

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.03.005

熔体微分静电纺丝法制备 PP 微孔纤维及亲水实验^{*}

马帅,李好义,陈宏波,丁玉梅,杨卫民

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要: 分别使用三种不同成孔剂(纳米 CaCO_3 、固体石蜡、混合无机盐)和亲水剂(亚雷森 7008)与聚丙烯(PP)熔融共混,通过自制熔体微分静电纺丝装置制备 PP 复合纤维,再利用后整理方法除去三种成孔剂,得到亲水型 PP 微孔纤维。结果表明,熔体微分静电纺丝法可以成功制备三种不同共混体系的复合纤维,纤维直径分别集中在 $5\sim 6\ \mu\text{m}$ (纳米 CaCO_3)、 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ (混合无机盐)和 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ (石蜡),明显小于纯 PP 纤维;利用后处理方法均得到具有不同表面粗糙度并带有微孔结构的复合纤维;水分子沿纤维的水平输送与竖直输送过程是相互制约的。

关键词: 熔体微分静电纺丝;复合纤维;微孔结构;亲水性能

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)03-0017-05

Microporous PP Fibers Produced by Melt Differential Electrospinning and Hydrophilic Experiment

Ma Shuai, Li Haoyi, Chen Hongbo, Ding Yumei, Yang Weimin

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

Abstract: Three different pore-forming agents (nanometer calcium carbonate, paraffin wax, mixed inorganic salt), hydrophilic additive (Arstar7008) and polypropylene were used as raw materials by means of melt blending to produce polypropylene composite fibers through self-made melt differential electrospinning device, and post-processing methods was used to remove three kinds of pore-forming agents, in which way hydrophilic microporous polypropylene fibers were got. The results show that melt differential electrospinning methods can successfully produce composite fibers of three different melt blending systems, and the diameters respectively range from 5 to 6 μm (nanometer calcium carbonate), 2 to 3 μm (paraffin wax), 1 to 2 μm (inorganic salt), are all less than that of pure polypropylene; various surface roughness and microporous structure of the composite fibers are got by post-processing methods; horizontal and vertical transportation of water molecules along the fiber restrict each other.

Keywords: melt differential electrospinning; composite fibers; microporous structure; hydrophilic performance

熔体静电纺丝是一种制备微纳米纤维的有效方法,聚乙烯、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯、聚乳酸、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、尼龙6等多种材料的纤维已证实可用此法制备,并具有较为完善的纺丝工艺^[1]。熔体微分电纺在熔体电纺的基础上,大幅度地提高了纤维产量^[2-3],但目前的研究多是利用一种纺丝原料制备表面光滑的实心纤维,更多地关注于纤维的直径和生产效率。微孔纤维比实心纤维具有更高的比表面积和更大的粗糙度,在生物组织工程、催化剂负载、超高灵敏度生物传感器、超吸水/吸油材料、微孔过滤膜等方面的应用有着更大的优势^[4-6]。溶液电纺^[7-13]、湿法纺丝^[14]、拉伸法^[15]等都已成功制备出微孔纤维,但目前还没有熔体电纺制备微孔纤维的先例。

PP是可用于熔体电纺的良好材料,因其具有耐腐蚀性好、力学性能优异等特点,已有很多应用产品

^[16-17]。与多数酸、碱和有机溶剂不发生反应、抗静电性差的材料特性和广泛的应用需求促进了PP纤维熔体电纺的研究,但由于它吸湿、吸水性差等原因,限制了其纤维制品应用领域的进一步扩展^[18-20]。

利用熔体微分电纺复合材料,并对电纺纤维进行后处理是一种制备具有微孔结构、增大纤维表面粗糙度并改善纤维亲水性能的可行方法。笔者采用PP 6820,利用自制熔体微分静电纺丝装置制备添加了三种不同成孔剂(纳米 CaCO_3 、石蜡、混合无机盐)和亲水剂(亚雷森 7008)的PP复合纤维,再利用后处理方法除去三种成孔剂,得到亲水型PP微孔纤维,并探究微孔纤维的亲水性能。

^{*} 国家自然科学基金资助(21174015)

联系人:杨为民,教授,长江学者,主要从事高分子材料成型加工及制造技术研究工作

收稿日期:2014-01-08

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 6820, 熔体流动速率为 2000 g/(10 min), 上海伊士通新材料发展有限公司;

亲水母粒亚雷森: 7008, 广州亚雷森高分子材料有限公司;

纳米碳酸钙: 5 μm , 医用型, 河南鑫洋实业有限责任公司;

固体石蜡: 全精炼石蜡, 中国石油天然气股份有限公司;

混合无机盐 (55%KNO₃+45%NaNO₂): 分析纯, 北京现代东方精细化学品有限公司;

盐酸: 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司;

正己烷: 分析纯, 北京化工厂;

后处理试剂: 水。

试样配方如表 1 所示。

表 1 不同配方及处理工艺的试样编号

编号	配方及处理工艺
1 [#]	45%PP+45% 亚雷森 +10% 纳米碳酸钙
2 [#]	45%PP+45% 亚雷森 +10% 混合无机盐
3 [#]	45%PP+45% 亚雷森 +10% 石蜡
4 [#]	1 [#] + 稀盐酸后处理
5 [#]	2 [#] + 水后处理
6 [#]	3 [#] + 正己烷后处理

1.2 主要设备与仪器

利用自制熔体微分静电纺丝装置 (见图 1) 制备亲水型 PP 微孔纤维。

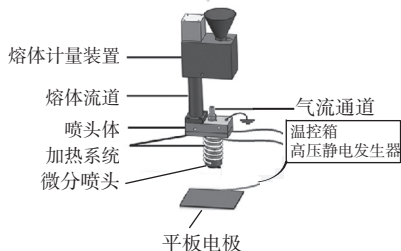


图 1 熔体微分静电纺丝装置

自制熔体微分静电纺丝装置主要由熔体计量装置、熔体流道、气流通道、喷头体、微分喷头、加热系统和平板电极构成。共混好的纺丝原料经漏斗进入料筒, 电机带动螺杆转动, 原料被连续供给送入喷头体; 喷头体外侧装有电加热圈, 将纺丝原料加热至熔融状态; 微分喷头采用中空内锥面结构 (内径 26 mm), 熔体可沿喷头内壁流至喷头出口处; 接有高压静电发生器的平板电极提供的电场力起到拉伸成纤和纤维细化的作用; 辅助气流可以强化纤维的拉伸作用, 并使射流路径稳定。本实验环境条件 (温度 18℃, 湿度 20%): 纺丝温度 230℃, 纺丝电压

55 kV, 纺丝距离 11 cm, 辅助气流速度 5 m/s。

扫描电子显微镜 (SEM): S-4700 型, 日本东京 HITACHI 公司。

真空干燥箱: DZF-6020 型, 北京雅士林实验设备有限公司。

1.3 实验过程

(1) 纤维制备与后处理。

将纺丝原料加入自制熔体微分静电纺丝装置中, 在平板电极上得到无取向亲水纤维, 分别为 1[#]~6[#] 纤维试样。1[#], 2[#], 3[#] 纤维为直接制备, 4[#], 5[#], 6[#] 纤维为 1[#], 2[#], 3[#] 纤维分别进行后处理后得到的带有微孔的亲水纤维, 4[#], 5[#], 6[#] 纤维后处理所用试剂分别为: 稀盐酸 (盐酸与水的体积分数为 1:3)、60℃水、正己烷。后处理后将所有试样在真空干燥箱内在 100℃温度下干燥 3 h。

(2) 亲水实验。

将上述无取向纤维制成形状规整的试样, 进行亲水实验, 测量纤维的吸水倍率、输水速率和芯吸高度。

1.4 性能测试

吸水倍率: 在标准时间内, 每单位质量纤维吸收的水量占纤维自重的百分比。实验方法: 取 3 个约 100~30 mm 的试样, 平均值记为 M_1 。将试样完全浸入同样的盛水容器中 15 min 后取出, 然后控水 5 min 称取湿重, 平均值记为 M_2 , 吸水倍率 $W\% = [(M_2 - M_1) / M_1] \times 100\%$ 。

输水速率: 在单位时间内, 每单位质量纤维输送的水量。实验方法: 取 3 个纤维试样, 将一端放入盛水容器中, 纤维宽度约 2 mm, 入水 10~20 mm, 另一端伸入空容器 (与盛水容器相同) 内, 待输水稳定后开始记录时间和存水量。15 min 后取下纤维, 并测量每个容器内的存水量, 平均输水量记为 M_3 , 输水速率为 $V[g / (\text{min} \cdot g)] = M_3 / (15M_1)$ 。

芯吸高度: 在标准时间内, 水分沿竖直方向上升的最大高度。实验方法: 将 3 个宽约 10 mm 的矩形纤维试样分别垂直放入烧杯中, 试样上端固定, 下端入水约 10 mm, 15 min 后立刻量取每根试样的最高芯吸高度, 记录平均芯吸高度。

SEM 测试: 取纤维试样薄片, 利用 SEM 观测纤维形貌结构与微孔分布情况。

2 结果与讨论

2.1 纤维的表面结构与微孔分析

纤维的表面结构对于其亲疏水性能和制品的

应用有着重要的影响,例如荷叶的微观表面因为具有大量纳米级的凸起和凹陷,使它能够滴水不沾;蜘蛛丝因为在纺锤状凸起和平行排列的接头间形成了表面能量梯度,持续和定向收集水分^[21],这些微观上的凹陷与凸起,增大了纤维的表面粗糙度,无论是对于亲水型纤维(接触角小于 90°)还是疏水性纤维(接触角大于 90°)都起到了亲水(疏水)强化的作用。图2、图3分别为纯PP和复合纤维(1[#]~6[#])的SEM图。

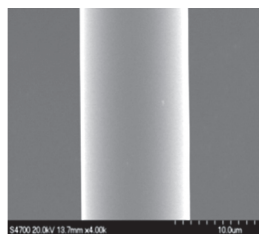
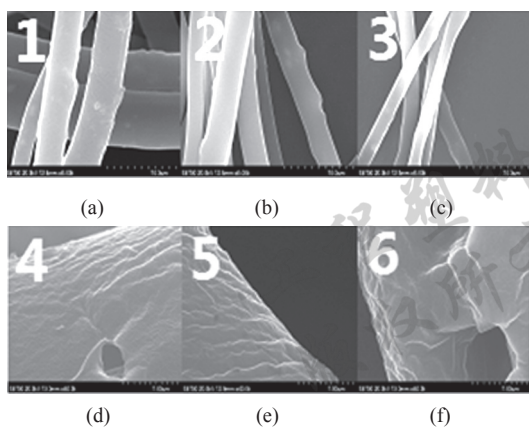


图2 纯PP纤维SEM图(放大倍率:×4000)



a, b, c—1[#], 2[#], 3[#]试样(×5000); d, e, f—4[#], 5[#], 6[#]试样(×50000)

图3 不同放大倍率下的复合纤维SEM图

从图3的SEM图可以看到,未经后处理的1[#]~3[#]纤维与经过后处理的4[#]~6[#]纤维的表面结构,与图2中纯PP纤维光滑的表面和均匀的直径相比,复合纤维直径有明显减小,1[#], 2[#]和3[#]纤维的直径分别集中在 $5\sim 6\ \mu\text{m}$, $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 和 $1\sim 2\ \mu\text{m}$,表面粗糙度也都有不同程度的变化。4[#]纤维经稀盐酸处理后出现了大小不一的凹陷和孔洞,在纤维表面凸起处这种结构缺陷更明显,这是由于 CaCO_3 团聚引起射流的粗细不均,经稀盐酸处理后,附着在表面的 CaCO_3 形成缺陷,而包裹于PP内部的 CaCO_3 并不会发生反应,对纤维的表观结构和表面粗糙度影响不大;5[#]纤维中由于混合无机盐的熔点(约 137°C)与PP熔点(约 162°C)相近,使纤维中较均匀地分散着熔融无机盐,溶于水后,纤维表面可以出现大量的微孔,但总体上比 CaCO_3 形成的微孔更

小,更均匀;6[#]纤维质地较柔软,经正己烷浸润后,小分子石蜡会溶于正己烷中。在纺丝过程中,由于石蜡熔点较低,流动性能好,包覆于PP表面的石蜡流动速率比PP快,在其表面冷却凝固成条状或片状,溶于正己烷后,形成一条条的缺陷和凹痕,大幅度地增大了纤维的表面粗糙度。

2.2 微孔纤维亲水性能分析

图4为不同纤维试样的吸水倍率图,反映了纤维的吸水性能。

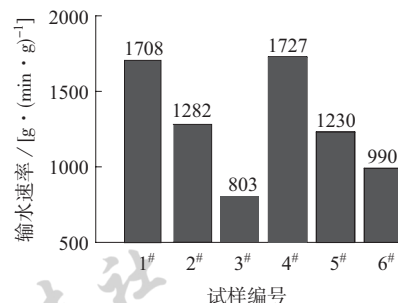


图4 纤维试样吸水倍率图

从图4可以看出,加入 CaCO_3 (1[#]和4[#])和无机盐(2[#]和5[#])的纤维,后处理对于其吸水倍率基本没有影响,这是因为 CaCO_3 和无机盐形成的微孔较小,且都分布在表面,吸水主要还是依靠亲水剂中亲水基团的作用;而加入石蜡的纤维(3[#]和6[#]),后处理后可以吸收更多水分,这是因为石蜡经后处理所形成的微孔和表面缺陷明显多于 CaCO_3 和无机盐形成的,表面粗糙度的明显增加增强了纤维的吸水效果。

图5、图6分别为不同纤维试样的输水速率和芯吸高度。由图5和图6可以看出,添加 CaCO_3 和无机盐的纤维,后处理后输水速率降低,芯吸高度增大,添加石蜡的纤维正好相反。这可能是因为测量输水速率是在纤维浸润后并且稳定滴水时开始,纤维基本与水分子充分接触,输水作用为纤维与水分子的作用力和水分子之间作用力的协同作用,同时纳米 CaCO_3 和无机盐有一定的吸水性,而石蜡体现为疏水性,纤维中的石蜡分子会阻断水分子通道,无法输水,所以后处理前1[#]和2[#]纤维输水速率明显高于3[#],后处理后6[#]纤维表面更加粗糙,输水效果显著增强,明显好于4[#]和5[#];芯吸高度是在纤维完全干燥条件下测量的,完全依靠纤维的自吸性,对于含有 CaCO_3 和无机盐的纤维,后处理增加了纤维表面微孔与凹陷结构,芯吸高度增大,而含有石蜡的纤维后处理后芯吸高度为0,可能是由于正己烷的残留导致,表现为疏水性。

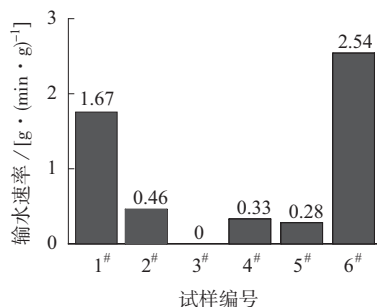


图5 纤维输水速率图

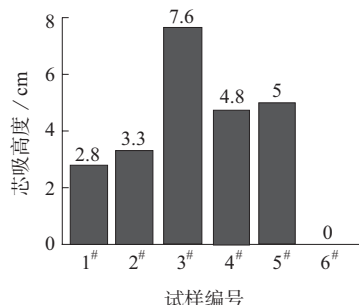


图6 纤维芯吸高度图

输水速率和芯吸高度的总体规律为:输水速率越大,芯吸高度越小。这说明水分子沿纤维的水平输送与竖直输送过程是相互制约的,此过程与纤维的疏密程度、排列方式、表面结构和基团组成都有关系,其基本机理和制约关系需进一步研究。

3 结论

熔体微分静电纺丝法可以成功制备纯 PP, PP 与亲水剂(亚雷森 7008)和纳米 CaCO_3 , PP 与混合无机盐、PP 与石蜡三种不同共混体系的复合纤维。在环境温度 18°C 、环境湿度 20%、纺丝温度 230°C 、纺丝电压 55 kV、纺丝距离 11 cm、5 m/s 气流辅助速度的条件下,制备的三种复合纤维的直径分别集中在 $5\sim 6\ \mu\text{m}$ 、 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 和 $1\sim 2\ \mu\text{m}$,明显小于纯 PP 纤维。

三种复合纤维利用后处理方法均得到表面粗糙并带有微孔结构的 PP 纤维。含有 CaCO_3 的纤维因团聚作用,后处理后得到的微孔大小不一、分布不均;含无机盐的纤维经后处理得到的微孔相对较小,分布较均匀;含有固体石蜡的纤维后处理后,表面出现条状和块状凹痕,粗糙度较大。

含有 CaCO_3 和无机盐的纤维后处理后吸水倍率基本没变化,输水速率减小,芯吸高度增大;含有石蜡的纤维后处理好后吸水倍率增大,输水速率增大,芯吸高度减小。输水速率和芯吸高度的总体规律为:输水速率越大,芯吸高度越小。这说明水分子沿纤维的水平输送与竖直输送过程是互相制约

的,此过程与纤维直径、疏密程度、排列方式、表面结构和基团组成都有关系,其基本机理和制约关系需进一步研究。

参考文献

- [1] Dietmar W, Hutmacher, Paul D Dalton. Melt electrospinning[J]. Chem Asian J, 2011, 6:44-56.
- [2] Deng Rongjian, Liu Yong, Ding Yumei, et al. Melt electrospinning of low-density polyethylene having a low-melt flow index[J]. J Appl Polym, 2009, 57(114):166-175.
- [3] Liu Yong, Deng Rongjian, Hao Mingfeng, et al. Orthogonal design study on factors effecting on fiber diameter of melt electrospinning[J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 50(10):2074-2078.
- [4] Zhou Yingshan, Yang Dongzhi, Chen Xianmei, et al. Electrospun water-soluble carboxyethyl chitosan / poly(vinyl alcohol) nanofibrous membrane as potential wound dressing for skin regeneration[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(1):349-354.
- [5] 徐勇,朱新声,高强,等.静电纺丝制备超细纤维复合材料[J].高分子材料科学与工程, 2007, 23(6):244-247.
- [6] Xu Yong, Zhu Xinsheng, Gao Qiang, et al. Preparation of ultra-fine filament non-woven composite fabrics with multi-spinneret electrospinning[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(6):244-247.
- [7] Greiner A, Wendorff J H. Electrospinning: A fascinating method for preparation of ultrathin fibers[J]. Angew Chem Int Ed, 2007, 46(30):5670-5703.
- [8] Soliman S, Pagliari S, Rinaldi A, et al. Multiscale three-dimensional scaffolds for soft tissue engineering via multimodal electrospinning[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(4):1227-1237.
- [9] Li Xiaoran, Xie Jingwei, Yuan Xiaoyan, et al. Coating electrospun poly(ϵ -caprolactone) fibers with gelatin and calcium phosphate and their use as biomimetic scaffolds for bone tissue engineering[J]. Langmuir, 2008, 24(24):14145-14150.
- [10] Qi Zhonghua, Hao Yu, Chen Yanmo, et al. Highly porous fibers prepared by electrospinning a ternary system of nonsolvent / solvent / poly(L-Lactic acid)[J]. Mater Lett, 2009, (63):415-418.
- [11] Li Lin, Hashaikh R, Arafat H A. Development of eco-efficient micro-porous membranes via electrospinning and annealing of poly(lactic acid)[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 436:57-67.
- [12] Megelski S, Stephens J S, Chase D B, et al. Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers[J]. Macromolecules, 2002, 35(22):8456-8466.
- [13] Kongkhlang T, Kotaki M, Kousaka Y, et al. Electrospinning poly(pxy)methylene: spinning conditions and its consequent nanoporous nanofiber[J]. Macromolecules, 2008, 41(13):4746-4752.
- [14] Han S O, Son W K, Youk J H, et al. Ultrafine porous fibers

- electrospun from cellulose triacetate[J]. Mater. Lett., 2005, 59(24-25):2998-3001.
- [14] Diao Caihong, Xiao Changfa, Hu Xiaoyu. Research of hydrophilic multi-porous polyacrylonitrile fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2010, 33(4):28-31.
- [15] Yang Enning, Guo Jing. Study on porous polypropylene fiber prepared by CaCO_3 / polypropylene blends[J]. Synthetic Fiber in China, 2006, 2:25-27.
- [16] 唐龙祥,严满清,刘春华,等.聚丙烯改性新进展[J].现代塑料加工应用,2002,14(6):36-39.
- Tang Longxiang, Yan Manqing, Liu Chunhua, et al. Advances in modification of polypropylene[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2002, 14(6):36-39.
- [17] 王全华.聚丙烯纤维的力学性能和耐老化性能的研究[D].北京:北京服装学院,2005.
- Wang Quanhua. Research of mechanical properties and anti-aging performance of polypropylene fibers[D]. Beijing: Benjing Institute of Fashion Technology, 2005.
- [18] 扈景胜.聚丙烯纤维技术的最新进展[J].化学工程师,2005,114(3):42-44.
- Hu Jingsheng. The latest development of the technology for polypropylene fibre[J]. Chemical Engineer, 2005, 114(3):42-44.
- [19] 桑榆.产业用纺织品专用PP纤维[J].国际纺织导报,2006,34(2):4,25.
- San Yu. PP fibers: specialties for technical textiles[J]. Melland China, 2006, 34(2):4, 25.
- [20] 刘越.聚丙烯纤维在服装领域中的应用展望[J].山东纺织经济,2003(4):44-46.
- Liu Yue. Application prospect of propylene fibers in the field of clothing[J]. Shandong Textile Economy, 2003(4):44-46.
- [21] Zheng Yongmei, Bai Hao, Huang Zhongbing, et al. Directional water collection on wetted spider silk[J]. Nature, 2010(463):640-643.

新型阻燃剂投入使用,有望成为“下一代行业标准”

陶氏建筑解决方案位于日本的三家挤塑聚苯乙烯泡沫(XPS)板工厂已成功应用一项新型聚合阻燃剂技术。Dow Kakoh 是陶氏化学和住友化学的合资公司,目前该公司已开始生产加入新型聚合型阻燃剂 Poly FR 的 XPS。

“我们已经对这种新产品进行大规模测试,证实其阻燃性能更加优秀,”Dow Kakoh 总裁 Takahiro Sugiyama 说道,“从 2014 年 5 月开始,日本将禁用六溴环十二烷(HBCD)阻燃剂,我们开发这种新产品就是为了满足未来建筑行业的需求。”

溴系阻燃剂能够非常有效地防止塑料制品和纺织品着火,但它们同时也能够长时间地存在于环境中,并在生物组织中积聚。考虑到对人体健康可能的影响,《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》于 2009 年禁止了四溴联苯醚和五溴联苯醚的使用。2013 年 5 月,联合国投票一致通过另一项禁令:在全球范围内禁止使用六溴环十二烷(HBCD)。

2013 年 9 月,美国环保署(EPA)发布关于 HBCD 阻燃剂替代选择的草案报告。EPA 列出了调查结果,帮助生产商辨别比 HBCD 安全性能更高的替代产品。在报告中,EPA 指出丁苯溴化共聚物 Poly FR 比 HBCD 更加安全。

陶氏位于北美、欧洲、中东和日本的所有 XPS 工厂均采用新型 Poly FR 技术。因涉及多家工厂,转变需要一个过程。日本工厂在 2013 年开始实行,欧洲和北美工厂紧随其后。

陶氏在 2011 年引进并开发了 Poly FR,一种稳定、高分子量、不含 PBT 的物质。这种更为合适的添加剂可为 XPS 和 EPS 提供消防安全解决方案,使这些保温隔热材料能继续满足不断提高了的全球能源效率规定和生态建筑设计要求。

(慧聪网)

大肠杆菌“造”出最耐热生物塑料

日本研究人员不久前宣布,他们利用大肠杆菌,通过转基因操作和光反应等方法,制作出 400℃左右高温下也不会变性的生物塑料,是当前同类塑料中最耐热的。

日本科学技术振兴机构等联合发表的公报说,这种塑料是透明的,硬度特别高,用于汽车上代替玻璃,能大幅度减轻汽车的质量,从而节约能源,减少二氧化碳排放。

生物塑料来自植物等的生物质为原材料生产,有利于保护环境。但此前的生物塑料硬度和耐热性都较差,所以用途有限,一般都是作为一次性材料使用。

日本研究人员注意到,某些放线菌分泌的一种氨基肉桂酸拥有非常坚固的结构。研究人员根据这一发现对大肠杆菌进行基因重组,再利用它使糖分发酵,制造出自然条件下几乎不存在的“4-氨基肉桂酸”。

研究人员通过光反应和高分子化等方法,用“4-氨基肉桂酸”聚合制取聚酰胺酸,然后在 150~250℃的真空中加热制成聚酰胺薄膜。这种薄膜难以燃烧,能够耐受 390~425℃的高温,而此前生物塑料的最高耐热温度是 305℃。

研究人员认为,比起以石油为原料、通过复杂工艺制造的传统塑料,这种生物塑料成本相对较低。他们今后准备进一步提高其强度,争取早日达到实用化。

(慧聪网)

鲁西化工拟投资建设聚碳酸酯 6.5 万吨项目

为调整产品结构和延伸产业链条,鲁西化工拟投资建设聚碳酸酯项目一期年产 6.5 万 t 工程。项目由公司全资子公司聊城鲁西聚碳酸酯有限公司实施。计划投资 8.5 亿元,15 个月建设完成。

该项目有利于公司在继续做优做强主业的基础上,进一步发展公司循环经济和化工新材料,延伸公司产品链条,形成新的利润增长点。

(工程塑料网)