

溶剂对聚乳酸溶液及其纺丝产物性能的影响

殷雪兵, 俞巧珍*, 林琮琦, 萧浩源, 李博文

(浙江省纱线材料成形与复合加工技术研究重点实验室 嘉兴学院材料与纺织工程学院, 嘉兴 314001)

摘要:为获得生产高过滤效率、低过滤阻力聚乳酸电纺纤维膜稳定纺丝液,通过旋转流变仪和光学视频接触角仪,研究了二氯甲烷(DCM)、1,1,1,3,3,3-六氟代-2-丙醇(HFIP)、不同体积比 DCM/二甲基甲酰胺(DMF)混合溶剂所配制的 PLLA 溶液的流变行为和表面张力。用 SEM 和过滤效率测试仪,研究了溶剂种类和含量对 PLLA 溶液成丝能力、纺丝产物微观结构及过滤性能的影响。结果表明:在相同的溶液浓度下, HFIP 配制的 PLLA 溶液呈假塑性宾汉体流动行为,粘度比 DCM 配制的大,成丝性好,得到纤维更细,但纤维膜过滤效率和过滤阻力分别提高 9.923% 和 534.4Pa。而 DCM 和 DCM/DMF 作溶剂时, PLLA 溶液都呈假塑性流体流动行为。在 DCM 中加入适当的 DMF,能改善 PLLA 溶液成丝性和射流稳定性,获得更细纤维,膜过滤效率跟 HFIP 的相近,但过滤阻力低 224.2Pa,这种膜有望在医用防护材料、组织工程支架材料领域得到应用。

关键词:聚乳酸; 流变行为; 静电纺纤维结构; 过滤效率; 过滤阻力

引言

聚乳酸因具有良好的生物相容性与生物降解性,已经成为一种热门的“绿色材料”而被广泛研究和应用。除了生物医用外,作为过滤膜材也是其重要应用领域之一^[1]。高效、低阻是过滤材料的重要质量指标之一。静电纺丝技术已经成为生物医用支架材料和过滤膜材料的重要制备方法^[2, 3]。研究表明^[4]:与现有过滤介质相比,静电纺纳米纤维小尺寸效应赋予其优良的过滤性能,面密度为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下的纳米纤维膜即可达到面密度为 $80\sim 100\text{g}/\text{m}^2$ 玻璃纤维纸和熔喷布的过滤效率;并且由于纳米纤维膜能够通过筛分作用将微小的颗粒阻挡在过滤材料表层而形成灰饼,可反吹再生实现过滤材料的重复利用,因而大大降低了使用成本。但常规静电纺丝方法制备的纤维膜结构较为致密,过滤阻力有待进一步降低。

大量的研究表明^[5~7]:溶剂种类、溶液浓度和静电纺参数对静电纺纤维的形貌、纤维膜的结构和性能有很大的影响。例如,陈等^[8]以丙酮和三氯甲烷的混合液为溶剂,研究了姜黄素质量分数、纺丝电压、速率和接收距离对 PLA/姜黄素超细纤维形貌及直径的影响,发现姜黄素质量分数和纺丝电压对超细纤维的影响较显著,而纺丝速率和距离对超细纤维的影响相对较小。汪等^[9]发现采用四氢呋喃纯溶剂,所获聚乳酸纤维表面粗糙多孔,采用二氯甲烷可以获得表面光洁的纤维;随着纺丝液浓度的增加,电纺纤维直径增加,串珠形状由不规则形过渡至扁平形和球形,并且纤维直径显著增加;随着纺丝电压的升高,纤维直径呈下降趋势。研究人员还发现,设计具有粗细交叠的两相结构有助于降低纳米纤维膜材料的过滤阻力。例如,程等^[4]发现溶剂为二氯甲烷,PLA 和四丁基氯化铵(TBAC)质量比为 86:1,纺丝电压为 30kV 时,制得的聚乳酸纤维膜树枝状结构最为明显,当具有明显树枝状结构的纤维膜厚度为 $20\mu\text{m}$ 时,过滤效率可达到 99.89%,阻力约为 96.08Pa,可满足高效空气过滤需求。潘等^[10]发现具有串珠状结构的聚乳酸多孔纤维膜,所制备的串珠结构增大了纤维膜的通透性,赋予了其较低的过滤阻力,可得到过滤效率和过滤阻力分别为 99.99% 和 165Pa 的纤维膜。但这些研究都没有涉及溶剂种类对溶液流变行为、

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.10.009

收稿:2020-08-26;修回:2021-05-07;

基金项目:浙江省重点实验室项目(编号 MTC2020-05),嘉兴学院 SRT 重点资助项目(编号 CD8517201013,CD8517203299);

作者简介:殷雪兵(2000-),男,本科在读,主要研究方向为功能化微/纳米纤维薄膜。E-mail:2830943854@qq.com;

* 通讯联系人:俞巧珍(1962-),女,教授,博士,主要研究方向为功能化微/纳米纤维薄膜的制备及其在纺织、生物和能源领域的应用。E-mail:w2003yqz@126.com.

粘度和表面张力这些影响溶液稳定性,并进而影响其成丝能力、纤维膜形貌结构和性能这一深层次的问题。

而大量的研究发现^[2, 11],溶剂会影响聚集体的形成、粘度、表面张力和导电性,并进而影响溶液的成丝性和产物的性能。纺丝是在流动态下进行的一个复杂的工艺过程,成型受溶液流变行为的影响较大^[12],具有稳定流变行为的纺丝液是连续生产的前提条件。本文以 DCM、1,1,1,3,3,3-六氟代-2-丙醇(HFIP)、不同 DMF/DCM 体积比的混合溶剂作为聚乳酸的溶剂,系统地研究了溶剂对聚乳酸溶液的流变行为、粘度、表面张力、成丝能力、纤维形貌和纤维膜的过滤效率、过滤阻力的影响。以获得连续生产高效低阻 PLLA 静电纺纤维膜的稳定纺丝液。

1 实验部分

1.1 主要原料

左旋聚乳酸(PLLA)母粒(嘉兴浩邦科技开发公司),重均分子量 64586,分散系数 2.1;熔喷无纺布(本校非织造专业提供);二氯甲烷 Dichloromethane (DCM)(杭州双林化工试剂有限公司,分子量 84.93);*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)(江苏强盛功能化学股份有限公司,分子量 73.09);1,1,1,3,3,3-六氟代-2-丙醇 Hexafluoroisopropanol(HFIP)99%(北京华威瑞科化工有限公司)。

1.2 PLLA 纺丝液的配制

分别采用 DCM、HFIP、不同体积比混合的 DCM/DMF 混合溶剂,配制一定浓度的 PLLA 溶液。

1.3 静电纺丝法制备 PLLA 微/纳米纤维多孔膜

将 PLLA 溶液倒入注射器中进行静电纺丝,正负电压分别是 12kV 和 2kV,推进速度根据溶剂、浓度不同在 0.10mm/min~0.26mm/min 范围内调节,用包有无纺布的转速为 80 转/分的辊筒(局部有序时)或平板(无序时)作为接收装置,直接将 PLLA 纤维沉积在无纺布上。

1.4 PLLA 溶液流变行为测试

用 DHR 旋转流变仪(美国 TA 公司)对不同溶剂配制的 PLLA 溶液的流变行为进行测试,采用直径为 25mm 的平行板夹具,进行稳态扫描,剪切速率范围为 $0.001\text{s}^{-1} \sim 1000\text{s}^{-1}$,每一剪切速率($\dot{\gamma}$)的测量设为 5min 以保证达到测试平衡。平行板夹具四周用纸杯包住,以免溶剂挥发。

1.5 接触角测试

采用 SL150B 光学视频接触角仪(北京东方德菲仪器有限公司),采取量角法进行接触角的测定。以载玻片为基板,用移液枪移 $2\mu\text{g}$ 试样于载玻片上,待液滴稳定后,调整焦距以及光强,使图像清晰后读取接触角示数。

1.6 纤维多孔膜微观结构观察

将各种情况下制备的 PLLA 微/纳米纤维多孔膜进行取样,先喷金,再用 Hitachi JSM-5510 扫描电镜(日产)对其纤维结构进行观察。

1.7 纤维多孔膜过滤效率和过滤阻力测试

采用 SC-MT-1603 非织造口罩过滤效率测试仪(青岛世尘净化科技有限公司),对不同溶剂配制的 PLLA 溶液静电纺纤维膜,进行过滤效率和过滤阻力的测试。

2 结果与讨论

2.1 溶剂对 PLLA 溶液的流变行为的影响

图 1 和图 2 是不同溶剂配制的 PLLA 溶液的流变行为。从图中可以看出, HFIP 作溶剂时,在剪切速率接近零时,测得的粘度最大,然后随剪切速率的加快而迅速下降(如图 1(a)所示),呈现假塑性宾汉体的流动行为。DCM 和 DCM+DMF 作溶剂溶解的溶液,分别在剪切速率小于 0.5s^{-1} 和 0.8s^{-1} 时,粘

度随剪切速率的加快而稍有上升;在剪切速率大于 0.5s^{-1} 和 0.8s^{-1} 后,粘度随剪切速率的加快而下降,如图 1(a)所示,都呈假塑性(切力变稀)流体的流动行为。并且从图 2(a)可以看到,随着混合溶剂中 DMF 体积比的上升,粘度随剪切速率的变化跟 HFIP 作溶剂的相似。HFIP 是一种强极性溶剂,其中的 F 能跟乳酸中的 O 形成氢键。HFIP 作为溶剂时,溶剂分子与溶质分子之间的相互作用力大于 DCM 作溶剂时的相互作用力,PLLA 分子链扩展,在同样的剪切速率下,更容易缠结,粘度更大。DMF 与 PLLA 分子之间同样存在氢键的作用,所以在 DCM 中加入适量的 DMF,形成的混合溶剂,能增大 PLLA 分子与溶剂间的相互作用,使 PLLA 分子链扩展。另外,DMF 的挥发速率比 DCM 慢得多,有利于减少溶液浓度的波动而影响纺丝液的稳定性和可纺性。

从图 1(b)可以看出,DCM 为溶剂配制的 PLLA 溶液,当剪切速率从 0 增加到 100s^{-1} 时,剪切应力迅速下降;而 HFIP 为溶剂配制的 PLLA 溶液,剪切应力先缓慢下降,再慢慢上升;DCM+DMF 混合溶剂配制的 PLLA 溶液,剪切应力先上升,再缓慢下降。说明 DMF 的适当加入,使溶液的切应力随切变速率的影响减弱,DMF 具有稳定 PLLA 溶液流变行为的作用,并且从图 2(b)可以看到,随着混合溶剂中 DMF 体积比的上升,PLLA 溶液流变行为的稳定性越来越好,当 $V_{\text{DMF}}:V_{\text{DCM}}=0.4$ 时,剪切应力随剪切速率增加波动最小。

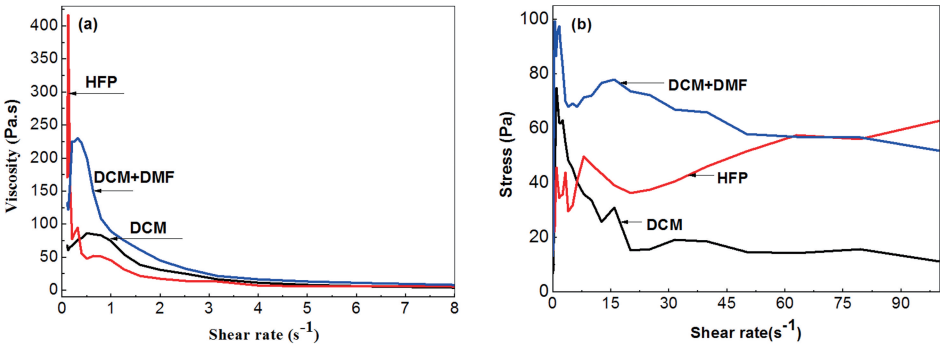


图 1 不同溶剂配制的 PLLA 溶液的流动曲线
Figure 1 Flow curves of PLLA solution prepared with different solvents

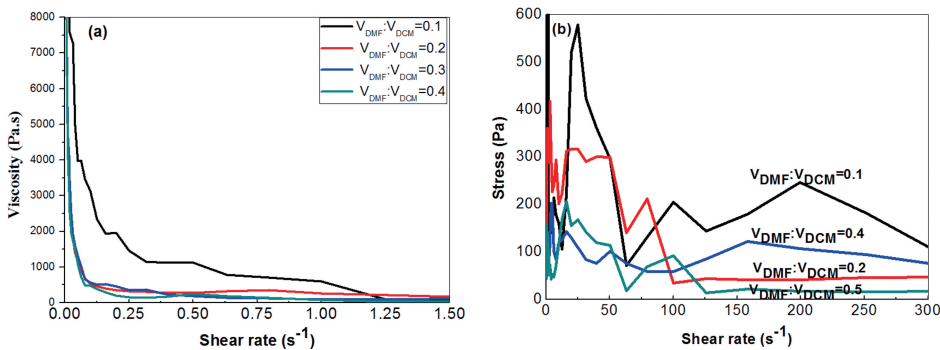


图 2 不同体积比 DCM/DMF 混合溶剂配制的 PLLA 溶液的流动曲线

Figure 2 Flow curves of PLLA solution prepared with DCM/DMF with different volume ratios of DMF to DCM

2.2 溶剂对 PLLA 溶液粘度和表面张力的影响

表 1 分别是在剪切速率为 0.3162s^{-1} 时,相同浓度下、不同溶剂,同一溶剂、不同浓度和 DCM/DMF 混合溶剂在不同体积比下混合时的 PLLA 溶液的粘度和接触角。从表 1 可以发现,在浓度一定(10.1%)的情况下,HFIP 作溶剂时 PLLA 溶液的零切粘度大于 DCM 作溶剂时的零切粘度,DCM/DMF 混合溶剂($V_{\text{DMF}}:V_{\text{DCM}}=0.1,0.2,0.3,0.4$ 和 0.5)作溶剂时,PLLA 溶液的零切粘度也大于 DCM 作溶剂时的零切

粘度,这与 2.1 节中的分析一致。从表 1 还可以发现,在溶剂一定的情况下,浓度越高,零切粘度越大。在 DCM 中加入 DMF, PLLA 溶液的零切粘度明显上升,但随着 DMF 含量的增加,零切粘度上下有所波动。

表 1 不同溶剂配制的不同浓度 PLLA 溶液的粘度和接触角

Table 1 Viscosities and contact angles of PLLA solutions with different solvent and concentration

溶剂(浓度/%)	HFIP(10.1)	DCM(10.1	12.0)	DCM/DMF (10.1 ($V_{\text{DMF}}:V_{\text{DCM}}:0.1$	0.2	0.3	0.4	0.5))
粘度/(Pa·s)	95.2	77.1	137.4	1968.2	329.1	230.8	371.2	151.9
接触角/(°)	41.4	64.1	17.8	52.7	19.1	37.8	19.2	24.8

由表 1 也可以看出,不同溶剂配制的相同浓度(10.1%)的 PLLA 溶液,测得的接触角不一样,说明表面张力也不一样,DCM 作溶剂时 PLLA 溶液的接触角大于 HFIP 作溶剂和 DCM/DMF 混合溶剂($V_{\text{DMF}}:V_{\text{DCM}}=0.1、0.2、0.3、0.4$ 和 0.5)时 PLLA 溶液的接触角,也就决定了成丝能力不同。另外,DCM/DMF 混合溶剂中,随着 $V_{\text{DMF}}:V_{\text{DCM}}$ 的逐渐增大,曲线出现两个拐点,第一个拐点在 $V_{\text{DMF}}:V_{\text{DCM}}=0.2$ 时,DMF 在这里具有表面活性剂的作用,先开始与 PLLA 主链发生相互作用,被吸附在 PLLA 主链上并聚集,以吸附在聚合物的胶束形式存在。随着 $V_{\text{DMF}}:V_{\text{DCM}}$ 的继续增加,PLLA 主链全部被 DMF 胶束所占据,此后 DMF 开始在 DCM 中形成胶束,因此,在 $V_{\text{DMF}}:V_{\text{DCM}}=0.4$ 时出现第二个拐点。说明 DMF 在 DCM/PLLA 溶液中的加入,会引起溶液表面张力的变化,从而改变溶液的纺丝性。

2.3 溶剂对 PLLA 溶液成丝能力和纤维形状的影响

本研究发现,在相同的溶液浓度下,DCM、HFIP 和 DCM/DMF 混合溶液配制的 PLLA 溶液的成丝情况有较大的差异。DCM 配制成的 PLLA 溶液成丝能力最差,并且很容易在针尖产生雪花状的凝固物,得到如图 3(a)所示的粗细很不均匀的纤维,含有大量的纺锤形的结构,纤维直径大约在 $6\mu\text{m}\sim500\text{nm}$ 之间;HFIP 配制成的 PLLA 溶液成丝能力很好,纤维细而均匀,直径大约在 599nm 以下,形成比较紧密的纤维多孔膜,见图 3(b)和右上角放大图。这主要跟 2.1 节中说的 HFIP 是一种强极性溶剂,其中的 F 能与 PLLA 中的 O 形成氢键,HFIP 作为溶剂时,溶剂分子与溶质分子之间的相互作用力大于 DCM 作溶剂时的相互作用力。在一定的浓度下,HFIP 配制成的 PLLA 溶液的粘度高于 DCM 配制成的 PLLA 溶液,粘弹性好、表面张力小、有利于成丝。在 DCM 中加入适当的 DMF 形成的 DCM/DMF($V_{\text{DMF}}:V_{\text{DCM}}=0.1、0.2、0.3$ 和 0.4)混合溶剂配制成的 PLLA 溶液成丝情况明显好转,针尖上不再产生雪花状的凝固物,纤维直径明显减小,大约在 $800\text{nm}\sim69\text{nm}$ 之间。尤其让人惊讶的是,从图 3(c)右上角局部放大图可以发现,DCM/DMF($V_{\text{DMF}}:V_{\text{DCM}}=0.2$)混合溶剂配制的 PLLA 溶液静电纺丝得到的膜具有与前两种完全不一样的微观结构,膜的主干由大量的纤维堆积而成,主干和主干交织成大小不同的空隙,空隙内又有 60nm 左右的纤维,形成多尺度的多孔膜结构。并且在研究中还发现:随着混合溶剂中 DMF 的增加,成丝性越来越好,形成的纤维堆积越蓬松($V_{\text{DMF}}:V_{\text{DCM}}=0.4$),如图 3(d)所示,这可能跟 2.3 节中所说流变行为、粘度、表面张力大小的变化有关,但太蓬松不利于形成厚薄均匀的薄膜。

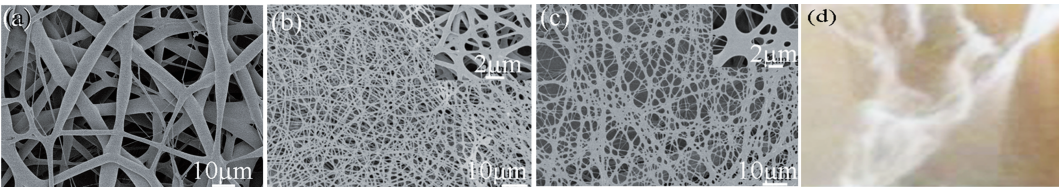


图 3 不同溶剂 (a) DCM; (b) HFIP; (c) DCM/DMF 配制的 PLLA 纺丝液制备的静电纺纤维膜扫描电镜图; (d)DCM/DMF 混合溶剂($V_{\text{DMF}}:V_{\text{DCM}}=0.4$)配制的 PLLA 纺丝液得到的 PLLA 纤维数码照片

Figure 3 SEM images of electrospun PLLA fibrous membranes using different solvents (a) DCM; (b) HFIP; (c) DCM/DMF; (d) Digital photo of the electrospun PLLA fibers with DCM/DMF ($V_{\text{DMF}}:V_{\text{DCM}}=0.4$) as solvent

2.4 溶剂对静电纺 PLLA 纤维膜过滤性能的影响

表 2 为纺丝时间为一定时,分别用 DCM、HFIP 和不同体积比混合的 DCM/DMF 混合溶剂作溶剂,及不同浓度的 PLLA 溶液纺丝得到的纤维多孔膜的过滤效率和过滤阻力。从表 2 可以看出:当溶液的浓度均为 10.1%时,HFIP 作溶剂配成的 PLLA 溶液纺丝得到的纤维多孔膜的过滤效率和过滤阻力都大于 DCM 作溶剂配成的 PLLA 溶液纺丝得到的纤维多孔膜。虽然 DCM 作溶剂配成的纺丝液制备的纤维膜的过滤阻力特别小,但其过滤效率也特别低。在 DCM 中加入 DMF 形成的混合溶剂($V_{\text{DMF}}:V_{\text{DCM}}=0.2$)配成的 PLLA 溶液纺丝得到的纤维多孔膜的过滤效率和过滤阻力大大高于 DCM 作溶剂制备的 PLLA 溶液纺丝得到的纤维多孔膜。这主要跟 2.3 节所提到三种溶剂配制的 PLLA 溶液的成丝能力和静电纺纤维及其薄膜的微观结构的差异有关。

表 2 不同溶剂配制的 PLLA 溶液电纺纤维膜的过滤效率和阻力 (纤维无序排列)				
Table 2 Filtration efficiency and resistance of electrospun fibrous membrane (disordered) with different solvent				
纤维排列	溶剂	浓度/%	过滤阻力/Pa	过滤效率/%
无序	DCM	10.1	13.4	90.00
无序	HFIP	10.1	547.0	99.92
局部有序	DCM	10.1	1.8	57.00
局部有序	DCM/DMF	11.0	322.8	99.99

3 结论

溶剂种类影响 PLLA 溶液的流变行为、粘度和表面张力,进而影响 PLLA 溶液的成丝能力和静电纺纤维及多孔膜的微观结构和性能。本研究所用的溶剂,在浓度一定的情况下,(1)HFIP 作溶剂配制的 PLLA 溶液的零切粘度大于 DCM 作溶剂配制的溶液;而由 DCM/DMF 混合溶剂配制的 PLLA 溶液的零切粘度明显比 DCM 作溶剂配制的 PLLA 溶液低,但随着混合溶剂中 DMF 体积含量的增加,零切粘度的大小有所波动。HFIP 作溶剂时,PLLA 溶液呈现假塑性宾汉体的流动行为;而 DCM 和 DCM/DMF 作溶剂时,PLLA 溶液都呈假塑性(切力变稀)流体的流动行为。DMF 适当加入到 DCM 中形成的混合溶剂,能使形成的 PLLA 溶液的切应力随切变速率的影响减弱;(2)HFIP 配制成的 PLLA 溶液能形成稳定的射流,成丝能力比 DCM 作溶剂配成的 PLLA 纺丝液好,得到纤维更细,形成更紧密的纤维多孔膜,在相同的纺丝时间内得到的纤维多孔膜的过滤效率更高,过滤阻力也较大。DCM 配制成的 PLLA 溶液射流的稳定性较差,但能得到粗细不均含有大量纺锤结构的纤维和极低过滤阻力的纤维膜;(3)在 DCM 中加入适当的 DMF 形成的 DCM/DMF 混合溶剂配制成的 PLLA 溶液在纺丝过程中的稳定性变好,成丝情况明显好转,纤维直径大大减小,纤维与纤维之间形成粗细交叉的特殊结构,在相同的纺丝时间内得到的纤维多孔膜的过滤效率跟用 HFIP 作溶剂配成的 PLLA 纺丝液得到的纤维膜相近,但过滤阻力要小的多。DCM/DMF 混合溶剂 ($V_{\text{DMF}}:V_{\text{DCM}}=0.2$) 配成的 PLLA 纺丝液得到的纤维膜综合性能最佳。

参考文献:

[1] Maria C R, Patrizia C, Norma M. Thermal Int J Mol Sci, 2019, 20: 67~5692.
[2] Alejandro C, Angel C C A L. Molecules, 2017, 22: 230~251.
[3] 陈乐乐,丁玲,王铖博,滕佳香,农金旺,邱婷,张继. 高分子通报, 2020, 4: 37~43.
[4] 程博闻,高鲁, Bushral S, 邓南平,康卫民. 纺织学报, 2018, 39(12): 139~144.
[5] 高宁,彭应杰,张爱英,叶霖,冯增国. 合成树脂及塑料, 2019, 36(3): 12~17.
[6] Lasprilla-Boteroa J, Álvarez-Láinez M, Lagaron J M. Mater Today Commun, 2018, 14: 1~9.
[7] 张露,潘芳良,刘雷良,潘志娟. 纺织学报, 2011, 32(2): 1~5.

[8] 陈艳, 费燕娜, 王鸿博, 高卫东. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(12): 102~106.

[9] 汪洋, 万隆, 刘小磐, 刘宣勇. 湖南大学学报(自然科学版), 2009, 36(7): 52~55.

[10] Zhe W, Zhao C C, Pan Z J. J Colloid Int Sci, 2015, 441: 121~129.

[11] 徐绍深, 杜森, 宋义虎, 吴子良, 郑强. 高分子学报, 2020, 51(4): 403~410.

[12] 赵义平, 李万超, 陈莉. 武汉科技学院学报, 2009, 22(5): 1~3.

Effect of Solvent on Properties of PLLA Solution and Its Spinning Products

YIN Xue-bing, YU Qiao-zhen* , LIN Cong-qi, XIAO Hao-yuan, LI Bo-wen

(Key Laboratory of Zhejiang Yarn Material Forming and Composite Processing Technology, College of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

Abstract: To obtain electrospun PLLA fibrous membrane with high filtration efficiency and low filtration resistance in mass production, the rheological behavior and surface tension of PLLA solution prepared by dichloromethane (DCM), 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) and DCM/DMF mixed solvents with different volume ratios were studied by means of rotary rheometer and optical video contact angle meter. The effects of solvent type and content on the spinnability of PLLA solution and the microstructure, filtration performance of the electrospun fibrous membrane were studied by SEM and filtration efficiency tester. Under the same concentration, the flow behavior of PLLA solution prepared by HFIP was pseudoplastic Bingham body, and the viscosity is higher than that of PLLA solution prepared by DCM, resulting in a better spinnability of PLLA solution, finer fibers. The filtration efficiency and resistance of this fibrous membrane were 9.923% and 534.4Pa higher than those of prepared by PLLA solution with DCM as solvent, respectively, in the same spinning time. When DCM or DCM/DMF was used as solvent, the flow behavior of PLLA solution was pseudoplastic. The stability and spinnability of PLLA solution prepared by the DMF/DCM mixed solvent were obviously improved than the PLLA solution prepared with only DCM as solvent, resulting in the finer fibers and the similar filtration efficiency, 224.2Pa lower filtration resistance of fibrous membrane than those of prepared by PLLA solution with HFIP as solvent in the same spinning time.

Key words: Polylactic acid; Rheological behavior; Electrospun fibrous structure; Filtration efficiency; Filtration resistance