

# 多针头静电纺聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的研究

张泽茹<sup>1</sup>, 刘延波<sup>1,2</sup>, 马 营<sup>1</sup>, 陈威亚<sup>1</sup>

(1.天津工业大学 纺织学部,天津 300387;2.天津工业大学 先进纺织复合材料教育部重点实验室,天津 300387)

**摘 要:** 为了研究多针头静电纺 PBS 的状况,利用 comsole 有限元软件对规模化 6 针头高压静电纺丝机的工作场强进行 3D 建模与仿真,模拟静电纺过程中场强的大小及其分布形式,并对模拟结果进行分析;通过静电纺 PBS 实验来研究场强分布及其大小对纺丝过程及纤维形态的影响.结果表明:线形排列的针的针头受到的场强不匀,射流间的排斥明显,纺的纤维粗细不匀,有微细纤维出现;圆形排列的针纺丝稳定,排斥不明显,所得纤维粗细比较均匀,直径较粗.

**关键词:** 静电纺;多针头;PBS;有限元;场强模拟

中图分类号: TQ340.649;TS102.5 文献标志码: A 文章编号: 1671-024X(2013)02-0020-03

## Research of multi-needle electrospinning PBS

ZHANG Ze-ru<sup>1</sup>, LIU Yan-bo<sup>1,2</sup>, MA Ying<sup>1</sup>, CHEN Wei-ya<sup>1</sup>

(1. School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. Key Laboratory of Advanced Textile Composites of Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** In order to research the multi-needle electrospinning behavior of PBS, comsole is employed to simulate the electric intensity of the massive multi-needle electrospinning. The field intensity and distribution of the electric field is simulated. PBS is electrospun to produce ultra-fine nonwovens using typical multi-needle electrospinning, and the effect of electric field on the electrospinning process and morphology of fiber are investigated. The results demonstrate that the field intensity distribution of the needles arrayed in the linear is uneven, mutual repulsion of electrospun jets is clear, electrospun fibers are not uniform in diameter, in which the diameter of some fibers are more fine than the others; on the other hand, the spinning process is stability in the circular needles, the influence of mutual electric interaction on jet path is not obvious, so the fiber diameter is much more thick but uniform.

**Key words:** electrospinning; multi-needle; PBS; comsole; field intensity simulation

多针头静电纺技术是目前提高纺丝产量和推进纺丝工业化应用最普遍也是最主要的方法之一<sup>[1]</sup>. 而多针头射流之间存在干扰的现象,成为静电纺丝技术走向工业化的最大障碍.在静电纺丝过程中,电场的分布形式及场强大小都会影响到射流的稳定性及整个纺丝的效果<sup>[2]</sup>.为了研究多针头静电纺 PBS 的状况,本文首先利用 comsole 软件对规模化六针头高压静电纺丝机的工作场强进行 3D 建模与仿真,模拟静电纺过程中场强的大小及其分布形式,然后通过静电纺丝实验纺制纳米纤维膜,研究场强大小及其分布对纺丝过程及纤维形态的影响.

## 1 场强模拟

Tomaszewski<sup>[3]</sup>等分别采用直线、椭圆和圆形排布的针头进行纺丝,对比发现:线性排布的针头纺丝情况较差,椭圆形和圆形排布的针头纺丝效率最高且纺制的产品质量最好;圆形分布改善了工艺稳定性,并在一定程度上提高了加工效率.为了研究其原理,本文利用 comsole 软件分别对规模化六针头高压静电纺丝机针头在直线排列和圆形排列时的工作场强进行 3D 建模与仿真,模拟结果如图 1 所示,图中白色类圆形区域代表纺针所在位置,针内部黑色区域代表场强

收稿日期: 2012-07-23 基金项目: 天津市自然科学基金资助项目(10JCYBJC03300)

第一作者: 张泽茹(1986—),女,硕士研究生.

通信作者: 刘延波(1965—),女,博士,副教授,硕士生导师. E-mail: liuyanbo@tjpu.edu.cn

最大值,远离针的黑色区域为场强最弱区域。

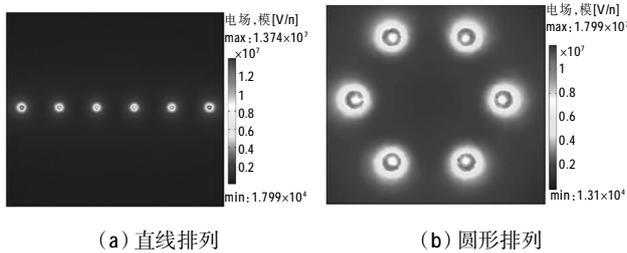


图 1 直线排列和圆形排列的场强分布

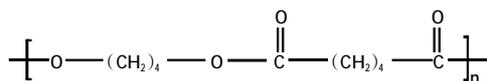
Fig.1 Electric field distribution of six needles arrayed in linear and circular

从图 1 模拟结果可以看出:最大场强出现在每个针头的针尖部位,最弱场强出现在远离针尖的区域.在相同的静电纺丝条件下,线形排列的一排针的各针尖处场强峰值并不相同,中间针场强小,边缘针场强最大( $1.374 \times 10^7$ ),且最大值出现在最外两侧针头的针尖外端部位.这是由于在多针头静电纺过程中,各个针尖部位不但受到垂直方向静电场的作用,还受到各针头上所带同性电荷的库仑力(静电斥力)引起的水平方向静电场的作用,而且这种水平方向的静电场也存在随位置变化而变化的叠加作用,每个针头上的场强矢量和(总场强)都是其自身和相邻针头的场强叠加作用的结果.圆形排列的针其场强最大值为  $1.199 \times 10^7$ ,比线形排列的值稍小,然而各个针的场强值几乎相等,也就是圆形排列使得每个针受到的场强得以均衡;由于静电斥力的存在,针内部黑色区域并不是在针的周围呈均匀的圆形分布,而是向外侧偏移。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原料

实验原料为聚丁二酸丁二醇酯(PBS)高聚物(注塑级),相对分子质量 20 万,密度  $1.27 \text{ g/cm}^3$ ,熔点  $115 \text{ }^\circ\text{C}$ ,由安庆和兴化工有限责任公司生产,分子式为:



实验仪器包括:85-2 型恒温磁力搅拌器,江苏中大仪器厂产品;JSM-6700 型扫描电子显微镜,日本日立公司产品。

### 2.2 溶剂选择

根据溶解度参数原则,若溶剂的溶解度参数( $\delta_1$ )和聚合物的溶解度参数( $\delta_2$ )相近或相等时,就能使聚合物溶解, $\delta$ 越接近越易溶解,一般认为  $|\delta_1 - \delta_2| < 2 \sim 4$  可以溶解.通过 PBS 重复单元中各基团的摩尔引力常数

F 之和除以重复单元的摩尔体积,可计算得到其溶解度参数.表 1<sup>[9]</sup>所示为各种基团的摩尔引力常数。

表 1 各基团的摩尔引力常数 F

Tab.1 Moore gravitational constant F of each group

基团	$F/((\text{K} \cdot \text{cm}^3)^{0.5} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CH}_2$	131.5
$-\text{COO}-$	326.6

计算得 PBS 溶解度参数为  $12.618 \text{ cal}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ .由此可知三氯甲烷是 PBS 的良溶剂,且三氯甲烷的导电率高,表面张力小,所以选三氯甲烷为主溶剂<sup>[9]</sup>;但三氯甲烷的挥发性较快,需要选用合适的溶剂作为助溶剂.异丙醇是一种良好的表面活性剂,可以降低溶液的表面张力,而且挥发率比较低.本文选择三氯甲烷和异丙醇(2 种溶剂性质如表 2)的混合溶液作为溶剂,通过调整两者的体积分数来得到所需的溶剂。

表 2 实验采用的有机溶剂及其性质

Tab.2 Organic solvent used in experiment and its properties

溶剂名称	分子式	极性	沸点/ $^\circ\text{C}$	粘度/ $(\text{Pa} \cdot \text{s})$	溶解度参数/ $(\text{cal}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5})$	介电常数	表面张力/ $(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
三氯甲烷	$\text{CHCl}_3$	4.4	61	$0.53 \times 10^{-3}$	9.3	4.8	27.1
异丙醇	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	4.3	82	—	11.5	18.3	21.3

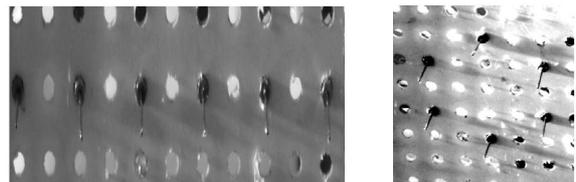
注:粘度测试条件为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;表面张力和介电常数测试条件为  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 2.3 纺丝液配制

先称取一定质量的 PBS 高聚物颗粒,配制质量分数为 10% 的溶液,根据所需溶液浓度计算、称取溶剂三氯甲烷/异丙醇(8 : 2)的质量,然后将溶质、溶剂依次倒入带有磁力转子的磨砂广口瓶中,将广口瓶放在磁力转子转速为  $1000 \text{ r/h}$  的 85-2 型恒温磁力搅拌器上,在室温下搅拌大约 2 h,使 PBS 颗粒完全溶解,直至溶液呈均匀透明状。

### 2.4 静电纺丝

采用自制的静电纺丝装置,设计 2 种不同排列方式的 6 针头进行静电纺 PBS 试验,装置如图 2 所示。



(a) 6 针线形排列 (b) 6 针圆形排列

图 2 针头排列方式

Fig.2 Arrangement of six needles

纺丝时采用完全相同的针(22#)和针管(5 mL),且每个针管内吸入等量的纺丝液,在室温条件下进行纺

丝,用接地铝箔作为接收屏,喷丝口与接收屏距离为 15 cm,电压为 20 kV(+),溶液注射速率为 2.0 mL/h. 纺丝溶液在电场力作用下克服表面张力,形成一股带电的稳定喷射细流,细流经过分裂与拉伸,水分挥发,以无序状排列于接地的铝箔上形成纤维. 纺丝时的工艺参数可按照需要进行改变.

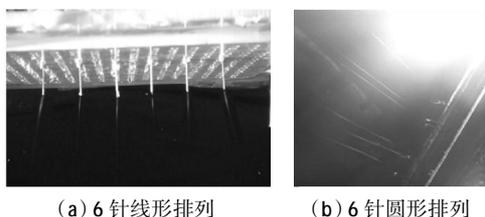
## 2.5 静电纺纤维形态的表征

运用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜测定样品的表观形貌,对样品进行喷金处理,电子束加速电压为 10 kV,放大倍数为 3 000 倍和 8 000 倍. 将得到的超细纤维扫描图使用 Image-ProPlus 图像分析软件测量纤维的直径并采用 Origin 7.5 进行分析,得到具体的纤维直径数值及直径分布范围.

## 3 结果与分析

### 3.1 纺丝状况

在多针头静电纺丝过程中,射流不仅受到施加电压所产生的电场力和自身所带电荷间的库仑力的作用,还受到各个针头间库仑力的相互作用. 图 3 所示为 6 针头线形排列和圆形排列的纺丝图.



(a) 6 针线形排列 (b) 6 针圆形排列

图 3 纺丝现象对比

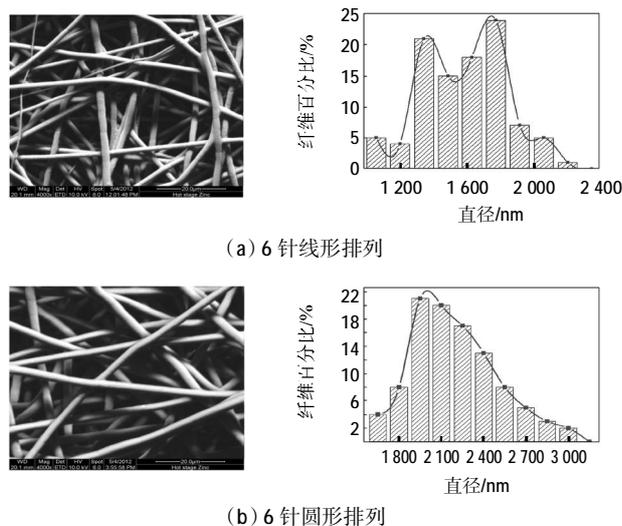
Fig.3 Comparison of electrospinning phenomenon

从图 3 中可以看到:线形排列针头射流间的排斥明显,在库仑力的作用下,除中心位置的针头可以保持垂直喷射外,其他针头产生的射流都向背离中心的位置弯曲,这是由于线形排列的针的针头受到图 1(a)所示的不均匀电场所致;圆形排列针的场强分布均匀,各针头射流间的排斥不明显,在一定程度上改善了射流排斥现象,纺丝稳定.

### 3.2 纤维形貌

影响静电纺纤维结构特点的因素有很多,其中所受静电力影响最为重要. 图 4(a)(b)分别为 6 针线形排列和 6 针圆形排列的静电纺的纤维形貌图.

由图 4 可以看出:针头排列不同,纤维形态和直径分布也有所不同. 线形排列的针所纺纤维粗细不均,有微细纤维出现,直径分布呈双峰形式. 这是由于边缘针的场强值大,射流受到较大的电场力,有利于



(a) 6 针线形排列

(b) 6 针圆形排列

图 4 6 针头线形排列和圆形排列的纤维形貌

Fig.4 Fiber morphology of six needles arrayed in linear and circular

纤维被抽长拉细,就会产生较细的纤维;而中间的针受到的电场力小,制得的纤维直径较粗. 圆形排列的针,由于每个针头上的场强均匀,所得纤维粗细比较均匀,直径较粗,直径呈单峰分布.

## 4 结论

(1) 在相同静电纺丝条件下,线形排列的针各针尖处场强峰值并不相同,中间针场强小,边缘针场强最大;圆形排列的针其场强分布均匀,稍向外侧偏移.

(2) 线形排列的针其针头受到不均的场强,射流间的排斥明显;圆形排列的针纺丝稳定,排斥不明显.

(3) 线形排列针头所纺纤维粗细不均,有微细纤维出现;圆形排列所得纤维粗细比较均匀,直径较粗.

## 参考文献:

- [1] 张妮华,孙润军,陈美玉. 多头喷射静电纺技术的研究进展[J]. 产业用纺织品, 2010(9): 1-8.
- [2] THERON S A, YARIN A L, ZUSSMAN E, et al. Multiple jets in electrospinning: Experiment and modeling [J]. Polymer, 2005, 46: 2889-2899
- [3] TOMASZEWSKI W S. Investigation of electrospinning with the use of multi-jet electrospinning head [J]. Fibers & Textiles in Eastern Europe, 2005, 13: 22-26.
- [4] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理[M]. 修订版. 上海: 复旦大学出版社, 2000: 118
- [5] 曾红梅. 静电纺聚丁二酸丁二醇酯(PBS)纳米纤维的制备及其性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2007.