

科学研究

基于静电纺-层层组装技术制备
[壳聚糖/海藻酸钠]_{c/l}/聚乙烯醇纳米复合膜王其智^{1,2} 汪 滨^{1,2} 王娇娜^{1,2*} 漆 麟^{1,2} 李从举^{1,2}

(1.北京服装学院材料科学与工程学院,北京市服装材料研究开发与评价重点实验室,北京 100029;

2.北京市纺织纳米纤维工程技术研究中心,北京 100029)

摘 要 静电纺丝技术在近几十年来得到了快速发展,静电纺丝制备的纳米纤维具有比表面积大和孔隙率高的优点,因而广泛应用于海水淡化、电池隔膜和重金属离子吸附等领域。结合层层组装法,以交联的静电纺聚乙烯醇(PVA)为基底,壳聚糖(CTS)和海藻酸钠(SA)为聚电解质,成功制备了复合纳米纤维膜,并对复合膜表面的聚电解质层(PEL)进行了交联,考察复合膜的抗水解性能。结果表明:交联最佳条件为戊二醛/丙酮=2.0%(质量分数)、时间3h、pH=2。

关键词 静电纺丝,纳米纤维,层层组装,复合膜交联

Preparation of [CTS/SA]_{c/l}PVA nanocomposite film based on
electrospinning and layer-by-layer assemblyWang Qizhi^{1,2} Wang Bin^{1,2} Wang Jiaona^{1,2} Qi Lin^{1,2} Li Congju^{1,2}

(1.College of Material Science and Engineering,Beijing Institute of Fashion Technology,

Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment,Beijing 100029;

2.Beijing Engineering Research Center of Textile Nanofiber,Beijing Institute of
Fashion Technology,Beijing 100029)

Abstract The electrospun technology has developed rapidly in recent decade years. Since the nanofibers have high porosity and a large specific surface area, which is widely used in the fields of desalination, battery separators, air filtration and adsorption of heavy metal ions. Combined with layer-by-layer assembly (LbL) method, the composite nanofiber membranes were successfully prepared by using cross-linked electrospinning PVA as the substrate, CTS and SA as the polyelectrolyte. And PEL layer on the surface of membrane was cross-linked. The optimum conditions of cross-linking were GA50%/acetone=2.0wt%, 3h, pH=2.

Key words electrospin, nanofiber, layer-by-layer assembly, composite membrane cross-linking

静电纺丝法是除拉伸法、微相分离法、模板聚合法和自组织法外的一种简单、高效的制备纳米纤维的方法,其能够连续、直接地制备高分子聚合物纳米纤维^[1]。通过静电纺丝法制备的纤维具有纳米级别的直径,这使得它拥有许多令人着迷的特性,例如:

优异的机械性能、大的比表面积、孔隙率高、长径比大等特点,大的比表面积也赋予它可高度功能化的能力^[2-3]。

层层组装法(LbL)是将两种带相反电荷的聚电解质(PEL)逐层涂覆在平面或颗粒基底上,形成沉

基金项目:国家自然科学基金(51503005、21274006);北京市自然科学基金(2182014);北京市科协“金桥工程种子资金”(H2017-42);北京市教育委员会科技计划一般项目(SQKM201710012004);北京服装学院高水平教师队伍建设专项资金(BIFTQG201801);北京市科技北京百名领军人才工程(Z161100004916168);北京市优秀人才(2017000020124G089)

作者简介:王其智(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为纳米纤维材料。

联系人:王娇娜(1985-),女,讲师,主要研究方向为纳米技术与纤维材料。

积层的一种方法。在过去的几十年中,LbL 因其能够对薄膜的厚度进行纳米级别的控制引起了人们的广泛关注^[4]。目前 LbL 机理已经得到很大的拓展,除了最早提出的静电吸附之外,还包括以主客体形成超分子结构、表面溶胶-凝胶法、形成氢键和共价键、生物特异性结合等^[5]。

本实验中选择的 PEL 是聚阳离子型电解质壳聚糖(CTS)和聚阴离子型电解质海藻酸钠(SA),二者的结合包括静电吸附和形成凝胶两重机制^[6-8]。CTS 和 SA 均属于天然水溶性高聚物,CTS 是天然的螯合物介质,而 SA 中所含的羧酸根则可对金属离子产生螯合作用。实验所用到的纳米纤维原料为聚乙烯醇(PVA),是一种水溶性高聚物,经抗水解处理后适宜用作复合膜的基底。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯醇(PVA,聚合度 1750 ± 50),北京益利精细化学品有限公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS),国药集团化学试剂有限公司;壳聚糖(CTS)、海藻酸钠(SA),均为分析纯,上海国药化学试剂有限公司;戊二醛 50%(GA 50%),天津市福晨化学试剂厂;乙酸(分析纯),北京通广精细化工公司;丙三醇(分析纯),北京化工厂。

静电纺丝机,自制;电热鼓风干燥箱(DL102型),天津市实验仪器厂;磁力搅拌器(HJ-1型),江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;pH 酸度计(PB-10型),Sartorius 公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F型),日本电子株式会社;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, IR-Prestige-21型),日本岛津公司;台式匀胶机(KW-4A型),中国科学院微电子研究所。

1.2 静电纺 PVA 纳米纤维薄膜的制备

将一定量 PVA 溶解在去离子水中配制成 7% (wt,质量分数,下同)PVA 溶液,往溶液中加入 0.1% SDBS,将其置于 90℃ 水浴中加热搅拌 3h 溶解,冷却至室温,静置待用。静电纺丝条件:电压为 -20kV,接收距离 15cm,推进速度 0.5mL/h,纺丝时间 4h。

1.3 PVA 纳米纤维膜的交联

PVA 的最佳交联参数参考自刘燕君的研究^[9]。首先将 PVA 膜置于丙酮:水=3:7(体积比)的混合溶液中,常温浸泡 2h,而后加入 2% GA 50%,调节 pH=2,在常温下交联 2h,自然风干。该法交联得

到的纤维膜具有较好的抗水解性能,质量损失率约为 2.12%。

1.4 层层组装

将一定量 CTS、15mL/L 丙三醇和 10mL/L 乙酸溶于去离子水中,配制成一定浓度的 CTS 溶液;将一定量 SA 和 15mL/L 丙三醇溶于去离子水中,配制成一定浓度的 SA 溶液。溶剂的选择与用量参考相关文献^[10]。

由于静电纺丝时使用的电压为负电,纤维膜表面会带负电。因此将带有无纺布基底的纤维膜正面先浸泡在聚阳离子 CTS 溶液中 3min,然后将纤维膜正面朝上置于匀胶机上进行匀胶;同样地,将膜再浸泡于 SA 溶液中 3min 后匀胶。CTS 和 SA 均匀胶完成记为组装了一层,全部组装完后将纤维膜在自然状态下风干。

所制备复合膜的种类见表 1。制备完成的复合膜以 [CTS/SA]_{c/l}PVA 形式表示,其中 c 为 PEL 浓度,l 为组装层的层数。

表 1 复合膜的种类

层数	PEL 浓度/(g·L ⁻¹)				
	1	1.5	2	2.5	3
2.0	✓	✓	✓	✓	✓
3.5	✓	✓	✓	✓	✓
5.0	✓	✓	✓	✓	✓
6.5	✓	✓	✓	✓	✓
8.0	✓	✓	✓	✓	✓

1.5 复合膜表面交联和抗水解性能测试

为了提高动态吸附的使用效率,防止吸附过程中表面聚电解质溶解从而降低吸附效率,采用 GA 做复合膜表面的交联。配制 0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 和 2.5% 的 GA/丙酮溶液,将复合膜浸于其中,避免摇晃和加热使 PEL 层溶解脱落,调节 pH=1、2、3、4、5、6 和 7,常温条件下交联一定时间($t=1、2、3、4$ 和 5h)。

通过 FT-IR 表征交联前后的峰变化情况。

膜抗水解性能测试:将通过交联处理的复合膜剪成相同大小的试样,然后将其放入 50℃ 水中浸泡 1h,取出试样用滤纸小心吸干其表面水分,迅速称重 W_1 (g),随后在 40℃ 下烘干 2h 后再次称重 W_2 (g),每块试样的原始干重为 W_0 (g),按式(1)和式(2)分别计算质量损失率(W_L)和溶胀度(W_S)。

$$W_L(\%) = (W_0 - W_2)/W_2 \times 100\% \quad (1)$$

$$W_S(\%) = (W_1 - W_2)/W_2 \times 100\% \quad (2)$$

首先测定混合溶剂中加入不同质量比的交联剂处理后的复合超滤膜的抗水解性能^[9]。然后探究不同交联时间下的效果。找到最佳的交联浓度、时间和 pH。

1.6 表征

在膜表面真空喷金后,利用 SEM 观察纳米纤维和层层组装后复合膜的表面形貌;利用 FT-IR 测定烘干后的 PVA 纳米纤维膜交联前后及组装后复合膜的结构。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为 PVA 纤维膜交联前后的 SEM 图。由图 1(a)可见,PVA 的静电纺丝纤维粗细较均匀,平均直径约为 350nm,纤维很直,表面光滑均匀,未见串珠或溶剂蒸发不完全的部分,表明 PVA 纳米纤维制备良好。由图 1(b)可见,由于浸泡过程中 PVA 吸水溶胀,纤维直径变粗,纤维与纤维之间由于—OH 的存在形成分子间氢键相互粘连在一起。

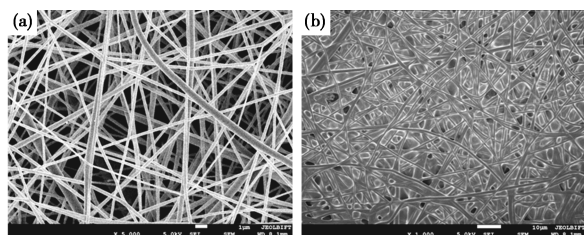


图 1 PVA 交联前后的 SEM 图

[(a)交联前;(b)交联后]

图 2 为 $[\text{CTS}/\text{SA}]_{1/2}$ PVA、 $[\text{CTS}/\text{SA}]_{1.5/3.5}$ PVA、 $[\text{CTS}/\text{SA}]_{2/5}$ PVA、 $[\text{CTS}/\text{SA}]_{2.5/6.5}$ PVA 和 $[\text{CTS}/\text{SA}]_{3/8}$ PVA 的 SEM 图。由图可知,当 c 和 l 都比较低时,交织粘连的纤维结构可透过薄薄的 PEL 层看到,由于 LbL 之前对 PVA 进行了交联,因此纤维膜本身的比表面积减小。

2.2 FT-IR 分析

PVA 纳米纤维膜交联前后与 $[\text{CTS}/\text{SA}]_{3/8}$ PVA 复合膜的 FT-IR 谱图见图 3。由图可知,交联前的 PVA 纳米纤维膜在 3328.39cm^{-1} 处有一个较强的吸收峰,这是 PVA 中—OH 伸缩振动引起的,其具有大量的—OH,易溶于水,具有较好的亲水性。而交联后的 PVA 纳米纤维膜在 3337.17cm^{-1} 处的吸收峰大大减弱,这是因为 PVA 与交联剂 GA 50%发生了缩醛化反应,消耗了大量羟基,这也正是复合膜耐水性得到提高的本质原因^[11]。但是,由于缩醛反应的几率效应,膜表面还存在一定量的

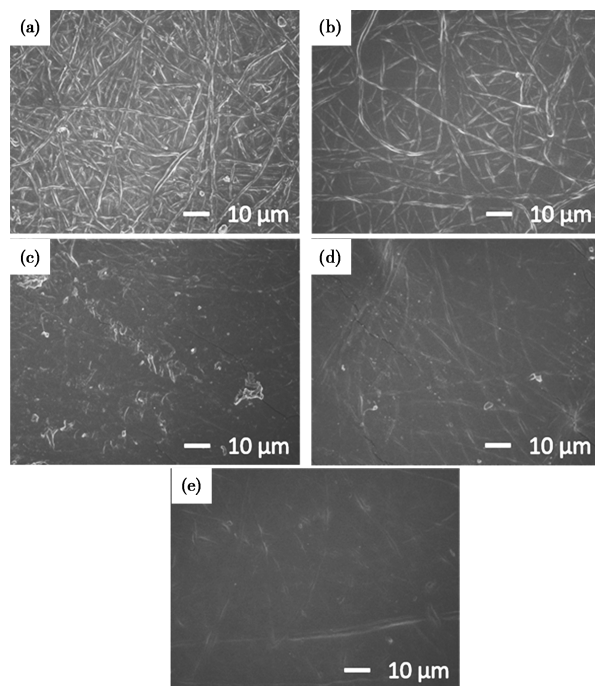


图 2 $[\text{CTS}/\text{SA}]_{1/2}$ PVA(a)、 $[\text{CTS}/\text{SA}]_{1.5/3.5}$ PVA(b)、 $[\text{CTS}/\text{SA}]_{2/5}$ PVA(c)、 $[\text{CTS}/\text{SA}]_{2.5/6.5}$ PVA(d)和 $[\text{CTS}/\text{SA}]_{3/8}$ PVA(e)的 SEM 图

—OH,这也是在抗水解性能测试中复合超滤膜质量有损失的原因。其在 1097.46cm^{-1} 左右有一强特征吸收峰,是醚键($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$)特征峰,这是由 PVA 与交联剂 GA 50%交联反应生成的,表明交联反应的成功。图中 3 条曲线在 2923.98cm^{-1} 处均有吸收峰,这是 PVA 上亚甲基($-\text{CH}$)不对称伸缩振动引起的。 $[\text{CTS}/\text{SA}]_{3/8}$ PVA 复合膜在 1722.37cm^{-1} 处有一个很强的吸收峰,为羰基($-\text{C}=\text{O}$)吸收峰,说明交联剂的存在。 1633.65cm^{-1} 处为 $-\text{NH}_2$ 的变形振动,属于 CTS 特有基团; 1427.27cm^{-1} 处为 $-\text{COO}-$ 对称伸缩振动峰,属于 SA 特有基团。说明 CTS 和 SA 都被成功组装到了 $[\text{CTS}/\text{SA}]_{3/8}$ PVA 复合膜上,在 LbL 过程中有引入—OH 基团,

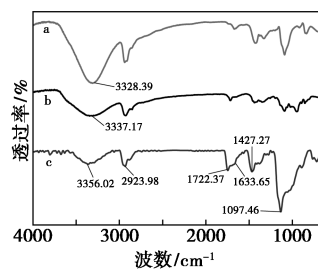


图 3 PVA 纳米纤维膜交联前后与交联后 $[\text{CTS}/\text{SA}]_{3/8}$ PVA 复合膜的 FT-IR 谱图
[(a)PVA 纤维膜;(b)交联后的 PVA 纤维;
(c)交联后的 $[\text{CTS}/\text{SA}]_{3/8}$ PVA 复合膜]

但[CTS/SA]_{3/8} PVA 复合膜在 3356.02cm⁻¹ 处却未见明显增强的波形,这是由于在对 PEL 层交联的过程中,GA 50% 再次消耗了新引入的—OH,使—OH 浓度未能增大。由此可以认为,[CTS/SA]_{3/8} PVA 复合膜交联成功。

2.3 复合膜交联实验结果

由于 PEL 层均为易溶于水的聚合物,因此在动态吸附实验之前应对复合膜进行交联。交联剂选用 GA 50% 丙酮溶液,交联所用复合膜为 [CTS/SA]_{3/8} PVA,考察 GA 50% 用量、交联时间和 pH 变化对对 PEL 层交联效果的影响,结果见图 4。

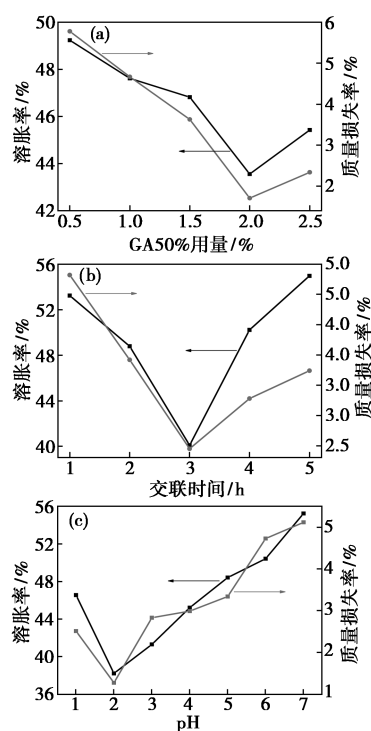


图4 GA 50%用量(a)、交联时间(b)和 pH(c)对 PEL 层交联效果的影响

由图可知,当 GA 50% 用量为 2.0%、交联时间为 3h、交联溶液 pH=2 时,PEL 层交联效果达到最优。此时,复合膜质量损失率约为 1.27%,溶胀率约为 38.20%。交联过后的 PEL 层水溶性下降,提高了复合膜的耐用性。

3 结论

采用静电纺丝与层层组装技术相结合的方法,以交联后的静电纺 PVA 为基底,CTS 和 SA 为聚

电解质,成功制备了[CTS/SA]_{c/l} PVA 复合纳米纤维膜。SEM 和 FT-IR 分析表明在 PVA 基底上成功组装上了 CTS 与 SA 层。进一步对复合膜表面 PEL 层进行交联,其最佳交联条件为 GA 50% 用量为 2.0%、交联时间为 3h、交联溶液 pH=2。发现可有效地提高复合膜的抗水解性能。

参考文献

- [1] 刘力菲,李伟,黄蒲楠.静电纺丝纳米纤维的制备与应用[J].首都师范大学学报(自然科学版),2017,38(1):58-63.
- [2] Ahmed F E, Lalia B S, Hashaikeh R. A review on electrospinning for membrane fabrication: challenges and applications [J]. Desalination, 2015, 356: 15-30.
- [3] Tijjig L D, Choi J S, Lee S, et al. Recent progress of membrane distillation using electrospun nanofibrous membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 453: 435-462.
- [4] Richardson J J, Bjornmalm M, Caruso F. Multilayer assembly technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms [J]. Science, 2015, 348(6233): 2491.
- [5] Xu G R, Wang S H, Zhao H L, et al. Layer-by-layer (LBL) assembly technology as promising strategy for tailoring pressure-driven desalination membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 493: 428-443.
- [6] 何东保, 毅石, 梁红波, 等. 壳聚糖-海藻酸钠协同相互作用及其凝胶化的研究 [J]. 武汉大学学报理学版, 2002, 48(2): 193-196.
- [7] 张鸿鑫, 鲁路, 李立华, 等. 海藻酸钠动态共价交联水凝胶的制备及其自愈合性能 [J]. 高分子学报, 2016(3): 368-374.
- [8] 韩雪, 曹蒋永荃, 周江玲, 等. 基于壳聚糖的 pH 响应双重药物释放系统研究 [J]. 高分子学报, 2015(12): 1471-1476.
- [9] 刘燕君, 王娇娜, 李从举. 基于静电纺丝技术的 PET/PVA 复合超滤膜制备条件的探索 [J]. 高分子学报, 2013(9): 1137-1142.
- [10] Zhang M, Wang J, Li C. Low pressure-driven thin film composite membranes for Cr(VI) removal based on nanofibrous mats supported layer-by-layer assembly coatings [J]. Polymer Engineering & Science, 2014, 55(2): 421-428.
- [11] Ma H, Burger C, Hsiao B S, et al. Ultrafine polysaccharide nanofibrous membranes for water purification [J]. Biomacromolecules, 2011, 12(4): 970-976.

收稿日期: 2017-04-24