

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.04.010

静电纺丝制备聚醚酮酮超细纤维^{*}

邓德鹏¹, 李云龙², 贾远超², 王荣海², 张清新², 刘勇¹

(1. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029; 2. 山东凯盛新材料有限公司, 山东淄博 255185)

摘要: 用溶液静电纺丝方法制备了聚醚酮酮超细纤维, 用扫描电子显微镜研究了实验过程中纺丝电压、纺丝距离、流量、纺丝液浓度对于聚醚酮酮纤维直径和形貌的影响, 并对多个纺丝参数的影响规律进行了分析。实验结果表明, 在一定条件下纺丝电压和纺丝距离对纤维直径影响较小, 而流量和纺丝液浓度能显著影响纤维直径, 在小流量、低浓度容易得到较细的纤维, 并且纤维直径分布集中。

关键词: 聚醚酮酮; 静电纺丝; 纺丝参数; 纤维直径; 影响规律

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

Preparation of Polyether Ketone Ketone Superfine Fibers via Electrospinning

Deng Depeng¹, Li Yunlong², Jia Yuanchao², Wang Ronghai², Zhang Qingxin², Liu Yong¹

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Shandong Kaisheng New Materials Co. Ltd., Zibo 255185, China)

Abstract: PEKK superfine fibers were prepared by solution electrospinning. Scanning electron microscope was used to research the influence of spinning voltage, spinning distance, flow rate and solution concentration on PEKK fiber diameters and morphology. The impact law of different processing parameters was analyzed. Experimental results show that under certain conditions, the voltage and spinning distance have small impact on fiber diameters while the flow rate and solution concentration have a significant impact. When the flow rate and concentration are low, it is easy to obtain fibers with small diameters and the fiber diameters have narrow distribution.

Keywords: PEKK; electrospinning; processing parameters; fiber diameter; affect law

高性能工程塑料由于其优异的热或力学性能和耐腐蚀性使得它们能在一些场合替代金属材料, 从而作为结构材料应用到制造业中。聚醚酮酮(PEKK)作为聚芳醚酮(PEAK)类塑料之一, 逐渐引起国内外大型化学公司的重视^[1], 它的潜能也在不断被挖掘, 是一种应用前景非常广泛的特种高性能工程塑料。PEKK的玻璃化温度在150℃以上, 熔点在330~360℃, 高强度、耐高温、尺寸稳定性好、耐溶剂、抗化学腐蚀、有良好的阻燃性和抗辐射性能, 是一种综合性能优异的塑料材料^[2]。商业化生产的PEKK根据合成方法和条件的不同, 具有不同的熔体流动速率(中、高、非常高), 较宽的结晶度范围(0~40%), 和广泛的加工工艺范围^[3-4]。PEKK可以使用的加工方法包括熔融挤出、模压成型、纤维浸渍、激光烧结、压延、静电喷涂等^[4-5]。这种高性能特种工程塑料在航空航天、汽车制造、电子元器件、石油开采、医疗等领域都具有很好的应用^[6-7]。

纳米尺寸的纤维具有优异的力学性能、超强的吸附能力、巨大的比表面积等, 这些独特的性质使得

它们容易被功能化, 因而有很广泛的应用范围。静电纺丝^[8-9]是一种制备连续和多级结构纳米纤维的有效方法, 静电纺丝法制备的纳米纤维膜、无纺布等具有高孔隙率(能达到90%以上)、多级梯度结构。G. L. Converse等^[10]使用羟基磷灰石和PEKK制备出了孔隙率为75%~90%、平均孔径为200~3000 μm的骨组织生长支架, 这种支架凭借着PEKK良好的力学性能和生物相容性而有益于骨科植入物的固定及受损骨组织的修复。L. Q. Cortes等^[11]制备了PEKK和纳米银纤维的复合材料, 这种复合材料结合了纳米银纤维的优良导电性和PEKK的力学性能, 成为一种性能优良的导电纤维材料, 在电子器件、高性能催化剂领域有很好的应用前景。

笔者针对近期成功国产化的PEKK, 拟使用静电纺丝法制备出超细纤维, 以利用PEKK纤维的优

^{*} 国家自然科学基金项目(21374008)

联系人: 刘勇, 副教授, 博导, 主要从事高分子纳米复合材料的理论与应用研究

收稿日期: 2016-01-29

异性能,为其在水处理、高性能催化剂、电池隔膜、组织工程等领域的应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PEKK 颗粒料: 山东凯盛新材料有限公司;

浓硫酸 (98%): 分析纯,北京现代东方精细化学品有限公司。

1.2 主要设备与仪器

扫描电子显微镜 (SEM): Hitachi S4700 型,日本日立公司。

1.3 溶液静电纺丝制备 PEKK 超细纤维

自制的溶液静电纺丝装置如图 1 所示。

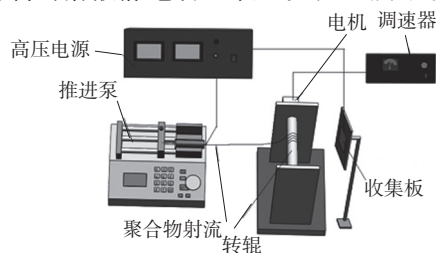


图 1 溶液静电纺丝装置示意图

将 PEKK 颗粒料与质量分数为 95%~98% 的 H_2SO_4 分别配成 PEKK 质量分数为 7%, 8%, 9%, 10% 的溶液,然后将配好的溶液室温下连续搅拌 72 h。将 PEKK/ H_2SO_4 溶液吸入注射器内,放到注射泵上,使用 21# 纺丝针头 (直径 0.5 mm),设置纺丝参数: 纺丝电压 32~37 kV、纺丝距离 8~14 cm、流量 0.2~0.8 mL/h,进行静电纺丝。

1.4 纺丝纤维表征和直径统计

采用 SEM 对制备的 PEKK 超细纤维进行观察,并使用 Image J 图像分析软件对纤维直径进行测量,使用 Origin 软件对测量结果进行统计分析。

2 结果与讨论

溶液静电纺丝过程中,聚合物射流形成纳米纤维主要受三个因素影响^[12]:

(1) 纺丝溶液的性质,包括:分子量、浓度、黏度、溶剂挥发性、导电性、表面张力;(2) 工艺条件,包括:纺丝电压、纺丝距离、流量、针头直径、接收装置组成和几何形状等;(3) 环境因素,包括:温度、湿度、气压、空气流速。其中改善工艺条件是比较简单、直接调控纺丝纤维直径和形貌的方法,笔者从纺丝电压、纺丝距离、流量、纺丝液浓度等工艺条件上探究 PEKK 的纺丝规律,并分析这些因素的影响力强弱。

2.1 纺丝电压的影响

溶液静电纺丝过程中纺丝电压的大小决定纺

丝区域内电场的强弱,进而影响射流运动的快慢、拉伸作用的强弱。纺丝溶液在高压静电场中发生极化,形成诱导电荷,在纺丝针头处形成泰勒锥,在电场力作用下拉伸出射流,射流经过溶剂挥发和不稳定运动过程,不断细化,最终固化成超细纤维,沉积在接收板上。通常电压越高,电场越强,纤维牵伸程度越大,纤维直径越小。在纺丝液浓度为 8%、流量为 0.3 mL/h、纺丝距离为 13 cm 的情况下,PEKK 纺丝纤维直径随纺丝电压变化的规律如图 2 所示。

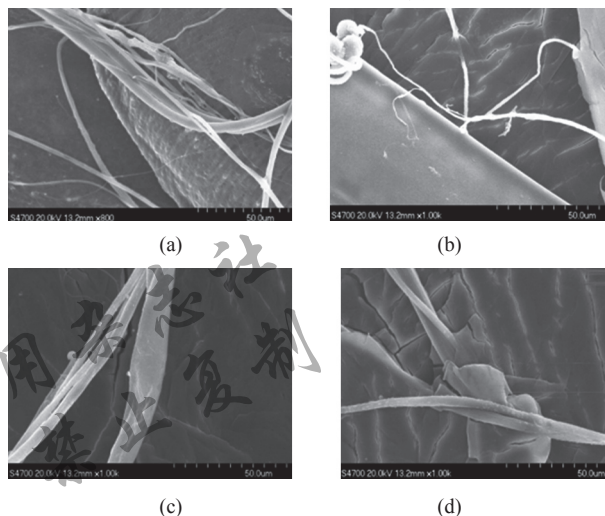


图 2 不同纺丝电压下的 PEKK 纤维 SEM 图

PEKK 纤维直径分布随电压变化结果见表 1。由表 1 可以看出,纤维直径随纺丝电压呈现先减小后增大的趋势,纤维平均直径在电压为 32 kV 时出现最小值,达到 3.39 μm 。升高电压能增强射流的拉伸作用,使射流细化,但是电压过高时,会使得纺丝过程不稳定,射流拉伸时间变短,纤维变粗。

表 1 PEKK 纤维直径分布随电压变化

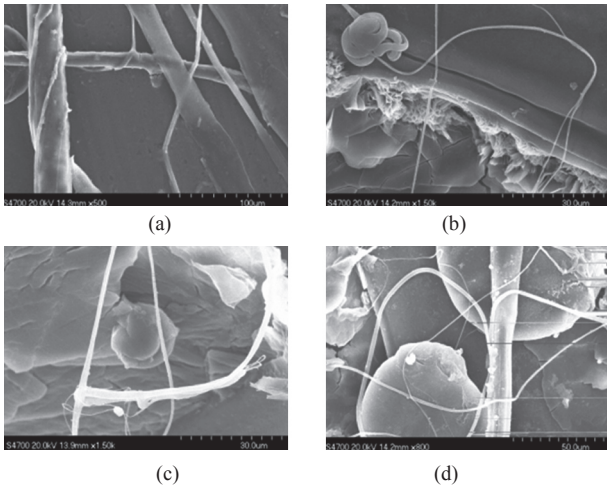
纺丝电压 / kV	平均直径 / μm	标准差 / μm
22	4.78	4.17
27	3.84	4.19
32	3.39	3.13
37	4.71	5.21

2.2 纺丝距离的影响

在纺丝电压一定的情况下,纺丝距离越小纺丝区域电场强度越大,同时纺丝距离也会影响纤维固化的时间、纺丝稳定性、纤维区域大小等。所以它对于控制纤维直径也很重要。在纺丝液浓度为 8%、流量为 1 mL/h、纺丝电压为 25 kV 的情况下,不同纺丝距离对 PEKK 纺丝的影响结果如图 3 所示。

PEKK 纤维直径随纺丝距离变化结果见表 2。由表 2 可以看出,纤维直径随着纺丝距离变化不太

明显,在纺丝距离为 8 cm 时纺丝情况良好。随着纺丝距离的增大,射流不稳定运动距离增加,流量控制变得困难,纺丝纤维直径有增大的趋势,随着纺丝距离进一步增大,射流拉伸的时间增加,纺丝过程变得不连续,但是纤维直径开始下降。



纺丝距离: a—8 cm; b—10 cm; c—12 cm; d—14 cm

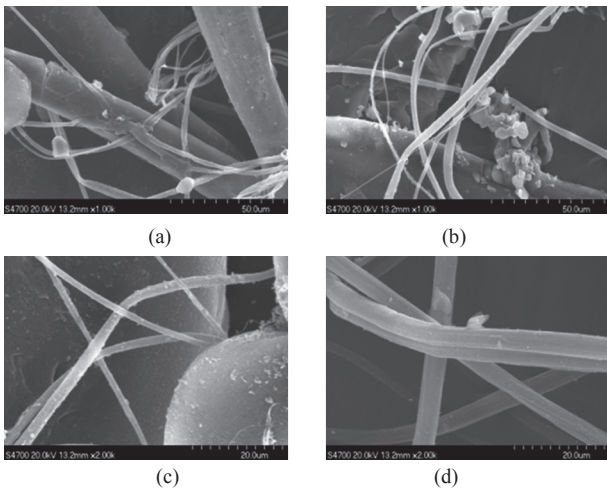
图 3 不同纺丝距离下的 PEKK 纤维 SEM 图

表 2 PEKK 纤维直径分布随纺丝距离变化

纺丝距离 / cm	平均直径 / μm	标准差 / μm
8	3.03	3.25
10	4.34	4.34
12	5.69	3.81
14	4.01	2.72

2.3 流量的影响

纺丝过程的溶液流量对于最终纤维的直径和纺丝过程中针头是否堵塞、纺丝稳定性的影响显著。在纺丝液浓度为 8%、电压为 25 kV、纺丝距离为 12 cm 的情况下,不同流量对 PEKK 静电纺丝的影响结果如图 4 所示。



流量: a—0.2 mL/h; b—0.4 mL/h; c—0.6 mL/h; d—0.8 mL/h

图 4 不同纺丝流量下的 PEKK 纤维 SEM 图

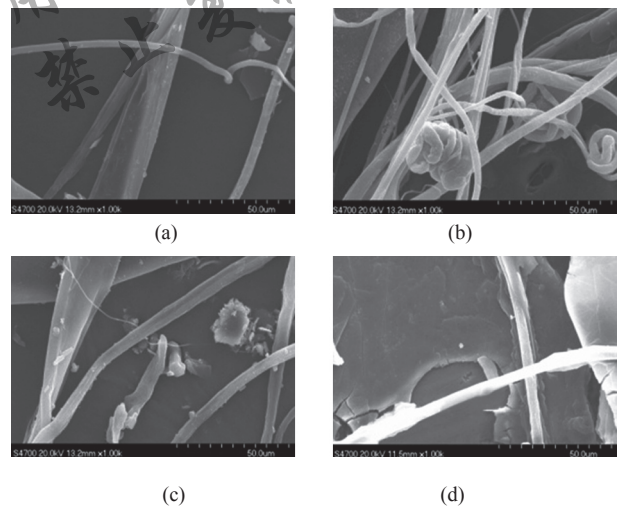
PEKK 纤维直径分布随流量变化见表 3。由表 3 可以看出,纺丝纤维直径随着流量增加呈递增的趋势,而且在流量较小时纺丝过程稳定,随着流量增大,纺丝逐渐不稳定,纤维直径分布变宽,波动变大。

表 3 PEKK 纤维直径分布随流量变化

流量 / ($\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$)	平均直径 / μm	标准差 / μm
0.2	1.68	0.96
0.4	2.89	1.66
0.6	2.98	3.73
0.8	3.44	4.08

2.4 溶液浓度的影响

纺丝液的浓度会决定纺丝溶液的黏度和溶剂挥发的快慢,溶液黏度过大会使得纺丝针头容易堵塞,所需电场力变大、纤维直径变粗,甚至无法成纤。浓度过低也会浪费溶剂,甚至形成静电喷雾无法成纤,而且纺丝溶液浓度过大和过小都容易形成纤维串珠缺陷。在纺丝电压为 22 kV、纺丝距离为 12 cm、流量为 0.1 mL/h 的情况下,不同纺丝浓度下 PEKK 的纺丝结果如图 5 所示。



纺丝液浓度: a—7%; b—8%; c—9%; d—10%

图 5 不同纺丝浓度下的 PEKK 纤维 SEM 图

PEKK 纤维直径分布随纺丝液浓度变化见表 4。由表 4 可以看出,在纺丝液浓度较低时,纺丝纤维较细,但是纺丝过程不稳定,纤维直径分布标准偏差较大。随着纺丝液浓度提高,纺丝过程逐渐稳定,纤维直径随之变大,纤维直径分布趋向均匀。继续增大纺丝溶液浓度,纺丝不稳定,PEKK 纤维直径变粗。

表 4 PEKK 纤维直径分布随纺丝液浓度变化

纺丝液浓度 / %	平均直径 / μm	标准差 / μm
7	1.91	2.25
8	3.16	1.64
9	4.65	1.93
10	4.12	6.40

从以上实验结果可以看出,工艺参数对 PEKK 纤维直径有很大影响。从纤维形貌上看,四种条件变化中均出现少量的串珠缺陷,纤维形态较好,其中流量和纺丝液浓度对于纤维直径分散程度影响较大。图 6 为不同加工参数对 PEKK 纤维直径的影响。图 7 为不同加工参数对纤维直径分散程度的影响。如图 6 所示,改变流量和纺丝液浓度能很大程度上降低纤维直径,在小流量、低浓度时纤维直径较小,而在纺丝距离较小时纺丝电压对于纤维直径影响不明显。由图 7 可以看出,流量对于纤维直径分散程度的影响规律比较明显。而纺丝液浓度对纤维直径分布影响出现突变,在溶液浓度过大时纺丝过程变得困难,不稳定性增加使得纤维直径分布在浓度较大时变化剧烈。

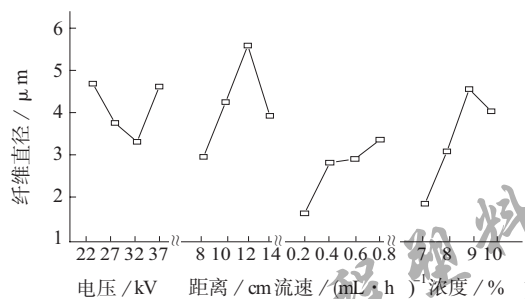


图 6 不同加工参数对 PEKK 纤维直径的影响

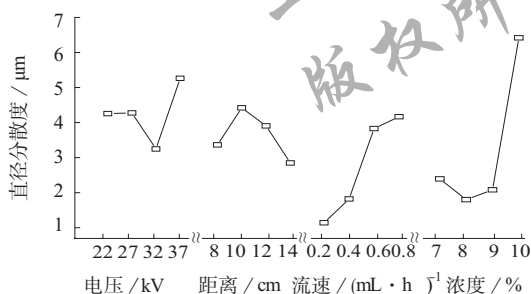


图 7 不同加工参数对 PEKK 纤维直径分散程度的影响

3 结论

对 PEKK 进行溶液静电纺丝,分别比较了纺丝电压、纺丝距离、流量、纺丝液浓度对纺丝纤维形貌、直径的影响。实验结果显示,在一定条件下纺丝电压和纺丝距离对纤维直径影响较小,而流量和纺丝液浓度能显著影响纤维直径,在小流量、低浓度容易得到较细的纤维,并且纤维直径分布集中。

参考文献

- [1] 钱伯章. 阿科玛在欧洲将使 PEKK 商业化生产[J]. 橡塑技术与装备, 2009, 35(5):8.
- [2] 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.
- [3] Dominguez S, Derail C, Léonardi F, et al. Study of the thermal properties of miscible blends between poly(ether ketone ketone) (PEKK) and polyimide[J]. European Polymer Journal, 2015, 62: 179-185.
- [4] Peyre P, Rouchasse Y, Defauchy D, et al. Experimental and numerical analysis of the selective laser sintering(SLS) of PA12 and PEKK semi-crystalline polymers[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 225: 326-336.
- [5] 中蓝晨光化工研究设计院有限公司,《塑料工业》编辑部. 2013-2014 年世界塑料工业进展[J]. 塑料工业, 2015, 43(3):1-40.
- [6] 梁康莉. OPM 推出两款用于航天领域 3D 打印聚合物材料[J]. 橡塑技术与装备, 2015, 41(2):63-64.
- [7] 刘许,宋阳. 用于 3D 打印的生物相容性高分子材料[J]. 合成树脂及塑料, 2015, 32(4):96-99.
- [8] 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.
- [9] Xie Gai, Chen Zhiyuan, Ramakrishna S., et al. Orthogonal design preparation of phenolic fiber by melt electrospinning[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132: doi:10.1002 / app.42574.
- [10] Converse G L., Conrad T L., Merrill C H., et al. Hydroxyapatite whisker-reinforced polyetherketoneketone bone ingrowth scaffolds[J]. Acta Biomaterialia, 2010(6):856-863.
- [11] Cortes L Q, Lonjon A, Dantras E, et al. High-performance thermoplastic composites poly(ether ketone ketone) / silver nanowires:Morphological, mechanical and electrical properties[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 391:106-111.
- [12] EL-Rafei A M. Optimization of the electrospinning parameters of Mn₂O₃ and Mn₃O₄ nanofibers[J]. Ceramics International, 2015, 41:12 065-12 072.

Qian Bozhang. Arkema will make PEKK commercial production in Europe will PEEK commercialization[J]. China Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2009, 35(5):8.