

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.11.012

熔体微分离心静电纺丝技术批量制备纳米纤维

余韶阳,安瑛,李守猛,王循,雷文龙,钟强,谭晶,杨卫民,李好义

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要:提出并开发了一种熔体微分离心静电纺丝装置,采用聚丙烯(PP)作为纺丝材料,设计正交实验,探究各工艺参数对纤维形貌的影响权重,并成功制得平均直径为790 nm的超细纤维,该纤维直径是传统离心纺丝制备纤维直径的1/2,且直径分布均匀性提高22.45%,其中最细纤维直径仅为160 nm。在纺丝过程中,挤出机和离心微分盘的转速是影响纤维平均直径的关键因素,离心微分盘转速和纺丝电压是影响纤维直径分布的关键因素。外加电场可以提高纤维的结晶度,一定范围内纺丝电压越高制备纤维力学性能越好。

关键词:离心静电纺丝;生产效率;产业化;纳米纤维

中图分类号: TQ340.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)11-0053-05

Melt Differential Centrifugal Electrospinning Technology for Batch Preparation of Nanofibers

Yu Shaoyang, An Ying, Li Shoumeng, Wang Xun, Lei Wenlong, Zhong Qiang, Tan Jing, Yang Weimin, Li Haoyi

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A kind of melt differential centrifugal electrostatic spinning device was developed. Polypropylene (PP) was used as a spinning material, the orthogonal experiment was designed in order to explore the influence weight of the different process parameters on fiber formation. Nanofibers have been prepared successfully with an average diameter of 790 nm. The average fibers diameter of this method is 1/2 of centrifugal spinning, and the uniformity of diameter distribution increases by 22.45%. The smallest fiber diameter is only 160 nm. In the spinning process, the rotational speed of extruder and centrifugal differential disk are the key factors affecting the average diameter of fibers, and the rotational speed of centrifugal differential disk and spinning voltage are the key factors affecting the diameter distribution of fibers. External electric field can improve the crystallinity of the fibers, and increasing the spinning voltage can increase the mechanical properties of the fibers in a certain range.

Keywords: centrifugal electrospinning; high production efficiency; industrialization; nanofibers

当今社会,科学技术的发展越来越快,随着纳米纤维领域研究的不断深入,应用的领域也越来越广,在如此巨大的需求下,批量化制备纳米纤维的方法显得尤其重要^[1-2]。实验室制备纳米纤维的方法有很多,如:海岛法、熔喷法、静电纺丝法等^[3-4]。在众多方法中,静电纺丝法具有设备及工艺简单的优势,所以受到越来越多研究者的关注。但是传统的静电纺丝法制备纤维效率较低,难以达到批量化制备纳米纤维的目的,为了提高生产效率,有研究者将目标转向离心纺丝^[5]。目前离心纺丝的研究多使用

聚合物溶液作为纺丝原料,但是多数溶剂具有毒性,处理不当易造成环境污染,并且制备纤维的过程存在溶剂挥发使生产效率降低^[6-7]。而使用聚合物熔体作为纺丝原料可以有效避免上述问题,所以熔体离心纺丝法受到越来越广泛的关注^[8]。

传统的熔体离心纺丝法在聚合物成纤过程中,熔体仅受到离心力作为驱动,导致制备纤维细度不足以及直径分布不均匀的问题^[9-10]。为了增加纺丝过程中的驱动力,有个别研究试图将熔体静电纺丝法与离心纺丝法结合^[11-13]。虽然细化了纤维的直径,

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)

通讯作者: 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: 2018-09-11

引用格式: 余韶阳,安瑛,李守猛,等. 熔体微分离心静电纺丝技术批量制备纳米纤维[J]. 工程塑料应用,2018,46(11):53-57.

Yu Shaoyang, An Ying, Li Shoumeng, et al. Melt differential centrifugal electrospinning technology for batch preparation of nanofibers[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11): 53-57.

但没有摆脱毛细管的局限,细化纤维直径和增加纺丝效率需要通过减小毛细管直径增加毛细管个数来实现^[14]。但是过细的毛细管更易发生堵塞,增加清理的难度,并且由于高压电场的存在,毛细管之间会产生相互影响,因此毛细管之间需要一定的距离,纺丝效率受到限制^[15]。为了解决上述问题,笔者提出了熔体微分离心静电纺丝法,试图引入静电场和自主设计的离心微分盘使得纤维自主微分,达到减小并均化纤维直径和提高生产效率的目的。通过正交实验,获取各个参数对平均纤维直径和直径分布的影响权重,为进一步研究提供指导。

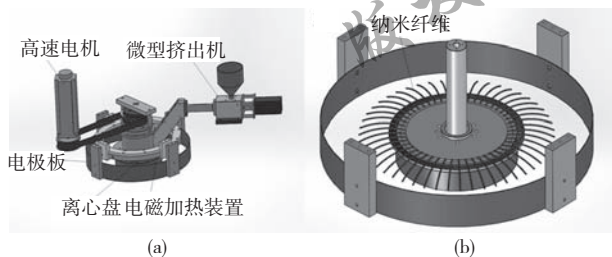
1 实验部分

1.1 原材料

PP: 6520, 熔融温度为 160℃, 熔体流动速率 2000 g/10 min, 上海伊士通新材料发展有限公司。

1.2 主要仪器与设备

自主研发的熔体微分离心纺丝装置, 其示意图如图 1a 所示。其主要组成包括高速电机(空载转速 10 000 r/min)、离心盘、电极板、电磁加热装置和微型挤出机。电磁加热装置固定在离心微分盘下方, 由红外测温探头监测离心微分盘温度, 离心盘直径为 200 mm, 在边缘具有锯齿状的沟槽, 便于熔体微分。电极环距离离心盘边缘为固定值 150 mm。



a—纺丝装置图; b—纺丝过程示意图

图1 熔体微分离心静电纺丝装置

扫描电子显微镜 (SEM): S4700 型, 日本日立公司。

X 射线衍射 (XRD) 仪: D-max2500 型, 日本理学公司。

1.3 正交实验设计

通过前期实验发现: 当离心微分盘温度低于 200℃时 PP 黏度过大, 仅能收集到大股熔滴, 不成纤维状, 当温度高于 240℃时制备纤维呈淡黄色且强度差, 故实验选择离心微分盘温度为 200~240℃; 当电机转速低于 2000 r/min 时由于离心力过小无法形成纤维, 由于电场力的存在, 离心微分盘所需转速远低于传统离心纺丝, 故实验中选择电机转速

为 2000~4000 r/min; 当电压高于 50 kV 时发生静电击穿无法纺丝, 故选择纺丝电压为 25~45 kV; 当挤出机转速高于 30 r/min 时制备纤维串珠较多, 影响纤维正常使用, 故选择挤出机转速为 10, 20, 30 r/min, 对应流量经过测量为 124.26, 152.28, 192.96 g/h。

将挤出机和离心微分盘加热至设定温度, 待温度稳定, 将 PP 加入挤出机料斗中, PP 在挤出机加热段充分熔融成熔体, 螺杆将熔体挤出沿流道进入离心微分盘的偏心位置, 通过调节挤出机的转速控制进入离心微分盘的熔体流量。开启高速电动机带动离心微分盘旋转, 当离心微分盘转速达到设定值时开启高压静电发生器, 逐渐增加电压至设定值。纺丝工作过程如图 1b 所示, 聚合物熔体通过挤出机进入离心微分盘偏心位置并受到电场力的作用自主微分, 在离心力和电场力的共同牵引下沿离心微分盘边缘的锯齿状小槽飞出形成射流, 在飞行过程中受到电场力作用进一步拉伸, 射流在空气中固化形成纤维。

通过正交实验法研究了离心静电纺丝过程中的 4 个因素: 离心微分盘转速 (A)、挤出机转速 (B)、纺丝电压 (C) 以及纺丝温度 (D) 对纤维形貌影响的权重。每个因素取 3 个水平得到正交实验表, 如表 1 所示。

表1 正交实验表

水平	A/(r·min ⁻¹)	B/(r·min ⁻¹)	C/kV	D/℃
1	2000	10	25	200
2	3000	20	35	220
3	4000	30	45	240

1.4 测试与表征

纤维的直径测量: 用 SEM 获取纤维样本, 选取各个实验条件下的 50 个随机纤维样本用 Image J 2X 软件测量纤维直径, 将测量数据汇总并计算纤维平均直径与方差。

XRD 测试: 选择不同实验条件下制备的纤维进行 XRD 测试, 角度为 5°~90°。

2 结果与讨论

2.1 熔体微分离心静电纺丝

在熔体微分离心静电纺丝中, 由于电场力和离心微分盘的作用, 熔体在拉伸的过程中会受到额外的电场力拉伸和匀强电场的均化, 使纤维在拉伸之前自主微分, 大大提高了纤维的均匀性。在离心静电纺丝的过程中, 取一个聚合物液滴进行分析, 液滴所受离心力与静电力倾向于将液滴拉伸细化成射

流,而液滴与离心微分盘间产生的摩擦力、表面张力以及粘性阻力倾向于将液滴变为球形串珠,阻碍射流的形成。当离心力与静电力的合力等于摩擦力、表面张力和粘性阻力的合力时液滴处于临界状态,此时离心微分盘的转速称为临界转速。当液滴处于临界状态时,减小挤出机的流量来减小熔体间的作用力、增加电极板的电压来增大电场力、增大离心微分盘转速来增大离心力、增加离心微分盘温度来减小粘性阻力与表面张力均可促进射流的均化与拉伸。

2.2 平均直径分析

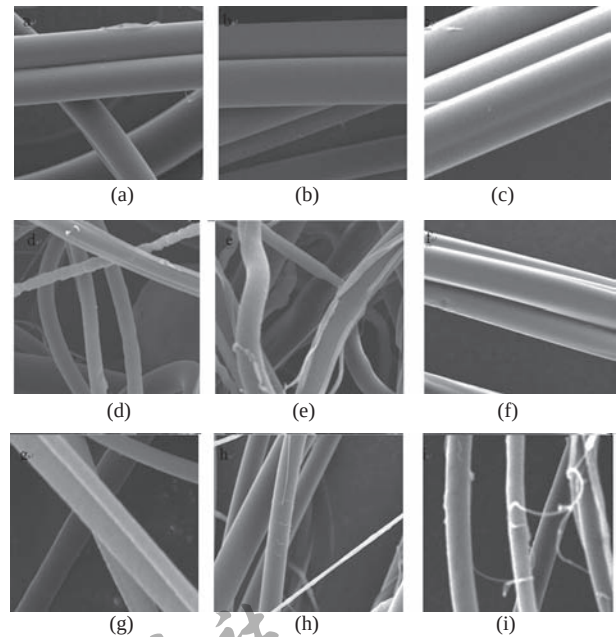
目前对于熔体离心静电纺丝的研究较少,影响纤维直径的参数权重尚不明确。为研究熔体离心静电纺丝过程中的实验参数对纤维直径的具体影响权重,使用正交实验的方法进行探索。设计4因素3变量的正交实验如表2所示,在不同实验条件下制备的纤维分别在表2中用1[#],2[#],...,9[#]实验表示,纤维的SEM照片如图2所示。

表2 4种因素对熔体离心电纺纤维平均直径的影响

实验号	A	B	C	D	平均直径/ μm
1 [#]	1	1	1	1	6.91
2 [#]	1	2	2	2	7.44
3 [#]	1	3	3	3	8.09
4 [#]	2	1	2	3	3.04
5 [#]	2	2	3	1	4.90
6 [#]	2	3	1	2	6.51
7 [#]	3	1	3	2	0.79
8 [#]	3	2	1	3	3.05
9 [#]	3	3	2	1	4.02
k_1	7.48	3.58	5.49	5.28	
k_2	4.82	5.13	4.83	4.91	
k_3	2.62	6.21	4.59	4.73	
R	4.86	2.63	0.90	0.55	

由表2可以看出,第7组的纤维平均直径最小为790 nm,实验条件为 $A_3B_1C_3D_2$,即离心微分盘转速4000 r/min,挤出机转速10 r/min,纺丝电压45 kV,纺丝温度220℃。纤维平均直径最大为8.09 μm ,实验条件为 $A_1B_3C_3D_3$,即离心微分盘转速2000 r/min,挤出机转速30 r/min,纺丝电压45 kV,纺丝温度240℃。

由图2可以看出,离心微分静电纺丝制得纤维光滑无孔洞,表面质量非常好。普通纤维中存在着大量的纳米纤维,其中最细纤维直径为160 nm,其SEM照片如图3所示。



a—1[#]实验; b—2[#]实验; c—3[#]实验; d—4[#]实验; e—5[#]实验;
f—6[#]实验; g—7[#]实验; h—8[#]实验; i—9[#]实验

图2 熔体离心静电纺丝制备的纤维的SEM照片

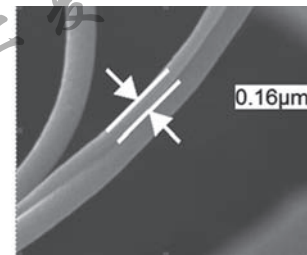


图3 熔体离心静电纺丝制备百纳米级纤维形貌

这表明离心静电纺丝可以制备百纳米级别的超细纤维。对比表2中各因素的极差R可知,对纤维平均直径影响大小的因素排序为:离心微分盘转速>挤出机转速>纺丝电压>纺丝温度。离心微分盘和挤出机转速的影响远高于另外两个因素。这是因为离心盘转速决定熔体所受离心力的大小,离心力对纤维的拉伸和细化起直接作用,是纤维拉伸和细化的主要影响因素,所以离心微分盘转速对纤维直径影响显著;挤出机转速影响熔体流量的大小,挤出机转速越低,进入离心盘流量越少,高聚物分子间作用力的合力越小,在外力相同的条件下纤维拉伸越充分,制备纤维的平均直径越小,所以挤出机转速对纤维直径影响显著。纺丝温度和纺丝电压影响效果相近,这是由于纺丝电压越高,纤维拉伸过程中所受电场力越大,促进纤维的拉伸,制备纤维的直径越小;纺丝温度越高熔体黏度越小,分子间作用力变小,流动性增加,间接地促进了纤维的细化。

2.3 直径标准差分析

表3为4种因素对熔体微分离心静电纺丝制备纤维标准差的影响。标准差可以反应纤维直径的分布情况,由表3可以看出,第7组纤维直径的标准差最小为0.38,纤维分布最为均匀,此时纺丝条件与直径最细时条件相同,在此条件下制备的纤维最优异。对比各因素的 R 值,对纤维直径标准差影响大小的因素排序为:离心微分盘转速(0.79)> 纺丝电压(0.50)> 挤出机转速(0.34)> 纺丝温度(0.28)。离心微分盘的转速对纤维直径分布影响最大,因为离心微分盘的转速越大纤维普遍拉伸越充分,所得纤维直径分布越平均。纺丝电压对直径标准差影响次之,因为外加电场可以促进多射流的形成,使纤维在离开离心微分盘之前进行自主微分,由于场强均匀,各部分熔体所受均化效果相同,所以外加电压对纤维的均化效果影响显著。

表3 4种因素对熔体离心电纺纤维直径标准差的影响

实验号	A	B	C	D	直径标准差/ μm
1 [#]	1	1	1	1	1.63
2 [#]	1	2	2	2	1.56
3 [#]	1	3	3	3	1.75
4 [#]	2	1	2	3	1.68
5 [#]	2	2	3	1	1.21
6 [#]	2	3	1	2	1.97
7 [#]	3	1	3	2	0.38
8 [#]	3	2	1	3	1.23
9 [#]	3	3	2	1	0.98
k_1	1.65	1.23	1.61	1.27	
k_2	1.62	1.33	1.41	1.30	
k_3	0.86	1.57	1.11	1.55	
R	0.79	0.34	0.50	0.28	

2.4 纺丝电压对纤维结晶性能的影响

纤维的力学性能可以根据结晶度来评价,一般来说纤维结晶度越高,弹性模量越大,所以增加纤维的结晶度有利于提高纤维的力学性能。图4为不同纺丝电压下制备纤维的XRD谱图。

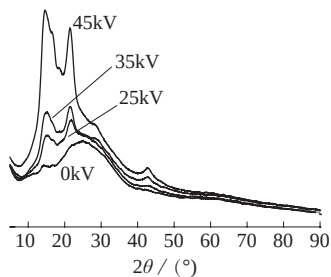


图4 不同纺丝电压下制备纤维的XRD谱图

由图4可以看出,当纺丝电压为0 kV时,即传统的离心纺丝法制备的纤维结晶峰最低,峰强较小,此时纤维力学性能较差;当存在外加纺丝电压时,

即离心静电法制备的纤维结晶峰升高,峰强也随之增大,且随着纺丝电压的提高纤维的结晶峰更为尖锐,峰强增加;当外加电压达到最大值45 kV时,制备纤维的结晶峰最高,峰强最大,且相比于纺丝电压为35 kV时的结晶峰提高显著,此时纤维力学性能最佳。这是因为电场的加入使纤维在拉伸过程中受到外加电场力,电场力对熔体射流有拉伸和牵引的作用,使得纤维在拉伸方向上排列得更更为有序,提高了纤维的结晶度。随着电压的增加,纤维所受电场力的增加,拉伸和牵引效果越明显,纤维的结晶性提高越明显。

3 结论

通过实验研究,采用自主设计的熔体微分离心静电纺丝装置,成功制得聚丙烯平均直径790 nm的纳米纤维,该纤维直径是离心纺丝制备纤维直径的1/2,直径分布均匀性提高22.45%^[8],其中最细纤维的直径仅为160 nm。在纺丝过程中,挤出机流量和离心微分盘的转速是影响纤维平均直径的关键因素,离心微分盘转速和纺丝电压是影响纤维直径分布的关键因素,所以在实际生产中适当降低挤出机流量且提高离心微分盘转速可以细化纤维直径,提高离心微分盘转速和纺丝电压可以均化纤维。外加电场可以提高纤维的结晶度,一定范围内纺丝电压越高制备纤维力学性能越好。在生产中,可以通过改变相应的参数制备不同特征的超细纤维,本研究为离心静电纺丝的产业化提供了实验参考。

参考文献

- [1] Greiner A, Wendorff J H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers[J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 46(1):5 670-5 703.
- [2] 夏敏, 刘俊聪, 王丹勇, 等. 环境友好型聚乳酸改性研究进展 [J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(3):122-124.
Xia Min, Liu Juncong, Wang Danyong, et al. Advance on modification of environment-friendly PLA[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(3):122-124.
- [3] 杨卫民, 李好义, 吴卫逢, 等. 熔体静电纺丝技术研究进展 [J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2014, 41(4):1-13.
Yang Weimin, Li Haoyi, Wu Weifeng, et al. Recent advances in melt electrospinning[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition*, 2014, 41(4):1-13.
- [4] Anne J M, Kristopher E K, Enrico K, et al. Optimization strategies for electrospun silk fibroin tissue engineering scaffolds[J]. *Biomaterials*, 2009, 30(17):3 058-3 067.
- [5] Sandou T, Asao O. Preparation of carbon nanotubes by centrifugal spinning of coreshell polymer particles[J]. *Carbon*, 2005,

- 43(9):2015–2017.
- [6] Padron S, Patlan R, Gutierrez J, et al. Production and characterization of hybrid BEH–PPV / PEO conjugated polymer nanofibers by forcespinning[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(5):3 610–3 616.
- [7] Weitz R T, Harnau L, Rauschenbach S, et al. Polymer nanofibers via nozzle-free centrifugal spinning[J]. Nano Letters, 2008, 8(4):1 187–1 191.
- [8] 吴昌政, 丁玉梅, 李好义, 等. 熔体微分离心纺丝技术 [J]. 纺织学报, 2016, 37(1):16–19.
- Wu Changzheng, Ding Yumei, Li Haoyi, et al. Process of melt differential centrifugal spinning technology[J]. Journal of Textile Research, 2016, 37(1):16–19.
- [9] Zhang Xiaoguang, Qiao Jiaxin, Zhao Hang, et al. Preparation and performance of novel polyvinylpyrrolidone / polyethylene glycol phase change materials composite fibers by centrifugal spinning[J]. Chemical Physics Letters, 2018, 691(1):314–318.
- [10] Hou Teng, Li Xianglong, Lu Yishen, et al. Highly porous fibers prepared by centrifugal spinning[J]. Materials and Design, 2017, 114(2):303–308.
- [11] Liu Zhaoxiang, Liu Yong, Ding Yumei, et al. Tug of war effect in melt electrospinning[J]. Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics, 2013, 202(12):131–136.
- [12] Wu S, Peng H, Li X, et al. Effect of scaffold morphology and cell co-culture on tenogenic differentiation of HADMSC on centrifugal melt electrospun poly(L-lactic acid) fibrous meshes[J]. Biofabrication, 2017, 9(4):16–19.
- [13] Mariya K, Antoniya T, Nevena M, et al. Advanced centrifugal electrospinning setup[J]. Materials Letters, 2014, 136(6):150–152.
- [14] 朱同贺, 陈思浩, 楼建中, 等. 基于静电纺丝技术的 PLGA 载药纳米纤维膜的制备工艺 [J]. 化工进展, 2015, 34(3):790–795.
- Zhu Tonghe, Chen Sihao, Lou Jianzhong, et al. Preparation of drug-loaded polylactic acid-based fibers membranes based on electrospinning technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(3):790–795.
- [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(10):40 515–40 523.

亚洲包揽全球 56% 以上的 TPE 生产

根据 Ceresana 的一项调研显示, 2017 年全球大约使用 470 万 t 的热塑性弹性体 (TPE)。

TPE 的生产主要集中于亚洲, 其中比例超过 56%, 其次是北美地区, 第三大区域为西欧。TPE 的需求来源于主要的经济大国。中国、美国、日本和德国的需求总和占据了全球需求量的三分之二。

由于 TPE 特有的功能性广且易于加工的优势, 主要应用于汽车工业领域, 例如汽车的织物涂层、密封件和保险杠等部件, 应用比例约占 36%。因此, TPE 未来需求的重点预

测将集中在汽车及运输行业以及其供应商。

TPE 在建筑及其它领域的应用也日趋广泛, 包括机械工程、医疗设备、电器以及电子工程等。目前为止 TPE 在日用品的商品中均有应用, 如电缆、鞋子、运动用品、玩具和家用电器等。

全球市场最常用的 TPE 品类为苯乙烯块共聚物 (SBC), 其应用范围从粘合剂的混合物到公路施工中用的改性沥青。第二品类为热塑性聚烯烃, 主要用于汽车工业。

此外, TPE 重点使用的还包括热塑性聚氨酯 (PUR-T), 它可以用于仪表盘和外壳。 (CPRJ 中国塑料橡胶)

(上接第 52 页)

- [12] Hassanpour S, Khoylou F. Synergistic effect of combination of Irganox 1010 and zinc stearate on thermal stabilization of electron beam irradiated HDPE / EVA both in hot water and oven[J]. Radiation Physics & Chemistry, 2007, 76(11):1 671–1 675.
- [13] Pang Wenchao, Wu Jialiang, Zhang Qifan, et al. Graphene oxide enhanced, radiation cross-linked, vitamin E stabilized oxidation resistant UHMWPE with high hardness and tensile properties[J]. Rsc Advances, 2017, 7(87):55 536–55 546.
- [14] Lucas J C, Failla M D, Smith F L, et al. The double yield in the tensile deformation of the polyethylenes[J]. Polymer Engineering & Science, 1995, 35(13):1 117–1 123.
- [15] 段芳莉, 金义矿, 颜世钊. 半晶态聚合物拉伸变形的微观机理 [J]. 力学学报, 2016, 48(2):369–377.
- Duan Fangli, Jin Yikuang, Yan Shidang. Microstructure evolution during tension deformation of semi-crystalline polymer[J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2016, 48(2):369–377.
- [16] Li Fan, Gao Lilan, Gao Hong, et al. The mechanical properties and modeling of creep behavior of UHMWPE / Nano-HA composites[J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2017, 26(9):4 514–4 521.
- [17] Wang Honglong, Xu Lu, Li Rong, et al. Improving the creep resistance and tensile property of UHMWPE sheet by radiation cross-linking and annealing[J]. Radiation Physics & Chemistry, 2016, 125:41–49.
- [18] 纪登鹏, 董延茂, 朱广爱, 等. 过氧化物交联改性 PE-HD / EVA 防水材料的研究 [J]. 中国塑料, 2016, 30(3):60–66.
- Ji Dengpeng, Dong Yanmao, Zhu Guangai, et al. Peroxide crosslinked PE-HD / EVA waterproof materials[J]. China Plastics, 2016, 30(3):60–66.