

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.01.026

交流电静电纺丝技术的研究进展

余韶阳,安瑛,谭晶,杨卫民,丁玉梅,李好义

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要: 简述了交流电静电纺丝技术的工作原理,对其设备及工艺参数进行了分析总结,阐述了交流电静电纺丝技术与常规直流静电纺丝技术的差异,总结了交流电静电纺丝技术的应用领域,提出现有研究的不足以及对未来研究方向的展望。

关键词: 交流电静电纺丝技术;工作原理;工艺参数;应用领域

中图分类号: TQ340.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)01-00115-04

Research Progress of AC-Electrospinning Technology

Yu Shaoyang, An Ying, Tan Jing, Yang Weimin, Ding Yumei, Li Haoyi

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The working principle of AC-electrospinning technology was discussed, the equipments and process parameters were analyzed and concluded, the differences between AC-electrospinning technology with the conventional DC-electrospinning technology was elaborated, the application of AC-electrospinning technology was summarized, insufficiencies of existing researches was pointed out and prospects on future research directions was proposed.

Keywords: AC-electrospinning technology; working principle; process parameters; application

随着社会发展,科技进步,纳米材料的应用领域越来越广泛,静电纺丝技术作为制备聚合物纳米纤维最有前途的工艺方法,受到学术界和工业界的普遍重视^[1]。静电纺丝的研究始于1934年美国人A. Formhals^[2]的发明专利,从1995年D. H. Reneker^[3]对静电纺丝开始研究,静电纺丝的各项理论与实验研究取得了飞速的发展。传统的静电纺丝设备主要由纺丝喷头、高压电源和收集装置组成^[4-5]。近年来,出现了一种利用交流高压电作为射流驱动电源的方法,称为交流电静电纺丝。相比于传统的静电纺丝,交流电静电纺丝具有纺丝效率高、制备纤维易加捻、不需要特定的收集装置等优点,在水过滤、滤波器、微型电子设备等领域具有很大的应用潜能^[6],所以近年来有关交流电静电纺丝的研究工作日益增多。

交流电静电纺丝的工作原理^[7]是聚合物溶液在高压交变电场的作用下溶液产生起伏波动(瑞利不稳定),当电场强度超过一定阈值之后液滴表面张力不足以维持力学平衡,射流从液滴内产生,并在拉伸电场中形成纳米纤维羽,由于

库仑力的作用使纤维羽伴随着电子风加速运动,超过一定距离(3~4 cm)速度减慢,纤维被电场力等因素拉伸变细,经过直线稳定段和不稳定运动阶段后,由于溶剂挥发,形成纤维沉积^[8-10]。

国内关于交流电静电纺丝的研究始于2005年,He Jihuan等^[11]对于交流电静电纺丝使用的电源频率与制备纳米纤维半径的关系进行了理论分析,得出了公式:

$$R \sim \Omega^{1/4}$$

式中 R 为纳米纤维半径, Ω 为交流电源频率。2015年房飞宇等^[12]申请了一项关于交流电静电纺丝设备的专利。

国外的研究取得成果较多,2007年S. Sarkar等^[13]通过交流电静电纺丝制备出取向很好的纳米纤维;2009年S. Maheshwari等^[7]将使用交流电静电纺丝制备的纳米纤维加捻;2011年F. O. Ochanda等^[14]使用聚苯乙烯(PS)和二甲基甲酰胺(DMF)作为原料,通过交流电静电纺丝制备出超疏水纳米纤维材料;2014年T. Kalous等^[15]研究了纺丝过程中产生的电风现象;2015年A. Stanishevsky等^[6]通过交

基金项目: 国家科技支撑计划课题任务书(2015BAE01B00)国家自然科学基金项目(51603009)

通讯作者: 李好义,讲师,主要从事聚合物材料先进制造技术研究 E-mail: 544503245@qq.com

收稿日期: 2017-11-16

引用格式: 余韶阳,安瑛,谭晶,等. 交流电静电纺丝技术的研究进展[J]. 工程塑料应用,2017,46(1):115-118.

Yu Shaoyang, An Ying, Tan Jing, et al. Research progress of AC-electrospinning technology[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 46(1):115-118.

流电静电纺丝制备出带状纤维;2016年A. Balogha等^[16]使用交流电静电纺丝制备出性能优异的载药纳米纤维膜。

总体来说,国内对于交流电静电纺丝的研究开展时间较早,但是取得的成果不多;国外对于交流电静电纺丝的研究主要集中在应用方面,缺乏深入的理论研究。

1 交流电静电纺丝设备的研究进展

交流电静电纺丝设备的组成与传统静电纺丝差别不大,传统静电纺丝设备相对简单主要由喷头、高压电源和收集装置组成。直流电静电纺丝装置如图1所示,在纺丝过程中纤维会出现较大的鞭动现象,难以获得单根纤维或有序排列的纤维束^[17-19]。

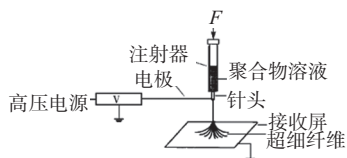


图1 直流电静电纺丝装置

2007年S. Sarkar等^[13]发现相比于使用纯直流电或者纯交流电,通过直流偏置的交流电可以有效地改善纺丝过程中纤维的不稳定现象,所以在纺丝设备中,将有效值为5 kV、频率为500~1 000 Hz的高压交流电源通过5 kV的直流偏置,电源的有效值变为10 kV,交流电静电纺丝装置如图2所示。对比图1与图2,很明显两个装置的主要差异是电源的性质。

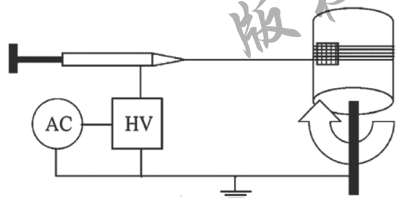


图2 交流电静电纺丝装置

2015年房飞宇等^[12]采用与图2相同的原理设计出如图3所示的交流电静电纺丝设备,这个设备的特点是喷头数量多,有利于提高生产效率。

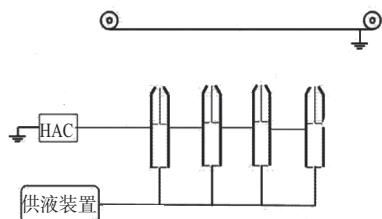


图3 多喷头交流电静电纺丝技术装置

上述这类设备的优点在于结构简单,在现有直流静电纺丝的基础上替换电源种类即可完成;缺点是纤维收集存在困难,并且没有发挥出交流电静电纺丝技术不需要收集装置的特殊优势。

类似于直流静电纺丝的发展轨迹^[20-21],2014年P. Pokorny等^[22]搭建了无针交流电静电纺丝装置。如图4所示,使用金属棒来代替针头作为纺丝电极,输液泵2来控制传动装置5中的溶液速度,交流电源输入为230 V,经由变压器1和调压变压器4放大至30 kV。这个设备制备的纳米纤维由于密集的弱电荷结构相互缠绕在一起,形成纳米纤维羽,采用适当的工具可以很好地控制纤维。这个装置的优点是纺丝效率高,不存在喷头堵塞问题,并且不需要收集装置;缺点是装置较为复杂,搭建相对困难。

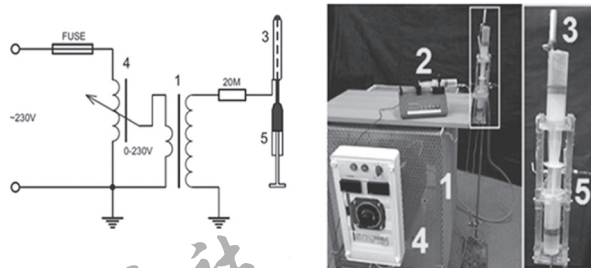


图4 无针交流电静电纺丝装置

总体来说,交流电静电纺丝使用的设备与传统的直流电静电纺丝区别不大,对于直流电静电纺丝中细化纤维直径与提高纤维生产效率的方法在交流电静电纺丝中同样适用。

2 交流电静电纺丝的工艺参数

2014年无针交流电静电纺丝出现之前,研究者所采用的电源电压普遍为5~10 kV,溶液流量也较低,一般小于10 mL/h,当流量超过10 mL/h时就会出现较大的液滴留在喷头中,无法及时拉伸成纤维,导致纤维变粗、喷头堵塞等问题,纺丝距离相对较短,一般小于10 cm。

在无针交流电静电纺丝中,纳米纤维在交流电压 (15.8 ± 7) kV时开始出现,最佳纺丝电压根据原料的不同一般为30~45 kV,由于电压的大幅度提高导致纺丝距离提高至30 cm以上,从而使纤维得到充分的拉伸,纤维细度也得到一定提升。采用无针静电纺丝,溶液流量提升至15~40 mL/h,纺丝效率提高20倍^[22]。

S. Maheshwari等^[7]在研究不同电源频率对纺丝过程的影响时,将频率低于10 kHz的电源称为低频电源,频率高于10 kHz时称为高频电源。在使用高频电源纺丝的过程中,会出现锥角约为 9° 的泰勒锥、射流不稳定、尖端流动等现象;在使用低频电源时不会产生明显的泰勒锥,溶液由供液装置输送至喷头的针尖,并受到电场力的作用产生微小突出,随后射流从这些突出中喷出形成纤维流。图5为电源频率为1 kHz和3 kHz的射流,图6为电源频率为95 kHz的泰勒锥,很明显电源频率低能够产生明显的多根稳定射流。所以对于电源频率绝大多数研究人员选择小于1 kHz的低频电源。

3 交流电静电纺丝与直流静电纺丝的差异

交流电静电纺丝与直流电静电纺丝相比,虽然只是使

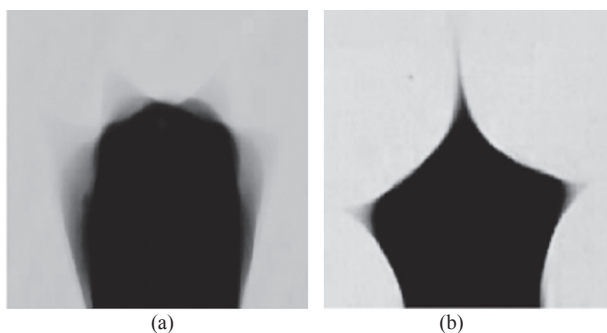


图5 电源频率为1 kHz以及3 kHz的射流



图6 电源频率为95 kHz的泰勒锥

用电源不同,但是实验中呈现出现象差别巨大。交流电静电纺丝技术的优势主要表现在以下方面:

(1) 交流电静电纺丝生产效率高。在使用交流电静电纺丝的过程中,许多射流不断从带电的液滴中喷出^[23]。在实验条件相同的情况下,交流电静电纺丝生产效率是传统直流电静电纺丝的20倍。

(2) 交流电静电纺丝射流稳定。相较于直流电静电纺丝,交流电静电纺丝制备的纤维残余电荷较少^[24],所以纤维的拉伸过程较为稳定,单位面积的纤维收集率较高。

(3) 交流电静电纺丝制备纤维容易收集。在使用交流电静电纺丝的过程中,金属电极周围会出现电子风现象。电子风是纤维在交流电场中的运动的原因之一,纤维在电子风的影响下运动形成纳米纤维羽。电子风的速度与电压成正比,为 $0.2\sim 0.4\text{ m/s}$ ^[15],在一定范围内电压越高,生成的纳米纤维羽越稳定。稳定的纳米纤维羽在封闭的环境下很容易收集,不需要复杂的收集装置。

(4) 交流电静电纺丝制备纤维易加捻。直流电静电纺丝制备的纳米纤维之间斥力复杂^[25-27],所以加捻困难,需要通过平行辅助电极等较为繁琐的方法。在使用交流电静电纺丝的过程中将纳米纤维羽两端连接旋向相反的电刷,通过电刷的旋转即可以获得高质量的纱线^[7]。

(5) 交流电静电纺丝制备纤维可控性强。在使用交流电静电纺丝的过程中,除影响直流静电纺丝的主要因素外^[28],可以通过频率变化和交流电压的变化来调整纤维的性状^[29]。

由于交流电静电纺丝研究尚处于初级阶段,所以相较于直流电静电纺丝存在着一些不足,主要体现在以下两点:

(1) 交流电静电纺丝的原料为溶液。直流电静电纺丝可以使用溶液和熔体两种状态的原料,熔体作为原料时不需要使用溶剂,在产业化拓展和生物医药方面优势明显^[30]。到目前为止,交流电静电纺丝的研究者均选用设备相对简单的溶液作为纺丝原料。

(2) 交流电静电纺丝制备纤维直径较粗。相较于直流电静电纺丝可以制备最细 1 nm 的超细纤维^[31],交流电静电纺丝由于缺乏如气流辅助、磁场辅助等纤维细化辅助装置,所以只能获得纤维细度为 $300\sim 500\text{ nm}$ 的较粗纤维^[13]。

4 交流电静电纺丝的应用领域

交流电静电纺丝用途广泛,纺丝过程中的直接产物是一个紧凑的气凝胶,即纳米纤维羽。由于纳米纤维羽的延展性非常好,可以很容易地进一步处理。交流电静电纺丝制备的纳米纤维性状容易控制,通过改变纤维收集器的位置和施加的电势及频率可以轻易地改变纤维的性状,获得想要的纤维^[24]。由于纤维上密集弱电荷之间的相互作用,纤维之间连接紧密,所制备的纤维膜的力学性能、过滤性能和吸附性能明显优于传统纺织品,具有广泛的应用领域。

在超疏水材料领域,F. O. Ochandd等^[14]通过使用直流偏置交流电源和在金属衬底上沉积的网状PS纤维,制得超疏水材料。相比于微型或纳米加工技术,使用交流电静电纺丝制备的超疏水涂层成本较低,使静电纺丝技术在大型水下设备如潜艇和军舰上的应用成为可能。

在制药技术领域,载药纳米纤维膜是最常见的药物运输平台之一。A. Balogh等^[16]发现交流电静电纺丝制备的载药纳米纤维膜的药物溶解性高于直流电静电纺丝,并且对于药物无定型嵌入纤维非常快。基于以上优点,交流电静电纺丝在制备纤维药运输系统方面的发展潜力巨大。

在纺织领域,通过交流电静电纺丝技术制备的纳米纤维纺织品,在梭织和针织面料、花边和饰带等方面的应用也有很大的潜力^[32]。

在其它领域,通过交流电静电纺丝可制备出孔隙率较高的带状纤维,相比于普通纤维,带状纤维机械稳定性较低,可以用于环境传感器、催化剂载体、锂电池负极材料等方面。

5 结语

目前交流电静电纺丝的研究取得了一定的成果,主要集中在超疏水材料、水过滤膜、载药膜等针对应用的方面;对于理论方面如影响纤维直径的因素缺乏系统的研究,这就导致交流电静电纺丝制备的纤维直径远高于直流电静电纺丝,限制了交流电静电纺丝的应用领域,今后应加强交流电静电纺丝的理论研究。改进交流电静电纺丝的设备也可以细化纤维直径,如使用辅助气流、辅助磁场等,所以针对纺丝设备也有很大的研究空间。在设备发展相对成熟的基础上,可以

增加加热装置,进行交流电熔体静电纺丝的研究,以扩大交流电静电纺丝的应用范围。

参考文献

- [1] 夏敏,等. 工程塑料应用,2014,42(3):122-124.
Xia Min, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(3):122-124.
- [2] Formhals A. US, 1975504[P].1934-10-02.
- [3] Reneker D H, et al. Nanotechnology, 1996, 7(3):216-223.
- [4] 张荣,等. 现代塑料加工应用,2016,28(4):57-60.
Zhang Rong, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2016, 28(4):57-60.
- [5] 李莘,等. 工程塑料应用,2012,40(12):41-46.
Li Shen, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(12):41-46.
- [6] Stanishevsky A, et al. RSC Adv, 2015, 5(2):69-71.
- [7] Maheshwari S, et al. Adv Mater, 2009, 21(4):349-354.
- [8] 李好义. 熔体微分静电纺丝原理、方法与设备 [D]. 北京:北京化工大学, 2014.
Li Haoyi. Principle, method and equipment of melt differential electrospinning[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [9] 李守猛,等. 塑料科技, 2017, 45(8):107-109.
Li Shoumeng, et al. Plastics Science and Technology, 2017, 45(8):107-109.
- [10] 吴昌政,等. 纺织学报, 2016, 37(1):17-19.
Wu Changzheng, et al. Journal of Textile Research, 2016, 37(1):17-19.
- [11] He Jihuan. International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation, 2005, 6(3):243-248.
- [12] 房飞宇,等. 201520156086.7 [P].2015-03-19.
Pang Yufei, et al. 201520156086.7[P].2015-03-19.
- [13] Sarkar S, et al. Rapid Commun, 2007, 28(4):1034-1039.
- [14] Ochanda F O, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(5):1112-1119.
- [15] Kalous T, et al. Brno, 2014, 5(1):23-27.
- [16] Balogha A, et al. International Journal of Pharmaceutics, 2016, 505(12):159-166.
- [17] 吴沙沙,等. 现代塑料加工应用, 2014, 26(3):1-3.
Wu Shasha, et al. Modern Plastics Process and Application, 2014, 26(3):1-3.
- [18] 邓德鹏,等. 工程塑料应用, 2016, 44(4):44-47.
Deng Depeng, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(4):44-47.
- [19] 李秀红,等. 纺织学报, 2014, 35(10):164-165.
Li Xiuhong, et al. Journal of Textile Research, 2014, 35(10):164-165.
- [20] 梁斌,等. 高分子通报, 2013, 12(4):99-101.
Liang Bin, et al. Chinese Polymer Bulletin, 2013, 12(4):99-101.
- [21] 马帅,等. 工程塑料应用, 2014, 42(3):17-21.
Ma Shuai, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(3):17-21.
- [22] Pokorny P, et al. Phys Chem, 2014, 16(5):26-28.
- [23] Stanishevsky A, et al. Ceramics International, 2016, 42(4):17154-17161.
- [24] Maheshwari S, et al. American Chemical Society, 2009, 48(7):9358-9368.
- [25] 齐琨,等. 东华大学学报, 2013, 39(6):710-715.
Qi Kun, et al. Journal of Donghua University, 2013, 39(6):710-715.
- [26] 高阳,等. 高分子通报, 2013, 16(12):16-18.
Gao Yang, et al. Chinese Polymer Bulletin, 2013, 16(12):16-18.
- [27] 王宏,等. 工程塑料应用, 2016, 44(2):61-67.
Wang Hong, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2):61-67.
- [28] 邓荣坚. 熔体静电纺丝法制备微纳米纤维的实验研 [D]. 北京:北京化工大学, 2009.
Deng Rongjian. Principle, experimental study of producing micro-nano fibers by melt electrospinning[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2009.
- [29] Ochanda F O, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(3):5021-5026.
- [30] 杨卫民,等. 北京化工大学学报, 2014, 41(4):1-3.
Yang Weimin, et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2014, 41(4):1-3.
- [31] 吴大城,等. 纳米材料与应用技术丛书-纳米纤维 [M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
Wu Dacheng, et al. Nano materials and applied technology series-nanofiber[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2003.
- [32] Balogha A, et al. International Journal of Pharmaceutics, 2015, 495(4):75-80.

2022 年全球生物塑料产量将增至 244 万 t

欧洲生物塑料公司表示全球生物塑料产能将从 2017 年的约 205 万 t 增加至 2022 年的约 244 万 t, 并且生物聚合物如聚乳酸和聚羟基脂肪酸酯增速最快。

欧洲生物塑料公司董事长 Francoisde Bie 表示, 预计未来五年全球生物塑料市场将增长 20%, 政府的支持与民众环保意识提高对于生物塑料市场的扩大都有推进作用。

2017 年全球约 56% 的生物塑料装置生产的是生物基

塑料但并非生物降解塑料, 包括生物基聚乙烯、生物基聚对苯二甲酸乙二酯和生物基聚酰胺。包装仍然是生物塑料最大的应用领域, 其在 2017 年占将近 60% (120 万 t) 的市场。亚洲是生物塑料的主要产地, 目前占有超过 50% 的市场份额。欧洲占产量的 20%, 但到 2022 年这个比例将上升到 25%。生物塑料在以后的日子里将逐渐满足市场的需求, 因为许多化工企业、公司都投入了大量的资金与精力发展循环经济的生物基产品。
(慧聪塑料网)