

静电纺羧甲基壳聚糖纳米纤维直径的预测模型

魏娜^{1,2}, 孙诚^{1,2}, 王丽超¹, 黄利强¹

(1.天津科技大学, 天津 300457; 2.天津职业大学, 天津 300410)

摘要: **目的** 研究羧甲基壳聚糖溶液浓度和静电纺丝工艺参数对纳米纤维直径的影响。**方法** 按照静电纺丝的原理, 选取溶液浓度、电压、流量和喷头直径等 4 个影响因素, 使用响应面法中的 Box-Behnken 设计对羧甲基壳聚糖静电纺丝纤维直径进行预测, 得到二次多元回归模型。**结果** 羧甲基壳聚糖溶液浓度、流量、浓度的二次项和喷头直径的二次项对纤维直径影响显著, 该模型实验值与预测值高度拟合。**结论** 通过响应面得到的模型能预测羧甲基壳聚糖纤维的直径, 同时明确了羧甲基壳聚糖纤维的最佳电纺参数。

关键词: 静电纺丝; 羧甲基壳聚糖; 响应曲面法; Box-Behnken 设计

中图分类号: TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)13-0008-06

Prediction Model of the Diameter of Carboxymethyl Chitosan Nanofibers Prepared by Electrospinning

WEI Na^{1,2}, SUN Cheng^{1,2}, WANG Li-chao¹, HUANG Li-qiang¹

(1.Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

2.Tianjin Vocational Institute, Tianjin 300410, China)

ABSTRACT: The aim of this work was to study the influences of the concentration of carboxymethyl chitosan solution and the process parameters of electrospinning on the diameter of the nanofibers. According to the principle of electrostatic spinning, this paper chose 4 influencing factors, including solution concentration, voltage, flow rate and nozzle diameter, and adopted the Box-Behnken design in response surface methodology (RSM) to predict the diameter of carboxymethyl chitosan nanofibers prepared by electrospinning, obtaining a quadratic regression model. The results showed that the concentration, flow rate, quadratic of concentration and quadratic of nozzle diameter had significant influences on the diameter of the nanofibers. There was high consistency between the experimental values and the prediction values. The model obtained through response surface method could not only predict the diameter of carboxymethyl chitosan fibers, but also determined the optimal electrospinning parameters of carboxymethyl chitosan fibers.

KEY WORDS: electrospinning; carboxymethyl chitosan; response surface methodology; Box-Behnken design

由于静电纺丝技术能够快速、方便地制备出一维纳米纤维膜, 因此近几年来受到了广泛的关注, 在生物医学、气体过滤、传感器、光电、食品等领域得到了应用。静电纺丝过程中溶液的性质(聚合物的相对分子量、浓度、粘度、电导率、溶剂性质

等)、纺丝工艺参数(电压、溶液流量、纤维接收距离、喷头直径等)都会对纤维形貌和纤维直径产生影响, 而且这些影响因素往往是相互关联的, 彼此之间会相互影响^[1-7]。

羧甲基壳聚糖(CMCS)作为壳聚糖的衍生物,

收稿日期: 2016-04-20

基金项目: 天津市高等学校科技发展基金计划(20120434)

作者简介: 魏娜(1981—), 女, 天津人, 博士, 天津职业大学副教授, 主要研究方向为包装结构与运输包装设计。

目前国内有些学者采用涂膜或流延膜的方法研究其抗菌保鲜效果,采用静电纺丝方法制备羧甲基壳聚糖纳米纤维膜的成果很少^[8]。响应面法(RSM)是一种应用数学、统计和实验设计的复合分析方法,通过该方法能够预测影响因素与响应值之间的数学模型,同时能够预测出最佳的实验方案,提高了实验效率^[9-12]。文中以羧甲基壳聚糖静电纺丝纤维为研究对象,在单因素实验分析基础上,选取溶液浓度、电压、流量和喷头直径等 4 个影响因素,以纤维直径作为响应值,通过响应面法寻找最佳羧甲基壳聚糖静电纺工艺参数,并对纤维直径进行预测,得到二次多元回归模型。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂：羧甲基壳聚糖(CMCS),羧化度为 83.58%,相对分子量为 2.5×10^5 ,粘度为 21 mPa·s (质量分数 1%),浙江澳兴生物科技有限公司;聚环氧乙烷(PEO),广州市利厚贸易有限公司。

仪器：AUY220 型分析天平,日本岛津;HJ-3 型恒温磁力搅拌器,江苏金坛医药仪器厂;JDFSS-1 型静电纺丝实验机,自行研发;S3400 N 型扫描电子显微镜(SEM),日本 Hitachi 公司。

1.2 样品的制备

将 CMCS 和 PEO 按照质量比 9:1 溶解在去离子水中,在磁力搅拌下常温溶解搅拌,静置脱泡 12 h,分别制成质量分数为 3%,4%,5%的静电纺丝液,形成均一、稳定的透明溶液后待用。使用自主研发的 JDFSS-1 型静电纺丝实验机在不同条件下进行静电纺丝。

1.3 测试与表征

样品真空干燥 12 h 后,将烘干的纤维膜剪成小块,用导电胶固定于载物台上,放入表面处理机中进行喷金,采用日本 Hitachi 公司的 S3400N 型扫描电子显微镜观察 CMCS 电纺纤维膜,得到纤维形貌 SEM 图。利用 Image-Pro Plus 软件对 SEM 图进行纤维直径测量,从中随机选取 50 根纤维,利用软件对其进行测量,依据测量数据可得纤维直径的平均值。

1.4 响应面法(RSM)设计

采用 Design-Expert 8.0.7 软件的 Box-Behnken 设计,在单因素考察的基础上选取 4 个因素:CMCS 溶液浓度(A)、电压(B)、流量(C)和喷头直径(D)作为考察对象,见表 1。

表 1 Box-Behnken design 设计的因素和水平
Tab.1 Factors and levels of Box-Behnken design

水 平	CMCS 溶液浓度 (质量分数) A/%	电压 B/kV	流量 C/ (mL·h ⁻¹)	喷头直径 D/mm
-1	3	16	0.5	0.5
0	4	18	1	0.6
1	5	20	2	0.8

2 结果与讨论

2.1 羧甲基壳聚糖/聚氧乙烯溶液浓度对静电纺丝的影响

在电压为 16 kV、流量为 1 mL/h,喷头直径为 0.6 mm 条件下,对质量分数分别为 3%,4%,5%的 CMCS/PEO 溶液进行静电纺丝,纤维形貌见图 1。从图 1a 可以看出,由于射流拉伸过程中受力不均匀,分子链取向化协同不一致,产生串珠结构。从图 1b, c 可以看出,随着浓度的升高,分子之间的缠结度也得到提高,受力拉伸较为均匀,能够形成连续的纤维结构。图 1a—c 羧甲基壳聚糖纳米纤维平均直径分别为 67, 176, 234 nm,由此看出羧甲基壳聚糖随着浓度的增加,纤维形貌不仅由珠粒变成连续纤维,并且纤维直径逐渐变大。

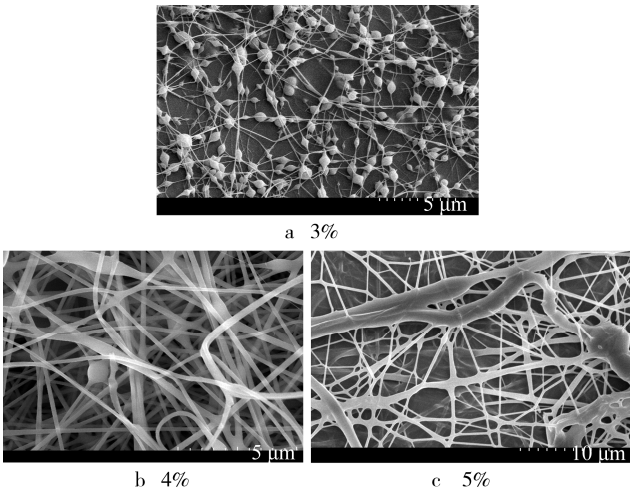


图 1 不同浓度的 CMCS/PEO 电纺纤维
Fig.1 SEM images of CMCS/PEO nonfibers with different concentration of CMCS/PEO

2.2 电压对羧甲基壳聚糖/聚氧乙烯电纺纤维膜形貌的影响

实验中采用质量分数为4%的CMCS/PEO溶液,在流量为1 ml/h,喷头直径为0.5 mm条件下进行静电纺丝。纺丝过程中只改变电压,分别为16, 18, 20 kV的纤维形貌见图2,测得纤维平均直径分别为139, 127, 119 nm。由此看出,随着电压的升高,纤维直径有减小的趋势,但是珠粒越来越多。原因是电压增大,电场力对射流的拉伸作用加大,射流分裂出的纤维就会越来越细,特别细小的纤维在电场力作用下会发生断裂,从而形成珠粒。

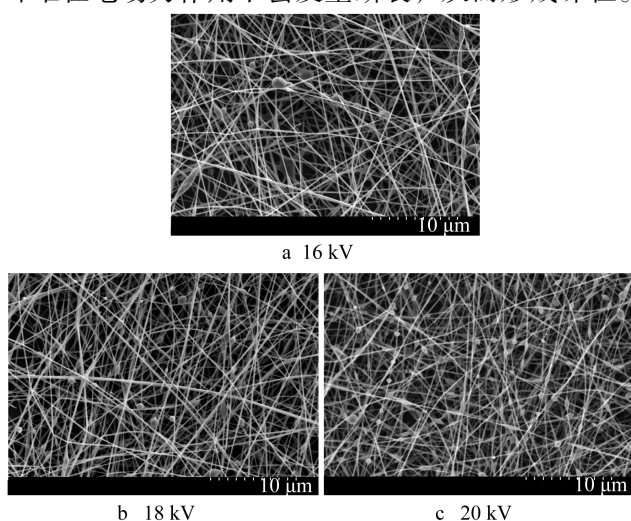


图2 不同纺丝电压的CMCS/PEO电纺纤维

Fig.2 SEM images of CMCS/PEO nanofibers with different voltage of electrospinning

2.3 流量对羧甲基壳聚糖/聚氧乙烯电纺纤维膜形貌的影响

在实验中选择3种纺丝流量,分别为0.5, 1, 2 mL/h,其他参数:溶液质量分数为4%,电压为18 kV,喷头直径为0.8 mm,研究纺丝流量对纤维形貌的影响,结果见图3。其纤维平均直径为130, 150, 175 nm,纤维直径呈增大趋势,原因是在溶液浓度可纺范围内,在电压等参数一定的情况下,增加流量意味着射流直径增加,从而导致纤维直径的增加,在电场强度不变的情况下,部分小的串珠结构与纤维发生了粘连。

2.4 喷头直径对羧甲基壳聚糖/聚氧乙烯电纺纤维膜的影响

在电压为18 kV、流量为1 mL/h,溶液质量分数为5%情况下,选择0.5, 0.6, 0.8 mm等3种针

头直径进行静电纺丝,其纤维形貌见图4,纤维直径分别为144, 178, 225 nm。随着喷头直径的增加,纤维直径也增加。当喷头直径为0.6 mm时,纤维粗细较为均匀。当喷头直径为0.8 mm时,纤维直径增大,但是纤维粗细不均匀。产生上述现象的原因是在其他静电纺条件不变的情况下,喷头直径增大,射流直径增大,电场力对射流作用减弱,最终导致纤维直径增大。

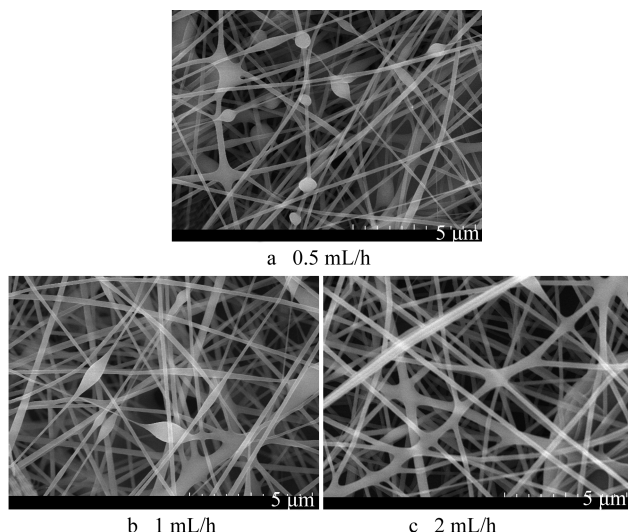


图3 不同纺丝流量的CMCS/PEO电纺纤维

Fig.3 SEM images of CMCS/PEO nanofibers with different flow rate of electrospinning

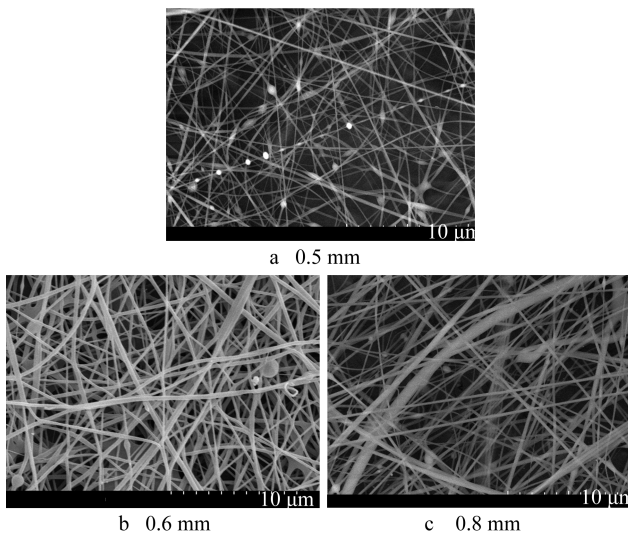


图4 不同喷头直径的CMCS/PEO电纺纤维

Fig.4 SEM images of CMCS/PEO nanofibers with different nozzle diameter of electrospinning

2.5 响应曲面分析

利用Design-Expert 8.05b软件对数据进行分析,BBD设计回归方程系数的显著性检验见表2。从表2可知,该模型的 $P < 0.0001$,表示该模型对响应值

影响是显著的,该模型是有效的,因素 A , C , A^2 , D^2 对纤维直径影响显著,因为其 $P<0.05$,而其他因素对纤维直径影响不显著。该模型中决定系数 R^2 为 0.9138,说明该模型对纤维直径的预测效果达到 91.38%,表明预测模型与实验拟合很好。为了更好地说明该模型的有效性,将羧甲基壳聚糖/聚氧乙烯纤维直径的实测值与预测值进行比对,结果

见图 5,可知该实验设计方案下的实测值与预测值拟合较好。利用 Design-Expert8.0.5b 软件分析得到羧甲基壳聚糖/聚氧化乙烯纤维直径的二次多元回归方程为:

$$D(1)=189.65+69.01A-4.91B+19.99C+5.22D-3.08AB+20.62AC+1.57AD+3.75BC+2.67BD-1.57CD-36.32A^2+0.25B^2-15.8C^2-24.38D^2$$

表 2 回归模型的预测分析
Tab.2 Prediction analysis of regression model

来源	平方和	自由度	均方根	<i>F</i> 值	<i>P</i> 值	
模型	67 317.09	14	4808.363	10.600 88	< 0.0001	非常显著
<i>A</i> (溶液质量分数)	44 454.4	1	44454.4	98.007 53	< 0.0001	非常显著
<i>B</i> (电压)	224.7471	1	224.7471	0.495 495	0.4930	
<i>C</i> (流量)	4246.914	1	4246.914	9.363 066	0.0085	非常显著
<i>D</i> (喷头直径)	289.5779	1	289.5779	0.638 425	0.4376	
<i>AB</i>	37.8225	1	37.8225	0.083 386	0.7770	
<i>AC</i>	1824.483	1	1824.483	4.022 393	0.0646	
<i>AD</i>	10.572 54	1	10.572 54	0.023 309	0.8808	
<i>BC</i>	60.310 35	1	60.31035	0.132 965	0.7208	
<i>BD</i>	30.5669	1	30.5669	0.067 39	0.7990	
<i>CD</i>	11.305 36	1	11.305 36	0.024 925	0.8768	
A^2	8552.787	1	8552.787	18.856 12	0.0007	非常显著
B^2	0.419 369	1	0.419 369	0.000 925	0.9762	
C^2	1219.872	1	1219.872	2.689 422	0.1233	
D^2	2873.995	1	2873.995	6.336 225	0.0246	显著
残差	6350.141	14	453.5815			
失拟	6350.141	10	635.0141			
误差	0	4	0			
总和	73 667.23	28				
校正决定系数 <i>R</i>	0.9138					

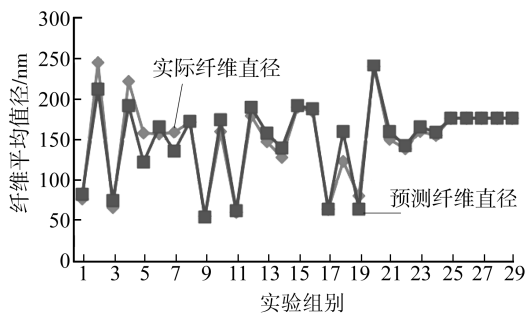


图 5 CMCS/PEO 纤维平均直径的实验值与预测值比较
Fig.5 Comparison of experimental data and prediction data for average diameter of CMCS/PEO fibers

静电纺丝参数相互作用的等高线见图 6,考察在 2 个因素固定中心值不变的情况下,另外 2 个参数对纤维直径的影响情况。图 6b, c, f 的等高线

呈椭圆的趋势,证明溶液质量分数与流量,溶液质量分数与喷头直径,喷头直径与流量的相互作用对纤维直径的影响较大。上述 3 个因素的增加均会带来纤维直径的增加。从图 6f 可以看出在溶液质量分数为 4%,电压为 18 kV 时,喷头直径在 0.57~0.65 mm 内,流量在 1.2~1.4 mL/h 内,纤维直径出现最大值。在质量分数为 4%,喷头直径和流量一定时,电压的升高纤维直径成减小的趋势,见图 6d, e。当流量为 1 mL/h,喷头直径为 0.6 mm 时,纤维直径的增加是由于质量分数的增大而引起的,见图 6a。上述关于双因素共同作用对纤维直径影响的分析与单因素分析结果是一致的,溶液浓度对纤维直径的影响占据主导因素,在 CMCS/PEO 溶液质量分数在 4%~5% 范围内,纤维直径随着溶液质量分

数、流量、喷头直径的增大而增大,随着电压增大而减小^[13-14]。

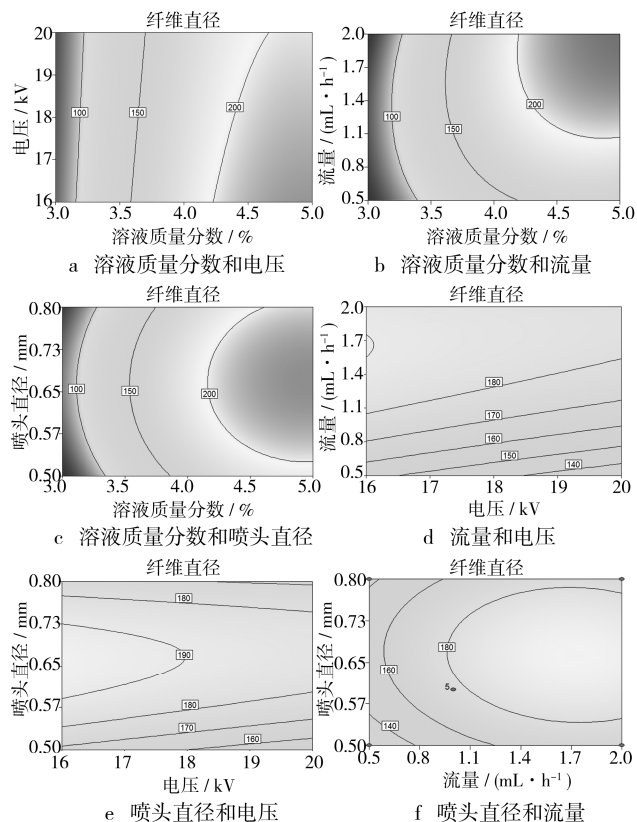


图6 各因素对CMCS/PEO平均纤维直径影响的等高线
Fig.6 Contour plots of the influence of various factors on the average fiber diameter of CMCS/PEO

2.6 模型残差分析

该模型的残差是指纤维直径实测值与预测值之差,学生化残差指的是残差与标准差之比。拟合模型的学生化残差情况见图7,可以看出,残差各点的分布大部分在直线周围,证明该模型拟合较好。残差独立性情况见图8,可以看出,残差值没有出现或正或负一边倒的分布,而是既有正值又有负值,且大部分残差点在 ± 2 范围内,证明该模型拟合较好,且具有相对独立性^[15-16]。

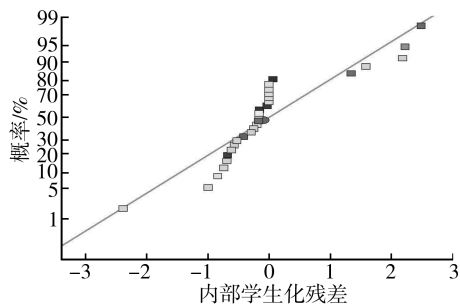


图7 残差的正常概率分布
Fig.7 Normal plot of residuals

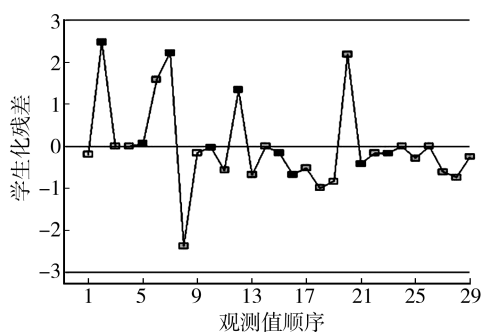


图8 残差独立性分析
Fig.8 Analysis of residual independence

3 结语

1) 由单因素实验分析得出纤维直径随溶液质量分数、流量和喷头直径的增大而增大,在CMCS/PEO溶液质量分数4%~5%范围内,纤维直径随电压增大而缩小。

2) 由响应面分析得到溶液浓度、电压、流量和喷头直径对纤维直径的二元回归模型,实验值与预测值拟合良好,通过分析得出纤维直径的显著影响因素包括溶液浓度、流量、溶液浓度的二次项和喷头直径的二次项。

3) 使用标准化残差和学生化残差对该模型进行诊断,结果显示该模型具有正态性和独立性。

参考文献:

- [1] BHUSHANI J A, ANANDHARAMAKRISHNAN C. Electrospinning and Electrospraying Techniques[J]. Potential Food Based Applications Trends in Food Science & Technology, 2014, 38:21—33.
- [2] DU Jian, HSIEH You-lo. Nanofibrous Membranes from Aqueous Electrospinning of Carboxymethyl Chitosan[J]. Nanotechnology, 2008,19(12):330—334.
- [3] 郝明磊, 郭建生. 国内外静电纺丝技术的研究进展[J]. 纺织导报, 2013(1):58—60.
HAO Ming-lei, GUO Jian-sheng. Latest Progress on Electrospinning at Home and Abroad[J]. China Textile Leader, 2013(1):58—60.
- [4] 杨大祥, 李恩重, 郭伟玲, 等. 静电纺丝制备纳米纤维及其工业化研究进展[J]. 材料导报, 2010, 41(4):64—68.
YANG Da-xiang, LI En-zhong, GUO Wei-ling, et al. Research and Industrial Development of Nanofibers Prepared by Electrospinning[J]. Materials Review, 2011, 25(8):64—68.
- [5] LI D, CANN J T, XIA Y N. Electrospinning: A Simple and Versatile Technique for Producing Ceramic Nanofibers and Nanotubes[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(6):

- 1861.
- [6] 李璐, 李若松. 静电纺丝技术制备 PMMA 纤维的分析与模型预测[J]. 化工学报, 2013, 64(5):1869—1875.
LI Lu, LI Ruo-song. Producing PMMA Fibers by Electrospinning and Model Prediction[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2013, 64(5):1869—1875.
- [7] 丁彬, 俞建勇. 静电纺丝与纳米纤维[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2011.
DING Bin, YU Jian-yong. Electrospinning And Nanofibers[M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2011.
- [8] 马滢, 刘鹏涛, 刘忠. 羧甲基壳聚糖的制备及其在抗菌纸中的应用[J]. 功能材料, 2010, 41(4):648—651.
MA Ying, LIU Peng-tao, LIU Zhong. Preparation of Carboxymethyl Chitosan and Its Application in Antimicrobial Paper[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(4):648—651.
- [9] 胡雅琴. 响应曲面二阶设计方法[D]. 天津: 天津大学, 2005.
HU Ya-qin. A Comparative Study on the Second -Order Designs in Response Surface Methodology[D]. Tianjin: Tianjin University, 2005.
- [10] 方俊涛. 响应曲面方法中试验设计与模型估计的比较研究[D]. 天津: 天津大学, 2011.
FANG Jun-tao. Comparison for Experimental Designs and Modeling in Response Surface Methodology[D]. Tianjin: Tianjin University, 2011.
- [11] 王涛, 颜明, 郭海波. 一种新的回归分析方法——响应曲面法在数值模拟研究中的应用[J]. 岩性油气藏, 2011, 23(2):100—104.
WANG Tao, YAN Ming, GUO Hai-bo. Application of Response Surface Regression Analysis Technique to Numerical Simulation[J]. Lithologic Reservoirs, 2011, 23(2):100—104.
- [12] 宋叶萍, 熊杰, 谢军军, 等. zein 静电纺丝的过程优化和直径预测模型[J]. 纺织学报, 2009, 30(7):6—14.
SONG Ye-ping, XIONG Jie, XIE Jun-jun, et al. Process Optimization and Prediction Model of Diameter for Electrospun zein Nanofibers[J]. Journal of Textile Research, 2009, 30(7):6—14.
- [13] 张泽志, 韩春亮, 李成未. 响应面法在试验设计与优化中的应用[J]. 河南教育学院学报(自然科学版), 2011, 20(4):34—37.
ZHANG Ze-zhi, HAN Chun-liang, LI Cheng-wei. Application of Response Surface Method in Experimental Design and Optimization[J]. Journal of Henan Institute of Education (Natural Science Edition), 2011, 20(4):34—37.
- [14] 刘志祥, 曾超珍. 响应面法在发酵培养基优化中的应用[J]. 北方园艺, 2009(2):127—129.
LIU Zhi-xiang, ZENG Chao-zhen. The Application of Response Surface Method in Optimization of Fermentation Medium[J]. Northern Horticulture, 2009(2):127—129.
- [15] 侯成伟, 蔡志江. 静电纺丝制备聚羟基脂肪酸酯纳米纤维及其直径预测模型[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(7):118—122.
HOU Cheng-wei, CAI Zhi-jiang. Preparation of Polyhydroxybutyrate Nanofiber by Electrospinning and Prediction Model of Diameter[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 30(10):74—77.
- [16] 王中宇, 张海滨, 刘智敏. 剔除离群值的学生化残差新方法[J]. 仪器仪表学报, 2006, 27(6):625—637.
WANG Zhong-yu, ZHANG Hai-bin, LIU Zhi-min. The Novel Method for Outliers Rejection of the Studentized Residual Error[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2006, 27(6):625—637.