

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.04.011

熔融离心静电纺PET/PEG微细纤维工艺优化与结晶行为

霍元平¹, 丁浩¹, 王羽扬¹, 徐彤², 王军锋³

(1. 江苏大学能源与动力工程学院, 江苏镇江 212013; 2. 镇江广阜源科技有限公司, 江苏镇江 212000;

3. 重庆大学能源与动力工程学院, 重庆 400044)

摘要:针对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)溶液静电纺丝存在的溶剂回收困难及传统熔体静电纺丝产量低、细化难的问题,本文采用自制熔融离心静电纺丝装置,引入聚乙二醇(PEG)作为增塑剂,制备了PET/PEG共混微细纤维。通过 $L_{16}(4^3)$ 正交试验,系统考察了离心盘温度、纺丝电压和离心转速对纤维微观形貌及直径分布的影响,并利用广角X射线衍射(XRD)、差示扫描量热(DSC)及热重(TG)分析全面表征了纤维在超快冷却场下的结晶动力学与热稳定性。结果表明,PET与PEG具有良好的相容性,在研究范围内,离心转速是影响纤维直径的主控因素,其次为纺丝电压,最后是温度。当离心盘温度为270℃、纺丝电压45 kV、离心转速1 080 r/min时,可获得平均直径约8.28 μm、变异系数17.15%的均匀微细纤维。结构表征揭示,熔融离心静电纺丝过程中的超快速冷却效应(估算冷却速率极高)有效抑制了PET分子链的排入晶格,导致纤维呈现出特殊的“高取向-低结晶”亚稳态结构。DSC曲线中的双熔融峰特征证实了纤维内部存在不完善微晶及加热过程中的再结晶行为,合理解释了XRD谱图中衍射峰宽化与热学熔融行为之间的关系。TG结果表明共混纤维在目标使用温度范围内热稳定性良好。该研究为PET基微细纤维的溶剂无添加、高效制备提供了一种可行途径。

关键词: 熔融离心静电纺丝; PET/PEG共混纤维; 微细纤维; 超快速冷却; 结晶行为

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)04-0095-08

Process optimization and crystallization behavior of PET/PEG microfibers prepared by melt centrifugal electrospinning technique

HUO Yuanping¹, DING Hao¹, WANG Yuyang¹, XU Tong², WANG Junfeng³

(1. School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. Zhenjiang Guangfuyuan Technology Co., Ltd., Zhenjiang 212000, China; 3. School of Energy and Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: To address the difficulties in solvent recovery associated with solution electrospinning of poly(ethylene terephthalate) (PET), as well as the low production efficiency and challenges in fiber refinement inherent in traditional melt electrospinning, PET/PEG blend microfibers were prepared using a self-developed melt centrifugal electrospinning device, with poly(ethylene glycol) (PEG) introduced as a plasticizer. An $L_{16}(4^3)$ orthogonal design was employed to systematically investigate the effects of centrifugal disc temperature, spinning voltage, and centrifugal rotation speed on fiber microscopic morphology and diameter distribution. Comprehensive characterization including wide-angle X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), and thermogravimetric (TG) analysis was conducted to elucidate the crystallization dynamics and thermal stability of the fibers under ultra-rapid cooling conditions. The results indicate good compatibility between PET and PEG. Within the investigated range, centrifugal rotational speed is the primary factor influencing fiber diameter, followed by spinning voltage, and finally temperature. Uniform microfibers with an average diameter of 8.28 μm and a coefficient of variation of 17.15% were obtained at a centrifugal disc temperature of 270℃, a spinning voltage of 45 kV, and a rotational speed of 1 080 r/min. Structural characterization revealed that the ultra-rapid cooling effect (with an extremely high estimated cooling rate) during the process effectively suppressed the incorporation of PET molecular chains into the crystal lattice, resulting in a unique metastable structure of fiber characterized by "high orientation

通信作者: 霍元平, 副教授, 主要研究方向为荷电多相流理论及技术应用

收稿日期: 2026-01-26

引用格式: 霍元平, 丁浩, 王羽扬, 等. 熔融离心静电纺PET/PEG微细纤维工艺优化与结晶行为[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(4): 95–102.

HUO Yuanping, DING Hao, WANG Yuyang, et al. Process optimization and crystallization behavior of PET/PEG microfibers prepared by melt centrifugal electrospinning technique[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(4): 95–102.

and low crystallinity." The double-melting peak behavior in DSC curves confirmed the existence of imperfect crystallites inside the fibers and recrystallization during heating, reasonably resolving the correlation between the broadened diffraction peaks in XRD and the thermal melting behavior. TG confirmed that the blend fibers possessed good thermal stability within the intended service temperature range. This study provides a feasible approach for solvent-free, high-efficiency preparation of PET-based microfibers.

Keywords: melt centrifugal electrospinning; PET/PEG blend fiber; microfiber; ultra-rapid cooling; crystallization behavior

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)作为一种综合性能优异的半结晶性聚合物,因其卓越的力学强度、成本效益以及可回收性,被广泛应用于纤维、薄膜等领域^[1]。特别是PET纤维,已成为现代纺织工业最重要的原料之一。然而,传统熔融纺丝技术制备的PET纤维直径通常在微米级(15~20 μm ,甚至更粗),其比表面积有限,在高效过滤、功能纤维的应用上有一定的局限性^[2]。相比之下,微细纤维(通常指直径小于15 μm 乃至亚微米级的纤维)在几何结构、表面形貌、力学行为及光学性能等方面均表现出显著提升^[3-5]。这些性能优势使其在多个高端领域展现出广阔的应用前景,包括过滤与分离、医疗防护、生物工程以及传感器等^[6-8]。

目前,制备PET微细纤维的常规方法主要面临环境与效率的双重挑战。溶液静电纺丝虽技术成熟,但需大量使用有毒且难回收的有机溶剂^[9];尽管研究者试图通过工艺优化提升产率,但溶剂残留与高昂的回收成本仍是工业化的核心障碍。相比之下,熔融静电纺丝虽绿色环保,但受限于聚合物熔体的高黏度,单一电场力难以实现射流的高倍拉伸,且产量极低(通常仅为0.01~0.1 g/h)^[10]。

为突破产量与细度的双重壁垒,将机械离心力与高压静电场相耦合的“熔融离心静电纺丝”技术应运而生。Zhang等^[11]和Guo等^[12]的研究证实,该复合技术利用高速旋转赋予熔体巨大初始动能,并结合静电场的二次弯曲失稳效应牵伸,可大幅提升纤维细化效率与宏观产率。Sattler等^[13]也指出,此类复合工艺正成为突破传统纳米纤维制造瓶颈的核心技术平台。在微观机理层面,Guo等^[14]针对聚醚酰亚胺等特种高温聚酯的介观模拟进一步表明,电场力与温度场的耦合对高分子链的拉伸取向及最终产物形貌具有决定性作用。

然而,现有的离心静电纺丝研究多集中于易流动体系。对于高熔点、高黏度的PET材料,其射流在强复合场下极易失稳断裂。尽管Mohtaram等^[15]近期成功实现了PET复合微细纤维的静电纺丝成型,但为了在完全无溶剂的纯熔融状态下彻底改

善高黏聚合物的可纺性,共混改性被证实是一条更为绿色高效的途径。正如白洋^[16]的研究表明,引入聚乙二醇(PEG)等低分子量增塑剂可显著降低聚合物基体的熔融黏度并改善其加工流变性。然而,目前关于PET/PEG共混体系在“熔融离心静电纺丝”这一特定工艺下的研究尚处于空白。特别是在该工艺独有的“强复合场牵伸”与“超快冷却非等温环境”双重竞争作用下,非等温环境对半结晶性PET基纤维结晶动力学与微观结构演变的影响机制,仍缺乏深入探讨。

本课题组自主设计并研制了一套熔融离心静电纺丝复合试验装置。在前期大量未发表的设备调试与摸底预实验中,验证了当PEG添加质量分数为6%时,共混体系兼顾了最佳的熔体流动性与射流成纤稳定性。因此,本文固定该最佳配比,首次利用该自制新装置制备PET/PEG共混微细纤维。通过 $L_{16}(4^3)$ 正交试验,系统考察了离心盘温度、纺丝电压和离心转速对纤维微观形貌及直径分布的影响规律;并利用X射线衍射(XRD)仪、差示扫描量热(DSC)仪与热重(TG)分析仪深入表征了纤维在极端冷却场下的结晶结构与热学行为。本研究旨在揭示急速冷却效应与电场诱导作用的竞争机制,阐明纤维特殊的“高取向-低结晶”亚稳态冻结结构成因。研究结果可为PET基微细纤维的溶剂无添加制备及后续应用开发提供工艺参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET:CB602(8目颗粒),特性黏度0.82 dL/g,远纺工业(上海)有限公司;

PEG:PEG-2000,无锡市亚泰联合化工公司。

1.2 主要设备及仪器

(1)熔融离心静电纺丝装置。

本研究采用自主研制的熔融离心静电纺丝装置,主要包含高速电机、离心盘、加热装置及电极板四个核心部分(图1)。加热装置位于离心盘底部。离心盘有效直径 $D_1=100\text{ mm}$,中心设有直径 $D_2=40\text{ mm}$ 的进料口,其边缘均匀分布有15个凸起的微孔

作为喷丝孔,喷丝微孔直径 $D_3=1\text{ mm}$ 。此外,喷丝头至接收电极板的径向距离(极板距离) $L=200\text{ mm}$ 。

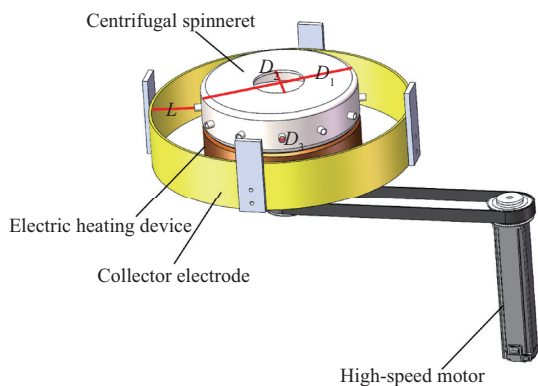


图1 熔融离心静电纺丝装置示意图

Fig. 1 Schematic of melt-spinning electrospinning device

(2)其余主要仪器。

扫描电子显微镜(SEM):蔡司 G300,德国卡尔蔡司公司;

DSC仪:耐驰 DSC214,耐驰科学仪器(上海)有限公司;

XRD仪:D8 advance,德国布鲁克公司;

TG分析仪:TGA/DSC 1,瑞士梅特勒托利多集团。

1.3 实验部分

1.3.1 正交实验设计

为系统研究离心盘温度(因素 A)、纺丝电压(因素 B)和离心盘转速(因素 C)对PET/PEG共混纤维直径、结晶行为的影响,本研究采用正交实验方法对上述工艺参数进行优化。通过前期实验确定各参数的可行范围如下:当温度低于 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,PET熔体黏度过高,易堵塞喷丝孔,导致纺丝失败;而当温度超过 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,PET发生明显热降解,纤维呈黄褐色并伴有黑色颗粒。离心转速低于 600 r/min 时,离心力不足,难以形成连续纤维;高于 $1\text{ }400\text{ r/min}$ 时,射流失稳断裂,造成纤维直径分布宽、均匀性差,并出现断纤现象。纺丝电压低于 25 kV 时,电场力过小,纤维拉伸不充分,直径偏大且残留未完全熔融的PET熔体;超过 50 kV 时,则易引发静电击穿,无法稳定实验。

基于上述边界条件,最终设定每个因素的四个水平,见表1。据此设计正交实验参数方案,见表2。

表1 因素与水平设置

Tab. 1 Factor and level settings

Level	Spining temperature(A)/ $^{\circ}\text{C}$	Applied voltage (B)/ kV	Rotational speed (C)/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)
1	260	30	720
2	270	35	900
3	280	40	1 080
4	290	45	1 260

表2 正交实验方案表

Tab. 2 Table of orthogonal experimental design

No.	A	B	C
1 [#]	1	1	1
2 [#]	1	2	2
3 [#]	1	3	3
4 [#]	1	4	4
5 [#]	2	1	2
6 [#]	2	2	1
7 [#]	2	3	4
8 [#]	2	4	3
9 [#]	3	1	3
10 [#]	3	2	4
11 [#]	3	3	1
12 [#]	3	4	2
13 [#]	4	1	4
14 [#]	4	2	3
15	4	4	1
16 [#]	4	3	2

1.3.2 实验步骤

PET颗粒置于 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空环境中干燥 6 h ,以彻底去除水分。随后,将干燥后的PET颗粒与6%的PEG薄片共同研磨,使其充分混合均匀。使用控制台将离心盘加热至设定温度,并通过红外测温仪实时监测,待温度稳定后,将PET/PEG共混物料投入离心盘内。待物料充分熔融后,通过控制台启动离心盘旋转;待转速稳定后,开启高压静电发生器并逐步调节电压至设定值。在离心力作用下,PET/PEG熔体向盘边缘喷丝孔移动,最终在电场力、离心力与重力的协同作用下被拉伸细化,伴随射流的超快冷却固化,微细纤维以空间无序缠结的形式连续沉积于圆筒状接收电极板的内壁上,宏观上聚集成一层环状的非织造(无纺)纤维毡。待单次纺丝程序结束并切断高压电源停机后,将整张环状纤维毡从极板内壁上完整剥离,即获得用于后续表征与测试的宏观纤维膜样品。

1.4 测试与表征

利用SEM对PET/PEG纤维的形貌特征及平均直径进行表征。在观测前,对纤维样品进行溅射镀金处理。使用ImageJ软件对每种工艺参数下随机选取的100根纤维直径进行测量,汇总数据后计算

纤维的平均直径、标准差和变异系数(C_v)。

利用XRD仪分析纤维的结晶结构。将纤维样品固定于玻璃样品槽内,在 5° 至 $50^\circ(2\theta)$ 范围内以 $10^\circ/\text{min}$ 的扫描速率进行测试。

利用DSC仪对纤维的热性能进行表征。 N_2 氛围下,温度从 20°C 升至 270°C (升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$),在 270°C 恒温 5 min 以消除热历史,随后降温至 20°C (降温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)。

利用TG分析仪对PET/PEG纤维耐高温性能进行分析,氮气氛围下,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,测试范围 $30\sim 600^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 离心静电纺丝工艺参数对纤维形貌和直径的影响

根据表2的正交实验设计,共开展16组实验,

实验所得的PET/PEG纤维形貌如图2所示。通过对每组实验所得SEM图进行计算处理得到的纤维平均直径、纤维标准差和纤维 C_v 值见表3。根据正交实验结果(表3),第7组实验(A2B3C4:温度 270°C ,纺丝电压 40 kV ,离心转速 $1\,260\text{ r/min}$)所制备纤维的平均直径最小,为 $7.53\text{ }\mu\text{m}$,但均匀性稍差,其标准差为 $2.75\text{ }\mu\text{m}$ 。第8组实验(A2B4C3:温度 270°C ,纺丝电压 45 kV ,离心转速 $1\,080\text{ r/min}$)时综合性最优,所得纤维不仅平均直径较小($8.28\text{ }\mu\text{m}$),且直径分布较为均匀(标准差为 $1.42\text{ }\mu\text{m}$),其纤维形貌亦较为良好(图3)。该现象主因系静电-离心力的非线性耦合。高转速下,离心力虽主导纤维拉伸,但电压不足,难以有效抑制高速射流的弯曲失稳行为,导致射流运动轨迹发散及直径标准差升高。这种非

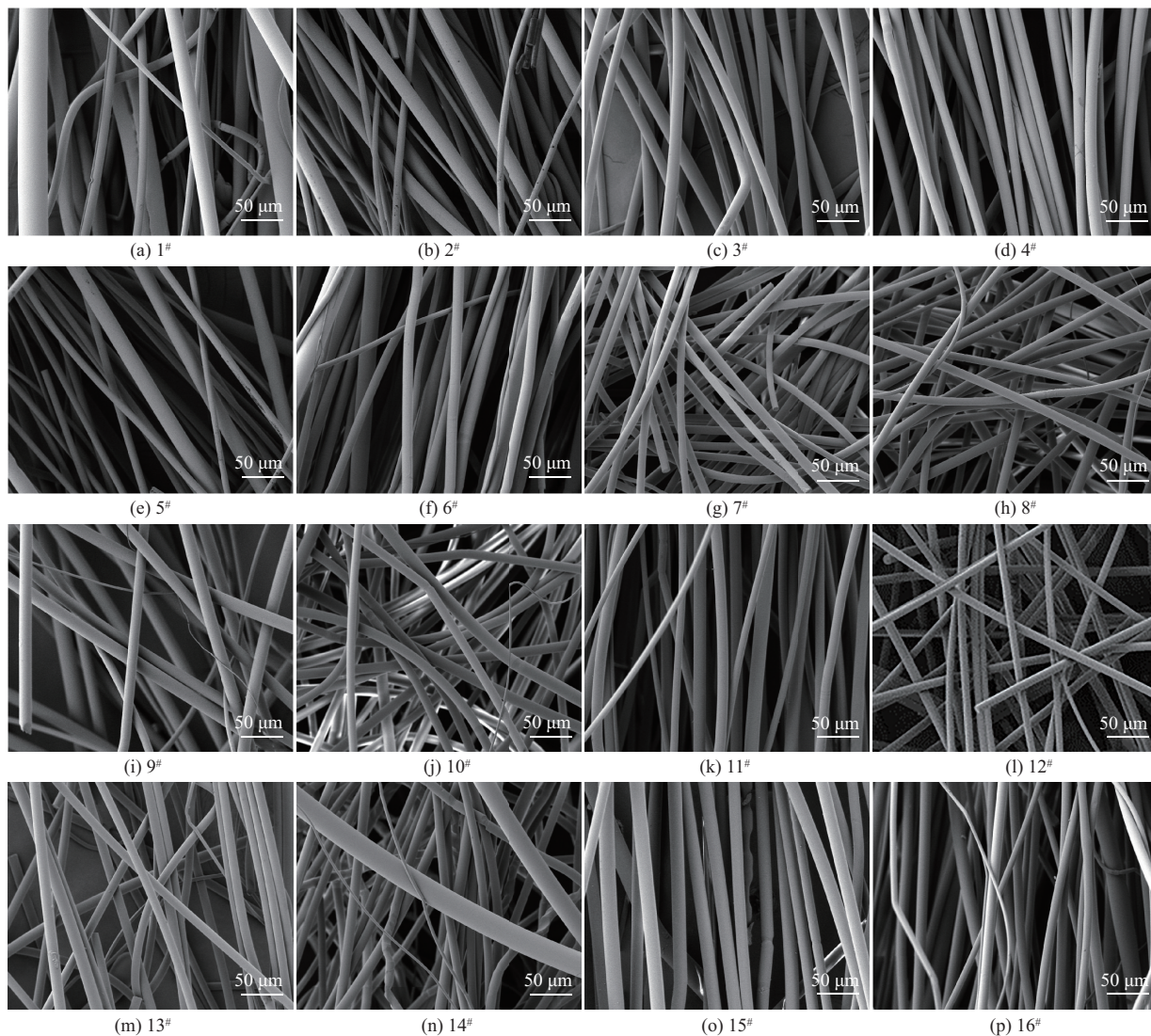


图2 正交实验所得PET/PEG纤维形貌

Fig. 2 Morphology of PET/PEG fibers obtained from orthogonal experiments

表3 纤维形貌正交实验结果

Tab. 3 Orthogonal experiment results of fiber morphology

No.	Average fiber diameter/ μm	Standard deviation of fiber diameter/ μm	Coefficient of variation/%
1 [#]	15.89	5.86	36.88
2 [#]	11.71	4.12	35.18
3 [#]	11.49	2.82	24.54
4 [#]	10.62	2.32	21.85
5 [#]	12.26	5.12	41.76
6 [#]	13.82	4.58	33.14
7 [#]	7.53	2.75	36.52
8 [#]	8.28	1.42	17.15
9 [#]	11.01	4.67	42.42
10 [#]	9.30	3.71	39.89
11 [#]	11.20	3.48	31.07
12 [#]	9.73	2.41	24.77
13 [#]	10.35	5.27	50.92
14 [#]	9.97	3.65	36.61
15 [#]	11.97	2.95	24.64
16 [#]	11.18	3.29	29.43

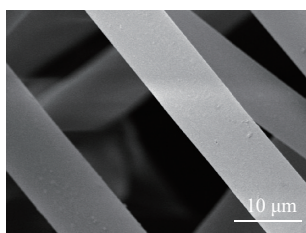


图3 第8组PET/PEG纤维形貌

Fig. 3 Morphology of PET/PEG fiber in group 8

均一结构验证了电压是决定纤维直径均一性的主控因素。

表4和表5分别为3种工艺参数对纤维平均直径和纤维直径标准差的极差分析。 $k_{D1}, k_{D2}, k_{D3}, k_{D4}, k_{S1}, k_{S2}, k_{S3}, k_{S4}$ 分别表示各参数在第1、2、3、4水平下纤维平均直径及纤维直径标准差的平均值, R_D 和 R_S 为极差,即各水平平均值中的最大值与最小值之差。

正交实验极差分析表明(表4、表5),因素A、B、C对纤维平均直径与分布均匀性影响各异。纤维平

表4 3种工艺参数对纤维平均直径的极差分析

Tab. 4 Range analysis of three process parameters on average fiber diameter

Item	A	B	C
k_{D1}	12.43	12.38	13.22
k_{D2}	10.47	11.20	11.22
k_{D3}	10.31	10.35	10.19
k_{D4}	10.87	10.15	9.45
R_D	2.12	2.23	3.77

Notes: k_{D1}, k_{D2}, k_{D3} , and k_{D4} represent average values of average fiber diameter at levels 1, 2, 3, and 4 for each parameter, respectively; R_D is range, defined as difference between the maximum and minimum average values.

表5 3种工艺参数对纤维直径标准差的极差分析

Tab. 5 Range analysis of three process parameters on standard deviation of fiber diameter

Samples	A	B	C
k_{S1}	3.78	5.23	4.22
k_{S2}	3.47	4.02	3.74
k_{S3}	3.57	3.09	3.14
k_{S4}	3.79	2.28	3.51
R_S	0.32	2.95	1.08

Notes: k_{S1}, k_{S2}, k_{S3} and k_{S4} represent average values of the standard deviation of fiber diameter at levels 1, 2, 3, and 4 for each parameter, respectively; R_S is range, defined as difference between the maximum and minimum average values.

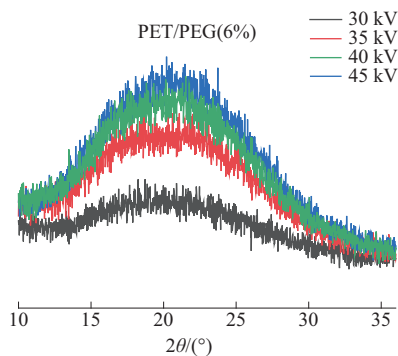
均直径主要受离心转速($C, R_D=3.77$)控制,其为纤维提供核心拉伸动力,直接驱动纤维细化。纺丝电压($B, R_D=2.23$)作为次要因素,通过静电弯曲失稳效应实现对射流的二次细化。温度($A, R_D=2.12$)影响最弱,其在保证熔体流动性的基础上,通过调节熔体黏度间接影响拉伸过程。纤维直径均匀(标准差)性则首要取决于纺丝电压($B, R_S=2.95$)。稳定的静电场是维持射流拉伸稳定、从而获得均一纤维分布的决定性因素。值得注意的是,离心转速(C)对均匀性影响呈非线性:过高转速(如1 260 r/min, $k_{S4}=3.51$)会导致射流失稳甚至断裂,反致直径分布恶化($k_{S4}>k_{S3}=3.14$),表明离心力需与静电力恰当匹配。温度(A)的影响呈现先改善后减弱的趋势,在270℃左右存在最佳窗口,此时熔体黏弹性最利于稳定纺丝。分析发现,纺丝电压与离心转速对纤维直径及均匀性的影响趋势并不一致。本研究采取“形貌优先、兼顾细度”的原则确定最佳工艺方案(第8组)。虽然第7组工艺可获得最小平均直径(7.53 μm),但其 C_V 值高达36.52%,表明射流稳定性差,粗细两极分化较严重。相比之下,第8组工艺直径虽微增至8.28 μm ,但 C_V 值显著降至17.15%,形貌表现出极高的均一性。

尽管本工艺在绝对尺寸上未达纳米级,但相较于传统工业熔融纺丝纤维(>15 μm),其直径细化了约50%。根据比表面积与直径成反比的关系,这意味着纤维比表面积成倍增加,能实质性提升过滤效率等性能^[17]。此外,本研究在“细度”与“绿色高效”间实现了平衡。熔融离心静电纺丝完全摒弃有机溶剂,解决了环境污染难题,且产率远高于单针头熔融电纺。因此,所得微米级纤维兼顾了细化程度与工程应用潜力,具有显著的成本与生态优势。

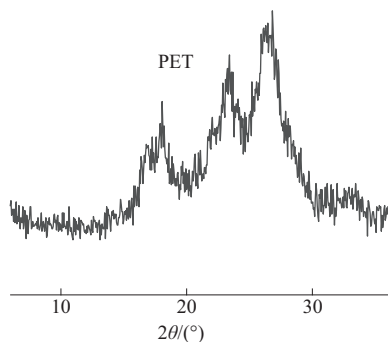
2.2 离心静电纺丝电压对纤维结晶性能的影响

基于2.1节正交试验结果,离心转速与纺丝电压是决定纤维宏观形貌的关键因素。为进一步揭示本复合纺丝装置区别于传统离心纺丝的核心机制——即高压静电场诱导分子链取向与极速冷却固化之间的复杂竞争关系,本节的研究逻辑由“宏观工艺寻优”递进至“微观机理探究”。具体而言,在严格沿用2.1节优选出的最佳基础成型参数(固定离心盘温度270℃、离心转速1080 r/min)的前提下,本节采用控制变量法,单一考察纺丝电压的梯度变化对PET/PEG共混纤维微观结晶凝聚态结构的影响。此实验设计旨在排除温度与转速等多变量耦合的干扰,清晰阐明静电场对纤维结晶行为的独立作用规律。图4为不同纺丝电压下PET/PEG共混纤维及纯PET颗粒的XRD谱图。

图4b展示了纯PET原料颗粒的XRD图谱。在 2θ 约为17.6°、22.8°和26.1°处观测到了清晰且尖锐的特征衍射峰,对应于PET三斜晶系的(010)、(110)和(100)晶面。这表明原料处于热力学稳定的半结晶状态,具有完善的长程有序晶格。与原料形成鲜



(a) XRD patterns of PET/PEG blend fibers under different spinning voltages



(b) XRD pattern of pure PET pellets

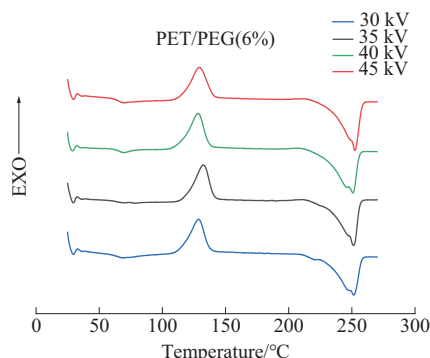
图4 不同纺丝电压下PET/PEG共混纤维及纯PET颗粒的XRD谱图

Fig. 4 XRD patterns of PET/PEG blend fibers under different spinning voltages and pure PET pellets

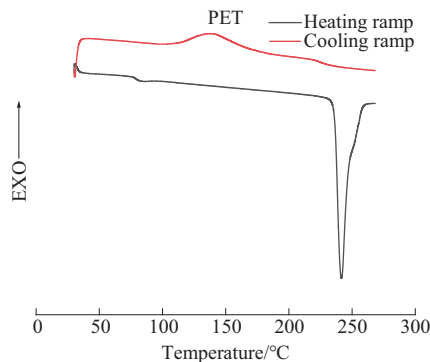
明对比的是,经纺丝制备的PET/PEG共混纤维(图4a)在相同扫描范围内未出现尖锐衍射峰,而是呈现宽化的弥散峰,证实纤维在宏观上转变为无定形结构。造成由“原料半结晶”向“纤维无定形”剧烈转变的主导机制是超快速冷却效应。熔体射流在高速旋转与高压电场作用下被拉伸至微米尺度,比表面积急剧增大。根据细丝传热模型估算,在此强迫对流换热条件下,射流的冷却速率可达 $10^3 \sim 10^5$ K/s量级^[18]。该速率远高于PET分子链排入晶格所需的松弛速率,导致分子链来不及规则折叠便被瞬间“冻结”在无序玻璃态。此外,PEG的引入破坏了PET链段的连续性,进一步抑制了成核。

需要指出的是,XRD揭示的这种无定形结构与纤维内部的高取向度并不矛盾。高压静电场的牵伸作用虽然未能抵抗快速冷却带来的“冻结效应”(导致无晶体形成),但赋予了非晶区分子链极高的轴向取向度。这种“高取向-无定形”的亚稳态结构,正是纤维在后续DSC热分析中表现出显著冷结晶行为的结构基础。

图5为不同纺丝电压下制备的PET/PEG共混纤维(图5a)与纯PET颗粒原料(图5b)的DSC升/降温



(a) DSC curves of PET/PEG blend fibers



(b) DSC curves of pure PET pellets

图5 不同纺丝电压下PET/PEG共混纤维及纯PET颗粒的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of PET/PEG blend fibers under different spinning voltages and pure PET pellets

曲线。表6汇总了各样品的关键热力学参数,包括玻璃化转变温度(T_g)、冷结晶温度(T_{cc})、熔融温度(T_m)以及初始结晶度(X_c)。 X_c 的计算见式(1)。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \times W_{PET}} \times 100\% \quad (1)$$

表6 不同纺丝电压下PET/PEG纤维和纯PET颗粒的热分析数据

Tab. 6 Thermal analysis data of PET/PEG fibers under different spinning voltages and pure PET pellets

Applied voltage/kV	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PET pellets	79.68	160.89	242.06	18.22	57.87	28.32
30	61.7	128.7	251.4	33.21	50.51	13.15
35	61.1	132.5	251.2	34.18	52.00	13.54
40	62.9	131.1	251.8	35.3	54.73	14.46
45	64.5	129.3	252.3	33.49	54.05	15.62

Notes: T_g is glass transition temperature; T_{cc} is cold crystallization temperature; T_m is melting temperature; ΔH_{cc} is cold crystallization enthalpy; ΔH_m is melting enthalpy; X_c is initial crystallinity.

式中: ΔH_{cc} 为冷结晶焓; ΔH_m^0 为PET结晶度为100%时的熔融焓,值为140 J/g^[19]; W_{PET} 为共混纤维中PET的质量分数。

对比原料与纤维的玻璃化转变行为可知,纯PET原料颗粒的 T_g 为79.68 °C,而引入PEG后的PET/PEG共混纤维的 T_g 显著降至61.1~64.5 °C。这种15~18 °C的大幅下降有力地证实了PEG小分子链已成功插入PET大分子链间,增大了体系自由体积,显著增强了非晶区链段的运动能力。这表明PEG与PET基体在熔融共混及纺丝过程中实现了优异的热力学相容性,发挥了显著的增塑效应。

进一步对比结晶熔融行为发现,相较于纯PET原料热力学稳定的半结晶状态(较高初始结晶度与冷结晶温度),经复合纺丝加工后的所有PET/PEG纤维均表现出“低初始结晶度、高冷结晶潜能”的显著特征,其冷结晶焓远高于原料,且冷结晶峰尖锐并大幅向低温方向移动。这一热学特征深刻反映了本工艺中“超快速冷却”的主导作用,射流在极高冷却速率下于微秒级固化,导致被电场高度取向的分子链来不及排入晶格便被瞬间“冻结”在无定形态^[20]。该热分析结果与前文XRD图谱中观测到的宽化弥散峰特征实现了微观机理的互证。

在PET/PEG纤维体系内,随着纺丝电压从30 kV升高至45 kV,纤维的 T_{cc} 总体呈现向低温移动的趋势,且 X_c 略有提升。这表明更高的电压施加了更强的静电牵伸力,虽然未能完全抵抗极速冷却的

“冻结效应”,但显著提高了非晶区分子链的轴向取向有序度。这种高取向结构作为结晶前驱体,有效降低了成核能垒,使得分子链在DSC升温突破 T_g 后更易受热激发发生冷结晶。此外,共混纤维DSC曲线中普遍出现的双重熔融峰,其实质并非源于初始的高结晶度,而是由冷结晶形成的不完善晶体在持续升温过程中发生了典型的“熔融-再结晶”完善过程所致。

综上所述,在“离心静电场牵伸”与“超快冷却固化”的复杂竞争机制下,PET/PEG共混微细纤维最终呈现出独特的“高取向-低结晶(无定形)”亚稳态结构,这赋予了材料在后续热加工或应用中极高的结晶潜能。

图6为纯PET原料颗粒与不同纺丝电压下PET/PEG共混微细纤维的TG曲线。尽管低分子量PEG的理论热分解温度低于PET,但在6%的添加量下,共混纤维并未出现明显的两阶段失重台阶,而是表现出与纯PET基体相似的单阶段失重特征。两者的初始分解温度(T_{onset} ,即失重5%时的温度)均维持在375 °C左右,最大失重速率温度(T_{max})均位于470 °C附近。

针对共混体系中PEG独立特征失重峰“消失”的现象,结合前文DSC分析与纺丝动力学,可归因于以下三个层面的机制,第一,DSC揭示的 T_g 显著下降证实了PEG已成功插入PET非晶区,形成了热力学高度相容的均相体系,这种分子级别的均匀分散从热力学上削弱了增塑剂自发相分离与析出的驱动力;第二,占据主导地位的PET大分子链对PEG小分子形成了有效的物理网络包覆与空间位阻,起到了显著的热屏蔽效应,延缓了其在低温区

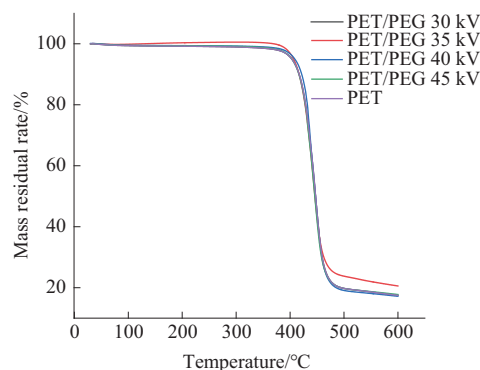


图6 不同纺丝电压下PET/PEG纤维和纯PET颗粒的TG曲线

Fig. 6 TG curves of pure PET pellets and PET/PEG blend fibers under different spinning voltages

的独立降解;第三,熔融离心静电纺丝特有的超快速冷却效应使纤维瞬间“冻结”于玻璃态,从动力学上极大限制了PEG链段在固化后的长程运动,强有力地抑制了其在后续使用过程中的迁移与析出。

上述TG结果及机理分析有力证实了两个关键结论:其一,熔融离心静电纺丝过程中的高温与高剪切强复合流场并未导致PET基体发生明显的断链降解,材料保持了良好的化学结构完整性;其二,PEG的引入在有效改善熔体可纺性、细化纤维直径的同时,并未牺牲PET固有的优异耐热性。该共混微细纤维在350℃以下表现出极佳的热稳定性,完全能够满足后续热压复合基体或高温烟气过滤等严苛应用场景的耐温需求。

3 结论

(1)采用自制熔融离心静电纺丝装置,通过引入6%质量分数的PEG作为增塑剂,实现了无溶剂PET基微细纤维的连续高效制备。工艺优化结果表明,离心转速与纺丝电压是决定纤维尺寸与均一性的主控因素。最佳工艺组合为:离心盘温度270℃、纺丝电压45 kV、离心转速1 080 r/min。该条件下所得纤维形貌均匀,平均直径细化至8.28 μm(C_v值为17.15%)。

(2)共混体系中PEG展现出良好的增塑与相容性,显著降低了体系的玻璃化转变温度。在成型过程中,“离心-静电”复合场下的超快速冷却效应占据主导,使高度取向的分子链瞬间冻结,赋予了纤维特殊的“高取向-低结晶”亚稳态结构,使其表现出极强的冷结晶潜能。此外,共混纤维在375℃以下保持了优异的热稳定性,未发生PEG的早期析出或降解。基于其高比表面积、耐热性及绿色无溶剂的制备优势,该微细纤维在高温烟气过滤、热压复合材料基体及医疗防护等领域展现出广阔的应用前景。

(3)受限于本工艺所得微细纤维的微米级极细直径及其无序非织造毡的收集形式,单丝及宏观纤维膜的精确力学性能表征受堆积密度与成网工艺影响较大。未来工作将重点聚焦于纤维毡成网工艺的进一步优化,并系统探究其宏观力学强度与实际过滤性能的构效关系。

参考文献

[1] 王美珍,赵恬娇,董亚鹏,等.聚对苯二甲酸乙二醇酯结晶行为改

性的研究进展[J].塑料工业,2024,52(7):31–38.

WANG Meizhen, ZHAO Tianjiao, DONG Yapeng, et al. Research progress on modifications of crystallization behaviors of polyethylene terephthalate[J]. China Plastics Industry, 2024, 52(7):31–38.

[2] HUANG Z M, ZHANG Y Z, KOTAKI M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(15):2 223–2 253.

[3] CHENG X T, LIU Y T, SI Y, et al. Direct synthesis of highly stretchable ceramic nanofibrous aerogels via 3D reaction electrospinning[J]. Nature Communications, 2022, 13. DOI: 10.1038/s41467-022-30435-z.

[4] LI D, XIA Y. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? [J]. Advanced Materials, 2004, 16(14):1 151–1 170.

[5] HUANG J J, TIAN Y X, WANG R, et al. Fabrication of bead-on-string polyacrylonitrile nanofibrous air filters with superior filtration efficiency and ultralow pressure drop[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 237. DOI:10.1016/j.seppur.2019.116377.

[6] AHMED F E, LALIA B S, HASHAIKEH R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications[J]. Desalination, 2015, 356:15–30.

[7] GOLDBERG M, LANGER R, JIA X Q. Nanostructured materials for applications in drug delivery and tissue engineering[J]. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2007, 18(3):241–268.

[8] ZHI M J, XIANG C C, LI J T, et al. Nanostructured carbon – metal oxide composite electrodes for supercapacitors: A review[J]. Nanoscale, 2013, 5(1):72–88.

[9] HUTMACHER D W, DALTON P D. Melt electrospinning[J]. Chemistry – An Asian Journal, 2011, 6(1):44–56.

[10] 宋天丹,李秀红,陈志远,等.离心纺丝的发展现状及前景[J].纺织导报,2014(1):61–63.

SONG Tiandan, LI Xiuhong, CHEN Zhiyuan, et al. Development status-quo and prospect of centrifugal spinning technology[J]. China Textile Leader, 2014(1):61–63.

[11] ZHANG Y Q, WANG P, SHI Q F, et al. Research progress and prospect of centrifugal electrospinning and its application[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 990. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.174433.

[12] GUO H, CHEN J, LV X J, et al. Mesoscopic simulation of centrifugal melt electrospinning of PPESK[J]. Macromolecular Theory and Simulations, 2023, 32(6). DOI: 10.1002/mats.202300036.

[13] SATTLER A M, RODRIGUEZ-SALVADOR M, VAZQUEZ-ARMENDARIZ J, et al. Patent landscape of fiber-based fabrication technologies for functional biomaterials: Electrospinning, forcespinning® and melt electrowriting in tissue engineering and drug delivery (2020 to 2024)[J]. Journal of Functional Biomaterials, 2025, 17(1). DOI:10.3390/jfb17010008.

(下转第142页)