

Study on Preparation and Properties of Poly(lactic Acid)/Polyacrylonitrile Nanocomposite Fiber Membranes

Haomiao Zhao, Qianqian Zhou, Jingyi Wu, Tianhao Li, Man Xi*

Materials and Textile Engineering College, Jiaxing University, Jiaxing Zhejiang
Email: ximan1228@163.com

Received: Dec. 12th, 2018; accepted: Dec. 22nd, 2018; published: Dec. 29th, 2018

Abstract

Polyacrylonitrile (PAN) fiber has the advantages of weather resistance, solar resistance and chemical resistance, but it is difficult to degrade. Therefore, the biodegradable polymer material poly(lactic acid) (PLA) is introduced to improve the degradability of the PAN fiber by conjugated electrospinning technology. The PLA/PAN nanocomposite fiber membrane is prepared. $L_9(3^4)$ orthogonal experiment is used to investigate the effects of PLA solution concentration, spinning voltage, spinning rate and inner diameter of the needle on the morphology and diameter of the fiber. It was found that: when the PLA spinning concentration was 10%; the spinning rate was 0.06 mm/min; the voltage was 8 kV; the inner diameter of the needle was 0.51 mm; and the PLA/PAN spinning speed ratio was 0.86:1; the prepared composite fiber membrane had the finest diameter and the best performance. In addition, the composite fiber membrane was tested for its structure, thermal stability and hydrophilicity. It was found that the PLA/PAN nanocomposite fiber membrane has a lower thermal decomposition temperature and hydrophilicity.

Keywords

PLA/PAN Nanocomposite Fiber Membrane, Conjugated Electrospinning, Process Optimization, Thermal Stability, Hydrophilicity

聚乳酸/聚丙烯腈纳米复合纤维膜的制备和性能研究

赵浩淼, 周倩倩, 吴静怡, 李天浩, 席曼*

嘉兴学院, 材料与纺织工程学院, 浙江 嘉兴
Email: ximan1228@163.com

*通讯作者。

收稿日期：2018年12月12日；录用日期：2018年12月22日；发布日期：2018年12月29日

摘要

聚丙烯腈(PAN)纤维具有耐候性、耐日晒性和耐化学试剂等优点，但降解困难，因此本文引入生物可降解高分子材料聚乳酸(PLA)，通过共轭静电纺丝技术以PAN为主体制备PLA/PAN纳米复合纤维膜，以提高PAN纤维的降解性。通过L₉(3⁴)正交实验探讨PLA溶液浓度、纺丝电压、纺丝速率以及针头内径等因素对纤维形貌和直径的影响。发现PLA纺丝浓度为10%，纺丝速率为0.06 mm/min，电压为8 kV，针头内径为0.51 mm，PLA/PAN纺丝速度比为0.86:1时，制备的复合纤维膜的直径最细，性能最好。此外，对复合纤维膜进行结构、热稳定性和亲水性能等测试，发现PLA/PAN纳米复合纤维膜与PAN相比热分解温度降低并具有一定的亲水性。

关键词

PLA/PAN纳米复合纤维膜，共轭静电纺丝，工艺优化，热稳定性，亲水性

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

纳米纤维膜具有比表面大、孔隙率高、吸附性强等优点，在很多领域有着应用前景[1] [2]，而聚丙烯腈(PAN)纳米纤维由于直径细、分布均一，因此具有优异的吸附、力学等性能，而在金属离子吸附[3]、过滤催化[4]、污水处理[5]等多个领域有着广泛的应用。目前制备纳米纤维膜的方法有静电纺丝法、熔融纺丝法等，其中静电纺丝法因工艺简单、可纺聚合物很多等优势，是目前制备纳米纤维材料的主要方法之一[6]。聚乳酸纤维是一种原料可种植、易种植，废弃物在自然界中可自然降解的合成纤维，是一种可持续发展的生态纤维[7]。但其韧性差、结晶慢等缺点限制了其应用，因此很多研究者开展了PLA纤维的改性工作，主要是将其与其它聚合物熔融或溶剂共混后再制备纤维[8] [9]，这种方法会影响PLA纤维的纺丝性等，因此本文采用共轭静电纺丝法，制备PLA/PAN纳米复合纤维膜，并对其性能进行分析，以期制备出性能优异的复合纤维膜，为污水处理、医用敷料及过滤材料等领域提供一种新材料。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

聚乳酸(PLA): 4032D, 美国 NatureWorks; 聚丙烯腈(PAN): 分子量 70000, 苏州晖煌塑化有限公司; 二氯甲烷: 分析纯, 中国国药化学试剂公司; N, N-二甲基甲酰胺: 分析纯, 上海联试化工试剂有限公司。

2.2. 复合纤维膜的制备

本文通过共轭静电纺丝法制备PLA/PAN纳米复合纤维膜，制备示意图如图1。

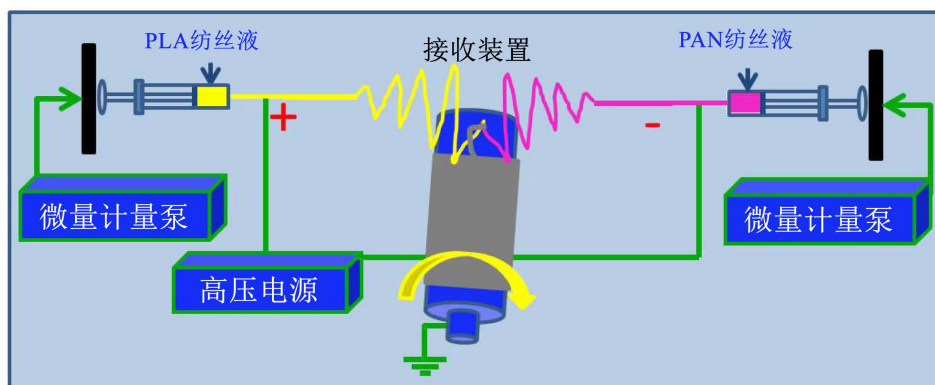


Figure 1. Schematic of preparation of PLA/PAN nano-fiber membrane
图 1. PLA/PAN 复合纳米纤维膜的制备示意图

2.3. 正交实验设计

由前期实验结果确定 PAN 纤维的最佳工艺, 因此, 本文固定 PAN 纤维的制备工艺参数: 纺丝液浓度为 12%、纺丝速率为 0.07 mm/min、电压为 6 kV、23#针头(内径 0.33 mm)、接收距离为 20 cm、接收速度为 80 rpm。通过 $L_9(3^4)$ 正交实验确定复合纤维膜中 PLA 纤维的最佳制备工艺从而确定制备 PLA/PAN 纳米复合纤维膜的最佳工艺参数。PLA/PAN 纳米复合纤维膜中 PLA 纺丝溶液浓度、纺丝速率、针头内径、电压为实验因素, 设计正交表, 其因素水平见表 1。

Table 1. Factors and levels of orthogonal test

表 1. 正交实验因素水平表

因素	A (PLA 浓度)	B (纺丝速率)	C (电压)	D (针头内径)
水平 1	6%	0.04 mm/min	8 kV	0.33 mm
水平 2	8%	0.06 mm/min	10 kV	0.41 mm
水平 3	10%	0.08 mm/min	12 kV	0.51 mm

2.4. PLA/PAN 纳米复合纤维膜的结构、形貌表征

利用德国 Bruke 公司的傅里叶转换红外光谱仪 Vertex 70, 通过 ATR 附件对复合纤维膜的结构进行表征; 将制备的复合纤维膜表面喷金, 在日本日立公司 S-4800 冷场发射扫描电子显微镜(FESEM)下观察其形貌, 加速电压为 10 kV, 由 Image-J 软件统计纤维的直径。

2.5. 复合纤维膜的性能测试

利用美国 TA 公司的差示扫描量热仪(DSC Q20)和热失重仪(TGA Q50)对制备的复合纤维膜的热性能进行分析, 称取一定质量的样品, 在 N_2 气氛下, 设置升温 and 降温速率均为 10°C/min 进行测试。复合纤维膜的亲疏水性能通过光学视频接触角(德国 Krüss, DSA 30S)进行测试。

3. 结果与讨论

3.1. 正交试验结果分析

通过设计 $L_9(3^4)$ 正交实验, 调整 PLA 浓度、纺丝速率、电压和针头内径等参数制备了一系列 PLA/PAN 纳米复合纤维膜, 将制备的复合纤维膜表面喷金, 在 SEM 下观察其形貌, 加速电压为 10 kV, 通过 Image-J 软件对纤维膜的纤维直径进行统计, 统计结果见表 2。由表 2 可发现, 通过直观分析可以发现, 实验中

影响因素主次 A (PLA 纺丝液的浓度) > B (纺丝速率) > D (针头内径) > C (电压大小), 从数据分析中可以得到的最优的工艺方案为: $A_3B_2C_1D_3$ 。

Table 2. Results of $L_9(3^4)$ orthogonal design

表 2. $L_9(3^4)$ 正交试验结果

试验号	A	B	C	D	纤维直径(nm)
1	1(6)	1(0.04)	1(8)	1(0.33)	211.23
2	1	2(0.06)	2(10)	2(0.41)	182.95
3	1	3(0.08)	3(12)	3(0.51)	241.38
4	2(8)	1	2	3	239.80
5	2	2	3	1	310.56
6	2	3	1	2	289.51
7	3(10)	1	3	2	370.67
8	3	2	1	3	497.78
9	3	3	2	1	448.21
k1	635.56	821.70	998.52	970.00	2792.09
k2	839.87	991.29	870.96	843.13	
k3	1316.66	979.10	922.61	978.96	
k1	211.85	273.90	332.84	323.33	
k2	279.96	330.43	290.32	281.04	
k3	438.89	326.37	307.54	326.32	
R	227.03	56.53	42.52	45.28	
因素主次	A > B > D > C				
最优工艺组合	$A_3B_2C_1D_3$				

通过正交实验确定的最优工艺为: PLA 的浓度 10%, 纺丝速率为 0.06 mm/min, 电压为 8 kV, 针头内径为 0.51 mm, 因此采用此工艺参数制备了最优的 PLA/PAN 纳米复合纤维膜, 其直径为 281.94 ± 55.89 nm, 并对其性能进行分析, 进一步证明了该工艺条件下制备的复合纤维膜的性能等均得到了改善。(图 2)

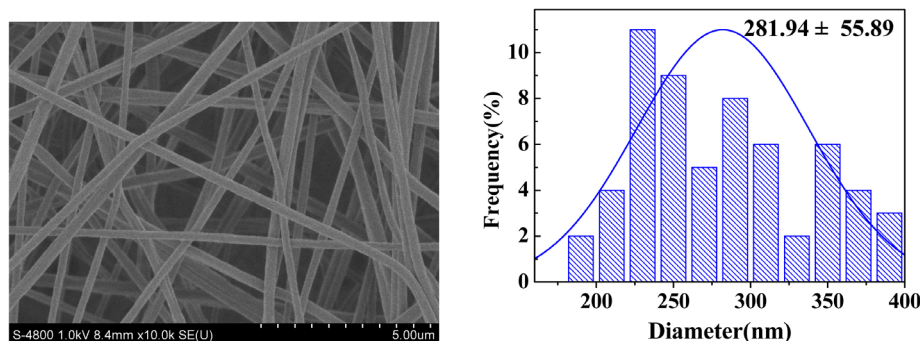


Figure 2. SEM and diameter distribution of PLA/PAN nanocomposite fiber membrane prepared by the optimal process

图 2. 最优工艺制备的 PLA/PAN 纳米复合纤维膜的电镜照片及直径分布

3.2. 复合纤维膜的红外分析

由图 3 可见, 聚丙烯腈的特征谱带是 $C\equiv N$ 伸缩振动吸收峰 2243 cm^{-1} , 1447 cm^{-1} 的 C-H 弯曲振动也

是比较尖锐的强谱带。聚乳酸的红外光谱图中 1759 cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 3506 cm^{-1} 处为 PLA 的 $-\text{OH}$ 吸收峰。而在复合纤维膜的红外谱图中可见, 两种聚合物的特征峰都可见但又略有偏移, 说明该复合纤维膜中两种聚合物是物理共混, 而 PLA 与 PAN 各官能团之间存在着一定的相互作用力从而改变了复合纤维膜的性能。

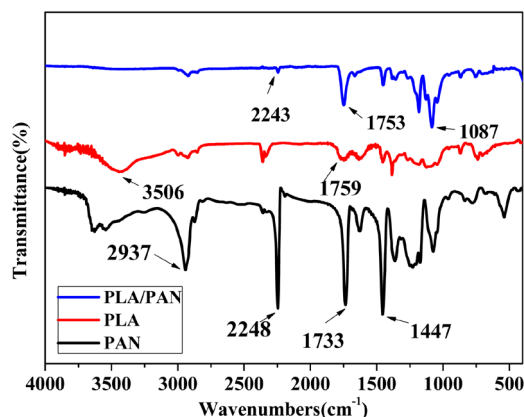


Figure 3. FT-IR spectra of PLA, PAN and PLA/PAN nano-fiber membrane
图 3. PLA、PAN 纤维膜和 PLA/PAN 纳米复合纤维膜的红外光谱图

3.3. 复合纤维膜的热失重分析

热失重分析(TGA)是指在程序控制温度下测量待测样品的质量与温度变化关系的一种热分析技术, 用来研究材料的热稳定性和组分, 即通过对物质加热, 使物质逐渐挥发、分解, 测量他随温度升高的重量的变化。如图 4, 与 PAN 纤维膜、PLA 纤维膜以及 PLA/PAN 纳米复合纤维膜的热失重曲线。由图可见, PAN 纤维膜的 $T_{95\%}$ 温度最高为 310.50°C , PLA 纤维膜的 $T_{95\%}$ 温度最低是 278.03°C , 复合纤维膜的 $T_{95\%}$ 温度为 292.67°C , 说明纳米复合纤维膜的热稳定性较 PAN 有明显降低, $T_{95\%}$ 温度降低了 17.83°C 。

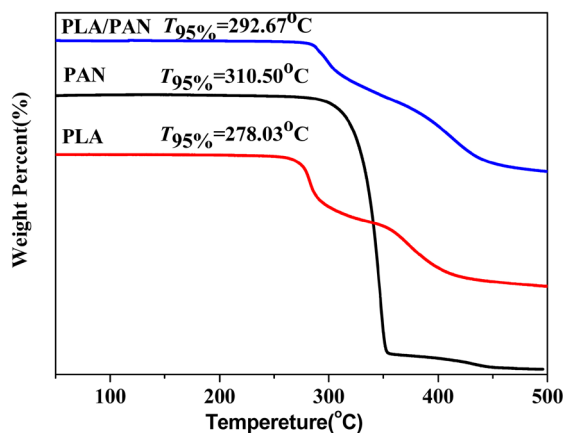


Figure 4. TGA curves of PLA, PAN and PLA/PAN nano-fiber membrane
图 4. PLA、PAN 纤维膜和 PLA/PAN 纳米复合纤维膜的热失重曲线

3.4. 复合纤维膜的 DSC 分析

图 5 是 PLA 纤维膜和工艺最佳的 PLA/PAN 纳米复合纤维膜的 DSC 曲线。由于 PAN 的熔点在分解温度以上, 因此未对其熔点进行测试。由 PLA 纤维膜的 DSC 曲线可见其玻璃化温度为 54.57°C , 冷结晶

峰为 85.62℃, 熔点为 154.85℃; 而 PLA/PAN 纳米复合纤维膜的玻璃化温度为 54.99℃, 冷结晶峰为 94.65℃, 熔点为 165.72℃, 可见复合纤维膜对比 PLA 的玻璃化温度基本没有变化, 而使冷结晶峰提高了 9.03℃, 熔点提高了 10.87℃, 说明 PLA/PAN 纳米复合纤维膜相比 PLA 纤维的热稳定性能得到改善。

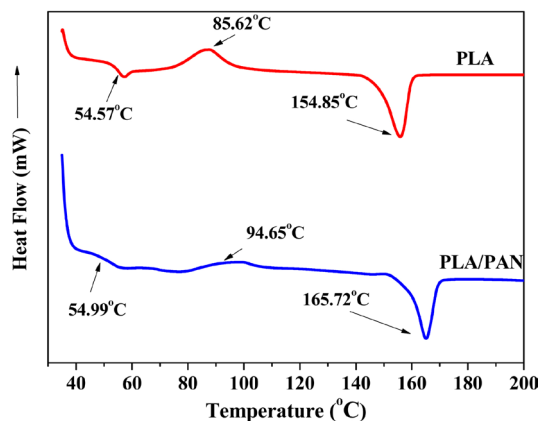


Figure 5. DSC curves of PLA and PLA/PAN nano-fiber membrane

图 5. PLA 纤维膜和 PLA/PAN 纳米复合纤维膜的 DSC 曲线

3.5. 复合纤维膜的亲水性分析

液体在固体材料表面上的接触角, 是衡量该液体对材料表面润湿性能的重要参数。若 $\theta < 90^\circ$, 则固体表面是亲水性的, 即液体较易润湿固体, 其角越小, 表示润湿性越好, 纳米纤维膜在医用敷料、过滤等领域使用时, 要求样品具有一定的亲水性。由于聚乳酸(PLA)的亲水性差, 而聚丙烯腈(PAN)的亲水性相对较好, 故随着 PAN 在 PLA/PAN 纳米复合纤维膜中含量的相对增加可明显看到接触角在不断减小, 即改善了纤维膜的亲水性, 见图 6。当复合纤维膜中 PLA 与 PAN 的质量比值为 0.71:1 时, 纤维膜的接触角为 78.30° , 比图 6(a)中的均接触角(126.35°)下降了 48.05° , 因此随着 PAN 含量的增加复合纤维膜的亲水性得到改善, 具有亲水性。

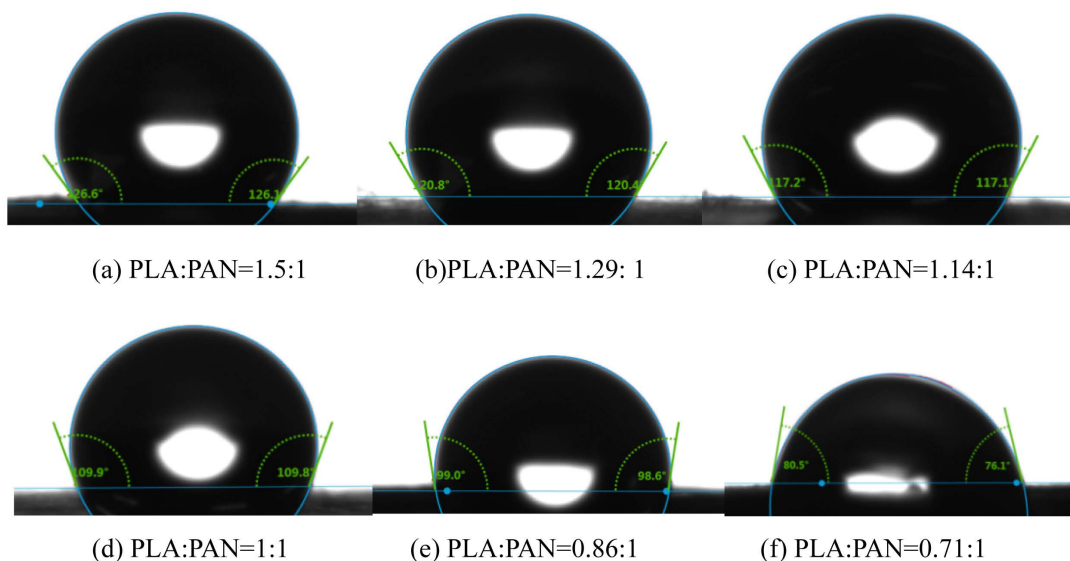


Figure 6. Contact angle of composite fiber membranes prepared with two polymers of different mass ratios (5 s)

图 6. 不同质量比的两种聚合物制备的复合纤维膜的接触角图(5 s)

4. 结论

本文通过共轭静电纺丝法制备了以 PAN 为基体的 PLA/PAN 纳米复合纤维膜, 通过正交实验发现当 PLA 纺丝浓度为 10%, 纺丝速率为 0.06 mm/min, 电压为 8 kV, 针头内径为 0.51 mm, PLA/PAN 纺丝速度比为 0.86:1 时, 制备的 PLA/PAN 复合纤维膜的直径最细, 性能最好。通过性能测试发现, 复合纤维膜相比热稳定性较 PAN 有明显降低, $T_{95\%}$ 温度降低了 17.83 °C; 相比 PLA 冷结晶峰提高了 9.03 °C, 熔点提高了 10.87 °C, 且亲水性得到了改善。该复合纤维膜具有一定的生物降解性和亲水性, 为其在生物医用材料的应用提供了可能性。

基金项目

感谢浙江省自然科学基金项目(LQ19E030014), 浙江省教育厅一般科研项目(Y201636406), 嘉兴市公益性应用技术研究计划(2017AY13018), 嘉兴学院重点 SRT 项目的资助。

参考文献

- [1] Daniele Michael, A., Boyd Darryl, A. and Adams Andre, A. (2015) Microfluidic Strategies for Design and Assembly of Microfibers and Nanofibers with Tissue Engineering and Regenerative Medicine Applications. *Advanced Healthcare Materials*, **4**, 11-28. <https://doi.org/10.1002/adhm.201400144>
- [2] Zhang, R., Liu, C., Hsu, P.C., et al. (2016) Nanofiber Air Filters with High-Temperature Stability for Efficient PM2.5 Removal from the Pollution Sources. *Nano Letters*, **16**, 3642-3649. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00771>
- [3] Ndayambaje, G., Laatikainen, K., Laatikainen, M., et al. (2016) Adsorption of Nickel(II) on Polyacrylonitrile Nanofiber Modified with 2-(2'-Pyridyl) Imidazole. *Chemical Engineering Journal*, **284**, 1106-1116. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.065>
- [4] Chen, M., Wang, C., Fang, W., et al. (2013) Electrospinning of Calixarene-Functionalized Polyacrylonitrile Nanofiber Membranes and Application as an Adsorbent and Catalyst Support. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, **29**, 11858-11867. <https://doi.org/10.1021/la4017799>
- [5] Zhang, J.Q., Pan, X.L. and Xue, Q.Z. (2017) Antifouling Hydrolyzed Polyacrylonitrile/Graphene Oxide Membrane with Spindle-Knotted Structure for Highly Effective Separation of Oil-Water Emulsion. *Journal of Membrane Science*, **532**, 38-46. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.03.004>
- [6] Strain, I.N., Wu, Q. and Pourrahimi, A.M. (2015) Electrospinning of Recycled PET to Generate Tough Mesomorphic Fibre Membranes for Smoke Filtration. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 1632-1640. <https://doi.org/10.1039/C4TA06191H>
- [7] 曲丽君, 鲍萍. 21 世纪的绿色环保纤维——聚乳酸(PLA)纤维[J]. 纺织科学研究, 2002(2): 11-15.
- [8] 梁宁宁, 熊祖江, 王锐, 等. 聚左旋乳酸/聚丁二酸丁二醇酯共混物的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(3): 48-53.
- [9] Liu, Y.L., Shao, J., Sun, J.R., et al. (2014) Improved Mechanical and Thermal Properties of PLLA by Solvent Blending with PDLA-b-PEG-b-PDLA. *Polymer Degradation and Stability*, **101**, 10-17. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.023>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2161-8844，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：hjcet@hanspub.org