

静电纺尼龙6/聚氧化乙烯复合纳米纤维毡的制备和性能测试*

陆冰,周罗庆,王磊

(江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122)

摘要 以尼龙6(PA6)/聚氧化乙烯(PEO)为原料配备复合纺丝液,通过高压静电纺丝制备出不同原料比例复合纳米纤维毡,再将纳米纤维毡进行水洗处理。应用电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)观察分析纳米纤维毡经水洗处理前后的整体及单根纤维形貌。分析纳米纤维膜水洗前后孔隙率变化,同时通过亚甲基蓝吸附测试说明纳米水洗处理对纳米纤维毡吸附性能的影响。结果表明,PEO含量会对纳米纤维膜形貌、比表面积、孔隙率、吸附性能产生影响,而水洗处理会使纳米纤维的这些性能发生变化。

关键词 尼龙6 聚氧化乙烯 静电纺丝 纳米纤维 孔隙率 吸附性能

中图分类号:TB333

文献标识码:A

Preparation of PA6/PEO Composite Nanofiber Membrane and Performance Test

LU Bing, ZHOU Luoqin, WANG Lei

(Key Laboratory of Eco-Textile of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract PA6/PEO composite nanofiber membranes were prepared with different PA6/PEO massration through high voltage electrospinning and wash the membranes in water. According to the SEM and AFM images, the surface characteristics of the membranes and single nanofiber were affected after washing. The porosity test shows that both the washing process leads to a lower porosity generally and the and the adsorption property is affected either. It is concluded that the surface characteristics, porosity and absorption property are affected by the proportion of PEO and the washing process.

Key word nylon6, polyethylene oxide, electrospinning, nanofiber, porosity, absorbtion

0 引言

纳米纤维是指直径小于 $1\mu\text{m}$ 的纤维。纤维直径在亚微米至纳米级别 $[(10\sim 100)\times 10^{-3}\mu\text{m}]$ 时,会表现出如超高比表面积、表面功能的多样性以及其它同类材料无法比拟的力学性能。这些特性使得纳米纤维材料在过滤、药物及细胞载体、高效传感器等领域具有广阔的应用前景^[1]。

由于纳米纤维膜的特殊性能,国内外已有学者对纳米纤维膜在高效过滤^[2]领域的应用展开了研究。高晓艳等^[3]发现在过滤时用无纺布表面复合PA6纳米纤维膜可以提高无纺布的过滤效率;Margaret W. Frey等^[4]从收集滚筒两侧同时收集PA6和PEO纳米纤维,再洗去PEO纳米纤维以提高纳米纤维膜的孔隙率。纳米纤维膜的吸附性能也是衡量纳米纤维膜过滤性能的一项指标,但对其研究还较少。本实验采用“电纺—相分离—沥滤”(Electrospinning—Phase separation—Leaching, EPL)法^[5],以PA6和PEO为原料制备高比表面积纳米纤维膜,并通过水洗去除PEO。研究了纳米纤维膜表面形貌、单根纤维形态及孔隙率,通过亚甲基蓝吸附实验观察比表面积对纳米纤维膜吸附性能的影响。

1 实验

1.1 试剂

PA6, Sigma Aldrich In; PEO, 分子量10万, 上海联胜化工; 88%甲酸(分析纯)和亚甲基蓝均为 SCRC 国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 仪器与设备

AL204型电子天平, 85-2A数显测速恒温磁力搅拌器, DZF-6090型干燥箱, DW-P503-4ACCD高压数显电源, 实验室自制多喷头高压静电纺丝机, CSPM4000扫描探针显微镜, 紫外分光光度计。

1.3 样品制备

将总量为4.5g的PA6与PEO分别以质量比9:1、8:2、7:3的比例溶于25.5mL 88%的甲酸中, 配制成纺丝液。通过高压静电纺丝制备纳米纤维毡, 纺丝电压为13kV, 喷头至收集滚筒距离为13cm, 制备时间为8h。将得到的纳米纤维膜按照PA6/PEO的质量比9:1、8:2、7:3分别记为S91、S82、S73, 然后将制备的纳米纤维膜在流动的水浴中水洗72h, 取出后常温烘干, 样品分别记为Sw91、Sw82、Sw73。

* 国家自然科学基金(51006046)

陆冰:女, 1986年生, 硕士研究生, 研究方向为复合纳米材料

周罗庆:通讯作者, 教授, 主要从事复合纺织品的研究 E-mail:

zlq89@163.com

2 结果与讨论

2.1 PEO 洗出率

由于 PEO 在水洗后会发生损失,因此利用电子天平分别称量水洗前后的纳米纤维膜的质量。经计算得出 S91、S82、S73 的 PEO 洗出率分别为 92.4%、90.7%、88.9%,仍有微量的 PEO 残留于原样中。

2.2 形貌分析

采用场发射扫描电子显微镜对不同质量比的 PA6/PEO 复合纳米纤维毡表面进行放大,结果如图 1 所示。随着 PEO 含量的增加,珠节数量和尺寸均下降,这是由于随着纺丝液中 PEO 含量的增加,纺丝液粘度增加,使得珠节数量减少。

在 3 个样品的 SEM 图中各随机抽取 100 根纤维进行直径测量分析,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,随着 PEO 含量的增加,纤维的平均直径变粗,但是纤维直径不均匀率先大幅提高,后稍有降低。

表 1 PEO 含量对纳米纤维直径的影响

Table 1 Effect of PEO percentage on diameter of nanofiber membrane

尼龙/PEO 质量比	平均直径/nm	直径 CV 值/%
9 : 1	70.92	33.8
8 : 2	89.94	59.0
7 : 3	119.90	53.9

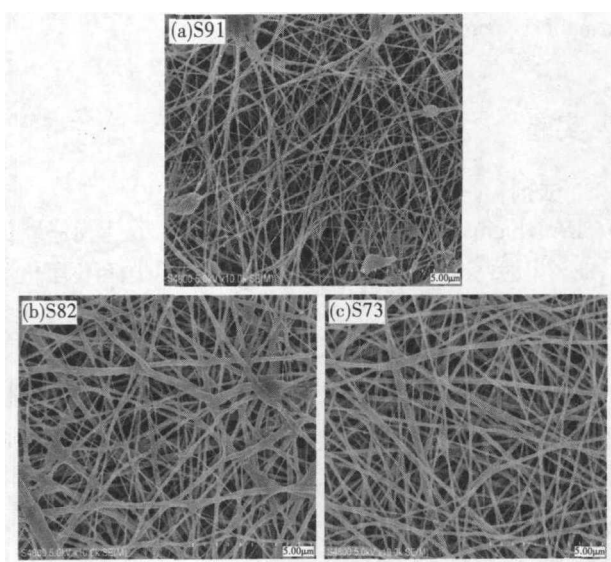


图 1 纳米纤维膜水洗前的场发扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of nanofiber membrane before washing

利用扫描探针显微镜对单根纤维进行扫描,进一步观察水洗前后纤维表面形貌的变化。图 2 为单根纤维的探针扫描显微镜扫描图。图 2(a)中水洗前单根纤维表面光滑,但图 2(b)~(d)中水洗后的纤维表面有明显的凹凸和起伏,并且随着 PEO 含量的增加,水洗后单根纤维的表面起伏也愈加明显。原因是在 PA6 和 PEO 形成的两相结构中,由于水洗作用,PEO 相被部分洗出,使得原来有 PEO 填充的纤维表面形成凹凸起伏,PEO 相洗出得越多,凹凸起伏越明显。

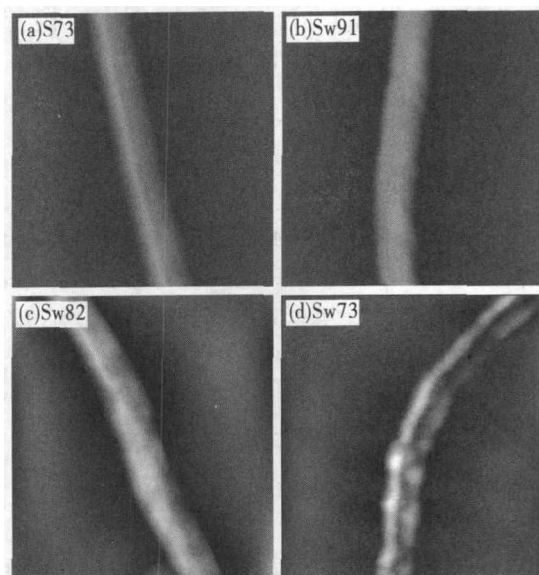


图 2 单根纤维水洗前后的扫描探针显微镜图

Fig. 2 AFM image of single nanofiber before and after washing

2.3 孔隙率

将放大 1 万倍的 SEM 图像通过阈值处理为高对比黑白图像(阈值色阶值为 128),再将处理后的图像导入 Matlab 6.5 计算孔隙率,结果如图 3 所示。

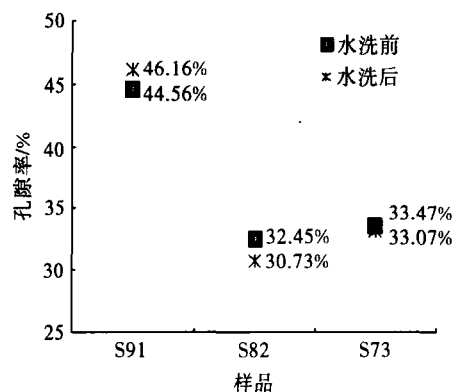


图 3 水洗前后各样品的孔隙率

Fig. 3 Porosity of nanofiber membrane before and after washing

当 PEO 与 PA6 质量比从 1 : 9 增大到 2 : 8 时,孔隙率明显下降,继续增大到 3 : 7,孔隙率略有提高。S91、S82、S73 经水洗后孔隙率分别下降了 1.6%、1.72%和 0.4%,变化甚微。当 PA6 和 PEO 质量比为 9 : 1 时,获得的纳米纤维膜孔隙率最高,水洗前后分别为 44.56%和 46.16%;当质量比为 8 : 2 时,孔隙率大幅下降,水洗前后分别比 S91 下降了 13.83%和 15.43%;S73 样品水洗前后孔隙率较 S82 略有上升,分别提高了 1.02%和 2.34%。由此可见,水洗对纳米纤维孔隙率的影响甚微。

2.4 吸附性能分析

室温 25℃时将等质量各样品分别放入 20mL 相同的亚甲基蓝溶液中,观察亚甲基蓝溶液吸光度随时间变化的趋势,结果如图 4 所示。

由图4(a)可见,在开始的10min内,吸附发生在纤维表层,吸附迅速,随后吸附速度开始变缓。在前2h内,由于存在PEO,水洗前的样品对亚甲基蓝的吸附略优于水洗后的样品,且PEO含量越高,样品的吸附性能越好。

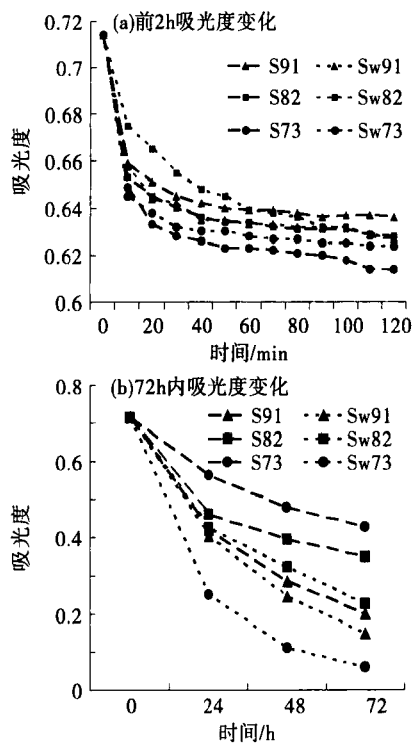


图4 各样品水洗前后对亚甲基蓝的吸附性能
Fig. 4 The adsorption property of each sample before and after washing

经过一段时间后,经水洗处理的纳米纤维表面由于PEO除去后产生的凹凸起伏,比表面积增大。因此,水洗后的纳米纤维膜吸附性能得到改善,且PEO含量越高,吸附改善越明显。水洗前,由于纤维直径随PEO含量的增加而变大,使

得纳米纤维膜比表面积减小,从而导致吸附性能随着PEO含量的增加而降低。但水洗后,纳米纤维膜的比表面积受到纤维直径和表面凹凸起伏两方面的影响,因此呈现出如图4(b)中的变化趋势。

由此可见,纳米纤维膜的吸附性能是材料本身物理化学性能和表面结构等多个因素共同作用的结果。水洗能使纳米纤维膜比表面积增加,从而能提高PA6/PEO纳米纤维膜的吸附性能。

3 结论

PA6/PEO混纺纳米纤维的直径随着PEO含量的增加而变大,从而导致其比表面积减小。经水洗后,大半部分PEO被洗出,单根纤维表面形貌发生变化,出现凹凸起伏,从而使比表面积增加,但膜的孔隙率变化不大。而纳米纤维膜本身的吸附性能则是多个因素共同作用的结果,水洗能提高纳米纤维膜的吸附性能。

参考文献

- Huang Zhengming, Zhang Y Z, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites [J]. *Compos Sci Techn*, 2003, 63: 223
- 覃小红, 李妮, 杨恩龙, 等. 静电纺纳米纤维毡在新型高效过滤器上使用的优势与前景[J]. *产业用纺织品*, 2007, 25(4): 30
- 高晓艳, 张露, 潘志娟. 静电纺聚酰胺6纤维复合材料的孔隙特征及其过滤性能[J]. *纺织学报*, 2010, 31(1): 5
- Margaret W Frey, Li Lei. Electrospinning and porosity measurements of nylon-6/poly(ethylene oxide) blended nonwovens[J]. *J Eng Fibers Fabrics*, 2007, 2(1): 31
- 李新松, 聂光宇. 纳米多孔超高比表面积超细纤维[J]. *科学通报*, 2004, 49(21): 2160
- pylene)-in situ SiO₂ composite membrane-based polymer electrolyte for lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 2008, 184(2): 437
- Liu Y, Lee J Y, Hong L J. In situ preparation of poly(ethylene oxide)-SiO₂ composite polymer electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2004, 129(2): 303
- 黄锋林, 魏取福. 复合纳米纤维膜结构调控及其性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008
- 吴世臻, 杜莹华. 用DSC差示扫描热量法测定纤维结晶度的探讨[J]. *天津纺织工学院学报*, 1995, 14(3): 3

(上接第182页)

- 施用, 邵磊, 陈建峰. SiO₂包覆纳米CaCO₃的透射电镜表征[J]. *分析测试学报*, 2006, 25(3): 103
- 邹科, 龙云泽, 吴佑实. 静电纺丝制备纳米纤维的进展及应用[J]. *合成纤维工业*, 2007, 30(3): 54
- 杜乃婴, 杨治中, 唐康泰, 等. 改性甲基丙烯酸酯/SiO₂-TiO₂纳米复合材料的制备与表征[J]. *高分子材料与工程*, 2003, 19(4): 212
- Prasanth Raghavan, Jae-Won Choi, Jou-Hyeon Ahn, et al. Novel electrospun poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro-