

PVA 纤维静电纺丝工艺参数研究及正交设计优化

黄旭方, 司军辉, 崔志香

(福建工程学院 材料科学与工程学院, 福建 福州 350118)

摘要: 采用静电纺丝法制备聚乙烯醇(PVA)超细纤维膜,利用扫描电子显微镜(SEM)观察溶液浓度、纺丝电压、纺丝距离对纤维微观形貌的影响,并采用正交设计对纺丝工艺参数进行优化。实验结果表明:纺丝电压是影响纤维平均直径的最重要的参数。经过优化,纺制出最小直径为 $0.27\ \mu\text{m}$ 的PVA超细纤维。

关键词: 静电纺丝; 聚乙烯醇(PVA); 工艺参数; 正交优化

中图分类号: TQ342

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2016)01-0036-05

Orthogonal optimization of electrospinning processing parameters of PVA fibres

Huang Xufang, Si Junhui, Cui Zhixiang

(College of Material Sciences and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: Polyvinyl alcohol(PVA) ultrafine fibre was prepared by electrospinning. The influences of the preparation solution concentration, electrospinning voltage and electrospinning (collected) distance on the micro morphology of PVA fibre were observed by scanning electron microscope (SEM). The orthogonal testing analytical method was applied to optimize the processing parameters of electrospinning. The results show that the electrospinning voltage is the main impact factor of the average diameter of PVA fibres. Through optimization, the PVA ultrafine fibre with a minimum average diameter of $0.27\ \mu\text{m}$ was fabricated.

Keywords: electrospinning; polyvinyl alcohol (PVA); processing parameter; orthogonal optimization

静电纺丝是制备超细纤维的一种重要方法,其直径范围达 $3\sim 5\ \mu\text{m}$,基于静电纺丝技术仪器操作简单,制造成本低廉,且制备获得的纤维无纺布,具有孔隙率高、比表面积大、纤维均一性高等优点,使其在过滤、组织工程、药物释放等领域获得广泛应用^[1-3]。

聚乙烯醇(PVA)不仅具有良好的生物相容性和降解性,而且其成膜和力学性能良好,在材料界应用广泛^[4]。本研究利用控制变量法研究纺

丝电压、纺丝距离、溶液浓度对PVA超细纤维微观形貌的影响,且通过正交分析法获得静电纺丝PVA纤维膜的最佳工艺参数。

1 实验部分

1.1 实验原料与设备

聚乙烯醇(PVA)粉末:PVA2488,粘度 $45.0\ \text{mPa}\cdot\text{s}$;静电纺丝机;SN-50微量注射泵;NDJ-5S数显粘度计;S-3400N扫描电子显微镜。

收稿日期: 2015-12-25

基金项目: 国家自然科学基金(51303027);中国博士后科学基金(2014M560525);福建省高校科研专项(JK2014030)

第一作者简介: 黄旭方(1987-),男,福建泉州人,实验师,硕士,研究方向:环境友好材料。

1.2 实验过程

分别称取 1.8、2、2.2 g PVA 粉末溶于 20 mL 去离子水中,放入 60 °C 恒温水浴箱加热震荡 4 h, 获得质量浓度为 90、100、110 g/L 的均一纺丝溶液备用。随后将纺丝溶液注入带有 8# 针头(直径 0.8 mm)的注射器中,并将其固定在微量注射泵上,与静电纺丝高压电源相连。将平板收集器与负极相连,且采用锡箔纸进行 PVA 纤维收集。

1.3 PVA 溶液粘度测量

采用 NDJ-5S 型旋转粘度仪对 PVA 溶液粘度进行测量,测量温度为 20 °C,测量结果取 5 次平均值,标准误差为 2%。

1.4 正交试验优选最佳静电纺丝工艺参数

本研究选取溶液浓度、纺丝电压、纺丝距离作为正交试验的 3 个因素,每个因素设 3 个水平,不考虑交互作用,设计 3 因素 3 水平的正交表如表 1 所示。

表 1 正交因素水平表

Tab.1 Orthogonal factor levels

水平	纺丝电压/ kV	纺丝距离/ cm	聚合物质量浓度/ (g · L ⁻¹)
1	12	12	90
2	15	15	100
3	18	18	110

1.5 PVA 纤维微观形貌分析

将样品裁切成 5 m × 7 m,依次贴在样品盘上,喷金处理 30 s 后,采用 S-3400N 型扫描电子显微镜观察样品的微观形貌。

1.6 Image-pro Plus 6.0 纤维直径测量

采用专业图像分析软件 Image-Pro Plus 6.0 测量纤维直径,统计纤维直径分布,计算平均直径。

2 结果与讨论

2.1 PVA 溶液粘度

PVA 溶液粘度如表 2 所示。根据结果可以发现,随着溶液浓度的增加,其粘度增加。这是因为随着溶液浓度增加,溶液体系中大分子数增加,分子链所占体积及分子链间的缠结概率增大,从而导致其粘度增大。

表 2 PVA 溶液粘度

Tab.2 Viscosity of PVA solution

PVA 质量浓度/(g · L ⁻¹)	粘度 CP/(mPa · s)
90	201
100	330
110	467

2.2 PVA 溶液浓度对纤维形态影响

图 1 给出了不同溶液浓度下 PVA 纤维 SEM

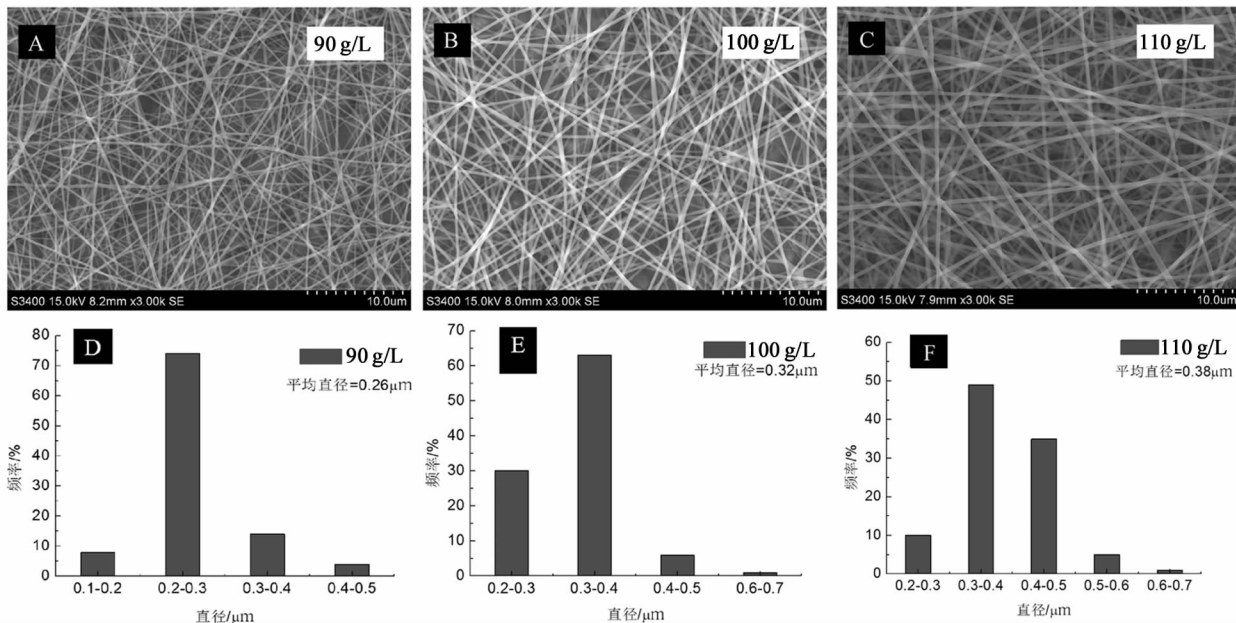


图 1 不同溶液浓度 PVA 纤维 SEM 图(A-C)和直径分布图(D-F);

Fig.1 SEM images(A-C) and diameter distribution(D-F) of PVA fibers under different solution concentrations

图(A-C)和直径分布图(D-F), 纺丝距离为 15 cm, 纺丝电压为 15 kV。从图 1 可以看出, 随着溶液浓度的增大, 纤维平均直径增加, 纤维均匀性降低。这主要是由于随着溶液浓度的增大, 溶液粘度增加, 喷射流体中 PVA 含量增加, 导致流体在电场中分化能力减弱, 从而使纤维直径变大, 纤维均匀性降低。

2.3 纺丝电压对纤维形态影响

图 2 是不同电压下 PVA 纤维 SEM 图(A-C)和直径分布图(D-F), 溶液质量浓度 100 g/L, 纺丝距离 15 cm。从图 1 可以看出, 随着纺丝电压的增大, PVA 纤维平均直径降低, 纤维分布均匀性提高。这是由于随着电压的增大, 电场强度也随之增大, 流体所带静电荷增加, 静电排斥力

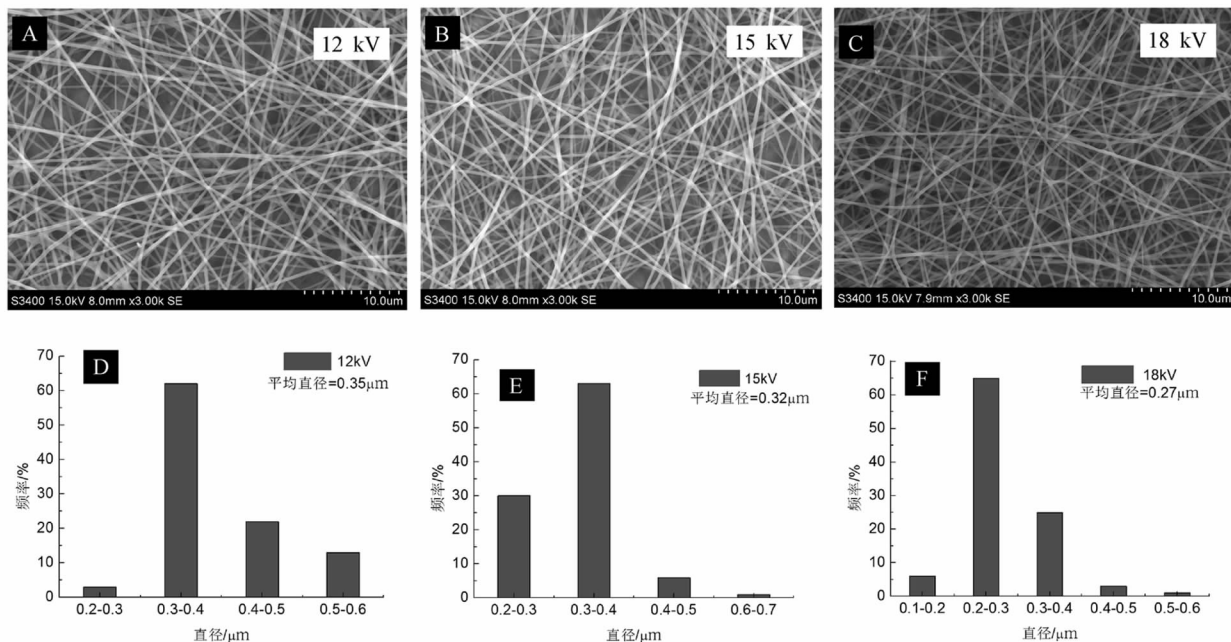


图 2 不同纺丝电压下 PVA 纤维 SEM 图(A-C)和直径分布图(D-F)

Fig. 2 SEM images (A-C) and diameter distribution (D-F) of PVA fibres under different electrospinning voltages

增大, 纤维受到的拉伸力增大, 分化能力增强, 从而导致纤维直径降低, 纤维直径分布均匀性提高^[5]。

2.4 纺丝距离对 PVA 纤维形态的影响

图 3 是 PVA 溶液质量浓度为 100 g/L, 纺丝电压为 15 kV, 收集距离分别为 12、15、18 cm 下制备获得 PVA 纤维 SEM 图和直径分布图。从图 3 可以看出, 当纺丝距离从 12 cm 增大到 15 cm 时, 纤维平均直径从 0.26 μm 增加至 0.32 μm 。根据电场强度 = 电压/距离可知, 在额定电压下, 随着纺丝距离的增加, 电场强度相应减小, 使得纤维分化能力降低, 从而导致纤维直径增大。但随着纺丝距离的进一步增加, 纤维平均直径从 0.32 μm 减少至 0.31 μm 。这主要是由于虽然增加纺丝距离将导致电场强度降低, 但纺丝距离的增加使流体在电场中下落时间增加, 导致溶剂挥发时间增长, 挥发时间更加充足, 使纤维分化环境变优, 分

化时间增加。因此, 纤维平均直径受纺丝电压和纺丝距离的综合影响。

2.5 正交实验

正交实验法有直观分析和方差分析两种, 本研究主要采用直观分析法对实验结果进行分析, 如表 3 所示。通过表 3 中级差分析数据中的 R_i 比较可知, 改变纺丝电压, 得到的 R_i 值最大。改变纺丝距离得到的 R_i 最小。因此, 影响纤维直径分布的因素排序为: 纺丝电压 > 溶液浓度 > 纺丝距离。静电纺丝过程中纺丝电压对纤维直径影响最明显, 溶液浓度次之, 而影响最小的为纺丝距离。一般为纺丝电压越大, 得到的纤维直径越小。这是因为电压作为静电纺丝过程的驱动力, 在纺丝过程中起着重要作用, 随着电压的提高, 聚合物溶液的喷射流体会带有较多的表面电荷, 产生较大的静电排斥力, 对纤维有更大的拉伸应力, 从而增加纤维的分化能力, 有利于产生更细纤维^[6]。

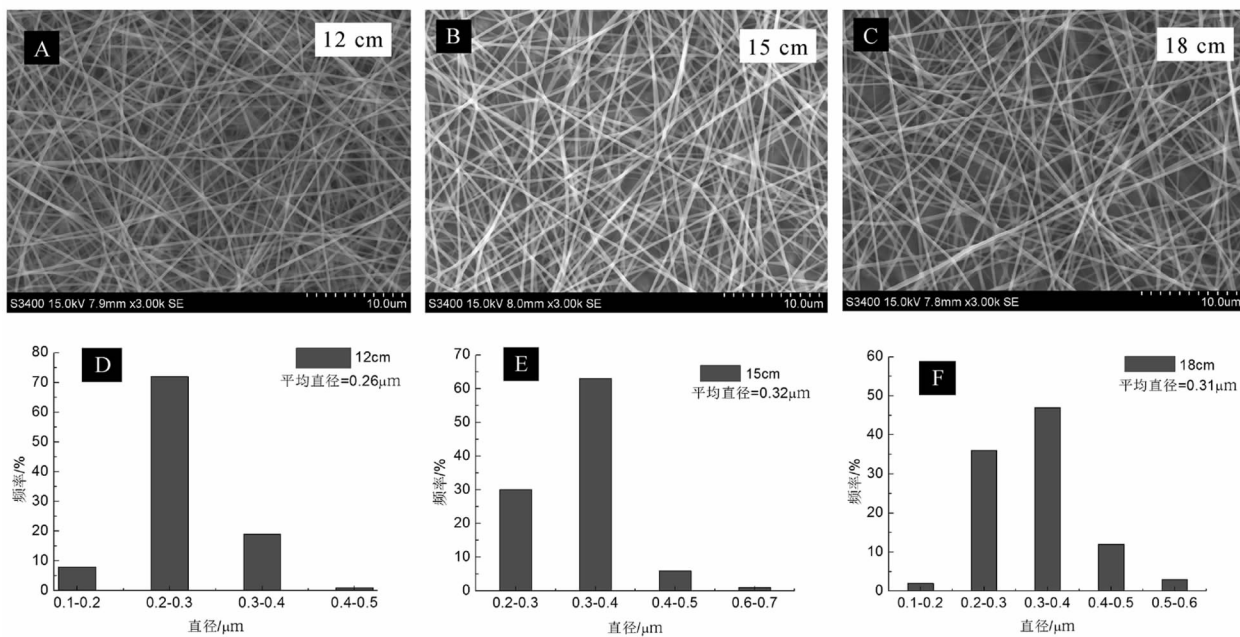


图 3 不同静电纺丝距离下 PVA 纤维 SEM 图 (A-C) 和直径分布图 (D-F)

Fig. 3 SEM images (A-C) and diameter distribution (D-F) of PVA fibres under different collected distances

表 3 正交实验设计及结果

Tab. 3 Orthogonal experimental design and results

实验序号	纺丝电压/kV	纺丝距离/cm	聚合物质 量浓度/ (g · L ⁻¹)	平均直径/ μm	实验序号	纺丝电压/kV	纺丝距离/cm	聚合物质 量浓度/ (g · L ⁻¹)	平均直径/ μm
1	12	12	90	0.43	T ₁	1.18	1.09	1.13	
2	12	15	100	0.35	T ₂	1.09	1.04	0.95	
3	12	18	110	0.40	T ₃	0.93	1.07	1.12	
4	15	12	100	0.32	K ₁	0.393	0.363	0.377	
5	15	15	110	0.38	K ₂	0.363	0.347	0.317	
6	15	18	90	0.39	K ₃	0.310	0.357	0.373	
7	18	12	110	0.34	R _i	0.083	0.016	0.060	
8	18	15	90	0.31					
9	18	18	10	0.28					

注: T₁、T₂、T₃ 分别表示各因素同一水平试验指标(平均直径)总和; K₁、K₂、K₃ 分别表示 T₁、T₂、T₃ 的平均值。

图 4 分别给出了对应正交设计中的 9 组实验的 SEM 图。从图中可以看出, 正交 1 和正交 6 中 PVA 纤维出现了粘结现象, 其它各组中都获得了形态良好的纤维。对纺丝电压和聚合物的浓度进行分析, 确定最优水平分别为纺丝电压 18 kV、聚合物质量浓度 100 g/L。结合控制变量法, 当纺丝距离变大其流体被拉的时间越长, 获得的纤维直径越小, 当纺丝距离进一步增大时, 由于电场力的

减弱, 纤维直径变化不大; 综合正交实验中的纤维形态考虑, 纺丝距离为 15 cm 时, 改变其它纺丝工艺参数, 都能够得到形态良好的纤维。因此, 本研究确定最优水平组合为: 纺丝电压 18 kV, 纺丝距离 15 m, 聚合物质量浓度 100 g/L。该工艺条件在正交设计中没有出现, 但在单因素实验中图 2(C) 中出现了, 纤维平均直径为 0.27 μm。从而验证了正交设计优化的正确性。

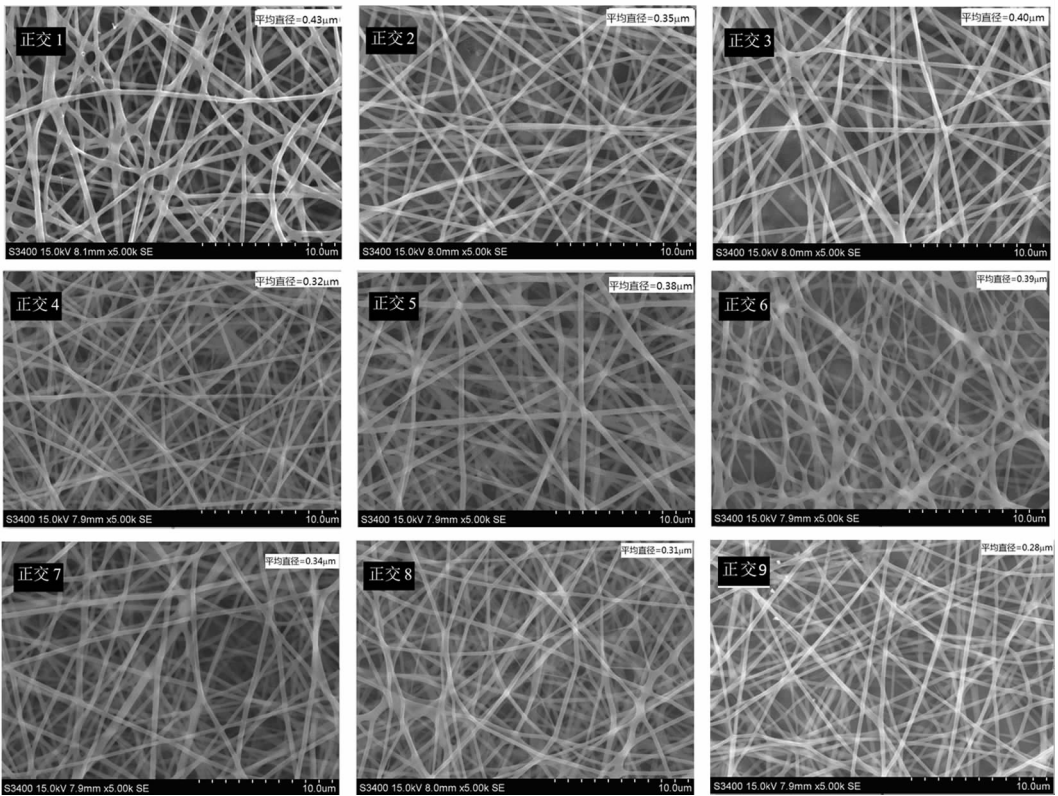


图 4 正交实验设计下 PVA 纤维 SEM 图

Fig. 4 SEM images of PVA fibres under orthogonal experimental design

3 结论

采用静电纺丝技术制备了 PVA 纤维,研究了溶液浓度、纺丝电压、纺丝距离对纤维形态和直径分布的影响,且利用正交设计对纺丝工艺参数进行了优化。结果表明,随着溶液浓度和收集距离的降低、纺丝电压的增加,PVA 纤维平均直径降

低,直径分布均匀性增加。另外,通过正交实验得到,纺丝电压、纺丝距离、溶液浓度的极差分别为 0.083、0.016、0.060,它们影响纤维平均直径的次要顺序为:纺丝电压 > 溶液浓度 > 纺丝距离。并确定本实验最优的工艺参数为:纺丝电压 18 kV,纺丝距离 15 cm,聚合物质量浓度 100 g/L。

参考文献:

- [1] Vaquette C, White J C. A simple method for fabricating 3-D multilayered composite scaffolds[J]. *Acta Biomaterialia*, 2013,9(1):4599 - 4600.
- [2] Sohrabi A, Shaibani P M, Etayash H, et al. Sustained drug release and antibacterial activity of ampicillin incorporated poly nylon core/shell nanobers[J]. *Polymer*,2013,54(11): 2699 - 2705.
- [3] Sill J, Von Recum Ha. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering[J]. *Biomaterials*,2008,29(13):1989 - 2006.
- [4] 张春雪,袁晓燕,邬丽丽,等. 电纺聚乙烯醇超细纤维膜的性能研究[J]. *高分子学报*,2006,2(2):15 - 21.
- [5] 尹君,李秋锦,封亚培. 静电纺工艺参数对聚己内酯纳米纤维直径的影响[J]. *合成纤维*,2009,12(5):26 - 29.
- [6] 覃小红,王新威,胡祖明,等. 静电纺丝聚丙烯腈纳米纤维工艺参数与纤维直径关系的研究[J]. *东华大学学报(自然科学版)*,2005,31(6):16 - 22.