

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.12.0010

熔融静电纺 PP 超细纤维的制备及其工艺研究^{*}

李莘¹, 徐阳¹, 魏取福¹, 王爱民², 王肖娜¹, 杜远之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:采用熔融静电纺丝技术制备了超细聚丙烯(PP)纤维,运用高速摄影技术记录了 PP 熔体在电场力作用下拉伸成丝的整个过程,并借助扫描电子显微镜(SEM)对不同纺丝工艺下制备的 PP 超细纤维进行表征。探讨了主要工艺参数对纤维微观形貌的影响。结果表明,在一定范围内,缩短纺丝距离、提高纺丝电压及纺丝温度,都有利于减小所纺纤维直径;提高纺丝环境温度不仅有助于减小纤维直径,同时会导致纤维的自粘结现象;用滚筒来代替平板收集纤维,纤维排列规整,且滚筒转速越高,所得纤维越细。

关键词:熔融静电纺;聚丙烯;工艺参数;纤维微观形貌

中图分类号: TQ 342.93

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)12-0041-05

Preparation and Technical of PP Ultrafine Fiber Through Melt Electrospinning

Li Shen¹, Xu Yang¹, Wei Qufu¹, Wang Aimin², Wang Xiaona¹, Du Yuanzhi¹

(1. Key Laboratory of Eco-textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wu Xi 214122, China; 2. Jiangsu Filer Filtering Materials Co. Ltd., Yancheng 224000, China)

Abstract: Ultrafine polypropylene (PP) fibers were prepared through melt electrospinning and high-speed camera was used to record the whole spinning process of PP melt under electric field force. The fibers prepared under different technological conditions were characterized by Scanning Electron Microscope (SEM). The influences of main technological parameters on the fibers' microstructure were studied. Experimental results showed that shortening spinning distance, improving spinning voltage or increasing spinning temperature could reduce the diameter of fibers within a certain range. Increasing the environmental temperature of spinning zone could reduce the fiber diameter, at the same time led to junctions between fibers; replacing the receiving plate with a roller resulted in good fibers alignment, meanwhile, the higher the roller's speed was, the thinner the fibers were.

Keywords: melt electrospinning; polypropylene; technological parameters; fiber microstructure

超细聚丙烯(PP)纤维具有密度小、强力高、耐化学腐蚀、比表面积极大等独特的优良性能,在建筑、生物医学、工业过滤、军事防护、航空工程等领域展现了广阔的应用前景^[1-5]。

目前熔融静电纺丝法是超细合成纤维制备研究中的一个热点。熔融静电纺丝不使用溶剂,通过加热使聚合物处于熔融状态进行静电纺丝,因此被认为是一种更经济、环保、安全的静电纺丝方法^[6],其非常适合超细 PP 纤维的制备。现阶段国内外对熔融静电纺丝的研究尚处于起步阶段,大多是利用自主搭建的装置、选取某种聚合物进行试纺,所纺纤维最细的达到了 1 mm 左右^[7]。对熔融静电纺丝各工艺参数(电压、距离、温度和接受方式等过程参数)的研究还不够彻底,对各工艺参数之间的优化配置还需进一步的完善^[8]。

笔者采用熔融静电纺丝技术制备 PP 超细纤维,

运用高速摄影技术观察 PP 熔融静电纺丝射流在高压静电场力作用下拉伸成丝的整个过程,并借助扫描电子显微镜(SEM)对不同纺丝工艺参数所制备的 PP 纤维进行表征,探讨主要熔融静电纺丝工艺参数纺丝距离、纺丝电压、纺丝温度和接收方式对熔融静电纺丝射流运动轨迹及所制备纤维直径的影响。采用与以往不同的 3~5 cm 小纺丝距离,分析平板与滚筒不同接收方式对所纺纤维的影响,研究了不同滚筒转速对所纺纤维直径的影响,并初步探索了提高纺丝区域温度对所纺纤维直径及形貌的影响。

^{*} 国家高技术研究发展计划(863)资助项目(2012AA030313); 2012 江苏科技支持计划(工业)项目(SBE201201094); 江苏高校优势学科建设工程资助项目[政办发(2011)137号]

联系人: 徐阳,副教授,主要研究功能纺织材料

收稿日期: 2012-09-13

1 实验部分

1.1 原材料

PP 母料: Y40, 熔体流动速率为 1100 g/10 min (230 ℃, 2.16 kg), 杭州创业色母粒有限公司。

1.2 仪器及设备

高压直流电源: DW-P503-4AC 型, 天津市东文高压电源厂;

人工智能温控器: AI-708 型, 厦门宇电自动化科技有限公司;

动态分析三维显微镜: VW-6000E 型, 日本 KEYENCE 公司;

配套高速摄像 CCD 镜头微距变焦镜头、聚光灯: 日本 KEYENCE 公司;

SEM: SU-1510 型, 日本 HITACHI 公司。

1.3 熔融静电纺 PP 超细纤维的制备

电加热熔融静电纺装置示意图如图 1 所示。PP 母料放置在金属料斗中, 加热至熔融状态, 熔体温度由连接 K 型温度传感器的温控装置控制, 实验过程中高压电源正极接在喷丝头处, 负极与接收板相连并接地, 喷丝孔 (A 位置) 直径 0.4 mm。

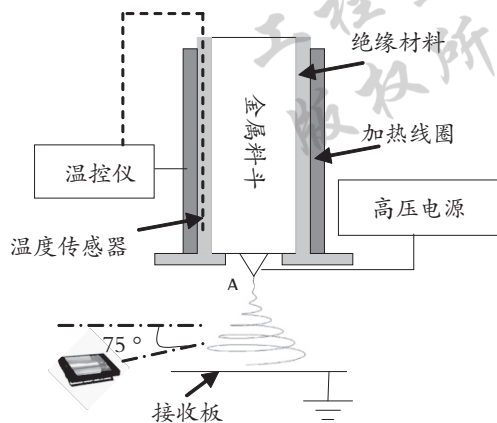


图1 熔融静电纺装置示意图

1.4 射流运动观察与记录

采用动态分析三维显微镜观察 PP 射流在静电纺丝过程中的运动轨迹, 其技术参数为: 250 帧/s, 6 倍变焦超景深变焦物镜, 放大倍数 0~1000 倍; 自动对焦; 景深 34~0.44。在纺丝装置后一侧 75° 配置 60 W 金卤聚光灯。纺丝开始后, 启动仪器, 固定聚光灯位置, 调节好仪器参数, 逐次记录纺丝射流的运动状态。

1.5 表征

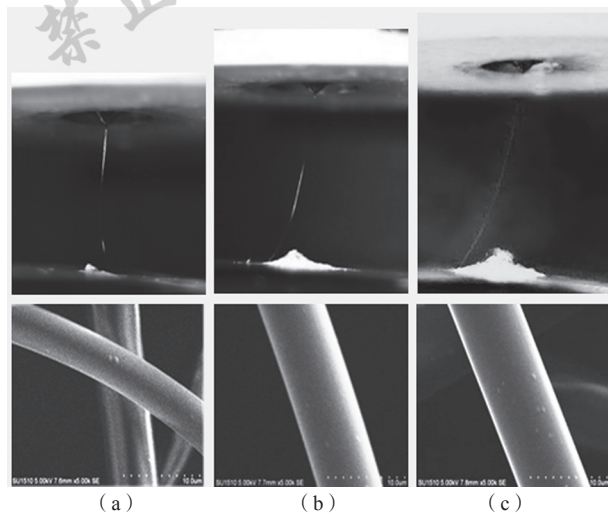
采用 SEM 对不同工艺参数下所制备纤维形貌进行分析并拍照, 观察不同工艺参数对熔融静电纺

丝所纺纤维形貌及直径的影响。

2 结果与讨论

2.1 纺丝距离的影响

熔融静电纺丝射流在空间的运动大致可分为稳定直线、螺旋鞭动区和沉积 3 个阶段^[9]。利用如图 1 所示装置进行纺丝实验, 纺丝电压 27 kV, 纺丝温度 190 ℃, 平板接收, 由 15 cm 开始逐渐减小喷丝头与接收板之间的纺丝距离, 观察纺丝射流及所纺纤维形貌和直径的变化。当纺丝距离较大时无纺丝射流产生, 纺丝距离减小至 8 cm 有射流间断地从喷丝口喷出, 喷丝过程不连续。随纺丝距离的继续减小, 纺丝过程逐渐连续, 且纺丝速度明显增加, 但由于纺丝距离已经很小, 射流的鞭动不明显, 只在接近接收板时有螺旋。图 2 是纺丝距离 3, 4 和 5 cm 时纺丝射流运动轨迹和所制备的纤维形貌 SEM 照片。图 3 为纺丝距离与纤维平均直径的关系图。由图 2 可知, 随纺丝距离的减小, 纺丝射流稳定直线区域所占比例增大, 所纺纤维直径逐渐减小。同时, 无论纺丝距离的大小, 所制备纤维表面都均匀光滑。



a—3 cm; b—4 cm; c—5 cm

图2 不同纺丝距离下的 PP 射流运动轨迹及纤维形貌 SEM 照片(放大 5000 倍)

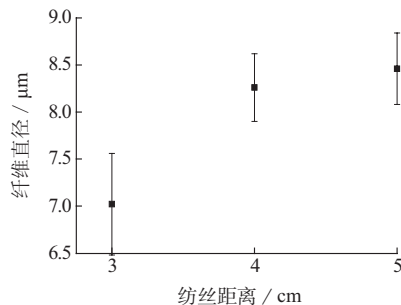


图3 纺丝距离与纤维平均直径关系图

产生以上实验现象的主要原因是:在纺丝距离较大时,电场分布较分散,喷嘴口处 PP 悬滴受到的电场力无法克服熔体本身粘滞力和表面张力而形成射流。随纺丝距离减小,纺丝电场分布集中,当 PP 悬滴受到的电场力大于熔体粘滞力和表面张力时,形成射流,但此时射流是不稳定和不连续的。随纺丝距离的进一步减小,射流受到的电场力大大增加,纺丝过程逐渐连续。同时,电场力的提高使射流获得更大的加速度,射流速度增加以及稳定直线区域所占比例变大,射流及其形成的纤维承受的拉伸应力提高,纤维被拉伸的程度增大,因此所制备纤维直径随纺丝距离的减小而降低。

2.2 纺丝电压的影响

电场力是将射流牵伸拉细的主要作用力,故纺丝电压的大小是影响最终所纺纤维直径的主要工艺参数。图 4 为纺丝电压与纤维平均直径的关系图,图 5 是不同静电压时纺丝射流运动轨迹和所制备纤维形貌 SEM 照片,其中纺丝距离 3 cm,纺丝温度 190℃,平板接收。由图 5 可知,在小纺丝距离的情况下,稳定直线区域为射流运动的主体,随纺丝电压的升高,纺丝射流运动轨迹变化不大,所纺纤维直径逐步减小。

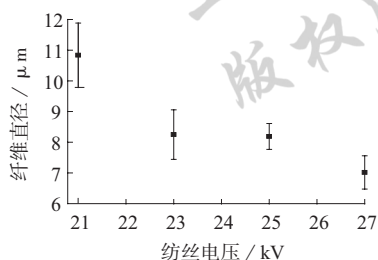
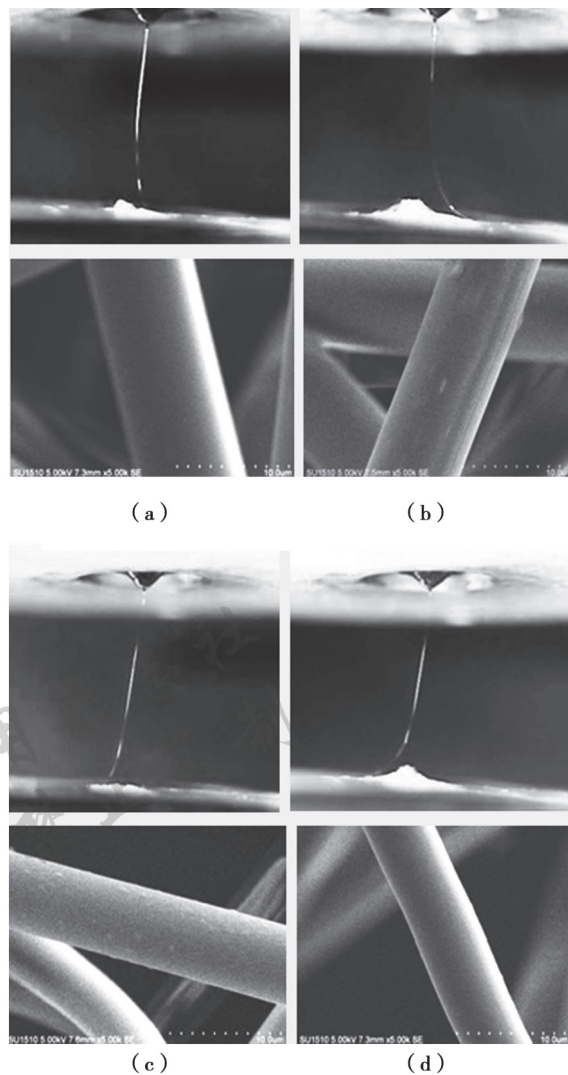


图 4 纺丝电压与纤维平均直径关系

由于在相同的较小纺丝距离下,不同静电压的纺丝电场分布变化不大,致使不同纺丝电压下射流的受力情况相似,射流整体运动情况变化不大。此时射流主要是在稳定直线运动段被牵伸拉细,而电场力是促使熔体射流牵伸拉细的最主要的动力,故纺丝电压的增大会加大纺丝射流受到的电场力,射流“下冲”的速度和加速度会更大,最终促使纤维的平均直径减小。

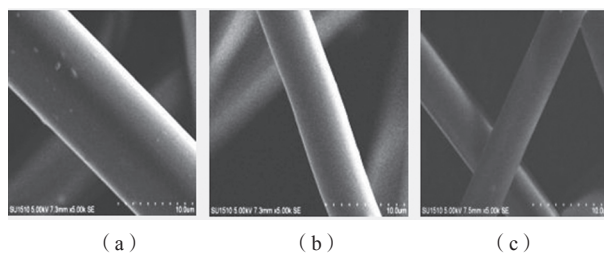
2.3 纺丝温度的影响

纺丝熔体温度会影响聚合物熔体的流动性能和黏度,进而影响最终所纺纤维的形貌和直径。图 6 是不同纺丝熔体温度下所制备纤维形貌 SEM 照片,其中纺丝电压 27 kV,纺丝距离 3 cm,平板接



a—21 kV ; b—23 kV ; c—25 kV ; d—27 kV

图 5 不同静电压时纺丝射流运动轨迹和所制备纤维形貌 SEM 照片



a—185℃ ; b—190℃ ; c—195℃

图 6 不同纺丝温度下纤维 SEM (放大 5000 倍) 照片

收。由图 6 可知,随纺丝熔体温度的升高,接收纤维的直径逐渐减小,所制备纤维表面均匀光洁。

聚合物熔体的高黏度是熔融静电纺丝比溶液静电纺丝所纺纤维粗的一个重要原因,随纺丝熔体温度升高,PP 熔体黏度降低,流动性能增加。相应的,熔体粘弹性也发生改变,粘滞力和表面张力降低,更有利于电场力对熔体的拉伸,因此所制备纤维

的平均直径呈下降趋势,图7为纺丝温度与纤维平均直径的关系图。

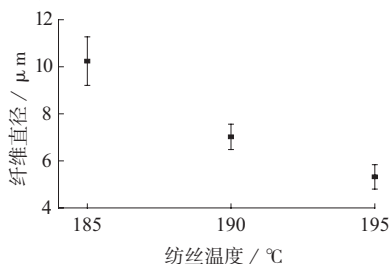
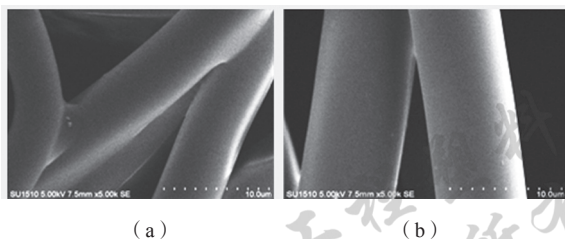


图7 纺丝温度与纤维平均直径关系图

由图7可见,纺丝温度越高,纤维直径越小。纺丝环境温度对最终所纺纤维直径也有很大影响,合理调控纺丝环境温度有利于减小纤维直径并提高其均匀度。图8是在不同纺丝环境温度下制备纤维的SEM照片。由图8可以看出,在提高了纺丝环境温度后,所纺纤维的直径有所减小,且在部分纤维与纤维之间出现自粘结现象。



a—提高纺丝环境温度; b—不改变纺丝环境温度

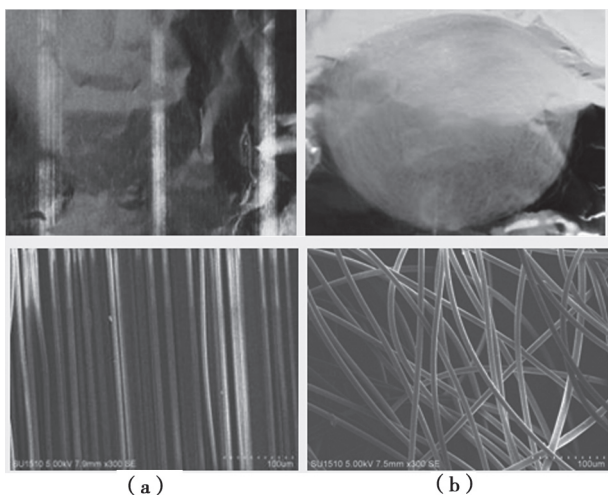
图8 不同纺丝环境温度下纤维SEM照片(放大5000倍)

熔体射流从喷丝口喷出后,在电场力、射流粘弹力和表面张力、射流内部静电斥力等作用力的共同作用下被拉伸细化,最终沉积在接收板上,固化成丝。射流被拉伸细化的过程是在固化之前发生的,若纺丝环境温度低,则射流散热降温快,黏度急剧增大,导致其粘弹力增大,不利于被拉伸细化,射流受到的牵伸不足,致使沉积得到的纤维直径较粗;提高纺丝环境温度后,纺丝射流热量得到了较好的保持,黏度不会增加太快,射流可以得到更好的牵伸,得到更细更均匀的纤维。有些纤维在到达接收板时还未完全固化,就会与之前所收集的纤维产生粘连,这样有利于纤维毡强度的调高。

2.4 接收方式的影响

不同接收装置所收集的纤维膜形态不同。采用平板所收集的纤维膜近似为圆形,中间略厚,四周略薄,纤维排列混乱,没有一定规律;而滚筒所收集的纤维排列整齐度有了很大提高,纤维沿滚筒转动方向排列,纤维膜基本为条带状,如图9所示,以不同的纺丝电压做了不同接收方式的试验。其中纺丝电

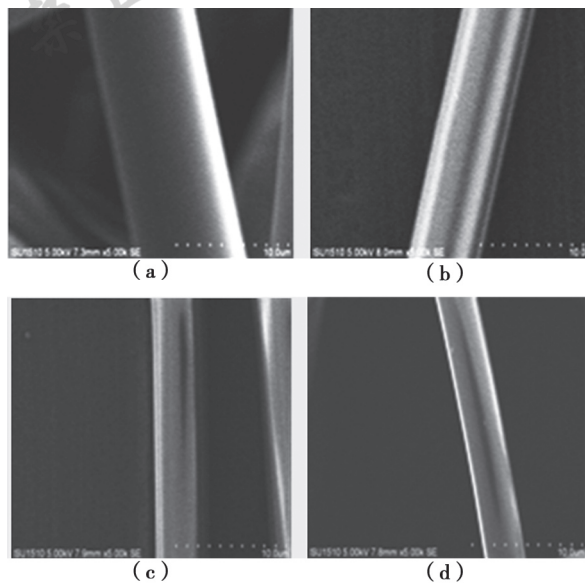
压21 kV的两种接收方式的差别最大。



a—滚筒收集; b—平板收集

图9 不同收集方式收集的纤维膜实物图及其SEM照片(放大300倍)

在纺丝电压21 kV,纺丝距离3 cm,纺丝温度190℃下采用滚筒所收集的纤维要比平板所收集的纤维细,且随着滚筒转速的提高所收集纤维的平均直径有所下降,如图10、图11所示。



a—平板; 滚筒: b—120 r/min; c—205 r/min; d—270 r/min;

图10 平板及不同转速滚筒接收纤维SEM照片(放大5000倍)

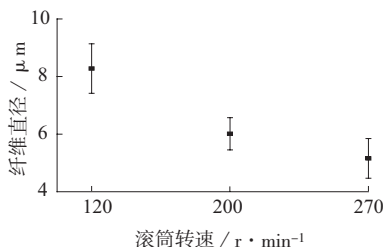


图11 不同滚筒转速与纤维平均直径关系图

采用滚筒收集纤维时,射流会受到滚筒旋转所

带来的牵引力,这样不仅有助于纤维细度的减小及其均匀度的提高,还会引导纤维沿滚筒转动的方向排列。当滚筒的转速大于射流末端鞭动的速度时,即可得到排列规整的条带状纤维膜。随着滚筒转速的提高,滚筒施加到射流上的牵引力会变大,所纺纤维直径也会变细。

3 结论

采用熔融静电纺丝法制备直径在 $5\ \mu\text{m}$ 左右的 PP 超细纤维。实验中发现,在一定范围内,缩短纺丝距离,纺丝射流速度加快,所制备纤维平均直径减小;提高纺丝电压,纺丝射流速度加快,所制得纤维平均直径减小;提高熔体纺丝温度,有利于减小纤维平均直径,提高纺丝区域温度有助于减小纤维直径,同时使部分纤维之间出现粘连现象;用滚筒来代替平板收集纤维,也有助于减小纤维直径,且纤维的排列趋于规整,滚筒转速越高,所得纤维越细。

参考文献

- [1] Behnood A, Ghandehari M. Comparison of compressive and splitting tensile strength of high-strength concrete with and without polypropylene fibers heated to high temperatures [J]. Fire Safety Journal, 2009, 44 (8): 1015-1022.
- [2] Kuwayama M, Vajta G, Kato O, et al. Highly efficient vitrification method for cryopreservation of human oocytes [J]. Reproductive Biomedicine Online, 2005, 11 (3): 300-308.
- [3] Kim J, Hinestroza J P, Jasper W, et al. Effect of solvent exposure on the filtration performance of electrostatically charged polypropylene filter media [J]. Textile Research Journal, 2009, 79 (4): 343-350.
- [4] Lee S, Obendorf S K. Developing protective textile materials as barriers to liquid penetration using melt-electrospinning [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102 (4): 3430-3437.
- [5] Pandiyaraj K N, Selvarajan V, Deshmukh R R, et al. Adhesive properties of polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma [J]. Vacuum, 2009, 83 (2): 332-339.
- [6] Bhardwaj N, Kundu S C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique [J]. Biotechnology Advances, 2010, 28 (3): 325-347.
- [7] Dalton P D, Grafahrend D, Klinkhammer K, et al. Electrospinning of polymer melts: Phenomenological observations [J]. Polymer, 2007, 48 (23): 6823-6833.
- [8] Zhmayev E, Cho D, Joo Y L. Modeling of melt electrospinning for semi-crystalline polymers [J]. Polymer, 2010, 51 (6): 274-290.
- [9] 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.

PC 光扩散材料为人类营造全新光感世界

LED 产业如雨后春笋一般发展起来,现已广泛应用于照明、显示、背光等行业。LED 灯的发展有助于逐步淘汰白炽灯,对于促进我国照明电器行业结构优化升级、推动实现“十二五”节能减排目标任务、积极应对全球气候变化具有重要意义。随着 LED 照明产业的迅猛发展,LED 灯外壳材料的使用量也迅速增长。LED 照明用外壳材料,即光散射材料其能将电、线光源转化成线、面光源。

LED 的高亮度、低热量很好地节省了电耗,也符合人们低碳环保的追求。然而,LED 发出的光是方向性较强的射光,是点光源,造成的缺点是光线刺眼,人眼难以接受,且照射面积小。如果作为照明使用时必须将光线散射开来才能达到照明的效果。具有高透光率、高扩散、光线均匀等特点的聚碳酸酯光扩散材料的出现很好地解决了这一问题。

光扩散工程塑料是指以透明聚碳酸酯(PC)工程塑料为基材,添加一定比例光扩散剂以及其它助剂经过特殊工艺聚合而成的一种透光而不透明的光扩散材料颗粒。PC 光扩散材料是通过在工程塑料中添加光扩散剂,令光线在光扩散剂表面形成镜面反射,经过多次反射,达到光扩散效果。它是将点、线光源转化成线、面光源的材料,一般通过将基材不同折射系数的光扩散粒子分散在透明基材中制备得到。

由于 PC 结构上的特殊性,现已成为五大工程塑料中增

长速度最快的通用工程塑料。PC 的应用正向着高复合、多功能、专用化、系列化的方向发展。在汽车、电子电器、医疗、包装等众多领域都有它的身影。其中,LED 照明领域也在近年成为聚碳酸酯的另一个十分重要的应用领域,并且在短短的几年里,获得了十分迅猛的发展。实验结果表明,使用 PC 材质的 LED 灯罩能够更好地将光线聚集,使光线更集中。

有了新材料的诞生以及全新的技术支持,人们迎来了 LED 光感新时代。LED 耗电相当低,相同照明效果比传统光源节能近 80%。此外,LED 等因其质轻,表面坚固不易损坏的特点,改变了诸多工业产业的一系列照明设施的变更。汽车灯就是一个非常显著的例子。从前,汽车车灯灯罩大部分为玻璃制成,而如今 PC 代替传统玻璃,能够将质量减轻一半,从而大幅降低内燃动力引擎车辆驱动所需的能耗,进而大大减少二氧化碳的排放量。质量的减轻也使下一代混合动力车及电动车成为可能,因为电池所增加的重量需要底盘减轻同样的重量以进行平衡,以避免车辆效率和性能的降低。

小小一个 LED 灯罩材料的转变,却推进了汽车行业轻量化的进程。聚碳酸酯光扩散材料既解决了 LED 灯强光源射线的问题,又为人类的可持续发展做出了贡献,同时,也响应国家的“十二五”规划对于节能环保,促进产业升级的号召。

(中化网)