

引用格式:王紫行,伍先安,李好义,等. 直线式双组分熔体微分电纺“月牙状”聚丙烯纤维制备[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020, 47(1): 61–66.

WANG ZiHang, WU XianAn, LI HaoYi, et al. Linear two-component melt differential electrospinning crescent-like polypropylene fibers and their morphology control[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020, 47(1): 61–66.

# 直线式双组分熔体微分电纺“月牙状”聚丙烯纤维制备

王紫行 伍先安 李好义\* 王晓辉 谢超 陈明军 杨卫民

(北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 搭建直线式熔体微分电纺设备,制备了聚丙烯(PP)和聚乳酸(PLA)双组分纤维,将所制样品放入丙酮水溶液中作浸泡处理,溶解 PLA 组分获得 PP 单组分异形纤维;然后对 PLA 添加增塑剂乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)进行降黏处理,以达到改变 PLA 熔体流动速率(MFRs)的目的,探究不同 MFRs 差异所产生的不同包裹现象。研究结果表明,两种组分的 MFRs 差异对双组分纤维的包裹现象产生显著影响,且通过实验可知,当 ATBC 质量分数为 6% 的 PLA 与 PP 共纺时,可得到形貌最佳的 PP 组分异形纤维。

**关键词:** 静电纺丝; 直线式; 双组分纤维; 异形纤维

**中图分类号:** TQ340.64 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.01.010

## 引言

合成纤维是通过各种化学或者物理方法人工合成的具有高长径比的材料<sup>[1]</sup>,在现代社会生活中扮演着重要的角色,具有不可替代的作用<sup>[2–3]</sup>,如在空气过滤<sup>[4]</sup>、油吸附<sup>[5]</sup>、复合材料<sup>[6]</sup>以及组织工程<sup>[7]</sup>等诸多领域得到广泛应用。最早生产的纤维截面主要以圆形为主,在实际应用过程中根据不同应用领域的需求,异形纤维的概念被提出。异形纤维截面具有多种多样的截面形态,诸如不规则的锯齿形、三角形、扁平的马蹄形、犬骨形、豆形以及空心等,这些纤维截面不是实心圆形的人工合成纤维就是异形纤维<sup>[8]</sup>。

传统纤维的生产有拉伸法、模板聚合法、相分离法、喷丝板法以及静电纺丝法等多种方法,利用其中的相分离法和非圆形孔眼喷丝板可生产制备异形纤维。随着纤维研究的推进,静电纺丝法因其设备简单、工艺可控、原料来源广泛及产业化前景良好等优点

点受到了众多研究者的青睐。根据聚合物原料的差异和进料方法的不同,静电纺丝法可分为溶液静电纺丝法和熔体静电纺丝法。Reneker 等<sup>[9]</sup>论证了溶液静电纺丝批量化生产的可行性,之后溶液静电纺丝法生产纳米纤维实现了工业化生产<sup>[10]</sup>。但溶液法需要寻找溶剂来配制溶液,对纺丝原材料有一定的限制,且生产的纤维表面不光滑、强度较低,纤维转化率较低。

熔体法具有很好的材料相容性,减少了对原材料的限制,材料利用率高,因此熔体法被认为是一种用途更广、成本更低的方法<sup>[11]</sup>。但熔体法纺丝过程没有溶液法中因溶剂蒸发而发生的纤维细化过程,制备的纤维较粗,所以关于熔体静电纺丝法的研究较少,而利用熔体微分静电纺丝法生产异形纤维的文献更少。为结合静电纺丝法的诸多优点成功制备出异形纤维,本课题组基于熔体微分电纺思想提出了双组分二次微分静电纺丝法。相比传统熔融纺丝,双组分二次微分静电纺丝法可通过自由表面的熔体静电纺丝实现多射流,增加纤维的产量;有望通过自由表面熔体层的流动特性和层数调控纤维细度。但在双组分材料与溶解剂的选择中需要遵循以下原则:①两种组分在加热熔融状态下绝不能发生相容或化学反应;②溶剂只能溶解双组分中的一种组分,不能溶解预留组分或与之发生反应。在选定

收稿日期: 2019–06–10

基金项目: 国家自然科学基金(51603009)

第一作者: 男, 1993 年生, 硕士生

\* 通信联系人

E-mail: lihaoyi-hoy@163.com

预留组分为聚丙烯(PP)后,因聚乳酸(PLA)与PP不相容,且PLA可溶于丙酮溶液,而PP不可溶于丙酮溶液,故双组分材料选定为PP和PLA,溶解剂为丙酮水溶液。

本文开发了一种直线式熔体静电微分纺丝系统,采用电加热熔融装置,将PLA和PP压成片材,使片材双侧进料制备S/S型双组分纤维,并对其进行后处理,成功制备出“月牙状”聚丙烯异形纤维。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

聚丙烯,牌号6520,上海伊士通新材料发展有限公司生产,熔融温度 $160^{\circ}\text{C}$ ,熔体流动指数 $2000\text{ g}/(10\text{ min})$ ;聚乳酸,牌号3251D,孝感市易生新材料有限公司生产,熔融温度 $160^{\circ}\text{C}$ ,熔融指数 $48.11\text{ g}/(10\text{ min})$ ;乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC),东营市维艾恩化工有限公司。

### 1.2 实验仪器和装置

模压机,SYP300型,张家港联江机械;密炼机,Haake Rheomix OS型,德国ThermoScientific公司;台式干燥箱,202-0型,北京市永光明医疗仪器有限公司。直线式熔体微分静电纺丝系统如图1所示,主要包括流道、挡板、加热系统、接收板和高压静电发生器(天津东文高压电源有限公司)。流道和挡板之间留有空隙,形成直线式狭缝。加热系统对挡板和流道进行加热,熔融后的两相熔体在狭缝处均匀分布。连接高压静电发生器的接收板与接地的狭缝之间形成高压电场。

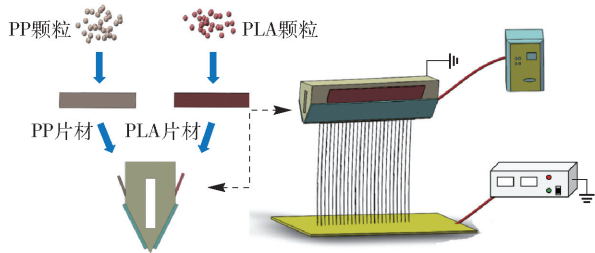


图1 二阶微分纺丝系统

Fig.1 Flow chart of second order differential spinning

### 1.3 制备方法

首先将一定量的PLA颗粒在 $80^{\circ}\text{C}$ 干燥箱下烘干24 h,然后与ATBC按不同ATBC含量 $w$ (质量分数)0、2%、4%、6%和10%配制成为5种混合物,分别命名为:PLA、PLA+2% ATBC、PLA+4% ATBC、PLA+6% ATBC、PLA+10% ATBC,并一同加入密炼机中

熔融共混,共混温度 $175^{\circ}\text{C}$ ,密炼机转速 $80\text{ r}/\text{min}$ ,共混时间6 min。然后将密炼共混后的PLA和PP分别放入模压机中压制成片材,上模温度 $170^{\circ}\text{C}$ ,下模温度 $175^{\circ}\text{C}$ ,压力2 MPa,保压时间5 min。纺丝时将压制好的片材放入流道和挡板之间的缝隙,设定纺丝距离100 mm,纺丝温度 $200^{\circ}\text{C}$ ,纺丝电压50 kV。在电场力的作用下,狭缝处熔体形成泰勒锥被拉伸成纤。此时观察各组PLA/PP共混熔体成纤状态,并在接收板接收纤维。将收集的双组分纤维放入丙酮-水溶液(体积比9:1)中,将溶解剂在油浴锅中 $60^{\circ}\text{C}$ 下保温60 min,以除去PLA组分得到PP单组分“月牙状”异形纤维。

### 1.4 测试与表征

#### 1.4.1 热失重(TGA)分析

采用TGA分析仪(DTG-60A型,日本岛津公司)对样品热失重进行分析,测试条件为 $\text{N}_2$ 氛围,温度范围 $40\sim 600^{\circ}\text{C}$ ,升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

#### 1.4.2 扫描电子显微镜(SEM)

采用SEM(MITACHI S4700,日本日立公司)对收集的纤维直径以及整体形态进行表征与分析。表征前对纤维表面喷金,观察丙酮-水溶液处理前、后纤维形态的变化。

#### 1.4.3 黏温曲线

为了研究降黏剂对材料流变特性的影响,采用Gemini-II流变仪(英国马尔文公司)对不同降黏剂以及不同添加比例的混合物进行黏温曲线测量,测试方法为平板流变仪中的振荡测试模式。首先,将密炼混合后的物料制成标准的检测样片(样片厚度1 mm,直径2 mm),然后对试样进行温度扫描,扫描温度范围 $170\sim 260^{\circ}\text{C}$ ,升温速率 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,频率1 Hz,应变10%(先取一个试样进行测量来确定测试频率和应变值),每种比例的试样测试3个,并计算平均值。

#### 1.4.4 纺丝过程中物料流动性

采用熔体流动速率仪(XRL-400系列,承德精密试验机有限公司)测试物料在纺丝工艺条件下的熔体流动速率(MFRs),测试温度 $200^{\circ}\text{C}$ ,测试砝码质量为基础砝码0.325 kg和0.875 kg,共重1.2 kg。

#### 1.4.5 热性能(DSC)分析

采用差示扫描量热仪(DSC204F1型,德国Netzsch公司)对样品热性能进行分析比较。测试条件为 $\text{N}_2$ 氛围,测试温度 $30\sim 600^{\circ}\text{C}$ ,升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 温度的选取

对实验所用不同 ATBC 质量分数的 PLA 共混物料进行 TGA 分析,选取合适的 PLA 纺丝温度范围。如图 2 所示,各种物料约在 220 ℃ 时开始发生热失重,380 ℃ 时完全分解,热失重阶段结束;物料热失重速率最快的温度在 320 ~ 350 ℃ 之间,低于 286.5 ℃ 以下时所测物料的质量保持率均达到 95% 以上。另外,所测 PLA 原料随着温度上升发生的降解导致了自身的热失重,在加入 ATBC 后物料热失重的温度有所下降,原因是 ATBC 热稳定性比 PLA 原料差,随着温度的上升,ATBC 先于 PLA 原料发生了挥发和降解。但是所测 5 种不同含量的物料热失重变化规律基本相同,表明 ATBC 与 PLA 之间具有良好的相容性,且两者共混并没有生成其他种类物质。

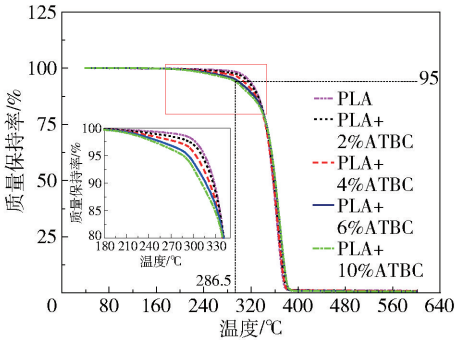


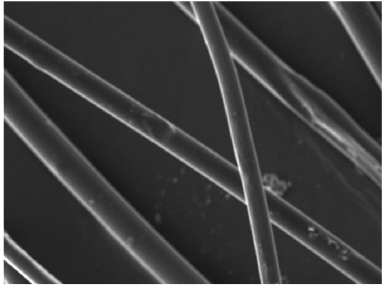
图 2 不同 ATBC 含量物料的 TGA 曲线  
Fig. 2 TGA curves for materials with different ATBC content

由 PLA 物料本身性能参数可知,其熔融温度为 160 ℃。在实际熔融过程,温度低于 180 ℃ 时熔体黏度较高、流动性较差,而高于 260 ℃ 时,熔体颜色会变黑,这是由于高温以及在流道中长时间停留致使 PLA 发生了降解,这两种情况都会对所制备的纤维产生较大影响,为避免温度过高加速物料分解,获得高质量的纤维,选取 200 ℃ 为纺丝工艺温度。

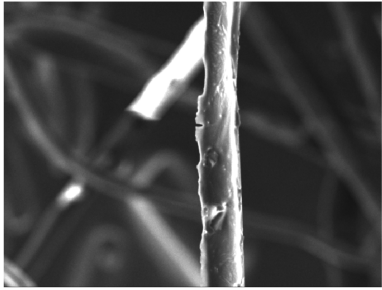
2.2 纤维形貌

将 PP 和 PLA 原料制成片材进料,两种组分片材厚度均为 1 mm。原料被电加热系统熔融后在重力作用下流到狭缝口并相汇,形成双层熔体。图 3 为 S/S 型双组分纤维与丙酮水溶液处理后的单组分纤维的 SEM 图像对比。由图 3 (a) 可知,双组分纤维为剥离结构,其中一种圆形横截面的纤维被另一种“月牙状”横截面的纤维覆盖。图 3 (b) 显示,除

去 PLA 后所得到的异形纤维表面形成一条沟,纤维截面为“月牙状”。这表明含有 PLA 的纤维为圆形截面,PP 纤维为“月牙状”截面,纤维具有双层结构,其中 PP 纤维环绕 PLA 纤维(包裹现象)。



(a) S/S 型双组分纤维



(b) 丙酮水溶液处理后的单组分纤维

图 3 纤维 SEM 图

Fig. 3 SEM of fibers

2.3 ATBC 含量对“月牙状”异形纤维的影响

在熔体微分静电纺丝过程中,聚合物熔体以自身重力及电场力为动力,克服聚合物熔体在纺丝尖端时的表面张力和高聚物黏弹力形成纤维,因此熔体电纺中熔体黏度对纤维直径及形貌具有重要影响。低黏度高聚物熔体的黏弹力较小,聚合物熔体达到纺丝临界状态所需外力也较小,在同样的外力条件下熔体也更容易形成泰勒锥,并被拉伸成纤维。在制备双组分纤维过程中,原料的黏度除了对纤维直径产生影响之外,双组分间不同黏度所导致的不同 MFRs 也会对“月牙状”聚丙烯异形纤维截面产生重要影响。

当两种高聚物熔体在无其他作用力情况下自然流动时,其中黏度较大、MFRs 较小的高聚物熔体表面张力大,容易被黏度较小、MFRs 较大、表面张力较小的熔体所包裹。本文实验所用的原材料中,PLA 黏度比 PP 大,所以二者的 MFRs 相差较大。为增强纺丝效果,同时也为探究双组分间不同 MFRs 差异对异形纤维新月形截面产生的影响,对 PLA 添加不同含量的增塑剂 ATBC 进行降黏处理。在频率 1 Hz、升温速率 5 ℃/min、应变 10% 条件下,得到不



同 ATBC 含量 PLA 的黏温曲线如图 4 所示。可以看出,在纺丝温度 200 ℃时,黏度随 ATBC 含量的增加而降低,ATBC 含量超过 6% 后黏度趋于稳定,这也印证了选取 200 ℃为纺丝工艺温度的合理性。

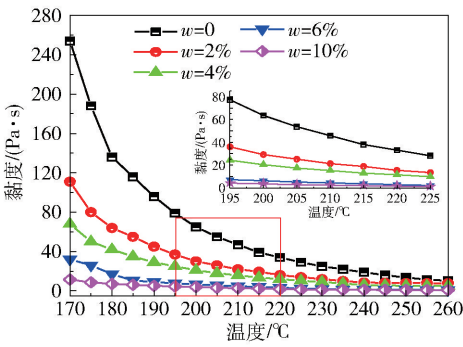


图 4 不同 ATBC 含量的 PLA 黏温曲线  
Fig.4 Viscosity temperature curves of PLA with different ATBC contents

降黏处理后,测试不同物料在 200 ℃、1.2 kg 压力条件下的 MFRs,表 1 所示的测试结果表明,PLA 的 MFRs 随着 ATBC 含量的增加而增加。

表 1 不同物料的熔体流动速率

Table 1 Melt flow rate of different materials

物料名称	MFRs	物料名称	MFRs
PP	187.37	PLA + 4% ATBC	57.47
PLA	42.81	PLA + 6% ATBC	70.67
PLA + 2% ATBC	49.45	PLA + 10% ATBC	76.01

将经过降黏处理的 PLA 与 PP 共纺制备双组分纤维,并用丙酮水溶液进行处理,然后对丙酮水溶液处理前、后的样品分别进行 SEM 测试,SEM 图像如图 5 所示,其中 A 图为 S/S 型双组分纤维,B 图为丙酮水溶液处理后的单组分纤维。当  $w = 0$  时,因双组分纤维中 PLA 原料黏度过大而 PP 的黏度较小,双组分间 MFRs 差过大,形成的 PP 组分包裹层太薄,丙酮水溶液处理后留下的单组分纤维在扫描电子显微镜下呈碎片状。当  $w = 2\%$  和  $4\%$  时,PLA 已经过降黏处理,双组分间 MFRs 差减小,纤维的 PP 包裹层变厚,所以不再呈碎片状;但由于其 MFRs 差还是相对较大,PP 对 PLA 的包裹不够充分,所以丙酮水溶液处理后留下的异形纤维形貌并不均匀。当  $w = 6\%$  时,PLA 黏度和双组分间 MFRs 差异进一步减小,丙酮水溶液处理后留下的“月牙状”异形纤维形貌明显变得均匀。当  $w = 10\%$  时,丙酮水溶液处理前纤维表面变粗糙,处理后单组分截面不呈“月牙状”,纤维表面也没有了沟状形态,即已经不能证明制备得到了 S/S 型双组分纤维,这主要是因为 ATBC 的含量超过一定限度后会影响纤维的形成。观察图 6 也可以看出, $w > 6\%$  后双组分间 MFRs 差的减小幅度过平缓,这一结果与图 5 形貌变化情况相一致。综上分析可得 ATBC 添加量为 6% 时制得纤维的效果最好。

探究不同 ATBC 含量对 PLA 的热性能的影响,

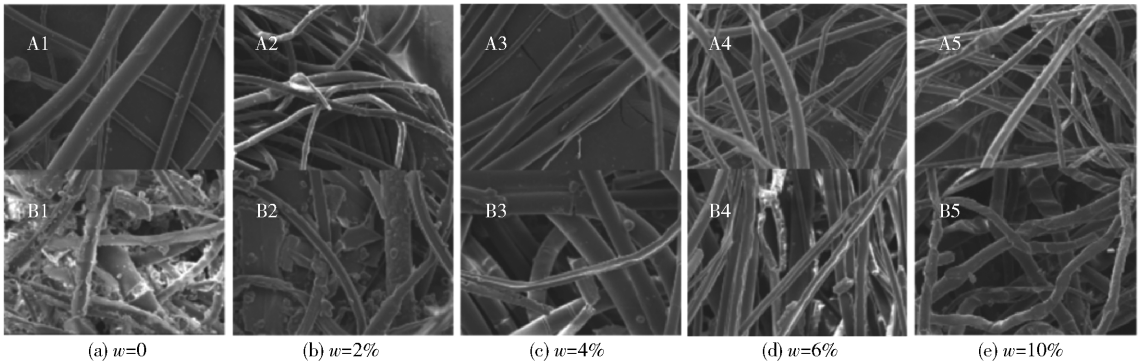


图 5 不同 ATBC 含量的 PLA 与 PP 双组分纤维 SEM 图  
Fig.5 SEM of PLA and PP bicomponent fibers with different ATBC contents

将不同 ATBC 含量的 PLA 进行 DSC 热性能分析,结果如图 7 所示。观察第二个吸热峰,即熔融峰,可知对于所有组分的 PLA 熔融起始点为 155 ~ 160 ℃,当温度达到 180 ℃时熔融阶段结束,高聚物完全成为熔体,同时证实了纺丝温度为 200 ℃的合理性。对其熔融峰进行积分计算,得到 ATBC 含量为 2%、

4%、6%、10% 的 PLA 共混物熔融热焐值依次为 13.889、11.997、8.423 kJ/kg 和 16.557 kJ/kg,结晶度依次为 14.78%、12.76%、8.96% 和 17.61%,表明 PLA 共混物结晶度较低,且没有按含量的变化形成规律。原因可能是 ATBC 在 PLA 熔融过程中会挥发分解,影响原材料的结晶过程,进而影响纺丝过

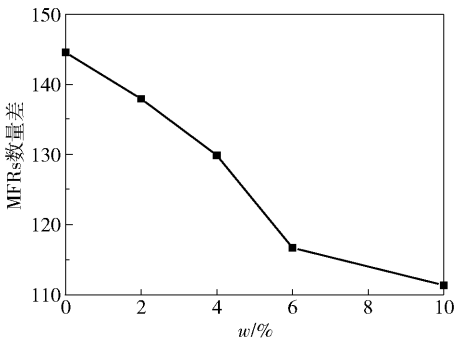


图 6 不同 ATBC 质量分数共混料与纯 PP 的 MFRs 数量差

Fig. 6 MFRs quantity difference between blends with different ATBC mass fraction and pure PP

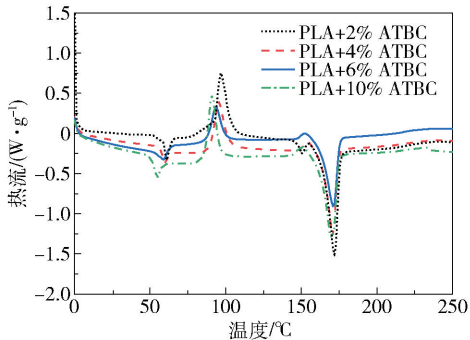


图 7 不同 ATBC 含量 PLA 共混料的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of PLA blends with different ATBC contents

程和纤维质量。

3 结论

(1)采用自主设计的直线式熔体静电微分纺丝系统装置进行纺丝,在获得 S/S 型聚丙烯/聚乳酸双组分纤维的基础上,经后处理成功制备得到了“月牙状”异形纤维。

(2)通过对 PLA 添加不同含量的 ATBC 来改变双组分间 MFRs 差,得出 ATBC 质量分数  $w=6\%$  时, S/S 型双组分纤维结构和“月牙状”异形纤维形貌最为均匀,纤维截面形貌最为完整。

本文研究结果为制备异形纤维提供了一种新的方法,但由于 PLA 成本较高,黏度较大,降黏处理再次增加成本,且添加 ATBC 会影响材料的结晶过程。因此为改进纤维质量、实现高效制备,需要在双组分材料选择原则基础上进一步寻找与 PP 搭配更合适的另一组分,这也是下一步研究工作的重点。

参考文献:

[1] MACDIARMID A G, JONES W E, NORRIS I D, et al. Electrostatically-generated nanofibers of electronic polymers[J]. Synthetic Metals, 2001, 119(1): 27–30.

[2] ZHANG C X, ZHANG Z H, XU X B, et al. Thermally optimized polarization-maintaining photonic crystal fiber and its FOG application[J]. Sensors, 2018, 18(2): 567–577.

[3] NAEIMIRAD M, ZADHOUSH A, KOTEK R, et al. Recent advances in core/shell bicomponent fibers and nanofibers: a review[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135: 45262.

[4] ZHANG R F, LIU C, HSU P C, et al. Nanofiber air filters with high-temperature stability for efficient PM2.5 removal from the pollution sources [J]. Nano Letters, 2016, 16(6): 3642–3649.

[5] 王明, 李星. 超临界二氧化碳技术制备的聚丙烯/三元乙丙橡胶开孔发泡材料的吸油行为[J]. 材料导报, 32(8): 1237–1240.

WANG M, LI X. Oil absorption behavior of polypropylene/EPDM open-cell foaming material prepared by supercritical carbon dioxide technology [J]. Materials Reports, 32(8): 1237–1240. (in Chinese)

[6] PRAKOBNA K, GALLAND S, BERGLUND L A. High-performance and moisture-stable cellulose-starch nanocomposites based on bioinspired core-shell nanofibers [J]. Biomacromolecules, 2015, 16(3): 904–912.

[7] PEREZ R A, KIM J H, BUITRAGO J O, et al. Novel therapeutic core-shell hydrogel scaffolds with sequential delivery of cobalt and bone morphogenetic protein-2 for synergistic bone regeneration [J]. Acta Biomaterialia, 2015, 23: 295–308.

[8] PENG Z C, LIU C, ZHANG L, et al. A simple method for the cross-section area determination of single profiled fibers and its application[J]. Microscopy & Microanalysis, 2018, 24(1): 1–12.

[9] RENEKER D H, CHUN I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning [J]. Nanotechnology, 1996, 7(3): 216–223.

[10] 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.

[11] FUJII T, MIZUTANI Y, NAKANE K. Melt-electrospun fibers obtained from polypropylene/poly(ethylene-co-vinyl alcohol)/polypropylene three-layer films [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(25): 46393.

# Linear two-component melt differential electrospinning crescent-like polypropylene fibers and their morphology control

WANG ZiHang WU XianAn LI HaoYi\* WANG XiaoHui XIE Chao

CHEN MingJun YANG WeiMin

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

**Abstract:** A linear melt differential electrospinner has been constructed and used to prepare polypropylene (PP)-polylactic acid (PLA) bicomponent fibers. The prepared samples were subsequently soaked in acetone aqueous solution, resulting in dissolution of PLA thus affording pure PP shaped fiber components. Adding the PLA plasticizer acetyl tributyl citrate (ATBC) resulted in reduced viscosity which changed the PLA melt flow rate (MFR), and the variation in wrapping phenomena caused by different MFRs was investigated. The results show that the variation in MFRs has a significant effect on the encapsulation of the bicomponent fibers. Experiments showed that when PLA with an ATBC content of  $w = 6$  wt. % was co-spun with PP, the optimum morphology of PP fibers was obtained.

**Key words:** electrospinning; straight line; two-component fibers; profiled fiber

(责任编辑:汪 琴)