

文章编号: 1671-0444(2018)01-0018-10

无针式碟形静电纺丝喷头不同圆周倾角的模拟与试验

于昊楠^{1a, 1b}, 魏亮^{1a, 1b}, 杨占平^{1b, 2}, 覃小红^{1a, 1b}, 张弘楠^{1a, 1b}

(1. 东华大学 a. 上海市微纳米纺织重点实验室; b. 纺织学院, 上海 201620;

2. 南通醋酸纤维有限公司, 江苏 南通 226000)

摘要: 设计一种新型无针式碟形静电纺丝喷头用以制备亚微米纤维。建立不同圆周倾角的碟形喷头几何模型, 利用 ANSYS Maxwell 3D 电磁学分析软件模拟无针式碟形喷头的电压及电场强度分布, 探究无针式碟形喷头不同圆周倾角对亚微米纤维直径及产量的影响。结果表明: 碟形喷头边缘处的电场强度最大, 在施加电压一致时, 圆周倾角越大则碟形喷头边缘的电场强度越大; 纺丝液与水平面夹角随着圆周倾角的增大而增大; 利用不同质量分数的聚丙烯腈(PAN)溶液进行纺丝, 随着 PAN 质量分数的增加, 亚微米纤维直径增加; 随着碟形喷头圆周倾角的增加, 亚微米纤维直径减小, 产量增加。

关键词: 静电纺丝; 碟形喷头; 圆周倾角; 模拟; 亚微米纤维; 直径

中图分类号: TQ 342.69

文献标志码: A

Simulation and Experiment of Needleless Electrospinning Dish Nozzle with Different Circumferential Tilt Angles

YU Haonan^{1a, 1b}, WEI Liang^{1a, 1b}, YANG Zhanping^{1b, 2}, QIN Xiaohong^{1a, 1b}, ZHANG Hongnan^{1a, 1b}

(a. Key Laboratory of Micro-nano Textile of Shanghai; b. College of Textiles,

1. Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Nantong Cellulose Fibers Co. Ltd., Nantong 226000, China)

Abstract: A new needleless electrospinning dish nozzle was designed to produce submicron fibers and the geometric model of the dish nozzle with different circumferential tilt angles was established. The ANSYS Maxwell 3D analysis software was used to simulate the distribution of voltage and electric field intensity of the needleless dish nozzle, and the influences of different circumferential tilt angles on the diameter and the yield of submicron fibers were explored. The results show that the electric field intensity at the edge of the dish is the largest, and the larger the circumferential tilt angle, the bigger the electric field intensity when under the same value of applied voltage. The angle between the spinning solution and the horizontal plane increases with the increase of the circumferential tilt angle. Different mass fractions of polyacrylonitrile (PAN) solution are used for spinning and the diameter of submicron fiber increases with the increase of solution concentration. With the increase of the tilt angle, the diameter of the submicron fiber decreases while the throughput increases.

收稿日期: 2016-08-05

基金简介: 长江学者(青年学者)计划资助项目(5137303); 国家自然科学基金资助项目(11172064); 教育部重点支持资助项目(113027A); 上海市科委“扬帆计划”资助项目(14Y1405100); 中央高校基本科研业务费专项基金资助项目; 东华大学励志计划资助项目

作者简介: 于昊楠(1990—), 男, 黑龙江牡丹江人, 硕士研究生, 研究方向为静电纺丝, E-mail: yuhaonn813@126.com

覃小红(联系人), 女, 教授, E-mail: xhqin@dhu.edu.cn

Key words: electrospinning; dish nozzle; circumferential tilt angle; simulation; submicron fiber; diameter

随着纳米技术的不断发展,纳米纤维由于具有表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应等特点,因而在能源储存、药物缓释、组织工程、空气过滤等领域得到了广泛的应用和关注^[1-2]。与其他制备纳米纤维材料技术相比,静电纺丝技术能够连续批量化制备纤维直径低于 $10\ \mu\text{m}$ 的高比表面积纤维膜材料,因此其具有很好的商业化前景,并且已经有企业将静电纺丝技术产业化,用于生产具有低空气阻力和高过滤效率的纳米纤维口罩。

传统的静电纺丝技术是在充满纺丝溶液的金属针头上施加电压,在电场力作用下纺丝溶液在针头尖端处形成泰勒锥,经过电场力拉伸和溶剂挥发,形成纳米纤维沉积在平面收集板上,纳米纤维在收集板上长时间的铺叠后形成纳米纤维膜。但是传统静电纺丝技术形成射流根数有限,纳米纤维产量很低,根据不同的纺丝参数,每个针头的产量通常为 $0.1\sim 1.0\ \text{g/h}$ ^[3]。增加针头的数量可以增加射流的根数,提高纺丝产量^[3-6],但是仍存在带电射流之间会相互干扰发生偏斜、针头清理困难、供液装置复杂等问题,不利于大规模生产,所以增加针头数量不是一种有效的解决静电纺丝产业化生产的方案。

与传统针头静电纺丝技术相比,无针式静电纺丝技术不但避免了传统针头静电纺丝上一些技术问题,同时提高了纳米纤维的产量,是一种高效制备亚微米纤维的生产方式。自由液面静电纺丝不使用针头,直接向纺丝溶液施加能够克服纺丝溶液表面张力的电场力,平静的溶液表面由于电场力作用变得不稳定会形成大量的泰勒锥,并在电场力的作用下拉伸细化形成射流,极大地提高亚微米纤维的产量。目前,利用无针式静电纺丝方法制备亚微米纤维有一些报道,有磁性粒子^[7]、气泡纺^[8-9]、圆柱辊筒^[10]、球形^[11]、平板形^[12]、环形^[13]、线形^[14]、狭缝^[15]等纺丝方法。这些纺丝方法在施加电压的同时,通过机械的旋转或搅拌的方式带动纺丝溶液流动。纺丝溶液的黏度较大,会附着在圆柱辊、球、环等形状的表面,改变纺丝溶液初始形态,降低溶液的表面能。纺丝溶液表面能下降,在电场力作用下更容易形成泰勒锥,泰勒锥的数量增加,纺丝过程中射流的根数也相应增加,进而提高亚微米纤维的产量。但是这些方法由于纺丝液处于运动状态,所以会出现纺丝不稳定的问题。

在笔者课题组前期研究的基础上,设计一种碟

形喷头来制备亚微米纤维。在电场力作用下,多根射流在碟形喷头边缘处形成,经过电场拉伸和溶液挥发形成亚微米纤维。相对于其他无针式静电纺丝喷头,碟形喷头边缘设计采用圆形结构,喷头边缘上各处的电场强度一致,形成的纤维直径分布小。碟形喷头没有机械形式的扰动,通过改变喷头边缘倾角降低边缘处溶液表面能,并在喷头边缘处的溶液形成稳定连续的射流。通过改变碟形喷头的圆周倾角,利用电磁模拟软件模拟分析喷头边缘电场强度的变化,同时研究不同圆周倾角碟形喷头对亚微米纤维直径及产量的影响。本文研究旨在为无针式静电纺丝喷头的设计及亚微米纤维的产业化制备提供指导。

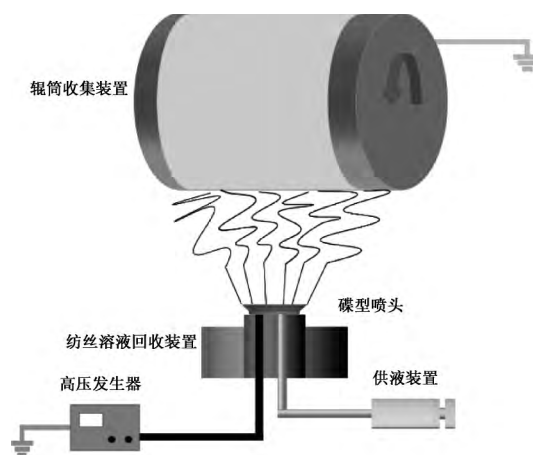
1 试验

1.1 试验材料

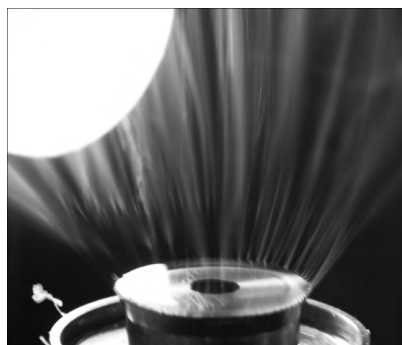
聚丙烯腈(PAN, $M_w = 75\ 000\ \text{g/mol}$)粉末作为溶质,上海国药集团化学试剂有限公司;N-N 二甲基甲酰胺(DMF)作为溶剂,分析纯,纯度 $\geq 99.5\%$,上海凌峰化学试剂有限公司。将 PAN 粉末溶解到 DMF 溶液中,在室温下搅拌 12 h。配制 3 种不同质量分数(10%, 12% 和 14%)的 PAN 溶液用于试验。

1.2 无针式静电纺丝装置

采用笔者课题组前期自行设计的无针式静电纺丝装置进行纺丝,装置示意图如图 1(a)所示。通过自动供液装置将 PAN 纺丝液输送到碟形喷头上,调节高压电源电压至 65 kV,供液速率为 20 mL/h,接收装置采用圆形辊筒,辊筒转速为 70 r/min,碟形喷头与接收装置的垂直距离为 17 cm。碟形喷头的纺丝过程如图 1(b)所示。



(a) 无针式静电纺丝装置示意图



(b) 碟形喷头纺丝过程

图 1 无针式静电纺丝装置示意图和碟形喷头纺丝过程
Fig. 1 Schematic diagram of needleless electrospinning and spinning process of the dish nozzle

1.3 表征与测试

对利用不同圆周倾角喷头制备的 PAN 亚微米纤维膜进行制样, 喷金处理 90 s, 然后采用扫描电子显微镜(SEM)对亚微米纤维膜的表现形貌进行观察, 采用 Photoshop 图像处理软件测量随机选取的 100 根亚微米纤维的直径, 取平均值。利用 ANSYS Maxwell 3D 电磁场软件进行有限元分析, 通过模拟比较同一纺丝参数下, 不同圆周倾角碟形喷头边缘附近的电压和电场强度云图分布及数值大小的变化规律。

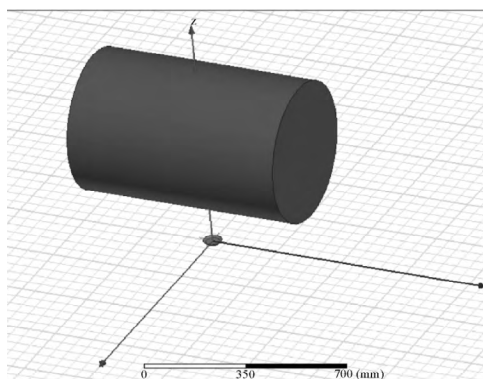
2 结果与讨论

2.1 有限元分析

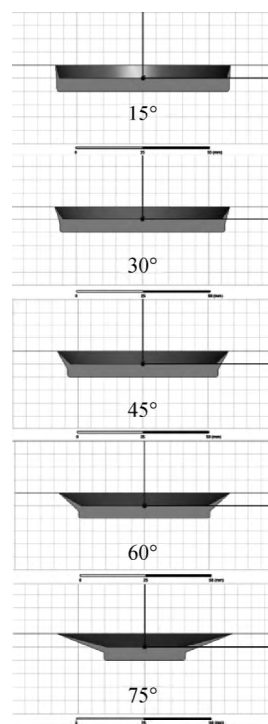
在 ANSYS Maxwell 3D 的静电场编辑环境中, 根据无针式碟形喷头静电纺丝的实际几何尺寸和纺丝条件进行三维几何模型建立和边界参数设置, 并进行有限元分析。

2.1.1 建立三维几何模型

保持碟形喷头边缘周长一致, 调整喷头内侧的圆周倾斜角分别为 15° 、 30° 、 45° 、 60° 和 75° , 建立碟形喷头模型。采用圆柱辊筒作为静电纺丝的接收装置, 保持碟形喷头与金属辊筒的垂直距离为 17 cm。接收装置的几何模型仿真和不同圆周倾角碟形喷头的剖面图如图 2 所示, 求解域为正方体。



(a) 接收装置几何模型仿真



(b) 不同圆周倾角碟形喷头的剖面图

图 2 几何模型仿真和不同倾角碟形喷头的剖面图
Fig. 2 Geometric model simulation and profile of 3D simulation of dish nozzle with different tilt angles

2.1.2 设置材料属性条件、激励源和边界条件

在建立碟形喷头及接收装置的三维几何模型中定义材料属性, 如表 1 所示。激励源根据实际情况在碟形喷头上施加 65 kV 的高压电压, 接收装置(金属辊筒)电势记为零, 设置完成后开始进行模拟计算。

表 1 模型中所用材料的属性

Table 1 Properties of materials used in the model

材 料	铁(接收装置)	铜(碟形喷头)
相对介电常数	1	1
电阻率/ $(10^7 \Omega \cdot m)$	1.03	5.80

2.1.3 仿真结果与分析

不同圆周倾角的碟形喷头电压云图分布如图 3 所示。由图 3 可知, 不同圆周倾角碟形喷头的电压云图基本是一致的, 喷头圆周边缘的电压最大, 呈现为灰白色, 随着喷头与接收辊筒距离的增大, 电压逐渐减小, 云图颜色逐渐变为黑色。电压云图在平行喷头到接收装置方向上由灰白色变为黑色的速度比其他方向上变化快, 说明该方向上电压变化速度快, 电场强度大。

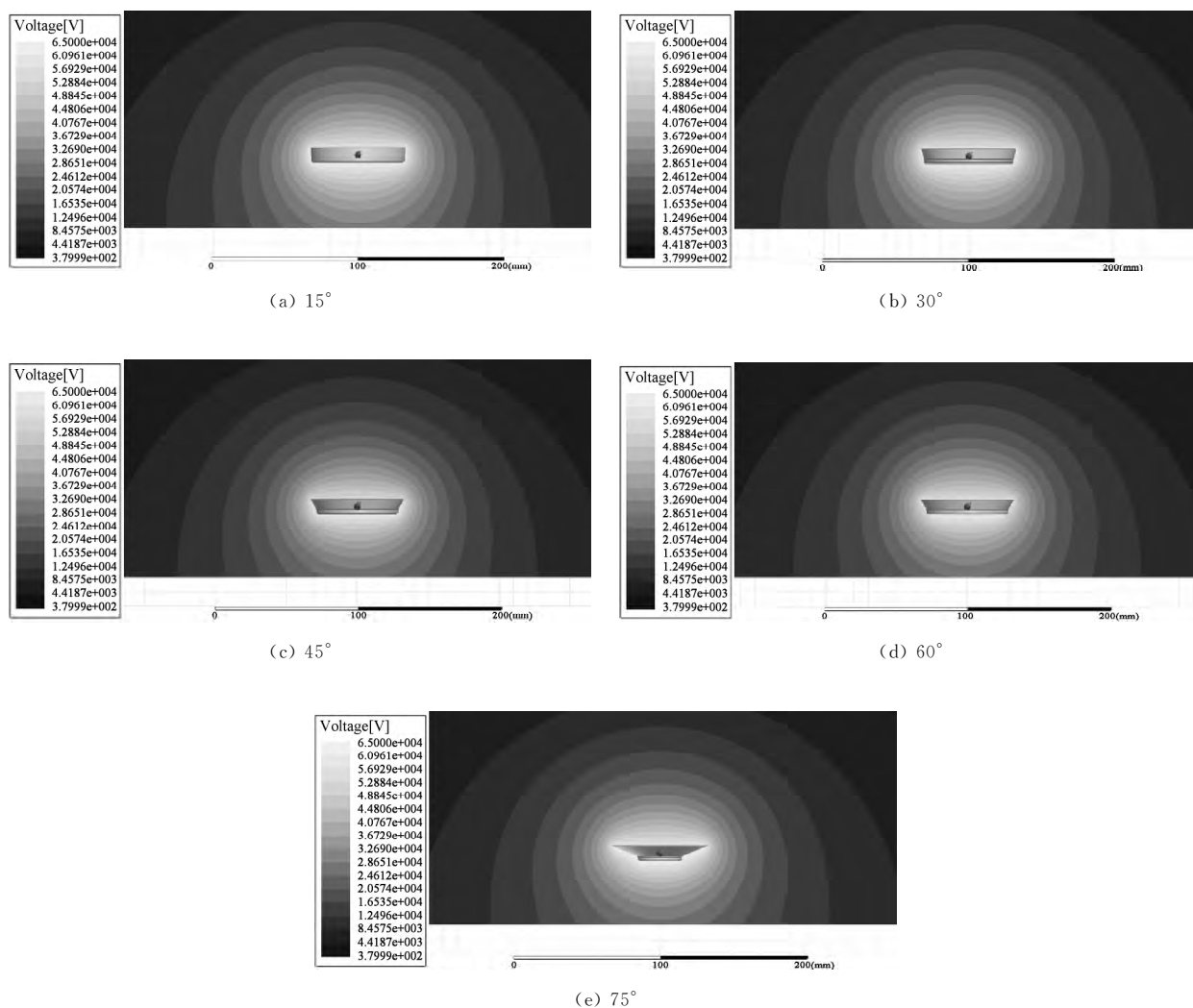
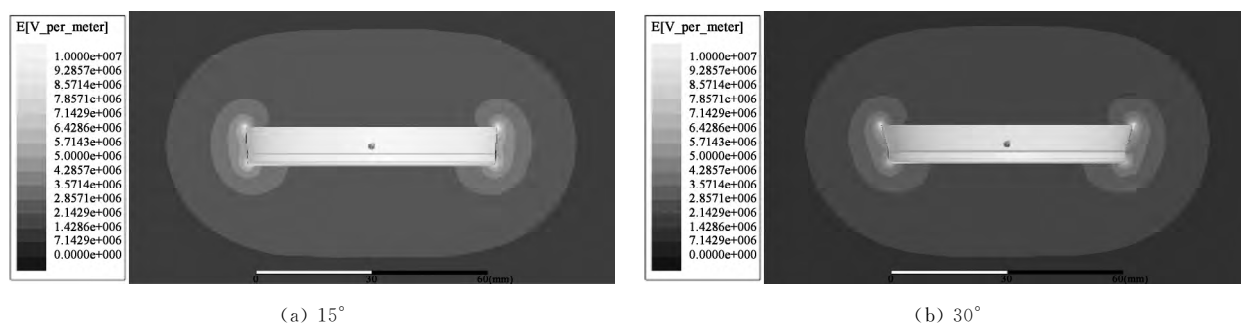


图 3 不同圆周倾角的碟形喷头电压云图分布

Fig. 3 Voltage distribution of dish nozzle under different circumferential tilt angles

不同圆周倾角的碟形喷头电场强度云图分布如图 4 所示。由图 4 可知:统一标尺下,电场强度云图灰白色的区域集中分布在碟形喷头圆周的边缘处,说明此处的电场强度最大;沿碟形喷头圆周边缘向外延伸,云图颜色迅速变黑色,表示电场强度快速减小。在相同的施加电压作用下,碟形喷头圆周边缘的电场强度最大,电场强度足

够大时,纺丝溶液能在喷头边沿附近的位置形成泰勒锥,在电场力的作用下形成射流。喷头的圆周倾角从 15°增大到 75°,电场强度云图灰白色部分逐渐趋近并集中分布在喷头圆周边缘处。当喷头圆周倾角为 75°时,电场强度最大,所以在喷头圆周边缘能够更容易形成多根射流,是制备亚微米纤维材料的理想结构。



(a) 15°

(b) 30°

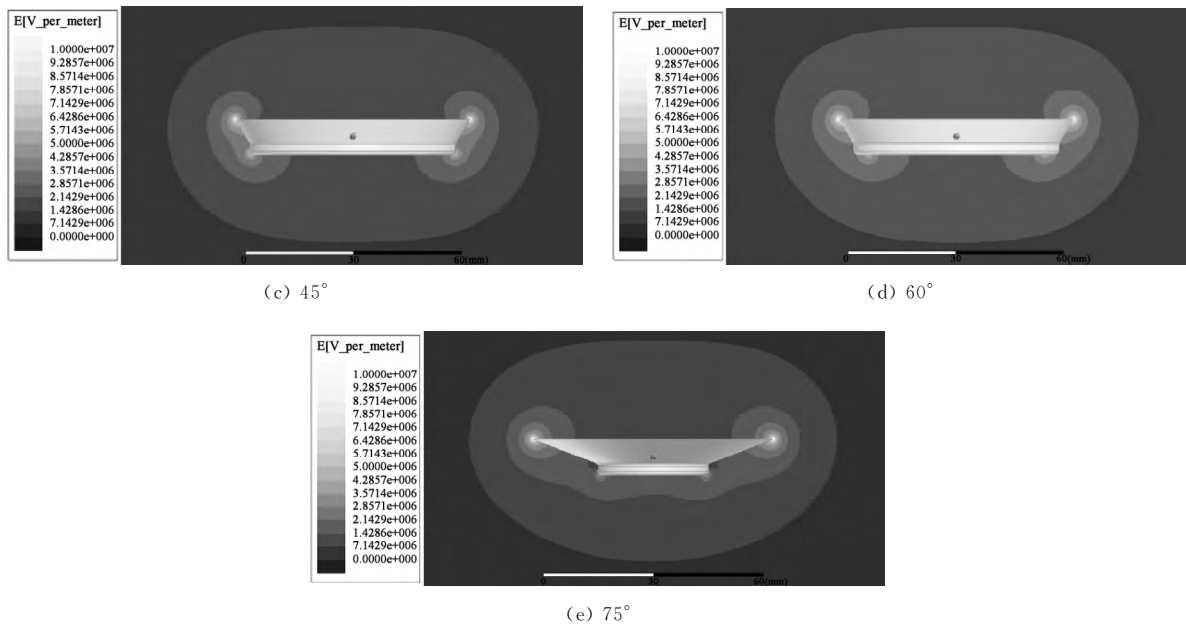
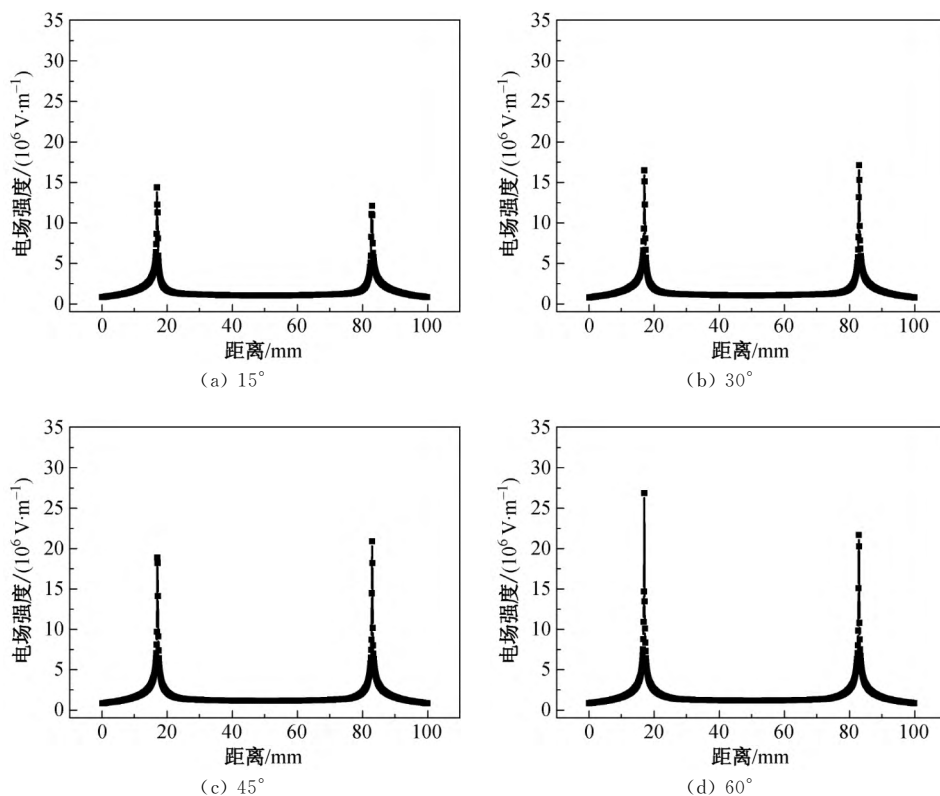


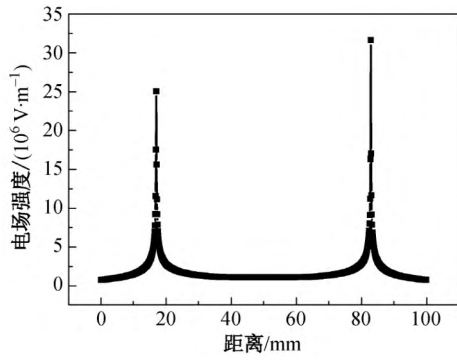
图 4 不同圆周倾角的碟形喷头电场强度云图分布

Fig. 4 Distribution of the electric field intensity of dish nozzle under different circumferential tilt angles

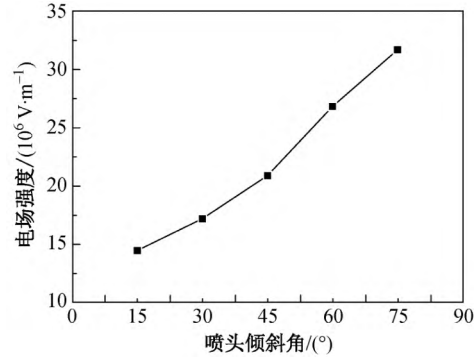
分别在不同圆周倾角喷头模形的相同位置上采集数据,采集数据位置在碗口平面内、通过碗口圆心的直线上,且该直线垂直于辊筒旋转平面,得到电场强度与碟形喷头直径方向距离关系如图 5 所示。由图 5 可知,碟形喷头边缘处电场强度最大,远离喷头边缘电场强度最低,形成峰值。所选取采集数据的直线两次通过碗口边缘,所以呈双峰分布。电场强度分

布在趋近碟形喷头边缘处骤然增大并达到最大值,属于尖端放电,这与针头静电纺丝模拟得出针头尖端的电场强度变化趋势一致,这也是碟形喷头边缘处能够形成多根射流的原因。从图 5(f)可以看出,碟形喷头边缘电场强度随着喷头圆周倾角的增大逐渐增大。当碟形喷头圆周倾角为 75° 时,喷头边缘的电场强度达到最大值,是制备亚微米纤维的理想结构。





(e) 75°

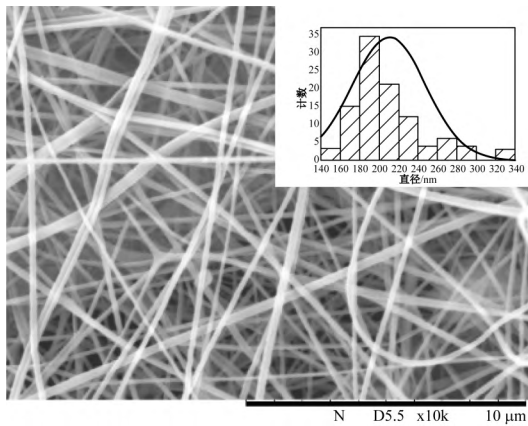


(f) 喷头边缘的最大电场强度

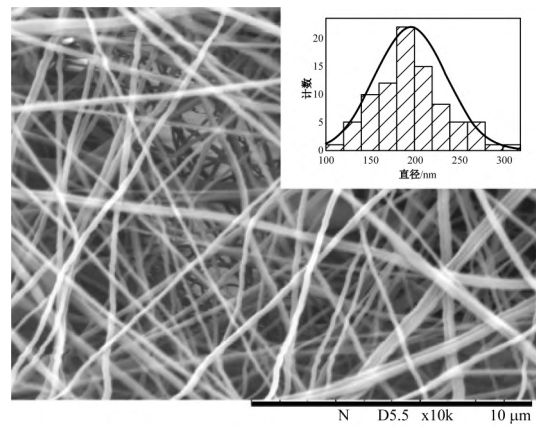
图 5 喷头边缘电场强度随距离的变化和不同圆周倾角的喷头边缘达到的最大电场强度
 Fig. 5 Variation of electric field strength with distance of dish with different tilt angles and maximum electric field strength at the edge of the dish with different tilt angles

2.2 亚微米纤维直径分布
 不同质量分数的 PAN 溶液在不同圆周倾角的

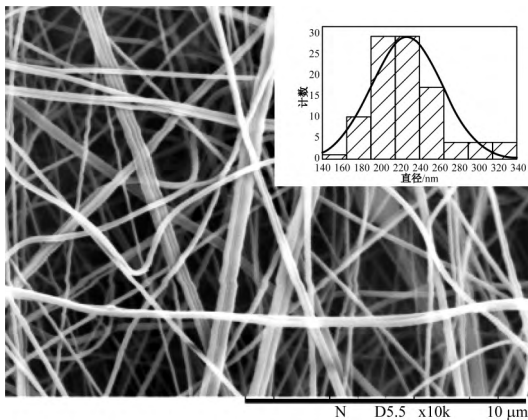
碟形喷头上制得的亚微米纤维膜的 SEM 图,以及 SEM 图中纤维直径的分布如图 6~8 所示。



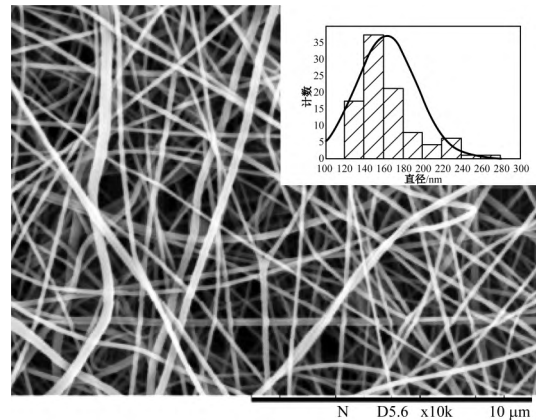
(a) 15°



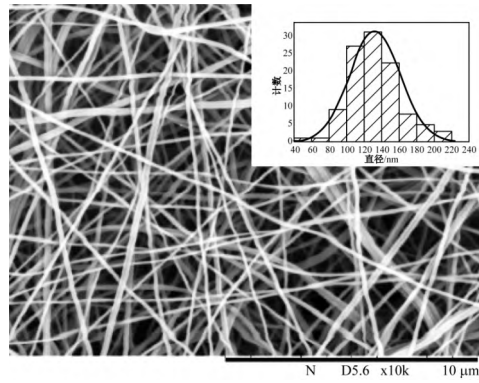
(b) 30°



(c) 45°

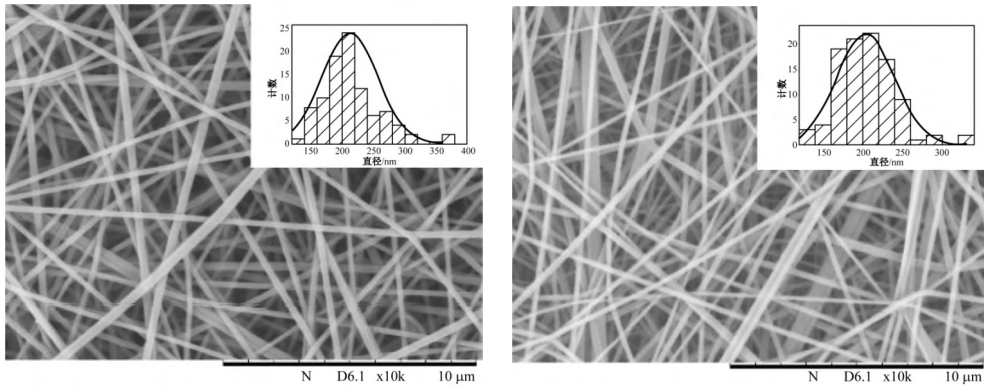


(d) 60°



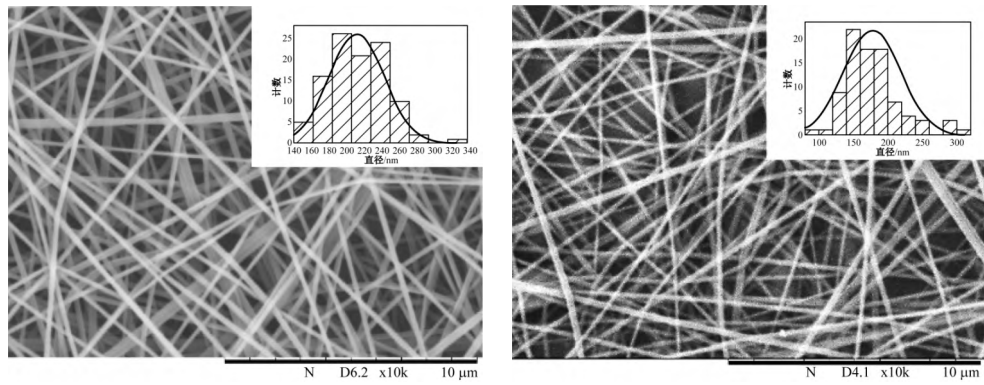
(e) 75°

图 6 不同碟形喷头圆周倾斜角度下质量分数为 10% 的 PAN 纤维膜的 SEM 图及其直径分布
Fig. 6 SEM images and diameter distribution of PAN membranes with 10% mass fraction under dish with different tilt angles



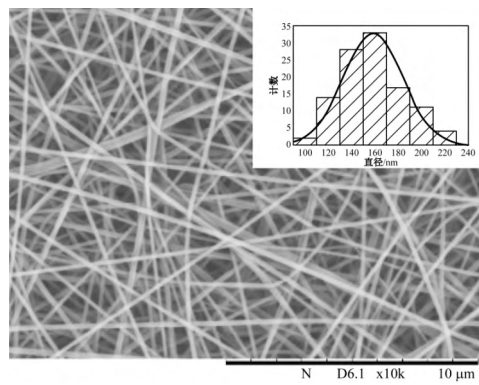
(a) 15°

(b) 30°



(c) 45°

(d) 60°



(e) 75°

图 7 不同碟形喷头圆周倾斜角度下质量分数为 12% 的 PAN 纤维膜的 SEM 图及其直径分布
Fig. 7 SEM images and diameter distribution of PAN membranes with 12% mass fraction under dish with different tilt angles

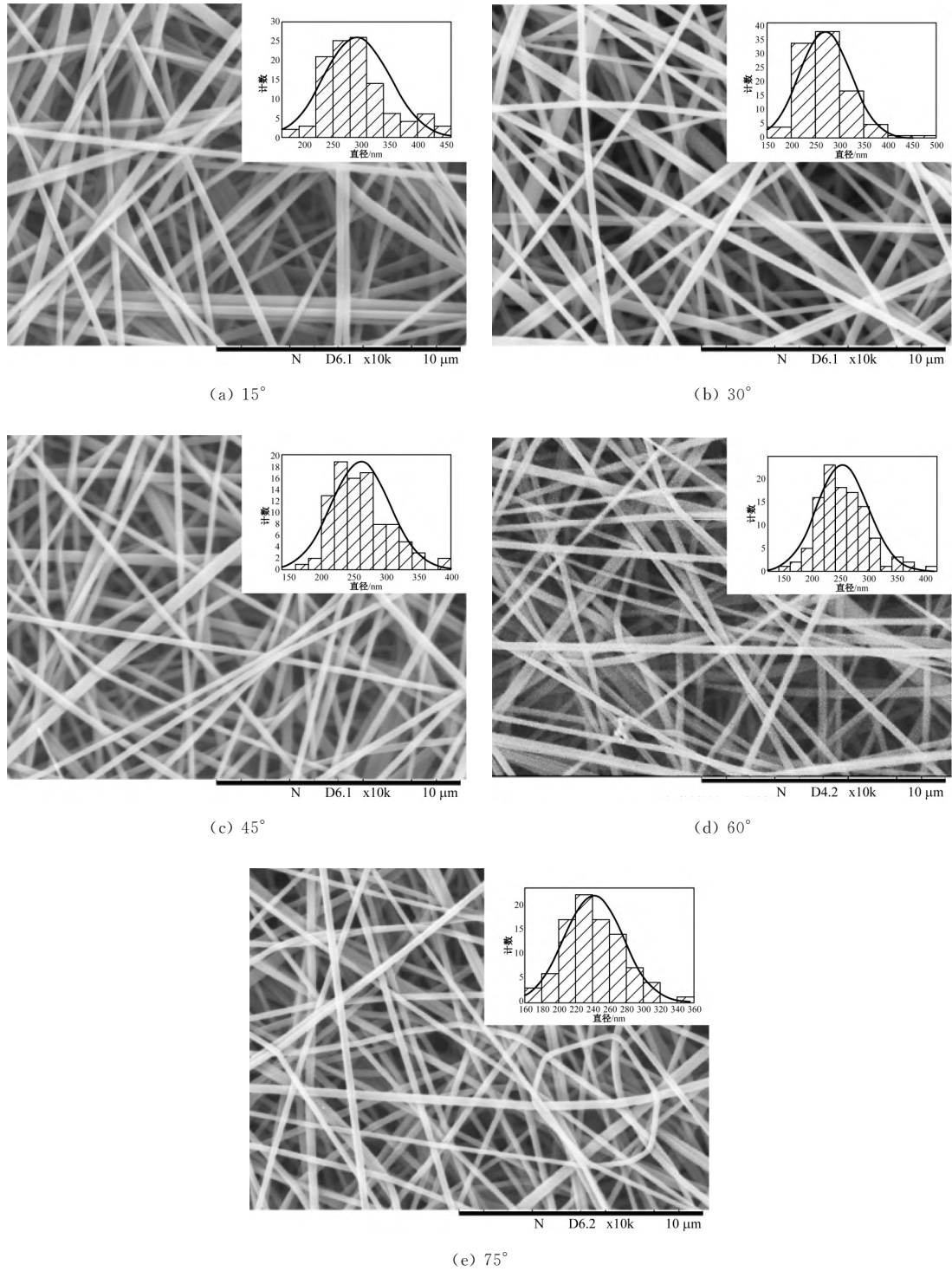


图 8 不同碟形喷头圆周倾斜角度下质量分数为 14% 的 PAN 纤维膜的 SEM 图及其直径分布
 Fig. 8 SEM images and diameter distribution of PAN membranes with 14% mass fraction under dish with different tilt angles

根据纤维的直径分布,得到纤维直径分别随 PAN 质量分数和喷头圆周倾角的变化,如图 9 和 10 所示。从图 9 可以看出,当碟形喷头倾斜角一致时,亚微米纤维直径随着 PAN 质量分数的增大而增大。这与传统静电纺制备纳米纤维中聚合物质量分数对纤维直径的影响是一致的。由于高分子聚合物溶液分子链之间的纠缠会随着聚合物质

量分数的增加而增加,PAN 质量分数由 10% 增加到 14%,分子链之间的纠缠和贯穿作用增加,导致溶液黏度增大,在纺丝过程中,分子链沿电场方向取向时需要的电场力更大。因此,当施加拉伸电场力大小一致时,纺丝溶液中 PAN 质量分数越高,纤维直径越大,并且纤维直径与 PAN 质量分数呈幂指数关系。

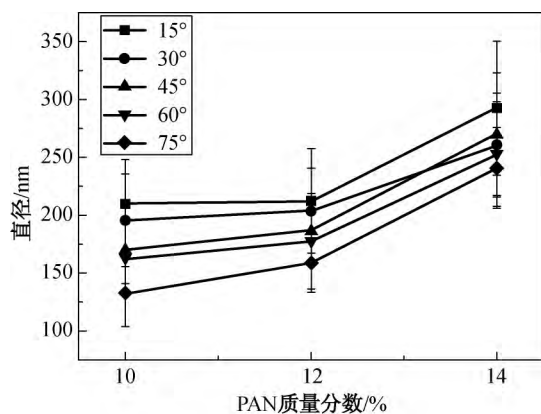


图 9 纤维直径随 PAN 质量分数的变化

Fig. 9 Changes of fiber diameter with PAN mass fraction

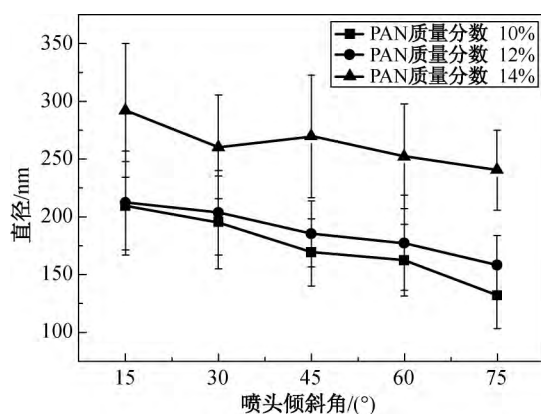


图 10 纤维直径随喷头倾斜角的变化

Fig. 10 Changes of fiber diameter with tilt angles of the dish

从图 10 中可以看出:随着喷头倾斜角增大,纺丝溶液中 PAN 质量分数为 10% 时,纤维平均直径从 (210 ± 38) nm 降低到 (132 ± 29) nm;纺丝溶液中 PAN 质量分数为 12% 时,纤维平均直径从 (212 ± 45) nm 降低到 (159 ± 25) nm;纺丝溶液中 PAN 质量分数为 14% 时,纤维平均直径从 (292 ± 58) nm 降低到 (241 ± 35) nm。由此可知,PAN 亚微米纤维的平均直径随着喷头的倾斜角增大而减小。通过有限元模拟分析得出,喷头施加 65 kV 电压时,碟形喷头边缘处电场强度随着喷头倾斜角度增加而增大。电场强度增大,射流表面上的电荷将增加,导致电场对射流的拉伸作用加剧,分子链在取向过程中的得到充分的拉伸,纤维直径减小,纤维变细。

采用数码相机拍摄不同圆周倾角的喷头边缘连续稳定纺丝时喷头边缘溶液的形态,并测量喷头边缘溶液与水平面的夹角,如图 11 所示。

从图 11 中可以看出,随喷头倾斜角增大,喷头边沿处的纺丝溶液与水平面的夹角增大,纺丝溶液受到喷头边缘的限制减少,溶液在喷头上更加铺展

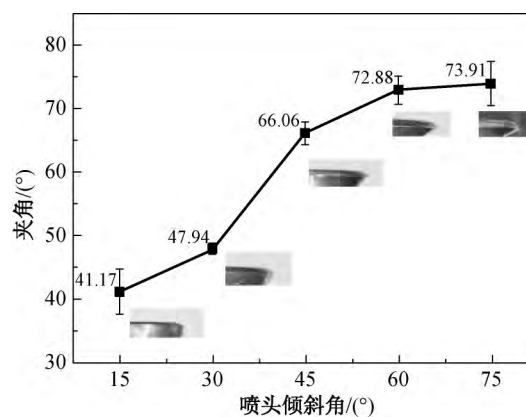


图 11 溶液边缘与水平面的夹角随喷头倾斜角的变化

Fig. 11 The change of the angle between the edge of the solution and the horizontal plane with the tilt angle of the dish

自由。因此喷头倾斜角改变会影响喷头边缘处溶液的形态,随倾斜角增大,纺丝过程中喷头边缘处溶液表现的曲率增大,表现的曲率半径减小。这样导致纺丝溶液表面能降低,纺丝时所需要的临界电压减小,溶液表面更容易形成泰勒锥,射流更容易被拉伸出来,在施加电压一致的情况下倾斜角度大的喷头制备的纤维越细。根据上述分析可以得出:随着喷头倾斜角增加,喷头边沿处电场强度增大,射流受到拉伸更加剧烈;喷头倾斜角度增加,溶液表面能下降,更容易形成射流,同一质量分数的纺丝溶液在倾斜角度大的喷头上制备的纤维直径更小。

随着纺丝溶液中 PAN 质量分数增加,纤维直径随喷头倾斜角度的变化幅度减小。这是由于随着 PAN 质量分数增加,纺丝溶液表面张力变大,相对于质量分数小的纺丝溶液,质量分数大的纺丝溶液需要更大的电场力进行取向拉伸。即当电场力一定时质量分数大的纺丝溶液在取向过程中得到的拉伸作用没有质量分数小的溶液充足,因而导致纤维平均直径变化幅度减小。

2.3 碟形喷头圆周倾角对亚微米纤维产量的影响

纤维产量随喷头倾斜角变化如图 12 所示。由图 12 可知,碟形喷头的倾斜角从 15° 增加到 75°,亚微米纤维的产量从 1.09 g/h 增加到 1.83 g/h。通过模拟可以看出,在施加电压一致的情况下,倾斜角度大的喷头电场强度大,对射流的拉伸更加剧烈,纺丝速度增加。同时喷头圆周倾角增大,导致喷头边缘的电场强度大、纺丝溶液的表面能降低,有助于溶液表面形成更多泰勒锥,增加纺丝过程中射流的根数。因此随着喷头圆周倾角增大,纺丝速度增大和纺丝过程中射流根数增多,使得亚微米纤

维产量增加。但当碟形的圆周倾角接近 90° 时,即喷头趋于形成一个圆形平面,溶液在喷头上不受限制,纺丝过程中溶液会从喷头边缘流出,使得纺丝过程中射流不稳定,不能够稳定连续地纺丝,故这种方式不可取。

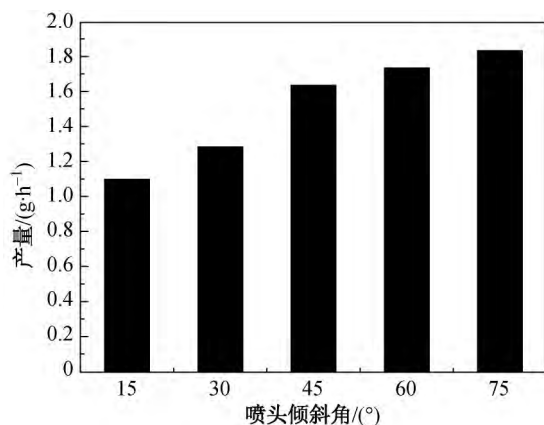


图 12 纤维产量随喷头倾斜角度变化

Fig. 12 The change of the fiber yield with tilt angles of the dish

3 结 论

(1) 根据 ANSYS Maxwell 3D 电磁学软件模拟得出结果:当施加电压一致时,碟形喷头周围电压分布云图随喷头倾斜角增大保持不变,即均是呈现喷头周围电压最大,距离喷头边缘越远电压越小;喷头周围电场强度分布随碟形喷头圆周倾斜角增大而变化明显,即圆周倾斜角越大,在喷头边缘电场强度云图分布越集中,电场强度越大。

(2) 亚微米纤维的平均直径随纺丝液浓度的增加呈幂指数增大,随喷头圆周倾斜角度增大而减小。纺丝溶液中 PAN 质量分数为 10% 时,制备的亚微米纤维直径变化最明显,纤维平均直径从 $(210 \pm 38) \text{ nm}$ 降低至 $(132 \pm 29) \text{ nm}$ 。

(3) 亚微米纤维产量随喷头圆周倾斜角增大而增加。当纺丝溶液 PAN 质量分数为 10% 时,制备的亚微米纤维从碟形喷头圆周倾角为 15° 增加到 75° 时,其产量从 1.09 g/h 增加到 1.83 g/h 。

参 考 文 献

[1] RAMAKRISHNA S, FUJIHARA K, TEO W E, et al. Electrospun nanofibers: Solving global issues[J]. Materials

Today, 2006, 9(3):40-50.

- [2] PERSANO L, CAMPOSEO A, TEKMEEN 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] DOSUNMU O O, CHASE G G, KATAPHINAN W, et al. Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface[J]. Nanotechnology, 2006, 17(4):1123-1127.
- [4] KIM G, CHO Y S, KIM W D. Stability analysis for multi-jets electrospinning process modified with a cylindrical electrode[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(9):2031-2038.
- [5] THERON S A, YARIN A L, ZUSSMAN E, et al. Multiple jets in electrospinning: Experiment and modeling[J]. Polymer, 2005, 46(9):2889-2899.
- [6] VARABHAS J S, CHASE G G, RENEKER D H. Electrospun nanofibers from a porous hollow tube[J]. Polymer, 2008, 49(19):4226-4229.
- [7] YARIN A L, ZUSSMAN E. Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers[J]. Polymer, 2004, 45(9):2977-2980.
- [8] LIU Y, HE J H. Bubble electrospinning for mass production of nanofibers[J]. International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation, 2007, 8(3):393-396.
- [9] YANG R R, HE J H, XU L, et al. Bubble-electrospinning for fabricating nanofibers[J]. Polymer, 2009, 50(24):5846-5850.
- [10] LI J, GAO F, LIU L Q, et al. Needleless electro-spun nanofibers used for filtration of small particles[J]. Express Polymer Letters, 2013, 7(8):683-689.
- [11] MILOH T, SPIVAK B, YARIN A L. Needleless electrospinning: Electrically driven instability and multiple jetting from the free surface of a spherical liquid layer [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(11):114910.
- [12] THOPPY N M, WANG Q Q, CURTIS C K, et al. Unconfined, melt edge electrospinning from multiple, spontaneous, self-organized polymer jets [J]. Materials Research Express, 2014, 1(4):045304.
- [13] NIU H T, LIN T, WANG X G. Needleless electrospinning. I. A comparison of cylinder and disk nozzles [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(6):3524-3530.
- [14] FORWARD K M, RUTLEDGE G C. Free surface electrospinning from a wire electrode[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 183:492-503.
- [15] YAN X R, MARINI J, MULLIGAN R, et al. Slit-Surface electrospinning: A novel process developed for high-throughput fabrication of core-sheath fibers [J]. Plos One, 2015, 10(5):e0125407.

(责任编辑:杨 静)