

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.012

水性聚氨酯 / 聚乙烯醇复合纳米纤维的制备及结构研究^{*}

王艳^{1,2}, 苑会林², 李小虎¹, 丁玉梅¹, 杨卫民¹

(1. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029; 2. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 将水性聚氨酯 (WPUR) 与聚乙烯醇 (PVAL) 按照不同质量比制备质量分数为 8% 的纺丝溶液, 通过静电纺丝制备 WPUR/PVAL 复合纳米纤维。运用扫描电子显微镜、傅立叶变换红外光谱仪和 X 射线衍射仪对 WPUR 与 PVAL 质量比不同的纺丝溶液制备的复合纳米纤维的微观形貌和结构进行分析。实验结果表明, PVAL 的含量对复合纳米纤维的形成和形貌起着决定性的作用, 随着溶液中 PVAL 含量的增加, 纺丝过程中纺丝液逐渐从不连续复合纳米纤维转变为连续均匀的复合纳米纤维, 纤维直径逐渐增大, 当纺丝液中 WPUR 与 PVAL 的质量比为 30 : 70 时, 得到的复合纳米纤维形貌最佳, 其平均直径为 330.8 nm, 具有最小标准差, 为 22 nm, 同时随着纺丝溶液中 PVAL 含量的增加, 所得复合纳米纤维的结晶性能增强。

关键词: 静电纺丝; 水性聚氨酯; 聚乙烯醇; 复合纳米纤维; 纤维直径

中图分类号: TQ342.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)11-0059-05

Preparation of Waterborne Polyurethane / Poly(Vinyl Alcohol) Composite Nanofiber by Electrospinning Process

Wang Yan^{1,2}, Yuan Huilin², Li Xiaohu¹, Ding Yumei¹, Yang Weimin¹

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : A series of electrospinning solutions were prepared by mixing waterborne polyurethane (WPUR) aqueous solution / poly(vinyl alcohol)(PVAL) aqueous solution according to different mass ratio, and the total mass fraction of WPUR and PVAL in each electrospinning solution is 8%. WPUR / PVAL composite nanofibers were prepared by electrospinning process. The morphologies and structures of the composite nanofibers with different contents of PVAL were analyzed by scanning electron microscopy and X-ray diffractometer. The results show that content of PVAL play a decisive role in formation and morphologies of the composite nanofibers. With PVAL content increasing, the electrospinning solution gradually transform from discontinuous nanofibers into continuous and uniform nanofibers, and the average diameter of the fiber increase gradually. The morphologies of the composite nanofibers is the best when the mass ratio of WPUR and PVAL is 70 : 30, the average diameter of the composite nanofibers is 330.8 nm and the smallest standard deviation is 22 nm, and the crystallinity of the composite nanofibers increase because of improvement of PVAL content.

Keywords : electrospinning ; waterborne polyurethane ; poly(vinyl alcohol) ; composite nanofiber ; fiber diameter

静电纺丝技术由 A. Formhal^[1] 在 1934 年首次提出并申请了专利, 是一种使带电荷的高分子溶液或极化后的熔体在静电场中形成射流后经溶剂蒸发或熔体冷却固化得到纤维状物质的过程, 亦称为电纺^[2]。近年来, 静电纺丝技术制备的纤维直径范围从纳米级到微米级, 具有设备简单、材料选择性广及纤维连续性好的优势, 已经受到科研人员的极大关注, 被认为是制备纳米纤维最有效简单的方法之一^[3-5]。溶液静电纺丝以其操作简单、易控制、可制备纳米级纤维的优势得到了更为迅速的发展。聚合物溶液在表面张力作用下在针头处为球状液滴, 当施加电压并随着电压的逐渐增大, 球状液滴的表面电

荷密度增大, 当达到临界电压时, 液滴表面静电斥力与液滴的表面张力相同, 随着电压的继续增大, 聚合物溶液发生喷射, 随后在高压静电场中拉伸而形成连续纤维^[6-7]。

聚氨酯 (PUR) 纤维兼具韧性、弹性和生物相容性等优点, 采用静电纺丝法制备超细 PUR 纤维成为研究热点之一。传统的 PUR 纺丝采用的溶剂主要为二甲基甲酰胺 (DMF) 和四氢呋喃 (THF) 或 THF / DMF 混合液, 对环境 and 人类健康都有危害^[8]。近

^{*} 北京市自然科学基金资助项目 (2141002)

联系人: 杨卫民, 教授, 主要从事高分子材料先进制造研究

收稿日期: 2014-08-28

年来,一种可溶于水的水性聚氨酯 (WPUR),以其不燃、无毒、无污染等优点引起了科研人员的关注,成为 PUR 研究的方向之一。作为新型的绿色环保材料,WPUR 目前在轻纺、印染、皮革加工、木材加工和建筑等领域得到广泛的应用^[9]。但是,WPUR 用来纺丝的研究鲜见报道,L. Buruaga 等^[10]研究发现,在 WPUR/聚氧化乙烯 (PEO) 混合水溶液中,当 PEO 的质量分数不小于 4%,WPUR/PEO 的质量比不小于 2.5 时,将静电纺丝制备出的复合纤维于室温下放入水中 24 h,水洗去除 PEO,可以得到连续的纯 PUR 纤维。聚乙烯醇 (PVAL) 是聚乙酸乙烯酯水解得到的半结晶可降解水溶性聚合物,凭借其良好的化学稳定性、热稳定性、透水性、生物相容性、环境友好性及成纤性能广泛地应用于纸张涂层、粘合剂、医疗、制药、包装等领域^[11-12]。笔者主要研究了 WPUR 乳液静电纺丝的可纺性及常用助纺剂 PVAL 的加入对溶液静电纺丝以及所制备的纳米复合纤维形貌及性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

WPUR 乳液:PU-6503,质量分数为 35%,山东诺贝特化工科技股份有限公司;

PVAL:BP-26,台湾长春石油化学股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电子分析天平:FA1004 型,上海恒平科学仪器有限公司;

控温磁力搅拌器:85-2 型,金坛市医疗仪器厂;

直流高压静电电源:DW-P803-1ACF2 型,电压调节范围为 0~80 kV,天津东文高压电源有限公司;

微量注射泵:WZ-50C 型,浙江史密斯医学仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM):S-4700 型,日立高新技术有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:Nicolet 8700 型,美国热电公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪:Rigaku D/max2500 型,日本理学公司。

1.3 静电纺丝工作原理

实验所用静电纺丝装置如图 1 所示。静电纺丝装置主要包括直流高压电源、微量注射泵及接地收集板 (铝箔) 三部分。在溶液静电纺丝过程中,注

射器针头与直流高压静电电源正极连接,收集板接地,当纺丝液滴受到的电场力足以克服表面张力时,从针头喷出并形成细流,细流在静电场中鞭动的同时溶剂挥发,最后在铝箔上收集到超细纤维无纺布。

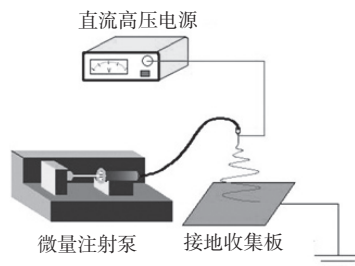


图 1 静电纺丝实验设备示意图

1.4 试样制备

将 8 g PVAL 在室温下于 92 g 蒸馏水中搅拌 1 h 后,加热至 60℃,继续搅拌 1.5 h,使其完全溶解,冷却至室温,配制 PVAL 质量分数为 8% 的 PVAL 水溶液。将质量分数为 35% 的 WPUR 乳液稀释至质量分数为 8%,取不同量的 PVAL 溶液和 WPUR 溶液混合,搅拌混合均匀。保持溶液的 WPUR 和 PVAL 总质量分数维持 8% 不变,改变 WPUR 与 PVAL 的质量比,使 WPUR 与 PVAL 的质量比分别为 100:0,80:20,70:30,60:40,50:50,40:60,30:70,20:80,10:90。将质量分数为 35% 的 WPUR 溶液和上述混合溶液分别进行静电纺丝,用铝箔收集板收集纳米纤维。在静电纺丝过程中,固定的纺丝工艺条件为:室温,纺丝距离为 15 cm,纺丝电压为 19 kV,注射泵控制溶液流量为 0.3 mL/h。

1.5 性能测试

(1) SEM 分析:将制得的复合纳米纤维表面喷金,固定在试样台上,在 20 kV 扫描电压条件下,用 SEM 观察放大倍数为 20 000 倍的纤维形貌。

(2) 使用图形处理软件 Image Pro Plus 和 Origin7.5 分析复合纳米纤维的直径。

(3) 纤维结构分析:在干燥条件下用 FTIR 仪分析 500~4 000 cm^{-1} 的 FTIR 谱图,研究复合纳米纤维组成物的分子结构;用 XRD 仪分析复合纳米纤维的结晶结构,扫描角度为 10°~30°,扫描步长为 2°/min。

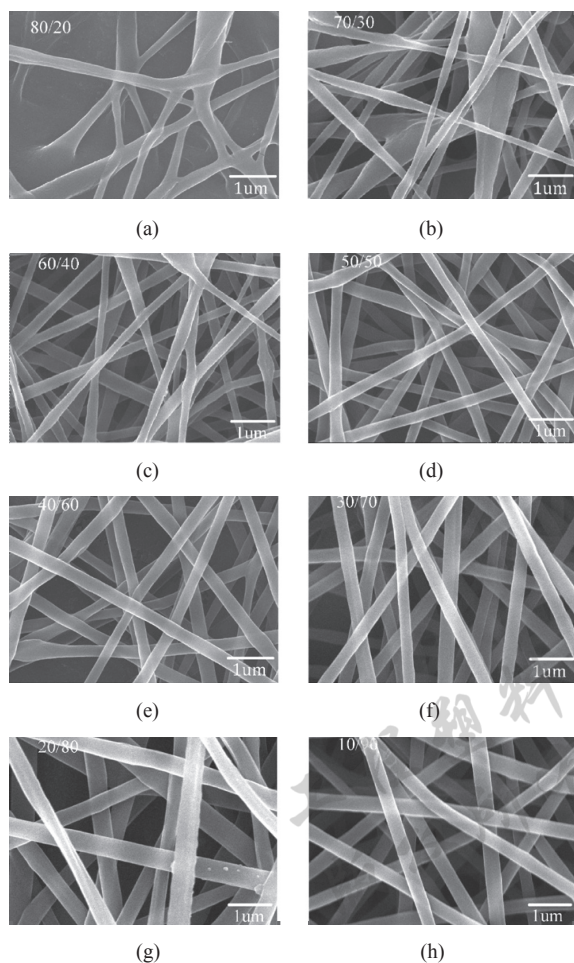
2 结果与讨论

2.1 纤维形貌分析

实验结果表明,质量分数为 8% 和 35% 的 WPUR 溶液纺丝时接收到的都是液滴,没有纤维出

现,表明 WPUR 溶液不能进行静电纺丝。

WPUR 与 PVAL 不同质量比下制备的纤维的 SEM 照片如图 2 所示。



WPUR 与 PVAL 质量比: a—80/20; b—70/30; c—60/40; d—50/50; e—40/60; f—30/70; g—20/80; h—10/90

图 2 WPUR 与 PVAL 不同配比下 WPUR/PVAL 纳米纤维的 SEM 照片

由图 2 可知,当纺丝溶液中 WPUR 与 PVAL 的质量比为 80:20 时,溶液静电纺丝后收集不到完整的纤维,而且纤维之间粘连比较严重(见图 2a);随着 PVAL 含量的增加,可以得到连续的复合纤维,且得到的复合纤维随着 PVAL 含量的增加,其直径由不均匀向均匀化转变。当 WPUR 与 PVAL 的质量比为 70:30 时,虽然能够收集到连续的复合纤维,但是其中存在着大量的直径低于 300 nm 的纤维,甚至部分低于 200 nm,同时部分纤维的直径达到 400 nm 以上,纤维粗细分布极其不均匀(见图 2b)。这可能是由于 WPUR 的分子量比较小,当 PVAL 含量比较低时,WPUR 分子分散在溶液中,降低了溶质的平均分子量及溶质分子链之间的缠结,进而导

致溶液黏度的降低,而黏度的降低导致纺丝不稳定,从而导致粗细极其不均匀纤维的产生。当 WPUR 与 PVAL 的质量比为 50:50 时,收集到的复合纤维直径已经很均匀,几乎没有粗纤维存在(见图 2d)。这是因为当溶液中 PVAL 的含量增加时,溶液的黏度增大,分子链之间达到了足够的缠结,有利于纤维在电场中的拉伸,纺丝变得逐渐稳定,纤维直径趋于均匀化。但是,当 WPUR 与 PVAL 的质量比分别为 80:20,90:10 时,纤维粗细虽然仍然比较均匀,但其均匀度明显较 WPUR 与 PVAL 的质量比为 30:70 时有所下降(见图 2g、图 2h、图 2f)。这主要是因为 PVAL 含量高时,溶液的黏度大, PVAL 分子链之间的缠结严重,不容易在高压静电场中充分拉伸,因此得到的纤维较粗,均匀性有一定程度的下降。由图 2 可以看出,本实验中,当 PVAL 的质量分数不低于溶液中溶质质量分数的 50% 时,所制备的复合纤维直径粗细分布均匀。

2.2 纤维直径分析

通过图形处理软件 Image Pro Plus 和 Origin7.5 处理分析图 2 中各图的任意 100 根纤维, WPUR 与 PVAL 质量比对纤维平均直径及标准差的影响如图 3 所示。

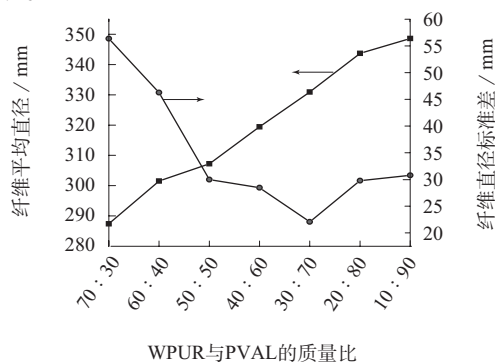


图 3 WPUR/PVAL 对比对纤维平均直径及标准差的影响

由图 3 可以看出,随着 PVAL 含量的增加,纤维的平均直径逐渐增大,由最初 WPUR 与 PVAL 质量比为 70:30 下的 287.3 nm 逐渐增大到 WPUR 与 PVAL 质量比为 10:90 下的 348.5 nm,平均直径增大了 21%,并且随着溶液中 PVAL 含量的增加,纤维直径的标准差呈先减小后增大的趋势,且在 WPUR 与 PVAL 质量比为 30:70 时,纤维的标准差达到最小值,为 22 nm。这是因为在溶液静电纺丝过程中,在接收装置与喷射装置之间存在高压静电场,聚合物溶液在喷射装置出口处形成液滴,当液滴表面所受到的电场作用力大于液体表面的张力时,产生

射流,射流在电场中受到拉伸,通过溶剂的挥发,在接收装置上形成超细纤维。PVAL 的加入增加了纺丝溶液的黏度和液体表面张力,相同电压条件下,抑制了射流在电场中的拉伸,使纤维直径变大。当 PVAL 质量分数不高于溶液中溶质质量分数的 70% 时,在所加电压条件下,射流更易于克服表面张力得到充分的拉伸,纤维直径分布趋向于均匀化,标准差变小,但是当 PVAL 质量分数高于溶液中溶质质量分数的 70% 后,射流在电场中得不到充分的拉伸,导致纤维直径分布变宽,标准差变大。因此,当溶液中 WPUR 与 PVAL 质量比为 30 : 70 时,得到的纤维直径最均匀。

2.3 纤维结构分析

图 4 为 WPUR 及 WPUR 与 PVAL 质量比为 30 : 70 的复合纳米纤维的 FTIR 谱图。

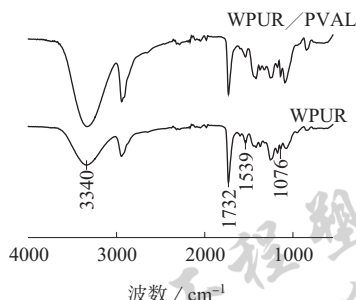
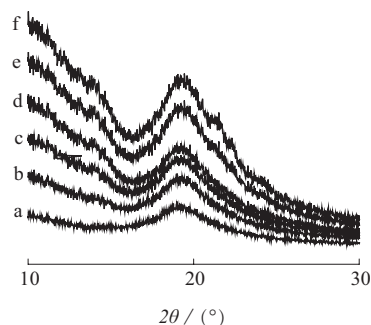


图 4 WPUR 及 WPUR 与 PVAL 质量比为 30 : 70 的复合纳米纤维的 FTIR 谱图

由图 4 可以看出, WPUR 的特征吸收峰主要是 1732 cm^{-1} 处酯基中的 $\text{C}=\text{O}$ 峰、 1539 cm^{-1} 处的亚氨基 ($\text{N}-\text{H}$) 峰以及 1076 cm^{-1} 附近的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰。WPUR 作为以水为分散介质的 PUR 体系,分子内必然存在着亲水基团, 3340 cm^{-1} 处是羟基 ($-\text{OH}$) 伸缩特征峰,表明 WPUR 分子结构中存在亲水基团羟基。加入 PVAL 后, $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰和 $-\text{OH}$ 吸收峰的强度和面积有一定增大, $\text{C}=\text{O}$ 峰的强度和面积稍有减小。这主要是因为 PVAL 由聚乙酸乙烯酯醇解而来,实验中所用的 PVAL 的醇解度为 88%,只是部分醇解,其侧链存在大量的 $-\text{OH}$ 和少量的酯基,因此, PVAL 含量增加后 $-\text{OH}$ 吸收峰的强度和面积有一定增大、 $\text{C}=\text{O}$ 峰的强度和面积稍有减小,同时, PVAL 分子中也存在 $\text{C}-\text{O}$ 特征键, PVAL 分子含量的增加导致 1076 cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰的强度和面积有一定增大。从图 4 可以看出,实验中得到的复合纳米纤维中 WPUR 和 PVAL 以物理共混的形式同时存在。

图 5 为 WPUR 与 PVAL 不同质量配比条件下

制备的复合纳米纤维的 XRD 谱图。



WPUR 与 PVAL 质量比: a—70 : 30 ; b—60 : 40 ; c—50 : 50 ;
d—40 : 60 ; e—30 : 70 ; f—10 : 80

图 5 WPUR/PVAL 复合纳米纤维 XRD 谱图

WPUR 是以无定型状态存在的,在 XRD 谱图中没有结晶峰。由图 5 可以看出, $2\theta=19^\circ$ 处的峰为 PVAL 的特征衍射峰,其峰强度随着 PVAL 含量的增加而增强,说明 PVAL 的增加增强了复合纳米纤维的结晶度。这是因为 WPUR 溶液和 PVAL 溶液仅仅是物理共混,并没有发生化学反应,当增加 WPUR 的含量时,增大了 PVAL 自身的分子间距,使得 PVAL 分子内和分子间氢键的作用减弱,结晶性能减弱,所得到的复合纳米纤维结晶度下降。复合纳米纤维的结晶度提高,在一定程度上可提高其自身的强度、硬度以及热性能,但是同时会降低材料的断裂伸长率和冲击韧性,因此,在可以制备形貌较好的纤维的前提下,选择适中配比(如 WPUR 与 PVAL 的质量比为 30 : 70),获得兼具一定力学性能及热性能的复合纳米纤维。

3 结语

(1) 水性聚氨酯分散液不能静电纺丝,助纺剂 PVAL 的加入有利于纺丝,且 PVAL 质量分数高于溶液中溶质质量分数的 30% 时可以制备出连续的 WPUR/PVAL 复合纳米纤维。

(2) 制备出的连续复合纳米纤维的平均直径随着 PVAL 含量的增加而增大,而复合纳米纤维直径的标准差呈先减小后增大的趋势。当 WPUR 与 PVAL 的质量比为 30 : 70 时,制备的复合纤维直径具有最小标准差,为 22 nm ,纤维平均直径为 330.8 nm 。

(3) WPUR 与 PVAL 以物理共混形式存在,且随着 PVAL 含量的增加,所制备的复合纳米纤维的结晶度提高。

参考文献

- [1] Formhals A. Process and apparatus for preparing artificial threads:US,1975504[P].1934-10-02.

- [2] 吴大诚,杜仲良,高绪珊. 纳米纤维 [M]. 北京:化学工业出版社,2003.
Wu Dacheng, Du Zhongliang, Gao Xushan. Nanofibers[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2003.
- [3] 拉马克瑞斯纳·西拉姆,藤原和利,张伟勇,等. 静电纺丝与纳米纤维导论 [M]. 上海:东华大学出版社,2012.
Ramakrishna S, Fujiwara Kazuri, Zhang Weiyong, et al. An introduction to Electrospinning and Nanofibers[M]. Shanghai:Donghua University Press,2012.
- [4] 王园园. 火山口状泰勒锥静电纺丝方法及其纳米纤维制备研究 [D]. 天津:天津工业大学,2012.
Wang Yuanyuan. Research of nanofibers prepared using the crater-like electrospinning apparatus[D].Tianjin:Tianjin Polytechnic University,2012.
- [5] Bai Jie, Li Yaoxian, Yang Songtao, et al. A simple and effective route for the preparation of poly(vinylalcohol)(PVA) nanofibers containing gold nanoparticles by electrospinning method[J].Solid State Communications,2007,141:292-295.
- [6] 李静,黄锋林,蔡以兵,等. 壳聚糖/聚氧乙烯复合纺丝液性能对静电纺丝的影响 [J]. 化工新型材料,2012,40(1):66-68.
Li Jing, Huang Fenglin, Cai Yibing, et al. Effect of the performance of chitosan / poly(ethylene oxide)composite spinnable solution on electrospinning[J]. New Chemical Materials,2012,40(1):66-68.
- [7] Ren Guanglei, Xu Xinhua, Liu Qiang, et al. Electrospun poly(vinyl alcohol) / glucose oxidase biocomposite membranes for biosensor applications[J]. Reactive & Functional Polymers,2006,66:1559-1564.
- [8] 邹迪婧,赵红,齐民,等. 溶剂对静电纺丝聚氨酯纤维仿生图层的影 响 [J]. 功能材料,2007,38(7):1176-1181.
Zou Dijing, Zhao Hong, Qi Min, et al. The effect of solvent to electrospinning polyurethane bionic coating[J]. Journal of Functional Materials,2007,38(7):1176-1181.
- [9] 吴敏华,吴永刚. 水性聚氨酯的合成研究进展 [J]. 浙江化工,2010,41(9):14-19.
Wu Minhua, Wu Yonggang. Research progress on the synthesis of waterborne polyurethane[J].Zhejiang Chemical Industry,2010,41(9):14-19.
- [10] Buruaga L, Sardon H, Irusta L, et al. Electrospinning of waterborne polyurethanes[J]. Journal of Applied Polymer Science,2010,115:1176-1179.
- [11] Yang Dongzhi, Li Yanning, Nie Jun. Preparation of gelatin/PVA nanofibers and their potential application in controlled release of drugs[J]. Carbohydrate Polymers,2007,69:538-543.
- [12] Jeong J S, Moon J S, Jeon S Y, et al. Mechanical properties of electrospun PVA / MWNTs composite nanofibers[J]. Thin Solid Films,2007,515:5136-5141.

欢迎订阅 2015 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2015 年定价 15 元/期,全年 180 元。目前杂志社尚有部分 1986 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2015 年定价 15 元/期,全年 90 元。目前杂志社尚有部分 1992 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2013 年底共 41 卷 290 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2013 年底

共 22 卷 96 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款单位:济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账 号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>