

聚乳酸/醋酸纤维素蜂窝状复合多孔膜的形成与控制

赵璠云,穆寄林,丁晓红,徐 婕,胡家朋*,林 皓,付兴平

(福建省生态产业绿色技术重点实验室,武夷学院生态与资源工程学院,武夷山 354300)

摘要:以聚乳酸(PLLA)和醋酸纤维素(CA)为成膜材质,在一定温度和湿度条件下,利用水蒸气辅助法成功制备 PLLA/CA 蜂窝状复合多孔膜。研究溶剂种类、湿度、聚合物浓度、聚合物比例和成膜温度等条件对蜂窝孔形成的影响。实验结果表明环境湿度从 43% 增加至 91%,蜂窝孔的孔径从 $1.67 \pm 1.34 \mu\text{m}$ 增加至 $5.01 \pm 1.34 \mu\text{m}$,且孔径大小与湿度呈现一阶线性关系。通过理论推导得到拟合直线的斜率为 0.068,即环境湿度每增加 1%,孔直径增加 $0.068 \mu\text{m}$,孔直径的增长率为 $0.068 \mu\text{m}/\%$ 。聚合物浓度从 1 wt% 增加至 6 wt%,蜂窝孔的孔径呈现先增大后减小的趋势。温度在 10~50 °C 范围内,环境温度对孔形貌及其孔径并无太大影响。纯 PLLA 蜂窝状多孔膜的水接触角为 $(128.1 \pm 2.4)^\circ$,随着体系中 CA 含量增加,多孔膜的水接触角降低。当 PLLA/CA=5:5 时,水接触角为 $(50.2 \pm 1.4)^\circ$,说明体系中加入一定量 CA 后,多孔膜的亲水性提高,亲水性的提高有利于细胞在其表面的粘附、迁移、繁殖和生长。

关键词:水蒸气辅助法;聚乳酸;醋酸纤维素;蜂窝孔;亲水性

有序结构的微孔薄膜具有许多独特的优点,如比表面积大、孔径均一及表面粗糙度高等,使其在细胞培养、超疏水材料、分离过滤膜、化学传感和微图像技术等领域具有广泛的应用前景^[1~4]。目前有序微孔薄膜主要通过光刻法、软刻蚀技术和自组装技术等方法制备^[5~7]。以上方法存在制备过程复杂、成本高和孔径调控困难等缺点,使有序微孔薄膜的应用受到限制。1994 年,Widawski^[8]以星型聚苯乙烯为成膜聚合物,在高湿度条件下制备得到高度规整的蜂窝状多孔膜,该方法称为水蒸气辅助法或 Breath Figure 法。随后 Srinivasarao^[9]和 Schatz^[10]等提出了聚合物溶液中水滴空腔的形成机理,使水蒸气辅助法得到了快速发展。

目前水蒸气辅助法制备的蜂窝状多孔膜被广泛应用于医学、生物、化学和光学等领域^[11,12]。蜂窝状多孔膜的形成主要是通过高挥发性溶剂的挥发,使水蒸气在聚合物表面冷凝并聚集,在毛细管流和回流的作用下,水滴在聚合物表面有序紧密堆积,当溶剂和水都挥发后,即得到有序规整的蜂窝状多孔膜。

聚乳酸(PLLA)具有良好的生物相容性、生物降解性和较高渗透性,是一种良好的组织工程支架材料。前期,我们已通过水蒸气辅助法制备了 PLLA 蜂窝状多孔膜^[13]。然而 PLLA 分子链为疏水性的刚性链,故 PLLA 多孔膜材料呈现出脆性和疏水性,不利于其在组织工程支架中的应用。因此,与各种材料复合成为改善其脆性和提高亲水性的重要方法。如张幼珠等^[14]将 PLLA 与丝素蛋白复合,提高了其机械性能,改善亲水性,使其有利于细胞的粘附和生长。醋酸纤维素(CA)是天然高分子纤维素的衍生物,是一种具有良好的生物相容性和生物可降解性的材料,将 CA 加入 PLLA 中可明显改善 PLLA 的机械性能以及提高亲水性。例如,Hou 等^[15]通过电纺方法制备了 PLLA/CA 复合纤维,与纯 PLLA 纤维相比,复合纤维的拉伸强度从 0.402 MPa 增加到 0.750 MPa,断裂伸长率从 26% 增加到 51%,拉伸模量从 9.59 MPa 增加到 29.00 MPa,而水接触角反而从 106° 减小到 69° 。而采用水蒸气辅助法制备 PLLA/CA

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.10.014

收稿:2021-06-15;修回:2021-08-06;

基金项目:国家自然科学基金(51406141),福建省自然科学基金(2020J01412、2020J01414),南平市基金(2019J06),南平市产业研究院(N2020Z012);

作者简介:赵璠云(1983-),男,福建省人,副教授。E-mail:wyulrl@163.com;

* 通讯联系人:胡家朋,博士,教授。E-mail:wyuwqhjp@163.com.

蜂窝状复合多孔膜鲜有相关文献报告。

基于以上原因,本研究分别以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲烷、三氯甲烷、丙酮或四氢呋喃为溶剂,通过水蒸气辅助法制备 PLLA/CA 蜂窝状复合多孔膜,研究溶剂种类、聚合物浓度、聚合物比例、湿度和成膜温度等条件对多孔膜形成的影响,以求得最佳成膜条件。

1 实验部分

1.1 材料

醋酸纤维素(CA),数均分子量 3×10^4 ,乙酰基含量 39.8%,购于 Sigma-Aldrich 公司;聚乳酸(PLLA),重均分子量 1×10^5 ,购于深圳光华伟业有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲烷、三氯甲烷、丙酮、四氢呋喃,分析纯,购于国药化学试剂有限公司;其余试剂为市售分析纯。

1.2 聚乳酸/醋酸纤维素蜂窝状复合多孔膜的制备

将一定质量的 PLLA 和 CA 分别溶于 DMF、四氢呋喃、三氯甲烷、丙酮和二氯甲烷溶剂中,配制成聚合物质量浓度分别为 1 wt%、2 wt%、4 wt%和 6 wt%的铸膜液,用微量注射器吸取铸膜液 80 μ L,在一定温度和湿度条件下,将铸膜液注射到玻璃基板上浇筑成膜。其中湿度由密闭条件下饱和盐溶液控制,碳酸钾、溴化钠、氯化钠、氯化钾和硝酸钾的饱和溶液分别对应的相对湿度为 43%、56%、75%、83%和 91%。密闭容器放在恒温水浴中,环境温度由恒温水浴锅控制。待溶剂挥发后,50 $^{\circ}$ C 真空干燥得到 PLLA/CA 蜂窝状复合多孔膜。PLLA/CA 蜂窝状复合多孔膜的制备条件如表 1 所示,其中,PLA/CA 为两者的质量比(下同)。

表 1 PLLA/CA 蜂窝状复合多孔膜的制备条件
Table 1 Preparation condition of PLLA/CA honeycomb composites porous membranes

研究条件	溶剂	PLLA/CA (质量比)	相对湿度 (<i>R. H.</i> %)	聚合物浓度 (wt %)	温度 ($^{\circ}$ C)
1	DMF、四氢呋喃、三氯甲烷、 丙酮、二氯甲烷	9:1	91	2	30
2	二氯甲烷	9:1	43、56、75、83、91	2	30
3	二氯甲烷	10:0、9.5:0.5、9:1、7:3、5:5	91	2	30
4	二氯甲烷	9:1	91	1、2、4、6	30
5	二氯甲烷	9:1	91	2	10、20、30、40、50

1.3 表征

利用日本 JEOL 公司 JSM-7500F 型扫描电子显微镜观察蜂窝孔形貌,喷金处理,喷金电流 30 mA,时间 90 s,采用仪器自带软件 Smileview 2.0 测量蜂窝孔孔径大小,取 20 个数值,求平均值。采用 SL2008 型接触角仪(上海梭伦信息科技有限公司)测量样品的水接触角,测试温度为 25 $^{\circ}$ C。

2 结果与讨论

PLLA 和 CA 的溶解度参数分别为 20.1 和 21.2 (J/cm^3)^{1/2},根据相似相容和溶解度参数相近的原则,表 2 列出了溶解 PLLA 和 CA 的常见溶剂,经过试验结果表明在聚合物质量浓度为 1 wt%~6 wt% 的范围内,DMF、四氢呋喃、三氯甲烷、丙酮和二氯甲烷均能溶解 PLLA 和 CA 共混物。图 1 为聚合物浓度 2 wt%、环境相对湿度 91%和温度为 30 $^{\circ}$ C 条件下,通过水蒸气辅助法得到 PLLA/CA 复合多孔膜扫描电镜图。以 DMF 为溶剂,只能得到表面较光滑膜(图 1a)。主要由于 DMF 的沸点为 153 $^{\circ}$ C,沸点高溶剂挥发速度慢,不足以在铸膜液表面形成较大温度差,水蒸气无法在铸膜液表面冷凝聚集,最后溶剂挥发

只能得到较光滑膜。然而采用四氢呋喃、三氯甲烷、丙酮和二氯甲烷都得到了多孔结构,其中四氢呋喃和三氯甲烷的孔大小分别为 $12.52\pm9.21\text{ }\mu\text{m}$ 和 $10.90\pm8.32\text{ }\mu\text{m}$,此两种溶剂得到的孔疏松、孔大小不均一,而且是独立的表面孔结构(图 1b 和 1c)。丙酮虽然也得到了较密集的孔结构,但其孔结构不规整(图 1d)。以二氯甲烷为溶剂得到了规整的蜂窝孔结构(图 1e),孔直径为 $5.01\pm1.34\text{ }\mu\text{m}$ 。与其他四种溶剂相比,二氯甲烷的沸点只有 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,在环境湿度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,溶剂挥发速度最快,可以在铸膜液表面形成足够的温度差,使环境中的水蒸气在铸膜液表面冷凝,在毛细管流和回流的作用下,水滴紧密堆积,最后溶剂和水挥发后,得到规整的蜂窝孔结构。因此本研究采用二氯甲烷为溶剂制备 PLLA/CA 蜂窝状复合多孔膜。

表 2 各溶剂参数和 PLLA/CA 复合多孔膜孔大小
Table 2 Parameter of solvent and pore size of PLLA/CA porous membranes

溶剂	沸点 ($^{\circ}\text{C}$)	密度 (g/mL)	溶解度参数 (J/cm^3) ^{1/2}	孔径大小 (μm)
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	153	0.9445	24.7	—
四氢呋喃	66	0.5823	18.5	12.52 ± 9.21
三氯甲烷	62	1.4840	18.7	10.90 ± 8.32
丙酮	56	0.7845	19.7	2.01 ± 1.20
二氯甲烷	40	1.3255	20.2	5.01 ± 1.34

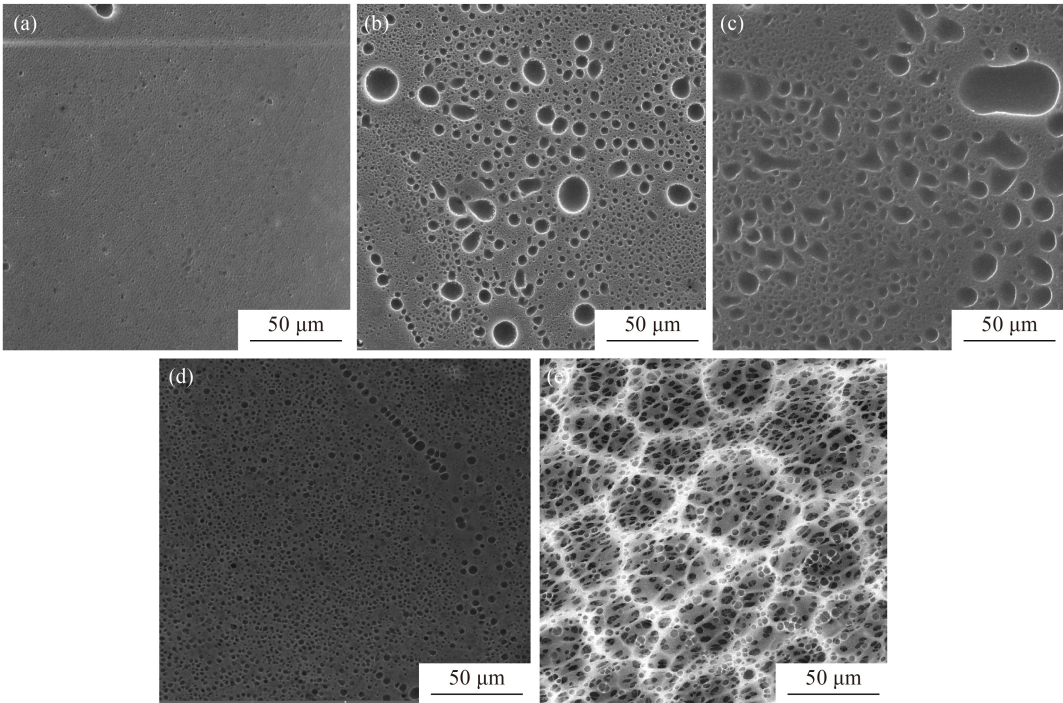


图 1 PLLA/CA 蜂窝状复合多孔膜不同溶剂溶解的扫描电镜照片
(a) DMF, (b) 四氢呋喃, (c) 三氯甲烷, (d) 丙酮, (e) 二氯甲烷

Figure 1 SEM images of PLLA/CA honeycomb composites porous membranes
(a) DMF, (b) tetrahydrofuran, (c) chloroform, (d) acetone, (e) dichloromethane

环境相对湿度是形成水滴模板的前提,环境湿度对孔形成及其形貌有重要影响。图 2 为不同环境相对湿度对形成 PLLA/CA 蜂窝孔形貌的影响。环境相对湿度为 43% 时,只能形成少量孔径为 $1.67\pm0.79\text{ }\mu\text{m}$ 的独立孔结构,其孔密度低。主要因为湿度低无法在铸膜液表面形成足够的水滴模板,因而无

法形成规整的蜂窝孔。然而当环境湿度增加至 56% 时,得到直径为 $2.51 \pm 0.72 \mu\text{m}$ 的孔,相比于相对湿度为 43%,孔密度有所增加。进一步增加相对湿度至 75%~91%,得到了规整的蜂窝孔结构。图 2(f)为相对湿度与孔大小的关系,从图中可知,环境湿度从 43% 增加到 91%,孔径大小从 $1.67 \pm 0.79 \mu\text{m}$ 增加到 $5.01 \pm 1.34 \mu\text{m}$,且孔径大小与环境湿度呈现较好的线性关系。Zhao 等^[16]认为孔径大小与环境湿度存在如下关系:

$$\frac{dR_i}{dt} = kV_w H_r \tag{1}$$

式中 R_i 为水滴半径, V_w 为水的摩尔体积, H_r 为环境相对湿度,从上式可知水滴半径与环境湿度成正比关系。通过图 2(f)可计算得到拟合直线的斜率为 0.068,即环境湿度每增加 1%,孔直径增加 $0.068 \mu\text{m}$,孔直径的增长率为 $0.068 \mu\text{m}/\%$ 。

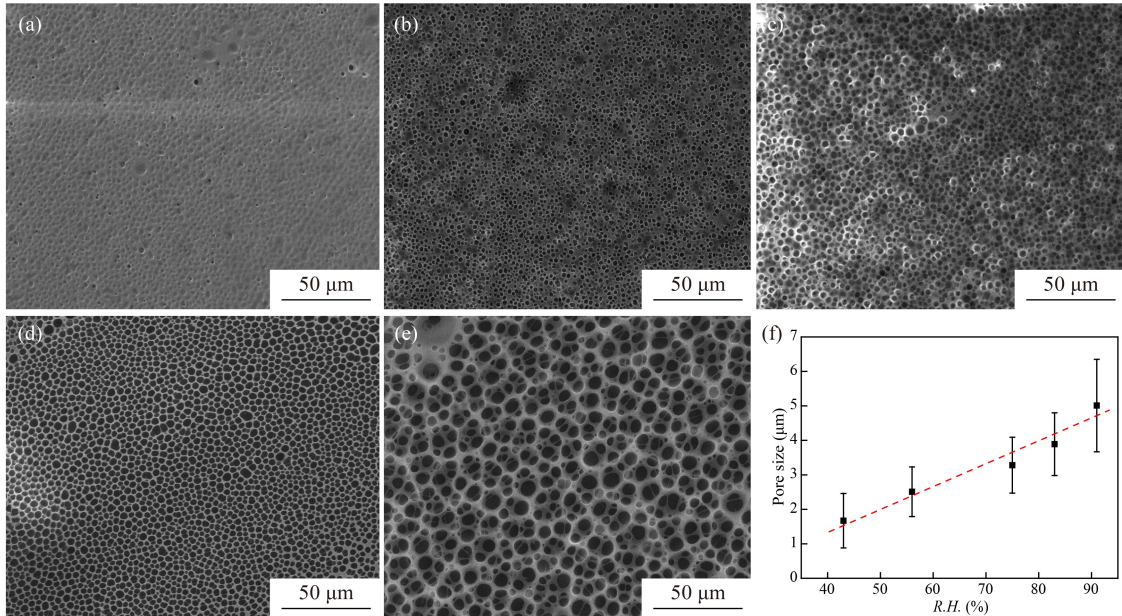


图 2 PLLA/CA 蜂窝状复合多孔膜不同相对湿度得到的扫描电镜照片

(a) 43%, (b) 56%, (c) 75%, (d) 83%, (e) 91%, (f) 相对湿度与孔大小之间的关系

Figure 2 SEM images of PLLA/CA honeycomb composites porous membranes obtained from different relative humidities: (a) 43%, (b) 56%, (c) 75%, (d) 83%, (e) 91%, (f) relationship between relative humidity and pore size

图 3 为 PLLA/CA 质量比对形成蜂窝孔形貌影响。纯 PLLA 得到大孔(红色箭头)与小孔(白色箭头)相间的蜂窝孔结构。然而当 PLLA/CA = 9.5 : 0.5 时,得到孔径大小不均一的蜂窝孔结构。而 PLLA/CA 为 9:1、7:3 和 5:5 时得到较规整的蜂窝孔结构。为了研究聚合物浓度、环境温度对蜂窝孔形貌影响,采用 PLLA:CA=9:1 为后续的研究比例。

图 4 为聚合物浓度对蜂窝孔形貌的影响,当聚合物浓度为 1 wt% 时,形成了大小不均一的蜂窝孔结构,其中部分大孔的孔径为 $12.51 \pm 3.11 \mu\text{m}$,部分小孔的孔径为 $3.43 \pm 0.91 \mu\text{m}$ (图 4a)。主要因为聚合物浓度较低时,水滴无法在聚合物表面稳定、有序规整排列,部分水滴相互连接,即形成了大孔结构,无法相互连接的水滴形成了小孔结构,最终形成了既有小孔又有大孔的结构。当聚合物浓度增加至 2 wt% 时,形成了孔径为 $5.01 \pm 1.34 \mu\text{m}$ 的均一蜂窝孔结构(图 4b)。当浓度进一步增加至 4 wt% 时,虽然也形成了蜂窝孔结构,但孔的规整度明显降低,其孔径增加至 $6.37 \pm 2.34 \mu\text{m}$ (图 4c)。当浓度为 6 wt% 时,形成蜂窝孔的孔径反而减小至 $4.09 \pm 0.94 \mu\text{m}$ (图 4d)。除去浓度为 1 wt% 形成的大孔,聚合物浓度从 1 wt% 增加至 6 wt%,蜂窝孔的孔径呈现先增加后减小。主要因为在浓度为 1 wt%~4 wt% 范围内,浓度越低,溶液表面与环境之间的温差越大,在溶液表面聚集的水滴数量增加,溶剂和水滴挥发后形成了较

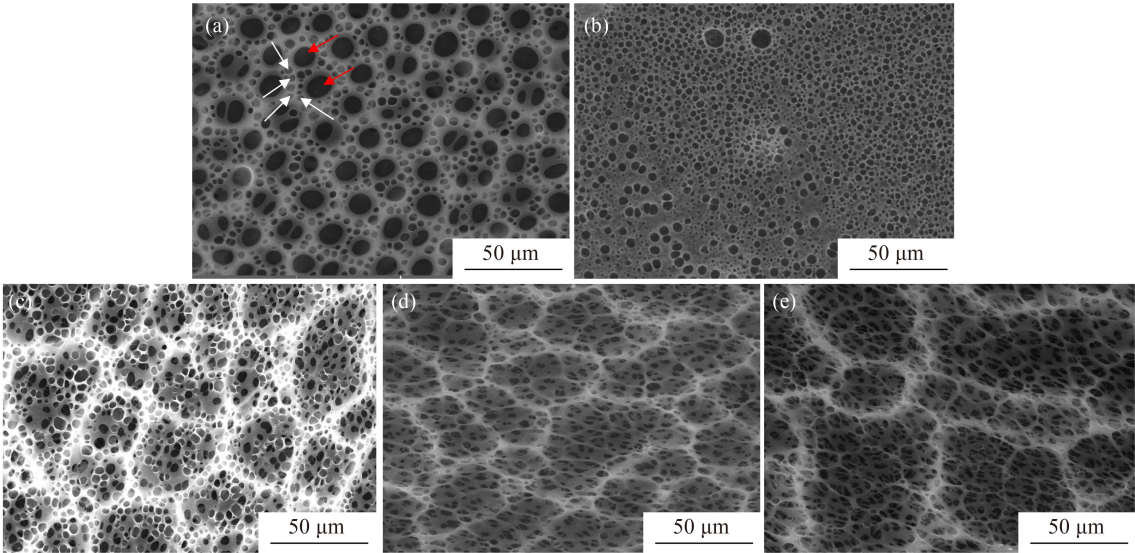


图 3 PLLA/CA 蜂窝状复合多孔膜不同 PLLA/CA 比值的扫描电镜照片
(a) 10:0,(b) 9.5:0.5,(c) 9:1,(d) 7:3,(e) 5:5

Figure 3 SEM images of PLLA/CA honeycomb composites porous membranes obtained from different ratios of PLLA/CA; (a) 10:0, (b) 9.5:0.5, (c) 9:1, (d) 7:3 and (e) 5:5

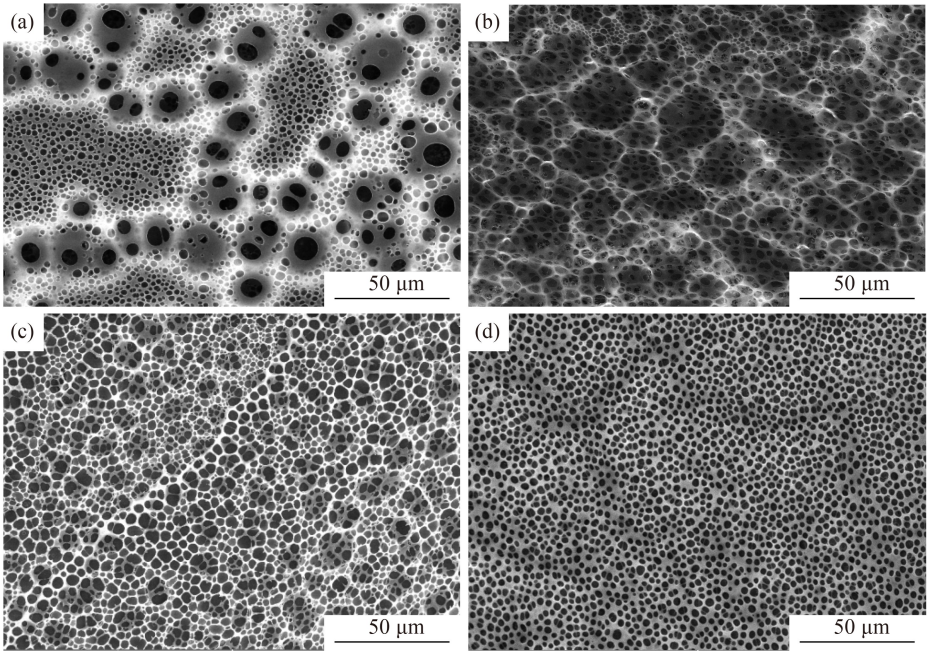


图 4 PLLA/CA 蜂窝状复合多孔膜不同聚合物浓度得到的扫描电镜照片：
(a) 1 wt%,(b) 2 wt%,(c) 4 wt%,(d) 6 wt%

Figure 4 SEM images of PLLA/CA honeycomb composites porous membranes obtained from different concentraions:
(a) 1 wt%, (b) 2 wt%, (c) 4 wt% and (d) 6 wt%

小的孔。当浓度为 6 wt% 时(高浓度),溶液表面张力变大,水滴在溶液表面的生长受到限制,因此孔径反而减小。

图 5 为环境温度对形成蜂窝孔的影响,从图中可知,环境温度在 10~50 ℃ 范围内均形成了较规整的蜂窝孔结构。有研究认为环境温度影响溶剂的挥发速率,从而影响溶剂挥发所需时间,最后影响蜂窝孔

的孔形貌及孔径大小^[13]。然而本实验研究发现在 10~50 ℃ 范围内,环境温度对孔形貌及其孔径并无太大影响,可能是浓度较低(浓度为 2 wt%)条件下,以二氯甲烷为溶剂,在温度 10~50 ℃ 范围内,对二氯甲烷的挥发速率并无太大影响。

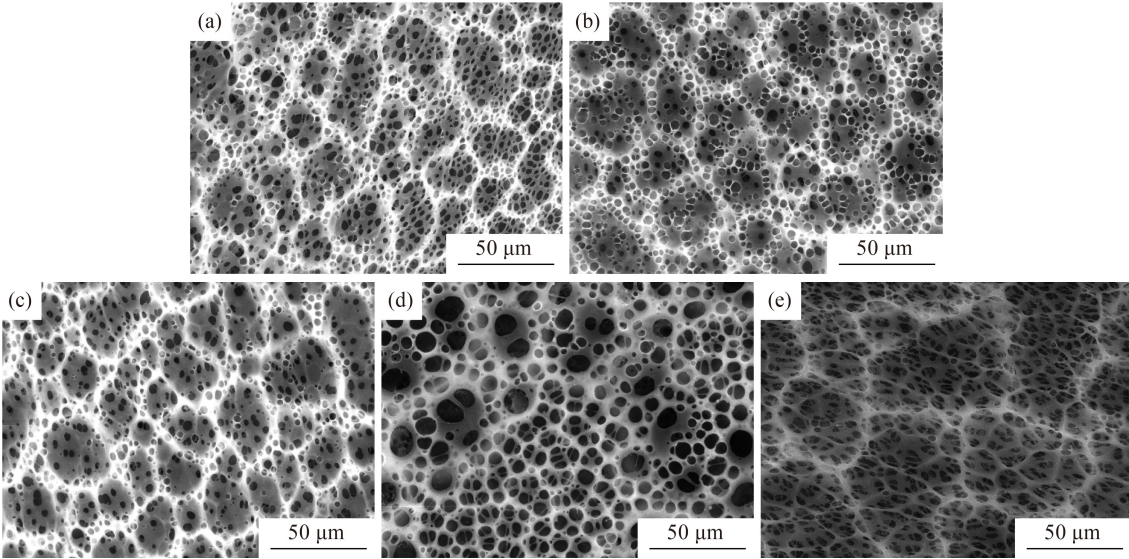


图 5 PLLA/CA 蜂窝状复合多孔膜不同温度得到的扫描电镜照片:
(a) 10 ℃,(b) 20 ℃,(c) 30 ℃,(d) 40 ℃,(e) 50 ℃

Figure 5 SEM images of PLLA/CA honeycomb composites porous membranes obtained from different temperatures:
(a) 10 ℃,(b) 20 ℃,(c) 30 ℃,(d) 40 ℃,(e) 50 ℃

表 3 为 PLLA/CA 蜂窝状复合多孔膜的水接触角。纯 PLLA 蜂窝状多孔膜的水接触角为 128.1°±2.4°,说明该材料为疏水性材料。然而在 PLLA 中加入少量 CA 后(9.5:0.5),水接触角降低至 108.1°±2.1°,随着体系中 CA 含量增加,多孔膜的水接触角降低。当 PLLA/CA=5:5 时,水接触角为 50.2°±1.4°,说明体系中加入一定量 CA 后,多孔膜的亲水性提高,主要因为 CA 上含有部分未被乙酰化的羟基,所以亲水性提高。亲水性的提高有利于细胞在其表面的粘附、迁移、繁殖和生长。

表 3 PLLA/CA 蜂窝状复合多孔膜水接触角

Table 3 Water contact angle of PLLA/CA honeycomb composite porous membranes

PLLA/CA	水接触角(°)
10:0	128.1±2.4
9.5:0.5	108.1±2.1
9:1	101.4±2.1
7:3	80.4±1.6
5:5	50.2±1.4

3 结论

无任何添加剂条件下,以二氯甲烷为单一溶剂,通过水蒸气辅助法成功制备了 PLLA/CA 蜂窝状复合多孔膜。随着环境湿度的增加,PLLA/CA 蜂窝孔的孔径大小呈线性增加。蜂窝孔的孔径随着浓度的增加呈现先增大后减小的趋势。PLLA 体系中加入一定量的 CA,PLLA/CA 蜂窝孔的亲水性提高,有利于细胞在其表面的粘附、迁移、繁殖和生长。PLLA/CA 蜂窝孔有望成为理想的组织工程支架材料。

参考文献:

- [1] Gao X, Zhou J, Du R, Xie Z, Deng S, Liu R, Liu Z, Zhang J. *Adv Mater*, 2016, 28 (1): 168~176.
- [2] Han K, Heng L, Jiang L. *ACS Nano*, 2016, 10 (12): 11087~11095.
- [3] Izawa H, Kajimoto H, Morimoto M, Saimoto H, Ifuku S. *RSC Adv*, 2020, 10 (34): 19730~19735.
- [4] Zhou P, Shen Y, Zhao S, Li G, Yin Y, Lu R, Gao S, Han C, Wei D. *J Alloys Compd*, 2019, 789: 129~138.
- [5] Choi D C, Won Y J, Lee C H, Lee S, Lee M H, Khang D Y. *J Mater Chem A*, 2013, 1(40): 12448~12454.
- [6] Yin M J, Zhao Q, Wu J, Seefeldt K, Yuan J. *ACS Nano*, 2018, 12 (12): 12551~12557.
- [7] Liu Y, Deng J, Wang Y, Zhan X, Zhang D, Chen H. *Coatings*, 2020, 10 (11): 112~119.
- [8] Widawski, Gilles, Rawiso, Michel. *Nature*, 1994, 369 (6497): 387~387.
- [9] Srinivasarao M. *Science*, 2001, 292 (5514): 79~83.
- [10] Schatz M F, Neitzel G P. *Annu Rev Fluid Mech*, 2001, 33: 93~127.
- [11] Yeh S C, Wu C H, Huang Y C, Lee J Y, Jeng R J. *Polymers*, 2019, 11 (9): 123~134.
- [12] Yuan H, Li G, Dai E, Lu G, Huang X, Hao L, Tan Y. *Chinese J Chem*, 2020, 38 (12): 1767~1779.
- [13] 刘瑞来, 韩静, 陈秀娟, 雷声宏, 刘海清. *高分子学报*, 2012, (3): 291~298.
- [14] 张幼珠, 吴佳林, 王立新, 尹桂波, 施德兵. *合成纤维工业*, 2008, 3: 1~4.
- [15] Hou J Z, Sun X P, Zhang W X, Li L L, Hong T. *Chinese J Polym Sci*, 2012, 30(6): 916~922.
- [16] Zhao B, Zhang J, Wang X, Li C. *J Mater Chem*, 2006, 16 (5): 509~513.

Fabrication and Control of PLLA/CA Honeycomb Composite Porous Membrane

ZHAO Jin-yun, MU Ji-lin, DING Xiao-hong, XU Jie, HU Jia-peng*, LIN Hao, FU Xing-ping
(Fujian Provincial Key laboratory of Eco-Industrial Green Technology, College of Ecological and Resources Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, China)

Abstract: PLLA/CA honeycomb composite porous membranes were prepared *via* Breath Figure method under certain humidity and temperature conditions with PLLA and CA as film materials. The effects of factors, such as solvent, relative humidity, polymer concentration, the ratio of polymer, and temperature, on the pore patterns and sizes were investigated. The results show that the pore size of PLLA/CA membranes increases from $1.67 \pm 1.34 \mu\text{m}$ to $5.01 \pm 1.34 \mu\text{m}$ with increasing relative humidity from 43% to 91%. The relationship of pore size and the relative humidity is presented first order liner relationship. Moreover, the slope of straight line is 0.068, which indicates that for every 1% in relative humidity, the pore size increases by 0.068 in this system. When the polymer concentration increases from 1 wt% to 6 wt%, the pore size of honeycomb increases first and then decreases. When the temperature is in the range of 10~50 °C, the ambient temperature has no significant effect on the pore morphology and size. The water contact angle of pure PLLA honeycomb membrane is $128.1^\circ \pm 2.4^\circ$. With the increase of CA content, the water contact angle of porous membrane decreases. When PLLA/CA=5:5, the water contact angle was $50.2^\circ \pm 1.4^\circ$, indicating that a certain amount of CA was added into the system, the hydrophilicity of the porous membrane was improved, which was conducive to the adhesion, migration, reproduction and growth of cells on its surface.

Key words: Breath figure; Polylactide; Cellulose acetate; Honeycomb; Hydrophilicity