

纳米纤维素基自愈合水凝胶的构建

徐艺倩,张丽颖,陈开留,陈俊为,卢麒麟*

(闽江学院 福建省新型功能性纺织纤维及材料重点实验室,福建 福州 350108)

摘要:纳米纤维素作为一种纳米级天然聚合物,近年来,因其来源广、可降解、机械性能好、比表面积大和绿色无毒等特性备受关注。采用球磨法制备醛基纳米纤维素,并与明胶混合,构筑既可以快速修复损伤,又可以恢复其机械性能的纳米纤维素自愈合材料,对自愈合材料领域的技术发展能起促进作用。

关键词:纳米纤维素;制备;改性;明胶;自愈合

中图分类号:TQ 352

文献标志码:A

文章编号:1673-0356(2022)06-0027-05

自愈合材料具有通用性和实用性等诸多优点,适用于多个领域,其中包括水凝胶、弹性体和膜等。水凝胶是一种具有3D结构的聚合物网络材料,其网络结构可以在自我修复中发挥重要作用^[1]。具有共价和非共价交联的自愈合水凝胶是自愈合聚合物的一种,由于其良好的生物相容性、在生理条件下损伤后快速愈合以及在生物领域的广泛应用而受到人们的青睐^[2]。超分子化学是成功制备自愈合材料的方法之一,其利用非共价键作用将两者混合形成一种超分子化学结构,制备得到的自愈合材料可具备很好的相容性和动力学特点^[3],在受到环境条件的刺激后,可以自行愈合,从而有效延长材料在各个领域的使用寿命。纳米纤维素又名纤维素纳米晶体,是一种直径在1~100 μm之间的刚性线状材料^[4],具有较高的强度、杨氏模量、结晶度等特性^[5],所以能够在合成材料的原有基础上体现出其性能;再者,其本身还具有一些独特的特性,包括低密度、高灵活性、可降解和丰富性等,使纳米纤维素可作为增强相广泛应用于聚合物水凝胶基质中。明胶本身具有优良的成膜性和生物相容性,主要由羟脯氨酸、甘氨酸和脯氨酸以及成千上万的—COOH、—NH₂等基团组成,其生物性能和物理化学性质使其成为构筑自愈合材料的优越基材。综合纤维素和明胶这2种天然高分子的特殊优良化学性质,构建纳米纤维素基

自愈合凝胶。利用TEM、FTIR、XRD、TG及DTG等手段对醛基纳米纤维素进行表征,并分析其主要特性对构筑自愈合材料的作用。通过对制备得到的自愈合材料的应变和流变分析,了解自愈合材料的压缩强度和杨氏模量的影响因素,分析其愈合效果及机理。

1 试验部分

1.1 试剂及设备

1.1.1 试剂

试验所用试剂见表1。

表1 试验试剂

| 试剂名称 | 规格 | 生产厂商 |
|------|-----|--------------|
| 高碘酸钠 | 分析纯 | 上海展云化工有限公司 |
| 浓硫酸 | 化学纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 明胶 | 化学纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 乙二醇 | 化学纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |

1.1.2 设备

试验用操作设备与仪器见表2。

表2 操作设备

| 设备名称 | 型号 | 生产厂商 |
|--------------|-----------|----------------|
| 台式高速离心机 | TG16.5 | 上海卢湘仪离心机仪器有限公司 |
| 高功率数控超声波清洗器 | KQ-800KDE | 昆山市超声仪器有限公司 |
| 高速分散器 | XHF-DY | 宁波新芝生物科技股份有限公司 |
| 磁力搅拌器 | 85-1 | 巩义市予华仪器有限责任公司 |
| 电子天平 | AX523ZH | 奥豪斯仪器(常州)有限公司 |
| YXQM行星球磨机 | YXQM-1L | 长沙米淇仪器设备有限公司 |
| 鼓风干燥箱 | DHG-9075A | 上海一恒科学仪器有限公司 |
| 集热式恒温加热磁力搅拌器 | DF-101Z | 河南省予华仪器有限公司 |

1.2 醛基纳米纤维素的制备

分别称取4份4.0 g纤维素放入球磨罐中,加入

收稿日期:2022-01-25

基金项目:福建省自然科学基金(2021J011034);福建省科技创新重点项目(高校类)(2021G02011);福州市科技计划项目(2021-S-089);国家级大学生创新创业项目(202110395003);闽江学院校长基金项目(103952021072);闽江学院引进人才项目(MJY18010)

第一作者:徐艺倩(2000—),女,本科在读,主要研究方向为纳米纤维素智能材料。

*通信作者:卢麒麟(1989—),男,博士,副教授,主要研究方向为生物质纤维功能材料,E-mail:qilinlu@mju.edu.cn。

20 mL 一定浓度的硫酸和 2.0 g 的 NaIO_4 , 进行球磨预处理。3 h 后球磨机暂停, 将玛瑙球磨罐取出, 再分别称取 4.0 g 的 NaIO_4 加入球磨罐继续氧化处理 3 h。球磨结束后, 使用去离子水将玛瑙罐中的样品洗出放入大烧杯, 量取 25 mL 的乙二醇溶液加入烧杯中, 此目的是为了分解剩余的高碘酸钠。用锡箔纸将其包裹遮光搅拌处理 5 h, 充分搅拌后, 放入离心机, 离心机的速度设为 9 000 r/min, 时间设置为 8 min。倒掉上层液体, 加入去离子水, 重复此操作进行离心, 待液体的 pH 值达到中性后, 采用高功率数控超声波清洗器对样品进行超声处理。2 h 后, 再次使用离心机进行离心操作, 设置转速为 5 000 r/min, 每次时间设置为 5 min。离心结束后, 将上层的乳白色悬浮液收集并置于烧杯中, 通过浓缩至需要的浓度, 得到原料即为醛基纳米纤维素, 具体制备流程如图 1 所示。

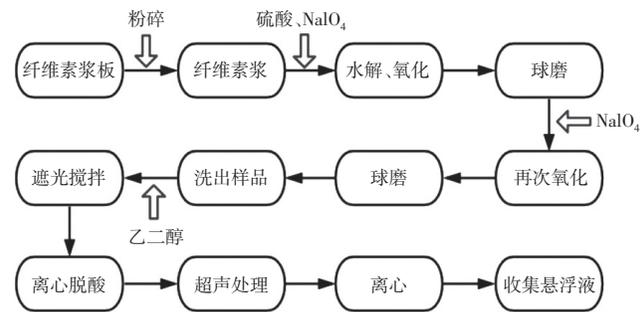


图 1 醛基纳米纤维素制备流程图

1.3 纳米纤维素自愈合材料的制备

用烧杯称取固含量 5.86% 醛基化后的纳米纤维素样品 4.267 g, 将一定量的硼砂置入其中溶解, 使硼砂的浓度为 0.1 mol/L, 提前称取一定量的四硼酸钠并配置成 0.1 mol/L 的溶液置于烧杯中, 75 °C 搅拌, 加速其溶解。待溶解后, 加入一定量的明胶并快速用玻璃棒搅拌, 冷却至室温后, 与先前制备好的醛基纳米纤维素样品混合, 并快速搅拌均匀, 保证两者充分混合后置入 12 孔细胞培养板中定型, 静置后的材料即为自愈合水凝胶。

2 分析与讨论

2.1 TEM 分析

由图 2 可以看出, 单根纳米纤维素的长度为 200~300 nm, 直径为 25~50 nm^[6]。单根的纳米纤维素结构类似短棒状, 其表面的基团呈现出来的数量较多, 比表面积较大, 此特点有助于合成复合材料增强作用力

以及提高其与其他材料作用的活化能。由于纳米纤维素的单体内部氢键含有多羟基结构, 导致有一部分单体参差交错、分布不均, 故而偶有团聚现象。

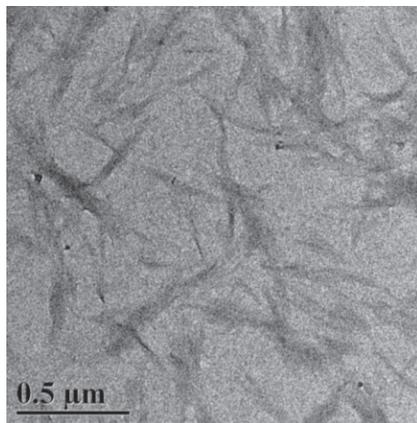


图 2 纳米纤维素 TEM 谱图

2.2 FTIR 分析

将纳米纤维素原料以及球磨制备得到的醛基化后的样品用傅里叶变换红外光谱进行表征分析其化学结构, 如图 3、表 3 所示。

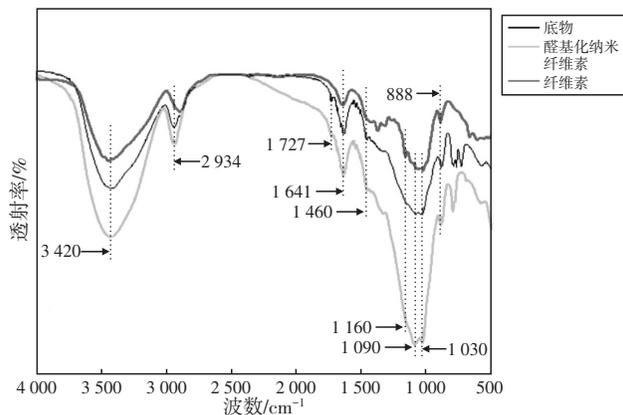


图 3 纳米纤维素原料和醛基化纳米纤维素的红外谱图

表 3 纳米纤维素原料和醛基化纳米纤维素内部特征官能团红外吸收波数

| 内部特征官能团 | 波数位置/ cm^{-1} |
|---------|------------------------|
| —OH | 3 420 |
| C—H | 2 934 |
| —CH=O | 1 727 |
| 醇的 C—O | 1 055 |
| 醚的 C—O | 1 160 |

被醛基化后的样品与纳米纤维素原料的吸收峰的位置几乎相似, 即基本特征峰均与纳米纤维素原料相差不大, “红移”和“蓝移”的现象不太明显, 峰值出现的区域范围在 500~4 000 cm^{-1} , 说明醛基化处理后的纳米纤维素仍保留着原始的结构特征。峰值在 3 420

cm^{-1} 附近的羧基吸收峰较强,比较纳米纤维素原料和醛基化后的纳米纤维素的2个吸收峰,后者峰值相比前者高,醛基化后纳米纤维素表面含有更多的一OH基团伸缩振动;此外,在 $2\,934\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰值表示 $-\text{CH}_2$ 的C—H的伸缩振动^[7];处于峰值为 $1\,727\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,641\text{ cm}^{-1}$ 之间是由C=O伸缩振动引起的;由于C—O的伸缩振动以及一部分纳米纤维素表面的一OH被醛基化,吸收峰的位置出现在 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,160\text{ cm}^{-1}$ 处,醛基前后的纳米纤维素在该波段的吸收峰变化较大。综上所述球磨后的纳米纤维素原料的一OH部分被醛基化并且减少了纳米纤维素自身氢键的作用。

2.3 XRD 分析

为了更好地了解纳米纤维素原料以及球磨制备得到的醛基化后的样品的晶体结构,使用X射线衍射仪测其相对结晶度,得出二者的XRD谱图如图4所示。

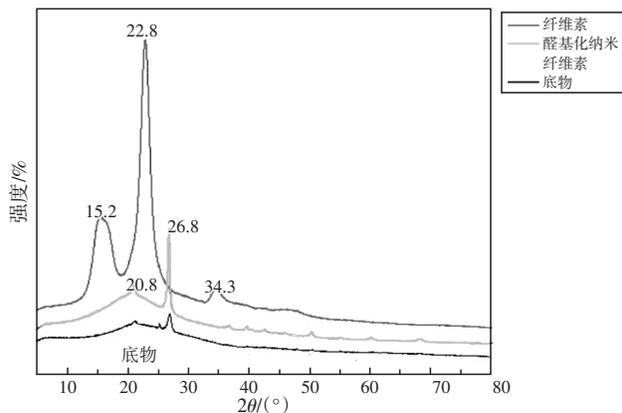


图4 纳米纤维素原料和醛基化纳米纤维素的XRD谱图

由图4可得,纳米纤维素原料的衍射峰在 15.2° 、 22.8° 、 34.3° 处较为明显,而醛基化后的样品在 20.8° 和 26.8° 处出现明显的衍射峰,衍射峰越窄,说明其结晶度越高。在球磨时,由于受到较强的机械力作用,纳米纤维素单体分子内部氢键被破坏,产生大部分无定形结构区。综上所述,醛基化后的纳米纤维素的结晶度与纳米纤维素的原料相比,前者的结晶度由于结晶区被破坏后变小。

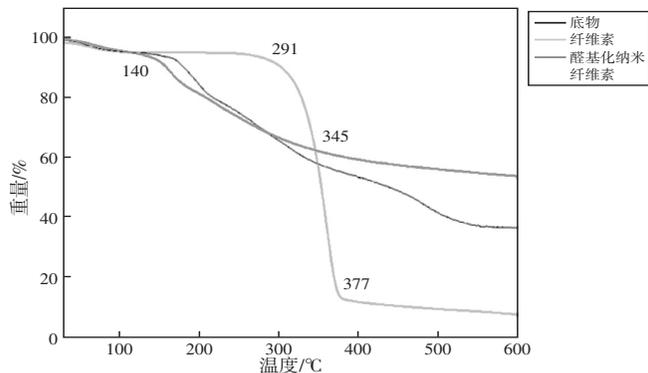
2.4 TG 和 DTG 热性能分析

运用热分析仪对纳米纤维素原料以及球磨制备得到的醛基化后的样品进行热稳定性表征。表征结果如图5(a)、(b)所示,分别为纳米纤维素原料和醛基化后的样品的TG谱图与DTG谱图。

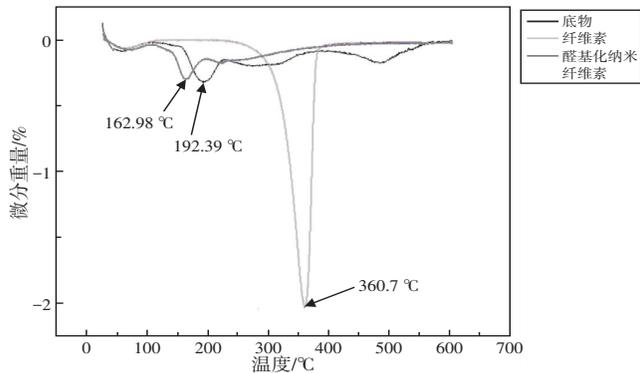
由图5可得,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 附近二者出现热失重的程度

较小。在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 以后,醛基化后的纳米纤维素和纳米纤维素原料的热失重开始出现差异,在 $0\sim 291\text{ }^\circ\text{C}$ 之间纳米纤维素原料的变化速率较慢,原因是其中含有较少的水分,故在该温度区间损失的主要是水分^[8];在 $291\sim 377\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间里,曲线呈现出明显的下降趋势,是由于纳米纤维素分解迅速,碳连接的化学键断裂导致其质量变小。与原料相比,醛基化后的纳米纤维素在 $140\sim 345\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间里达到主要热损失,这是由于其部分单元结构被破坏,致其形成的结构较不稳定。

醛基化后的纳米纤维素热降解温度比纳米纤维素原料低,是因为醛基化后的纳米纤维素部分自身的氢键断裂以及内部的团聚现象减少,这使得醛基化后的纳米纤维素在较低的温度下产生吸热分解,其稳定性降低^[9]。



(a) TG 谱图



(b) DTG 谱图

图5 纳米纤维素原料和醛基化纳米纤维素的TG及DTG谱图

2.5 愈合材料愈合前后应变性能分析

压缩应力-应变所指的是根据材料受到载荷压缩的情况下产生形变的过程,研究中采用测量应变性能的仪器对纳米纤维素自愈合材料进行力学表征,测量材料在自愈合前与自愈合后随压缩强度的改变,材料应变能力的变化的关系曲线。由图6可得,纳米纤维

素自愈合材料的压缩应变随着应变能力的增大而增大,且在55%~70%产生屈服时的应力,该区间说明纳米纤维素自愈合材料拥有良好的弹性性能。愈合前后两者的压缩应力数据结果出入不大,说明重新愈合后的材料形成紧密结构,能基本恢复到切割前的弹性效果。

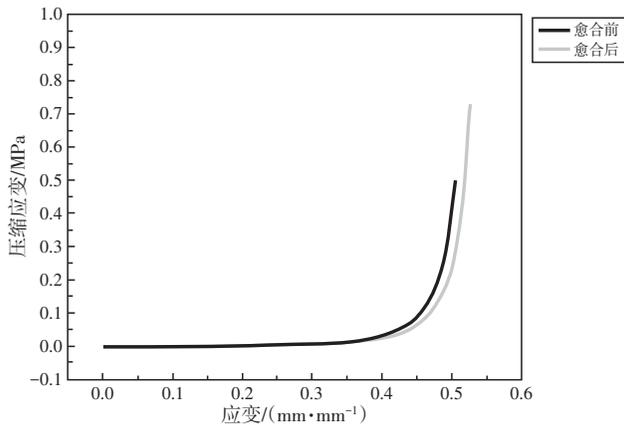


图6 纳米纤维素自愈合材料的压缩应力-应变曲线

2.6 自愈合材料的自愈合能力分析

自愈合材料最终混合比例为 $M_{\text{明胶}} : M_{\text{纤维素}} = 4 : 1$, $M_{\text{明胶}} : M_{\text{硼砂溶液}} = 13 : 87$ 。为了更好地测试所制得材料的自愈合性能,制备出2个形状相同、大小一样的纳米纤维素自愈合材料,将其中一个进行染色处理,然后使用刀片分别将二者切割一部分,保证二者的切口整齐吻合,再将2个切割的部分在无外力作用的情况下进行接触,一段时间后,染色部分与非染色部分重新愈合形成新的整体(图7)。

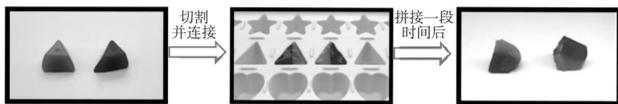


图7 纳米纤维素自愈合材料的自愈合过程

试验表明,明胶和醛基化后的纳米纤维素两者在非共价键的作用下,具有自发修复损伤和修复裂痕的能力,经过一定时间后便可恢复原状态。由此可见,醛基可以通过席夫碱键与明胶中的胺基团反应来增强网络,这种通过二者之间的分子作用力构筑而成的新型复合材料,可以大大提升材料的使用期限和使用安全性,且可以大幅度降低材料的维护成本。

3 总结与展望

以纤维素为基底,通过球磨法制备双醛纳米纤维素,并与明胶反应制备得到纳米纤维素基水凝胶。通

过TEM、XRD、FTIR、TG及DTG分析表征发现醛基纳米纤维素的部分—OH在反应过程中被消耗,从而可减少自身氢键的作用,同时也造成醛基纳米纤维素结晶度下降,热稳定性有所降低。通过对纳米纤维素/明胶自愈合材料的应变和流变分析,可以看出明胶的加入使材料结构更规整,成型速度更快,自愈合性能增强。

目前,我国对自愈合材料的研究起步还不算晚,本研究的相关成果将对自愈合材料的研发起到促进作用,拓展其在医疗、农业、保健及食品等领域的应用。

参考文献:

- [1] KAZEMI F, MOHAMADNIA Z, KABOUDIN B, et al. Synthesis and characterization of maleylated cellulose-g-polyacrylamide hydrogel using TiO_2 nanoparticles under sunlight[J]. Iranian Polymer Journal, 2017, 26(9):663-672.
- [2] SINAWANG G, OSAKI M, TAKASHIMA Y, et al. Biofunctional hydrogels based on host-guest interactions [J]. Polymer Journal, 2020, 52(8):839-859.
- [3] 裴莹,张俐娜,王慧媛,等. 纤维素/明胶复合膜的超分子结构与性能[J]. 高分子学报,2011(9):1098-1104.
- [4] 林凤采,卢麒麟,林咏梅,等. 一步法制备乙酰化纳米纤维素及其性能表征[J]. 化工进展,2016, 35(2): 559-564.
- [5] PAAKKO M, ANKERFORS M, KOSONEN H, et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels[J]. Biomacromolecules,2007,8(6): 1934-1941.
- [6] KLEMM D, SCHUMANN D, UDHARDT U, et al. Bacterial synthesized cellulose-artificial blood vessels for microsurgery[J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26(9):1561-1603.
- [7] 任海伟,李金平,张轶,等. 白酒丢糟制备微晶纤维素工艺优化及结构特性[J]. 现代食品科技,2013, 29(10): 2461-2468.
- [8] MORAN J I, ALVAREZ V A, CYRAS V P, et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers[J]. Cellulose, 2008, 15(1):149-159.
- [9] 蒋玲玲,陈小泉. 纳米纤维素晶体的研究现状[J]. 纤维素科学与技术, 2008(2): 73-78.

Construction of Nanocellulose Based Self-healing Hydrogel

XU Yiqian, ZHANG Liying, CHEN Kailiu, CHEN Junwei, LU Qilin*

(Fujian Key Laboratory of Novel Functional Textile Fibers and Materials, Minjiang University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Nanocellulose is a kind of natural polymer at the nanometer level. In recent years, it has attracted much attention because of wide source, degradability, good mechanical properties, large specific surface area and non-toxic green properties. The aldehyde-based nanocellulose was prepared by ball milling method. By mixing it with gelatin, the nanocellulose self-healing material which can quickly repair the damage and also restore its mechanical properties was constructed. It will play a positive role in promoting the technology development of self-healing materials.

Key words: nanocellulose; preparation; modification; gelatin; self-healing

(上接第 16 页)

[15] 付少举, 张佩华. 高生物相容性医用纺织材料及其研究和应用进展[J]. 纺织导报, 2018(5):34-40.

[16] GHALEI S, NOURMOHAMMADI J, SOLOUK A, et al. Enhanced cellular response elicited by addition of amniotic fluid to alginate hydrogel-electrospun silk fibroin fibers for potential wound dressing application[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2018, 172: 82-89.

[17] 李书龄, 李博, 邓会平. 经编医用玻璃纤维绷带的研究与开发[J]. 针织工业, 2012(5):17-19.

[18] 陈燕培, 夏栋林, 王雨飞, 等. 创面复合液体敷料在皮肤创伤中的治疗研究[J]. 中国生物医学工程学报 2106, 35(4):453-459.

[19] SOFOKLEOU P, STRIDE E, EDIRISINGHE M, et al. Preparation, characterization and release of amoxicillin from electrospun fibrous wound dressing patches [J]. Pharmaceutical Research, 2013, 30(7):1926-1938.

[20] KABIR S M F, MATHUR K, SEYAM A F M. A critical

review on 3D printed continuous fiber-reinforced composites: History, mechanism, materials and properties[J]. Composite Structures, 2020, 232: 111476.

[21] MURPHY C M, HAUGH M G, O'BRIEN F J, et al. The effect of mean pore size on cell attachment, proliferation and migration in collagen-glycosaminoglycan scaffolds for bone tissue engineering [J]. Biomaterials, 2010, 31(3): 461-466.

[22] 刘津池, 于森, 王侠, 等. 医用敷料用海藻酸盐纤维研究应用进展[J]. 纺织科技进展, 2020(1):1-4.

[23] 赵小红, 刘桂阳, 段春梅. 静电纺纤维在生物医用领域的应用[J]. 纺织科技进展, 2016(2): 23-30.

[24] 刘苒. 转铁蛋白修饰的新型多聚物载药纳米粒的研制及靶向逆转白血病多药耐药药的体外研究[D]. 南京: 东南大学, 2015.

[25] AGARWAL S, WENDORFF J H, GREINER A. Use of electrospinning technique for biomedical applications[J]. Polymer, 2008, 49(26): 5603-5621.

Research Status of Biomedical Fiber and Its Application

WANG Jianjian

(Dongfanghong School, Heze 262700, China)

Abstract: The performance characteristics and recent development of several common medical polymer materials were introduced. The research progress of medical fiber and its fiber products in the fields of medical bandages, absorbable sutures, wound dressing and scaffold materials were expounded. Through the use of medical polymer materials with biocompatibility, antibacterial, degradable and other characteristics, fibers and fiber products were developed or modified for the treatment and repair of damaged tissues, which showed the good development prospect of medical fibers.

Key words: biomedical fiber; stent; medical bandage; suture; wound dressing