

聚乙烯醇/海藻酸钠共混液的静电纺丝

雷红娜, 王迎, 李金环

(大连工业大学 纺织与材料工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: 由于纯海藻酸钠难以用于静电纺丝,研究了聚乙烯醇(PVA)与海藻酸钠共混溶液的静电纺丝工艺。将8%的PVA水溶液与2%的海藻酸钠水溶液分别以体积比9:1、8:2、7:2、6:4、5:5的比例混合。结果表明:共混溶液体积比为6:4时纺丝效果较好,纤维膜成形良好,直径分布均匀,为80~110 nm。经氯化钙交联后,纤维膜抗水解能力、断裂伸长和断裂强力提高,断裂强力增加了98.5%,断裂伸长提高了104.3%。

关键词: 静电纺丝; 聚乙烯醇; 海藻酸钠; 纳米纤维膜; 耐水性; 强力

中图分类号: TS102.521

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)02-0022-03

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.02.007

Electrospinning of PVA/sodium alginate acid blend

LEI Hongna, WANG Ying, LI Jinhuan

(School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: As pure sodium alginate is difficult to be electrospun, electrospinning of the polyvinyl alcohol (PVA) and alginate mixed solution is studied. The 8% PVA solution with 2% aqueous solution of sodium alginate are mixed in a volume ratio of 9:1, 8:2, 7:2, 6:4, 5:5 respectively. The results show that when the volume ratio of solution of PVA to sodium alginate is 6:4, the spinning effect is better, fiber membrane formation is good and the diameter distribution is uniform of 80~110 nm. After cross linking with calcium chloride, the performance of hydrolysis resistance, elasticity and breaking strength of the fiber film can be improved with breaking strength increased by 98.5% and breaking elongation increased by 104.3%.

Key words: electrospinning; polyvinylalcohol; sodium alginate; nanofiber membrane; water resistance; strength

聚乙烯醇简称PVA,无味、无臭,是一种应用广泛的水溶性高分子聚合物^[1]。由于PVA具有强力黏接性、平滑性、耐油性、耐溶剂性、保护胶体性、气体阻绝性及耐磨性,可用作纤维原料,在纺织、食品、医药、木材加工、造纸、农业、建筑、高分子材料化工等行业有广泛应用^[2-4]。

海藻酸钠是从褐藻类海藻中提取出的海洋生物多糖高分子,其稳定无毒,生物相容性、成膜性和成球性优良,广泛应用于食品、药物制剂、印纺工业、医药等行业。

海藻酸钠为聚电解质,其水溶液具有较高的电导率,由于海藻酸钠阴离子间强排斥力作用阻碍了链之间的相互缠绕,所以纯海藻酸钠溶液难以用于静电纺丝^[4]。因此,本文将海藻酸钠与可纺性较好的PVA共混,研究不同配制和不同比例的PVA/海藻酸钠共混液的静电纺丝技术。

1 试验

1.1 试验原料及仪器

PVA,聚合度1788,分析纯,成都市科龙化工试剂

厂;海藻酸钠,食品级,青岛明月海藻集团有限公司;CaCl₂;无水乙醇,分析纯,天津市大茂化学试剂厂。

FM-1206型静电纺丝设备,北京富友马科技有限责任公司;JSM-780DF型超高分辨热场发射扫描电镜,日本电子JEDL公司;磁力搅拌器,常州智博瑞仪器制造有限公司;电子单纱强力仪,莱州市电子仪器有限公司。

1.2 海藻酸钠水溶液和PVA水溶液的配制

分别配制质量分数为1%、1.5%、2%、2.5%的海藻酸钠水溶液,置于磁力搅拌器上搅拌,直至溶解。将质量分数为3%、6%、8%、10%的PVA水溶液,置于磁力搅拌器上搅拌,搅拌温度为室温,转速为500 r/min。

1.3 静电纺丝

使用FM-1206型静电纺丝设备进行静电纺丝,电压设置为20 kV,推进速度 6×10^{-4} mm/s。设置接收材料为铝箔纸,针头到接收板的距离为15 cm,针头为17号,纺丝时间为60 min。

1.4 纳米纤维膜交联

将静电纺纳米纤维膜裁剪成需要的尺寸,在加入了3%的CaCl₂的无水乙醇溶液中交联24 h,交联之后进行耐水性和强力测试。

1.5 耐水性测试

将交联前后的样品剪成尺寸为4 cm×4 cm的试

收稿日期: 2017-07-05

基金项目: 辽宁省自然科学基金(20170540064)

作者简介: 雷红娜(1992-),女,在读硕士研究生,主要从事静电纺在纺织行业的应用研究。

通信作者: 王迎。E-mail:wangying@dlpu.edu.cn。

样,放入蒸馏水中,水浸过试样表面,观察样品溶解情况,并记录时间。

1.6 强力测试

将交联前后的样品剪成尺寸为4 cm×2 mm的试样,在电子单纱强力仪上进行强力测试。

2 结果与讨论

2.1 海藻酸钠水溶液和PVA水溶液的溶解

在室温、磁力搅拌器转速为500 r/min的条件下溶解海藻酸钠水溶液。结果表明:3 h后,质量分数为1%与1.5%的溶液中的溶质完全溶解,而质量分数为2%与2.5%的溶液中溶质部分溶解。在温度80℃、磁力搅拌器转速为30 r/min的条件下溶解2%与2.5%的海藻酸钠水溶液。结果表明:3 h后二者完全溶解。由于2.5%的海藻酸钠溶液粘度较高,因此在静电纺丝试验中,选择2%的海藻酸钠溶液。

室温溶解PVA的试验结果表明:3%的PVA水溶液搅拌3 h后完全溶解;6%与8%的PVA水溶液搅拌4.5 h后完全溶解;10%的PVA水溶液搅拌6 h后完全溶解。

2.2 PVA的静电纺丝

将3%、6%、8%和10%的PVA水溶液进行静电纺丝。不同质量分数的PVA纳米纤维膜的SEM照片见图1。

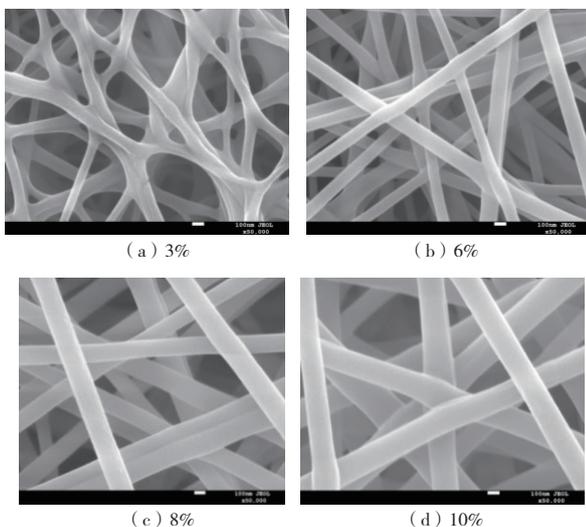


图1 不同质量分数的PVA水溶液静电纺丝的SEM图

如图1所示,3% PVA纳米纤维膜的纳米纤维之间粘连现象严重,纤维直径分布不均匀。而6% PVA纳米纤维膜的纤维直径分布均匀,纤维间仅有轻微的粘连现象。8% PVA的纳米纤维膜的纤维直径分布较均匀,没有粘连现象,纤维直径在200~300 nm。10%

PVA纳米纤维膜的纤维无粘连,直径分布均匀,平均直径比8% PVA的纳米纤维膜的纤维稍大。

综上所述,3%和6%的PVA纳米纤维有粘连,10% PVA的纤维直径较粗,溶液粘度大,故选用质量分数为8%的PVA水溶液进行静电纺丝试验。

2.3 PVA与海藻酸钠溶液共混液的静电纺丝

配制质量分数为8%的PVA水溶液和2%的海藻酸钠水溶液,按照体积比9:1、8:2、7:3、6:4、5:5的比例配制成PVA/海藻酸钠复合水溶液。之后将共混液放在搅拌器上,设置温度为75℃,搅拌2 h后进行静电纺丝。

图2是不同体积比的PVA与海藻酸钠的共混液静电纺丝纳米纤维膜的SEM照片。

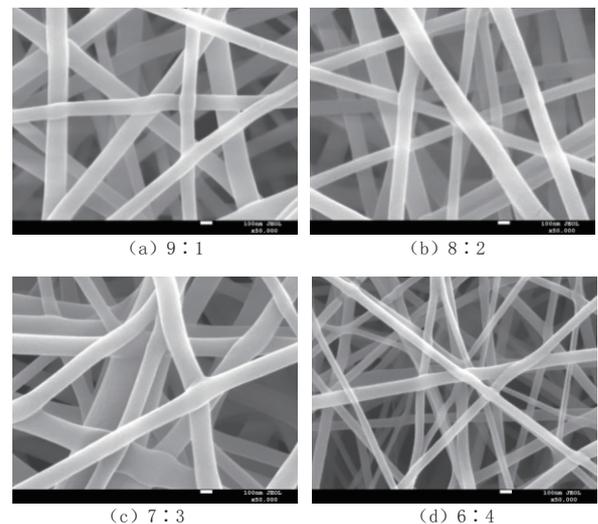


图2 不同体积比的PVA与海藻酸钠水溶液的静电纺丝SEM图

由图2可知,当共混液体积比为9:1时,共混液中海藻酸钠含量较少,可顺利进行静电纺丝,针头下无液滴,纤维连续,制备的纳米纤维直径分布比较均匀,范围为150~200 nm。

当共混液体积比为8:2时,虽海藻酸钠含量有所增加,但仍可以顺利进行静电纺丝。所得到的纳米纤维直径分布均匀,纤维无粘连,平均直径在100~190 nm,比体积比为9:1条件下的稍细。当体积比为7:3时,制备的纳米纤维有粘连现象。当体积比为6:4时,共混液中海藻酸钠含量继续增加,虽然也可以进行静电纺丝,但是纺丝过程中,针头下出现了少许液滴不连续现象,纳米纤维分布比较均匀,无粘连现象,直径范围为80~110 nm。当共混液体积比为5:5时,纺丝过程中可以用肉眼观察到明显液滴,纤维在基材上分布不匀。

综上所述,随着海藻酸钠含量的增加,体积比为 9:1、8:2、7:3、6:4 的 PVA/海藻酸钠共混液均可正常进行静电纺丝。在体积比为 6:4 时,纳米纤维膜中海藻酸钠含量较大,纤维膜成形良好,直径分布均匀。本文对 6:4 的 PVA/海藻酸钠纳米纤维膜进行 CaCl_2 交联和性能测试。

2.4 纤维膜耐水性测试

耐水性测试结果表明,未交联的样品在放入水中的瞬间就产生了溶解现象,而交联的样品没有明显变化。30 min 之后,未交联的样品已经大部分溶解,而交联的样品同样没有明显的变化。静置 24 h 之后,交联的样品依然没有溶解,样品变得透明,说明交联提高了纤维膜的耐水性能。

2.5 纤维膜强力测试

用电子单纱强力仪对纤维交联前后的纳米纤维膜进行强力测试,测试 3 次后计算平均值,测得交联前后的纳米纤维膜断裂强力分别为 12.07、23.96 cN,断裂伸长分别为 15.98、32.64 mm。可以看出,交联后纳米纤维膜的断裂强力和断裂伸长均有大幅提高,其中断裂伸长增加了 104.3%,断裂强力增加了 98.5%,说明交联提高了 PVA/海藻酸钠共混纳米纤维膜的力学

性能。

3 结 语

(1) 由于纯海藻酸钠溶液静电纺丝比较困难,故和 PVA 水溶液共混纺丝。本文将 8% 的 PVA 水溶液与 2% 的海藻酸钠水溶液以体积比 9:1、8:2、7:3、6:4、5:5 的比例进行共混。结果表明,体积比为 9:1、8:2、7:3、6:4 的 PVA/海藻酸钠水溶液均可正常进行静电纺丝。在体积比为 6:4 时,纳米纤维膜中海藻酸钠含量较大,纤维膜成形良好,直径分布均匀。

(2) 经氯化钙交联后,纳米纤维膜抗水解能力、断裂伸长和断裂强力提高。共混液体积比为 6:4 的纳米纤维膜交联后,断裂伸长增加了 104.3%,断裂强力增加了 98.5%。



参考文献:

- [1] 肖学良,魏取福,何婷婷,等.PVA 甲酸溶液与 PVA 水溶液静电纺丝的比较研究[J].天津工业大学学报,2009,28(3):10-13.
- [2] 黄旭方,司军辉,崔志香.PVA 纤维静电纺丝工艺参数研究及正交设计优化[J].福建工程学院学报,2012,14(1):36-40.
- [3] 吕梦青,曹鼎,石艳,等.静电纺丝 PET/PVA 复合纳米纤维膜的制备及性能[J].化工进展,2012,31(11):2531-2534.
- [4] 孙垂卿,刘呈坤,洪益明.静电纺聚乙醇的纺丝工艺对纤维毡宏观形态的影响[J].非织造布,2008,16(5):35-37.

(上接第 6 页)

变得越来越分散、后移,纤维头端变速位置变动范围变宽,移距偏差增大,纤维在运动过程中波动比较大,牵伸力不稳定。随着中区牵伸倍数的增加,前区的牵伸力减小。当中区的牵伸倍数过小为 1.1 时,须条过于紧密,快速纤维从慢速纤维中抽拔出来需要的牵伸力较大,造成牵伸力不匀率大,纤维变速点分散、后移。从整体上来说在牵伸力与握持力相适应的条件下,罗拉加压增加,握持力增加,快速纤维从慢速纤维中抽拔出来需要的牵伸力较大。但是在罗拉加压过大的情况下,由于握持力不变,仅增加牵伸力,牵伸力与握持力不适应,牵伸力不匀率增大。综上所述,牵伸力越大,牵伸力不匀率越小,成纱质量越好。



参考文献:

- [1] 王志坚,祁兴.重定量工艺的生产实践[J].棉纺织技术,2006,34(9):46-48.
- [2] HEITMANN U, SCHNEIDER J, 薛文良.环锭纺的发展潜力[J].国际纺织导报,2008(12):23-24,26-27.
- [3] 任家智.纺织工艺与设备(上)[M].上海:中国纺织出版社,2004.
- [4] SHAW J.Short-staple ring-spinning[J].Textile Progress, 1982, 12(2):6-9.
- [5] 冯清国.棉纺细纱机后区牵伸力的测试及工艺研究[D].郑州:中原工学院,2011.
- [6] YAN G, YU C.The influence of fiber length distribution on the accelerated points in drafting: A new perspective on drafting process[J].Fibers and Polymers, 2009, 10(2):217-220.
- [7] KOUKICHI Y, MICHI K.A study on the accelerated-point distribution of floating fibers in drafting process[J].Text Mach So Japan, 1958, 11(11):356-360.

欢迎订阅《合成纤维》杂志!

单月刊 邮发代号: 4-238

编辑部电话:(021)55210011-458 电子邮件:hcxw@chinajournal.net.cn