Material Sciences 材料科学, 2022, 12(9), 877-883
Published Online September 2022 in Hans. http://www.hanspub.org/journal/ms
https://doi.org/10.12677/ms.2022.129098

Hans汉斯

聚丙撑碳酸酯/聚丙烯腈复合纤维膜的制备和性能的研究

蒋照净，高馨雨，田顺清，席　曼*

嘉兴学院材料与纺织工程学院，浙江　嘉兴

收稿日期：2022年8月21日；录用日期：2022年9月15日；发布日期：2022年9月26日

摘　要

聚丙撑碳酸酯(PPC)因具有良好的生物相容性、气体阻隔等诸多优点，在很多领域有应用潜力，但因*Tg*太低，且热学性能差、加工过程易降解等缺点，而限制了其应用。本文通过共轭静电纺丝技术引入聚丙烯腈(PAN)制备出PPC/PAN复合纤维膜以改善PPC的性能，采用正交试验方法确定PAN纤维膜的最佳制备工艺，并对PPC/PAN复合纤维膜的热稳定性和比表面积进行分析。结果发现当PAN浓度为15%、电压为5 kV、纺丝速率为0.03 mm/min和针头内径为0.41 mm时，制备的PPC/PAN复合纤维膜的直径最均一，平均直径为1.985 ± 0.457 μm；PAN的引入使PPC纤维膜的最大热分解温度提高了20℃，并使比表面积增大约5倍。

关键词

PPC/PAN复合纤维膜，共轭静电纺丝，正交试验，热稳定性

Study on Preparation and Properties of Polypropyl Carbonate/Polyacrylonitrile Composite Fiber Membrane

Zhaojing Jiang, Xinyu Gao, Shunqing Tian, Man Xi*

College of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing Zhejiang

Received: Aug. 21st, 2022; accepted: Sep. 15th, 2022; published: Sep. 26th, 2022

Abstract

Poly(propylene carbonate) (PPC) has many advantages, such as good biocompatibility and gas

*通讯作者。

文章引用: 蒋照净, 高馨雨, 田顺清, 席曼. 聚丙撑碳酸酯/聚丙烯腈复合纤维膜的制备和性能的研究[J]. 材料科学, 2022, 12(9): 877-883. DOI: 10.12677/ms.2022.129098

barrier, so it has application potential in many fields. However, its application is limited due to its low T_g, poor thermal performance and easy degradation during processing. In this paper, Polyacrylonitrile (PAN) was introduced by conjugate electrospinning technology to prepare PPC/PAN composite fiber membrane to improve the performance of PPC. The optimum preparation process of PAN fiber membrane was determined by an orthogonal test, and the thermal stability and specific surface of PPC/PAN composite fiber membrane were analyzed. The results showed that when the concentration of Pan was 15%, the voltage was 5 kV, the spinning rate was 0.03 mm/min and the inner diameter of the needle was 0.41mm, the diameter of the PPC/PAN composite fiber film was the most uniform, with an average diameter of 1.985 ± 0.457 μm. The introduction of Pan increased the maximum thermal decomposition temperature of PPC fiber membrane by 20˚C, and the specific surface is increased by about 5 times.

Keywords

PPC/PAN Composite Fiber Membrane, Conjugate Electrospinning, Orthogonal Test, Thermal Stability

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

1. 引言

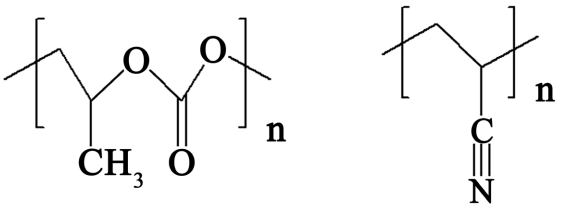
随着社会的快速发展，高分子材料在给人们生活带来便利的同时，也带来资源消耗和生态危机[1]。因此，大力发展环境友好型高分子材料是解决高分子材料负面影响的有效途径。聚丙撑碳酸酯(Polypropylene carbonate, PPC)是由环氧丙烷和二氧化碳共聚而得的可生物降解型高分子材料[2]。它最大的优点是既消耗了空气中多余的二氧化碳，又可生物降解，是一种双向绿色高分子材料；但其缺点也很明显，玻璃化转变温度在30℃~40℃，导致强度和韧性等力学性能差，加工过程易降解，限制了最终产品的应用[3] [4]。当前聚丙撑碳酸酯的改性方法有两种：1) 熔融共混改性。此改性方法原理是通过氢键的相互作用，在两种或两种以上的聚合物间形成一部分接枝或嵌段共聚物，从而改善了PPC的力学和热学性能；但缺点也很明显，PPC在熔融共混过程中会发生降解[5] [6]；2) 静电纺丝改性。已有报道的文献[7] [8]是将不同聚合物与PPC采用溶剂共混的方式混合在一起，然后通过静电纺丝工艺制备出纤维膜。该方法的缺点是需选择共溶剂，且一般需要混合溶剂。聚丙烯腈具有可纺性好，热性能、化学性能和力学性能稳定的优点，是一种理想的静电纺丝原料[9]。因此，本文选择共轭静电纺丝法对PPC进行改性，共轭静电纺丝的工作原理是将两种或者多种聚合物纺丝液分别施加电压纺出纤维后，通过物理缠结将它们复合，从而制备出含有不同组分兼具各自优点的复合纤维膜，其不会出现普通静电纺丝(溶剂共混法)中的溶质沉积或浓度太大造成纺丝不连贯等问题。将PPC和PAN两种聚合物通过共轭静电纺丝法制备了PPC/PAN复合纤维膜，通过调节工艺参数寻找制备该复合膜的最佳工艺，并对其结构和性能进行分析。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

聚丙撑碳酸酯(PPC)：数均分子量为9.12×10^4，分子分布宽度为1.3，浙江台州邦丰塑料有限公司；聚丙烯腈(PAN)：数均分子量6.51×10^4，苏州如日化工科技有限公司；二氯甲烷(DCM)、N，N-二甲基

甲酰胺(DMF)：分析纯，中国国药化学试剂公司。



PPC结构式　　PAN结构式

2.2. PPC/PAN 复合纤维膜的制备

1) PPC 纤维膜的纺丝工艺

由前期实验确定制备 PPC 纤维膜的最佳纺丝工艺参数[10]：纺丝浓度为 10%，电压为 13 kV，纺丝速率为 0.05 mm/min，针头内径为 0.51 mm。

2) PAN 纤维膜的纺丝工艺

设计 $L_9(3^4)$正交试验确定制备 PAN 纤维的最佳纺丝工艺，具体参数调节见表 1。设计 9 组制备 PAN 纤维的工艺参数，保证在纺丝过程中无断喷现象、尽可能无液滴产生、针头无堵塞等现象，控制纺丝温度为 25℃，纺丝湿度为 40%~50%。

Table 1. The level table of orthogonal test factors
表 1. 正交试验因素水平表

因素	A (纺丝浓度)	B (针头内径)	C (电压)	D (纺丝速率)
水平 1	13%	0.33 mm	6 kV	0.05 mm/min
水平 2	15%	0.41 mm	4 kV	0.03 mm/min
水平 3	14%	0.51 mm	5 kV	0.01 mm/min

3) 复合纤维膜的纺丝工艺

确定了 PPC 和 PAN 的最佳纺丝工艺后，分别配制两种纺丝液，利用共轭静电纺丝制备 PPC/PAN 复合纤维膜，如图 1 所示。

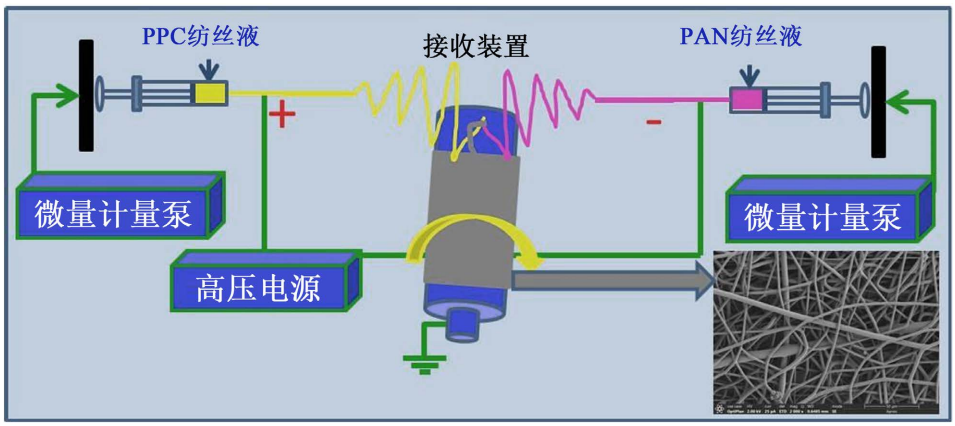


Figure 1. Schematic of preparation process of PPC/PAN composite fiber membrane
图 1. PPC/PAN 复合纤维膜的制备工艺图

2.3. 纤维膜结构、形貌表征与性能测试

1) 结构与形貌表征

通过傅里叶转换红外光谱仪(德国 Bruke 公司，Vertex 70)的 ATR 附件对纤维膜的结构进行分析，分辨率为 4 cm^{-1}，扫描范围为 400~4000 cm^{-1}。采用场发射扫描电子显微镜(Thermo Fisher 公司，Thermo Fisher Apreo S)对制备的纤维膜的微观形貌进行分析，测试前对样品表面进行喷金处理 10 s。加速电压为 10 kV，由 Image-J 软件统计纤维的直径并计算其平均直径。

2) 性能测试

纤维膜的热性能利用热失重仪(美国 TA 公司，TGA Q50)进行分析，称取一定质量的纤维膜，在 N_2 气氛下，设置升温速率为 10℃/min 进行测试。将样品放置在自动比表面和孔隙率分析仪(美国康塔公司，Nova 1000e)中室温脱水 3 h 后，液氮氛围进行 N_2 吸附测试，根据吸附等温线通过软件计算拟合后得到样品的比表面积。

3. 结果与讨论

3.1. PAN 正交试验分析

根据因素水平表 1 制备一系列 PAN 纤维膜，利用 Image-J 软件对纤维膜的纤维直径进行测量和统计，分析纺丝液浓度(A)、针头内径(B)、电压(C)和纺丝速率(D)等主要工艺参数对纤维直径分布的影响，所得统计结果如下表 2。结果发现纺丝工艺参数的因素影响主次顺序为：A > C > B > D，最优的工艺方案为：A2B2C3D2。因此，PAN 纤维膜制备最佳工艺参数为：PAN 浓度为 15%、针头内径为 0.41 mm、电压为 5 kV、纺丝速率为 0.03 mm/min。

Table 2. Analysis of diameter results of orthogonal test
表 2. 正交试验直径结果分析

实验序号	A (%)	B (mm)	C (kV)	D (mm/min)	纤维直径(μm)
1	1	1	1	1	5.583
2	1	2	2	2	5.252
3	1	3	3	3	4.896
4	2	1	2	3	3.282
5	2	2	3	1	1.395
6	2	3	1	2	2.616
7	3	1	3	2	1.671
8	3	2	1	3	2.977
9	3	3	2	1	5.928
k1	15.73	10.54	11.18	12.91	
k2	7.29	9.62	14.46	9.54	
k3	10.58	13.44	7.96	11.16	
R	2.81	1.27	2.17	1.12	
因素主次			A > C > B > D		
最优组合			$A_2B_2C_3D_2$		

3.2. PPC/PAN 复合纤维膜的形貌分析

图 2 是确定了 PPC 纤维膜和 PAN 纤维膜的最佳纺丝工艺后，制备的 PPC/PAN 复合纤维膜的扫描电镜图，可以看出制备的纤维膜结构表面光滑，其平均直径为 1.985 ± 0.457 μm，并通过其性能分析证明 PAN 的引入可以改善 PPC 纤维膜的性能。

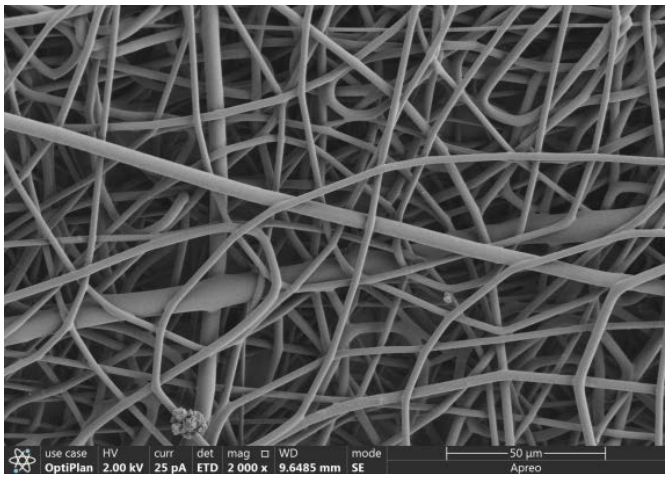


Figure 2. SEM of PPC/PAN composite fiber membrane
图 2. PPC/PAN 复合纤维膜的扫描电镜图

3.3. 红外光谱分析

图 3 是 PPC 纤维膜、PAN 纤维膜和 PPC/PAN 复合纤维膜的红外光谱，由图可见 PPC 具特征谱带在 1735 cm^{-1} 处为羰基(C=O)的伸缩振动吸收峰，1220 cm^{-1} 处与 1060 cm^{-1} 处分别为碳氧单键(C-O)的不对称伸缩振动吸收峰与对称伸缩振动吸收峰；PAN 具特征谱带为 2240 cm^{-1} 处的 C≡N 和 1447 cm^{-1} 处的 C-H 伸缩振动吸收峰。在 PPC/PAN 复合膜中，都具有这些伸缩振动吸收峰，证明该复合纤维膜中两种聚合物为物理共混。

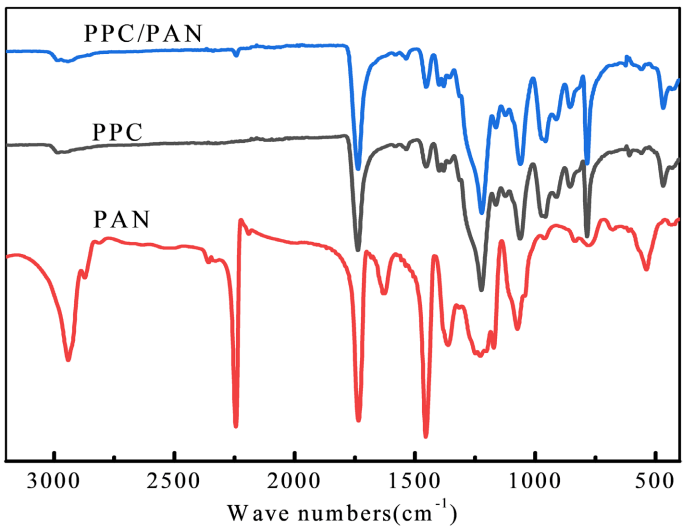


Figure 3. FT-IR spectra of fiber membranes
图 3. 不同纤维膜的红外光谱图

3.4. 热性能分析

聚合物的热稳定性对其使用具有重要的指导意义，因此，利用热失重仪对复合纤维膜的热稳定性进行测试。图 4 是不同纤维膜的热失重曲线，从图中可以得到 PPC 纤维膜的 $T_{95\%}$为 205.12℃，PAN 纤维膜的 $T_{95\%}$为 310.50℃，PPC/PAN 复合纤维膜的 $T_{95\%}$为 217.08℃。PPC/PAN 复合纤维膜的有两个最大热分解温度，分别为 243.17℃和 284.16℃，对应 PPC 和 PAN 两种组分，因此复合纤维膜中 PPC 组分的最大热分解温度比 PPC 纤维膜(T_{max} = 222.21℃)提高了 20℃，因此说明 PAN 的引入使得 PPC 纤维膜的热稳定性得到了提高。

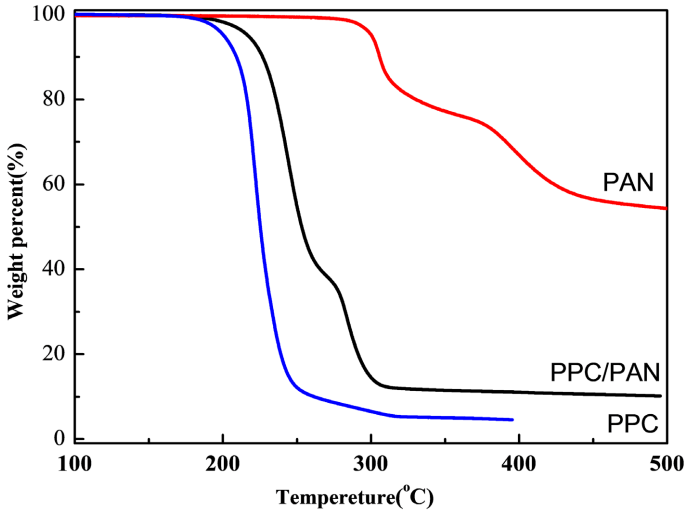


Figure 4. TGA curves of fiber membranes
图 4. 不同纤维膜的 TGA 曲线

3.5. 比表面积分析

静电纺丝法制备的纤维膜由于直径细、分布均一，因此具有优异的吸附等性能，从而在医用敷料、离子吸附、过滤、污水处理等多个领域有着广泛的应用。材料的比表面积是衡量物质特性的重要参数，比表面积大小对物质其他许多物理及化学性能会产生很大影响。本文制备的样品的比表面积进行测试，结果发现 PPC 纤维膜的比表面积是 5.981 m^2/g，而 PPC/PAN 复合纤维膜的比表面积是 29.675 m^2/g，复合纤维膜的比表面积约是 PPC 纤维膜的 5 倍。因此 PAN 的引入使得 PPC 纤维膜的比表面积增大，增加了其吸附性能，为其在过滤、吸附等领域的应用提供了可能性。

4. 结论

本文通过正交试验确定 PAN 的最佳工艺后，利用共轭静电纺丝技术制备了 PPC/PAN 复合纤维膜，并对其形态和性能进行测试，得出以下结论：

1) 正交试验得出影响 PAN 纤维纺丝的因素主次顺序为：纺丝液浓度(A) > 电压(C) > 针头内径(B) > 纺丝速率(D)；最优的工艺方案为：$A_2B_2C_3D_2$，即最佳的工艺参数：纺丝液浓度为 15%、电压为 5 kV、针头内径为 0.41 mm、纺丝速率为 0.03 mm/min。

2) PPC/PAN 复合纤维膜的红外光谱图中 PPC/PAN 复合纤维膜含有纯 PPC 和纯 PAN 中官能团的伸缩振动吸收峰，证明在该复合膜中两种聚合物是物理缠结，没有发生化学反应。

3) 通过热性能分析发现 PAN 的引入提高了 PPC 纤维膜的热稳定性，使 PPC 纤维膜最大热分解温度

提高了 20℃；而比表面积测试结果发现 PPC/PAN 复合纤维膜的比表面积约是 PPC 纤维膜的 5 倍。该复合纤维膜可以应用于过滤材料、吸附材料、医用敷料等领域。

基金项目

浙江省自然科学基金项目(LQ19E030014)，嘉兴学院重点 SRT 项目。

参考文献

[1] Hosseini, S.E. and Abdul, W.M. (2015) The Role of Renewable and Sustainable Energy in the Energy Mix of Malaysia: A Review. *International Journal of Energy Research*, **38**, 1769-1792. https://doi.org/10.1002/er.3190

[2] Inoue, S., Koinuma, H. and Tsuruma, T. (1969) Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters*, **7**, 287-292. https://doi.org/10.1002/pol.1969.110070408

[3] 王献红, 王佛松. 二氧化碳共聚物 PPC 的改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.

[4] 王献红, 王佛松. 二氧化碳的固定和利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.

[5] Liu, H.H., Pan, L.S., Lin, Q., *et al*. (2010) Preparation and Characterization of Poly(Propylene carbonate)/Polystyrene Composite Films by Melt-extrusion Method. *E-Polymers*, **10**, 390-398. https://doi.org/10.1515/epoly.2010.10.1.390

[6] Zhou, L.Y., Zhao, G.Y., Yin, J.H., *et al*. (2014) Toughening Poly(3-Hydroxybutyrate) with Propylene Carbonate Plasticized Poly(Propylene carbonate). *E-Polymers*, **14**, 283-288. https://doi.org/10.1515/epoly-2013-0069

[7] 李国庆, 李平平, 刘瀚霖, 等. 聚丙烯腈/聚氨酯透明膜的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2020, 41(3): 20-25.

[8] 刘莹, 郑婷, 林清, 等. 静电纺聚丙烯腈纳米纤维膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(3): 55-58.

[9] Weisenberger, M.C., Grulke, E.A., Jacques, D., *et al*. (2003) Enhanced Mechanical Properties of Polyacrylonitrile /Multiwall Carbon Nanotube Composite Fibers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **3**, 535-539. https://doi.org/10.1166/jnn.2003.239

[10] 金荣仙, 席曼, 赵浩淼, 等. 聚碳酸亚丙酯(PPC)纤维膜的制备及其热性能研究[J]. 材料科学, 2018, 8(5): 567-572.