

DOI: 10. 13475/j. fzx. 20180802309

聚合物熔体法制备纳米纤维技术研究现状

陈明军, 张有忱, 杜琳, 李好义, 丁玉梅, 杨卫民

(北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029)

摘要 针对聚合物熔体法生产纳米纤维效率低、性能不稳定, 无法规模化应用的现状, 对熔体法制备纳米纤维技术进行了综述。首先根据熔体法制备纳米纤维原理, 对现有熔体法制备纳米纤维方法进行分类和对比分析, 并结合研究现状, 认为将不同单一纳米纤维制备方法进行有机组合是熔体法制备纳米纤维的发展趋势; 然后详细综述了熔体法制备纳米纤维的工艺参数与纤维线密度之间的关系, 揭示了熔体法纺纳米纤维细化技术的共性问题; 最后介绍了熔体微分静电纺丝技术在纳米纤维制备方面的主要成果, 通过机制揭示、工艺优化、材料改性等关键技术, 熔体微分静电纺丝技术实现了平均直径小于 500 nm 纤维的规模化制备。

关键词 纳米纤维; 海岛纺丝; 熔体静电纺丝; 熔喷纺丝; 离心纺丝

中图分类号: TQ 340. 64 文献标志码: A

Review on processes of nanofiber prepared by polymer melt method

CHEN Mingjun, ZHANG Youchen, DU Lin, LI Haoyi, DING Yumei, YANG Weimin

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

Abstract Aiming at the present status of low production efficiency, unstable performance and incapability of realizing large-scale application of nanofibers produced by polymer melt method, the current processes of preparing polymer nanofibers by melt were reviewed. First, current melt preparation methods of nanofiber were classified, compared and analyzed based on the principle of melt method. By combining the present research status, it was suggested that the combination of single nanofiber preparation methods is the development tendency of the preparation of melt nanofiber. Then the relationship between process parameters and fiber fineness was reviewed in detail, and the common problems in melt nanofiber preparation were revealed. In the end, the achievements and main processes of melt differential electrospinning were introduced. The large-scale production of nanofiber with the average diameter below 500 nm is realized by analyzing the mechanics, optimizing the process parameters of melt differential electrospinning technology as well as modifying materials.

Keywords nanofiber; island in sea spinning; melt electrospinning; melt blowing spinning; centrifugal spinning

经过二十多年的研究与发展, 聚合物纳米纤维在高效过滤、生物医疗、电池隔膜等领域的优异性能已经得到大量的科学验证^[1]。聚合物纳米纤维走出实验室、走向商品化已成为当前该研究领域的热门主题, 其中高效、稳定、可控的制备技术是纳米纤维商品化过程中的重要保障^[2]。尽管在实验室内已存在大量制备纳米纤维的方法, 但在纳米纤维批量化制备进程中仍将面临各种技术、经济及市场的

风险与挑战。

根据纳米纤维固化成纤的原理, 其制备方法主要分为溶液法和熔体法。溶液法是将聚合物溶解于溶剂中, 然后在外加力场(如静电排斥力^[3]、离心力^[4]、气流剪切力^[5])的作用下克服溶液内部的黏滞阻力, 使溶质得以牵伸, 并在溶剂的挥发中固化成纤。溶液法制备纳米纤维具有设备简单、纤维直径细、对材料适应能力强的优点, 但由毒性溶剂所带来的安全生产

收稿日期: 2018-08-07 修回日期: 2018-08-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0302000); 国家自然科学基金项目(51603009)

第一作者简介: 陈明军(1987—), 男, 博士生。主要研究方向为聚合物熔体静电纺丝技术。

通信作者: 李好义, E-mail: lhy@mail.buct.edu.cn。

问题、制品毒性残留及环境保护问题严重制约了溶液法纳米纤维的规模化制备。除此之外,对于商业广泛使用的聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚苯硫醚(PPS)等热塑性材料,常温下没有适合的溶剂,无法通过溶液法制备纳米纤维^[1]。因此,采用熔体法代替溶液法,规避了溶剂使用所产生的困扰,是聚合物纳米纤维绿色高效制备的重要途径。

熔体法是将聚合物加热至熔融状态,然后在外加力场(如机械牵伸力^[2]、离心力^[6]、气流剪切力^[7]、静电力^[8])作用下,克服高聚物分子之间的黏滞阻力,将熔体射流进行拉伸,并随着熔体的冷却而凝固成纤的方法。传统熔体法被大量应用于商业聚合物纤维的制备中,但由于聚合物熔体的黏度高,传统工艺及设备受限,想要获得纳米尺度范围的纤维极其困难,相关的研究报道也较少受到关注。

随着对熔体法制备纳米纤维机制认识的不断加深,通过对传统熔体纺丝工艺的改进以及新方法的研发,研究人员已通过离心纺丝法^[6]、熔喷法^[7]、静

电纺丝法^[8]及海岛法^[9-10]等成功实现了纳米纤维的制备,但至今还鲜有相关文献对熔体法制备纳米纤维进行全面的综述。本文从熔体法制备纳米纤维原理出发,从纤维细化角度对熔体法制备纳米纤维的研究现状进行系统梳理和综合对比,以期揭示熔体法制备纳米纤维的共性问题,增加对熔体法制备纳米纤维机制及发展方向的认识,为聚合物纳米纤维高效绿色制备的发展提供一定参考。

1 聚合物熔体法制备纳米纤维方法

根据纳米纤维成形机制,聚合物熔体纳米纤维制备方法主要分为 2 大类,如图 1 所示。

由图 1 可知,外力驱动方式对纤维进行拉伸细化,主要包括离心纺丝^[6]、熔喷纺丝^[7]和静电纺丝^[8];另一类是利用相分离的方法制备纳米纤维,主要包括共轭海岛^[9]和共混海岛法^[11]。在这 2 大类的基础上,通过对不同方法的组合,形成了多种复

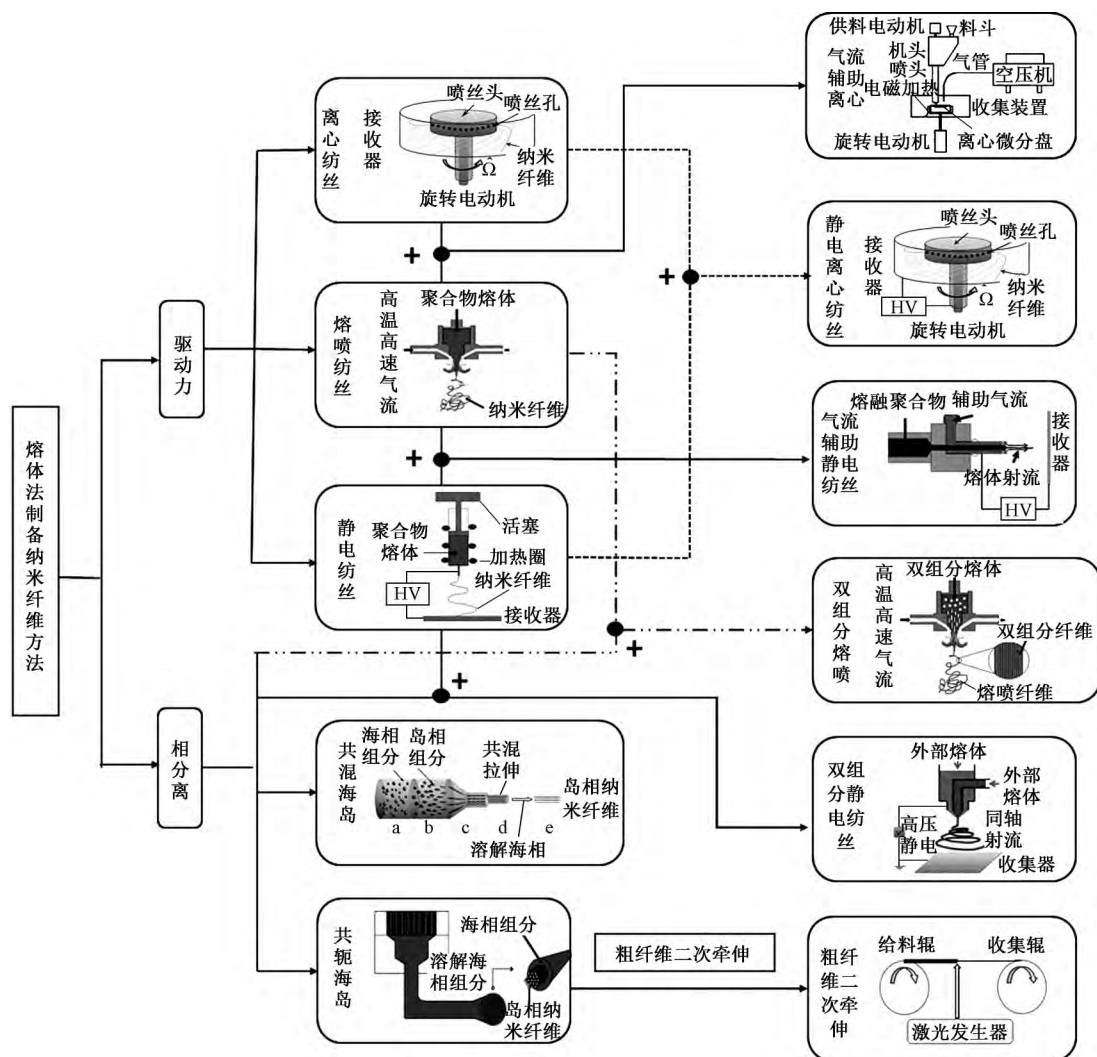


图 1 熔体纳米纤维制备方法导图

Fig. 1 Classification chart of melt nanofiber preparation methods

合纺丝方法,如离心静电法^[12]、气流辅助离心法^[13]、气流辅助静电法^[14]、双组分静电纺丝法^[15-16]及双组分熔喷法^[17]。

1.1 聚合物熔体纳米纤维制备原理

以外力驱动制备纳米纤维的方法具有 2 个典型的工艺阶段,即:熔体射流的形成阶段和熔体射流的牵伸细化阶段^[1,4]。在射流形成阶段,只有当驱动力大于熔体表面的张力与黏滞阻力之和时,熔体射流才能在喷丝孔末端形成,如离心盘的转速必须超过临界转速才能形成射流^[4],静电电压必须大于临界电压才能形成带电熔体射流^[18]。在熔体射流的牵伸细化阶段,驱动力克服了高分子内部的黏性阻力,使其内部的分子链发生相对运动,从而使射流主体快速变细,与此同时,熔体射流向环境空气传递热量,温度降低凝固成纤。驱动力的大小、驱动时间的长短、环境温度的高低对纤维直径和形貌的形成具有重要的影响。

以相分离原理制备纳米纤维的方法是基于两相材料之间表面能和黏度的差异,利用“海相”组分对“岛相”组分进行分散、包裹、流动剪切细化,并在传

统机械牵伸细化方式下形成粗纤维;然后采用选择性溶剂将粗纤维中“海相”组分溶解,从而获得“岛相”纳米纤维。2 种组分的表面能、黏度、混合配比以及溶解性差异对纤维直径和形貌具有重要影响。

1.2 熔体法制备纳米纤维技术特点

不同聚合物熔体法制备纳米纤维技术在生产效率、生产成本以及制备的纤维直径、形貌等方面具有很大的差异,表 1 归纳了聚合物熔体法制备纳米纤维的主要技术特点。熔喷法和共轭海岛法已初步实现了熔体纳米纤维的商业化制备,其中 Hill 公司制备的熔喷 PP 纤维直径普遍小于 500 nm^[19-20],共轭海岛相纤维直径可达 300 nm^[19],其关键技术是通过加工超细喷丝孔^[20-21],并对聚合物熔体流量进行精确微量控制,但存在喷丝组件制造成本高、喷丝孔易堵塞的问题。共混海岛法具有生产设备简单、纤维生产效率高的优点,但纤维形貌和直径分布难以控制,有毒溶剂的使用限制了纤维在生物医疗等领域的应用。熔体静电纺丝具有优良的纤维形貌且没有有毒溶剂残留,在生物医疗、电池隔膜等高附加值领域具有巨大的应用潜力^[1]。

表 1 聚合物熔体法制备纳米纤维技术特点

Tab. 1 Characteristics of melt nanofiber preparation methods

纺丝方法	制备纳米纤维关键技术	主要材料	纤维特点	优点	缺点
离心纺丝	提高离心盘转速	PP ^[6] 、PBT ^[22] 、PCL ^[23] 、PET ^[24]	纤维直径分布范围较宽,形貌差异大	纺丝效率高,能量消耗较低	离心转速高,大于 10 000 r/min,对设备制造精度要求高
熔喷法	提高压缩空气与聚合物流量的比值 ^[7,25]	PP ^[26] 、PBT ^[7] 、PMP ^[27] 、PLA ^[28]	纤维直径分布范围较宽,形貌差异大	纺丝效率高;改造现有的熔喷线能极大地节约投资成本和缩短建设周期	能量消耗大,微细喷丝孔易被堵塞
静电纺丝	提高聚合物导电性能 ^[29] 或增设气流辅助 ^[14]	PP ^[29] 、PLA ^[30] 、PI ^[31] 、PA6 ^[32] 、PCL ^[33]	连续长纤维,纤维直径分布范围窄,形貌差异小 纳米纤维有规律的连续分布在海相中,具有较强的力学性能和较高的取向度	可长时间可控制备直径和形貌稳定的纳米纤维 ^[1] ,能量消耗低	生产效率低,适用材料种类少,材料改性影响纤维性能
共轭海岛	精密喷丝板的设计、制造	PET ^[34] 、PA6 ^[9]	纤维不连续,随机分布在海相中,纤维的直径分布范围广	海相组分质量比小于 30%,生产效率高,设备简单,每个喷丝孔的纳米纤维生产效率可达 1.2 g/min ^[11]	喷丝头制造成本高,需要激光打孔或电路板印刷技术制造 ^[20-21] ,适用的材料有限
共混海岛	调控 2 种聚合物的表面能、黏度、混合配比	PP ^[11] 、PTT ^[11] 、PE ^[35] 、PLA ^[36]			质量分数 70% 以上为海相成分 ^[11] ,溶解“海相”的溶剂会对环境造成压力

注: PP—聚丙烯; PBT—聚对苯二甲酸丁二醇酯; PCL—聚己内酯; PET—聚对苯二甲酸乙二醇酯; PMP—聚甲基戊烯; PLA—聚乳酸; PA6—聚酰胺 6; PE—聚乙烯; PTT—聚对苯二甲酸丙二醇酯。

1.3 复合熔体法制备纳米纤维

随着对纺丝原理认识的不断深入,为解决单一纺丝法制备纳米纤维存在的难题,研究人员通过对传统纺丝方法进行叠加,形成了多种复合纺丝方法。

纤维细化方面,在离心纺丝法中引入气流辅助^[13],在静电纺丝法中加入热气流辅助^[14],在熔喷

法中引入相分离原理^[17]等都能有效地进一步减小纤维的直径。在获得特定结构的纳米纤维制备方面:离心静电法使制备的纳米纤维具有更高的取向度^[37];双组分熔体静电纺丝^[15-16]在能源管理和药物释放领域具有广泛的应用前景。根据纳米纤维产品的性能要求,将多种纺丝方法进行有机组合是熔体法制备纳米纤维技术的发展趋势。

2 纳米纤维细化工艺

聚合物熔体性质和纺丝工艺参数是影响纤维直径的主要因素。同种材料通过不同的方法制备纳米纤维时,工艺参数、纤维直径及生产效率均有很大的差别。

表 2 示出了典型聚合物熔体纳米纤维的制备工艺参数。随着各种纺丝方法的组合叠加,影响纤维直径的因素增多,各因素之间的耦合关系变得更加复杂,因此,把握纺丝过程中各参数对纤维直径影响的基本规律,对于纤维的细化及纺丝新方法的提出具有重要的指导作用。

表 2 典型聚合物熔体纳米纤维制备工艺

Tab. 2 Typical polymer melt nanofibers preparation process

材料	制备方法	黏性相关属性	温度/ ℃	主要工艺参数	聚合物 流量	针头直 径/mm	纤维平均 直径/ μm	参考 文献
PP	离心纺丝	熔融指数: 1 550 g/(10 min)	225	离心转速为 12 000 r/min	0.04 ~ 0.08 g/(min·孔)	—	0.441	[6]
PP	熔喷纺丝	黏度: 15 Pa·s	220	空气温度为 220 ℃, 空气流速/聚合物流速为 8	0.035 g/(min·孔)	0.2	0.3	[7]
PP	静电纺丝	黏度: 33 Pa·s	270	Irgatec CR76 含量为 1.5%, 电压为 20 kV	0.05 mL/h	0.58	0.84	[29]
PP	共混海岛	黏度: PP 为 200 Pa·s, CAB 为 420 Pa·s	240	CAB/PP 质量比为 80:20	1.2 g/min	2.0	0.287	[11]
PLA	熔喷纺丝	熔融指数: 2 160 g/(10 min)*	244	空气流速为 2.3 m ³ /min; 电压为 20 kV,接收距离为	0.025 g/(min·孔)	0.025	0.5	[28]
PLA	静电纺丝	黏度: 120 Pa·s	255	10 cm; 环境辅助温度为 80 ℃	0.01 mL/(min·孔)	0.16	0.8	[41]
PLA	共混海岛	—	200	PLA/PVA 质量比为 30:70	—	1.0	0.06	[42]
PBT	离心纺丝	黏度: 0.88 Pa·s	320	离心转速为 12 000 r/min	<0.08 g/(min·孔)	0.25	1.17	[22]
PBT	熔喷纺丝	黏度: 137 Pa·s	265	空气温度 265 ℃,空气流速/聚合 物流量为 10	0.035 g/(min·孔)	0.2	0.44	[7]
PBT	共混海岛	黏度: PBT 为 200 Pa·s, CAB 为 100 Pa·s	240	CAB/PBT 质量比为 80/20	1.2 g/min	2.0	0.137	[43]
PET	离心纺丝	—	250	离心转速为 2 400 r/min	5 g/min	无针	2 ± 0.8	[24]
PET	静电纺丝	—	激光功率 4 ~ 7 W	电压为 18 ~ 20 kV,接收距离为 2.5 cm	棒料 1 ~ 3 mm/min	0.2 ~ 0.5	1.7 ~ 4	[1]
PET	共混海岛	—	—	岛相数量约 1 000 个	—	—	0.7	[34]
PET	共混海岛	黏度: PET 为 35 Pa·s, CAB 为 70 Pa·s	240	CAB/PET 质量比为 80:20	1.2 g/min	2.0	1.0	[10]

注: 1) 海岛法中的聚合物流量是“岛相”材料的流量; 2) 离心纺丝的喷头流量通过纤维产量获得; 3) * 表示黏度可根据材料牌号查手册获得; 4) CAB 为乙酸丁酸纤维素。

2.1 材料特性与纤维线密度的关系

黏度是决定材料是否能够被制备成纳米纤维的关键因素: 黏度太低, 聚合物熔体抵抗牵伸的阻力不足, 纤维易断裂甚至形成珠状结构, 影响纤维形貌^[7]; 黏度太高, 高分子链段之间相对运动阻力大, 纤维细化困难。聚合物黏度主要受到材料属性、改性剂及工艺温度的影响。

聚合物分子量大小及分子链的空间立构形式是影响聚合物熔体黏度的主要因素。Lyons 等^[38]采用静电纺丝制备 PP 纳米纤维, 研究结果显示, 当聚合物分子量由 580 000 降到 12 000 时, 纤维直径由 466 μm 降到了 3.55 μm ; 全同立构 PP 纤维的平均直径小于无规立构 PP 纤维。Mikko 等^[39]采用特征黏度为 1.6 dL/g 和 5.15 dL/g 的 2 种聚乳酸(PLA) 进行离心纺丝发现, 高黏度 PLA 的制品成片状, 无

法形成纤维。通过进一步对成形纤维固有黏度的测量与分析, 推测出 PLA 离心纺丝最佳的特征黏度范围为 0.8 ~ 1.2 dL/g。

在材料中添加改性剂是一种改变材料黏性的重要方法, 主要改性剂种类有分子链剪切剂和降黏剂。Dalton 等^[29]在 PP 材料中加入质量分数为 1.5% 的分子链剪切剂(Irgatec CR76)后, 纤维平均直径从 35.6 μm 降到 840 nm。Qin 等^[30]研究了柠檬酸(ATBC)降黏剂对静电纺丝 PLA 纤维线密度的影响, 当 ATBC 的含量从 0 增加到 6% 时, 纤维平均直径由 1.75 μm 降到 420 nm。

除此之外, 在材料中加入导电能力强的添加剂, 可有效地提高静电纺丝方法中聚合物熔体受到的电场力, 进而降低纤维的线密度。Nayak 等^[40]在低黏度聚丙烯中加入油酸盐和氯化钠, 将聚合物熔体的

导电率从 10^{-9} S/cm 提高到 10^{-6} S/cm, 制备的纤维平均直径从 $4\ \mu\text{m}$ 左右降到 $0.3\ \mu\text{m}$ 左右。

2.2 工艺温度与纤维线密度的关系

在一定范围内提高纺丝温度可降低聚合物熔体的黏度, 有助于纤维细化, 但温度过高, 聚合物黏度太小, 会导致纤维断裂甚至出现珠状现象。对于热敏感性材料, 温度过高会导致材料的降解。O'Haire^[44]对离心纺 PP 纤维进行了详细的研究, 在转速为 $12\ 000\ \text{r}/\text{min}$ 的条件下, 当纺丝温度为 $170\ ^\circ\text{C}$ 时, PP 熔体黏度太大, 无法通过纺丝孔; 当纺丝温度升高到 $180\ ^\circ\text{C}$ 时, 成功制备出表面光滑的圆形纤维; 随着温度的升高, 纤维直径逐渐变细; 当温度升高到 $220\ ^\circ\text{C}$ 时, 纤维膜中出现了零星的串珠结构; 当温度升高至 $230\ ^\circ\text{C}$ 时, 纤维制品中出现大量的珠状结构, 严重影响纤维性能。李好义^[45]和 Zhou 等^[41]在熔体静电纺丝实验研究中, 分别观察到类似的现象。Ellison 等^[7]采用熔喷法制备 PP 纳米纤维的实验中, 将纺丝温度从 $180\ ^\circ\text{C}$ 升高至 $220\ ^\circ\text{C}$ 时, 纤维平均直径从 $0.45\ \mu\text{m}$ 降到 $0.30\ \mu\text{m}$, 但纤维膜中有零星的串珠出现。除此之外, 热敏感材料如 PLA, 在比熔点高 $10\ ^\circ\text{C}$ 以上便易快速降解, 因此, 应进行分区段设置加热温度, 尽量减少材料在高温区的滞留时间。

2.3 聚合物流量与纤维线密度的关系

聚合物流量降低, 单位体积熔体受到的牵伸能量越大, 制备的纤维直径越细, 但纳米纤维的生产效率也会随之降低。Zhou 等^[41]采用高速摄像机观察纺丝线上熔体流的运动状态发现, 在同样的纺丝条件下, 将 PLA 熔体的流量从 $0.05\ \text{mL}/\text{min}$ 降到 $0.02\ \text{mL}/\text{min}$ 时, 熔体射流的“鞭动效应”明显加剧, 推测其原因是单位熔体体积内的电荷量增加, 使作用于单位体积的能量增加。Hassan 等^[26]将熔喷模头中每个孔的聚合物流量从 $0.1\ \text{g}/\text{min}$ 降到 $0.025\ \text{g}/\text{min}$ 时, 纤维的平均直径从 $1.2\ \mu\text{m}$ 降至 $0.7\ \mu\text{m}$, 认为是随着聚合物流量的降低, 单位体积熔体受到了更多气流牵伸力。熔体离心纺丝未见聚合物流量与纤维线密度关系的报道, 但 Dabirian 等^[46]研究溶液离心纺丝时发现, 将给料量从 $1.31\ \text{mL}/\text{h}$ 降到 $0.91\ \text{mL}/\text{h}$ 时, 纤维直径从 $571\ \text{nm}$ 降到 $422\ \text{nm}$ 。

2.4 驱动力与纤维线密度的关系

驱动力越大, 作用时间越长, 制备的纳米纤维越细, 但是当驱动力瞬间过大时, 纤维易断裂, 甚至在纤维膜中出现珠串等现象。O'Haire^[44]在研究 PP 离心纺丝过程中发现, 只有当转速达到 $11\ 000\ \text{r}/\text{min}$ 以上时, 熔体射流才在喷丝孔末端形

成; 随着转速的提高, 纤维直径逐渐降低, 纤维中短纤维含量也逐渐增多; 当离心转速达到 $17\ 000\ \text{r}/\text{min}$ 时, 纤维膜中出现大量的珠状结构, 认为是离心力太大, 使射流形成受到干扰所造成的。Ruamsuk 等^[27]研究了熔喷气流流量与纤维直径之间的关系, 在 PMP 流量保持 $0.6\ \text{g}/\text{min}$ 的条件下, 逐渐将气流流量从 $100\ \text{L}/\text{min}$ 升到 $300\ \text{L}/\text{min}$, 纤维的平均直径从 $6.8\ \mu\text{m}$ 降到 $3.9\ \mu\text{m}$, 但纺丝过程逐渐从稳定连续射流变为不稳定连续射流, 最后演变为不稳定间断射流, 虽然纤维平均直径降低了, 但纤维直径的分布范围逐渐变大。熔体静电纺丝研究结果普遍显示, 随着电压的升高, 纤维的平均直径逐渐降低^[18, 47]。

在一定程度上改变接收器与喷丝板之间的距离, 可延长驱动力对纤维的作用时间, 当纺丝距离过长时, 由于纤维之间相互缠绕, 反而使直径有所增加, 纤维直径的分布范围也提高。邓荣坚等^[47]的研究结果显示, 在相同的电场力作用下, 纤维直径随着纺丝距离呈现先减小后增加的趋势。Zhao 等^[48]研究了熔喷纺丝距离与纤维直径的关系得出, 随着纺丝距离的增加, 纤维直径普遍逐渐降低, 但当纺丝距离达到一定值后, 纤维直径不再有明显的变化, 对于个别材料, 纺丝距离越长, 纤维直径反而增加。

改变纺丝区域的条件, 可强化驱动力对纤维的细化效果。在熔喷工艺中, 研究人员通过在纺丝区域设置气流限制器^[49]、百叶窗风^[50]、拉尔环^[51]延长高速气流对纤维的作用时间, 经模拟或实验证实, 增设延长气流减速装置在一定程度上有助于纤维的细化。Suzuki 等^[52]在纺丝路径上设置了负压牵伸器, 能够解决正压气流横向脉动强度大而导致纤维形貌差的问题, 使纤维直径分布更加集中。在静电纺丝工艺中, 将纺丝区域抽成真空^[53]或填充氩气^[54]以提高环境气体的介电常数, 可获得更高的静电电压, 使纤维得到进一步细化。杨卫民等^[30, 55]在熔体静电纺丝区域中增加负压抽吸气流, 利用耦合力场对纤维进行细化, 使熔体静电纺丝纤维直径达到 $500\ \text{nm}$ 范围以内。

3 熔体微分静电纺丝技术

熔体静电纺丝纳米纤维具有形貌好、直径分布范围小的优点, 相对于其他熔体法制备的纳米纤维, 在生物医疗、电池隔膜等高附加值领域具有明显的优势^[1]。传统毛细管针头熔体静电纺丝效率较低, 不能满足日益增长的纳米纤维用量的需要, 高效绿色熔体静电纺丝方法、工艺及装备的研发受到了越来越多的关注^[1]。

本文研究团队受自然界中瀑布“水溢自流”自然现象的启发,发明了伞状微分喷头,通过原理揭示、工艺优化等手段实现了平均直径小于 500 nm 纤维的可控制备^[30, 55],并研制了首套熔体微分静电纺丝工业化生产线,生产效率可达 6 kg/h^[45],为熔体纳米纤维的规模化应用奠定了基础。

3.1 熔体微分静电纺丝原理

熔体微分静电纺丝以伞形微分喷头为核心部件,通过微流道设计,使聚合物熔体均匀分配到微分喷头入口。从微分喷头入口到末端的流动过程中,随着喷头表面积的不断增大,聚合物熔体厚度进一步减小。受高压静电场的诱导,在微分喷头末端,聚合物熔体将形成一圈射流喷向接收端,如图 2 所示。通过对电压强度、熔体黏度、熔体供给量及辅助气流速度的调控,使射流的最小间距可达到 1.1 mm,单喷头射流数量达到 80 多根,明显提高了熔体静电纺丝的效率^[56]。

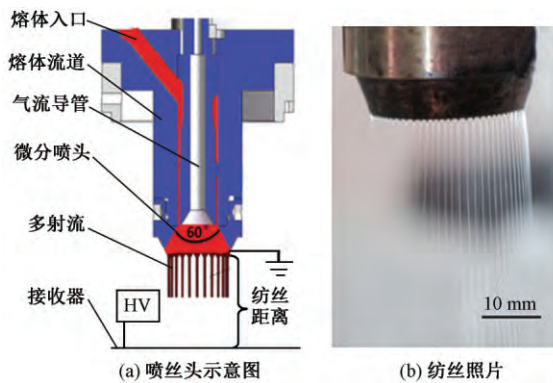


图 2 熔体微分静电纺丝原理

Fig. 2 Principle of melt differential electrospinning.

(a) Schematics; (b) Picture of melt differential electrospinning

3.2 纤维细化关键技术

针对聚合物熔体黏度高,难以制备 500 nm 范围内纳米纤维的现状,从机制揭示、方法改进及材料改性等方面入手,成功制备了平均直径为 420 nm 的 PP 纤维^[55]和平均直径为 256 nm 的 PLA 纤维^[30]。

本团队研究采用酚醛微球粒子示踪法再现了聚合物熔体微元在射流过程中的运动轨迹,主要包括直线下落阶段、不稳定阶段和固化阶段^[57],并采用一步耗散动力学方法模拟了熔体微元的运动轨迹^[57],揭示了熔体静电纺丝“拔河效应”的纤维细化机制,有助于加深研究者对熔体静电纺丝带电流牵伸细化的认识。

针对电场力牵伸能力不足,纤维细化难的问题,首次引入中部带电电极板和负压气流辅助牵伸细化技术^[30],使聚合物熔体射流同时受到电场力及负压

气流剪切力的耦合牵伸作用。相比于正压气流辅助细化^[58],负压气流辅助不会对泰勒锥的形貌产生影响,纤维形貌和直径等性能都更好,实验结果显示,随着气流速度的增大,纤维直径呈明显下降趋势^[30]。

同时,尝试了多种改性剂降低 PP、PLA 熔体聚合物的黏度,最终在硬脂酸质量分数为 4%,气流速度为 29 m/s 的条件下,制备了平均直径为 420 nm 的 PP 纤维^[55];在柠檬酸(ATBC)质量分数为 6%,负压辅助气流速度为 25 m/s 的条件下,制备了平均直径为 256 nm 的 PLA 纤维^[30]。

3.3 熔体微分静电纺丝批量化生产线

熔体微分静电纺丝批量化生产线采用模块化设计,利用熔体微分静电纺丝原理、多场耦合牵伸技术、材料改性等关键技术,实现了纳米纤维的批量化生产。

图 3 示出熔体微分静电纺丝批量化生产的照片。该生产线的主要工艺参数为:纤维直径分布范围为 200 ~ 800 nm,纤维直径方差为 0.19;纳米纤维膜密度为 5 ~ 130 g/m²,纳米纤维膜幅宽为 1.6 m;铺网工作速度为 1 ~ 10 m/min;生产能力为 300 ~ 600 g/h,可通过模块扩展方式扩展到 6 kg/h^[45]。



图 3 熔体微分静电纺丝产业化生产线

Fig. 3 Industrial production line of melt differential electrospinning

4 结束语

聚合物熔体法制备纳米纤维不需要使用有机溶剂,是一种绿色环保高效的纳米纤维制备方法。虽然聚合物熔体黏度高,制备纳米纤维困难大,但通过对传统工艺的优化和新方法的发明,熔体法制备大部分热塑性聚合物纳米纤维的高效性及相对溶液纺丝技术的优越性已得到验证。尽管如此,在今后的研究中可围绕以下 3 个方面进一步推进熔体法纳米纤维的研究。

1) 虽然改进传统熔体纺丝法使纤维进入纳米尺度的效果显著,但存在转速高、能耗大、效率低等问题。将多种单一纳米纤维制备方法进行有机组

合,应用于纤维牵伸细化,是聚合物熔体纳米纤维制备方法的发展趋势。

2) 在聚合物熔体黏度、给料量、驱动力不匹配的情况下,纤维要么牵伸不充分,要么容易出现珠状结构或滴料现象,因此,需深入研究聚合物黏度、驱动力及给料量之间的作用机制。另外,采用较小的牵伸力,延长牵伸时间是防止纤维断裂、出现珠状结构的另一途径。

3) 熔体微分静电纺丝以伞形微分喷头为核心部件,解决了传统毛细管熔体静电纺丝生产效率低的问题,将单位面积的射流数量提高了 80 多倍。虽然已实现典型材料平均直径小于 300 nm 纤维的批量化制备,仍需要进一步开发静电纺丝专用料,为纳米纤维的应用拓展打下坚实基础。 **FZXB**

参考文献:

- [1] BROWN T D, DALTONA P D, HUTMACHER D W. Melt electrospinning today: an opportune time for an emerging polymer process [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 56: 116 – 166.
- [2] PERSANO L, CAMPOSEO A, TEKMEK C, et al. Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: a review [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2013, 298(5): 504 – 520.
- [3] LUO C J, STOYANOV S D, STRIDE E, et al. Electrospinning versus fibre production methods: from specifics to technological convergence [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(13): 4708 – 4735.
- [4] ROGALSKI J J, BASTIAANSEN C W M, PEIJS T. Rotary jet spinning review: a potential high yield future for polymer nanofibers [J]. *Nanocomposites*, 2017, 3(4): 97 – 121.
- [5] MEDEIROS E S, GLENN G M, KLAMCZYNSKI A P, et al. Solution blow spinning: a new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(4): 2322 – 2330.
- [6] RAGHAVAN B, SOTO H, LOZANO K. Fabrication of melt spun polypropylene nanofibers by forcespinning [J]. *Journal of Engineered Fabrics & Fibers*, 2013, 8(1): 52 – 60.
- [7] ELLISON C J, PHATAK A, GILES D W, et al. Melt blown nanofibers: fiber diameter distributions and onset of fiber breakup [J]. *Polymer*, 2007, 48(11): 3306 – 3316.
- [8] ZHANG L H, DUAN X P, YAN X, et al. Recent advances in melt electrospinning [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(58): 53400 – 53414.
- [9] FEDOROVA N, POURDEYHIMI B. High strength nylon micro- and nanofiber based nonwovens via spunbonding [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(5): 3434 – 3442.
- [10] WANG D, SUN G. Formation and morphology of cellulose acetate butyrate (CAB) /polyolefin and CAB/ polyester in situ microfibrillar and lamellar hybrid blends [J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(8): 3587 – 3596.
- [11] WANG D, SUN G, CHIOU B S. A high-throughput, controllable, and environmentally benign fabrication process of thermoplastic nanofibers [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2007, 292(4): 407 – 414.
- [12] 李守猛, 伍先安, 丁玉梅, 等. 聚丙烯熔体微分离心静电纺丝工艺初探 [J]. *上海纺织科技*, 2018, 46(4): 20 – 22, 33.
- LI Shoumeng, WU Xian'an, DING Yumei, et al. Preliminary study on microfine centrifugal electrospinning of PP melt [J]. *Shanghai Textile Science & Technology*, 2018, 46(4): 20 – 22, 33.
- [13] 吴昌政, 丁玉梅, 李好义, 等. 熔体微分离心纺丝技术 [J]. *纺织学报*, 2016, 37(1): 16 – 22.
- WU Changzheng, DING Yumei, LI Haoyi, et al. Process of melt differential centrifugal spinning technology [J]. *Journal of Textile Research*, 2016, 37(1): 16 – 22.
- [14] ZHMAYEV E, CHO D, JOO Y L. Nanofibers from gasassisted polymer melt electrospinning [J]. *Polymer*, 2010, 51(18): 4140 – 4144.
- [15] DETTA N, BROWN T D, EDIN F K, et al. Melt electrospinning of polycaprolactone and its blends with poly(ethylene glycol) [J]. *Polymer International*, 2010, 59(11): 1558 – 1562.
- [16] NISHIKAWA G, YAMAMOTO M, AFIFI A M, et al. Structure of melt-electrospun poly(L-lactic acid) / poly(D-lactic acid) blend fibers [J]. *Sen-i Gakkaishi*, 2013, 69(6): 118 – 124.
- [17] WANG Z, LIU X, MACOSKO C W, et al. Nanofibers from water-extractable melt-blown immiscible polymer blends [J]. *Polymer*, 2016, 101: 269 – 273.
- [18] DASDEMIR M, TOPALBEKIROGLU M, DEMIR A. Electrospinning of thermoplastic polyurethane microfibers and nanofibers from polymer solution and melt [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(3): 1901 – 1908.
- [19] NAYAK R, PADHYE R, KYRATZIS I L, et al. Recent advances in nanofibre fabrication techniques [J]. *Textile Research Journal*, 2011, 82(2): 129 – 147.
- [20] World's best in Ultra-fine Bicomponent Micro-fibres. Hill Inc [EB/OL]. [2018 - 9 - 11]. <http://www.hillsinc.net/fibers/>.
- [21] 薛元, 孙世元, 孙明宝. 海岛纤维加工技术及其应用 [J]. *纺织导报*, 2003(5): 94 – 100.
- XUE Yuan, SUN Shiyuan, SUN Mingbao. Processing technology and application of island in sea fiber [J]. *China Textile Leader*, 2003(5): 94 – 100.

- [22] SHANMUGANATHAN K, FANG Y, CHOU D Y, et al. Solventless high throughput manufacturing of poly(butylene terephthalate) nanofibers [J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(8): 960–964.
- [23] ZANDER N E. Formation of melt and solution spun polycaprolactone fibers by centrifugal spinning [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(2): 41269.
- [24] CHEN H, YANG B, LIU C, et al. Effective method for high-throughput manufacturing of ultrafine fibres via needleless centrifugal spinning [J]. *Micro & Nano Letters*, 2015, 10(2): 81–84.
- [25] HAN W, BHAT G S, WANG X. Investigation of nanofiber breakup in the melt-blowing process [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(11): 3150–3156.
- [26] HASSAN M A, YEOM B Y, WILKIE A, et al. Fabrication of nanofiber meltblown membranes and their filtration properties [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 427: 336–344.
- [27] RUAMSUK R, TAKARADA W, KIKUTANI T. Fine filament formation behavior of polymethylpentene and polypropylene near spinneret in melt blowing process [J]. *International Polymer Process*, 2016, 31(2): 217–223.
- [28] HAMMONDS R L, GAZZOLA W H, BENSON R S. Physical and thermal characterization of polylactic acid meltblown nonwovens [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(15): 117–125.
- [29] DALTON P D, GRAFAHREND D, KLINKHAMMER K, et al. Electrospinning of polymer melts: phenomenological observations [J]. *Polymer*, 2007, 48(23): 6823–6833.
- [30] QIN Y X, CHENG L S, ZHANG Y P, et al. Efficient preparation of poly(lactic acid) nanofibers by melt differential electrospinning with addition of acetyl tributyl citrate [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(31): 46554.
- [31] SINGER J C, GIESA R, SCHMIDT H W. Shaping self-assembling small molecules into fibres by melt electrospinning [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(39): 9972–9976.
- [32] ZHMAYEV E, CHO D, YONG L J. Modeling of melt electrospinning for semi-crystalline polymers [J]. *Polymer*, 2010, 51(1): 274–290.
- [33] DALTON P D, GRAFAHREND D, KLINKHAMMER K, et al. Electrospinning of polymer melts: phenomenological observations [J]. *Polymer*, 2007, 48(23): 6823–6833.
- [34] KAMIYAMA M, SOEDA T, NAGAJIMA S, et al. Development and application of high-strength polyester nanofibers [J]. *Polymer Journal*, 2012, 44(10): 987–994.
- [35] WANG D, SUN G, CHIOU B S. Fabrication of tunable submicro- or nano-structured polyethylene materials from immiscible blends with cellulose acetate butyrate [J]. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2010, 293(8): 657–665.
- [36] ZHANG X, JIN G, MA W, et al. Fabrication and properties of poly(L-lactide) nanofibers via blend sea-island melt spinning [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(1): 41228.
- [37] PENG H, LIU Y, RAMAKRISHNA S. Recent development of centrifugal electrospinning [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(10): 44578.
- [38] LYONS J M. Melt-electrospinning of thermoplastic polymers: an experimental and theoretical analysis [J]. 2004, 1: 168–175.
- [39] HUTTUNEN M, KELLOMAKI M. A simple and high production rate manufacturing method for submicron polymer fibres [J]. *J Tissue Eng Regen Med*, 2011, 5(8): 239–243.
- [40] NAYAK R, KYRATZIS I L, TRUONG Y B, et al. Melt-electrospinning of polypropylene with conductive additives [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(17): 6387–6396.
- [41] ZHOU H, GREEN T B, JOO Y L. The thermal effects on electrospinning of polylactic acid melts [J]. *Polymer*, 2006, 47(21): 7497–7505.
- [42] TRAN N H A, BRNIG H, HINBER C, et al. Melt Spinning of biodegradable nanofibrillary structures from poly(lactic acid) and poly(vinyl alcohol) blends [J]. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2014, 299(2): 219–227.
- [43] LI M, XIAO R, SUN G. Formation and morphology development of poly(butylene terephthalate) nanofibers from poly(butylene terephthalate) /cellulose acetate butyrate immiscible blends [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2011, 51(5): 835–842.
- [44] O'HAIRE T. The production of ultrafine fibres using variations of the centrifugal spinning Technique [D]. Leeds: The University of Leeds 2015: 92–105.
- [45] 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: 53–55, 79. LI Haoyi. Principle, method, and equipment of melt differential electrospinning [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014: 53–55, 79.
- [46] DABIRIAN F, RAVANDI S A H, PISHEVAR A R. The effects of operating parameters on the fabrication of polyacrylonitrile nanofibers in electro-centrifuge spinning [J]. *Fibers & Polymers*, 2013, 14(9): 1497–1504.
- [47] DENG R, LIU Y, DING Y, et al. Melt electrospinning of low-density polyethylene having a low-melt flow index [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 114(1): 166–175.

- [48] ZHAO R , WADSWORTH L C. Study of polypropylene/ poly(ethylene terephthalate) bicomponent melt-blowing process: the fiber temperature and elongational viscosity profiles of the spinline [J]. *Journal of Applied Polymer Science* ,2003 ,89(4) : 1145 – 1150.
- [49] HASSAN M A , ANANTHARAMAIAH N , KHAN S A , et al. Computational fluid dynamics simulations and experiments of meltblown fibrous media: new die designs to enhance fiber attenuation and filtration quality [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* ,2016 ,55(7) : 2049 – 2058.
- [50] SHAMBAUGH R L , KRUTTY J D , SINGLETON S M. Melt blowing dies with louvers [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* , 2015 , 54 (51) : 12999 – 13004.
- [51] TAN D H , HERMAN P K , JANAKIRAMAN A , et al. Influence of laval nozzles on the air flow field in melt blowing apparatus [J]. *Chemical Engineering Science* , 2012 ,80: 342 – 348.
- [52] SUZUKI A , ARINO K. Poly(ethylene terephthalate) nanosheets prepared by CO₂-laser supersonic multi-drawing [J]. *Polymer* ,2010 ,51(8) : 1830 – 1836.
- [53] MITCHELL S B , SANDERS J E. A unique device for controlled electrospinning [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* ,2006 ,78A(1) : 110 – 120.
- [54] FANG J , SUTTON D , SUTTON D , et al. Needleless melt-electrospinning of polypropylene nanofibres [J]. *Journal of Nanomaterials* ,2012(3) : 16.
- [55] 马小路,李好义,谭晶,等 硬脂酸及辅助气流对熔体微分静电纺的影响 [J]. *纺织学报* ,2016 ,37(10) : 8 – 12.
MA Xiaolu , LI Haoyi , TAN Jing , et al. Effect of stearic acid and assisted air flow on polypropylene melt differential electrospinning process [J]. *Journal of Textile Research* ,2016 ,37(10) : 8 – 12.
- [56] LI H Y , CHEN H B , ZHONG X F , et al. Interjet distance in needleless melt differential electrospinning with umbellate nozzles [J]. *Journal of Applied Polymer Science* ,2014 ,131(15) : 40515.
- [57] LIU Z X , LIU Y , DING Y M , et al. Tug of war effect in melt electrospinning [J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* ,2013 ,202: 131 – 136.
- [58] 陈宏波. 熔体微分静电纺丝气辅细化及多锥面增效工艺及机理研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016: 39 – 55.
CHEN Hongbo. Study on technology and mechanism about airflow assisted fiber refinement and multi-cone synergistic of melt differential electrospinning [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology , 2016: 39 – 55.