

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.12.001

熔体微分电纺制备超支化 PPS 超细纤维

余韶阳¹, 李碧波¹, 王靖¹, 王兰¹, 赵通来¹, 杨卫民², 李好义²

(1. 中国飞机强度研究所, 西安 710065; 2. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

摘要: 在前期研究的基础上采用气流辅助的熔体微分静电纺丝法制备了平均直径 2.87 μm 的聚苯硫醚 (PPS)/聚丙烯 (PP) 超细纤维。为了细化纤维直径, 使用超支化树脂将纺丝原料黏度降至 4.2 Pa·s, 成功制备了平均直径为 1.38 μm 的超细纤维。相较于市售 PPS 滤袋, 过滤效率由 87.03% 提升到 98.97%。不但提供了制备 PPS 滤袋的新途径, 而且也拓宽了 PPS 熔体静电纺丝的应用领域。

关键词: 超细纤维; 熔体静电纺丝; 聚苯硫醚; 超支化

中图分类号: TQ340.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)12-0001-05

Preparation of Hyperbranched PPS Superfine Fiber by Melt Differential Electrospinning

Yu Shaoyang¹, Li Bibo¹, Wang Jing¹, Wang Lan¹, Zhao Tonglai¹, Yang Weimin², Li Haoyi²

(1. AVIC Aircraft Strength Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The air-assisted melt differential electrospinning method was used to prepare polyphenylene sulfide (PPS)/polypropylene (PP) superfine fibers with an average diameter of 2.87 μm based on the previous research. In order to reduce the fiber diameter, a hyperbranched material was used to decrease the viscosity of the spinning material to 4.2 Pa·s, and superfine fibers with an average diameter of 1.38 μm were prepared. Compared with the commercial PPS filter bags, the filtration efficiency has increased from 87.03% to 98.97%. This not only provides a new way to prepare PPS filter bags, but also broadens a new application area for melt electrospinning.

Keywords: superfine fiber; melt electrospinning; polyphenylene sulfide; hyperbranched

火电、化工、钢铁、水泥等领域在生产过程中会排出大量的高温烟气, 并且烟气常带有腐蚀性, 造成严重的环境污染, 因此耐高温过滤材料的研究具有十分广阔的实际应用空间^[1-2]。聚苯硫醚 (PPS) 具有良好的耐热性、耐化学腐蚀性、阻燃性等优势, 常用来作为滤袋的原材料以过滤高温烟气^[3]。然而目前所使用的商用滤袋中 PPS 纤维的直径大于 15 μm , 导致过滤效率不足及过滤阻力增加^[4-5]。

近年来的研究表明, 超细纤维膜具有高效低阻的优点, 可适用于高温烟气的过滤。熔喷法是目前工业上广泛应用制备超细纤维膜的方法之一^[6], 但此法难以实现微纳米级的纤维制备。海岛法可以有效制备微纳米级的超细纤维^[7], 但是在制备过程中

需使用有机溶剂溶解“海”相, 使实验过程繁琐且在溶剂处理过程中易造成污染。

为了有效地制备超细纤维, 静电纺丝以其简易的操作及可连续生产纤维的能力受到学者们广泛的关注^[8]。溶液静电纺丝法已发展多年, 工艺较为成熟, 但与海岛法相同, 需要使用有毒及易挥发的溶剂。特别是如聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE)、PPS 等部分常温下难以溶解的材料, 在实验过程中需加热, 存在着溶剂爆炸的隐患。熔体静电纺丝不需使用溶剂, 可以有效地解决上述问题。

PPS 在 170 $^{\circ}\text{C}$ 以下时不发生溶解^[9], 因此通过溶液静电纺丝法制备 PPS 纤维存在困难。在静电纺丝中熔体的黏度是重要参数, 研究发现, 熔融状态

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51603009), 国家重点研发计划项目 (2016YFB0302000)

通信作者: 李好义, 讲师, 主要从事高分子材料先进制造技术及装备研究 E-mail: lhy@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2020-10-09

引用格式: 余韶阳, 李碧波, 王靖, 等. 熔体微分电纺制备超支化 PPS 超细纤维 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(12): 1-5.

Yu Shaoyang, Li Bibo, Wang Jing, et al. Preparation of hyperbranched PPS superfine fiber by melt differential electrospinning[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12): 1-5.

下的 PPS 黏度会随纺丝温度的变化而增加,温度变化越剧烈,黏度增加越迅速,因此在制备纤维时应尽量保持熔融 PPS 的温度。除此之外,熔融 PPS 的黏度会随加热时间的增加而增加,所以需控制纺丝的时间^[10]。正是因为存在上述困难,致使目前很少从事静电纺丝法制备 PPS 纤维的相关研究。

笔者在前期研究中发现,添加质量分数 30% 的 PP 可以显著降低 PPS 的黏度,并使用单射流静电纺丝装置探究了最佳纺丝条件为:纺丝温度 320℃、纺丝距离 8 cm、纺丝电压 45 kV,在此条件下成功制备出平均直径 4.12 μm 的 PPS 超细纤维^[11]。降低纺丝原料黏度可以有效细化纤维的直径,高聚物常用超支化改性来降低黏度^[12]。常用的超支化改性剂分解温度均小于 200℃,但是前期实验发现 PPS 纺丝的最佳温度是 320℃,因此 PPS 的超支化改性存在难度。调查发现 HyPer C100 超支化树脂在 320℃ 时质量保持率超过 80%,可以满足超支化改性 PPS 的需要。因此,为了降低 PPS 纺丝原料的黏度以便进一步细化 PPS 纤维的直径,使用熔体微分静电纺丝装置进行实验并外加高速旋风气流辅助,同时将 PPS/PP/Hyper C100 质量比固定为 70/27/3 进行了纺丝原料改性。

1 实验部分

1.1 原材料

PPS: PR37, 熔体流动速率 (MFR) 为 750 g/10 min, 美国菲利普公司;

PP: 6520, MFR 为 2000 g/10 min, 上海伊士通新材料发展有限公司;

超支化树脂: HyPer C100, 熔程 140~180℃, 武汉超支化树脂科技有限公司;

PPS 滤袋: 克重 561 g/m², 盐城绿意股份有限公司。

1.2 仪器及实验装置

扫描电子显微镜 (SEM): MITACHIS 7800 型, 日本日立公司;

转矩流变仪: Mars 40 型, 德国哈克公司;

激光尘埃粒子计数器: CSJ-E 型, 苏州自动化仪表研究所;

真空干燥箱: DZF-6020 型, 上海精其有限责任公司;

空气压缩机: LGYT-0.4/13 型, 陕西开山机电有限公司。

使用熔体微分静电纺丝装置进行纺丝。气流辅

助的熔体微分静电纺丝装置示意图如图 1 所示。该装置主要由收集辊子、电极板、微分喷头、分流板及料斗组成。微分喷头接地作为负极, 高压静电发生装置接电极板作为正极, 电极板与微分喷头之间形成高压电场, 为熔体拉伸施加电场力。

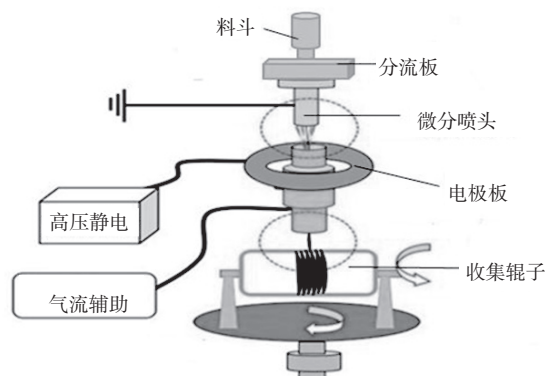


图1 气流辅助的熔体微分静电纺丝装置示意图

1.3 PPS 纤维膜的制备

(1) 将 PPS 原料以 120℃, -0.09 MPa 相对真空度的条件在真空干燥箱中烘干 24 h, 去除原料中的水分;

(2) 将纺丝原料按实验要求比例进行称重并混合均匀;

(3) 将料斗加热至 320℃, 待温度稳定后, 加入混合后的纺丝原料并将柱塞放入料斗;

(4) 待熔滴均匀下落, 打开高压静电发生装置, 调节电压至 45 kV, 与此同时打开空气压缩机通入辅助气流;

(5) 待喷头出现均匀分布的纤维后打开收集辊子电源进行纤维膜制备。

1.4 性能测试与表征

纤维的形貌及直径用 SEM 进行观察。在每组实验中选择 50 根随机分布的纤维并用 Image J 2X 软件进行直径测量, 随后将数据统计汇总并求出平均直径与标准差。

纺丝原料的剪切流变性能用转矩流变仪检测。

PPS 纤维膜的过滤效率用激光尘埃粒子计数器检测。将 PPS 滤袋的克重由 561 g/m² 减薄至 168.3 g/m², 并通过控制收集时间制备出克重同为 168.3 g/m² 电纺 PPS 纤维膜样品进行检测。

2 结果与讨论

2.1 熔体微分静电纺丝制备 PPS 超细纤维

对于前期 PPS 可纺性的研究均使用单射流静电纺丝装置进行, 由于单射流静电纺丝装置制备的纤维产量过低且直径受制于单针喷头孔径, 孔径过

小会导致熔体阻塞,无法形成射流;孔径过大会导致形成纤维直径过大。熔体微分静电纺丝装置有效解决了上述问题,该装置是使用喷头中的微分流道,使熔体在形成泰勒锥前多次分割并减薄,此时在熔体上施加高压静电场,熔体将在电场力的作用下在喷头末端自发形成一圈均匀分布的泰勒锥,随后射流将从泰勒锥尖端形成。图 2 为熔体微分静电纺丝装置多射流形成示意图。由于熔体在电场力作用下自主微分,形成多射流,所以产量大幅提高且得到的纤维直径较小。

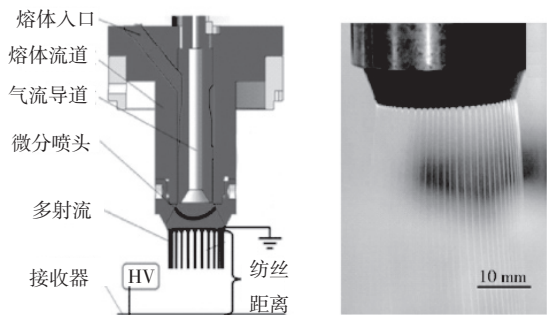


图 2 熔体微分静电纺丝装置多射流形成示意图

对 PPS/PP 为 70/30 的纺丝原料进行气流辅助的熔体微分静电纺丝试验,成功制备出平均直径 2.87 μm 的超细纤维,其 SEM 照片如图 3 所示,可以看出纤维表面质量较好且直径分布均匀。

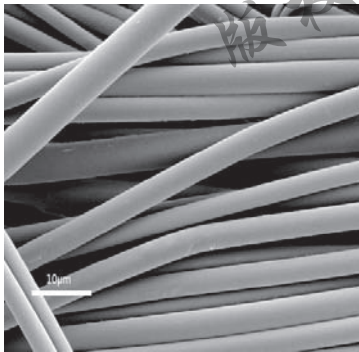


图 3 气流辅助熔体微分电纺制备 PPS/PP 纤维 SEM 照片

2.2 电纺用 PPS/PP 超支化改性研究

为了进一步细化纤维直径,对纺丝原料进行超支化改性处理。使用 HyPer C100 超支化树脂改性 PPS/PP 体系以 PPS/PP/HyPer C100 质量比为 70/27/3 进行机械混合,并与未进行超支化改性的 PPS/PP 体系共同测试剪切流变性能,流变曲线如图 4 所示。

根据曲线可以看出,HyPer C100 树脂可以有效地降低 PPS/PP 体系的黏度并使其稳定性增加,经超支化改性后的纺丝原料黏度降至 4.2 $\text{Pa}\cdot\text{s}$,相较

于 PPS/PP 体系,黏度下降 66.7%,降低黏度的效果显著。

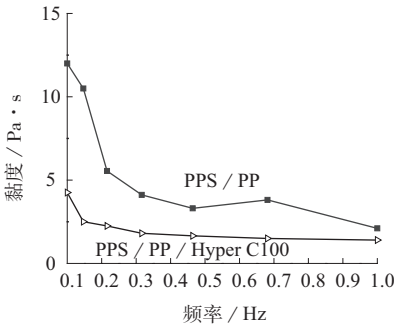
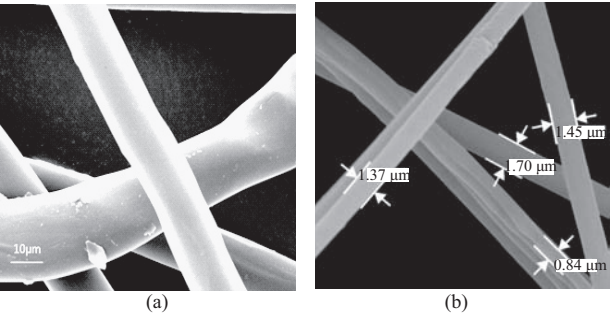


图 4 不同配方纺丝原料剪切流变测试

2.3 超支化对 PPS 纤维直径的影响

同样使用气流辅助的熔体微分静电纺丝装置对超支化改性后的纺丝原料进行实验,采用 SEM 观察制备纤维的形貌及直径,其照片如图 5 所示。其中图 5a 为市售滤袋,图 5b 为超支化改性后的 PPS 纤维。可以看出,相较于熔喷 PPS 纤维,超支化改性后的 PPS 纤维的表面质量较好,说明熔体微分静电纺丝法可以生产高质量的超细纤维。表 1 为使用不同纺丝装置及纺丝原料制备 PPS 纤维的平均直径及标准差,从表 1 可以看出,对于 PPS/PP 质量比同为 70/30 的 PPS/PP 纺丝原料,相较于单射流熔体静电纺丝装置,使用熔体微分静电纺丝装置制备的 PPS 纤维直径降低 30.34%,直径分布标准差降低 14.92%。表明熔体微分静电纺丝法有利于细化与均化纤维。除此之外,经超支化改性后的 PPS 纤维平均直径仅为 1.38 μm ,标准差仅为 0.43 μm 。相对于使用质量比为 70/30 的 PPS/PP 作为纺



a—市售滤袋; b—PPS/PP/HyPer C100=70/27/3

图 5 PPS 纤维 SEM 照片

表 1 不同方法制备 PPS 纤维直径

纺丝方法	纺丝原料	μm	
		平均直径	直径分布标准差
熔喷	市售滤袋	17.32	1.21
单射流熔体静电纺丝	PPS/PP	4.12	0.67
	PPS/PP	2.87	0.57
熔体微分静电纺丝	PPS/PP/HyPer C100	1.38	0.43

丝原料,在相同条件下制备的 PPS 纤维直径降低 51.92%,标准差降低 24.56%。

为了测试静电纺丝制备的 PPS 超细纤维膜的过滤效率,采用激光尘埃粒子计数器进行检测。在密闭空间中,用烟气发生装置产生烟气,当烟气达到一定浓度后关闭烟气发生装置。此时测量空间中不同粒径的粒子数量记为 n_1 。接着将计数器的进气口使用实验样品进行密封,再次测量粒子数量记为 n_2 。 η 为试验样品的过滤效率,其计算公式如下:

$$\eta = \frac{n_1 - n_2}{n_1} \times 100\% \quad (1)$$

测试过程中分别使用克重为 168.3 g/m^2 的实验样品及商用滤袋,对粒径为 $0.3, 0.5, 1, 3, 5 \mu\text{m}$ 及 $10 \mu\text{m}$ 的烟气进行过滤测试,其结果如图 6 所示,当纺丝原料为 PPS/PP/HyPer C100 时,使用熔体微分静电纺制备的超细纤维膜对烟气总体过滤效率为 98.97%。并且,对于粒径大于 $3 \mu\text{m}$ 的烟气过滤效率近 100%。除此之外,对于粒径 $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ 的细小颗粒过滤效率超过 95%,可以满足美国的 H16 标准。商用滤袋对烟气的总体过滤效率为 87.03%,远低于熔体静电纺丝法制备的超细纤维膜。因此,在相同过滤效率的要求下,采用熔体微分静电纺丝制备的 PPS 纤维膜可以减少原料使用,达到减少成本,节约能源的目的。

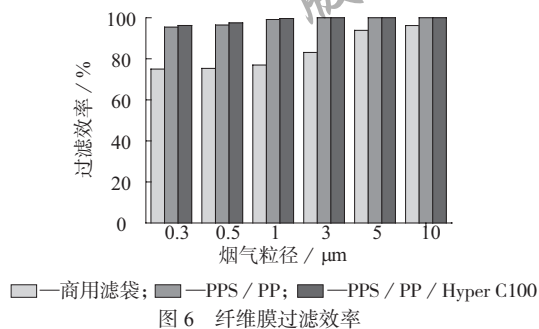


图 6 纤维膜过滤效率

3 结论

使用熔体微分静电纺丝装置对 PPS/PP 进行实验,并对纺丝原料进行改性研究,主要结论如下:

(1) 采用熔体微分静电纺丝装置制备出平均直径 $2.87 \mu\text{m}$ 的超细 PPS/PP 纤维,相较于单射流静电纺丝法纤维直径下降 30.34%。

(2) 加入 Hyper C100 超支化树脂对 PPS/PP 体系超支化改性,使纺丝原料黏度降低至 $4.2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,成功制备出平均直径 $1.38 \mu\text{m}$ 的超细纤维。

(3) 熔体微分静电纺丝装置制备 $1.38 \mu\text{m}$ 的 PPS 超细纤维膜过滤表明,克重为 168.3 g/m^2 时对

烟气过滤效率为 98.97%,远高于市售 PPS 滤袋。

参考文献

- [1] Kinnunen H, Hedman M, Engblom M, et al. The influence of flue gas temperature on lead chloride induced high temperature corrosion[J]. Fuel, 2017, 241(5):241-251.
- [2] Okoro S C, Kiamehr S, Montgomery M, et al. Effect of flue gas composition on deposit induced high temperature corrosion under laboratory conditions mimicking biomass firing. Part I: Exposures in oxidizing and chlorinating atmospheres[J]. Materials and Corrosion, 2017, 499(5):499-514.
- [3] Dou Wenjun, Zhang Ruquan, Wu Ying. Chemical resistance of polyphenylene sulfide needle[J]. IFEED, 2016, 68(75):648-651.
- [4] 杨振生, 潘浩男, 李春利, 等. 高性能聚苯硫醚过滤材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(10):34-37.
- [5] Yang Zhensheng, Pan Haonan, Li Chunli, et al. Progress of PPS filtration material with high performance[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(10):34-37.
- [6] Kang Weimin, Zhao Huihui, Ju Jingge, et al. Electrospun poly(tetrafluoroethylene) nanofiber membranes from PTFE-PVA-BA-H₂O gel-spinning solutions[J]. Fiber Polym, 2016, 17(9):1403-1413.
- [7] Cho B M, Nam Y S, Cheon J Y. Residual charge and filtration efficiency of polycarbonate fibrous membranes prepared by electrospinning[J]. J Appl Polym Sci, 2015, 132(1).DOI:10.1002/app.41340.
- [8] Bates F S, Ellison C J, Phatak A. Corrigendum to "Melt blown nanofibers: fiber diameter distributions and onset of fiber breakup" [J]. Polymer, 2007, 48(20):3306-3316.
- [9] 韩万里, 杨利宏, 王茹飘, 等. PLA 微纳纤维复合过滤非织造布的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(2):51-56.
- [10] Han Wanli, Yang Lihong, Wang Rupiao, et al. Preparation and properties of PLA nano-Microfibers composite filtration nonwovens[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2):51-56.
- [11] 万艳霞, 朱志国, 王锐, 等. 共混纺丝制聚苯硫醚超细纤维及其形态结构研究[J]. 合成纤维工业, 2014, 38(3):34-37.
- [12] Wan Yanxia, Zhu Zhiguo, Wang Rui, et al. Preparation and morphology of polyphenylene sulfide ultrafine fiber by blend spinning[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2014, 38(3):34-37.
- [13] 黄洁希, 张玲. 海岛纤维的生产方法及研究进展[J]. 化纤与纺织技术, 2019, 48(1):35-37.
- [14] Huang Jiexi, Zhang Ling. Production methods and research progress of seaisland fibers[J]. Chemical Fiber & Textile Technology, 2019, 48(1):35-37.
- [15] 何万林, 丁玉梅, 马小路, 等. 熔体法同轴电纺 PP/(PLA+PEG) 核壳超细纤维[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(11):48-52.
- [16] He Wanlin, Ding Yumei, Ma Xiaolu, et al. Preparation of PP/(PLA+PEG) core-shell ultrafine fiber by melt electrospinning[J].

- Engineering Plastics Application, 2016, 44(11):48-52.
- [12] 刘晓凤,张莉彦,谭晶,等.熔体电纺聚乳酸可控结构成型工艺初探[J].工程塑料应用,2016,44(5):51-54.
- Liu Xiaofeng, Zhang Liyan, Tan Jing, et al. Study on forming process of controlled structure about polylactic acid by melt electrospinning[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(5):51-54.
- [13] 覃小红,王善元.静电纺丝纳米纤维的工艺原理、现状及应用前景[J].高科技纤维与应用,2004,29(2):29-32.
- Qin Xiaohong, Wang Shanyuan. Brief study on the processing theory、actuality and application of electrospun nanofibers[J]. Hi-tech Fiber and Application, 2004, 29(2):29-32.
- [14] Chen L, Kang J, Sukigara S. Preparation and characterization of polyurethane /soluble eggshell membrane nanofibers[J]. Bio-med. Mater Eng, 2014, 24(6):1 979-1 989.
- [15] 万继宪.聚苯硫醚的合成及抗氧化性研究[D].杭州:浙江理工大学,2012.
- Wan Jixian. Study on Synthesis and antioxidant properties of polyphenylene sulfide[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2012.
- [16] An Ying, Yu Shaoyang, Li Shoumeng, et al. Melt-electrospinning of polyphenylene sulfide[J]. Fibers and Polymers, 2018, 19(12):2 507-2 513.
- [17] 夏令涛,刘勇,丁玉梅,等.超支化聚合物在熔体静电纺丝中的应用[J].塑料,2012,41(6):1-3.
- Xia Lingtao, Liu Yong, Ding Yumei, et al. Application of hyperbranched polymer in melt electrospinning[J]. Plastics, 2012, 41(6):1-3.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性,要求技术新颖,论点明确,论据可靠,数据准确,文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,本刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名,学历或职称,主要研究方向)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以 200~300 字为宜,英文摘要可略详。关键词要求 3~8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,横纵坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将 *.opg, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少 15 篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列,中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过 3 人时可全部著录,超过 3 人时,只著录前 3 位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆 <http://www.epa1973.net>,点击“作者投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见,超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。