

# 磁场对电纺聚丙烯腈纤维聚集态结构和性能的影响

梅林玉 成 博 刘 峰 王俊元

(中北大学机械工程学院智能制造团队,太原 030051)

**摘 要** 磁场辅助静电纺丝(MFAES)方法能够制备有序纳米纤维,但磁场对纤维的聚集态结构和性能的影响研究鲜见报道。研究了不同位置的磁场对聚丙烯腈(PAN)纤维直径、结晶度和力学性能的影响。结果表明:针头处磁场对纤维直径影响不大,接收装置处磁场的拉伸作用使纤维直径减小;随着针头处磁场强度增大,PAN 纤维结晶度增大,接收装置处磁场对纤维结晶度没有明显影响;有序纤维膜的拉伸强度显著增大,断裂伸长率下降。

**关键词** 磁场辅助静电纺丝,结晶度,拉伸强度

## Influence of magnetic field on aggregative state and performance of electrospinning PAN nanofiber

Mei Linyu Cheng Bo Liu Feng Wang Junyuan

(Team of Intelligent Manufacture, College of Mechanical Engineering,  
North University of China, Taiyuan 030051)

**Abstract** Although the aligned nanofibers could be prepared by magnetic-field-assisted electrospinning (MFAES), the influence of magnetic field on aggregative state and performance of electrospinning nanofibers had been seldom reported. So the effect of magnetic field at different location on the diameter, the crystallinity and mechanical property of polyacrylonitrile(PAN) nanofiber were described. The results were as follows: the magnetic field at needle head had little effect on the diameter of PAN nanofibers, meanwhile which at receiving plate made the diameter of nanofibers decrease. The crystallinity increased with the increase of magnetizing field at needle head and was not influenced by magnetizing field at receiving plate. In compare to unordered nanofiber, the tensile strength increased and the elongation at break decreased for the aligned nanofibers.

**Key words** magnetic-field-assisted electrospinning, crystallinity, tensile strength

有序纳米纤维在组织工程、光电子器件和复合材料增强等领域表现出越来越显著的优势<sup>[1-4]</sup>,从而受到日益广泛的关注。磁场辅助静电纺丝(MFAES)方法以其设备简单、纤维易于转移、可获得大面积有序纤维等特点,逐渐成为制备有序纳米纤维领域较具发展前景的方法之一<sup>[5-7]</sup>。本课题组已经对 MFAES 工艺过程进行了深入研究,成功制备出多种高度有序的聚合物纳米纤维<sup>[8-9]</sup>,但至今对 MFAES 制备有序纳米纤维的机理研究还鲜见报道。

聚合物的聚集态结构显著影响其性能,而聚合物作为一种软物质,其典型特征是易于对外场的刺

激做出反应,尤其是能够在很弱的外场作用下做出强的响应,从而导致其结构和性质发生变化。许多学者都证实<sup>[10]</sup>,磁场作为一种特殊能量场,能够在宏观上改变受控对象运动状态的同时,在微观上改变其结构。

因此,本研究利用 MFAES 工艺制备了高度有序的聚丙烯腈(PAN)纳米纤维,并创新性地在 MFAES 针头处引入磁场,研究不同位置、不同大小的外加磁场对静电纺丝过程中 PAN 纳米纤维的直径、聚集态结构和力学性能的影响,以期为实现聚合物聚集态结构和纤维形貌“双可控”电纺提供实验基础。

基金项目:山西省青年自然科学基金(2015021068)

作者简介:梅林玉(1981-),女,博士,副教授,从事静电纺丝和生物制造方面的研究。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

聚丙烯腈(PAN, 相对分子质量约 50500), 大庆石化有限公司; 二甲基甲酰胺(DMF), 天津风船化学试剂科技有限公司。

MFAES 装置, 由高压静电发生器、溶液精密供给系统及喷头和纤维收集装置组成, 与普通收集装置不同的是, 在接收板上放置两块平行的条形磁铁(NdFeB 系材料 N35,  $7.7\text{cm} \times 1.7\text{cm} \times 5.7\text{cm}$ ), 见图 1。为研究不同位置磁场的作用, 在 MFAES 装置的针头下方 1cm 处引入一块条形磁铁。

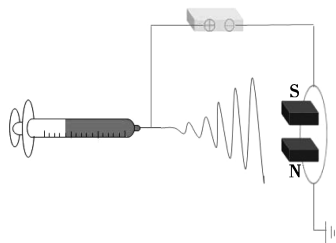


图 1 磁场辅助静电纺丝装置示意图

高压静电发生器(DW-P503-IACDF 直流高压电源), 天津东文高压电源厂; 注射泵(KDS LEGATO 200 型), 德可纳利(上海)仪器有限公司; 溶液供给系统为容量为 20mL 的注射器, 针头内径 0.8mm; 扫描电子显微镜(SEM, SU-1500 型), 日本日立公司; 毫特斯拉计(HT108 型), 上海亨通磁电科技有限公司; X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型), 德国 Bruker 公司; 万能材料测试机(CMT6104 型), 深圳三思材料检测有限公司。

### 1.2 实验方法

对 PAN/DMF 体系, 固定纺丝液浓度为 13% (wt, 质量分数, 下同), 接收距离 15cm, 纺丝电压 15kV, 分别采用普通纺丝装置、MFAES 纺丝装置和双磁场纺丝装置进行纺丝。具体采用的磁场大小和对应的纤维膜编号见表 1 和表 2。

表 1 磁铁编号及其表面磁场大小对照表

| 编号             | M-1  | M-2  | M-3  | M-4  |
|----------------|------|------|------|------|
| 表面磁场大小/T       | 0.45 | 0.30 | 0.35 | 0.50 |
| 表面上方 1cm 处磁场大小 | 0.20 | 0.14 | 0.18 | 0.24 |

表 2 不同位置放置不同磁铁制备的纤维编号对照表

| 纤维编号    | F-1 | F-2 | F-3 | F-4 | F-5 |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 针头处磁铁   | 无   | 无   | M-2 | M-3 | M-4 |
| 接收装置处磁铁 | 无   | M-1 | M-1 | M-1 | M-1 |

### 1.3 测试方法

采用毫特斯拉计测定磁铁的磁场强度; 将纤维膜固定在样品台上, 喷金后, 采用 SEM 观测纤维的形貌; 通过测量软件(Image J)对随机选取的 60 根纤维进行测量, 计算纤维的平均直径和有序度, 有序度为与磁力线方向之间的夹角在  $-5^{\circ} \sim 5^{\circ}$  之间的纤维数/总的纤维数之比, 有序度越高, 纤维对齐排列的越好; 采用 XRD 对样品进行测试, 步长  $0.02^{\circ}/\text{min}$ , 管电压 40kV, 管电流 300mA, 光源 CuK $\alpha$  射线, 波长  $1.54056\text{\AA}$ , 记录 XRD 曲线, 通过分峰拟合计算得到样品结晶度; 通过控制相同的纺丝时间来制备厚度相近的纳米纤维膜样品, 测量每个样品的厚度, 测量 5 次, 取平均值, 每个条件下制备的纤维膜裁成 5 个  $15\text{mm} \times 50\text{mm}$  的样条, 夹在万能材料测试机上进行拉伸测试, 拉伸速率  $10\text{mm}/\text{min}$ , 测得其拉伸强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁场对纤维直径的影响

F-1—F-5 的 SEM 图及直径分布情况见图 2。由图可知, 普通静电纺丝(ES)工艺制备的 PAN 纳米纤维呈随机无规排列, 而 MFAES 和双磁场辅助静电纺丝装置均能够制备得到高度有序的 PAN 纳米纤维。F-1 在针头处和接收装置处均无磁场, 得到的纤维平均直径为 756nm, 直径较为平均地分布在  $650 \sim 900\text{nm}$  之间, 标准差为 105nm; F-2 在接收装置处引入了磁场, 纤维平均直径下降为 716nm, 集中在  $650 \sim 750\text{nm}$  之间, 标准差下降为 62nm。

利用 ANSYS 有限元分析软件计算永磁铁周围的磁场分布情况。实验发现, 在磁铁上方靠近其表面位置的磁力线比较密集, 具有较大的梯度, 在远离磁铁表面的位置, 磁力线逐渐稀疏。在距磁铁上表面 1cm 的范围内, 磁场强度下降了约 80%, 当距离达到 3cm 时, 磁场强度接近于 0。即射流在接近磁铁表面的位置才会受到磁场的明显作用。

对于普通静电纺丝过程而言, 聚合物射流经过一个短距离的稳定拉伸作用后, 进入不稳定区域, 经过高速不稳定运动, 被进一步拉伸, 直径急剧减小, 溶剂挥发, 固化为纤维。对于 MFAES 过程, 射流除了受到以上拉伸作用之外, 在接近接收装置时, 带电射流还受到磁场力的进一步拉伸作用, 纤维直径进而下降。

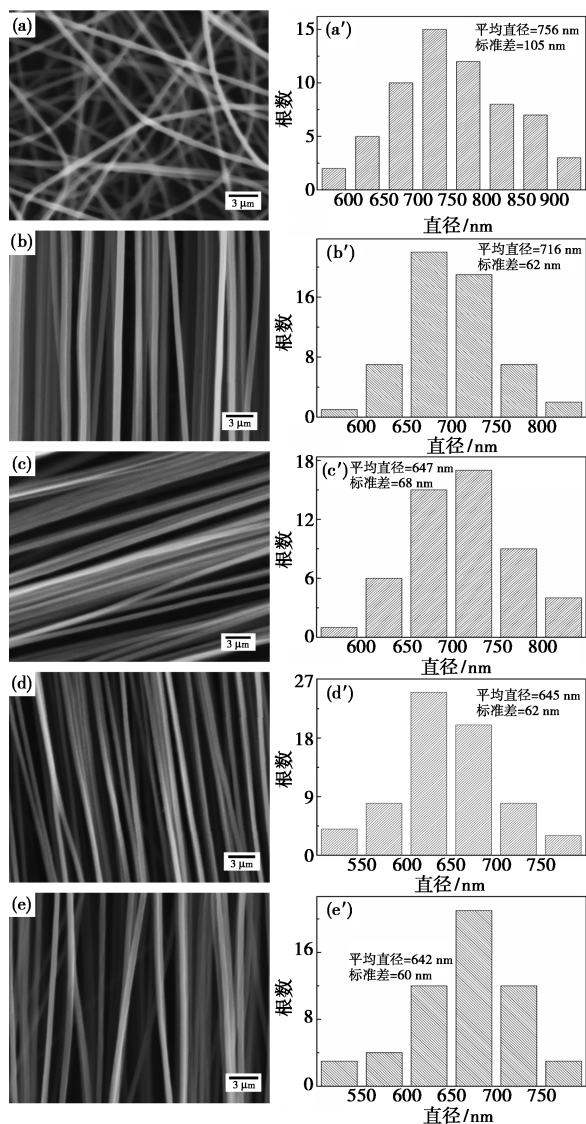


图2 F-1—F-5的SEM图及直径分布图

[(a)F-1;(b)F-2;(c)F-3;(d)F-4;(e)F-5;

(a')—(e')为相应的直径分布图]

F-3—F-5的纤维平均直径和标准差分别为 $(647 \pm 68) \text{ nm}$ 、 $(645 \pm 62) \text{ nm}$ 和 $(642 \pm 60) \text{ nm}$ ,相对F-2而言纤维平均直径有所减小,这是因为针头处的磁场使直线段稳定运动的射流向左或右偏离了一定的角度后再作不稳定的螺旋运动,射流运动距离变大,因此直径略有减小;同时,针头处磁场大小差异对纤维直径和分布影响不大,这是因为直线段运动距离有限,磁场大小对其偏离角度的影响差异有限。

## 2.2 磁场对纤维结晶度的影响

F-1—F-5的XRD谱图见图3(a)。由图可知,在接收装置和针头处引入磁场前后,均在 $2\theta = 17^\circ$ 和 $25^\circ$ 附近出现一个强的衍射峰和一个较弱的衍射峰,衍射峰的位置没有变化。PAN中 $2\theta = 17^\circ$ 处的结晶衍射峰属于(100)晶面, $2\theta = 25^\circ$ 处为大而弥散的非

晶衍射峰,而 $2\theta = 29^\circ$ 处的(110)晶面衍射峰不明显,说明PAN分子链结晶尚不完善。

用Origin软件对上述5种纤维的XRD谱图进行分峰拟合,结果见图3(b)—图3(f)。并计算各自的结晶度,结果见表3。由图表可知,接收装置处的磁铁对纤维结晶度影响不大,F-1和F-2的结晶度分别为20.9%和23.2%,根据前面的分析,接收装置处的磁铁上方3cm处磁场强度近似为0,射流运动到此位置时,已经近似固化,因此纤维结晶度受接收装置上磁铁的影响很小。而随着针头处的磁场强度逐渐增大,纤维结晶度从F-2的23.2%经25.1%、38.1%增大到58.4%。可见,泰勒锥处的射流中还包含大量的溶剂成分,聚合物有较大的活动空间,其分子链的排列取向能够在外加磁场的作用下更加规整。

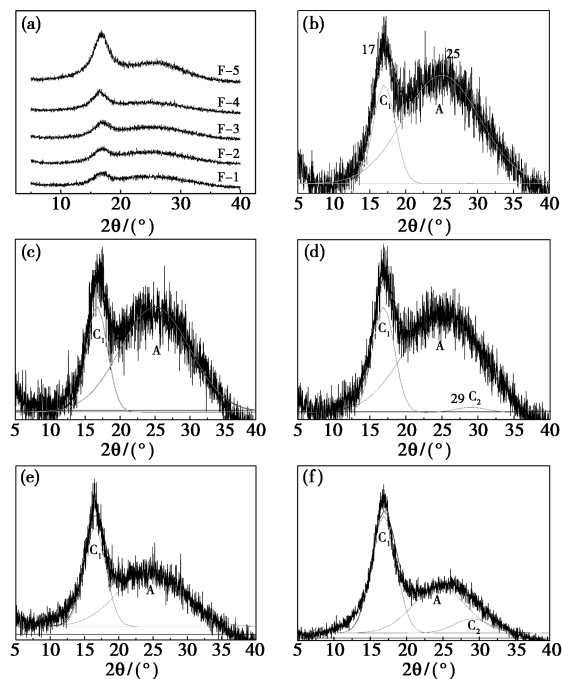


图3 F-1—F-5的XRD谱图及分峰拟合图

[(a)F-1—F-5的XRD谱图;(b)F-1;(c)F-2;

(d)F-3;(e)F-4;(f)F-5]

表3 F-1—F-5的XRD谱图的分峰拟合数据

| 纤维编号 | $S_{\text{结晶峰1}}$ | $S_{\text{无定形峰}}$ | $S_{\text{结晶峰2}}$ | 结晶度/% |
|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|
| F-1  | 2276.13           | 8628.76           | 12.3875           | 20.9  |
| F-2  | 2078.76           | 6864.80           | 1.2140            | 23.2  |
| F-3  | 2570.56           | 8176.04           | 174.8870          | 25.1  |
| F-4  | 3573.72           | 5824.88           | 19.6095           | 38.1  |
| F-5  | 9932.57           | 8284.25           | 1721.1200         | 58.4  |

注: $S_{\text{结晶峰1}}$ 为第一个结晶峰的拟合面积; $S_{\text{无定形峰}}$ 为无定形峰的拟合面积; $S_{\text{结晶峰2}}$ 为第二个结晶峰的拟合面积。

### 2.3 磁场对静电纺丝纤维膜力学性能的影响

固定接收距离为 12cm, 纺丝电压为 14kV, 对不同浓度(10%、12%)的 PAN/DMF 溶液体系分别在 MFAES 和 ES 条件下纺丝, 对制备的纤维膜进行力学性能测试, 它们的应力-应变曲线见图 4。

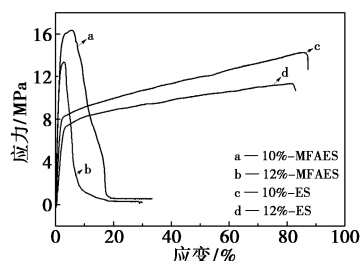


图 4 无规与有序纤维膜的应力-应变曲线图

由图可知, 在有无磁场条件下制备的两种纤维的初始模量均较大, 但无磁场条件下制备的纤维的拉伸曲线有明显的屈服点, 过了屈服点以后, 试样都有较大的伸长, 这是因为无磁场条件下制备的纤维是交错排列的, 过了屈服点以后, 纤维间的交结点逐渐被外力打开, 纤维沿外力方向排列, 相互间产生滑移直至断裂, 且纤维之间的交络紧密程度不均匀, 导致断裂不同时性, 因此宏观上表现出较大的伸长率。

引入磁场后, 断裂强度比未引入磁场增大了 100%, 断裂伸长率有大幅下降。纤维的断裂强度和断裂伸长率主要与纤维的细度、结晶结构以及排列方式有关。第一, 磁场的引入使纤维的结晶度略有提高, 使得纤维强度增大, 断裂伸长率减小; 第二, MFAES 制备的纤维均有序排列, 因此断裂强度大幅增大, 但同时, 因为纤维的有序排列, 几乎是同时断裂的, 没有相对滑移断裂的过程, 因此其断裂伸长率大幅降低; 第三, 纤维直径的大小也影响着纤维的力学性能, 直径越小, 越容易形成紧密的排列, 且直径越小, 纤维中瑕疵的数量和尺寸都减小, 材料结构更加完善, 更有利于提高纤维的断裂强度。磁场的引入, 提高了纤维的结晶度, 减小了纤维的直径, 因此其断裂强度大幅增大。

### 3 结论

通过对磁场辅助静电纺丝射流在磁场中的受力分析和不同位置磁场对纤维聚集态结构和性能的影响研究, 发现:

(1) 针头处磁场对纤维直径影响不大, 接收装置处磁场的拉伸作用使纤维平均直径从 756nm 减小

到 716nm。

(2) 随着针头处磁场强度增大, PAN 纤维结晶度从 23.2% 增大到 58.4%; 接收装置处的磁场对纤维结晶度没有明显影响。

(3) 有序纤维膜比无规纤维膜的拉伸强度显著增大, 断裂伸长率下降。

### 参考文献

- [1] Wang L, Chang M W, Ahmad Z, et al. Mass and controlled fabrication of aligned PVP fibers for matrix type antibiotic drug delivery systems [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307(1): 661-669.
- [2] Ma S, Liu J, Qu, M M, et al. Effects of carbonization tension on the structural and tensile properties of continuous bundles of highly aligned electrospun carbon nanofibers [J]. Material Letters, 2016, 183(11): 369-373.
- [3] Li B Y, Pan S Q, Yuan H H, et al. Optical and mechanical anisotropies of aligned electrospun nanofibers reinforced transparent PMMA nanocomposites [J]. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2016, 90(11): 380-389.
- [4] Chen M C, Sun Y C, Chen Y H. Electrically conductive nanofibers with highly oriented structures and their potential application in skeletal muscle tissue engineering [J]. Acta Biomaterialia, 2013, 9(3): 5562-5572.
- [5] Yang D, Lu B, Zhao Y, et al. Fabrication of aligned fibrous arrays by magnetic electrospinning [J]. Advanced Materials, 2007, 19(21): 3702-3706.
- [6] Liu Y, Zhang X, Xia Y, et al. Magnetic-field-assisted electrospinning of aligned straight and wavy polymeric nanofibers [J]. Advanced Materials, 2010, 22(22): 2454-2457.
- [7] Zhang C L, Lv K P, Hu N Y, et al. Macroscopic-scale alignment of ultralong Ag nanowires in polymer nanofiber mat and their hierarchical structures by magnetic-field-assisted electrospinning [J]. Small, 2012, 8(19): 2936-2940.
- [8] Mei L Y, Han R, Liu Y Q. Solvent selection for polyacrylonitrile using molecular dynamic simulation and the effect of process parameters of magnetic-field-assisted electrospinning on fiber alignment [J]. High Performance Polymer, 2015, 27(4): 439-448.
- [9] Mei L Y, Song P, Liu Y Q. Magnetic-field-assisted electrospinning highly aligned composite nanofibers containing well-aligned multiwalled carbon nanotubes [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(22): 41995(1-9).
- [10] 吴玥. 引入磁场的静电纺丝技术及其对非稳态流动控制机理的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2007.

收稿日期: 2016-12-19