

聚丙烯熔体微分离心静电纺丝工艺初探

李守猛^{1,2}, 伍先安^{1,2}, 丁玉梅^{1,2}, 秦永新^{1,2}, 杨卫民^{1,2}, 李好义^{1,2}, 阎华^{1,2}

(1.北京化工大学机电工程学院, 北京 100029; 2.北京化工大学有机-无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 高速离心纺丝是高效制备超细纤维的有效途径,离心纺丝与静电纺丝结合纺丝效率高,纤维直径细,但目前基于绿色无溶剂的熔体法离心静电纺丝研究几乎空白。设计了一种基于熔体微分的熔体离心静电纺丝装置,选取聚丙烯作为研究对象,成功制备了聚丙烯超细纤维,并探究在一定转速下,高压静电电压和离心盘熔体温度对纤维直径的影响。试验结果表明:高压静电的施加和熔体温度的提高,都有助于纤维的细化。

关键词: 聚丙烯; 离心静电纺丝; 纳米技术; 离心纺丝; 聚合物; 超细纤维

中图分类号: TS154

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)04-0020-03

Preliminary study on microfine centrifugal electrospinning of PP melt

LI Shoumeng^{1,2}, WU Xian'an^{1,2}, DING Yumei^{1,2}, QING Yongxin^{1,2}, YANG Weimin^{1,2}, LI Haoyi^{1,2}, YAN Hua^{1,2}

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

(2.State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing 100029, China)

Abstract: High-speed centrifugal spinning has become an effective way to prepare ultra-fine fibers efficiently. The combine of electrostatic spinning and centrifugal spinning features high spinning efficiency and low fiber fineness. At present, the main research on green solvent-free melt method centrifugal electrostatic spinning is almost blank. A melt centrifugal electrospinning device based on melt differential is designed with polypropylene as the research object. Polypropylene microfiber is successfully prepared, and the effect of high voltage electrostatic voltage and centrifugal disk melt temperature on fiber diameter at a certain speed are explored. The experimental results show that the application of high voltage static electricity and the increase of melt temperature all contribute to the refinement of the fiber.

Key words: polypropylene; centrifugal electrospinning; nanotechnology; centrifugal spinning; polymer; superfine fiber

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.04.006

随着科学技术的发展,超细纤维的使用范围越来越广,对制备超细纤维装置的需求也越来越迫切。目前,科研人员提出了几种制备超细纤维的方法,主要有自组合法、模板法、相分离法、静电纺丝法等^[1-2]。其中,静电纺丝法利用静电力作用,使聚合物熔体或者溶液喷射拉伸从而获得纳米级的纤维。通过静电纺丝法获得的超细纤维具有高比表面积、高孔隙率等优点^[3-4]。但是常用的溶液静电纺丝法的效率特别低,纺出的超细纤维强度不够高,并且还存在着溶剂污染等问题;熔体静电纺丝法起步较晚,其批量化技术还处于发展和完善阶段,且其他方法仍处于实验室水平,批量化制备超细纤维的难度较大^[5-8]。由此,提出了离心纺丝法,它的生产效率比静电纺丝法提高了约1 000倍,并且成本低。但是离心纺丝法制备的纤维也有很多缺陷,比如直径差别较大、直径较粗等^[9-10]。由于上述这些纺丝方法存在着各自的优缺点,离心静电纺丝法应运而生。这种方法克服了单一纺丝法的缺陷,使纺丝原料更加多样化^[11-13]。

离心静电纺丝是将静电纺丝和离心纺丝结合起来,在纺丝过程中,静电力和离心力同时作用于液体射流上,当液体射流的粘滞阻力和表面张力小于这两种力的合力时,液体射流就会被拉伸^[14],从而获得超细纤维。相对于普通的离心纺丝和静电纺丝,采用离心静电纺丝法制备同样性能的纺丝纤维操作危险度降低。由于它所需要的转速和电压均较低,并且不需要配制溶液,从而降低了纺丝成本。在溶液法纺丝中,离心力的加入在一定程度上消除了静电纺丝射流的不稳定性^[15];在熔体法纺丝中,离心力的加入则有助于纤维的细化。

目前围绕离心静电纺丝的研究不多,主要涉及溶液离心静电纺丝。2010年,Liao C C等人^[16]通过在25 kV的静电场中加入1 800 r/min的附加离心场,成功制备了部分结晶的双酚A型聚碳酸酯纳米纤维。2011年,Li Mengmeng等人^[17]提出了一种溶液离心静电纺丝装置,该装置的操作电压为2.8~3 kV,转速为390 r/min,成功制取了取向性能良好的双层膜。2012年,Edmondson D等人^[18]设计的装置是在环形板和喷嘴之间施加电压,采用沿圆周方向均匀排布的收集板收集,适用于壳聚糖、聚偏二氯乙烯、聚氧化乙烯等材料,制取的纤维均匀度、取向度好。2013年,刘术亮等

收稿日期: 2017-08-01

基金项目: 北京市自然科学基金(2141002); 国家重点研发计划(2016YFB0302002)

作者简介: 李守猛(1992—),男,在读硕士研究生,主要从事熔体微分离心静电纺丝工艺的研究。

人^[3]利用离心静电纺丝装置,通过聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)配制溶液,制备了交叉、有序以及具有绞线结构的纤维。但目前关于熔体离心静电纺丝的研究几乎没有。

本文从离心静电纺丝原理出发,采用自主设计的离心静电纺丝装置进行纺丝,采用锯齿状离心盘对PP熔体进行分流,成功地制备了微纳米级纤维。通过改变电压、离心盘温度等参数进行试验,探究不同参数对纤维的影响。

1 试验部分

1.1 试验材料

PP(聚丙烯);牌号6520,上海伊士通新材料发展有限公司生产,熔体流动指数为2 000 g/min。

1.2 主要仪器与设备

研发的熔体微分离心静电纺丝装置示意图见图1。主要包括:高速电动机、挤出机、离心盘、电磁加热装置、电极板、高压静电发生器、空气压缩机。电磁加热装置固定在离心盘下方,由温度传感器监测离心盘温度;环形电极板连接高压静电发生器正极;空压机连接环形风刀压缩气入口,吹出的气流使纤维落在收集带上。

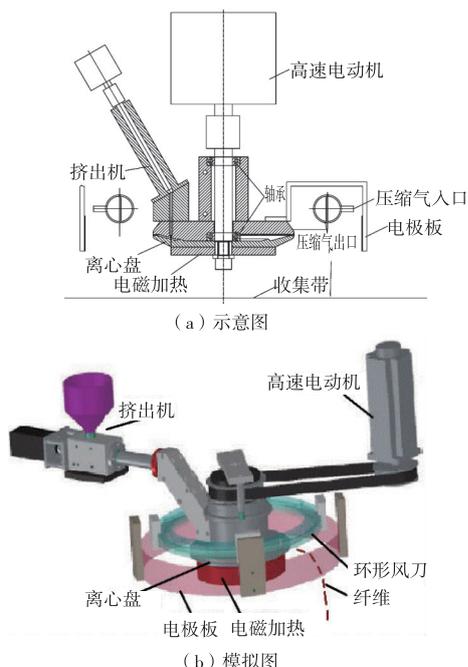


图1 熔体微分离心静电纺丝装置

1.3 试验步骤

首先将挤出机端和离心盘加热至设定的温度,待温度稳定后,将PP粉料加入到挤出机的料斗中;PP

粉料在挤出机加热段充分熔融成熔体,通过螺杆将熔体挤出喷头进入离心盘;最后开启离心盘高速旋转电动机、高压静电发生器以及空气压缩机。聚合物熔体在离心力作用下,从离心盘边缘锯齿状小槽飞出形成射流,在飞行过程中受到电场力作用被进一步拉伸,射流固化形成纤维。离心盘直径为200 mm,转速为4 000 r/min,电极环距离离心盘边缘150 mm,电压40 kV,离心盘温度为160℃~220℃。

1.4 试验设计

本试验主要探讨在4 000 r/min转速下,电压和离心盘温度对纤维直径的影响。

1.5 测试与表征

采用MITACHIS4700型SEM扫描电子显微镜对纤维样品进行直径及形态的表征与分析。然后采用Image J 2X软件测量纤维直径,将测量数据汇总并求解平均直径。

2 结果与分析

2.1 熔体离心静电纺丝

熔体离心静电纺丝过程中,聚合物熔体在离心盘内需克服熔体与离心盘间产生的摩擦力、表面张力以及高聚物粘弹力。当转速低于临界转速时,熔体滞留在离心盘上;当转速达到临界转速后,熔滴从离心盘甩出。熔滴处于平衡状态时,阻力的计算见式(1):

$$F_f = F_c + F_q \quad (1)$$

式中: F_f ——阻力;

F_c ——离心力;

F_q ——电场力

离心盘边缘处射流所受的离心力 F_c 的计算式见式(2):

$$F_c = mR\Omega^2 \quad (2)$$

式中: m ——熔滴质量;

R ——离心盘半径;

Ω ——离心盘转速

取射流中一个单元液滴分析可知,在不施加外力的条件下,液滴主要受到离心力、表面张力以及电场力的作用。其中电场力和离心力倾向于拉伸和伸展射流,从而增加液滴的表面积;而表面张力却倾向于将熔滴转变为球形从而减少其表面积。当熔滴所受到的力达到平衡时,继续增大转速或者施加电压,由于泰勒锥的不稳定,熔滴表面会发生扰动,并进一步形成射流,有利于射流拉伸细化。熔滴表面张力则主要受聚合物

粘度及温度影响。本文通过改变离心盘温度和施加电压来探究其对纤维的影响。电压和离心盘温度对纤维平均直径的影响见表1。

表1 电压和离心盘温度对纤维平均直径的影响

试验号	电压/kV	离心盘温度/℃	纤维平均直径/ μm
1 [#]	0	160	6.10
2 [#]	0	180	5.68
3 [#]	0	200	5.43
4 [#]	0	220	5.32
5 [#]	0	240	5.28
6 [#]	40	160	4.85
7 [#]	40	180	4.42
8 [#]	40	200	4.15
9 [#]	40	220	3.98
10 [#]	40	240	3.89

2.2 离心盘温度对纤维的影响

如表1所示,在4000 r/min转速下,将离心盘温度由160℃升高至240℃,当不施加电压时,纤维平均直径由6.10 μm 下降到5.28 μm 。图2为不同离心盘温度下得到的纤维电镜照片。

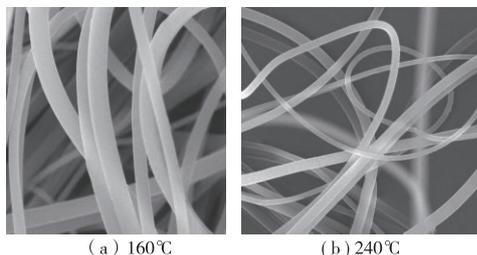


图2 不同离心盘温度下的纤维电镜照片($\times 500$)

若施加40 kV电压,当离心盘温度由160℃升高至240℃时,纤维平均直径由4.85 μm 下降到3.89 μm 。结果表明,在一定范围内提高离心盘温度,有利于纤维的细化。这主要是因为熔体在离心盘上会停留一段时间,提高离心盘温度,熔体的粘度会减小,从而链缠结也会减少,从而有利于泰勒锥的拉伸,间接地促进了纤维的细化。图3为PP的粘温曲线图,可见随着温度升高,粘度下降。

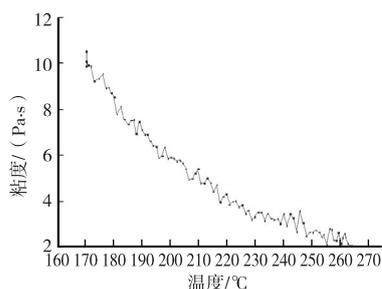


图3 PP的粘温曲线图

2.3 电压对纤维的影响

由表1可知,施加40 kV电压使纤维平均直径均有所下降。由此可知施加电压能进一步细化纤维。这是因为电压的加入引入了电场力对抗熔滴的表面张力,进一步细化了纤维。

3 结语

(1)通过试验研究,自主设计了离心静电纺丝装置,并成功制备出微纳米级纤维。

(2)熔体离心静电纺丝过程中,离心盘温度的升高有利于纤维的细化,并且离心盘温度越高,细化作用越明显。

(3)熔体离心静电纺丝过程中,电场的引入有利于纤维的细化。



参考文献:

- [1] 刘太奇,许远秦,操彬彬,等.熔体静电纺丝及其装置的研究进展[J].新技术新工艺,2009(12):93-96.
- [2] 刘娜,杨建忠.静电纺纳米纤维的研究与应用进展[J].合成纤维工业,2006,29(3):46-49.
- [3] 刘术亮,黄渊源,韩玉梅,等.离心静电纺丝法制备有序、交叉以及绞线结构的荧光纳米纤维[J].青岛大学学报(自然科学版),2013(1):44-49.
- [4] 李岩,黄争鸣.聚合物的静电纺丝[J].高分子通报,2006(5):12-19.
- [5] 陆刚.熔体静电纺丝法制备聚合物纳米纤维及聚乳酸/水滑石复合纤维的制备研究[D].北京:北京化工大学,2007.
- [6] 郝明凤,刘勇,邓荣坚,等.典型材料的熔体静电纺丝研究[J].工程塑料应用,2010,38(3):24-27.
- [7] 邓荣坚.熔体静电纺丝法制备微纳米纤维的试验研究[D].北京:北京化工大学,2009.
- [8] 邓亮.熔体静电纺丝超细纤维的成型及下落取向研究[D].北京:北京化工大学,2012.
- [9] 宋天丹,李秀红,陈志远,等.离心纺丝的发展现状及前景[J].纺织导报,2014(1):61-63.
- [10] MCEACHIN Z, LOZANO K. Production and characterization of polycaprolactone nanofibers via forcespinning (TM) technology[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(2):473-479.
- [11] CHANG W M, WANG C C, CHEN C Y. The combination of electrospinning and forcespinning: Effects on a viscoelastic jet and a single nanofiber[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 244(1):540-551.
- [12] SARKAR K, GOMEZ C, ZAMBRANO S, et al. Electrospinning to ForcespinningTM[J]. Materials Today, 2010, 13(11):12-14.
- [13] DABIRIAN F, RAVANDI S A H, PISHEVAR A R, et al. A comparative study of jet formation and nanofiber alignment in electrospinning and electrocentrifugal spinning systems[J]. Journal of Electrostatics, 2011, 69(6):540-546.

☞(下转第33页)

表示其具有较优的导湿性能,可见4种织物的吸水率均远高于国家标准的要求,均具有较优异的吸湿能力。

从表1可知,麦粒组织织物的液体扩散速度最大,透孔组织织物次之,斜纹和平纹织物稍低。依据GB/T 21655.1—2009《纺织品吸湿速干性的评定 第2部分:动态水分传递法》的要求,平纹、斜纹和透孔组织织物的液体扩散速率为3.1~4.0 mm,其导湿能力达到了快速级别,麦粒组织织物的测试结果大于4.0 mm,其导湿能力达到了极速级别,可知4种织物均具有优异的导湿速干性能。透孔和麦粒组织比平纹和斜纹组织更为疏松,纱线之间的紧密程度较小,交织点较少,纱线间的孔隙相对平纹和斜纹织物多,水分在织物内传输的阻力也会相应减小,水分更容易传导,且传导速度会相应增加,故透孔和麦粒组织织物的导湿速干性能更好。

综上所述,4种织物的吸湿导湿性能均较优。

2.3 凉爽性能测试

由表1可知,透孔组织织物的热阻最大,麦粒和斜纹组织次之,平纹织物最小。从4种织物的测试数据可以看出,织物厚度是影响织物热阻最大的因素,一般织物越厚,热阻越大。根据GB/T 11048—2008《纺织品生理舒适性 稳态条件下热阻的测定》的要求可知,4种织物均具有较好的热传导性能。

由表1可知,透孔组织织物的保温率最大,麦粒和斜纹组织的织物次之,平纹织物最小。且根据测试结果可以看出,织物厚度对其保温率也存在较大影响。根据GB/T 11048—1989《纺织品保温性能试验方法》的要求可知,4种织物的保温性能均处于“差”的级别,因此,可以反推得出4种织物具有较好的凉爽性能。由表1中传热系数的测试结果可知,平纹织物最大,透孔和麦粒组织的织物次之,斜纹织物最小。根据GB/

T 11048—1989《纺织品保温性能试验方法》的要求可知,4种织物的传热性能均较好,具有较好的凉爽性能。

综上所述,4种织物的凉爽性能均较优,其中麦粒和平纹组织织物可进行进一步开发。

3 结语

(1) 选用云母冰凉纤维和竹浆纤维的混纺纱、Coolmax 纱线和云母冰凉纱线为原料,设计了具有吸湿排汗和凉爽功能的平纹组织、斜纹组织、麦粒组织和透孔组织4种轻薄织物。

(2) 通过对4种织物的基本性能、吸湿排汗性能和凉爽性能进行测试分析,得出组织结构对功能性轻薄凉爽织物性能的影响。

(3) 在4种织物的经纬密度、紧度、织缩率和层数均相同,织物的组织结构为单一变量的情况下,对4种织物综合性能测试结果进行对比分析。测试结果为:4种织物的综合性能均较优,其中麦粒组织织物的综合性能最佳。



参考文献:

- [1] 邵强.凉爽纤维的制备及性能测试[D].天津:天津工业大学,2008.
- [2] 李文婷,万明.Coolmax 功能性纤维[J].现代纺织技术,2009(6):58-60.
- [3] 蒋秀翔.凉爽织物的设计[J].江苏纺织科技,2007(12):50-54.
- [4] 顾平.织物结构与计学[M].上海:东华大学出版社,2004.
- [5] 谢光银,卓清良.机织物设计基础学[M].上海:东华大学出版社,2010.
- [6] 李成卓,沈兰萍.干爽型调温织物的开发[J].合成纤维,2016,45(2):51-53.
- [7] 杨世铭.传热学[M].北京:高等教育出版社,2010.
- [8] 郁幼君,陆慧娟.平板式保温仪传热系数与保温率的关系研究[J].上海纺织科技,2008(4):57-58.
- [9] 庞方丽,刘星,王瑞.织物热传递性能的影响因素[J].轻纺工业与技术,2013(2):21-24.

(上接第22页)

- [14] KANCHEVA M, TONCHEVA A, MANOLOVA N, et al. Advanced centrifugal electrospinning setup[J]. Materials Letters, 2014, 136(136):150-152.
- [15] KHAMFOROUSH M, ASGARI T, HATAMI T, et al. The influences of collector diameter, spinneret rotational speed, voltage, and polymer concentration on the degree of nanofibers alignment generated by electrocentrifugal spinning method: Modeling and optimization by response surface methodology[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2014, 31(9):1695-1706.
- [16] LIAO C C, WANG C C, CHEN C Y. Stretching-induced crystallinity

and orientation of polylactic acid nanofibers with improved mechanical properties using an electrically charged rotating viscoelastic jet[J]. Polymer, 2011, 52(19):4303-4318.

- [17] LI M M, LONG Y Z, YANG D Y, et al. Fabrication of one dimensional superfine polymer fibers by double-spinning[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011(21):13159-13162.
- [18] DENNIS E, ASHLEIGH C, SOUMEN J, et al. Centrifugal eletrospinning of highly aligned polymer nanofibers over a large area[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012(22):18646-18652.