

海藻酸钠/PVA 水溶液体系的无针静电纺丝

雷红娜¹, 王 迎¹, 季英超², 张 欣²

(1.大连工业大学 纺织与材料工程学院, 辽宁 大连 116034; 2.晟颐天祥天然纤维科技有限公司, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 以去离子水为溶剂, 分别配制质量分数为 2% 的海藻酸钠溶液和 8% 的聚乙烯醇(PVA)溶液, 将两种溶液分别以体积比 5:5、4:6、3:7、2:8、1:9 均匀混合, 并测试混合溶液的粘度、电导率、表面张力等参数。通过无针静电纺丝法制得纳米纤维, 采用扫描电子显微镜观察纳米纤维表面形貌。结果表明: 共混液电导率、粘度都随海藻酸钠的增加而增加。海藻酸钠和 PVA 溶液体积比为 5:5 时, 纺丝效果较好, 纤维膜成形良好, 纤维直径分布均匀, 为 100~210 nm。

关键词: 静电纺丝; 海藻酸钠; 聚乙烯醇; 粘度; 电导率; 表面张力; 表面形貌

中图分类号: TQ340.64

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)04-0023-03

Needle free electrospinning of sodium alginate acid/PVA blends

LEI Hongna¹, WANG Ying¹, JI Yingchao², ZHANG Xin²

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

(2.Shengyi Tianxiang Natural Fiber Scientific Co., Ltd., Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: Sodium alginate solution of mass fraction 2% and polyvinyl alcohol solution of 8% are prepared with deionized water as a solvent. The two kinds of solutions are mixed with the volume ratio of 5:5, 4:6, 3:7, 2:8 and 1:9 respectively. The viscosity, conductivity and surface tension parameters of the mixed solutions are measured. Nanofibers are prepared by needle free electrospinning, and their surface morphology is observed with scanning electron microscope. The results show that the conductivity and viscosity increase with the increasing of sodium alginate solution. When the volume ratio of sodium alginate and PVA solution is 5:5, the spinning effect is good with good fiber film formation and uniform diameter distribution of about 100~210 nm.

Key words: electrostatic spinning; sodium alginate; PVA; viscosity; electrical conductivity; surface tension; surface morphology

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.04.007

海藻酸钠为白色或淡黄色粉末, 几乎无臭无味, 是一种天然多糖。它来源丰富, 可生物降解, 生物相容性好, 价格低廉, 应用广泛^[1]。聚乙烯醇(PVA)是一种无味、无臭的水溶性高分子聚合物, 应用广泛, 具有黏接性、耐油性、耐溶剂性、保护胶体性、气体阻绝性和耐磨性^[2-4]。由于海藻酸钠为聚电解质, 其水溶液电导率比较高, 阴离子之间有较强的斥力, 阻碍了链之间的相互缠绕, 故单纯的海藻酸钠水溶液难以用静电纺丝设备纺丝。本文将较易纺丝的聚乙烯醇与海藻酸钠水溶液混合^[5], 使用纳米蜘蛛丝静电纺丝机进行纺丝, 制备海藻酸钠/PVA 复合纳米纤维膜。

1 试验

1.1 试验原料及仪器

海藻酸钠, 食品级, 青岛明月海藻集团有限公司产; PVA, 聚合度 1788, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂产; 去离子水, 实验室自制。

纳米蜘蛛丝静电纺丝机(捷克 ELMARCO 公司); JSM-6460LV 型扫描电镜(日本电子 JEDL); 磁力搅拌器(常州智博瑞仪器制造有限公司); DV-79 型数字粘度计(上海尼润智能科技有限公司); DDS-307 型电导率仪(上海仪电科学仪器股份有限公司); K100 型全自动表面张力仪(德国 KRUSS 公司); Spectrum two 型傅里叶红外光谱仪(铂金埃尔默仪器有限公司)。

1.2 海藻酸钠/PVA 混合溶液配制

分别配制 2% 的海藻酸钠水溶液(试样 1[#])和 8% 的 PVA 水溶液(试样 2[#])。设置磁力搅拌器的温度为室温, 转速为 500 r/min, 将 2% 的海藻酸钠放置在搅拌器中搅拌 3 h, 溶质部分溶解。再将温度设定为 80℃, 转速调为 300 r/min, 3 h 后溶质完全溶解。设置磁力搅拌器温度为室温, 转速为 500 r/min, 将 8% 的 PVA 放置在搅拌器中搅拌, 4.5 h 后溶质完全溶解。

分别配制体积比为 5:5、4:6、3:7、2:8、1:9 的海藻酸钠/PVA 混合水溶液(试样 3[#]~7[#])。设置磁力搅拌器温度为 75℃, 将共混液放置在磁力搅拌器中搅拌 2 h 后待用。

1.3 海藻酸钠/PVA 溶液性质测定

用 DV-79 型数字粘度计、DDS-307 型电导率仪、K100 型全自动表面张力仪分别测试 5 种比例混合溶

收稿日期: 2017-10-19

基金项目: 辽宁省自然科学基金(20170540064); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划(LJQ2015008)

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上的应用研究。

通信作者: 王迎。E-mail:wangying@dlpu.edu.cn。

液的粘度、电导率和表面张力。

1.4 静电纺丝

使用纳米蜘蛛丝静电纺丝机对混合溶液分别进行静电纺丝。纺丝电压为 80 kV, 纺丝电极距离 250 mm, 金属嵌件尺寸 0.6 mm, 样品盒移动速度 100 mm/s。纺好的纳米纤维膜用干燥器保存。

纳米蜘蛛丝静电纺丝机属于无针静电纺设备, 可控性强, 纺丝过程稳定, 纤维形态分布均匀, 适用于大量样品的快速制备和产业化生产, 其纺丝过程见图 1。

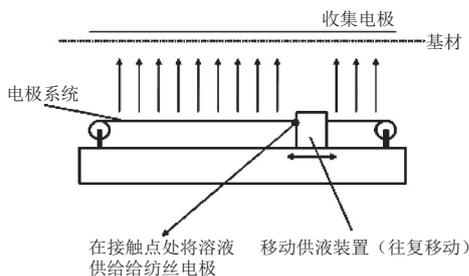


图 1 无针静电纺示意图

如图 1 所示, 设备在收集电极与静止电极之间构建电场, 对聚合物溶液施加高压电, 移动供液装置往复运动的过程中液滴在电场中拉伸变形, 发生劈裂, 形成纳米纤维层。

1.5 红外光谱测试

使用红外光谱分析仪 (FTIR) 分别对海藻酸钠、PVA、海藻酸钠/PVA 样品进行测试。通过观察红外光谱图, 分析海藻酸钠和 PVA 的化学结构变化。

1.6 电镜分析

采用 JSM-6460LV 型扫描电镜对静电纺丝得到的纤维膜进行表面观察。

2 结果与讨论

2.1 海藻酸钠/PVA 混合溶液性质

测试混合溶液的粘度, 由于混合液粘度比较大, 故选用 F 号转子, 转速为 750 r/min。海藻酸钠/PVA 溶液性质见表 1。

表 1 海藻酸钠/PVA 溶液性质

项目	粘度 /(mPa·s ⁻¹)	电导率 /(us·cm ⁻¹)	表面张力 /(mN·m ⁻¹)
2% 海藻酸钠 (1#)	813.6	3 602.50	49.01
8% PVA (2#)	160.7	621.00	45.74
5 : 5 (3#)	253	1 540.40	44.33
4 : 6 (4#)	247	1 391.00	43.84
3 : 7 (5#)	213	1 130.25	43.89
2 : 8 (6#)	202	931.25	42.72
1 : 9 (7#)	182	745.33	43.44

由表 1 可以看出, 随着海藻酸钠含量的增多, 混合液的粘度和电导率越来越大, 混合液的粘度介于 2% 海藻酸钠与 8% PVA 之间。7 种试样表面张力变化不大。

2.2 红外光谱分析

对海藻酸钠、PVA、海藻酸钠/PVA 溶液进行红外光谱分析, 得到图 2。其中 A 代表 PVA, B 代表海藻酸钠, C 代表海藻酸钠/PVA。

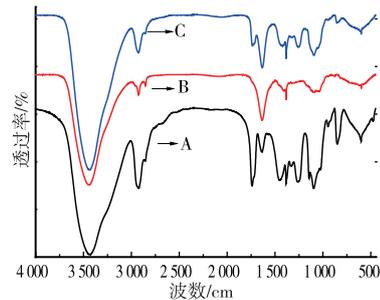


图 2 红外光谱图

由图 2 可知, PVA 在 3 433 cm⁻¹ 处存在 O-H 的伸缩振动峰, 在 1 739 cm⁻¹ 处存在 -C=O- 的振动峰。由海藻酸钠的红外光谱可知, 在 2 926、3 445 cm⁻¹ 左右的吸收峰分别是海藻酸钠大分子六元环上 C-H 伸缩振动和 O-H 伸缩振动, 在 1 634、1 380 cm⁻¹ 处的吸收峰是 -COO- 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动。

由图 2 可知, 在曲线 C 的 3 433、2 926 cm⁻¹ 处存在特征峰, 对比图 2 中 A、B 曲线可知, 这几个峰可能属于 PVA、海藻酸钠或其共混物。

值得注意的是, 在 1 739 cm⁻¹ 处有明显的 -C=O- 振动峰, 属于 PVA 的特征振动。在 595、1 380、1 090 cm⁻¹ 处有属于海藻酸钠的特征峰, 说明海藻酸钠/PVA 复合膜中含有两个成分。由于红外图谱中没有新峰出现, 可以判断海藻酸钠和 PVA 间为共混结构。

2.3 海藻酸钠/PVA 混合溶液静电纺丝

由于 5 种混合溶液的表面张力相差不大, 且粘度和电导率随着海藻酸钠含量的增多呈一定的递增趋势, 故选用比例为 5 : 5、3 : 7、1 : 9 的海藻酸钠/PVA 混合液, 分别在纳米蜘蛛丝静电纺丝机上进行静电纺丝。

不同体积比的海藻酸钠/PVA 混合溶液静电纺丝纳米纤维膜的 SEM 照片见图 3。可知, 当体积比为 5 : 5 时, 共混液中海藻酸钠含量较多, 纺出的纳米纤维无液滴, 纤维连续, 但有轻微黏连。制备的纳米纤维直径粗细分布均匀, 纤维直径范围为 100~210 nm。

当体积比为 3 : 7 时, 共混液中海藻酸钠含量减少, 可以顺利地进行静电纺丝。所得到的纳米纤维直

径分布不太均匀,纤维有轻微黏连,平均直径在 100~250 nm。

当体积比为 1:9 时,制备的纳米纤维有黏连现象,可以进行静电纺丝。由图 3 可见,纳米纤维分布不均匀,黏连现象比较严重,直径范围为 70~200 nm。

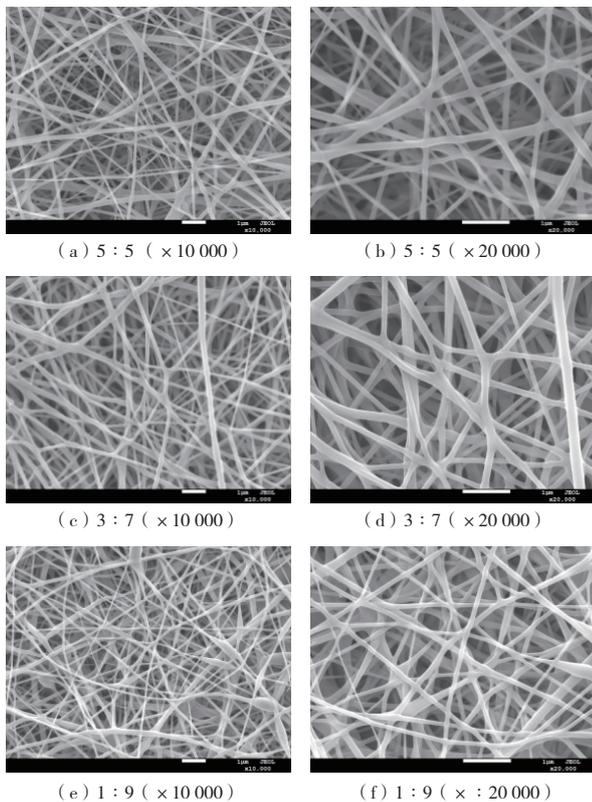


图 3 不同体积比的海藻酸钠/PVA 混合液的静电纺丝 SEM 图

综上所述,随着海藻酸钠含量的增加,体积比为 1:9、3:7、5:5 的海藻酸钠/PVA 水溶液均可正常进行静电纺丝。在体积比为 5:5 时,纳米纤维膜中海藻酸钠含量较大,体系粘度适中,电导率较高,纤维膜成形良好,直径分布均匀。

3 结 语

(1) 海藻酸钠与 PVA 混合液粘度、电导率对纺丝有一定的影响。海藻酸钠与 PVA 溶液共混后,共混液粘度、电导率随着海藻酸钠的增加而增加,表面张力的变化很小。

(2) 海藻酸钠/PVA 共混液在体积比为 5:5、3:7、1:9 时均可进行纺丝,且体积比为 5:5 时,溶液电导率大,粘度适中,可纺性良好,纤维直径分布均匀。

参考文献:

- [1] 张学良,岑桂秋,牛迪,等.添加不同物质的聚乙烯醇/海藻酸钠静电纺丝研究[J].合成纤维,2012,4(3):25-31.
- [2] 张蕾,王迎,宋婷.壳聚糖/PVA 乙酸体系的静电纺丝实践[J].上海纺织科技,2017,45(4):24-25.
- [3] 李代洋,王毓琦,何勇,等.壳聚糖/PVA 共混纤维及改性研究进展[J].丝绸,2016,53(3):16-22.
- [4] 甄洪鹏,聂俊,孙俊峰,等.壳聚糖/聚乙烯醇共混超细纤维的制备及紫外光交联研究[J].高分子学报,2007(3):230-234.
- [5] 孙垂卿,刘呈坤,洪益明.静电纺聚乙烯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.

《上海纺织科技》征稿启事

《上海纺织科技》创刊于 1973 年,是由上海市纺织科学研究院有限公司主办的综合性纺织技术类期刊,国内外公开发刊,已连续七届(1992、1996、2000、2004、2008、2011、2014 年)被评为全国中文核心期刊,2013 年中国科技核心期刊,2015 年 RCCSE 中国核心学术期刊。现将本刊来稿要求公示如下:

(1) 内容翔实,数据精确,层次清楚,论点鲜明,行文规范流畅,以 5 000 字以内为宜。作者可通过在线投稿系统 <http://sfkx.cbpt.cnki.net> 或 <http://tg.cntexcloud.com> 投稿,两者选其一即可。作者需先注册、登录后,方可投稿。

(2) 标题、作者名、摘要(100~200 字,包括目的、方法、结果、结论)、关键词和所在单位全称,均要求中英文对照,并提供第一作者简介(包括姓名、性别、出生年份、籍贯、职称或职务、从事的研究工作或研究方向)以及详细的通信地址和有效联络方式。基金项目应注明项目名称及编号。

(3) 稿件中应尽量避免繁杂的数学理论公式推导。

(4) 参考文献应根据 GB/T 7714—2015《信息与文献 参考文献著录规则》的要求详细列出作者名、题名、书/刊名、出版年份、卷期号、起止页码,图书应有出版者及出版地,报纸、网页还应注明年月日、版次、网址。

稿件录用与否一般在一个月内容答复。