

# 静电纺丝法制备聚甲醛纳米纤维

陆建巍, 任祥忠, 陈艺章, 董 穆, 张展鹏, 于 建, 郭朝霞  
(清华大学化工系高分子科学与工程研究所, 材料科学与工程研究院, 北京 100084)

**摘要** 以六氟异丙醇为溶剂, 用静电纺丝的方法制备了聚甲醛纳米纤维. 利用场发射扫描电镜对纤维形貌进行了表征, 纤维的直径为 0.3 ~ 1.2  $\mu\text{m}$ . 讨论了溶液浓度、接收距离、电压和温度等纺丝参数对纤维形貌的影响. 用 DSC 方法对电纺纤维膜的结晶性能进行了研究, 并与溶液浇铸膜的进行了比较. 结果表明, 电纺纤维膜的熔点与溶液浇铸膜的相同, 与溶液的浓度无关, 但结晶度比溶液浇铸膜的低. 力学性能用拉伸试验进行了测试, 观察到很长的断裂伸长率.

**关键词** 聚甲醛; 电纺纤维膜; 结晶度; 拉伸测试

**中图分类号** O631

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2008)09-1870-04

静电纺丝是近年来发展起来的一种简单而有效的制备有机、无机及杂化材料纳米纤维的加工技术. 电纺纤维膜具有比表面积大, 孔隙率高, 质轻等特点, 在诸如组织工程、药物和催化剂载体、伤口敷料、过滤、传感器、模板、防护织物、纳米电子元件等众多领域具有潜在的应用价值<sup>[1~3]</sup>. 目前已经有上百种聚合物溶液或熔体被成功地静电纺丝成纳米纤维<sup>[4]</sup>, 但有关聚甲醛的静电纺丝研究还很少见报道. 聚甲醛是一种重要的工程塑料, 在汽车工业、机械制造、电子电气、家用电器等领域中具有广泛应用<sup>[5,6]</sup>. 传统的聚甲醛纤维由熔融纺丝制得, 具有强度高、耐磨、耐溶剂、尺寸稳定性好等优点, 用于制造民用纺织品、窗子线、降落伞等. 用静电纺丝的方法制备聚甲醛纳米纤维可以扩展聚甲醛的应用范围, 具有重要的理论研究价值和实际应用前景.

我们曾用六氟异丙醇作溶剂对聚甲醛进行了静电纺丝研究, 在进行力学性能测试时发现, 所制备的电纺纤维膜具有非常高的断裂伸长率<sup>[7]</sup>. 本文对聚甲醛的静电纺丝过程及电纺纤维膜的表征进行了研究, 其中包括浓度、温度、电压及接收距离等各种纺丝参数对电纺纤维形貌的影响以及结晶性能和力学性能表征等.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚甲醛(POM, M90, 云南云天化股份有限公司); 六氟异丙醇(HFIP, 分析纯, 上海沪梅公司).  
JSM 7401 场发射扫描电子显微镜(FESEM); TCS 2000 万能拉伸机; DSC 2910 差示扫描量热仪.

### 1.2 实验过程

在室温下, 将一定量的 POM 溶解到 HFIP 中, 磁力搅拌至溶解, 得到质量分数分别为 1.5%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6% 的 POM/HFIP 溶液.

将 POM 溶液加入到由玻璃注射器制成的纺丝器中(使用 9 号针头作为纺丝喷头), 将电压正极接于金属针头, 铝箔作为负极和接收器, 设置一定的电压和接收距离, 在铝箔上可以得到无规排列的 POM 电纺纤维. 纺丝温度为 10  $^{\circ}\text{C}$  或 30  $^{\circ}\text{C}$ , 相对湿度为 40%.

剪取纺有 POM 纤维的铝箔置于场发射扫描电子显微镜下进行形貌观测, 用仪器自带软件进行纤维直径测量. 将 POM 电纺纤维膜剪为 5 cm  $\times$  1 cm 的矩形, 使用 TCS 2000 万能拉伸机进行拉伸试验, 测试力学性能, 拉伸速度为 50 mm/min. 采用 DSC 2910 差示扫描量热仪进行 POM 电纺纤维和溶液膜

收稿日期: 2008-04-28.

联系人简介: 郭朝霞, 女, 博士, 副教授, 主要从事纳米复合材料和纳米纤维研究. E-mail: guozx@mail.tsinghua.edu.cn

的结晶性能测试, 氮气保护, 温度为 30 ~ 190 °C, 升温速度为 10 °C/min. POM 标准焓值为 335 J/g<sup>[8]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶液浓度对纤维形貌的影响

图 1 是不同浓度纺丝液在 10 °C 时纺丝结果的 FESEM 照片. 由图 1 可见, 当溶液质量分数为 1.5% 时, 主要得到带孔的颗粒状物, 颗粒间有少量的细丝. 当溶液质量分数增加到 2% 时, 丝状物增

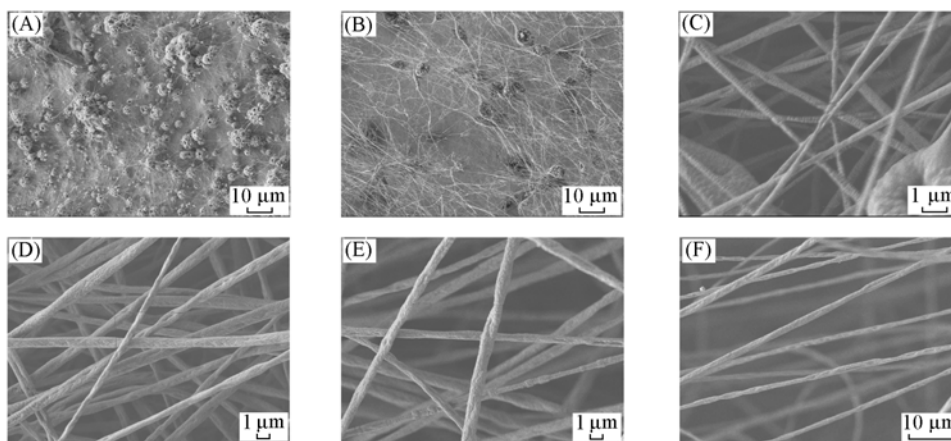


Fig. 1 FESEM micrographs of the electrospun POM fibers obtained at 10 °C with various mass fractions of POM solution

Mass fraction of POM: (A) 1.5%; (B) 2%; (C) 3%; (D) 4%; (E) 5%; (F) 6%.

加, 但仍有大量颗粒存在. 当溶液质量分数进一步增至 3% 时, 得到含有少量“串珠”结构的纤维. 溶液质量分数在 4% ~ 6% 范围内时得到无“串珠”的均匀纤维, 而且纤维的直径随着浓度的增加而增加 (图 2), 由 0.74 μm 增至 1.18 μm. 一般溶液的浓度过低, 粘度太小, 不利于纺丝, 而随着浓度的增加, 粘度也相应增加, 高分子链间的缠绕力逐渐增强, 有利于形成纤维. 当溶液浓度过大时 (质量分数 > 6%), 则因粘度过大使针口易堵, 给纺丝带来困难.

### 2.2 接收距离及电压对纤维形貌的影响

接收距离和电压是控制静电纺丝工艺的重要参数. 采用质量分数为 5% 的聚甲醛溶液在 10 °C 纺丝, 当接收距离在 10 ~ 25 cm 范围变化, 电压在 10 ~ 20 kV 范围变化时均可获得聚甲醛纳米纤维, 但纤维的平均直径不同 (表 1). 接收距离对纤维直径的影响无规律, 15 cm 时平均直径最小, 只有 0.64 μm. 从已有的研究报道可知, 接收距离对纤维直径的影响规律因聚合物体系的不同而异. 对于聚苯乙烯/四氢呋喃体系, 接收距离对纤维直径无明显影响<sup>[9]</sup>; 而对于聚丙烯腈/*N,N*-二甲亚砜体系, 纤维直径随接收距离的增大而减小<sup>[10]</sup>. 电压对纤维直径的影响基本符合规律. 当电压由 10 kV 升至 15 kV 时, 直径降低明显, 由 1.43 μm 降至 0.92 μm, 但电压继续增至 20 kV 时, 直径不再变化.

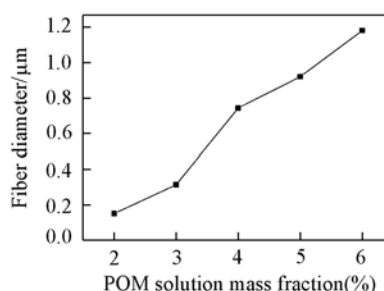


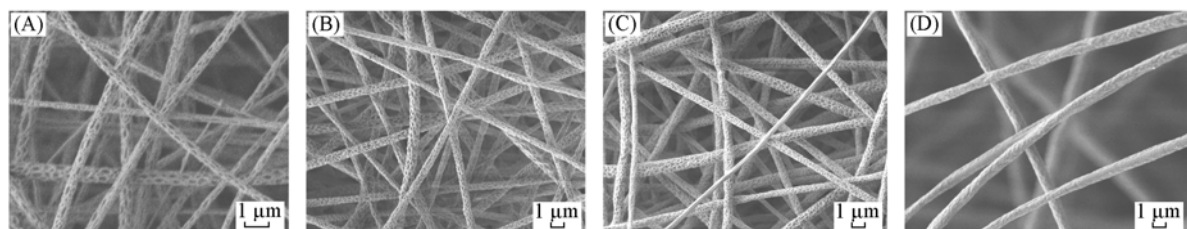
Fig. 2 Diameter of electrospun POM fibers as a function of POM solution with different mass fractions

Table 1 Diameters of electrospun POM fibers with different voltages and tip-to-collector distances

Voltage/kV	Tip-to-collector distance/cm	Fiber diameter/μm	Voltage/kV	Tip-to-collector distance/cm	Fiber diameter/μm
15	10	1.26	10	20	1.43
15	15	0.64	15	20	0.92
15	20	0.92	20	20	0.96
15	25	0.98			

### 2.3 温度对纳米纤维形貌的影响

研究发现, 纺丝温度对纤维形貌有很大影响. 图 3 给出了 30 °C 下溶液质量分数为 3% ~ 6% 时的电纺纤维的场发射扫描电镜照片. 纳米纤维的直径除了在 3% 时有明显增大以外, 其它质量分数时基本无差别. 与 10 °C 下的纺丝情况相比, 明显不同是微孔结构的出现. 当溶液质量分数较低(3%) 时, 观察到较为规则的沿纤维方向取向的长方形孔. 当质量分数升至 4% 和 5% 时, 孔变小而且排列无规则. 当质量分数升至 6% 时, 观察不到明显的微孔结构. 这说明温度升高, 溶剂挥发速度加快, 有利于获得含有微孔结构的纤维. 孔的大小和溶液浓度有关, 溶液越稀, 溶剂量越大, 越有利于形成微孔结构. 在静电纺丝研究领域得到微孔纤维的报道已有很多<sup>[1,11]</sup>. 使用低沸点溶剂有利于形成微孔纤维<sup>[12]</sup>. 尽管很多天然高分子在六氟异丙醇中纺丝得到的纤维无孔, 但因为六氟异丙醇的沸点只有 58 °C, 因而可以得到微孔结构的聚甲醛纤维.

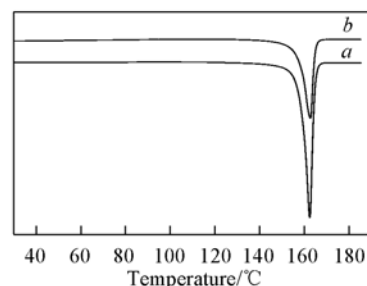


**Fig. 3** FESEM micrographs of the electrospun POM fibers obtained at 30 °C with various mass fractions of POM solution

Mass fraction of POM: (A) 3%; (B) 4%; (C) 5%; (D) 6%.

### 2.4 电纺纤维膜的结晶性能

采用 DSC 方法研究了电纺纤维膜的结晶性能, 并与相应的溶液浇铸膜的结晶性能进行了比较. 图 4 给出了典型的电纺纤维膜和溶液浇铸膜的 DSC 曲线图. 不同浓度下熔点和结晶度的数值列于表 2. 电纺纤维膜的熔点和溶液浇铸膜相同(平均为 162.6 °C), 而且与溶液浓度无关, 但结晶度比溶液浇铸膜低 5% ~ 11%. 这与文献报道的许多其它结晶高分子的情况类似. 不同溶液质量分数(3% ~ 6%) 得到的电纺纤维膜的结晶度差别不大(44% ~ 50%), 说明结晶度和直径关系不大. 比较质量分数 5% 的溶液所得到的有孔膜和无孔膜, 发现熔点和结晶度均无明显差别, 说明孔对结晶性能影响很小.



**Fig. 4** DSC curves of POM solution-cast film (a) and POM electrospun mat (b) obtained with a solution mass fraction of 5% at 30 °C

**Table 2** Comparison of the crystallinity of POM electrospun mats(EM) and cast films(CF) with different mass fractions of POM solution

POM solution mass fraction( % )	$T_m/^\circ\text{C}$		$\Delta H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$		$X_c(\%)$	
	EM	CF	EM	CF	EM	CF
3	162.6	162.4	164.3	191.2	49.0	57.1
4	162.8	162.8	148.7	186.0	44.4	55.5
5	162.7	162.5	157.8	183.0	47.1	54.6
6	162.4	162.6	167.3	198.8	49.9	59.3

### 2.5 电纺纤维膜的力学性能

用拉伸试验测试了不同浓度得到的电纺纤维膜的力学性能, 结果列于表 3. 电纺纤维膜的表观体积很大, 很蓬松, 用常规方法不易测量其厚度, 需用光学显微镜观察得到, 而且在拉伸过程中截面变化很大, 因此拉伸试验数据用载荷-伸长率表示, 并未计算应力或拉伸强度<sup>[7]</sup>. 从表 3 可以看出, 断伸率可高达 550%. 相应的溶液浇铸膜的断伸率只有 1%. 用 FESEM、极性红外、二维 X 射线衍射及 DSC

研究了拉伸过程中纤维和分子的取向及结晶度的变化<sup>[7]</sup>,结果表明,纤维和分子易于取向主要和聚甲醛的分子间作用力弱、电纺纤维间没有“连接点”相关.结晶度低及结晶尺寸小对长的拉伸率亦有可能有贡献.

POM 溶液质量分数为 4% 和 5% 时电纺纤维膜的性能差别不大,断伸率和载荷均比 POM 溶液质量分数 3% 和 6% 时高.质量分数低(3%)时,纤维细,而且有“串珠”结构,使性能变差.质量分数高(6%)时,针口有时会堵,影响了纺丝连续性,对力学性能也有一定的影响.比较质量分数为 5% 的溶液所得到的有孔膜和无孔膜,发现载荷和断伸率均无明显差别,说明孔对拉伸性能影响很小.

**Table 3 Mechanical properties of POM electrospun mats at various solution mass fractions**

POM solution mass fraction(%)	Elongation (%)	Load/N	POM solution mass fraction(%)	Elongation (%)	Load/N
3	163	2.5	5	554	4.6
4	515	4.3	6	398	4.1

### 参 考 文 献

- [1] Greiner A., Wendorff J. H. . *Angew. Chem. Int. Edit.* [J], 2007, **30**: 5670—5703
- [2] Huang Z. M., Zhang Y. Z., Kotaki M., *et al.* . *Composites Sci. Technol.* [J], 2003, **63**: 2223—2253
- [3] HUANG Zheng-Ming(黄争鸣), ZHANG Yan-Zhong(张彦中). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2005, **26**(5): 968—972
- [4] Gu S. Y., Wu Q. L., Ren J. *et al.* . *Macromol. Rapid Commun.* [J], 2005, **26**: 716—720
- [5] Samon J. M., Schultz J. M., Hsiao B. S., *et al.* . *Polymer*[J], 2001, **42**: 1547—1559
- [6] Lufil S., Archodoulaki V. M., Glantschnig M., *et al.* . *Mater. Sci.* [J], 2007, **42**: 1351—1359
- [7] Lu J. W., Zhang Z. P., Ren X. Z., *et al.* . *Macromolecules*[J], 2008, **41**: 3762—3764
- [8] Wilski H. . *Macromol. Chem.* [J], 1971, **150**: 209—222
- [9] Pattamaprom C., Hongrojjanawiwat W., Koombhongse P., *et al.* . *Macromol. Mater. Eng.* [J], 2006, **291**: 840—847
- [10] Pattamaprom C., Hongrojjanawiwat W., Koombhongse P., *et al.* . *Polym-Korea*[J], 2002, **26**(3): 360—366
- [11] Bognitzki M., Gzado W., Frese T., *et al.* . *Adv. Mater.* [J], 2001, **13**: 70—72
- [12] Greiner A., Wendorff J. H. . *Nanotechnology*[J], 2007, **46**: 5670—5703

## Polyoxymethylene Nanofibers by Electrospinning

LU Jian-Wei, REN Xiang-Zhong, CHEN Yi-Zhang, DONG Mu,  
ZHANG Zhan-Peng, YU Jian, GUO Zhao-Xia \*

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

**Abstract** Polyoxymethylene nanofibers were prepared by electrospinning with 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol as the solvents. The fiber morphology was observed by field emission scanning electron microscopy. The average fiber diameters range from 0.3  $\mu\text{m}$  to 1.2  $\mu\text{m}$ . The effects of various parameters such as solution concentration, tip-to-collector distance, voltage and temperature on the morphology of the fibers were investigated. The crystalline properties of the electrospun mats were measured by DSC and compared with those of the solution-cast films. The electrospun mats have the same melting temperature, regardless of the solution concentration with the solution-cast film, but the electrospun mats have a lower degree of crystallinity. The mechanical properties were tested by tensile tests, and a very long elongation to break was observed.

**Keywords** Polyoxymethylene; Electrospun mat; Crystallinity; Tensile test

(Ed.: D, Z)