

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.10.010

离心静电纺丝法制备聚醚酮酮纳米纤维^{*}邓德鹏,何红,马艳娥,刘勇
(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要:用离心静电纺丝方法,将国产化的高性能工程塑料聚醚酮酮(PEKK)制备成PEKK纳米纤维。对PEKK离心静电纺丝的可纺性、纺丝规律以及最终纤维的性能进行了研究。结果显示,离心静电纺丝能很好解决溶液浓度高、溶剂挥发困难的问题,PEKK的离心静电纺丝可纺性很好,溶液浓度的控制对于纤维形貌和直径影响明显,纺丝纤维的热性能比原材料有所降低。该研究为PEKK纳米纤维的制备开辟了新方向。

关键词:聚醚酮酮;离心静电纺丝;可纺性;纺丝参数;热性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)10-0046-06

Preparation of Polyether Ketone Ketone Nanofibers Via Centrifugal Electrospinning

Deng Depeng, He Hong, Ma Yan'e, Liu Yong

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

Abstract: A domestic high performance engineering plastic polyether ketone ketone (PEKK) was used to prepare PEKK nanofibers by centrifugal electrospinning method. The spinnability of PEKK, the spinning law and performance of the final fiber were studied. The results show that the solution centrifugal electrospinning is useful for solving the problems that solution concentration is high and the solvent evaporation is difficult. The spinnability of PEKK is good. The solution concentration has a significant effect on the fiber morphology and diameter. The thermal performances of as-spun fibers decrease compared with those of raw materials. The research creates a preparation direction of PEKK nanofibers.

Keywords: polyether ketone ketone; centrifugal electrospinning; spinnability; spinning parameters; thermal performance

传统的单喷头溶液静电纺丝法有产量低、纺丝喷头容易堵塞、纺丝过程不连续等问题,而提高纤维产量对于其工业化生产和实际应用具有重要意义。离心静电纺丝能很好地解决这些难题,在离心力、重力、电场力、黏弹力作用下,聚合物射流能更好地被拉伸细化,而且也能大大提高纤维的产量,非常适合纳米纤维的批量制备^[1]。通常离心静电纺丝具有产量高、纺丝电压大大降低、可以对高黏度聚合物纺丝等特点。它是一种快速、高效、节能的制备取向性好、具有同轴和多孔结构纤维的方法^[2-4]。

目前,关于聚醚酮酮(PEKK)纤维制备的报道较少, Li Xianfeng等^[5]尝试使用磺化聚醚酮酮(S-PEKK)进行静电纺丝,并且将纺丝纤维浸泡在AgNO₃溶液中获得含有Ag颗粒的纤维。他们使用二甲基甲酰胺(DMF)作为溶剂,通过分别使用溶质质量分数为5%、10%和15%的溶液进行纺丝,实验得出,在溶液质量分数较低时只能获得液滴,而在溶液黏度足够高时顺利得到形态较好的纤维,但是S-PEKK的可纺性还是很差。M. Oroujzadeh等^[6]

使用了磺化的聚醚酮(S-PEK)和没有磺化的聚醚酮(PEK)进行双组份静电纺丝,制备了拥有不同磺化度的纤维膜,并且测试了其在高温下的质子传导率。结果表明,其高温电导率比商业用的Nafion膜要高,而且它的尺寸稳定性非常好,非常适合作为电池隔膜使用。综合聚芳醚酮类材料静电纺丝结果可以发现,该种材料的可纺性较差^[7],但纤维的性能非常优异,在医疗卫生、航空航天、工业制造等领域都具有很好的应用前景^[8-10]。笔者使用离心静电纺丝法,制备了PEKK纳米纤维,并且对这种高性能纤维的相关性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

灰色PEKK(6号)颗粒料:山东凯盛新材料有限公司;

^{*} 国家自然科学基金项目(21374008)

联系人:刘勇,副教授,博导。主要研究高分子纳米复合材料的制备与应用

收稿日期:2016-07-18

浓硫酸(98%):分析纯,北京化工厂;

去离子水:自制。

1.2 主要仪器与设备

扫描电子显微镜(SEM):HITACHI S4700型,日本日立公司;

X射线衍射(XRD)仪:2500VB2+PC型,日本株式会社理学公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Pyris 1型,美国Perkin Elmer公司;

热重(TG)分析仪:DTG-60A型,日本岛津公司。

1.3 离心静电纺丝制备 PEKK 纳米纤维

使用自制的离心静电纺丝设备,其结构如图1所示。将PEKK褐色颗粒料和浓硫酸(质量分数98%)混合配成浓度为7.5%的溶液。然后将PEKK/浓硫酸溶液吸入到10 mL的注射器中,选择21号纺丝针头(内径0.5 mm),将注射器放置到旋转圆盘上,使用铝圈作为收集装置,铝圈直径320 mm,高70 mm。旋转圆盘中心距收集圈160 mm,针头距离收集圈100 mm。控制纺丝电压为8~16 kV,转速为600~1 080 r/min做静电纺丝实验。

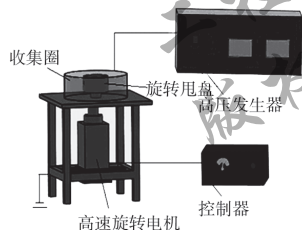


图1 离心静电纺丝装置示意图

1.4 测试分析

利用SEM对PEKK纤维样品形貌和直径进行观察,样品表面喷金处理。

利用XRD仪对不同转速和电压条件下获得的PEKK纤维进行结晶度测试。

利用DSC对PEKK纤维的热性能进行分析,测试条件为: N_2 氛围,升温速率 $10^\circ C/min$,加热温度范围 $0\sim 400^\circ C$ 。

利用TG分析仪对PEKK纤维耐高温性能进行分析, N_2 氛围,升温速率 $10^\circ C/min$,测试温度范围在 $40\sim 800^\circ C$ 。

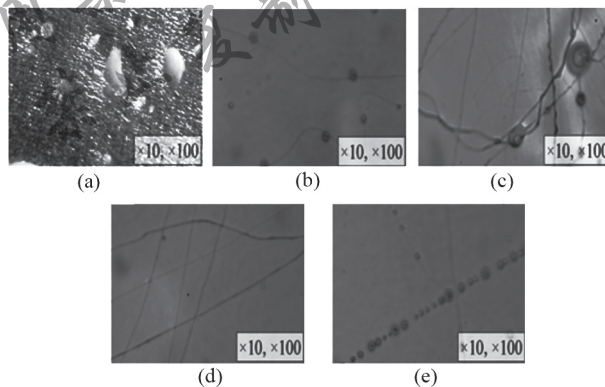
2 结果与讨论

离心静电纺丝的实验参数和普通单针头静电纺丝类似,通常可以控制的参数有:(1)溶液的性质,主要是溶液黏度、表面张力、导电性、溶液浓度、溶剂

类型、分子链结构等^[11]; (2)加工参数,主要是纺丝电压、电机转速、针头大小或者喷丝孔直径、纺丝距离等^[12]; (3)环境因素,主要是温度和湿度等。改变纺丝参数对PEKK的纺丝规律进行探索。

2.1 PEKK 可纺性研究

聚合物的可纺性和它本身的性质、使用的溶剂、溶液的黏度、实验参数等都有重要的关系^[13-14]。实验中分别改变电机转速、电压两个参数,其中在纺丝溶液浓度为7.5%、纺丝电压为8 kV、接收距离100 mm时,改变电机转速,PEKK纺丝结果如图2所示。从图2可以看出,电机转速为600 r/min时只能得到浅色的液滴;转速提高到720 r/min时,收集板上出现带有大量串珠的纤维,随着转速继续提高到840 r/min,纤维数量增加,缺陷有减少的趋势;继续提高到960 r/min,纤维形貌较好;当转速到达1 080 r/min时纤维缺陷又急剧增多,纺丝也变得困难,纤维发生断裂形成串联的珠状。



电机转速:a—600 r/min; b—720 r/min; c—840 r/min; d—960 r/min; e—1 080 r/min

图2 不同转速下PEKK可纺性光学显微镜照片

实验中PEKK可纺性的结果如表1所示。由表1可发现,单一的离心力作用时,PEKK无法纺丝。在电压低于6 kV时,在一定范围内调节电机转速依然无法纺丝,可以认为8 kV是PEKK的临界纺丝电压。在电压恒定在8 kV时,电机转速过低条件下无法顺利纺丝,而在低转速时纺丝纤维缺陷较多,有大量液滴出现。当电机转速上升到960 r/min时纺丝纤维形貌较好,但是转速达到1 080 r/min及以上时,纤维缺陷开始急剧增多,并且能观察到纤维断裂的现象。

2.2 电压对PEKK纤维直径的影响

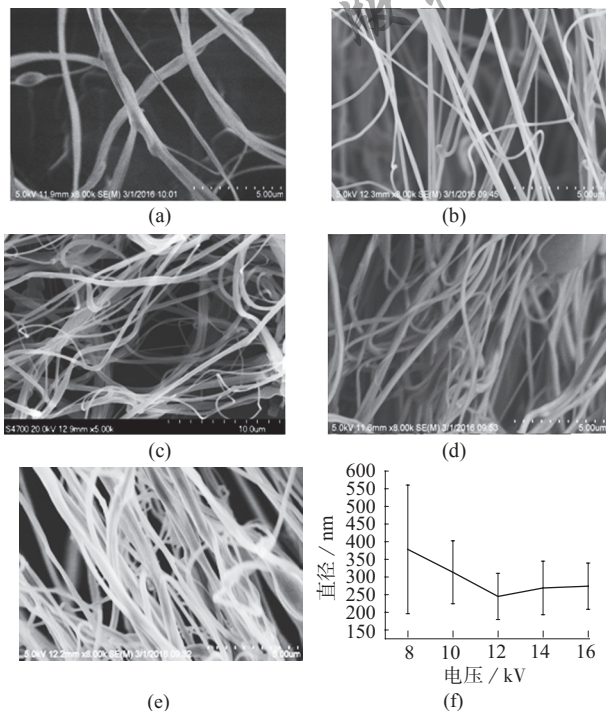
控制纺丝溶液浓度为7.5%,纺丝距离为100 mm,21号纺丝针头,电机转速为1 080 r/min,调节纺丝电压在8~16 kV内变化。探索离心静电纺丝

表 1 PEKK 在不同纺丝条件下的可纺性

实验类别	实验参数	实验结果
离心纺丝实验 (8 kV, 100 mm)	480 r/min	液滴
	960 r/min	液滴
变电压实验 (转速 840 r/min)	1 800 r/min	液滴
	6 kV	液滴
	8 kV	液滴 + 纤维
	10 kV	液滴 + 纤维
	12 kV	纤维
	14 kV	纤维
变转速实验 (恒定电压 8 kV)	600 r/min	液滴加极少数纤维
	720 r/min	带有大量串珠的纤维
	840 r/min	带有较少串珠的纤维
	960 r/min	形态较好的纤维
	1 080 r/min	液滴加串珠纤维

注: 溶液质量分数为 7.5 %, 纺丝距离为 100 mm。

过程中变电压情况下, PEKK 纤维直径的变化。图 3 为不同纺丝电压下离心静电纺丝得到的 PEKK 纳米纤维 SEM 图。从 PEKK 纳米纤维直径分布结果可以看出, 随着电压从 8 kV 到 10, 12, 14, 16 kV 依次增加, PEKK 纤维平均直径分别为 378, 313, 245, 269, 274 nm, 纤维直径呈现了先减小后增大的趋势。在电压较小时, 纤维直径分布较宽, 随着电压的增加, 纤维分布变得集中, 纤维卷曲也有所减少。这可能是由于提高电压增大了电场强度, 增强了射流拉伸作用, 使纤维细化。而且增大电压有利于稳定射流, 使得纤维卷曲减少, 纤维直径分布变窄。

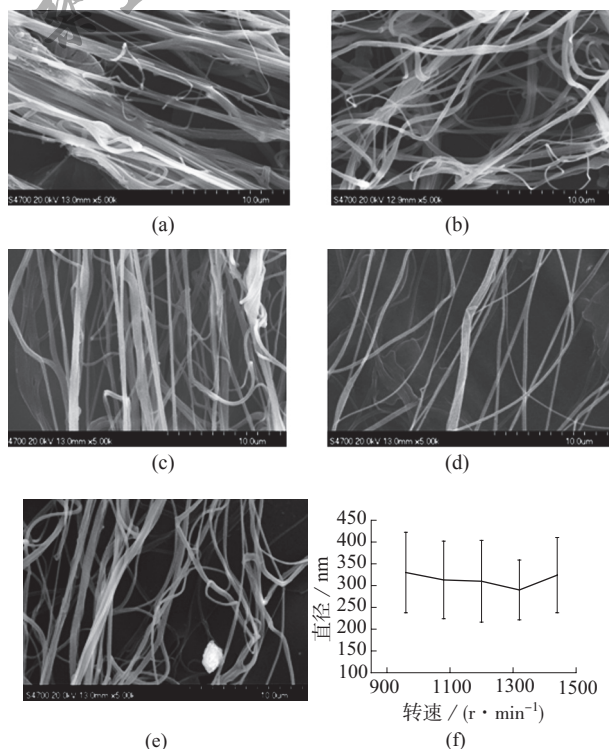


电压: a—8 kV; b—10 kV; c—12 kV; d—14 kV; e—16 kV
f—不同电压下的直径分布

图 3 不同电压下 PEKK 纳米纤维电镜图及纤维直径分布结果

2.3 电机转速对 PEKK 纤维直径的影响

控制纺丝溶液浓度为 7.5%, 纺丝距离为 100 mm, 21 号纺丝针头, 纺丝电压为 12 kV 时, 调节电机转速在 960 r/min~1 440 r/min 内变化, 探索不同电机转速对纺丝纤维结果的影响。图 4 为电机转速从 960 到 1 200 r/min 变化时得到的 PEKK 纳米纤维 SEM 照片。纤维直径分布结果显示, 随着电机转速从 960 r/min 到 1 080, 1 200, 1 320, 1 440 r/min 内变化, 纤维平均直径分别为 330, 313, 310, 290, 324 nm。纤维直径变化不是很明显, 基本随着转速的增加呈现先降低后增大的趋势, 这说明在电机转速足够高时, 在一定范围内增大电机转速, 纤维直径由于拉伸力增加而降低的幅度有限。但随着电压继续增加, 纺丝纤维直径变粗, 可能是转速过高时, 每次流出的纺丝液变多, 及射流飞行时间太短, 射流不能得到充分拉伸, 溶剂也不能充分雾化造成的。在转速太小和过大时都不利于纤维直径的集中分布, 所以 PEKK 的离心静电纺丝中, 最佳转速在 1 200~1 320 r/min, 这时纤维直径和形貌都比较好。



转速: a—960 r/min; b—1 080 r/min; c—1 200 r/min;
d—1 320 r/min, e—1 440 r/min
f—不同转速下的直径分布

图 4 不同转速下 PEKK 纳米纤维电镜图及纤维直径分布

2.4 溶液浓度对纺丝纤维的影响

控制纺丝距离为 100 mm, 使用 21 号纺丝针头,

纺丝电压为 12 kV,电机转速为 1 200 r/min,改变纺丝液浓度在 7.5%~10% 内变化,研究溶液浓度对 PEKK 离心静电纺丝结果的影响。图 5 为纺丝溶液浓度分别为 7.5%,8.5%,10% 时得到的 PEKK 纳米纤维 SEM 照片。纤维平均直径依次是 310,235,323 nm。纤维直径呈先减小后增大的趋势,这说明当纺丝溶液浓度较低时,溶液的表面张力较小,电场力和离心力较大;而在浓度较大时,溶液的表面张力很大,电场力和离心力较弱,难以较好地射流进行拉伸,这两个状态下都不利于分子链的解缠结,使得溶液黏度增加,纤维直径变粗或者出现卷曲。在浓度适当时,表面张力和电场力、离心力达到均衡,有助于射流更好的拉伸细化,纤维直径分布也将更均匀、形态更好、纤维取向也达到最佳^[12]。这也说明了合适的溶液浓度对于获得形貌以及取向好的纤维非常重要。

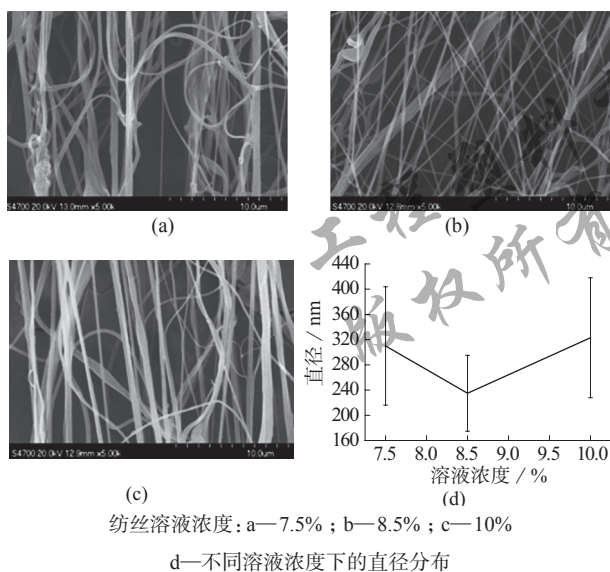


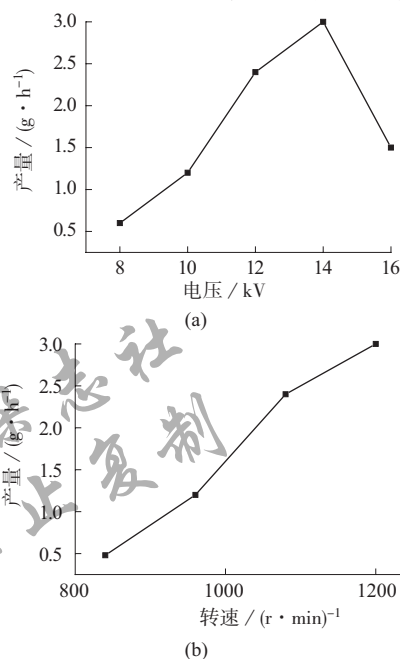
图 5 不同溶液浓度下 PEKK 纳米纤维 SEM 图及纤维直径分布结果

2.5 PEKK 纤维产量

传统的单针头静电纺丝的纤维产量较低,通常在 0.01~0.1 g/h^[15]。而离心静电纺丝在高转速作用下,纤维产量大大提高,纤维有序度也会变好,对于纳米纤维的应用推广有重要影响。

研究了不同转速和电压作用下纺制 PEKK 纤维的产量。图 6 是离心静电纺丝 PEKK 纤维产量的变化曲线。从图 6a 可以看出,在恒定转速下,随着电压升高,纤维产量有升高的趋势,在电压为 14 kV 时达到最高的 3 g/h,但是随着电压继续升高,由于纤维缺陷增多和液滴的产生,使得纤维产量开始下降。从图 6b 可看出,纤维产量随着转速的变化

非常明显,在纺丝情况稳定的时候,纤维产量随着转速提高有递增的趋势,在转速为 840 r/min 时产量较低,为 0.49 g/h,但是当转速提高到 1 200 r/min,产量达到了 3 g/h。通常的无针头离心静电纺丝的产量能达到每小时几十甚至上百克,PEKK 单针头离心静电纺丝产量相比普通单针头静电纺丝有所提高,但是和无针头纺丝纤维产量还是有一定的差距。



a—电机转速 1 080 r/min 时,纤维产量随电压变化规律;

b— 纺丝电压为 12 kV 时,纤维产量随转速变化规律

图 6 纤维产量随纺丝参数变化曲线

2.6 PEKK 纤维结晶随纺丝条件变化规律

离心静电纺丝由于离心力作用,聚合物射流更容易细化,对射流不稳定运动的影响会增加,比较容易获得直径更小、取向性高的纤维。而取向也分为纤维取向和分子链取向,纤维取向表现为纤维有序度高,比较适合作为纤维膜使用;分子链取向主要会影响纤维的结晶度等参数,纤维的力学性能随着结晶度的提高,往往也能得到进一步提高,对于提高其使用性能有重要意义。

聚合物在溶剂挥发、分子链发生相互作用后开始结晶,这个过程主要受到分子链结晶能力和外界条件影响。PEKK 的分子链上有苯环的存在,分子链刚性大,分子链运动困难,结晶能力较差。在离心静电纺丝过程中,影响纤维结晶的外界条件有温度、溶液浓度、离心力以及电场力的拉伸作用。实验中主要分析了纺丝电压和电机转速对于纤维结晶度的影响,结果如图 7 所示。纺丝条件为:溶液浓

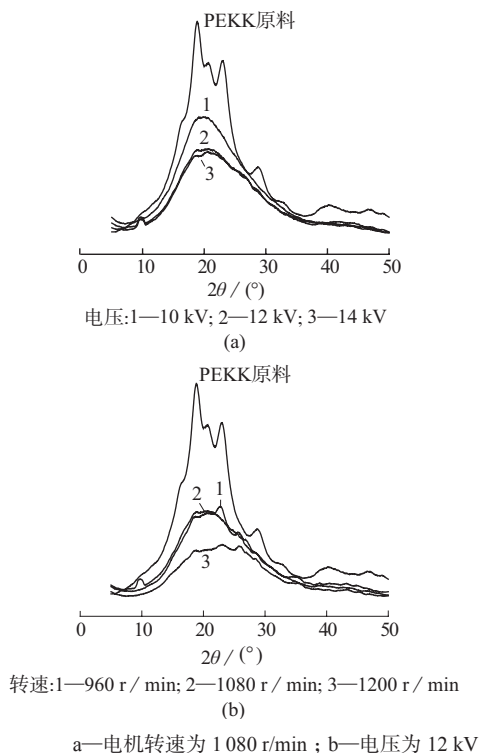


图7 PEKK原料及纺丝纤维XRD图

度7.5%, 纺丝距离100 mm, 21号针头。图7a中电机转速为1080 r/min, 纺丝电压为10~14 kV, 图7b中纺丝电压稳定在12 kV, 电机转速在960~1200 r/min内变化。从XRD结果可以看出, 离心静电纺丝制备的PEKK纤维的结晶度明显变小。虽然升高电压, 曲线中开始出现小的结晶峰, 纤维有结晶的趋势, 但是整体来说基本保持无定型态, 说明在该条件下, 电压对于纤维的结晶影响不大。在变转速条件下, 随着转速提高, 结晶度有降低的趋势, 这可能是由于结晶时间变短引起的。

2.7 PEKK纤维热性能

耐热性良好是PEKK这种特种工程塑料的一大特点^[16], 静电纺丝制备的PEKK纳米纤维如果能保持其良好的热力学性能, 再结合纳米纤维比表面积大、孔隙率高的特点, 这种高性能纤维将会有很好的使用价值, 使用DSC和TG分析对PEKK纤维的耐热性进行了测试分析。

(1) DSC测试。

灰色PEKK颗粒料和离心静电纺丝的PEKK纳米纤维的DSC结果如图8所示。由图8可以看出, PEKK原料的玻璃化转变温度(T_g)=174℃, 但是玻璃化峰不是很明显, 其熔融温度(T_m)=351℃, 说明原料的分子链规整性较好, 结晶度较高。而PEKK纤维 T_g 在156℃, 在215℃出现了新的熔融峰, 这是另

一种规整度结晶结构的熔融引起的^[8], 而本体熔融峰出现在350℃附近, 有所降低。这说明PEKK在溶解后纺丝重结晶过程中, 分子链规整性被破坏, 结晶度降低, 引起 T_g 和熔点都相应下降, PEKK纤维的耐热性较PEKK原料有很大程度的降低。

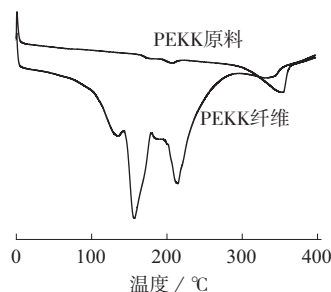


图8 PEKK原料及纤维的DSC曲线

(2) TG分析。

灰色PEKK原料和离心静电纺丝制备的PEKK纳米纤维的TG曲线如图9所示。从图9可以看出, 灰色PEKK颗粒料的初始分解温度在520℃, 在550~600℃出现最大分解速率, 加热到800℃时, 物料质量仍保持在60%以上。而对于PEKK纳米纤维, 在0~100℃出现的降解峰是纤维中残留水分的挥发, 在300~350℃出现热降解, 在220℃和330℃左右出现最大热分解速率, 这是残留溶剂硫酸的挥发和降解引起的。它的最大热分解速率依然出现在560℃附近, 说明其主链基本结构仍然有所保留。

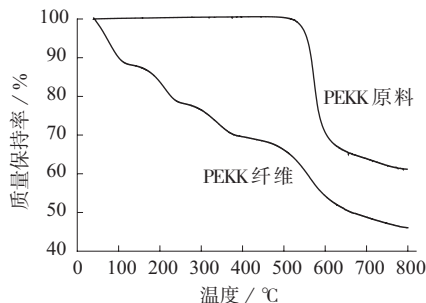


图9 PEKK原料及PEKK纤维的TG曲线

3 结论

对PEKK进行了离心静电纺丝研究, 分别从PEKK可纺性、不同加工条件下的纺丝规律、纤维产量以及纤维性能等方面进行了分析。实验结果显示, PEKK的离心静电纺丝的可纺性良好, 纺丝的临界电压在8 kV, 临界转速在600 r/min。研究发现, 溶液浓度对于纤维直径和形貌影响显著, 适当地增大电压和提高电机转速都有利于纤维直径的细化。纤维的结晶度降低较多, 耐热性和原料相比有所下降, 但是PEKK的使用温度仍能达到150℃以上, 可以作为一类高性能纤维使用。

参考文献

- [1] Kancheva M, Toncheva A, Manolova N, et al. Advanced centrifugal electrospinning setup[J]. Materials Letters, 2014, 136:150–152.
- [2] Ren Liyun, Ozisik R, KothaShiva P. Rapid and efficient fabrication of multilevel structured silicamicro / nanofibers by centrifugal jet spinning[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 425: 136–142.
- [3] Xia Lei, Ju Jingge, Xu Wei, et al. Preparation and characterization of hollow Fe_2O_3 ultra-fine fibers by centrifugal spinning[J]. Materials and Design, 2016, 96: 439–445.
- [4] Zhang Xiangwu, Lu Yao. Centrifugal spinning: An alternative approach to fabricate nanofibers at high speed and low cost[J]. Polymer Reviews, 2014, 54:677–701.
- [5] Li Xianfeng, Hao Xiufeng, Na Hui. Preparation of nanosilver particles into sulfonated poly(ether ether ketone) (S-PEEK) nanostructures by electrospinning[J]. Material Letters, 2007, 61: 421–426.
- [6] Oroujzadeh M, Mehdipour-Ataei S, Esfandeh M. Proton exchange membranes with microphase separated structure from dual electrospun poly(ether ketone) mats: Producing ionic paths in a hydrophobic matrix[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 269: 212–220.
- [7] 邓德鹏, 李云龙, 贾远超, 等. 静电纺丝制备聚醚酮酮超细纤维[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(4): 44–47.
- Deng Depeng, Li Yunlong, Jia Yuanchao, et al. Preparation of polyether ketone ketone superfine fibers via electrospinning[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(4):44–47.
- [8] Converse G L, Conrad T L, Merrill C H, et al. Hydroxyapatite whisker-reinforced polyetherketoneketone bone in growth scaffolds[J]. Acta Biomaterialia, 2010(6):856–863.
- [9] 邓德鹏, 陈志远, 李云龙, 等. 新型特种工程塑料聚醚酮酮的研究及应用进展[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(12):127–130.
- Deng Depeng, Cheng Zhiyuan, Li Yunlong, et al. Research progress and application of new special engineering plastic PEKK[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(12):127–130.
- [10] 李云龙, 孙丰春, 贾远超, 等. 高性能材料聚醚酮酮的生产、应用[J]. 塑料工业, 2012, 40(5):11–12.
- Li Yunlong, Sun Fengchun, Jia Yuanchao, et al. Production and application of high performance PEKK[J]. China Plastic Industry, 2012, 40(5):11–12.
- [11] Lu Yao, Li Ying, Zhang Shu, et al. Parameter study and characterization for polyacrylonitrile nanofibers fabricated via centrifugal spinning process[J]. European Polymer Journal, 2013, 49:3 834–3 845.
- [12] Fang Yichen, Dulaney A D, Gadley J, et al. Manipulating characteristic timescales and fiber morphology in simultaneous centrifugal spinning and photopolymerization[J]. Polymer, 2015, 73: 42–51.
- [13] Li Xianglong, Chen Huanhuan, Yang Bin. Centrifugally spun starch-based fibers from amylopectin rich starches[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137: 459–465.
- [14] Palangetic L, Reddy N K, Srinivasan S, et al. Dispersity and spinnability: Why highly polydisperse polymer solutions are desirable for electrospinning[J]. Polymer, 2014, 55:4 920–4 931.
- [15] 宋天丹, 李秀红, 陈志远, 等. 离心纺丝的发展现状及前景[J]. 纺织导报, 2014(1):61–63.
- Song Tiandan, Li Xiuhong, Chen Zhiyuan, et al. Development status-quo and prospect of centrifugal spinning technology[J]. China Textile Leader, 2014(1):61–63.
- [16] 邓德鹏, 康敬欣, 刘勇. 新型特种工程塑料聚醚酮酮特性研究[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(9):133–136.
- Deng Depeng, Kang Jingxin, Liu Yong. Research on properties of new special engineering plastic polyether ketone ketone[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(9):133–136.

扬子石化氯化聚乙烯定制产品超万吨

针对通用产品市场过剩的情况,扬子石化通过科研优势,为下游客户量身定制氯化聚乙烯新产品,提高产品的市场占有率和竞争力。截至8月底,扬子石化累计为客户量身定制了5个氯化聚乙烯新产品,今年前8个月,氯化聚乙烯定制产品产量达到10059 t。

扬子石化是国内大型的氯化聚乙烯专用料生产厂家,也是国内较早开展定制式生产氯化聚乙烯专用料的厂家。为了推进定制式新产品开发,近2年来,扬子石化聚烯烃新产品开发团队走访山东、河北、安徽、浙江等地近50个客户,与客户进行一对一、点对点的技术交流,了解市场信息和客户需求,搜集下游客户、行业,以及国家政策等信息和相关数据。通过市场调研,扬子石化共征集到各类信息70余项、数据近1000个,归纳总结有价值信息19项,确定定制式氯化聚乙烯专用料目标新产品5个。

在定制式氯化聚乙烯专用料新产品开发过程中,扬子石化累计开拓了30余家新客户,并与重要客户建立了良好的业务关系,双方消息互通、信息资源共享,逐步建立起稳固的客户关系,提高了客户的忠诚度。

近2年,扬子石化开发定制式氯化聚乙烯新产品5个牌号,包括酸相法高门尼新产品 YEC-5407T、酸相法中门尼新产品 YEC-5410T、酸相法低门尼新产品 YEC-5515TL、细粒径新产品 YEC-5305T、高速成型聚氯化乙烯新产品 YEC-5008T,开创扬子石化氯化聚乙烯新产品开发的新模式,提高公司聚烯烃新产品的自主研发能力。目前,扬子石化已经形成了“定制开发、定量生产、定点销售、特色服务”的集研发、生产、销售、技术服务于一体的新产品开发模式,将公司的新产品研发优势和特色的技术服务融入生产和销售环节,真正实现卖产品也要卖服务的理念,树立良好的企业形象和聚烯烃新产品的品牌优势,实现利益共赢。(工程塑料网)