

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.05.015

PVP, PEOX 和 PVAL 纤维的电纺制备和表征

张芷凡^{1,2}, 耿克义^{1,2}, 孙福伟^{1,2}, 崔晨光^{1,2}, 孙发哲¹

(1. 山东理工大学分析测试中心, 山东淄博 255000; 2. 山东理工大学材料学院, 山东淄博 255000)

摘要: 采用溶液静电纺丝法制备了聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、聚氧化乙烯 (PEOX) 和聚乙烯醇 (PVAL) 纤维, 研究了溶液浓度、外加电压和接收距离等参数对纤维形貌和直径的影响。结果表明, 在选定的参数范围内, 三种聚合物纤维的平均直径随溶液浓度的增大而增大, 当 PVP/乙醇溶液浓度为 40%, PEOX 溶液浓度为 6% 和 8%, PVAL 溶液浓度为 8% 和 10% 时, 制得的三种纤维具有较好的形貌且其平均直径均小于 1 μm 。外加电压不高于 30 kV 时, PVP 纤维的平均直径随外加电压的增大而增大, PEOX 和 PVAL 纤维的平均直径随外加电压的增加先增大后减小。随着接收距离的增大, PVP 纤维的平均直径先减小后增大, PEOX 和 PVAL 纤维的平均直径先增大后减小。三种纤维所需的工艺参数水平不相同, 其中, PVP 纺丝所需溶液浓度高于 PEOX 和 PVAL, PEOX 纺丝所需外加电压和接收距离高于 PVP 和 PVAL。

关键词: 聚乙烯吡咯烷酮; 聚氧化乙烯; 聚乙烯醇; 静电纺丝; 纳米纤维; 工艺参数

中图分类号: TQ340.64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)05-0081-07

Preparation and Characterization of PVP, PEOX and PVAL Fibers by Electrospinning

Zhang Zhifan^{1,2}, Geng Keyi^{1,2}, Sun Fuwei^{1,2}, Cui Chenguang^{1,2}, Sun Fazhe¹

(1. Analysis and Testing Center, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract: Polyvinylpyrrolidone (PVP), poly(ethylene oxide) (PEOX) and poly(vinyl alcohol) (PVAL) fibers were prepared by solution-electrospinning method. The effects of parameters such as solution concentration, applied voltage, and receiving distance on the morphologies and diameters of the three fibers were investigated. The results show that, within the range of selected parameters, the average diameters of the three fibers increase with the increase of the solution concentration. When PVP/ethanol solution concentration is 40%, PEOX solution concentration is 6% or 8%, PVAL solution concentration is 8% or 10%, the three fibers have good morphologies and their average diameters are all less than 1 μm . When applied voltage is not higher than 30 kV, the average diameter of PVP fibers increases with increasing applied voltage, the average diameters of PEOX fibers and PVAL fibers increase first and then decrease with increasing applied voltage. As the receiving distance increases, the average diameter of PVP fibers decreases first and then increases, and the average diameters of PEOX and PVAL fibers increase first and then decrease. The parameters required for the three fibers are different, the solution concentration of PVP is higher than those of PEOX and PVAL, the spinning voltage and receiving distance of PEOX are higher than those of PVP and PVAL.

Keywords: polyvinylpyrrolidone; poly(ethylene oxide); poly(vinyl alcohol); electrospinning; nanofiber; process parameter

纳米材料拥有诸多优异的性能, 因此能够应用在很多领域。近年来, 随着时间的推移, 纳米技术也在不断发展, 如今纳米材料已经成为推动材料发展中不可或缺的一个重要板块。相对块体材料而言,

纳米纤维因其一维纳米结构而具有特殊的电学、磁学和光学性质。而高分子纳米纤维因具有较高的孔隙率、比表面积、长径比、表面能和活性, 在各个新兴的高科技领域都具有广泛的应用前景。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (61704098), 山东省自然科学基金项目 (ZR2017BF025)

通讯作者: 孙发哲, 博士, 讲师, 主要研究方向为纳米材料制备, 静电纺丝, 光催化材料性能 E-mail: sunfazhe@163.com

收稿日期: 2020-03-03

引用格式: 张芷凡, 耿克义, 孙福伟, 等. PVP, PEOX 和 PVAL 纤维的电纺制备和表征 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(5): 81-87.

Zhang Zhifan, Geng Keyi, Sun Fuwei, et al. Preparation and characterization of PVP, PEOX and PVAL fibers by electrospinning[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5): 81-87.

纳米纤维的制造方法并不单一,诸如气相成长法、裂离多组分纤维纺丝法、相分离法、熔喷法、拉伸法、模板法和静电纺丝法等。其中静电纺丝法相对与其它方法而言效率更高,设备更简单,且能够使聚合物被直接而持续地制成纳米纤维,故在纳米纤维制造业应用广泛^[1-2]。

静电纺丝制备的纳米纤维相对来说拥有更高的比表面积^[3],且可用于很多种高分子材料,故该法在纳米纤维制备方面有着十分普遍的应用。聚乙烯吡咯烷酮(PVP)具有优良的胶体保护作用和成膜性,同时,又具有生物相容性良好、毒性小等优点。聚氧化乙烯(PEOX)本身存在醚键,具有柔顺性,其水溶性良好,溶液黏度高,具有良好的润滑性,能在很小添加量的条件下显示出良好的纤维分散效果。而聚乙烯醇(PVAL)是一种亲水性高分子,无毒且生物相容性和化学稳定性良好,并且具有卓越的成纤性、成膜性等优点。PVP, PEOX和PVAL纳米纤维均是绿色高分子纳米纤维,具有一维纳米材料独特的性质(如表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应等),常作为无机纳米颗粒的重要载体。在无机纤维的制备中也发挥着重要作用,被广泛应用于医药、食品、纺织等各个领域。

当前,如何获得小直径、小离散度的纳米纤维是静电纺丝的一个研究关键,影响纤维形貌的因素很多,包括工艺电压、接收距离、纺丝溶液浓度、溶液含盐量、pH值等等,这些因素相互影响制约、共同作用,决定了纤维的形貌特征。概括起来,影响静电纺丝的因素主要包括溶液本身性质、工艺参数和周围环境三个方面,其中前两项对纺丝结果的影响作用较大,且外加电场是静电纺丝过程的主要作用力之一,而电压与接收距离是影响电场强度的直接因素,故溶液浓度、外加电压和接收距离是影响静电纺丝效果的重要工艺参数。

笔者采用静电纺丝法制备了PVP, PEOX和PVAL纤维,研究了纺丝溶液浓度、外加电压、接收距离三个工艺参数对电纺纤维形貌的影响,并就不同工艺参数下三种材料的纤维直径变化规律进行了对比与探讨,总结了三种纤维在静电纺丝工艺方面的差异,为后续更全面深入地研究电纺材料与工艺奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVP: K30,天津市风船化学试剂科技有限公司;

PEOX: 分子量40万,吉林环球化工有限公司;

PVAL: 醇解度97%,平均聚合度 1750 ± 50 ,天津市大茂化学试剂厂;

十二烷基硫酸钠: 天津市博迪化工股份有限公司;

无水乙醇: 烟台市双双化工有限公司;

去离子水: 自制。

1.2 主要仪器与设备

高压电源: DW-P303-1ACFO型,东文高压电源(天津)有限公司;

原料供给装置: 自制;

接收装置: 自制;

理化干燥箱: LG050B型,上海实验仪器厂有限公司;

电子天平: AR2140型,奥豪斯国际贸易(上海)有限公司;

旋转黏度计: NDJ-5S型,上海昌吉地质仪器有限公司;

恒温加热磁力搅拌器: 85-2型,常州普天仪器制造有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): Sirion200型,美国FEI公司。

1.3 实验过程

取适量PVP粉末和乙醇,配制质量浓度分别为9%,16%,28%,40%,50%,60%的PVP/乙醇溶液;取适量PEOX与去离子水,配置质量浓度分别为4%,6%,8%的PEOX溶液;取适量PVAL和去离子水,以及占PVAL质量分数0.25%的表面活性剂十二烷基硫酸钠,配置质量浓度分别为8%,10%,12%的PVAL溶液。

将高压电源、原料供给装置和接收装置共同组成静电纺丝装置,控制外界环境条件为温度20℃、相对湿度35%,将三种聚合物溶液分别在不同的溶液浓度、外加电压、接收距离的条件下取2~3 mL于原料供给装置内进行静电纺丝,每次实验过程控制变量唯一。

1.4 测试与表征

(1) 黏度测量。

用旋转黏度计分别对不同浓度的聚合物溶液进行黏度测定。

(2) 纤维的形貌及结构表征。

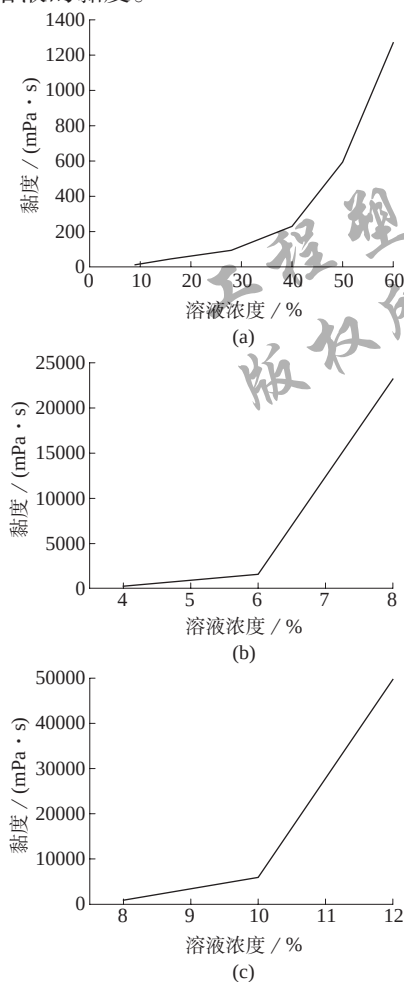
使用SEM对不同条件下制得的PVP, PEOX和PVAL纤维样品进行表面形貌分析,从所得的

SEM 照片中随机抽取一定数量纤维进行采样,统计纤维直径并求平均值。

2 结果与讨论

2.1 溶液浓度与黏度的关系

图 1 是不同溶液浓度的 PVP, PEOX 和 PVAL 溶液黏度曲线。由图 1 可见,随着溶液浓度增加,溶液的黏度也变大,这是由于当浓度上升时,分子链的交叉重叠增加,缠结加剧^[4]。同时,随着纺丝液浓度增大,黏度的上升速度也加快,当黏度增大到一定的程度时,溶液的流动性变差,容易堵塞针孔导致纺丝无法进行,而当黏度过小时,纺丝液在成纤时无法抵抗电场力而容易断裂形成串珠,影响纤维的形貌。故而控制溶液的黏度对纺丝过程来说十分重要。同时可以发现,PEOX 溶液和 PVAL 溶液的黏度远高于 PVP 溶液的黏度。



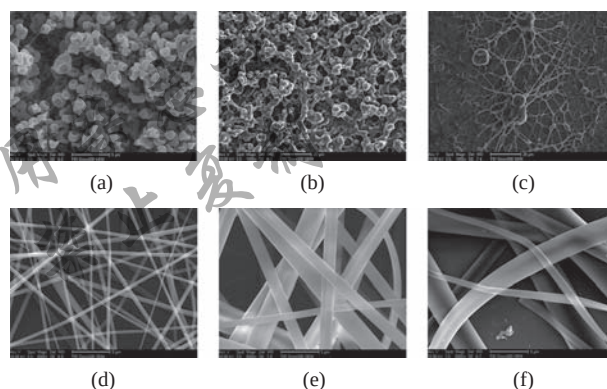
a—PVP 溶液; b—PEOX 溶液; c—PVAL 溶液

图 1 三种聚合物纺丝溶液的浓度与黏度的关系

2.2 溶液浓度对纤维形貌和直径的影响

溶液浓度对纤维形貌有较大的影响,其中一个主要原因就是浓度的变化影响了纺丝液的黏度。图

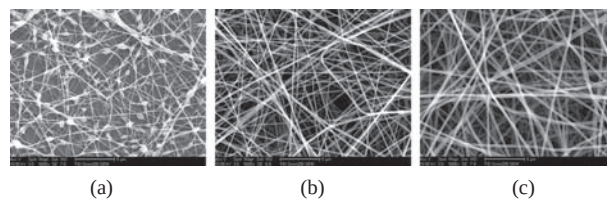
2 是当外加电压为 20 kV,接收距离为 10 cm 时,不同 PVP 溶液浓度下静电纺丝所得的 PVP 纤维形貌。由图 2 可见,当 PVP 溶液浓度为 9% 时,无法形成纤维,分子链间的缠结不够,最终成为珠状聚合物,而随着溶液浓度的增加,珠粒之间开始连结,然后生成带有珠粒的纤维,随着溶液浓度继续增大,珠粒逐渐消失,纤维变得均匀且连续。由此可见,当溶液浓度过低时,很难得到形貌较好的纤维。而随着浓度的增大,溶液黏度的提高使得分子间的缠结增加,纺丝液在电场力的作用下拉长形成均匀的泰勒锥,电纺过程中的射流更加稳定,得到的纤维更加光滑均匀。当溶液浓度到达 40% 时,得到的纤维表面光滑,纤维较为均匀。故笔者从溶液浓度为 40% 开始统计 PVP 纤维直径并分析。



溶液浓度: a—9%; b—16%; c—28%; d—40%; e—50%; f—60%

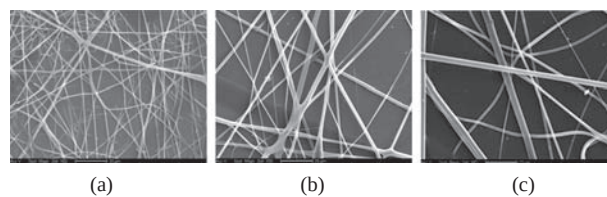
图 2 不同浓度下所得 PVP 电纺纤维的 SEM 照片

控制 PEOX 电纺的外加电压为 25 kV、接收距离为 15 cm, PVAL 电纺的外加电压为 20 kV、接收距离为 12 cm,在不同 PEOX 和 PVAL 溶液浓度下制得的纤维形貌分别见图 3 和图 4。三种纤维直径统计数据分别见表 1、表 2 和表 3。



溶液浓度: a—4%; b—6%; c—8%

图 3 不同浓度下所得 PEOX 电纺纤维的 SEM 照片



溶液浓度: a—8%; b—10%; c—12%

图 4 不同浓度下所得 PVAL 电纺纤维的 SEM 照片

表1 不同溶液浓度下所得 PVP 纤维平均直径和直径分布范围

PVP 溶液浓度 / %	平均直径 / nm	直径分布 / nm
40	469	200~800
50	1981	1000~2500
60	2401	700~4500

表2 不同溶液浓度下所得 PEOX 纤维平均直径和直径分布范围

PEOX 溶液浓度 / %	平均直径 / nm	直径分布 / nm
4	130	50~250
6	160	100~200
8	305	200~400

表3 不同溶液浓度下所得 PVAL 纤维平均直径和直径分布范围

PVAL 溶液浓度 / %	平均直径 / nm	直径分布 / nm
8	391	100~1000
10	779	400~1700
12	1198	800~1600

由表1、表2和表3可见,随着溶液浓度的提高,三种纤维的直径逐渐变大,原因是当浓度提高时,黏度也随之上升,导致了分子链间缠结变多,与电场力相抗衡的表面张力增大,制得的纤维的直径变大^[5-6]。由图1a可见,PVP溶液浓度从40%到50%时黏度增幅巨大,表1中的平均直径增幅也相应巨大,这也从侧面说明了溶液浓度会通过影响黏度来影响纤维形貌和尺寸。从其它两种纤维的相关数据也可以得到相似的结论。与此同时,溶液浓度上升,PVP纤维直径的分布由窄变宽,离散度变大,当浓度过高时则会导致其直径分布呈两极化,难以得到理想的纤维。这是因为当溶液浓度太大,电场力无法与表面张力相抗衡^[7-8],从而无法形成纳米纤维。随溶液浓度增加,与PVP纤维相比,PEOX和PVAL纤维的直径分布变化程度相对较小。由表1可知,当PVP溶液浓度为40%时,所得纤维的平均直径小于1 μm 。由表2可知,PEOX纤维在溶液浓度为4%时平均直径最小,但由图3a可以看出,此浓度下的纤维存在大量串珠,当PEOX溶液浓度达到6%和8%时,纤维中的串珠消失,可以获得形貌较好且直径为100~400 nm的PEOX纤维。由表3可知,当PVAL溶液浓度为8%和10%时,纤维的平均直径小于1 μm 。

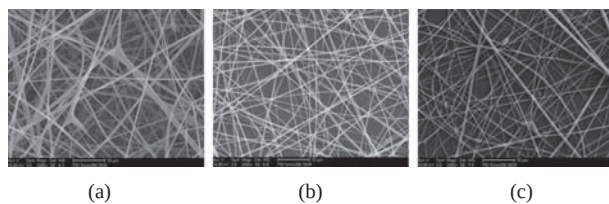
由表1、表2和表3可见,三种高分子溶液纺丝时所需的浓度区间并不相同,其中,PVP溶液的浓度最大,PVAL次之,PEOX最小,除了受电压和接收距离的影响外,还因为受到相对分子量的影响,低分子量的溶液由于分子链缠结不够,很难获得纺丝^[9]。笔者所用PVP,PEOX和PVAL的分子量分别为4万,40万和8万,由表1和表2可见,PVP和PEOX溶液纺丝所需浓度差异巨大,这一结果也对

应了两者的分子量差异,分子量越大,其最小可纺浓度就越低,这是因为分子量越大,分子链之间的缠结就越剧烈,溶液的表面张力也就越大。然而,PVAL和PEOX的分子量差异很大但可纺浓度区间相近,这是因为PVAL的表面张力除了受到聚合度的影响之外还会受到醇解度的影响,醇解度越高,其表面张力越大,同样浓度下纺丝也就越难进行^[10]。而笔者所用的PVAL醇解度为97%,过大的表面张力致使纺丝难以进行,故引入了表面活性剂十二烷基硫酸钠来降低其表面张力,使得纺丝更易进行,但其表面张力相对而言依旧较大,所以其可纺浓度能够和分子量40万的PEOX溶液接近。

2.3 外加电压对纤维形貌和直径的影响

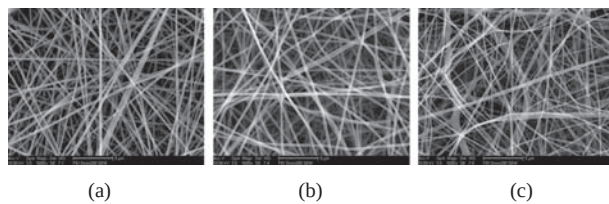
聚合物溶液形成射流是溶液表面张力被电场力克服的结果,而外加电压的改变会导致电场力的大小发生改变,从而影响静电纺丝成品。

控制PVP溶液浓度为40%、接收距离为10 cm,PEOX溶液浓度为8%、接收距离为15 cm,PVAL溶液浓度为10%、接收距离为6 cm,在不同外加电压下制得的PVP,PEOX和PVAL纤维形貌分别见图5、图6和图7,纤维直径统计数据分别见表4、表5和表6。



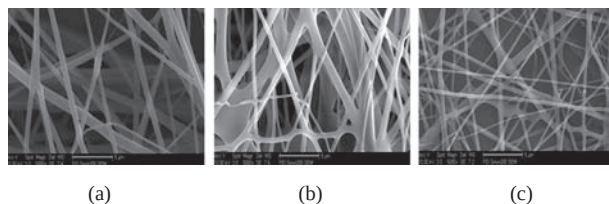
外加电压: a—10 kV; b—20 kV; c—30 kV

图5 不同外加电压下所得 PVP 纤维的 SEM 照片



外加电压: a—20 kV; b—25 kV; c—30 kV

图6 不同外加电压下所得 PEOX 纤维的 SEM 照片



外加电压: a—10 kV; b—20 kV; c—30 kV

图7 不同外加电压下所得 PVAL 纤维的 SEM 照片

表 4 不同外加电压下所得 PVP 纤维平均直径和直径分布范围

外加电压 /kV	平均直径 /nm	直径分布 /nm
10	458	100~1 600
20	469	200~800
30	491	200~1 000

表 5 不同外加电压下所得 PEOX 纤维平均直径和直径分布范围

外加电压 /kV	平均直径 /nm	直径分布 /nm
20	263	150~350
25	305	200~400
30	203	100~900

表 6 不同外加电压下所得 PVAL 纤维平均直径和直径分布范围

外加电压 /kV	平均直径 /nm	直径分布 /nm
10	456	200~1 300
20	540	200~1 500
30	499	300~900

当电压过低时,溶液所带电荷极少,电场力很难与其表面张力相抗衡,射流难以产生。而当电压过高时,液滴所带的电荷较多,易导致在纺丝过程中射流不稳定,如图 5c 所示,当电压为 30 kV 时,PVP 纤维中产生了少量串珠。

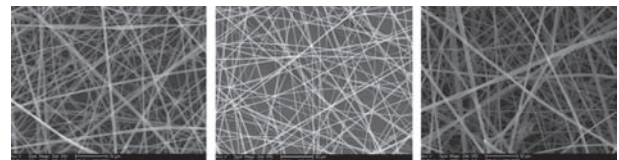
由表 4、表 5 和表 6 可见,PVP 纤维的平均直径随电压的增大而增大,而 PEOX 和 PVAL 纤维的平均直径随电压的增大先增大后减小。当外加电压有所提升时,纤维平均直径先是随着电压的上升而增加。这是因为电压增加时,更多的溶液从喷口被挤出,就导致了直径的增加^[11]。而当电压上升到一定数值后,PEOX 和 PVAL 纤维平均直径开始下降。这是因为电压的上升使得电场强度增强,溶液内电荷的数量增加^[12],静电斥力增大,且溶液收到的拉伸力也增大,在静电斥力和拉伸力的双重作用下使得射流的应变速率上升,导致纤维变细^[13-14]。PVP 与其它两种纤维结果不同的原因可能是因为外加电压不够大,其纤维平均直径在本实验中没有达到“拐点”而下降。

相比 PVP 和 PVAL 纤维,PEOX 纤维在低电压情况下需要相对更高的外加电压,这是因为静电纺丝受到高分子材料分子量的影响,所用的 PVP, PEOX 和 PVAL 的分子量分别为 4 万、40 万和 8 万,其中 PEOX 的分子量远大于其它两种材料,故在设计实验时选择更大的一组外加电压来进行纺丝。

2.4 接收距离对纤维形貌和直径的影响

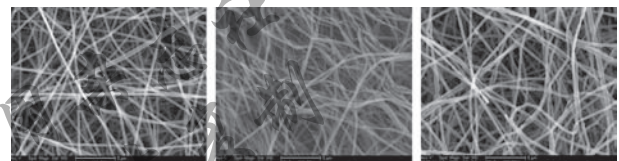
电纺过程中,纤维的接收距离(喷头到接收装置的距离)的变化,直接影响到纺丝时的电场强度,从而影响纤维形成时拉伸程度以及溶剂的挥发程度,导致纤维的形貌与纤维直径的改变。

控制 PVP 溶液浓度为 40%、外加电压为 20 kV, PEOX 溶液浓度为 8%、外加电压为 25 kV, PVAL 溶液浓度为 10%、外加电压为 20 kV,在不同接受距离下制得的 PVP, PEOX 和 PVAL 纤维形貌分别见图 8、图 9 和图 10,纤维直径统计数据分别见表 7、表 8 和表 9。由于三种高分子材料的性质(分子量、表面张力等)不同,故设计实验时选择不同的接收距离区间进行纺丝实验。



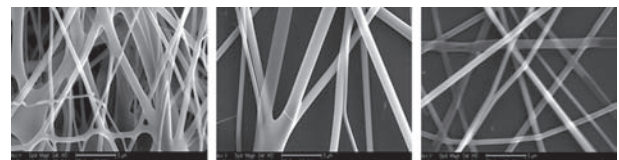
(a) (b) (c)
接收距离: a—5 cm; b—10 cm; c—15 cm

图 8 不同接受距离下所得 PVP 纤维的 SEM 照片



(a) (b) (c)
接收距离: a—15 cm; b—20 cm; c—25 cm

图 9 不同接受距离下所得 PEOX 纤维的 SEM 照片



(a) (b) (c)
接收距离: a—6 cm; b—12 cm; c—18 cm

图 10 不同接受距离下所得 PVAL 纤维的 SEM 照片

表 7 不同接收距离所得 PVP 纤维平均直径和直径分布范围

接收距离 /cm	平均直径 /nm	直径分布 /nm
5	672	300~1 400
10	469	200~800
15	630	300~1 500

表 8 不同接收距离所得 PEOX 纤维平均直径和直径分布范围

接收距离 /cm	平均直径 /nm	直径分布 /nm
15	305	200~400
20	348	250~450
25	315	250~400

表 9 不同接收距离所得 PVAL 纤维平均直径和直径分布范围

接收距离 /cm	平均直径 /nm	直径分布 /nm
6	540	200~1 500
12	779	400~1 700
18	700	400~900

由表 7、表 8 和表 9 可得,随着接收距离的增加,PVP 纤维的平均直径先减小后增大,PEOX 和

PVAL 纤维的平均直径先增大后减小。当接收距离变化时,纤维直径受到接收距离的影响作用并不是单一的。当接收距离变大时,一方面减小了电场强度从而导致电场力下降,促进其纤维直径增大^[15]。而另一方面,射流的拉伸时间变长,同时溶剂能充分挥发,从而减少纤维粘附和溶解现象的发生,方便了小直径纳米纤维的生成^[16-18]。

当接收距离过近,溶剂无法完全挥发,就会导致纤维粘附,如图 10a 的 PVAL 纤维所示,这会使纤维的比表面积和孔隙率降低,纤维的质量下降。而增大接收距离,则可以有效缓解这种现象,如图 10b 的 PVAL 纤维所示,从而得到更加理想的纤维。但当接收距离过大时,纤维飞行时间过长,不易控制,容易造成飞纤,成丝率变低,并且难以收集,故需要控制接收距离处在一个合适的中间数值。

由表 7~表 9 可以发现,三种高分子纤维中,PEOX 纤维需要更大的接收距离,这是因为 PEOX 分子量远大于 PVP 和 PVAL, PEOX 溶液中分子链之间的缠结更剧烈,导致了其表面张力最大,而表面张力大的溶液不易于挥发,当接受距离过近时,溶剂还没来得及充分挥发,纤维就落在了接收基板上,致使纤维固化不完全,出现纤维溶解或粘附的现象。因此,PEOX 需要更大的接收距离,使得溶剂能够充分挥发,从而得到更加理想的纤维。

3 结论

(1) 溶液浓度上升会引起黏度的增加,有利于纤维中珠粒及串珠的减少。但当浓度超出一定范围时,溶液流动性变差,会导致纺丝无法进行。PVP, PEOX, PVAL 纤维的平均直径均随溶液浓度上升而增大,选择合适的溶液浓度,可使纤维的平均直径小于 1 μm 。

(2) 在外加电压不高于 30 kV 的情况下, PVP 纤维的平均直径随电压的增大而增大,而 PEOX 和 PEOX 纤维的平均直径随电压的增大先增大后减小。

(3) 随着接收距离的增加, PVP 的纤维直径先减小后增大, PEOX 和 PVAL 的纤维直径先增大后减小。

(4) 三种纤维所需的工艺参数水平不相同,其中, PVP 纺丝所需溶液浓度高于 PEOX 和 PVAL, PEOX 纺丝所需外加电压和接受距离高于 PVP 和 PVAL。

参考文献

- [1] 韩志英,李佑稷,陈飞台,等.同轴静电纺丝法制备 $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{O}$ 纳米纤维材料及其光电催化性能研究[J].高等学校化学学报,2020,41(2):308-316.
Han Zhiying, Li Youji, Chen Feitai, et al. Preparation of $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{O}$ nanofibers by coaxial electrospinning and study of their photocatalytic properties[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2020, 41(2):308-316.
- [2] 周建华,陈锋,丁珂.静电纺丝技术制备纳米纤维的影响参数研究进展[J].科技与创新,2019(16):34-35,37.
Zhou Jianhua, Chen Feng, Ding Ding. Research progress on the influence parameters of nanofibers prepared by electrospinning technology[J]. Science and Technology & Innovation, 2019(16):34-35, 37.
- [3] 徐绍红,郭晓伟,陈改荣,等.纺丝液参数对静电纺丝制备 Cr_2O_3 纤维的影响[J].化学研究与应用,2018,30(7):1095-1099.
Xu Shaohong, Guo Xiaowei, Chen Gairong, et al. Effect of parameter of spinning solution on Cr_2O_3 fibers prepared by electrospinning method[J]. Chemical Research and Application, 2018, 30(7):1095-1099.
- [4] 黄旭方,司军辉,崔志香. PVA 纤维静电纺丝工艺参数研究及正交设计优化[J].福建工程学院学报,2016,14(1):36-40.
Huang Xufang, Si Junhui, Cui Zhixiang. Orthogonal optimization of electrospinning processing parameters of PVA fibres[J]. Journal of Fujian University of Technology, 2016, 14(1):36-40.
- [5] 赵敏,潘福奎,郭宪英. PVP/乙醇体系下的静电纺丝工艺参数对成纤性状的影响[J].青岛大学学报:工程技术版,2011,26(2):43-50.
Zhao Min, Pan Fukui, Guo Xianying. The influence of process parameters on electrospinning fibers morphology by using PVP/ethanol as experimental reagent[J]. Journal of Qindao University: E&T, 2011, 26(2):43-50.
- [6] 胡美玲.静电纺丝法制备复合 TiO_2 纳米纤维及其光催化性能的研究[D].北京:中国地质大学,2014.
Hu Meiling. Study on fabrication and photocatalysis properties of TiO_2 composite nanofibers by electrospinning[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2014.
- [7] 刘青青,贾永堂,朱湘英,等. PCL/PVP 电纺复合纤维膜的制备及其亲疏水性性能研究[J].产业用纺织品,2012,30(3):11-15.
Liu Qinqin, Jia Yongtang, Zhu Xiangying, et al. The preparation of PCL/PVP composite fiber membranes by electrospinning and study on its properties of hydrophilicity/hydrophobicity[J]. Technical Textiles, 2012, 30(3):11-15.
- [8] 黄睿,朱静.静电纺丝参数对聚乙酸乙烯酯纤维形貌的影响[J].材料导报,2010,24(12):1-4.
Huang Rui, Zhu Jing. Influence of electrospinning parameters on the morphologies of polyvinyl acetate fibers[J]. Materials Review, 2010, 24(12):1-4.

- [9] 李珍,王军.静电纺丝可纺性影响因素的研究成果[J].合成纤维,2008,37(9):6-11.
Li Zhen, Wang Jun. Studies on influential factors on nanofiber spinnability of electrospinning[J]. Synthetic Fiber in China, 2008, 37(9):6-11.
- [10] 刘振辉,李文露,李自启,等.不同醇解度聚乙烯醇的合成及其表面张力和分散性能[J].聚氯乙烯,2015,43(4):27-29,42.
Liu Zhenhui, Li Wenlu, Li Ziqi, et al. Synthesis, surface tension and dispersing properties of PVAs with different degree of alcoholysis[J]. Polyvinyl Chloride, 2015, 43(4):27-29, 42.
- [11] 肖婉红,曾泳春.静电纺丝工艺参数对纤维直径影响的研究:实验及数值模拟[J].东华大学学报:自然科学版,2009,35(6):632-638.
Xiao Wanhong, Zeng Yongchun. Effects of parameters on fiber diameter in electrospinning: Experimental and numerical simulation[J]. Journal of Donghua University: Natural Science Edition, 2009, 35(6):632-638.
- [12] 朱莎莎,章安东,查刘生.静电纺丝法制备聚碳酸酯基聚氨酯纳米纤维的研究[J].聚氨酯工业,2019,34(3):9-12.
Zhu Shasha, Zhang Andong, Zha Liusheng. Study on preparation of polycarbonate-based polyurethane nanofibers by electrospinning process[J]. Polyurethane Industry, 2019, 34(3):9-12.
- [13] 邵东峰.静电纺丝工艺参数对制备聚丙烯腈纳米纤维的影响[J].山东纺织科技,2007(5):53-56.
Shao Dongfeng. Effect of electrospinning technological parameters to spin polyacrylonitrile nanofibers[J]. Shandong Textile Science & Technology, 2007(5):53-56.
- [14] 侯成伟,蔡志江.静电纺丝制备聚羟基丁酸酯(PHB)纳米纤维及工艺参数的研究[J].现代纺织技术,2012,20(5):1-4.
Hou Chengwei, Cai Zhi Jiang. Preparation of polyhydroxybutyrate (PHB) nanofibers by electrostatic spinning and research on its process parameters[J]. Advanced Textile Technology, 2012, 20(5):1-4.
- [15] 陈思羽,吴春林,王贺云,等.均匀设计法优化PVC静电纺丝工艺参数[J].石河子大学学报:自然科学版,2015,33(6):766-774.
Chen Siyu, Wu Chunlin, Wang Heyun, et al. Optimize the process parameters on the electrospinning of polyvinyl chloride by uniform design method[J]. Journal of Shihezi University: Natural Science, 2015, 33(6):766-774.
- [16] 钟祥烽,李好义,陈宏波,等.内锥面喷头熔体静电纺丝工艺参数对纤维直径的影响[J].塑料,2014,43(3):89-93.
Zhong Xiangfeng, Li Haoyi, Chen Hongbo, et al. Influence of process parameters on fiber diameter in melt electrospinning with inner cone nozzle[J]. Plastics, 2014, 43(3):89-93.
- [17] 蒙冉菊,王铁军,翁浦莹,等.静电纺丝工艺参数对SS/PEO纳米纤维形貌及直径的影响[J].丝绸,2018,55(12):37-42.
Meng Ranju, Wang Tiejun, Weng Puying, et al. Effect of electrospinning process parameters on morphology and diameter of SS/PEO nanofibers[J]. Journal of Silk, 2018, 55(12):37-42.
- [18] 吕婷婷,安瑛,刘宇健,等.静电纺丝制备蛋清蛋白/聚氧化乙烯纳米纤维[J].化工进展,2019,38(12):5487-5491.
Lyu Tingting, An Ying, Liu Yujian, et al. Preparation of egg white protein / polyethylene oxide nanofibers by electrospinning[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(12):5487-5491.

(上接第73页)

- [11] Petrossian G, Hohimer C J, Ameli A. Highly-loaded thermoplastic polyurethane / lead zirconate titanate composite foams with low permittivity fabricated using expandable microspheres[J]. Polymers, 2019, 11(2). doi:10.3390/polym11020280.
- [12] 贾红,张鹏.玻璃纤维增强塑料低温收缩率的测量[J].上海交通大学学报,2016,50(4):503-505.
Jia Hong, Zhang Peng. Thermal contraction measurement of GFRP at low temperature[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2016, 50(4):503-505.
- [13] 李晟,雷量,李振华,等.车用聚丙烯材料收缩率的研究[J].塑料工业,2018,46(10):30-33.
Li Sheng, Lei Liang, Li Zhenhua, et al. Research on the shrinkage of automotive PP materials[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(10):30-33.
- [14] 张金柱,狄烁,程银银,等.一种各向同性低收缩率改性聚丙烯材料的研制[J].工程塑料应用,2015,43(8):30-33.
Zhang Jinzhu, Di Shuo, Cheng Yinyin, et al. Development of low shrinkage rate of anisotropic modified polypropylene material[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(8):30-33.
- [15] D'agostino D, Takacs E, Vlachopoulos J. Foaming with polymer microspheres in rotational molding: The effect of coupling agent[J]. Journal of Cellular Plastics, 2004, 40. doi:10.1177/0021955X04040279.
- [16] 庄卫国,王博,查光成.玻璃纤维增强聚丙烯收缩行为的研究及优化[J].现代塑料加工应用,2019,31(2):48-51.
Zhuang Weiguo, Wang Bo, Zha Guangcheng. Research on the shrinkage behavior and optimization of glass fiber reinforced polypropylene[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2019, 31(2):48-51.