同轴静电纺美藤果油/聚乙烯醇纳米纤维膜的 制备及其性能

朱雅婷¹,范小平¹,刘媛¹,杜冰^{1,2},黎攀¹,谢蓝华²

(1.华南农业大学 食品学院, 广州 510642; 2.杜冰专家工作站, 云南 普洱 665000)

摘要:目的 提高美藤果油在纤维膜中的负载量,提升其在食品活性包装或生物医药方面的应用潜力。 方法 通过同轴静电纺丝技术制备具有核壳结构的美藤果油(Sacha inchi oil,SIO)/聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol,PVA)纳米纤维膜。采用单因素实验和正交试验探究PVA的质量分数、施加电压、接收距离和 壳层流速等纺丝条件对SIO负载量的影响。通过扫描电镜、透射电镜和傅里叶红外变换光谱表征纳米纤 维的形态及性能,测试并分析加入SIO后纤维膜的力学性能、亲水性能和抗氧化活性。结果 通过正交 试验得到了纤维膜的最佳纺丝条件,PVA的质量分数为12%,施加电压为22 kV,接收距离为16 cm, 核壳流速比为0.1 mL/h:1.4 mL/h。在此条件下可以成功制备以SIO为核层,以PVA为壳层的具有明显 核壳结构的形貌较好、直径分布均匀,SIO负载量为67.79%的纳米纤维膜。SIO的加入使纤维膜的拉伸 强度提高了2.51 倍,水接触角减小了14.04°,抗氧化活性提高了2.6 倍。结论 采用同轴静电纺丝技术 成功制备了具有明显核壳结构的纳米纤维及纤维膜,该膜的SIO负载量高,加入SIO后纤维膜的力学 性能、亲水性能和抗氧化活性均得到改善。

关键词:同轴静电纺丝;美藤果油;纳米纤维膜;核壳结构;聚乙烯醇 中图分类号:TQ342 文献标识码:A 文章编号:1001-3563(2023)01-0014-09 DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.01.003

Preparation and Properties of Sacha Inchi Oil/Polyvinyl Alcohol Nanofibrous Membrane by Coaxial Electrospinning

ZHU Ya-ting¹, FAN Xiao-ping¹, LIU Yuan¹, DU Bing^{1,2}, LI Pan¹, XIE Lan-hua²

College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;
 Dubing Expert Workstation, Yunnan Pu'er 665000, China)

ABSTRACT: The work aims to increase the loading capacity of the Sacha inchi oil in the fibrous membrane and improve the application potential of the Sacha inchi oil in food active packaging or biomedicine. The polyvinyl alcohol (PVA)/Sacha inchi oil (SIO) nanofibrous membrane with core-shell structure was prepared by coaxial electrospinning technology. Effects of spinning conditions such as PVA concentration, applied voltage, receiving distance and shell flow rate on SIO loading capacity were investigated by single-factor experiment and orthogonal experiment. The morphology and properties of the nanofiber were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy, and the mechanical, hydrophilic and antioxidant activity of the SIO fibrous membrane after addition of SIO were tested and analyzed. The optimal spinning conditions for the fibrous membrane ob-

收稿日期: 2022-07-07

基金项目:广东省科技专项资金(210714116891352);云南省院士(专家)工作站项目科技人才与平台计划(201905F150011) 作者简介:朱雅婷(1999—),女,硕士生,主攻生物与医药。

通信作者:范小平(1981—),男,博士,副教授,主要研究方向为食品加工与包装。

tained from the orthogonal experiment were as follows: PVA concentration of 12wt.%, applied voltage of 22 kV, receiving distance of 16 cm, and core-shell flow rate ratio of 0.1 mL/h : 1.4 mL/h. Under these conditions, the nanofibrous membrane having obvious core-shell structure and uniform diameter distribution was successfully prepared, with SIO as the core layer and PVA as the shell layer and the SIO loading capacity of 67.79%. The addition of SIO increased the tensile strength by 2.51 times, reduced the water contact angle by 14.04°, and increased the antioxidant activity by 2.6 times. Core-shell nanofiber and fibrous membranes with high SIO loading capacity are successfully prepared by coaxial electrospinning. The mechanical properties, hydrophilicity and antioxidant activity of the fibrous membranes are improved after addition of SIO.

KEY WORDS: coaxial electrospinning; Sacha inchi oil; nanofibrous membrane; core-shell structure; polyvinyl alcohol

静电纺丝技术是一种可以直接且连续制备聚合物纳米纤维的方法。静电纺纳米纤维具有比表面积大、孔隙率高等优良特性^[1],可以有效保护生物的活性成分^[2],在食品和生物医学领域引起了研究者的持续关注,已在药物控释^[3],生物组织工程^[4]和创伤修复^[5],功能食品和食品的活性包装^[6-7]等方面得到了广泛的应用。同轴静电纺丝是单轴静电纺丝的一种改进形式,具有双喷嘴同轴的特点,利用同轴静电纺丝可将2种或2种以上的聚合物溶液合成具有多样形态和应用的纳米纤维^[8-9],如中空纤维、核壳纤维和多层纤维^[10]。核壳纤维可以将不可纺物质包裹,并制备成纳米纤维膜,这在很大程度上提高了纤维材料的应用范围和性能^[11]。

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)是一种白色 无味的有机聚合物固体,它具有良好的成膜性、力学 性能、生物相容性和部分生物降解性[12]。基于这些特 性,PVA 广泛应用于食品活性包装^[13-14]、组织工程^[15]、 伤口修复[16]、靶向给药[17]和骨科[18]等领域。美藤果 油(Sacha inchi oil, SIO)是从美藤果籽粕中提取的 一种安全无毒、天然绿色的新型可食用植物油脂,国 家卫生和计划生育委员会于2013年将美藤果油列入 新资源食品。由于美藤果油富含不饱和脂肪酸(亚 麻酸的质量分数为 43.62%, 亚油酸的质量分数为 38.54%)^[19]、植物甾醇、维生素 E、多酚等活性成 分,因而备受关注,目前已报道可用于食品^[20]、生 物医药^[21]、化妆品^[22]等领域。Soimee 等^[23]通过检测 涂抹油脂后皮肤组织中角蛋白1的表达,以及 TNF-α 和 IL-1 α 的释放,评估了油脂诱导的原发性刺激,发 现美藤果油对皮肤较温和,且有利于干燥皮肤。美藤 果油在皮肤易受损的热带环境中,通常被用于皮肤护 理,在真皮细胞上使用美藤果油可以安全有效地抑制 金黄色葡萄球菌的黏附[24],可见美藤果油具有良好的 亲肤性能,可达到抗炎、抗氧化等效果。目前,对于 美藤果油的研究还局限于成分及优化提取工艺上,在 食品活性包装和生物医药等领域的应用有待发掘。刘 媛等^[25]利用乳液静电纺丝技术制备了美藤果油/聚乙 烯醇纳米纤维膜,它具有良好的热稳定性、亲水性、 拉伸性能,验证了通过静电纺丝技术包埋美藤果油用 于皮肤修复和食品活性包装的可能性,但缺乏对纤维 膜中 SIO 负载量、抗氧化等性能的考察。

文中采用同轴静电纺丝技术制备具有明显核壳 结构的纳米纤维和纤维膜,其中 SIO 为核层, PVA 为壳层。通过单因素实验和正交试验探究 PVA 质量 分数、施加电压、接收距离和壳层流速等纺丝条件对 SIO 负载量的影响,从而得到 SIO 负载量较高的最佳 纺丝条件,并测定该条件下纤维膜的力学性能、亲水 性能和抗氧化性能。文中为同轴静电纺丝技术在促进 美藤果油的高值化应用,以及利用纳米纤维包埋植物 油类物质用于生物医药及食品活性包装领域等方面 提供了新的思路。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: 美藤果油(α-亚麻酸的质量分数≥ 42%),普洱联众生物资源开发有限公司;聚乙烯醇 (PVA 1788型,醇解度为 87.0%~89.0%),麦克林 公司;正己烷,上海润捷化学试剂有限公司;水,试 验中所用水均为去离子水。

主要仪器: E02-001 静电纺丝机,佛山轻子精密 测控技术有限公司; LSP02-2B 注射泵,保定兰格恒 流泵有限公司; DF-101S 集热式磁力搅拌器,常州澳 华仪器有限公司;干燥器,盐城市威科玻璃仪器有限 公司; FA2104 电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有 限公司;EM ACE600 高真空镀膜仪,德国 Leica 公司; Verios 460 扫描电子显微镜,美国 Thormos Fisher 公司; Talos F200S 透射电子显微镜,美国 Thormos Fisher 公司; Vertex 70 傅里叶变换红外光谱仪,德国 BRUKER 公司; STR-M 智能电子拉力试验机,广州 西唐机电科技有限公司; SDC-100 接触角测量仪, 东莞市晟鼎精密仪器有限公司; TGL-15B 低速大容 量离心机,上海安亭科学仪器厂; UV-4802S 紫外可 见分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 PVA 溶液的制备

在电子天平上分别称取一定质量的 PVA 固体颗粒,将其分别加入去离子水中。在磁力搅拌器温度为90℃、速度为 700 r/min 的条件下将 PVA 搅拌至完全

溶解,制得不同质量分数的 PVA 溶液,备用。

1.2.2 纳米纤维的制备

以 PVA 溶液为壳层纺丝液,以 SIO 为核层纺丝 液,将其分别加入 2 个 10 mL 带导管的注射器中,与 同轴针头连接,固定在 E02-001 静电纺丝机和 LSP02-2B 注射泵上,在不同的条件下进行纺丝。将 制备的纳米纤维收集在接收板的铝箔纸上,并放置于 干燥器中。

1.2.3 单因素实验

以 PVA 质量分数(8%、10%、12%、14%)、纺 丝电压(16、19、22、25、28 kV)、纺丝距离(12、14、 16、18、20 cm)、壳层流速(1.0、1.2、1.4、1.6、1.8 mL/h) 为单因素变量,以纤维膜中 SIO 的负载量为指标进行 实验,从中选取适宜的条件进行下一步正交试验。

1.2.4 正交试验设计

根据单因素实验结果,进行 L⁹(3⁴)正交试验, 确定最佳的纺丝条件。正交因素水平见表 1。

表 1 因素水平对照 Tab.1 Comparison of factor levels

	А	В	С	D
水平	PVA 质量	纺丝电压/	纺丝距离/	壳层流速/
	分数/%	kV	cm	$(mL \cdot h^{-1})$
1	10	19	14	1.2
2	12	22	16	1.4
3	14	25	18	1.6

1.2.5 纳米纤维膜负载量的测定

参考 Tavassoli-Kafrani 等^[26]的方法,通过测定纳 米纤维膜表面美藤果油的质量计算负载量,见式(1)。

$$L = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100\%$$
 (1)

式中: L 为负载量, %; m_1 为静电纺丝中使用美 藤果油的质量, g; m_2 为纳米纤维表面游离美藤果油 的质量, g; m 为纳米纤维膜的总质量。

1.2.5.1 建立美藤果油含量的标准曲线

配制美藤果油的正己烷溶液,用紫外分光光度计测量其最大吸收波长为 200 nm。精确配制 0.05~0.025 mg/mL 系列美藤果油的正己烷标准溶液,在 200 nm 处测其吸光度,作出美藤果油含量的标准曲线,线性回归方程: y=28.911x+0.0112,相关系数 R²=0.999 1。

1.2.5.2 纳米纤维表面游离美藤果油含量的测定

在设定的纺丝推注速度下纺丝 0.5 h,取下铝箔 纸,将其完全浸入 30 mL 的正己烷中 1 min,以除去 纳米纤维膜表面的美藤果油,再将上述混合物离心, 用紫外分光光度计测量上清液的吸光度,即可得纤维 膜表面游离美藤果油的含量。

1.2.6 纳米纤维膜的表征

1.2.6.1 扫描电子显微镜

将 5 mm×5 mm 的待测样品用导电胶固定在样品 台上,经喷金后,用扫描电子显微镜观察其形貌,测试 电压为 5 kV,电流为 0.10 nA。利用 Nano-measurer 软 件,从 SEM 图随机位置选取 50 根纤维,测量纳米纤维 膜的平均直径,采用 Origin 软件作出纤维直径分布图。 1.2.6.2 透射电子显微镜

将 300 目铜网贴于接收板上,在纺丝过程中收集适量 的纳米纤维,取下并用透射电子显微镜观察其微观结构。 1.2.6.3 傅里叶红外光谱分析

采用 FTIR 分析纳米纤维膜各组分的基团变化情况,先将 ATR 附件置于红外光谱仪的光路中,扫描空 气背景,然后将样品的待测表面紧贴于 ATR 附件的红 外透光晶体面上,扫描样品待测表面的红外光谱。参数 设定:分辨率为4 cm⁻¹,扫描波数为400~4 000 cm⁻¹, 扫描次数为16。所得红外图谱采用Origin软件进行分析。

1.2.7 纳米纤维膜的性能分析

1.2.7.1 力学性能

在室温下通过智能电子拉力试验机测试纳米纤 维膜的力学性能,将纤维膜裁剪成 80 mm×10 mm 的 矩形试样条,用厚度仪测量其厚度。将试验条固定在 测试仪上,其有效拉伸长度为 50 mm,拉伸速度为 10 mm/min。每个样品设置 3 个平行试验,测得其拉 伸强度和断裂伸长率。

1.2.7.2 亲水性能

采用 SDC-100 型接触角测量仪评价纤维膜的亲水性。将样品小条平铺在载玻片上,拍摄并记录液滴滴落在纤维膜上1 s内的水接触角。同一个样品做5 个平行实验,取其平均值^[27]。

1.2.8 纳米纤维膜的抗氧化活性

将 50 mg 纤维膜浸泡在 3 mL 浓度为 0.1 mmol/L 的 DPPH 乙醇溶液中,在室温和避光环境下反应 6 h。将未加入纤维膜的 DPPH 溶液作为对照组,用紫外分光光度计在波长 517 nm 处测量溶液的吸光度。该实验重复 3 次。自由基清除率的计算见式(2)。

抗氧化活性=
$$\frac{A_{\text{control}} - A_{\text{sample}}}{A_{\text{control}}} \times 100\%$$
 (2)

式中: A_{control} 为对照组的吸光度; A_{sample} 为加入 纤维膜溶液的吸光度。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果与分析

2.1.1 PVA 质量分数对纤维膜中 SIO 负载量的影响

固定纺丝电压为 22 kV, 纺丝距离为 16 cm, 核壳 流速比为 0.1 mL/h: 1.4 mL/h, 探究不同 PVA 质量分数

对纤维膜中 SIO 负载量的影响。由于 PVA 的质量分数 为 6%,溶液太稀,SIO 不能成功被包埋,当 PVA 质量 分数为 16%时,黏度太大,容易堵塞针头,无法计算负 载量,故这里设置 8%、10%、12%、14%等 4 个水平, 结果如图 1 所示。随着 PVA 质量分数的增大,负载量 呈先升高、后降低的趋势。在 PVA 质量分数为 12%时 达到最大值(73.65%),在 PVA 质量分数为 8%时负载 量最低(19.13%)。这是因为在纺丝过程中,浓度低的 纺丝液在射流拉伸时受力不均匀,分子链取向化协同不 一致^[28],产生了棒状的纤维,导致分子链易断裂,因此 SIO 负载量降低。其中,在 PVA 质量分数为 12%、8%、 10%、14%时的纤维膜中,SIO 负载量差异显著 (*P*<0.05)。由此,选择 12%作为单因素最适 PVA 质 量分数,选取 10%、12%、14%作为正交试验因素水平。



2.1.2 纺丝电压对纤维膜中 SIO 负载量的影响

固定 PVA 的质量分数为 12%, 纺丝距离为 16 cm, 核壳流速比为 0.1 mL/h: 1.4 mL/h, 探究不同纺丝电 压对纤维膜中 SIO 负载量的影响,结果如图 2 所示。 当纺丝电压由 16 kV 增至 28 kV 时,负载量呈先升高、 后降低的趋势。在纺丝电压为 22 kV 时, SIO 的负载 量达到最大值(79.75%)。当纺丝电压为 16、28 kV 时, SIO 的负载量分别为 9.82%和 3.99%。这是因为 纺丝电压太小,液滴从针头直接滴下,导致 SIO 损失, 因此其负载量降低。随着电压的持续增大,泰勒锥的 形状会逐渐减小^[29],射流直接从喷头内部喷出,电压 的升高增加了射流的不稳定性,部分 SIO 未能成功被 包埋。其中,在纺丝电压为22、19kV条件下制备的 纤维膜中, SIO 的负载量无显著性差异(P>0.05), 与纺丝电压为 16、25、28 kV 时 SIO 负载量差异显著 (P<0.05)。由此,选择 22 kV 作为单因素最适纺丝 电压,选取19、22、25 kV作为正交试验因素水平。



2.1.3 纺丝距离对纤维膜中 SIO 负载量的影响

固定 PVA 的质量分数为12%,纺丝电压为22 kV, 核壳流速比为 0.1 mL/h:1.4 mL/h,探究不同纺丝距 离对纤维膜中 SIO 负载量的影响,结果如图 3 所示。 当纺丝距离由 12 cm 增至 20 cm 时,负载量呈现先升 高、后下降的趋势,在纺丝距离为 16 cm 时负载量达 到最大值(82.17%)。在纺丝距离为 12 cm 时,SIO 的负载量相对最低。这是因为接收距离较短,射流到 达接收板上的时间就较短,没有时间充分进行拉伸, 使得溶剂的挥发不完全^[30],射流沉积到接收板上,导 致在相同纺丝时间下,纤维膜的质量随着接收距离的 缩短而增大,纤维膜的负载量降低。当接收距离增至 16 cm 时,溶剂可以充分挥发,故纺丝距离由 12 cm



增至 16 cm 时, SIO 的负载量逐渐增大。当纺丝距离 持续增大至 20 cm 时, SIO 的负载量降低,这是因为 接收距离的增大使得电场强度减小^[31]。其中,纺丝距 离为 16 cm 与纺丝距离为 12、14、18、20 cm 条件下 制备的纤维膜中 SIO 负载量的差异显著(*P*<0.05)。 由此,选择 16 cm 作为单因素最适纺丝距离,选取 14、16、18 cm 作为正交试验因素水平。

2.1.4 壳层流速对纤维膜中 SIO 负载量的影响

固定 PVA 的质量分数为 12%, 纺丝电压为 22 kV, 纺丝距离为 16 cm,核层流速为 0.1 mL/h,探究不同 壳层流速对纤维膜中 SIO 负载量的影响,结果如图 4 所示。随着壳层流速的增大,负载量呈先升高、后降 低的趋势。在壳层流速为 1.4 mL/h 时,SIO 的负载量 达到最高值(85.19%)。随着壳层流速的增大,SIO 负载量降至 22.67%。当壳层流速为 1.0 mL/h 时,由 于壳层流速太慢,PVA 流出的含量太少,在纺丝过程 中未能很好地包裹美藤果油。当壳层流速为 1.8 mL/h 时,由于壳层流速太快,喷头处出现了滴液现象,造成 纺丝液的损失,故 SIO 负载量较低。其中,壳层流速 为 1.4 mL/h 与壳层流速为 1.0、1.2、1.8 mL/h 条件下制 备的纤维膜中的 SIO 负载量存在显著性差异(*P*<0.05)。 由此,选择 1.4 mL/h 作为单因素最适壳层流速,选取 1.2、1.4、1.6 mL/h 作为正交试验因素水平。



2.2 正交试验结果分析

以 PVA 质量分数(A)、纺丝电压(B)、纺丝 距离(C)、壳层流速(D)为考察因素,以纤维膜 中 SIO 的负载量为指标,进行正交试验,结果见表 2。

如表 2 所示,根据极差 *R* 可知,各因素对 SIO 负载量的影响程度依次为 B>A>D>C,即纺丝电压>

PVA 质量分数 > 壳层流速 > 纺丝距离。4 个因素对实验 结果均影响显著(P<0.05),见表 3。由正交试验得 出了最佳的工艺组合为 $A_2B_2C_3D_2$ 。在纺丝距离为 C_3 , 即 18 cm 时,因距离过远导致纤维四处飘散,很难接收 到接收板上,因此纺丝距离为次要因素。考虑到纺丝效 率,并结合单因素试验结果,得到提高纤维膜中 SIO 负载量的最佳纺丝条件为 A2B2C2D2。此条件与正交表 中 SIO 负载量最高的第7组 A₃B₁C₃D₂不符, 故进行验 证试验,在 $A_2B_2C_2D_2$ 纺丝条件下制备的纤维中 SIO 的 负载量为 67.79%, 与单因素试验中相同纺丝条件下得 出的负载量相差 5.86%~17.40%, 这主要是因在纺丝过 程中受到了温度和湿度等环境因素的影响[6]。由此,将 验证试验与正交试验在同一时间段内进行,以减小环境 因素的影响,最终验证试验结果与正交表中的第7组结 果相近,可选择组合 A₂B₂C₂D₂为最佳组合,即 PVA 的质量分数为12%,纺丝电压为22kV,纺丝距离为 16 cm, 核壳流速比为 0.1 mL/h: 1.4 mL/h。以下用于性 能表征的纤维膜样品均在此条件下制备。

	表 2	正交试	验结果与	分析	
Tab.2 R	esults an	d analysi	s of orthog	gonal ex	periment
ナルム ロ.		р	C	D	SIO 负载

试验号 A	Δ	В	С	D	SIO 负载
	24				量/%
1	1	1	1	1	26.29
2	1	2	2	2	47.85
3	1	3	3	3	26.99
4	2	1	2	3	58.06
5	2	2	3	1	54.87
6	2	3	1	2	41.12
7	3	1	3	2	67.72
8	3	2	1	3	56.56
9	3	3	2	1	26.34
K_1	101.13	152.07	123.97	107.50	
K_2	154.05	159.28	132.25	156.69	
K_3	150.62	94.45	149.58	141.61	
k_1	33.71	50.69	41.32	35.83	
k_2	51.35	53.09	44.08	52.23	
k_3	50.21	31.48	49.86	47.20	
R	17.64	21.61	8.54	16.40	

表 3 方差分析 Tab.3 Analysis of variance

因素	偏差平 方和	自由度	均方	F	显著性
А	881.686	2	440.843	30.668	0.000
В	1 457.838	2	728.919	50.708	0.000
С	405.471	2	202.736	14.103	0.002
D	803.845	2	401.923	27.960	0.000
误差	129.374	9	14.375		

第44卷 第1期

2.3 扫描电镜观察

纤维膜的扫描电镜图和纤维直径分布如图 5 所示。由图 5 可知,在 PVA 质量分数为 12%,纺 丝电压为 22 kV,纺丝距离为 16 cm,核壳流速比 为 0.1 mL/h:1.4 mL/h条件下,制得的纤维表面 光滑、形貌较好、直径分布均匀,平均直径为 221.50 nm。





2.4 透射电镜观察

在不同核壳流速比下制备的纳米纤维膜的透射 电镜图如图 6 所示,核壳流速比(SIO/PVA,mL/h) 分别为 0.1:0.6、0.1:1.0、0.1:1.4。由图 6 可见, 当核壳流速比为 0.1:0.6时,未形成核壳结构纤维; 当核壳流速比为 0.1:1.0、0.1:1.4时,形成了以 SIO 为核,以 PVA 为壳的核壳结构,其中深色部分为核 层,浅色部分为壳层。当核壳流速比为 0.1:1.0时, 测得纤维直径为 195.24 nm,其中核层的纤维直径为 156.90 nm;当壳流速增至 1.4 mL/h时,所得纤维直 径为 292.30 nm,核层纤维直径为 160.91 nm,形成了 比较分明的分层结构。由此可见,随着壳流速的增大, PVA 含量增大,外层较厚,能够更好地包裹核层的 SIO。



图 6 不同核壳流速比的纳米纤维 TEM 图 Fig.6 TEM of nanofibers with different ratios of core-shell flow rate

2.5 傅里叶红外光谱分析

SIO/PVA 纳米纤维膜、纯 PVA 膜和 SIO 的傅里 叶红外光谱如图 7 所示。在纯 PVA 膜的红外光谱图 中,在 3 322 cm⁻¹处的峰为 O—H 伸缩振动峰^[32],在 1 734 cm⁻¹处的峰为 C=O 伸缩振动峰,这是因为 PVA 中还存在部分未醇解的酯基^[33]。在 SIO 的红外 光谱图中,在 3 010 cm⁻¹处的峰为不饱和碳上的 C—H 伸缩振动峰,在 1 743 cm⁻¹处的峰为 C=O 伸 缩振动峰^[34]。经同轴静电纺制备纳米纤维膜后,PVA 在 3 322 cm⁻¹处的 O—H 伸缩振动峰向低波数偏移。 这是由于 PVA 的羟基发生了缔合作用,纤维膜中在 1 735 cm⁻¹处的 C=O 伸缩振动峰较 SIO 红外光谱图 中 1 743 cm⁻¹处的峰明显变弱,且纤维膜的红外光谱 图中在 3 011 cm⁻¹处出现了 SIO 的特征峰,不饱和碳 上的 C—H 伸缩振动峰。这些现象表明,可通过同轴 静电纺丝法将美藤果油包埋于纳米纤维膜中。



nanofibrous membrane

2.6 力学性能

纤维膜的拉伸强度和断裂伸长率如表 4 所示。纯 PVA 膜和 SIO/PVA 纳米纤维膜的拉伸强度分别约为 2.12、5.33 MPa,断裂伸长率分别约为 53.60%、 54.23%。结果表明, SIO 的加入使得纤维膜的拉伸强 度提高了约 2.51 倍。这主要是因为 SIO 被包覆, 使 得 SIO 与 PVA 之间发生了缔合作用, 增大了分子链 间的相互作用力, 这与刘媛等^[25]的研究结果一致。断 裂伸长率得到显著提高,表明包覆 SIO 对纤维膜的韧 性影响不大。

表 4 纤维膜的力学性能 Tab.4 Mechanical properties of fibrous membranes

纤维膜组分	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PVA	2.12±0.28	53.60±5.67
SIO/PVA	5.33±0.15	54.23±2.06

2.7 亲水性能

纤维膜的水接触角如表 5 所示,纤维膜表面的水 接触角如图 8 所示。在 PVA 中含有大量的羟基,使 得材料本身呈亲水性,纯 PVA 膜的水接触角约为 87.69°,在加入 SIO 后,SIO/PVA 纳米纤维膜的水接 触角约为 73.65°,减小了约 14.04°,说明加入 SIO 有 利于提高膜的亲水性。结合 FTIR 分析结果可知,在 加入美藤果油后,纤维膜的 O—H 伸缩振动峰强度增 大,因为主链为疏水烃基,且含有亲水基团的高分子 在疏水作用力的驱动下,疏水基团可自发地吸附到疏 水表面^[35]。在 PVA 中羟基是亲水的,但主链是疏水 的,在采用同轴静电纺丝技术制备纤维膜的过程中, 美藤果油被包覆在纤维丝内,使得 PVA 疏水的链朝 里,羟基朝外,因而膜表面的亲水性能得到提高。

表 5 纤维膜表面的水接触角 Tab.5 Water contact angle of fibrous membranes surface

纤维膜组分	水接触角/(°)
PVA	87.69±0.64
SIO/PVA	73.65±0.26



图 8 纤维膜表面的水接触角 Fig.8 Water contact angle of fibrous membranes surface

2.8 PVA/SIO 纤维膜的抗氧化活性

具有较强自由基清除能力的物质能够减轻氧化 应激,进而清除过量的活性氧(ROS),可以促进伤 口愈合^[36-37]。同时,抗氧化能力对食品包装至关重要, 抗氧化活性包装可以有效减缓食品因氧化引起的风味和品质劣变进程^[38]。由于 SIO 中含有丰富的生育酚、甾醇、多酚类化合物,因此它具有极高的抗氧化活性^[39]。将 SIO 包埋于 PVA 纳米纤维中,可提高纤维膜的抗氧化活性。如表 6 所示,纯 PVA 膜的 DPPH 自由基清除能力较弱,在加入 SIO 后, SIO/PVA 纳米纤维膜的 DPPH 自由基清除率约为纯 PVA 膜的 2.6 倍。

表 6 纤维膜的抗氧化活性 Tab.6 Antioxidant activity of fibrous membranes

纤维膜组分	DPPH 自由基清除率/%
PVA	11.24±1.27
SIO/PVA	29.28±0.39

3 结语

采用同轴静电纺丝技术成功地将 SIO 作为芯材 负载到 PVA 作为壳材的纳米纤维中。通过单因素实 验和正交试验分析得出了制备纤维膜的最佳工艺, PVA 的质量分数为 12%, 施加电压为 22 kV, 接收距 离为 16 cm, 核壳流速比为 0.1:1.4。在此条件下制 备的纤维膜,其 SIO 的负载量为 67.79%, 纤维的形 貌较好、直径分布均匀, 平均直径为 221.50 nm, 具 有明显的核壳结构。通过透射电镜观察和傅里叶红外 光谱分析验证了美藤果油可通过同轴静电纺丝法包 埋于纳米纤维中。SIO 的加入使纤维膜的拉伸强度提 高了约 2.51 倍,纤维膜表面的亲水性得到提高,DPPH 自由基清除能力约为纯 PVA 膜的 2.6 倍。

参考文献:

- JIANG Shao-hua, CHEN Yi-ming, DUAN Gai-gai, et al. Electrospun Nanofiber Reinforced Composites: A Review[J]. Polymer Chemistry, 2018, 9(20): 2685-2720.
- [2] 郭佳瑶, 吕秀莉, 李雪彤, 等. 静电纺丝技术在保护 活性成分及益生菌中应用的研究进展[J]. 食品工业科 技, 2022, 43(4): 446-453.
 GUO JIA-yao, LYU Xiu-li, LI Xue-tong, et al. Research Progress in the Application of Electrospinning Technology in the Protection of Active Ingredients and Probiotics[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(4): 446-453.
- [3] 陈艳,施晓松,徐超,等.静电纺丝制备聚己内酯载
 药纤维工艺参数研究[J].工程塑料应用,2021,49(2):
 67-73.

CHEN Yan, SHI Xiao-song, XU Chao, et al. Study on Process Parameters of Polycaprolactone Drug-Loaded Fiber Prepared by Electrospinning[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2): 67-73.

- [4] 王伟宇,刘鋆,杨勇,等.静电纺丝蛋清/聚乙烯醇/氧 化石墨烯复合纤维支架的制备及体外生物相容性[J]. 中国组织工程研究, 2021, 25(28): 4497-4503.
 WANG Wei-yu, LIU Jun, YANG Yong, et al. Preparation and in Vitro Biocompatibility of Egg White/ Polyvinyl Alcohol/Graphene Oxide Composite Fiber Scaffolds Based on Electrospinning[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2021, 25(28): 4497-4503.
- [5] WANG Fa-dong, HU Shui, JIA Qing-xiu, et al. Advances in Electrospinning of Natural Biomaterials for Wound Dressing[J]. Journal of Nanomaterials, 2020, 2020: 8719859.
- [6] 袁文波,张群华,刘媛,等.静电纺丝制备生物基食品活性包装纤维膜及其应用[J].包装工程,2021,42(5):13-22.

YUAN Wen-bo, ZHANG Qun-hua, LIU Yuan, et al. Preparation of Bio-Based Active Food Packaging fibrous membrane via Electrospinning and Its Application[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(5): 13-22.

- [7] ZHANG Cen, LI Yang, WANG Peng, et al. Electrospinning of Nanofibers: Potentials and Perspectives for Active Food Packaging[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2020, 19(2): 479-502.
- [8] YOON J, YANG H S, LEE B S, et al. Recent Progress in Coaxial Electrospinning: New Parameters, Various Structures, and Wide Applications[J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla), 2018, 30(42): e1704765.
- [9] RATHORE P, SCHIFFMAN J D. Beyond the Single-Nozzle: Coaxial Electrospinning Enables Innovative Nanofiber Chemistries, Geometries, and Applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(1): 48-66.
- [10] HAN D, STECKL A J. Coaxial Electrospinning Formation of Complex Polymer Fibers and Their Applications[J]. ChemPlusChem, 2019, 84(10): 1453-1497.
- [11] YU J H, FRIDRIKH S V, RUTLEDGE G C. Production of Submicrometer Diameter Fibers by Two-Fluid Electrospinning[J]. Advanced Materials, 2004, 16(17): 1562-1566.
- [12] JULINOVÁ M, VAŇHAROVÁ L, JURČA M. Water-Soluble Polymeric Xenobiotics-Polyvinyl Alcohol and Polyvinylpyrrolidon and Potential Solutions to Environmental Issues: A Brief Review[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 228: 213-222.
- [13] 张莉琼, 涂志刚, 周秋莹, 等. 聚乙烯醇抗菌包装薄 膜研究进展[J]. 塑料包装, 2019, 29(6): 1-6.
 ZHANG Li-qiong, TU Zhi-gang, ZHOU Qiu-ying, et al.
 Research Progress of Polyvinyl Alcohol Antibacterial Packaging Film[J]. Plastics Packaging, 2019, 29(6): 1-6.
- [14] 李菲,张岩,崔萌萌.聚乙烯醇基抗菌包装材料的研

究进展[J]. 包装与食品机械, 2018, 36(2): 58-62.

LI Fei, ZHANG Yan, CUI Meng-meng. Research Progress in Antibacterial Packaging Material Based on Polyvinyl Alcohol[J]. Packaging and Food Machinery, 2018, 36(2): 58-62.

- [15] KUMAR A, HAN S S. PVA-Based Hydrogels for Tissue Engineering: A Review[J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2017, 66(4): 159-182.
- [16] 徐文雅. 聚苯胺/聚乙烯醇复合凝胶的设计、合成及应用研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2020: 20-61.
 XU Wen-ya. Fabrication and Applications of Polyaniline/Polyvinyl Alcohol Composite Gels[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2020: 20-61.
- [17] TEODORESCU M, BERCEA M, MORARIU S, et al. Biomaterials of PVA and PVP in Medical and Pharmaceutical Applications: Perspectives and Challenges[J]. Biotechnology Advances, 2019, 37(1): 109-131.
- [18] 周勇, 贾兆锋, 刘威, 等. 聚乙烯醇/壳聚糖多孔水凝 胶复合骨髓间充质干细胞修复膝关节软骨缺损[J]. 中 国组织工程研究, 2017, 21(18): 2881-2889.
 ZHOU Yong, JIA Zhao-feng, LIU Wei, et al. Repair of Articular Cartilage Defects with Polyvinyl Alcohol/Chitosan Porous Hydrogel Combined with Bone Marrow Mesenchymal Stem Cells[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2017, 21(18): 2881-2889.
- [19] 薛莉,杨瑞楠,汪雪芳,等.美藤果油的营养组成分析与评价[J]. 食品安全质量检测学报,2018,9(9):2010-2015.
 XUE Li, YANG Rui-nan, WANG Xue-fang, et al. Analysis and Quality Evaluation of Nutritional Components in Sacha Inchi Oil[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018,9(9): 2010-2015.
- [20] VANEGAS-AZUERO A M, GUTIERREZ L F. Physicochemical and Sensory Properties of Yogurts Containing Sacha Inchi (*Plukenetia Volubilis* L) Seeds and B-Glucans from *Ganoderma Lucidum*[J]. Journal of Dairy Science, 2018, 101(2): 1020-1033.
- [21] LAIHIA J, JÄRVINEN R, WYLĘGAŁA E, et al. Disease Aetiology-Based Design of Multifunctional Microemulsion Eye Drops for Moderate or Severe Dry Eye: A Randomized, Quadruple-Masked and Active-Controlled Clinical Trial[J]. Acta Ophthalmologica, 2020, 98(3): 244-254.
- [22] 谢蓝华,陈佳,林茂森,等. 美藤果油护肤霜研制工 艺优化及功效评价[J]. 日用化学品科学,2016,39(2): 45-50.
 XIE Lan-hua, CHEN Jia, LIN Mao-sen, et al. Process Optimization and Efficacy Evaluation of Skin Cream

with Sacha Inchi Oil[J]. Detergent & Cosmetics, 2016, 39(2): 45-50.

- [23] SOIMEE W, NAKYAI W, CHAROENSIT P, et al. Evaluation of Moisturizing and Irritation Potential of Sacha Inchi Oil[J]. Journal of Cosmetic Dermatology, 2020, 19(4): 915-924.
- [24] GONZALEZ-ASPAJO G, BELKHELFA H, HADDIOUI-HBABI L, et al. Sacha Inchi Oil (Plukenetia Volubilis L), Effect on Adherence of Staphylococus Aureus to Human Skin Explant and Keratinocytes in Vitro[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2015, 171: 330-334.
- [25] 刘媛,张群华,袁文波,等.乳液静电纺丝美藤果油/ 聚乙烯醇纳米纤维膜的制备及性能[J].食品科学, 2021,42(17):233-240.

LIU Yuan, ZHANG Qun-hua, YUAN Wen-bo, et al. Preparation and Properties of Sacha Inchi Oil/Polyvinyl Alcohol Nanofibrous membrane by Emulsion Electrospinning[J]. Food Science, 2021, 42(17): 233-240.

- [26] TAVASSOLI-KAFRANI E, GOLI S A H, FATHI M. Encapsulation of Orange Essential Oil Using Cross-Linked Electrospun Gelatin Nanofibers[J]. Food and Bioprocess Technology, 2018, 11(2): 427-434.
- [27] 陈祖国,李绍菁,杨菁卉,等.改性聚乙烯醇与聚丙 烯复合包装对饼干的防潮及抑菌性研究[J].食品与发 酵工业,2021,47(19):237-243.
 CHEN Zu-guo, LI Shao-jing, YANG Jing-hui, et al. Moisture-Proof and Antibacterial Properties of Modified Polyvinyl Alcohol and Polypropylene Composite Packaging on Biscuits[J]. Food and Fermentation Industries,
- [28] LIN Jin-you, DING Bin, YU Jian-yong, et al. Direct Fabrication of Highly Nanoporous Polystyrene Fibers via Electrospinning[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(2): 521-528.

2021, 47(19): 237-243.

- [29] SHIN Y M, HOHMAN M M, BRENNER M P,et al. Experimental Characterization of Electrospinning: The Electrically Forced Jet and Instabilities[J]. Polymer, 2001, 42(25): 9955-9967.
- [30] 温棚. 静电纺聚合物/肉桂精油纳米纤维膜的制备及 性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014: 32-35.
 WEN Peng. Study on Preparation of Electrospun Polymers/Cinnamon Essential Oil Nanofibrous Films and Their Properties[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014: 32-35.
- [31] KI C S, BAEK D H, GANG K D, et al. Characterization

of Gelatin Nanofiber Prepared from Gelatin-Formic Acid Solution[J]. Polymer, 2005, 46(14): 5094-5102.

- [32] WU J Y, WANG Chi-yun, CHEN K H, et al. Electrospinning of Quaternized Chitosan-Poly(Vinyl Alcohol) Composite Nanofibrous membrane: Processing Optimization and Antibacterial Efficacy[J]. Membranes, 2022, 12(3): 332.
- [33] 邹丹丹, 苏艳, 杨朝龙, 等. 新型 PVA 荧光凝胶的制备及光物理性能研究[J]. 发光学报, 2017, 38(1): 21-26.

ZOU Dan-dan, SU Yan, YANG Chao-long, et al. Preparation of Novel PVA Fluorescent Gels and Their Photophysical Properties[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2017, 38(1): 21-26.

- [34] FLORES S, FLORES A, CALDERÓN C, et al. Synthesis and Characterization of Sacha Inchi (*Plukenetia Volubilis* L) Oil-Based Alkyd Resin[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 136: 105289.
- [35] 韩天元. 生物粘附启发多功能亲水涂层的制备及其性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021: 1.
 HAN Tian-yuan. Preparation and Properties of Multifunctional Hydrophilic Coatings Inspired by Bioadhesion[D]. Changchun: Jilin University, 2021: 1.
- [36] HE Jia-hui, LIANG Yong-ping, SHI Meng-ting, et al. Anti-Oxidant Electroactive and Antibacterial Nanofibrous Wound Dressings Based on Poly(ε-Caprolactone)/ Quaternized Chitosan-Graft-Polyaniline for Full-Thickness Skin Wound Healing[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385: 123464.
- [37] LAN Xing-zi, LIU Yu-rong, WANG Ya-qi, et al. Coaxial Electrospun PVA/PCL Nanofibers with Dual Release of Tea Polyphenols and E-Poly (L-Lysine) as Antioxidant and Antibacterial Wound Dressing Materials[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2021, 601: 120525.
- [38] 刘金铭, 孔保华, 王辉. 抗氧化活性包装阻氧性与活性 剂应用研究进展[J]. 包装工程, 2021, 42(5): 111-118. LIU Jin-ming, KONG Bao-hua, WANG Hui. Oxygen Resistance of Antioxidant Active Packaging and Application of Antioxidant Active Agent[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(5): 111-118.
- [39] 王肖行, 余旭亚, 耿树香, 等. 美藤果油体外抗氧化 性能研究[J]. 中国油脂, 2021, 46(4): 63-67.
 WANG Xiao-hang, YU Xu-ya, GENG Shu-xiang, et al. In Vitro Antioxidant Activity of Sacha Inchi Oil[J]. China Oils and Fats, 2021, 46(4): 63-67.