

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.11.011

超声波振动对高浓度聚丙烯腈静电可纺性的影响^{*}

曹琴琴,强静,杨丽娜,万玉芹,王鸿博,高卫东

(江南大学生态纺织科学与技术教育部重点实验室,江苏无锡 214122)

摘要: 为了改善高浓度聚丙烯腈(PAN)溶液的静电可纺性及其电纺纤维的形态结构,引进超声波振动技术对溶液进行处理,测定了溶液的电导率和流变性,并对不同振动处理后电纺纤维的形貌及密度进行了表征,分析研究振动功率和时间对溶液静电可纺性、纤维形貌及紧密度的影响规律。结果表明,超声波振动处理后,高浓度PAN溶液流动性能变好,电导率增加,溶液的静电可纺性提高,且振动时间为4 min、振动功率为720 W时,溶液的可纺性最佳;在最优条件下,纤维直径由原来的3 180.46 nm减小到2 594.41 nm,细度不均匀率由19.6%降低到15.16%;密度则由1.138 g/cm³增加到1.208 g/cm³。

关键词: 聚丙烯腈;超声波;流变性;可纺性;直径;密度

中图分类号: TQ 016.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)11-0051-06

Effect of Sonication Treatment on Electrospinnability of High-Concentration Polyacrylonitrile Solution

Cao Qinqin, Qiang Jing, Yang Lina, Wan Yuqin, Wang Hongbo, Gao Weidong

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

Abstract : Sonication treatment was introduced to improve the electrospinnability of high-concentration polyacrylonitrile (PAN) solution. The influences of ultrasonic vibration time and power on the solution properties including electric conductivity and rheological property were measured. The surface morphology as well as the density of the obtained fibers were characterized. The experimental results indicate that the electrospinnability of the PAN solutions are significantly improved by the sonication treatment due to the increase of the rheological property and electric conductivity of the solutions. The optimized condition for the best electrospinnability is 4 min sonication at a power of 720 W, the diameter of the electrospun fiber reduces from the original 3180.46 nm to 2594.41 nm and the unevenness rate reduces from 19.6% to 15.16% under the optimal condition, on the contrary, the fiber density increases from 1.138 g/cm³ to 1.208 g/cm³.

Keywords : polyacrylonitrile ; sonication ; rheological property ; spinnability ; diameter ; density

聚丙烯腈(PAN)是制备碳纤维最主要的前驱体,其性能好坏对碳纤维的质量有直接影响。碳纳米纤维不仅具有普通碳纤维低密度、高比模量、高比强度等特点,还具有长径比大、比表面积大等优点,因而有望取代常规碳纤维在航空航天、交通、体育用品、医疗、纺织等领域获得广阔的应用前景^[1]。静电纺丝是碳纳米纤维最主要的制备方法之一,但是静电纺丝纳米纤维普遍存在结构缺陷,强度低的问题^[2]。郭聪聪等^[3]提出,纤维强度会随着溶液浓度的增加而提高,但是分子链缠结也相应加大,大分子链运动困难,纺丝难度增大,溶液可纺性变差。M.Silke等^[4]提出,溶液性质如聚合物链结构、溶液黏度等是影响纤维形貌结构的主要因素之一。

超声波作为一种高频低振幅振动场,其作用包括机械作用、空化作用和热作用。热作用使溶液局部升温从而降低黏度,但一段时间后效果会消失;

机械作用使介质发生激烈的机械振动,产生强大单向作用力^[5];空化作用指一定频率的超声波通过液体时,原有的或新生的微型气泡发生共振、生长和崩溃的动力学过程,从而聚集声场能量^[6]。空化作用和机械作用使液体发生剧烈振动,同时伴随着热效应,使液体内部受到高速率的剪切作用,热运动能增加,分子链解缠,分子链间的相互作用力减小^[7]。

笔者引进超声波振动对高浓度PAN溶液进行处理,以降低纺丝液的黏度,提高高浓度PAN溶液的静电可纺性,并在一定程度上改善和提高PAN纤维的表面形貌、内部结构和力学性能。

^{*} 国家自然科学基金(青年基金)(51203066);生态教育部重点实验室(江南大学)开放性课题基金(KLET1007);东华大学纤维材料改性国家重点实验室开放性课题基金(LK1005)

联系人:万玉芹,副教授,主要从事静电纺丝研究工作

收稿日期:2013-08-28

1 实验部分

1.1 原材料

PAN:市售;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):国药集团化学试剂有限公司;

液体石蜡:国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器和设备

数显测速恒温磁力搅拌器:85-2A型,金坛市荣华仪器制造有限公司;

超声波处理器:FS-1200型,频率20 kHz,最大功率1200 W,上海生析超声有限公司;

数字电导率仪:DDS-11C型,上海伟业仪器厂;

流变仪:MCR 301型,奥地利安东帕(中国)有限公司;

高压静电发生器:WZ-50C6型,浙江浙大医药仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SU-1510型,日本日立公司。

1.3 溶液配置

称取一定量的干燥PAN原丝于DMF中,配制若干份浓度均为22%的PAN溶液,于80℃油浴加热电磁搅拌成均一溶液。

1.4 振动处理

将超声波处理器的探头完全浸入溶液中,振动模式为连续振动,分别保持振动功率720 W,改变时间2,4,6,8 min,以及保持振动时间4 min,改变功率480,600,720,840,960 W进行振动处理。

1.5 静电纺丝

在温度(25±5)℃、相对湿度(55±5)%的实验条件下,将各参数下振动的纺丝液倒入注射器中。纺丝参数为电压25 kV,接收距离20 cm,流速0.3 mL/h。

1.6 分析测试

(1) 流变性测试。

采用平板式流变仪,对经不同振动时间和功率处理后的溶液进行动态频率扫描测试,平板直径为50 mm,间隙1.4 mm,扫描温度为25℃,扫描频率为0.05~200 rad/s,应力为5%。

(2) 电导率测试。

为了消除振动后温度即时升高对电导率的影响,将振动不同时间和功率后的溶液静置到常温,然后采用数字电导率仪进行测试,所用电极 of DJS-1型铂黑电极,多次测量取平均值作为电导率值。

(3) SEM测试。

采用SEM对PAN纳米纤维毡的表面形态进行表征,观察纤维的表面形貌和直径大小。测试条件为:氮气气氛,电子加速电压5 kV,电子束流82 uA,扫描前先喷金处理。并用Photoshop处理软件对纤维的平均直径和细度不均匀率(CV)值进行统计测量。

(4) 密度测试。

采用比重瓶法^[8],测定不同时间和功率振动下的PAN纤维的密度。将PAN纤维充分扯松浸入对其浸润而不溶解的纯水中,除去其中的气泡,由公式(1)即可求出纤维的密度,多次测量取平均值。

$$\rho_1 = \frac{m_3 - m_1}{(m_3 - m_1) + (m_2 - m_4)} \times \rho_2 \quad (1)$$

式中: ρ_1 ——纤维的密度, g/cm³;

m_3 ——比重瓶与纤维的质量, g;

m_1 ——比重瓶的质量, g;

m_2 ——比重瓶与液体的质量, g;

m_4 ——比重瓶与纤维和液体的质量, g;

ρ_2 ——测定温度下纯水的密度, g/cm³。

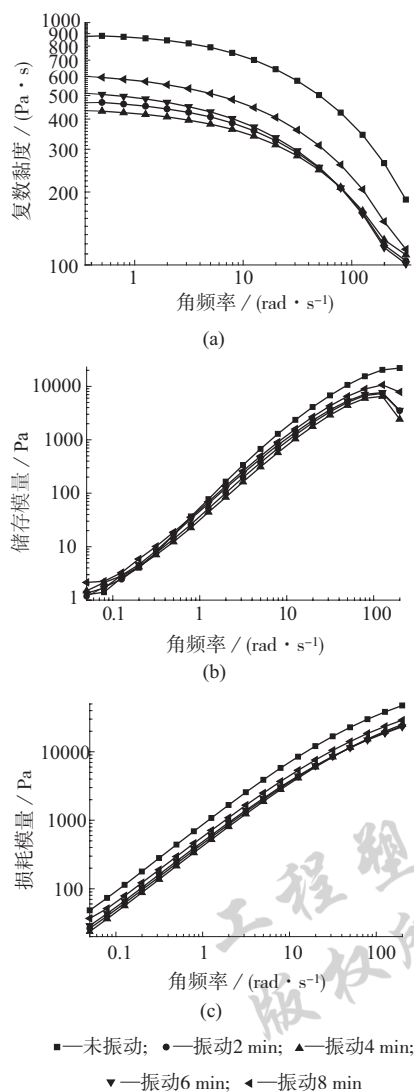
2 结果与讨论

2.1 超声波振动对溶液流变性的影响

溶液的可纺性是指流体承受稳定拉伸时形成连续长丝的能力,也可以看作是一个单轴拉伸流变学问题,一般认为可纺性与丝条的内聚断裂和毛细破坏有关^[9],其中毛细破坏主要与黏度和表面张力有关,而内聚破坏主要与形变速率和黏弹性有关,因而不不管是内聚断裂还是毛细破坏,都与PAN溶液的流变学特性息息相关。

图1和图2分别为在720 W不同振动时间和4 min不同功率下振动处理后溶液的流变曲线。PAN溶液属于黏弹性流体,其在流动过程中既表现出随时间发展的不可逆的黏性形变,又具有可恢复的弹性形变。如图1a、图2a所示,溶液的复数黏度随着角频率的增大而降低,表现出明显的剪切变稀现象,呈现假塑性流体的流动特性。对于高浓度PAN溶液,溶液黏度过高,流动性差,且纺丝液流动时,有一部分变形能被储存起来,当这部分能量达到某一临界值,弹性过大,便会造成纺丝时的挤出胀大,丝条内聚断裂,成型困难。

由图1、图2还可看出,超声波振动处理后,复数黏度大幅度降低,储存模量和损耗模量也相应降低。这表明超声波的机械作用和空化作用产生的大

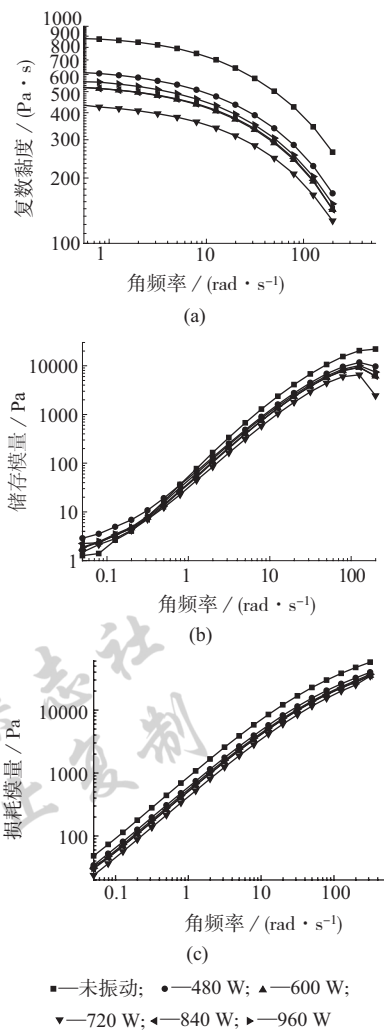


a—复数黏度; b—储存模量; c—损耗模量

图1 振动功率 720 W,不同振动时间对溶液流变性的影响

量能量部分转化成分子链的动能,分子链运动加剧,柔性增加,部分分子链解缠,缠结点浓度降低,因而使溶液的流动性能变好,从而使纺丝液在喷丝口更容易在外力场的作用下牵伸成丝;而溶液弹性模量的降低,也会相应减少丝条的内聚断裂。可见超声波振动处理对于溶液可纺性的提高是有益的。

根据瞬态网络结构理论^[10], PAN/DMF 溶液是一个瞬变网络体系, PAN 分子链发生解缠结的同时亦伴随着缠结过程,当超声波振动的强度进一步增大,分子链充分解缠,此时解缠结速率降低,缠结速率增大,使得网络体系中被解缠结的缠结结构得以重建。此外,超声波振动可能会导致部分分子链发生断裂,产生带有自由基的大分子链段^[11]。二者共同作用最终使得分子链在一个更加稳定的位置达到



a—复数黏度; b—储存模量; c—损耗模量

图2 振动 4 min,不同振动功率对溶液流变性的影响

平衡状态。因而随着振动时间和功率的继续增大,溶液的复数黏度、储存模量和损耗模量又稍有提高。因此,在超声波振动处理过程中,需适当控制振动功率和时间达到改善溶液流动性,提高溶液可纺性的目的。

2.2 超声波振动对溶液电导率的影响

图3和图4分别为在 720 W 不同振动时间和 4 min 不同功率下振动处理后溶液的电导率。由图3、图4可见,随着超声波振动时间和功率的增加,溶液电导率提高,且振动时间为 4 min、功率为 720 W 时尤为显著,溶液的电导率由未处理前的 $61.5 \mu\text{s}/\text{cm}$ 提高到 $65.1 \mu\text{s}/\text{cm}$ 。是因为超声波振动后分子链解缠,暴露在外面的极性基团数目增多,此外振动使溶液黏度降低,导电微粒定向移动的粘滞阻力减小,移动速度加大,从而溶液的导电能力提高^[12];但在达到一定解缠程度后,分子链在新的位置达到

平衡状态,暴露在外面的极性基团数目趋于稳定,溶液黏度开始回升,导电微粒移动速度降低,溶液的电导率将不再增加,而是趋于降低。

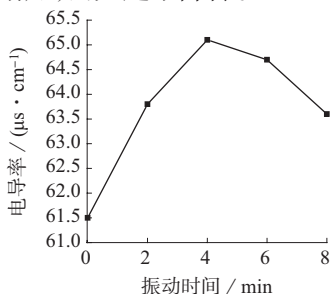


图3 振动时间对溶液电导率的影响

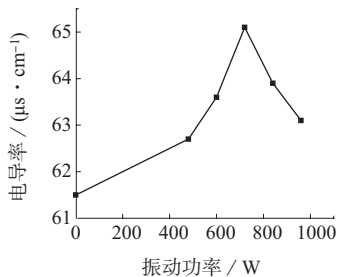


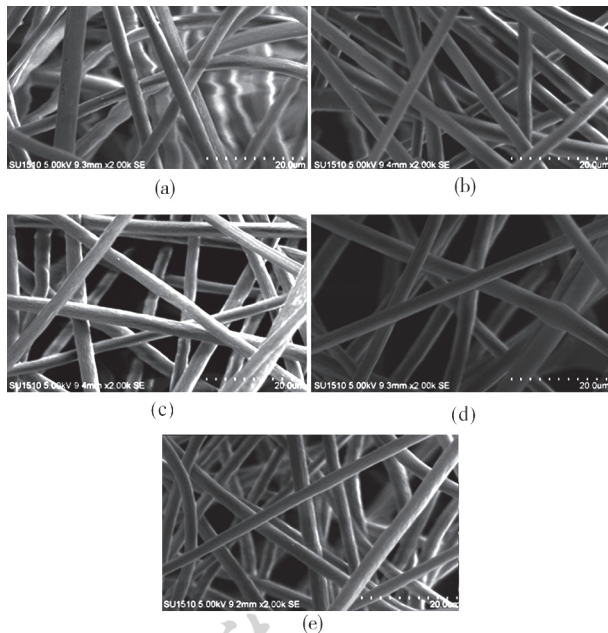
图4 振动功率对溶液电导率的影响

静电纺丝过程中纺丝液表面电荷增加,有助于纺丝液上的电场力增加,使纺丝液在喷嘴口更容易在静电场的作用下牵伸成丝,从而提高溶液的可纺性。此外,射流上的电场力的增加还有利于增加射流在纺丝过程中的牵伸细化,从而使静电纺纤维的直径进一步变细。

2.3 超声波振动对纤维形貌的影响

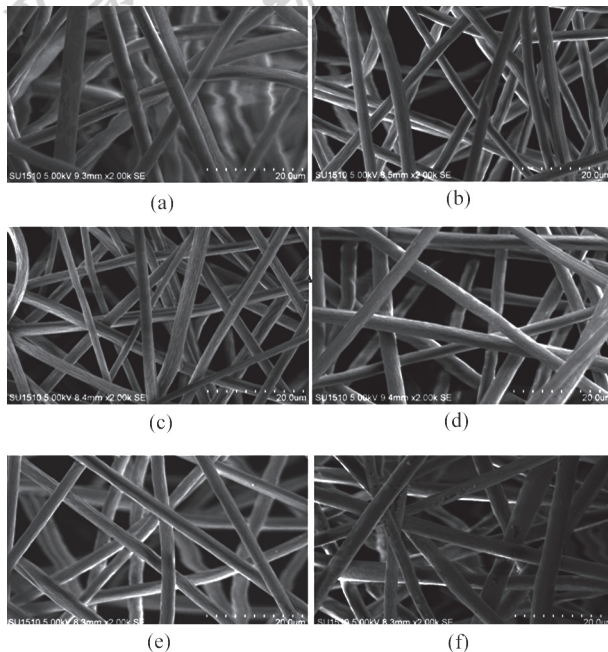
图5和图6分别为在720 W不同振动时间和4 min不同功率下振动处理后PAN纤维的表面形貌,表1和表2为对应的纤维直径及其CV值。由图5、图6及表1、表2可见,溶液未经振动处理的纤维,其直径较粗,且不匀率较大;溶液经过振动处理的纤维,其纤维直径及其不匀率随着振动时间和功率的增大而降低,当在720 W下振动4 min时,纤维直径降至最细,由原来的3180.46 nm减小到2594.41 nm, CV值也由19.6%降低到15.16%。由此可见,超声波振动后,溶液的黏度降低,流动性变好,使溶液具有了更高的可纺性,且电导率的提高致使射流上的电场力增加,纺丝液更容易在静电场的作用下牵伸细化成丝。但是当振动强度过大时,会使溶液的流动性和电导率变差,可纺性降低。因此需在超声波振动处理过程中,适当控制振动功率和时间。

超声波振动处理后,溶液静电纺丝纤维细度降



a—未振动; b—2 min; c—4 min; d—6 min; e—8 min

图5 不同振动时间下PAN纤维的SEM照片(放大2000倍)



a—不振动; b—480 W; c—600 W; d—720 W; e—840 W; f—960 W

图6 不同振动功率下PAN纤维的SEM照片(放大2000倍)

表1 不同振动时间下PAN纳米纤维的平均直径和CV值

项 目	振动时间 / min				
	0	2	4	6	8
直径 / nm	3 180.46	2 851.14	2 594.41	3 151.24	3 297.69
CV 值 / %	19.6	18.14	15.16	19.56	21.78

表2 不同振动功率下PAN纤维的平均直径和CV值

项 目	功率 / W					
	0	480	600	720	840	960
直径 / nm	3 180.46	2 599.28	2 597.48	2 594.41	3 020.53	3 696.32
CV 值 / %	19.6	13.94	15.2	15.16	18.94	22.46

低,促使纤维获得更显著的纳米效应,从而有助于纤维力学性能的提高^[13]。

2.4 超声波振动对纤维密度的影响

图7、图8分别为在720 W不同时间和4 min不同功率下振动处理后PAN纤维的密度变化曲线。由图7、图8可见,超声波振动后,在较低功率和较短振动时间情况下,纤维的密度呈明显上升趋势,由 1.138 g/cm^3 逐渐增加达到峰值 1.208 g/cm^3 ,后随着振动处理功率的加强和振动时间的延长而降低。这是因为超声波振动促使分子间作用力减弱,链段活动性增强,链的缠结程度降低,分子链段的跃迁或滑移变得容易,在成纤过程中分子链取向更趋向一致,排列更趋于紧密。而当振动时间和功率过大时,溶液的黏度增大,电导率降低,静电可纺性变差,纺丝时丝条断裂增多,易出现一些断痕沟壑等缺陷,因而密度逐渐趋近溶液未振动处理的纤维。超声波振动处理后,纤维密度增大,表明纤维内部空隙减小,且表面缺陷减少,纤维的内部结构和外部形态均趋于完整,有利于纤维结晶区的增加,从而有助于纤维力学性能的提高。

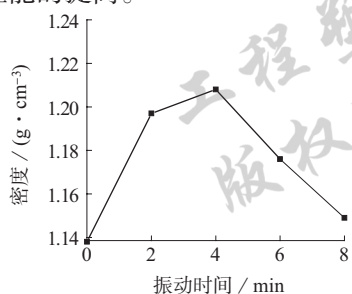


图7 不同振动时间下PAN纤维的密度

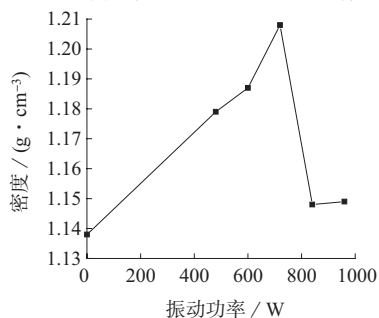


图8 不同振动功率下PAN纤维的密度

3 结论

在一定范围内,随着振动时间和功率的提高,溶液的复数黏度和弹性模量降低,流动性变好,溶液电导率增大,静电可纺性提高;且在振动4 min、振动功率为720 W条件下,溶液的可纺性最佳。在最佳振动处理条件下,静电纺PAN纤维的直径降至最细,由原来的3180.46 nm减小到2594.41 nm, CV

值也由19.6%降低到15.16%,密度由 1.138 g/cm^3 增加到 1.208 g/cm^3 。

研究结果对改善高浓度PAN溶液的静电可纺性,提高PAN纤维的结构性能具有重要意义,为更高质量碳纳米纤维的制备打下基础。此外,本研究对静电纺纳米纤维的结构改善和力学性能的提高具有一定的理论及实践指导意义。

参考文献

- [1] 乔辉,杨笑,魏金柱. 碳纳米纤维的制备及应用[J]. 技术与市场, 2010,17(6):13-14.
Qiao Hui, Yang Xiao, Wei Jinzhu. Preparation and application of carbon nanofibers[J]. Technology and Market, 2010, 17(6):13-14.
- [2] 唐雯,俞昊,朱美芳,等. 静电纺聚丙烯腈基超细碳纤维的研究[J]. 合成纤维, 2010,39(12):13-17.
Tang Wen, Yu Hao, Zhu Meifang, et al. Research of electrostatic spinning of polyacrylonitrile ultrafine carbon fiber[J]. Synthetic Fiber, 2010, 39(12):13-17.
- [3] 郭聪聪,陈惠芳,潘鼎. 添加高相对分子质量聚丙烯腈对纺丝溶液的流变性能与可纺性的影响[J]. 高科技纤维与应用, 2011, 36(1):18-23.
Guo Congcong, Chen Huifang, Pan Ding. The effect of high molecular weight PAN on the rheological property and spinnability of spinning solution[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2011, 36(1):18-23.
- [4] Silke M, Jean S S, Bruce D C. Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers[J]. Macromolecules, 2002,35(22):8456-8466.
- [5] 王常斌,魏淑惠,刘洋,等. 超声波对聚合物溶液流变性的改变[J]. 大庆石油学院学报, 2003,27(4):18-20.
Wang Changbin, Wei Shuhui, Liu Yang, et al. Changes of rheological property for polymer solution by ultrasonic[J]. Journal of Daqing Petroleum Institute, 2003, 27(4):18-20.
- [6] Jimenez-Fernandez J, Crespo A. Bubble oscillation and inertial cavitation in viscoelastic fluids[J]. Ultrasonics, 2005,27:643-651.
- [7] 万玉芹,何吉欢,俞建勇,等. 超声波振动在静电纺丝技术中的应用[J]. 纳米科技, 2006,3(5):55-58.
Wan Yuqin, He Jihuan, Yu Jianyong, et al. Application of ultrasonic oscillation to electrospinning technology[J]. Nanoscience & Nanotechnology, 2006, 3(5):55-58.
- [8] 高维全,陈丽华,杜彬彬,等. 比重瓶法测定玄武岩纤维的密度[J]. 中国纤检, 2010(7):52-53.
Gao Wei-quan, Chen Lihua, Du Binbin, et al. Pycnometer method determination density of basalt fiber[J]. China Fiber Inspection, 2010(7):52-53.
- [9] 吴雪平,张先龙,盛丽华,等. 碳纤维前驱体聚丙烯腈溶液的可纺性研究[J]. 高科技纤维与应用, 2007,32(6):21-24,29.
Wu Xueping, Zhang Xianlong, Sheng Lihua, et al. Research on

- spinnability of polyacrylonitrile solution for carbon fibers[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2007, 32(6):21-24, 29.
- [10] 瞿金平, 张娟. 聚合物熔体振动挤出过程的瞬态网络结构模型[J]. 华南理工大学学报, 2002, 30(11):21-26.
- Qu Jinping, Zhang Juan. The transient network structural model of the polymer melt during vibration extrusion process[J]. Journal of South China University of Technology, 2002, 30(11):21-26.
- [11] Desai V, Shenoy M A, Gogate P R. Degradation of polypropylene using ultrasound-induced acoustic cavitation[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 140 (1-3):483-487.
- [12] Jossinet J, Lavandier B, Cathignol D. The phenomenology of acousto-electric interaction signals in aqueous solutions of electrolytes[J]. Ultrasonics, 1998, 36:607-613.
- [13] He Jihuan, Wan Yuqin, Xu Lan. Nano-effects quantum-like properties in electrospun nanofibers[J]. Chaos, Solitons & Fractals, 2006, 33:26-37.

越南塑料制品市场份额增长明显

据了解,今年前9个月,与来自去年我国、印度尼西亚和泰国进口的家用塑料制品相比,越南国内企业占较大市场份额。今年以来,越南塑料制品出口增长明显,增长率有望达11%~13.5%,全年创汇有望达22亿美元。

据悉,5年前,越南塑料企业仅占家用塑料制品市场的50%份额,如今提高到90%,表明越南国内塑料企业生产竞争力在不断提高,越南塑料企业的优势在于产品价格比进口价格便宜20%~30%。受世界经济衰退的影响,越南国内原来只生产出口产品的企业转向了内销,生产范围扩大至儿童玩具行业。

(中聚网)

美提出改进塑料半导体性能新理论

消费者一直希望拥有能弯曲的智能手机和平板电脑,但现在的芯片、显示器等电子元件一般由金属和无机半导体组成,因此,科学家们尝试着用塑料(聚合物)研制出柔性电子设备,但塑料的导电性不强。美国科学家最近提出改进塑料半导体电学性能的理论 and 公式,并发表在美国《国家科学院学报》上,新研究有助于柔性电子设备的问世。

在20世纪70年代末,有3位科学家首次发现,之前一直被认为不导电的聚合物,在某些特定的情况下也能导电,他们因此摘得2000年诺贝尔化学奖的桂冠。自此,科学家们一直希望利用聚合物难得的电学属性,制造出弯曲后不会破碎的电子设备。

然而,在使用聚合物半导体进行实验时,这些柔性材料展示出了“反常的输送行为”,也就是说,电子流过系统各部分的速度并不一致。对此,最新研究的领导者、斯坦福大学化学工程教授安德鲁·斯帕克微兹表示,塑料或聚合物能被很好地弯曲或拉伸,但在分子尺度上,其像一碗意大利面,与各式各样的硅和其它无机半导体结构相比,这种结构更加不一致。这种不统一的结构对于聚合物半导体的导电属性具有重要影响。

斯帕克微兹和加州大学的洛德利格·诺列加、斯坦福大学材料科学和工程学教授阿尔伯托·塞列欧制造出了首块包含有这种分子尺度的多相结构的理论模型,他们希望借此理解、预测并提升半导体聚合物的导电性能。

借用这一模型,研究人员发现,聚合物半导体不同组成部分的导电速率不一样。他们解释称,这种速率的多样性取

决于聚合物的组成部分是像一碗意大利面一样混杂在一起,还是即使被弯曲也仍如高速公路上的车道一样比较平直。换句话说,这种使塑料和其它聚合物能够弯曲的纠缠结构削弱了其导电能力。

新模型也使人们能更好地理解聚合物半导体的柔韧性和导电能力如何达到均衡。另外,研究人员也给出了一个简单的算法,告诉科学家们如何控制制造聚合物的过程,并据此设计出电学性能获得改善的材料。

斯帕克微兹表示,一个能说明问题的简单理论是好的开始。他补充道,进一步的研究工作将有助于科学家们最终研制出能弯曲的智能手机和可折叠的电子阅读器。

(色母粒网)

2013年德国塑料包装行业未现复苏迹象

IK贸易协会称,因德国国内竞争日益激烈,近3/4德国塑料包装行业在第四季度的营业额上涨无望。

IK贸易协会在近期发表的第四季度IK经济走势调查报告中说道,欧洲一些国家危机四伏,将业务转移至德国,希望在德国市场立足。

能源价格高昂也是德国面临的一个问题,对大部分中型企业更是如此。

据调查报告显示,出口业绩前景不容乐观,不会好于上一季度。目前为止,一些欧盟国家正面的经济数据并未对以出口为主的德国包装生产商产生任何影响。但是,50%的IK中成员认为目前整体经济形势“较为良好”。

(色母粒网)

荷兰护理产品拟禁用塑料微粒

据外媒报道,近日,荷兰呼吁在欧盟范围内禁止在个人护理产品中使用塑料微粒。荷兰环境部长称,由于塑料微粒加剧海洋污染的危机正逐步扩大,建议对牙膏、沐浴液和皮肤磨砂剂等个人护理产品实施塑料微粒禁令,并表示将在欧盟层面采用禁令前,率先在荷兰国内采取行动,不符合的产品将被清理出局。

据悉,联合利华已保证2015年前逐步淘汰塑料微粒在个人护理产品中作为磨砂成分的使用,拜尔斯多夫、高露洁、欧莱雅也采取了类似行动,禁用蔓延趋势将可能远远超出预期。所谓塑料微粒,是指直径小于5mm的塑料颗粒。

(中国化工信息网)