

# PVA 甲酸溶液与 PVA 水溶液静电纺丝的比较研究

肖学良 魏取福 何婷婷 吴 宁  
(江南大学 纺织服装学院 江苏 无锡 214122)

**摘 要** :通过高分子溶解理论,分析了 PVA 分别在水和甲酸中的溶解原理,测量了溶液的粘度,解释了 2 种溶剂形成静电纺丝差距的原因.并在相同的工艺参数下收集 2 种溶液的纺丝薄膜,利用视频显微镜和 AFM 进行观察分析,测量了其力学性能.理论与实验结果表明,甲酸溶 PVA 的静电纺丝效果明显优于水溶 PVA 的纺丝效果,PVA 甲酸溶液的纺丝薄膜的断裂强力也高于 PVA 水溶液的纺丝薄膜断裂强力,有利于 PVA 与其他物质共混成纤.

**关键词** :水溶 PVA ;甲酸溶 PVA ;静电纺丝

中图分类号 :TS102.524;TS141.8

文献标识码 :A

文章编号 :1671-024X(2009)03-0010-04

## Comparison between formic-acid-soluble PVA and water-soluble PVA of static electrospinning

XIAO Xue-liang ,WEI Qu-fu ,HE Ting-ting ,WU Ning  
(School of Textiles and Clothing ,Jiangnan University ,Wuxi 214122 ,China)

**Abstract** :Through the high polymer dissolution theory , the theory of dissociation between water-soluble PVA and Formic -Acid -soluble PVA was analyzed , and the reason of the difference of the two dissolution static electrospinning was given. Under the same conditions in the process of spinning , two films were collected , and the mechanical performances were measured by using video microscopy and AFM. The theory and the experiment all indicate that the Formic -Acid -soluble PVA of the static electrospinning effect obviously to surpass water-soluble PVA of the spinning effect , and PVA to mix with other substances are propitious to the later research.

**Key words** : water-soluble PVA ; formic-acid-soluble PVA ; static electrospinning

聚乙烯醇即 PVA 是聚醋酸乙烯通过甲酸钠的作用,在甲醇中进行醇解而制得的产物.醇解产物有完全醇解型和部分醇解型两种类型<sup>[1]</sup>,完全醇解 PVA 的大分子侧基中只有羟基(-OH),是纺丝级 PVA;部分醇解 PVA 是用于上浆用的原料,不做讨论.PVA 是无味、无臭、白色或淡黄色颗粒,成品有粉末状、片状或絮状,相对密度在 1.21~1.34 之间.PVA 分子式为  $(CH_2-CH-OH)_n$ ,其结构规整、分子链柔顺且易于拉伸取向,因此用 PVA 进行纺丝产生的纤维比其他纤维具有优良的物理机械性能,纤维强度一般为 3.52~5.72 cN/dtex<sup>[2]</sup>.由于 PVA 大分子每个链节上都有 1 个亲水的-OH,因而可直接溶于 80~98℃的热水中,降温后

溶液长时间不会凝固,因此大都用水对其进行溶解,进行常规的纺丝实验.但是在静电纺丝实验中发现,过程及效果并不理想.在对比甲酸溶解 PVA 的静电纺丝实验中发现,常温下甲酸即可溶解 PVA,静电纺丝效果也较好.本文通过理论和实验对两者进行了分析和比较.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

完全醇解聚乙烯醇(PVA1799),聚合度 1 700,醇解度 99%,分析纯,上海康湖化工有限公司产品.蒸馏

水,自制,88%甲酸,分析纯,SCRC 国药集团化学试剂有限公司产品。

## 1.2 仪器与设备

电子天平,磁力搅拌器,注射器,云母片,光滑铝箔,静电纺丝机(自制),NDJ-8S 型粘度仪,上海天平仪器厂产品;DZ3 型视频变焦显微镜(放大 4 900 倍),日本 union 公司产品;原子力显微镜(AFM),中科院广州本原纳米仪器设备产品;YG026A 型电子织物强力机,常州市第二纺织机械厂产品。

## 1.3 实验方法

将质量分数分别为 6%、8%、10%的 PVA 溶于 90 °C 水中配成溶液,将 PVA 以相同的质量分数溶于常温下的甲酸中配成溶液。配制过程中不断搅拌,让溶液达到均匀而稳定的状态,利用粘度仪分别测定各种溶液的粘度,然后将溶液放入注射器中,置于静电纺丝机上,调节好静电纺丝工艺条件,用云母片收集一定纤维状物质,用视频显微镜观察其成纤情况。同时用云母片收集质量分数为 6%的水溶 PVA 的溶液纺丝毡和质量分数为 10%的甲酸溶 PVA 的溶液纺丝毡,用 AFM 进行扫描,观察成纤状况,利用铝箔接收上述 2 种溶液的纺丝薄膜各 10 h,然后在电子织物强力机上按照测试要求测量薄膜的断裂强度。

## 2 理论分析与实验结果分析

### 2.1 PVA 高分子溶解过程的分析

PVA 是结晶型线形高聚物,大分子晶格排列整齐紧密,分子间作用力大,其溶解比较困难,在室温下,只能轻度溶胀,只有将溶剂温度升高,使之转变为无定型高聚物后才能溶解。其溶于水需遵循溶胀溶解原理,但由于分子链中含有 -OH 极性基团,可以利用强极性的溶剂,如甲酸在室温下产生溶剂化效应,可使之溶解,其溶解可用图 1 表示<sup>[9]</sup>。

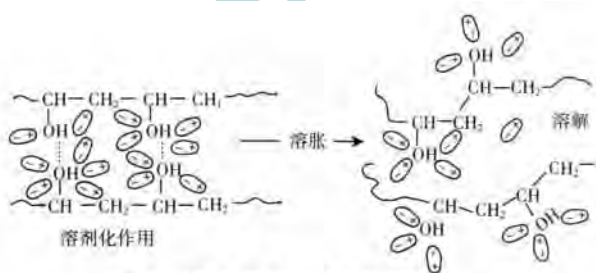


图 1 PVA 高分子溶剂化过程图

Fig. 1 Solvation process of PVA macromolecule

图 1 中 - + 表示溶剂分子的正负偶极,正极和羟基中的氧原子吸引,负极和氢原子吸引。溶剂小分

子因布朗运动陆续地进入 PVA 大分子之间的空隙,将原本羟基之间形成的氢键拆断,空隙扩大,大分子之间局部距离逐渐拉开,链段之间的氢键作用力减弱,链段运动越来越自由,PVA 颗粒慢慢胀大。当这种作用无限发展下去时,大分子长链则在溶剂中相互分离,最终完全溶解成为高分子溶液。

水分子的体积小于甲酸分子,溶解时,加热可使更多的高能水分子进入 PVA 颗粒内部,内部较多的水就迫使链段之间的氢键打开,运动加剧也同样促进了氢键的断裂,利于 PVA 的溶解;甲酸分子极性很强,其与 -OH 的吸引能力要大于水,因此 PVA 大分子之间的氢键较容易被甲酸分子所冲断。此外甲酸分子的体积相对较大,更容易使得 PVA 大分子长链远离,促进了大分子的溶解,这就是 PVA 溶于两者差别原因。

### 2.2 PVA 水溶液与甲酸溶液电纺差别的分析

在实验中发现,相同质量分数的 PVA 水溶液和甲酸溶液,在相同的静电纺丝工艺条件下,PVA 甲酸溶液要比 PVA 水溶液的纺丝效果好。例如,在 15 kV 静电压、C-SD 12 cm、纺丝速度 0.3 mL/h、针孔直径 0.7 mm 的工艺下,质量分数为 10%的 PVA 甲酸溶液在 1 min 内,接收铝箔上便出现白色物质,并且丝束圈面积也较大;相同条件下,电纺质量分数为 10%的 PVA 水溶液,没有发现纤维状物质,针头容易堵塞。当电压提高时,针头处液滴被拉长,未被拉断,犹如蜡烛的火焰,纺丝效果很差。考虑到溶液的粘度较大,配制了质量分数为 6%的水溶液来纺丝,效果依旧不明显,接收铝箔上只有少许白色物质出现。

2 种溶液静电纺丝现象不同,笔者认为,蒸馏水的电离较差,溶液中 H<sup>+</sup>和 OH<sup>-</sup>离子的含量少,水分子和 PVA 大分子都易聚集电荷,在电场力的作用下,两者都被加速至接收板上,同时水分子与 PVA 分子以氢键的方式结合,结合力相对较大,并且水分子不易挥发,共同造成了水溶 PVA 的较差成纤性。而质量分数为 88%的甲酸为强极性的溶剂,溶液中电离的正负离子较多,其导电性优于水,不易聚集电荷,电纺时容易将电荷转移到 PVA 分子上,使得 PVA 大分子在电场中受到拉伸取向,同时甲酸容易挥发,故使甲酸溶 PVA 成纤性良好。

### 2.3 PVA 水溶液与甲酸溶液粘度及纺丝效果比较

2 种溶液粘度的测试结果如表 1。

图 2 中(a)、(b)和(c)是 PVA 水溶液纺出的纤维放大图,纺丝工艺参数:静电压 15 kV、挤液流量 0.3 mL/h、C-SD15 cm、针孔直径 0.7 mm,纤维收集时间为 20 min。图 2 中(d)、(e)和(f)是 PVA 甲酸溶液纺出的

表 1 PVA 水溶液与甲酸溶液粘度测试结果

Tab.1 Viscosity measurement results of water-soluble PVA and formic-acid-soluble PVA

溶液	粘度/(mPa·s)
6% PVA 水溶液	1 187
8% PVA 水溶液	1 302
10% PVA 水溶液	1 454
6% PVA 甲酸溶液	586
8% PVA 甲酸溶液	736
10% PVA 甲酸溶液	850

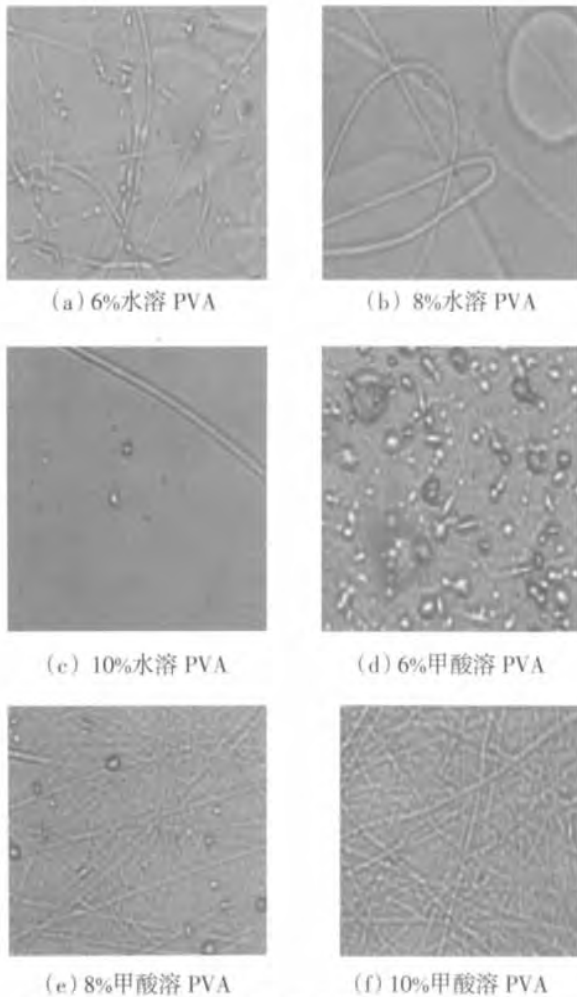


图 2 PVA 水溶液和甲酸溶液不同浓度静电纺丝效果图

Fig. 2 Electrospinning effect of different concentration among water-soluble PVA and formic-acid-soluble PVA

纤维放大图, 纺丝工艺参数与前者相同, 纤维收集时间只有 10 min.

PVA 水溶液静电纺丝时, 粘度较大, Tailor 锥在空气中容易凝固, 针头易堵塞, 纺丝的效率较低. 质量分数为 6% 的 PVA 水溶液粘度 1 187 mPa·s, 纺丝时静电场力容易克服液体的表面张力, 将射流拉伸取向, 射流逐级分裂, 较细的射流比表面积大, 溶剂可部分挥

发而形成纤维, 粗的射流则以液滴的形式到达接收板, 如图 2 中(a)所示. 可以推测, 低于质量分数为 6% 的溶液静电纺丝时, 液滴会更多; 质量分数为 8% 的 PVA 水溶液粘度增至 1 302 mPa·s, 静电场力不易克服液体的表面张力, 相同时间下, 收集的纤维数量较少, 此外在静电力拉伸、溶剂的含量相对少的情况下, 发现液珠数量减少, 如图 2 中(b)所示; 图 2 中(c)所示为质量分数 10% 的 PVA 水溶液静电纺丝图, 图中纤维数量很少, 只有 1 根纤维. 原因是该溶液的粘度已经增大到 1 454 mPa·s, 静电力几乎不能克服溶液的表面张力, 被拉长的 Tailor 锥液滴被静电力拉到收集板上的数量很少, 此外, 该粘度下溶液在空气中形成的 Tailor 锥很容易凝固, 针头易堵塞. 故推测高于质量分数为 10% 的 PVA 水溶液同样不能顺利纺丝.

PVA 甲酸溶液在同样的工艺参数下静电纺丝相对容易. 在图 2(d)中液珠占大多数, 但隐约看见有纤维存在. 这种粘度只有 586 mPa·s 的射流, 在电场中易分裂成滴, 成纤性差; 在 6% 到 8% 之间会有一种过渡状态, 沉积的液滴会带有一些纤维状的粗糙物, 这种形态称为“发珠”<sup>[4]</sup>; 当质量分数达到 8% 时, 成纤状况大大改善, 只有少量的液滴出现, 纤维光滑均匀, 基本符合成纤良好的要求; 图 2(f)是在质量分数 10% 的情况下纺丝图, 挤液流量与喷出的射流达到平衡, Tailor 锥也处于稳定的状态, 射流经过多次分裂, 溶剂甲酸不断挥发, 纤维的直径逐渐由喷出的亚微米级到纳米级, 形成纳米纤维, 图中的纤维光滑而均匀, 单位时间内获得的纤维数量也很多, 说明该溶液适合静电纺丝, 得到的纤维毡也具有更优良的物理性能.

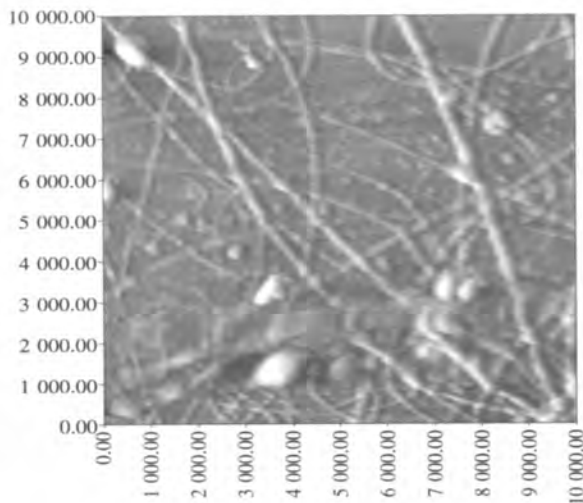
图 3 是 AFM 扫描的 2 种溶液纺丝效果图. 从图 3 中可以看出, PVA 甲酸溶液纺丝效果总体好于 PVA 水溶液. 甲酸溶 PVA 纺丝纤维光滑平直, 纤维粗细基本一致, 并且接收板上没有液珠, 成纤性很好; 而水溶 PVA 纺丝纤维直径不一致, 有粗有细, 并且有未成纤的颗粒. 可以判断, 在最适合静电纺丝的条件下, PVA 甲酸溶液电纺效果好于 PVA 水溶液的电纺效果.

#### 2.4 力学性能分析

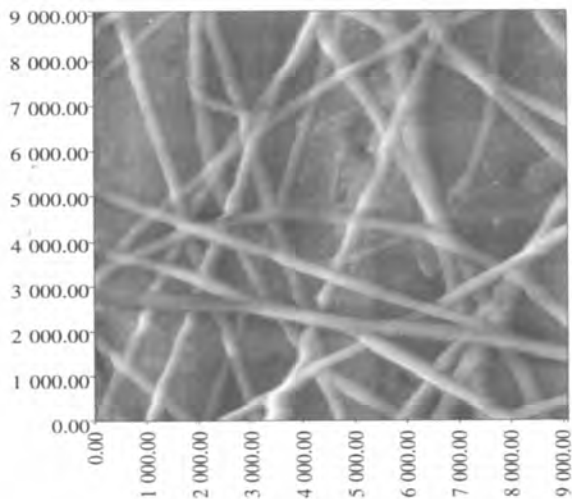
目前单根纳米纤维的力学性能测量较为困难, 一般采用静电纺丝较长时间, 制得纳米纤维薄膜稍厚一些, 然后测量其力学性能. 由于 PVA 在水溶液和甲酸溶液中的电纺效果不一致, 在相同的时间内, 获得的薄膜厚度肯定有差别, 因此其断裂强度的差别较为明显. 实验结果如表 2 所示.

纳米纤维膜由于未采用后处理措施, 纤维之间只是靠纤维彼此缠结和未挥发的溶剂的粘结对彼此连





(a) 水溶 PVA 纺丝效果图



(b) 甲酸溶 PVA 纺丝效果图

图3 纺丝效果图

Fig. 3 Electrospinning effect by AFM

表2 力学性能测试结果

Tab. 2 Results of mechanics performance testing

薄膜制成方法	断裂强力/cN	断裂伸长率/%
PVA 水溶液电纺	87	14
PVA 甲酸溶液电纺	132	16

接在一起,因此薄膜的强力很低.但在低强力的条件下也可以对比比较.由于纺丝效果的差别使得 PVA 甲酸溶液的电纺薄膜的断裂强力(132 cN)高于 PVA 水溶液断裂强力(87 cN),断裂伸长率也由 14%提高到 16%,表面薄膜的柔韧性也随之提高.

### 3 结 论

(1) 由于甲酸分子的溶剂化效应,使得甲酸溶解 PVA 要比蒸馏水溶解 PVA 容易,只要足够时间的搅拌和适宜的溶液浓度,常温下甲酸就可以溶解结晶型线形 PVA 高聚物.

(2) 强极性甲酸分子导电性强于蒸馏水,电场中带电荷的 PVA 甲酸溶液由于电荷的易于转移,使得甲酸更易挥发,更易纺出纳米级的纤维,而水溶剂的不易转移电荷,使得水与 PVA 高分子共同加速,也不利于水分子的挥发,故其成纤性较差.

(3) 在 3 种质量分数的情况下对 2 类溶液进行纺丝,2 类溶液的纺丝效果差别很大,PVA 甲酸溶液的静电纺丝得到的纤维随着质量分数的增加,纤维的数量和质量都增加,而相同纺丝工艺条件下,水溶 PVA 溶液的静电纺丝得到的纤维随着质量分数的增加,纤维的数量和质量都下降,因而甲酸溶 PVA 溶液更适于静电纺丝.

#### 参考文献:

- [1] 朱苏康,高卫东,王鸿博,等. 机织学[M]. 北京:中国纺织出版社,2005:88.
- [2] 邬国铭. 高分子材料加工工艺学 [M]. 北京:中国纺织出版社,2000.
- [3] 林尚安,陆耘,梁兆熙,等. 高分子化学[M]. 北京:科学出版社,2000.
- [4] BUCHOKO C J, CHEN L C, SHEN Y, et al. Fine fibers spun by electrospinning process from polymer solutions and polymer melts[J]. Polymer, 1999, 40: 7397-7407.