

静电纺 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜的制备研究

潘思博¹ 王娇娜^{1*} 方亦男¹ 王其智¹ 李凤飞¹ 李从举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.中国科学院北京纳米能源与系统研究所,北京 100083)

摘 要 采用静电纺丝技术制备聚酰胺 6(PA6)/壳聚糖(CTS)/氯化锂(LiCl)纳米纤维膜,考察了 CTS、PA6 及 LiCl 添加量对纳米纤维膜形貌、直径分布的影响。通过场发射扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪对纳米纤维膜的微观形貌及表面官能团进行分析。结果表明:在 PA6 添加量为 1.8g、CTS 添加量为 0.3g、LiCl 添加量为 0.12g 的条件下,纺丝效果最佳,纤维平均直径为 103nm。傅里叶变换红外光谱分析表明 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜具有 PA6 和 CTS 的特征吸收峰,PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜有望作为滤膜材料使用。

关键词 静电纺丝,纳米纤维,壳聚糖,氯化锂

Preparation and characterization of electrospun PA6/CTS/LiCl nanofibrous membrane

Pan Sibo¹ Wang Jiaona¹ Fang Yinan¹ Wang Qizhi¹ Li Fengfei¹ Li Congju²

(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 Institute of Nanoenergy and Nanosystems,Chinese Academy of Sciences,Beijing 100083)

Abstract Polyamide 6(PA6)/chitosan(CTS)/lithium chloride(LiCl) nanofiber membranes were prepared by electrospinning technique.The influences of addition of CTS,PA6 and LiCl on the morphology and diameter distribution of membranes were investigated.The microscopic morphology and surface functional groups were analyzed by field emission scanning electron microscopy and fourier transform infrared spectroscopy.The results showed that the spinning effect was the best when the added amount of PA6 was 1.8g,CTS was 0.3g and LiCl was 0.12g.The average fiber diameter was 103nm.Fourier transform infrared spectroscopy indicated that PA6/CTS/LiCl had characteristic absorption peaks of PA6 and CTS,and PA6/CTS/LiCl was expected to be used as filter materials.

Key words electrospinning,nanofiber,chitosan,lithium chloride

静电纺丝是一种高效、简易用于制备超细纤维的工艺方法。通过静电纺丝制备的高分子聚合物纳米纤维具有高孔隙率、大比表面积、高度功能化的优点,广泛应用于过滤介质^[1]、复合材料^[2]、生物医学^[3]等领域。在静电纺丝过程中,由聚合物溶液液滴上的电容式电场施加的静电力导致纺丝液尖端喷射,溶剂蒸发后,直径在亚微米范围的纳米纤维沉积在反电极上。如果在溶液中加入一些盐类物质,由于溶液的导电性增强,静电力可以更容易地克服表

面张力^[4]。在静电纺丝过程中,盐的加入导致喷射表面电荷密度更高,因此电喷射带来更多的电荷。随着电荷的增加,在电场作用下,对射流施加了更高的牵引力。氯化锂(LiCl)的电导率较高^[5],纺丝液中加入 LiCl 可以缩小纳米纤维的直径,使得纳米纤维应用范围更广。

壳聚糖(CTS)为天然的多糖物质,是生物大分子甲壳素脱乙酰产物,具有无毒、易降解、生物粘附性及生物相容性好的生物活性^[6]。CTS 的分子链

基金项目:国家自然科学基金项目(grant nos.51503005、2127400);北京服装学院实培计划项目;北京市科协“金桥工程种子资金”;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(Z16111000490000);北京市百千万人才工程(110403000402);北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目-北京市长城学者培育计划(CIT&TCD20150306)

作者简介:潘思博(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为纺织材料与纳米技术。

联系人:王娇娜(1985-),女,讲师,主要研究方向为可穿戴纺织材料与纳米技术。

段重复单元中含有一 NH_2 和一 OH 活性官能团,在膜材料中应用较多,如用于脱盐以及去除重金属等水处理领域,伤口愈合等生物医用领域^[7]。但由于 CTS 的可塑性较差、力学性能较弱、可选择的电纺溶剂较少,所以关于静电纺 CTS 的研究受到一定的限制。聚酰胺 6(PA6)又称尼龙 6,由己内酰胺水解开环聚合或者阴离子开环聚合制得,PA6 为亲水性聚合物,具有良好的化学稳定性、耐热性、韧性及成纤性,易溶于甲酸,为制备静电纺纳米纤维提供了基础条件。

本研究将甲酸作为溶剂,配制 PA6/CTS/LiCl 纺丝液,采用静电纺丝技术制备了 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜,考察了 CTS、LiCl 和 PA6 添加量对纳米纤维膜表面形貌和直径分布的影响,确定了静电纺丝制备 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜的最佳纺丝条件。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PA6(数均分子量为 20000g/mol),湖南岳阳化纤有限公司;CTS,分析纯,上海国药化学试剂有限公司;甲酸,分析纯,北京通广精细化工公司;LiCl,分析纯,天津市光复精细化工研究所。

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;电子天平(AL204 型),梅特勒-托利多仪器有限公司;场发射扫描电子显微镜(SEM,JSM-7500F 型),日本电子株式会社;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,IR-Prestige-21 型),日本岛津公司。

1.2 PA6 纳米纤维膜及 PA6/CTS 纳米纤维膜的制备

称取 2.8g PA6,将其溶于 10mL 甲酸溶剂中,得到质量分数为 28%的均一的 PA6 纺丝溶液,通过静电纺丝,得到 PA6 纳米纤维膜。

将 2.0g PA6 溶于 10mL 甲酸溶剂中,分别添加 0.1g、0.2g、0.3g、0.4g、0.5g CTS,于室温下磁力搅拌 12h,配制成均一的 PA6/CTS 纺丝液,将装有纺丝液的针筒固定在注射泵上,通过纺丝管与另一端的针头相连,并固定在 x 轴移动架上。纺丝工艺条件如下:环境温度约为 50℃,注射器推进速度为 0.2mL/h,滚筒转速为 60r/min,接收距离为 15cm,纺丝针头连接正电,电压设为 $+(25 \pm 0.5)$ kV,滚筒连接负电,电压设为 -0.25 kV。通过静电纺丝,得

到 PA6/CTS 纳米纤维膜。

1.3 LiCl 添加量不同的 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜的制备

将 2.0g PA6 和 0.3g CTS 溶于 10mL 甲酸溶剂中,分别加入 0.04g、0.08g、0.12g、0.16g LiCl,于室温下磁力搅拌约 12h,最终得到均一的 PA6/CTS/LiCl 纺丝液,将装有纺丝液的针筒固定在注射泵上,通过纺丝管与另一端的针头相连,并固定在 x 轴移动架上。纺丝工艺条件见 1.2 节。通过静电纺丝,得到 LiCl 添加量不同的 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜。

1.4 PA6 添加量不同的 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜的制备

分别称取 1.8g、2.2g 的 PA6 和 0.3g CTS 溶解在 10mL 甲酸溶剂中,在混合液中分别加入 0.12g LiCl,于室温下磁力搅拌约 12h,得到均一的 PA6/CTS/LiCl 纺丝液,将装有纺丝液的针筒固定在注射泵上,通过纺丝管与另一端的针头相连,并固定在 x 轴移动架上。纺丝工艺条件见 1.2 节。通过静电纺丝,得到 PA6 添加量不同的 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜。

1.5 测试与表征

利用 JSM-7500F 型场发射扫描电子显微镜观察静电纺纳米纤维膜的表面形貌,将样品平铺粘在黑色的导电胶带上,平铺前先喷金处理,扫描电压为 5.0kV。

利用傅里叶变换红外光谱仪表征静电纺 PA6 纳米纤维膜、PA6/CTS 纳米纤维膜和 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜特征谱带的变化。

2 结果与讨论

2.1 CTS 添加量对 PA6/CTS 纳米纤维膜的影响

图 1 为 CTS 添加量不同的 PA6/CTS 纳米纤维膜的 SEM 图。图 1(a)为 CTS 添加量为 0.1g 时制备的 PA6/CTS 纳米纤维膜的 SEM 图。由图可以看出,纤维有明显的断丝现象。原因为此时的纺丝液浓度以及黏度较低,在电场力的作用下,纺丝液没有得到较好的拉伸,成丝现象不好。图 1(b)—图 1(e)为 CTS 添加量分别为 0.2g、0.3g、0.4g 和 0.5g 时制备的 PA6/CTS 纳米纤维膜的 SEM 图。由图可以看出,CTS 添加量为 0.3g 时,纤维膜表面较为光滑且较直,无粘连和珠状物。从图 1 还可以看出,纳米纤维膜表面形成“树芽”状结构,这是由于 PA6 在静电纺丝过程中有形成蛛网状结构的倾向。

纺丝过程中使用的溶剂为极性且介电常数大的甲酸,甲酸与内酰胺可生成短链的低聚物或者($-\text{CONH}_2^+$)单体^[8]。同时,PA6 主链与这些离子物质也会形成强的氢键,这也可能是蛛网结构形成的原因^[9]。根据实验结果确定 CTS 添加量为 0.3g。

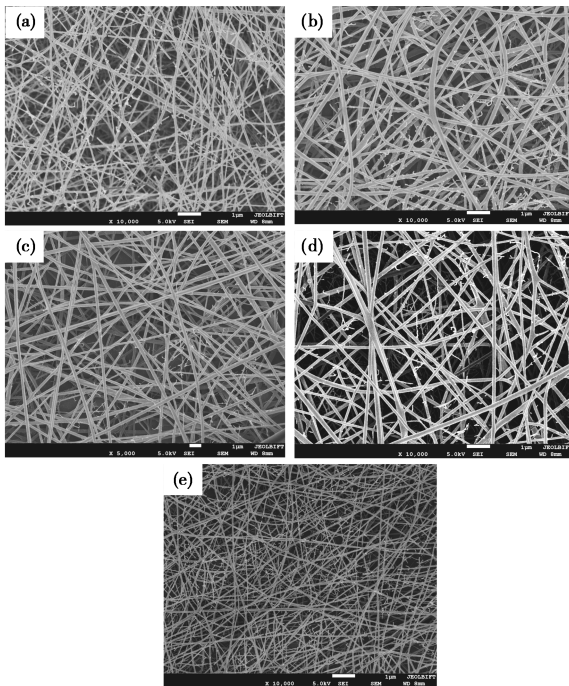


图 1 CTS 添加量不同的 PA6/CTS 纳米纤维膜的 SEM 图

[(a)CTS 0.1g;(b)CTS 0.2g;(c)CTS 0.3g;
(d)CTS 0.4g;(e)CTS 0.5g]

使用 Smile View 软件得到的 CTS 添加量不同的 PA6/CTS 纳米纤维膜直径分布图见图 2。从图可知,CTS 添加量不同的 PA6/CTS 纳米纤维膜平

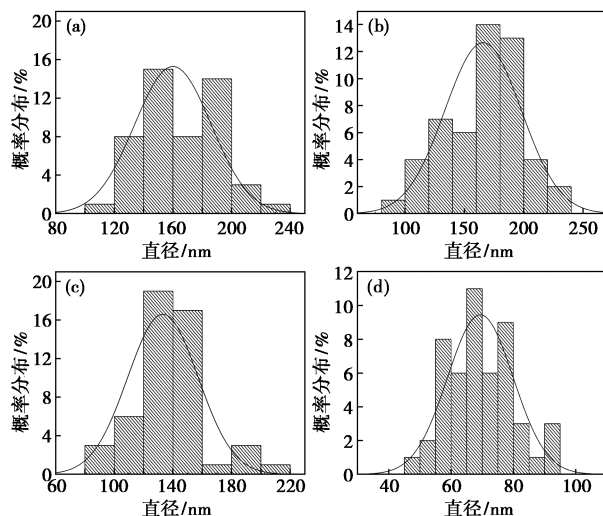


图 2 CTS 添加量不同的 PA6/CTS 纳米纤维膜直径分布图

[(a)CTS 0.2g;(b)CTS 0.3g;(c)CTS 0.4g;(d)CTS 0.5g]

均直径分别为 160nm(CTS0.2g)、165.8nm(CTS0.3g)、133.3nm(CTS0.4g)和 69.4nm(CTS0.5g)。由此可以看出,随着 CTS 添加量的增加,纳米纤维膜直径呈缩小趋势。

2.2 LiCl 添加量对 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜的影响

在上述纺丝过程中,虽然可以成丝但由于 CTS 相对分子质量较大,导致纺丝液较为黏稠,纺丝液的表面张力较大得不到充分的拉伸。纺丝液的表面张力不仅影响泰勒锥顶端射流的形成模式,而且还影响高压电场中射流的运动及分裂,最终影响静电纺丝纤维的形貌,所以在纺丝液中要加入少量的 LiCl 盐溶液。LiCl 的加入导致喷射表面电荷密度更高,因此电喷射时带来更多的电荷。随着电荷的增加,在电场作用下,对射流施加了更高的牵引力,纤维的整体张力取决于射流中过量电荷的自排斥。LiCl 盐溶液分解生成正离子和负离子,增加了溶液中离子的数量,从而提高了溶液的电导率,因此更易纺丝^[10]。

图 3 为 LiCl 添加量不同的 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜的 SEM 图。图 3(a)和图 3(b)中的纳米纤维有断裂现象,纤维膜形貌不甚理想。从图 3(c)可以看出,LiCl 添加量为 0.12g 时纳米纤维膜形貌较好,纺丝过程中出丝连续且明显,但纤维间仍有少许粘连。由于 LiCl 添加量(0.16g)较大,纺丝过程中液滴较多导致未形成纤维[见图 3(d)]。根据实验结果确定 LiCl 添加量为 0.12g。

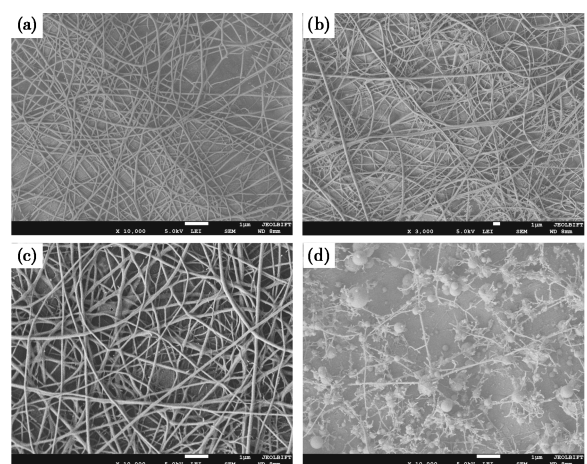


图 3 LiCl 添加量不同的 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜的 SEM 图

[(a)LiCl 0.04g;(b)LiCl 0.08g;(c)LiCl 0.12g;(d)LiCl 0.16g]

2.3 PA6 添加量对 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜的影响

图 4 为 PA6 添加量不同的 PA6/CTS/LiCl 纳

米纤维膜的 SEM 图。从图 4(a)可以看出,PA6 添加量为 1.8g 时,纳米纤维粗细均匀,平均直径为 103nm,且没有串珠及粘接现象,可纺性较好,同时纤维直径较小。图 4(b)为 PA6 添加量为 2.2g 时,PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜的 SEM 图。由图可以看出,纳米纤维有明显的断裂现象且纤维之间有少许的粘连。根据实验结果确定 PA6 添加量为 1.8g。

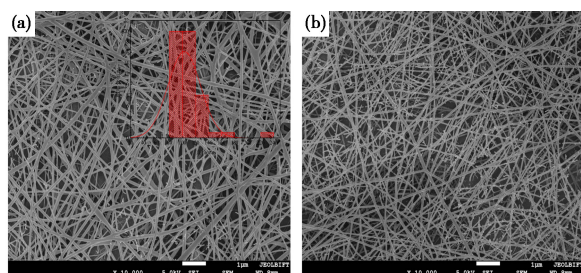


图 4 PA6 添加量不同的 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜的 SEM 图
[(a)PA6 1.8g;(b)PA6 2.2g]

2.4 FT-IR 分析

2.4.1 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜的 FT-IR 分析

图 5 为 PA6 纳米纤维膜、CTS、PA6/CTS 纳米纤维膜及 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜的 FT-IR 谱图。从 PA6 纳米纤维膜的 FT-IR 谱图可以看出: 3300cm^{-1} 、 1640cm^{-1} 处分别为 N—H 的伸缩振动吸收峰和酰胺基中 C=O 伸缩振动峰; 1540cm^{-1} 处为 C—N 的伸缩振动峰; 2860cm^{-1} 和 2930cm^{-1} 分别对应的是 CH_2 的对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰。从 CTS 的 FT-IR 谱图可以看出: $3340\sim 3370\text{cm}^{-1}$ 处的宽峰对应 O—H 和 N—H 的伸缩振动峰; 1590cm^{-1} 处为伯胺基 N—H 的弯曲吸收峰; 1060cm^{-1} 处为壳聚糖 β -1,4 糖苷键的伸缩振动峰^[1]。从 PA6/CTS 纳米纤维膜的 FT-IR 谱图可以看出: PA6/CTS 纳米纤维膜兼具 PA6 和 CTS 的特征吸收峰, 酰胺基 N—H 的伸缩振动峰从 3300cm^{-1} 偏移到 3290cm^{-1} , 且附近的峰明显变宽; 1080cm^{-1} 处的特征峰与 CTS 的特征峰吻合。从 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜的 FT-IR 谱图可以看

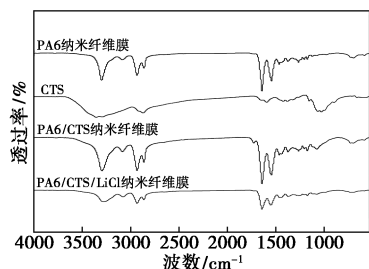


图 5 PA6 纳米纤维膜、CTS、PA6/CTS 纳米纤维膜及 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜的 FT-IR 谱图

出, 3300cm^{-1} 附近的峰明显变宽。这一系列变化说明 PA6 和 CTS 分子间可能形成了相互作用较弱的氢键, 可以改善 CTS 的可纺性和在水溶液中的稳定性。无论是否添加 LiCl, 通过静电纺丝制备的纳米纤维膜的结构几乎相同。由此可以得出结论: 加入 LiCl 有利于静电纺丝, 但 PA6 的化学组成没有变化。

2.4.2 CTS 添加量不同的 PA6/CTS 纳米纤维膜 FT-IR 分析

图 6 为 PA6 纳米纤维膜、CTS 及 CTS 添加量不同的 PA6/CTS 纳米纤维膜 FT-IR 谱图。从图可以看出: 随着 CTS 添加量的增加, 1590cm^{-1} 处 N—H 的弯曲吸收峰更强; 随着 CTS 添加量的增加, 1070cm^{-1} 处壳聚糖的 β -1,4 糖苷键伸缩振动峰特征峰逐渐增强, 此处正为 CTS 的特征峰。

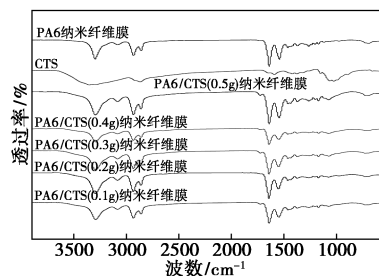


图 6 PA6 纳米纤维膜、CTS 及 CTS 添加量不同的 PA6/CTS 纳米纤维膜 FT-IR 谱图

3 结论

(1) 通过静电纺丝技术制备出 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜。随着 CTS 添加量的增大, PA6/CTS 纳米纤维膜直径呈现缩小趋势, CTS 添加量为 0.5g 时, 纳米纤维膜直径达到 69.4nm。

(2) LiCl 盐溶液的加入解决了纺丝液表面张力大的问题, 提高了电导率。

(3) 在 PA 添加量为 1.8g、CTS 添加量为 0.3g、LiCl 添加量为 0.12g 条件下, 制备的 PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜可纺性较好、纤维粗细均匀, 无串珠等现象。

(4) FT-IR 分析表明, PA6/CTS/LiCl 纳米纤维膜兼具 PA6 和 CTS 的特征吸收峰, 表明成功制备了纳米纤维膜。

参考文献

- [1] Fu H T, Kobayashi T. Multilayer composite surfaces prepared by electrostatic self-assembled technique for desalination[J]. Desalination, 2010, 264(1): 115-122.

(下转第 101 页)