

针片辊式溶液微分电纺批量制备 PVA 纤维研究

张艳萍 张莉彦 李 轶 秦永新 李好义* 谭 晶 杨卫民

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘 要 为实现批量制备性能优异的纤维膜,设计了一种针片辊式微分静电纺丝装置,以聚乙烯醇(PVA)静电纺丝为例,讨论了 PVA 溶液浓度和针片间距对纤维直径分布和纤维产能的影响。研究表明:随着 PVA 溶液浓度的增大(8%~11%,wt,质量分数),纤维平均直径越粗,直径分布范围也越大;针片间距主要影响针片尖端的电场强度分布,随着针片间距的增大,针片间电场强度分布更加均匀,当针片间距为 10mm 条件下,各个针片尖端的电场强度分布均匀性明显改善,制备的纤维膜直径分布范围较小,PVA 溶液浓度为 8%(wt,质量分数)条件下的纤维直径为(161±67)nm;纤维膜产量随 PVA 溶液浓度的增大逐渐升高,针片间距 10mm,PVA 溶液浓度为 11%(wt,质量分数)条件下,获得最高的纺丝产能为 12.8g/h。

关键词 微分静电纺丝,PVA 纤维膜,针片,电场强度

Research on efficient preparation of PVA fiber by needle roller solution differential electrospinning

Zhang Yanping Zhang Liyan Li Yi Qin Yongxin Li Haoyi Tan Jing Yang Weimin

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

Abstract In order to efficiently prepare high quality fiber membrane, a new type of needle roller differential electrospinning device was designed. The effect of spinning solution concentration and the needle piece spacing on fiber diameter distribution and fiber productivity were examined by taking PVA as a model polymer. The results showed that with the increase in the concentration of spinning solution (8wt%~11wt%), the average diameter of fibers was larger and the range of diameter distribution was wider. The electric field intensity distribution at the tip of the needle piece was mainly affected by the spacing of needle piece. With the increase in the needle piece spacing, the uniformity of electric field intensity distribution at each tip of needle piece were obviously improved, and the range of fiber diameter distribution was narrower. When the needle piece spacing was 10mm, spinning solution concentration was 8wt%, the fiber diameter was (161±67) nm. The fiber productivity increased with the increase in the concentration of spinning solution. The maximum spinning efficiency was 12.8g/h when the needle piece spacing was 10mm and the spinning solution concentration was 11wt%.

Key words differential electrospinning, PVA fiber membrane, needle roller, electric field intensity

静电纺丝技术是指带有电荷的高分子熔体或溶液在高压静电场中拉伸成纤的过程^[1]。静电纺丝制备的超细纤维膜,具有孔隙率高、比表面积大和纤维均匀性高等优点,在过滤膜、伤口敷料、组织工程以及药物缓释等领域具有潜在的应用前景^[2]。传统毛细管式静电纺丝生产效率极低,纤维生产能力约 0.02g/h,限制了静电纺丝纳米纤维产业化应用^[3]。增加针头个数可以提高静电纺丝产量,当针头排列

数量为 1~3 个/cm² 条件下,每平方米的生产能力为 1kg/h。但针头间距的限制会造成设备体积庞大,而且针头间存在的电场干扰会影响纤维形貌的均匀性^[4],纺丝针头易堵塞,不易清洗。因此,基于自由表面自组织的微分静电纺丝技术应用而生,具有较高的生产效率,是静电纺丝工业化的研究热点。微分静电纺丝过程中,喷射流在自由液体表面自发形成,根据射流的激发形式不同,微分静电纺丝喷丝

基金项目:国家自然科学基金(51603009);国家重点研发计划(2016YFB0302002)

作者简介:张艳萍(1992-),女,硕士,主要从事溶液熔体静电纺丝工艺的研究。

联系人:李好义(1987-),男,博士,讲师,主要从事静电纺丝及聚合物先进制造等研究。

头可分为旋转式和静止式两大类。旋转喷丝头通过引入机械振动促进射流形成,主要有球形、锥形、螺旋线圈、螺旋叶片、滚筒、圆柱体和圆盘等^[5];静止喷丝头一般需要外力如磁场力、重力和气泡等促使射流的形成,主要技术有磁场激发静电纺丝^[6]、气泡静电纺丝^[7]、锥形螺旋线圈静电纺丝^[8]和金字塔式静电纺丝^[9]等。Niu 等^[10]研究发现,在相同的条件下,球形喷丝头、圆盘喷丝头和滚筒喷丝头的聚乙烯醇(PVA)纤维的产能分别为 3.1、6.2 和 8.6g/h,生产的纤维直径分别为 (344 ± 105) 、 (257 ± 77) 和 (357 ± 127) nm,圆盘喷丝头生产的纤维直径分布最小,滚筒喷丝头由于表面积较大,生产效率最高。同时,Niu 等^[11]还设计了螺旋线圈喷丝头,该方法生产的纤维直径分布范围较窄,且生产效率较高,但需要施加的电压也较高,而且喷丝头结构参数不易改变,可控范围较小。

本研究提出一种针片辊式溶液微分静电纺丝批量化装置,射流喷射器为可模块化组装的针片,针尖端易激发形成连续的带电多射流,可以大大提高纺丝效率;调节针间距可以改善纺丝电场的场强分布,进而调控最终纤维直径和形貌;针片替换简便,可扩大生产。本研究以针片辊式溶液微分电纺批量化装置为研究对象,探讨了纺丝液浓度和针片间距对纤维膜直径分布和纺丝效率的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PVA(1799,分析纯),上海臣启化工科技有限公司;十二烷基硫酸钠,西陇化工股份有限公司。

控温磁力搅拌器(85-2 型),金坛市医疗器械厂;扫描电子显微镜(SEM,S4700 型),日本日立高新科技有限公司;电子分析天平(BS124S 型),德国赛多利斯公司;高压静电发生器(DW-P803-1ACF2 型),天津东文高压电源公司;针片辊式微分静电纺丝装置,实验室自制。

1.2 纺丝液的制备

称取 PVA 固体粉末置于蒸馏水中,采用控温磁力搅拌器(85-2 型,金坛市医疗器械厂)溶胀搅拌 30min 后,加热至 90℃再恒温磁力搅拌 2h,加入 2%(浓度)十二烷基硫酸钠,继续溶解完全,配制 PVA 溶液浓度范围 8%(wt,质量分数,下同)~11%。

1.3 PVA 纤维膜的制备

采用针片辊式微分静电纺丝装置制备 PVA 纤

维膜,先将配好的 PVA 溶液加到储液槽中,针片浸入储液槽中 1mm,设定针片转速 30r/min,接收板表面和针片尖端之间距离 120mm,待针片旋转均匀蘸取 PVA 溶液,开启高压静电发生器(DW-P803-1ACF2 型,天津东文高压电源公司),每个试样纺丝时间为 10min。

针片辊式微分静电纺丝工艺参数见表 1。主要探讨针片间距、纺丝液浓度对纤维直径形貌和纺丝产量的影响。

表 1 针片辊式微分静电纺丝工艺参数表

针片辊子 转速/ (r·min ⁻¹)	纺丝 电压/ kV	接收 距离/ mm	实验 温度/ ℃	环境 湿度/ %	PVA 浓度/ %	针片 间距/ mm
30	40	120	25±3	45±5	8、9、10、11	2、6、10、14

1.4 样品的表征

采用扫描电子显微镜(SEM,S4700 型,日本日立高新科技有限公司)对收集的纤维直径以及整体形态进行表征与分析,并用 Nano Measure 软件对纤维直径进行测算。采用电子分析天平(BS124S 型,德国赛多利斯公司)称量纤维的干重,确定针片辊式微分静电纺丝的纤维产量。采用有限元分析软件 ANSYS 分析该装置纺丝空间内的电场强度分布。

2 结果与讨论

2.1 PVA 溶液浓度和针片间距对纤维平均直径的影响

PVA 溶液浓度和针片间距对纤维平均直径的影响见图 1。从图可以看出,随着 PVA 溶液浓度从 8%增大至 11%,纤维平均直径呈变粗态势,直径分布范围也呈增大态势,在 PVA 溶液浓度为 8%,针片间距为 10mm 条件下,纤维的平均直径为 161nm,在 PVA 溶液浓度 11%条件下,纤维的平均直径为 346nm,直径分布范围也很大,这是由于针片旋转时纺丝液会充满针片间隙,覆盖针片尖端形

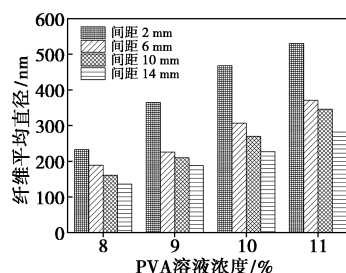


图 1 PVA 溶液浓度和针片间距对纤维平均直径的影响

成一个圆柱表面,相当于圆筒无针静电纺丝,施加电压大于 55kV 才开始形成射流;针片间距在 6~14mm 条件下,纤维平均直径呈明显减小态势,直径分布范围也明显缩小。

2.2 针片间距对针片尖端电场强度的影响

在针片间距为 2mm、6mm、10mm、14mm 条件下,针片间距对针片尖端电场强度的影响见图 2。从图可以看出,当针片间距为 2mm 条件下,针片间电场强度干扰较大,针片尖端的电场强度由于场强的叠加会增大,但各个针片间电场强度分布很不均匀;随着针片间距的增大,针片间电场强度分布更加均匀,当针片间距为 10mm 条件下,针片尖端的电场强度为 $1.2 \times 10^6 \text{ V/m}$,各个针片尖端的电场强度分布均匀性明显改善;继续增加针片间距,虽然针片尖端电场强度更加均匀,但会造成一定纺丝空间内针片数量的减少,降低了纺丝效率。

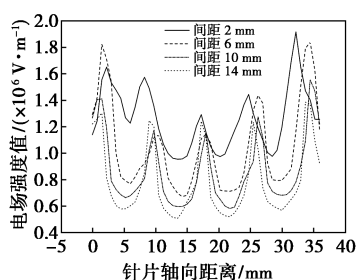


图 2 针片间距对针片尖端电场强度的影响

2.3 纤维的 SEM 和纤维直径分布分析

在针片间距 10mm 条件下,不同 PVA 浓度制备的纤维的 SEM 图和纤维直径分布图(图中插图)见图 3。从图可以看出,随着 PVA 溶液浓度的增加,纤维直径呈逐渐变粗态势,在针片间距为

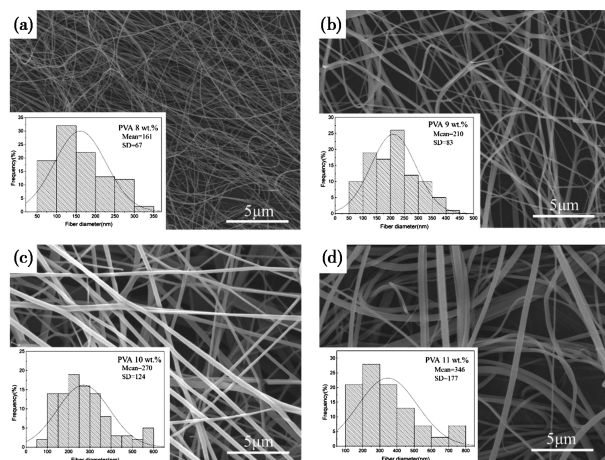


图 3 不同 PVA 浓度制备的纤维的 SEM 图和纤维直径分布图(图中插图)

[(a)8%;(b)9%;(c)10%;(d)11%]

10mm,PVA 溶液浓度分别为 8%、9%、10%和 11%条件下,制得的纤维的平均直径分别为 161nm、210nm、270nm 和 346nm。从图中插图可以看出,随着 PVA 溶液浓度的增加,制得的纤维直径最大为 200nm~300nm 的占比呈增长态势,在针片间距为 10mm,PVA 溶液浓度为 11%条件下,制得的纤维直径在 200nm~300nm 的占比达 28%。

2.4 PVA 溶液浓度对纤维膜产量的影响

纤维膜产量随针片数量的增加而增加,固定针片数量 5 片,根据图 2 针片尖端的电场强度分布规律,选取针片间距 10mm,探究 PVA 溶液浓度对纤维膜产能的影响,并与现有的微分静电纺丝装置圆柱面和圆盘^[11]、螺旋线圈^[12]进行对比。4 种微分静电纺丝装置条件下,PVA 溶液浓度对纤维膜产能的影响见图 4。从图可以看出,采用针片辊式微分静电纺丝装置制备的纤维膜产能,随着 PVA 溶液浓度的增大呈逐渐升高态势,而且比其他 3 种装置制备的纤维膜产能都高,在 PVA 溶液浓度为 11%条件下,纤维膜产能最大达到 12.8g/h。

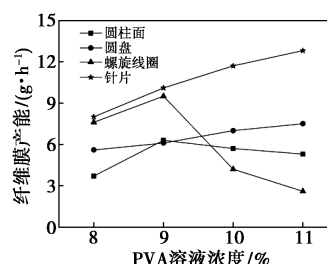


图 4 PVA 溶液浓度对纤维膜产能的影响

3 结论

采用自主设计的针片辊式微分静电纺丝装置批量制备 PVA 纤维膜,探讨 PVA 溶液浓度和针片间距对纤维直径和纤维产能的影响,研究结果表明:

(1)随着 PVA 溶液浓度从 8%增加至 11%条件下,纤维的平均直径呈变粗态势,直径分布范围也呈变大态势,当针片间距 10mm,PVA 溶液浓度为 8%条件下,纤维平均直径最细为 161nm。

(2)针片间距主要影响针片尖端的电场强度分布,随着针片间距的增大,针片间电场强度分布更加均匀,当针片间距为 10mm 条件下,各个针片尖端的电场强度分布均匀性明显改善,针片尖端的电场强度为 $1.2 \times 10^6 \text{ V/m}$ 。

(3)纤维膜产能随 PVA 溶液浓度的增大呈逐渐升高态势,在针片间距 10mm,PVA 溶液浓度为 11%条件下,最大产能为 12.8g/h。

(下转第 216 页)