

文章编号 :0253-9721(2006)06-0001-04

# 静电纺丝素纤维的微细结构

邱芯薇<sup>1</sup>, 潘志娟<sup>1</sup>, 孙道权<sup>2</sup>, 张林春<sup>2</sup>

(1. 苏州大学 材料工程学院, 江苏 苏州 215021; 2. 江苏省海安鑫缘制丝有限责任公司, 江苏 海安 226600)

**摘要** 以再生丝素甲酸溶液为纺丝液, 在质量分数为 9% 时, 研究电压、喷丝头到接收屏之间的距离 ( $C-SD$ ) 对静电纺丝素纤维微细结构的影响。结果表明, 在相同  $C-SD$  (10 cm) 不同电压和相同电压 (12 kV) 不同  $C-SD$  的条件下, 质量分数为 9% 的再生丝素甲酸溶液具有良好的静电可纺性。当  $C-SD$  为 10 cm 时, 随电压的升高, 静电纺丝素纤维的分子构象变化复杂, 纤维的结晶度也呈无规律性变化; 当电压为 12 kV 时, 随  $C-SD$  的增加, 静电纺丝素纤维内无规和  $\alpha$ -螺旋构象的分子含量增加, 纤维的结晶度呈现先略增大后大幅下降的趋势。

**关键词** 丝素; 静电纺丝; 构象; 结晶度

中图分类号: TS102.6 文献标识码: A

## Microstructures of electro-spun silk fibroin fiber

QIU Xin-wei<sup>1</sup>, PAN Zhi-juan<sup>1</sup>, SUN Dao-quan<sup>2</sup>, ZHANG Lin-chun<sup>2</sup>

(1. School of Material Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China;

2. Hai'an Xinyuan Filature Co., Ltd., Hai'an, Jiangsu 226600, China)

**Abstract** Studied the influence of voltage and distance from spinneret to collecting screen on microstructures of electro-spun silk fibroin fiber with regenerated silk fibroin (SF)-formic acid as the spinning solution at the concentration of 9%. The results showed that 9% is an ideal concentration of SF-formic acid solution which has good spinnability when the distance is constant (10 cm) with varied voltage or the voltage is constant (12 kV) with varied the distance. When the distance is 10 cm, there is a complex change in molecular conformation of the fiber with the increase of voltage, and the variation rule of crystallinity is also in disorder. When the voltage is 12 kV, the molecular weight of random/ $\alpha$ -helical conformation in the fiber increases with the increase of the distance, but the crystallinity increased only slightly, then decreases sharply.

**Key words** silk fibroin; electro-spinning; conformation; crystallinity

静电纺丝是制备超细纤维和纳米纤维的重要方法, 对天然聚合物和合成聚合物均能适用, 并可获得直径从几十纳米至几微米不等的纳米级纤维<sup>[1]</sup>。用静电纺丝法制备的丝素纤维与以其它蛋白质如胶原蛋白、弹性蛋白和血纤维蛋白为原料制备的蛋白纤维的直径相当, 甚至更小, 并具有良好的生物相容性和生物降解性, 可作为组织工程的支架、伤口包扎材料和药物释放的载体, 是生物医学、电子和纺织领域中很好的代用材料<sup>[2]</sup>。

本文以桑蚕丝为原料, 利用自行设计加工的静

电纺丝装置<sup>[3]</sup>, 采用静电纺丝的方法纺制纳米级丝素纤维毡, 探讨了纺丝工艺参数对纤维形态、纤维分子构象及结晶度的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

脱胶桑蚕丝(丝素)、无水氯化钙( $CaCl_2$ )、无水乙醇、甲酸(88%), 实验用化学药品均为分析纯。

收稿日期: 2005-09-12 修回日期: 2005-12-09

基金项目: 江苏省科技厅科技攻关项目(BE2004368)

作者简介: 邱芯薇(1980-), 女, 硕士生。主要研究领域为纺织新材料的研究与开发。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 纺丝液的制备

将丝素在温度为 75 °C 时溶于  $n(\text{CaCl}_2)$  :  $n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$  :  $n(\text{H}_2\text{O})$  为 1 : 2 : 8 的溶液中,然后在水中透析 3 d,过滤后在低于 30 °C 的条件下自然干燥成膜。取适量丝素膜溶于甲酸中,得到一定浓度的再生丝素溶液。

### 1.2.2 静电纺丝

将再生丝素溶液倒入纺丝管中,调整喷头到接收屏板间的距离 ( $G\text{-SD}$ ) 和高压发生器的电压,负极由接收屏接地,高压发生器使纺丝液带电,并使泰勒锥与接收屏间产生高压电场。调节毛细管中纺丝液的流量至纺丝口处无液滴自然下垂,使纺丝液形成稳定的细流,细流在静电力的作用下加速运动并分裂成细流簇,在接收屏处形成纳米级纤维毡。纺丝温度为 23 °C,相对湿度为 65 %。

### 1.2.3 形态观察以及分子构象和结晶度测定

1) 对静电纺丝素纤维毡喷金后,用日立 S-520 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察并记录其形态结构。

2) 取适量静电纺丝素纤维毡,用法国 Dilov 公司的 Labram113 型 Microscopic Spectrometer System 测定静电纺丝素纤维的拉曼光谱图,分析其分子构象。

3) 使用日本理学株式会社的 D<sub>Max</sub>-3C 型全自动 X 射线衍射仪记录静电纺丝素纤维的 X 射线衍射强度曲线。用直线连接曲线的底部,直线以上部分是结晶部分 c 和非结晶部分 a 两者的共同作用而形成的衍射,直线以下部分为康普顿散射。

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100\% = \left[ 1 - \frac{I_a}{I_{a/c}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $X_c$  为纤维的结晶度,  $I_c$  为纤维中结晶部分的衍射强度,  $I_a$  为纤维中无定形部分的纤维衍射强度,  $I_{a/c}$  为纤维的衍射强度。

由于试样均为丝素纤维,因此无定形部分的衍射强度  $I_a$  相同。由式(1)<sup>[4]</sup>可知,只要求出  $a/c$  部分的纤维衍射强度  $I_{a/c}$ ,即可比较纤维的结晶情况。本文用  $a/c$  部分所包含的像素点数表示它们面积的大小。

## 2 结果与分析

### 2.1 再生丝素甲酸溶液的静电可纺性

对于特定的高聚物溶液而言,影响静电纺纤维微细结构的工艺参数主要有纺丝液浓度、电压、喷丝

头到接收屏之间的间距  $G\text{-SD}$  以及环境温湿度等。文献[5]在研究不同浓度的再生丝素溶液静电可纺性时发现,浓度太小,溶液的粘度过低,成丝性能差;浓度过高,粘度太大,溶液难以流动,很难纺丝。质量分数为 9 % 的再生丝素溶液,具有良好的静电可纺性。

图 1 为  $G\text{-SD}$  为 10 cm 时,不同电压下静电纺丝素纤维的 SEM 照片;图 2 为电压为 12 kV 时,不同  $G\text{-SD}$  下静电纺丝素纤维的 SEM 照片。本文主要讨论质量分数为 9 % 时,电压和  $G\text{-SD}$  对静电纺丝素纤维微细结构的影响。

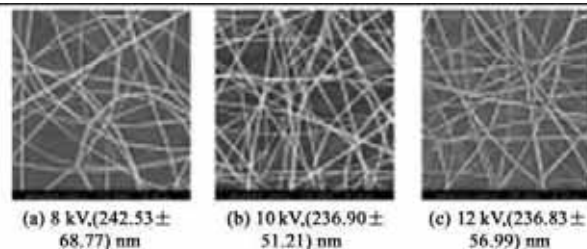


图 1 不同电压下静电纺丝素纤维的电镜照片 ( $\times 5\ 000$ )

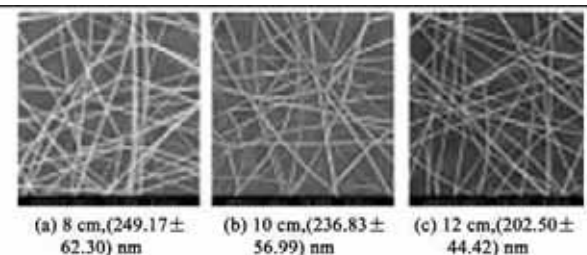


图 2 不同  $G\text{-SD}$  下静电纺丝素纤维的电镜照片 ( $\times 5\ 000$ )

## 2.2 不同工艺参数下纤维的分子构象

### 2.2.1 不同电压时静电纺丝素纤维的分子构象

设定  $G\text{-SD}$  为 10 cm,在电压分别为 10、12、15、18、20 kV 的条件下,纺制 5 块适用于拉曼光谱测试的丝素纤维毡,其拉曼光谱图如图 3 所示。

由图 3 可见,不同电压下,静电纺丝素纤维酰胺 I 和酰胺 III 的特征峰分别集中在 1 668 ~ 1 648  $\text{cm}^{-1}$  和 1 305 ~ 1 240  $\text{cm}^{-1}$  之间,其中在 1 667  $\text{cm}^{-1}$  附近和 1 255  $\text{cm}^{-1}$  附近有 2 个主要的拉曼特征峰。1 667  $\text{cm}^{-1}$  附近的特征峰对应于酰胺 I 的  $\beta$ -折叠结构,1 255  $\text{cm}^{-1}$  附近的特征峰可认为是酰胺 III 中无规卷曲和  $\alpha$ -螺旋共同作用的结果。为了更好的分析电压对分子构象的影响,从曲线上提取了这 2 个主峰的波数及相对散射强度值,列于表 1。

由表 1 可见,随电压增加,2 大主峰的强度均有减小的变化趋势,但在 20 kV 时又开始增加。从特征

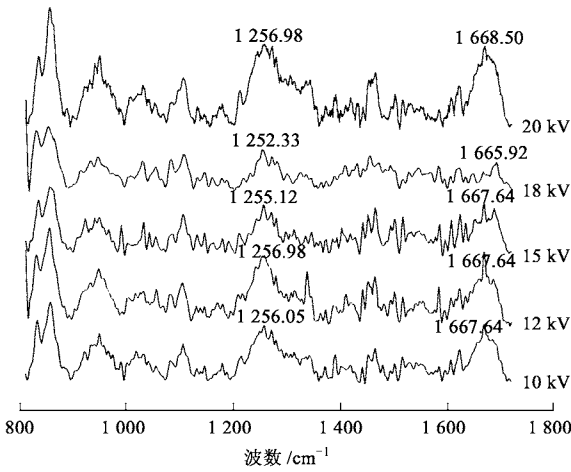


图 3 不同电压时静电纺丝素纤维的拉曼光谱图

表 1 不同电压时纤维的拉曼特征峰  
波数及相对散射强度

电压/ kV	$\beta$ 折叠(酰胺 I)		无规与 $\alpha$ -螺旋(酰胺 III)	
	波数/ $\text{cm}^{-1}$	相对散射强度	波数/ $\text{cm}^{-1}$	相对散射强度
10	1 667.64	2.23	1 256.05	2.19
12	1 667.64	1.87	1 256.98	1.75
15	1 667.64	1.39	1 255.12	1.32
18	1 665.92	0.56	1 252.33	1.34
20	1 668.50	1.80	1 256.98	1.84

注:相对散射强度为  $I/I_{1450}$ 。

峰的位置来看,电压较低时,随电压的升高,各特征峰的位置基本没有变化;而电压升高到15 kV以上时,酰胺 III中无规与  $\alpha$ -螺旋结构特征峰和酰胺 I 的  $\beta$  折叠结构特征峰的位置先后开始向低波数方向偏移;当电压增加到18 kV以上时,这 2 个特征峰位置又同时开始向高波数方向偏移。实验结果表明,随着电压的升高,静电纺丝素纤维的分子构象变化比较复杂,并非完全向有序的  $\beta$  折叠结构变化,存在着伸展分子链向卷曲或螺旋结构的转化,而卷曲或螺旋结构分子也有逐渐伸展的趋势。这是因为当 C-SD 一定时,随着电压的增加,静电力对纺丝细流的牵伸作用增强,纤维内部分子链的结构具有从无规或螺旋状变为伸展的  $\beta$  折叠结构的可能;另一方面,在整个静电纺丝过程中,除了受到静电场牵伸力作用外,整个纤维细流簇没有其它的约束,在三维空间中运行的纤维细流簇内的分子通过运动有向无规卷曲方向转化的趋势。

2.2.2 不同 C-SD 时静电纺丝素纤维的分子构象

设定电压为12 kV,在 C-SD 分别为 6、8、10、12、15 cm 的条件下,纺得 5 块适用于拉曼光谱测试的丝

素纤维毡,其拉曼光谱图如图 4 所示。

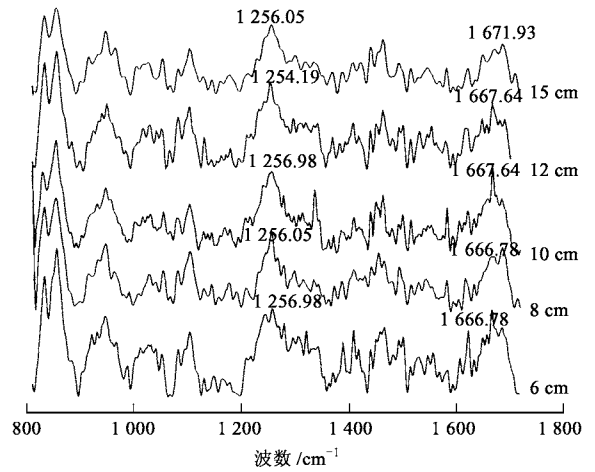


图 4 不同 C-SD 时静电纺丝素纤维的拉曼光谱图

由图 4 可见,相同电压,不同 C-SD 下纺得的丝素纤维毡的酰胺 I 和酰胺 III 拉曼特征峰的分布范围与静电纺丝素纤维大致相同。同样从曲线上 2 个主峰的位置及相对散射强度来分析随 C-SD 值变化,静电纺丝素纤维分子构象的变化情况如表 2 所示。

表 2 不同 C-SD 时纤维的拉曼特征峰  
波数及相对散射强度

C-SD/ cm	$\beta$ 折叠(酰胺 I)		无规与 $\alpha$ -螺旋(酰胺 III)	
	波数/ $\text{cm}^{-1}$	相对散射强度	波数/ $\text{cm}^{-1}$	相对散射强度
6	1 666.78	1.54	1 256.98	1.56
8	1 666.78	1.26	1 256.05	1.90
10	1 667.64	1.87	1 256.98	1.75
12	1 667.64	1.46	1 254.19	1.93
15	1 671.93	1.30	1 256.05	2.06

由表 2 可见,随 C-SD 值的增加,酰胺 I 的  $\beta$  折叠构象的特征峰强度和酰胺 III 中无规和  $\alpha$ -螺旋构象特征峰强度的变化趋势完全相反。前者有减小的趋势,而后者有增大的趋势。从特征峰的位置来看,酰胺 III 中无规与  $\alpha$ -螺旋构象特征峰的位置没有太大的偏移,酰胺 I 的  $\beta$  折叠构象的特征峰随 C-SD 的增加向高波数方向偏移。总体来看,随着 C-SD 的增加,静电纺丝素纤维内无规与  $\alpha$ -螺旋构象的分子含量增加。这是因为,一方面随 C-SD 的增加,电场强度减小,纤维受到的静电力下降;另一方面,纤维细流簇的运行路径加长,在静电力促进分子链伸展和分子通过自身运动向无规卷曲转化这两者之间,后者的作用可能更强一些,最终导致  $\beta$  折叠分子链的含量减少。从实验结果来看,对质量分数为 9% 的再生丝素溶液而言,当 C-SD 取 10 cm,电压为 12 kV 时,分子链伸展状态比较理想。

## 2.3 不同工艺参数下纤维的结晶度

### 2.3.1 不同电压时静电纺丝素纤维的结晶度

图5为G-SD为10 cm时,电压为10、12、15、18、20 kV条件下,静电纺丝素纤维的X射线衍射强度曲线。

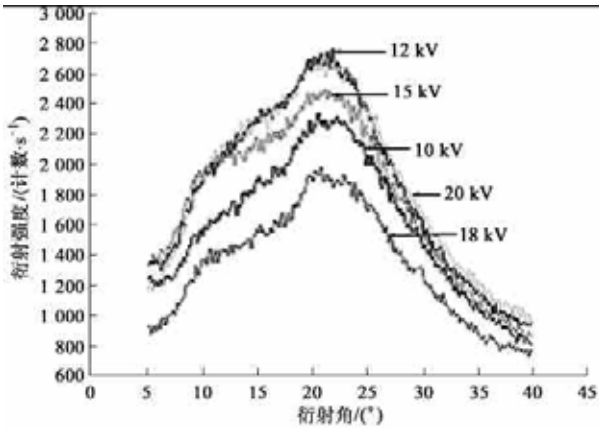


图5 不同电压时静电纺丝素纤维的X射线衍射曲线

由图5可见,各条曲线衍射峰的位置都位于衍射角为20°附近,且峰形平缓。10、12、15、18、20 kV曲线的a/c部分包含的像素点数分别为116 913、137 857、130 598、105 310、152 025。实验结果表明,纤维的结晶度并不随电压的增加呈规律性变化,开始时有一定的起伏,当电压升高到20 kV时,纤维的结晶度迅速提高,说明此时纤维分子的排列规整性好,含 $\beta$ 折叠结构的分子数增加,这与拉曼光谱的测试结果相一致。

### 2.3.2 不同G-SD时静电纺丝素纤维的结晶度

图6为电压为12 kV时,G-SD为6、8、10、12、15 cm条件下,静电纺丝素纤维的X射线衍射强度曲线。

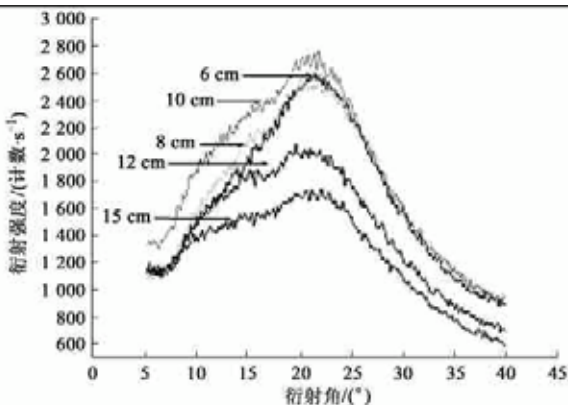


图6 不同G-SD时静电纺丝素纤维的X射线衍射曲线

由图6可见,与图5相同,各条曲线衍射峰的位置

都位于衍射角为20°附近,且峰形平缓。6、8、10、12、15 cm曲线的a/c部分包含的像素点数分别为130 616、143 773、137 857、108 834、81 205。因此可以推断:随着G-SD的增加,结晶度呈先增加后又大幅下降的趋势。这是因为,一方面因G-SD增加,纺丝细流在静电场中的运行路径和时间增加,静电力能对纤维进行充分有效地拉伸,纤维内部大分子有序排列的程度加强,有利于提高纤维的结晶度。另一方面由于G-SD增加,电场强度下降,纺丝细流受到的拉伸应力减小,对纤维内部大分子排列和取向作用削弱,造成纤维结晶度下降。这一结果与分子构象和G-SD之间关系的分析是一致的,随着G-SD的增加, $\beta$ 折叠分子链的含量减少,不利于分子之间形成整齐的结晶结构。

## 3 结论

1) 质量分数为9%的再生丝素溶液,在设定的各种工艺参数下都具有良好的静电可纺性。

2) G-SD为10 cm时,随电压的升高,静电纺丝素纤维的分子构象变化较复杂,既存在伸展分子链向卷曲或螺旋结构转化,也存在卷曲或螺旋结构分子逐渐伸展的趋势;当电压为12 kV时,随G-SD的增加,静电纺丝素纤维内无规和 $\alpha$ 螺旋构象的分子含量增加, $\beta$ 折叠分子链的含量减少。

3) 当G-SD为10 cm时,随电压的升高,静电纺丝素纤维的结晶度没有规律性变化;当电压为12 kV时,随G-SD的增加,结晶度呈先增加后大幅下降的趋势。

FZXB

### 参考文献:

- [1] 吴大诚,杜仲良,高绪珊. 纳米纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 43.
- [2] Jonathan Ayutsedea, Milind Gandhib, Sachiko Sukigarac, et al. Regeneration of bombyx mori silk by electrospinning, part 3: characterization of electrospun nonwoven mat[J]. Polymer, 2005, 46: 1625 - 1634.
- [3] 徐明,戴宏钦,潘志娟,等. 水溶性纳米级纤维毡的纺织工艺[J]. 苏州大学学报(工科版), 2005, 25(1): 14 - 18.
- [4] 潘志娟. 蜘蛛丝优异力学性能的结构机理及其模化[D]:[ 学位论文]. 苏州: 苏州大学, 2002. 69 - 70
- [5] Pan Zhijuan, Qiu Xinwei, Li Chunping, et al. Regenerated silk fibroin nanofiber: the fiber diameter distributions and mechanical properties [J]. Journal of Material Science, 2006, (3): 187 - 191.