

静电纺丝法制备复合纳米材料

王红玲 马涛 张玲 刘成 陈年 王红艳

(宿州学院 自旋电子与纳米材料安徽省重点实验室;宿州学院 化学化工学院,安徽 宿州 234000)

摘要 经由溶胶-凝胶法过程,应用静电纺丝机原理,以聚乙烯醇(PVA)和无机盐(LiMn_2O_4)为前驱物,制备出了含有 LiMn_2O_4 无机组分的复合纳米纤维,为复合无机纳米纤维的制备方式供给了一条新的思路。实验中系统地研究了 PVA 的浓度对其所形成的纤维描摹特征的影响。PVA 水溶液用于纺丝的最好质量分数约为 8.0%。在实验过程中,随着 PVA 质量分数的渐渐增加,其所形成纤维的直径也随之渐渐增大,而溶液的黏度也在逐步增大,这就使得溶剂挥发变得越来越难,小液珠的表面难以构成理想的“泰勒锥”,电压过小,样品溶液无法纺丝,在针头处成水滴状落在针头下方。电压过大则会在纤维丝上呈现念珠形态,阻碍样品电纺时的形貌。实验表明,在施加 18 kV 的高电压,默认机器的其它设定条件下,依托不同质量分数的 PVA 溶液可制备出三种不同的纤维。

关键词 聚乙烯醇;纳米纤维;静电纺丝机

中图分类号: O65 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2019)04-0062-05

Preparation of Composite Nano-materials by Electrostatic Spinning

WANG Hongling, MA Tao, ZHANG Ling, LIU Cheng, CHEN Nian, WANG Hongyan

(Anhui Key Laboratory of spintronics and Nanomaterials, Suzhou University; Institute of Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou, Anhui 234000, China)

Abstract In this paper, by sol-gel process, using the principle of electrostatic spinning machine, using polyvinyl alcohol (PVA), hereinafter referred to as PVA, and inorganic LiMn_2O_4 as the forebody, the composite nanofibers containing inorganic LiMn_2O_4 were prepared, which provided a new way for the preparation of composite inorganic nanofibers. The influence of the concentration of PVA on the fiber tracing characteristics was studied systematically. The best mass concentration of PVA solution for spinning was 8.0%. In the process of the experiment, with the gradual increase of PVA mass fraction, the resulting fiber diameter also gradually increased, and the viscosity of the solution also gradually increased, which makes the solvent volatilization becomes more and more difficult, the surface of small liquid beads is difficult to form an ideal "Taylor cone". The voltage is too low, the sample solution cannot be spun, and drops of water fall on the needle. If the voltage is too high, there will be a rosary shape on the fiber, which

收稿日期: 2019-02-11 **修回日期:** 2019-03-30

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(201810379056)

作者简介: 王红玲,女,学生。E-mail:944879076@qq.com

本文引用格式: 王红玲,马涛,张玲,等. 静电纺丝法制备复合纳米材料[J]. 中国无机分析化学,2019,9(4):62-66.

WANG Hongling, MA Tao, ZHANG Ling, et al. Preparation of Composite Nano-materials by Electrostatic Spinning[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(4):62-66.

will hinder the appearance of the sample during electrospinning. Experiments have shown that three different fibers can be prepared by relying on PVA solutions of different mass fractions at a high voltage of 18 kV and other settings of the default machine.

Keywords polyvinyl alcohol; nanofibers; electrostatic spinning machine

引言

聚乙烯醇(PVA)是一种亲水性聚合物,其因具有良好的化学稳定性、热稳定性、生物相容性、低毒性等优点而被广泛应用于各领域^[1]。PVA/PU 复合膜在受力形变过程中,应力能够有效地在 PVA 间传递,可提高复合膜的拉伸强度。由于 PU 电纺膜具有很高的柔性,复合膜的断裂伸长率也得以大幅提升^[2]。以 PVA 为基础的溶液进行电纺得到的材料在多种方面都有应用。如以废旧涤棉混纺面料为原料,采用化学法对含棉成分进行溶解回收,将得到的纤维素粉末与聚乙烯醇(PVA)、NaCl 配成纺丝液,通过静电纺丝法制备出 PVA-纤维素纳米纤维膜^[3]。静电纺丝法可实现多种材料纳米结构,对纳米纤维的粗糙结构、直径、比表面积、堆积密度和连通性精准可控,在环境领域具有广阔的应用前景^[4]。

现在反传统方式而形成的静电纺丝法。这种方法首先会给聚合物(PVA)溶液(或熔体)带上几千乃至是上万伏高压静电,本次实验用的是混有无机物盐的 PVA 混合溶液,使具备导电性的 PVA 聚合物小液珠在电场力的作用下,于毛细管的顶端形成“泰勒锥”再次被加速。当小液珠拥有足够大的电场力时,针尖顶端所形成的小液珠就会战胜其表面张力而构成喷射状细流。细流在喷射过程当中,溶剂蒸发乃至固化成丝,落在约二十几厘米外接收转筒的铝箔纸上,就形成了类似于非织造布形态的纤维毡。

1 实验部分

1.1 主要仪器

SU 1510 扫描电子显微镜(SEM)(日本日立有限公司)、DX-2600 X-射线衍射光谱仪(丹东方圆仪器有限公司)、SS 系列静电纺丝设备(北京永康乐业科技发展有限公司)、Zeta 电位及 ZS90 纳米及粒度分析仪(英国马尔文仪器有限公司)。

1.2 主要试剂

聚乙烯醇(优级纯)、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、无水乙醇(分析纯)

均购自国药集团化学试剂有限公司,蒸馏水。

1.3 实验方法

1.3.1 聚乙烯醇溶液的配制

称取 5.6 g 的固体 PVA,将其和一枚磁子同时放入圆底烧瓶中。再向圆底烧瓶中加入 50 g 蒸馏水,置于磁力搅拌器的保温套进行常温持续搅拌 1 h 以上,使 PVA 能够充分地膨胀。然后再将温度升高,一边搅拌一边加热,缓慢升温,同时也要注意过程中会不会失水过多,直到升温至 85 ℃。在 80 ℃左右的温度范围内保温至少 1 h,配制出质量分数为 10%的 PVA 溶液。

在此过程中,PVA 在进行正式溶解之前必须充分溶胀,不能将其直接放入热水中进行溶解,保温套的温度一定不能上升太快,否则将会出现有部分的固体 PVA 无法溶解的情况。由于 PVA 的溶解是一个缓慢过程,所以在这个过程中应尽量减少水分的流失,保证溶液浓度^[5];也可能出现类似于“暴沸”的现象,出现大量气泡,使溶液溢出,影响溶液浓度,导致整个配制过程失败。

1.3.2 前驱体溶液的配制

称 0.25 g $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2.0 g 溶解在 10.0 g 去离子水中,常温搅拌使 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解,然后滴加 3 g 左右的无水乙醇,最后将溶液均滴加到约 40 g 质量分数为 10%的 PVA 溶液中,然后在常温的条件下搅拌 2 h 左右。这样就获得了黏稠透明的混有无机盐($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)的 PVA 混合溶胶。

1.3.3 不同质量分数下的醋酸锰/氯化锂/PVA 溶胶的配制

分别取 3 份 10 g 质量分数为 10%的 PVA 水溶液,每份滴加 3 mL 乙醇,再分别用 2.020 8、1.187 5、0.452 2 g H_2O 溶解 0.062 5 g $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 0.5 g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。三份 PVA 溶液的质量分数分别为 7.5%、8%、8.5%。

1.3.4 醋酸锰/氯化锂/PVA 无机有机前驱体纤维的制备

将适量的高分子溶液倒进注射器内,注意排空针筒内的空气,再将注射器装回静电纺丝机。然后

施加 18 kV 的高电压,默认机器的其它设置。纺丝过程中,1 mL 醋酸锰/氯化锂/PVA 溶胶大概需要纺 1 h。且在纺丝过程中,由于 PVA 本身条件的限制,需要每隔 10~20 min 停下高压,擦拭一下注射器的针头处,以防 PVA 溶液在针头处固化,形成珠状液滴落在成品上,影响成品形貌,也影响纺丝速度。

待纺丝结束后,小心地用镊子将成品从铝箔纸上撕下来,放入自封袋中。再将自封袋放在较干燥的地方,小心保存。不要让成品遇水,以至于毁坏样品。

2 结果与讨论

2.1 纤维丝的扫描电子显微镜(SEM)表征

为观察不同质量分数下 PVA 所得纺丝纤维的形貌,采用扫面电子显微镜(SEM)对纤维丝进行表征。不同质量分数(7.5%、8%、8.5%)的 PVA 溶液所得纺丝样品的 SEM 图见图 1~3。

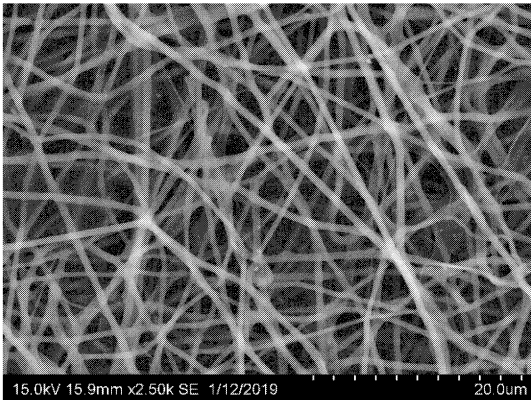


图 1 7.5%质量分数的 PVA 溶液纺丝样品 SEM 图
Figure 1 Spinning sample diagram of PVA solution with 7.5% mass fraction.

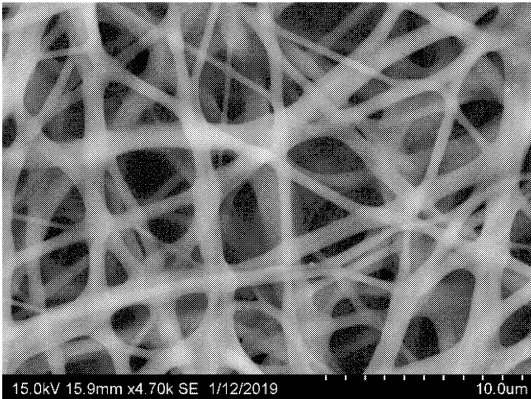


图 2 8%质量分数的 PVA 溶液纺丝样品 SEM 图
Figure 2 Spinning sample diagram of PVA solution with 8.0% mass fraction.

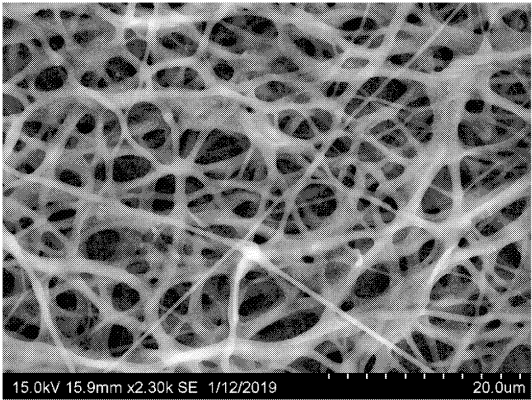


图 3 8.5%质量分数的 PVA 溶液纺丝样品 SEM 图
Figure 3 Spinning sample diagram of PVA solution with 8.5% mass fraction.

由图 1~3 不难看出因为 PVA 质量分数的增大,使得溶液的黏度也随之增大,使得溶液中的溶剂,也就是水的挥发变得愈来愈困难,液滴也将难以构成最为重要的“泰勒锥”。因为静电场力的作用,没有形成喷射细线流的小液珠也会被迫地跟随纺丝一起落到接收转筒的铝箔纸上,覆盖在之前形成的纤维丝上,这样便会造成所得纤维的形貌不规则,伴随着纤维丝直径也会随之逐步地增大。选择 PVA 溶液的质量浓度分别为 7.5%、8.0% 和 8.5%,在 18 kV 的高电压下,均能制备出纳米纤维材料,其中基底溶液质量浓度为 8.0% 的 PVA 所得的纤维形貌较为规整,没有不成丝状的念珠存在。

2.2 纤维丝的 X 射线衍射光谱表征

为探究 PVA 溶液在不同质量分数(7.5%、8%、8.5%)下所得纤维的组成结构,采用 X 射线衍射光谱对纤维丝进行表征,如图 4~6 所示。

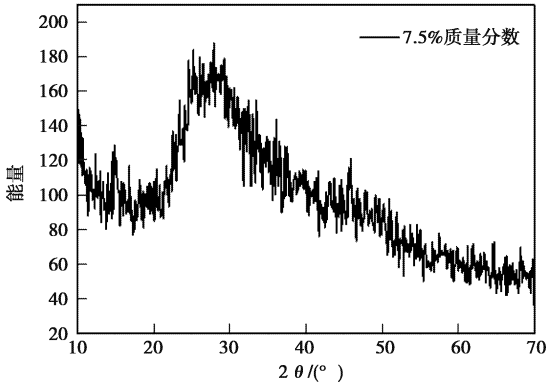


图 4 7.5%质量分数的 PVA 溶液 X 射线衍射图谱
Figure 4 X-ray diffraction pattern of PVA solution with 7.5% mass fraction.

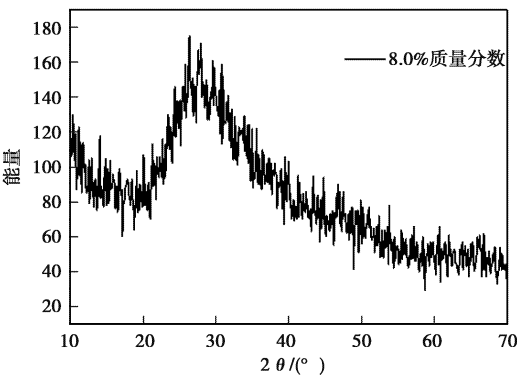


图 5 8.0%质量分数的 PVA 溶液 X 射线衍射图谱
Figure 5 X-ray diffraction pattern of PVA solution with 8.0% mass fraction.

本次实验所制备出的纤维的衍射图谱在 $2\theta=10^{\circ}\sim70^{\circ}$ 的范围内扫描,于 $2\theta=20^{\circ}$ 左右出现了一个较为明显的宽峰,这个峰应该归属于 PVA/醋酸锰/氯化锂杂化纤维中 PVA 的半结晶峰,结果表明,由于醋酸锰和氯化锂的加入使得 PVA 受到了很大的影响,高分子 PVA 和醋酸锰、氯化锂之间存在着相互作用力^[6]。三个样品的衍射图谱基本一致,这表

明实验的样品基底一致,从一定程度上也说明了实验的可靠性。

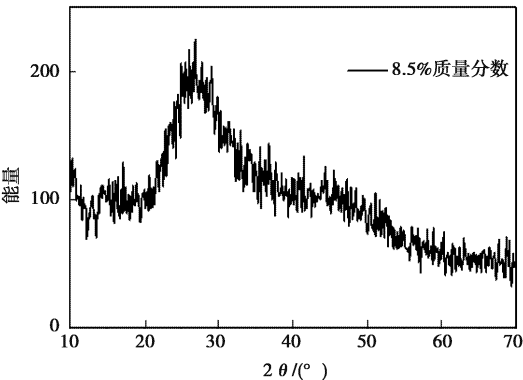


图 6 8.5%质量分数的 PVA 溶液 X 射线衍射图谱
Figure 6 X-ray diffraction pattern of PVA solution with 8.5% mass fraction.

2.3 粒径分析

为探究 PVA 在不同质量分数(7.5%、8%、8.5%)下所得三种纤维的粒径,将所得三种样品用水进行超声清洗,再用粒径分析仪进行检测。不同质量分数的 PVA 溶液所得纺丝样品的粒径分析图见图 7~9。

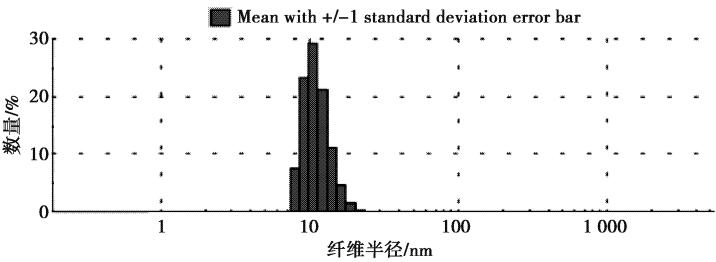


图 7 7.5%质量分数的 PVA 溶液粒径分析图
Figure 7 Particle size analysis diagram with 7.5% mass fraction of PVA solution.

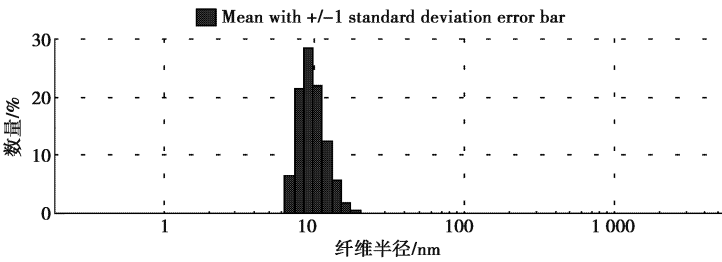


图 8 8.0%质量分数的 PVA 溶液粒径分析图
Figure 8 Particle size analysis diagram with 8.0% mass fraction of PVA solution.

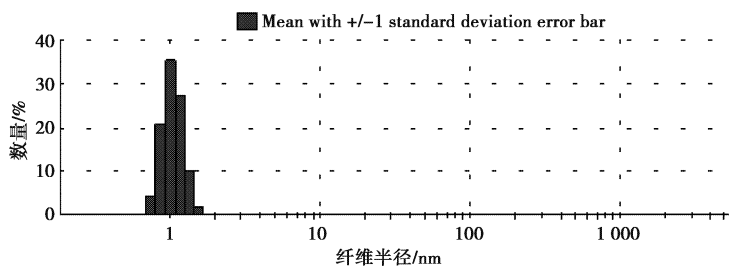


图 9 8.5%质量分数的 PVA 溶液粒径分析图
Figure 9 Particle size analysis diagram with 8.5% mass fraction of PVA solution.

经 Zeta 电位及粒径分析仪测得的数据表明,随着基底溶液中 PVA 质量分数的不断增加,所得纤维半径在逐渐下降。当基底溶液中 PVA 的质量分数在 7.5% 时,所得纤维半径为 13.5644 nm。当 PVA 的质量分数升高至 8.5% 时,所得纤维半径已经降至 1.1051 nm。

3 结论

通过采用溶胶-凝胶法与静电纺丝技术相结合的办法,在适当的条件下制备出含有 LiMn_2O_4 无机盐的复合纳米纤维材料。

对静电纺丝技术制备 LiMn_2O_4 纳米纤维时的 PVA 浓度这一影响条件进行了变量探究。结果表明 PVA 的质量分数主要可以影响溶液的浓度和黏度,在施加 18 kV 的高电压条件下,依托不同质量分数的 PVA 的含有 LiMn_2O_4 无机盐的混合溶液制备出的三种纤维,其中基底溶液中 PVA 质量分数为 8.0% 的样品在扫描电子显微镜表征中,形貌较好,无大的念珠出现。而质量分数为 8.5% 的样品

在粒径分析实验中所得纤维半径最小。

参考文献

[1]杨海贞,蔡志江. 静电纺丝法制备聚乙烯醇复合纳米纤维的研究进展[J]. 产业用纺织品(*Technical Textiles*), 2015,33(11):1-8.

[2]魏士明,俞纪贤,陈丽,等. 双喷头静电纺丝法制备 PU 增强增韧 PVA 复合膜[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版) [*Journal of Hefei University of Technology (Natural Science)*], 2016,39(12):1698-1704.

[3]李欣,孟家光,门明峰. 静电纺丝法制备聚乙烯醇-纤维素纳米纤维膜[J]. 合成纤维(*Synthetic Fiber in China*), 2017,46(5):36-39.

[4]陈晓青,谭晶,李好义,等. 静电纺丝法制备的纳米纤维在环境污染治理中的应用研究进展[J]. 环境污染与防治(*Environmental Pollution & Control*), 2017, 39(7): 798-801.

[5]刘青春. 静电纺丝法制备过渡金属(钕、铈)有机配合物纳米发光纤维[D]. 长春:东北师范大学,2008.

[6]于娜. 静电纺丝技术制备无机复合纳米纤维材料[D]. 长春:东北师范大学,2006.