

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.014

基于响应面法的静电纺 PVDF 膜工艺优化及疏水性

廖喜林^{1,2,3}, 刘让同^{1,2,3}, 耿长军^{1,2,3}, 胡泽栋^{1,2,3}, 李小倩^{1,2,3}

(1. 中原工学院服装学院, 郑州 450007; 2. 纺织服装河南省协同创新中心, 郑州 450007; 3. 河南省功能纺织材料重点实验室, 郑州 450007)

摘要: 为进一步提高聚偏氟乙烯 (PVDF) 静电纺纳米膜的质量, 选择通过纺丝工艺的优化来达到目的。以纺液质量分数、电压、纺距和纺速作为考察变量, 以纤维的平均直径、直径变异系数和接触角为指标。在前期单因素实验研究基础上, 采用响应面分析法建立各因素对各个指标影响的回归模型, 并进行了验证实验。结果表明, 模型极显著, 拟合度、可信度和精确度高, 通过对回归模型的求解和综合考虑, 得到优化的工艺条件为纺液质量分数 18%、电压 21.06 kV、纺距 15.8 cm、进液速度 0.6 mL/h 时, 纺得 PVDF 膜的质量良好, 其直径变异系数为 0.067 2, 接触角为 145°。

关键词: 静电纺丝; 聚偏氟乙烯膜; 响应面分析法; 工艺优化

中图分类号: TS131.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)12-0071-08

Process Optimization and Hydrophobicity of Electrospun PVDF Film based on Response Surface Analysis

Liao Xilin^{1, 2, 3}, Liu Rangtong^{1, 2, 3}, Geng Changjun^{1, 2, 3}, Hu Zedong^{1, 2, 3}, Li Xiaoqian^{1, 2, 3}

(1. College of Garment, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;

2. Henan Province Collaborative Innovation Center of Textile and Clothing, Zhengzhou 450007, China;

3. Henan Provincial Key Laboratory of Functional Textile Materials, Zhengzhou 450007, China)

Abstract : For further improve the quality of electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofilms, optimization the spinning process was chosen to achieve the objective. Taking spinning liquid mass fraction, voltage, spinning distance and spinning speed as variables, average diameter, variation coefficient of diameter and contact angle of fiber were used as indexes. On the basis of previous single-factor experimental research, response surface analysis was used to establish the regression models of each factor's influence on the indexes, and the validation experiment was carried out. The results showed that the regression models were significant, and fitted, reliability and accuracy was high. By solving the regression model and comprehensive consideration, the optimal process conditions for spinning liquid mass fraction was 18%, the voltage was 21.06 kV, spinning distance was 15.8 cm, feed velocity was 0.6 mL/h. In these conditions, the quality of PVDF membrane was good, its diameter variation coefficient was 0.067 2 and the contact angle was 145°.

Keywords : electrospun ; polyvinylidene fluoride membrane ; response surface analysis ; process optimization

聚偏氟乙烯 (PVDF) 是一种半结晶型聚合物, 具有高力学强度、良好热稳定性、优良的耐化学药品性及良好的成膜性, 被广泛应用于分离膜领域^[1-2]。PVDF 膜可以通过非溶剂致相分离、热致相分离、蒸汽致相分离、溶液浇铸、静电纺等方法制得^[3-5]。静电纺纳米纤维膜具有表面体积比极高, 孔隙率可调, 可锻铸性符合各种尺寸和形状, 以及可控制纳米纤

维多组分等特点, 但是其纺丝工艺复杂, 多种因素相互交叉影响, 使得静电纺纳米纤维膜的质量难以控制^[6-7]。因此, 选择合适的设计方法进行工艺条件优化来提高静电纺纳米膜的质量显得尤为重要, 传统的设计方法如正交设计和均匀设计等, 都有各自的局限性, 不能全面地优化工艺^[8-9]。响应面分析法 (RSM) 是一种采用多元二次回归方法作为函数

基金项目: 国家科技部项目 (2017YFB0309100)

通讯作者: 刘让同, 教授, 博士, 主要研究方向为新型纺织服装材料 E-mail: ranton@126.com

收稿日期: 2018-09-12

引用格式: 廖喜林, 刘让同, 耿长军, 等. 基于响应面法的静电纺 PVDF 膜工艺优化及疏水性 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(12):71-78.

Liao Xilin, Liu Rangtong, Geng Changjun, et al. Process optimization and hydrophobicity of electrospun PVDF film based on response surface analysis[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):71-78.

估计的工具,具有试验周期短,求得的回归方程精度高,能研究几种因素间交互作用等优点,在研究多实验变量对目标的影响时具有显著优势^[10-12]。笔者首先通过单因素实验确定各因素的影响中心值,然后选取纺液质量分数、电压、纺距和纺速作为考察变量,以纤维的平均直径、直径变异系数和接触角为指标,采用RSM对静电纺PVDF纳米膜工艺进行优化,探索了各工艺对PVDF膜均匀性和疏水性的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PVDF:密度 $1.75 \sim 1.78 \text{ g/cm}^3$,广州市炬泓化工科技有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,纯度 $\geq 99.5\%$, 20°C 下密度为 $0.940 \sim 0.944 \text{ g/mL}$,天津市风船化学试剂科技有限公司。

1.2 仪器及设备

数显鼓风干燥箱:GZX-9070型,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;

电子天平:Scout SE型,奥豪斯仪器(常州)有限公司;

数显智能控温磁力搅拌器: SXCL-3型,巩义市予华仪器有限责任公司;

单针头静电纺丝仪:自组装;

光学接触角测量仪:OCA20型,德国Data physics公司;

场发射扫描电子显微镜:JEM-210型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

(1) 纺丝液的配备及纺丝流程。

首先根据单因素实验设计配置溶液,分别按设计方案称取相应的PVDF粉末与DMAc试剂混合,在磁力搅拌器上密封搅拌12 h,制备出不同浓度的PVDF溶液。使用注射器吸取一定量的PVDF溶液,然后固定在实验装置上,最后根据实验设计采用不同工艺参数,并控制纺膜时间、纺丝环境等相同,得到不同方案的PVDF纤维膜。

(2) 响应面分析法实验设计。

根据Design Expert 8.0.6 Trial响应面分析软件及Box-Behnken的中心组合实验原理,在前期单因素实验的基础上,选择纺液质量分数(A)、电压(B)、纺距(C)、进液速度(D)4个因素为自变量,以接触角和直径作为响应值,因素水平安排见表1。

表1 中心组合实验设计方案中的因素及水平

水平	A/%	B/kV	C/cm	D/(mL·h ⁻¹)
-1	17	20	15	0.5
0	18	21	16	0.6
+1	19	22	17	0.7

1.4 测试方法

结构表征:采用场发射扫描电子显微镜观察静电纺PVDF膜纤维的表观形态,将收集有PVDF纤维膜的锡箔纸固定在扫描电镜样品台上,进行喷金预处理后进行观察,并用Image-Pro-R-Plus软件测量纤维直径,每种试样随机测试250次,然后计算平均直径及直径变异系数。

性能测试:采用接触角测试仪对所纺得的纤维膜进行疏水性测试,保持水滴大小、水滴速度不变,使纤维膜平铺在观察台表面且无阴影,测量水滴在不同纤维膜表面的接触角大小,多次测量取平均值。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

(1) 纺丝液浓度对纤维的影响。

纺液质量分数分别取14%、16%、18%、20%和22%,其他工艺条件为电压17 kV,纺距16 cm,纺速0.8 mL/h,进行静电纺丝,测得纤维膜的直径变异系数与接触角变化见表2。

表2 纺丝液浓度对纤维的影响

纺丝液浓度/%	平均直径/nm	直径变异系数	接触角/(°)
14	587.5	0.3008	115.9
16	634.0	0.2618	121.9
18	681.0	0.0720	132.8
20	1032.6	0.1782	135.7
22	1498.2	0.3013	96.5

从表2可以看出,纺丝液质量分数对纳米膜的平均直径、直径变异系数和接触角有显著影响,随着溶液浓度的增加,静电纺PVDF膜的纤维直径不断增大。直径变异系数则是先减小后增大,14%时纤维直径变异系数为0.3008,到18%时直径变异系数减小到了0.0720,22%时直径系数又增加到0.3013。这是由于溶液浓度太低时,纤维不能得到完全挥发,使得所纺纤维均匀性变差;溶液浓度过大又会导致溶液过于粘稠,其电场力不足以拉伸同等体积的液滴,造成泰勒锥减小,使得溶液竖直滴落,造成所纺纤维均匀性变差。接触角先随溶液浓度增加而增加,这是由于随着聚合物中氟元素含量的增加,其疏水性也显著增加;当溶液浓度增加到20%后,纤维膜表面粗糙度低,纤维膜孔隙大,疏水性降低,故纤维膜接触角大幅度减小。综合考察纤

维直径形态与疏水性两个方面,选取 18% 左右浓度为最优水平。

(2) 纺距对纤维的影响。

纺距分别为 12,14,16,18,20 cm,其他纺丝工艺条件为纺液质量分数 18%、电压 17 kV、纺速 0.8 mL/h,进行静电纺丝,测得纤维膜的直径变异系数与接触角变化见表 3。

表 3 纺距对纤维的影响

纺距/cm	平均直径/nm	直径变异系数	接触角/(°)
12	681.6	0.182 5	120.3
14	603.3	0.123 0	126.9
16	492.9	0.081 5	128.9
18	624.6	0.119 0	125.6
20	648.4	0.166 7	120.3

从表 3 可以看出,在纺距为 12~16 cm 时,静电纺纳米纤维的直径和直径变异系数随着纺距的增加而减小,接触角随着纺距的增加而增大。随后再增大纺距超过 16 cm 时,静电纺纳米纤维的直径和直径变异系数会变大,而接触角变小。这是因为在纺距较小时纺液中的溶剂来不及完全挥发便散落在接收板上,出现粘连现象,所以纤维的直径均匀性较差,另外由于接收距离太短,射流无法得到充分拉伸而导致形成的纤维较粗;随着接收距离的增大,溶液中溶剂挥发的时间增加,纤维直径变小,制备纤维的形貌较为优良。另一方面随着纺距增大,纤维的均匀性变好,使得纤维间隙堆砌较为整齐密实,所以纤维膜疏水性增加,接触角增大。但当纺距增大到一定程度时,即射流到接收装置的距离过大,电场强度减小,电压对射流的牵伸作用减小,随之接触角也变小。结合纤维直径均匀性与疏水性两个方面,最优水平纺距选定为 16 cm。

(3) 电压对纤维的影响。

电压分别为 9,13,17,21,25 kV,纺液质量分数为 18%,纺距为 16 cm,纺速为 0.8 mL/h,进行静电纺丝,测得纤维膜的直径变异系数与接触角变化见表 4。

表 4 电压对纤维的影响

电压/kV	平均直径/nm	直径变异系数	接触角/(°)
9	776.9	0.225 7	113.1
13	727.6	0.223 8	117.8
17	681.0	0.209 2	121.9
21	498.0	0.135 2	127.3
25	541.0	0.164	115.2

从表 4 可以看出,在电压为 9~21 kV 时,静电纺纳米纤维的直径和直径变异系数随着电压的增加而减小,接触角随着电压的增加而增大。当电压超

过 21 kV 时再增大电压,静电纺纳米纤维的直径和直径变异系数会变大,而接触角变小。这是因为当纺丝电压比较小时,电场力的作用也弱,射流拉伸不充分,纤维直径比较大,进而使得纳米纤维变异系数较大,纤维表面粗糙度大、接触角较小,所以纤维疏水性差。随着纺丝电压的增加,射流的加速度也增加,而使得纤维直径变小、直径变异系数变小、接触角变大,得到表明均匀性较好的纳米纤维,但当电压超过 21 kV 时,射流受到较大的牵伸力,使得更多的溶液从喷射头段拔出,导致被拉伸的液滴体积发生变化,使得变异系数又增加。结合电压对于纤维直径均匀性和接触角的影响,最终选择 21 kV 为最佳水平电压。

(4) 纺速对纤维的影响。

纺速分别为 0.4,0.6,0.8,1.0,1.2 mL/h,纺液质量分数为 18%,纺距为 16 cm,电压为 21 kV,进行静电纺丝,测得纤维膜的直径变异系数与接触角变化见表 5。

表 5 纺速对纤维的影响

纺速/(mL·h ⁻¹)	平均直径/nm	直径变异系数	接触角/(°)
0.4	608.4	0.0808	121.9
0.6	681	0.0720	138.6
0.8	702.7	0.0908	124.9
1	760.8	0.1198	121.8
1.2	747.6	0.1459	113.5

从表 5 可以看出,在纺速为 0.4~0.6 mL/h 时,静电纺直径变异系数随着纺速增大而减小,纳米纤维的直径和接触角随着纺速的增加而增大。这是因为单位时间内电压牵伸的射流量增加,单位体积纤维得到的牵伸电压变小;纺速达到最佳时,直径较细且较均匀。当纺速大于 0.6 mL/h 以后,由于纺速过快,射流中溶剂的量也随之增加,挥发不完全,造成纤维得不到足够的牵伸,直径的不稳定性也在增加,制得 PVDF 纤维膜的水接触角减小,疏水性能下降。综合参考直径均匀性与接触角两个指标,将最佳进液速度水平定为 0.6 mL/h。

2.2 响应面实验

(1) 回归模型的建立及其分析。

在单因素实验的基础上选用 Design Expert 8.0.6 Trial 统计软件进行响应面分析试验,确定影响静电纺 PVDF 膜的最佳工艺条件。利用 Box-Behnken 的中心组合实验原理设计了四因素三水平共 29 个试验点的响应面分析实验,并对实验数据进行回归分析,其中 29 个试验中可分为 2 类,一类是

析因点,即自变量取值在各因素所构成的三维顶点,共有24个析因点,第二类是零点,也是区域的中心点,零点试验重复5次,用来估计试验误差,实验方案及结果见表6。

表6 响应面实验设计及结果

序号	A/ %	B/ kV	C/ cm	D/ (mL·h ⁻¹)	直径变 异系数	接触角/ (°)
1	18	21	16	0.6	0.066 7	141.81
2	19	20	16	0.6	0.128 9	137.68
3	19	21	16	0.7	0.109 7	138.05
4	18	20	17	0.6	0.099 6	138.73
5	18	21	15	0.7	0.081 3	139.14
6	19	21	17	0.6	0.121 7	137.8
7	18	21	16	0.6	0.068 4	141.47
8	17	21	17	0.6	0.107 3	137.39
9	19	21	15	0.6	0.109 4	138.31
10	18	22	16	0.7	0.095 8	139.26
11	18	22	16	0.5	0.075 5	139.76
12	17	21	16	0.5	0.090 3	137.9
13	18	20	15	0.6	0.100 3	139.34
14	19	21	16	0.5	0.097 6	138.02
15	17	21	16	0.7	0.107 0	137.29
16	18	21	17	0.7	0.081 5	138.76
17	17	21	15	0.6	0.106 9	137.67
18	18	21	15	0.5	0.070 4	140.04
19	18	21	16	0.6	0.069 9	141.47
20	17	22	16	0.6	0.119 0	137.79
21	18	20	16	0.7	0.095 2	138.75
22	18	22	15	0.6	0.098 3	139.76
23	18	22	17	0.6	0.094 8	139.14
24	18	21	17	0.5	0.073 5	139.38
25	17	20	16	0.6	0.126 0	136.97
26	19	22	16	0.6	0.131 2	137.44
27	18	21	16	0.6	0.069 5	141.67
28	18	21	16	0.6	0.069 1	140.9
29	18	20	16	0.5	0.082 9	139.6

利用 Design Expert 8.0.6 Trial 软件对表6的试验数据进行多元回归拟合,分别得到纤维直径变异系数和接触角对于四个因素的初步二次回归方程。

$$\begin{aligned} \text{直径变异系数} = & +0.069 + 3.500 \times 10^{-3}A - 1.525 \times \\ & 10^{-3}B + 9.833 \times 10^{-4}C + 6.692 \times 10^{-3}D + 2.325 \times \\ & 10^{-3}AB + 2.975 \times 10^{-3}AC - 1.150 \times 10^{-3}AD - 7.000 \times \\ & 10^{-4}BC + 2.000 \times 10^{-3}BD - 7.250 \times 10^{-4}CD + 0.035A^2 + \\ & 0.021B^2 + 8.594 \times 10^{-3}C^2 - 1.943 \times 10^{-3}D^2 \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{接触角} = & +141.46 + 0.19A + 0.17B - 0.26C - 0.29D - \\ & 0.26AB - 0.057AC + 0.16AD - 0.002 5BC + 0.087BD + \\ & 0.070CD - 2.69A^2 - 1.20B^2 - 1.05C^2 - 0.99D^2 \quad (2) \end{aligned}$$

方差分析结果见表7、表8。

模型中,当 $P \leq 0.01$ 时,称为回归方程高度显著;当 $0.01 < P \leq 0.05$ 时,称为回归方程显著;当 $P > 0.05$ 时,称为回归方程不显著, $P > 0.1$ 时,说明该条件对

表7 直径变异系数的回归方程的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	0.011	14	7.85×10^{-4}	115.32	<0.000 1
A	1.47×10^{-4}	1	1.47×10^{-4}	21.6	0.000 4
B	2.79×10^{-5}	1	2.79×10^{-5}	4.1	0.062 4
C	1.16×10^{-5}	1	1.16×10^{-5}	1.71	0.212 7
D	5.37×10^{-4}	1	5.37×10^{-4}	78.96	<0.000 1
AB	2.16×10^{-5}	1	2.16×10^{-5}	3.18	0.096 3
AC	3.54×10^{-5}	1	3.54×10^{-5}	5.2	0.038 7
AD	5.29×10^{-6}	1	5.29×10^{-6}	0.78	0.392 8
BC	1.96×10^{-6}	1	1.96×10^{-6}	0.29	0.599 9
BD	1.60×10^{-5}	1	1.60×10^{-5}	2.35	0.147 5
CD	2.10×10^{-6}	1	2.10×10^{-6}	0.31	0.587 1
A ²	7.88×10^{-3}	1	7.88×10^{-3}	1157.32	<0.000 1
B ²	2.97×10^{-3}	1	2.97×10^{-3}	436.81	<0.000 1
C ²	4.79×10^{-4}	1	4.79×10^{-4}	70.4	<0.000 1
D ²	2.45×10^{-5}	1	2.45×10^{-5}	3.6	0.078 6
剩余	9.53×10^{-5}	14	6.81×10^{-6}		
失拟	8.89×10^{-5}	10	8.89×10^{-6}	5.62	0.055 3
误差	6.33×10^{-6}	4	1.58×10^{-6}		
总和	0.011	28			

表8 接触角的回归方程的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	55.2	14	3.94	66.85	<0.000 1
A	0.44	1	0.44	7.41	0.001 1
B	0.36	1	0.36	6.11	0.016 5
C	0.78	1	0.78	13.23	0.026 9
D	0.99	1	0.99	16.82	0.002 7
AB	0.28	1	0.28	4.76	0.046 6
AC	0.013	1	0.013	0.22	0.643 1
AD	0.1	1	0.1	1.74	0.208 8
BC	2.50×10^{-5}	1	2.50×10^{-5}	4.24×10^{-4}	0.983 9
BD	0.031	1	0.031	0.52	0.483 0
CD	0.02	1	0.02	0.33	0.573 5
A ²	47.0	1	47.01	796.94	<0.000 1
B ²	9.39	1	9.39	159.22	<0.000 1
C ²	7.13	1	7.13	120.84	<0.000 1
D ²	6.32	1	6.32	107.13	<0.000 1
剩余	0.83	14	0.059		
失拟	0.35	10	0.035	0.29	0.949 9
误差	0.48	4	0.12		
总和	56.03	28			

响应值的结果影响较小^[13]。 F 值为115.32的模型意味着该模型是显著的。在这种情况下,对于直径变异系数来说,A,D,AC,A²,B²,C²是重要的模型术语。且知各因素影响的大小顺序为纺速>纺丝液质量分数>电压>纺距。模型的相关系数为 $R^2=0.9914$,表明预测值和真实值之间高度相关,基本可以用该模型代替真实试验点进行静电纺PVDF膜的最佳工艺的预测。

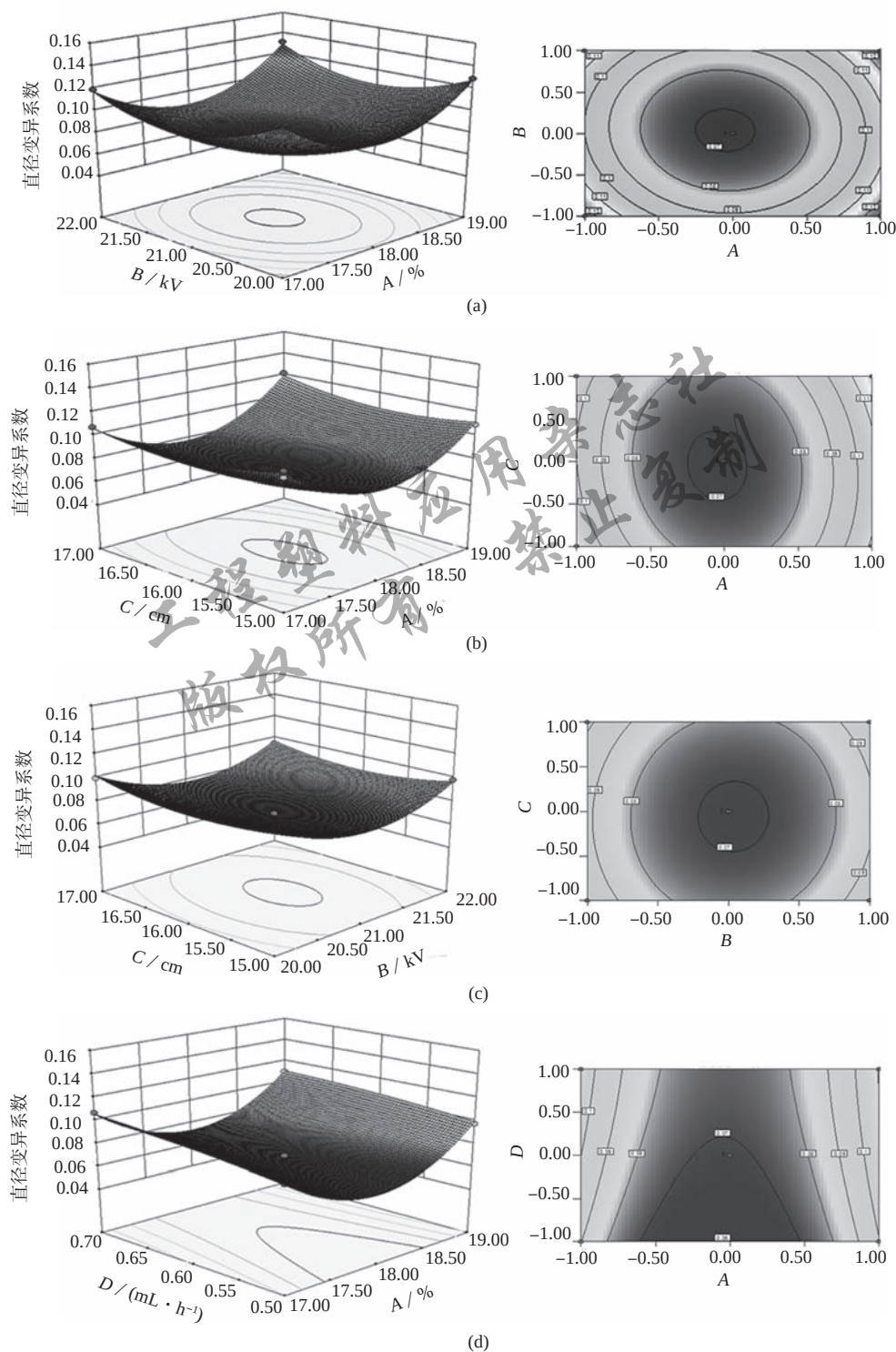
从表8可知,模型 F 值为66.85,这意味着该模型具有重要意义。小于0.0500的 P 值表明模型项是显著的。在这种情况下,对于接触角来说,A,B,

C , D , AB , A^2 , B^2 , C^2 , D^2 都是显著项。且知各因素影响的大小顺序为纺丝液质量分数>纺速>电压>纺距。同时,失拟值为 0.9499,表示是不显著的,模型和实际值之间吻合性相当好。模型的相关系数为 $R^2=0.9853$,表明预测值和真实值之间高度相关,基

本可以用该模型代替真实试验点进行静电纺 PVDF 膜的最佳工艺的预测。

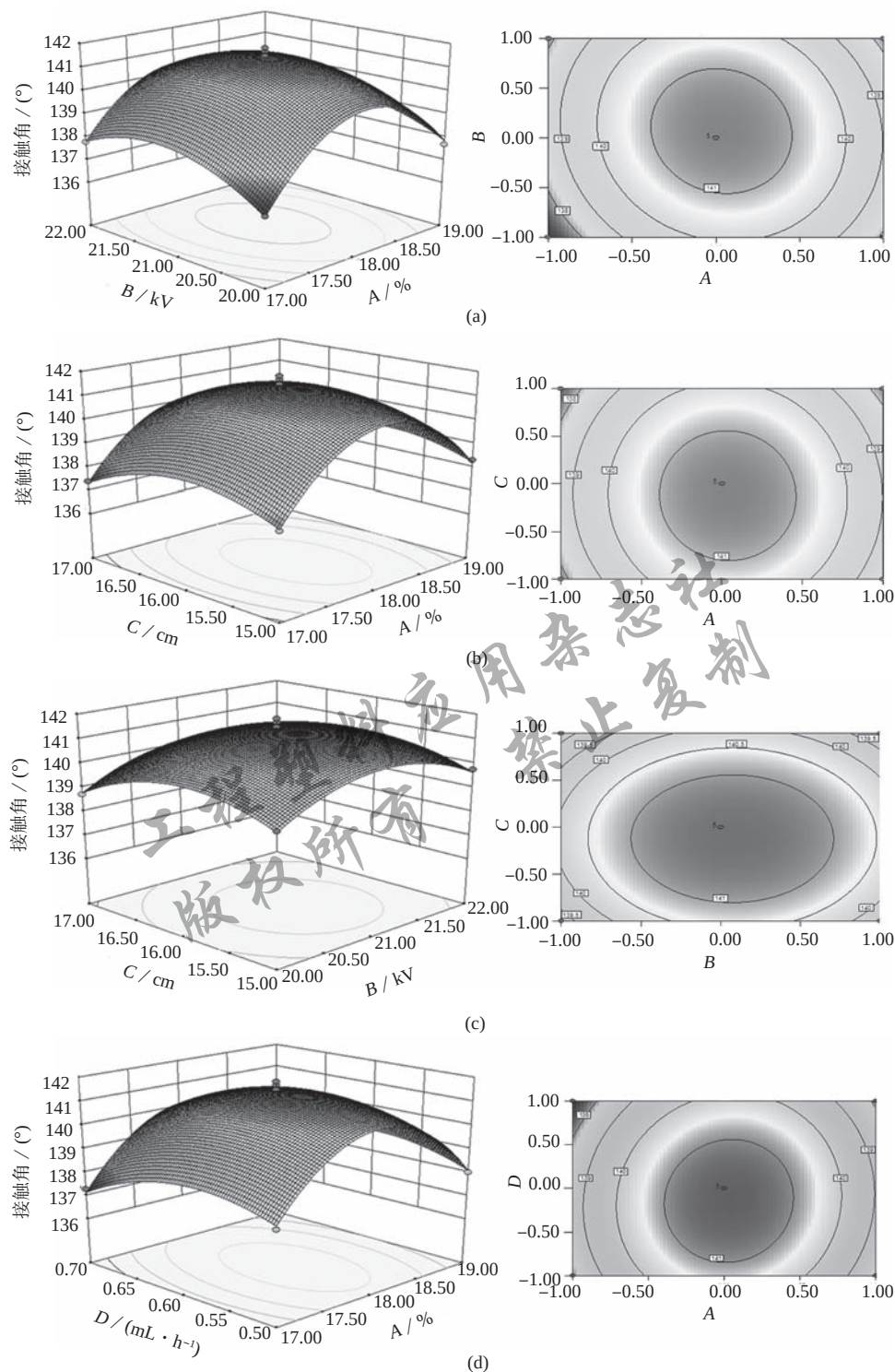
(2) 响应面结果分析。

根据回归方程分别作出响应面分析图和等高线图,结果见图 1 和图 2。



a—电压和纺液质量分数; b—纺距和纺液质量分数; c—纺距和电压; d—纺速和纺液质量分数

图1 不同因素对直径变异系数影响的响应面曲线图和等高线图



a—电压和纺液质量分数; b—纺距和纺液质量分数; c—纺距和电压; d—纺速和纺液质量分数

图2 不同因素对接触角影响的响应面曲线图和等高线图

在响应面曲面图和等高线图中,响应面曲面图的形状反映了因素显著性的,响应面越陡峭,证明显著性越大;而等高线图则反映了各因素之间交互作用的强弱,当等高线为圆形时,说明因素间的交互作用较弱,等高线为椭圆时,证明因素间交互作用较强。由图1可以发现,电压、纺液质量分数及纺速对纳米纤维膜的直径变异系数和接触角显著性较大,但其变化规律并不是随着电压和纺液质量分数

交互作用较弱,等高线为椭圆时,证明因素间交互作用较强。由图1可以发现,电压、纺液质量分数及纺速对纳米纤维膜的直径变异系数和接触角显著性较大,但其变化规律并不是随着电压和纺液质量分数

的增大而直径变异系数变小和接触角变大,而是在一定范围内随着电压和纺液质量分数的增大而直径变异系数变小和接触角变大,之后电压和纺液质量分数继续增大的情况下,会出现直径变异系数变大和接触角变小,其在零点值左右取得最佳值,即电压在 21 kV,质量分数在 18% 时。另外根据等高线图可以发现,电压和纺液质量分数对直径变异系数和接触角的交互作用不是很显著,这主要是因为质量分数主要影响的是纺液性质中的溶液黏度,而纺液黏度会直接影响静电纺丝制备纳米纤维的形貌和性质。电压直接决定纺丝射流的形成,研究表明随着电压增大电场强度和射流表面的电荷也会增大,有利于形成纳米纤维,但是电压过大会使得电场作用过强,导致射流的拉伸分裂不完全,最终形成的纤维直径增大^[14]。由图 2 的响应面曲面图可以发现纺距(15~17 cm)和纺速(0.5~0.7 mL/h)对纳米纤维膜的直径变异系数显著性较小,但是通过等高线图为椭圆形,说明纺距和纺速与电压和质量分数之间的相互作用明显,这主要是因为电压一定的情况下,纺距大时电场强度小,距离小则电场强度大。纺速非常小时,喷丝口无法形成泰勒锥,当纺速过大时,射流在电场中初速度过大导致在电场中飞行和拉伸分裂的时间不足,射流的溶剂含量无法完全挥发,影响纺丝膜的形貌。另外通过纺速和纺距的响应面曲面可以发现其最佳值为纺距 16 cm 及进液速度为 0.6 mL/h。

(3) 寻找最优值。

为了进一步验证最佳点的值,对式(1)取一阶偏导数等于零并整理得: $A=-0.175$, $B=-0.054$, $C=-0.091$, $D=-0.620$; 对式(2)取一阶偏导数等于零并整理得: $A=0.029$, $B=0.064$, $C=-0.127$, $D=-0.144$ 。

可知,直径变异系数与接触角均有其较优区域,将其较优区域进行叠加交叉得到最佳工艺为:纺液质量分数 17.66%~18.25%,电压 20.88~21.22 kV,纺距 15.73~16.56 cm,进液速度 0.51~0.59 mL/h。根据最优的工艺参数范围,选择纺液质量分数为 18%,电压 21.06 kV,纺距为 15.8 cm,进液速度为 0.6 mL/h,软件预测直径变异系数为 0.0667,接触角为 141.49°。为了证实预测结果,用以上工艺条件进行实验并重复 3 次,测得平均直径变异系数为 0.0672,接触角为 145°,预测值与实际值之间有良好的拟合性,证明该模型有效。

3 结论

(1) 对影响静电纺 PVDF 膜直径结构和润湿性能的纺液质量分数、电压、纺距和纺速四个因素进行单因素实验,发现纤维直径均匀性都随纺液浓度、纺距、电压和纺速的增加先减小后增大,而接触角随纺液浓度、纺距、电压和进液速度的增加先增大后减小;最后结合具体情况选定最佳的纺液质量分数为 18%,电压为 21 kV,纺距为 16 cm,进液速度为 0.6 mL/h。

(2) 利用 Design-Expert 8.0.6 Trial 软件,Box-Behnken 中心组合设计法进行试验设计和统计分析,以直径变异系数与接触角为响应值,建立回归方程模型,发现纺液质量分数是影响纤维直径和接触角的最显著因素,并对静电纺 PVDF 膜进行了双指标(直径变异系数与接触角)优化,得出当纺液质量分数为 18%,电压 21.06 kV,纺距 15.8 cm 及进液速度为 0.6 mL/h 时,可以纺出直径均匀且疏水性较好的 PVDF 膜。

(3) 在实际中对此工艺进行了验证,得到静电纺 PVDF 膜的直径变异系数为 0.0672,接触角为 145°,与模型预测值相差不大,结合方差分析,所建立的模型与实际值之间有很好的吻合性,响应面分析法应用到静电纺 PVDF 膜工艺优化是可行的,具有一定的实际应用意义。

参考文献

- [1] 夏宇,郭永福,李焱,等.聚偏氟乙烯膜亲水化改性研究进展[J].工业水处理,2016,36(10):1-5.
Xia Yu, Guo Yongfu, Li Yan, et al. Progress in the research on hydrophilic modification of polyvinylidene fluoride membrane[J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(10):1-5.
- [2] 程文才,张庆印.聚偏氟乙烯膜的应用研究进展[J].化工新型材料,2018(3):1-5.
Cheng Wencai, Zhang Qingyin. Advance in applied research on PVDF membrane[J]. New Chemical Materials, 2018(3):1-5.
- [3] Zhou Y, Yao L R, Gao Q. Preparation of PVDF nanofibrous membrane and its waterproof and breathable property[J]. Advanced Materials Research, 2013, 796:327-330.
- [4] Liu F, Hashim N A, Liu Y, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375(1):1-27.
- [5] 刘海亮,王世乾,肖长发,等.热致相分离法聚偏氟乙烯多孔膜制备及微结构调控[J].高分子材料科学与工程,2018,34(3):161-

- 167.
- Liu Hailiang, Wang Shiqian, Xiao Chang Fa, et al. Preparation and microstructure control of thermally induced phase separation poly (vinylidene fluoride) porous membrane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(3):161-167.
- [6] Thompson C J, Chase G G, Yarin A L, et al. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model[J]. Polymer, 2007, 48:6913-6922.
- [7] 李蒙蒙, 朱琰, 仰大勇, 等. 静电纺丝纳米纤维薄膜的应用进展[J]. 高分子通报, 2010(9):42-51.
- Li Mengmeng, Zhu Ying, Yang Dayong, et al. Progress in applications of electrospun nanofibrous membranes[J]. Polymer Bulletin, 2010(9):42-51.
- [8] 宋贝贝, 龚文正, 李宗蔚, 等. 工艺参数对静电纺 PPESK 微纳米纤维膜性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(11):44-47.
- Song Beibei, Gong Wenzheng, Li Zongyu, et al. Effect of processing parameters on properties of electrospun PPESK micro-nano fiber film[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11):44-47.
- [9] 黄华锟, 吴会军. 静电纺 PVDF 亚微米纤维的直径调控与热辐射性能[J]. 功能材料, 2017, 48(3):3011-3016.
- Huang Huakun, Wu Huijun. Preparation and thermal radiation properties of electrospun PVDF submicro-fibrous thermal insulation materials[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(3):3011-3016.
- [10] 耿磊, 武刚, 刘少清. 响应面分析法优化藏红花口服液配方参数及其抗疲劳效果研究[J]. 食品科技, 2018(2):156-160.
- Geng Lei, Wu Gang, Liu Shaoqing. Optimization on formula parameters of Crocus sativus oral liquid by response surface methodology and its anti-fatigue function[J]. Food Science and Technology, 2018(2):156-160.
- [11] 余小翠, 刘高峰. 响应面分析法在中药提取和制备工艺中的应用[J]. 中药材, 2010, 33(10):1651-1655.
- Yu Xiaocui, Liu Gaofeng. Application of response surface methodology in extraction and preparation of traditional Chinese medicine[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2010, 33(10):1651-1655.
- [12] Bezerra M A, Santelli R E, Oliveira E P, et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry[J]. Talanta, 2008, 76(5):965-977.
- [13] 王丽丽, 高忠涛, 杜冰, 等. 基于响应面法优化生物酶洗毛工艺[J]. 毛纺科技, 2010(7):13-14.
- Wang Lili, Gao Zhongtao, Du Bing, et al. Enzymatic wool scouring optimization by response surface methodology[J]. Wool Textile Journal, 2010(7):13-14.
- [14] Deitzel J M, Kleinmeyer J D, Hirvonen J K, et al. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers[J]. Polymer, 2001, 42(19):8163-8170.
- ~~~~~
- (上接第 70 页)
- [8] 郭战胜. 厚截面树脂基复合材料制造过程中的热化学和残余应力研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2004.
- Guo Zhansheng. Study of thermo-chemical and residual stresses in the manufacturing process of thick section resin matrix composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2004.
- [9] Iobst S A. Polymerization and crystallization behavior of anionic nylon 6[J]. Polymer Engineering & Science, 1985, 25(7):425-430.
- [10] Wilfong D L, Pommerening C A, Gardlund Z G. Separation of polymerization and crystallization processes for nylon-6[J]. Polymer, 1992, 33(18):3884-3888.
- [11] Nagy J, Reith L, Fischlschweiger M, et al. Modeling the influence of flow phenomena on the polymerization of ϵ -caprolactam[J]. Chemical Engineering Science, 2014, 111(5):85-93.
- [12] Lee K H, Kim S C. Engineering analysis of reaction injection molding process of nylon 6[J]. Polymer Engineering & Science, 1988, 28(7):477-484.
- [13] 沈春银, 丁焰强, 周云飞, 等. 尼龙 6 反应注射成型的数值模拟与工程分析[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(8):63-70.
- Shen Chunyin, Ding Yanqiang, Zhou Yunfei, et al. Numerical simulation and engineering analysis of reaction injection molding process of nylon 6[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8):63-70.
- [14] 张永, 周华龙, 王丰, 等. 尼龙 66 与尼龙 6 及其共混物的熔融与结晶行为[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(6):86-89.
- Zhang Yong, Zhou Hualong, Wang Feng, et al. Melting and crystallization behaviors of nylon 66 and nylon 6 and their blends[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(6):86-89.
- [15] 陶文铨. 数值传热学[M]. 2 版. 西安: 西安交通大学出版社, 2001.
- Tao Wenquan. Numerical heat transfer(second edition)[M]. 2nd ed. Xi'an: Xi'an Jiao Tong University Press, 2001.
- [16] Lee K H, Kim S C. Engineering analysis of reaction injection molding process of nylon 6[J]. PES, 1988, 28(7):477-484.