

二醋酸(SCA)纳米纤维的制备与性能表征*

王银利, 陈艳, 王鸿博, 高卫东

(江南大学生态纺织科学与技术教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要 为了研究二醋酸纳米纤维的制备方法和性能, 采用静电纺丝技术, 选择丙酮和二甲基乙酰胺为溶剂, 制备出直径分布均匀的 SCA 纳米纤维膜。利用原子力显微镜(AFM)和扫描电镜(SEM)及相关软件, 分析纳米纤维直径分布及形态; 在静电纺电压为 16kV、纺丝液质量分数为 11%、接收距离(C-SD)为 12cm 的条件下, 纺出连续均匀的纳米纤维, 其直径分布在 200~300nm 之间; 对二醋酸纳米纤维膜进行透气性测试发现, 纳米纤维膜的透气性与中性定性滤纸的透气性相当。

关键词 静电纺丝 二醋酸纤维素片 纳米纤维 透气性能

中图分类号: TS **文献标识码**: A

Preparation and Characterization of Secondary Cellulose Acetate Nanofibers

WANG Yinli, CHEN Yan, WANG Hongbo, GAO Weidong

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-textiles of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract In order to study the methods of preparation and characterization of secondary cellulose acetate nanofibers, the electrospinning technology is applied in this paper. The acetone and dimethyl acetamide(DMAc) are selected as solvent, then the SCA nanofiber membrane with uniform diameter distribution is prepared. The diameter-distribution and morphology of nanofibers are analyzed by scan electric microscope(SEM), atomic force microscope(AFM) and related software. When the voltage is 16kV, the solution concentration is 11% and the receive distance(C-SD) is 12cm, a continuous nanofiber is spun and the average diameter distributes from 200nm to 300nm. Permeability of the SCA nanofiber membrane is tested and the results show that the nanofibers permeability is equal to the qualitative filter paper's.

Key words electrospinning, secondary cellulose acetate, nanofiber, permeability

纳米纤维因其优良的比表面性、高孔隙率、量子效应及优异的光电性能, 受到全世界学者的广泛关注, 并在研究方法上取得了令人欣慰的成果^[1-4]。静电纺丝技术是目前制备纳米纤维最重要的方法^[5-12], 作为制备纳米纤维最简单、有效而又容易实现的方法, 已被广泛地应用于制备各类纳米纤维。二醋酸纤维作为可再生的纤维素纤维, 因其价格低廉、可降解, 并且自身具有吸附性能, 几乎垄断了香烟过滤嘴材料的市场。Liu 等^[13]将 SCA 纤维溶于丙酮、甲酸、二甲基乙酰胺以及它们的混合液中制成纺丝溶液, 采用静电纺丝法得到纤维, 并探索了其结构与性质之间的关系; Lifeng Zhang 等^[14]对 CA 纳米纤维吸附性膜/毡进行了织物性质和生物分离的研究, 认为 CA 纳米纤维毡对牛血清蛋白具有良好的静态粘附力, 远远超过二乙胺基乙基纤维素(DEAE)膜的吸附能力; Zuwei Ma 等^[15]采用静电纺方法制得纤维素纳米纤维膜, 论证了其具有良好的吸附性能。

本实验主要研究二醋酸纳米纤维的制备方法, 讨论二醋酸质量分数对纳米纤维直径的影响, 分析纳米纤维膜的透气

性能, 以期拓宽醋酸纳米纤维膜应用面。

1 实验

1.1 材料与设备

二醋酸纤维片($M_w=30000$, 乙酰化 39.8%), 南通醋酸纤维有限公司; 丙酮、乙酸、二甲基乙酰胺(DMAc)均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 自制静电纺丝装置。

1.2 SCA 纳米纤维的制备

1.2.1 SCA 纺丝液的制备

以丙酮和二甲基乙酰胺(DMAc)为纺丝溶剂、二醋酸纤维素片为纺丝溶质。按照实验设计需要量取丙酮 9mL, 二甲基乙酰胺 6mL, 即 $V(\text{丙酮}) : V(\text{二甲基乙酰胺}) = 3 : 2$ 。根据实验所需的 6%、7%、8%、9%、10%、11% 纺丝液质量分数, 分别称取相应的二醋酸纤维素片 0.9g、1.05g、1.2g、1.35g、1.50g、1.65g 制备相应的溶液。将溶液置于磁力搅拌器上, 室温下搅拌 5h, 使溶质充分溶解, 得到的均匀溶液即为 SCA 纺丝液。

*教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(20060295005); 生态纺织教育部重点实验室基金(KLET0618)
王银利: 女, 1984年生, 硕士研究生, 研究方向为功能纺织材料 E-mail: wyinli521@163.com 王鸿博: 通讯作者, 教授

1.2.2 SCA 纳米纤维的制备

将纺丝液倒入纺丝管中,调整纺丝管高度与接收屏的位置,使喷丝头与接收屏的中心位于同一水平线上,二者相距(C-SD) 12cm。将阳极接在喷丝口的毛细管上(孔径0.7 mm),阴极粘在接收屏上并接地,在接收屏上粘一块大小合适的铝箔,缓慢调整电压至 16kV,进行静电纺丝。不断调整纺丝液的推进速度,使纺丝液处于稳定的无液滴自然下垂状态,在喷丝口形成稳定的泰勒(Taylor)锥。收集铝箔上的纳米纤维,得到二醋酸纳米纤维毡,在室温下干燥。

1.3 SCA 纳米纤维的表征与性能测试

采用扫描电镜(S-570 型,日本 HITACHI 公司)观察纤维形貌;利用 Photoshop cs3.0 软件在纤维的 SEM 图上测量纤维的直径及分布;采用 CSPM4000 原子力显微镜(广州本原科技有限公司)分析纤维形貌和直径,仪器水平分辨率0.1 nm、垂直分辨率 0.01nm,集原子力显微镜(AFM)、扫描隧道显微镜(STM)、摩擦力显微镜(LFM)于一身,并配有光学显微镜;采用 YG461E 型织物透气仪对纳米纤维膜的透气性进行测试。

2 结果与讨论

2.1 纺丝液质量分数对 SCA 纳米纤维成形的影响

实验中取纺丝液质量分数为 6%、7%、8%、9%、10%、11%,图 1 为不同纺丝液质量分数的 SCA 纳米纤维 SEM 图。

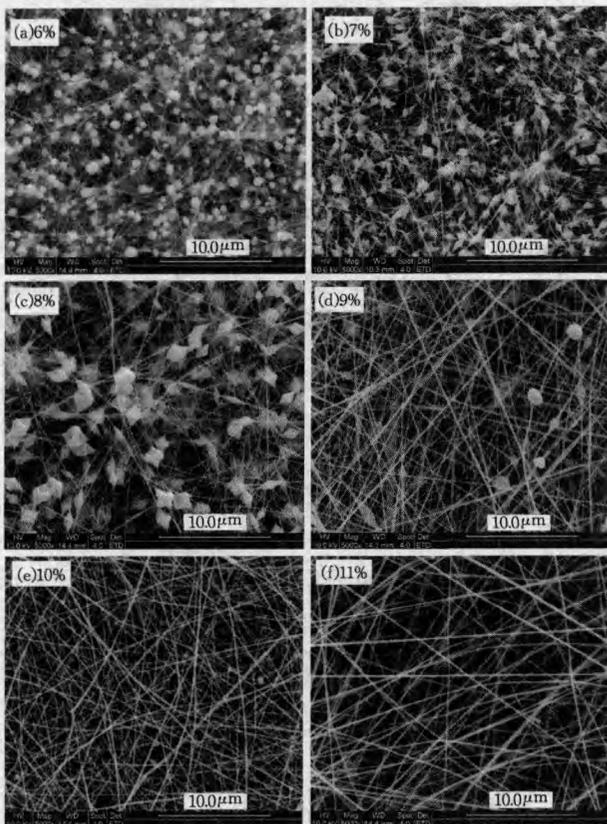


图 1 不同纺丝液质量分数的 SCA 纳米纤维 SEM 图
Fig. 1 SEM images of SCA nanofibers with different solution concentration

从图 1 中可以看出,纺丝液质量分数为 6%时,纺出的纳米纤维上附有一系列珠粒,珠粒大小不等,排列不均,主要原因是纺丝液浓度偏小,粘度不够,导致在纺丝过程中不断有液滴喷出,落在接收屏上而形成珠节,导致纤维不连续。随着纺丝液质量分数的增加,纳米纤维膜中的珠粒在形状上由球形变为类似叶状的扁平纤维(质量分数 7%时);液滴的连续状态逐渐好转,纤维形态和纤维上珠粒密度显著变化,珠节变大而数量变少(质量分数 8%时)。当纺丝液质量分数为 9%时,显示纳米纤维膜中的纤维已基本连续,但仍有珠粒,纤维的分布状态效果不理想。当纺丝液质量分数为 10%时,纳米纤维膜中纤维上的珠粒数目进一步减少,但是从纤维表面来看还存在零星的珠粒,而且纤维的粗细分布也不均匀,这主要是浓度和粘度没有达到适纺范围造成的。当纺丝液质量分数为 11%时,纤维均匀且连续,基本没有珠节,纤维成形及分布比较均匀。

因此可以得出,对于制备 SCA 纳米纤维较理想的纺丝液质量分数为 11%。利用 Photoshop cs3.0 软件进行分析,得出纳米纤维的直径分布在 200~300nm 之间,纤维的直径分布较均匀。

2.2 SCA 纳米纤维 AFM 表征

采用纺丝质量分数 11%、纺丝速度 0.3mL/h、电压 16kV、纺丝距离 12cm 制备出 SCA 纳米纤维膜,利用 AFM(原子力显微镜)对其进行形貌表征,结果如图 2 所示(图像尺寸为 4562.5nm×4562.5nm)。

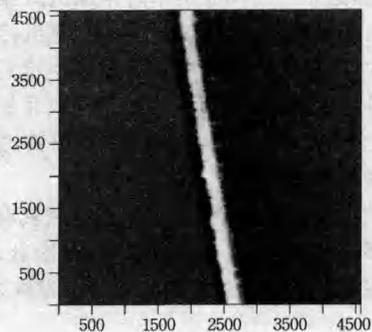


图 2 醋酸纳米纤维的 AFM 图

Fig. 2 AFM image of SCA nanofibers

由图 2 可以看出,尽管纳米纤维连续但表面不太光滑,直径变异系数不大;边缘整齐,外形较圆润,不存在明显的粗细节;纤维表面有凹凸,高度显示有变化,但这种变化是由于基底铝箔的厚度不均造成的。同时,在纳米纤维形成的过程中,射流在喷射和收集时溶剂会快速挥发,存在溶剂未完全挥发的可能,这会在纤维表面留下沟槽或凹凸。整体来讲,纤维表面产生的细纹少,形态良好。从 AFM 图估算,纳米纤维的直径为 200~300nm,与 SEM 分析结果基本一致。

2.3 SCA 纳米纤维膜的透气性分析

透气性是指气体对薄膜、涂层、织物等材料的渗透性,是聚合物膜重要的物理性能之一,与聚合物的结构、相态及分子运动情况有关。纳米纤维膜之所以具有透气性是因为构成纳米纤维膜的纤维纵横交错排列,形成孔洞,使气流能够

通过。作为纳米纤维薄膜的重要性能之一,对几种纳米纤维膜的透气性进行了测试和横向比较。由于所选用样品的厚度不同,应考虑到样品厚度越大,透气率越小。故本实验以透气率和平均厚度的乘积表征不同厚度材料的透气性能。样品的厚度见表1,不同材料的透气性能见表2,数值越大表示透气性能越好。

表1 样品厚度

Table 1 The thickness of samples

样品	SCA 纳米纤维膜	中速定性滤纸	非织造布
平均厚度 $d/\mu\text{m}$	0.327	0.372	0.314

表2 样品的透气性能比较

Table 2 The comparative of air permeability of samples

压差/Pa	样品透气性能		
	SCA 纳米纤维膜	中速定性滤纸	非织造布
50	0.842	0.840	89.116
100	1.438	1.424	150.758
150	1.983	1.963	202.687
200	2.291	2.464	240.662
250	2.997	2.970	282.682
300	3.481	3.461	320.500

由表2可以看出,SCA 纳米纤维膜的透气性与中速定性滤纸接近,为非织造布透气率的1/100。醋酸纳米纤维膜有一定的透气性,这是因为构成纳米纤维膜的纤维纵横交错排列,具有孔洞,并且其透气性与中速定性滤纸接近。随着压差的逐渐变大,各样品的透气率也呈线性递增趋势。纳米纤维膜的透气性远低于非织造布,原因是构成非织造布的纤维直径较粗,其交错时孔径也相对较大,所以其透气性优于纳米纤维膜的透气性。

同时测试结果还说明,SCA 纳米纤维膜具有良好的截滤功能,而醋酸纤维本身有良好的吸附功能,因此,醋酸纳米纤维在烟用滤嘴、滤菌、空气过滤等方面将会发挥更大的作用。

3 结论

(1)利用静电纺丝技术,可制备可纺性良好的SCA 纳米纤维,选择丙酮和二甲基乙酰胺的体积比为3:2、电压为16kV、纺丝液质量分数为11%时,可得到连续均匀的SCA 纳米纤维。通过SEM分析,纺丝液质量分数为11%时,纳米纤维均匀且连续,基本没有珠节,纤维成形及分布比较均匀,纤维直径分布在200~300nm之间。

(2)AFM分析表明,SCA 纳米纤维外形圆润,不存在明显的粗细节,纤维表面稍有凹凸,直径分布与SEM分析结果一致。

(3)SCA 纳米纤维膜的透气性与中速定性滤纸接近,具

有良好的截滤功能。

参考文献

- 付文丽,康为民,程博闻,等. 静电纺纳米纤维的工艺原理、应用及发展前景[J]. 现代纺织技术,2009(1):51
- Greiner A. 静电纺纳米纤维的应用[J]. 合成纤维工业,2008,28(3):45
- 王磊,张立群. 静电纺丝聚合物纤维的研究进展[J]. 现代化工,2009(2):28
- 王新威,胡祖明,潘婉莲,等. 纳米纤维的制备技术[J]. 材料导报,2003,17(9):21
- 王曦,王鸿博,高卫东. 含银PA6 纳米纤维的制备及抗菌性能研究[J]. 合成纤维工业,2008,31(1):12
- 王鸿博,王曦,何艳丽,等. 含银PA6 纳米纤维的直径分布及其抗静电性能[J]. 纺织学报,2009,30(5):11
- Zong Xinhua, Kim Kwangsok, Fang Dufei, et al. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes[J]. Polymer,2002,43:4403
- 曹瑾,王新威,胡祖明,等. 醋酸纤维的溶剂及溶液中无机盐对电纺纤维的影响[J]. 合成纤维工业,2006,27(3):9
- 覃小红,王善元. 静电纺纳米纤维的过滤机理及性能[J]. 东华大学学报(自然科学版),2007,33(1):52
- 康为民,程博文. 静电纺纳米级纤维复合膜及其过滤性能[J]. 纺织学报,2006,27(10):7
- Pattama Taepaiboon, Uracha Rungsardthong. Vitamin-loaded electrospun cellulose acetate nanofiber mats as transdermal and dermal therapeutic agents of vitamin A acid and vitamin E[J]. Eur J Pharm Biopharm,2007,67(2):387
- Suwantong Orawan, Ruktanonchai Uracha, Supaphol Pitt. Electrospun cellulose acetate fiber mats containing asiaticoside or centella asiatica crude extract and the release characteristics of asiaticoside[J]. Polymer,2008,49(19):4239
- Zhang Lifeng, Menkhausb Todd J, Fong Hao. Fabrication and bioseparation studies of adsorptive membranes/felts made from electrospun cellulose acetate nanofibers[J]. J Membr Sci,2008,319(1-2):176
- Han Seong-Ok, Youk Ji-Ho, Min Kyung-Dan, et al. Electrospinning of cellulose acetate nanofibers using a mixed solvent of acetic acid/water: Effects of solvent composition on the fiber diameter[J]. Mater Lett,2008,62(4-5):759
- Ma Zuwei, Ramakrishna Seeram. Electrospun regenerated cellulose nanofiber affinity membrane functionalized with protein A/G for IgG purification[J]. J Membr Sci,2008,319(1-2):23