

静电纺壳聚糖/聚乙烯醇纳米纤维膜的制备及表征

杨 梅 孙润军

(西安工程大学材料工程学院,西安 710048)

摘 要 通过静电纺丝技术首次将溶解在 1%(体积分数)超低浓度乙酸溶液中的 3%(wt,质量分数,下同)壳聚糖(CS)与溶解在去离子水中的 11%聚乙烯醇(PVA)溶液进行混合,在 20~22kV 高压静电场下制备出直径在 70~300nm 之间、CS 含量高达 60%,具有均匀结构的 CS/PVA 纳米纤维膜。通过旋转流变仪、扫描电镜、X 射线衍射仪、红外光谱、热重分析和万能试验机等手段对其混合溶液进行表征。结果表明:CS/PVA 纳米纤维膜的形貌与 CS 和 PVA 的混合比例有关,当 CS 含量低于 60%时,纤维形貌良好,当 CS 含量高于 60%时,纤维中存在有液滴以及纺锤体。另外,CS 与 PVA 之间存在强有力的氢键作用并具有很好的相容性,PVA 可以降低壳聚糖的结晶性利于静电纺过程的进行;并且该 CS/PVA 纳米纤维膜具有较好的热稳定性和弹性,随着 PVA 比例的增加其最大拉伸强度可达到 9.98MPa。

关键词 静电纺丝,壳聚糖,聚乙烯醇,纳米纤维膜

Preparation and characterization of electrospun chitosan/PVA nanofiber membrane

Yang Mei Sun Runjun

(School of Materials Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048)

Abstract A uniform nanofibrous membrane with average fibre diameter of 70~300nm and CS content of up to 60% was obtained by electrospinning for the first time with blend of 3%(wt) chitosan solution in 1%(volume fraction) acetic acid and 11%(wt) PVA in distilled water, under the electric field of 20~22kV and which was varying proportion of CS/PVA. Resulting nanofibers were characterized by FESEM, XRD, FTIR, TGA and universal testing machine. The results of FESEM showed that the morphology of CS/PVA nanofiber membrane was related to the mixing ratio of CS and PVA. When the content of CS was less than 60%, the morphology was good. When CS content was higher than 60%, droplets and spindle bodies were present in the fiber. In addition, there were strong hydrogen bonds between CS and PVA and good compatibility. PVA can reduce the crystallinity of chitosan and facilitated the electrospinning process. CS/PVA membrane had excellent thermal stability and elasticity, and the maximum tensile strength can reach 9.98MPa with the increasement of PVA proportion.

Key words electrospinning, chitosan, polyvinyl alcohol, nanofibrous membrane

随着水污染问题的日益严重、非再生和不可降解材料的贫乏和二次污染问题,开发新技术以及再生可降解环保材料迫在眉睫^[1-3]。静电纺丝是一种制备直径 100nm 纳米纤维的新型技术,其过程简单易操作、成本低;制备的纳米纤维膜具有优异的性能,例如高孔隙率、高比表面积、可控性的孔径等,可在水处理领域具有重要应用^[4-6]。

壳聚糖(CS)是一种天然可再生的可生物降解材料,由于其具有良好的亲水性、无毒性、抗菌等性

能,在废水处理领域具有潜在的应用价值,CS 由于富含氨基和羟基而对染料具有高吸附潜力而受到关注^[7-9]。利用静电纺丝法制备纯 CS 膜可以进一步开发 CS 的应用价值,虽然已有研究通过静电纺制出纯 CS 纳米纤维膜^[10],但实验环境要求极其严格,并使用有毒溶剂溶解 CS 制备纺丝溶液,例如三氟乙酸(TFA)^[11]、三氟乙酸/二氯甲烷混合物^[12]、90%的乙酸溶液^[13]。由于静电纺丝 CS 过程非常困难,近年来,聚合物共混已成为新的思路。据报道,

基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划(2017JQ5054);陕西省教育厅专项科研计划基金(16JK1340);西安工程大学研究生创新基金(chx201801)

作者简介:杨梅(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为高分子材料。

与聚乙烯醇(PVA)共混是一种行之有效的方法。

PVA 是一种具有半结晶分子结构的水溶性材料,具有无毒、化学稳定等优点。因其与 CS 具有高度相容性,常被用来固定 CS 进行静电纺丝^[14];此外,PVA 可以降低 CS 的结晶性^[15],CS 上的氨基基团会与 PVA 形成氢键,从而产生无珠均匀的纤维,但是采用无毒溶剂制备出均匀结构无珠粒的 CS/PVA 纳米纤维的研究很少。本研究以超低浓度 1%(体积分数)乙酸和去离子水为溶剂溶解 CS 和 PVA 并以不同比例进行混合制备纺丝溶液,制备直径在 70~300nm 之间的高 CS 含量的 CS/PVA 纳米纤维膜,通过旋转流变仪对其混合溶液的黏度进行表征,通过扫描电镜、X 射线衍射仪、红外光谱和热重等手段对其结构进行表征,通过万能试验机对其纳米纤维膜的拉伸机械性能进行表征。

1 实验部分

1.1 原料

聚乙烯醇(PVA,1799 型,醇解度 98%~99%,重均分子量 $M_w = 22$ 万)、壳聚糖(CS,脱乙酰度 $\geq 95\%$, $M_w = 20$ 万),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;去离子水,自制;冰乙酸,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 PVA/CS 混合溶液的配制

取一定量的 PVA 和去离子水混合在 90℃ 水浴加热中磁力搅拌 2h 左右直至 PVA 全部溶解,配制 11%(wt,质量分数,下同)的 PVA 透明溶液;取少量 CS 加入到一定量的 1%(体积分数)乙酸溶液中,室温下搅拌 12h 左右配制 3%(质量/体积分数)淡黄色 CS 溶液,静置脱泡;取上述已配制好的 PVA 溶液与 CS 溶液分别以 100:0、90:10、80:20、70:30、60:40、50:50、40:60、30:70、20:80 和 0:100 的比例进行混合,分别标记为 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、 M_5 、 M_6 、 M_7 、 M_8 、 M_9 和 M_{10} ,在常温下搅拌 5~6h 左右,在室温下静置过夜脱泡,得到不同比例的 CS/PVA 混合溶液。

1.3 静电纺丝制备 PVA/CS 纳米纤维膜

静电纺丝装置由 25kV 高压电源(ZD-100-220S1G 型,大连智电电子科技有限公司)、注射泵(JZB-1800 型,西安广腾电子科技有限公司)和固定式收集器组成,纺丝条件为 19 号针头,针头到收集器的距离为 13~15cm,注射速率为 0.2~0.5mL/h,施加电压为 20~22kV 左右。

1.4 表征

利用旋转流变仪(MCR 302 型,奥地利 Anton Paar GmbH 公司)在室温下测试 CS/PVA 混合溶液的黏度,剪切时间为 20s,当施加恒定的剪切速率时,记录其中 5 个读数,选其平均值记录;利用红外光谱仪(FT-IR, Spotlight 400 & Frontier 型,PerkinElmer 公司)对 CS、PVA 以及 CS/PVA 纳米纤维膜进行表征,光谱范围 500~4000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ;利用 X 射线衍射仪(XRD, Dmax-Rapid II 型,日本理学株式会社)对纳米纤维膜的整体结晶度进行表征,工作电压 45kV,电流 40mA,步长 0.026°;利用场发射扫描电镜(SEM, Quanta-450-FEG+X-MAX50 型,英国牛津大学)在 15kV 操作条件下对 CS/PVA 纳米纤维膜的表面形貌以及纤维直径进行表征,放大倍数为 500~30000 倍,在不同的图像中利用至少 50 个纤维来计算平均直径;采用热重分析(TG, Q500 型,美国 TA 仪器公司)测定纳米纤维的热稳定性和分解温度,温度范围 20~500℃,氮气气氛,升温速率 10℃/min,连续记录样品盘的质量作为温度的函数;按照标准 GB/T3923.1—2013 在万能强力机(Instron 型,美国 INSTRON 英斯特朗公司)上进行拉伸测试,膜样品尺寸为 6cm×1cm 的条状形式,标距固定在 30mm,载荷 50N,应变速率 60mm/min。

2 结果与讨论

2.1 黏度分析

PVA/CS 纳米纤维膜黏度对其纤维形貌和直径的影响见表 1。

表 1 PVA/CS 纳米纤维膜黏度对其纤维形貌和直径的影响

样品	黏度/(Pa·s)	形貌	直径/nm
M_1	2.386	连续均匀纤维	150±30
M_2	1.349	连续均匀纤维	100±30
M_3	1.523	连续均匀纤维	120±30
M_4	2.234	均匀纤维,有少量纺锤体	150±30
M_5	1.846	连续均匀纤维	150±30
M_6	1.769	连续均匀纤维	150±30
M_7	1.359	连续均匀纤维	180±30
M_8	0.7587	均匀纤维,有少量纺锤体	200±30
M_9	0.7325	均匀纤维,有大量纺锤体	220±30
M_{10}	1.394	无法成纤	—

由表可知,PVA 与 CS 混合,当聚合物溶液的黏度较低时,会产生珠状纤维形态。随着 CS 含量

的增加,聚合物溶液的黏度会有一定程度的增加,纤维的形貌结构趋于均匀化,纺锤体和珠状减少, M_4 的黏度最大。但 M_4 在静电纺过程中可纺性较差,且有纺锤体出现,这是由于在较高黏度下分子运动使电纺喷嘴难以变形和分裂。继续增加CS含量,聚合物溶液的黏度会降低。由表还可知,随着CS/PVA混合物中CS糖含量减少,PVA/CS纳米纤维膜直径范围从最大250nm减小到最小70nm,这是由于在CS/PVA流体射流上的静电排斥力增强导致纤维形成更细^[10]。

2.2 FT-IR 分析

图1为CS、PVA、 M_2 、 M_4 和 M_6 的FT-IR谱图。由图可知,在CS的FT-IR谱图中,3326 cm^{-1} 处为N—H的伸缩振动峰,2861 cm^{-1} 和1536 cm^{-1} 处分别为C—H的伸缩振动峰和酰胺Ⅱ环上N—H的伸缩振动峰,1024 cm^{-1} 处为O—桥的伸缩振动峰,代表葡萄糖胺残基。在PVA的FT-IR谱图中,3300 cm^{-1} 、2914 cm^{-1} 及1084 cm^{-1} 处分别为O—H、脂肪族C—H以及C—OH的伸缩振动峰^[16],1428 cm^{-1} 处为C—H的面内弯曲振动峰;在 M_2 、 M_4 和 M_6 的FT-IR谱图中,3500~3100 cm^{-1} 处宽峰为CS与PVA分子之间以及CS分子内氢键的O—H的伸缩振动峰与CS中N—H的伸缩振动峰的重叠部分,并且随着CS含量的增加,峰值向低频方向移动,表明在CS/PVA纳米纤维膜中,CS的结晶度有所降低;2924 cm^{-1} 处为烷基上C—H的伸缩振动峰;随着CS含量的增加,1536 cm^{-1} 处的峰逐渐增强,这是由于酰胺Ⅱ环上N—H的伸缩振动所致;2917 cm^{-1} 是PVA大分子链上脂肪族C—H的伸缩振动^[17];因此,在 M_2 、 M_4 和 M_6 的FT-IR谱图中表现出CS和PVA的特征峰,表明CS/PVA纳米纤维膜中同时存在有CS和PVA。

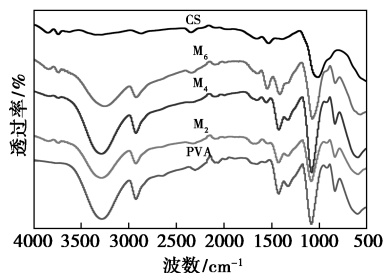


图1 CS、PVA、 M_2 、 M_4 和 M_6 的FT-IR谱图

2.3 XRD 分析

图2为CS、 M_2 、 M_3 、 M_4 和 M_5 的XRD谱图。由图可知,在CS的XRD谱图中, $2\theta=21.3^\circ$ 处显示

出尖锐的衍射峰,而 M_2 、 M_3 、 M_4 和 M_5 在 $2\theta=21.3^\circ$ 处的峰随着共混物中PVA含量增大而向更低的程度移动并且衍射峰强度变得更弱,如果CS/PVA纳米纤维膜中CS和PVA分子之间没有或只有弱的相互作用,则每种组分在混合物中都有自己的晶体区域,并且在XRD谱图中表示为CS和PVA简单机械混合的模式,而在本实验中并没有显示出来,这与CS和PVA分子在纳米纤维膜中发生的强相互作用有关,并且PVA分子与CS的混合在一定程度上降低了CS的结晶度,有利于静电纺丝过程的进行。值得注意的是,与 M_3 和 M_5 相比, M_4 在 $2\theta=21.3^\circ$ 处的衍射峰强度有所增加,这与其较难的可纺性结论一致。CS/PVA纳米纤维膜的结晶度随着CS含量的增大结晶度有所降低,可能是由于在静电纺丝过程中,拉伸的纤维分子链在较高的拉伸条件下迅速凝固,阻碍了晶体的形成,因此CS/PVA纳米纤维膜的结晶度降低。

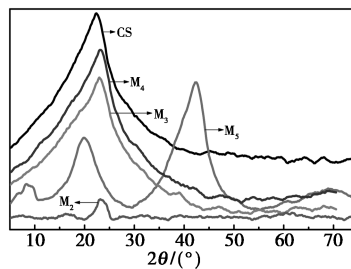


图2 CS、 M_2 、 M_3 、 M_4 和 M_5 的XRD谱图

2.4 SEM 分析

10种CS/PVA纳米纤维膜的SEM图见图4。由图可知, M_{10} 无法纺出均匀的纳米纤维结构,形貌成珠粒状,这是因为CS分子之间强氢键的形成阻止了暴露在电场中聚合物链段的自由运动从而发生喷射破裂,或可能是由于CS分子链上 NH_4^+ 基团之间的排斥力阻碍分子链之间形成足够的缠结致使其在牵伸过程中形成液滴而非纳米纤维^[14]。而高聚物的添加可有效改善纤维的形成和分子缠结,有利于静电纺纳米纤维的形成,因此 M_2 、 M_3 、 M_4 、 M_5 和 M_6 这5种试样在静电纺丝过程通过调整工艺参数均可以获得形貌很好的连续纤维结构;而 M_7 虽然可纺出连续纤维结构,但可纺性相对较差;到CS含量超过60%时,纤维形貌中存在大量的珠状和纺锤体,这可能是由于在CS/PVA混合物中,当CS含量达到一定程度(超过60%)时,PVA可能以纤维形式连续分离相分布,CS可能以珠粒的形式沉积^[18],这一结论与静电纺纯CS时得到的形貌图一致。除此之外,由图还可知,10种样品的纤维直径,随着

CS 含量的增加,纤维的直径有所增大,这与表 1 结果一致。

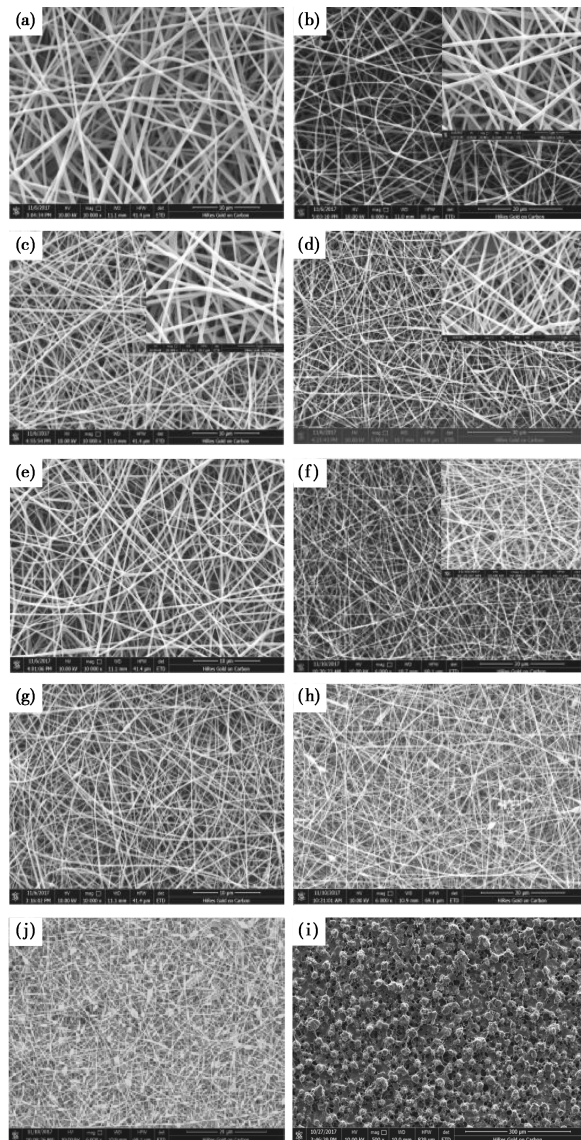


图 3 10 种 CS/PVA 纳米纤维膜的 SEM 图
(插图为局部放大图)

[(a)M₁;(b)M₂;(c)M₃;(d)M₄;(e)M₅;(f)M₆;(g)M₇;
(h)M₈;(i)M₉;(j)M₁₀]

2.5 TG 分析

M₂、M₃、M₄ 和 M₅ 的 TG 曲线见图 4。由图可见,4 种试样都有两个失重阶段,第一阶段是在 70℃,失重率为 5%,该阶段混合物的失重可能是由于 CS/PVA 与水形成氢键的释放;在 230~370℃之间的失重率为 65%,仔细观察可以看出 4 种试样的起始分解温度是一致的,这是由于 CS 中—OH 和—NH₂ 基团与 PVA 中—OH 基团之间氢键的形成使 CS 与 PVA 存在相互作用,这与 FT-IR 和 XRD 分析结果一致,正是这种相互作用力的存在一

定程度上提高了 CS/PVA 纳米纤维膜的热稳定性。

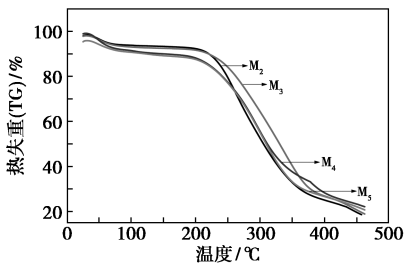


图 4 M₂、M₃、M₄ 和 M₅ 的 TG 曲线图

2.6 拉伸-机械性能分析

M₂、M₃、M₄ 和 M₅ 的拉伸-机械性能测试结果见表 2。由表可知,M₂、M₃、M₄ 和 M₅ 的最大拉伸强度分别为 9.98MPa、7.08MPa、4.68MPa 和 3.73MPa。因此,在 CS/PVA 纳米纤维膜中,PVA 的添加可以有效提高 CS 的可纺性和机械-拉伸性能,并且随着 PVA 含量的增加,其膜的机械-拉伸性能可大大提高,断裂伸长率可达到 18.10%,具有一定的弹性和韧性。

表 2 CS/PVA 拉伸测试数据

样品	项目		
	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	断裂强力/N
M ₂	18.10	9.98	16.96
M ₃	10.26	7.08	17.93
M ₄	7.80	4.68	5.24
M ₅	7.63	3.73	14.97

3 结论

本实验利用静电纺丝技术通过将溶解在 1%超低浓度乙酸溶液中的 3% CS 与溶解在去离子水中的 11% PVA 溶液进行混合成功制备出直径在 70~250nm 之间、CS 含量高达 60%的具有均匀结构的纳米纤维膜,PVA 分子与 CS 的混合在一定程度上降低了 CS 的结晶度,利于静电纺丝过程的进行。由于 PVA 与 CS 之间存在强有力的氢键作用力,在一定程度上提高了 CS/PVA 纳米纤维膜的热稳定性,分解温度在 230~370℃之间。该膜的机械-拉伸性能可大大提高,拉伸强度最大达到 9.98MPa,断裂伸长率可达到 18.10%。但该 CS/PVA 纳米纤维膜对染料吸附性能的研究还有待进一步深入。

参考文献

[1] Benkli Y E,Can M F,Turan M,et al.Modification of organo-

- zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors[J]. *Water Research*, 2005, 39(2): 487-493.
- [2] Delval F, Crini G, Vebrel J, et al. Starch-modified filters used for the removal of dyes from waste water[J]. *Macromolecular Symposia*, 2003, 203(1): 165-172.
- [3] Chiou M S, Li H Y. Adsorption behaviour of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(8): 1095-1105.
- [4] 丁彬, 俞健勇. 静电纺丝与纳米纤维[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2011, 8-9.
- [5] Homaeigohar S, Elbahri M. Nanocomposite electrospun nanofiber membranes for environmental remediation[J]. *Materials*, 2014, 7(2): 1017-1045.
- [6] Wang Xuefen, Hsiao Benjamin S. Electrospun nanofiber membranes[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2016, 12(2): 62-81.
- [7] Zhang Caihong, Wen Haifeng, Huang Yingying, et al. Adsorption of anionic surfactants from aqueous solution by high content of primary amino crosslinked chitosan microspheres[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 97: 635-641.
- [8] Zhang Lujie, Liu Qian, Hu Pan, et al. Adsorptive removal of methyl orange using enhanced cross-linked chitosan/bentonite composite[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(36): 17011-17022.
- [9] Wan Ngaha W S, Teonga L C, Hanafiah M A K M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(4): 1446-1456.
- [10] Geng Xinying, Kwon O H, Jang Jinho. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution[J]. *Biomaterials*, 2005, 26: 5427-5432.
- [11] Haider Sajjad, Park Sooyoung. Preparation of the electrospun chitosan nanofibers and their applications to the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from an aqueous solution[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 328(1): 90-96.
- [12] Ohkawa Kousaku, Cha Dongil, Kim Hakyong, et al. Electrospinning of chitosan[J]. *Macromol Rapid Communication*, 2004, 25(18): 1600-1605.
- [13] Huang X J, Ge D, Xu Z K. Preparation and characterization of stable chitosan nanofibrous membrane for lipase immobilization[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(9): 3710-3718.
- [14] Santosh B, Pallavi M, Adivarekar R V. Electrospinning of chitosan/PVA nanofibrous membrane at ultralow solvent concentration[J]. *Journal of Polymer Research*, 2017, 24(10): 92-102.
- [15] Zhang Yuanyuan, Huang Xiaobo, Duan Bin. Preparation of electrospun chitosan/poly(vinyl alcohol) membranes[J]. *Colloid & Polymer Science*, 2007, 285(8): 855-863.
- [16] Costa H S, Stancioli E F, Pereira M M, et al. Synthesis, neutralization and blocking procedures of organic/inorganic hybrid scaffolds for bone tissue engineering applications[J]. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 2009, 20(2): 529-535.
- [17] Habiba U, Afifi A M, Salleh A. Chitosan/(polyvinyl alcohol)/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane for adsorption of Cr⁶⁺, Fe³⁺ and Ni²⁺[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322(6): 182-194.
- [18] Min B M, Lee S W, Lim J N, et al. Chitin and chitosan nanofibers: electrospinning of chitin and deacetylation of chitin nanofibers[J]. *Polymer*, 2004, 45(21): 7137-7142.

收稿日期: 2017-12-06

修稿日期: 2018-06-14

(上接第 119 页)

- [3] Sawicka K M, Gouma P. Electrospun composite nanofibers for functional applications[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2006, 8(6): 769-781.
- [4] Tarasova E, Tamberg K G, Viirsalu M, et al. Formation of uniform PVDF fibers under ultrasound exposure in presence of anionic surfactant[J]. *Journal of Electrostatics*, 2015, 76: 39-47.
- [5] Yanilmaz M, Chen C, Zhang X. Fabrication and characterization of SiO₂/PVDF composite nanofiber-coated PP nonwoven separators for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2013, 51(23): 1719-1726.
- [6] Li J, Liu X, Ye Y, et al. Gecko-inspired synthesis of superhydrophobic ZnO surfaces with high water adhesion[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2011, 384(1): 109-114.
- [7] Panthi G, Barakat N A M, Al Deyab S S, et al. Interior synthesizing of ZnO nanoflakes inside nylon-6 electrospun nanofibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 127(3): 2025-2032.
- [8] Demir M M, Yilgor I, Yilgor E, et al. Electrospinning of polyurethane fibers[J]. *Polymer*, 2002, 43(11): 3303-3309.
- [9] Tucker N, Stanger J J, Staiger M P, et al. The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995[J]. *Journal of Engineered Fibers & Fabrics*, 2012, 7(2): 8.
- [10] Ryu Y J, Kim H Y, Lee K H, et al. Transport properties of electrospun nylon 6 nonwoven mats[J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39(9): 1883-1889.
- [11] 龚勇, 陈建, 蒋文平等. 静电纺丝法制备 PVDF 锂离子电池隔膜工艺条件的研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(2): 114-116.
- [12] 皇甫晨晨, 邓炳耀, 刘庆生. 静电纺聚丙烯腈复合滤料的制备与性能[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(12): 226-228.
- [13] 赵小龙, 刘太奇. 静电纺丝制备竹纤维素/PAN 超细纤维及应用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(3): 181-184, 190.
- [14] Yuan D X, Zhang Y, Dong C, et al. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning[J]. *Polymer International*, 2004, 53(11): 1704-1710.

收稿日期: 2017-11-20

修稿日期: 2018-12-19