

聚偏氟乙烯超疏水纳米纤维膜的制备及性能研究

孙 晶¹ 王 瑞^{1,2,3*} 孙红玉⁴ 申 妮¹ 徐 磊^{1,3}

(1.天津工业大学纺织学院,天津 300387;2.天津工业大学先进复合材料教育部重点实验室,天津 300387;
3.智能可穿戴电子纺织品研究所,天津 300387;4.华纺股份有限公司,滨州 256617)

摘 要 以聚偏氟乙烯(PVDF)粉末为原料,将 *N,N*-二甲基甲酰胺与丙酮按体积比 8:2 配制成含量和黏度可控的纺丝液,用静电纺丝法制备了 PVDF 超疏水纳米纤维膜。利用扫描电子显微镜和图像分析软件对所制纳米纤维膜的形貌、孔径分布及孔隙率、表面接触角、纯水通量等进行分析,考察了纺丝液含量、施加电压、接收距离、纺丝速度对超疏水纳米纤维膜的影响。结果表明,在纺丝液含量为 10%(质量分数)、施加电压为 18kV、接收距离为 15cm、纺丝速度为 1.0mL/h 条件下,通过连续静电纺丝制备的超疏水纳米纤维膜具备最优的防水效果。

关键词 静电纺丝,聚偏氟乙烯纤维,纳米纤维,疏水膜,性能

Preparation of PVDF super-hydrophobic nanofiber membrane

Sun Jing¹ Wang Rui^{1,2,3} Sun Hongyu⁴ Shen Ni¹ Xu Lei^{1,3}

(1.School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387;2.School of Material Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387;3.Institute of Smart Wearable Electronic Textiles, Tianjin 300387;4.Huafang Co., Ltd., Binzhou 256617)

Abstract Polyvinylidene fluoride (PVDF) powder was used as raw material, and *N,N*-dimethylformamide and acetone were prepared into a spinning solution with controlled content and viscosity at volume ratio of 8:2. PVDF superhydrophobic nano-particles were prepared by electrospinning method. The morphology, pore size distribution, porosity, surface contact angle and pure water flux of prepared nanofiber membrane were analyzed by scanning electron microscopy and image analysis software. The content of spinning solution, the applied voltage, the receiving distance and spinning speed were investigated. The results showed that under the condition of the spinning solution content of 10% (mass fraction), the applied voltage of 18kV, the receiving distance of 15cm and the spinning speed of 1.0mL/h, continuous static electricity was passed. The superhydrophobic nanofiber membrane prepared by spinning had the best waterproof effect.

Key words electrospinning, polyvinylidene fluoride fiber, nanofiber, hydrophobic membrane, performance

静电纺丝技术实现了直接连续制备纳米纤维^[1]。通过静电纺丝制备的纳米纤维膜直径小,具有比表面积大、吸附性强、疏水性好、膜通量高等特性^[2],使得其在生物医学、环境过滤等领域表现出明显的优势^[3]。聚偏氟乙烯(PVDF)是一种优良的高分子聚合物有机材料,具有优异的化学稳定性、耐候性、抗污染性、耐辐射和易成膜等优点。PVDF 最重要的特点是韧性高,是氟塑料中拉伸强度较高的产品,冲击强度和耐磨性能都比较好^[4]。通过静电纺丝制备的 PVDF 纳米纤维膜具有优异的电化学性能和机械强度,而且比表面积大,孔隙率高^[5]。然

而,传统工艺制备的疏水膜存在水通量小、机械强度低的问题。针对疏水膜细度、空隙分布不均等问题, Li 等^[6]采用双通道模铸改善疏水膜的性能。双通道法使得疏水膜具有更大的孔隙,提高了疏水膜的通量。采用刻蚀法调控表面结构改善疏水膜的性能,成本低廉,便于大批量生产,但是制备的疏水膜表面不规则^[7]。Demir 等^[8]发现,纺丝液浓度影响纤维细度的均匀性,纺丝液浓度越高,其黏度越大、流动性越差,极易导致纺丝时纤维粗细不均。本研究以 PVDF 为原料配制纺丝液,采用静电纺丝技术制备了 PVDF 超疏水纳米纤维膜。静电纺丝过程

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(51303131)

作者简介:孙晶(1991-),男,硕士研究生,从事聚四氟乙烯膜表面亲水改性及其针织复合面料研究工作。

联系人:王瑞(1960-),男,教授,博士生导师,从事智能复合材料的开发与评价以及功能纺织品的设计和加工研究。

中的影响因素主要包括纺丝液性质、静电纺丝工艺参数以及温度、湿度等。纺丝液性质包括纺丝液黏度、纺丝液浓度、传导性、表面张力、介电常数等。静电纺丝参数包括施加电压、接收距离、纺丝速度、针头型号等。本研究重点讨论纺丝液含量、施加电压、接受距离、纺丝速度对疏水纳米纤维膜形貌及性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PVDF, 上海 3F 新材料股份有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 丙酮, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

高压直流电源, 东文高压电源(天津)有限公司; 注射泵(LINZ-8A 型), 上海雷恩医疗器械有限公司; 电子天平(CP224C 型), 奥豪斯仪器(上海)有限公司; 磁力搅拌器(DF-101S 型), 巩义市予华仪器有限公司; 旋转粘度计(NDJ-79 型), 上海昌吉地质仪器有限公司。

扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S4800 型), HITACHI(日本)公司; 滤料孔径测定仪(PSM-165 型), 德国 TOPAS 公司; 水接触角测量仪(JYSP-180 型), 北京金盛检测仪器有限公司。

1.2 PVDF 超疏水纳米纤维膜的制备

将 PVDF 粉末置于一定配比的 DMF 与丙酮混合溶液中(DMF 与丙酮体积比为 8:2), 配制成纺丝液, 加热至 45℃ 并搅拌 1~2h, 直到纺丝液混合均匀, 呈透明状。取适量纺丝液注入 10mL 注射器中, 将注射器放置在注射泵上, 把高压直流电源正极夹在针头上, 负极与接收装置相连, 调节施加电压、纺丝速度和接收距离, 通过静电纺丝装置制备了 PVDF 超疏水纳米纤维膜。静电纺丝装置由高压直流电源、注射泵、滚筒接收装置组成^[9]。

1.3 分析与测试

1.3.1 纺丝液黏度测试

纺丝液黏度会影响 PVDF 超疏水纳米纤维膜的表面形貌。采用 NDJ-79 型旋转粘度计测试纺丝液黏度并记录数据。

1.3.2 扫描电子显微镜分析

利用扫描电子显微镜观察 PVDF 超疏水纳米纤维膜样品表面形貌; 利用图像分析软件计算 50 根纤维直径并分析纤维直径分布情况。

1.3.3 膜孔径以及孔径分布测试

利用滤料孔径测定仪按照 GB/T 32361—2015 测试孔径变化。首先运行 PSMWin 软件, 打开夹具, 将样品放入夹具中, 滴入测试液体至样品表面完全浸润, 设置相关参数, 启动孔径测试, 测试结束输出数据。

1.3.4 孔隙率测试

采用称重法按照 ASTM F316-03 测试 PVDF 超疏水纳米纤维膜的孔隙率, 将纤维膜试样置于水分测定仪中, 记录试样烘干前后质量的变化情况。孔隙率计算方法见式(1):

$$\rho_a = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_2 + \rho_1 m_2 / \rho_2} \quad (1)$$

式中: ρ_a 为孔隙率, %; m_1 为纳米纤维膜烘干前的湿重, g; m_2 为纳米纤维膜烘干后的恒重, g; ρ_1 为水的密度, g/cm³; ρ_2 为 PVDF 纺丝液的密度, g/cm³。

1.3.5 膜厚度测试

按照 ASTM E252—2006, 利用千分数显测厚仪测量 PVDF 超疏水纳米纤维膜的厚度, 在纤维膜不同部位测量 3 次取平均值。

1.3.6 表面接触角测试

按照 GB/T 30447—2013, 采用 JYSP-180 型水接触角测量仪测试表面接触角。将 PVDF 超疏水纳米纤维膜平整地铺在载玻片上, 使用微量进水器在纤维膜表面挤压出 0.6μL 水滴, 在活动图上会出现小液滴。在纤维膜表面取 5 个点, 使用接触角分析软件, 采用量角法计算膜表面接触角, 将平均值作为最终表面接触角。

1.3.7 纯水通量测试

纯水通量表示在一定流速、温度、压力条件下, 单位时间、单位膜面积的液体通过量。按照 GB/T 20103—2006 测试纯水通量。纯水通量计算方法见式(2):

$$J = \frac{Q}{A \cdot T} \quad (2)$$

式中, J 为纯水通量, L/(m²·h); Q 为过滤水的体积, L; A 为纳米纤维膜的有效过滤面积, m²; T 为测试时间, h。

2 结果与讨论

2.1 纺丝液含量对 PVDF 超疏水纳米纤维膜的影响

2.1.1 对纤维膜形貌及纤维直径分布的影响

纺丝液含量是影响纤维膜形貌的关键因素。纺丝液的黏度随其含量变化, 因此对纤维直径和纤维

膜表面形貌影响较大^[10]。纺丝液含量过低导致其黏度较小,溶剂分子链缠结较少;纺丝液含量增加,致使其黏度增大,聚合物分子之间缠结过多,纺丝液不易喷出^[11]。

纺丝液含量与黏度的关系曲线见图 1。从图可以看出,纺丝液黏度随着其含量的提高而增大。随着纺丝液含量的增加,溶液中 PVDF 分子链缠结增多,从而提高了纺丝液的黏度。

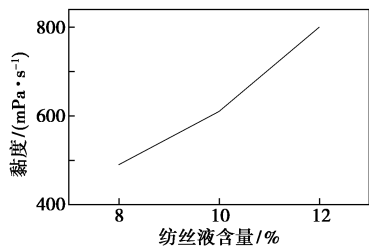


图 1 纺丝液含量与黏度的关系曲线

图 2 为用不同含量纺丝液制备的 PVDF 超疏水纳米纤维膜的 SEM 图。图 3 为用不同含量纺丝液制备的 PVDF 超疏水纳米纤维膜的纤维直径分布图。从图 2 可以看出,纺丝液含量为 8% (wt, 质量分数, 下同) 时,因含量太低导致纺丝液黏度较低, PVDF 分子链的缠结不充分,纺丝液较容易克服其表面张力,在高压电场力的作用下形成泰勒锥喷射到接收装置上,导致喷射射流不稳定,不能形成连续的喷射状,纳米纤维膜表面易出现液滴和珠丝[见图 2(a)],且直径分布不均匀。结合图 2 和图 3 可以看出,用含量 10% 和 12% 纺丝液制备的 PVDF 超疏水纳米纤维膜表面没有出现液滴和珠丝,前者制备的纳米纤维膜纤维平均直径为 448.85nm,不仅比后者的纤维平均直径(624.40nm)小而且直径分布集中、均匀。

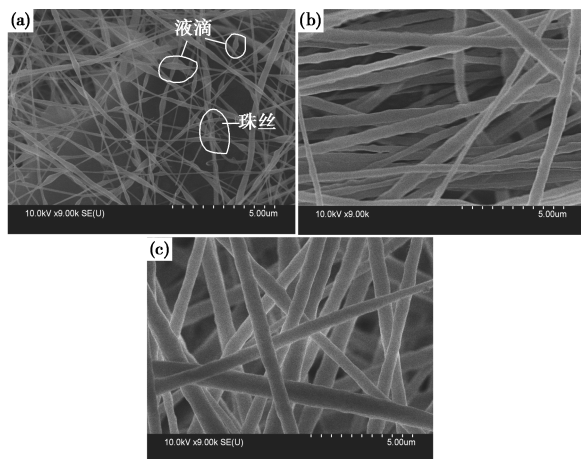


图 2 用不同含量纺丝液制备的 PVDF 超疏水纳米纤维膜的 SEM 图

[(a)8%;(b)10%;(c)12%]

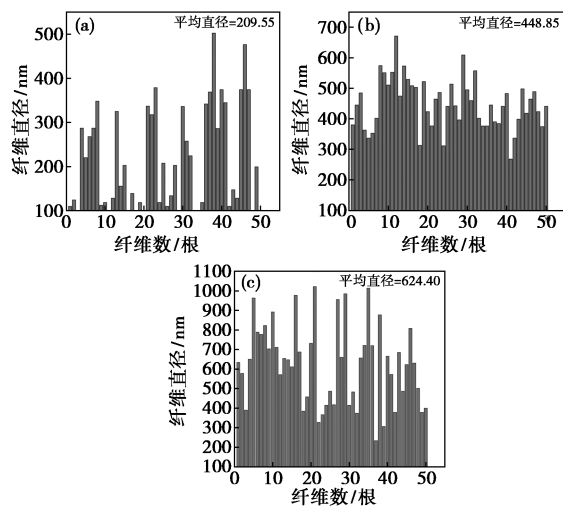


图 3 用不同含量纺丝液制备的 PVDF 超疏水纳米纤维膜纤维直径分布图
[(a)8%;(b)10%;(c)12%]

2.1.2 对纳米纤维膜性能的影响

纳米纤维膜的孔径与纤维直径、厚度有关。纺丝液含量对 PVDF 超疏水纳米纤维膜平均孔径、孔隙率的影响见图 4。由图可以看出:纺丝液含量为 8% 时, PVDF 超疏水纳米纤维膜平均孔径为 $1.31\mu\text{m}$,孔隙率为 76.5%;随着纺丝液含量的提高,纤维之间排列紧密,纤维膜厚度增加,纤维直径变粗,导致纤维孔径增大,孔隙率提高;纺丝液含量为 10% 时,纳米纤维膜平均孔径为 $1.69\mu\text{m}$,孔隙率为 75%;纺丝液含量为 12% 时,纳米纤维膜平均孔径为 $2.32\mu\text{m}$,孔隙率为 74.5%。

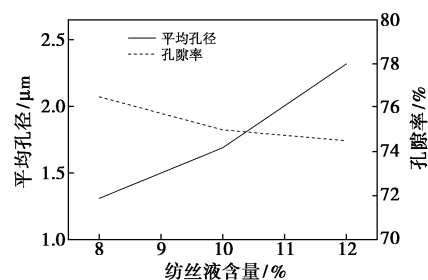


图 4 纺丝液含量对 PVDF 超疏水纳米纤维膜平均孔径、孔隙率的影响

表 1 为纺丝液含量对 PVDF 超疏水纳米纤维膜孔径、膜接触角的影响。从表可以看出,用不同含

表 1 纺丝液含量对 PVDF 超疏水纳米纤维膜孔径、接触角的影响

纺丝液 含量 / %	最小孔径 / μm	平均孔径 / μm	最大孔径 / μm	接触角 / ($^{\circ}$)
8	1.22	1.31	1.40	110.24
10	0.53	1.69	2.86	111.43
12	0.83	2.32	3.81	107.34

量纺丝液制备的 PVDF 超疏水纳米纤维膜接触角均大于 100° 。

保持施加电压、接受距离、纺丝速度不变,考察纺丝液含量对 PVDF 超疏水纳米纤维膜厚度及膜纯水通量的影响(见图 5)。从图可以看出:纳米纤维膜厚度随着纺丝液含量提高而增加,纤维膜纯水通量随着纺丝液含量提高而下降;纺丝液含量为 8% 时,纳米纤维膜厚度为 0.11mm,纯水通量为 $4151.84\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$;纺丝液含量为 10% 时,纳米纤维膜厚度为 0.15mm,纯水通量为 $3265.22\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。综合考虑,确定纺丝液含量为 10%。

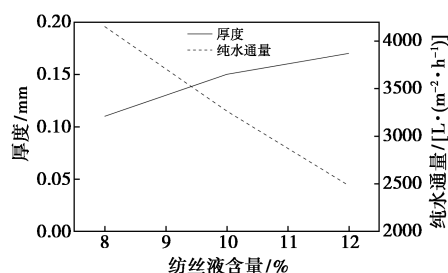


图 5 纺丝液含量对 PVDF 超疏水纳米纤维膜厚度及膜纯水通量的影响

2.2 施加电压对 PVDF 超疏水纳米纤维膜的影响

静电纺丝是纺丝液在高压电场作用下进行喷射纺丝^[12]。施加电压越小,产生的电场力越小,使得喷射纤维得不到及时拉伸,存在粘连现象,制备的纳米纤维膜形貌较差,直径分布不均;随着施加电压的增大,产生的电场力越大,喷射纤维被逐渐充分拉伸,纤维分布均匀,直径变细。但是施加电压过大会导致喷射纤维拉伸很不均匀。

图 6 为施加电压不同时 PVDF 超疏水纳米纤维膜的 SEM 图。图 7 为施加电压不同时 PVDF 超

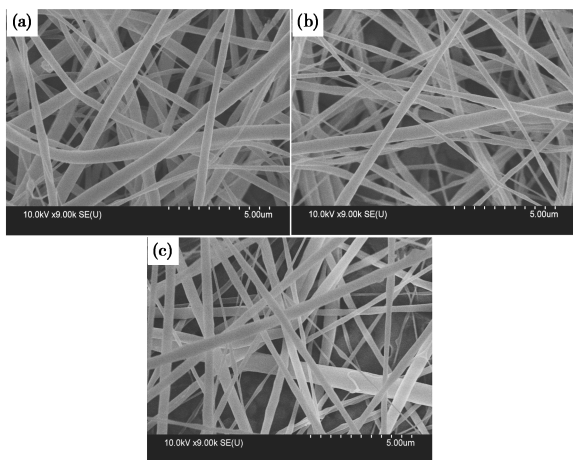


图 6 施加电压不同时 PVDF 超疏水纳米纤维膜的 SEM 图

[(a)15kV;(b)18kV;(c)21kV]

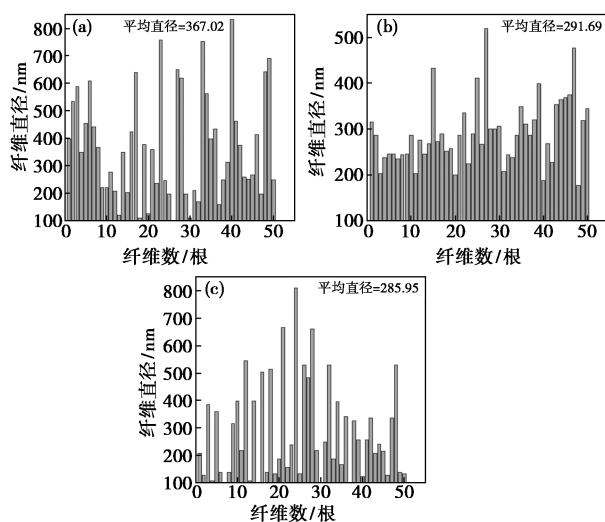


图 7 施加电压不同时 PVDF 超疏水纳米纤维膜纤维直径分布图

[(a)15kV;(b)18kV;(c)21kV]

疏水纳米纤维膜的纤维直径分布图。结合图 6 和图 7 可以看出:施加电压为 15kV 时,虽然纳米纤维膜纤维平均直径最大[见图 7(a)],但其形貌较差;当施加电压为 21kV 时,纤维平均直径为 285.95nm,比 18kV 时纤维平均直径(291.69nm)小,而且纤维分布不均匀,静电纺丝过程中会产生放电现象。综合考虑,确定施加电压为 18kV。

2.3 接收距离对 PVDF 超疏水纳米纤维膜的影响

纺丝针头喷射口与接收装置的距离为接收距离,接收距离影响纺丝液喷射纤维在空中的拉伸程度,进而影响纳米纤维膜形貌^[13]。图 8 为接收距离不同时 PVDF 超疏水纳米纤维膜的 SEM 图,图 9 为接收距离不同时 PVDF 超疏水纳米纤维膜的纤维直径分布图。结合图 8 和图 9 可以看出:接收距

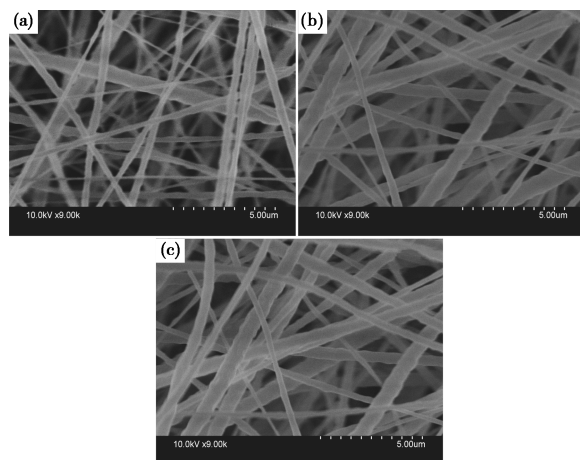


图 8 接收距离不同时 PVDF 超疏水纳米纤维膜的 SEM 图

[(a)15cm;(b)20cm;(c)25cm]

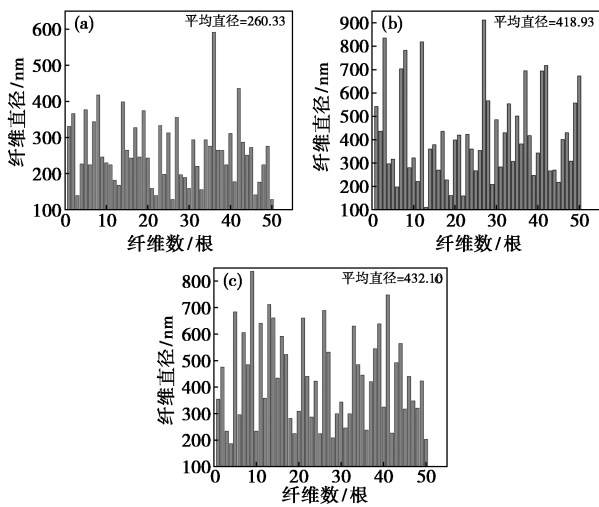


图9 接收距离不同时 PVDF 超疏水纳米纤维膜的纤维直径分布图
[(a) 15cm; (b) 20cm; (c) 25cm]

离为 15cm 时,纤维膜形貌较好[见图 8(a)],直径分布均匀;当接收距离增加时,电场力减弱,纤维在空中得不到很好的拉伸,纤维直径逐渐变大[见图 9(b)、图 9(c)],分布均匀性下降。综合考虑,确定接收距离为 15cm。

2.4 纺丝速度对 PVDF 超疏水纳米纤维膜的影响

纺丝速度较慢时,溶剂可以完全挥发,制备出的纤维直径较小,分布不均,几乎不存在粘连现象;随着纺丝速度的提高,注射泵能够及时提供纺丝液,在电场力的作用下,喷射纤维得到充分拉伸,纤维直径逐渐增大,纤维形貌分布均匀;当纺丝速度大于电场力拉伸纤维速度时,会导致纺丝液堵塞针头,制备的纤维存在粘连现象^[14],纤维形貌差异大。

图 10 为纺丝速度不同条件下 PVDF 超疏水纳

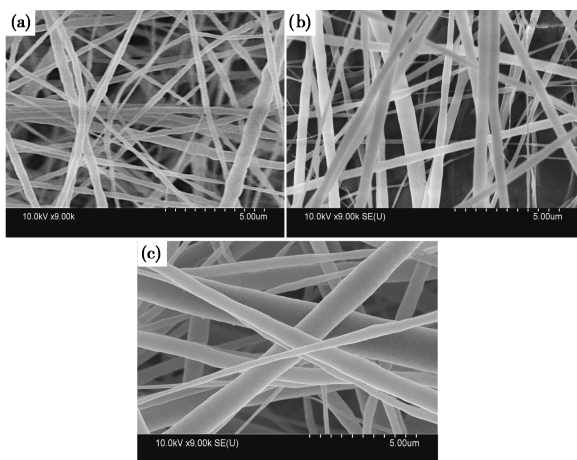


图 10 纺丝速度不同条件下 PVDF 超疏水纳米纤维膜的 SEM 图
[(a) 1.0mL/h; (b) 2.0mL/h; (c) 3.0mL/h]

米纤维膜的 SEM 图,图 11 为纺丝速度不同条件下 PVDF 超疏水纳米纤维膜纤维直径分布图。结合图 10 和图 11 可以看出:纺丝速度为 1.0mL/h 时,纳米纤维膜形貌较好;纺丝速度提高后,有些纤维没有得到充分拉伸,因此纤维膜形貌较差,均匀性下降。综合考虑,确定纺丝速度为 1.0mL/h。

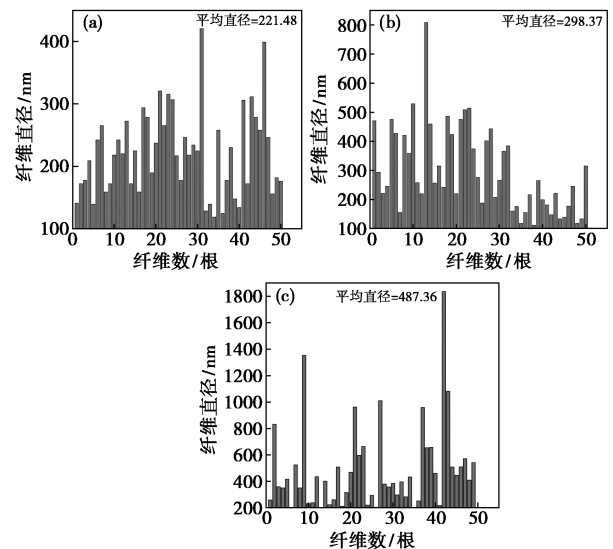


图 11 纺丝速度不同条件下 PVDF 超疏水纳米纤维膜纤维直径分布图。
[(a) 1.0mL/h; (b) 2.0mL/h; (c) 3.0mL/h]

3 结论

(1)将 PVDF 粉末置于 DMF 与丙酮混合溶液中(DMF 与丙酮体积比为 8:2),配制成纺丝液,通过静电纺丝技术制备了 PVDF 超疏水纳米纤维膜。

(2)PVDF 超疏水纳米纤维膜厚度及纤维孔径均随着纺丝液含量提高而增加,纯水通量随着纳米纤维膜厚度的增加而下降。

(3)采用静电纺丝法制备 PVDF 超疏水纳米纤维膜的最佳工艺条件为:纺丝液含量 10%、施加电压 18kV、接收距离 15cm、纺丝速度 1.0mL/h。

(4)与传统制备工艺相比,静电纺丝工艺操作简单,成本低廉,可以不同程度改善纳米纤维膜的性能。

参考文献

- [1] 李小虎,李好义,张有忱等.静电纺丝制备纳米纤维的最新进展[J].化工新型材料,2014,42(10):10-13.
- [2] Ahn H W, Park C H, Chung S E. Waterproof and breathable properties of nanoweb applied clothing[J]. Textile Research Journal, 2011, 81(14): 1438-1447.

(下转第 124 页)