

知识介绍

静电纺丝纤维直径的数学模型预测和实验验证

叶林顺^{1*}, 刘洁生², 杨维东², 王雅妮¹, 潘涌璋¹

(1. 暨南大学环境学院, 广州 510632; 2. 暨南大学生命科学技术学院, 广州 510632)

摘要:目前, 静电纺丝纤维直径的预测数学模型有 Fridrikh 模型、Spivak 模型和 Stepanyan 模型。前两种模型的两个主要参数是纺丝液的表面张力和射流的体积电荷密度, Stepanyan 模型的两个主要参数是纺丝液的零剪切粘度和射流的体积电荷密度。从已报道的实验研究来看, 纤维直径与纺丝液的这三个重要参数之间的幂指数与数学模型中的理论幂指数基本上不一致。导致这个结果的主要原因有: (1) 非 Newtonian 流体已是主要的电纺丝对象, 这三个数学模型都是以 Newtonian 流体而建立的; (2) 这三个参数都不是独立变量等, 并提出了静电纺丝在这方面的研究方向。

关键词:静电纺丝; 纤维直径; 幂指数; 表面张力; 零剪切粘度; 体积电荷密度

电纺丝有极高的比表面积、柔软性、孔隙率高、孔隙尺度可调、功能多样、丝内传质扩散路程缩短等特殊优秀性能。电纺丝的应用领域非常广泛, 如防护服、用生物相容性材料制作伤口敷料和人工组织支架、用导电聚合物制作纳米导线、通过添加碳纳米管制作高强复合材料、采用先制作高分子纳米纤维然后碳化制作碳纳米纤维、用作催化剂载体、用于酶固定、靶向给药和吸附剂、用于制作膜过滤材料、高性能复合材料、电极材料、光和化学传感器、纳米谐振器、微型飞行器、疏水性薄膜等。美国、德国、日本等科技强国都先后投入巨资进行电纺丝研究^[1]。

纤维直径与所有应用纺丝纤维的性质都有关, 是其应用的关键参数^[2], 也是目前研究较多的最重要的定量关系之一^[3]。因此, 如何控制纺丝工艺得到稳定的、尺寸窄分布的纤维直径就非常重要^[4]。预测和认识纺丝参数对最后纤维直径的影响, 可以避免盲目实验, 减少实验时间^[5]。人们从电纺丝的机理提出了几个计算纤维直径的数学模型^[6~11], 也提出了经验公式^[12], 经验公式对纺丝过程的机理理解帮助不大^[13]。至今为止, 针对不同的纺丝对象实验研究了纤维直径与纺丝液的性质、纺丝参数的关系^[10, 11, 14~25]。本文从已报道的实验得到的纤维直径与纺丝液的零剪切粘度、表面张力和体积电荷密度这三个参数的关系, 来评价理论计算公式的有用性、缺陷和解释。

1 纤维半径的预测计算公式

Yarin 基于电极间带电液珠模拟建立的模型, 由于其完全的数值分析, 缺少结合实际纺丝过程的分析, 相当有限地被实验证明^[6]。

Fridrikh 等^[7]认为纺丝鞭动不稳定性是聚集在表面电荷排斥所致, 稳定性主要决定于表面张力, 当纺丝阶段到达末端即到达接收器时, 纺丝进入稳定阶段, 表面张力大于 γ 或等于静电排斥拉力时:

$$\gamma \geq 2\pi d_j(z)\sigma_0(z)^2[2\ln(\lambda) - 3]/\epsilon \quad (1)$$

式中, $\sigma_0(z)$ 指射流离开喷嘴毛细管口距离 z 处的表面电荷密度, $d_j(z)$ 指 z 处的射流半径, $\lambda = R/d_j$ (R 射流曲率半径), ϵ 纺丝液介电常数。 $\sigma_0(z)$ 的表示式如下:

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2017. 12. 007

收稿: 2017-03-13; 修回: 2017-08-18;

基金项目: 广东省科技计划项目(2014A020216012);

作者简介: 叶林顺(1961—), 男, 副教授, 主要研究方向水处理吸附材料和吸附新工艺;

* 通讯联系人, E-mail: tyels@jnu. edu. cn.

$$\sigma_0(z) = \frac{d_i(z)I}{2Q}$$

(2)

式中, I 指纺丝过程的电流密度, Q 指纺丝液体积流量。将式(2)代入式(1)并取等号得到:

$$d_j = \gamma^{\frac{1}{3}} \left(\frac{I}{Q} \right)^{-\frac{2}{3}} [2\epsilon/\pi(2\ln(\lambda) - 3)]^{1/3}$$

(3)

式中, I/Q 指纺丝液的体积电荷密度。

Spivak^[12]建立了稳态电纺丝电动力学模型,提出了与式(3)相似的计算最后射流半径的非线性流变学本构方程^[8,9]:

$$h_i = 2 (\epsilon\gamma)^{1/3} \left(\frac{Q}{I} \right)^{2/3}$$

(4)

射流半径与纤维直径理论上存在一定关系,比如 Fridrikh 等将射流半径引入聚合物在纺丝液中的体积分数修正因子 $\chi_v^{1/2}$,得到纤维直径 d_f 与各参数的关系^[7]:

$$d_f = \gamma^{1/3} \left(\frac{I}{Q} \right)^{-\frac{2}{3}} \chi_v^{1/2} [2\epsilon/\pi(2\ln(\lambda) - 3)]^{1/3}$$

(5)

就 Newtonian 液体来说, Stepanyan 等^[10,11]认为最后纤维直径是由纤维表面电荷排斥引起的拉伸和溶剂挥发后粘滞力增加阻止拉伸的两种力竞争所致。他们提出了两个特征时间,即溶剂挥发时间 t_{ev} 和由排斥力、粘滞力决定的拉伸时间 t_v 。溶剂挥发时间与拉伸时间是两个紧密相关的时间,拉伸时间决定于溶剂挥发时间,溶剂挥发时间越长拉伸时间越长,射流越可能拉伸,当溶剂挥发结束即溶剂挥发完全,拉伸也就结束,当这两个时间相等时,就是纤维拉伸和溶剂挥发结束,从而得到最后纤维直径:

$$d_f^{(v)} \sim (k\rho_s\eta_0)^{1/3} \left(\frac{Q}{I} \right)^{\frac{2}{3}}$$

(6)

式中, η_0 指纺丝液的零剪切粘度, ρ_s 指纺丝液的密度。

2 纤维半径的数学公式的实验验证和解释

2.1 纤维半径与表面张力的关系的数学模拟的实验验证

纺丝液的表面张力与溶剂的表面张力、聚合物溶液浓度和分子量、温度、杂质成分有关^[26~28]。

加入表面活性剂会降低纺丝液表面张力,对其它性质也可能产生影响^[28]。从式(5)可知 $d_f \sim \gamma^{1/3}$, 但是还没有实验证据得到这个幂指数关系。从理论认识和实验证据上看,人们对表面张力对纤维直径的影响程度尚有争论^[29~31],即使是 Fridrikh 本人也是在后来才认识到粘度在电纺丝后期对纤维直径的重要影响^[9,31]。

将两亲表面活性剂十八碳罗丹明加入到聚醚砜、聚己酸内酯和聚乙酸乙烯酯磷酸酯三种聚合物的纺丝液中会显著减小它们纺丝直径数值,但是非两亲分子罗丹明的加入对聚己酸内酯的电纺丝直径没有明显的影响^[29]。这两种表面活性剂对纺丝液的粘度、电导率、表面张力和溶剂气化速度和纤维直径的定性影响见表 1、表 2。

表 1 加入十八碳罗丹明对纺丝参数和纤维直径的定性影响

Table 1 The qualitative effects of the addition of xylenotin rhodamine on the spinning parameters and fiber diameter			
参数	参数变化	参数变化对纺丝直径的影响	对纺丝直径综合影响
电导率	显著增加	↓	显著减小
表面张力	下降	?	
粘度	一定程度下降	↓	
溶剂气化速度	可能降低	↓	

表中“?”表示尚存争论。

表 2 加入罗丹明对纺丝参数和纤维直径的定性影响

Table 2 Qualitative effects of rhodamine on the spinning parameters and fiber diameter

参数	参数变化	参数变化对纺丝直径影响	对纺丝直径综合影响
电导率	显著增加	↓	变化不大
表面张力	变化小	?	
粘度	不明显	影响小	
溶剂气化速度	变化小	影响小	

表中“?”表示尚存争论。

作者认为,十八碳罗丹明效应是由于电场推动的带正电的两亲表面活性剂在表面聚集和表面张力降低所致。添加离子型表面活性剂等化合物会增加溶液电导,从而增加表面电荷。增加表面点电荷之间的库伦排斥力、增加外电场与点电荷之间排斥力而引起纤维直径减小,这很容易理解,但是表面张力的作用文献^[29]并没有更多的解释。两亲表面活性剂在表面的聚集,延缓了溶剂的挥发,这是有利于拉伸的。因此,并不清楚表面张力降低在其纤维直径显著下降中起多大的作用。罗丹明的加入也使纺丝液电导增加,但是纤维直径却没有减小,这是唯一例外的个例,但是作者后续再也没有报道罗丹明对纤维直径这个有趣的影响,是不是这个数据可信度存疑,就不得而知。罗丹明不是两亲表面活性剂,对溶剂的挥发影响可能不大。

聚吡咯/聚氧化乙烯混合物中加入非离子表面活性剂 Triton,导致表面张力下降,纤维直径显著下降^[30]。非离子表面活性剂的加入对电导和表面电荷影响不大是可以接受的。作者解释的依据是Fridrikh提出的公式:射流拉伸早期其直径取决于表面张力、纺丝液流速、溶液的电导。但是在拉伸后期纺丝液初始表面张力不占主导,而粘度对射流拉细速度起着决定性作用^[31]。不过该文没有粘度变化的数据。从纤维直径与纺丝液零剪切粘度的关系来看,不管表面张力是增加,还是下降,或是不变,只要粘度增加,纤维直径都会增加,这在许多文献都有报道^[9~11,14~25]。

2.2 纤维直径与纺丝液零剪切粘度的关系的数学模拟和实验验证

零剪切粘度和纤维直径的指数关系有许多实验报道。纺丝液的零剪切粘度决定于高分子溶液浓度、分子量、温度、杂质,可能 pH 也有影响。对纤维直径 d_f 与纺丝液的零剪切粘度 η_0 的指数关系有大量的实验研究,见表 3。

从 Stepanyan 等得到的式(6)看到纤维直径 $d_f \sim \eta_0^{1/3}$,并且得到(尼龙-6/甲酸)的纤维直径符合这个幂指数关系的实验结果,但是从表中看到其它实验结果不符合这个关系的。目前报道的指数值范围在 0.16~0.98,零剪切粘度与纤维直径之间没有固定的指数值关系。我们知道,在研究一个变量与另一个因变量的关系时,必须保证其它变量不变。除纺丝液(聚丙烯腈+N,N-二甲基甲酰胺)是改变温度来改变粘度外,其它研究都是改变聚合物浓度来改变粘度,其中只有纺丝液(聚苯乙烯+四氢呋喃/LiClO₄)和(聚对苯二甲酸丁二酯共聚酯+三氟乙酸)^[24,25],在聚合物浓度变化时,粘度增加,另两个影响纤维直径的变量——电导和表面张力基本保持不变。其它的纺丝液在改变浓度时,电导和表面张力都发生改变^[9~11,14~23,32~35]。虽然理论研究和大多数实验研究得到纤维直径与零剪切粘度存在某种幂指数关系,但是对非 Newtonian 流体两者不存在幂指数关系^[17]。

对这两者关系的解释大多是从高分子链的纠缠程度差别来理解,粘度增加表示更多的分子链纠缠,因此产生更大的纤维直径^[9,17,19]。基于前面所述的实验证据,有学者质疑纤维直径与零剪切粘度的指数关系的合理性,认为对于非 Newtonian 流体用拉伸粘度比剪切粘度更合理^[19],但是研究报道不多。

2.3 纤维半径与(I/Q)的关系的数学模拟和实验验证

计算纤维直径的式(4)、式(5)和式(6)都有 $d_f \sim (I/Q)^{-2/3}$ 。实验得到的两者关系见表 4。虽然理论推导得到的公式中纤维直径与 Q/I 的幂指数值都是 2/3,Fridrikh 等用(低电导的聚己酸内酯+氯仿/甲醇)纺丝得到的幂指数实验值是 0.639,但是用可电导的聚乙烯醇和聚丙烯腈却不是如此。其它纺丝液

纺丝再也没有得到与之相近的幂指数。由此可知,纺丝液的电导对射流液的体积电荷密度影响甚大,从而 影响纤维直径与 Q/I 的幂指数关系。

表 3 纤维直径 d_f 与纺丝液的零剪切粘度 η_0 的幂指数的实验值

Table 3 Experimental values of the power exponents between the fiber diameter d_f and the zero shear viscosity η_0 of the spinning solution

序号	d_f 、 d_j 与 η_0 的指数关系	纺丝液基本组成(聚合物+溶剂)	文献出处
1	$d_f \sim \eta_0^{0.52}$ (室温) $d_f \sim \eta_0^{0.7}$ (88.7℃)	聚丙烯腈+/DMF	[14]
2	$d_f \sim \eta_0^{0.71}$	聚甲基丙烯酸甲酯+DMF	[15]
3	$d_f \sim \eta_0^{0.45}$	(甲基丙烯酸甲酯+甲基丙烯酸)二聚物+DMF/氯仿	[16]
4	$d_f \sim \eta_0^{0.16}$	聚乙烯醇+水	[17]
5	$d_f \sim \eta_0^{0.45}$	聚(DL)乳酸+二甲基甲酰胺	[18]
6	$d_f \sim \eta_0^{0.8}$	(对苯二甲酸乙二醇酯+乙烯间苯二酸酯)共聚物+(氯仿/DMF)	[19]
7	$d_f \sim \eta_0^{0.98}$	聚乙烯吡咯烷酮+水/醇	[20]
8	$d_f \sim \eta_0^{0.36 \sim 0.41}$	聚羟基丁酸酯+氯仿/二甲基甲酰胺	[21]
9	$d_f \sim \eta_0^{0.86}$	尼龙-4,6/DMF	[22]
10	$d_f \sim \eta_0^{0.77}$	聚(对苯二甲酸乙二醇酯)+三氟乙酸	[23]
11	$d_f \sim \eta_0^{0.45}$	聚偏氟乙烯+(二甲基乙酰胺/丙酮)	[24]
12	$d_f \sim \eta_0^{0.41}$ $d_f \sim \eta_0^{0.54}$	聚苯乙烯+THF/LiClO ₄ 聚苯乙烯+DMF	[25]
13	$d_f \sim \eta_0^{0.73}$	聚对苯二甲酸丁二醇酯+三氟乙酸	[26]
14	$d_f \sim \eta_0^{0.33}$	尼龙-6+甲酸	[9], [10]

表 4 纤维直径与(I/Q)的关系的文献实验报道

Table 4 Experimental reports of relationship between the fiber diameter d_f and volume charge density(I/Q)

序号	纤维直径与 Q/I 的关系	纺丝液成分(聚合物+溶剂)	文献出处
1	$d_f \sim (Q/I)^{0.639}$	聚己酸内酯+氯仿/甲醇	[7]
2	$d_f \sim (Q/I)^{0.44 \sim 0.51}$	聚乙烯吡咯烷酮+水/醇	[9]
3	$d_f \sim (Q/I)^{0.46}$	聚 N-乙烯基吡咯烷酮+钛酸四异丙酯/的乙醇溶液	[36]
4	$d_f \sim (Q/I)^{0.16}$	(聚 N-乙烯基吡咯烷酮+钛酸四异丙酯)+(甲酰胺/乙醇)溶液	[36]
5	幂指数关系不好	聚苯胺+氯仿	[37]

3 研究展望

到目前为止,关于纤维直径与粘度、射流体积电荷密度和表面张力的关系的理论和实验研究都不 少,还不能定量准确描述这些实验结果。因为影响纤维直径的因素很多,许多因素又不是独立变量,涉及 相内和多相间的传质(电荷分离和聚集、溶剂挥发、纺丝运动)、多相间的多种作用力(如电场力、静电力、 表面张力、电荷极化、流变等)、纺丝设备、纺丝液的性质等等。需加强以下几方面的研究:

- (1)随着电纺丝对象的扩展,非 Newtonian 流体是主要的纺丝对象之一,因此需针对非 Newtonian 流 体的纺丝建立数学模型;
- (2)纤维直径是纺丝过程的结果之一,但是目前关联影响纺丝直径的参数都是纺丝液的起始值,有些 影响参数在纺丝过程是不断发生变化的,如粘度、表面张力、电导、电流、溶剂挥发速度等等,这些参数变 化规律及其与纤维直径是一个什么关系,值得研究;
- (3)在理论研究和实验研究单因素影响时,实验研究怎么能够做到控制其它因素是常量或理论研究

中参数变化的假设合理和参数变化规律。或者建立多因素变化影响规律的研究方法,而不只是经验计算公式。

参考文献:

- [1] 丁彬,俞建勇. 静电纺丝与纳米纤维. 北京:中国纺织出版社. 2010,2.
- [2] Kong L Y, Ziegler G R. Carbohydr Polym, 2013, 92: 1416~1422.
- [3] Huang ZM, Zhang YZ, Kotaki M, Ramakrishna S. Compos Sci Technol,2003, 63: 2223~2253.
- [4] Stepanyan R,Subbotin A V,Cuperus L,Boonen P,Dorschu M,Oosterlinck F,Bulters M J H. Polymer, 2016, 97: 428~439.
- [5] Thompson C J, Chase G G, Yarin A L, Reneker D H. Polymer, 2007, 48: 6913~6922.
- [6] Yarin L, Koombhongse S and Reneker D H. J Appl Phys, 2001, 89: 3018~3026.
- [7] Fridrikh S V, Jian H Y, Brenner M P and Rutledge G C. Phys Rev Lett, 2003, 90: 144502~144506.
- [8] Spivak A F, Dzenis Y A, Reneker D H. Mech Res Commun, 2000, 27: 37~42.
- [9] Munir M M, Suryamas A B, Iskandar F, Okuyama K. Polymer, 2009, 50: 4935~4943.
- [10] Stepanyan R, Subbotin A V, Cuperus L, Boonen P, Dorschu M, Oosterlinck F, Bulters M J H. Polymer, 2016, 97: 428~439.
- [11] Stepanyan R, Subbotin A, Cuperus L, Boonen P, Dorschu M, Oosterlinck F, Bulters M. J Appl Phys, 2014, 105: 173105~173109.
- [12] 侯成伟, 蔡志江. 高分子材料科学与工程, 2013, 29 (7): 118~122.
- [13] Wang C, Cheng Y W, Hsu C H, Chien H S, Tsou S Y. J Polym Res,2011, 18:111~123.
- [14] Wang C, Chien H S, Hsu C H, Wang Y C, Wang C T, Lu H A. Macromolecules, 2007, 40: 7973~7983.
- [15] Gupta P, Elkins C, Long T E, Wilkes G L. Polymer, 2005, 46: 4799~4810.
- [16] McKee M G, Elkins C L, Long T E. Polymer, 2004, 45: 8705~8715.
- [17] Daga V K, Helgeson M E, Wagner N J. J. Polym Sci Polym Phys, 2006, 44: 1608~1617.
- [18] Wang C, Chien H S, Yan K W, Hung C L, Hung K L, Tsai S J, Jhang H J. Polymer, 2009, 50: 6100~6110.
- [19] McKee M G, Wilkes G L, Colby R H, Long T E. Macromolecules, 2004, 37: 1760~1767.
- [20] Wang C, Hsu C H, Hwang I H. Polymer, 2008, 49: 4188~4195.
- [21] Huang C, Chen S, Lai C, Reneker D H, Qiu H, Ye Y, Hou H. Nanotechnology,2006, 17:1558~1563.
- [22] Wang C, Lee M F, Wu Y J. Macromolecules, 2012, 45: 7939~7947.
- [23] Essalhi M, Khayet M. J Membr Sci, 2014, 454: 133~143.
- [24] Wang C, Hsu C H, Lin J H. Macromolecules, 2006, 39: 7662~7672.
- [25] Wang C, Fang C Y, Wang C Y. Polymer, 2015, 72: 21~29.
- [26] Fong H, Chun I, Reneker D H. Polymer, 1999, 40: 4585~4592.
- [27] Okutan N, Terzi P, Altay F. Food Hydrocolloids, 2014, 39: 19~26.
- [28] Andradý A L. Science and technology of polymer nanofibers. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2008, 20~21.
- [29] Lin K,Chua K N,Christopherson G T,Lim S,Mao H Q. Polymer, 2007, 48: 6384~6394
- [30] Chronakis I S, Grapenson S, Jakob A. Polymer, 2006, 47: 1597~1603.
- [31] Rutledge G C, Fridrikh S V. Adv Drug Deliv Rev, 2007, 59: 1384~1391.
- [32] Lyons J, Li C, Ko F. Polymer, 2004, 45, 7597~7603.
- [33] Son W K, Youk J H, Lee T S, Park W H. Polymer, 2004, 45: 2959~2966.
- [34] Lee K H, Kim H Y, Bang H J, Jung Y H, Lee S G. Polymer, 2003, 44: 4029~4034.
- [35] Demir M M, Yilgor I, Yilgor E, Erman B. Polymer, 2002, 43:3303~3309.
- [36] Larsen G, Skotak M. J Non-Cryst Solids, 2008, 354: 5547~5554.
- [37] Moutsatsou P, Coopman K, Smith M B, Georgiadou S. Polymer, 2015, 77: 143~151.

Progress in the Test and Verification of Scaling Laws of Electrospun Fiber Diameter

YE Lin-shun^{1*}, LIU Jie-sheng², YANG Wei-dong², WANG Ya-ni¹, PAN Yong-zhang¹

(1. *School of environment, Jinan University, Guangzhou 510632, Chian;*

2. *School of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, Chian*)

Abstract: Three mathematical models for predicting the diameter of electrospun fibers were established respectively by Fridrikh, Spivak, Stepanyan from the electrospinning mechanism so far. The two main parameters of the ahead two models are the surface tension of solution and volume charge density of jet. The two main parameters of the Stepanyan model are zero shear viscosity of electrospun solution and volume charge density of jet. On the basis of the experimental reports of power exponents between the electrospun fiber diameter and the three parameters at present, The experimental results generally are not consistent with the model predictions. The main reasons of resulting in the disagreements are: (1) The mathematical models are based on Newtonian fluid, but non-newtonian fluids have already been the main electrospun objects; (2) Neither of the three parameters is not independent variables, etc. The respect research directions of electrospinning were put forward.

Key words: Electrospinning; Tiber diameter; Power exponent; Zero shear viscosity; Surface tension; Volume charge density