http://pmse.scu.edu.cn

喷雾干燥结合紫外交联制备甲基丙烯酸缩水甘油酯改性丝胶中空微球及其性能

谭宇浩[1]，杜 姗[1]，韩 璐[2]，张 祎[1]，李 勇[2]，周金利[1]，周伟涛[2,3]

（1.中原工学院 纺织学院，河南 郑州 451191；2. 中原工学院 纺织服装产业研究院，河南 郑州 451191；
3. 中原工学院 郑州市绿色染整技术重点实验室，河南 郑州 451191）

摘要：为了制备高耐水性光固化丝胶蛋白（SS）微球，采用喷雾干燥与紫外交联相结合的方法，以丝胶为原料制备了甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）交联SS中空微球（GMA-*g*-SS），该法赋予了其良好的耐水稳定性和紫外光固化性能。优化的喷雾干燥工艺参数包括：SS浓度、进风温度及进液速度；研究了GMA浓度、二苯甲酮（BP）用量及紫外辐照时间对接枝率的影响。借助扫描电镜、红外光谱及热分析对微球表面形貌结构及稳定性进行了表征与分析。结果表明，喷雾干燥SS微球呈单分散空心结构，直径约5~20 μm；GMA-*g*-SS微球红外光谱在1152 cm^{-1}和764 cm^{-1}处出现环氧基的吸收峰，表明GMA与SS交联成功。交联后微球呈黏连聚集状态，具有较高的紫外光固化性能且耐水稳定性大幅提升，溶失率仅为17.1%。所制备的GMA-*g*-SS微球具有可调的耐水稳定性和紫外光固化性，是一种有潜力的光固化3D打印生物材料。

关键词：丝胶；喷雾干燥；交联；空心微球；紫外光固化

中图分类号：TQ321.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)03-0030-09

3D打印技术以三维数字模型为基础，借助软件与数控技术，通过光固化、烧结、挤出、熔融及喷射等方式将专用材料逐点逐层累积叠加成实体构件[1]。其具有用料少且选择性多、精度高、研发周期短及复杂结构快速成型的特点，广泛应用于航空航天、智能器件、化工及生物医药等领域[2]。目前，常用3D打印技术主要有光固化成型（SLA）、选择性激光烧结（SLS）、三维打印技术（3DP）、熔融沉积成型（FDM）、气溶胶打印及细胞3D打印等[3]。其中，SLA打印效率高，是最早实用化的快速成型技术，但其依赖于光敏树脂，且生物相容性不佳，限制了其在生物工程材料领域的应用。因此，亟需开发一种生物可降解、生物相容性较强的新型光固化材料。

光固化3D打印材料制备策略主要有：(1) 光敏树脂基材料。主要是传统光敏树脂及以其为基础的改性、功能化及复合树脂。此策略通过对传统光敏树脂进行改性（共混/复合），制备功能性复合光敏树脂，通过引入多种功能，如导电/导热、形状记忆、自修复、可降解、循环打印等[4,5]，成功赋予微米、亚微米甚至纳米尺度复杂结构制件功能性，拓展其在能源、催化、机器人、柔性电子、传感器等高新技术领域的应用[6]，但适用于光固化3D打印的功能材料体系仍十分有限；(2) 光敏剂改性材料。在聚合物或生物材料中引入光敏剂，从而使其在光照下发生交联、降解或聚合等特定化学反应。Elomma等将甲基丙烯酸酯基团引入到聚合物主链当中，通过SLA制备光交

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0037
收稿日期：2023-04-30
基金项目：河南省自然科学基金项目（242300421470）；河南省重点研发与推广专项（232102230155）；中原工学院研究生科研创新计划（YKY2023ZK06）；中原工学院“学科青年硕导培育计划”项目（SD202219）
通讯联系人：杜姗，主要从事智能可穿戴纺织品研究，E-mail: dushan@zut.edu.cn
周伟涛，主要从事高分子材料再生、功能化改性应用及智能可穿戴纺织品研究，E-mail: weitao.zhou@zut.edu.cn

联载细胞凝胶[7]。Elia等采用聚乙二醇二丙烯酸酯和明胶甲基丙烯酸酯(Gel-MA)水凝胶的混合物,制备了具有光交联性能的水凝胶[8]。Kim等首次合成了甲基丙烯酸缩水甘油酯改性丝素蛋白,通过光敏剂改性生物材料制备光敏性微球载体,可用于药物的靶向输送和释放[5,9]。通过光敏剂改性,可以赋予传统材料光敏特性,为实现生物相容性好的天然材料的3D打印提供可行性。

丝胶蛋白(SS)具有良好的生物相容性和可降解性、吸湿保湿性、抗菌和抗氧化性,作为生物医用材料被广泛研究[10]。但其耐水性差,且不具备光固化反应性,限制了其在3D打印生物材料领域的应用。因此,本文以废弃丝胶为原料,利用喷雾干燥结合紫外交联技术制备了GMA-*g*-SS中空微球,优化喷雾干燥和紫外交联工艺,研究了喷雾干燥工艺条件对微球直径及形貌的影响;借助甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的光敏性赋予SS微球良好的光固化性与耐水稳定性,并探讨了GMA-*g*-SS微球的紫外光固化机理。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

丝胶蛋白膜[11]:实验室自制,M=1000~2000;无水乙醇(纯度95.0%)、丙酮(≥95.0%)、二苯甲酮(BP,纯度99.5%)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA,97%,含100 mg/L MEHQ阻聚剂):购于上海麦克林生化科技有限公司;去离子水:实验室自制。

1.2　SS溶液配制与喷雾干燥

称取一定量自制SS膜,室温加入去离子水搅拌至完全溶解,配制成质量浓度为12%,14%和16%的SS水溶液。然后,将不同浓度的SS溶液于ADLA311S喷雾干燥机(日本雅马拓)进行喷雾干燥,分别设置进液速度为1 mL/min,2 mL/min和3 mL/min,入口温度为140 ℃,160 ℃和180 ℃,制备喷雾干燥SS微球,取出样品干燥备用。

1.3　紫外光固化

遮光配置质量分数为1%,2%,3%和4%的GMA丙酮溶液,加入不同浓度的BP(相对于GMA的比例为5%, 10%和20%),充分搅拌分散后于喷壶中遮光保存。称取0.3 g SS微球,搅拌均匀喷涂10 mL感光剂溶液。同时称取100 g SS微球,搅拌均匀喷涂200 mL感光剂溶液,倒入自制模具中。后置于功率85 W波长的365 nm紫外灯下辐照一定时间。随后,将接枝后的微球移入含有丙酮的索氏提取器中抽提4 h,以除去过量的BP、未反应的GMA及其均聚物,得到GMA接枝的丝胶微球(GMA-*g*-SS前后保持一致)。最后,将微球于60 ℃烘箱中干燥至质量恒定。接枝率(G_R)计算公式如式(1)

$$G_R = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \tag{1}$$

式中:m_1和m_2——分别为接枝前后SS微球的质量,g。实验重复3次,取平均值。

1.4　测试与表征

1.4.1　*形貌表征*:利用Phenom Pure型扫描电子显微镜(SEM,上海飞纳科学仪器有限公司)观察不同成型工艺参数、改性工艺条件及耐水测试SS微球形貌,喷金60 s,加速电压5 kV。从SEM照片中随机选取100个微球,利用Nano Measure软件测量统计其直径分布。

1.4.2　*红外光谱分析*:利用溴化钾压片法于Bruker ALPHA II型红外光谱仪(FT-IR,布鲁克(北京)科技有限公司)测试紫外接枝前后SS微球的化学结构变化。扫描分辨率为2 cm^{-1},波数范围400~4000 cm^{-1}。

1.4.3　*热性能分析*:采用热重分析仪(Discovery SDT 650,美国沃特世科技有限公司)对紫外接枝前后SS微球进行热学性能测试。测试条件:氮气流速20 mL/min,温度30~500 ℃,升温速率10 ℃/min。

1.4.4　*溶失率测试*:将原样及紫外交联SS微球(W_1,单位g)于100 mL蒸馏水中搅拌10 min,过滤、烘干称取不溶物质量(W_2,单位g),据式(2)计算SS微球溶失率(D_R),重复3次,求平均值。

$$G_R = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \tag{2}$$

2　结果与讨论

2.1　喷雾干燥丝胶微球制备工艺优化

喷雾干燥工艺参数如溶液浓度、进风温度和流速对SS微球形貌的影响如Fig.1所示。保持进风温度160 ℃、流速2 mL/min不变,SS微球形貌随其溶液浓度的变化见Fig.1(a)。可以看出不同SS浓度喷

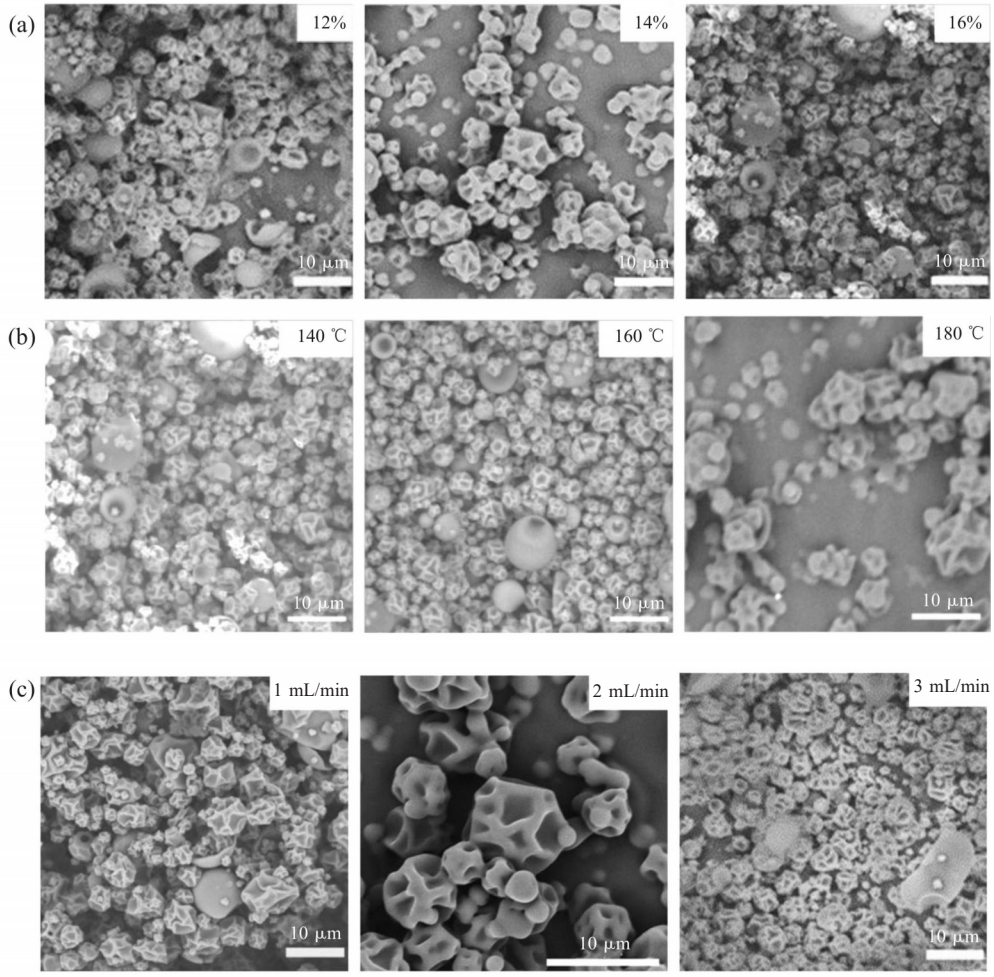


Fig. 1 Optimization of spray-drying process. (a)effect of SS concentration on the morphology of microspheres(160 ℃, 2 mL/min); (b)effect of inlet temperature on the morphology of microspheres(SS concentration of 16%, 2 mL/min); (c)effect of flow rate on the morphology of microspheres(SS concentration of 16%, 160 ℃)

雾干燥产物均呈单分散状态，但形貌差异较大。当SS浓度为12%时，SS微球成型较差，出现大量的片状产物和不完整球体，这可能是由于SS浓度过低，喷雾干燥水分快速蒸发后SS不足以形成完整且封闭的球体[9]；浓度为14%时，SS微球呈单分散状态，观察到大量表面平整，粒径2~5 μm的实心微球，这是由于喷雾干燥时部分SS溶液随水分脱离，完全蒸发后SS形成球状微粒，值得注意的是出现了粒径较大（8~12 μm）且表面皱缩、干瘪的空心微球，这是由SEM观察前喷金抽真空所致，表明SS微球具有良好的韧性。16% SS溶液喷雾干燥产物均为干瘪的空心微球，其粒径为6~10 μm。因此，SS溶液浓度对微球形貌影响较大，且通过调控SS浓度可调控微球粒径和表面形貌，浓度为16%的SS空心微球含量高且分散均匀，是理想的药物缓释胶囊载体材料。

喷雾干燥进风温度对SS微球形貌的影响如Fig.1(b)所示。可以看出，喷雾干燥所得SS微球较为完整，表面皱缩呈单分散状态，但其粒径随进风温度变化较大。进风温度为140 ℃时，SS微球粒径达12 μm，表面皱缩严重，干瘪明显，可见清晰不规则的折痕，表明空心SS微球壁薄，韧性优异。当温度升高至160 ℃时，SS微球平均粒径为6 μm，且分布均匀。偶尔出现几个表面光滑的球体，可能是其壁厚能够抵抗真空压力。这为设计耐压力微球的制备提供思路。升温至180 ℃，同时出现了5 μm的实心微球和20 μm的空心微球。温度过高可能导致SS液滴干燥过程中出现部分破裂、聚合或熔融等现象，从而改变了微球的表面形貌，且液滴内部溶剂的迅速蒸发，影响了丝胶微球的均匀性[11]。

流速对SS微球形貌的影响如Fig.1(c)所示。当

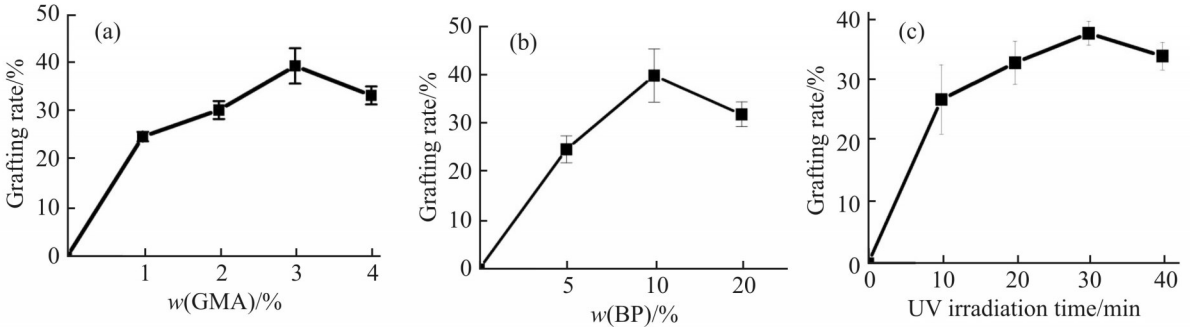


Fig. 2 Effects of modification process parameters on grafting ratio of SS particles
(a): GMA concentration; (b): BP mass fraction; (c): UV irradiation time

流速为1 mL/min时，SS微球的大小不均匀，同时微球壁薄，稳定性较差，抽真空后体积明显缩小。当流速为2 mL/min时，丝胶微球壁变厚，抽真空后仍具有较好的稳定性，且直径分布相对均匀。但当速率升高到3 mL/min时，丝胶未全部成形为微球，底部有结块现象，表明流速相对于进风温度与溶液浓度对丝胶微球形貌影响较小。喷雾流速过大可能会导致丝胶液滴间的碰撞和聚合，从而使丝胶蛋白微球呈现出块状。

2.2　紫外交联工艺优化

为赋予SS微球光固化成型性，研究GMA浓度、BP添加量及紫外辐照时间对接枝率的影响，结果如Fig.2所示。光敏剂GMA浓度对SS微球接枝率的影响如Fig.2(a)。在紫外辐照30 min条件下，当GMA浓度从1%升高至3%，SS微球接枝率从24.92%提高到39.52%，达最大值。这是由于GMA浓度增加，其参与SS微球表面接枝及交联反应的概率增加。继续增加GMA浓度至4%，接枝率反而下降，仅为33.42%。这可能是因为GMA用量过大致使其分子间产生了均聚反应（未与SS发生交联），接枝率降低[11]。因此，GMA浓度应控制在3%。

保持GMA浓度为3%，引发剂用量BP对SS微球接枝率的影响如Fig.2(b)。当BP用量为5%时，接枝率仅为24.8%，这是因为引发剂浓度过低，不足以引发产生足够的自由基促使GMA交联/接枝。增加BP用量至10%，接枝率显著提高，并达到最大值40.12%。这是因为自由基浓度增大，使得丝胶微球交联基团发生碰撞的机会增大，从而导致改性丝胶微球接枝率增大。继续增大BP用量至20%，单体溶液的黏度增加和均聚物化[12]，交联剂难以扩散；GMA单体与丝胶微球发生碰撞的可能性减小，接枝率下降。因此，引发剂BP的最佳质量分数为10%。

紫外辐照时间对接枝率的影响如Fig.2(c)。可以看出，随着紫外辐照时间的延长，接枝率呈现先增大后减小的趋势。紫外辐照前10 min，接枝率升高迅速，表明其良好的紫外光敏性，且具有较高的引发效率和反应速率；随着辐照时间从10 min延长至30 min，接枝率从26.4%上升至37.86%，且接枝率与时间呈线性关系（$y=(0.52\pm0.03)x+(22.21\pm0.91)$，$R^2=0.99$）。这是因为随着辐照时间延长，SS微球表面产生了更多自由基，可交联更多GMA分子，且可以发生在单个微球表面及相邻微球表面，产生固化成型，证明其具有SLA成型性。继续延长紫外照射时间，丝胶微球自交联增加，接枝率略有下降[14]。

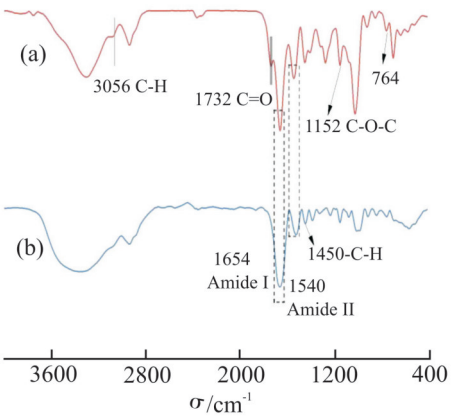


Fig. 3 Infrared spectra of (a)GMA-*g*-SS and (b)SS

2.3　GMA-*g*-SS微球结构

改性前后GMA-*g*-SS微球红外图谱如Fig.3所示。改性前后SS微球Amide I和II在1654 cm^{-1}和1540 cm^{-1}处出现较强的特征峰，分别归属于羰基（C=O）的伸缩振动和C—N伸缩振动以及N—H变

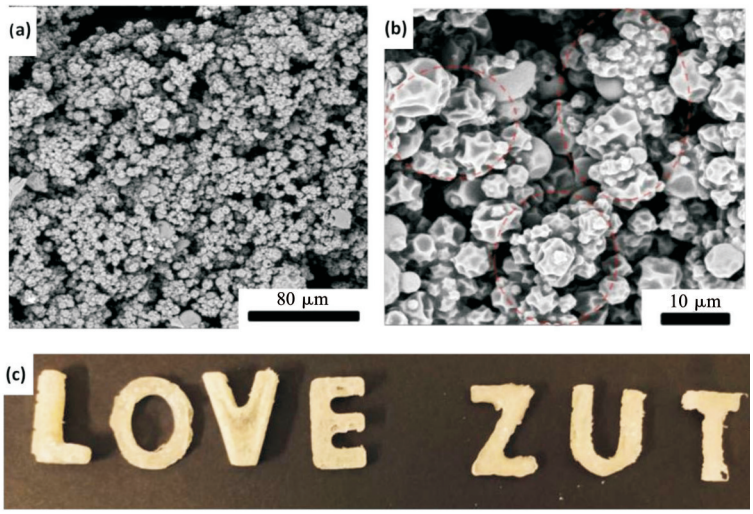


Fig. 4 Morphology of GMA-*g*-SS microspheres and the photocurable printed image
(a): morphologies of GMA-*g*-SS particles; (b): morphologies of GMA-*g*-SS particles; (c): UV crosslinking and photocurable printing of physical drawings

形振动，表明其构象以α螺旋结构和无规卷曲为主[12]，且交联前后SS构象未发生明显变化(Fig.3(a), Fig.3(b))。GMA-*g*-SS微球在1152 cm^{-1}和764 cm^{-1}出现了归属于GMA环氧基C—O—C的特征吸收峰；在1732 cm^{-1}处出现GMA的羰基C=O吸收峰，这些峰的出现表明GMA成功与SS微球交联，且反应可以发生在相邻微球之间，利于紫外交联黏结成型。

2.4 紫外光固化成型机理

在紫外光照条件下，BP引发剂诱导产生自由基；丝胶蛋白由丝氨酸、天门冬氨酸、甘氨酸等在内的18种氨基酸残基所组成，这些氨基酸残基中含有大量的羟基、羧基、氨基等强极性基团，丝胶微球官能团可与GMA的环氧基、双键发生键合。

GMA-*g*-SS微球形貌如Fig.4所示（进风温度160 ℃、SS浓度14%、流速2 mL/min、GMA浓度3%、BP浓度10%和紫外辐照30 min）。GMA-*g*-SS微球形貌保持良好，呈干瘪状态（抽真空所致），且其直径为(10.76 ± 5.72) μm (Fig.4(a))。与SS微球相比（Fig.1，单分散），GMA-*g*-SS微球呈聚集状态，微球之间可见明显的黏连[13]，且随着抽真空形变未发生破坏(Fig.4(b))，说明丝胶微球发生交联聚集，光固化打印的成型性好。在紫外光固化的条件下设置不同的反应模具，可以打印成型各种形态。紫外交联光固化打印实物如(Fig.4(c))所示。丝胶微球光固化打印整体成型性良好，边缘的略微模糊可能是因为紫外辐照不均匀导致丝胶微球交联聚集不充分。

GMA-*g*-SS微球SLA成型原理示意图如Fig.5(a)所示。喷雾干燥制备的单分散SS微球在紫外辐照作用下，BP作为引发剂诱导自由基产生，SS微球表面与GMA发生交联。且反应在相邻微球之间发生，致使单个SS微球发生交联聚集，形成结构稳定的聚集体，证明了丝胶微球良好的紫外光固化成型性能[8]。SS微球成型及光固化机理如Fig.5(b)所示。紫外辐照下BP产生自由基，通过光致聚合反应实现GMA中的双键激活与丝胶微球表面上的其他单体结合，形成聚合物链，热重分析实验证明丝胶微球与GMA之间成功交联聚集。

2.5 热稳定性及耐水性

接枝改性前后，SS微球的TG-DTG曲线如Fig.6所示。SS原样出现3个失重台阶，40~100 ℃的失重台阶（失重1.54%）是由于SS中水分受热蒸发所致[8]。第2阶段是100~220 ℃，失重5.59%，这是由于SS部分热不稳定且相对分子质量较小的氨基酸分解。第3阶段是220~420 ℃，失重55.87%，由SS主体肽键受热分解断裂破坏引起。GMA-*g*-SS微球热重脱水台阶失重率仅为0.63%，远小于接枝前的SS微球(Fig.6(a)，1.54%)，这是由SS微球中游离的亲水基团（—OH，—NH_2等）与GMA反应致使亲水基团减少所致。第2失重台阶为100~220 ℃，失重20.37%，是由于GMA中的环氧基与丝胶微球中的羟基或氨

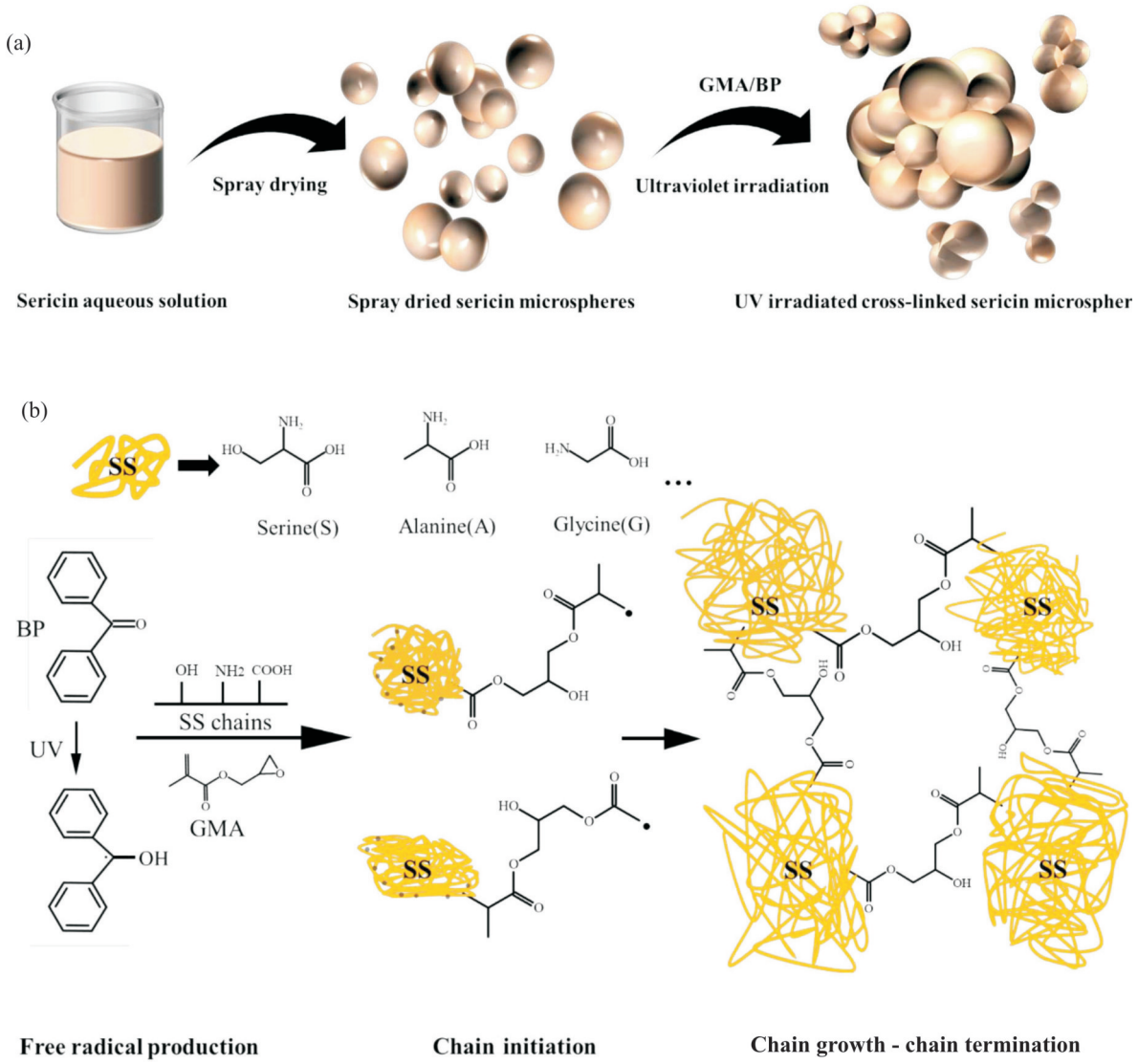


Fig. 5 UV crosslinking molding and reaction mechanism
(a): schematic diagram of microsphere formation; (b): cross-linking and UV curing mechanism of GMA-*g*-SS particles

基反应，开环生成了氢氧根或羧基，同时形成醇或胺[5]。环氧基开环将GMA-SS和SS-SS连接起来，也产生热不稳定基团。第3失重台阶220~420 ℃，失重47.15%，归属于SS分解[14]。

根据Fig.6中DTG曲线可知，与接枝前相比，虽然接枝后分解峰温度（186 ℃）略微降低，但最大失重处的热分解温度（332 ℃）比接枝前（316.83 ℃）明显升高，这表明GMA接枝可以促使丝胶微球的热稳定性增强。但最终残渣率较接枝前降低2.88%，这可能是因为GMA交联基团残渣率相对丝胶较低，致使GMA-*g*-SS残渣率减小[15]。

接枝前后丝胶微球的溶失率如Fig.7所示。随着接枝率的增加，SS微球的溶失率呈现先剧烈减小再缓慢增加的趋势。当接枝率增加到30%时，SS微球的溶失率由96.4%骤减到17.1%，耐水性能显著提高。继续提高接枝率至40%，溶失率反而略有增加，为28.1%。这是因为过多的GMA交联使得SS微球表面的功能性基团增多，导致微球之间的相互作用增强[16]，微球在溶液中的聚集现象增加，形成聚集体或团聚体后有效粒径增大，微球的沉降速度加快，溶失率略有提升。这表明改变GMA接枝率大小，可以有效地调节SS微球的溶失率，从而控制SS微球的耐水性能。

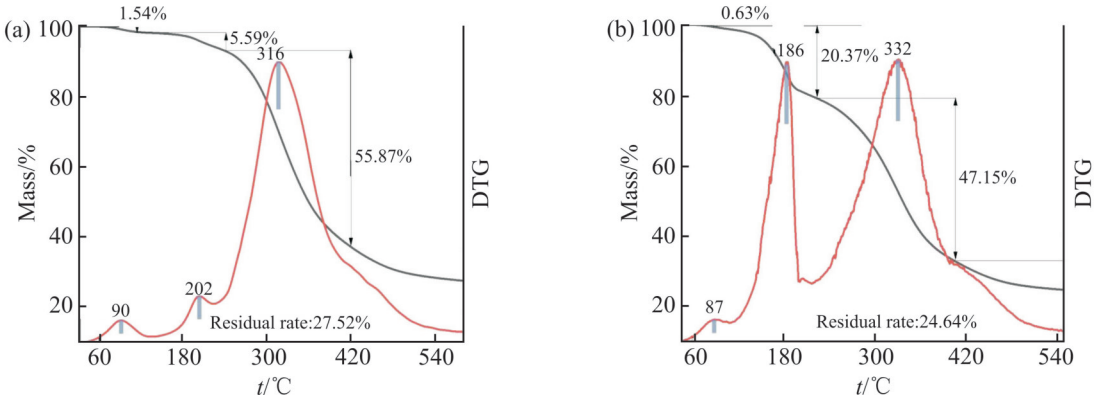


Fig. 6 TG and DTG curves of sericin microspheres before and after grafting
(a): SS; (b): GMA-*g*-SS

Tab. 1 Decomposition temperature and residual rate of sericin microspheres before and after grafting

Samples	T_{max1}/℃	T_{max2}/℃	T_{max3}/℃	Residual rate/%
SS	90	202	316	27.52
GMA-*g*-SS	87	186	332	24.64

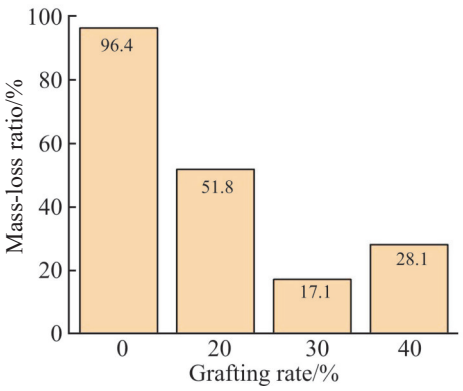


Fig. 7 Mass-loss ratio of sericin microspheres

3 结论

本文采用喷雾干燥结合紫外交联的方法制备丝胶蛋白微球。当设置进风温度为160 ℃、丝胶蛋白溶液质量分数为14%、流速为2 mL/min时，制备的丝胶微球分布均匀，且底部无结块现象。在紫外辐照条件下，GMA接枝丝胶蛋白微球发生黏结，赋予了丝胶微球3D光固化打印性能。通过优化紫外辐照时间、引发剂质量分数和GMA浓度可调控丝胶蛋白微球的接枝率。在GMA浓度为3%、引发剂质量分数为10%（相对于单体质量）、紫外辐照时间为30 min条件下，丝胶微球的平均接枝率可达39.85%。接枝后丝胶微球具有较好的堆积成型性能，且耐水稳定性大幅提高，溶失率最低可降至17.1%。GMA-*g*-SS微球显示较好的耐水稳定性和紫外光固化性，是一种有潜力的光固化3D打印生物材料。

参考文献：

[1] Gopinathan J, Noh I. Recent trends in bioinks for 3D printing[J]. Biomaterials Research, 2018, 22: 1-15.

[2] Edgar J, Tint S. Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing. 2nd ed[J]. Johnson Matthey Technology Review, 2015, 59: 193-198.

[3] MacDonald E, Wicker R. Multiprocess 3D printing for increasing component functionality[J]. Science, 2016, 353: aaf2093.

[4] Cheng Q, Zheng Y, Wang T, *et al*. Yellow resistant photosensitive resin for digital light processing 3D printing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 48369.

[5] Kim S H, Yeon Y K, Lee J M, *et al.* Precisely printable and

biocompatible silk fibroin bioink for digital light processing 3D printing[J]. Nature Communications, 2018, 9: 1620.

[6] 杜姗,魏云航,谭宇浩,等.蚕丝基柔性可穿戴传感器在人体健康监测中的研究进展[J].材料导报, 2024, 38(12): 22100190.
Du S, Wei Y H, Tan Y H, *et al.* Research progress of silk-based flexible and wearable sensors for human health monitoring[J]. Material Reports, 2024, 38(12): 22100190.

[7] Elomaa L, Pan C C, Shanjani Y, *et al.* Three- dimensional fabrication of cell-laden biodegradable poly (ethylene glycol-co-depsipeptide) hydrogels by visible light stereolithography[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2015, 3: 8348-8358.

[8] Elia B, Carla A, Barbara V, *et al.* In vitro effectiveness of microspheres based on silk sericin and chlorella vulgaris or arthrospira platensis for wound healing applications[J]. Materials, 2017, 10: 983.

[9] 杜姗,周伟涛.表面介孔柞蚕丝素蛋白微球的制备及药物释放性能[J].材料科学与工程学报, 2019, 37(05):736-740.
Du S, Zhou W T. Preparation and drug release performance of surface mesoporous tussah silk fibroin microspheres[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2019, 37(05):736-740.

[10] Liu J, Shi L, Deng Y, *et al*. Silk sericin- based materials for biomedical applications[J]. Biomaterials, 2022, 287: 121638.

[11] Du S, Zhang J, Zhou W T, *et al.* Interactions between fibroin and sericin proteins from Antheraea pernyi and Bombyx mori silk fibers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 478: 316-323.

[12] 郭华超, 邓伟. 聚合物中空微球的制备及粒径控制[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(5): 30-34.
Guo H C, Deng W. Preparation and particle size control of polymer hollow microspheres[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(5): 30-34.

[13] Wang P, He H, Cai R, *et al*. Cross- linking of dialdehyde carboxymethyl cellulose with silk sericin to reinforce sericin film for potential biomedical application[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 212: 403-411.

[14] Ye X, Zhao S, Wu M, *et al*. Role of sericin 1 in the immune system of silkworms revealed by transcriptomic and proteomic analyses after gene knockout[J]. FEBS Open Bio, 2021, 11: 2304-2318.

[15] Oh S, Park J, Nam J, *et al.* Antioxidant and UV-blocking glucose-crosslinked sericin films with enhanced structural integrity[J]. Reactive and Functional Polymers, 2021, 165: 104942.

[16] Aramwit P, Ekasit S, Yamdech R. The development of non-toxic ionic-crosslinked chitosan-based microspheres as carriers for the controlled release of silk sericin[J]. Biomedical Microdevices, 2015, 17: 84.

Preparation and Properties of GMA-Modified Sericin Hollow Particles by Spray Drying Combined with Ultraviolet Cross-Linking

Yuhao Tan[1], Shan Du[1], Lu Han[2], Yi Zhang[1], Yong Li[2], Jinli Zhou[1], Weitao Zhou[2, 3]

（*1. School of Textiles, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China; 2. Research Institute of Textile and Clothing Industries, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China; 3. Zhengzhou Key Laboratory of Green Dyeing and Finishing Technology, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China*）

ABSTRACT: In order to fabricate highly water-resistant and light-curing silk sericin (SS) particles, spraying drying and ultraviolet cross-linking technology were combined to prepare glycidyl methacrylate (GMA) cross-linked sericin hollow particles (GMA-*g*-SS) from silk sericin materials, conferring good water-resistant stability and UV curing properties. Spray drying process parameters such as SS concentration, inlet air temperature, and liquid feed rate were optimized. The effects of GMA concentration, benzophenone (BP) dosage and UV irradiation time on the grafting rate were investigated. The surface morphology, structure, and stability of as-fabricated microspheres were characterized through scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and thermogravimetry. The results reveal that the spray-dried SS microspheres are hollow and monodispersed (diameters ranging from 5 μm to 20 μm) . The infrared spectra of GMA-*g*-SS microspheres show new adsorption peaks of epoxy group at 1152 cm^{-1} and 764 cm^{-1}, suggesting the GMA and SS were successfully cross-linked. After crosslinking, the SS microspheres are in an adherent state, with high UV curing performance and greatly improved water stability (mass-loss ratio is only 17.1%). The prepared GMA-*g*-SS microspheres have tunable water stability and UV curing performance, making them a potential biomaterial for UV-curing 3D printing.

Keywords: waste sericin; spray drying; cross-linking; hollow microparticles; ultraviolet-curing