

典型材料的熔体静电纺丝研究

郝明凤¹ 刘 勇¹ 邓荣坚¹ 丁玉梅¹ 韩凌攀² 杨卫民¹

(1. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029; 2. 北京航空航天大学机械工程及自动化学院, 北京 100191)

摘要 采用自制的熔体静电纺丝设备, 针对工业上常用于纤维制造的几种典型材料[聚酰胺(PA)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)], 分别进行熔体静电纺丝研究, 并成功制得性能较好的纤维。通过大量实验发现, PA6 纺丝前需要彻底的干燥, 并且干燥温度最好低于 130℃; PET 对温度敏感, 是很好的纺丝原料; PLA 很容易降解, 应尽量避免高温加工(230℃以下为宜); PCL 粘度很大, 纺丝纤维极易粘连, 不适合直接用于熔体的静电纺丝。

关键词 聚酰胺 聚对苯二甲酸乙二酯 熔体静电纺丝 纤维

2006 年世界塑料产量达 24 500 万 t, 其中 15% 以上用于合成纤维的生产^[1]。在合成纤维工业中, 聚对苯二甲酸乙二酯(PET) 和尼龙(PA) 是最重要的聚合物。在过去几年里, 生物聚合物[聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)] 等用于纤维改性也受到越来越多的关注。

PA 主要用于合成纤维, 其最突出的优点是耐磨性高于其它常见纤维, 比棉花耐磨性高 10 倍, 比羊毛高 20 倍, 在混纺织物中加入少量 PA 纤维, 可大大提高其耐磨性; 当拉伸至 3% ~6% 时, 弹性回复率可达 100%; 能经受上万次折挠而不断裂。此外, PA 纤维的强度比棉花高 1 ~2 倍, 比羊毛高 4 ~5 倍, 是粘胶纤维的 3 倍, 其综合性能良好, 弹性好, 悬垂性好, 价格较高。聚对苯二甲酸乙二酯(PET) 纤维的断裂强度为 4.2 ~5.7 cN/dtex, 断裂伸长率为 35% ~50%, 初始拉伸弹性模量为 22 ~44 cN/dtex, 其变形回复性好, 耐磨性好, 弹性好, 强力高, 绝缘性好, 耐老化性能较好。聚乳酸(PLA) 纤维是以玉米、小麦等淀粉为原料, 经发酵转化成乳酸, 再经聚合、纺丝制成。其在土壤或水中, 在微生物的作用下会分解成 CO₂ 和水, 随后在光合作用下, 又成为淀粉的起始原料。由于这是一个循环的过程, 所以很多专家把 PLA 纤维称为“21 世纪的环境循环材料”。聚己内酯(PCL) 纤维的断裂强度和断裂伸长率与涤纶相近, 但模量小(与锦纶相近), 属于高强、中伸、低模型纤维, 制成的织物强力高、延伸性好、手感柔软、悬垂性好、回弹性好^[2]。PCL 纤维属轻质纤维, 被水打湿后干得较快, 没有粘糊发重的感觉; 有很好的导湿透气性及良好的穿用舒适性^[3]。PCL 是一种生物可降解的高分子材料, 在土壤和水环境中, 6 ~12 月可完全分解成 CO₂ 和 H₂O, 具有良好的热稳定性、生

物降解性、力学性能、药物通过性和生物相容性, 其降解产物对人体无毒。目前该材料已经获得美国 FDA 的批准, 广泛应用于骨折固定材料、手术缝线、医用敷料、药物控释材料和组织工程支架材料等领域。

上述的几种典型常用纤维, 性能良好, 纤维利用空间大, 但是, 目前没有实现熔体静电纺丝的工业化。

如果能通过熔体静电纺丝装置, 实现这几种典型纤维的工业化生产, 必将给纤维业带来前所未有的蓬勃发展。熔体静电纺丝的原理是在聚合物溶液上加上几千到几万伏的高压静电, 溶液表面聚集电荷, 在高压静电场作用下产生与表面张力相反的电场力, 电场力驱使溶液在毛细管末端拉伸成一个锥形, 当电场力足够大时, 聚合物液滴可克服表面张力形成喷射细流。细流在喷射过程中溶剂蒸发或固化, 最终落在接收装置上, 形成纳米纤维^[4]。

静电纺丝方法与所有其它制备纳米纤维的方法相比较简单, 被公认是目前制备超细纤维和纳米纤维最有效、最简单的方法。通过该法可以制备出小至几十纳米的纤维。然而, 人们一直以来都把注意力放在溶液静电纺丝上, 而溶液静电纺丝必须使用溶剂, 并会出现一系列的问题。笔者研究的熔体静电纺丝方法是一种比溶液静电纺丝更经济、更环保、更安全的制备超细纤维方法。熔体静电纺丝过程没有溶剂的蒸发, 几乎 100% 的原料都转化成产品, 实现了零损失, 与溶液静电纺丝相比其效率可大幅度提高。该方面的研究空间巨大, 潜力无穷。笔者就这几种最常用的材料, 进行实验研究, 通过自制熔体

静电纺丝装置,将喷头接地,接收装置与高压电源的正极相接。确定出各个材料的纺丝条件,为实现熔体静电纺丝的工业化奠定基础、提供数据。

1 实验部分

1.1 原材料

- PA6: 1030B, 日本宇部兴产公司;
- PET: 63 - SD, 中石化北京燕化石油化工股份有限公司;
- PLA: 2002D, 美国 Nature Works LLC 公司;
- PCL: 平均分子量 40 000, 深圳市光华伟业实业有限公司。

1.2 实验设备、仪器

自制的 PA6 熔体静电纺丝实验装置示意图如图 1 所示。

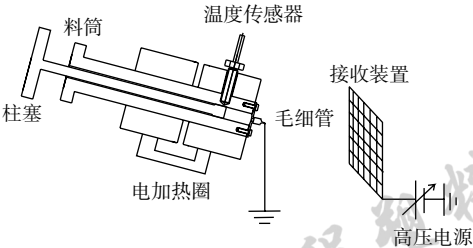


图 1 PA6 熔体静电纺丝实验装置示意图

本实验中对其它 3 种物料(PET、PLA、PCL) 加工所使用的设备是在原有装置基础上进行改进的高效熔体静电纺丝装置,如图 2、图 3 所示。该装置的高效喷头选用 6 等分喷头。喷头参数如图 3 所示: 喷孔 1 的内径为 5 mm, 锥体 2 的配合锥体 4 等分切出 6 个平面 5, 喷孔 1 与配合锥面 8 的最大间隙为 0.1 mm, 喷丝锥体 7 的锥面斜度为 58°, 喷丝锥体 7 小端倒圆角得到 45°的倒角 6, 喷丝锥面大端圆周 9 直径为 10 mm。使用该喷头后, 纺出的纤维由原来的一根变为多根, 使纺丝的效率得到极大的提高。

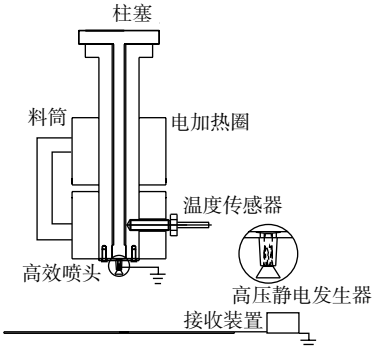
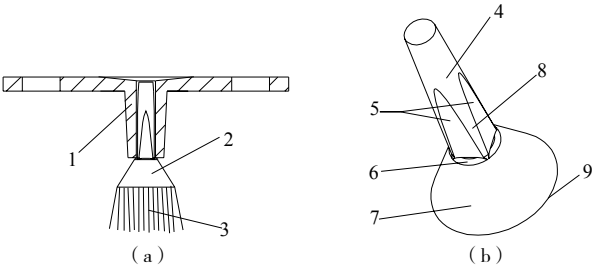


图 2 高效熔体静电纺丝装置示意图

扫描电子显微镜(SEM): S250MK3, 英国剑桥公司。



1—喷孔; 2—锥体; 3—纤维; 4—配合锥体; 5—切平面; 6—倒角; 7—喷丝锥体; 8—配合锥面; 9—大端圆周;

a—组装图; b—轴测图

图 3 高效喷头的组装图及轴测图

1.3 试样制备

将 PA6、PET、PLA、PCL 纤维按表 1 的工艺进行纺丝。

表 1 不同纤维的纺丝工艺

纤维种类	烘干温度 /℃	烘干时间 /h	纺丝电压 /kV	接收距离 /mm	料筒温度 /℃
PA6 ^[1]	105	8	30	110	320
PET	150	4	60	100	285
PLA1	70	4	60	110	230
PLA2	70	4	60	110	245
PCL			60	150	240

注:1) 毛细孔内径 0.4 mm。

1.4 性能表征

将各种纤维在 SEM 下观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PA6 纺丝纤维

图 4 所示为熔体静电纺丝所得 PA6 纤维的 SEM 照片。从图 4 可以看到, PA6 纤维的质量非常好, 粗细均匀, 表面光滑, 所得纤维的平均直径为 8.85 μm, 纤维直径方差为 0.94。与工业上 PA6 的熔体纺丝相比, 熔体静电纺丝方法简单, 纤维质量也相对较好。

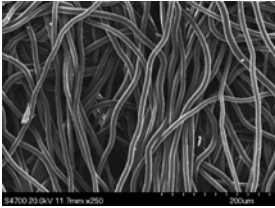


图 4 熔体静电纺丝 PA6 纤维的 SEM 照片

实验过程中发现, 如果 PA6 干燥不完全, 极易发生水解, 导致料筒中熔体变黑, 纺丝无法进行。所以 PA6 在进行熔体静电纺丝前必须经过彻底的干燥处理, 干燥温度宜采用 105℃。

2.2 PET 纺丝纤维

图 5 所示为熔体静电纺丝所得 PET 纤维的

SEM 照片。从图 5 可以看到, PET 纤维直径分布基本均匀。纤维的平均直径为 $6.37\ \mu\text{m}$, 纤维直径方差为 1.6。

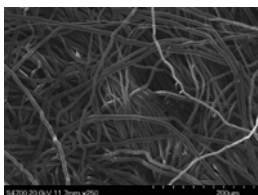


图 5 熔体静电纺丝 PET 纤维的 SEM 照片

本实验的纺丝温度仅比其熔点高出 25°C , 便可通过熔体静电纺丝方法成功纺出平均直径为微米级的超细纤维。这是因为 PET 的粘度对温度很敏感, 熔体温度每增加 10°C , 特性粘度大约减小 0.05, 可见 PET 是很好的纺丝原料, 有望经过进一步的相关研究, 优先实现静电纺丝的工业化。

2.3 PLA 纺丝纤维

图 6 所示为熔体静电纺丝所得 PLA1 纤维的 SEM 照片。从图 6 可以看到, PLA1 纤维直径相当均匀, 纤维表面很光滑, 纤维质量相当好。纤维的平均直径为 $1.61\ \mu\text{m}$, 纤维直径方差为 0.21。

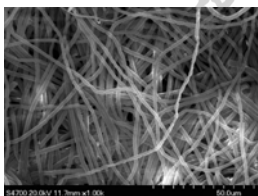


图 6 熔体静电纺丝 PLA1 纤维的 SEM 照片 (放大 1000 倍)

图 7 为熔体静电纺丝所得 PLA2 纤维的 SEM 照片。从图 7 可以看到, PLA2 纤维大部分都断开, 变成短纤维。

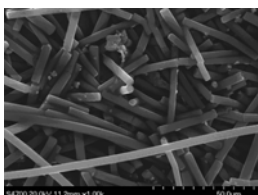


图 7 熔体静电纺丝 PLA2 纤维的 SEM 照片

当纺丝温度为 245°C 时, 收集装置上收集到的纤维并没有断开, 但由于纤维很脆, 很容易捻成粉末。所以断开的短纤维, 可能是制作 SEM 试样时, 纤维经过 SEM 试样台压过后断开。因此, PLA 对温度也很敏感, 其熔体静电纺丝加工温度应在 230°C 以下, 以免影响 PLA 纤维的力学性能。

目前通过溶液静电纺丝法制备 PLA 纳米纤维的研究有很多^[3], 但由于配制 PLA 溶液的溶剂是毒

性的氯仿、二氯甲烷和 *N,N*-二甲基甲酰胺, 因此采用此方法制备出的纳米纤维应用于生物医药领域时须慎重考虑其安全性。笔者通过熔体静电纺丝的方法成功制备出平均直径为 $1.61\ \mu\text{m}$ 的超细 PLA 纤维, 纺丝过程中没有加入任何助剂, 可以安全应用于生物医药领域, 因此与溶液静电纺丝相比, 其应用价值更广泛, 更值得开发。

2.4 PCL 纺丝纤维

PCL 熔体的粘度很大, 在其分解温度 200°C 以下, 纺丝都无法进行。笔者通过多次实验, 把料筒温度提高到 240°C 时纺成超细 PCL 纤维, 其 SEM 照片如图 8 所示。

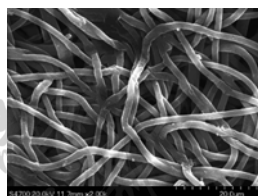


图 8 熔体静电纺丝 PCL 纤维的 SEM 照片 (放大 2000 倍)

由图 8 可以看到, PCL 纤维平均直径为 $1.35\ \mu\text{m}$, 纤维直径方差为 0.14。但其互相粘结在一起, 而且纤维表面粗糙, 由于纺丝温度太高 (高于其分解温度), 纺丝过程中存在少量 PCL 分子分解放热, 造成纤维固化不充分, 粘度较大, 存在互相粘结的现象。纺丝过程发现, 收集板上收集到的纤维变成一层膜不能分开。由此可以确定 PCL 的粘度太大, 分解温度太低, 不适合直接用于熔体静电纺丝的加工。

3 结论

(1) 对 PA6 材料在纺丝电压 $30\ \text{kV}$ 、毛细孔内径 $0.4\ \text{mm}$ 、接收距离 $110\ \text{mm}$ 、料筒温度 320°C 下进行纺丝, 可以得到平均直径为 $8.85\ \mu\text{m}$ 、纤维直径方差为 0.94 的优质纤维。PA6 在进行熔体静电纺丝前必须经过彻底的干燥处理, 干燥温度采用 105°C 。

(2) 对 PET 材料在纺丝电压 $60\ \text{kV}$ 、接收距离 $100\ \text{mm}$ 、料筒温度 285°C 下进行纺丝, 可以得到平均直径为 $6.37\ \mu\text{m}$ 、纤维直径方差为 1.6 的优质纤维。PET 对温度敏感, 是很好的纺丝材料。

(3) 对 PLA 材料在纺丝电压 $60\ \text{kV}$ 、接收距离 $110\ \text{mm}$ 、料筒温度 230°C 下进行纺丝, 可以得到平均直径为 $1.61\ \mu\text{m}$ 、纤维直径方差为 0.21 的纤维。熔体静电纺丝加工温度应在 230°C 以下, 以免影响 PLA 纤维的力学性能。

(4) PCL 熔体粘度很大, 在其分解温度 200°C 以下的纺丝都无法进行。采用纺丝电压 $60\ \text{kV}$ 、接收

距离 150 mm, 纺丝温度 240 ℃ 对其进行纺丝实验, 可得到平均直径为 1.35 μm 、纤维直径方差为 0.14 的纤维, 但是纤维表面粗糙且粘结在一起, 物料发生分解。不适合直接用于熔体静电纺丝的加工。

参考文献

[1] Koslowski H J. 全球合成纤维聚合物市场趋势[J]. 国际纺织导

报, 2008(3): 16.

[2] 耿琴玉, 胡学梅. 聚乳酸纤维的性能特征及其产品开发[J]. 棉纺织技术, 2004, 32(4): 254-255.

[3] 赵敏丽, 隋刚, 邓旭亮, 等. 静电纺丝法纺制聚乳酸纳米纤维无纺布[J]. 合成纤维工业, 2006, 29(1): 5-7.

[4] 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.

RESEARCH ON TYPICAL MATERIALS MELT ELECTROSPINNING

Hao Mingfeng¹, Liu Yong¹, Deng Rongjian¹, Ding Yumei¹, Han Lingpan², Yang Weimin¹

(1. Electrical and Mechanical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. School of Mechanical Engineering and Automation, Beihang University, Beijing 100191, China)

ABSTRACT The self-made melt electro-spinning device was used to process several typical materials (PA, PET, PLA, PCL), which were commonly used in the field of fiber industry. A lot of melt electro-spinning experimental research were did to find out fibers with good performance. By a large number of experiments, it was found that PA6 need to be thoroughly dry before spinning, and the drying temperature preferably lower than 130 ℃, PET with the property of temperature-sensitive was a good spinning raw materials, PLA was easily degradable, high-temperature processing should be avoid (230 ℃ under was appropriate), because of the property of high viscosity, spinning fibers made from PCL conglutinated easily. So it was not suitable directly be used in the melt electro-spinning processing.

KEYWORDS polyamide, polyethylene terephthalate, melt electro-spinning, fiber

己烯-1 工业化试验及成套技术开发成功

大庆石化公司塑料厂新建线型聚乙烯装置已试产出尖端新品——350 t 高性能线性聚乙烯(LLDPE)膜用树脂 HF-7042, 3 月份即可开展大批量生产。这标志着中国石油炼化科技专项——己烯-1 工业化试验及成套技术开发取得成功。自此, 国外公司长期垄断己烯-1 生产技术的局面将成为历史, 我国高附加值 PE 产品自给率将大幅提升。国外公司采取只卖产品、不卖技术的方式, 长期垄断己烯-1 的生产, 进口己烯-1 价格昂贵且供应不稳定。

用己烯-1 制得的 PE 树脂拉伸强度高、耐冲击和抗撕裂能力强, 是生产包装膜和农用覆盖膜的理想原料。为改变国内 PE 薄膜供给量和功能无法满足市场需求的被动局面, 中国石油化工研究院经过探索研究, 成功开发出具有完全自主知识产权、达到国际先进水平的乙烯三聚合成己烯-1 技术, 并获得国家发明专利。

全球有 5 种生产己烯-1 工艺技术, 大型生产商主要集中在欧美、日本等发达国家和地区。此前, 我国 LLDPE、高密度聚乙烯(HDPE)的生产均采用丙烯和丁烯-1 为共聚单体, 树脂性能质量难以和己烯-1 共聚树脂竞争。目前国内仅北京燕山石化公司具有 5 万 t/a 己烯-1 生产能力, 无法满足市场需求。此外, 上海金菲(金山石化和菲利普斯合资)石油化工有限公司是国内唯一全部采用己烯-1 作为共聚单体大规模生产 PE 的厂家, 产能为 10 万 t/a, 但其所用单体为进口己烯-1。

(中化)

威格斯推出新型聚醚醚酮共混材料

近日举办的韩国半导体设备暨材料展上, 英国威格斯聚合物解决方案事业部推出了高性能聚醚醚酮(PEEK)共混

材料——VICTREX PM101。该材料可以满足市场对高性价比加工零件的需求。该材料具有卓越的耐化学腐蚀性、耐高温性、耐水解性和良好的阻燃效果, 且易于加工, 非常适合测试插座等要求极为苛刻的应用领域。

(中化)

风机叶片产业链市场论坛在山东青岛举办

近日, 风机叶片产业链市场论坛在山东青岛举办, 参加会议的有: 西门子、维斯塔斯、艾尔姆、苏斯兰等叶片制造公司, 国都化工、江山化工、长兴合成树脂、帝人公司、优必佳公司、卡德莱化工、三井化工等树脂固化剂制造厂, 以及泰山玻纤、默锐化学、海洋化工、鑫岳集团等辅助材料及配套材料厂商, 代表合计 60 多人。

我国的风电规模连续 3 年成倍增长, 2009 年我国风电行业有了长足进步。截至 2009 年底风电装机总量将超过 2000 万 kW, 已提前完成国家发展和改革委员会规划的 2015 年风电发展目标, 位于世界前列。我国风电的快速发展令人振奋, 但风电产业链中许多必需的原料, 如不饱和聚酯树脂、环氧树脂、玻璃纤维、阻燃剂等也会受到低碳经济的约束。因此, 如何健康、科学地发展我国风电产业引起参会者广泛关注。

(工塑网)

日本利用废塑料生产出高纯度再生塑料

位于日本冈山县的萩原工业公司开发出一种新型设备, 能够清除废塑料内的微小杂质和水分, 从而生产出高纯度再生塑料。这种新设备首先将废塑料粉碎溶解, 加以过滤, 制成塑料颗粒, 然后使用真空泵, 清除混在塑料颗粒间的杂质和水分, 最后再利用强力过滤器提取出残余的微小杂质。这种新设备加工方法简单, 可广泛用于回收再生聚丙烯、聚乙烯等多种材料。

(中聚网)