

文章编号 : 0253-9721 (2007) 07-0001-04

# 氯化锂对静电纺聚丙烯腈纳米纤维结构的影响

覃小红, 杨恩龙, 王善元

(东华大学 纺织学院, 上海 201620)

**摘要** 静电纺丝是用聚合物溶液或熔体制取纳米纤维的简易方法。当溶液完全绝缘或施加电压不够高时, 静电力无法克服表面张力, 纤维纺不出来。溶液中加入盐后, 就能克服这个问题。添加不同质量分数 LiCl 的聚丙烯腈纺丝液纺得纳米纤维的直径从大到小排列为: 4% LiCl > 3% LiCl > 2% LiCl > 1% LiCl。对纺得的纳米纤维内部结构采用 X 射线衍射和红外光谱法进行分析, 发现加盐有利于静电纺丝且不会影响纳米纤维的内部结构。

**关键词** 静电纺; 聚丙烯腈; 纳米纤维; LiCl; 结构

中图分类号: TQ342.31 文献标识码: A

## Effect of LiCl on the structure of electrospun polyacrylonitrile nanofibers

QIN Xiaohong, YANG Enlong, WANG Shanyuan

(College of Textile, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract** Electrospinning is a relatively simple method to produce nanofibers from polymers and polymer solutions or melt. If the solution is insulating completely, or the applied voltage is not high enough so that electrostatic force cannot overcome the surface tension, no fiber can be produced by electrospinning. However, if some salt is added in the solution, the problem can be overcome. The diameter of nanofibers electrospun with polyacrylonitrile (PAN) solutions with different mass percentage of LiCl ranges from large to small: 4% LiCl > 3% LiCl > 2% LiCl > 1% LiCl. Characterization of the microstructure of the electrospun fibers was performed by X-ray diffraction and infrared spectrum. The added salts are beneficial for electrospinning and won't change the structure of PAN nanofibers.

**Key words** electrospinning; polyacrylonitrile; nanofibers; LiCl; structure

静电纺丝是将聚合物溶液或熔体带上几千至上万伏高压静电, 在电场的作用下带电的聚合物在毛细管的 Taylor 锥顶点被加速, 当电场力足够大时, 聚合物液滴可克服表面张力形成喷射细流, 细流在喷射过程中溶剂蒸发或固化, 最终落在接收装置上, 形成类似非织造布状的纤维毡。

在静电纺丝过程中, 如果纺丝液完全绝缘或者施加的电压不够高, 静电力就不能克服表面张力, 无法纺出纤维。如果在溶液中加入一些盐, 增加溶液的导电性, 从而增加射流的表面电荷, 纺丝就变得容易。文献[1]作了一系列关于静电纺丝工艺的实验,

研究了不同参数包括电流、相对分子量、聚合物射流的表面电荷密度对静电纺丝的影响, 并用不同溶液包括聚环氧乙烷、聚乙烯醇、聚亚胺酯、聚己酸内酯来进行研究, 结果发现加入少量的盐能显著增加溶液的流动, 文献[2-3]也发现同样的现象。文献[4-5]研究了在纺丝液中加入盐对表面电荷及射流稳定性的影响, LiCl 质量分数大的纺丝液射流的稳定长度短, 不稳定性增强, 对射流半径和轴向位置的关系也作了研究。然而纺丝液中加入盐对纳米纤维结构的影响却少有报道, 本文研究向聚丙烯腈纺丝液中添加不同质量分数的 LiCl 对纳米纤维结构的影响。

收稿日期: 2006-10-04 修回日期: 2006-12-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10602014)

作者简介: 覃小红(1977-), 女, 讲师, 博士。主要从事新型纺织材料、静电纺丝等的研究。E-mail: xhqin@dhu.edu.cn。

# 1 实验部分

## 1.1 主要原料

聚丙烯腈(PAN),平均相对分子量为75 000,金山石化提供;二甲基乙酰胺(DMAC),分析纯,上海化学试剂公司提供;无水 LiCl,上海化学试剂公司提供。

## 1.2 实验装置

静电纺实验装置如图 1 所示<sup>[6]</sup>。可调高压发生器能产生 0 ~ 50 kV 的高压。本实验采用 40 kV 高压,调节电流到平衡。将 PAN 注入带 0.5 mm 针头的注射器中,纺丝液流量控制在 0.5 mL/h。

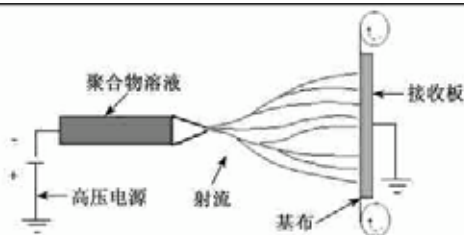


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Experimental set up device

## 1.3 性能测试

聚丙烯腈溶液的导电率用 DDSJ-308 A 型智能导电率仪测试;纳米纤维形态结构用 JSM5600LV 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社)观测;纳米纤维的内部结构用 D<sub>max</sub>-2550PC 18 kW 转靶 X 射线衍射仪(日本理学)和尼高力 NEXUS670 红外-拉曼光谱仪(美国 Nicolet 公司)测试。

# 2 结果和讨论

## 2.1 电导率测试

溶液中聚丙烯腈的质量分数是 10%,含不同质量分数 LiCl 纺丝液的导电率见表 1。

表 1 含不同质量分数 LiCl 纺丝液的导电率

Tab.1 Conductance of solutions with different content of LiCl

LiCl 的质量分数/ %	纺丝液的导电率/( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
0	21
1	1 981
2	2 112
3	2 571
4	2 793

实验结果表明不加盐的时候溶液的导电率极低,加盐以后溶液的导电率有了显著的增加。溶液导电率从大到小排列为 4 % LiCl > 3 % LiCl > 2 % LiCl > 1 % LiCl > 无盐。

## 2.2 盐对纳米纤维直径的影响

纳米纤维的形态结构用扫描电镜进行观测。从每张扫描电镜图中选取 50 根相对均匀的纳米纤维测直径取平均值,并用相关的软件计算。纤维的扫描电镜图见图 2,纤维直径见表 2。

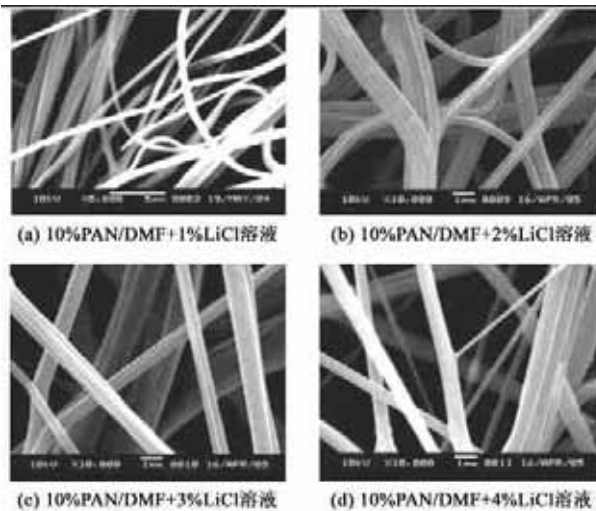


图 2 含不同质量分数 LiCl 溶液纺得纳米纤维的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of nanofibers electrospun by solutions with different content of LiCl .(a) 10 % PAN/DMF + 1 % LiCl solution ; (b) 10 % PAN/DMF + 2 % LiCl solution ;(c) 10 % PAN/DMF + 3 % LiCl solution ;(d) 10 % PAN/DMF + 4 % LiCl solution

表 2 含不同质量分数 LiCl 的溶液纺得纳米纤维的平均直径

Tab.2 Mean diameters of nanofibers electrospun by solutions with different content of LiCl

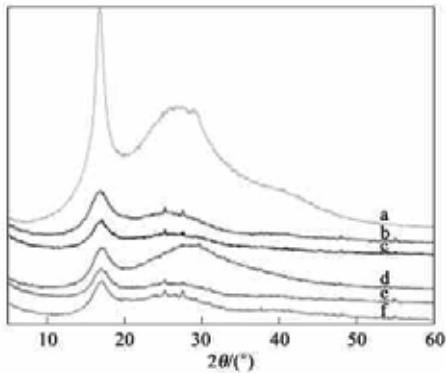
LiCl 的质量分数/ %	纤维平均直径/nm
0	几乎纺不出纤维
1	555
2	580
3	740
4	880

理论上说,纺丝液中 LiCl 质量分数增大,高聚物溶液导电率增大,射流表面电荷增大,纺丝更加顺利,纤维的直径变粗。从表 2 可以看出,纺丝液中未加盐时,几乎纺不出纳米纤维。加盐后实际纺得纳米纤维的直径从大到小排列为 4 % LiCl > 3 % LiCl > 2 % LiCl > 1 % LiCl,说明溶液的导电率越高,纺得纤维的直径越粗,与理论推导相吻合。

## 2.3 X 射线衍射分析

聚丙烯腈粉末、静电纺无盐、1 % LiCl、2 % LiCl、

3% LiCl 和 4% LiCl 的 10% PAN/DMAC 溶液得到的纳米纤维的 X 射线衍射图见图 3, X 射线衍射图的峰值见表 3。从图 3 可以看出, 6 种试样都显示有 2 个主峰和 1 个平缓的峰, 说明试样的取向度很差。静电纺无盐 1% LiCl 2% LiCl 3% LiCl 和 4% LiCl 的 10% PAN/DMAC 溶液得到的纳米纤维的衍射图几乎相同, 说明 LiCl 含量的增加未影响纳米纤维的晶态结构。聚丙烯腈粉末的主峰较静电纺纳米纤维的峰高很多, 其结晶比其它 5 种纳米纤维的好。



a—聚丙烯腈粉末; b—无盐; c—含 1% LiCl;  
d—含 2% LiCl; e—含 3% LiCl; f—含 4% LiCl

图 3 X 射线衍射图

Fig. 3 X ray diffraction patterns

表 3 X 射线衍射图的峰值

Tab.3 Peaks of all the six samples

试样	第 1 个峰		第 2 个峰		第 3 个峰	
	$2\theta(^{\circ})$	$d/\text{nm}$	$2\theta(^{\circ})$	$d/\text{nm}$	$2\theta(^{\circ})$	$d/\text{nm}$
a	16.859	52.546	27.579	32.317	38.637	23.284
b	17.061	51.929	27.586	32.308	38.987	23.083
c	16.857	52.551	27.560	32.338	39.210	22.957
d	16.941	52.293	27.521	32.383	38.955	23.101
e	17.120	51.750	27.600	32.293	39.670	22.701
f	16.880	52.484	26.858	33.167	39.876	22.589

6 种试样的结晶度见表 4。可以看出, 静电纺聚丙烯腈纳米纤维的结晶度比聚丙烯腈粉末的低。聚丙烯腈粉末制备溶液的过程中, 粉末的结晶遭到破坏。尽管腈基的极性很强, 静电力的作用也有利于结晶, 但是静电纺丝时, 射流的固化速率在 ms 级以下, 纤维没有足够的时间和空间结晶, 所以静电纺纳米纤维的结晶度低。含盐溶液所纺纳米纤维的结晶度比不含盐的低, 说明添加 LiCl 影响了射流的表面电荷分布, 使得静电力在纺程中的牵伸作用更加复杂, 纺得纤维结晶度更低。

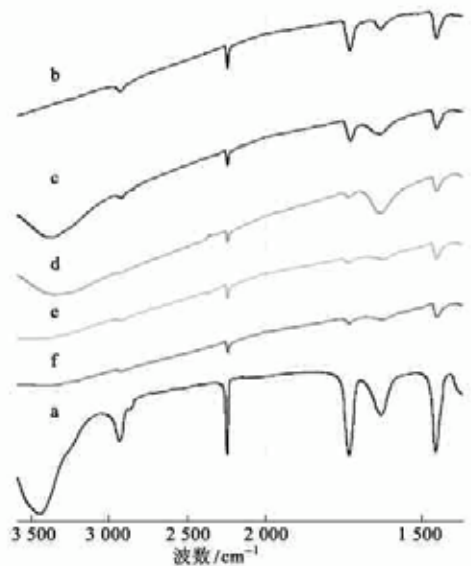
表 4 试样的结晶度

Tab.4 Crystallinity of samples

试样	结晶度/ %	试样	结晶度/ %
a	37.26	d	22.89
b	36.02	e	27.76
c	25.11	f	33.14

## 2.4 红外光谱分析

聚丙烯腈粉末、静电纺无盐 1% LiCl 2% LiCl、3% LiCl 和 4% LiCl 的 10% PAN/DMAC 溶液得到的纳米纤维的红外光谱见图 4。如果毡中溶剂二甲基乙酰胺还有残留, 那么二甲基乙酰胺中的叔酰胺基团会在  $1670 \sim 1630 \text{ cm}^{-1}$  处产生吸收峰, 但图中 b~f 中  $1631 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰并没有明显的增强, 说明聚丙烯腈纳米纤维中溶剂二甲基乙酰胺在纺丝过程或纺丝之后挥发掉了。  $2240 \text{ cm}^{-1}$  左右是腈基的特征吸收峰。从图中可以看出, 6 种试样在  $2240 \text{ cm}^{-1}$  附近都出现明显的特征吸收峰, 所有试样吸收峰的形状大致相同。说明聚丙烯腈粉末配成溶液并纺丝的过程中, 溶剂 DMAC 和所加的盐没有与聚丙烯腈反应, 聚丙烯腈大分子的结构未产生较大的变动。加盐有利于静电纺丝且不会改变聚丙烯腈的化学结构。



a—聚丙烯腈粉末; b—无盐; c—含 1% LiCl;  
d—含 2% LiCl; e—含 3% LiCl; f—含 4% LiCl

图 4 聚丙烯腈试样的红外光谱图

Fig.4 Infrared spectrum of PAN samples

## 3 结论

含不同质量分数 LiCl 的 PAN 纺丝液纺得的纳  
(下转第 8 页)

(上接第 3 页)

米纤维直径从大到小排列顺序为: 4% LiCl > 3% LiCl > 2% LiCl > 1% LiCl。不含 LiCl 和含 LiCl 的纺丝液所纺纳米纤维的 X 射线衍射图大致相同, 说明 LiCl 的加入并未影响纳米纤维的结晶结构。红外光谱分析表明加盐有利于静电纺丝且不会改变聚丙烯腈的化学结构。 FZXB

#### 参考文献:

[ 1 ] Theron S A, Zussmana E, Yarin A L. Experimental investigation of the governing in the electrospinning of polymer solutions[ J ]. Polymer, 2004, 45 : 2017 .  
[ 2 ] Demir M M, Yilgor I, Yilgor E, et al. Electrospinning of

polyurethane fibers[ J ]. Polymer, 2002, 43 : 3303 .

[ 3 ] Fong H, Chun I, Reneker D H. Beaded nanofibers formed during electrospinning[ J ]. Polymer, 1999, 40 : 4585 .  
[ 4 ] Qin X H, Wan Y Q, He J H, et al. Effect of LiCl on electrospinning of PAN polymer solution : theoretical analysis and experimental verification[ J ]. Polymer, 2004, 45 : 6409 .  
[ 5 ] Qin X H, Wang S Y, Sandra T, et al. Effect of LiCl on the stable length of electrospinning jet by PAN polymer solution[ J ]. Material Letters, 2005, 59 : 3102 .  
[ 6 ] 季涛,倪朝晖,徐山青,等.静电纺 PAN 纤维微波活化技术及其吸附性能[ J ].纺织学报,2006,27(3) :16 - 20 .