

非溶液接触式静电纺原理

漆东岳¹, 刘延波^{1,2}, 陈杨¹, 陈威亚¹

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

摘要:通过自行设计的逆向电场静电纺丝装置和非溶液接触式静电纺丝装置,进行了一系列静电纺丝实验,并采用 ANSYS 有限元分析软件对前述静电纺丝装置的场强分布进行了模拟与分析,分别从理论和实践上论证了非溶液接触式静电纺丝技术的可行性.研究表明:采用此种非溶液接触式静电纺丝技术,同样可以得到纳微米纤维,且直径分布均匀,无溶剂残留,纤维形貌与传统静电纺丝技术基本一致,且安全性极佳,可望用来实现纳米纤维的工业化生产.

关键词:非溶液接触式静电纺;逆向电场;安全静电纺;电场分布;电液分离

中图分类号: TS104.79; TQ340.1+49

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2013)05-0001-05

Principle of non-solution contact electrospinning

QI Dong-yue¹, LIU Yan-bo^{1,2}, CHEN Yang¹, CHEN Wei-ya¹

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

Abstract: Self-designed reverse electric field electrospinning device and non-solution contact electrospinning device were employed to carry out a series of electrospinning experiments, and ANSYS finite element analysis software was used to simulate and analyze the field intensity distributions of the electrospinning setups, and thus to demonstrate the feasibility of non-solution contact electrostatic spinning technology theoretically and practically. The research results showed that, by using non-solution contact electrospinning technology, the nanofibers with narrow diameter distribution can also be obtained and no residual solvent, meanwhile the morphology of the nanofibers were same to that from conventional electrospinning technology, and the former has excellent safety property, which is expected to realize the production of nanofibers at industrial scale.

Key words: non-solution contact electrospinning; reversed electric field; safe electrospinning; electric field distribution; separation of electricity and solution

美国科学家 Formhals 在 1934—1943 年期间,先后发明了 4 项关于静电纺丝的专利^[1-4],开创了人类通过静电纺丝技术规模化制备纳米纤维的先河. 1934 年 Formhals 首次提出了可以利用直流、交流、多相电流等进行无针头静电纺丝的方法,之后他又在 1940 年的专利中提及了采用反向电场的静电纺丝技术,但他并没有对此种静电纺丝的物理原理做出合理的解释,且对于其他形式的静电纺丝装置的描述也很简单,没有做深入探讨. Kessick、Yeo 等^[5-6]也发现交流电可以用于静电纺丝,且在这种装置中鞭动区更小,所纺纳米

纤维取向也更为明显.但是交流及多相电流纺丝并没有引起学者们的足够关注,而采用正向电场的传统针头式静电纺丝则得到了广泛而深入的研究,这可能是因为后者涉及的静电纺丝技术更容易被人们接受,并且实施起来比较方便. Yarin^[7]采用传统的静电纺丝装置,通过采用双曲线和椭圆的几何模型,模拟带电液滴外围的电场线分布以及电势衰减,计算出了纺丝液滴外围的电场强度,证明了不是所有静电纺丝溶液形成的泰勒锥锥角都是 49.3°.但是这个模型存在的问题,如溶液液滴外围的电势衰减并不是呈椭圆形,

收稿日期: 2013-05-28

基金项目: 天津自然科学基金项目(10JCYBJC03300)

第一作者: 漆东岳(1989—),男,硕士研究生.

通信作者: 刘延波(1965—),女,副教授/高级工程师,硕士生导师. E-mail: yanboliu@gmail.com

而是离液滴表面越远电势衰减的程度越大. Kalayci 等^[6]通过使用负压直流电源以及感应式静电纺丝装置进行静电纺丝实验时发现,在逆向电场中进行静电纺丝同样可以得到纳微米纤维,并认为在使用正压电源时,纺丝溶液会带上阳离子电荷;使用负压电源时,纺丝溶液会带上电子电荷.本文分别采用自行设计的非溶液接触式(电源与纺丝溶液分离式)静电纺和逆向电场静电纺进行纺丝机理研究,并与传统静电纺丝技术机理进行了对比研究.采用 ANSYS 有限元软件模拟和分析了不同静电纺丝装置的电场强度及其分布,探讨了电液分离式/非接触式静电纺丝技术的可行性,并通过 SEM 照片观察不同静电纺丝装置中所纺的纳米纤维形貌,发现在非接触式静电纺丝装置中同样可以得到与传统技术相同的纳米级纤维,且生产过程更安全.

1 实验部分

1.1 实验设备

本研究采用自行组装的静电纺丝试验台(如图 1)进行,其中:支架为绝缘 PVC 塑料管;针板为 PTFE 绝缘塑料;接收极板为表面附有铝箔的铜板;点胶针头,包括内径为 0.8 mm 的 PP 绝缘点胶针头,内径为 0.8 mm 的不锈钢点胶针头,以及内径为 1 mm 的不锈钢套管;溶液储存在 5 mL 的一次性绝缘 PP 注射器中.



图 1 自制静电纺丝试验台
Fig.1 Self-assembled electrospinning setup

喂液装置为 W2L-506 型六通道微量注射泵,浙江史密斯医学仪器;高压静电发生器为 DW-P603-2ACF2/DW-N603-2ACF2 型便携式高压直流电源(东文高压电源),可分别施加直流正压和直流负压,电压绝对值的可调范围为 0~60 kV;为便于观察和拍摄,采用深圳市帝欧威科有限公司制造的 DOV HID 坐式金卤灯作为光源;纤维形貌采用 Hitachi S-4800 型扫描电镜进行拍照和观测.

1.2 实验材料

PVA, 分子质量 74.8 ku, 醇解度为 99%, 上海石油化工股份有限公司 1799D; 去离子水, 天津科密欧化学试剂厂.

1.3 实验目的

为验证非接触式静电纺丝技术的可行性,笔者设计了如图 2 所示的 6 种静电纺丝装置.

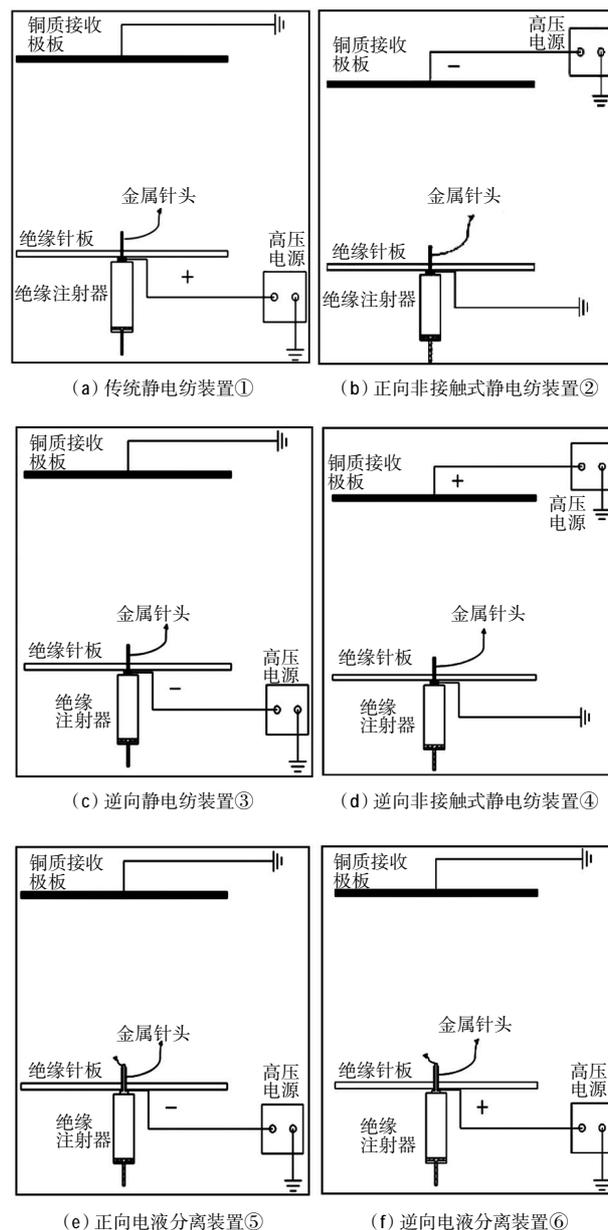


图 2 各种静电纺丝装置的实验装置的组装示意图
Fig.2 Schematic illustrations of different electrospinning setups

采用 ANSYS 有限元模拟软件对其电纺机理进行模拟分析,对实际静电纺丝提供理论上的依据.然后,利用与理论模拟采用的相同的电压(绝对)值、接收距离、纺针直径、温湿度条件以及相同浓度的 PVA 溶液

进行静电纺丝实验,观察在非接触式静电纺丝装置中得到的电纺纤维形貌特征,并与在传统电纺装置上所纺纳米纤维形貌进行对比分析。

1.4 配制纺丝溶液

称取 4 g PVA 粉末,放入 16 g 去离子水中,在 50 ℃ 条件下搅拌至颗粒完全溶解,配制出质量分数为 20% 的 PVA 水溶液,实测得其离子电导率为 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

1.5 ANSYS 模拟不同静电纺丝装置中的场强分布

实验所用静电纺丝装置包括:传统静电纺丝装置①(如图 2(a)),即溶液通过金属针头与高压直流正电相连接,接收板接地;正向非接触式静电纺丝装置②(如图 2(b)),即溶液通过金属针头接地,铜质接收板与高压直流负电相连接;逆向静电纺丝装置③(如图 2(c)),即溶液通过金属针头与高压直流负电相连接,接收板接地;逆向非接触式静电纺丝装置④(如图 2(d)),即溶液通过金属针头接地,铜质接收板与高压直流正电相连接;电液分离装置⑤/⑥(如图 2(e)/(f)),即采用 PP 绝缘点胶针头作为液滴形成装置,在其外部套上不锈钢金属套管,分别通过对金属套管施加高压直流正电(图 2(e))或负电(图 2(f))、接收板接地,实现溶液体系与高压直流电源的绝缘分离。

本文中采用 ANSYS 电磁场模块对以上 6 种模型进行模拟,单元划分采用自由划分与映射划分相结合的形式,对于较为规整的组件,如针身、接收板、针板,采用四边形单元;对于异性的组件,如空气介质和溶液液滴,采用三角形单元。单元划分过程中,需要精确值的位置采用映射划分,如针身、针头,其他位置采用自由划分,在保证计算精度的同时减小计算量^[9-11]。

对于静电纺丝装置中各组件的材料属性,主要定义介电常数和电阻率,而静电纺丝装置中导体和电介质是同时存在的,所以本文中对静电纺丝装置中的非导体(即电介质)定义介电常数,但不定义其电阻率,对静电纺丝装置中的导体定义介电常数和电阻率。本文中所采用的静电纺丝装置中的所有组件均为公知材料,故定义各材料介电常数如下:空气介质的相对介电常数为 1 F/m,不锈钢点胶针头的相对介电常数为 10 F/m^[12-15],PP 点胶针头的相对介电常数为 2.2 F/m^[16],铜质接收板的相对介电常数为 10 F/m,不锈钢套管的相对介电常数为 10 F/m,PTFE 针板的相对介电常数为 2.0 F/m^[16]。由于本文采用 PVA 水溶液作为纺丝溶液,所以将其设置为水的相对介电常数,即 78.5 F/m^[19]。定义各材料电阻率如下:对静电纺丝装置中的非导体(即电介质)不定义其电阻率,对静电纺丝装置中的导体定义介电常数和电阻率。根据物理学公式 $\rho = 1/\sigma$ 来

计算电阻率。其中 σ 为电导率, ρ 为电阻率。

钢质针头及套管电阻率为 $1.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ ^[15],铜的电阻率为公知的 $1.75 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ^[15],PVA 溶液的电导率为 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (实测),故根据计算定义其电阻率为 20 $\Omega \cdot \text{m}$ 。

1.6 在不同静电纺丝装置条件下进行纺丝实验

设置所有纺丝装置的接收距离 15 cm,控制温度为 25 ℃,相对湿度为 12%。在组装好各纺丝装置后,打开微量注射泵,设置注射量为 0.2 mL/h,所有装置中均在 25 kV 电压绝对值条件下,用 20% 的 PVA 溶液在各静电纺丝装置条件下进行纺丝,20 min 后得到静电纺纤维膜样品,扫描 SEM 照片,观察非接触式静电纺丝装置中是否得到了纳微米级静电纺丝纤维。

2 结果与讨论

2.1 不同静电纺丝装置中的电场分布

上述 6 种静电纺丝装置中纺针及液滴所在处及其周围的 ANSYS 模拟所得电势云图、电场线分布及所纺纳米纤维 SEM 照片如图 3 所示。

由图 3 可见,静电纺丝装置①、②中纺针处的电势云图分布、电场线分布完全一致,且电场方向相同、场强相等;静电纺丝装置③、④中纺针处的电势云图分布、电场线分布完全一致,且电场方向相同、场强相等;静电纺丝装置①、③中纺针处的电场线分布一致、场强相等,但电场方向相反、电势衰减方向相反;静电纺丝装置②、④中纺针处的电场线分布一致、场强相等,但电场方向相反、电势衰减方向相反;静电纺丝装置⑤、⑥中纺针处的电场线分布一致、场强相等,但电场方向相反、电势衰减方向相反。

由图 3 还可以看出,在静电纺丝装置①、②、⑤纺针针尖的周围,电势呈逐渐减小的分布,且离针尖和溶液液滴越远,衰减的趋势越明显;在静电纺丝装置③、④、⑥纺针针尖的周围,电势呈逐渐增大的分布,且离针尖和溶液液滴越远,增大的趋势越明显。

Yarin^[7]曾根据双曲线及椭圆线等数学模型得出相似的模型(如图 1(b)),但在这个模型里电势的梯度衰减表现在液滴除锥尖以外的位置,锥尖处的电势并没有呈现出变化梯度,而是均匀地向外衰减。根据 ANSYS 模拟的结果,静电纺丝装置中,等势线在溶液液滴表面之外呈逐渐稀疏的分布,电势在液滴周围呈梯度衰减或增加,包括锥尖的部分。根据公式 $E = U/d$ (其中 U 为电势差, d 为接收距离),等势线之间的距离不断变大,说明电场强度在纺丝液液滴外围是不断减

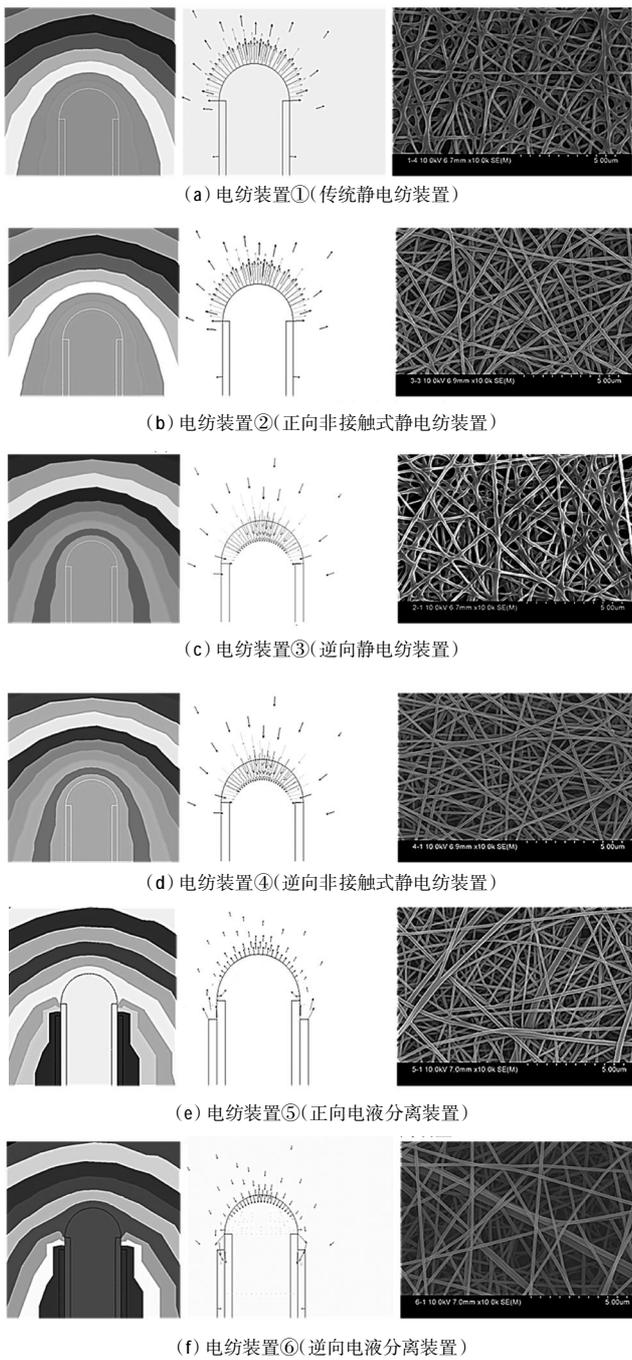


图 3 6 种不同电纺装置中纺针处的电势云图、电场线分布图及所纺纤维的 SEM 图像

Fig3 Electric potential contours, electric field line distribution, and corresponding SEM of different electrospinning setups

小的,即静电纺丝过程中,纺丝射流所受的电场力在泰勒锥锥尖处最大,然后向外不断衰减。

静电纺丝装置①、②、③、④中,最大的场强出现在溶液液滴的锥尖处,并不断向外衰减,其中静电纺丝装置①、②的电场方向指向接收板,而③、④的电场方向指向溶液液滴内部;静电纺丝装置⑤、⑥中,虽然

电场强度的最大值出现在套管上,但液滴表面的电场强度依然很大,且均呈现出向外梯度衰减的趋势。

不同静电纺丝装置中纺丝液液滴表面的最大电场强度精确读值(ANSYS 模拟值)如表 1 所示。

表 1 各种静电纺丝装置中针尖处液滴电场强度的精确值

Tab.1 Exact value of electric field intensity on top of syringe needle in different setups

静电纺丝装置	最大场强值/(V·m ⁻¹)	位置	方向
①	2 060 000	锥尖	指向接收板
②	2 060 000	锥尖	指向接收板
③	2 060 000	锥尖	指向溶液内部
④	2 060 000	锥尖	指向溶液内部
⑤	1 674 000	锥尖	指向接收板
⑥	1 674 000	锥尖	指向溶液内部

从 ANSYS 模拟的结果可以看出,非溶液接触式/电液分离式静电纺丝装置中的电场分布规律相同,且场强值相差较小,所以通过非接触式、溶液与电源分离式静电纺丝进行静电纺丝,并得到纳微米级静电纺丝纤维是有理论上的可行性的。

2.2 电液分离式安全静电纺

多针头式静电纺丝过程中,为了达到纳米纤维的大规模连续化生产,必须采用喂液泵对纺针/喷嘴进行连续供液,这样就会出现由于连续溶液供应产生的静电纺丝安全性问题:当电压增大到一定程度时,电荷/电流就会通过连续喂入的纺丝液传给喂液泵,并最终导致电气控制系统出现短路、烧毁等故障。但是,本文中采用的电液分离式针头式静电纺却可以避免上述问题,实现安全静电纺。

在图 2 所示的静电纺丝装置②、④中,纺针采用了接地处理,并未与电源相连,仅作为 0 电势点,为纺丝装置提供相对电势高点或相对电势低点;电源电压直接施加在接收板一端,作为形成电场的源头,但面积较大,且不与周围连通,不易产生电弧以致发生危险,所以这种静电纺丝装置的安全性能较为可靠;静电纺丝装置⑤、⑥中,溶液没有和任何导体相接触,仅受到电场作用,所以溶液同样处于安全状态。图 4 所示为静电纺丝装置②、④以 25 kV 高压进行静电纺丝过程中的安全性能演示图片。

图 4 表明,用此类静电纺丝装置进行实验时,人体与纺针直接接触不会引发安全问题,同时静电纺丝依然可以正常进行,这种效果是其他静电纺丝设备无法达到的。在 25 kV 相同电压绝对值条件下,所有静电纺丝装置中均获得了纳微米级的静电纺丝纤维,仅纤维形貌有所差异,这说明非溶液接触式静电纺是完全可行的。静电纺丝装置②、④中,溶液与电源分离依然



图4 电液分离式静电纺丝装置的安全性能演示
Fig.4 Demonstration for the safety of non-contact electrospinning

可以进行静电纺丝,说明电纺射流所带电荷并非一定来源于电源;静电纺丝装置⑤、⑥中,溶液仅与PP点胶针头接触,在不与导体接触的条件下依然可进行静电纺丝并得到纳微米级纤维,说明溶液中电荷可以来源于电场的作用.以上现象证明:静电纺丝并非必须在溶液与电源接触时才可以进行,在溶液所处位置有足够强度的电场时,静电纺丝依然可以正常进行.在以上装置中,均实现了溶液与电源的分离,但依然可以实现静电纺丝,这就证明溶液中的电荷并非一定必须从电源而来.

3 结 论

本文通过6种不同静电纺丝装置的实验以及ANSYS有限元模拟分析,论证了非溶液接触式/电液分离式静电纺丝技术的理论可行性和实践可操作性.研究表明:非溶液接触式静电纺丝装置中的电场分布与传统静电纺丝装置基本一致,与电源施加的位置无关,这为新型电纺装置的研发提供了理论上的可能性;非接触式静电纺丝装置在保证安全性的前提下,同样可以得到直径分布均匀,形态良好的纳微米级静电纺丝纤维,为新型安全静电纺丝设备的设计和制造提供了实际可行性.本研究同时还说明,静电纺丝射流中的电荷并非一定来自电源,也可以是溶液自身受到强电场作用而产生,此结果可为深入探讨静电

纺丝机理奠定一定基础.

参考文献:

- [1] FORMHALS A. Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads:US, 975504[P]. 1934-10-02.
- [2] FORMHALS A. Method and Apparatus for Spinning:US2, 160962[P]. 1939-06-06.
- [3] FORMHALS A. Artificial Thread and method of Producing Same:US, 187306[P]. 1940-01-16.
- [4] FORMHALS A. Production of atificial Fibers from Fiber forming Liquids:US, 323025[P]. 1943-06-29.
- [5] KESSICK R, FENN J, TEPPER G. The use of AC potentials in electro spraying and electrospinning processes[J]. Polymer, 2004, 45(9): 2981-2984.
- [6] YEO L Y, GAGNON Z, CHANG H-C. AC electro spray bio-materials synthesis[J]. Biomaterials, 2005, 26(31): 6122-6128.
- [7] YARIN A L. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 90(9): 4836-4846.
- [8] KALAYCI V E, PATRA P K, KIM Y K, et al. Charge consequences in electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofibers[J]. Polymer, 2005, 46(18): 7191-7200.
- [9] 党沙沙,许洋,张红松,等. ANSYS 12.0 多物理耦合场有限元分析从入门到精通[M]. 北京:机械工业出版社, 2010.
- [10] 邓凡平. ANSYS 12 有限元分析自学手册[M]. 北京:人民邮电出版社, 2011.
- [11] 胡仁喜,孙明礼. ANSYS 13.0 电磁学有限元分析从入门到精通[M]. 北京:机械工业出版社, 2011.
- [12] 梁百先. 普通物理学[M]. 北京:科学出版社, 1983.
- [13] 刘惠恩. 金属的介电常数[J]. 大学物理, 1983(2): 3-6.
- [14] 郎向军. 关于金属介电常数的讨论[J]. 四川理工学院学报:自然科学版, 2006(2): 75-78.
- [15] LIDE D. CRC handbook of chemistry and physics[M]. Cleveland: CRC Press, 1998.
- [16] 赵文远,赵文明,王亦军. 聚合物材料的电学性能及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2006.