

静电纺聚乙烯醇纳米纤维膜的耐水改性与性能研究

李思婧 王 洪

东华大学 纺织面料技术教育部重点实验室, 上海 201620

摘要:为拓展易水溶聚乙烯醇(PVA)纳米纤维膜的应用,以1,6-己二异氰酸酯(HDI)为交联剂,对利用静电纺丝技术制备的PVA纳米纤维膜进行耐水改性,对比和分析改性前后PVA纳米纤维膜的表面形貌,以及耐水、透气、过滤与力学性能。研究表明:最佳HDI交联工艺参数为HDI质量分数4%、交联温度70℃、交联时间2.0h;最佳工艺交联后的PVA纳米纤维膜断裂强力由未交联的(2.6±0.3)N提升至(5.0±0.5)N,过滤效率高达99.79%,最佳工艺交联后的PVA纳米纤维膜在60℃水中浸泡24.0h,质量损失率由未交联的100.0%降低到(11.3±1.1)%,说明交联改性后的PVA纳米纤维膜具有良好的耐水、过滤及力学性能,可应用于高湿度空气过滤领域。

关键词:聚乙烯醇(PVA);1,6-己二异氰酸酯(HDI);静电纺;耐水改性;交联;表面形貌;质量损失率;透气性能;过滤性能;力学性能

中图分类号:TQ 342+.4

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2025)03-0001-10

Research on water-resistant modification and properties of electrospun polyvinyl alcohol nanofiber membranes

Li Sijing, Wang Hong

Key Laboratory of Textile Science & Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China

Abstract: In order to explore the applications of water-soluble polyvinyl alcohol (PVA) nanofiber membranes, PVA nanofiber membranes prepared with electrospinning process were modified for water resistance using 1,6-hexanediyl diisocyanate (HDI) as the cross-linking agent. The apparent morphology, water resistance, air permeability, filtration and mechanical properties of the PVA nanofiber membranes before and after modification were compared and analyzed. The research showed that the optimal HDI cross-linking process parameters were the HDI mass fraction of 4%, the cross-linking temperature of 70℃, and the cross-linking time of 2.0 h. After cross-linking with the optimal process, the breaking strength of the PVA nanofiber membrane increased from (2.6±0.3) N (uncross-linked) to (5.0±0.5) N, and the filtration efficiency was as high as 99.79%. After being soaked in water at 60℃ for 24.0 h, the mass loss rate of the PVA nanofiber membrane cross-linked under the optimal process decreased from 100.0% (uncross-linked) to (11.3±1.1)%,

收稿日期:2024-12-28

作者简介:李思婧,女,2000年生,在读硕士研究生,主要研究方向为过滤用非织造材料

通信作者:王洪,教授,研究方向为非织造材料与工程,wanghong@dhu.edu.cn

indicating that the cross-linked modified PVA nanofiber membrane had good water resistance, filtration and mechanical properties, which could be applied in the field of air filtration with high-humidity.

Keywords: polyvinyl alcohol (PVA); 1,6-hexanediyl diisocyanate (HDI); electrospinning; water-resistant modification; cross-linking; apparent morphology; mass loss rate; air permeability; filtration property; mechanical property

随着工业化和城市化的迅速发展及推进,大气污染逐渐成为不容忽视的问题。空气中包含来自工业废气和汽车尾气的微小颗粒物,以及微生物、病毒气溶胶等^[1],严重威胁着人类健康,故空气过滤技术受到了各界的广泛关注。非织造过滤材料因工艺简单、成本低等优点而成为空气过滤领域研究的热点。其中,静电纺丝技术因操作简易且适用材料广泛而备受关注^[2-4]。静电纺丝法制备的纳米纤维膜具有比表面积高、孔隙率高、柔韧性强、可塑性优等特点,过滤效率高,在过滤吸附领域有着广泛的应用^[5]。

聚乙烯醇(PVA)作为一种重要的聚合物高分子材料,本身亲水可溶于水,对人体无毒无害,且具备生物相容性佳、环境友好、可降解等优点,在静电纺丝领域的研究与应用日益增加。静电纺丝时,PVA易溶于水的特性降低了纺丝液的成本,提高了生产安全性,且PVA优秀的成膜性和纤维成形性^[6]使得PVA纳米纤维更易成形。同时,PVA可降解的特性避免了使用后对环境的二次污染。PVA与静电纺丝的结合充分利用了二者的优点,得到的PVA纳米纤维膜材料绿色环保、过滤高效,材料在空气过滤领域有着较大的优势^[7]。

虽然PVA纳米纤维膜具有良好的吸附与阻隔效果,但PVA材料本身良好的水溶性,以及纳米纤维膜具有的纳米级纤维直径和较大的比表面积,使得PVA纳米纤维膜在高湿环境或水中易溶胀或溶解,这限制了PVA纳米纤维膜的部分应用。因此,PVA纳米纤维膜的耐水改性十分重要。对于PVA纳米纤维膜,耐水改性主要有3种方法——交联^[8]、复合^[9]和共混^[10]。所有能够与羟基反应的多功能化合物都可以在PVA中形成三维网络^[11],故交联,特别是化学交联,以交联剂成本低廉、交联效果好且持久等优势,在3种方法中脱颖而出。常见的PVA化学交联剂有甲醛^[12]、戊二醛^[13]、甲苯二异氰酸

酯^[14]、二羧酸^[15]、硼酸^[16]、环氧氯丙烷^[17]等。虽然交联剂选择性众多,但部分化学交联剂对pH值有一定要求,使用后产生的工业废水不符合绿色环保的生产要求。因此,选择绿色环保、低毒的化学交联剂成为了目前PVA耐水改性的首要任务。

1,6-己二异氰酸酯(HDI)是一种脂肪族多异氰酸酯,具有特殊的直链饱和结构,不含苯环,且其碳链与—NCO直接相连,因此与—OH反应后,产物具有不黄变的特性。PVA与HDI的交联能够减少羟基的数量,从而降低PVA在水中的溶解度,交联产物可应用于胶黏剂^[18]、涂料^[19]、过滤膜^[20]、生物支架^[21]等领域。虽然HDI本身稍有刺激性气味,但HDI可与水发生反应。交联反应时,使用较低质量分数的HDI溶液,且反应残存的HDI可通过加入溶剂水继续反应生成脲并释放CO₂气体^[22],从而实现反应废水的高效处理,减少反应过程对环境的污染。

本文通过静电纺丝技术制备PVA纳米纤维膜,并利用HDI对PVA纳米纤维膜进行耐水改性处理,探究HDI质量分数、交联温度、交联时间对PVA纳米纤维膜耐水改性效果的影响,寻求最佳改性工艺参数,以期提供一种高效、环保的耐水PVA纳米纤维膜的制备方法,促进PVA纳米纤维膜在过滤领域及其他领域的应用。

1 试验部分

1.1 试验材料

PVA 1788(低黏度型,AR级,上海麦克林生化科技有限公司),环己烷(AR级,上海泰坦科技股份有限公司),1,6-己二异氰酸酯(GR级,上海泰坦科技股份有限公司),去离子水(实验室自制)。

1.2 PVA纳米纤维膜的制备与交联改性

1.2.1 PVA纳米纤维膜的制备

以去离子水为溶剂,配制质量分数为30%的

PVA 纺丝液,在 60 °C 水浴锅中磁力搅拌 2.0 h,直至 PVA 完全溶解。接着,室温下静置纺丝液,待其冷却、消泡后进行静电纺丝。采用 JDF05 型静电纺丝机(长沙纳仪仪器科技有限公司),在纺丝电压为 20 kV、接收距离为 15 cm、挤出速度为 0.3 mL/h、滚筒转速为 80 r/min 的条件下连续纺丝 10.0 h,得到 PVA 纳米纤维膜。

1.2.2 PVA 纳米纤维膜的交联改性

以环己烷为溶剂配制不同质量分数的 HDI 溶液。将 50 mm×50 mm 的 PVA 纳米纤维膜放入 25 mL 不同质量分数的 HDI 溶液中,一定温度条件下水浴加热交联一定时间后,取出 PVA 纳米纤维膜,放入 60 °C 烘箱中干燥 15 min,即得改性 PVA 纳米纤维膜。PVA 与 HDI 的交联原理如图 1 所示。

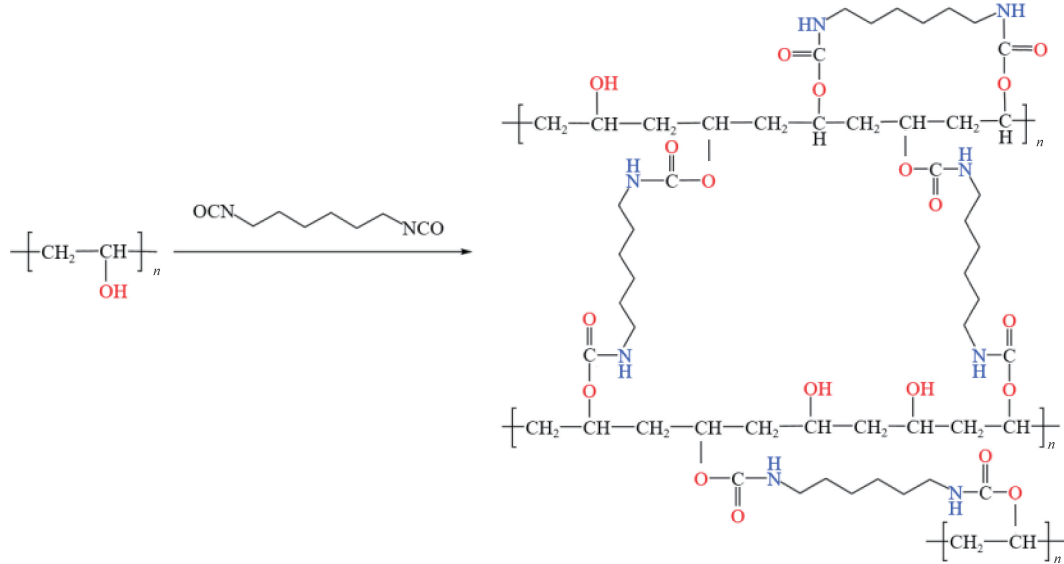


图 1 PVA 与 HDI 的交联原理
Fig. 1 PVA and HDI cross-linking principle

1.3 测试方法

1.3.1 耐水性

先取 50 mm×50 mm 的 PVA 纳米纤维膜,干燥至恒定质量。再将 PVA 纳米纤维膜置于 60 °C 水中浸泡一定时间,取出后用滤纸吸干表面水分,再次干燥至恒定质量。根据式(1)计算样品质量损失率($\omega, \%$)。

$$\omega = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为浸泡前干燥 PVA 纳米纤维膜的质量,g;
 m_2 为浸泡后干燥 PVA 纳米纤维膜的质量,g。

1.3.2 微观形貌

在 15 mA 电流下对 PVA 纳米纤维膜喷金处理 60 s 后,使用 SU8010 型场发射扫描电镜(日本日立公司)观察其微观形貌,并利用专业图像分析软件 Image-Pro Plus 6.0,选取 150~200 根纤维测量纤维直径,统计纤维平均直径和直径分布。

1.3.3 红外光谱分析

使用 Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱仪(美

国尼高力公司)分析 PVA 纳米纤维膜交联前后的基团变化。测试时,光谱范围为 3 700~700 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,每个样品扫描 16 次。

1.3.4 孔径

使用 CFP-1100AI 型孔径分析仪(美国 PMI 公司),对 PVA 纳米纤维膜进行孔径测试。依据测试中气体压力和流量的变化关系,得出样品的平均孔径。

1.3.5 力学性能

使用 HY-940FS 型电脑拉压力试验机(上海恒驭仪器有限公司),测试 50 mm×10 mm 的 PVA 纳米纤维膜的断裂强力和断裂伸长率。测试时,设定夹持长度为 20 mm、测试速度为 100 mm/min。

1.3.6 透气性能

使用 YG461G 型全自动透气量仪(宁波纺织仪器厂)对 PVA 纳米纤维膜进行透气率测试。采用定压测流法,测试压力为 20 Pa、测试面积为 20 cm^2 。

1.3.7 过滤性能

采用 TSI8130 型自动滤料测试设备(美国 TSI

公司)对 PVA 纳米纤维膜进行过滤效率的测试。测试时,盐性颗粒物质量浓度为 $50 \sim 200 \text{ mg/m}^3$,质量中位径(MMD)小于 $0.300 \mu\text{m}$,计数中位径(CMD)小于 $0.075 \mu\text{m}$,流量为 32 L/min 。

2 结果与讨论

对于化学交联改性而言,改性效果受反应物质量分数、交联温度、交联时间等影响。分别研究交联剂 HDI 质量分数、交联温度、交联时间对 PVA 纳米纤维膜耐水改性效果的影响,寻求最佳改性工艺参数。

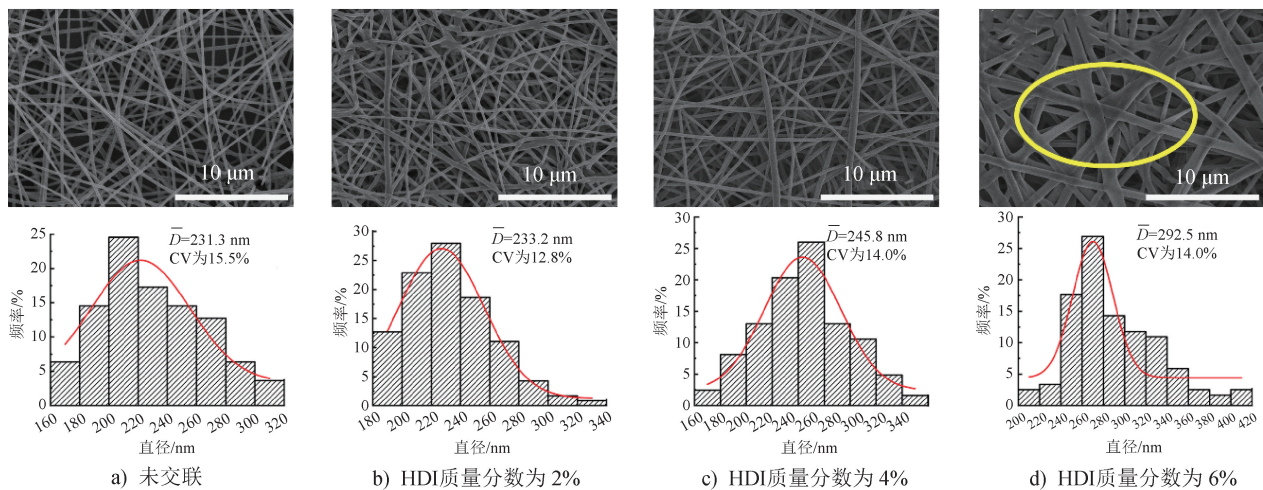


图2 未交联及经不同质量分数 HDI 溶液交联后 PVA 纳米纤维膜表面 SEM 照片和纤维直径分布

Fig. 2 SEM images and fiber diameter distribution of PVA nanofiber membranes without cross-linking and after cross-linking with different mass fractions of HDI solutions

图3为未交联及经不同质量分数 HDI 溶液交联后 PVA 纳米纤维膜的红外光谱图。由图3可知,交联后的 PVA 纳米纤维膜在 1570 cm^{-1} 处出现了酰胺 II 带的特征峰,该特征峰对应于交联反应期间形成的 $-\text{NHCOO}-$,表明 PVA 与 HDI 交联后形成了新化学键。同时, $2280 \sim 2230 \text{ cm}^{-1}$ 范围内代表 $-\text{NCO}$ 的特征峰未出现,说明 HDI 的 2 个官能团都发生了反应,且交联后的 PVA 纳米纤维膜表面没有 HDI 残留。相比未交联的 PVA 纳米纤维膜,交联后的 PVA 纳米纤维膜在 3330 cm^{-1} 处的 $-\text{OH}$ 峰强度未出现明显减小,这可能是由于交联时间过短,PVA 与 HDI 间的交联以氢键为主, $-\text{OH}$ 与 $-\text{NCO}$ 之间反应较少, $-\text{OH}$ 未出现明显消耗。

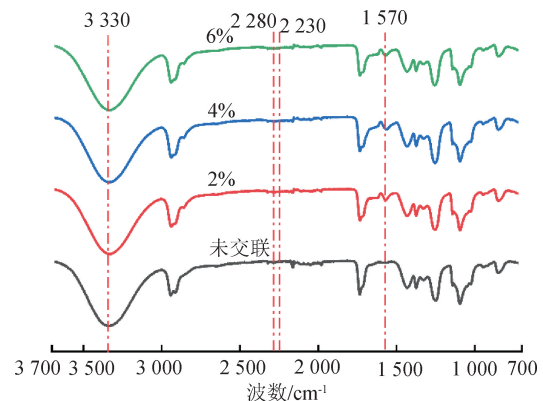


图3 未交联及经不同质量分数 HDI 溶液交联后 PVA 纳米纤维膜红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of PVA nanofiber membranes uncross-linked and cross-linked with different mass fractions of HDI solutions

HDI 质量分数对 PVA 纳米纤维膜性能的影响如表 1 所示。HDI 的加入显著降低了 PVA 纳米纤维膜在 60 °C 水中的质量损失率。当 HDI 质量分数为 0 即未交联时, PVA 纳米纤维膜在 60 °C 水中的质量损失率为 100.0%, 即完全溶解, 这是由于 PVA 1788 为未完全醇解型, 其中少量存在的 CH_3COO — 具有较大的空间位阻, 阻碍了 PVA 大分子本身或分子链之间氢键的形成, 从而增强了材料的水溶性^[23]。此外, PVA 纳米纤维膜本身具有的较大比表面积, 增加了材料与水的接触面积, 加速了 PVA 纳米纤维膜的溶解。故未交联 PVA 纳米纤维膜与水接触后瞬间溶解。当 HDI 质量分数为 2%~6% 时, 随着 HDI 质量分数的增加, PVA 纳米纤维膜在 60 °C 水中浸泡 1.0 h 后的质量损失率先降低后趋于稳定, 说明在一定范围内, HDI 质量分数越大, PVA 与 HDI 交联反应越充分, 交联效果越好。其中, HDI 质量分数为 4% 和 6% 时, PVA 纳米纤维膜的质量损失率差值较小, 这可能与较高质量分数的 HDI 溶液使得纤维膜表面纤维与 HDI 过度反应, 表面 PVA 纤维结构遭到破坏, 导致 HDI 与纤维膜内部纤维交联概率下降, 交联效果无法得到明显提升有关。且当 HDI 质量分数达到 6% 时, PVA 纳米纤维膜平均孔径出现明显下降, 这与图 2d) 中纤维黏连, 纤维直径增加, 导致纤维间孔隙部分消失的现象一致。观察表 1 中的断裂强力数据可以看出, HDI 质量分数的增加带动了 PVA 纳米纤维膜断裂强力的增大, 这与 PVA 与 HDI 反应增加了纳米纤维的直径, 提高了网状纤维的密度, 从而使纤维间的接触面积增加, 拉伸过程中纳米

纤维之间的摩擦力增大, 同时部分纤维间的黏连提高了 PVA 纳米纤维膜强度有关。而断裂伸长率则随 HDI 质量分数的增加呈现下降的趋势, 这可能与纤维间摩擦力的增大减少了纤维间的滑移, 同时黏结点的出现增加了纤维膜的刚性有关。

表 1 HDI 质量分数对 PVA 纳米纤维膜性能的影响

Tab. 1 Effect of HDI mass fraction on properties of PVA nanofiber membranes

HDI 质量分数/%	质量损失率/%	平均孔径/ μm	断裂强力/N	断裂伸长率/%
0	100.0	0.50	2.6±0.3	66.7±2.0
2	23.1±1.8	0.48	3.1±0.3	39.9±0.6
4	17.7±0.9	0.52	3.3±0.3	36.3±0.9
6	17.1±1.3	0.42	3.6±0.5	38.2±1.7

综上, HDI 质量分数为 6% 时, PVA 纳米纤维膜具有最高的断裂强力, 但交联后 PVA 纳米纤维膜表面的纤维黏连造成了孔径的减小, 这不利于 PVA 纳米纤维膜在空气过滤领域的应用, 故选择 4% 作为最佳 HDI 质量分数用于 PVA 纳米纤维膜的交联改性。

2.2 交联温度的影响

作为影响化学反应的主要因素之一, 温度在反应过程中经常受到关注。合适的反应温度能在提高反应速率的同时实现能源的节约。配制质量分数为 4% 的 HDI 溶液, 设定交联时间为 0.5 h, 分别在交联温度为 40、50、60、70 °C 的条件下对 PVA 纳米纤维膜进行耐水改性, 并测试其性能。不同温度条件下 HDI 交联后 PVA 纳米纤维膜表面形貌和纤维直径分布如图 4 所示。

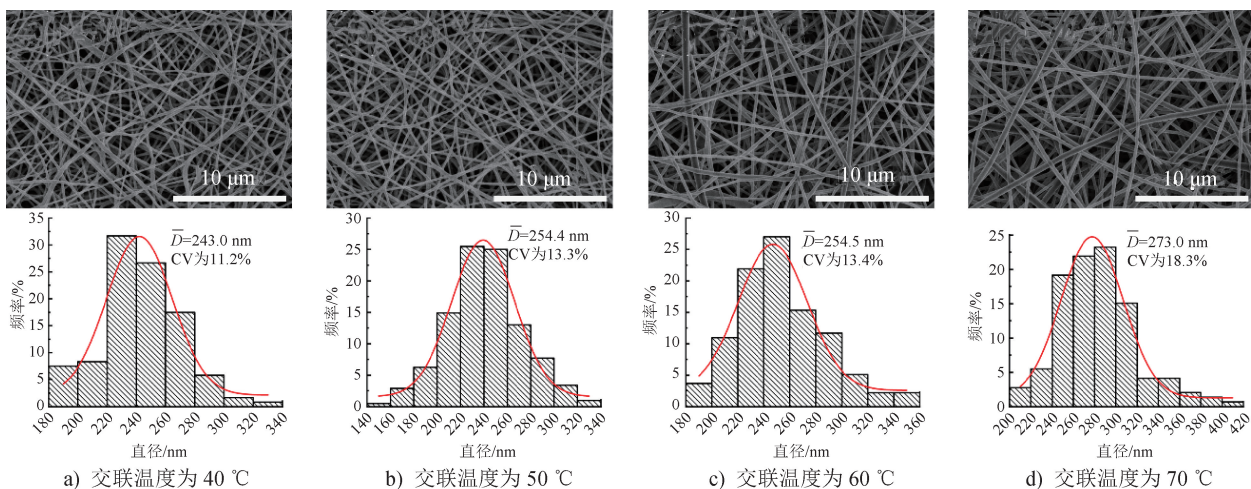


图 4 不同温度条件下 HDI 交联后 PVA 纳米纤维膜表面 SEM 照片和纤维直径分布

Fig. 4 SEM images and fiber diameter distribution of PVA nanofiber membranes after HDI cross-linking at different temperatures

从图4可以看出,交联温度的升高带来了纤维平均直径的增加,这是因为较高的交联温度促进了反应的快速进行。且各交联温度条件下交联的PVA纳米纤维膜均具有良好的纤维形貌,纤维轮廓清晰,说明交联温度不仅提高了HDI与PVA的反应速率,还对PVA结构的影响较小。

图5为未交联及不同温度条件下HDI交联后PVA纳米纤维膜的红外光谱图。从图5可以看出,同样是 1570 cm^{-1} 处的酰胺II带特征峰,随着交联温度的升高, 1570 cm^{-1} 处特征峰强度逐渐增加,说明PVA与HDI交联得更充分,这与表2中质量损失率随着交联温度升高而减小的结论一致。表2还显示,在交联温度达到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,PVA纳米纤维膜在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水中浸泡 1.0 h 的质量损失率低至 $(7.0\pm 0.8)\%$ 。由表2中交联后PVA纳米纤维膜平均孔径的变化可以看出,交联温度的升高导致孔径整体呈降低趋势。结合图4中纤维平均直径的状况可以推断,温度的升高使得PVA与HDI的交联程度增大,进而导致纤维发生了一定程度的蜷缩和溶胀,纤维直径增加,纤维间空隙减少,平均孔径减小。此外,交联温度升高,PVA纳米纤维膜断裂强力增加,断裂伸长率整体呈下降趋势。

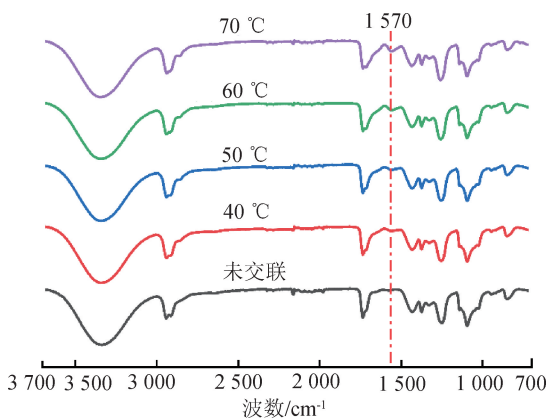


图5 未交联及不同温度条件下HDI交联后PVA纳米纤维膜红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of PVA nanofiber membranes without cross-linking and after HDI cross-linking at different temperatures

综上,确定 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作为最佳HDI交联温度。

2.3 交联时间的影响

交联时间影响交联效果。过短交联时间可能会导致反应不充分,而过长的交联时间容易造成资

表2 交联温度对PVA纳米纤维膜性能的影响

Tab. 2 Effects of cross-linking temperature on properties of PVA nanofiber membranes

交联温度/ $^{\circ}\text{C}$	质量损失率/%	平均孔径/ μm	断裂强力/ N	断裂伸长率/%
40	37.6 ± 2.0	0.53	2.9 ± 0.1	32.2 ± 0.8
50	17.2 ± 1.1	0.49	3.2 ± 0.2	31.9 ± 1.3
60	7.2 ± 1.3	0.43	3.3 ± 0.3	25.3 ± 2.3
70	7.0 ± 0.8	0.44	4.4 ± 0.4	28.1 ± 2.3

源的浪费。

配制质量分数为4%的HDI溶液,设定交联温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,分别在交联时间为 0.5 、 1.0 、 2.0 、 4.0 h 的条件下对PVA纳米纤维膜进行耐水改性,并测试其性能。图6为不同时间条件下HDI交联后PVA纳米纤维膜表面形貌和纤维直径分布,可以看出,在HDI质量分数为4%的条件下,交联反应都较为温和,即使反应时间长达 4.0 h ,PVA纳米纤维膜表面的纤维形貌仍未遭到破坏。但随着交联时间的增加,PVA纳米纤维膜的纤维平均直径增加,直径分布范围更广。

将耐水改性后的PVA纳米纤维膜置于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水中浸泡 1.0 h ,得到图7所示的结果。图7a)显示过短的交联时间导致改性不充分,纤维在水中出现了大面积的溶胀与溶解现象,造成了纤维与纤维之间的黏连,纤维结构被破坏,孔径减小甚至孔隙消失;图7b)中纤维结构较为完整,但纤维之间仍出现了黏连现象,孔隙边缘模糊,部分孔隙消失;图7c)和图7d)中纤维也出现了溶胀现象,但纤维形貌良好,边缘清晰,孔隙形态明显。

图8为未交联及不同时间条件下HDI交联后PVA纳米纤维膜的红外光谱图。从图8可以看出,在 1570 cm^{-1} 处,交联时间的增加对酰胺II带特征峰的强度有着显著影响,表明交联时间与交联程度呈正相关。通过表3中交联后PVA纳米纤维膜在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水中浸泡 1.0 h 后的质量损失率可以发现,随着交联时间的增加,质量损失率逐渐降低,但降低幅度逐渐减小。结合图7中的纤维形态推断:当交联时间低于 2.0 h 时,PVA与HDI的结合以氢键为主,化学交联较少,由氢键形成的结晶可阻止PVA溶解于水,但较弱的交联效果无法避免纤维形态的破坏,故在水中浸泡后纤维溶胀,孔隙减少或消失;

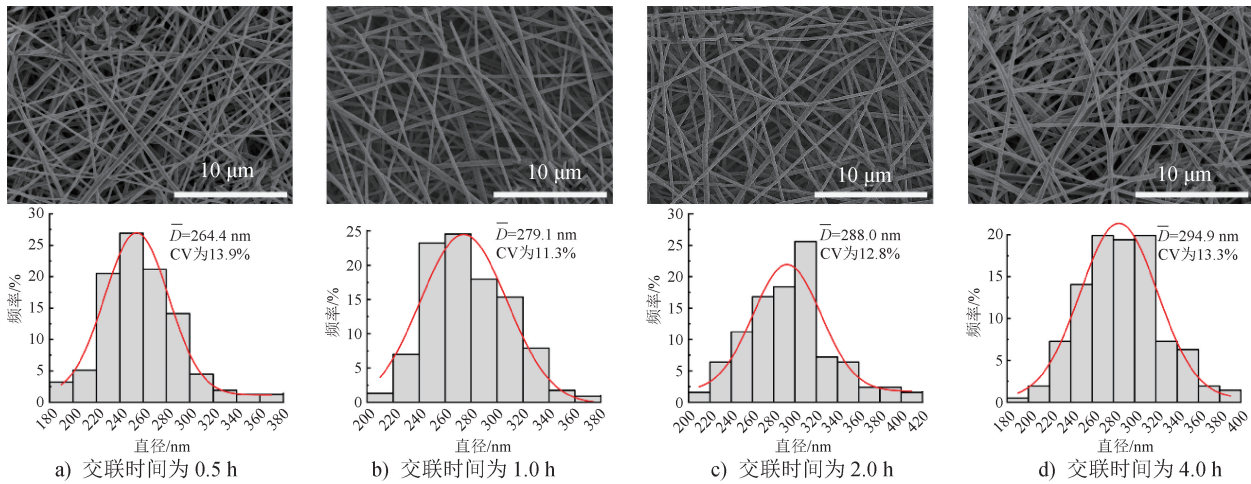


图 6 不同时间条件下 HDI 交联后 PVA 纳米纤维膜表面 SEM 照片和纤维直径分布

Fig. 6 SEM images and fiber diameter distribution of PVA nanofiber membranes after HDI cross-linking at different time

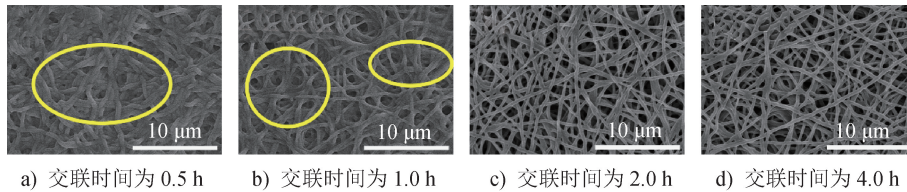


图 7 不同时间条件下 HDI 交联后 PVA 纳米纤维膜于 60 °C 水中浸泡 1.0 h 后表面 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of PVA nanofiber membranes surface after HDI cross-linking at different time and then soaking in 60 °C water for 1.0 h

当交联时间达到 2.0 h 及以上时, PVA 与 HDI 之间化学交联占主导地位, 这样浸泡时水虽会进入纤维内部导致部分纤维溶胀, 但化学交联网络的形成可阻碍 PVA 纤维的进一步溶解。

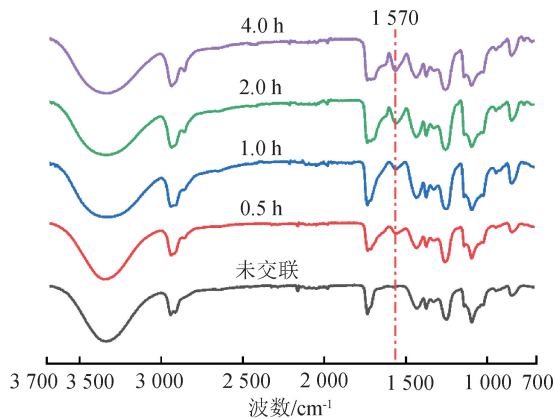


图 8 未交联及不同时间条件下 HDI 交联后 PVA 纳米纤维膜红外光谱图

Fig. 8 Infrared spectra of PVA nanofiber membranes without cross-linking and after HDI cross-linking at different time

比较表 3 中交联后 PVA 纳米纤维膜平均孔径

表 3 交联时间对 PVA 纳米纤维膜性能的影响

Tab. 3 Effects of cross-linking time on properties of PVA nanofiber membranes

交联时间/h	质量损失率/%	平均孔径/ μm	断裂强力/N	断裂伸长率/%
0.5	8.4 \pm 0.3	0.41	4.0 \pm 0.1	30.1 \pm 0.3
1.0	7.1 \pm 2.1	0.37	4.1 \pm 0.1	29.1 \pm 1.8
2.0	6.3 \pm 1.4	0.36	4.9 \pm 0.2	26.7 \pm 0.9
4.0	6.2 \pm 1.1	0.33	5.3 \pm 0.2	23.9 \pm 1.2

数据可以得出, 交联时间的增加会导致 PVA 纳米纤维膜平均孔径降低, 这同样与交联后纤维直径的增加有关。分析表 3 中交联后 PVA 纳米纤维膜力学性能可以看出, 交联时间的增加使得断裂强力增加。其中, 当交联时间达 4.0 h 时, 断裂强力最高, 达 (5.3 \pm 0.2) N, 这是因为更长的交联时间可获得更大的纤维直径, 纤维间摩擦面积增加, 纤维应对外界拉伸的抵抗力增加。而断裂伸长率则随交联时间的增加而降低。

综上所述可知, 虽然交联时间为 4.0 h 的 PVA

纳米纤维膜水中浸泡后具有更低的质量损失率、更高的断裂强力,以及良好的纤维形态,但考虑到成本因素以及 PVA 纳米纤维膜在水中的溶解状况,确定 2.0 h 作为最佳的交联时间。

2.4 PVA 纳米纤维膜的长效耐水性对比

经探究得到,PVA 纳米纤维膜耐水改性最佳工艺参数为 HDI 质量分数 4%、交联温度 70 ℃、交联时间 2.0 h。后文将未交联的样品与最佳工艺交联的样品进行性能对比,探究其在过滤领域的应用。

图 9 为最佳工艺交联的 PVA 纳米纤维膜经 60 ℃ 水浸泡不同时间后的质量损失率。从图 9 可以看出:最佳工艺交联的 PVA 纳米纤维膜浸泡 4.0、8.0、12.0、24.0 h 后,质量损失率均较低,即使是浸泡 24.0 h,样品的质量损失率仍低至 (11.3 ± 1.1)%。而未交联的 PVA 纳米纤维膜因原料 PVA 1788 具有良好的水溶性而在 60 ℃ 水中完全溶解。这充分说明采用最佳工艺交联的 PVA 纳米纤维膜具有优良的耐水性,其在水中的稳定性大幅提高。

图 10 为最佳工艺交联的 PVA 纳米纤维膜在 60 ℃ 水中浸泡不同时间后的 SEM 照片。观察图 10 可以发现,经最佳工艺交联的 PVA 纳米纤维膜浸泡

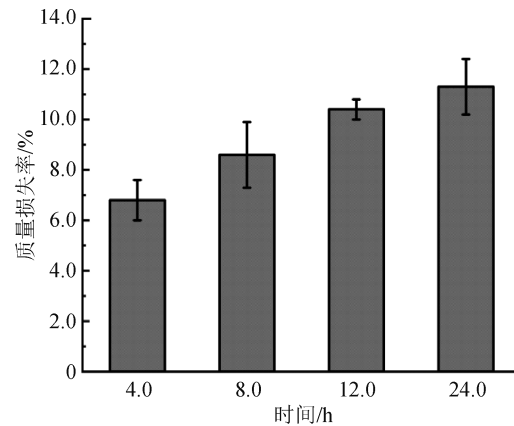


图 9 最佳工艺交联的 PVA 纳米纤维膜浸泡不同时间后的质量损失率

Fig. 9 Mass loss rates of PVA nanofiber membranes cross-linked with optimal process after soaking for different time

4.0、8.0、12.0、24.0 h 后,纤维形态均保持良好,且孔隙形态清晰,但也存在随着浸泡时间的增加,纤维溶胀及纤维之间黏连愈发严重的现象。这是因为浸泡时间越长,水分子对 PVA 纳米纤维的渗透越深,大量水分子的进入会造成纤维直径的增大,形成溶胀现象,同时水分子对 PVA 纳米纤维的溶解使得纤维之间接触点融合黏连。

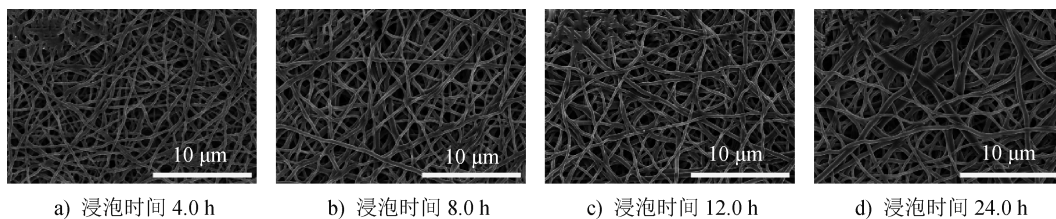


图 10 最佳工艺交联的 PVA 纳米纤维膜浸泡不同时间后的 SEM 照片

Fig. 10 SEM images of PVA nanofiber membranes cross-linked with optimal process after soaking for different time

分别对未交联、最佳工艺交联及最佳工艺交联后于 60 ℃ 水中浸泡 24.0 h 的 PVA 纳米纤维膜进

行透气、过滤及力学性能的测试,得到图 11 所示的结果。

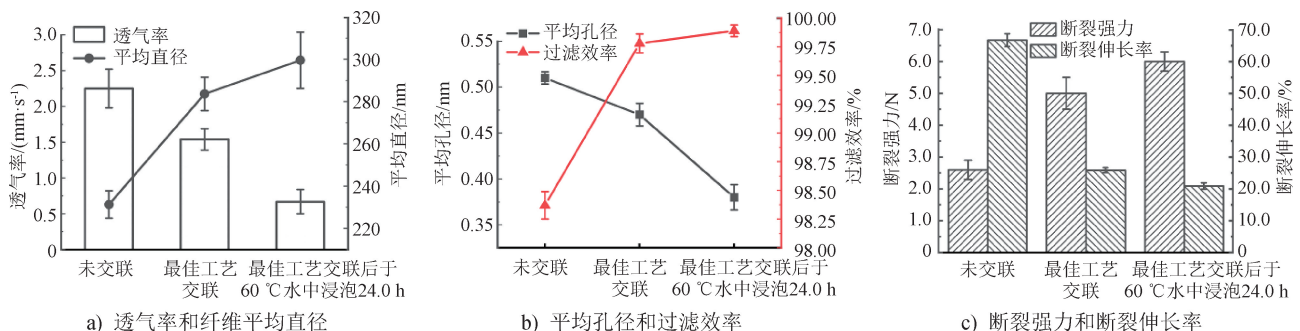


图 11 未交联、最佳工艺交联及最佳工艺交联后于 60 ℃ 水中浸泡 24.0 h 的 PVA 纳米纤维膜性能

Fig. 11 Performance of PVA nanofiber membranes without cross-linking, after optimal process cross-linking, and immersed in water at 60 ℃ for 24.0 h after optimal process cross-linking

由图 11a) 可知, 相比于未交联的 PVA 纳米纤维膜, 最佳工艺交联及最佳工艺交联后浸泡于 60 ℃ 水中 24.0 h 的 PVA 纳米纤维膜透气率均有所下降。这主要是因为 HDI 与 PVA 交联导致纤维直径增加, 纤维膜中孔隙面积减小, 气体通过纤维膜的难度增大, 一定压力下透过纤维膜的气体分子数量减少。而交联后的 PVA 纳米纤维膜浸泡于水中后, 纤维会进一步溶胀, 纤维直径继续增加, 透气率进一步下降。

观察图 11b) 可以发现, 相比于未交联的 PVA 纳米纤维膜, 最佳工艺交联及最佳工艺交联后浸泡于 60 ℃ 水中 24.0 h 的 PVA 纳米纤维膜平均孔径下降, 过滤效率上升。其中, 平均孔径的下降与图 11a) 中透气率下降的结果一致。未交联的 PVA 纳米纤维膜具有高达 98.37% 的过滤效率, 这是因为 PVA 纳米纤维膜本身就具有纳米级的纤维直径、微米级的孔径及独特的三维网络结构, 其依靠扩散效应和拦截效应实现对低粒径颗粒物的拦截与吸附^[24], 展现出优异的过滤效果。最佳工艺交联及最佳工艺交联后浸泡于 60 ℃ 水中 24.0 h 的 PVA 纳米纤维膜的平均孔径进一步下降, PVA 纳米纤维膜对固体颗粒物的拦截能力进一步提升。最佳工艺交联的 PVA 纳米纤维膜对粒径 0.3 μm 颗粒物的过滤效率达到了 99.79%, 最佳工艺交联后浸泡于 60 ℃ 水中 24.0 h 的 PVA 纳米纤维膜对粒径 0.3 μm 颗粒物的过滤效率更是高达 99.87%。

通过图 11c) 可以看出: 未交联的 PVA 纳米纤维膜断裂强力为 (2.6±0.3) N, 最佳工艺交联后达到 (5.0±0.5) N, 这与交联导致纤维直径增加, 纤维网络结构对外界应力的抵抗能力增强有关。最佳工艺交联后再浸泡于 60 ℃ 水中 24.0 h 的 PVA 纳米纤维膜断裂强力增至 (6.1±0.3) N, 这与浸泡后纤维直径再度增加, 以及纤维间出现了点接触黏连和并丝黏连[图 10d)] 等情况有关。断裂伸长率方面, 未交联的 PVA 纳米纤维膜由于 PVA 本身具有良好的亲水性, 容易吸收空气中的水分, 纤维膜具有良好的柔韧性, 故其断裂伸长率高达 (66.7±2.0)%, 而经 HDI 在无水体系中对 PVA 分子链进行交联作用后, PVA 纳米纤维膜强度增加, 同时其本身的韧性降低, 断裂伸长率下降。

3 结论

本文以 HDI 为交联剂对静电纺 PVA 纳米纤维膜进行耐水改性, 以 HDI 质量分数、交联温度、交联时间为变量, 探究 HDI 交联改性的最佳工艺, 对比并分析改性前后 PVA 纳米纤维膜的纤维形貌, 以及耐水、透气、过滤及力学性能, 得到以下结论:

(1) HDI 质量分数、交联温度、交联时间均会影响 PVA 纳米纤维膜的耐水性。随着 HDI 质量分数的增加, PVA 纳米纤维膜的质量损失率下降, 但过高的 HDI 质量分数会破坏纤维膜表面的纤维结构; 升高交联温度和延长交联时间可以提高纤维膜在水中的稳定性, 降低质量损失率。

(2) 经 HDI 质量分数为 4%、交联温度为 70 ℃、交联时间为 2.0 h 的最佳交联工艺改性后, PVA 纳米纤维膜仍能保持良好的纤维形貌, 且交联后的 PVA 纳米纤维膜在 60 ℃ 水中浸泡 24.0 h 的质量损失率仅为 (11.3±1.1)%。

(3) 经最佳工艺交联改性后, PVA 纳米纤维膜的透气率有所下降, 过滤效率有所提升, 断裂强力由未交联的 (2.6±0.3) N 大幅提升至 (5.0±0.5) N, 表明交联改性后的 PVA 纳米纤维膜在空气过滤领域具有良好的应用前景, 适用于高湿过滤工况。



期刊采编平台



中国知网下载

参考文献

- [1] 万建升, 黄荣海. PVA 基静电纺丝纳米纤维膜空气过滤研究进展[J]. 安徽化工, 2024, 50(1): 14-18.
- [2] LI X, WANG X X, YUE T T, et al. Waterproof-breathable PTFE nano- and microfiber membrane as high efficiency PM_{2.5} filter [J]. Polymers, 2019, 11(4): 590.
- [3] XU Y Q, ZHANG X M, HAO X B, et al. Micro/nanofibrous nonwovens with high filtration performance and radiative heat dissipation property for personal protective face mask [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 423: 130175.

- [4] KIM G, DOH S J, KIM Y, et al. Electrospun polyvinyl alcohol composite nonwovens for air filtration materials in the humidity environment [J]. *Fibers and Polymers*, 2022, 23(3): 690-698.
- [5] 彭孟娜, 马建伟. 静电纺纳米纤维材料的发展现状与应用[J]. *产业用纺织品*, 2018, 36(1): 1-5.
- [6] VATANPOUR V, TEBER O O, MEHRABI M, et al. Polyvinyl alcohol-based separation membranes: a comprehensive review on fabrication techniques, applications and future prospective [J]. *Materials Today Chemistry*, 2023, 28: 101381.
- [7] 李芳颖, 任倩, 黄政, 等. 水溶性聚合物 PVA 纳米纤维基 PM_{2.5} 过滤材料研究[J]. *产业用纺织品*, 2019, 37(1): 17-24.
- [8] SHI J J, YANG E L. Green electrospinning and crosslinking of polyvinyl alcohol/citric acid [J]. *Journal of Nano Research*, 2015, 32: 32-42.
- [9] BI L, WANG J W, CHEN F, et al. The effect of silica morphology on properties of PVA/silica nano-composites [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2013, 31(11): 1546-1553.
- [10] FANTA G F, FELKER F C, SELLING G W. Films prepared from poly(vinyl alcohol) and amylose-fatty acid salt inclusion complexes with increased surface hydrophobicity and high elongation [J]. *Starch-Stärke*, 2016, 68(9/10): 874-884.
- [11] GIMÉNEZ V, MANTECÓN A, RONDA J C, et al. Poly(vinyl alcohol) modified with carboxylic acid anhydrides: crosslinking through carboxylic groups [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 65(8): 1643-1651.
- [12] 赵祥森, 严翔, 沈亚平, 等. 高耐热水性聚乙烯醇纤维的制备与结构性能研究[J]. *合成纤维工业*, 2016, 39(1): 6-9.
- [13] FIGUEIREDO K C S, ALVES T L M, BORGES C P. Poly(vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild conditions [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 111(6): 3074-3080.
- [14] SHANG Y, PENG Y L. UF membrane of PVA modified with TDI [J]. *Desalination*, 2008, 221(1/2/3): 324-330.
- [15] SUGANTHI S, MOHANAPRIYA S, RAJ V, et al. Tunable physicochemical and bactericidal activity of multicarboxylic-acids-crosslinked polyvinyl alcohol membrane for food packaging applications [J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3(40): 11167-11176.
- [16] 徐伟, 杨锐, 蒋涛. 硼酸改性聚乙烯醇薄膜的制备及性能研究 [J]. *胶体与聚合物*, 2012, 30(3): 109-111.
- [17] 孙俊芬, 顾亚峰, 陈龙. 环氧氯丙烷交联聚乙烯醇膜的制备与性能 [J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2019, 45(1): 23-28.
- [18] 潘婵, 何微微, 赵军丽, 等. HDI 交联聚乙烯醇木材胶黏剂的研究 [J]. *林产工业*, 2019, 56(5): 22-26.
- [19] 牛永生, 卫爱民. 聚乙烯醇(PVA)涂料的改性技术 [J]. *安阳大学学报*, 2002, 1(2): 32-33.
- [20] MIAO J, ZHANG R, BAI R B. Development and characterization of quaternized poly(vinyl alcohol) composite nanofiltration membranes [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(4): 1855-1863.
- [21] SONG T Y, YAO C, LI X S. Electrospinning of zein/chitosan composite fibrous membranes [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2010, 28(2): 171-179.
- [22] 胡孝勇, 袁晓玲. HDI 化学反应的研究进展 [J]. *化工科技*, 2008, 16(3): 60-64.
- [23] 魏书静, 黄赟, 查刘生. 改善聚乙烯醇薄膜耐水性的研究进展 [J]. *化工进展*, 2017, 36(7): 2540-2546.
- [24] 柯惠珍, 李浩浩, 颀海娟, 等. 蜂巢状聚乙烯醇纳米纤维膜的结构及过滤性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2024, 52(9): 114-117.

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告