

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.09.009

熔体静电纺丝电场工艺参数对 PET 纤维膜形貌的影响^{*}

王宏, 逢增媛, 张金宁, 徐阳, 魏取福

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘要:采用熔体静电纺丝工艺,以聚对苯二甲酸乙二酯(PET)为原料制备 PET 纤维膜,借助扫描电子显微镜、膜厚仪探讨主要电场工艺参数纺丝电压、接收距离、接收面积对 PET 纤维膜形貌与几何结构的影响。实验表明,在本实验条件下,将纺丝电压从 24 kV 提高至 30 kV,可明显减小纤维直径,纤维直径从 3.275 μm 减小为 2.202 μm ,同时提高纺丝电压可增强 PET 纤维膜的中间凸起效应, PET 纤维膜中心厚度增加近一倍;适中的接收距离 (7 cm) 有利于制备较细的纤维,增大接收距离 (9 cm) 有利于制备平整的 PET 纤维膜, PET 纤维膜中心厚度仅为 36.6 μm ;当接收面积为 10 cm $\times$ 10 cm 时,可使 PET 纤维膜中心厚度达到 1 123 μm , PET 纤维膜凸起效应明显,纤维直径因拉伸不充分而稍有变粗。

关键词:熔体静电纺丝; 电场工艺参数; 纤维膜形貌

中图分类号: TQ340.64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)09-0044-05

Influences of Electric Field Process Parameters on PET Fiber Film Morphology by Melt-Electrospinning

Wang Hong, Pang Zengyuan, Zhang Jinning, Xu Yang, Wei Qufu

(Key Laboratory of Eco-textiles Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract : Poly(ethylene terephthalate)(PET) fibers film were prepared by melt electrospinning technology and PET as raw material, the influences of the main process parameters affecting electric field, including spinning voltage, accepted distance and collector area on film's morphologies and geometries were investigated. The results show that, under the condition of this experiment device, improving the spinning voltage from 24 kV to 30 kV can decrease the fibers' diameter significantly ranged from 3.275 μm to 2.202 μm and enhance the bulging effect of the fiber film, the film center thickness becomes nearly two times larger. Moderate accepted distance (7 cm) is good for making fibers fine while increasing the accepted distance (9 cm) can flatten the fiber film whose center thickness is only 36.6 μm . When the collector area is 10 cm $\times$ 10 cm, the thickness of film center is up to 1 123 μm , the bulging effect of the fibers film is more notable, while the fibers' diameter becomes slightly large due to poor drawing.

Keywords : melt-electrospinning ; electric field process parameter ; fiber film morphology

静电纺丝作为一种可连续制备微纳米纤维的技术,具有可纺物质多,原料用量少,易于操作等优点,依据纺丝聚合物的状态,静电纺丝可分为溶液静电纺丝和熔体静电纺丝。其中,因溶剂挥发、相容性选择及生产效率等方面的不足,溶液静电纺丝在部分超细纤维的制备及应用方面受到限制;而熔体静电纺丝因其原料适用性广、无毒、无污染且产品转化率高等特点,在过滤、生物医药等领域有着广阔的应用前景^[1]。

然而,在熔体静电纺丝过程中,较高的熔体黏度对熔体静电纺丝装置及加工提出了更高的要求,同时使得纤维的加工成型过程亦表现不同,如射流直线段比例大、纤维较粗^[2]。因此,目前关于熔体静电纺丝的研究主要集中于改进熔体静电纺丝装置与

优化工艺^[3-4]、探讨纺丝成型机理^[5-6],而对纤维膜结构的研究较少,有学者采用动态接收装置制备了组织工程用结构材料^[7-8],但其装置、过程较为复杂。在静电纺丝过程中,电场作为纤维成型的主要受力场^[1],对纤维结构有着重要影响。笔者前期研究发现^[9],在点面式结构的喷嘴-平板接收模型中,因电场分布不均,所制备的纤维膜具有凸起的帽状结构。

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是一种具有优良热力学性能的纤维制品原料,因缺少合适的相容性溶剂,采用溶液静电纺丝较为困难,而熔体静电纺丝成

^{*} 国家高技术研究发展计划(863)资助项目(2012AA030313),江苏省产学研联合创新资金前瞻性研究项目(BY2014023-06)

联系人:徐阳,副教授,博士,主要从事功能纺织品研究

收稿日期:2015-06-18

为制备 PET 超细纤维的重要手段^[10]。因此,笔者制备 PET 超细纤维,探讨主要电场工艺参数对纤维膜形貌的影响,为熔体静电纺丝平面与立体结构纤维膜的制备提供理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET 切片:纤维级,特性黏度 0.66 dL/g,玻璃化转变温度 67℃,熔点 245℃,江苏仪征长江化纤有限公司。

1.2 主要仪器与设备

真空干燥箱:DZG-6050D 型,上海精宏实验仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SU-1510 型,日本 Hitachi 公司;

膜厚仪:MPOR 型,德国 Fischer 公司;

熔体静电纺丝装置如图 1 所示,主要包括纺丝装置、温控装置、气压挤出装置、接收装置等,自制。

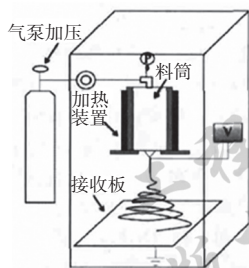


图 1 熔体静电纺丝装置图

1.3 PET 纤维膜的制备

在本实验装置中,影响电场分布的主要因素包括纺丝电压、接收距离、接收面积。由此做出实验条件安排如表 1 所示,将经真空烘箱 140℃条件下干燥的 PET 切片加入料筒中,待熔体温度与环境温度分别达到 255℃和 40℃时,施加喂料气压 4 kPa,设置纺丝时间为 15 min,依次制备 7 种相应参数条件下的 PET 纤维膜。

表 1 电场工艺参数实验安排

编号	纺丝电压/kV	接收距离/mm	接收面积/cm ²
1	24	50	15×15
2	27	50	15×15
3	30	50	15×15
4	30	70	15×15
5	30	90	15×15
6	30	50	12.5×12.5
7	30	50	10×10

1.4 PET 纤维膜形貌分析

(1) PET 纤维形貌。

对试样喷金后,用 SEM 观察不同电场条件下

所纺纤维的表面形貌,同时借助 Auto CAD, Excel 等软件,对每个试样随机选取 50 根纤维进行直径测量并统计。

(2) PET 纤维膜几何结构。

PET 纤维膜为圆形且中间凸起的结构,如图 2 所示,为探讨不同电场参数对 PET 纤维膜形貌的影响,分别用底面半径 r 、纤维膜径向厚度 h 分布表征 PET 纤维膜形貌,其中径向厚度采用膜厚仪沿 PET 纤维膜半径方向以 5 mm 为间距取点进行测量。

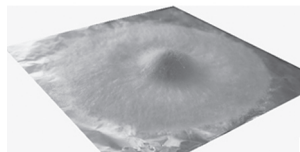
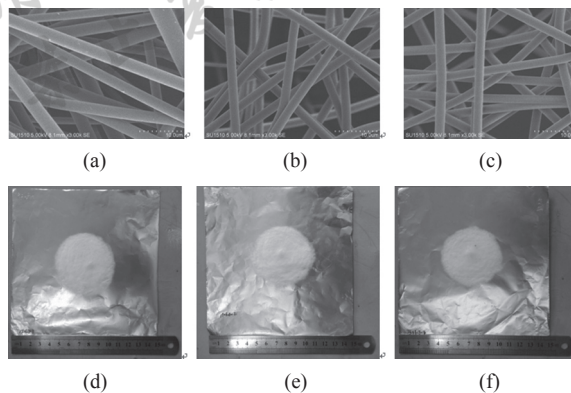


图 2 PET 纤维膜典型结构

2 结果与讨论

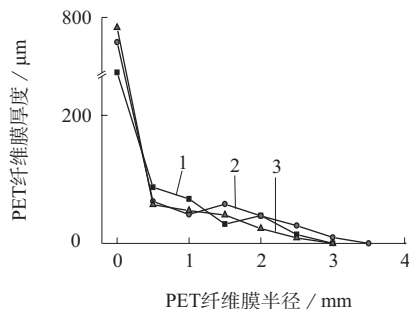
2.1 纺丝电压对 PET 纤维膜形貌与几何结构的影响

纺丝电压对 PET 纤维膜形貌和径向厚度分布的影响分别如图 3、图 4 所示。



a—纺丝电压 24 kV, PET 纤维膜 SEM 图;
b—纺丝电压 27 kV, PET 纤维膜 SEM 图;
c—纺丝电压 30 kV, PET 纤维膜 SEM 图
d—纺丝电压 24 kV, PET 纤维膜外观图;
e—纺丝电压 27 kV, PET 纤维膜外观图;
f—纺丝电压 30 kV, PET 纤维膜外观图

图 3 纺丝电压对 PET 纤维膜形貌的影响



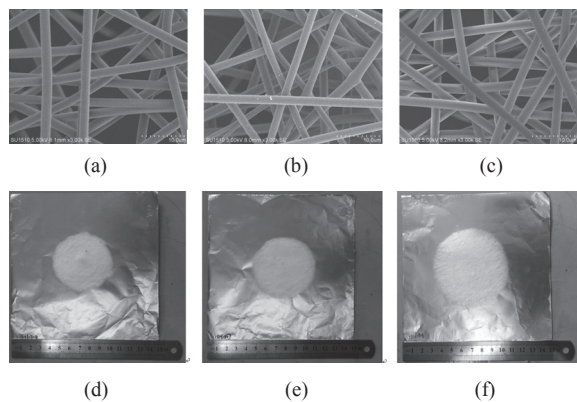
纺丝电压: 1—24 kV; 2—27 kV; 3—30 kV

图 4 纺丝电压对 PET 纤维膜径向厚度分布的影响

从图 3 和图 4 可以看出,随着纺丝电压的升高,纤维平均直径明显减小,当电压由 24 kV 升高到 30 kV 时,纤维直径由 $3.275\ \mu\text{m}$ 减小为 $2.202\ \mu\text{m}$;纤维膜底面半径也不断减小,当纺丝电压分别为 24, 27, 30 kV 时,纤维膜底面半径依次为 33.36, 30.83, 27.81 mm;纤维分布更为密实,纤维膜在中心处存在明显的“隆起”现象,当纺丝电压为 30 kV 时,中心厚度可达 $674\ \mu\text{m}$,是电压为 24 kV 时的近两倍(电压为 24 kV 时膜中心厚度为 $353.6\ \mu\text{m}$)。这是因为在纺丝过程中,随着纺丝电压的升高,整个纺丝空间内的场强均得到提高,同时也增加了喷头尖端的电荷数,即提高了喷头处熔体液滴所带电荷的面密度,两者可使射流得到足够充分地牵伸并进一步变细,因而在纺丝电压提高的情况下,纤维的平均直径大幅度下降,如电压由 24 kV 升高至 27 kV 时,纤维直径由 $3.275\ \mu\text{m}$ 减为 $2.229\ \mu\text{m}$;而纺丝电压较高(30 kV)时,因为牵伸距离受限,纤维直径减小幅度变小。增强的电场对射流的控制力加强,射流从喷嘴到接收板的运动直线段比例增加,摆动运动幅度减弱,从而使射流大多在接收板中心沉积,形成中间凸起结构,并且纺丝电压愈高,凸起愈明显。

2.2 接收距离对 PET 纤维膜形貌与几何结构的影响

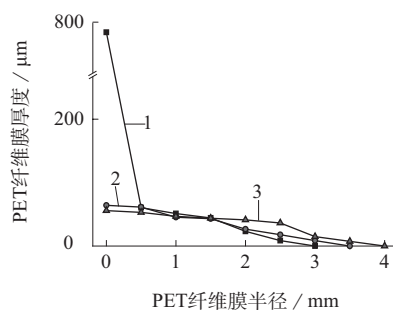
接收距离对 PET 纤维膜形貌和径向厚度分布的影响分别如图 5、图 6 所示。



a—接收距离 5 cm, PET 纤维膜 SEM 图;
b—接收距离 7 cm, PET 纤维膜 SEM 图;
c—接收距离 9 cm, PET 纤维膜 SEM 图;
d—接收距离 5 cm, PET 纤维膜外观图;
e—接收距离 7 cm, PET 纤维膜外观图;
f—接收距离 9 cm, PET 纤维膜外观图

图 5 接收距离对 PET 纤维膜形貌的影响

从图 5、图 6 可以看出,随着接收距离的增加,纤维直径的变化幅度较小,当接收距离分别为 5,



接收距离: 1—5 cm; 2—7 cm; 3—9 cm

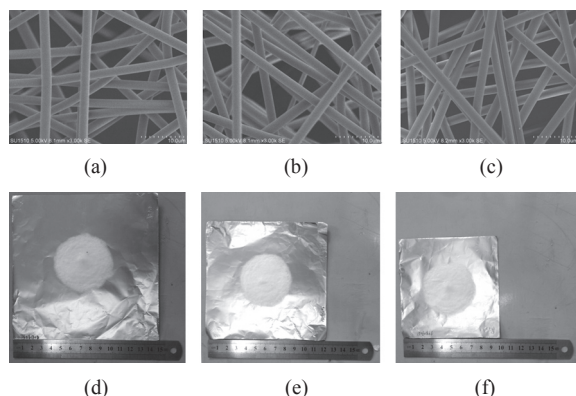
图 6 接收距离对 PET 纤维膜径向厚度分布的影响

7, 9 cm 时,纤维平均直径分别为 $2.202, 2.184, 2.422\ \mu\text{m}$,在接收距离为 7 cm 时,纤维平均直径较小。纤维膜底面半径随着接收距离的增加大幅增大,当接收距离由 5 cm 增加到 9 cm 时,纤维膜底面半径由 27.81 mm 增加到 38.94 mm;纤维膜由中间凸起、边缘较薄(见图 5d)变为整体较为平整,凸起现象消除(图 5b,图 5c)。在纺丝过程中,接收距离直接影响射流的牵伸效率,当纺丝电压一定时,如果接收距离较小(5 cm),尤其是在喷丝头附近,场强较大,对射流的牵伸作用较强,在较短的时间内,牵伸距离有限,致使牵伸不够充分,纤维表现较粗,纤维平均直径为 $2.202\ \mu\text{m}$;随着接收距离的增大(7 cm),场强稍有减小,牵伸力略微变弱,但牵伸距离的增加,保证有足够的时间拉伸射流,使纤维变细,纤维的平均直径为 $2.184\ \mu\text{m}$;随着接收距离的进一步增加(9 cm),场强变得微弱,对射流的牵伸作用亦很小,纤维直径反而增大,因此射流在接收距离为 7 cm 时纤维较细。同时接收距离的扩大,使得喷嘴和接收板中心的电场与喷嘴和接收板边缘的电场差异减弱,运动的射流可以增加摆动幅度,沉积面积扩大(见图 5f),同时消除了凸起的现象,当接收距离分别为 5, 7, 9 cm 时,纤维膜中心厚度依次为 $674.6, 42.9, 36.6\ \mu\text{m}$ 。

2.3 接收面积对 PET 纤维膜形貌与几何结构的影响

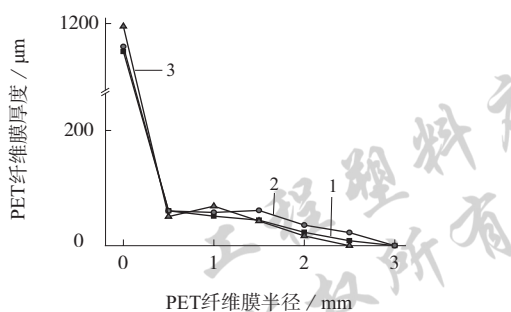
接收面积对 PET 纤维膜形貌和径向厚度分布的影响分别如图 7、图 8 所示。

由图 7、图 8 可以看出,随着接收板边长以 2.5 cm 为间隔,由 15 cm 逐渐减小为 10 cm 时,接收面积的减小,使纤维的平均直径略有增加,当接收面积分别为 $15\ \text{cm} \times 15\ \text{cm}$, $12.5\ \text{cm} \times 12.5\ \text{cm}$, $10\ \text{cm} \times 10\ \text{cm}$ 时,纤维平均直径依次为 $2.202, 2.473, 2.537\ \mu\text{m}$;PET 纤维膜凸起结构愈加明显,当接收面积由 $15\ \text{cm} \times 15\ \text{cm}$



a—接收面积 15 cm × 15 cm, PET 纤维膜 SEM 图;
b—接收面积 12.5 cm × 12.5 cm, PET 纤维膜 SEM 图;
c—接收面积 10 cm × 10 cm, PET 纤维膜 SEM 图;
d—接收面积 15 cm × 15 cm, PET 纤维膜外观图;
e—接收面积 12.5 cm × 12.5 cm, PET 纤维膜外观图;
f—接收面积 10 cm × 10 cm, PET 纤维膜外观图

图 7 接收面积对 PET 纤维膜形貌的影响



接收面积: 1—15 cm × 15 cm;
2—12.5 cm × 12.5 cm; 3—10 cm × 10 cm

图 8 接收面积对 PET 纤维膜径向厚度分布的影响

减至 12.5 cm × 12.5 cm 时, PET 纤维膜中心厚度由 674 μm 增至 738.6 μm, 当接收面积为 10 cm × 10 cm 时, PET 纤维膜中心厚度达到 1 123 μm; 随着接收面积的减小, PET 纤维膜底面半径稍有缩小, 当接收面积分别为 15 cm × 15 cm, 12.5 cm × 12.5 cm, 10 cm × 10 cm 时, PET 纤维膜底面半径依次为 27.81, 27.29, 26.69 mm。在点面式熔体静电纺丝电场分布空间中, 保持尖端(喷丝头)不变, 缩小另一极平面(接收板)的面积, 该区域间的电场得到明显增强, 从喷嘴激发的射流受到强大电场的控制力增强, 射流的直线段运动比例进一步增加, 同时在这种直线段的运动中, 射流快速俯冲向接收板, 使得一定距离下射流拉伸不够充分, 致使纤维直径略有增加, 且在沉积过程中, 射流在接收板中心的沉积比例也增加, 致使 PET 纤维膜中心高度可达到 1 000 μm 以上, 而底面半径却相差不大。

3 结论

采用熔体静电纺丝制备 PET 纤维膜, 借助 SEM、膜厚仪等探讨纺丝电压、接收距离、接收面积对 PET 纤维膜形貌与几何结构的影响, 结果表明:

(1) 将纺丝电压从 24 kV 提高至 30 kV, 可明显减小纤维直径, 纤维直径从 3.275 μm 减小为 2.202 μm, 但同时可明显增强 PET 纤维膜的中间凸起效应。

(2) 当接收距离为 7 cm 时, 有利于制备较细的纤维, 当增大接收距离至 9 cm 时, 可使 PET 纤维膜变得平整。

(3) 当接收面积为 10 cm × 10 cm 时, 可使 PET 纤维膜中心厚度达到 1 123 μm, 纤维直径因拉伸不充分而变粗。

参考文献

- [1] Reneker D H, Yarin A L. Electrospinning jets and polymer nanofibers[J]. Polymer, 2008, 49(10):2 387-2 425.
- [2] Dalton P D, Grafahrend D, Klinkhammer K, et al. Electrospinning of polymer melts: Phenomenological observations[J]. Polymer, 2007, 48(23):6 823-6 833.
- [3] 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, 26(9):120-125.
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, 26(9):120-125.
- [4] Li Xiuyan, Liu Huichao, Liu Jianli, et al. Preparation and experimental parameters analysis of laser melt electrospun poly(L-lactide) fibers via orthogonal design[J]. Polymer Engineering & Science, 2012, 52(9):1 964-1 967.
- [5] Zhmayev E, Zhou Huajun, Joo Y L. Modeling of non-isothermal polymer jets in melt electrospinning[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2008, 153(2):95-108.
- [6] Liu Yong, Wang Xin, Yan Hua, et al. Dissipative particle dynamics simulation on the fiber dropping process of melt electrospinning[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(24):7 877-7 882.
- [7] Dalton P D, Joergensen N T, Groll J, et al. Patterned melt electrospun substrates for tissue engineering[J]. Biomedical Materials, 2008, 3(3):034109. doi: 10.1088/1748-6041/3/3/034109.
- [8] Mota C, Puppi D, Gazzarri M, et al. Melt electrospinning writing of three - dimensional star poly (ε-caprolactone)scaffolds[J]. Polymer International, 2013, 62(6):893-900.
- [9] Wang Hong, Xu Yang, Wei Qufu. Preparation of bamboo-hat-shaped deposition of a poly(ethylene terephthalate) fiber web by melt-electrospinning[J]. Textile Research Journal,

2015:0040517515573414.

- [10] 李莘,徐阳,王爱民,等.熔体静电纺PET复合过滤材料的制备及性能研究[J].工程塑料应用,2013,41(12):8-11.

Li Shen, Xu Yang, Wang Aimin, et al. Preparation and properties of PET melt electrospinning composite filter material[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(12):8-11.

塑料行业“十三五”向中高端迈进

今年是“十二五”规划收官之年,从“十二五”规划执行情况来看,《规划》确定的各项目标、指标、任务、工作等基本上都顺利实现。塑料加工业保持了平稳发展,结构调整取得了积极进展,发展质量和效益得到不断提高,创新体系逐步建立和完善,技术进步明显加快,装备自主化水平稳步提高,节能减排取得积极成效。

“十三五”期间,要以加快塑料加工业转型升级为重点,以提高塑料加工业自主创新能力为核心,以新材料、新技术、新装备和新产品为重点,大力实施赶超战略,努力缩小与发达国家差距,大力实施高端化战略,全面提高产业素质。加快完善创新体系建设,大力推进两化深度融合,力争在智能制造、数字制造、网络制造上取得新的突破。

(1) 下行压力依然较大。

近年来,塑料行业虽然取得了平稳健康发展的好成绩,但行业面临的环境、形势还很严峻,在看到成绩的同时,应冷静分析存在的问题。

①下行压力加大,增速持续放缓。

塑料加工业经过“十一五”平均20.1%的超高速增长后,在“十二五”期间增速持续放缓。2011年制品产量增速为22.35%;2012年下降为8.99%;2013年为8.02%;2014年增速为7.44%。根据2015年第一季度增幅持续下降的情况,预计“十二五”平均增速为10%左右,比“十一五”年均增速下降约10%,说明塑料加工业正进入中低速增长的新常态。

②效益下降,企业经营困难加大。

当前企业生产要素成本不断增加,资源环境、能源约束全面增强,企业利润空间被大大压缩。全行业利润增幅逐年下降,已由2011年的32.5%下降到2014年的4.24%。同时2014年业务收入利润率为5.8%。基本与银行同期贷款利率相当,远低于企业实际贷款利率,不仅造成企业效益差,更使贷款难、贷款贵的问题更加突出。

③结构性、阶段性能过剩顽疾仍未得到有效缓解。

结构性、阶段性能过剩是塑料加工行业产品结构不合理的集中体现,是实现健康、可持续发展的一大障碍。目前低端产能过剩问题仍未有效解决,区域市场需求,盲目引进而引发的阶段性过剩产能,尚未有效化解,而高端产品仍需大量进口,双向拉伸产业在普通包装膜产能严重过剩尚未化解的情况下,锂离子电池隔膜产能预计在2015年达到23亿平方米,大大超过全球需求量,又形成新的产能过剩,而高端隔膜进口比例达90%,整个隔膜进口率达70%。

因此,深化改革,加快转方式、调结构,依靠技术进步和科技创新,大力培养新的经济增长点和培育新的竞争优势是塑料加工业进入新的发展阶段的重要任务。

(2) “十三五”向中高端迈进。

从2014年起,中国塑料制品协会启动了“十三五”规划编制工作,在充分吸取众多企业家、专家、各专委会意见的基

础上,向六届五次理事会提交了“十三五”规划框架初稿。

“十三五”是我国完成小康社会最后冲刺的关键时期,是我国由中等收入国家迈向高收入国家最低门槛的重要历史阶段,同时正值新一轮科技革命、产业变革大潮与我国加快转变发展方式形成的历史性交汇重要节点,是深化改革开放、转方式、调结构的攻坚时期,是塑料加工业由大变强的重要时期。在此大背景下,“十三五”对塑料加工业最基本的要求应该是既要全面满足小康社会需要,又要与初步进入高收入国家发展水平相适应,最根本也是基本的任务是在进入中速增长的新常态下,全面推进塑料加工业迈向产业中高端,加快推动产业升级。

关于“十三五”速度、规划框架提出制品在“十三五”期增幅为7%~8%,目前还需认真听取大家意见,使之更加科学,更具指导意义。主要考虑一是塑料加工业作为新兴产业起步晚,需求量大,发展空间大,具有快速发展的空间和潜力。二是塑料管材、异型材等量大的产品目前已进入理性正常发展轨道,同时轻量化下,由重变轻趋势加快,因此量的增长将让位于质的提高,速度更为理性。

“十三五”塑料行业发展重点及产品方向如下:

①重点发展多功能、高性能材料及助剂。塑料加工业要紧紧围绕新材料的开发和应用。严格执行《食品安全法》,加强食品级树脂原料的生产和质量控制。加快高端聚烯烃管道专用料、多规格滚塑专用料、3D打印塑料耗材、医用塑料、生物塑料包装材料等专用料的开发、生产。加快导电、导热、耐温、抗菌、防霉、高韧、超强、阻燃等多功能合金材料的开发及应用。加快芳杂环聚合物及其高性能复合材料等特种工程塑料及高性能改性材料等生产和应用紧紧围绕高效、低毒及无害化,大力发展绿色环保的增塑剂、热稳定剂等的生产及应用。

②紧紧围绕高端化,加快提高中高端制品的占有率。要加强选择性多孔薄膜开发,力争在微滤膜、超滤膜、纳滤膜、反渗透膜等膜材料和组膜上取得突破。力争在高端电池隔膜、新型光学膜、新型柔性屏膜等取得突破。重点发展生物基塑料汽车零部件、生物基塑料包装制品、高性能聚氯乙烯建筑模板、大口径高强度聚烯烃排水、排污管道生产。进一步推广水性聚氨酯、无溶剂等生态合成革的生产和应用。加强废旧塑料,特别是车用工程塑料的改性、高附加值应用。

③加快塑料装备的研发。加快塑料装备智能、数字化改造力度,大力发展小型、超高精度、超高速和智能控制的加工设备,为智能制造、数字制造、网络制造提供先进装备和生产线。在迎接工业互联网+时代的同时,要为新硬件时代打好基础。

④加快绿色、节能、高效新型加工成型工艺的开发。要加快超高分子量聚乙烯成型加工技术、CO₂超临界发泡工艺的推广应用、加快电磁感应节能技术等推广。

(中国色母粒网)