

聚合物熔体静电纺纳米纤维技术研究进展

王紫行 伍先安 陈明军 杜 琳 李好义* 杨卫民

(北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

摘 要 熔体静电纺丝技术具有不使用溶剂、生产成本低、适用的材料种类多等优点,是目前纳米纤维绿色批量制造的主要发展方向。首先介绍了熔体静电纺丝基本原理及工艺特点,概述了国内外熔体静电纺丝装置及工艺特点,然后介绍了笔者团队近年来在熔体微分静电纺丝工艺、工艺、材料、装置设备及推进产业化生产中的研究成果,最后提出了几点对熔体静电纺丝技术研究重点的见解,以期增进对熔体静电纺丝技术工艺、装置及理论的新认识。

关键词 静电纺丝,熔体微分,绿色制备

Technology progress of polymer melt electrostatic spinning nanofiber

Wang Zihang Wu Xianan Chen Mingjun Du Lin Li Haoyi Yang Weimin

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

Abstract The melt electrostatic spinning technology is the best choice for the green batch manufacturing industrialization of nano-fiber at present because it does not use solvent, low production cost and many kinds of applicable materials. The basic principles and process characteristics of melt electrostatic spinning were first introduced then summarized the device and the technological characteristics of electrostatic spinning in domestic and foreign. The team by the author was introduced in the melt differential electrostatic spinning technology, processes, materials, device and promoted the industrialization of production research in recent years. Finally some views on melt electrostatic spinning technology research focus were put forward. In order to improve the new understanding and discovery of melt electrostatic spinning technology in process, device and theory.

Key words electrostatic spinning, melt differential, green preparation

纤维是具有高长径比的材料,且当其达到纳米尺度时,可以表现出高比表面积、优异的力学性能及柔性等多种普通尺寸材料不具备的特殊性能。纳米纤维可以由天然形成或人工合成^[1],在人类社会中发挥着不可替代的作用^[2-3],广泛应用于过滤^[4]、药物传递^[5]、复合材料^[6]、组织工程^[7]等诸多领域。随着人们对新型纳米材料的需求日益增加,研究者们也对这种新型结构的纳米纤维材料产生了浓厚的兴趣。纳米纤维的生产方式有很多种,如拉伸法、模板聚合法、相分离法、自组装法和静电纺丝法等^[8]。其中静电纺丝法具有设备简单、工艺可控、原料来源广泛,以及产业化前景良好等特点,因此受到了众多研究者的青睐。

静电纺丝法根据聚合物原料性质的差异分为溶液静电纺丝法和熔体静电纺丝法。20 世纪 90 年

代,美国阿克隆大学 Reneker 教授等^[9]在溶液静电纺丝上取得了突破,论证了溶液静电纺丝纳米纤维的可行性。经过数十年的发展,溶液静电纺丝法制备纳米纤维已可适用于 200 多种材料^[10]。进入新世纪之后,溶液静电纺丝法生产纳米纤维实现了批量化生产^[11]。但溶液静电纺丝法不可避免的存在有毒溶剂的残留,不易回收继而挥发对环境造成污染,且生产的纤维表面不光滑、强度较低,以及纤维转化率较低等缺点。而熔体静电纺丝法不需要使用溶剂,是一种安全、绿色和高效的纺丝工艺。因此,发展绿色高效的熔体静电纺丝方法势在必行。但与溶液静电纺丝法相比,熔体静电纺丝法在国内外研究还较少,且相关的学术报道也远远低于溶液静电纺丝。因此,本文从熔体静电纺丝法制备纳米纤维的原理研究出发,对其装置及工艺进行梳理说明,以

基金项目:聚合物熔体二次分割静电纺丝方法及机理(51603009)

作者简介:王紫行(1993-),男,硕士,主要研究方向为聚合物熔体静电纺丝。

联系人:李好义(1987-),男,博士,讲师,主要研究方向为高分子先进制造聚合物熔体静电纺丝。

增加研究者对熔体静电纺丝法的机理和优势的认识,并揭示熔体静电纺丝法现存的问题,促进熔体静电纺丝法的发展。

1 静电纺丝技术原理

典型的静电纺丝装置由高压电源(电压为几千到几万伏的直流电)、注射筒、吸液管、针头、流量泵和收集装置等部分组成^[12]。高压直流静电场在针头和接地的收集装置之间产生一个电位差,使得静电力与液体表面张力方向相反,静电力和液体表面张力共同形成一个向外的拉力;随着静电场的增大,在一定范围内液体的表面张力、粘滞力和静电力达到平衡,导致针头处的液滴呈现出半球形状状态;静电力达到某一临界值即阈值电压时,聚合物液滴在静电力的作用下,在针头处由原来的半球状被拉成圆锥状,即泰勒(Taylor)锥^[13];当电场继续增大,静电力超出阈值电压,针头处的液滴所受静电力大于液滴表面张力和粘滞力的总和,即形成稳定的射流。其中射流在运动过程中会出现加速的情况。此时射流在静电力的作用下拉伸,射流直径在拉伸作用下越来越小,在此过程中聚合物熔体冷却或者溶剂挥发,最终形成纤维,落在收集装置上并被收集。

2 熔体静电纺丝技术

2.1 熔体静电纺丝的理论发展

在理论方面,Taylor^[14]在1969年建立了方程推导出了泰勒锥半角度为 49.3° ,Yarin等^[15]在2001年通过实验和理论研究,把泰勒锥半角修正为 33.5° ,完善了泰勒锥角度模型。但是这些都只是针对单针溶液静电纺丝过程,聚合物熔体由于其高黏度等特性,上述理论研究并不能完全适用于熔体静电纺丝。1981年,Larrondo等^[16]首次对熔体静电纺丝进行了研究,制备出了直径为 $75\sim 400\mu\text{m}$ 的纤维,但没有在理论方面有所突破。随后,Joo等^[17-18]团队建立了熔体静电纺丝理论模型,对其纺丝原理进行了深入的研究。但从该领域范围来看,熔体静电纺丝研究主要集中在装置改进和纺丝工艺方面,基础理论方面的研究投入相对较为薄弱。因此,对于熔体静电纺丝的理论基础研究需进行更多深入的工作。

2.2 熔体静电纺丝的工艺发展

在工艺流程方面,Lyons^[19]揭示了在熔体静电纺丝中的聚合物熔体黏度对纤维细化的重要影响;Liu等^[20]通过正交试验研究指出了工艺参数对纤维

直径影响的权重,其得到结果为:纺丝原材料聚合物熔体流动指数 $>$ 熔体温度 $>$ 纺丝距离 $>$ 纺丝电压。为了提高纤维细度,获得更细的纤维,可提高纺丝电压,为此,Rangkupan等^[21]提出了真空熔体静电纺丝,通过提高阈值电压,获得了直径为 300nm 的纤维,但其真空条件在宏观制造中具有非常大的局限性。此外,Zhmayev等^[22]设计了一种气流辅助装置,对纤维进行二次拉伸,通过实验测试发现,气流辅助具有20倍纤维细化的效果,但其实验装置采用的是单毛细管设备,效率较低。除了纺丝参数之外,研究者们继续探究材料参数,发现对高聚物原材料进行改性会对纤维形貌及细度同样产生非常大的影响。Nayak等^[23]在黏度较低的聚丙烯(PP)中加入油酸盐和食盐以提高熔体导电性,获得的最小平均纤维直径为 $(310\pm 102)\text{nm}$ 。Ogata等^[24]研发了二氧化碳激光器加热的熔体静电纺丝系统,并对左旋聚乳酸(PLLA)进行了纺丝探究,在PLLA中加入乙烯/乙烯醇共聚物(EVOH)对其进行改性,使纤维细度从 $3\mu\text{m}$ 降到 $1\mu\text{m}$ 。Malakhov等^[25]使用硬脂酸钠和油酸作为增塑剂对尼龙6进行改性,以降低尼龙6的黏度,研究发现,添加10%增塑剂使得尼龙6黏度降低了60倍,制备的纤维直径降低了40倍。

2.3 熔体静电纺丝设备装置发展

在提高纺丝效率方面研究者也做了很多努力,特别是对设备装置进行了改进。传统熔体静电纺丝为毛细管式,只能生产单一射流,效率较低,因此研究者提出阵列毛细管来增加纺丝效率。德国亚琛工业大学发表了一种通过流道分流,实现64个阵列的纺丝针头同时纺丝的研究方法^[26],使生产效率大幅提升,达到 $18\text{m}^2/\text{h}$,纤维直径为 $(552\pm 260)\text{nm}$ 。但是这种方法容易出现针头堵塞的问题,并且由于针头之间的电场相互干扰和叠加,使得针头之间的电场强度不均衡,导致针头阵列内部的针头电场强度较低,影响纤维质量。为解决这些问题,研究者们提出了无针纺丝,并在此基础上研发了很多新型设备。

在熔体纺丝领域,激光熔体静电纺丝研究较多,Shimada等^[27]在2009年利用线性激光器对 0.5mm 和 1mm 两种规格的乙烯/乙烯醇共聚物(EVOH)片材进行纺丝,其射流间距为 5mm 。但激光器存在很多缺陷,如高能耗和安全性较低等,因而产业化潜力较低;Fang等^[28]对装置进行了进一步的创新,提出了盘式熔体静电纺丝装置,制备的纤维直径平均

为400nm左右,但其装置流量不可控,仍然没有解决熔体静电纺丝法的工业化生产难题。捷克利贝茨技术大学的Komarek等^[29]提出了狭缝式纺丝,其射流间距为6.3mm,这是一种非常高效的熔体静电纺丝装置,具有非常大的工业化潜力。

3 熔体微分静电纺丝技术

北京化工大学机电工程学院英蓝实验室在熔体静电纺丝技术的发展及推动其工业化方面做出很多努力,取得了很多的研究成果。杨卫民等^[30]基于高分子先进制造微积分思想,启发于大自然中的瀑布现象,首次提出了熔体微分静电纺丝技术,创新性地设计出伞形微分喷头;并在此基础上,进行流道设计,将聚合物熔体进行分割,实现了对喷头末端的熔体微量精准控制,其纺丝效率相对于单针毛细管喷头提高了80倍。其喷头结构示意图和实物如图1所示。

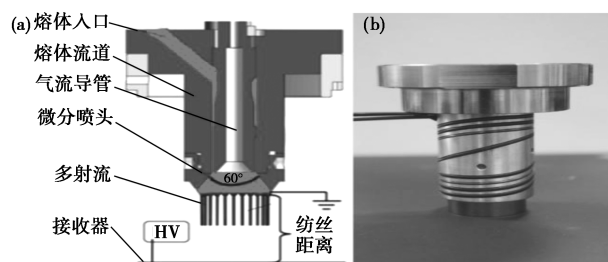


图1 熔体微分纺丝喷头
[(a)微分喷头结构图;(b)微分喷头实物图]

3.1 技术原理及工艺特点

聚合物高分子熔体在熔体微分静电纺丝过程中高压静电场下主要分为3个阶段:第一阶段,熔体从喷头喷出初步进入电场,在自由端面自组织微分形成泰勒锥;第二阶段,当电压大于阈值电压时,泰勒锥喷射形成稳定射流;第三阶段,射流固化拉伸形成纤维。其中泰勒锥个数及射流根数与纺丝效率有关,因此在一定的自由端面上,想要提高射流根数,就要降低射流间距。为了揭示射流间距控制机理,本实验室以锥形喷头为模型,将多射流简化为沿周向均布伸展、沿轴向波动的波形,进行二维波形分析,验证了在溶液静电纺丝中射流间距公式在熔体微分静电纺丝工艺中的适用性,获得的熔体微分静电纺丝射流间距的关联公式见式(1)^[31]。

$$\lambda_0 = 12\gamma / [2\epsilon E_0^2 + \sqrt{(2\epsilon E_0^2)^2 - 12\gamma\rho g}] \quad (1)$$

式中, λ_0 为射流间距,mm; γ 为表面张力系数,N/m; ϵ 为空气相对介电常数,1; E_0 为电场强度,V/m; ρ 为材料密度,kg/m³;g为重力常数,9.8N/kg。

由式(1)可发现,射流间距与材料密度、表面张力系数、介电常数及电场强度相关。因此,可以通过调节高分子材料的黏度和电场强度来控制射流间距。但电场强度调节限制较大,通常会对高分子聚合物进行改性,因此一般通过调节其黏度来达到控制射流间距的目的。在实验中发现,当黏度越小时,射流间距越小^[31]。

在纤维细化方面,可从纺丝材料与纺丝装置两方面进行改进。其中通过对纺丝材料进行改性,降低纤维细度。此外,在熔体微分静电纺丝装置的基础上,引进气流辅助装置。气流辅助分为上吹风和下吸风(负压气流辅助)。其中上吹风是在纺丝喷头中心加入高速气流,气流从喷头处和熔体纤维一起喷出,且纤维束在两侧压差下向中心聚拢,使纤维在气流鞭动与静电场力同时作用下被拉伸细化^[32];下吸风也就是负压气流辅助,在中空电极板处安装气动抽风机,由于高速气流的流动在电极板上部形成负压,将纤维引入下部气流场。这样在纺丝区域中从上到下分别构建了一个静电场和一个气流场两个纤维拉伸区域,从而使熔体在静电场中自组织形成射流固化成纤维得到初次拉伸,进入气流场之后进行二次拉伸,以达到纤维被充分拉伸细化的效果。装置示意图及纺丝图见图2。

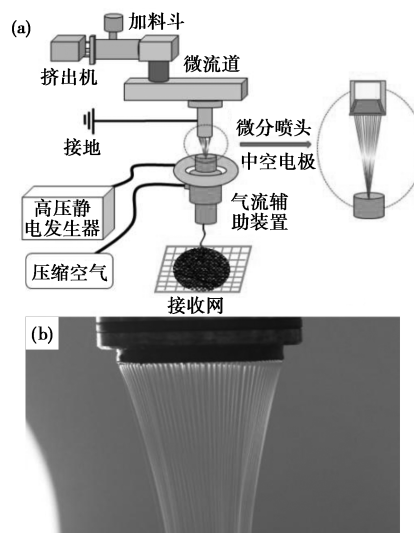


图2 下吸风熔体微分静电纺丝装置
[(a)下吸风装置示意图;(b)下吸风纺丝图]

3.2 批量化生产

北京化工大学机电工程学院英蓝实验室采用模块化设计,利用熔体微分静电纺丝原理、气流辅助技术及材料改性等关键技术,以实验室各项研究成果为基础,历经小试设备、中式设备,最终研制成

功世界首套聚合物熔体微分电纺工业化生产线,首次实现了熔体静电纺丝批量化生产。

在工业批量化生产的研究进程中发现,高聚物熔体电纺宏量制备中成膜均匀性差的问题是阻碍其工业化进程中的一大难题。为解决这一难题,实验室创新性地采用电场均化复合电极板技术和电场动态调控技术,使成膜均匀性得到显著提高,如图 3 所示。

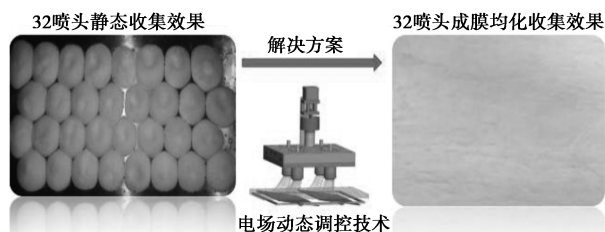


图 3 电场动态调控技术

4 结语

熔体静电纺丝的研究工作虽然进展缓慢,但是随着研究者和工业界对其认识的逐渐加深,越来越受到重视,并达成一些共识:熔体静电纺丝不使用溶剂,是一种绿色制造方法;有很多区别于溶液静电纺丝的工艺特点需要注意;用于制备三维可控的高孔隙率的组织工程支架具有优势;对温湿度环境要求较低,产业化前景良好。

基于以上熔体静电纺丝研究现状和特点,笔者认为以下几点为熔体静电纺丝研究工作的重点和难点:(1)缺少针对熔体静电纺丝的专用材料,需要在专用材料的研究中投入更多的工作;(2)可制备表面光滑且连续的微/纳米纤维,但制造百纳米级纤维具有一定的难度,因此在纤维细化方面仍然需要进一步研究;(3)熔体静电纺丝理论支持不足,需要加深对熔体静电纺丝泰勒锥形成机理研究,为熔体静电纺丝进一步发展提供理论支持。

参考文献

- [1] Naeimirad M, Zadhoush A, Kotek R, et al. Recent advances in core/shell bicomponent fibers and nanofibers: a review[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018.
- [2] Richard Kotek. Recent advances in polymer fibers[J]. Polymer Reviews, 2008, 48(2): 221-229.
- [3] Kotek R. Advances in the production of poly(ethylene naphthalate) fibers[J]. Polymer Reviews, 2008, 48(2): 392-421.
- [4] Kim M, Kim Y K, Sang K L, et al. Efficient visible light-induced H_2 production by $Au@CdS/TiO_2$ nanofibers: Synergistic effect of core-shell structured $Au@CdS$ and densely packed TiO_2 nanoparticles[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 166-167(10): 423-431.
- [5] Persano L, Camposeo A, Tekmen C, et al. Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: a review[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2013, 298(5): 504-520.
- [6] Prakobna K, Galland S, Berglund L A. High-performance and moisture-stable cellulose-starch nanocomposites based on bioinspired core-shell nanofibers [J]. Biomacromolecules, 2015, 16(3): 904-12.
- [7] Perez R A, Kim H W. Core-shell designed scaffolds for drug delivery and tissue engineering[J]. Acta Biomaterialia, 2015, 21: 2-19.
- [8] Ramakrishna S, Fujihara K, Teo W E, et al. Electrospun nanofibers: solving global issues[J]. Materials Today, 2006, 9(3): 40-50.
- [9] Reneker D H, Chun I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning[J]. Nanotechnology, 1996, 7(3): 216-223.
- [10] Bhardwaj N, Kundu S C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique[J]. Biotechnology Advances, 2010, 28(3): 325-347.
- [11] Persano L, Camposeo A, Tekmen C, et al. Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: a review[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2013, 298(5): 504-520.
- [12] Teo W E, Ramakrishna S. Electrospun fibre bundle made of aligned nanofibres over two fixed points[J]. Nanotechnology, 2006, 17(14): 89-106.
- [13] Taylor G S. Electrically driven jets[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1969, 313: 453-475.
- [14] Taylor G. Electrically driven jets[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1969, 313(1515): 453-475.
- [15] Yarin A L, Zussman E. Upward needleless electro spinning of multiple nanofibers[J]. Polymer, 2004, 45(9): 2977-2980.
- [16] Larrondo L, Manley R S J. Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 1981, 19(6): 909-920.
- [17] Cho D, Zhmayev E, Joo Y L. Structural studies of electrospun nylon 6 fibers from solution and melt[J]. Polymer, 2011, 52(20): 4600-4609.
- [18] Zhmayev E, Cho D, Yong L J. Electrohydrodynamic quenching in polymer melt electrospinning[J]. Physics of Fluids, 2011, 23(7): 1917.
- [19] Lyons J M. Melt-electrospinning of thermoplastic polymers: an experimental and theoretical analysis[D]. Drexel University, 2004.
- [20] Liu Y, Deng R, Hao M, et al. Orthogonal design study on factors effecting on fibers diameter of melt electrospinning[J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 50(10): 2074-2078.

(下转第 36 页)