

热压处理提升聚乙烯醇纳米纤维膜水稳定性的研究

李玉青,李婷婷,张志明*,王志远

(华北理工大学材料科学与工程学院,河北省无机非金属材料重点实验室,唐山 063009)

摘要:通过静电纺丝技术制备了聚乙烯醇(PVA)纳米纤维膜,研究了热压处理的条件(温度、压力、时间)对提升 PVA 纤维膜水稳定性的影响。随着热压温度的增加,PVA 纤维膜的水稳定性增强,红外测试显示,不同温度(50℃、100℃、155℃)热压处理,水稳定性增强的机理不同。扫描电镜照片及水稳定性测试表明,与单纯加热处理相比,热压处理可在较低温度下达到较高温度的效果,压力起到了协同作用。热压压力大于 4MPa 后,纤维膜的水稳定性无明显提升,热压时间对不同温度处理的 PVA 纤维膜的水稳定性影响有明显差异。综合考虑 PVA 的性能和水稳定性,最佳热压处理条件为 100℃,4MPa,2min。

关键词:静电纺丝; 聚乙烯醇; 纳米纤维膜; 热压处理; 水稳定性

聚乙烯醇(PVA)由于具备优异的物理化学性能,如高亲水性、易加工、耐化学腐蚀、生物相容性好、无毒无害等而被广泛应用于多个领域^[1]。PVA 是一种水溶性聚合物,可以水为溶剂将其静电纺丝制备成纳米纤维膜。静电纺丝纤维膜中溶剂残留不可避免,以水为溶剂的纳米纤维膜不会对人体产生毒害作用,因此,PVA 纳米纤维膜在生物医药领域具有十分重要的应用价值。但 PVA 纤维膜的水溶性也是制约其应用的一个主要问题,在水溶液环境中应用会因溶解而失去特有的纳米纤维结构,进而影响性能。化学交联曾是提高 PVA 水稳定性的主要方法,但化学交联剂如戊二醛、甲醛、乙醛等^[2,3]都具有一定的毒性,交联后的 PVA 纤维膜已不符合医用标准。因此,通过物理方法提高 PVA 纤维膜的水稳定性是一个潜在的有效途径。Kyung 等^[4]将 PVA/AgNO₃ 复合纤维膜在 155℃ 加热 3min,发现复合纤维膜的水稳定性明显提高。Zhou 等^[5]将 Ag/PVA/SiW₁₂ 纳米纤维膜在真空干燥箱中 110℃ 加热 24h,发现 PVA 的结晶度增加,复合纤维膜的溶解性下降。本文采用热压处理的方法来提高 PVA 纳米纤维膜的水稳定性,研究热压温度、压力、时间对 PVA 水稳定性的影响,并与单纯加热处理进行对比,寻找提高 PVA 纳米纤维膜水稳定性的最佳条件。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

PVA: $\overline{M}_w=75000$,国药集团化学试剂有限公司;十二烷基硫酸钠:分析纯,天津福晨化学试剂厂;去离子水:自制。

高压直流电源:DW-P503-4ACCD,天津市东文高压电源厂;微量注射泵:78-9100C,Cole Palmer Instrument Company;场发射扫描电子显微镜:S-4800,日本日立公司;平板硫化机:XLB-350×350,江都市天发试验机械厂;红外光谱仪:Nicolet380,美国尼高力公司。

1.2 PVA 纳米纤维膜的制备

在 10mL 去离子水中加入 1.2g PVA,80℃ 密封搅拌 1h,冷却至室温,继续搅拌 3h,加入数滴十二烷基硫酸钠水溶液,搅拌均匀,即得澄清纺丝溶液。用带有针头(内径 0.5mm)的注射器抽取纺丝溶液,置

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.07.009

收稿:2014-11-02;修回:2015-01-28;

基金项目:国家自然科学基金(批准号:51172062);河北省科技支撑计划项目(批准号:12213802);河北省高等学校科学技术研究项目(批准号:QN2014051);

* 通讯联系人:张志明(1979—),男,副教授,博士,主要从事聚合物基纳米复合材料的研究。E-mail: zhangzhiming1942@163.com.

于微量注射泵上,设置纺丝电压为 18KV,流速为 0.3mL/h,接收距离为 12cm,以铝箔为接收板收集纤维。

1.3 PVA 纳米纤维膜的热压处理

将具有一定厚度的 PVA 纤维膜连同铝箔放在平板硫化机上,分别用不同温度(50℃,100℃,155℃)、不同压力(2MPa,4MPa,6MPa)、不同时间(2min,5min,8min)进行模压,然后用镊子将纤维膜与铝箔分离。

1.4 PVA 纳米纤维膜的水稳定性

将在不同热压条件下处理得到的 PVA 纳米纤维膜(200mg)分别浸入到 100mL 去离子水(20℃,恒温)中,密封静置,每隔 24h 取出一次,40℃真空干燥 12h,称重,连续 5 次。

1.5 测试表征

1.5.1 红外分析 取一定厚度的纤维膜直接进行红外测试。

1.5.2 形貌分析 将浸泡 24h 后的 PVA 纤维膜真空干燥后,表面喷金处理,通过扫描电镜观察其形貌。

2 结果与讨论

2.1 红外分析

PVA 纳米纤维膜的红外光谱如图 1 所示。其中(a)为未进行任何处理的纤维膜,(b)为 155℃真空加热 3min 的纤维膜,(c)-(e)分别为 50℃、100℃、155℃热压处理的纤维膜。在未处理的 PVA 纤维膜的红外光谱中,3419cm⁻¹、2943cm⁻¹、1120cm⁻¹分别对应于 O—H、C—H、C—O 的伸缩振动峰^[6]。155℃真空加热后,在 1140cm⁻¹处出现了一个新的峰,对应于结晶区的 C—C 伸缩振动^[7],这与文献报道的基本一致^[5]。该波数的峰也同样出现在了 100℃和 155℃热压处理后的 PVA 纤维膜的红外光谱中,说明这三种处理方式都会使 PVA 的结晶度增加。这主要是因为,三种处理方式的温度均在 PVA 的玻璃化温度之上,分子链段具备了足够的运动能力,趋向于排列更加有序,有利于 PVA 纤维膜结晶度的增加^[8]。在 50℃热压处理的 PVA 纤维膜的红外光谱中未见 1140cm⁻¹的峰,说明低于 PVA 玻璃化温度的热压处理不能增加其结晶度。但 3419cm⁻¹处的峰明显变宽,且向低波数偏移,这可能是因为热压促进了 PVA 分子间氢键的形成。155℃热压处理的红外光谱中,在 1239cm⁻¹处出现了一个小峰,对应于脂肪族醚键的信号区域,这可能是由于在压力和 155℃高温的共同作用下,PVA 分子间发生了部分的脱水醚化。

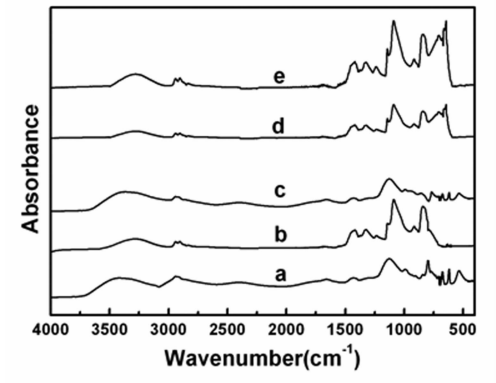


图 1 PVA 纳米纤维膜的全反射红外光谱

a. 未处理 PVA;b. 热烘 155℃;c. 热压 50℃(4MPa,2min);d. 热压 100℃(4MPa,2min);e. 热压 155℃(4MPa,2min)

Figure 1 ATR-IR spectra of PVA nanofiber membranes with different treatments

a. PVA untreated;b. PVA with the pure heat treatment at 155℃;c. PVA with hot pressing at 50℃(4MPa, 2min);
d. PVA with hot pressing at 100℃(4MPa, 2min);e. PVA with hot pressing at 155℃(4MPa, 2min)

2.2 PVA 纤维膜的形貌分析

图 2 为不同条件处理的 PVA 纤维膜在水中浸泡 24h 后的扫描电镜照片。从图中可以看出,未处理的 PVA 纤维膜浸泡 24h 后已看不到纤维结构,该纤维膜在水中有明显的溶解现象。155℃真空加热处理的纤维膜发生了溶胀,纤维出现了少许的粘连和溶并,但并无明显的溶解现象,这与文献报道的一致^[8]。50℃热压处理的纤维膜也发生了溶解,纤维结构开始变得模糊,但尚可看见部分纤维,说明热压条件下更多分子间氢键的形成在一定程度上也可提高 PVA 纤维膜的稳定性。100℃热压处理的纤维膜形貌与 155℃真空加热处理的类似,说明在压力的协同作用下,较低温度的热处理可在一定范围内产生较高温度的效果。155℃热压处理的纤维膜浸泡 24h 后纤维形貌无明显变化,这进一步印证了红外分析的结果,即在该条件下 PVA 分子间发生了部分的脱水醚化,降低了 PVA 的溶解性。

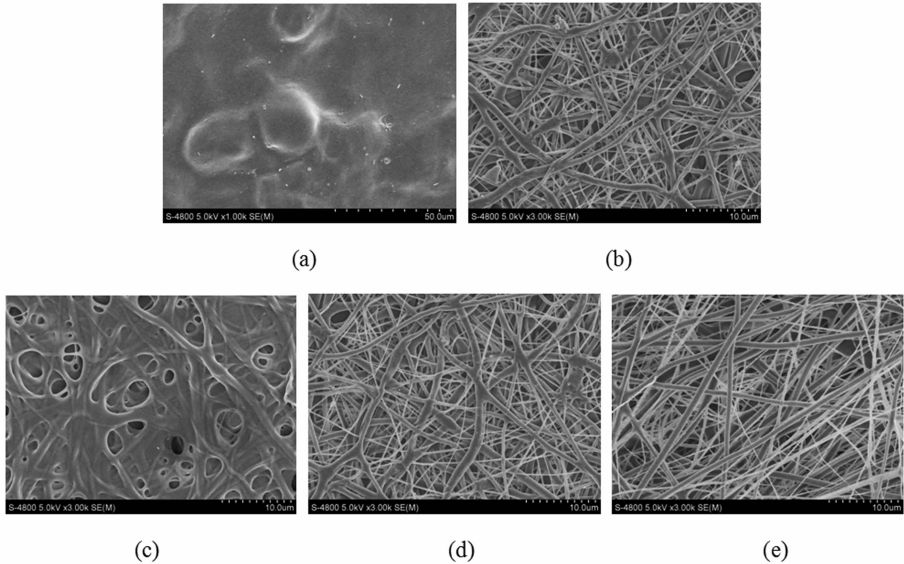


图 2 不同条件处理的 PVA 纳米纤维膜在水中浸泡 24h 后的扫描电镜照片
(a)未处理 PVA;(b)热烘 155℃;(c)热压 50℃;(d)热压 100℃;(e)热压 155℃

Figure 2 SEM of PVA nanofiber membrane treated at different conditions and soaked for 24h

a. PVA untreated;b. PVA with the pure heat treatment at 155℃;c. PVA hot-pressed at 50℃;
d. PVA hot-pressed at 100℃;e. PVA hot-pressed at 155℃

2.3 PVA 纳米纤维膜的水稳定性

2.3.1 热压温度的影响 将不同热压温度下处理的 PVA 纳米纤维膜在水中连续浸泡 5 个 24h,其质量损失率如图 3 所示。从图中可以看出,50℃热压处理的纤维膜质量损失最快,虽然浸泡 24h 后质量损失并不明显,但浸泡 72h 后,质量损失已接近 80%,说明 PVA 分子间的氢键作用对纤维膜水稳定性的提升非常有限,纤维膜被水充分渗透后质量迅速下降。100℃热压处理的纤维膜质量损失较慢,48h 之内基本无明显质量损失,浸泡 120h 后,质量损失达到 21.8%,说明 PVA 结晶度的提高对纤维膜水稳定性的提升有明显作用。155℃热压处理的纤维膜质量损失更少,浸泡 120h 后,质量损失仅为 10.1%,这主要是因为,脱水醚化会使 PVA 丧失溶解性。但脱水醚化会造成—OH 的损失,影响 PVA 纳米纤维膜的性能,因此综合考虑,热压的最佳温度为 100℃。

2.3.2 热压压力的影响 图 4 为不同温度下,不同热压压力处理的 PVA 纤维膜浸泡 120h 后的质量损失率。从图中可以看出,压力从 2MPa 增加到 4MPa 时,PVA 纤维膜的水稳定性均有一定提升,但当压力继续增加到 6MPa 时,PVA 纤维膜的水稳定性无明显变化。这说明热压处理过程中,温度起决定性作用,压力为协同作用。压力过小时,协同作用不明显,PVA 纤维膜水稳定性的提升幅度较小。但压力也并非越大越好,当压力已增加到可产生明显的协同作用时,继续增加压力不但对 PVA 水稳定性的提升无

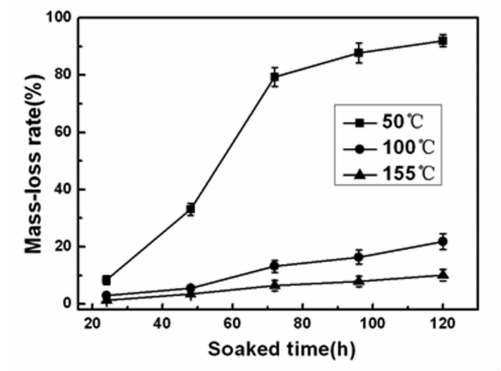


图 3 不同热压温度处理的 PVA 纳米纤维膜的质量损失率随浸泡时间的变化(4MPa,2min)

Figure 3 Mass-loss rate of PVA nanofiber membrane with different soaked time after hot-pressing at different temperature(4MPa, 2min)

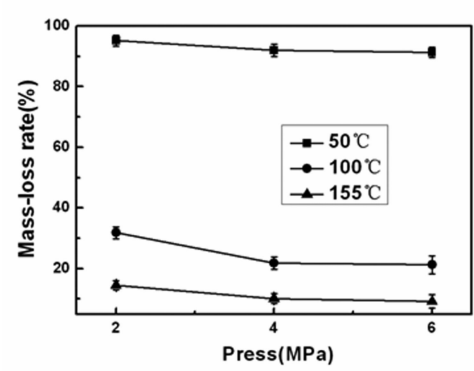


图 4 不同热压压力处理的 PVA 纳米纤维膜浸泡 120h 后的质量损失率(2min,不同温度)

Figure 4 Mass-loss rate of PVA nanofiber membrane hot-treated at different press after soaking for 120h (2min, at different temperature)

明显作用,而且还可能导致纤维粘连严重,甚至无法完整地与铝箔分离。

2.3.3 热压时间的影响 图 5 为不同温度,4MPa 条件下,不同热压时间处理的 PVA 纤维膜浸泡 120h 后的质量损失率。从图中可以看出,热压时间的增加对 50℃处理的 PVA 纤维膜的水稳定性影响并不明显,100℃处理的略有上升,155℃处理的有明显提升。这可能是因为,三个温度热压对 PVA 纤维膜水稳定性的提升机理不同。50℃热压是由于氢键增加引起 PVA 纤维膜水稳定性提高,氢键的形成主要受—OH之间距离和方向的影响,且氢键具有饱和性,在一定压力和温度下,热压时间的增加并不能有效增加氢键的数目。100℃热压增加了 PVA 的结晶度,结晶度的变化主要受控于结晶动力学,与时间有一定相关。而 155℃热压处理会引发部分 PVA 中的一OH脱水醚化,随着时间的增加,醚化程度增大,纤维膜逐渐趋向于不溶解。但—OH的损失会导致 PVA 性能的改变,从而失去某些应用价值,因此,热压时间并非越长越好。

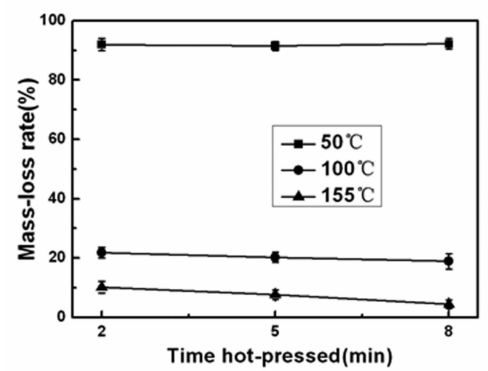


图 5 不同热压时间处理的 PVA 纳米纤维膜浸泡 120h 后的质量损失率(4MPa,不同温度)

Figure 5 Mass-loss rate of PVA nanofiber membrane hot-treated at different press time after soaking for 120h (4MPa, at different temperature)

3 结论

以水为溶剂运用静电纺丝技术制备了 PVA 纳米纤维膜,研究了热压处理条件对提升纤维膜水稳定性的影响,为 PVA 纳米纤维膜在生物医药领域的应用奠定基础。随着热压温度的增加,PVA 纤维膜的

水稳定性逐渐增强,红外测试显示,不同温度热压,水稳定性增强的机理不同。50℃热压促使纤维膜中氢键增多,可在一定范围内提升 PVA 纤维膜的水稳定性;100℃热压提高了 PVA 的结晶度,纤维膜水稳定性增加明显(连续浸泡 14 天质量损失达到 94.7%);155℃热压引起了 PVA 中—OH 脱水醚化,纤维膜逐渐趋向于不溶。扫描电镜照片及水稳定性测试表明,与单纯加热处理相比,热压处理可在较低温度下实现较高温度的效果,压力在处理过程中起到协同作用。PVA 纤维膜的水稳定性在热压压力增加到 4MPa 后,再无明显提升。热压时间对不同温度处理的 PVA 纤维膜的影响不同,主要源于纤维膜水稳定性提升的机理不同。综合考虑 PVA 纳米纤维膜的性能和水稳定性,热压处理的最佳条件为 100℃, 4MPa, 2min。

参考文献:

- [1] Shao C, Kim H Y, Gong J, Ding B, Lee D R, Park S J. *Mater Lett*, 2003, 57(9/10): 1579~1584.
- [2] Kurihara S, Sakamaki S, Mogi S, Ogata T, Nonaka T. *Polymer*, 1996, 37(7): 1123~1128.
- [3] Gao L, Seliskar C J. *Chem Mater*, 1998, 10(9): 2481~2489.
- [4] Kyung H H. *Polym Engin Sci*, 2007, 47(1): 43~49.
- [5] Sui C H, Li C, Guo X H, Cheng T X, Gao Y K, Zhou G D, Gong J, Du J S. *Appl Surf Sci*, 2012, 258(18): 7105~7111.
- [6] Yang G, Pan Y, Gao F, Gong J, Cui X, Shao C, Guo Y, Qu L. *Mater Lett*, 2005, 59(4): 450~455.
- [7] Wong K K H, Zinke-Allmang M, Wan W. *J Mater Sci*, 2010, 45(9): 2456~2465.
- [8] 刘瑞雪, 刘太奇, 操彬彬. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(4): 152~155.

Study on the Stability in Water of PVA Nanofiber Membrane through Hot Pressing Processing

LI Yu-qing, LI Ting-ting, ZHANG Zhi-ming*, WANG Zhi-yuan

(College of Material Science and Engineering, North China University of Science and Technology,
Hebei Provincial Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials, Tangshan 063009, China)

Abstract: Polyvinyl alcohol (PVA) nanofiber membranes were prepared by electrospinning technique. Influence of conditions (temperature, pressure, time) on the water stability of PVA fiber membrane after hot pressing were studied. With temperature increased, the water stability of PVA fiber membranes was raised. ATR-IR showed improvement of water stability act through different mechanisms during hot press processing at different temperatures (50℃, 100℃, 155℃). Scanning electron microscopy and water stability tests showed that hot pressing treatment at lower temperature had reached the same results as obtained by the pure heat treatment at higher temperature because of synergistic effect of pressure. When the pressure was larger than 4MPa, the water stability of the fiber membrane appeared no obvious promotion. There was a clear difference about the effect of hot pressing time on the stability of PVA fiber membrane in water treated at different temperatures. Combined performances with water stability of PVA, the best conditions of hot pressing processing were 100℃, 4MPa and 2min.

Key words: Electrospinning; Polyvinyl alcohol; Nanofiber membrane; Hot pressing processing; Water stability