

## 电纺聚乙烯醇超细纤维膜的性能研究\*

张春雪<sup>1,2</sup> 袁晓燕<sup>1\*\*</sup> 邬丽丽<sup>1</sup> 盛京<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>天津大学材料科学与工程学院 天津 300072)(<sup>2</sup>天津理工大学生物与化学工程学院 天津 300191)

**摘 要** 由电纺制备聚乙烯醇(PVA)超细纤维膜,以扫描电镜观察纤维的微观形貌,用X射线衍射研究超细纤维膜的结晶行为,并测定了PVA超细纤维膜的力学性能和吸水性.结果表明,PVA超细纤维的平均直径为 $(184 \pm 26)$  nm,超细纤维中PVA的结晶度和晶体有序程度较浇铸膜低,超细纤维膜的拉伸强度、模量和断裂伸长率均较浇铸膜差,吸水率在300%以上,高于浇铸膜.

**关键词** 聚乙烯醇,电纺,超细纤维膜,性能

聚合物纳米纤维在过滤、医学、光电等许多重要领域具有潜在的应用前景.电纺作为一种直接且相对容易的纳米纤维制备方法,具有大规模连续生产纳米纤维的潜力,近年来受到广泛关注<sup>[1,2]</sup>.

从原理上讲,电纺是借助于高压电场作用由聚合物溶液或熔体形成纳米超细纤维的方法.在电纺过程中,处于毛细管出口的聚合物液滴受高压电场作用而克服本身的表面张力,形成喷射细流.经不稳定弯曲运动,喷射细流进一步受到拉伸,同时溶剂蒸发(或熔体冷却),从而在接收屏上形成超细纤维膜.超细纤维直径一般小于1  $\mu$ m,甚至可达几十纳米<sup>[3-5]</sup>.电纺制成的超细纤维膜,具有多孔结构,且有较高的比表面积,这类材料在过滤膜、伤口敷料以及人工血管等许多方面具有潜在的应用前景.这种较为特殊的聚合物加工方法对材料的结构及性能有很大影响,特别是在溶液电纺中,喷射细流的比表面积较高,溶剂的挥发速度和聚合物纤维的形成速度较快,纤维在短时间内形成,通常使聚合物的结晶度降低,并影响超细纤维膜的性能<sup>[6,7]</sup>,因此研究电纺过程对超细纤维膜的结构与性能的影响对其进一步应用具有重要意义.

聚乙烯醇(PVA)是由聚醋酸乙烯酯水解而成的一种水溶性聚合物,高醇解度的PVA具有结晶性.本文采用电纺法制备高醇解度的PVA超细纤维膜,利用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)对PVA超细纤维膜的微观结构进行系统研究,并测

定纤维的力学性能和吸水性,考察电纺过程对PVA纤维结构及性能的影响.

### 1 实验部分

#### 1.1 材料

PVA(醇解度98%,聚合度 $1700 \pm 50$ ,工业级,北京有机化工厂).以蒸馏水为溶剂,配成溶液.交联剂为50%的戊二醛水溶液.

#### 1.2 PVA超细纤维膜的制备

以水为溶剂在加热条件下制备7%的PVA溶液.将此溶液注入到注射器中,注射器针头与高电压相连(MGD-1A型,天津大学),调节电压为10 kV.PVA溶液的流量由注射泵(WZ-50C2,浙江)控制为0.2 mL/h.PVA超细纤维膜收集到置于针头下方的接地铝箔(接收屏)上(10 cm  $\times$  10 cm),针头与铝箔之间的距离为10 cm.收集12 h后即成为超细纤维膜,室温下放置48 h使之进一步干燥.为便于比较,将同样溶液浇铸在玻璃板上,室温下晾干,制成浇铸膜.

将含有戊二醛的PVA溶液电纺,得到PVA超细纤维膜.将超细纤维膜浸泡在0.225 mol/L的盐酸中2 h,洗涤、室温下干燥,得到交联的PVA超细纤维膜.

#### 1.3 PVA超细纤维膜的表征

超细纤维膜经喷金后,在Philips XL-30 SEM下观察其微观形貌,并在Rigaku Dmax-2500 XRD仪上进行分析,以CuK $\alpha$ 射线为光源,扫描速度为3 ( $^{\circ}$ )/min.

\* 2004-11-12 收稿,2005-02-23 修稿;教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(项目号20020056048)资助;

\*\* 通讯联系人, E-mail: yuanxy@tju.edu.cn

将厚度为 0.03 ~ 0.04 mm 的 PVA 超细纤维膜裁成 100 mm × 10 mm 的长条形样片,在 Testometric M350-20KN 拉伸仪上于室温下进行单轴拉伸试验,拉伸速度为 5 mm/min. 为便于比较,同样条件下测定 PVA 浇铸膜的力学性能。

采用称重法测试 PVA 超细纤维膜的吸水性能. 将 1 cm × 1 cm 的 PVA 超细纤维膜烘干后称重 ( $W_d$ ), 然后将其浸泡在蒸馏水中, 每隔一定时间取出, 用滤纸吸干表面水分后称重 ( $W_w$ ). 超细纤维膜的吸水率按下式计算:

$$\text{Water up-take} = (W_w - W_d) / W_d \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVA 超细纤维膜的微观形貌

在电纺过程中, 电场中流体的非轴对称不稳定性使纤维成螺旋状运动, 并无规分布在接收屏上<sup>[8]</sup>. PVA 超细纤维膜呈白色不透明状, 这是由于其具有很高的孔隙率, 产生光散射的结果. 图 1 为给定电纺条件下, 放大 1 万倍的 PVA 超细纤维膜 SEM 照片以及纤维直径的分布图. 由图可以清楚的看出纤维无规的排列, 纤维间存在一定程度的粘结. 纤维直径集中在 150 ~ 250 nm 之间, 平均直径为  $(184 \pm 26)$  nm.

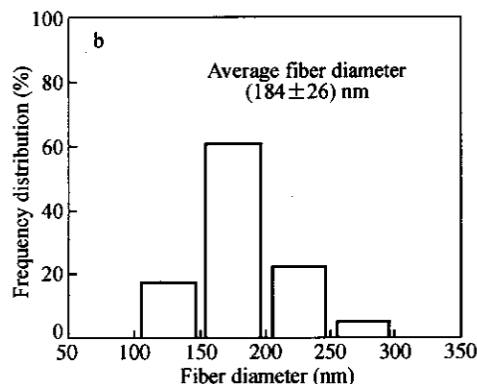
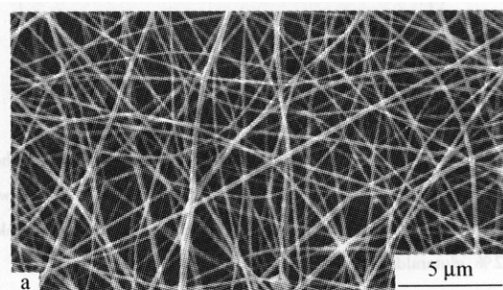


Fig. 1 SEM micrograph (a) of electrospun PVA fibers and fiber diameter distribution (b)

### 2.2 PVA 超细纤维膜的 XRD 分析

高醇解度的 PVA 是结晶聚合物, PVA 的单斜

晶会在  $2\theta = 11.3^\circ(100)$ 、 $19.7^\circ(101)$ 、 $22.9^\circ(200)$ 、 $28^\circ(201)$ 、 $32.5^\circ(002)$  和  $40.9^\circ(111)$  处出现衍射峰<sup>[9]</sup>. 图 2 给出了不同 PVA 样品的 XRD 衍射图. PVA 原料(图 2a)和 PVA 浇铸膜(图 2b)在  $2\theta$  为  $11.2^\circ$ 、 $19.4^\circ$ 、 $22.6^\circ$  和  $40.7^\circ$  附近出现了 4 个较强的衍射峰, 而 PVA 超细纤维膜(图 2c, d)只在  $2\theta = 19.7^\circ(101)$  及  $22.6^\circ(200)$  附近出现了 2 个较弱的宽衍射峰, 这表明 PVA 超细纤维膜的结晶度和晶体的有序性均低于浇铸膜及其原料. 退火后, 超细纤维膜的晶体有序性仍然很低. 在电纺中, 由于电场力的拉伸作用, 聚合物喷射细流会受到较强的剪切作用, 这种剪切作用会促进聚合物分子沿拉伸方向取向. 但在电纺过程中, 喷射细流的直径迅速下降至  $1 \mu\text{m}$  以下, 高的比表面积使溶剂快速挥发, 因此 PVA 纤维的结构是在短时间内快速形成的, 使得其结晶度和晶体的完善程度都受到了影响.

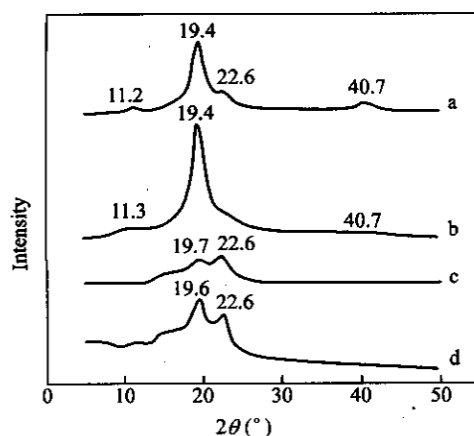


Fig. 2 XRD patterns

- a) Commercial PVA; b) Casting PVA film;  
c) Electrospun PVA fiber membrane without annealing;  
d) Electrospun PVA fiber membrane after annealing

### 2.3 PVA 超细纤维膜的力学性能

PVA 超细纤维膜的拉伸曲线如图 3 所示, 其拉伸强度为  $(5.10 \pm 0.77)$  MPa, 模量为  $(236 \pm 27)$  MPa, 断裂伸长率为  $(8.28 \pm 2.38)\%$ . PVA 浇铸膜的拉伸强度为  $(58.8 \pm 12.0)$  MPa, 模量为  $(2.23 \pm 0.16)$  GPa, 伸长率为  $(165 \pm 18)\%$ , 比 PVA 超细纤维膜高一个数量级. 这主要是因为 PVA 超细纤维膜有较高的孔隙率, 是一种疏松结构, 而 PVA 浇铸膜是致密膜; 此外, PVA 超细纤维膜的纤维排列是无规的, 纤维之间的粘结点, 使超细纤维膜成为准连续相, 这些连接点的分布对纤维膜的力学

性能起决定作用<sup>[10]</sup>.而前面的微观形貌分析表明,高醇解度的 PVA 超细纤维之间仅有轻微的粘结,随着拉伸的进行,粘结点不断被破坏,超细纤维重新排列,纤维断裂,直至最后 PVA 超细纤维膜完全断裂.因此,PVA 超细纤维膜的拉伸力学性能相对浇铸膜来讲均较低.

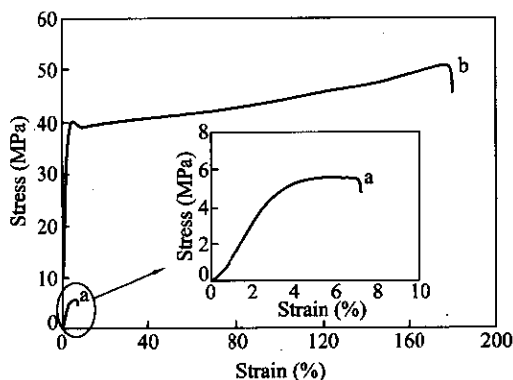


Fig. 3 Stress-strain curves of electrospun PVA fiber membrane (a) and casting PVA film (b)

图 4 给出了交联的 PVA 超细纤维膜的拉伸曲线,图中可见交联后 PVA 超细纤维膜的力学性能比未交联的稍有提高,但仍然大大低于浇铸膜,说明交联的 PVA 超细纤维膜的力学性能主要还是由纤维间的粘接点及其分布决定的.

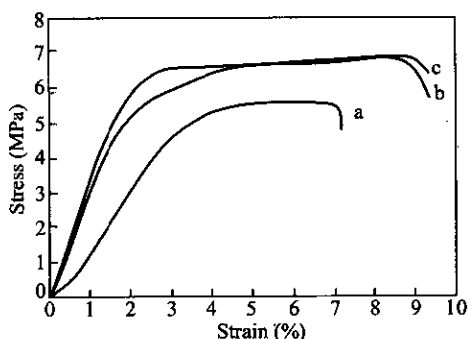


Fig. 4 Stress-strain curves of crosslinked electrospun PVA fiber membrane

a) Electrospun PVA fiber membrane without crosslinking; b) Electrospun PVA fiber membrane crosslinked with 1% glutaraldehyde; c) Electrospun PVA fiber membrane crosslinked with 2% glutaraldehyde

## 2.4 PVA 超细纤维膜的吸水性

将戊二醛直接加入 PVA 溶液中,利用电纺制

备含有交联剂的 PVA 超细纤维膜,然后在盐酸的催化下得到均匀交联的 PVA 超细纤维膜.实验中发现戊二醛量超过 3% 时,虽然溶液还有流动性,但电纺已不能进行,说明交联剂加入量过高会使 PVA 溶液形成凝胶,在电场中不能形成稳定细流.

图 5 给出了交联前后 PVA 超细纤维膜以及 PVA 浇铸膜的吸水率随时间变化曲线.PVA 超细纤维膜的吸水率高于浇铸膜,主要有以下原因(1) PVA 超细纤维膜具有很高的孔隙率,水可以被吸收并保留在纤维之间的缝隙中;(2) PVA 超细纤维膜具有很高的比表面积,可以充分与水接触;(3) 超细纤维膜具有较低的结晶度,水分子可迅速扩散到纤维内部.戊二醛交联的超细纤维膜的吸水率略低于未交联的 PVA 超细纤维膜,交联剂加入量对超细纤维膜吸水性能的影响不明显.

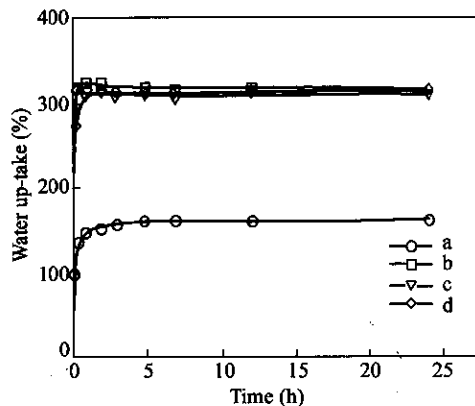


Fig. 5 Water up-take of PVA as a function of immersion time

a) Casting film; b) Electrospun PVA fiber membrane without crosslinking; c) Electrospun PVA fiber membrane crosslinked with 1% glutaraldehyde; d) Electrospun PVA fiber membrane crosslinked with 2% glutaraldehyde

综上所述,电纺法制成的 PVA 超细纤维膜,纤维的平均直径可达 184 nm. XRD 研究表明,电纺 PVA 超细纤维膜的结晶度及晶体的有序性均低于 PVA 浇铸膜. PVA 超细纤维之间的粘结使 PVA 超细纤维膜具有一定的力学强度,但远低于浇铸膜. PVA 超细纤维膜的吸水率较浇铸膜高,交联对其吸水性影响较小.

## REFERENCES

- Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, Ramakrishna S. Composite Sci Tech, 2003, 63: 2223 ~ 2253
- Zeng Jing (曾敬), Chen Xuesi (陈学思), Jing Xiabin (景遐斌). Polym Bull (高分子通报), 2003, (6): 44 ~ 47; 57
- Fong H, Chun I, Reneker D H. Polymer, 1999, 40: 4585 ~ 4592
- Shin Y M, Hohman M M, Brenner M P, Rutledge G C. Polymer, 2001, 42: 9955 ~ 9967
- Fong H, Liu W, Wang C S, Vaia R A. Polymer, 2002, 43: 775 ~ 780

- 6 Fong H, Reneker D H. J Polym Sci-Polym Phys, 1999, 37: 3488 ~ 3493
- 7 Dersch R, Liu T Q, Schaper A K. J Polym Sci-Polym Chem, 2003, 41: 545 ~ 553
- 8 Hohman M M, Shin M, Rutledge G, Brenner M P. Phys Fluids, 2001, 13: 2201 ~ 2220
- 9 Lee Y M, Kim S H, Kim S J. Polymer, 1996, 37: 5897 ~ 5905
- 10 Lee K H, Kim K Y, Ryu Y J, Kim K W, Choi S W. J Polym Sci-Polym Phys, 2003, 41: 1256 ~ 1262

## PROPERTIES OF ULTRAFINE FIBROUS POLY(VINYL ALCOHOL) MEMBRANES BY ELECTROSPINNING

ZHANG Chunxue<sup>1,2</sup>, YUAN Xiaoyan<sup>1</sup>, WU Lili<sup>1</sup>, SHENG Jing<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

(<sup>2</sup> School of Biotechnology and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191)

**Abstract** Ultrafine fibrous membranes of poly(vinyl alcohol) (PVA) were prepared by electrospinning from aqueous solutions of fully hydrolyzed PVA. The morphology of the electrospun PVA fibers was observed under a scanning electron microscope. The crystallization behavior was investigated by X-ray diffraction (XRD). Mechanical properties and water up-take of the fibrous PVA membrane were also evaluated. Results suggested that the average diameter of ultrafine PVA fibers was  $(184 \pm 26)$  nm. XRD analysis exhibited poor development of crystallinity in electrospun fibrous PVA membranes. The tensile strength, tensile modulus and elongation at break of the fibrous PVA membrane were  $(5.10 \pm 0.77)$  MPa,  $(236 \pm 27)$  MPa and  $(8.28 \pm 2.38)\%$  respectively, indicating weak mechanical properties compared with the casting PVA film. Water up-take of fibrous PVA membranes was more than 300%, higher than that of the casting PVA film. Crosslinking of the fibrous PVA membrane did not show significant influence on its water up-take.

**Key words** Poly(vinyl alcohol), Electrospinning, Ultrafine fiber membrane, Properties