

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.08.009

静电纺间位芳纶纳米纤维的制备工艺参数^{*}

张茂清, 席曼, 韩万里, 胡文英, 蒋望凯, 张小鹏, 应英

(嘉兴学院材料与纺织工程学院, 浙江嘉兴 314001)

摘要: 通过静电纺丝方法, 将氯化锂/*N,N*-二甲基乙酰胺 (LiCl/DMAc) 溶解间位芳纶 (PMIA) 制备了 PMIA 纳米纤维, 探索了溶液浓度、接收距离、纺丝电压及接收速度等工艺参数对纤维形貌及其直径分布的影响。通过扫描电子显微镜观察了 PMIA 纳米纤维形貌及应用 Image-J 软件测量统计了 PMIA 纤维直径。结果表明, 溶液浓度为 8%~10%、纺丝电压为 16~18 kV、接收距离为 15~20 cm、接收速度 60~80 r/min 的范围内, 间位芳纶纳米纤维成型良好, 直径分布范围为 100~120 nm; PMIA 纳米纤维直径随着溶液浓度的减小、静电电压的增加而减小, 随着接收速度的增加纤维取向增加。

关键词: 静电纺丝; 间位芳纶; 工艺参数; 纳米纤维; 直径分布

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)08-0039-05

Effect on Electrospinning Process Parameters on the Meta-Aramid Nanofiber

Zhang Maoqing, Xi Man, Han Wanli, Hu Wenying, Jiang Wangkai, Zhang Xiaopeng, Ying Ying

(Materials and Textile Engineering College, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

Abstract: In order to study the effect of electrospinning process parameters on the diameter-distribution of meta-aramid nanofiber, PMIA / *N,N*-dimethylacetamide / LiCl spinning solution was prepared. The influence of mass concentration of the solution, distance, voltage, and speed of collector on the electrospun PMIA nanofibers were investigated. SEM was applied to observe the morphology of the nanofibers and Image-J software was used for measurement and statistics of the nanofiber diameter. The results show that the PMIA nanofibers with diameters of 100~120 nm are obtained with the solution concentration is 8%~10%, the voltage is 16~18 kV, the collector distance is 15~20 cm and the speed of collector is 60~80 r/min. The diameter of nanofiber reduces with the solution concentration decreasing and voltage increasing. The orientation of nanofiber increases with the speed of collector increasing.

Keywords: electrospinning; meta-aramid; process parameter; nanofiber; diameter-distribution

聚间苯二甲酰间苯二胺又称芳纶 1313 或间位芳纶 (PMIA), 属芳香族聚酰胺纤维, 是一种优良的耐高温纤维, 具有极高的拉伸强度和耐热性, 其产品主要应用于航空飞行服、高温化工过滤和高温绝缘材料等^[1-4]。因为芳香族聚酰胺纤维大分子链的刚性大, 结构稳定, 难以用熔体纺丝方法加工。但在酰胺类溶剂中加入氯化锂等助剂可提高 PMIA 的溶解性。目前 PMIA 纤维可通过干法纺丝, 湿法纺丝和干湿法纺丝 3 种成型方法制得^[5-8], 但这些方法制备的 PMIA 纤维直径一般为微米级, 若将其纤维纳米化后, 将会获得更优异的性能 (如比表面积大、孔隙率高等), 可扩大芳纶纤维的应用领域^[9-12]。

PMIA 纳米纤维可由静电纺丝方法制备, 因静电纺丝能提高比表面积, 改善纤维的优异性能而引起广泛关注。如 Yao Lirong 等^[13]通过氯化锂/*N,N*-二甲基乙酰胺和氯化钙/*N,N*-二甲基乙酰胺配备了 PMIA

聚合物溶液并研究了其纤维静电纺丝成型的影响因素。张伟等^[14]也采用这两种溶解体系对间位芳纶的静电纺丝性能的影响进行了实验。He Bin 等^[15]采用静电纺丝法制备取向 PMIA 非织造材料, 并通过热拉伸提高了其力学性能。实验结果表明, 纳米纤维在热拉伸后其取向度提高, 直径变细。He Suwen 等^[16]则在 PMIA 纺丝溶液中加入多壁碳纳米管后进行了静电纺丝。研究发现, 随着聚合物浓度的增加, 所获得的间位芳纶纤维变得更为光滑, 其直径也逐渐增大。但是, 当前静电纺间位芳纶纳米

^{*} 国家自然科学基金项目 (51506075), 浙江省教育厅一般科研项目 (Y201636406), 浙江省“十二五”省级实验教学示范中心重点建设项目, 浙江省大学生科技创新活动计划暨新苗人才计划项目 (2017R417005), 嘉兴学院重点 SRT 项目 (2016B038), SRT 项目

联系人: 席曼, 实验师, 博士, 主要研究高分子材料的改性及性能

收稿日期: 2017-05-16

纤维的研究重点是 PMIA 纺丝液的制备与性能以及其新功能的开发上,而纺丝过程中的主要工艺参数对间位芳纶纳米纤维成型的影响研究相对较少。

笔者采用氯化锂 / *N,N*-二甲基乙酰胺 (LiCl/DMAc) 制备了 PMIA 纺丝溶液并进行了静电纺丝,研究了 PMIA 纺丝溶液浓度、接收距离、纺丝电压及接收速度等主要工艺参数对纤维形貌及其直径分布的影响,为后期实现 PMIA 纳米纤维集合体的多级重构和开发 PMIA 纳米纱做准备。

1 实验部分

1.1 原材料

PMIA : 1.5D / 51 mm, 市售;

DMAc : CR 级, 国药集团化学试剂有限公司;

无水 LiCl : 分析纯, 上海山浦化工有限公司。

1.2 设备及仪器

静电纺丝装置: SS-3556H 型, 北京永康乐业科技发展有限公司;

旋转黏度计: NDJ-79 型, 上海恒平仪器仪表厂;

冷场发射扫描电子显微镜 (FESEM) : S-4800 型, 日本日立公司。

1.3 PMIA 纺丝液的制备及其静电纺丝工艺

先将 PMIA 纤维剪碎放置在 120 °C 下真空干燥 4 h, 然后将其放入 LiCl 含量为 2% 的 DMAc 溶液的圆底烧瓶中, 装上球形冷凝管和导水胶管, 在 60 °C 的磁力搅拌水浴锅中搅拌至形成透明溶液。

图 1 为静电纺丝装置示意图, 可调电压为 0 ~ 50 kV, 试验选取为 16 ~ 20 kV; 铝箔接收距离选取为 15 ~ 20 cm; 接收辊转速为 0 ~ 200 r/min, 试验选取 50 ~ 100 r/min; 注射器针头内径选用 0.5 mm, 纺丝液流量设定为 0.01 mL/min。

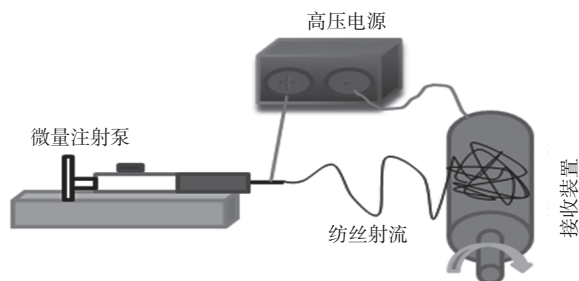


图1 静电纺丝装置

1.4 PMIA 纺丝液黏度测试

PMIA 纺丝液的黏度由旋转黏度计测量。

1.5 PMIA 纳米纤维表征

PMIA 纳米纤维表面镀金, 在 FESEM 下观察其形貌, 由 Image-J 软件测量其纤维直径及其分布。

2 结果与分析

2.1 PMIA 纺丝溶液性能

图 2 为 PMIA 纺丝溶液黏度与浓度的关系。随着 PMIA 含量的增加, 所配得的纺丝溶液颜色加深。这是因为溶液浓度的增大 (其它参数不变), 溶液的黏度明显上升, 如溶液浓度从 6% 增大到 12%, 黏度从 0.34 Pa·s 增大到 4.54 Pa·s, 增幅明显。另外, 在纺丝溶液中, PMIA 含量的增加使得更多的溶剂束缚于其高分子无规线团中, 导致聚合物溶液的流动性变差。同时, 随着溶液浓度的增加, 溶液中较多的 PMIA 大分子链段之间的相互作用增强, 溶液的流动难度增大, 也进一步导致溶液黏度的升高。溶液的黏度与静电纺丝过程中的纤维成型之间有密切联系, 直接影响着纺丝液的可纺性及纤维成型的结晶和取向性能。

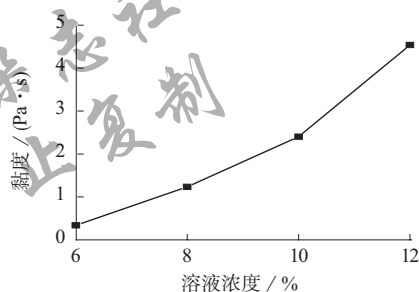


图2 PMIA 纺丝溶液黏度与浓度的关系

2.2 溶液浓度对 PMIA 纳米纤维直径的影响

制备浓度为 6%, 8%, 10% 和 12% 的 PMIA 纺丝溶液, 设定纺丝电压 18 kV, 接收距离 20 cm, 接收速度 80 r/min 下进行纺丝, 图 3 为不同纺丝浓度下的 PMIA 纳米纤维 SEM 照片。

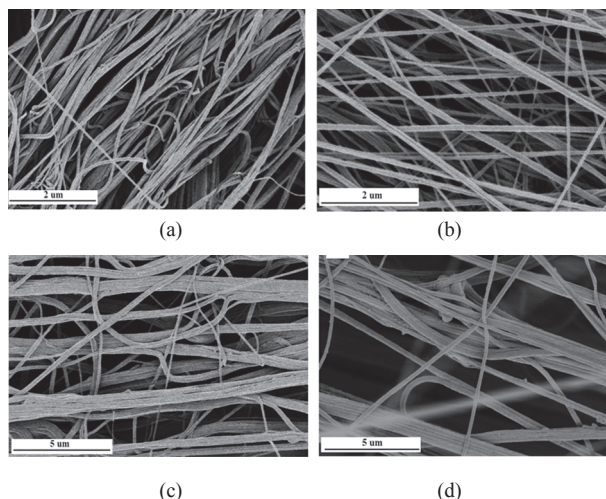


图3 不同纺丝浓度下的 PMIA 纳米纤维 SEM 照片

由图 3 可知, 4 种不同浓度的 PMIA 溶液在该

纺丝工艺条件下都可制备出纳米纤维。当纺丝液浓度为 6% 时,所制备的纤维直径最小 (61.01 nm) 且纤维直径较不均匀,其直径分布 CV 值为 14.97%。这是因为纺丝液浓度较小时,所含有的 PMIA 高分子数量少,最终获得纤维直径小。但过低的纺丝液浓度也会造成 PMIA 大分子链之间相互缠结成纤维的能力会变差,且溶剂的大量挥发难以控制,导致纤维直径分布不均匀且纺丝的效率降低。当纺丝浓度增加到 12% 时,制备出的 PMIA 纳米纤维直径最大,为 217.57 nm,但纤维直径粗细也不均匀,直径分布 CV 值为 19.68%。另外,SEM 照片中显示 PMIA 纤维会出现了相互抱合在一起的纤维股线。这是因为当纺丝液浓度过高时,较多的 PMIA 大分子链在溶液中相互缠结,导致在电场牵伸过程中的牵伸滑移能力下降,同时较多的分子链缠结和较大的黏弹力会抑制 PMIA 纤维成型过程中所受到的电场拉伸力和剪切作用力,因此出现了纳米纤维的合股现象,纺丝效果不佳。较高的纺丝液浓度下在单位时间内溶液的聚合物含量增加,而电场作用力不变,从而导致所纺的纤维的直径增加。

当溶液浓度为 8% 和 10% 时,聚合物溶液在静电纺丝工艺条件下成纤状况良好,所制备的 PMIA 纤维直径分别为 105.09 nm 和 133.12 nm。在 8% 溶液浓度下,纤维直径的均匀性也得到了提高, CV 值为 11.15%。这是因为在相同的电场牵伸条件下,在纺丝细流处溶液浓度适中的纺丝液有利于溶剂的完全挥发,聚合物得到充分的牵伸细化。当纺丝液浓度由 10% 减小到 8% 时, PMIA 纳米纤维直径也随之减小,在纺丝液浓度为 8% 时,所制得的纤维均匀性较好。

2.3 电压对纤维直径的影响

设定 14, 16, 18 kV 和 20 kV 的静电电压,选取 8% 的 PMIA 纺丝溶液浓度,在接收距离为 20 cm,接收速度为 80 r/min 下进行静电纺丝,制备的纳米纤维直径如图 4 所示。

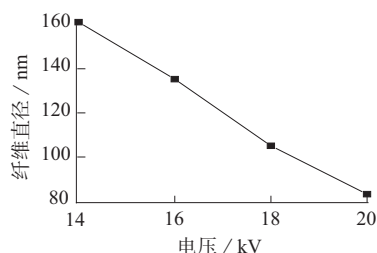


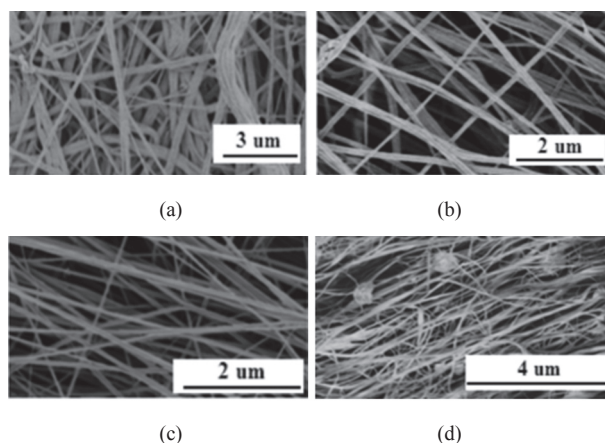
图 4 不同纺丝电压下的 PMIA 纳米纤维直径

纺丝电压对 PMIA 纳米纤维细化成型较为重

要,这是因为过高过低的电压直接影响聚合物射流所在的电场强度,从而影响 PMIA 纳米纤维的牵伸细化。实验发现,在不同的纺丝电压下,纺丝针头顶端的泰勒锥的液滴形态会发生变化,当纺丝电压达到一定临界值时才会有纺丝射流喷出形成纳米纤维。从图 4 可知,随着静电电压的增加,纤维直径下降。在 14, 16, 18 kV 和 20 kV 的静电纺丝条件下,所得的 PMIA 纶纳米纤维平均直径分别为 161.1, 135.27, 105.09 nm 和 83.17 nm。

图 5 为不同纺丝电压下 PMIA 纳米纤维形貌。

在电压为 14 kV 的实验条件下, PMIA 纳米纤维出现粘连现象,其主要因为电压较小时,纺丝液所处的电场强度较弱,其射流堆积的表面电荷密度较小,因此射流在分裂时受到了较小的静电斥力和牵伸力,从而导致分裂能力差且牵伸不充分而出现粘连现象。当电压增至 16~18 kV 时,电场强度增加,纺丝射流所受到的电场牵伸力增强而得到充分的牵伸细化,从而纤维之间的粘连现象消失,且得到的纤维也更加光滑和规整。但当纺丝电压增加到 20 kV 时,由于电压的增加使泰勒锥和射流分裂变得不稳定,纺丝射流在喷射过程中会出现较大幅度的摆动,纤维会形成较多的卷曲和缠绕,并且纤维分布也不均匀。因此,过高或过低的纺丝电压都会造成聚合物纺丝射流的不稳定,不利于纤维的牵伸细化。

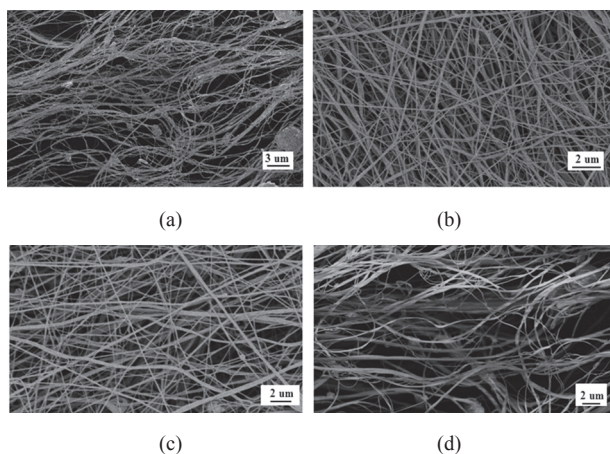


纺丝电压: a—14 kV; b—16 kV; c—18 kV; d—20 kV

图 5 不同纺丝电压下 PMIA 纳米纤维形貌

2.4 接收距离对纤维直径的影响

静电纺丝接收距离将会影响纺丝射流的运动轨迹,从而影响纺丝射流中溶剂的挥发、纤维成型及接收装置上的纤网均匀性。以溶液浓度为 8% 为例,设定接收距离为 10, 15, 20 cm 和 25 cm,所制备的 PMIA 纳米纤维形貌 SEM 照片如图 6 所示。



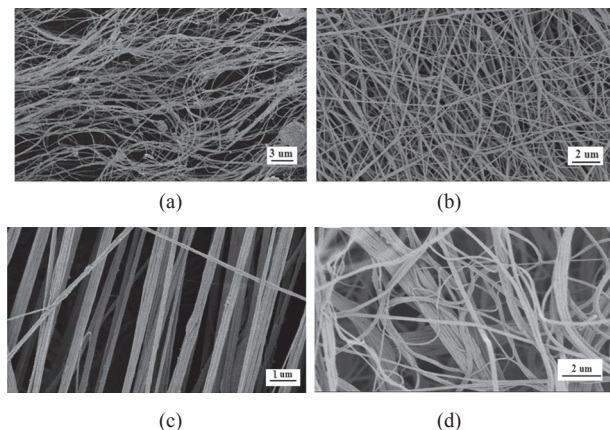
接收距离: a—10 cm; b—15 cm; c—20 cm; d—25 cm

图6 不同接收距离下 PMIA 纳米纤维 SEM 照片

图6显示,静电纺丝接收距离为10 cm时,PMIA溶液射流并未充分牵伸,接收装置上出现纤维粘连现象且有很多纺丝垂体。因为当纺丝射流在电场中的牵伸距离较短时,溶剂来不及完全挥发,纺丝射流固化不完全导致粘连在一起。当接收距离增大到25 cm时,PMIA纺丝射流在电场中虽有较长的牵伸距离,但过长的接收距离会导致静电电场发散,电场强度也随之减小,不利于接收牵伸中所形成的纳米纤维,从而分布较松散,如图6d所示。只有当接受距离适中时(15 cm和20 cm),PMIA纺丝射流能在所处的电场中得到充分的牵伸,所制备的纳米纤维直径才会均匀,在接收装置上呈现出随机排列趋势,纤网均匀性最好,如图6b、图6c所示。

2.5 接收速度对纤维直径的影响

选取接收速度分别为40,60,80,100 r/min,PMIA纺丝溶液浓度为8%,设定静电电压为18 kV,接收距离为20 cm,试验结果如图7所示。



接收速度: a—40 r/min; b—60 r/min;
c—80 r/min; d—100 r/min

图7 不同接收速度下 PMIA 纳米纤维取向照片

接收速度对静电纺丝 PMIA 的纳米纤维排列方向影响显著。当接收速度为40 r/min时,纤维排列较为无序,有一定的杂乱状态,纤网中的纤维没有明显的取向或径向排列,这主要是因为纤维在电场牵伸细化过程中存在一定的取向速度,而接收速度较慢且小于纤维的取向速度时,纤维就没有良好的停留在收集滚筒上,无法得到取向良好的具有径向定向的纤维。当增大接收速度到60 r/min和80 r/min时,如图7b、图7c所示,纤维的排列取向明显提高,纤维呈现出较好的径向排列,这是因为PMIA纤维在静电场中牵伸的速度与接收装置线速度达到动态平衡;然而当接收速度达到100 r/min时,如图7d所示,纤维的径向排列顺序变差,这是因为接收速度大于纤维的运动速度,导致纤维刚刚到达接收装置上就被拉伸,过快的拉伸速度导致纤维发生断裂,其纤维的均匀性下降且其有序性也会降低。这是因为接收速度较大时,其滚筒的卷绕会对PMIA纳米纤维产生一个卷绕力,导致纤维过度细化,从而使纤维的平均直径减小,纤维直径差异较大,均匀性变差。

3 结论

(1) 在PMIA溶液纺丝浓度为8%~10%、纺丝电压为16~18 kV、接收距离为15~20 cm、接收速度为60~80 r/min的实验范围内,均能获得连续、分布均匀的纳米纤维,其纤维平均直径约100~120 nm。

(2) PMIA纳米纤维直径随着纺丝溶液浓度的增大而增加;随着纺丝电压的增大而减少;静电纺丝接收距离对PMIA纳米纤维的直径影响不明显;接收速度对纤维取向影响显著。

参考文献

- [1] 季萍,孙俊河,何琴,等.芳香族聚酰胺纤维的性能与应用[J].中国纤检,2010(23):76-77.
Ji Ping, Sun Junhe, He Qin, et al. Study on property and application of aromatic polyamide fiber[J]. China Fiber Inspection, 2010(23):76-77.
- [2] Jaewoong L, Broughton M, Worley S D, et al. Antimicrobial polymeric materials: Cellulose and m-aramid composite fibers[J]. Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2007, 4(2):25-32.
- [3] Anjana J, Kalyani V. Thermally induced structural changes in Nomex fibres[J]. Bulletin of Materials Science, 2002, 25(4):341-346.
- [4] Mittal V. High-performance fibers[M]. John Wiley & Sons: Inc New Jerseys, 2014.
- [5] 朱华,陈刚.芳纶1313纤维的特点及其在个体防护服装领域的

- 应用[J]. 中国安全生产科学技术, 2014(5):159-164.
- Zhu Hua, Chen Gang. Performances of poly-m-phenylene isophthalamide and its application in individual protective clothing[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2014(5): 159-164.
- [6] 王士华,董杰,徐圆,等. 干法纺聚酰亚胺纤维的结构与性能[J]. 合成纤维工业, 2016(2):9-12.
- Wang Shihua, Dong Jie, Xu Yuan, et al. Structure and properties of polyimide fiber via dry spinning process[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2016(2):9-12.
- [7] 计建洪. 芳纶生产工艺的应用[J]. 河北化工, 2010(12): 30-32.
- Ji Jianhong. Practical application of the process of the production of aramid fibers[J]. Hebei Chemical Engineering and Industry, 2010(12):30-32.
- [8] 陈蕾,胡祖明,刘兆峰. 芳纶 1313 纤维制备技术进展[J]. 高分子通报, 2004(6):1-8.
- Chen Lei, Hu Zuming, Liu Zhaofeng. Progress in preparation of meta-aramid fiber[J]. Polymer Bulletin, 2004(6):1-8.
- [9] Wu Huihui, Zheng Yongchun. Fabrication of helical nanofibers via co-electrospinning[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(3):987-993.
- [10] Nayak R, Padhye R, Kyrtatzis L, et al. Recent advances in nanofibre fabrication techniques[J]. Textile Research Journal, 2012, 82(2):129-147.
- [11] Kuang Qinghua, Zhang Dan, Yu J C, et al. Toward record-high stiffness in polyurethane nanocomposites using aramid nanofibers[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(49): 27467-27477.
- [12] Sam K S, Daun J, Han C U, et al. Antimicrobial m-aramid nanofibrous membrane for nonpressure driven filtration[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(14): 8693-8697.
- [13] Yao Lirong, Lee C, Kim J. Fabrication of electrospun meta-aramid nanofibers in different solvent systems[J]. Fibers and Polymers, 2010, 11(7):1032-1040.
- [14] 张伟,周琪,姚理荣. 静电纺间位芳纶纤维的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2011, 32(2):11-17.
- Zhang Wei, Zhou Qi, Yao Lirong. Electrospinning of meta-aramid fiber and its properties[J]. Journal of Textile Research, 2011, 32(2):11-17.
- [15] He Bin, Tian Long, Li Jie, et al. Effect of hot-stretching on morphology and mechanical properties of electrospun PMIA nanofibers[J]. Fibers and Polymers, 2013(3): 405-408.
- [16] He Suwen, Liu Liqi, Gao Baoshan, et al. Study on morphology and characterization of poly(mphenylene isophthalamide) / multi-walled carbon nanotubes composite nanofibers by electrospinning[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11(5): 4004-4010.

欢迎订阅 2017 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2017 年定价 15 元/期,全年 180 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2017 年定价 15 元/期,全年 90 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2016 年底共 44 卷 326 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2016 年底

共 25 卷 115 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 550 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 250 元。

邮局汇款:

收款地址:济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>