也略有下降,所以最佳拉伸温度确定为 90℃。

2.2 纤维降解形貌的表征

图5为 PHBV 与 PLLA 质量比为 1 : 1 的纤维不同降解周期的 SEM 照片。纤维降解初始,表面溶胀,并有不规则突起出现,继续降解,表面出现大量凹陷,当降解周期达到 40 d 时,凹坑之间相互连通形成大的裂缝。这是由于降解主要表现为酯键的无规断裂,降解后的低聚物呈弱酸性,对酯的水解具有催化作用,加速降解反应历程。

2.3 纤维降解过程中结晶性能的变化

对不同降解周期纤维结晶性能的变化进行测试, X 射线衍射仪扫描范围从 5° 至 40°, 图6是 PHBV 与 PLLA 质量比为 1 : 1 时纤维的结晶性能变化。随着降解时间的增加,衍射峰出峰位置相同,但高度均呈下降趋势,纤维的规整结构遭到破坏,结晶度有所下降。



a—降解 10 d; b—降解 30 d; c—降解 40 d

图5 纤维降解形貌 SEM 照片 (放大 5000 倍)

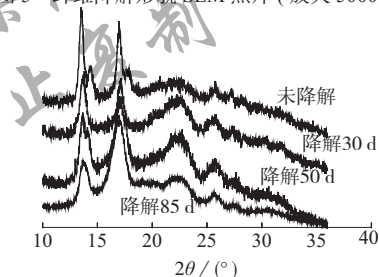
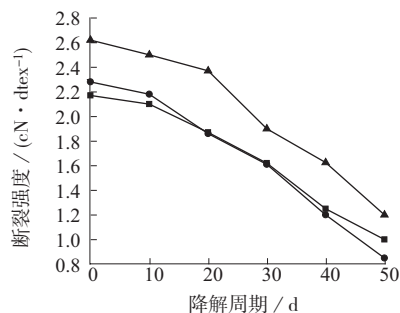


图6 纤维不同降解周期的X射线衍射图

2.4 纤维降解过程中力学性能的变化

图7、图8分别为不同组分纤维降解周期与断裂强度、断裂伸长率的关系。随着降解时间的延长,纤维表面发生溶胀溶解,水分子进入纤维内部,加速降解,断裂强度、断裂伸长率下降。当 PLLA 含量为 80% 时,纤维降解速率最大,降解 50 d 断裂强度仅为未降解前的 1/3 且呈脆性断裂。这是由于分子量较小的 PLLA 极易发生降解反应导致的。



PHBV与PLLA质量比: ■—4 : 1; ●—1 : 4; ▲—1 : 1

图7 不同组分纤维断裂强度与降解周期关系图

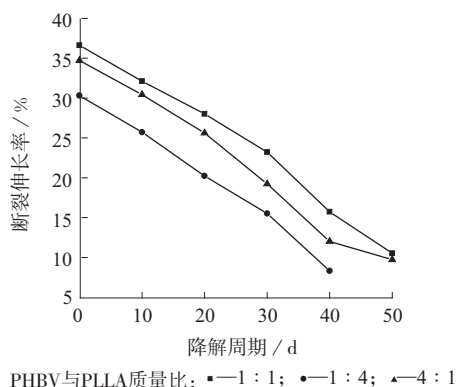


图8 不同组分纤维断裂伸长率与降解周期关系图

3 结论

(1) 将不同比例的 PHBV 和 PLLA 共混纺制可降解纤维,干法纺丝工艺参数为:卷绕速度 28.5 m/min,纤维拉伸倍数 3 倍,拉伸温度 90℃。当 PHBV 与 PLLA 质量比为 1:1 时,所得纤维强度可达 2.8 cN/dtex。

(2) 随降解周期的增加,纤维的失重率增大,而断裂强度与断裂伸长率都呈下降趋势,纤维的规整结构遭到破坏,结晶度有所下降。

(3) 同一降解周期内不同组分复合纤维降解速度不同,降解速率随小分子量 PLLA 含量的增大而增大,当 PLLA 质量分数达 80%,降解周期 50 d 时,断裂强度仅为未降解前的 1/3。

参考文献

- [1] 朴东旭,陈晓东,李晓光,等.聚交酯类是理想的组织工程材料吗?——兼论体内降解性‘轮轴’型超分子体[J].透析与人工器官,2003,14(1):10-13.
Pu Dongxu, Chen Xiaodong, Li Xiaoguang, et al. Polylactide class is an ideal tissue engineering materials——concurrently discuss degradability shaft type of supramolecular body in vivo[J]. Chinese J Dial & Artif Organs, 2003, 14(1):10-13.
- [2] Wang Lingyun, Du Jiqing, Cao Derong, et al. Recent advances and the application of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) as

tissue engineering materials[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2013, 50 (8):885-893.

- [3] Sundaramurthi D, Krishnan U M, Sethuraman S. Biocompatibility of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHBV) nanofibers for skin tissue engineering[J]. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2013, 9(8):1383-1392.
- [4] Kuppan P, Vasanthan K S, Sundaramurthi D, et al. Development of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fibers for skin tissue engineering: Effects of topography, mechanical, and chemical stimuli[J]. Biomacromolecules, 2011, 9(12):3156-3165.
- [5] Hayati A N, Hosseinalipour S M, Rezaie H R, et al. Characterization of poly(3-hydroxybutyrate) / nano-hydroxyapatite composite scaffolds fabricated without the use of organic solvents for bone tissue engineering applications[J]. Materials Science and Engineering C, 2012, 32:416-422.
- [6] 艾卫兵,艾玉峰,熊猛,等.新型β-羟基丁酯作为血管组织工程支架材料的实验研究[J].中国美容医学,2005,14(2):140-142.
Ai Weibing, Ai Yufeng, Xiong Meng, et al. Experimental studies on a neotype polyhydroxybutyrate as scaffold for vascular tissue engineering[J]. Chinese Journal of Aesthetic Medicine, 2005, 14(2):140-142.
- [7] 陈辉,张春礼,杨清芳.新型前交叉韧带支架材料的构建及其生物相容性的实验研究[J].科学技术与工程,2007,24(7):6305-6308.
Chen Hui, Zhang Chunli, Yang Qingfang. Development of a new type anterior cruciate ligament tissue engineering scaffolds and its biocompatibility study[J]. Science Technology and Engineering, 2007, 24(7):6305-6308.
- [8] Alessandra Z, Mariana C T, Silviene N, et al. Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) bilayer skin tissue engineering constructs with improved epidermal rearrangement[J]. Macromolecular Bioscience, 2014, 14(7):977-990.
- [9] 张黎,钱明珠.聚乳酸纤维拉伸性能研究[J].合成技术及应用,2005,20(2):15-18.
Zhang Li, Qian Mingqiu. The drawing ability of polylactide fiber[J]. Synthetic Technology and Application, 2005, 20(2):15-18.

贺利氏生产应用于触控屏与传感器的薄膜产品

德国科技集团贺利氏与台湾工业技术研究院开展合作、共同改进了一项量产规模生产工艺——采用 Clevios™ 导电聚合物生产应用于多种电子设备触控面板与传感器的薄膜产品。借助这项工艺,各大生产企业将可以采用由 Clevios™ 生产的薄膜,从而为触控屏产品提供更强的功能性——柔性、弧形、三维或可穿戴式。

贺利氏与台湾工业技术研究院的研究涵盖了采用 Clevios™ PEDOT 导电聚合物薄膜(由 EOC、南亚塑胶与长兴材料工业公司提供)涂覆的全功能 7 英寸触控面板。带有范围广泛的工艺窗口的最佳参数集均设定于感测线路过程、银浆印刷、挠性印刷电路板连接以及触控传感器薄膜层叠

等所有加工步骤中。本次研究中也实施了流程卡与质量控制等步骤,同时应用数据分析来描述整个流程的各项特征。所生产的 7 英寸触控面板具有全功能性并支持 5 点触控,而且试验性生产阶段即显示了高产出的特点。此外,针对 Clevios™ 触控传感器进行优化的“LT Silver® P”细线路低温银浆也应用在银浆丝网印刷工艺中。

贺利氏显示器与半导体业务总监表示,这项性能稳定的新型生产工艺将能够为触控屏生产企业提供即时乃至长期的优势,从降低成本到整合更强的特征和功能性都有可能实现。他们已经制定了一个明确的实施方案,有助于各大企业将 Clevios™ 技术迅速推广到他们的生产工艺当中。

(PUWORLD)