

采用静电纺丝/非溶剂致相分离制备聚丙烯腈 多孔超细纤维的研究*

欧 洋 吴青芸 万灵书 杨皓程 徐志康**

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 以聚丙烯腈/二甲基亚砜/ N,N' -二甲基甲酰胺三元体系为纺丝液,3℃水浴为接收介质,通过静电纺丝制备了具有纳米孔结构的静电纺聚丙烯腈多孔超细纤维.探讨了溶剂比例、接收介质、聚丙烯腈浓度、纺丝电压及接收距离等因素对纤维直径和表面孔隙率的影响.结果表明最佳制备条件为混合溶剂质量比1:1、纺丝电压16 kV、聚丙烯腈浓度15 wt%、接收距离5 cm、纺丝速率0.7 mL/h、环境温度25℃、相对湿度40%~70%.在此条件下得到的聚丙烯腈多孔超细纤维直径在420~490 nm,平均直径468 nm,表面孔隙率3.4%,纤维内部形成大量孔径为8~30 nm的孔结构,且孔径分布均匀,孔形状相对一致. N_2 吸附脱附测试表明,聚丙烯腈多孔纤维的BET比表面积达43.86 m²/g,是相同直径无孔聚丙烯腈纤维比表面积理论值的6倍.通过研究聚丙烯腈/(二甲基亚砜 + N,N' -二甲基甲酰胺)/水的三元相图,提出非溶剂致相分离是主要成孔机理.

关键词 聚丙烯腈, 静电纺丝, 多孔结构, 非溶剂致相分离

静电纺丝是一种简便有效的制备连续、均匀超细纤维的技术,适用于众多聚合物、无机材料和复合材料^[1],所制备的纤维直径可在微米或纳米尺度调控,在复合材料增强^[2]、高效过滤^[3]、生物医用^[4]等领域得到了广泛的关注.静电纺丝技术的最新进展使得具有特异结构的超细纤维的制备成为可能,如核壳、中空、多孔等纤维被纷纷报道^[5].增大纤维的比表面积和孔隙率能进一步提高静电纺纤维材料的应用前景. Bognitzki等^[6]提出,将两种不相容的聚合物以一定比例共混溶解于共溶剂中进行静电纺丝,溶剂挥发的同时2种聚合物发生相分离,形成具有双连续相结构的超细纤维,随后选择性地除去其中一相即可得到多孔超细纤维.另一种制备多孔超细纤维的方法则是基于高挥发性溶剂在潮湿环境中的成孔作用,即呼吸图机理.曹胜光等^[7]通过该原理制备了聚乳酸多孔超细纤维,增强了纤维的疏水性和吸附性能.

聚丙烯腈(PAN)是一种广泛应用于过滤^[8]、吸附^[9]及复合材料^[10]等方面的重要聚合物.由于聚合物链间强烈的相互作用力,PAN只能溶于高沸点的极性溶剂,一般采取聚合物共混纺丝、溶剂

选择性溶解的方法来制备多孔超细纤维^[11,12]. PAN多孔超细纤维的制备亦可通过对静电纺丝过程的精细调控来实现. McCann等^[13]改变了静电纺丝的接收介质,将接收板浸没于液氮中,纤维在静电纺丝过程中发生热致相分离形成富溶剂相与富聚合物相,真空下除去溶剂即得到多孔超细纤维. Yu等^[14]采用PAN/ N,N' -二甲基甲酰胺(DMF)/水三元体系为纺丝液,通过静电纺丝过程中非溶剂诱导PAN溶液发生相分离,得到了PAN多孔超细纤维.然而由于这两种方法对温度、湿度控制的要求十分严格且存在纺丝液体系相容性较差等问题,得到的PAN多孔纤维直径较大,均在1 μm以上,不利于充分发挥静电纺丝纤维直径小、比表面积大的优势.

DMF和二甲基亚砜(DMSO)均为PAN的常用溶剂.以DMF为溶剂,PAN大分子间基本不发生缔合;但是在DMSO溶液中,聚合物间的缔合大量存在^[15],特别是在环境温度较低的情况下,DMSO易结晶凝固,溶液呈凝胶状,黏度过大,不适于静电纺丝.另一方面,本课题组之前的研究发现,相对DMF,DMSO与PAN的结合能更大,相互作用更紧密,在非溶剂的作用下更易与PAN发生

* 2012-07-31 收稿,2012-09-05 修稿;国家自然科学基金(基金号 21174124)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:xuzk@zju.edu.cn

相分离^[16]. 选择合适比例的二者为混合溶剂, 既能够利用 DMSO 相对 DMF 更易与 PAN 发生相分离的特点制备多孔超细纤维, 又提高了纺丝液的可纺性降低了 PAN 多孔超细纤维的制备要求.

因此, 本文提出以 PAN/DMSO/DMF 三元体系为纺丝液, 3℃ 水浴为接收介质, 采用静电纺丝技术制备具有相对较小纤维直径和纳米孔结构的 PAN 多孔超细纤维, 为高性能聚合物多孔超细纤维的制备提供一条新的思路.

1 实验部分

1.1 试剂材料

PAN(数均分子量为 11.5×10^4 , 重均分子量为 25.1×10^4) 购自安庆石化公司, DMSO、DMF、无水乙醇和正己烷均为分析纯, 由国药集团化学试剂有限公司提供. 上述实验原材料均直接使用. 聚酯(PET)薄膜由杭州磁带厂提供, 使用前采用丙酮浸泡清洗 10 min, 晾干后使用.

1.2 静电纺丝制备 PAN 多孔超细纤维

将一定量的 PAN 与 DMSO 加入 DMF 中, 在 80℃ 恒温条件下搅拌至完全溶解, 静置消泡后静电纺丝. 本实验中采用的静电纺丝装置参见文献^[1], 针筒竖直连接于微量注射泵(WZ-50C2, 浙江大学医学仪器有限公司, 中国杭州), 高压直流电源(DW-P303-1AC, 天津东文高压电源厂, 中国天津)与 13# 针头接触, 接收板(锡纸包裹玻璃板)接地, 上方放置玻璃培养皿, 用于盛放 3℃ 水浴. 将配好的纺丝液倒入 20 mL 塑料针筒, 纺丝速率固定为 0.7 mL/h, 在一定的纺丝条件下静电纺丝. 纤维直接浸入 3℃ 水浴, 然后将所得纤维先后转移至乙醇、正己烷中, 分别在 3℃、25℃ 下浸泡 30 或 15 min, 除去残余溶剂, 随后在 30℃ 下真空干燥, 得到 PAN 多孔超细纤维.

1.3 PAN/(DMSO + DMF)/水体系相图的绘制

PAN/(DMSO + DMF)/水三元相图通过“浊点法”绘制^[17]. 分别配制不同 PAN 浓度、混合溶剂比例的溶液 3 mL, 其中 PAN 浓度选取 3 wt%, 6 wt%, 9 wt%, 12 wt%, 15 wt% 和 18 wt%, DMSO 浓度分别为 6 wt%, 12 wt% 和 30 wt%. 在 3℃ 或 25℃ 水浴条件下, 逐步向 PAN 溶液中滴加 2 μ L 去离子水, 搅拌 30 min, 若溶液在 1 h 内恢复透明、均匀状态, 且维持均相 10 min 以上, 则继续滴加去离子水至搅拌 1 h 后溶液依然浑浊, 则认为该条件下溶液的组成为该体系的浊点. 将不同

PAN 浓度条件下得到的浊点连接, 即可绘制 PAN/(DMSO + DMF)/水三元相图.

1.4 PAN 多孔超细纤维形貌及气体吸附性能表征

将干燥后的 PAN 纤维喷金 60 s, 然后在场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S-4800, HITACHI, 日本)中观察纤维的结构与形貌, 其中加速电压为 3 kV. 采用 Image Tool 和 Image-Pro Plus 软件分析电镜照片中纤维的直径和表面孔隙率.

多孔纤维的气体吸附性能通过气体吸附仪(AUTOSORB-1-C, Quantachrome Instruments, 美国)记录. 样品首先在 353 K 下真空脱气 14 h, 随后测定其在 77.4 K 下的 N_2 吸附脱附恒温曲线. 纤维的比表面积通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法得到, 计量点为相对压力(P/P_0) 低于 0.3 的数据; 孔径分布通过 Brunauer-Joyner-Hallenda (BJH) 方法测定; 选择相对压力最大的计量点, 可得到样品的孔体积; 考虑所有计量数据, 将获得纤维的平均孔径.

2 结果与讨论

2.1 PAN 多孔超细纤维直径和形貌的影响因素

影响静电纺丝纤维直径和形貌的因素很多, 如溶液浓度和导电性、溶剂挥发性、纺丝电压、接收距离、环境湿度等^[18~20]. 对本文采取的方法, 混合溶剂比例和接收介质对 PAN 多孔超细纤维的制备影响最大. 我们首先探索了混合溶剂比例的影响, 保持其它纺丝条件为 PAN 浓度 15 wt%、纺丝电压 16 kV、接收距离 5 cm、环境温度 25℃、相对湿度 40% ~ 70%. 上述溶液静电纺丝所得纤维的电镜照片见图 1, 纤维的平均直径和表面孔隙率如图 2(a) 所示. 随着 DMSO 含量的提高, 纤维直径迅速增大, 以 DMSO 作为溶剂时得到的纤维直径最大. 同时, 纤维表面孔隙率的变化也存在类似的趋势, 在 DMSO/DMF (W/W) = 1:5 附近, 纤维表面出现孔结构, PAN 的 DMSO 溶液静电纺丝所得纤维表面孔隙率最高. 这说明增大 DMSO 比例有助于增强聚合物射流在水浴中的相分离, 提高纤维的孔隙率. 但随着 DMSO 比例的升高, PAN 溶液的可纺性下降, 聚合物射流不稳定, 纤维直径过大且分布不均, 无法得到高质量的 PAN 多孔超细纤维. 综合考虑纤维的直径、表面孔隙率等因素, 当混合溶剂质量比为 1:1 时, 制备的纤维质量最佳, 如图 1(i) 所示, 此条件下制备的纤维直径

在 420 ~ 490 nm, 平均直径 468 nm, 表面孔隙率 3.4%, 且纤维的内部同样存在大量孔结构, 进一步提高了纤维的孔隙率, 得到内外皆有孔的 PAN 多孔超细纤维.

另一方面, 接收介质的选择也是制备 PAN 多孔超细纤维的关键. 我们分别采用 3℃、25℃ 和 40℃ 水浴、下部与冰面接触的聚酯膜和环境温度 25℃ 下聚酯膜为接收介质, 其它纺丝条件为 PAN 浓度 15 wt%、混合溶剂质量比 1:1、纺丝电压 16 kV、接收距离 5 cm、环境温度 25℃、相对湿度 40% ~ 70%. 纤维的 SEM 图像如图 3 所示, 纤维的平均直径和表面孔隙率如图 2(b) 所示. 不同接收介质收集的 PAN 纤维直径基本不变, 采用 3℃ 水浴接收的纤维表面孔隙率最大, 且纤维内外均有大量孔结构, 随着水浴温度升高, 纤维表面孔隙率降低, 内部小孔逐渐闭塞、消失, 另两种接收介质所得纤维表面和内部均没有明显的孔结构存在. 这说明必须在非溶剂水的存在下纤维才会成孔, 且温度降低有利于孔结构的形成.

除上述两个因素外, PAN 浓度、纺丝电压、接

收距离等对所得 PAN 纤维的直径和表面空隙率存在不同程度的影响, 如图 2(c) ~ 2(e) 所示. PAN 浓度较低时, 溶液的黏度过低, 射流不稳定, 静电纺丝过程中鞭动拉伸作用相对较强^[21], 纤维较细, 且表面没有孔结构存在. 纤维直径随 PAN 浓度增大而迅速增长, 当 PAN 浓度达到 15 wt% 时, 纤维表面出现明显的孔结构. 随着纺丝电压的增大, 纤维直径与表面孔隙率均呈现先下降后上升的趋势. 接收距离增大, 针头与接收板间的电场强度降低, 纤维的沉积时间延长, 射流鞭动拉伸程度提高, 纤维直径显著减小^[22]; 接收距离对聚合物射流浸入水浴时体系的组成有一定的影响^[18], 选择适当的 PAN/DMSO/DMF 组成, 即适当的接收距离, 有利于提高纤维的表面孔隙率. 综合考虑纤维的直径和表面孔隙率、制备稳定性等因素, PAN 多孔超细纤维的最佳制备条件为聚丙烯腈浓度 15 wt%、混合溶剂质量比 1:1、纺丝电压 16 kV、接收距离 5 cm、纺丝速率 0.7 mL/h、环境温度 25℃、相对湿度 40% ~ 70%、3℃ 水浴接收.

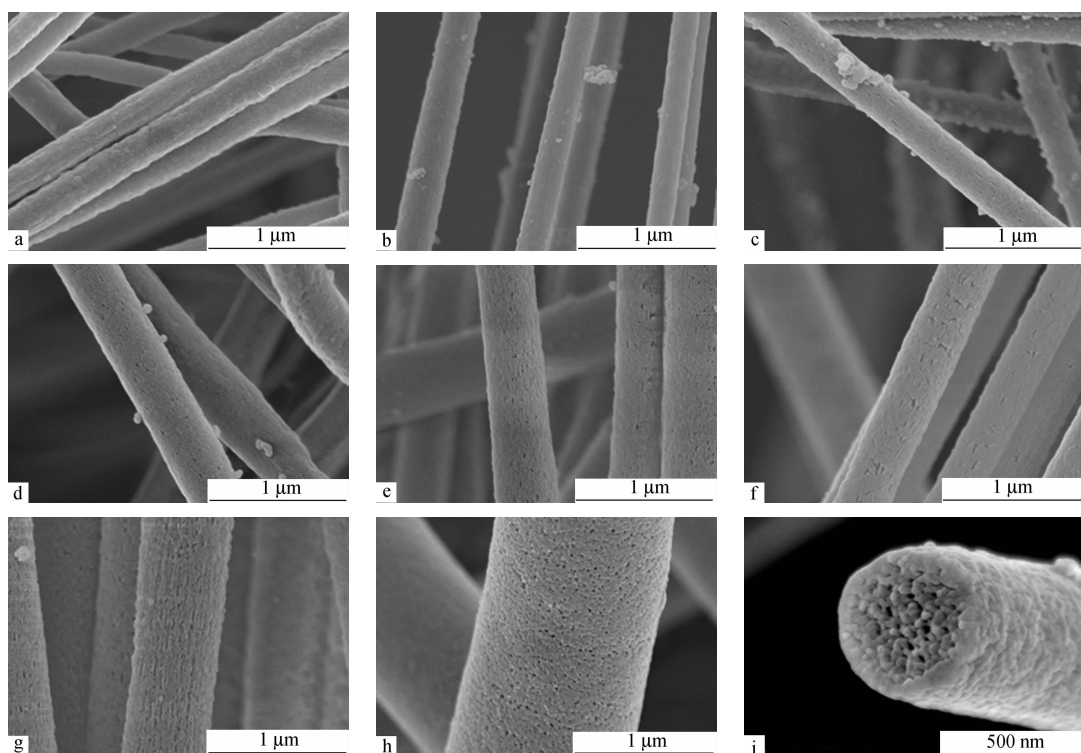


Fig. 1 SEM images of polyacrylonitrile (PAN) ultrathin fibers obtained with dimethyl sulfoxide (DMSO)/*N,N'*-dimethylformamide (DMF) (W/W) ratio of (a) pure DMF, (b) 1:16, (c) 1:5, (d) 1:2, (e) 1:1, (f) 2:1, (g) 3:1, (h) pure DMSO and (i) the broken end of a fiber prepared under the conditions of (e) at a high magnification, showing the internal porous structure

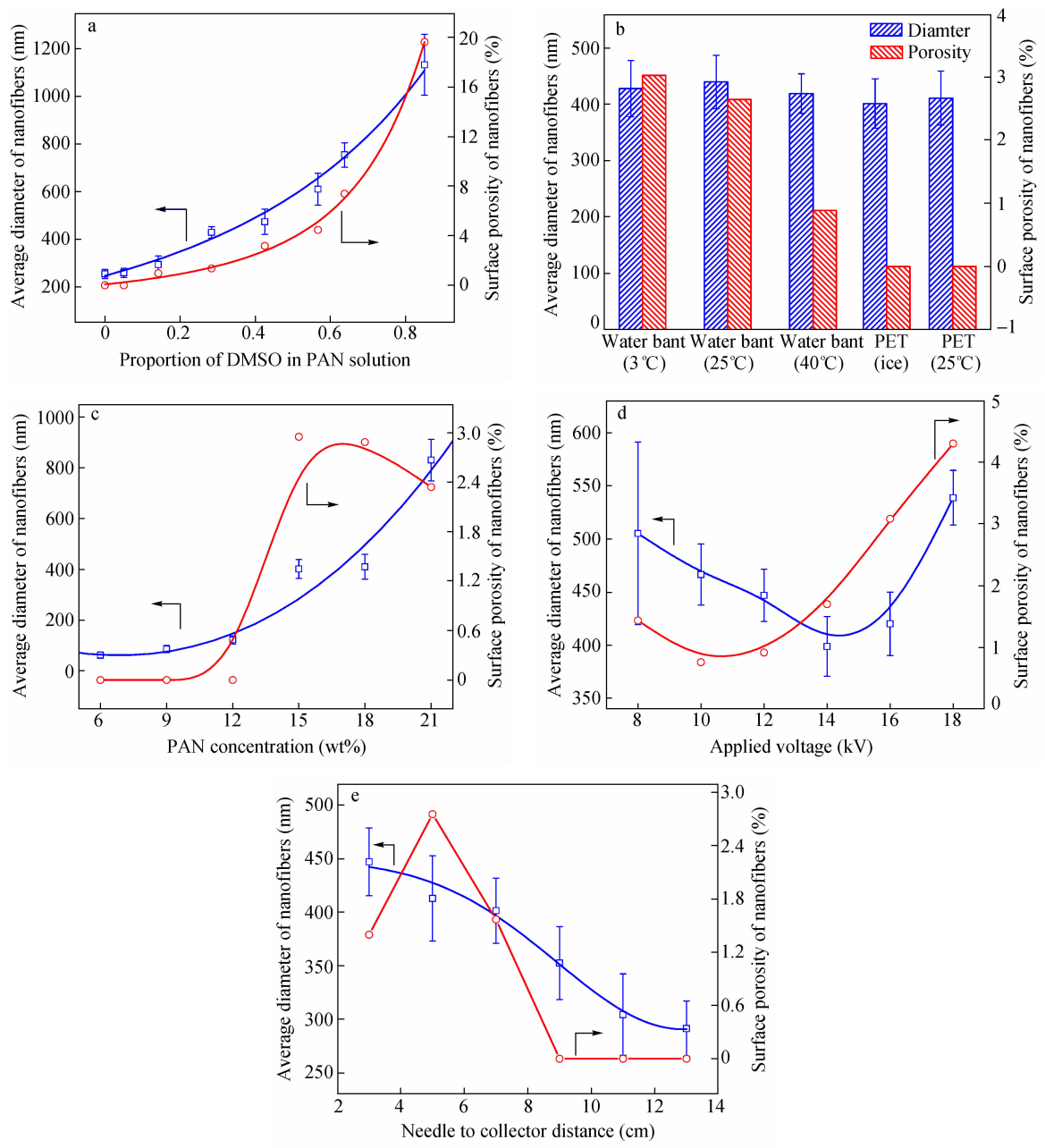


Fig. 2 Average diameter and surface porosity of PAN ultrathin fibers as a function of (a) proportion of DMSO to DMF, (b) collection medium, (c) PAN concentration, (d) applied voltage and (e) needle to collector distance

Other spinning parameters are at the optimum conditions described above.

2.2 PAN 多孔超细纤维的成孔机理

根据上述实验结果,水浴是 PAN/DMSO/DMF 体系静电纺丝成孔的关键因素,低温水浴则能进一步促进相分离,这说明非溶剂致相分离为 PAN 多孔超细纤维的主要成孔机理.由喷丝口射出的纤维在接触接收板前进入水浴,含有残余溶剂的 PAN 纤维与非溶剂水接触发生相分离,形成富聚合物相和富溶剂相,纤维的表面积足够大,使得纤维表面的水分迅速渗入纤维内部,大幅扩大

了相分离区域,待纤维凝固后除去富溶剂相,即得到内外皆有孔的 PAN 多孔超细纤维.为了进一步证明 PAN 多孔超细纤维的成孔过程存在非溶剂致相分离机理,我们绘制了 PAN/(DMSO + DMF)/水体系的三元相图,如图 4 所示.相同温度条件下,随着 DMSO 比例的提高,双节线向水浓度较低的方向移动,说明 DMSO 的加入促进了 PAN/DMSO/DMF 体系的相分离趋势,使得体系更易发生相分离,有利于静电纺丝过程中形成多

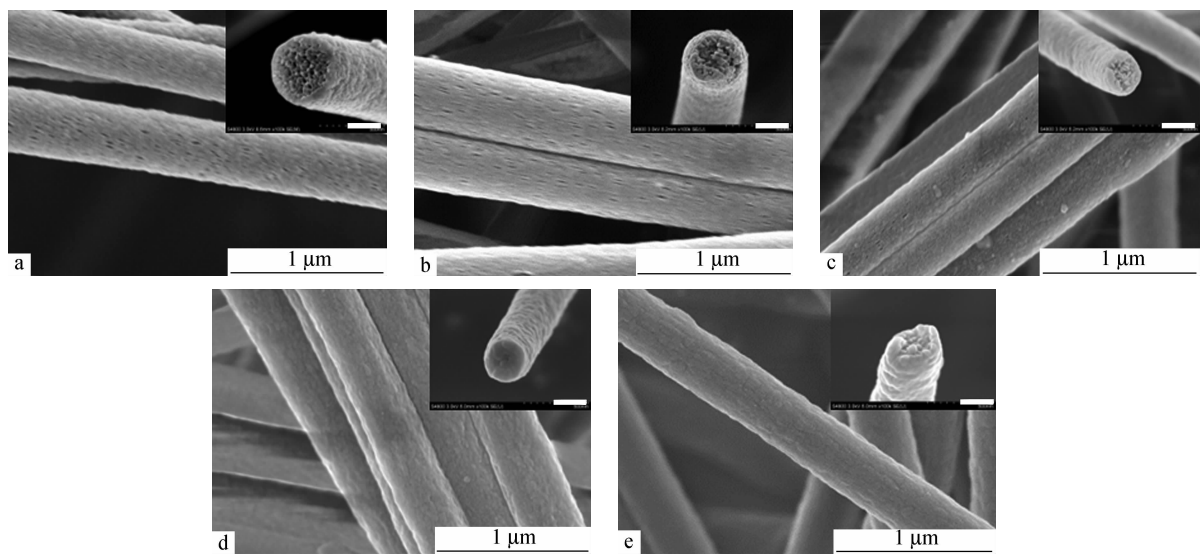


Fig. 3 SEM micrographs of PAN ultrathin fibers collected on the surface of collection medium: (a) water bath at 3°C , (b) water bath at ambient temperature, (c) water bath at 40°C , (d) PET film on ice and (e) PET film
Each inset shows the broken end of a fiber; Scale bars in insets are 250 nm.

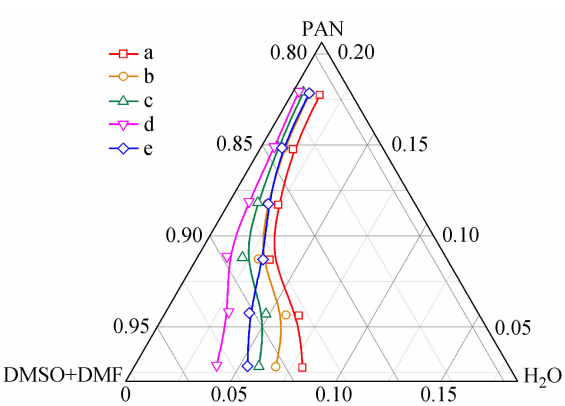


Fig. 4 Ternary phase diagrams of PAN/(DMSO + DMF)/H₂O systems with (a) pure DMF at 3°C , (b) 6 wt% DMSO/DMF at 3°C , (c) 12 wt% DMSO/DMF at 3°C , (d) 30 wt% DMSO/DMF at 3°C and (e) 30 wt% DMSO/DMF at 25°C

孔纤维;另一方面,25℃下该体系的双节线相对低温条件相同体系的双节线向水含量较高的方向移动,说明低温同样有利于体系发生相分离,形成多孔纤维.该实验结果与前文讨论的混合溶剂比例和接收介质对静电纺丝制备 PAN 多孔超细纤维的影响相符.

2.3 PAN 多孔超细纤维的气体吸附性能

通过测定 PAN 多孔超细纤维的 N₂ 吸附脱附恒温曲线,得到了纤维的比表面积,结果如图 5 所示.吸附曲线前半段上升缓慢;在等温线的后半段,吸附量随相对压力增加而单调递增,吸附曲线在较高的相对压力下也不表现出极限吸附量,且

曲线在 P/P_0 较大的区域出现滞留回环,即脱附曲线位于吸附曲线之上,即呈现毛细凝聚和蒸发行为.根据 IUPAC 的分类,该吸附脱附曲线属于类型 IV 的 H3 情况,是具有裂口型介孔结构材料的典型曲线形状^[23,24].值得注意的是,滞留回环的范围较窄($P/P_0 = 0.951 \sim 0.753$),说明纤维中孔径分布较窄,孔形状相对一致^[11].图 5 的插图为根据吸附或脱附曲线计算得到的纤维孔径分布,二者均表明纤维的孔径分布范围大约为 8 ~ 30 nm,分别在 30.0 和 17.1 nm 处达到峰值,平均孔径为 14.4 nm,属于介孔范围,与通过吸附脱附曲

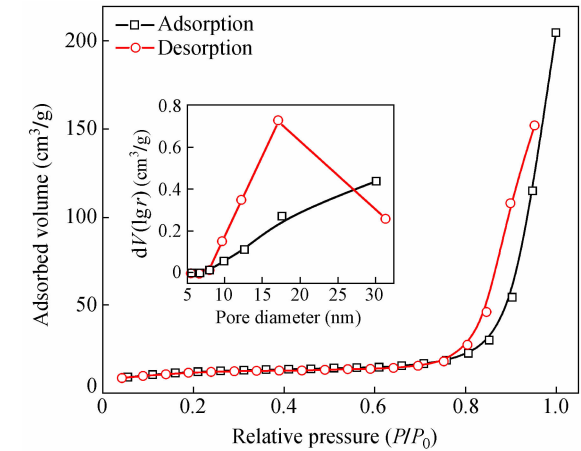


Fig. 5 Nitrogen adsorption and desorption isotherms measured at 77 K for porous PAN ultrathin fibers with the insect showing the pore size distribution curves calculated from the adsorption and desorption branches

线推测的孔径尺寸一致. 测得的 PAN 多孔超细纤维的 BET 比表面积和孔体积分别为 $43.86\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.32\text{ cm}^3/\text{g}$, 纤维比表面积为相同直径无孔 PAN 纤维理论比表面积($7.43\text{ m}^2/\text{g}$)的 6 倍.

3 结论

本文采用 PAN/DMSO/DMF 三元体系, 以 3°C 水浴为接收介质, 通过静电纺丝技术制备了具有纳米孔结构的 PAN 多孔超细纤维, 其最佳制备条件为 PAN 浓度 15 wt%、混合溶剂质量比 1:1、纺丝电压 16 kV、接收距离 5 cm、纺丝速率 0.7

mL/h、环境温度 25°C 、相对湿度 40% ~ 70%. PAN 多孔超细纤维的 BET 比表面积为 $43.86\text{ m}^2/\text{g}$, 是相同直径无孔 PAN 纤维理论比表面积的 6 倍. PAN/(DMSO + DMF)/水的三元相图表明, 非溶剂致相分离是 PAN 多孔超细纤维的主要成孔机理. 我们提供了一种藉由聚合物/不良溶剂/良溶剂三元体系溶液静电纺丝, 以低温非溶剂为接收介质, 简单方便的制备聚合物多孔超细纤维的方法, 可望适用于聚偏氟乙烯等仅溶于高沸点、低挥发性溶剂的聚合物体系.

REFERENCES

- 1 Li D, Xia Y N. *Adv Mater*, 2004, 16(14): 1151 ~ 1170
- 2 Bergshoef M M, Vancso G J. *Adv Mater*, 1999, 11(16): 1362 ~ 1365
- 3 Schreuder-Gibson H, Gibson P, Senecal K, Sennett M, Walker J, Yeomans W, Ziegler D, Tsai P P. *J Adv Mater*, 2002, 34(3): 44 ~ 55
- 4 Buchko C J, Chen L C, Shen Y, Martin D C. *Polymer*, 1999, 40(26): 7397 ~ 7407
- 5 McCann J T, Li D, Xia Y N. *J Mater Chem*, 2005, 15(7): 735 ~ 738
- 6 Bognitzki M, Frese T, Steinhart M, Greiner A, Wendorff J H, Schaper A, Hellwig M. *Polym Eng Sci*, 2001, 41(6): 982 ~ 989
- 7 Cao Shengguang(曹胜光), Hu Binghuan(胡炳环), Liu Haiqing(刘海清). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (10): 1193 ~ 1198
- 8 Yoon K, Kim K, Wang X F, Fang D F, Hsiao B S, Chu B. *Polymer*, 2006, 47(7): 2434 ~ 2441
- 9 Deng S B, Bai R B, Chen J P. *Langmuir*, 2003, 19(12): 5058 ~ 5064
- 10 Wang J L, Yang J, Wan C R, Du K, Xie J Y, Xu N X. *Adv Funct Mater*, 2003, 13(6): 487 ~ 492
- 11 Peng M, Li D S, Shen L, Chen Y, Zheng Q, Wang H J. *Langmuir*, 2006, 22(22): 9368 ~ 9374
- 12 Zhang Z Y, Li X H, Wang C H, Fu S W, Liu Y C, Shao C L. *Macromol Mater Eng*, 2009, 294(10): 673 ~ 678
- 13 McCann J T, Marquez M, Xia Y N. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(5): 1436 ~ 1437
- 14 Yu X L, Xiang H F, Long Y H, Zhao N, Zhang X L, Xu J. *Mater Lett*, 2010, 64(22): 2407 ~ 2409
- 15 Iovleva M M, Smirnova V N, Budnitskii G A. *Fibre Chemistry*, 2001, 33(4): 262 ~ 264
- 16 Wu Q Y, Chen X N, Wan L S, Xu Z K. *J Phys Chem B*, 2012, 116(28): 8321 ~ 8330
- 17 Wan A C A, Mao H Q, Wang S, Leong K W, Ong L K L L, Yu H. *Biomaterials*, 2001, 22(10): 1147 ~ 1156
- 18 Subbiah T, Bhat G S, Tock R W, Parameswaran S, Ramkumar S S. *J Appl Polym Sci*, 2005, 96(2): 557 ~ 569
- 19 Ye X Y, Huang X J, Xu Z K. *Chinese J Polym Sci*, 2012, 30(1): 130 ~ 137
- 20 Shao L J, Wu J, Xu Z K. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27(1): 115 ~ 120
- 21 Deitzel J M, Kleinmeyer J, Harris D, Tan N C B. *Polymer*, 2001, 42(1): 261 ~ 272
- 22 Doshi J, Reneker D H. *J Electrostatics*, 1995, 35(2-3): 151 ~ 160
- 23 Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, Moscou L, Pierotti R A, Rouquerol J, Siemieniewska T. *Pure Appl Chem*, 1985, 57(4): 603 ~ 619
- 24 Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, Everett D H, Haynes J H, Pernicone N, Ramsay J D F, Sing K S W, Unger K K. *Pure Appl Chem*, 1994, 66(8): 1739 ~ 1758

PREPARATION OF POROUS POLYACRYLONITRILE ULTRATHIN FIBERS BY ELECTROSPINNING WITH NONSOLVENT INDUCED PHASE SEPARATION

Yang Ou, Qing-yun Wu, Ling-shu Wan, Hao-cheng Yang, Zhi-kang Xu

(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization,
Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Porous polyacrylonitrile (PAN) ultrathin fibers with nanopore structures were prepared by electrospinning a ternary system of PAN/dimethyl sulphoxide (DMSO)/*N,N'*-dimethylformamide (DMF) using a water bath at 3℃. We investigated the effects of proportion of DMSO to DMF, collection medium, PAN concentration, applied voltage and needle to collector distance on the diameter and surface porosity of PAN ultrathin fibers. The optimum electrospinning parameters are given as PAN concentration of 15 wt%, DMSO/DMF proportion of 1:1 (W/W), applied voltage of 16 kV, needle to collector distance of 5 cm, solution flow rate of 0.7 mL/h, relative humidity of 40% ~ 70% and room temperature of 25℃. The diameter, morphology and porosity of porous PAN ultrathin fibers were characterized by scanning electron microscope, showing the fibers, which were obtained under the optimum conditions, were porous throughout with a diameter ranging from 420 nm to 490 nm, an average diameter of 468 nm and surface porosity of 3.4%. The BET specific surface area was measured by nitrogen adsorption and desorption isotherms. It can reach 43.86 m²/g, which is 5 times higher than the theoretical surface area of smooth and nonporous 468 nm PAN fibers. Moreover, nonsolvent induced phase separation has been proposed to be the main mechanism for the formation of porous PAN fibers, which is confirmed by the ternary phase diagram of PAN/(DMSO + DMF)/H₂O.

Keywords Polyacrylonitrile, Electrospinning, Porous structures, Nonsolvent induced phase separation