

文章编号: 0253-9721(2012)09-0001-05

静电和熔融纺丝法对 PET 纤维表面结构的影响

徐 阳, 王肖娜, 杜远之, 张亚曦, 魏取福

(生态纺织(江南大学)教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘 要 采用扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和差示扫描量热仪(DSC)对溶液和熔融静电纺丝法所制备的PET纤维,以及工业熔融纺PET纤维的表面形貌和热学性能进行分析比较。结果表明,因加工成纤方式不同,熔融静电纺纤维表面光滑匀整,工业熔融纺纤维表面有明显的凹凸波浪纹,而溶液静电纺纤维表面略显蜂窝状结构。由DSC分析可知,不同纺丝方法对纤维玻璃化温度、结晶温度、熔融温度的影响不大,但实验室制备熔融静电纺纤维的结晶度和结晶的完整性较工业熔融纺纤维低,而溶液静电纺纤维晶态结构大部分处于无定形状态。

关键词 静电纺丝; 熔融纺丝; PET纤维; 表面结构

中图分类号: TQ 342.2 文献标志码: A

Effects of electrospinning and melt spinning on surface structure of PET fibers

XU Yang, WANG Xiaona, DU Yuanzhi, ZHANG Yaxi, WEI Qufu

(Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract Surface morphology and thermodynamic performances of solution and melt electrospun PET fibers and industrial melt spun PET fibers were characterized by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscope (AFM) and differential scanning calorimetry (DSC). The results indicated that surface morphology of the products varies with processing methods. The melt electrospun fiber has a smooth and even surface, while distinct concave-convex watering is observed on the surface of industrial melt spun fiber, and the solution electrospun fiber displays a slight cellular structure on its surface. It is found by DSC analysis that different spinning methods have little effects on the glass transition temperature, crystallization temperature and melting temperature of the fibers. However, the crystallinity and crystal integrality of melt electrospun fiber made in laboratory were lower than those of the fiber made in factory, whereas the crystalline structure of the solution electrospun fiber mostly exhibits an amorphous one.

Key words electrospinning; melt spinning; PET fiber; surface structure

聚酯纤维(PET)具有力学性能好、耐磨、抗蠕变、电绝缘等特点,且原料丰富,是近年来发展最迅速、产能最大的合纤品种。据欧瑞康(Oerlikon)发布的2011纤维年报报道^[1],2010年全球PET纤维年产量的增长率创下了新高,达到3 720万t,约占世界化学纤维总量的四分之三。PET超细纤维是一种性能优良、风格独特的高技术、高附加值产品,在

中高档服装面料、建筑、生物医学、工业过滤、军事防护、环境保护等领域展现了广阔的应用前景^[2-5]。制备PET超细纤维的方法很多,其中熔融纺丝法是目前工业生产应用较多的一种^[5]。静电纺丝技术是一种能够连续、快速制备直径范围在纳米至亚微米级超细纤维的新技术,可分为溶液静电纺丝法和熔融静电纺丝法^[6]。目前国内外针对静电纺丝的

收稿日期: 2011-08-12 修回日期: 2011-12-27

基金项目: 生态纺织教育部重点实验室(江南大学)开放课题(KLET1013);中国纺织工业协会科技指导性项目(2011014)

作者简介: 徐阳(1964—)男,副教授,博士。主要研究功能纺织材料。E-mail: zh3212@vip.sina.com。

研究主要集中于静电纺丝基本原理^[7]、纺丝装置^[8]、基本工艺参数的优化^[9]以及产品的基本性能特点分析^[10]等方面,而对纤维表面形貌和结构特点方面的研究较少。分析比较不同纺丝方法对 PET 超细纤维表面形貌的影响,将有助于对超细纤维制备方法及其产品表面特性的认识与理解。

本文分别采用溶液静电纺丝法和熔融静电纺丝法制备 PET 超细纤维。利用扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 和差示扫描量热仪 (DSC) 对所制备的 PET 纤维以及工业熔融法所制备的 PET 纤维的表面形貌和晶态结构进行分析比较。探讨不同纺丝方法对 PET 超细纤维表面形貌和结构的影响。

1 实验部分

1.1 材料与设备

PET 切片(滁州霞客环保色纺股份有限公司)以及原厂以该原料采用熔融法制备的 PET 纤维。原料熔融指数 (MFI) 为 104 g/10 min (温度为 270 °C, 负荷为 2.16 kg) 相对分子质量为 20 000, 聚合度为 100。

SU-4510 型扫描电镜(日本 HITACHI 公司); CSPM3300 原子力显微镜(广州本原公司); Q200 差示扫描量热仪(沃特世科技(上海)有限公司)。

1.2 静电纺 PET 超细纤维的制备

1.2.1 溶液静电纺丝法制备

以三氟乙酸和二氯甲烷为溶剂,称取适量 PET 切片混合,配置质量分数为 15% 的纺丝液,在常温密闭条件下用磁力搅拌器搅拌 6 h 待用。溶液静电纺丝装置如图 1 所示。工艺参数为: 纺丝孔直径 0.7 mm, 纺丝孔与接收板的距离 20 cm, 纺丝电压 16 kV。

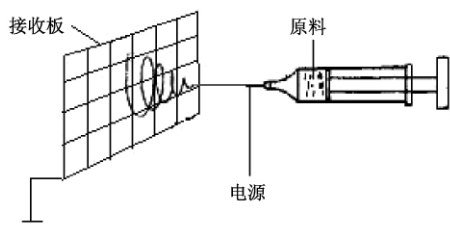


图 1 溶液静电纺丝装置

Fig. 1 Scheme of solution electrospinning device

1.2.2 熔融静电纺丝法制备

熔融静电纺丝装置如图 2 所示。在铜料管中加入定量烘干的 PET 切片,采用电加热方式对原料进

行加热,熔体温度为 270 °C, 喷丝头与接收板之间距离为 10 cm, 喷丝孔直径为 0.65 mm, 纺丝电压为 16 kV。

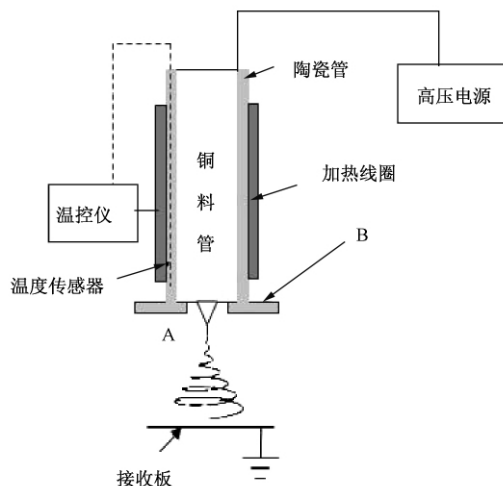


图 2 熔融静电纺装置

Fig. 2 Scheme of melt electrospinning device

1.3 实验方法

采用扫描电镜对溶液静电纺和熔融静电纺所制备的纤维以及工业熔融法所制备纤维的表面进行表征,实验前样品经真空镀膜机喷镀铂金 1 min。采用原子力显微镜对熔融静电纺和工业熔融法所制备纤维的表面微观结构进行扫描,扫描模式为接触式,仪器水平分辨率为 0.1 nm,垂直分辨率为 0.01 nm。采用差示扫描量热仪对样品纤维进行升温扫描,探讨不同纺丝方法对所制备纤维热学性能以及纤维结晶度的影响,纤维样品质量为 3 mg,温度扫描范围为 20 ~ 300 °C,升温速率为 10 °C/min。

2 实验结果与分析

2.1 SEM 分析

工业熔融纺制备的 PET 纤维 SEM 照片如图 3 所示。由图 3(a) 可以看出纤维的直径约为 8 μm, 纤维总体表面结构圆整,但表面形貌并非完全光洁,纤维表面有一些颗粒凸起,制品中夹带了一些细丝状高聚物,如图 3(b) 所示。

静电纺丝法制备的 PET 纤维 SEM 照片如图 4 所示。从图 4(a) 可以看出,在拟定工艺条件下制备的纤维直径约为 400 nm, 纤维表面呈现微孔结构。这是由于在溶液静电纺丝过程中,由溶剂和 PET 共混形成的纺丝液在高压静电场的作用下,克服自身的黏弹力和表面张力形成了喷射细流,喷射细流经

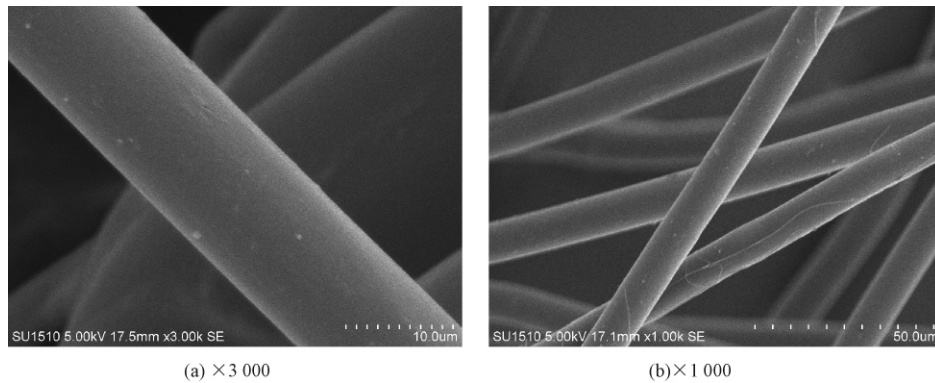


图3 工业熔融纺 PET 纤维 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of PET fibers made by industrial melt spinning

过不稳定拉伸过程不断细化,同时伴随溶剂挥发,得到更细的 PET 纤维^[11]。在成丝过程中,由于溶剂的挥发,纤维表面呈现蜂窝状粗糙表面结构,这是溶液静电纺丝法不可避免的现象^[12-13]。这些微孔使纤维的强度降低,但纤维的比表面积增加,吸附性能提高。图4(b)为熔融静电纺 PET 纤维 SEM 照片,在拟定纺丝工艺条件下制备的纤维直径约为5 μm。与工业熔融纺纤维和溶液静电纺纤维表面相比,熔

融静电纺纤维表面匀整光滑,纤维直径分布均匀。熔融静电纺丝原理虽然与溶液静电纺相似,但由于无需使用溶剂,纺丝过程只有电场力对 PET 熔体产生作用,所以保证了纤维表面的光洁。但由于纺丝熔体黏度高,流动性能差,表面张力大,纤维成形过程中没有溶剂的挥发,故在纺丝工艺参数大致相同的条件下,纤维直径较溶液静电纺所制备的纤维粗。

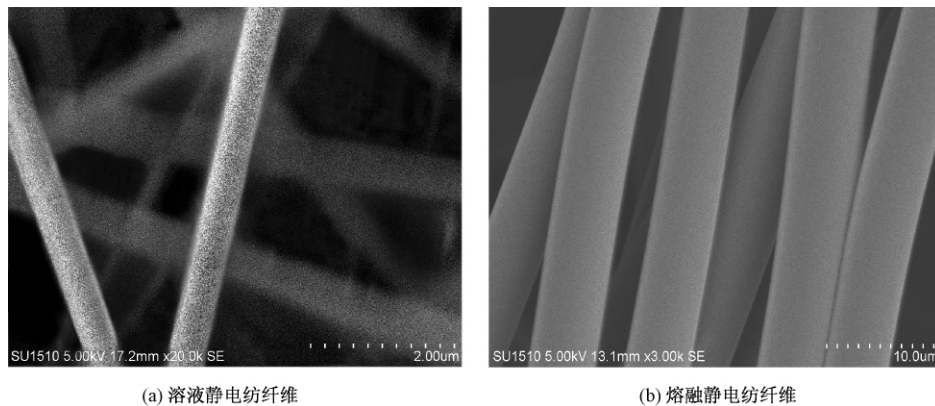


图4 静电纺 PET 纤维 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of PET fibers made by electrospinning. (a) Solution electrospinning fibers; (b) Melt electrospinning fibers

2.2 AFM 分析

采用原子力显微镜对工业熔融纺和熔融静电纺所制备的纤维表面微观结构进行扫描,结果如图5所示。图5(a)为工业熔融纺纤维微观表面结构,可以看出,纤维表面有明显的凹凸波浪纹。这是由于工业熔融纺丝过程是将热可塑性的树脂熔体或混熔体从喷丝板细孔挤出,在热气流作用下挤压细化。由于拉伸装置提供的高速运行气流质量小且易于扩散,其工艺过程是一个非稳态的纺丝过程,各种作用力不能保持动平衡,使熔融纤维表面不光滑。而熔

融静电纺丝是由静电场力对带电熔融聚合物进行主动的拉伸作用,是施予一种无接触的外力,因此熔融静电纺丝法所制备纤维表面平整光洁,如图5(b)所示。

2.3 DSC 分析

采用差示扫描量热仪对纤维样品进行扫描,样品 DSC 升温曲线如图6所示。由 DSC 分析所得纤维热力学参数见表1。结晶度 X_c 按下式^[14]计算。

$$X_c = (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_0$$

式中 ΔH_0 为 115 J/g。

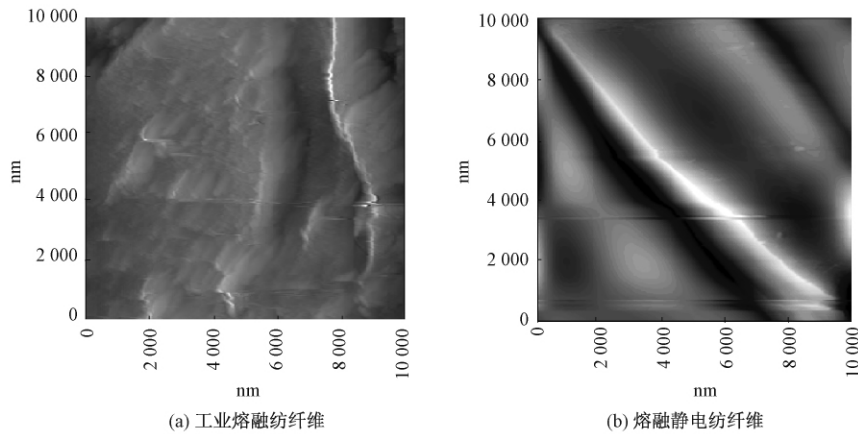


图 5 工业熔融纺丝法与熔融静电纺丝法所制备的 PET 纤维表面 AFM 形貌

Fig. 5 AFM surface morphology of PET fibers made by industrial melt spinning and melt electrospinning.

(a) Industrial melt spinning fibers; (b) Melt electrospinning fibers

表 1 不同纺丝法所制备 PET 纤维热力学参数比较

Tab. 1 Thermal kinetic parameters of PET fibers made by different spinning processes

样品	玻璃化温度 $T_g / ^\circ\text{C}$	冷结晶温度 $T_c / ^\circ\text{C}$	熔融温度 $T_m / ^\circ\text{C}$	结晶热焓 $\Delta H_c / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	熔融热焓 $\Delta H_m / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	结晶度 $X_c / \%$
工业熔融纺纤维	—	—	250.42	—	59.98	52.2
溶液静电纺纤维	75.40	125.2	251.78	13.90	29.80	13.8
熔融静电纺纤维	75.56	126.5	253.81	29.22	55.00	22.4

由表 1 可知,不同纺丝方法对纤维玻璃化温度、结晶温度、熔融温度的影响不大,但工业熔融纺纤维具有高结晶度,达到了 52.2%,因此,图 6 中工业熔融纺纤维的升温曲线无法观察到明显的玻璃化温度和冷结晶峰。溶液静电纺纤维结晶度较低,只有 13.8%,纤维结构大部分处于无定形状态,而熔融静电纺纤维结晶度较之有明显提高。由图 6 还可看出,工业熔融纺纤维升温曲线的放热峰高而尖锐,而溶液静电纺和熔融静电纺纤维升温曲线的放热峰熔程较宽,说明工业熔融纺纤维的晶体完整性好,而静电纺纤维的晶体结构存在一定的缺陷。不同纺丝方法对所制备的纤维结晶度产生影响的主要原因在于 PET 高分子材料在拉伸成丝过程中所承受的温度和牵伸力不同。由表 1 还可看出, PET 的结晶温度在玻璃化温度和熔点温度之间,而熔融纺和熔融静电纺的牵伸过程也在这个温度范围内,有利于大分子的排序与结晶。加上牵伸力对结晶的诱导作用,即高聚物的分子链或其他结构单元在某种外力作用下沿着该外力方向择优排列^[15],最终使所纺纤维具有较高的结晶度。由于工业熔融纺丝过程中的牵伸力大,而熔融静电纺的牵伸作用相对柔和,故二者得到

纤维的结晶度有较大差距。而溶液静电纺是在室温条件下进行,虽然聚合物溶解和纺丝过程中会出现部分分子链重排,但由于其温度始终处于玻璃化温度之下,高聚物不能顺利地实现结晶。同时溶液静电纺中的残留溶剂可使纤维晶区部分溶解,特别是较小结晶尺寸的晶区,更容易遭到破坏,从而导致纤维结晶度较低,纤维结构大部分处于无定形状态^[16]。

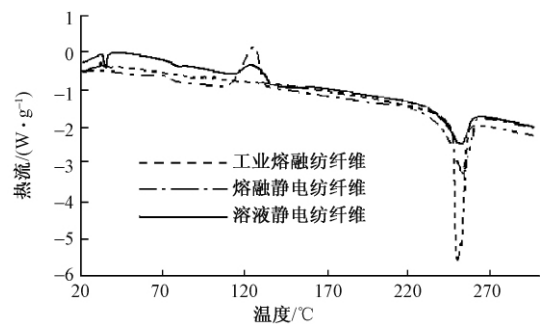


图 6 不同纺丝法所制备 PET 纤维 DSC 升温曲线

Fig. 6 DSC heating curves of PET fibers made by different spinning methods

3 结 论

以PET切片为原料,运用溶液静电纺丝法和熔融静电纺丝法分别制备了PET超细纤维,并对所制备纤维以及工业熔融法所制备纤维的表面形貌和热学性能进行了分析比较。结果表明:熔融静电纺丝是由静电场力对熔融态聚合物进行主动的拉伸作用,是施予一种无接触的外力,因此所制备纤维总体结构匀整,纤维表面光洁;溶液静电纺纤维由于在纺丝过程中溶剂的挥发,在纤维表面形成蜂窝状表面结构。工业熔融纺纤维表面结构圆整,但其表面残留粒状和细丝状高聚物,同时工业熔融法生产工艺过程是一个非稳态的纺丝过程,拉伸过程中各种作用力不能保持平衡,使工业熔融纺纤维表面微观结构呈现凹凸波浪纹。DSC分析可知,不同纺丝方法对纤维玻璃化温度、结晶温度、熔融温度的影响不大,但由于纺丝温度、纤维在冷却成形过程中所受的外力,以及溶剂残留的影响,使得溶液静电纺纤维结晶度较低,纤维结构大部分处于无定形态。工业熔融纺纤维的结晶度和结晶完整性较实验室所制备熔融静电纺纤维高。 **FZXB**

参考文献:

- [1] 欧瑞康纺织. 纺织和非织造行业全球市场研究报告[J]. 纤维年报, 2011(11): 37-38.
Oerlikon textile. World Survey on Textiles & Nonwovens [J]. The Fibre Year, 2011(11): 37-38.
- [2] FRENOT A, CHRONAKIS I S. Polymer nanofibers assembled by electrospinning [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2003, 8(1): 64-75.
- [3] QUESTER R, HERMANN B, KLOSTERHALFEN B, et al. Biocompatibility and healing process of polyester meshes in the brain: in vivo examination in rats [J]. Biomaterials, 2003, 24(5): 711-721.
- [4] BHARDAWAJ N, KUNDU S C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique [J]. Biotechnology Advances, 2010, 28(3): 325-347.
- [5] 王妮. 超细纤维的生产与应用[J]. 棉纺织技术, 2001, 29(7): 411-414.
WANG Ni. Production and application of superfine fiber [J]. Cotton Textile Technology, 2001, 29(7): 411-414.
- [6] HUANG Z M, ZHANG Y Z, KOTAKI M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites [J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(15): 2223-2253.
- [7] YARIN A L, KOOMBHONGES S, RENEKERA D H. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers [J]. Journal of Applied Physics, 2001, 90(9): 4836-4846.
- [8] OGATA N, YANMAGUCHI S, SHIMADA N, et al. Poly(lactide) nanofibers produced by a melt-electrospinning system with a laser melting device [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(3): 1640-1645.
- [9] LIU Yong, DENG Rongjian, HAO Mingfeng, et al. Orthogonal design study on factors effecting on fibers diameter of melt electrospinning [J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 50(10): 2074-2078.
- [10] ZHOU H J, GREEN T B, JOO Y L. The thermal effect on electrospinning of polylactic acid melts [J]. Polymer, 2006, 47(21): 7497-7505.
- [11] RENEKER D H, YARIN A L. Electrospinning jets and polymer nanofibers [J]. Polymer, 2008, 49(10): 2387-2425.
- [12] BOGNITZKI M, CZADON W, FRESE T, et al. Nanostructured fibers via electrospinning [J]. Adv Mater, 2001, 13(1): 70-72.
- [13] GREINER A, WENDORFF J H. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers [J]. Chem Int Edit, 2007, 30: 5670-5703.
- [14] 王秀华, 潘立洁. 不同聚酯切片的DSC分析及应用[J]. 聚酯工业, 2006, 19(3): 13-16.
WANG Xiuhua, PAN Lijie. DSC analysis and application of different polyester chips [J]. Polyester Industry, 2006, 19(3): 13-16.
- [15] 柯勤飞, 靳向煜. 非织造学[M]. 2版. 上海: 东华大学出版社, 2009: 214-259.
KE Qinfei, JIN Xiangyu. Nonwovens [M]. 2nd ed. Shanghai: Donghua University Press, 2009: 214-259.
- [16] 李常清, 徐梁华, 王晓玲, 等. 残余溶剂DMSO对PAN纤维结构及热学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 89-91.
LI Changqing, XU Lianghua, WANG Xiaoling, et al. Remains of dimethyl sulfoxide on the structure and thermal properties of PAN precursor [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2003, 19(4): 89-91.