

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.010

工艺参数对静电纺 PPESK 微纳米纤维膜性能的影响^{*}宋贝贝¹, 龚文正², 李宗蔚¹, 阮诗伦^{1,3}, 杨春秋¹, 申长雨³

(1. 大连理工大学工程力学系, 辽宁大连 116024; 2. 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁大连 116024;

3. 大连理工大学工业装备结构分析国家重点实验室, 辽宁大连 116024)

摘要: 通过溶液静电纺丝法制备了聚芳醚砜酮 (PPESK) 微纳米纤维膜, 借助于扫描电子显微镜和拉伸试验机分别对纤维膜的形貌和力学性能进行了表征, 用正交试验对微纳米纤维膜的制备工艺参数进行了优化。结果表明, 在给定条件下, 对纤维直径影响由大到小的工艺参数依次为: 溶液浓度 > 给料速度 > 纺丝电压。纤维直径最小的工艺条件为: 溶液浓度 19%, 纺丝电压 10 kV, 给料速度为 0.04 mm/min。对纤维膜拉伸强度影响由大到小的工艺参数依次为: 给料速度 > 纺丝电压 > 溶液浓度。纤维拉伸强度最大的工艺条件为: 溶液浓度 24%, 纺丝电压 14 kV, 给料速度 0.04 mm/min。

关键词: 聚芳醚砜酮; 静电纺丝; 微纳米纤维膜; 正交试验; 纤维直径; 拉伸强度

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)11-0044-04

Effect of Processing Parameters on Properties of Electrospun PPESK Micro-Nano Fiber Film

Song Beibei¹, Gong Wenzheng², Li Zongwei¹, Ruan Shilun^{1,3}, Yang Chunqiu¹, Shen Changyu³

(1. Department of Engineering Mechanics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

3. State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: PPESK micro-nano fiber film was prepared by solution electrospinning. SEM and tensile tests were used to characterize the morphology and mechanical properties of the film. The effect of the processing parameters on the properties of the film was investigated by orthogonal experimental method. The results show that under certain conditions the solution concentration has a significant influence on the fiber diameter, followed by the flow rate and voltage. The optimal parameter for the smallest diameter may be 19% of solution concentration, 10 kV of the voltage and 0.04 mm/min of the flow rate. The flow rate has a most important influence on the tensile strength of the fiber film, followed by the voltage and solution concentration. The optimal parameter for the maximum tensile strength may be 24% of solution concentration, 14 kV of the voltage and 0.04 mm/min of the flow rate.

Keywords: PPESK; electrospinning; micro-nano fiber film; orthogonal experimental test; fiber diameter; tensile strength

当聚合物纤维的直径从微米降低到亚微米或纳米尺度时, 纤维与其他形式的材料相比会表现出许多优良的性能, 如大的比表面积、灵活的表面性能和良好的力学性能^[1]。微纳米纤维可以通过模板合成、相分离、自组装和静电纺丝等方法获得, 其中静电纺丝是一种较简单的获得连续纳米纤维的方法。

静电纺丝是指聚合物溶液 (或者熔体) 在高压电场的作用下, 随着电压的升高, 聚合物溶液在电场中不稳定运动, 在这一过程中溶剂挥发, 聚合物以纤维的形式沉积在接收器上形成微纳米纤维膜的一种制造微纳米纤维的方法。由于静电纺丝纤维具有微纳米纤维所具有的一些优良性能, 因此近来被广泛应用于透明导电膜^[2]、生物支架^[3]、高性能电池^[4-6]、

药物缓释^[7]、过滤材料^[8]和纳米纤维束^[9]等的制备加工。

聚芳醚砜酮 (PPESK) 是一种耐热性能好的高性能可溶特种工程塑料^[10]。通过静电纺丝可以充分发挥 PPESK 的优良性能, 拓宽其应用范围。通过无纺形式制备得到的纳米纤维膜, 其拉伸强度往往较低, 可以通过添加一定量的碳纳米管起到一定的

^{*} 国家自然科学基金重点项目 (11432003), 863 计划项目 (2015AA033803), 中央高校基本科研业务费专项项目 (DUT15ZD112), 高等学校学科创新引智计划项目 (B14013)

联系人: 阮诗伦, 副教授, 主要从事纳米高分子复合材料的制备、力学行为及增强机理研究

收稿日期: 2016-09-01

增强作用^[11],也可以通过使用高速转辊达到增强的作用。使用高速转辊作为接收装置不仅可以提高纤维膜的拉伸强度,而且可以得到高度取向的纳米纤维。因此,笔者采用正交试验的方法,研究了在接收距离一定时溶液浓度、纺丝电压和给料速度对静电纺 PPESK 纤维平均直径和纤维膜拉伸强度的影响,同时分别得到了以最小纤维直径和最大拉伸强度为目标的最优工艺参数。

1 实验部分

1.1 主要原料

PPESK:大连宝力摩新材料有限公司;

四氢呋喃(THF):天津市富宇精细化工有限公司;

N 甲基吡咯烷酮(NMP):天津市大茂化学试剂厂。

1.2 设备与仪器

静电纺丝机:北京永康乐业科技发展有限公司;

电子天平:FA/JA 系列,上海民桥精密科学仪器有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司;

真空干燥箱:DZF-6050 型,上海一恒科技有限公司;

循环水式真空泵:SHZ-D(III) 型,巩义市予华仪器有限责任公司;

万能拉伸试验机:MTS43 型,美国 MTS 公司;

高真空镀膜仪:Q150TES 型,英国 Quorum 公司;

扫描电子显微镜(SEM):QUANTA200 型,荷兰 FEI 公司。

1.3 实验过程

(1) 溶液配制。

将 PPESK 粉末溶于 NMP 和 THF 组成的混合溶剂(体积比 1:1)中,将溶液置于恒温磁力搅拌器中 30~40℃下搅拌 12 h 以形成均一稳定的溶液。随后将溶液从恒温磁力搅拌器中取出,在室温下静置 8 h,以除去溶液中的气泡待用。

(2) 工艺参数。

静电纺丝 PPESK 工艺参数如溶液浓度(A)、纺丝电压(B)、给料速度(C)设置见表 1。注射器针头采用 20# 纺丝针头,纺丝时注射器针头与接收器间的距离固定为 15 cm,接收器为高速转辊,转速

2 700 r/min。

表 1 静电纺丝 PPESK 工艺参数

水平	因素		
	A/%	B/kV	C/(mm·min ⁻¹)
1	19.0	10	0.04
2	21.5	12	0.08
3	24.0	14	0.12

(3) 纤维膜的制备。

不考虑各因素之间的相互作用,实验为三因素三水平实验,因此可以选用 $L_9(3^4)$ 正交表,取正交表的前三列,设计如表 2 所示的正交试验。实验前将纺丝机环境温度设置为 35℃,湿度设置为 15%,待温度和湿度稳定后开始进行纺丝。按照表 2 中的参数进行试验,纺丝一段时间后,将得到的纤维膜从铝箔上取下编号,并在 80℃下真空干燥 8 h 左右以除去纤维中残存的溶剂。

表 2 静电纺丝 PPESK 正交试验表

试验号	A	B	C
1 [#]	1	1	1
2 [#]	1	2	2
3 [#]	1	3	3
4 [#]	2	1	2
5 [#]	2	2	3
6 [#]	2	3	1
7 [#]	3	1	3
8 [#]	3	2	1
9 [#]	3	3	2

1.4 性能测试

形貌表征与统计:采用 SEM 对纤维膜的形貌进行表征,并使用 Image J 对纤维直径进行测量,每个样品选取 100 个数据点,取其平均值作为该工艺条件下纤维的平均直径。

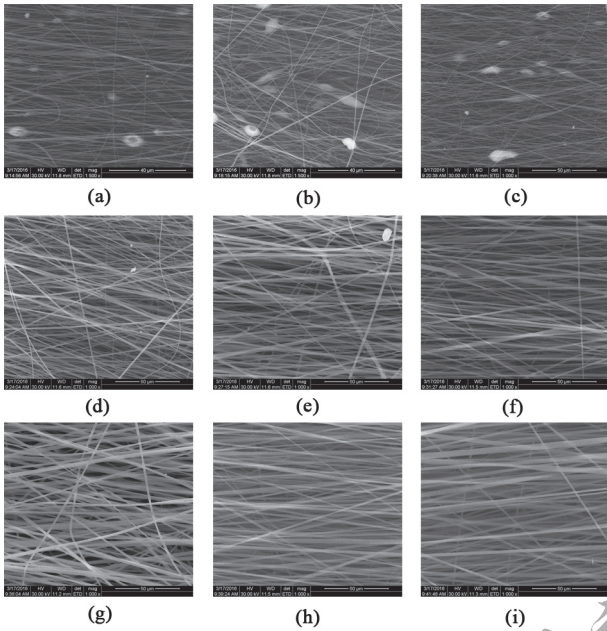
力学性能测试:将得到的纤维膜裁剪成 10 mm×50 mm 的长条,固定于纸框上,并保证每个纤维膜参与拉伸的长度均为 30 mm,拉伸速率为 5 mm/min,室温下按照 ASTM-D882-09 进行拉伸试验。

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对纤维平均直径的影响

静电纺丝 PPESK 正交试验纤维 SEM 照片见图 1。从图中可以看出,当溶液浓度较低时,纤维膜中有大量的梭珠形成,而当溶液浓度升高后这种现象消失。梭珠的形成是溶液黏弹性、电场中溶液液滴电荷密度和溶液表面张力综合作用的结果。表面张力有使溶液成为球形的趋势,使纤维中容易出现梭珠,而增大的表面电荷密度可以抑制这一过程,使

纤维更趋于光滑和均匀;溶液的黏弹性可以抑制纤维形状的快速改变^[12]。从图1中可以看出,溶液浓度对梭珠的出现与否影响较大。



a~i 分别对应 1[#]~9[#] 试验

图1 静电纺丝 PPESK 正交试验纤维 SEM 照片

各个工艺条件下纤维的直径统计结果见表3。将表3的数据进行处理^[13-15]可以得到表4纤维直径的极差分析表。由此可得各工艺参数对纤维直径影响的大小依次为:溶液浓度>给料速度>纺丝电压。其中,溶液浓度对纤维直径的影响较大,而纺丝电压和给料速度对纤维直径的影响相对较小;此外,从极差数值来看,纺丝电压和给料速度对纤维直径平均值的影响效果大致相同。因此,要想获得纤维直径较小且均匀的微纳米纤维,可以通过在一定范围内降低溶液浓度的方法来实现。通过极差分析可以得到纤维直径最小的工艺参数为:溶液浓度19.0%,纺丝电压10 kV,给料速度0.04 mm/min。

表3 纤维直径统计

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
纤维直径	0.429	0.400	0.493	0.841	1.150	1.002	1.759	1.514	1.874

表4 纤维直径的极差分析

项目	A	B	C
均值1	0.440	1.009	0.982
均值2	0.828	1.026	1.038
均值3	1.716	1.123	1.134
极差	1.275	0.113	0.152
最优方案	A1B1C1		

2.2 工艺参数对纤维拉伸强度的影响

正交试验纤维膜的拉伸曲线如图2所示。从图

2可以看出,使用高速转辊收集得到的纳米纤维膜的断裂形式多为脆性断裂,没有明显的强化阶段且断裂伸长率大都在10%以下。这主要是因为,收集速度对纤维的取向和力学性能有重要影响^[16]。当接收辊的速度较高时,纤维的取向度也较高。同时,较高的接收速度,也会导致纤维被充分拉伸,从而使纤维中分子取向度有所增加,增大的分子取向度有助于提高纤维的拉伸强度,同时会使纤维的断裂伸长率有一定降低。

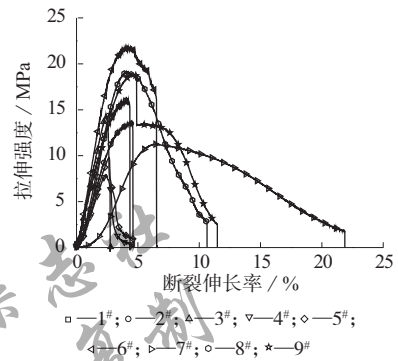


图2 正交试验纤维膜的拉伸曲线

各个工艺条件下纤维膜的拉伸强度统计结果见表5。将表5的数据代入正交表中进行处理可以得到表6拉伸强度的极差分析表。从表6可得各工艺参数对纤维膜拉伸强度影响的大小依次为:给料速度>纺丝电压>溶液浓度。其中,给料速度对纤维膜拉伸强度的影响较大,而纺丝电压和溶液浓度对纤维膜拉伸强度的影响相对较小。因此可以通过增加溶液浓度和纺丝电压、降低给料速度的方法来得到拉伸强度较高的纤维膜。通过极差分析还可以得到在纤维膜拉伸强度最大的工艺参数为:溶液浓度24.0%,纺丝电压14 kV,给料速度0.04 mm/min。

表5 纤维膜拉伸强度统计

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
拉伸强度	14.1	10.9	14.5	9.5	8.7	24.9	11.4	24.0	17.9

表6 拉伸强度的极差分析

项目	A	B	C
均值1	13.2	11.7	21.0
均值2	14.4	14.5	12.8
均值3	17.8	19.1	11.5
极差	4.6	7.4	9.5
最优方案	A3B3C1		

3 结论

对 PPESK 进行溶液静电纺丝,通过正交试验比较了溶液浓度、纺丝电压和给料速度对纤维直径

和拉伸强度的影响。结果表明,在一定条件下,对纤维直径影响由大到小的工艺参数依次为:溶液浓度>给料速度>纺丝电压。纤维直径最小的工艺条件为:溶液浓度 19.0%,纺丝电压 10 kV,给料速度为 0.04 mm/min。对纤维拉伸强度影响由大到小的工艺参数依次为:给料速度>纺丝电压>溶液浓度。纤维拉伸强度最大的工艺条件为:溶液浓度 24.0%,纺丝电压 14 kV,给料速度 0.04 mm/min。

参考文献

- [1] Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(15):2223–2253.
- [2] Bak H, Cho S Y, Yun Y S, et al. Electrically conductive transparent films based on nylon 6 membranes and single-walled carbon nanotubes[J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(3):S468–S472.
- [3] Kim G H, Son J G, Park S A, et al. Hybrid process for fabricating 3D hierarchical scaffolds combining rapid prototyping and electrospinning[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2008, 29(19):1577–1581.
- [4] Qiu Y, Li G, Hou Y, et al. Vertically aligned carbon nanotubes on carbon nanofibers: A hierarchical three-dimensional carbon nanostructure for high-energy flexible supercapacitors[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(4):1194–1200.
- [5] Qi W, Lu C, Chen P, et al. Electrochemical performances and thermal properties of electrospun poly(phthalazinone ether sulfone ketone) membrane for lithium-ion battery[J]. *Materials Letters*, 2012, 66(1):239–241.
- [6] Lu C, Qi W, Li L, et al. Electrochemical performance and thermal property of electrospun PPESK / PVDF / PPESK composite separator for lithium-ion battery[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2013, 43(7):711–720.
- [7] Zhang H, Lou S, Williams G R, et al. A systematic study of captopril-loaded polyester fiber mats prepared by electrospinning[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2012, 439(1):100–108.
- [8] Wang Z, Zhao C, Pan Z. Porous bead-on-string poly(lactic acid) fibrous membranes for air filtration[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 441:121–129.
- [9] Lee J H, Shin D W, Nam K B, et al. Continuous bundles of aligned electrospun PAN nano-fiber using electrostatic spiral collector and converging coil[J]. *Polymer*, 2016, 84:52–58.
- [10] Jian X, Dai Y, He G, et al. Preparation of UF and NF poly(phthalazine ether sulfone ketone) membranes for high temperature application[J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 161(1):185–191.
- [11] Borges A L S, Muenchow E A, de Oliveira Souza A C, et al. Effect of random/aligned nylon-6 /MWCNT fibers on dental resin composite reinforcement[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2015, 48:134–144.
- [12] Fong H, Chun I, Reneker D H. Beaded nanofibers formed during electrospinning[J]. *Polymer*, 1999, 40(16):4585–4592.
- [13] 张雯静,王鸿博. 试验条件对纳米纤维膜拉伸性能的影响[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(9):120–122, 125.
Zhang Wenjing, Wang Hongbo. The influence of test conditions on tensile properties of nanofiber membrane[J]. *New Chemical Materials*, 2013, 41(9):120–122, 125.
- [14] 王宏,徐阳,王肖娜,等. 熔融静电纺聚对苯二甲酸乙二酯超细纤维的制备及工艺优化[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(9):122–127.
Wang Hong, Xu Yang, Wang Xiaona, et al. Preparation and process optimization of poly(ethylene terephthalate) ultrafine fibers by melt-electrospinning[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2014, 30(9):122–127.
- [15] 皇甫晨晨,邓炳耀,刘庆生,等. 电纺聚丙烯腈纤维毡的制备与性能表征[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(5):118–120.
Huangfu Chenchen, Deng Bingyao, Liu Qingsheng, et al. Preparation and characterization of electrospun polyacrylonitrile fiber felt[J]. *New Chemical Materials*, 2016, 44(5):118–120.
- [16] Qi W, Lu C, Chen P, et al. Influence of collecting velocity on fiber orientation, morphology and tensile properties of electrospun PPESK fabrics[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(4):2236–2243.

帝斯曼尼龙材料助力新型塑料进气歧管

荷兰皇家帝斯曼集团与德国马勒公司共同合作研发了内置集成水冷式中冷器的高耐热塑料进气歧管,并已正式投入量产。

这款新产品将在宝马 B48 引擎中得到广泛运用,而其原材料正是由荷兰皇家帝斯曼集团研发的耐热性尼龙 46 材料——Stanyl Diablo OCD 2100。B48 引擎亦会应用于多种不同车型。

无论进气歧管安装的是空空中冷系统还是内置集成水

冷式中冷器,对于高分子材料均有着旺盛需求,因而帝斯曼集团研发了一系列产品来满足这种需求。其中包括 Akulon 尼龙 6, Akulon Diablo 尼龙 66, 以及 Stanyl Diablo 尼龙 46 等。

帝斯曼的 Stanyl Diablo 系列产品将材料的长期使用温度提高到了 230℃。这一系列的最新杰作为 HDT2700, 其热变形温度在系列中无出其右。

其中, Akulon Diablo HDT2500 长期使用温度为 220℃, 热变形温度达 240℃, 以其优秀的性能以及较强的泛用性弥补了系列产品之间的空白。(PUWORLD)