

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.10.009

熔体静电纺 PA6 超细纤维的制备与工艺研究^{*}

杜远之¹,徐阳¹,魏取福¹,王爱民²,王宏¹,王肖娜¹

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室,江苏无锡 214122; 2. 江苏菲特滤料有限公司,江苏盐城 224000)

摘要:利用自主研发的气动喂料熔体静电纺丝设备,制备了直径为 2.25~6.31 μm 的 PA6 超细纤维,借助扫描电子显微镜对不同工艺条件下制备的 PA6 超细纤维进行表征,并对纤维直径作出统计分析,探讨了主要工艺参数对纤维直径及变异系数的影响。结果表明,增大纺丝电压、减小纺丝距离有利于减小纤维直径;随着纺丝温度的升高,纤维直径呈现先减小后增大的趋势,直径变异系数逐渐增大;减小喂料气压能够显著减小纤维直径。

关键词:熔体静电纺;PA6 超细纤维;喂料气压;纺丝电压;纤维直径

中图分类号:TQ323.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2013)10-0038-04

Study on Preparation and Process of PA6 Ultra-Fine Fibers via Melt-Electrospinning

Du Yuanzhi¹, Xu Yang¹, Wei Qufu¹, Wang Aimin², Wang Hong¹, Wang Xiaona¹

(1. Key Laboratory of Eco-textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Jiangsu Filter Filtering Materials Co. Ltd., Yancheng 224000, China)

Abstract: PA6 ultra-fine fibers were prepared by self-made pneumatic feeding melt electrospinning device, whose average diameter ranged from 2.25 μm to 6.31 μm . The as-spun PA6 ultra-fine fibers made under different parameters were characterized by SEM, and the average diameter of as-spun PA6 ultra-fine fibers was calculated via SEM. The influences of main parameters on fibers' diameter and variation coefficient were studied. Experimental results show that shortening spinning distance and improving spinning voltage can reduce the diameter of fibers within a certain range. With the increase of spinning temperature, the diameter of as-spun PA6 fibers decrease firstly and then increase within a certain range, while variation coefficient of diameter increase all through the way. Decreasing air pressure can reduce the average diameter of as-spun fibers.

Keywords: melt-electrospinning; PA6 ultra-fine fiber; feeding air-pressure; applied voltage; fiber diameter

聚酰胺类合成纤维具有良好的力学性能,历来受到研究者的普遍关注^[1]。聚酰胺纤维至今仍以尼龙 6(PA6)与尼龙 66(PA66)为主,一般采用熔融纺丝方法生产。随着纳米技术在产业化领域的推广应用,熔法纺丝制得的纤维的直径与比表面积已不能满足应用需求^[2],因此,研究人员开始尝试以溶液静电纺丝的方法制备 PA6 纳米纤维^[3],并取得了一定的成果。

然而,溶液静电纺因其需要使用有机溶剂易产生污染,并且产率低下,限制了其在产业化生产与应用领域的发展^[4]。熔体静电纺丝法因其无污染、产率相对高的优势而日益受到关注,并有望取代溶液静电纺丝法^[5],科研工作者开始将研究重点转向熔体静电纺丝法,以期实现熔体静电纺丝在产业化应用领域的突破。

笔者采用熔体静电纺丝法成功制备了 PA6 超细纤维,借助扫描电子显微镜 (SEM) 对不同工艺参

数下制备的纤维进行表征,并对纤维直径作出统计分析,研究了各个工艺参数对 PA6 超细纤维直径及变异系数的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6 切片:重均分子量 $M_w=18\ 000$,无锡恒天中纤公司。

1.2 主要设备及仪器

SEM:SU-1510 型,日本 HITACHI 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:TA-Q200 型,沃特世科技 (上海) 有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪:KTZ400 型,苏州科晟泰机械设备有限公司;

^{*} 国家高技术研究发展计划 (863) 资助项目 (2012AA030313),江苏省科技支撑计划 (工业) 项目 (SBE201201094)

联系人:徐阳,副教授,主要从事功能纺织材料研究

收稿日期:2013-08-08

旋转流变仪: Physical MCR301 型,奥地利安东帕公司。

1.3 性能测试

采用 DSC 仪对 PA6 切片的熔点进行测试,以确定起始的纺丝温度参数。测试条件为:氮气气氛 (25 mL/min),升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度扫描范围 $0\sim 260^{\circ}\text{C}$ 。

采用 MFR 仪和旋转流变仪对 PA6 切片熔体流动性进行表征与分析,测试条件如下:

MFR: 砝码质量 2.16 kg,测试温度分别为 220,230,240,250 $^{\circ}\text{C}$ 。

零剪切黏度: 测试温度分别为 220,230,240,250 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 熔体静电纺 PA6 超细纤维的制备

自制的气动喂料熔体纺丝设备原理示意图如图 1 所示。

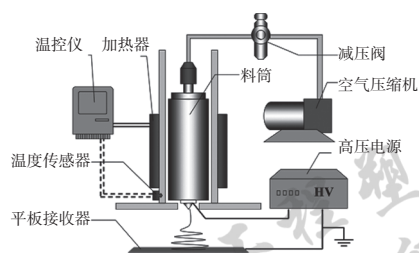


图 1 气动喂料熔体静电纺丝设备示意图

将 PA6 切片置于真空干燥箱内于 105°C 下烘干 12 h 后放入料斗中,按照实验方案设定的温度加热至熔融状态,开启空气压缩机阀门,并依实验方案设定喂料气压,待熔体开始从喷丝孔 (孔径为 0.6 mm) 流出后,开启高压直流电源并调节电压与接收距离,开始静电纺丝。

1.5 PA6 超细纤维表征与数据统计

借助 SEM 对不同工艺条件下制备的 PA6 超细纤维进行拍摄并利用 Smile View 电镜分析软件对纤维直径进行测量并统计分析。在每个工艺条件下,随机选取 50 根纤维进行测量,并计算纤维直径的平均值与变异系数。

2 结果与讨论

2.1 PA6 切片表征结果

PA6 切片的 DSC 曲线如图 2 所示。由图 2 可知,PA6 切片在 $219\sim 230^{\circ}\text{C}$ 范围内出现熔融吸热峰,在 223°C 达到峰值,说明 PA6 在 219°C 开始熔融,至 223°C 达到熔点,因此,将 220°C 设为静电纺丝起始温度。

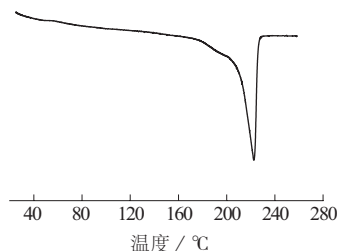


图 2 PA6 切片的 DSC 曲线

表 1 为 PA6 熔体在不同温度下的 MFR 测试结果。

表 1 PA6 的 MFR 测试结果

熔体温度 / $^{\circ}\text{C}$	MFR / $[\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}]$
220	12.60
230	31.14
240	51.27
250	68.00

图 3 为 PA6 熔体在低剪切速率 (ω) 下的流变曲线,可以将结果近似为零剪切黏度 (η), η 是熔融静电纺丝的重要参数,直接影响高聚物熔体的成纤性能以及在静电纺丝过程中熔体受电场力作用拉伸变细的难易程度。分析表 1 与图 3 数据可知,随着温度的升高,PA6 熔体的 η 逐渐降低,并且流动性逐渐提高。

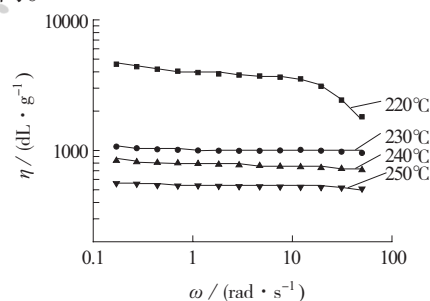


图 3 低剪切速率下 PA6 熔体流变曲线

2.2 纺丝电压的影响

纺丝电压的大小影响纺丝区域空间电场力的强弱以及熔体的带电量,带电荷的熔体在电场中受电场力的作用产生加速度并形成射流进而得以拉伸成纤,熔体带电量及空间电场力越大,纤维拉伸的程度越大,制得的纤维直径则越小^[6]。表 2 为纺丝电压对纤维直径及变异系数的影响。

表 2 纺丝电压对纤维直径及变异系数的影响

纺丝电压 / kV	平均直径 / μm	变异系数 / %
12	2.72	10.53
16	2.64	10.02
18	2.57	8.56
24	2.44	6.64

注: 纺丝距离 6 cm, 温度 230°C , 气压 4 kPa。

由表 2 数据可以看出,在纺丝距离为 6 cm 时,随着纺丝电压的逐渐升高,制得的纤维直径逐渐减

小,但纤维直径减小的幅度并不十分明显,纤维直径的变异系数也随之小幅度减小,并且均处于较低的水平,这是由于在较小的纺丝距离下,纺丝区域电场强度在较小的电压下已足够大,足以使带电熔体在电场力作用下得到充分的牵伸,因此,在较小纺丝距离下,纺丝电压的升高不是影响纤维直径的主要因素,纤维平均直径及变异系数的变化不明显。

2.3 纺丝距离的影响

在电压一定的情况下,电场强度与电极之间的距离成负相关关系(平行电极理想状态下成反比),纺丝距离越小,电场强度越大,因而纺丝距离同样是影响纤维直径的因素之一^[7]。纺丝距离对纤维直径及变异系数的影响见表 3。分析表 3 数据得出,在纺丝电压为 24 kV 下,随着纺丝距离的增大,纤维直径及变异系数逐渐增大,纤维变异系数均处于较低水平,且变化不明显。分析原因可知,在较大的纺丝电压下,纺丝距离的变化对电场强度的影响不明显,在实验方案涉及的四个梯度的纺丝距离下,电场强度均处于较高的水平,带电熔体在电场中均得以充分牵伸,因此,大电压下纺丝距离对纤维直径的影响规律与小距离下纺丝电压对纤维直径的作用规律一致。

表 3 纺丝距离对纤维直径及变异系数的影响

纺丝距离 / cm	平均直径 / μm	变异系数 / %
6	2.44	6.64
8	2.47	8.05
10	2.78	8.97
12	3.03	10.67

注: 纺丝电压 24 kV, 温度 230℃, 气压 4 kPa。

2.4 纺丝温度的影响

纺丝温度会影响熔体的流动性能及黏度,进而影响熔体射流受电场力牵伸的难易程度,从而对纤维直径产生影响^[8]。纺丝温度对纤维直径及变异系数的影响见表 4。

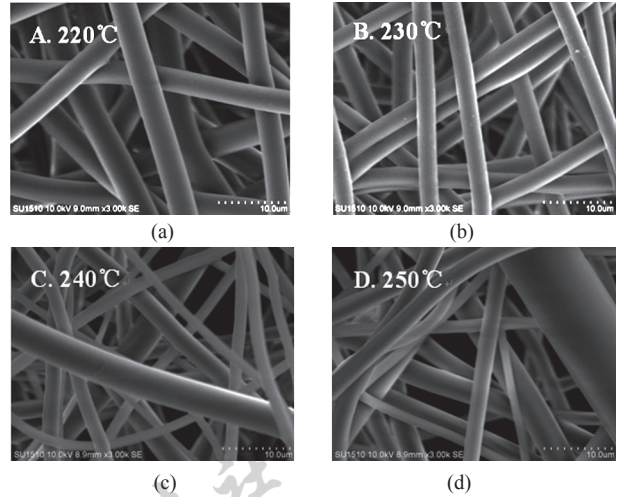
表 4 纺丝温度对纤维直径及变异系数的影响

纺丝温度 / $^{\circ}\text{C}$	平均直径 / μm	变异系数 / %	下料速率 / $(\text{g} \cdot \text{h}^{-1})$
220	2.74	9.76	0.25
230	2.44	6.64	0.47
240	2.55	29.74	0.49
250	2.87	56.81	0.72

注: 纺丝距离 6 cm, 电压 24 kV, 气压 4 kPa。

分析表 4 数据可知,纤维的平均直径随着纺丝温度的升高呈现先减小后增大的趋势。在一定范围内,纺丝温度的升高减小了熔体的黏度,从而使得熔体射流更容易得到充分牵伸,因而使得纤维直径减

小,而当纺丝温度进一步升高时,熔体因流动性增大而使得下料速率增大,过量的熔体因来不及受到充分牵伸,从而在一定程度上增大了纤维直径。图 4 为不同纺丝温度下 PA6 超细纤维的 SEM 图片。



a—220℃; b—230℃; c—240℃; d—250℃

图 4 不同纺丝温度下 PA6 超细纤维的 SEM 图片

通过表 4 还发现,当纺丝温度过高时,纤维直径的变异系数明显增大,通过图 4c 与 4d,可以观察到在 240,250℃下制备的纤维直径分布很不均匀。这是由于较高的纺丝温度使 PA6 熔体的黏度减小并且流动性增大,一方面,熔体黏度的减小有利于纤维牵伸变细,另一方面,熔体流动性增大导致下料速率过大、喂给过量,射流因来不及得到充分牵伸即沉积于接收板上,从而导致纤维受到的牵伸作用不均匀,使纤维出现粗、细节,因而导致了纤维直径变异系数的增大。因此,选择合适的纺丝温度可以降低纤维直径的变异系数,纺丝温度参数是影响熔融静电纺纤维质量的关键因素。

2.5 喂料气压的影响

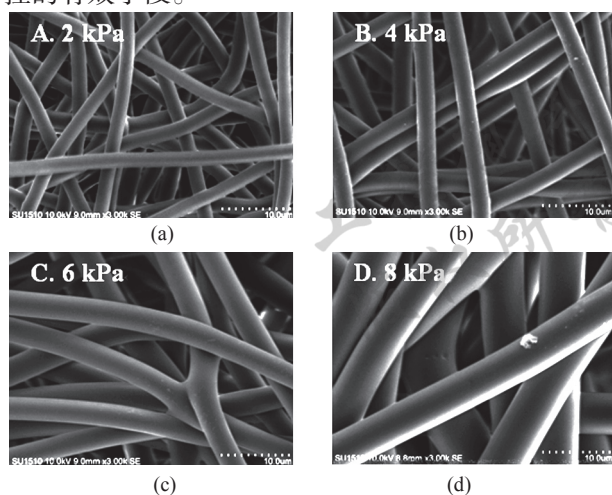
喂料气压决定了高聚物熔体的喂料速率,在其它工艺条件确定的情况下,即确定了熔体黏度与静电牵伸力场,在此基础上改变喂料速率,从而实现静电纺纤维直径的调控。喂料气压对纤维直径及变异系数的影响见表 5。图 5 为不同喂料气压下 PA 超细纤维 SEM 图片。

表 5 喂料气压对纤维直径及变异系数的影响

喂料气压 / kPa	平均直径 / μm	变异系数 / %	下料速率 / $(\text{g} \cdot \text{h}^{-1})$
2	2.25	12.55	0.24
4	2.44	6.64	0.47
6	3.78	7.58	0.67
8	6.31	11.79	0.83

注: 纺丝距离 6 cm, 电压 24 kV, 温度 230℃。

由表 5 数据可知,随着喂料气压的逐渐增大,熔体下料速率随之增大,在纺丝电压、距离以及温度等工艺条件保持一致的情况下,熔体供给速率的增加使得纤维直径显著增大,而纤维直径的变异系数则变化不明显,并且均处于较低的水平。通过图 5 能够观察到在不同的喂料气压下,纤维直径整体分布均匀,并且明显地反应出纤维直径随喂料气压的变化规律。需要注意的是,随着喂料速率的增大,纤维直径的变异系数并没有发生明显变化,且均处于较低的水平,这一点与纺丝温度的作用规律不同。分析原因可知,尽管纺丝温度与喂料气压的变化均能影响熔体的下料速率,但纺丝温度的变化改变了熔体黏度,影响了 PA6 熔体的成纤性能,而喂料气压的增大仅改变了 PA6 熔体的下料速率,并没有改变熔体的成纤性能,不会使纤维直径的变异系数发生较为明显的变化,因此,调节喂料气压是纤维直径调控的有效手段。



a—2 kPa ; b—4 kPa ; c—6 kPa ; d—8 kPa

图 5 不同喂料气压下 PA6 超细纤维 SEM 图片

3 结论

通过熔体静电纺的方法成功制备了平均直径范围为 2.25 ~ 6.31 μm 的 PA6 超细纤维。实验中发现:增大纺丝电压、减小纺丝距离有利于减小纤维直径;随着纺丝温度的升高,纤维直径呈现先减小后增大的趋势,直径变异系数逐渐增大,选择合适

的纺丝温度参数是提高熔融静电纺成纤质量的关键;减小喂料气压能够显著减小纤维直径,并且对纤维直径变异系数影响较小,改变喂料气压是调控纤维直径的有效手段。

参考文献

- [1] 钱丹娜,沈文涛,潘志娟. 静电纺尼龙 6 及其复合纤维的研究现状 [J]. 国外丝绸, 2006, (1): 28-30.
Qian Danna, Shen Wentao, Pan Zhijuan. Research development of electrospinning PA6 composite fibers[J]. Silk Textile Technology Overseas, 2006, (1): 28-30.
- [2] 李莘,王肖娜,徐阳,等. 熔融静电纺制备聚丙烯超细纤维的研究 [J]. 化工新型材料, 2012, 40(3): 49-51.
Li Shen, Wang Xiaona, Xu Yang, et al. Study on PP ultrafine fibre made by melt electrospinning[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(3): 49-51.
- [3] 贾永堂,董凤春,沈新元,等. PA6 静电纺纳米纤维 [J]. 合成纤维工业, 2005, 28(1): 13-15.
Jia Yongtang, Dong Fengchun, Shen Xinyuan, et al. Preparation of polyamide 6 nanofiber via electrospinning[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2005, 28(1): 13-15.
- [4] 李莘,徐阳,魏取福,等. 熔融静电纺 PP 超细纤维的制备及其工艺研究 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(12): 41-45.
Li Shen, Xu Yang, Wei Qufu, et al. Preparation and technical of pp ultrafine fiber through melt electrospinning[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(12): 41-45.
- [5] 刘建立,李秀艳,李从举. 激光熔融静电纺丝 PA6 纤维的制备及表征 [J]. 合成纤维工业, 2012, 35(2): 23-27.
Liu Jianli, Li Xiuyan, Li Congju. Preparation and characterization of PA6 fiber by laser melt-electrospinning process[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2012, 35(2): 23-27.
- [6] Dietmar W H, Paul D D. Melt Electrospinning [J]. Chemistry, 2011, (6): 44-56.
- [7] Jason Lyons, Christopher Li, Frank Ko. Melt-electrospinning part i: processing parameters and geometric properties [J]. Polymer, 2004, 45(22): 7597-7603.
- [8] Wang Xiaona, Xu Yang, Wei Qufu, et al. Study on technological parameters effecting on fiber diameter of melt electrospinning[J]. Advanced Materials Research, 2011, 332-334: 1550-1556.

到 2017 年全球 TPE 需求量将达 580 万 t

最新发布的一份市场研究报告称,全球对热塑性弹性体 (TPE) 的需求量将实现年增长 5.5%,到 2017 年达到 580 万 t,总额超过 200 亿美元。推动增长的因素将是产品创新,促使 TPE 取代传统弹性体和热塑性塑料,以及汽车减重和提高燃油经济性趋势的进一步延续。

美国克利夫兰的 Freedonia Group Inc 发布的这份报告称,苯乙烯嵌段共聚物 (SBC) 仍将是占比最大的 TPE 产品类型。但 SBC 的增幅将低于 TPE 的总体增幅,包括聚烯烃弹性体,这种相对较新的 TPE 产品目前被作为高性能添加剂用于塑料和包装粘合剂中。作为全球最大的 TPE 消费国,我国将继续保持 8% 以上的年增长率。(工程塑料网)