

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.011

中空电极板对狭缝式聚合物熔体微分电纺的影响

安琪¹,王军¹,李好义¹,陈明军²,戴雄飞¹,杨卫民¹,阎华¹

(1. 北京化工大学机电工程学院,北京 100029; 2. 中国煤炭科工集团太原研究院有限公司,太原 030032)

摘要:研究了电极板中空结构对熔体微分电纺过程的影响,探讨了中空宽度对射流数量、射流间距、纤维直径及均匀性的影响。结果表明:电极板采用中空结构时纺丝模头上所产生的射流数量多于实心电极板,且可有效提高电场击穿电压,验证了中空结构的可行性;电极板采用中空结构后,纤维平均直径及直径均匀性均有明显提高,但随着中空宽度继续增加,射流数量减小,射流间距及纤维平均直径增加且直径均匀性变差,从实验研究结果可知,电极板增加中空结构可提高纺丝效果及质量,但中空宽度不宜过大。

关键词:熔体微分电纺;电极板结构;中空宽度;射流间距;击穿电压

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0061-05

Influence of Hollow Electrode Plate on Differential Electrospinning of Slit Polymer Melt

An Ying¹, Wang Jun¹, Li Haoyi¹, Chen Mingjun², Dai Xiongfei¹, Yang Weimin¹, Yan Hua¹

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. China Coal Science and Industry Group Taiyuan Research Institute Co., Ltd., Taiyuan 030032, China)

Abstract: The influence of the different structures of the electrode plates on the differential electrospinning process of the melt was studied, and the influence of the hollow structure on the number of jets, jet spacing, fiber diameter and uniformity was discussed. The results show that when the electrode plate adopts a hollow structure, the number of jets generated on the spinning die is more than that of a solid electrode plate, which verifies the feasibility of the hollow structure and can effectively increase the electric field breakdown voltage. As the hollow width continues to increase, the number of jets decrease, the jet spacing and the average fiber diameter increase and the diameter uniformity becomes worse. It can be seen that adding a hollow structure to the electrode plate can improve the spinning effect and quality but the hollow width should be not too large.

Keywords: melt differential electrospinning; electrode plate structure; hollow width; jet spacing; breakdown voltage

静电纺丝技术是一种可连续、高效制备纳米纤维的方法^[1-2]。纺丝过程中聚合物射流的产生及在空间中运动主要受电场影响,因此电场是影响纳米纤维性能及制备过程的重要因素^[3-4]。电场调控因素主要有加载方式^[5]、电场强度^[6]、电极板材质^[7]、电极板结构^[8]等。Li Kaili等^[9]较为系统地研究了脉冲电场中占空比、电压、流量、频率等因素对纤维平均直径及直径分布的影响,结果表明频率与占空比对其影响更加明显。Yan Hao等^[10]选择不同介电材料作为电极板调控电场,研究表明电极板具有较高相对介电常数时可以在较低的电压下制备纳米

纤维。Li Xueqin等^[11]通过添加辅助电极获得了力学性能更加优良的电纺纤维。S. M. Park等^[12]在绝缘接收板上布置图案化电解液获得了图案化纤维。

目前熔体电纺相关研究多聚焦于针头电纺装置^[13-14]、圆形喷头电纺装置^[15-16],对狭缝式熔体电纺相关研究较少。Chen Mingjun等^[17]对利用狭缝式熔体电纺装置进行了相关实验,但在后续纺丝过程中热气流直接作用于泰勒锥(射流起始端),纤维直径粗且分布不均,因此设想采用中空电极板与气流负压牵伸相结合的方式对射流进行牵伸细化。笔者利用自制600 mm幅宽狭缝式熔体电纺装置,对

基金项目: 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研究 E-mail: lhy@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2021-02-05

引用格式: 安琪,王军,李好义,等. 中空电极板对狭缝式聚合物熔体微分电纺的影响[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4):61-65.

An Ying, Wang Jun, Li Haoyi, et al. Influence of hollow electrode plate on differential electrospinning of slit polymer melt[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):61-65.

其电极做中空改进,通过实验探究中空结构电极板对纺丝电压、射流数量及间距、纤维直径及均匀性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚丙烯(PP): 6820, 熔体流动速率为 2000 g/10 min, 上海伊士通新材料发展有限公司。

1.2 主要设备及仪器

狭缝式聚合物熔体微分静电纺丝装置为 600 mm 幅宽, 自制, 示意图如图 1 所示:

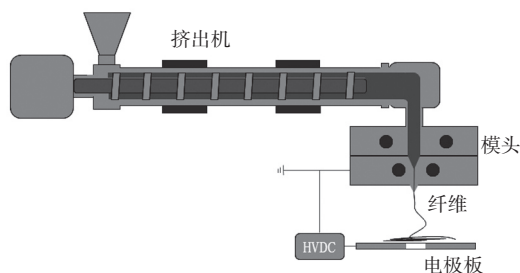


图1 狭缝式聚合物熔体微分静电纺丝设备示意图

扫描电子显微镜(SEM): Supra55型, 德国Zeiss公司;

高压静电发生器: DW-P803-1ACF2型, 天津东文高压电源有限公司。

基于高分子材料先进制造微积分思想提出了狭缝式聚合物熔体微分静电纺丝装置, 聚合物熔体通过狭缝式纺丝模头尖端自由表面自组织形成数百根射流, 具有效率高、稳定性好、纤维直径细等优点。

1.3 样品制备

根据研究室前期研究可知^[17], 纺丝温度设定为加料段 140℃、中间段 225℃、模头 240℃, 纺丝距离为 90 mm, 纺丝电压为 30~60 kV。将 PP 物料加入到料斗中, 待聚合物熔体经熔融塑化均匀挤出后, 在高压静电力作用下射流得到充分拉伸, 均匀落在电极板上形成纤维膜。

1.4 纤维表面形貌观察

纤维经过喷金处理后, 通过 SEM 观察纤维的整体状况, 并用 Image J 2X 软件对每个试样随机抽取 100 根纤维测量纤维平均直径, 以分析纤维膜平均直径以及直径的均匀性。

2 结果与讨论

2.1 电极板中空结构对纺丝电压的影响

引入中空电极板主要是为了后续加装气流牵引器利用负压牵伸对射流进一步细化, 同时考虑到电极板中心部分材料的缺失虽然会干扰空间电场分

布, 但中空电极板依然能与纺丝模头形成空间电场, 为纺丝过程提供足够拉伸力, 电极板中心部分材料的缺失并不会阻碍射流的形成。图 2 为中空与实心电极板示意图。

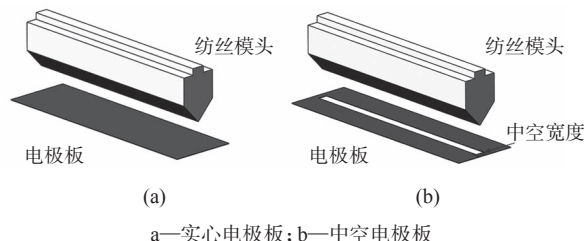


图2 中空与实心电极板示意图

为了验证中空电极板的可行性, 笔者通过实验探究了在不同电极板下, 不同纺丝电压对纺丝效率的影响, 考虑到纺丝射流在电场中的鞭动现象, 较小的中空宽度会造成射流完全无法通过中空电极板, 为后续实验加装超级气刀利用气流负压对纤维牵伸细化造成影响, 因此中空电极板中空宽度选用 30 mm, 设定纺丝电压为 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 kV。

图 3 是纺丝距离为 90 mm 时, 针对实心与中空结构电极板纺丝电压与射流数量的关系。从图 3 可以看出, 在相同纺丝电压下, 中空电极板的射流数量始终多于实心电极板; 随着电压升高, 不论是实心还是中空电极板, 射流数量均提高, 且二者间的差值增大。当纺丝电压为 30 kV, 中空电极板的射流数量为 63 根, 实心电极板的射流数量为 38 根, 差值为 25 根, 当纺丝电压提升至 50 kV 时, 中空电极板的射流数量为 411 根, 实心电极板的射流数量为 358 根, 差值为 53 根。

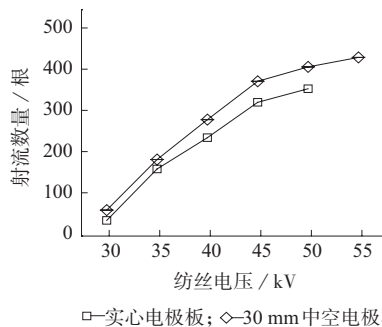


图3 不同结构电极板时纺丝电压与射流数量的关系

此外, 电极板为中空结构时可以采用 55 kV 的纺丝电压, 但电极板为实心结构时最高只能采用 50 kV 的纺丝电压。电极板为实心时, 纺丝电压由 50 kV 提升至 55 kV 过程中, 周边电场越发不稳定, 空气成为导体被不断击穿, 纺丝过程无法继续进行;

而当电极板为中空时,纺丝电压升高到 55 kV 时,纺丝过程稳定,却无法进一步提升至 60 kV。这一现象说明,中空电极板不仅提高了射流数量,电场击穿电压阈值也得到一定提高,由 55 kV 提升至 60 kV。出现此现象的原因为电极板中心部分材料缺失导致模头尖端与电极板直线距离增大,在电压不变的情况下,纺丝距离增大,模头尖端场强减小,此时空气未处于临界击穿阶段,同时电极板中心部分材料的缺失强化了模头尖端效应,因此中空电极板所产生射流数量多于相同条件下实心电极板,且中空电极板所施加的纺丝电压可进一步升高,在一定程度上提高了纺丝效率且对电能消耗略有减小。

2.2 电极板中空宽度对纺丝射流的影响

为了得到电极板最佳中空宽度值,针对中空宽度分别为 0,30,50,70,90 mm 的中空电极板,在纺丝电压为 50 kV 时进行纺丝实验,研究不同中空宽度对射流数量及射流间距的影响。图 4 是射流数量及间距随电极板中空宽度的变化情况。

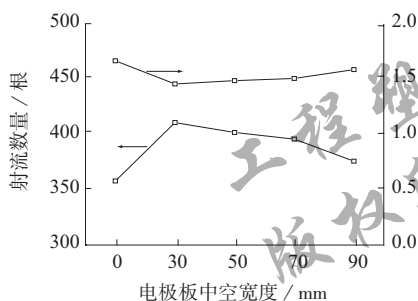


图4 射流数量及间距随电极板中空宽度的变化

从图4可以发现,电极板有30 mm的中空结构后,射流数量从电极板为实心时的358根增加到411根,射流间距从1.67 mm减小到1.46 mm;但是,随着中空宽度增加,射流数量减小,但较实心电极板仍有所增加,增加幅度为5%~15%;射流间距随着中空宽度增加而增大。这是由于中空电极板空间场强虽然强于实心电极板,但射流产生处“泰勒锥”体积不可无限缩小及熔体输送量偏大等综合影响,射流数量增幅略有增加,且随模头尖端处场强降低,射流数量下降且射流间距增大。

2.3 电极板中空宽度对纤维平均直径及直径均匀性的影响

纤维平均直径及直径均匀性代表了纺丝纤维的质量,为进一步探究电极板中空宽度对纤维平均直径及均匀性的影响,考虑到纺丝射流在电场中的鞭动现象,较小的中空宽度会造成射流完全无法通过中空电极板,因此中空宽度最小选取30 mm,针

对中空宽度分别为0,30,50,70,90 mm的中空电极板,在纺丝电压为50 kV时,进行纺丝实验,结果如图5所示。

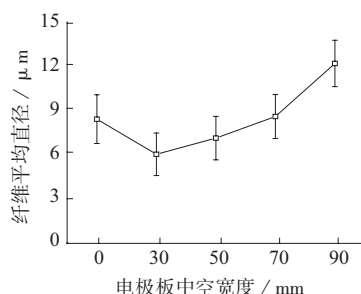
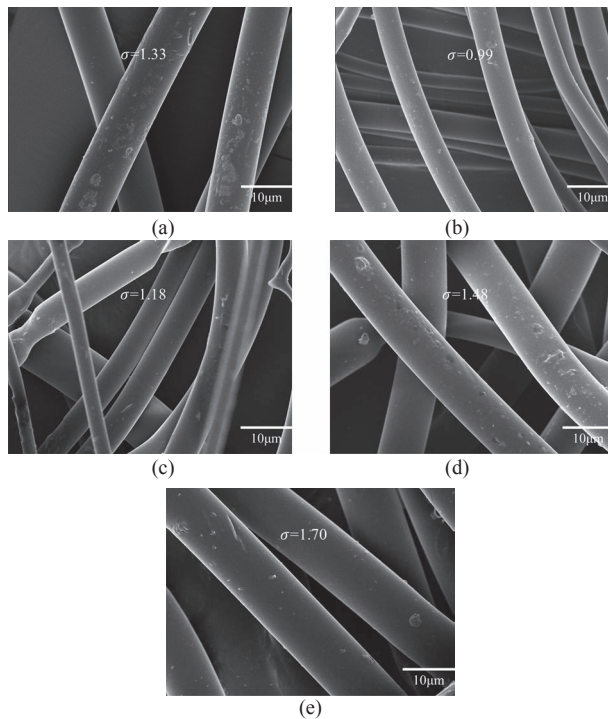


图5 电极板中空宽度不同时纤维平均直径

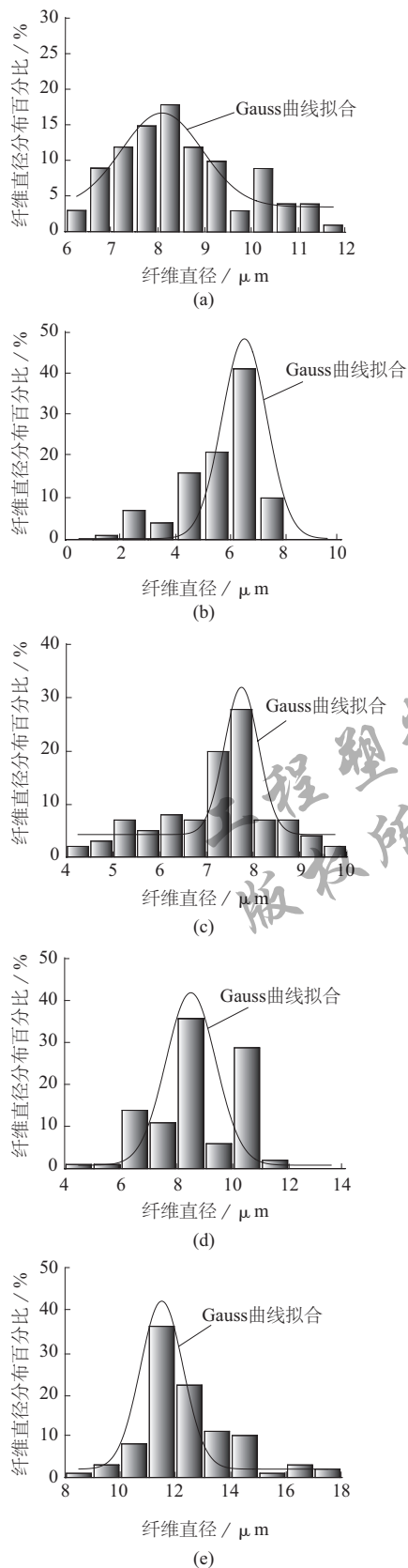
如图5所示,600 mm幅宽纺丝模头在实心电极板下所制备纤维平均直径为8.52 μm,当电极板中空宽度为30 mm时纤维平均直径减小,为6.11 μm,随中空宽度的增加,纤维平均直径不断增大,这是因为电极板中空宽度在30 mm时电极板中空部分较小,且电极板内部棱角的增加提高了模头尖端效应,模头尖端场强得到一定提升,空间电场强度也相应提升,射流在电场中受到的电场牵伸细化效果更强,因此纤维直径得到细化,当中空宽度继续增加,并无明显变化且电极板缺失部分继续扩大,模头尖端场强及空间电场场强较中空宽度为30 mm时有所减小,对射流拉伸效果减小,纤维直径变大。图6为电极板不同中空宽度下纤维形貌 SEM图。



中空宽度: a—0; b—30 mm; c—50 mm; d—70 mm; e—90 mm

图6 电极板不同中空宽度下的纤维 SEM图

图7为电极板不同中空宽度下纤维直径分布图。



中空宽度: a—0; b—30 mm; c—50 mm; d—70 mm; e—90 mm

图7 电极板不同中空宽度下的纤维直径分布图

对纤维直径分布做了高斯曲线拟合及标准差 σ 的计算,由图7可以看出,在电极板上添加30 mm宽的中空结构后,纤维直径分布标准偏差有一个较大的减小, σ 从实心的1.33降到0.99;但随着中空宽度的增加,纤维直径分布标准偏差随宽度增加而增大,宽度到70 mm后,纤维直径分布标准偏差已经大于实心电极板时,说明所纺纤维不均匀性增大。造成这一现象的原因是随着电极板中空宽度的增加,三维空间电场先增强后逐渐减弱且变化加剧,射流从场强最大处模头尖端泰勒锥激发后在三维空间中受到的静电场力先增加后逐渐减小,射流在电场中受到的牵伸细化效果由增强后改为减弱,纤维在各个阶段受到的电场力相差较大,导致纤维直径分布变得更不均匀。

如前面2.1所述,在电极板上增加30 mm宽度的中空结构会增强纺丝模头尖端场强,进而射流数量增多,但中空宽度继续增加模头尖端场强减小,射流数量减小,纤维平均直径增加、均匀性变差,且考虑到中空宽度继续减小,纤维无法顺利通过中空电极板,因此针对600 mm幅宽狭缝式纺丝模头,电极板中空宽度最佳为30 mm。

3 结论

通过实验探究了电极板增加中空结构后对熔体微分电纺的影响,主要结论如下:

(1) 电极板采用中空结构后,在600 mm幅宽纺丝模头上所产生的射流数量多于实心电极板,且可有效提高电场击穿电压,在一定程度上提高了纺丝效率,说明了中空结构的可行性。

(2) 针对600 mm幅宽狭缝式纺丝模头,当增加了宽度为30 mm的中空结构后,在其他工艺条件相同的情况下,与实心电极板相比,射流数量有所增加,射流间距变小,说明纺丝效果优于实心电极板;当中空宽度继续增加,射流数量相应减小,射流间距增大。

(3) 电极板增加宽度为30 mm的中空结构后,纤维平均直径及均匀性均有明显提高,但随电极板中空宽度增大,纤维平均直径及不均匀性均增加。就综合效果而言,600 mm幅宽狭缝式纺丝模头所匹配电极板最佳中空宽度为30 mm。

参考文献

[1] 杨涛,何雪涛,丁玉梅,等.电压和辅助气流对狭缝式熔体微分电纺的影响[J].上海纺织科技,2018,46(3):51-53.

Yang Tao, He Xuetao, Ding Yumei, et al. The influence of voltage

- and auxiliary air flow on slit melt differential electrospinning[J]. Shanghai Textile Science and Technology, 2018, 46(3):51-53.
- [2] 高璐璐,徐岚. 批量制备静电纺有序纳米纤维的研究进展[J]. 现代纺织技术, 2021, 29(2):7-21.
Gao Lulu, Xu Lan. Research progress on batch preparation of electrospun ordered nanofibers[J]. Modern Textile Technology, 2021, 29(2):7-21.
- [3] Shariatpanahi S P, Bonn D, Ejtehadi M R, et al. Electrical bending instability in electrospinning visco - elastic solutions[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2016, 54(11):1036-1042.
- [4] Chen Rouxi, Wu Yuke, Fan Jie, et al. Numerical approach to controlling a moving jet's vibration in an electrospinning system: An auxiliary electrode and uniform electric field[J]. Journal of Low Frequency Noise Vibration and Active Control, 2019. doi: 10.1177/1461348418825417.
- [5] Han H, Hong H, Park S M, et al. Metal-electrolyte solution dual - mode electrospinning process for in situ fabrication of electrospun bilayer membrane[J]. Advanced Materials Interfaces, 2020. doi: 10.1002/admi.202000571.
- [6] 王肖娜,李莘,王宏,等. 熔体静电纺丝研究进展[J]. 高分子通报, 2013(7):15-26.
Wang Xiaona, Li Xin, Wang Hong, et al. Research progress in melt electrospinning[J]. Polymer Bulletin, 2013(7):15-26.
- [7] Lu Fang, Wang Jinguang, Sun Xiaoling, et al. 3D hierarchical carbon nanofibers / $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ core-shell heterostructures by electrospinning, hydrothermal and in-situ growth for flexible electrode materials[J]. Materials & Design, 2019. doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108503.
- [8] Kylie Koenig, Konrad Beukenberg, Fabian Langensiepen, et al. A new prototype melt-electrospinning device for the production of biobased thermoplastic sub-microfibers and nanofibers[J]. Biomaterials Research, 2019. doi.org/10.1186/s40824-019-0159-9.
- [9] Li Kaili, Wang Ying, Xie Gai, et al. Solution electrospinning with a pulsed electric field[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017. doi: 10.1002/app.46130.
- [10] Yan Hao, Liu Luqi, Zhang Zhong. Alignment of electrospun nanofibers using dielectric materials[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(14):133-149.
- [11] Li Xueqin, Zheng Yuansheng, Mu Xiaoqi, et al. The effects of electric field on jet behavior and fiber properties in melt electrospinning[J]. Fibers and Polymers, 2020, 21(5):984-992.
- [12] Park S M, Eom S, Choi D, et al. Direct fabrication of spatially patterned or aligned electrospun nanofiber mats on dielectric polymer surfaces[J]. Chemical Engineering Journal, 2017. doi: 10.1016/j.cej.2017.11.018.
- [13] Negar Sohofi, Hossein Tavanai, Mohammad Morshed, et al. Electrospinning of 100% carboxymethyl chitosan nanofibers[J]. Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2014, 9(1):87-92.
- [14] Wang Yu, Hashimoto T, Li Chang-Chou, et al. Extension rate of the straight jet in electrospinning of poly(N-isopropyl acrylamide) solutions in dimethylformamide: Influences of flow rate and applied voltage[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2018, 56(4):319-329.
- [15] Li Haoyi, Chen Hongbo, Zhong Xiangfeng, et al. Interjet distance in needleless melt differential electrospinning with umbellate nozzles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(15):338-347.
- [16] 王宏,逢增媛,张金宁,等. 熔体静电纺丝电场工艺参数对 PET 纤维膜形貌的影响[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(9):44-48.
Wang Hong, Pang Zengyuan, Zhang Jinning, et al. The influence of melt electrospinning electric field process parameters on the morphology of PET fiber membranes[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(9):44-48.
- [17] Chen Mingjun, Zhang Youchen, Chen Xiaoqing, et al. Polymer melt differential electrospinning from a linear slot spinneret[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020. doi: 10.1002/app.48922.

欢迎订阅 2021 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2021 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志, 订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 2021 年定价 20 元/期, 全年 240 元。《化学分析计量》为月刊, 大 16 开本, 每月 20 日出版, 2021 年定价 20 元/期, 全年 240 元。

电话: (0531)85878223 85878057 传真: (0531)85947355