

熔体微分静电纺制备聚乳酸纳米纤维

秦永新, 安 瑛, 陈晓青, 李 轶, 阎 华, 杨卫民, 李好义

(北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用自制的熔体微分静电纺丝设备, 探究了硬脂酸对聚乳酸(PLA)熔体粘度的影响, 并通过辅助气流进一步细化纤维直径。试验结果表明: 硬脂酸可有效降低 PLA 熔体的粘度, 并细化了纤维直径, 确定了硬脂酸最佳添加量为 6%。辅助气流流速的提高会增加喷头处泰勒锥的数目, 进而降低纤维直径。在纺丝温度 250℃, 纺丝距离 4.5 cm, 硬脂酸添加量 6%, 辅助气流流速 25 m/s 的条件下, 可以制备出平均直径为 610 nm 的 PLA 纳米级纤维。

关键词: 熔体纺丝; 静电纺丝; 硬脂酸; 聚乳酸; 气流辅助; 纳米纤维; 粘度

中图分类号: TQ340.4

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)02-0011-03

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.02.004

Preparation of polylactic acid nanofibers by melt differential electrospinning

QIN Yongxin, AN Ying, CHEN Xiaoping, LI Yi, YAN Hua, YANG Weimin, LI Haoyi

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

Abstract: The effect of stearic acid on the viscosity of PLA melt is investigated by a self-made needleless melt differential electrospinning device, and the diameter of the fiber is further refined by auxiliary airflow. The results show that the melt viscosity of polylactic acid could be reduced, fiber diameter refined effectively by adding stearic acid, and the optimum adding amount is 6%. The number of Taylor cone at the nozzle increases with the increase of auxiliary airflow velocity, thereby the diameter of the fiber is reduced. The PLA nanofibers with average diameter of 610 nm can be obtained under the conditions of spinning at 250℃ with distance of 4.5 cm, stearic acid addition amount of 6% and auxiliary airflow of 25 m/s.

Key words: melt spinning; electrostatic spinning; stearic acid; polylactic acid; airflow assist; nanofibers; viscosity

聚乳酸(PLA)作为一种公认的环境友好型环保材料^[1],具有良好的生物降解性及生物相容性,且无毒副作用,在纺织服装及其他领域有广阔的应用前景^[2-4]。目前 PLA 纳米纤维的制备大多采用溶液静电纺丝法^[5],但配制 PLA 溶液的溶剂通常为氯仿、二氯甲烷和 N,N-二甲基甲酰胺等有毒溶剂。相对于溶液静电纺丝法,熔体静电纺丝法制备的 PLA 纳米纤维应用范围更广^[6],但是熔体静电纺丝法的熔体粘度较高,制备困难且所制备的纤维直径较粗,制约了其发展^[7-9]。为解决高粘度聚合物的熔体静电纺丝困难,一般采用在聚合物中添加降粘剂的方法使物料的粘度降低到适于纺丝的范围。夏令涛等^[10]在聚丙烯(PP)中添加 8% 超支化聚酯,使纤维的直径从 5~20 μm 降低了 1~2 μm,吴卫逢等^[11]在 PLA 中添加 8% 高纯度蔗糖脂肪酸酯,使得纤维的平均直径从 6.57 μm 降至 1.73 μm。此外,使用辅助气流也可顺利纺丝,如 Lee H 等^[12]采用从喷头口吹气的气流辅助方式获得平均直径为 1.5 μm 的 PLA 纤维。本研究发现,纺丝过程中采用喷头下方吸气的气流辅助方式能更为有效

地减小 PP 的纤维直径,如马小路等^[13]使用硬脂酸来降低 PP 的粘度,同时使用下吸风装置,二者相结合得到了纳米级的 PP 纤维。

针对 PLA 熔体粘度大以及普通熔体静电纺丝法制备的纤维较粗这两个缺点,本文采用自制的熔体微分静电纺丝装置,通过添加硬脂酸降粘剂以及在喷头下方增加吸气装置的方法制备 PLA 纳米纤维^[14-15]。

1 试验部分

1.1 材料及装置

PLA(深圳光华伟业股份有限公司),试验前放入 80℃ 的真空干燥箱中干燥 4 h。

高压静电发生器,天津东文高压电源有限公司产,电压 0~80 kV;正方形带孔电极板和带孔亚克力板,边长均为 20 cm,电极板孔径为 10 cm,亚克力板孔直径为 5 cm;空压机,上海捷豹压缩机制造有限公司产,额定工作压力为 0.8 MPa;数字式风速风量计,深圳市标智仪表公司产;空气干燥器;Bohlin Gemini II 型流变仪,Malvern Instruments Inc.公司产。

本文采用的自制熔体微分静电纺丝装置如图 1 所示,主要由分流板、内锥面无针喷头、吸气装置、带孔电极板、接收网、加热系统、高压静电发生器和空气压缩机组成。加热系统分别对料筒、分流板和喷头这 3 部

收稿日期: 2017-08-01

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0302000)

作者简介: 秦永新(1991-),男,在读硕士研究生,主要从事熔体微分静电纺丝工艺的研究。

通信作者: 李好义。E-mail: qyx860@126.com。

分进行加热,吸气装置位于带孔电极板中央并在喷头下端,接收网位于吸气装置下端,电极板与高压静电发生器相连,喷头接地,空压机连接到吸气装置,吸气装置的上端与喷头距离为 4.5 cm。

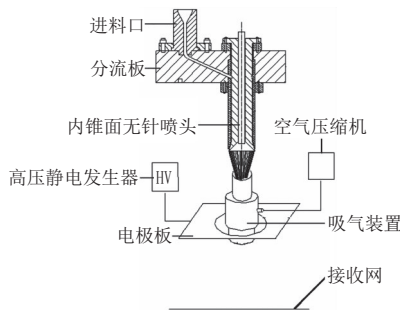


图1 熔体微静电纺丝装置示意图

1.2 粘度测试

采用英文马尔文仪器有限公司 Bohlin Gemini II 型流变仪测试熔体粘度。选用振荡模式,直径为 25 mm 的平行板测量系统进行测试。样品为 0%、2%、4%、6%、8% 和 10% 硬脂酸含量的 PLA,板间距设定为 1 mm。对样品进行温度扫描,温度范围 170℃ ~ 260℃,升温速率 5℃/min,频率 1 Hz,应变 10%,考察温度对材料流变性能的影响。

1.3 纤维制备

分别将含量为 0%、2%、4%、6%、8%、10% 的硬脂酸添加到 PLA 中,制备纺丝原料。试验采用单电极进行纺丝,将原料加入到料筒内,将料筒加热温度调至 230℃,分流板温度为 240℃,内锥面无针静电纺丝喷头温度为 250℃,待喷头出料均匀后分别调节吸气装置的风速为 5、10、15、20、25 m/s(因空压机最大压力为 0.8 MPa,提供的最大风速为 25 m/s),开启高压静电发生器,将电压调至 35 kV 进行纺丝,使用接收网进行纤维收集,每个试样纺丝时间为 3 min。

1.4 纤维平均测试

采用 MITACHIS4700 型扫描电子显微镜(SEM)对收集的纤维直径以及整体形态进行表征与分析,每组取 100 个样品并用 Image J 2X 软件对纤维直径进行测算。

2 结果与分析

2.1 硬脂酸含量对 PLA 熔体粘度的影响

图 2 为不同硬脂酸含量的共混 PLA 粘温曲线,图 3 为 250℃ 下不同硬脂酸含量的共混 PLA 粘度曲线。可以看出,不论是否添加硬脂酸,随着温度的增加,PLA 的粘度先迅速减小,然后减小幅度趋缓。当温度达到 250℃ 时,PLA 粘度基本不再变化。因此,本试验

温度确定为 250℃。当温度为 250℃ 时,对于添加不同含量硬脂酸的 PLA,PLA 含量为 0%~6% 时,PLA 的粘度均随着硬脂酸含量的增多而降低,这是因为硬脂酸分子链是一种短链,当与 PLA 共混时,硬脂酸分子会进入到 PLA 分子链间,削弱分子链间的应力,增加分子链的移动性和活跃度,降低分子链的结晶度,进而达到降粘的效果,粘度的降低使得熔体更容易在电场作用下被拉伸细化;而当硬脂酸的含量大于 6% 时,PLA 的粘度反而变大,这是因为硬脂酸含量过高,超过了饱和值,其本身会在 PLA 中形成团聚,造成硬脂酸在 PLA 中分布不均匀,使得粘度增加。

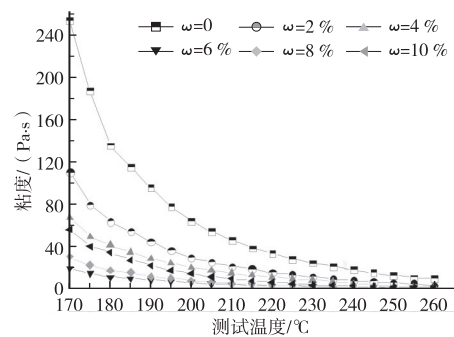


图2 不同硬脂酸含量的 PLA 粘温曲线

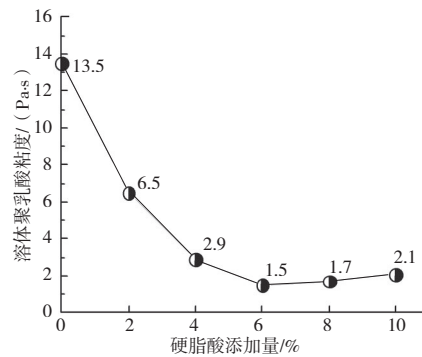


图3 250℃ 下不同硬脂酸含量的 PLA 粘度

2.2 硬脂酸含量对纤维直径的影响

图 4 为不同硬脂酸含量及气流速度下的纤维直径图。

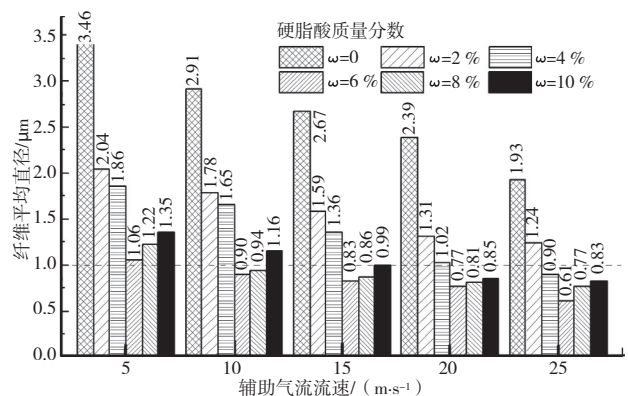


图4 不同熔体静电纺丝条件下的纤维平均直径

由图4可见,硬脂酸的添加对纤维具有一定细化作用,纤维平均直径的变化与250℃时粘度变化趋势基本一致。可见在熔体纺丝过程中,粘度对纤维直径的影响很重要,因此如果要用熔体法制备超细纤维,必须要降低材料的粘度。当温度250℃、硬脂酸的含量为6%时,PLA的粘度达到最小值,同时,纤维的细化效果也最好,平均直径为610 nm。

2.3 辅助气流速度对熔体纺丝的影响

图5为硬脂酸含量为6%时不同气流速度下形成的纤维根数。

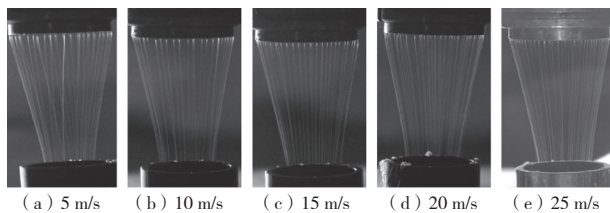


图5 不同气流速度下泰勒锥数目

从图5可以看出,当气流速度增加时,泰勒锥的个数也在增加,这是因为风速的提高及时带走了空气中电离的电荷以及纤维上残存的电荷。电荷的存在会对电场造成干扰,在一定程度上削弱电场,所以在流量一定的条件下,风速越大,纤维受到的拉伸力越大,残存的电荷越少,电场越强,泰勒锥的个数越多,则纤维平均直径越小。

此外,从图4也可知,风速对纤维的细化有一定的效果。在硬脂酸含量相同的情况下,气流速度从5 m/s增加到25 m/s,纤维平均直径减小了30%左右,这是因为气流可以对纤维未固化部分起到进一步细化的作用。从图4可知,当风速大于10 m/s后,即可制备出纳米级PLA纤维。随着风速的增加,粘度稍高的PLA也能制备出纳米级纤维。可见通过降粘剂降低了PLA的粘度,在辅助吸气装置的共同作用下,可制备出直径更小的PLA纳米纤维。

3 结 语

本文对熔体静电纺丝法制备PLA纳米纤维进行探索性研究,通过试验,得出以下结论:

(1) 熔体的粘度对静电纺丝制备纤维的直径影响很大,对于高粘度的PLA,添加硬脂酸能有效降低其粘度。250℃温度下,当硬脂酸含量达到6%时,PLA熔体的粘度达到最低值;当硬脂酸含量大于6%时,PLA熔体的粘度又变大。

(2) 气流对PLA熔体静电纺丝中纤维的细化有很

大的影响,随着流速的增大,喷头处的泰勒锥数目增加,进而获得了更好的纤维细化效果。

(3) 合理配置PLA的粘度以及辅助气流的流速,采用熔体静电纺丝法可以制备PLA纳米级纤维。当气流速度为25 m/s时,添加6%硬脂酸的PLA熔体可制备出平均直径为610 nm的PLA纳米级纤维。



参考文献:

- [1] AVINC O, KHODDAMI A. Overview of poly (lactic acid) (PLA) fibre [J]. Fibre chemistry, 2010, 42(1): 68-78.
- [2] BARTH S, HERNANDEZ-RAMIREZ F, HOLMES J D, et al. Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors [J]. Progress in Materials Science, 2010, 55(6): 563-627.
- [3] TAKEI K, TAKAHASHI T, HO J C, et al. Nanowire active-matrix circuitry for low-voltage macroscale artificial skin [J]. Nature materials, 2010, 9(10): 821-826.
- [4] LONG Y Z, LI M M, GU C, et al. Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers [J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(10): 1415-1442.
- [5] 赵敏丽, 隋刚, 邓旭亮, 等. 静电纺丝法纺制聚乳酸纳米纤维无纺布 [J]. 合成纤维工业, 2006, 29(1): 5-7.
- [6] 郝明凤, 刘勇, 邓荣坚, 等. 典型材料的熔体静电纺丝研究 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38(3): 24-27.
- [7] LI H, CHEN H, ZHONG X, et al. Interjet distance in needleless melt differential electrospinning with umbellate nozzles [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(15): 338-347.
- [8] 徐阳, 王肖娜, 杜远之, 等. 静电和熔融纺丝法对PET纤维表面结构的影响 [J]. 纺织学报, 2012, 33(9): 1-5.
- [9] 李好义, 王艳, 王翊民, 等. 相对分子量调节剂在PP熔体微分静电纺丝中的纤维细化作用 [J]. 合成纤维工业, 2014, 37(4): 22-25.
- [10] 夏令涛, 刘勇, 丁玉梅, 等. 超支化聚合物在熔体静电纺丝中的应用 [J]. 塑料, 2012(6): 1-3.
- [11] 吴卫逢, 丁玉梅, 李好义, 等. 熔体静电纺丝制备聚乳酸纤维的吸油性研究 [J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2014, 41(4): 71-75.
- [12] LEE H, AHN S, CHOI H, et al. Fabrication, characterization, and in vitro biological activities of melt-electrospun PLA micro/nanofibers for bone tissue regeneration [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 1(30): 3670-3677.
- [13] 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.
- [14] 沈晓虹, 吴湘济, 杜卫平. 静电纺太极石母粒/PET复合纤维的制备与表征 [J]. 上海纺织科技, 2016, 44(12): 47-50.
- [15] 张岳兰, 郭建生. 转杯式静电纺丝装置及其纺丝工艺优化 [J]. 上海纺织科技, 2016, 44(1): 54-57.