

熔体静电纺丝中电极材质和形状对电场和纤维的影响

杜琳 张有忱 丁玉梅 杨卫民 谭晶 李好义*

(北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029)

摘要: 电场强度大小及分布对静电纺丝工艺的成纤形貌和接收面积具有重要影响。采用 COMSOL Multiphysics 分析软件建立电场分析的有限元模型, 分别研究了熔体静电纺丝工艺中接收电极材质和形状对电场分布的影响, 结果表明塑料在一定程度上削弱了电场强度, 但是增加了电场的均匀度。通过扫描电子显微镜观测了接收电极材质和形状对纤维直径和形貌的影响, 发现在不同的接收电极形状中, 中空电极内环边缘电荷聚集, 纤维摆动路径延长, 获得较多的羊毛圈状纤维; 对于方格状电极板, 由于大方格的孔隙较大, 削弱了电场, 纤维直径较粗, 中方格尺寸相对适中, 可能对电场有一定的均化作用, 因此降落到中方格电极板上的纤维沉积面积最大。

关键词: 熔体静电纺丝; 电极板; 电场; 纤维形貌; 纤维直径

中图分类号: TQ340.64 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.02.005

引言

“零溶剂”的熔体静电纺丝是纳米纤维绿色制造的发展方向^[1], 但是必须解决高黏度熔体微流道阻力、塑化系统高压电绝缘和电场均化、纤维直径细化以及高产量工业化等关键难题^[2]。其中, 由于熔体静电纺丝射流过程几乎无鞭动, 纤维拉伸细化较溶液静电纺丝更加困难, 而电场力是熔体静电纺丝的主要驱动力, 因此在工作装置中电场的分布与大小的合理控制直接影响成纤质量。在实验装置方面, Yang 等^[3]设计出圆锅状的接收装置和 Zhou 等^[4-6]研究的平板纺丝均能起到有效均化电场的作用, 在一定程度上改善了传统纺丝射流不稳定、纤维拉伸细化不均匀等问题。在电场模拟方面, Yang 等^[7]从纤维直径、射流长度、射流角度等方面间接研究了电场分布对电纺纤维的影响; Komárek 等^[8]建立了二维和三维模型, 研究了电极结构、尺寸对电场的影响; 陈宏波等^[9]研究了喷头尖端的感应电场强度和均匀性。对电场的绝对控制可以确保纤维的

均匀性和纺丝产量, 因此对其进行模拟和实验相结合的研究是十分必要的。

目前关于电场控制的研究有两种: 一种是利用辅助电极来控制静电纺丝射流; 另一种是通过改变接收装置的位置和形状等, 获取均匀电场来制备纤维^[10-11]。为此本实验室自行研制了单针喷头熔体静电纺丝装置, 设计不同材质、形状的电极板进行纺丝实验, 并通过 COMSOL Multiphysics 软件进行电场模拟, 综合数值模拟结果和实验现象研究电极材质和形状对电场和纤维的影响。最后, 进一步探索更为适用的纺丝接收装置, 以期获得均匀连续、可控制的纳米纤维工艺。

1 实验部分

1.1 实验材料

PP, 牌号 PP6820, 熔融指数 2000 g/10 min, 上海伊士通新材料发展有限公司; 改性剂 CR76, Ciba IR-GATEC CR 76, 汽巴精细化工公司。

1.2 实验设备

单针熔体静电纺丝装置如图 1 所示, 主要包括进料部件、加热塑化装置、单针喷头、接收板和高压静电发生器。主要工艺过程为将物料加入进料部件, 经加热塑化成熔融聚合物后进入单针纺丝喷头, 在电场力的作用下, 熔融聚合物克服表面张力, 经拉伸细化成纤维沉积在接收板上。

收稿日期: 2017-05-22

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

第一作者: 女, 1992年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: lihaoyi-hoy@163.com

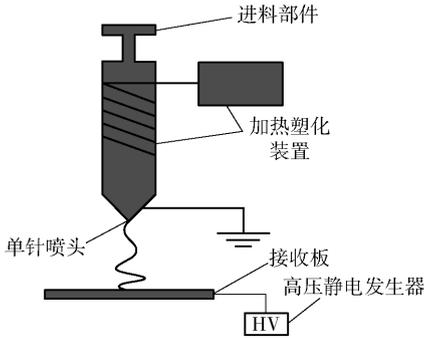


图 1 单针熔体静电纺丝装置

Fig. 1 Single needle melt electrostatic spinning device

1.3 实验方法

添加质量分数 2% 改性剂 CR76, 在纺丝温度为 240 °C 或 260 °C 时对 PP 链段的降解作用达到最大, 纤维直径分布均匀。通过单针熔体静电纺丝的方法分别采用不同材质和不同形状的电极板收集下落的

纤维, 实验相关参数设置见表 1。实验过程中进行跟踪拍照, 观察纺丝现象。

表 1 实验相关参数

Table 1 Experimental parameters

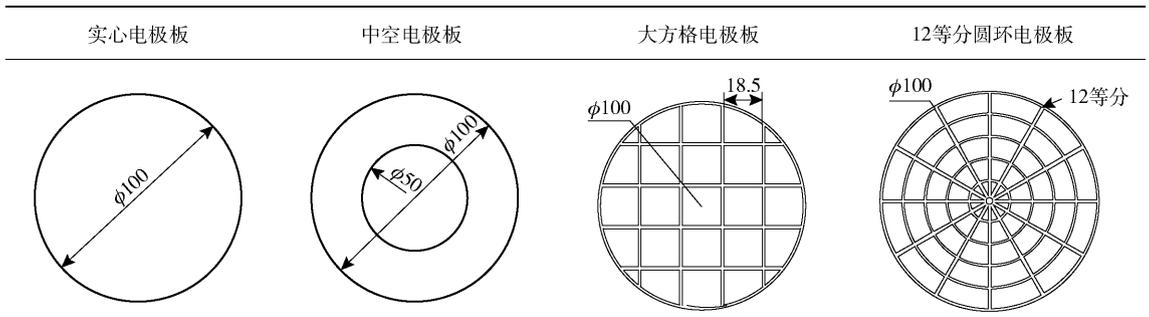
环境湿度/ %	纺丝电压/ kV	纺丝距离/ cm	喷头温度/ °C	纺丝时间/ min
15	35	10	240	3

实验一 设置不同材质的接收电极板包括铜板(黄铜)、铝板、不锈钢板、塑料板(聚氯乙烯), 均为直径 100 mm, 厚度 2 mm 的实心圆板, 观察纺丝效果。

实验二 设置不同形状的接收电极板包括实心电极板、中空电极板、大方格电极板、12 等分圆环电极板, 如表 2 所示, 观察纺丝效果。为了进一步研究电极板尺寸对电场和纤维的影响, 增加电极板装置做对比, 如表 3。

表 2 不同形状电极板

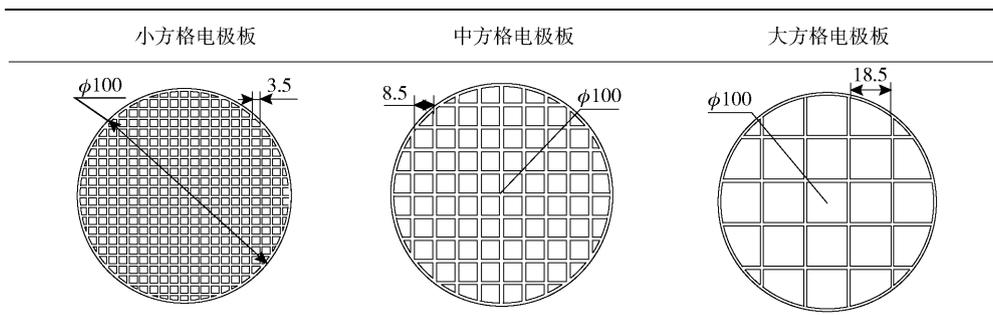
Table 2 Electrode plates with different shapes



图中尺寸单位 mm。

表 3 增加的电极板装置

Table 3 The increased electrode plates



图中尺寸单位 mm。

1.4 纤维形貌观测

观察纤维膜整体形貌, 用游标卡尺对沉积纤维膜半径进行多次测量统计, 取平均值。对每个试样随机选取若干纤维进行喷金处理, 然后通过扫描电

子显微镜 (SEM, S4700, 日本日立) 实现高倍率放大, 观察纤维表面特征, 用 Image J 2X 软件测量纤维直径并统计。

2 电场模拟

采用 COMSOL 公司 5.2 版 COMSOL Multiphysics 多物理场耦合软件中的 DC 分析模块进行电场模拟,分析不同材质和形状的电极板对电场分布的

影响,相关模拟参数如表 4 所示。建立有限元分析模型,主要包括纺丝喷头、电极板、空气介质,如图 2 所示。坐标系原点 O 表示单针喷头正下方的电极板表面位置, X 轴为平行于电极板的方向, Y 轴为垂直于电极板的方向。

表 4 相关模型参数

Table 4 Related model parameters

单元类型	电压/kV		相对介电常数 ϵ			电极间距/ mm	电极板材质	电极板形状
	喷头	电极板	空气	喷头	电极板			
DC/Module	0	35	1	2	1	100	不锈钢	实心电极板、中空电极板、大方格电极板、12 等分圆环电极板

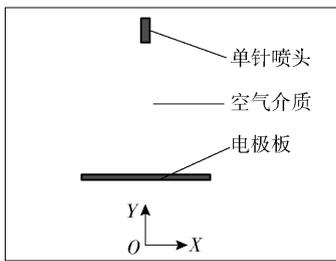


图 2 熔体静电纺丝简化模型

Fig. 2 A simplified model of melt spinning

3 结果与讨论

3.1 实验结果分析

3.1.1 电极板材质对纤维和电场的影响

结合模拟条件工艺参数,制备了 4 种不同材质电极板接收的电纺纤维膜。实验发现,接收板上纤维膜厚度是不均匀的,纤维容易集中在接收板的中间部分,测量得到不同材质电极板纤维沉积图和不同材质电极板纤维直径图分别如图 3、图 4 所示。从图 3 和图 4 可以看出,当电极板为不锈钢时纤维较细而且羊毛圈状纤维最多,铜板较铝板和不锈钢板的电场分布更均匀,纤维沉积面积较大。电介质的极化程度也就是对电荷的束缚能力,极性越大对电荷的束缚能力越强。可能因为接收距离较小,采用铜质圆板电极时,由于极性较大、射流速度快,在纺丝距离较短的情况下,射流未得到充分拉伸就迅速地沉积到电极板上,纤维较粗。不锈钢电极板极性较小,形成的羊毛圈也相对较多。但是在纺丝时间相同的条件下,不锈钢材质接收的纤维沉积底面积小,纤维沉积较厚。从整体来看,无论是纤维直径还是纤维沉积形态,电极板材质对纤维的影响并不明显。因此,对于每一种材质的电极板找到与其对

应的一个最佳纺丝距离也是以后研究中要解决的问题。

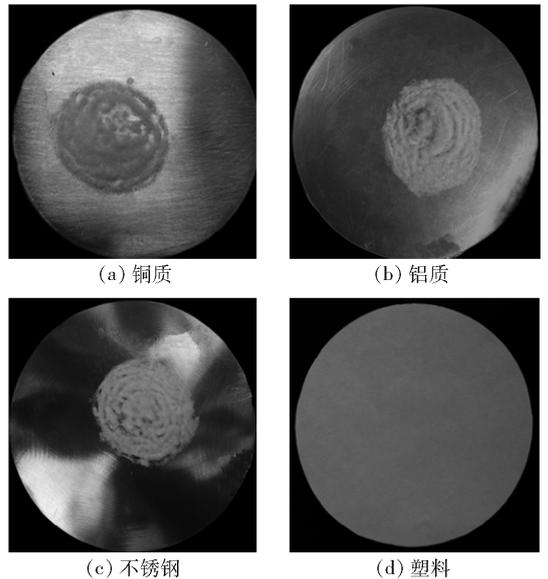


图 3 不同材质电极板纤维沉积图

Fig. 3 Fiber deposition diagrams for different materials

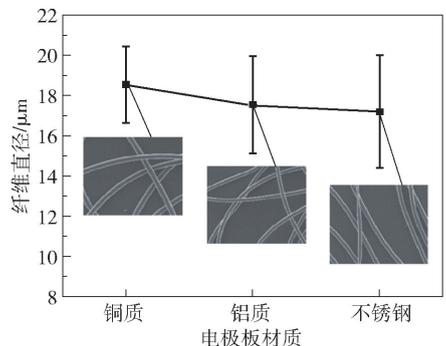


图 4 不同材质电极板纤维直径图

Fig. 4 Fiber diameter diagrams for electrode plates made of different materials

塑料电极板由于没有极性,熔体无法克服表面张力形成射流。为此,将塑料板与金属板叠加起来对纤维进行接收,并且与未添加塑料板情况下进行对比,得到纤维沉积底面直径对比图和纤维直径的对比图分别如图 5、图 6 所示。可以看出,添加塑料板的金属接收板接收的纤维直径较粗,纤维沉积面积较大。这是因为塑料板削弱了电场,纤维在下落过程中未得到有效拉伸,纤维直径较粗。但同时添加塑料板对电场起到均化的作用,使得相同纺丝时间条件下,纤维沉积分布的面积更大,沉积厚度更均匀。为进一步研究纤维下落过程中的拉伸变化,下文对竖直方向的场强进行了研究。

极板的条件下,未固化的射流穿过中空电极板下部后仍受到一定的电场力,对射流还有一定的拉伸作用,纤维细化,并且纤维摆动路径延长,获得较多的羊毛圈状纤维。方格状电极板纤维沉积厚度相对较大,随着方格尺寸的增大,纤维膜锥角逐渐变小,纤维膜表面的镂空现象明显。这是因为在电极板边缘处电荷聚集,电场较强,所以纤维降落沿着方格电极板的轮廓处堆积,方格中间的部分纤维较少,出现镂空现象。

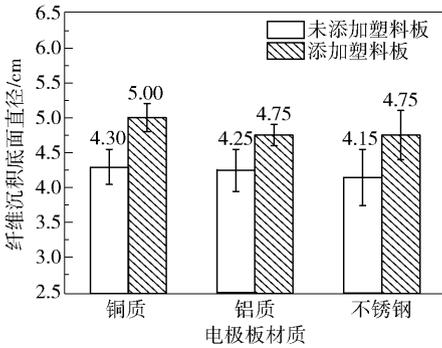


图 5 纤维沉积底面直径对比图

Fig. 5 Contrast diagram for fiber deposition bottom diameters

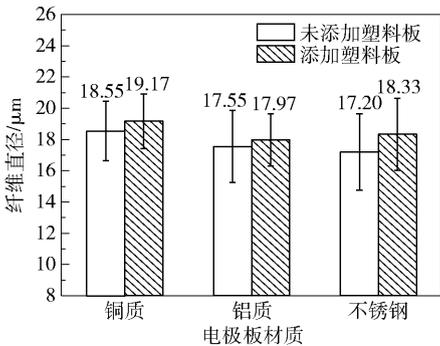


图 6 纤维直径对比图

Fig. 6 Contrast diagram of fiber diameters

3.1.2 电极板形状对纤维和电场的影响

电极板均为不锈钢材质,分别采用实心电极板、中空电极板、大方格电极板、12 等分圆环电极板等不同形状的电极板作为接收板,得到不同形状电极板条件下的纤维沉积图和纤维直径分别如图 7、图 8 所示。结合实验过程中的纺丝现象可以得出,在不同形状接收电极板中,中空电极能获得较细的纤维,较多的羊毛圈状纤维。这是因为在使用中空电

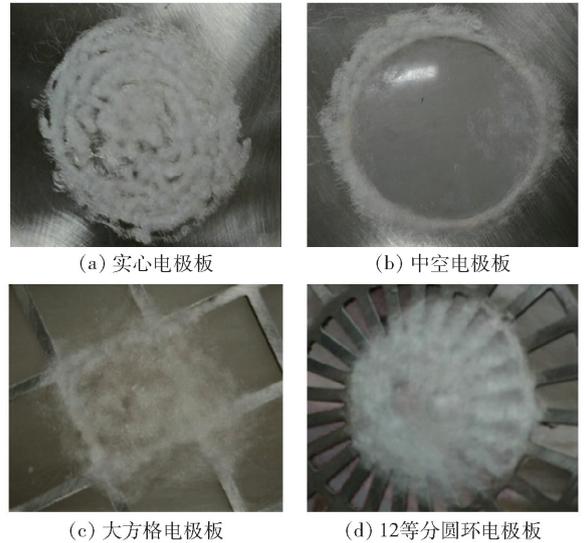


图 7 不同形状电极板纤维沉积图

Fig. 7 Fiber deposition for electrode plates with different shapes

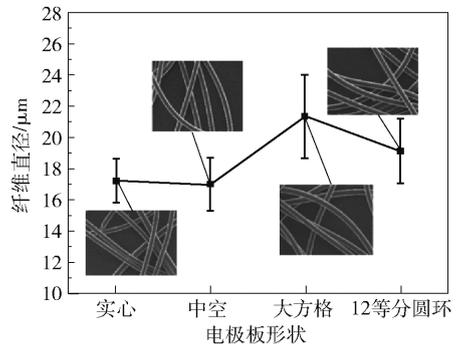


图 8 不同形状电极板纤维直径图

Fig. 8 Fiber diameter diagrams for electrode plates with different shapes

在选择小方格电极板、中方格电极板、大方格电极板作为电极板尺寸的对比实验结果中,收集到的纤维沉积面积依次为 12.56 cm²、11.94 cm²、8.04 cm²,纤维直径依次为 18.12 μm、17.48 μm、21.33 μm。大方格的孔隙较大,很大程度上削弱了电场,纤维直径较粗。中方格的纤维沉积面积最大,纤维

直径较细。中方格电极板虽然在一定程度上弱化了电场,但是方格边缘处的尖端极化作用可以进一步拉伸纤维,使得纤维直径较细。小方格的电场有一定程度削弱,但目数较多,边缘形成凸起产生的尖端极化作用较中方格弱,不足以使得纤维细化。此外,方格尺寸相对适中,可能对电场有一定的均化作用,因此降落到中方格电极板上的纤维沉积面积最大。由此可以探究最佳的方格尺寸,使得电场均化效果最好,制作更适用的接收板。

3.2 电场模拟结果分析

3.2.1 电势云图和电场强度模型构建

熔体静电纺丝利用高压电场对聚合物熔体进行拉伸成丝,电场的大小及其分布对纤维成型有着重要影响,所以有必要将纤维路径上的电场强度作为参考。采用 COMSOL Multiphysics 软件中的 DC 模型进行模拟计算,从后处理中获得电极板节点电势等值线云图(图 9)、三维场强矢量图(图 10,以中方格电极板为例示意)。其中图 9 用不同灰度表示电势大小,图 10 中箭头表示电场方向,箭头疏密表示场强大小。从图 9 可以看出,喷头处电势最低,电极板处电势最高,最大电势值为 3.49×10^4 V。由图 10 看出,在单针喷头边缘处场强最大,最大场强值为 1.4×10^4 V/m,并且随着接收距离的增大,场强逐渐减弱,最终趋向于零。本文结合实验装置,主要讨论电极板材质和电极板形状这两个参数对电场的影响。

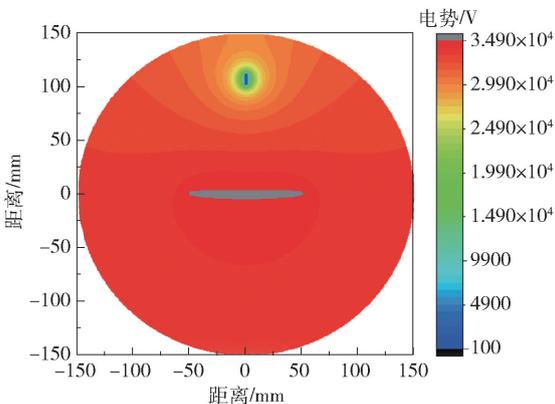


图 9 电极板节点电势等值线云图

Fig. 9 Contour map of the electric potential of the electrode plate

3.2.2 电极板材质对电场的影响

电极板材料依次设置为铜、铝、不锈钢、塑料(聚氯乙烯),对电场分布进行模拟计算,作出三维

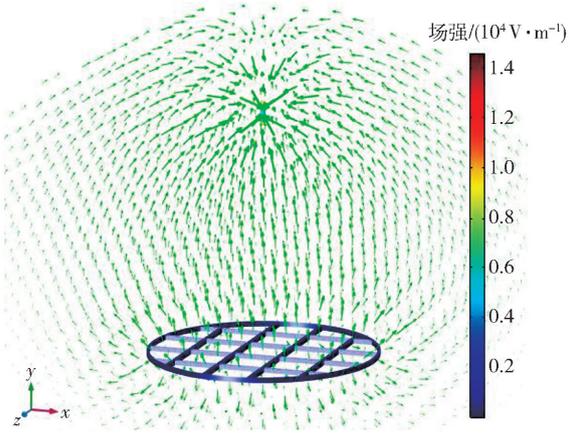


图 10 三维场强矢量图

Fig. 10 Vectorgraph of the three-dimensional field strength

场强矢量图。为了研究电场力对于纤维拉伸细化的作用,作二维场强切片图如图 11 所示。本文着重考虑垂直方向,即 $Y-Z$ 坐标平面场强的变化和电场的分布情况(图 11(b))。从图 11(b) 来看,随着接收距离的增大,在单针从喷头边缘到电极板处场强逐渐减弱,最终趋向于零。对比铜质、铝质、不锈钢实心圆板的等电势轮廓图和场强矢量图,结果基本一致,由此可以得出,金属导体材质电极板对电场分布的影响很小,几乎没有差别。

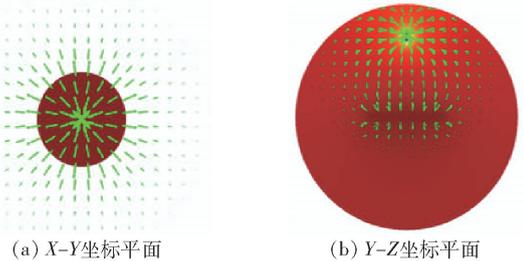


图 11 二维场强切片图

Fig. 11 Slice map of the two-dimensional field strength

3.2.3 电极板形状对电场的影响

电极板均为不锈钢材质,分别采用实心电极板、中空电极板、大方格电极板、12 等分圆环电极板对电场分布进行模拟计算。当为圆环电极板时,场强变化比较缓慢稳定,圆环电极的场强相对较小^[12]。采用 COMSOL Multiphysics 软件中的电场三维分析模块得出大方格电极板、12 等分圆环电极板的场强矢量图(图 12(a)、(b))与实心电极板场强矢量图(图 12(c))相近。可以看出,大方格电极板场强矢量图箭头较稀疏,这是由于相对于实心电极板,大方

格电极板网格中间部分缺失,削弱了场强。12等分圆环电极板呈中心对称结构,与场强的洋葱状分布相一致,与实心电极板的场强分布大致相同。由此可以得出,实心、方格、圆环不同形状的电极板对场强大小的影响很小。当纤维在靠近接收板时,受到接收板附近电场力的作用,而电场力是由电场强度决定的,接收板附近电场会对纤维运动以及纤维接收产生影响,在接收区域内,纤维容易分布在表面电场强度比较大的区域。实验中不同形状接收板沉积纤维面积不同,可能是由于形状的改变虽然对电场的分布无影响,但对接收装置表面的电场会产生影响,因此得到的沉积厚度分布不均匀。

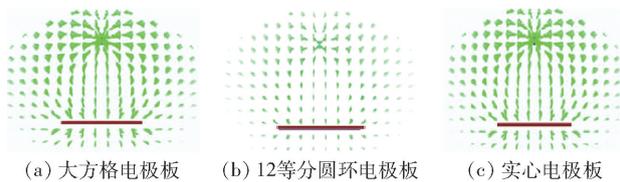


图12 不同形状电极板场强矢量图

Fig. 12 Field strength vector graphs for electrode plates with different shapes

4 结论

(1) 利用 COMSOL Multiphysics 软件中的 DC 分析模块进行模拟计算的结果表明,金属导体电极板的材质对电场分布的影响很小,几乎没有差别。电极板的形状(实心、中空、方格、圆环)对场强的影响很小,但对接收装置表面电场会产生影响,因此得到的纤维沉积厚度分布不均匀。

(2) 塑料在一定程度上削弱了电场强度,但对电场起到均化的作用,使得相同纺丝时间下,添加塑料板较单独使用电极板收集到的纤维沉积分布面积更大,沉积厚度更均匀。

(3) 接收电极材质和形状对纤维直径和形貌有影响。在不同的接收电极形状中,中空电极内环边缘电荷聚集,纤维摆动路径延长,获得较多的羊毛圈状纤维;对于方格状电极板,大方格的孔隙较大,削弱了电场,纤维直径较粗;中方格电极板虽然在一定程度上弱化了电场,但是方格的边缘处可以进一步拉伸纤维,使得纤维直径较细;此外,中方格尺寸相对适中,可能对电场有一定的均化作用,因此降落到中方格电极板上的纤维沉积面积最大。

(4) 接收装置表面对电场分布有一定影响。在方格状电极板中,中方格尺寸相对适中,纤维沉积

面积最大,电场分布均匀。方格电极板的空隙不仅改变接收装置表面的电场分布,而且改善了纺丝区域内的电场分布,使电场分布更加均匀。

参考文献:

- [1] 汪成伟. 基于静电纺丝技术的纳米纤维制备工艺及其应用研究[D]. 江苏苏州:苏州大学,2016.
Wang C W. Study on preparation process of nanofiber and its application based on electrospinning [D]. Suzhou, Jiangsu: Soochow University, 2016. (in Chinese)
- [2] 杨卫民,李好义,吴卫逢,等. 熔体静电纺丝技术研究进展[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2014,41(4):1-13.
Yang W M, Li H Y, Wu W F, et al. Recent advances in melt electrospinning [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2014, 41(4): 1-13. (in Chinese)
- [3] Yang C R, Jia Z D, Liu J N, et al. Guiding effect of surface electric field of collector on deposited electrospinning fibers [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2009, 16(3): 785-792.
- [4] Zhou F L, Gong R H, Porat I. Nanocoating on filaments by electrospinning [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 204(5): 621-628.
- [5] Zhou F L, Gong R H, Porat I. Three-jet electrospinning using a flat spinneret [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(20): 5501-5508.
- [6] Zhou F L, Gong R H, Porat I. Mass production of nanofibre assemblies by electrostatic spinning [J]. Polymer International, 2009, 58(4): 331-342.
- [7] Yang Y, Jia Z D, Hou L, et al. Controlled deposition of electrospinning jet by electric field distribution from an insulating material surrounding the barrel of the polymer solution [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15(1): 269-276.
- [8] Komárek M, Martinová L. Design and evaluation of melt-electrospinning electrodes [C] // Proceedings of the 2nd Nanocon. Olomouc, Czech Republic, 2010: 1708-1711.
- [9] 陈宏波,杨卫民,李好义,等. 内外双层锥面熔体微分静电纺丝实验研究[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2017,44(2):63-69.
Chen H B, Yang W M, Li H Y, et al. Experimental study of internal and external cone combinations in double-layer melt differential electrospinning [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2017, 44(2): 63-69. (in Chinese)
- [10] 庄昌明. 静电纺丝接收装置对电场均匀性、纤维形态

及接收的影响[D]. 上海: 东华大学, 2014.

Zhuang C M. The influence of collecting targets on electric field uniformity, fiber morphology and receiving of electrospinning [D]. Shanghai: Donghua University, 2014. (in Chinese)

- [11] 谢胜, 曾泳春. 电场分布对静电纺丝纤维直径的影响[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2011, 37(6): 677-682.

Xie S, Zeng Y C. Effect of electric field distribution on fiber diameter in electrospinning[J]. Journal of Donghua

University: Natural Science, 2011, 37(6): 677-682. (in Chinese)

- [12] 刘兆香, 李好义, 钟祥烽, 等. 熔体静电纺丝中电极结构对电场和纤维的影响[J]. 中国塑料, 2014, 28(2): 64-68.

Liu Z X, Li H Y, Zhong X F, et al. Effect of different electrodes on electric field and fibers in melt electrospinning[J]. China Plastics, 2014, 28(2): 64-68. (in Chinese)

Effect of electrode material and shape on the electric field and fibers formed in melt electrospinning

DU Lin ZHANG YouChen DING YuMei YANG WeiMin TAN Jing LI HaoYi*

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

Abstract: The intensity and distribution of the electric field have an important influence on the fiber morphology and the deposition area in an electrospinning process. COMSOL Multiphysics analysis software has been used to model the effect of varying the material of the receiving electrode in the melt electrospinning process and a finite element analysis model of the electric field, used to study the effect of varying the shape of the receiving electrode on the electric field distribution at different electric field strengths. It was found that the use of a plastic receiving electrode rather than metal decreased the electric field strength to some extent, but increased its uniformity. The influence of varying the material and shape of the receiving electrode on the diameter and morphology of the fibers was investigated by scanning electron microscopy. It was found that by varying the receiving electrode shape, the charges on the edges of the inner hollow electrode could be aggregated and the fiber wobble path prolonged, which afforded more wool-like fibers. In the case of a grid-shaped electrode plate, due to the grid of large pores, the electric field decreased, and the fiber diameter became thicker. Using a medium sized receiving electrode resulted in some homogenization of the electric field, resulting in the fiber deposition area being the largest in this case.

Key words: melt electrospinning; electrode plate; electric field; fiber morphology; fiber diameter

(责任编辑: 吴万玲)