

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.03.011

环境温湿度对静电纺丝稳定喷射的影响

卓丽云¹,朱自明²,郑高峰³

(1. 厦门工学院机械与制造工程学院, 福建厦门 361022; 2. 广东工业大学机电工程学院, 广州 510006;

3. 厦门大学仪器与电气系, 福建厦门 361102)

摘要:从静电纺丝射流过程的基本原理出发,结合环境温湿度对同种溶液性能参数和静电纺丝过程中针尖处电荷和介电常数的影响进行理论分析,在现有实验设备的基础上增加了环境温湿度控制系统,通过其实现定温度变湿度、定湿度变温度和综合条件下的低温高湿、中温中湿、高温低湿三组参数进行实验。结果表明,湿度和温度对于静电纺丝过程中针尖之间以及针尖与接收装置之间的挂丝现象和成膜性都有影响,高温低湿的环境可以获得相对稳定且成膜性较好的纤维形貌,而且纤维膜的直径比较均匀,集中在200~350 nm。研究环境温湿度对静电纺丝稳定喷射的影响规律,有助于提高其产业化的可能性。

关键词:环境温湿度;静电纺丝;稳定性;纳米纤维

中图分类号: TQ340.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)03-0061-05

Influence of Environmental Temperature and Humidity on Stable Jet of Electrospinning

Zhuo Liyun¹, Zhu Ziming², Zheng Gaofeng³

(1. College of Mechanical and Manufacturing Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361012, China;

2. Mechanical Engineering College, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

3. Department of Instruments and Electricity, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract : Starting from the basic principle of electrospinning jet process, combining with the theoretical analysis of the influence of environmental temperature and humidity on the performance parameters of the same solution and the charge and dielectric constant at the tip of the needle in the electrospinning process, the environmental temperature and humidity control systems were added on the basis of the existing experimental equipment. The experiment was carried out in the conditions of constant temperature and humidity and comprehensive conditions of low temperature and high humidity, medium temperature and humidity, high temperature and low humidity. The results show that the humidity and temperature have effects on the phenomenon of hanging and film forming between the tips and between the tips and the receiving device. In the environment of high temperature and low humidity, a relatively stable and film forming fiber morphology can be obtained, and the diameter of the fiber film is relatively uniform, concentrated 200~350 nm. The research on the influence of environmental temperature and humidity on the stable jet of electrospinning is helpful to improve the possibility of its industrialization.

Keywords : environmental temperature and humidity ; electrospinning ; stability ; nanofiber

由于纳米纤维具有比表面积大、孔隙率高等优点,应用在许多领域如传感器^[1]、材料、过滤^[2-3]和生物医学^[4]等。自从1934年F. Anton^[5]提出以静电纺丝方式获取高分子纤维后,国内外学者便对静电纺丝制取纳米纤维进行了一系列的研究并取得较

好的成就。目前,静电纺丝生产纳米纤维量产化的方式主要采用有针阵列喷头,因此研究多针头稳定喷射具有一定的实际意义。

静电纺丝稳定喷射的主要影响因素分为可控和不可控两大类。可控因素有静电纺丝设备本身的

基金项目:福建省高等学校学科带头人培养计划项目,福建省中青年教育科研项目(JAT190941),厦门工学院科研项目(KYT2019002)

通讯作者:卓丽云,讲师,主要研究方向为工程图学及计算机辅助设计、最优算法、静电纺丝 E-mail: 181465553@qq.com

收稿日期: 2020-01-03

引用格式:卓丽云,朱自明,郑高峰. 环境温湿度对静电纺丝稳定喷射的影响[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(3):61-65.

Zhuo Liyun, Zhu Ziming, Zheng Gaofeng. Influence of environmental temperature and humidity on stable jet of electrospinning[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):61-65.

性能和生产工艺参数两个方面,不可控因素有溶液的性能参数和环境参数两个方面。目前大部分的研究集中在可控因素,如静电纺丝设备中的接收装置就提出了平板式、滚筒式、水浴式、棱镜式和烟囱式等^[6-8];生产工艺参数中针头数量、针头间距、针头长度、针头直径、针头的排列形式、纺丝距离、纺丝电压、电场均匀性、纺丝流量等参数的变化对静电纺丝稳定性的影响进行了大量的仿真分析和实验验证^[9-12]。对于不可控因素鉴于不同的溶液具有不同的性能,学者集中在研究不同溶液性能参数对静电纺丝稳定喷射的影响^[13-14],而对于环境温湿度的研究仅在2011年J. F. Rabolt等^[15]提出了相对湿度对纺丝纤维质量的影响。

笔者从静电纺丝射流过程的基本原理出发,结合环境温度对静电纺丝溶液性能参数的影响和环境湿度对静电纺丝过程中针尖处电荷和介电常数的影响进行理论分析,对现有的静电纺丝设备增加环境温湿度控制系统,利用环境温湿度控制系统进行定温度变湿度、定湿度变温度和三组综合条件下(低温高湿、中温中湿、高温低湿)的实验,研究了环境温湿度对静电纺丝稳定喷射的影响规律。

1 理论分析

1.1 静电纺丝过程分析

静电纺丝设备将溶液射流拉伸成纳米纤维的过程中,在电场力足够的条件下会经历三个鞭动过程,这三个过程是溶液从喷嘴射流后经细化而被拉伸成纳米纤维的过程,其间拉伸牵引的过程都受到电场的作用,射流内部的电流(I)公式^[16]如式(1)。

$$I = k\pi r^2 E + 2\pi r v \sigma \quad (1)$$

式中: k 表示溶液性能和温度、湿度三者的影响系数; r 表示射流的半径; E 表示电场强度; v 表示溶液的运动速度; σ 表示表面电荷密度。

由公式(1)可知,溶液性能参数和环境温湿度对静电纺丝多射流的稳定喷射有一定的影响作用。

1.2 环境温湿度的影响分析

(1) 环境温度的影响分析。

环境温度对溶液的电导率、黏度、介电常数、表面张力和挥发性等参数有一定影响。随着环境温度升高,溶液挥发性升高,黏度和表面张力却降低、电导率和介电常数也会发生相应变化,而这些参数在静电纺丝过程中有着不可忽视的影响。例如:环境温度的变化改变射流溶剂的挥发速度,进而影响溶液的流动性,改变溶液的黏度;环境温度的变化也

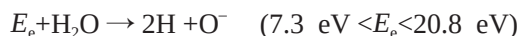
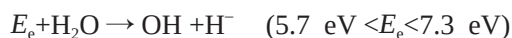
会引起液体和气体的体积质量差改变,从而引起表面层受指向液体内部拉力的变化,最终影响溶液的表面张力;喷头及周边材质介电常数和电导率也会受环境温度的变化而产生一定的影响,从而对整个纺丝设备电场产生一定影响。对浓度为6.5%的聚乙烯(PEO)溶液(溶质为N3000的PEO,溶剂为纯水)在不同温度条件下进行电导率和黏度的测量,结果见表1。从测量结果可知,溶液的电导率随着温度的升高而升高,但是黏度却随着温度的升高而降低。因此,当溶液的溶质、溶剂和浓度确定的情况下,环境温度的变化会引起溶液参数的变化,进而影响到静电纺丝的喷射效果。

表1 浓度6.5% PEO溶液不同温度下的参数

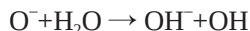
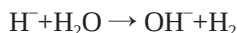
项目	溶液温度/℃			
	20	25	30	35
电导率/($\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)	124.1	134.6	148	162.6
黏度/($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	11546	11286	10626	10040

(2) 环境湿度的影响分析。

环境湿度主要由环境中的水分子含量决定。水分子是一种极性分子,根据化学原理可知,水分子中的H和O之间的共价键共享一对电子,但是共价键中H和O对电子的共享程度不一样。因此,H带上负电而O则带上正电。因为水分子对电子没有亲和力和,不直接吸附电子形成负离子。但是在静电纺丝的电场中,空气中的水分子接收到一定电场能量 E_e 的轰击后即被分解,被分解的某一部分气体就会吸附电子结合成负离子。根据能量大小,水分子的分解类型如下:



自由电子碰撞水分子形成的碎片离子会继续与水分子结合形成负离子,负离子的产生过程如下:



当电场能量 E_e 比较小时,水分子在电场中被分解为OH, H和O基团,自由电子便分别跟H和O基团形成 H^- 和 O^- 。当电场能量 E_e 比较大时,水分子则发生电离和被附着,被分解成电子、正离子和负离子。因此在高电场和高湿度下,电极的正负极之间容易被击穿,这样电极表面的电荷就容易释放出来,从而和水分子的电离物、电子相结合,致使电极表面的电荷密度降低,从而影响电场强度,最终影响

电场的稳定性。

同时空气介质的介电常数也会受到环境湿度的影响,如空气分子在电场中受到碰撞激发、电离的作用,就会使空气中产生电子。喷头表面的电子在电场力作用下,当电子获得足够能量后也会释放出来,从而影响喷头尖端电荷的聚集程度,最终影响纤维的表面形貌,而且在高环境湿度下,有机溶剂的溶液易被空气中的湿气萃取,而导致溶质析出从而发生结晶凝固,最终导致针头堵塞^[17]。

2 实验研究分析

2.1 实验设计与设备

实验设备从佛山轻子精密测控技术有限公司采购,增加环境温湿度控制系统,设备内部环境温度可控范围为 15~50℃,精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$,环境湿度的可控范围为 15%RH~90%RH,精度为 $\pm 2\%\text{RH}$ 。实验装置示意图见图 1。采用 4 组 32 针梯形排列的多喷头,喷头与设备内壁之间距离 L_1 为 250 mm,4 组喷头之间的间距 L_2 为 100 mm,各喷头的针头之间间距为 20 mm,针头长度 H_1 为 15 mm,针尖与接收装置之间的距离 H_2 为 150 mm。实验溶质采用分子量为 100 万的 PEO,溶剂为清水,溶度为 6.5% 的溶液。纺丝电压为 50 kV,供液流量为 25 mL/h。

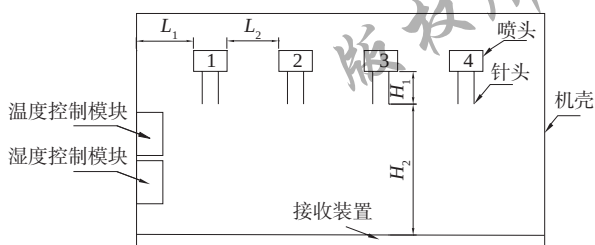


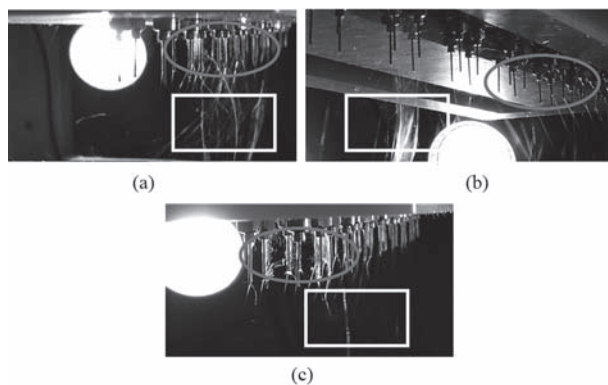
图1 实验装置示意图

2.2 实验结果与讨论

(1) 温度对多射流稳定性的影响。

实验静电纺丝设备的环境湿度固定为 50%RH,分别在 20, 25, 30℃ 三种不同温度条件下进行实验,不同温度下的射流形貌见图 2。

由图 2 可知,随着环境温度升高,针尖与接收装置之间的挂丝减弱了,30℃ 时挂丝已经相当少了,但是针尖之间的挂丝并没有减弱。这是因为温度比较低时,射流挥发速度比较慢,射流只挥发了一部分,后续射流由于电场拉伸力不足而无法得到充分拉伸,射流末端便处于半结晶状态,其携带的溶剂无法把沉积的射流溶解,射流末端溶液的占比便比较高,导电性比完全细化结晶的纤维要好,这就更容易吸



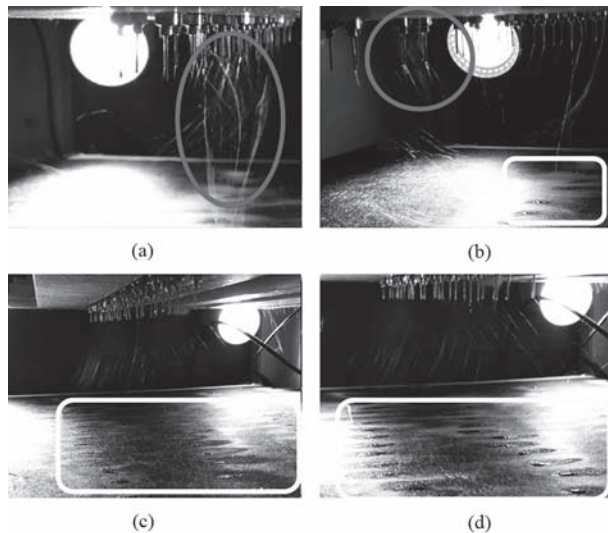
a—20℃; b—25℃; c—30℃

图2 不同温度下的射流形貌

引射流聚集,导致半干燥状态的沉积物结晶体迅速长大并长至针尖处,最终形成针尖和接收装置之间的挂丝现象。因此,提高静电纺丝的环境温度可以减少针尖和接收装置之间的挂丝,但对针尖之间的挂丝无明显改善。

(2) 湿度对多射流稳定性的影响。

实验静电纺丝设备的环境温度保持在 20℃,分别在 50%RH, 60%RH, 70%RH 和 80%RH 四种不同湿度条件下进行实验,射流形貌见图 3。



a—50%RH; b—60%RH; c—70%RH; d—80%RH

图3 不同湿度下的射流形貌

由图 3 可知,当环境湿度在 50%RH 和 60%RH 的条件下,针尖之间的挂丝现象较为严重且接收装置和针尖之间也存在一定的挂丝。这是因为 PEO 溶液的黏度比较大,射流时电场拉伸力不足于细化纤维而导致纤维鞭动的范围小,从而形成从下往上长的挂丝现象。当湿度升至 70%RH 和 80%RH 时

湿的三种参数进行实验对比,发现高温低湿的环境可以获得相对稳定的纤维形貌且成膜性好,可以获得直径比较均匀的纤维膜,纤维直径集中在 200 ~ 350 nm。

参考文献

- [1] Ding B, Wang M, Wang X, et al. Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors[J]. *Materials Today*, 2010, 13(11):16–27.
- [2] Sundarrajan S, Tan K L, Lim S H, et al. Electrospun Nanofibers for air filtration applications[J]. *Procedia Engineering*, 2014, 75:159–163.
- [3] Kaur S, Rana D, Matsuura T, et al. Preparation and characterization of surface modified electrospun membranes for higher filtration flux[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 390–391:235–242.
- [4] Dalton P D, Cédryck V, Farrugia B L, et al. Electrospinning and additive manufacturing:converging technologies[J]. *Biomaterials Science*, 2013(2):171–185.
- [5] Anton F. Process and apparatus for preparing artificial threads:US. US1975504A[P].1934-02-10.
- [6] Zussman E, Theron A, Yarin A L. Formation of nanofiber crossbars in electrospinning[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(6):973–975.
- [7] 郝玉亭. 静电纺丝制备纳米碳纤维的工艺及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
Hao Yuting. Process and properties of carbon nanofiber by electrospinning[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2013.
- [8] Afifi A M, Nakano S, Yamane H, et al. Electrospinning of continuous aligning yarns with a ‘funnel’ target[J]. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2010, 295(7):660–665.
- [9] 姜佳昕. 多射流电纺成膜及其电渗析性能研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2017.
Jiang Jiaxin. Fabrication of nanofibrous membrane via multi-jet electrospinning and its electrodialysis performance[D]. Xiamen: Xiamen University, 2017.
- [10] 陈威亚, 刘延波, 张泽茹, 等. 多针头静电纺场强改善的有限元分析 [J]. *纺织学报*, 2014, 35(4):21–31.
Chen Weiya, Liu Yanbo, Zhang Zeru, et al. Finite element analysis of improvement of field intensity in multi-needle electrospinning[J]. *Journal of Textile Research*, 2014, 35(4):21–31.
- [11] 陈威亚, 刘延波, 王洋知, 等. 多针头静电纺过程中电场强度与分布的有限元分析 [J]. *纺织学报*, 2014, 35(6):1–6.
Chen Weiya, Liu Yanbo, Wang Yangzhi, et al. Finite element analysis on electric field intensity and distribution during multi-needle electrospinning process[J]. *Journal of Textile Research*, 2014, 35(6):1–6.
- [12] Zhu Ziming, Xu Gaojie, Chen Rouxi, et al. Uniform electric field enabled multi-needles electrospinning head based on trapezoid arrangement[J]. *AP Advances*, 2018(8):1–9.
- [13] 李妮, 覃小红, 王善元. 溶液性质对静电纺纤维形态的影响 [J]. *纺织学报*, 2008, 29(4):1–4.
Li Ni, Qin Xiaohong, Wang Shanyuan. Effect of solution properties on the morphology of electrospun nanofibers[J]. *Journal of Textile Research*, 2008, 29(4):1–4.
- [14] Liu Yanbo, Guo Lingling. Homogeneous field intensity control during multi-needle electrospinning via finite element analysis and simulation[J]. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2013(13):843–847.
- [15] Rabolt J F, Lee K H, Givens S R. Method of solution preparation of polyolefin class polymers for electrospinning processing included:US8083983B2[P].2011-12-27.
- [16] Han T, Reneker D H, Yarin A L. Pendulum-like motion of straight electrified jets[J]. *Polymer*, 2008, 49(8):2 160–2 169.
- [17] 刘呈坤. 静电纺丝技术的研究进展 [J]. *合成纤维工业*, 2012(2):53–56.
Liu Chengkun. Research progress in electrospinning process[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2012(2):53–56.