

光交联聚乙烯醇-苯乙炔基吡啶盐缩合物/细菌纤维素凝胶的制备与表征

王 静, 王清清, 吕鹏飞, 魏取福, 黄机质

(江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要:通过紫外光交联与冷冻干燥的方法制备不同比例的聚乙烯醇-苯乙炔基吡啶盐缩合物(PVA-SbQ)/细菌纤维素(BC)复合膜。采用扫描电子显微镜对复合膜表面形貌进行表征;采用紫外分光光度计表征不同照射时间 PVA-SbQ 的交联程度;借助傅里叶变换红外光谱仪、热失重分析仪对两相复合材料的结构进行研究;通过 DCAT21 表面张力仪、MTT 测试法对该复合材料的表面亲水性及生物相容性进行探讨。结果表明,PVA-SbQ 与 BC 之间具有良好的相容性,且两者在复合膜体系中形成了良好的界面结合;随着 PVA-SbQ 比例的逐渐增加,复合凝胶表面逐渐变得平滑;紫外光交联后,复合膜表面亲水性有所降低,单位面积吸水量提高;细胞活性测试证明了 BC 与 PVA-SbQ 无细胞毒性,具有良好的生物相容性。综合以上结论可知,这种材料在生物医用材料领域中具有良好的应用前景。

关键词:细菌纤维素;聚乙烯醇-苯乙炔基吡啶盐;光交联;水凝胶

中图分类号:TQ316.31⁺2 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-7555(2015)10-0180-05

纤维素是自然界中分布最广,含量最丰富的可降解可再生资源^[1]。除了来源于植物之外,还有细菌产生的细胞外纤维素称为细菌纤维素,它的分子结构和化学组成与植物纤维素相同,都是由吡喃葡萄糖以 β -1,4 糖苷键链接而成的线型高分子聚合物。但是拥有植物纤维素所没有的独特性能,保水性好、纯度高、强度高、生物相容性好^[2,3]。细菌纤维素广泛应用于电子器件,造纸,纺织行业,它的生物相容性保证了其在生物医用领域的可能性^[4-8]。

聚乙烯醇-苯乙炔基吡啶盐缩合物(PVA-SbQ),是一种光敏高分子材料,感光性高,是在 PVA 主链接枝上 SbQ 基团。由于有 SbQ 基团的存在,PVA-SbQ 在大于 300 nm 的紫外灯照射下可发生光二聚反应形成网状结构,工艺简单,条件方便^[9]。艾玲等采用紫外光聚合法制备 PVA-SbQ/透明质酸凝胶,通过控制光照时间实现对药物的控制释放^[10]。

本文以细菌纤维素为原料,采用紫外光聚合法及冷冻干燥首次制备了 PVA-SbQ/BC 复合凝胶,并对该复合凝胶进行了一系列的表征,利用扫描电镜和原子力显微镜对凝胶表面微观结构进行了分析,借助傅里叶变换红外光谱仪、热失重分析仪对两相复合材料的

结构进行研究,采用 DCAT-21 表面张力仪对凝胶的吸水性及接触角进行测试,采用 MTT 测试法对细菌纤维素(BC)及 PVA-SbQ 进行细胞毒性评价,发现这种材料在生物医用材料领域具有良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

细菌纤维素:实验室自制;聚乙烯醇-苯乙炔基吡啶盐缩合物:168-H 型,其中 SbQ 的纯度为 99.6%,上海光毅印刷器材科技有限公司;NaOH:国药集团化学试剂有限公司;小鼠成纤维细胞 L-929;中国科学院细胞库;DMEM 培养液、胰蛋白酶;GIBCO 公司;PBS 试剂;去离子水。

101A-1B 型恒温鼓风烘箱:上海安亭科学仪器有限公司;Quanta-200 型扫描电镜:日本 HITACHI 公司;CSPM5000 型原子力显微镜:北京中西远大科技有限公司;UV-2802S 型紫外可见分光光度计:尤尼柯(上海)仪器有限公司;SCIENTA-10N 冷冻干燥机:宁波新芝生物科技股份有限公司;XQ500W 可调型氙灯电源:上海蓝晨电子有限公司;AL204 型电子天平:Mettler Toledo 型公司。

1.2 紫外光交联法制备 PVA-SbQ/BC 凝胶

收稿日期:2014-10-21

基金项目:江苏省产学研联合创新基金(BY2012068);国家自然科学基金资助项目(51203064)

通讯联系人:黄机质,主要从事功能纺织材料研究, E-mail:huangjizhisci@163.com

在无菌操作环境下,将木醋杆菌接到发酵培养基^[11]中(100 mL 的三角锥形瓶),然后放到静态培养箱中培养 7 d 制备出细菌纤维素凝胶;经过 1% NaOH 溶液 80 °C 水浴加热 4 h,再经去离子水 50 °C 水浴加热 5 h 后待用。配置质量分数为 5%,10%,15%的 PVA-SbQ 的溶液,搅拌均匀后加入 BC 凝胶浸泡 12 h;取出凝胶置于 500 W 紫外曝光灯下曝光,曝光距离为 20 cm,曝光 120 min 后获得 PVA-SbQ/BC 水凝胶,将其放入冰箱冷冻 24 h 后转至冷冻干燥机中冷冻干燥。所得样品做后续表征。

1.3 PVA-SbQ/BC 性能表征

1.3.1 SEM 测试:将干膜样品真空条件下进行喷金,采用扫描电子显微镜表征样品的表面形貌。

1.3.2 红外光谱测试:样品研磨后,KBr 压片制样,采用美国 Nicolet 公司的 Nicolet Nexus 型红外光谱仪分别对 PVA-SbQ/BC 复合凝胶,PVA-SbQ,BC 进行红外光谱分析。

1.3.3 TGA 测试:称取一定量样品,利用 TGA SD-TA 851 型热重分析仪(北京林音科技有限公司),N₂ 气氛,以 10 °C/min 的升温速率从 50 °C 升温至 600 °C,观察样品质量随温度的变化情况,并将质量对温度求导,得到质量变化率与温度的关系,即 DTG 曲线。

1.3.4 接触角及吸水性测试:采用 DCAT-21 表面张

力仪进行吸液性测试及静态接触角表征。将样品放在样品台上,通过微量注射器每次注射 3 μL 水滴到样品表面测量样品接触角。将样品裁剪成长 3 cm,宽 1 cm,用铁夹夹住,铁夹连接到电子微天平,成为测量探针,待样品浸没水中 5 mm 停止上升,整个过程中的作用力变化被微测天平实时记录,最终得到吸液量数值。

1.3.5 细胞毒性测试:采用 MTT 测试法对 BC 及 PVA-SbQ 进行细胞毒性测试。将小鼠成纤维细胞(L-929)按每孔 3000 个细胞铺 96 孔板,板中每孔加入 100 μL MTT 溶液(质量浓度 5 g/L 即 0.5% MTT, pH 值 7.4)。继续在体积分数 5% CO₂, 37 °C 条件培养 4 h,吸去孔内培养液。用酶标仪测定 570 nm 下的吸光值。根据 A 值绘制细胞生长曲线,计算各实验组细胞相对增殖率。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜分析

BC、PVA-SbQ/BC 复合凝胶扫描电镜图如图 1 所示。纯 BC 膜表面由纤维纵横交错的形成一些小片段,纤维不是独立地存在。BC/PVA-SbQ 复合凝胶,随着 PVA-SbQ 含量的提高,表面变得光滑均一,可能由于 BC 与 PVA-SbQ 分子之间的氢键缔合破坏了 PVA-SbQ 和 BC 的自聚力,相容性提高。

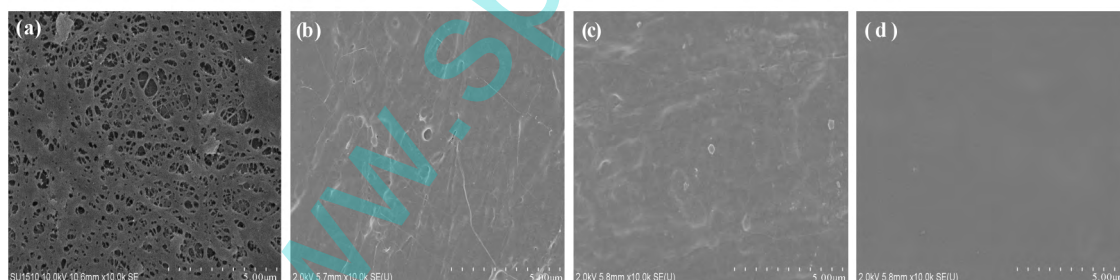


Fig. 1 SEM of PVA-SbQ/BC cellulose gel prepared from (a) 0% PVA-SbQ, (b) 5% PVA-SbQ, (c) 10% PVA-SbQ, (d) 15% PVA-SbQ solution

2.2 PVA-SbQ/BC 凝胶的 AFM 分析

Fig. 2 为 BC、PVA-SbQ/BC 复合凝胶的原子力显微镜图。样品表面粗糙度分析采用 AFM 分析。纯 BC 凝胶纤维结构很明显,平均面粗糙度为 26.8 nm,随着 PVA-SbQ 含量的提高,细菌纤维素纤维逐渐被紫外光照的 PVA-SbQ 覆盖,PVA-SbQ/BC 复合凝胶的平均面粗糙度降到 4.77 nm,可能由于两者分子间氢键作用较强,缠绕,穿插从而使其表面变得光滑,延展性提高。

2.3 紫外可见光光谱分析

Fig. 3 是 PVA-SbQ 在紫外光照不同时间的光交联程度。在 340 nm^[12] 处,存在紫外光吸收,并且随着光照时间延长,PVA-SbQ 紫外光交联程度逐渐加强,在 120 min 左右 PVA-Sb 达到完全交联。从而本实验选择光照时间为 120 min。

2.4 红外光谱分析

BC、PVA-SbQ、PVA-SbQ/BC 复合凝胶的红外光谱图如图 4 所示。在纯 BC 的红外光谱图中,1055 cm⁻¹ 处存在很强的吸收峰,是碳氧键的伸缩振动峰,2920 cm⁻¹ 和 3450 cm⁻¹ 处分别是 C-H 键和 O-H 键

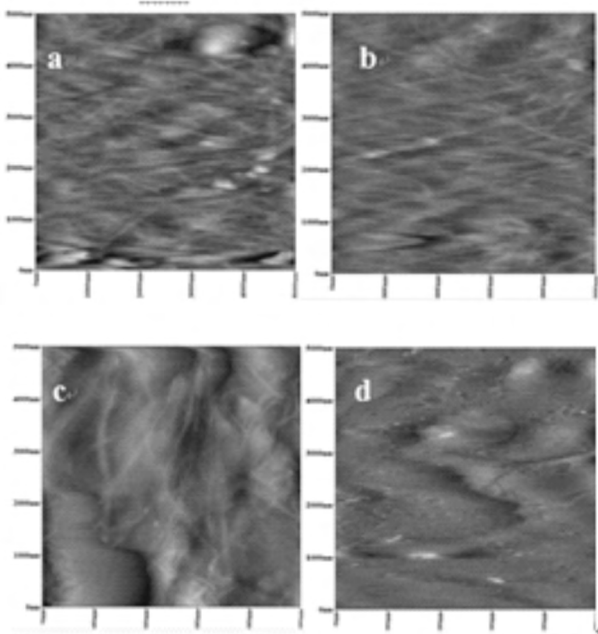


Fig. 2 AFM of PVA-SbQ/BC cellulose prepared from (a) 0% PVA-SbQ, (b) 5% PVA-SbQ, (c) 10% PVA-SbQ, (d) 15% PVA-SbQ solution

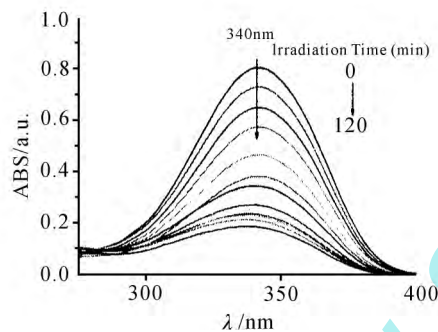


Fig. 3 UV-Vis spectra

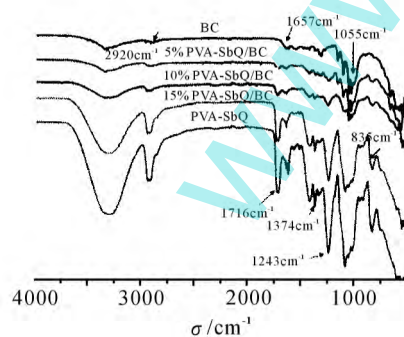


Fig. 4 FT-TR of BC, PVA-SbQ, PVA-SbQ/BC composite gel

伸缩振动产生的吸收峰。PVA-SbQ 图谱中, 1716 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{N}$ 吸收峰, 1374 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 吸收峰, 1243 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 键的吸收峰。从 PVA-SbQ/BC 复合凝胶中可以发现, 随着 PVA-SbQ 含量的增加, PVA-SbQ 的特征吸收峰逐渐增强, 在 835 cm^{-1} 处出

现了 1 个吸收峰是 SbQ 基团上苯环的面外弯曲振动。这一结果表明复合膜中 PVA-SbQ 与 BC 之间存在一定的氢键缔合作用, 说明了 PVA-SbQ 的存在。

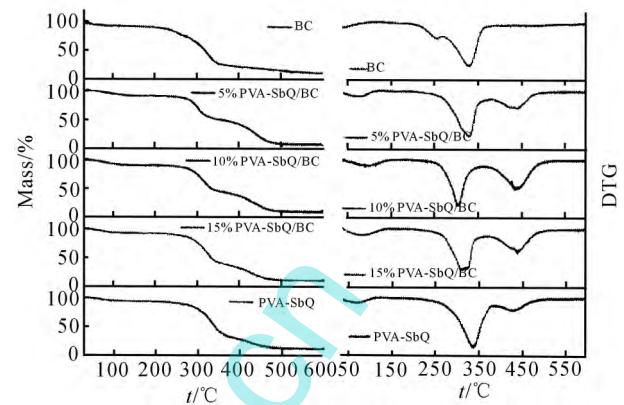


Fig. 5 TG and DTG of PVA-SbQ/BC composite gels with different concentrations of PVA-SbQ

2.5 PVA-SbQ/BC 凝胶的热失重分析

Fig. 5 为 BC、PVA-SbQ、PVA-SbQ/BC 复合凝胶的 TG 和 DTG 结果。从 Fig. 5 中可以看出, 整体经过 3 个阶段的热分解失重, 在 480 $^{\circ}\text{C}$ 附近达到平衡。BC 在 0~100 $^{\circ}\text{C}$ 之间质量稍稍减小, 这是 BC 脱水产生的, 在 300~400 $^{\circ}\text{C}$ 之间纤维素质量迅速减少, 在此阶段质量损失了 68%, 这是由于 BC 的分解造成的, 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 以后, 样品质量下降缓慢, 进入平稳期。对于 PVA-SbQ 膜的热分解观察, 50~120 $^{\circ}\text{C}$ 对应于水分的蒸发, 250~350 $^{\circ}\text{C}$ 对应于 PVA-SbQ 的降解, 380~480 $^{\circ}\text{C}$ 对应于熔融产生的副产物。复合 PVA-SbQ/BC 凝胶第 1 次热分解在 250 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 失重率为 10%。这一阶段是水分子的蒸发。第 2 阶段的热分解在 435 $^{\circ}\text{C}$ 左右发生了脱羧脱碳反应生成一氧化碳和二氧化碳。由 BC 和 PVA-SbQ/BC 复合凝胶 TG 和 DTG 曲线比较可得, PVA-SbQ 的加入提高了样品的热稳定性, 可能由于 2 种大分子的相互作用所致。

Tab. 1 Cell proliferation and cytotoxicity in vitro for various culture materials

Group	A	RGR/%	rate	
BC	low concentration	1.418±0.103	121.9	0
	median concentration	1.251±0.193	107.6	0
	high concentration	1.408±0.222	121.1	0
	control group	1.084±0.150	100	
PVA-SbQ	low concentration	1.081±0.008	110.7	0
	median concentration	1.000±0.067	102.2	0
	high concentration	1.084±0.038	110.9	0
	control group	0.981±0.009	100	

2.6 PVA-SbQ/BC 凝胶的吸液性及接触角分析

Fig. 6 为不同浓度 PVA-SbQ 复合凝胶的亲疏水性能。如图 6(a), 随着 PVA-SbQ 含量的提高, 凝胶的单位体积的吸液量随之升高。如图 6(b), 随着 PVA-SbQ 含量的提高, 凝胶表面对水的接触角由 64° 增加到 88° 再稍稍降到 85° 。BC 和 PVA-SbQ 结构中

含有许多 $-OH$ 等亲水基团, 这些基团因为氢键作用缔合成三维网络结构, 因而亲水基团被包埋, 疏水的聚合物则被暴露, 亲水性有所下降。但是 PVA-SbQ 增加过多, BC, PVA-SbQ 的相容性变差, 链段上的极性基团可能重新取向, 膜表面变得较为亲水, 接触角就有所降低。

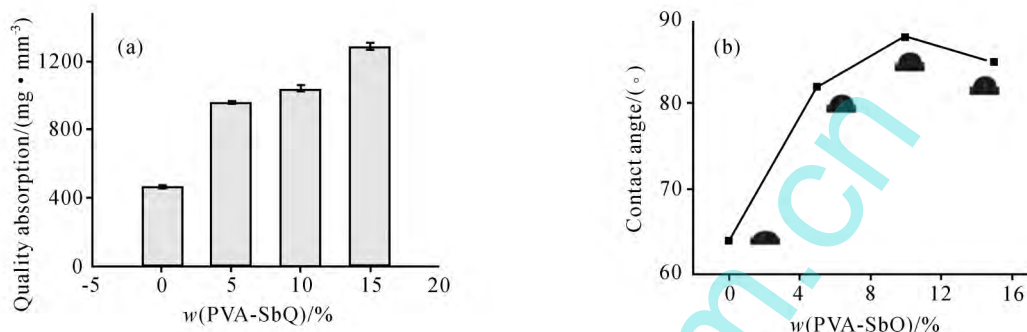


Fig. 6 (a) Water absorption and (b) contact angle of PVA-SbQ/BC composite gels with different concentrations of PVA-SbQ

2.7 细胞毒性评价

浸提液培养 L-929 细胞 24 h 后各组的吸光度(A)值、细胞相对增殖率(RGR)及细胞毒性分级见 Tab. 1。从 MTT 实验结果可知, 在各实验组, L-929 细胞第 24 h 的细胞相对增殖率均在 100% 以上, 毒性分级为 0。BC 及 PVA-SbQ 与试剂对照组之间的 A 值差异无统计学意义 ($P > 0.05$), 表示 BC 及 PVA-SbQ 无细胞毒性。

3 结论

首次尝试紫外光交联和冷冻干燥制备了 BC/PVA-SbQ 复合凝胶, 通过增加 PVA-SbQ 的含量, 使复合凝胶表面单位体积吸水量提高到 1297 mg/mm^3 , 亲水性有所降低, 表面变得光滑均一, UV-vis 图谱可以得到 PVA-SbQ 的随光照时间的交联程度, MTT 测试证明了 BC 及 PVA-SbQ 无细胞毒性, 具有良好的生物相容性。综合以上结论可知, 这种材料在生物医用材料领域中具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] Habibi Y, Lucia A, Rojas O. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and application [J]. Chem. Rev., 2010, 110: 3479-3500.
 [2] Pircher N, Veigel S, Aigner N, et al. Reinforcement of bacterial cellulose aerogels with biocompatible polymers [J]. Carbohydr. Polym., 2014, 111: 505-513.
 [3] Iguchi M, Yamanaka S, Budhiono A. Bacterial cellulose—a masterpiece of nature's arts [J]. J. Mater. Sci., 2000, 35: 261-270.

[4] Montrikittiphant T, Thanit T, Min L, et al. Bacterial cellulose nanopaper as reinforcement for polylactide composites: renewable thermoplastic nanoPaPreg [J]. Macromol. Rapid Commun., 2014, 35: 1640-1645.
 [5] Juntaro J, Ummartyotin S, Sain M, et al. Bacterial cellulose reinforced polyurethane-based resin nano-composite: a study of how ethanol and processing pressure affect physical, mechanical and dielectric properties [J]. Carbohydr. Polym., 2012, 87: 2464-2469.
 [6] Sai H, Xing L, Xiang J, et al. Flexible aerogels based on an interpenetrating network of bacterial cellulose and silica by a non-supercritical drying process [J]. J. Mater. Chem. A, 2013, 1: 7963-7970.
 [7] Mohamad N, Amin M C I M, Pandey M, et al. Bacterial cellulose/acrylic acid hydrogel synthesized via electron beam irradiation: accelerated burn wound healing in an animal model [J]. Carbohydr. Polym., 2014, 114: 312-320.
 [8] Olsson R T, Samir M A, Salazar A, et al. Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates [J]. Nature Nanotechnol., 2010, 5: 584-588.
 [9] Uhlichay T, Tomaschewski G, Komber H. Synthesis of a hydrophobised and photocrosslinkable prepolymer based on poly(vinyl alcohol) [J]. React. Funct. Polym., 1995, 28: 55-60.
 [10] 艾玲, 白绘宇, 刘石林, 等. 紫外光聚合制备 PVA-SbQ/透明质酸凝胶及其性能研究 [J]. 功能材料, 2011, 42(Z2): 346-349.
 Ai L, Bai H Y, Liu S L, et al. Study on preparation and properties of PVA-SbQ/hyaluronic acid hydrogel via UV light polymerization [J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(Z2): 346-349.
 [11] Park W I, Kim H S, Kwon S M, et al. Synthesis of bacterial

celluloses in multiwalled carbon nanotube-dispersed medium[J].
Carbohydr. Polym., 2009, 77: 457-463.

native hyaluronan and styrylpyridinium in aqueous solution[J].
Carbohydr. Polym., 2011, 86: 678-683.

[12] Xu J, Bai H Y, Yi C L, *et al.* Self-assembly behavior between

Preparation and Characterization of Cross-Linked Polyvinyl Alcohol Bearing Styrylpyridinium Group/Bacterial Cellulose Gels

Jing Wang, Qingqing Wang, Pengfei Lü, Qufu Wei, Jizhi Huang

(Key Laboratory of Eco-Textiles of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: In this work, polyvinyl alcohol bearing styrylpyridinium group (PVA-SbQ) / bacterial cellulose (BC) composite gel with different mass ratio of PVA-SbQ were prepared via UV cross-linking and freeze drying. Morphologies of composite gels were characterized by SEM, the degree of cross-linked PVA-SBQ under different exposure time was characterized by UV spectra, the structure of two-phase composite materials was characterized by FT-IR, TGA. Finally the surface hydrophilicity and biocompatibility of composite materials were discussed through DCAT21 surface tension meter and MTT tests. The results indicate that PVA-SbQ and BC have a good compatibility, both the composite film has formed a good interface combination in the system; as the concentration of PVA-SbQ improves, the surface of composite nanofibers film becomes smoothly; after the UV cross-linking, the surface hydrophilicity of composite films decreases, the water absorption of per unit area is improved; MTT test proves that the BC and PVA-SbQ have no cytotoxicity, the composite films have good biocompatibility. Based on the above conclusion, the materials have good application prospects in the field of biomedical materials.

Keywords: bacterial cellulose; polyvinyl alcohol bearing styrylpyridinium group; cross-linked; hydrogel

(上接第 179 页。continued from p. 179)

Preparation of Dye Modified Graphene Oxide-Polyaniline Composites and Their Electrochemical Performances

Guo Chen, Jifeng Zheng, Qiufeng Lü

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

ABSTRACT: Graphene oxide was used to prepare three types of dye modified graphene oxide by adsorbing dyes of acid blue 74, methylene blue, and congo red. The as-prepared dye modified graphene oxide was used to fabricate dye modified graphene oxide/polyaniline composites via an in-situ chemical polymerization. The nanocomposites were labelled as acid blue 74 modified graphene oxide/polyaniline (GAP), methylene blue modified graphene oxide/polyaniline (GMP), and congo red modified graphene oxide/polyaniline (GCP) composites, respectively. Furthermore, their electrochemical properties as electrode materials for supercapacitor were studied. The results demonstrate that polyaniline (PANI) nanorods in the GAP composite are 20~30 nm in diameter and 100~150 nm in length, and the PANI arrays are uniformly and orderly constructed in the composite; whereas the PANI nanorods in GMP and GCP composites possess larger size in diameter and length, which are partly aggregated together. The specific capacitances of GAP, GMP, and GCP are up to 419 F/g, 401 F/g, and 399 F/g, respectively, at a current density of 0.5 A/g. Comparing with the specific capacitance of PANI (399 F/g), these composites display enhanced specific capacitances.

Keywords: supercapacitor; dye modified graphene oxide; polyaniline; electrode material