

醋酸纳米纤维膜的制备及性能表征*

陈艳, 费燕娜, 王银利, 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 为了研究醋酸纳米纤维膜的形貌及截滤性能, 采用静电纺丝技术制备出纺丝液质量分数分别为 11%、13% 和 15% 的纳米纤维膜。利用原子力显微镜(AFM)、扫描电镜(SEM)及相关分析软件分析了不同质量分数纳米纤维膜的直径分布及形态。在实验范围内, 醋酸纳米纤维的平均直径为 200~900nm, 均匀性较好, 具有较好的可纺性。同时研究了纺丝液不同质量分数的纳米纤维膜的吸水和滤菌性能, 测试结果表明, 纳米纤维膜具有优良的滤菌性能, 且随着纺丝液质量分数的提高, 吸水和滤菌性能均有不同程度的下降, 这与纳米纤维直径的变化是一致的。

关键词 醋酸纳米纤维膜 静电纺丝 形貌分析 滤菌性能

中图分类号: TS 文献标识码: A

Preparation and Characterization of Cellulose Acetate Nanofibers Membrane

CHEN Yan, FEI Yanna, WANG Yinli, WANG Hongbo, GAO Weidong

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

Abstract In order to study the morphology and filter performance of cellulose acetate nanofibers, the electrospinning technology is applied, and the cellulose acetate nanofibers membrane with 11%, 13% and 15% spinning liquid mass fraction are prepared. The diameter-distribution and morphology of nanofibers with different spinning liquid mass fraction are analyzed by scan electric microscope(SEM), atomic force microscope(AFM) and related software. Within the framework of the experiment, the average diameter of cellulose acetate nanofibers is between 200nm and 900nm with better uniformity, and have better spinnability. At the same time, the water absorption and filtration properties of bacteria under different spinning liquid mass fraction are also studied. Tests results show that nano-fiber membrane has excellent filter bacteria performance, and with the increase of the mass fraction, the water absorption and filtration properties of bacteria decreases in varying degrees, which is consistent with the variation of nano-fiber diameter.

Key words cellulose acetate nanofibers membrane, electrostatic spinning, morphology analysis, filtration performance of bacteria

近年来, 纳米技术在过滤领域的研究日益广泛, 应用静电纺丝技术制备纳米纤维膜滤材引起了人们浓厚的兴趣^[1]。在静电纺丝过程中, 喷嘴处的液滴在电场力和液体表面张力的共同作用下形成 Taylor 锥。当液滴受到的电场力超过其表面张力时, 就会在 Taylor 锥顶端产生喷射射流。喷射射流在高压电场作用下产生高速不稳振荡, 其直径不断变细; 同时随着溶剂的挥发, 射流不断固化, 最后在收集器上得到直径在微米至纳米的纤维膜。静电纺丝纤维膜具有比表面积大、孔隙率较高、纤维粗细均匀性好、截滤性能优等特点, 在过滤材料、生物医用功能材料、传感器材料等方面有着广泛的应用^[2-4]。目前关于醋酸纳米纤维膜的制备已有一些报道^[5-8], 主要是对静电纺丝制备醋酸纳米纤维的工艺条件和纺丝过程中的影响因素进行探讨, 但对醋酸纳米纤维膜的过滤及滤菌方面的研究报道较少。本实验采用静电纺丝技术

制备了醋酸纳米纤维膜, 研究了纳米纤维膜的形貌、吸水和滤菌性能, 以期进一步拓宽醋酸纳米纤维在过滤材料领域的应用。

1 实验

1.1 原料和设备

二醋酸纤维素片($M_w=30000$, 乙酰化程度 39.8%, 由南通醋酸纤维有限公司提供); 丙酮(分析纯 AR); N-N 二甲基乙酰胺(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司生产)。

Quanta-200 扫描电镜(日本 HITACHI 公司); CSPM4000 原子力显微镜(广州本原科技有限公司); 85-2 型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司); MJ-160B-II 型恒温恒湿霉菌培养箱(上海跃进医疗器械厂); AP-9901 细菌过滤器(天津奥特赛恩斯仪器有限公司)。

* 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20060295005); 生态纺织教育部重点实验室基金(KLET0618)

陈艳: 女, 1984 年生, 硕士研究生, 研究方向为功能纺织材料 E-mail: cy123452212@sina.com 王鸿博: 通讯作者, 教授

1.2 纺丝液的制备

分别称取 1.65g、1.95g 和 2.25g 二醋酸纤维素片并将其溶解在 9mL N-N 二甲基乙酰胺和 6mL 丙酮(两者体积比为 3:2)的混合溶液中。将纺丝液放在恒温(室温)磁力搅拌器上充分搅拌约 5h,使二醋酸纤维素片完全溶解,即得到质量分数分别为 11%、13%和 15%的纺丝液。

1.3 静电纺丝

将注有纺丝液的注射器固定在注射泵上,调整纺丝管高度与接收板位置,使喷头与接收板的中心基本位于同一水平线上,调整二者的距离至 13cm。将阳极接在注射器的针头处,阴极粘在接收屏上,并在接收屏上放一块大小合适的铝箔。打开注射泵,设定流量为 0.2mL/h,在注射泵的推动作用下,溶液在针头尖端形成半球形液滴。此时打开电源并调整电压至 16kV,使纺丝液处于稳定的无液滴自然下垂状态,喷丝口形成稳定的 Taylor 锥。纺丝液喷射到铝箔上,得到非织造布状的醋酸纳米纤维膜。

1.4 纳米纤维性能表征

1.4.1 纳米纤维形貌观察

将不同质量分数的纳米纤维膜在自然状态下干燥处理,表面喷金,采用扫描电镜和原子力显微镜观察纳米纤维的直径分布及形貌。

1.4.2 不同质量分数纳米纤维膜吸水性测试

将质量分数分别为 11%、13%和 15%的 3 种纳米纤维膜放置一段时间干燥,然后小心地揭下,用电子天平称量,记下质量 W_1 ;将其浸在去离子水中 24h 后取出,用滤纸小心吸取膜表面和边缘的水分,电子天平称重 W_2 。为了对比,取干燥二醋酸纤维素丝束进行吸水性处理,并按式(1)计算处理后样品的吸水率:

$$\text{吸水率} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

1.4.3 不同质量分数纳米纤维膜滤菌性能测试

为了增强纳米纤维膜的强力,在静电纺丝过程中,以纺粘非织造布为衬底接收纳米纤维,并且控制纺丝的时间,以得到质量接近的样品,通过测定得出样品平均质量为 50g/m²。在霉菌培养基中引入金黄色葡萄球菌菌种,置于恒温恒湿霉菌培养箱中保持 28℃并恒温 2~3d。将纳米纤维膜固定在细菌过滤器的承受器上,使用真空泵进行抽滤操作。接收过滤后的菌液,并放在细菌培养箱中培养,同时将未过滤的菌液进行培养,24h 后进行菌落计数^[9],分别记作 N_1 (滤菌前)、 N_2 (滤菌后),并按式(2)计算滤菌率:

$$\eta = \frac{N_1 - N_2}{N_1} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与分析

2.1 纳米纤维形貌观察

2.1.1 扫描电镜观察

利用扫描电镜对不同质量分数的醋酸纳米纤维进行表面形态观察,由于各质量分数纳米纤维的 SEM 图差异很小,故仅列出质量分数为 11%的纤维的 SEM 图,具体见图 1。

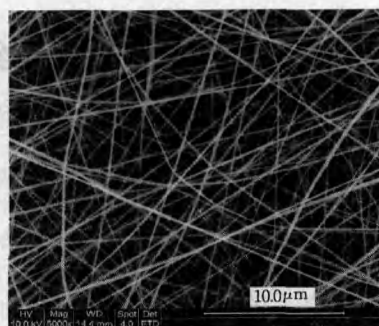


图 1 醋酸纳米纤维的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of cellulose acetate nanofibers

利用 Adobe Photoshop3.0 软件在纤维 SEM 图上取具有代表性的 50 根纤维进行直径的测量,不同质量分数纳米纤维的平均直径如表 1 所示。

表 1 不同质量分数纳米纤维的直径分布

Table 1 The diameter-distribution of different mass fractions

纺丝液质量分数/%	平均直径/nm	直径 CV 值/%
11	203	24.86
13	535	29.28
15	884	34.67

从表 1 中可看出,随着纺丝液质量分数的增加,纳米纤维直径增大,CV 值也稍有增大,这可能是由射流的不稳定性随纺丝液质量分数的增加而增大造成的。由图 1 中可以看出,在实验范围内醋酸纳米纤维的直径分布在 200~900nm,且分布较均匀,没有影响外观的竹节存在,整体成形较好。

2.1.2 原子力显微镜观察

利用原子力显微镜对不同质量分数的醋酸纳米纤维进行表面形貌观察,由于各样品 AFM 图在形貌方面差异很小,故仅列出质量分数为 11%的纳米纤维的 AFM 图,具体如图 2 所示(图像尺寸为 4562.5nm×4562.5nm)。

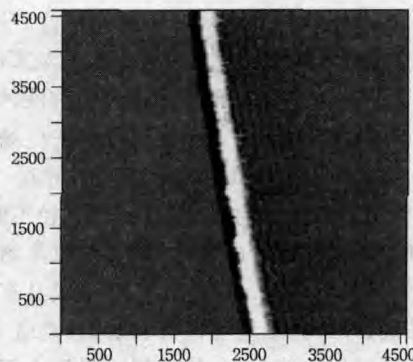


图 2 醋酸纳米纤维的 AFM 图

Fig. 2 AFM images of cellulose acetate nanofibers

利用原子力显微镜的测量软件测得纳米纤维的直径约为 250nm,这与 SEM 得到的结论基本一致。而且从 AFM 图可以看出醋酸纳米纤维的表面存在一定的粗糙度,这与纺丝液溶剂没有完全挥发,部分溶剂留在纤维内部有关;也可能是纺丝液没有经过完全分散,部分细小颗粒在静电纺过程中

不能被充分拉伸而直接接收在铝箔上所致。尽管纤维沿轴向存在一定的粗细不均,但整体成形较好,具有较好的可纺性。

2.2 不同质量分数纳米纤维膜吸水性

将测得的数据按式(1)进行计算,得到不同质量分数纳米纤维膜的吸水率,如表2所示。

表2 不同质量分数纳米纤维膜的吸水率

Table 2 The water absorption for different mass fractions

样品	纺丝液质量分数/%	平均吸水率/%
二醋酸纤维素丝束	—	306.56
	11	667.37
	13	607.15
醋酸纳米纤维膜	15	536.25

由表2可知,二醋酸纤维素丝束的平均吸水率为306.56%,醋酸纳米纤维膜的平均吸水率达到二醋酸纤维素丝束的1倍以上,但随着纺丝液质量分数的增大,醋酸纳米纤维膜的平均吸水率下降,这与其比表面积的变化有关。

二醋酸纤维素丝束是二醋酸纤维素片通过溶解、过滤、纺丝、卷曲、干燥等生产工艺加工而成的,其除了具有二醋酸纤维片的易湿特点外,还具有独特的“Y”形截面形状及较大的比表面积,使得其对水的吸附作用增强;静电纺醋酸纳米纤维膜的吸水率比二醋酸纤维素丝束的高,原因是静电纺醋酸纳米纤维直径基本达到了纳米或微米级(纳米纤维的直径为200~900nm,二醋酸纤维素丝束的单丝直径约为29 μ m,前者比后者细得多),因此纳米纤维膜的比表面积更大,吸附水分的能力大大提高。此外,静电纺醋酸纤维膜是由静电纺醋酸纤维叠合而成的膜状物,具有三维立体结构,纤维膜内部有孔隙,水分可以渗透到纤维膜的内部。而二醋酸纤维素丝束内部没有孔隙,而且结构紧密,这也使得纤维膜具有高的吸水率。随着纺丝液质量分数的增加,纳米纤维直径增大,比表面积逐渐减小,吸附水的能力稍有下降,但整体仍具有高的吸水性。

2.3 不同质量分数纳米纤维膜滤菌性

对培养后的金黄色葡萄球菌进行平皿菌落计数,分别计数原液菌(滤菌前)及经不同质量分数纳米纤维膜滤菌后菌液的菌落数,并计算滤菌率(见表3),滤菌效果见图3。

表3 不同质量分数纳米纤维膜的滤菌率

Table 3 The filtration percentage of bacteria of different mass fractions

质量分数 %	滤菌前菌液 菌落数/个	滤菌后菌液 菌落数/个	滤菌率 η /%
11	294	8	97.28
13	294	14	95.24
15	294	24	91.84

由表3可以看出,以纺粘非织造为衬底的纳米纤维膜的滤菌率都达到90%以上,对金黄色葡萄球菌具有优良的过滤性能。这与纳米纤维膜本身的结构特点是分不开的,静电纺

纤维的直径达纳米级,比表面积大,表面粘合性高,使其具有高效低阻的特点。纳米纤维相互缠绕形成的孔径很小,尺寸微小的颗粒能够轻易地被此类过滤材料捕获^[10]。而本次实验所用的金黄色葡萄球菌直径约为0.8 μ m,与其它菌类相比尺寸较小。纳米纤维膜对小尺寸细菌具有较高的滤菌率,从而可以看出,它对其它菌及细小颗粒将会具有更好的过滤效果。从表3中还可以看出,随着纺丝液质量分数的变化,抽滤操作后滤液的菌落数及滤菌率的变化不是很大。当纺丝液质量分数为11%时,滤菌率为97.28%;当纺丝液质量分数达到15%时,滤菌率降为91.84%。纺丝液质量分数越小,制备的纳米纤维直径越小,而纤维越细,相同面积将被填充得越密实、越均匀,纤维缠绕形成的孔径变小,孔数也相应减少,因此由纳米膜的过滤机理^[11]可知其可以截留更多的细菌,获得更高的过滤效率。

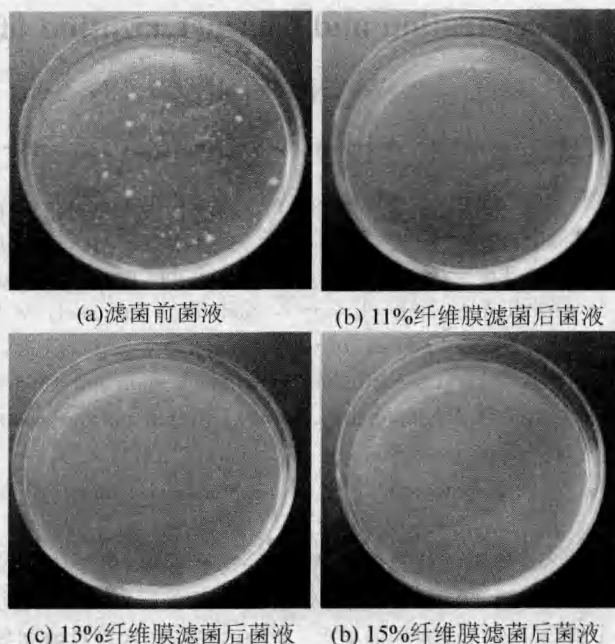


图3 经不同质量分数纳米纤维膜滤菌前后菌液培养效果图

Fig. 3 Before and after the bacteria in vitro culture graphics by different mass fractions of nano-fiber membrane filtration

由图3可以看出,经纺丝液质量分数为11%、13%的纳米纤维膜滤菌后的菌液已很难看清菌落数的存在。

3 结论

(1)在实验范围内,利用静电纺丝技术可以制备平均直径为200~900nm、均匀性较好的醋酸纳米纤维。通过SEM和AFM观察,其具有较好的可纺性。

(2)吸水测试表明,醋酸纳米纤维具有优良的吸水性,不同质量分数醋酸纳米纤维膜的平均吸水率均比二醋酸纤维素丝束高出1倍以上。对醋酸纳米纤维膜而言,随着纺丝液质量分数的增大,纳米纤维膜吸水率下降。

(3)滤菌测试表明,醋酸纳米纤维具有良好的滤菌性能,滤菌率均在90%以上,且随着纺丝液质量分数的增大,醋酸

(下转第113页)

- 10 黄向东. 氨解法制备的 Ti(C,N)粉末及其性能[J]. 耐火材料, 1998, 32(2): 63
- 11 李耀刚, 高濂. 氨解法制备纳米氮化铬粉体[J]. 无机材料学报, 2003, 18(1): 233
- 12 贺晶, 任哲铮, 黄维刚. H_2 [TiO(C₂O₄)₂]制备纳米氮化钛粉体[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(1): 68
- 13 Zhu Liping, Masao Ohashi, Shoji Yamanaka. Novel synthesis of TiN fine powders by nitridation with ammonium chloride [J]. Mater Res Bull, 2002, 37: 475
- 14 赵阳, 吴享南, 陶仕军, 等. 制取氮化钛粉末的工艺方法: 中国, CN86104009A[P]. 1987-12-30
- 15 殷声. 燃烧合成[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999
- 16 Koch C C. Materials synthesis by mechanical alloying[J]. Annu Rev Mater Sci, 1989, 19: 121
- 17 Lara, Joaquina Orea, Ramirez, et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline TiN powder by reactive mill[J]. NSTI-Nanotech Nanotechn, 2008: 955
- 18 Kato Akio, Iwata Masatoshi, Hojo Junichi, et al. Titanium nitride powders by the vapor phase reaction of TiCl₄-NH₃-H₂-N₂ system[J]. J Ceram Soc Japan, 1975, 83(9): 453
- 19 王淑涛, 张祖德. 化学气相沉积法制备氮化钛[J]. 化学进展, 2003, 15(5): 373
- 20 Yoshida Toyonobu, Kawasaki Akihisa, Nakagawa Kumihiko, et al. Synthesis of ultrafine titanium nitride in an r. f. plasma[J]. J Mater Sci, 1979, 14(7): 1624
- 21 钟炜, 杨君友, 段兴凯. 电弧等离子体法在纳米材料制备中的应用[J]. 材料导报, 2007, 21(8): 14
- 22 张现平, 张志焜, 崔作林. 氢电弧法制备氮化钛纳米粒子[J]. 纳米材料与纳米科技, 2004(5): 32
- 23 李景国. TiN 纳米粉体和 TiN-Al₂O₃ 纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2002
- 24 高濂, 靳喜海, 郑珊. 纳米复相陶瓷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- 25 徐娜, 李志坚, 吴锋, 等. TiN 提高镁碳砖抗渣侵蚀机理的研究[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(5): 1044
- 26 Wang J M, Liu W G, Mei T. The effect of thermal treatment on the electrical properties of titanium nitride thin films by filtered arc plasma method[J]. Ceram Int, 2004, 30: 1921
- 27 Ananthapadmanabhan P V. Synthesis of titanium nitride in a thermal plasma reactor[J]. J Alloys Compd, 1999, 287: 126

(上接第 99 页)

纳米纤维膜滤菌率下降。

参考文献

- 1 师奇松, 于建香, 顾克壮, 等. 静电纺丝技术及其应用[J]. 化学世界, 2005(5): 313
- 2 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
- 3 王艳春, 逯春民. 静电纺丝纳米纤维在特殊领域的研究现状和应用[J]. 高科技纤维, 2006, 31(1): 45
- 4 佟艳斌. 静电纺丝技术研究及纳米纤维的应用前景[J]. 内蒙古民族大学学报, 2008, 14(4): 18
- 5 Seong Ok Han, Ji Ho You, KyungDan Min. Electrospinning of cellulose acetate nanofibers using a mixed solvent of acetic acid/water. Effect of solvent composition on diameter[J]. Mater Lett, 2008(52): 759
- 6 De Vrieze S, Van Camp, Nelvig Hagstro. The effect of temperature and humidity on electrospinning[J]. Mater Sci, 2009(44): 1357
- 7 李增富. 静电纺丝法制备醋酸纤维素纳米纤维[J]. 吉林化工学院学报, 2008, 25(4): 19
- 8 Liu Haiqing, You-lohsies. Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate[J]. J Poly Sci Part B: Polym Phys, 2002, 40(18): 2119
- 9 季君晖, 史维明. 抗菌材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 335
- 10 刘娜, 杨建忠. 静电纺纳米纤维的研究及应用进展[J]. 合成纤维工业, 2006, 29(3): 46
- 11 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, 2007, 33(1): 52