

电纺聚氧化乙烯纤维的分散形态和结晶行为研究*

史铁钧** 周玉波 廖若谷 王华林

(合肥工业大学化工学院 合肥 230009)

摘 要 将聚氧化乙烯(PEO)水溶液在不同的工艺条件下进行电纺,制备了 PEO 纤维.用 SEM 研究了纤维的分散形态;用 DSC 和 XRD 研究了纤维的结晶性能.电纺纤维分散形态是由浓度、电压、固化距离等因素综合作用的结果.其中,浓度是最关键的因素.降低溶液浓度,提高静电压和增加固化距离均会使纤维变细.电纺得到的纤维与原粉相比,电纺使纤维结晶度下降,理论上分析了可能的机理.

关键词 聚氧化乙烯,电纺,纤维

电纺是制备纳米纤维和超细纤维的一种的方法.将聚合物溶液(或熔体)在高压静电力的作用下,通过极细喷嘴喷出,在空气中可迅速分裂成极细的纤维(直径为几十纳米至几微米)^[1]. Formhal 在 1934 年获得了电纺的专利(US patent 1934-975-504),但由于其生产效率较低,未引起人们足够的重视.直到近 10 年来,随着纳米技术的兴起,电纺开始受到国内外科研人员广泛关注^[2,3].现在已电纺了聚丙烯腈^[4,5],聚乳酸^[6],尼龙^[7,8],聚酯^[9-11]等.由于电纺纤维具有直径小、比表面积高及多孔等特点,在过滤、膜材料^[8]、生物医学^[6,9]、纳米导电材料等方面有着难以估量的应用前景.

聚氧化乙烯(PEO)是水溶性聚合物,在造纸、纺织、医药、电器、电池、陶瓷等工业应用广泛.作为绿色环保新材料,具有广阔的发展前景,有少数研究者从不同的角度对 PEO 电纺进行了研究^[12-14].本文重点研究了不同电纺条件对 PEO 纳米纤维分散形态和结晶性能的影响,探讨了电纺方法制备纤维的形成机理,为工艺参数的选择提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 实验仪器与药品

纺丝装置,自制,喷头内孔径 0.86 mm;NDJ-8S 型数显粘度计,上海精密科学仪器有限公司;Mettler Toledo DSC-821 差示扫描量热分析仪;X-650 型扫描电子显微镜观察纤维形态和直径;D/max-rB 型 X 射线衍射分析仪;PEO ($M_n = 4.0 \times 10^5$),粉料,大地精细化工厂产品.

1.2 实验操作

电纺简图如图 1 所示.在一定温度下配制不同浓度的 PEO 水溶液,并放入带有喷嘴的容器中.高压电源两极一端插入 PEO 水溶液中,另一端接金属接收薄片.实验中调节不同电压,不同固化距离,不同喷嘴孔径进行电纺.电纺结束,将纤维放置于室温干燥,然后做一系列测试.

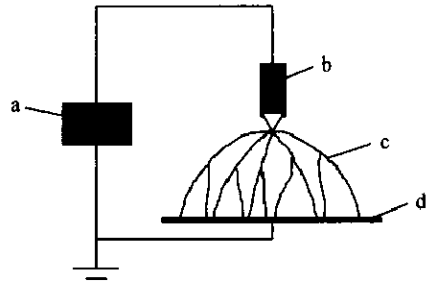


Fig. 1 Plot of electrospun apparatus
a) High voltage power supply; b) Springle;
c) Fibers; d) Metal collector

2 结果与讨论

2.1 电纺溶液的粘度

在 25℃ 恒温,使用 4 号转子,在 6 r/min 条件下,分别测出不同浓度的 PEO 水溶液粘度.由图 2 所示,溶液的粘度随 PEO 水溶液的浓度增加而增加,在 10 wt% 地方有个拐点.这是由于 PEO 是线性聚合物,浓度低于 10 wt% 时,体系含有大量的水分子,链与链之间缠结趋势较小.超过 10 wt% 以后,体系中的分子链开始相互接近甚至相互贯穿,产生物理交联点;同时醚键浓度变大,端羟基的浓度也会适当增大,这两个因素都会使分子间

作用力变大,从而使得体系粘度增加,所以浓度更高时粘度增加速率变大.

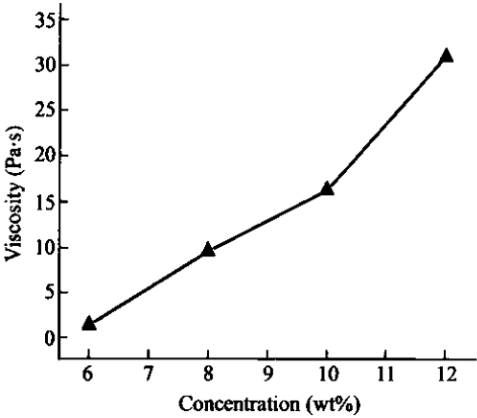


Fig. 2 Effect of concentration on apparent viscosity of PEO/H₂O

2.2 不同条件对纳米纤维分散形态的影响

2.2.1 浓度的影响 图 3 是不同浓度的电纺纤维的电镜照片,由图可见,纤维直径范围大约为 400 nm 至 1 μm.浓度为 6 wt% 时,交错排列的纤维丝有些粘并,且有一些珠节结构.这是因为溶液含水较多,电纺过程中溶剂难以挥发完,纤维到达接收板时没有完全干燥所致.随着 PEO 浓度的增大,纤维直径逐渐增大.这是由于溶液随着浓度提高,粘度和表面张力同时增大,使得离开喷嘴后分裂成丝能力减弱,导致纤维直径变大.在 12 wt% 时,几乎要形成纤维毡.此时溶剂最少,粘度最大,分子链间的缠绕严重地阻碍了纤维的分裂,使得 PEO 纤维几乎连在一起.

若浓度超过 12 wt% 时,由于 PEO 粘度太大 ($\eta > 35.19 \text{ Pa}\cdot\text{s}$),难以从喷嘴中喷出,无法形成泰勒锥,PEO 难以形成纤维和纤维毡.

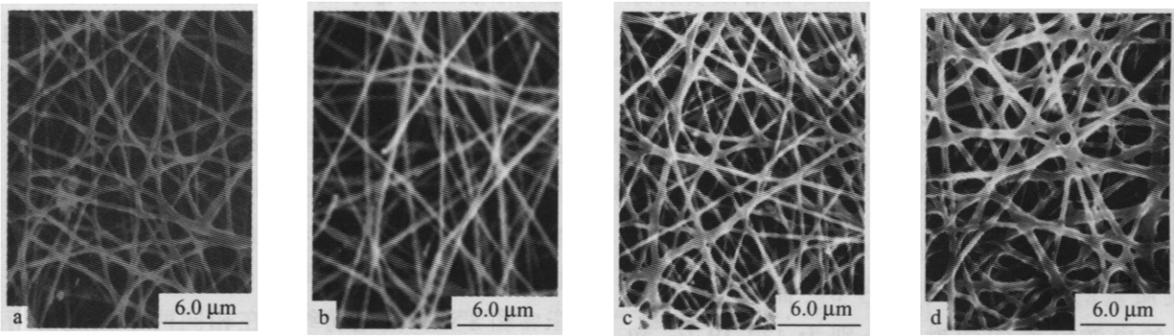


Fig. 3 SEM imager of different concentration on electrospun fibers of PEO/H₂O ($d = 18 \text{ cm}$, $U = 18 \text{ kV}$)
a) 6 wt% PEO; b) 8 wt% PEO; c) 10 wt% PEO; d) 12 wt% PEO

2.2.2 纺丝电压的影响 图 4 是不同电纺电压的纤维电镜照片.由图可见,纤维直径范围大约为 1 μm 至 500 nm.在 14 kV 时,纤维直径较大,纤维易于粘结,几乎形成了纤维毡.随着电纺电压的增大,纤维直径变小,而且分布密度下降.这是由

于电纺电压的增大,电场力对聚合物分子链的拉伸能力增强,使聚合物溶液离开喷嘴分裂成丝能力变大,导致纤维直径减小.而电场力增大,使喷射纤维在空气中运动速度增强,喷射范围变大,纤维分布密度下降.

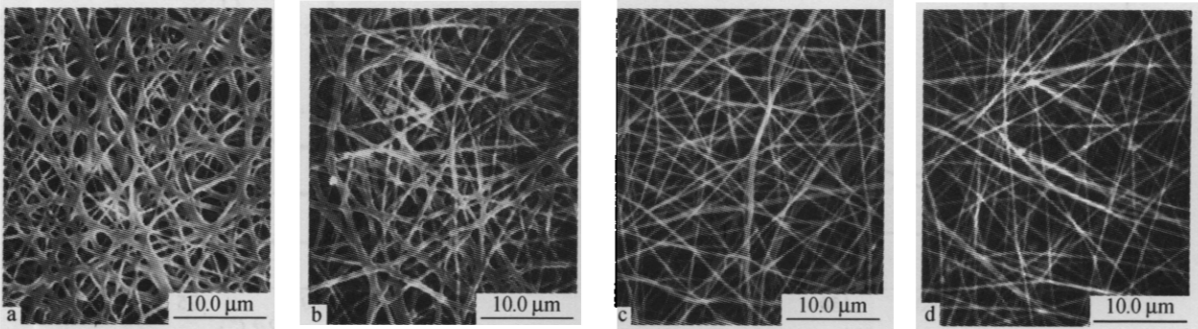


Fig. 4 SEM imager of diffenernt voltage on electrospun fibers of PEO/H₂O ($c = 8 \text{ wt}\%$, $d = 16 \text{ cm}$)
a) 14 kV; b) 16 kV; c) 18 kV; d) 20 kV

电压低于 12 kV,由于电场作用力较小,难以 成丝,只能形成液滴.而电压高于 30 kV,固化时结

晶速度变慢,不利于初级纤维峰形成.可见电压过高或过低都会造成溶液喷射流的不稳定,不利于纤维的形成.

2.2.3 固化距离的影响 由图 5 所示,随着固化距离增大,纤维直径大约由 1 μm 减至 500 nm.这是由于固化距离增大,电场强度变小,分裂成丝时间变长,在空中行程变长.因此,纤维直径变细.

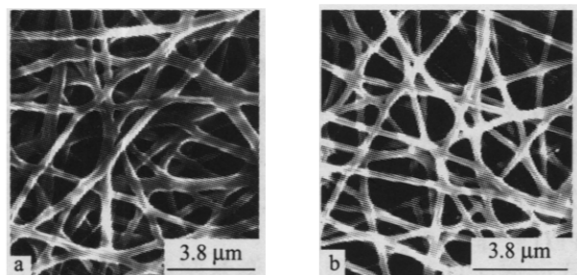


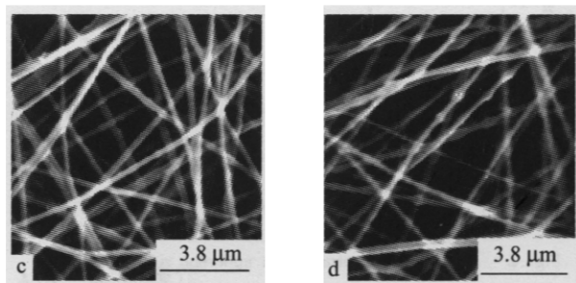
Fig. 5 SEM imager of different distance on electrospun fibers of PEO/ H_2O ($c = 10 \text{ wt\%}$, $U = 20 \text{ kV}$)
a) 14 cm; b) 16 cm; c) 18 cm; d) 20 cm

固化距离低于 12 cm,由于聚合物溶液喷射分裂距离太短,难以成丝,只能喷出一滴滴溶液.固化距离太大,超过 20 cm,纤维分布面积太大,不易收集.因此,固化距离过大或过小都是不可取的.

2.3 电纺对纳米纤维结晶性能的影响

图 6 是不同浓度的 PEO 电纺纤维与其粉末(未经热处理)的 DSC 曲线.对 PEO 粉末而言,其单位质量的熔融热为 176.35 J/g.而 8 wt% 和 6 wt% 的电纺纤维的熔融热分别为 132.18 J/g 和 130.28 J/g,熔融热的大小说明了结晶度的相对大小,因而我们可以得出电纺纤维的结晶度比 PEO 粉末的结晶度要小的结论.这是因为电纺时受高度拉伸的分子链的快速固化阻碍了结晶的形成.即拉伸的分子链在它们固化前没有足够的时间来

当固化距离在 14 cm 时,纤维粗细不一,且成扁平状.这是由于固化距离小,纤维在固化过程中导致溶剂挥发不完全,造成纤维表面的坍塌,而且纤维直径的均一性也下降了.固化距离在 20 cm 时,纤维分散密度大幅度降低.这是因为喷射距离增大时,呈放射状喷射的纤维被接收面积也随之增大.



组织形成三维有序的结晶结构.在拉伸过程中电纺喷流在极短的距离和时间内拉伸可达 1.0×10^5 倍以上,如此大的拉伸比可以形成各向异性的纤维并且伸长了分子链,从而影响了结晶的形成和结构.

图 7 是不同浓度的 PEO 电纺纤维与其粉末的 XRD 衍射图.对 PEO 粉末而言,在 2θ 等于 19.2° 和 23.7° 处有两个极强的衍射峰,而对于 6 wt% 和 8 wt% 的电纺纤维在相同两个位置的衍射峰非常的弱.这说明电纺纤维的晶型与 PEO 粉末的晶型都是单斜晶系,晶胞参数并未发生变化,只是结晶度减小.用 Ruland 法计算其结晶度,PEO 粉末结晶度为 52.4%,而 6 wt% 和 8 wt% 的电纺纤维分别为 25.3% 和 23.7%.另外 PEO 粉末还包含着许多高阶的反射角而在纤维试样中消失,说

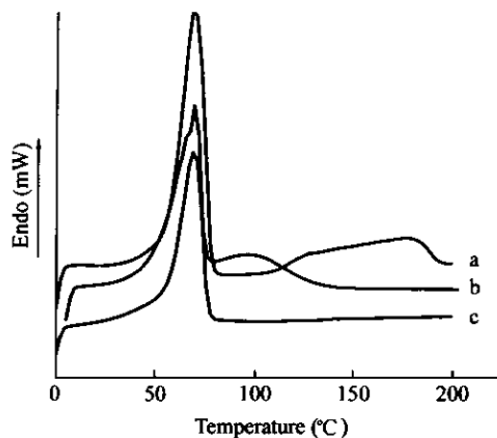


Fig. 6 DSC analysis of electrospun PEO fibers
a) PEO powder; b) 8 wt% PEO; c) 6 wt% PEO

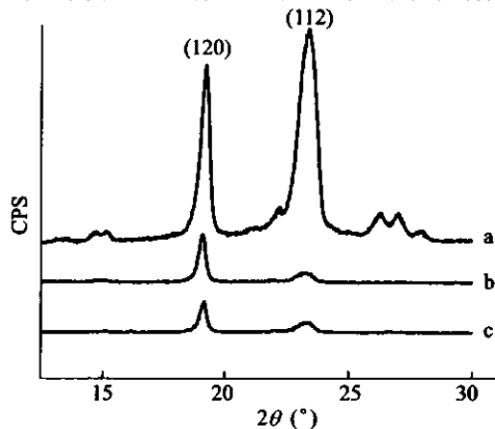


Fig. 7 XRD analysis of electrospun PEO fibers
a) PEO powder; b) 6 wt% PEO; c) 8 wt% PEO

明电纺纤维的微观结晶结构没有充分地得到发展.同时发现电纺纤维在 120 晶面强度远远大于 112 晶面强度.这是因为电纺过程中,分子链主轴与拉伸方向平行,因而与主轴方向平行的两个

120 晶面的规整性更好.而与主轴垂直的四个 112 晶面的规整性很差.在实验中还发现,电纺纤维 PEO 比 PEO 粉末更易溶于水,亲水性更好.

REFERENCES

- 1 Li D, Wang Y L, Xia Y N. *Nano Letters*, 2003, (3): 1167 ~ 1171
- 2 Doshi J, Reneker H. *Journal of Electrostatics*, 1995, 35: 151 ~ 160
- 3 Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M. *Composites Science and Technology*, 2003, 63: 2223 ~ 2253
- 4 Wang Y, Santiago S, Torge J. *Synthetic Metals*, 2003, 138: 423 ~ 427
- 5 Zhang Xiwei(张锡玮), Xia He(夏禾), Xu Jigang(徐纪纲). *Plastic(塑料)*, 2000, (2): 16 ~ 19
- 6 Zong X H, Kim K, Ran S F. *Polymer*, 2002, 43: 4403 ~ 4412
- 7 Ryn Y J, Kim H Y, Lee K H, Park H C, Lee D R. *European Polymer Journal*, 2003, 39: 1883 ~ 1889
- 8 Fong H, Liu W D, Wang C S. *Polymer*, 2002, 43: 775 ~ 780
- 9 Yoshimoto H, Shin Y M, Terai H. *Biomaterials*, 2003, 24: 2077 ~ 2082
- 10 Yuan Xiaoyan(袁晓燕), Dong Cunhai(董存海), Zhao Jin(赵瑾). *Journal of Tianjin University(天津大学学报)*, 2003, (6): 707 ~ 709
- 11 Fang Zhuangxi(方壮熙), Zhang Lu(张璐), Han Tao(韩涛). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (4): 500 ~ 505
- 12 Won K S, Ji H Y, Taek S L, Won H P. *Polymer*, 2004, 45: 2959 ~ 2966
- 13 Jaeger R, Bergshoeff M M, Batlle C M I, Schonherr H, Vancso G J. *Macromolecular Symposia*, 1998, 127: 141 ~ 150
- 14 Drew C A, Wang X A, Samuelson L A B, Kumar J A. *Journal of Macromolecular science*, 2003, 12: 1415 ~ 1422

STUDIES ON DISPERSING MORPHOLOGY AND CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF ELECTROSPUN POLY(ETHYLENE OXIDE) FIBERS

SHI Tiejun, ZHOU Yubo, LIAO Ruogu, WANG Hualin

(College of Chemical Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract PEO solutions were electrospun under different technological conditions to prepare superfine nanofibers. Dispersing morphology of electrospun fibers was characterized by SEM, and crystallization behavior of electrospun fibers was characterized by DSC and XRD. Dispersing morphology of electrospun fibers was affected by the solution concentration, the voltage and the distance between two electrodes. In all parameters, the concentration was the key factor. Electrospun fibers gradually became fine when the concentration was reduced, and/or the voltage and the distance between two electrodes was increased. The crystallinity of PEO electrospun fibers was lower than that of PEO powders, and the possible mechanism was analysed.

Key words Polyethylene oxide (PEO), Electrospinning, Fiber