

摘 要

静电纺丝是目前唯一能够直接、连续制备聚合物纳米纤维的方法。静电纺丝过程不是最近才发明的，然而对静电纺丝的大量实验、理论工作，却是近 10 年才开始进行的。本文在此研究基础上，对 PAN、PVA 静电纺纳米纤维的机理、工艺进行了深入系统的研究，并研制了新型静电纺喷头装置。

本文对于工艺参数的研究，选取了聚丙烯腈(PAN)和聚乙烯醇(PVA)作为研究对象来进行静电纺丝。首先，通过纺制聚丙烯腈(PAN)纳米纤维毡来研究溶液质量分数、电压、针孔孔径、加入盐的含量、接受距离等参数对纤维直径的影响，采用扫描电镜来观察纤维的直径及其形态。对工艺参数进行正交试验设计法，通过计算分析，确定了质量分数与纺丝液中盐的含量是影响纤维直径最重要的参数。实验中发现对于聚丙烯腈纳米纤维来说，电解质 LiCl 的加入对于顺利纺制纳米纤维是极其重要的。同时发现在能正常纺丝的前提下，加入聚丙烯腈的质量分数越小，纺制出的纳米纤维直径越小；纺丝液中 LiCl 的含量为 1%时纺制纳米纤维的效果最好。文中采用 DSC 及 X-衍射来对纳米纤维结构进行分析，发现不同的 LiCl 含量并没有影响纳米纤维的热性能及结晶度、结晶速率等；在固定 LiCl 质量分数为 1%的情况下，对不同质量分数静电纺纤维的 X 衍射图作了比较，随质量分数降低， 2θ 为 17° 附近的衍射峰逐渐退化。其次，研究了纺丝液质量分数与纺丝液中 LiCl 的含量对聚乙烯醇(PVA)纳米纤维形态及直径大小、分布的影响，发现纤维直径大小随纺丝液质量分数的增加而显著增大，同时也发现 LiCl 的含量增多时纤维直径增大。结论与纺制 PAN 纳米纤维的情况大体一致。所不同的是增加纺丝液质量分数或增加 LiCl 的含量，PVA 纳米纤维中的串珠现象逐渐消失。

本文的理论工作是通过研究工艺参数得到的结论（纺丝液中盐的含量即纺丝液的导电性是静电纺丝最有影响的工艺参数之一），研究了纺丝

液的导电性对静电纺纳米纤维的作用机理。将聚丙烯腈溶液 (PAN/DMAC 溶液) 配制成不同浓度, 并分别不添加盐和加入不同种类盐 (LiCl; NaNO₃; NaCl; CaCl₂) 来测试溶液导电性, 发现溶液的导电性的大小排列顺序为: LiCl > NaNO₃ > CaCl₂ > NaCl > 无盐。其中 LiCl 对溶液的导电率的影响程度最大。同时, 实验中发现盐的加入会微量影响溶液粘度与剪切应力, 在纺丝液浓度为 4wt% 时, 盐的加入会使纺丝液的粘度及剪切应力略有上升, 而在纺丝液浓度大于 4wt% 时, 盐的加入均使纺丝液的粘度及剪切应力略有下降。但远远小于纺丝液自身浓度的变化对粘度及剪切应力的影响。由此得出聚丙烯腈溶液粘度及剪切应力总体仍因浓度变化而变化的结论。文中提出了静电纺丝中从部分电荷到满电荷时情况下纤维半径 r 沿纤维轴向 z 变化的量纲关系的规律, 其中, 若满表面电荷由公式 $r \sim z^{-0.5}$ 表示, 则推导出部分表面电荷时指数变大的结论。并采用 PAN/DMAC 溶液来验证了这个规律, 氯化锂 (LiCl) 用来控制表面电荷。实验说明了射流沿轴向半径的变化依赖于盐的含量, 发现少量盐的加入明显增加了纤维的直径, 本实验的理论预测与实验数据相当吻合。同时, 对射流稳定长度随射流表面电荷的增加而减小的规律给出了理论推导。同样采用用 PAN/DMAC 溶液来验证了这个规律, 氯化锂 (LiCl) 用来控制表面电荷。实验说明了随着溶液导电率的增加, 射流的稳定长度变短, 静电纺丝的不稳定现象提早发生。

本文自主设计了新型静电纺喷头装置, 与传统实验室所用的有针头的静电纺喷头装置进行比较, 该工艺能同时产生多根纳米纤维, 产量增加了多倍。论文中对新型静电纺丝工艺的理论进行了研究, 从理论上推导了电场强度与纺丝液表面张力的关系式, 同时也推导了能纺出纳米纤维的临界电压与场强及表面张力间的关系式, 并发现与传统静电纺丝的关系式比例关系一致, 而系数不同。论文对新型静电纺丝纤维沉积形态进行了系统研究, 从纳米纤维沉积的形态图来看, 传统的静电纺丝工艺由于只有一根纤维产生, 所以沉积形态图上为单一的一个圆环; 而采用本论文研发的新工艺后, 同时有多根射流出现, 并且可以从沉积形态图

上清晰辨别射流根数，并得出了射流根数与工艺参数之间的规律，发现射流数目随着电压的增加而增多，而随溶液浓度的增加而降低的。论文同时对新型静电纺丝的工艺参数（纺丝液浓度、接受距离及电压）进行了系统研究，得出纤维细度与工艺参数的关系，并分析了串珠形成原因。论文还对新型静电纺丝小样机进行了成功试制。能够生产直径范围在80nm—1000nm、宽度30cm、长度无限长的环保型纳米纤维毡。

本文对静电纺纳米纤维进行了初步的应用研究，研究了纳米纤维的过滤性能。通过一系列实验，测试了纳米纤维孔径、过滤效率、过滤阻力（压力降）。将纳米纤维层铺在基布（纺粘无纺布）上复合后，分别测试复合体孔径及基布孔径，发现纳米纤维层的孔径比基布孔径约小于两个数量级，并且纳米纤维层孔径分布均匀，离散度小。同时发现在基布上铺上纳米纤维层复合后，过滤效率明显增加，压力降也明显增加。其中，在克重为15 g/m²、过滤效率为30%、压力降为35Pa的熔喷无纺布上铺上克重为2.4 g/m²的纳米纤维层复合后，过滤效率能达到100%，但相应的压力降增加到1530Pa。同样的结果也出现在纺粘无纺布与纳米纤维层复合体上。

关键词：静电纺丝，纳米纤维，聚丙烯腈（PAN），聚乙烯醇（PVA），机理，工艺，喷头，过滤性能

Study on the Mechanism of Electrospinning PAN & PVA Nanofibers and Spray Head Device

Abstract

Electrospinning is a exclusive method to produce nanofibers directly and continuously. The process was not invented recently, but a series of experimental and theory work starts on this 10 years. Based on the studies done by former researchers, the theory, process, structure and properties of electrospinning PAN&PVA nanofibers were investigated in this paper.

An traditional electrospinning method was used to fabricate PAN and PVA nanofibers non-woven membranes. Firstly, the diameter and morphology of PAN electrospun membranes were investigated by scanning electron microscopy (SEM). SEM images showed that the fiber diameter and the nanostructured morphology depended on processing parameters such as concentration, applied electric field strength, solution feeding rate and ionic salt addition. Different processing parameters could be used to fabricate bead-free nanofiber non-woven membranes. By orthogonal testing analytical method, concentration and salt addition were found to have relatively larger effects on the fiber diameter than the other parameters. The effect including structure and shape of electrospinning nanofibers is perfect when the content of LiCl is 1% and the solution concentration is low. In the paper, DSC and X-ray were used to analyze nanofibers structure, the result shows that nanofibers structure and properties have no alteration when different content of LiCl was added into the electrospinning solution, but shows that nanofibers primary crystal configuration has big alteration when the concentration of electrospinning solution is lower. Secondly, the diameter and its distributing of PVA nanofibers was

investigated by different LiCl content and the concentration of electrospinning solution. The influencing results are almost the same to PAN nanofibers. Specially, the pearl will decrease with LiCl content and the concentration of electrospinning solution increasing.

The paper investigated the conductance of the solution when LiCl, NaNO₃, NaCl, CaCl₂ were respectively added into different concentration of PAN solution, the order of conductance is LiCl > NaNO₃ > CaCl₂ > NaCl > no salt added. Then Polyacrylonitrile (PAN) is used to study the effect of surface charge on electrospinning by adding LiCl. The theoretical analysis shows that the relationship between radius r of jet and the axial distance z from nozzle follows an allometric law in the form $r \sim z^{-0.5}$ in case of full surface charge, and the scaling exponent becomes larger when the jet has part surface charge. Polyacrylonitrile (PAN) is also used to study the effect of the instability on electrospinning nanofibers by adding LiCl. The theoretical analysis showed that the electricity potential with high content of LiCl descends more sharply than low content LiCl during the charged fibers moving. The former caused jet instability to occur earlier and also caused the stability length of electrospinning jet to decrease. The experimental data agreed very well with our theoretical analysis by a series of experiments.

The paper investigated a new experimental spray head to improve nanofibers production rate. The paper designed a new spray head and has achieved the electrospinning multiple jets without any needles. The output of new device is many times as the traditional electrospinning device. The theory of new processing is studied in the paper. Moreover, we investigate the complicated shapes and the diameter on deposited nanofibers fabricated by our new device on the condition of different parameters-solution concentration, voltage, distance between droplet and collector. We made a map to show different shapes of deposited PVA nanofibers, in which we set the axis x as voltage (kV) and the axis y as solution concentration (%). In the pictures it is possible to appreciate the number of jets formed during the

process of electrospinning. The shapes of deposited nanofibers are corresponding to position and longitude of the jets, from those shapes it is possible to count the number of the jets. Moreover the paper measured surface tension and viscosity of used solutions. The new device the paper designed can produce even nanofibers mats with the width 30cm, the infinite length and the diameter of nanofibers 80nm-1000nm.

The extensive application in future of electrospinning nanofibers is filtration. So the paper studied the filtration properties of electrospinning nanofibers. During the experiments, nanofibers layers with different area weight were placed on the spunbond or meltblown sublayers. After the cross-linking, Filtration efficiency, filtration resistance as well as aperture of nanofibers layers and sublayers were measured through a series of experiments. The result shows that the nanofibers layers aperture is much smaller than sublayers aperture and has much smaller standard deviation than sublayers aperture. The filtration efficiency and filtration resistance both increase sharply when nanofibers layers were added to the sublayers. Moreover, filtration efficiency and press drop will increase obviously after nanofibers layers cross-linked with sublayers. When 2.4 g/m^2 nanofibers layers cross-linked with meltblown sublayers which square meter weight is 15 g/m^2 , filtration efficiency is 30% and press drop is 35Pa, filtration efficiency can achieve 100%, correspondingly, press drop is up to 1530Pa. The same results present to nanofibers and spunbond complex.

Keywords: Electrospinning, nanofibers, polyacrylonitrile(PAN), polyvinyl alcohol (PVA), mechanism, process, spray head, filtration properties

Qin Xiao-Hong(Textile Material and Textiles Design)

Supervised by Professor Wang Shan-Yuan

东华大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所提交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：曹小东

日期：2005年12月19日

东华大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权东华大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ，在 三 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 。

学位论文作者签名：章小红

指导教师签名：

日期：2005年12月19日

日期：2005年12月19日

第一章 引言

第一节 研究背景和意义

纳米纤维定义有广义、狭义之分。广义的纳米纤维指只要纤维中包含有纳米结构，而且又赋予了新的物性，则可以划入纳米纤维的范畴；狭义的纳米纤维指直径为纳米尺度范围，即定义为直径是 1~100nm 的纤维。可以将纳米丝和纳米棒与传统的纤维对应，而纳米管则与传统的中空纤维对应，只是直径要小至少两个数量级。当直径从微米缩小至亚微米或纳米时，聚合物材料与相应的材料相比，会表现出几种惊人的特性。如非常大的比表面积，柔性及超强的力学行为（如硬度和抗张强力），这些优异的特性使纳米纤维适合用于许多重要的用途。近年来发展了许多制备纳米纤维的方法，如拉伸、模板聚合、相分离、自组织和静电纺丝等。拉伸工艺类似于纤维工业中的干法纺丝，该法能制得很长的单根纳米纤维长丝。可是，只有那些能够承受巨大的应力牵伸变形的粘弹性材料才可能拉伸成纳米纤维。模板聚合是用纳米多孔膜作为模板，制备纳米纤维或中空纳米纤维。这种方法的主要特点在于可纺制不同原料，如导电聚合物、金属、半导体、碳素纳米管和原纤维。而另一方面，采用该方法不能制备连续的纳米长纤维。相分离过程是包括溶解、凝胶化、用不同的溶剂萃取、冷凝和干燥，最终得到纳米多孔泡沫。该方法需要花费相当长的时间使固体聚合物转化成纳米多孔泡沫。自组织是一种过程，将已有的组分自发地组装成一种预想的图案和功能。与相分离方法相似，自组织过程非常耗时。而静电纺丝是目前唯一能够直接、连续制备聚合物纳米纤维的方法。基于这一特性，静电纺纳米纤维成为目前国际上的研究热点。

近几年来对静电纺丝制备纳米纤维的研究迅速发展，如图 1-1 为近年来被 EI 收录的有关静电纺丝的文章数统计：1998 年时 SCI、EI 收录的关于电纺丝技术的文章只有 3 篇，1999 年、2000 年时也仅有各 6 篇，而

到 2001 年时文章数量已迅速发展到了 17 篇，2002 年时更是达到了 23 篇，到 2003、2004 年发展尤为迅猛，截至 2004 年底时文章数已上升到 100 篇以上。其中研究的热点已有原来纺丝介质及工艺参数的探索发展到纺丝过程的理论分析及所得纤维应用等方面。可见静电纺丝技术已受到越来越多的重视。更为重要的是，美国军队指挥系统正投入巨资和 Akron 大学联手开发用于服装的纳米纤维材料；欧洲、亚洲的好多国家也开始了此方面的研究工作。

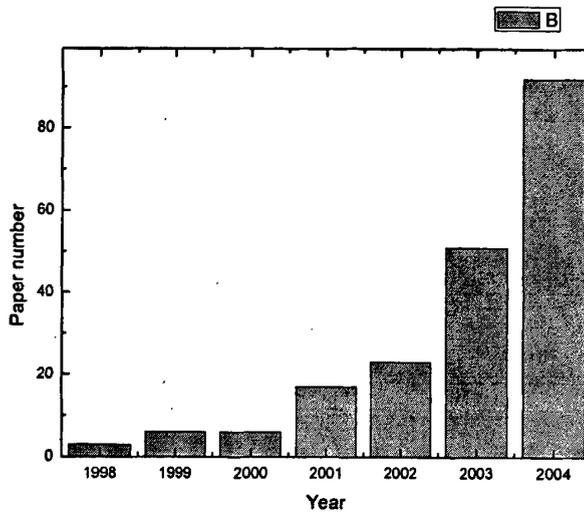


图 1-1 EI 收录的关于静电纺丝技术的文章
(注：2004 年统计到 12 月)

我国目前研究的范畴主要是广义的纳米纤维，对狭义的纳米纤维的研究涉及很少，特别是对静电纺纳米纤维的研究仅处于起步阶段。本论文结合我国这一现状，全面、深入地研究了静电纺纳米纤维的工艺原理、结构及性能。对我国能工业化生产静电纺纳米纤维奠定了坚实的理论基础并提供了实验依据。本论文有以下特点及意义：1.全面地研究了静电纺丝的工艺参数，采用数学统计方法优化工艺参数来提高成丝质量；2.对纺丝过程进行了深入的理论分析及实验验证，特别研究了盐的加入对静电纺丝的影响；3.设计了新的静电纺丝装置，提高了纳米纤维的产量，而且

实现了连续化生产, 进一步改进后能实现工业化生产纳米纤维装置。4. 研究了纳米纤维在过滤方面的应用。国外研究者发现有纳米纤维做夹层的过滤器的过滤效率明显提高, 特别是在气溶胶的过滤上, 国外在这方面的应用在实验室已经成功实现了, 但没有资料或文献详细报道过过滤效率提高幅度以及纳米纤维如何应用在过滤上。我国在这方面更是一大空白, 所以对纳米纤维的过滤性能的研究也是很有意义的。

第二节 国内外对静电纺丝的研究现状

静电纺丝这种思路 60 年前就产生了。1934~1944 年间, Formalas 申请了一系列专利^[1-5], 发明了用静电力制备聚合物纤维的实验装置。1952 年, Vonnegut 和 Neubauer^[6]用他们发明的离子化装置能得到微粒直径(约 0.1mm) 均匀、带电程度高的流线。1955 年, Drozin^[7]进行了高压下不同液体分散成气溶胶的研究。1966 年, Simons^[8]发明了用静电纺丝生产非织造布的专利。1971 年, Baumgarten^[9]用电场力制得直径为 0.05~1.1 μm 的丙烯酸纤维, 引入了纤维直径、射流长度、溶液粘度等的关系。1981 年, Manley 和 Larrondo^[10-12]报道了用静电场力作为引导力, 将聚乙烯和聚丙烯熔体静电纺成连续纤维, 将静电纺的研究过程向前推进了一大步。20 世纪 90 年代初美国阿克伦大学的 Reneker 和他的同事对这项技术又产生了兴趣^[13-18], 他们对静电纺丝工艺及应用作了较深入的研究^{[19]~[26]}, 并在实验室制得二十多种聚合物纳米纤维^[15]。

当前, 静电纺丝已经成为纳米纤维的主要制备方法之一。对静电纺丝的研究涉及到很多方面, 1995 年, X.Fang 等人通过分流喷射的静电纺丝技术制备了直径在 50~80nm DNA 纳米纤维^[44]; 1999 年, Kim.J.S. 等人采用了辊筒收集装置, 制备了直径约 300 nm 聚苯并咪唑 (PBI) 纳米纤维, 且所得纤维毡具有一定取向度^[23]。另外, 不同的聚合物溶液及工艺参数, 所得纤维形状也呈多样性^{[24]~[26]}。对于静电纺丝过程喷射流形成与控制的机理研究也逐步展开: Stephens 等人^[27]通过拉曼光谱分析纤维

形成过程,对静电纺丝过程中聚合物结构变化有了一定了解;Spivak、Yarin 等人利用电流体动力学理论阐述了喷射流弯曲不稳定^{[26]、[28]}及泰勒圆锥的形成等喷射过程,试图发现影响纤维形成的因素;Holman 等人^{[43][49]}则用流体动力学模型较系统地分析了喷射流不稳定性,并通过调节静电纺丝过程参数来控制喷射流形成,进而控制纤维的直径与取向度。

静电纺丝过程中静电压与溶液浓度对形成纤维直径与形态有很大影响^{[46]、[31]},而这两参数的变化将直接影响到喷射头孔径、接收距离、溶液粘度、电导率等工艺参数的调整,如何合理控制静电纺丝过程是实现其应用的关键^{[32]~[34]},在这方面,我国纺织科学研究院张锡玮等人也进行了小试^[35],中科院长春应化所^[36]、东华大学等单位也在逐渐开展这方面的工作。

从国外研究现状来看,近几年来对静电纺丝制备纳米纤维的研究热点已有原来纺丝介质及工艺参数的探索发展到纺丝过程的理论分析及所得纤维应用等方面。可见静电纺丝技术已受到越来越多的重视。欧洲、亚洲的好多国家也开始了此方面的研究工作。

对静电纺理论上的热点研究主要集中在对静电纺丝过程中射流的弯曲不稳定性的研究上。由于静电纺丝还是个很新的课题,还有许多方面前人没有研究过,目前还没有学者从理论上深入研究过溶液导电性与射流不稳定间的关系,更没有定量分析过这个方面。从国内的研究现状看,我国静电纺丝仅处于起步阶段,目前的研究仅限于工艺参数的研究。

第三节 静电纺丝的原理、建模及纺丝过程概述

1 静电纺丝的基本原理及基本参量

静电纺丝的原理可以参照下图进行说明^[37],将聚合物溶液或熔体带上几千至上万伏高压静电,带电的聚合物液滴在电场的作用力下在毛细管的 Taylor 锥顶点被加速。当电场力足够大时,聚合物液滴可克服表面张力形成喷射细流。细流在喷射过程中溶剂蒸发或固化,最终落在接受

装置上，形成类似非织造布状的纤维毡^[38]。下面解释形成 Taylor 锥的原因：从表面现象的研究可知，在毛细管顶端的液滴，将成为凸形的半球状。可在液滴表面上施加一电位，液滴曲面的曲率将逐渐改变，当电位达到某一临界值 V_c 时，半球状液滴会转变为锥形，其锥形的角度为 49.3° ，这一带电的锥体称为 Taylor 锥^[39]。

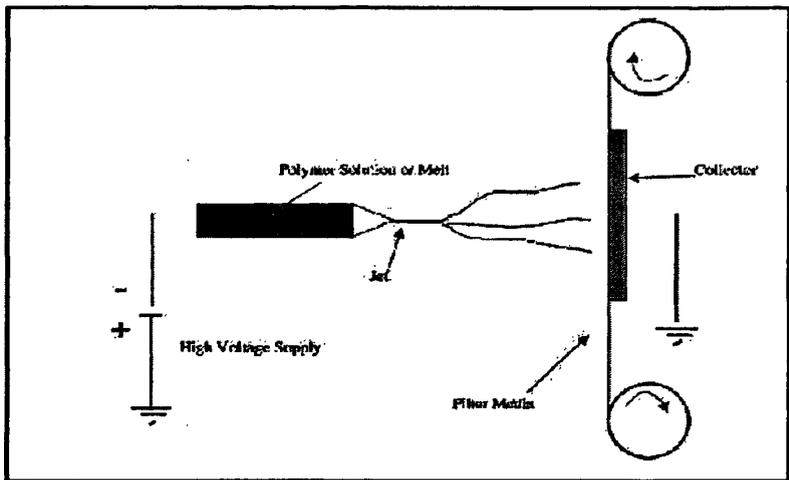


图 1-2 静电纺设备的示意图

相对于静电纺丝，人们已经对溶液的电喷较为熟知，利用静电场可以使溶液从滴管头向阴极喷射而出，从而获得窄分布的亚微米液滴。从电喷中我们可以理解静电纺纳米纤维的形成过程。

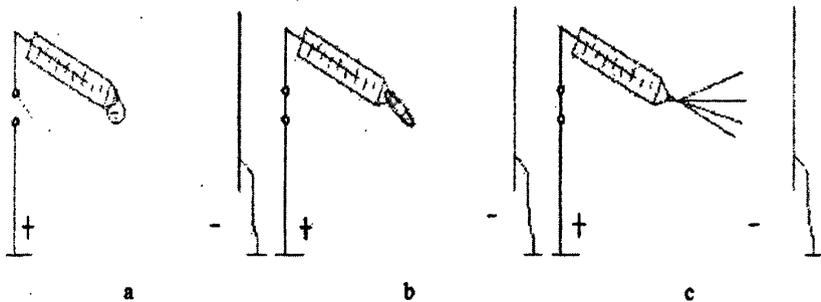


图 1-3 高压静电纺丝原理

把适当浓度的小分子溶液或大分子溶液置于滴管中，将试管置于电场并将阳极插入试管的溶液中，阳极从高压静电场发生器导出。当没有

外加电压时，由于试管中的溶液受到重力的作用而缓慢沿管壁流淌，而在溶液与管壁间的粘附力和溶液本身所具有的粘度和表面张力的合力作用下，形成悬挂在管口液滴（如图 1-3a）。而当电场开启时，由于电场力的作用，溶液中不同的离子或分子中具有极性的部分将向不同的方向聚集，即阴离子或分子中的负电子部分将向阳极的方向聚集，而阳离子或分子中的缺电子部分将向阴极的方向聚集。由于阳极是插入聚合物溶液中的，溶液的表面应该是阳离子或分子中的缺电子部分，所以溶液表面的分子受到了方向指向阴极的电场力。而溶液的表面张力与溶液表面分子受到的电场力方向相反。当所外加的电压产生电场力较小时，电场力不足以克服表面张力，这时，对于纺丝时悬挂在管口的原为球形的液滴被拉伸变长（如图 1-3b）。继续加大外加电压，在外界其他条件一定的情况下，当电压超过某一临界值时，溶液中带电荷部分克服溶液的表面张力从溶液中喷出。这时管口的液滴变为锥形（被称为 Taylor 锥，如图 1-3c）。

对于低粘的液体，当分子间带电荷的排斥力大于表面张力，液体流就分裂成了液滴，喷射于阴极的表面。Taylor 建立了在电场作用下管口的球形液滴变成锥形液滴的平衡式。泰勒同时也给出了描述最大射流不稳定性的临界电压 V_c （千伏）的计算公式。

Taylor 认为在开始喷射后，如果管中溶液流向管口的速度无法跟上与液体流从锥形尖端喷出的速度，那么管口的锥形液滴将无法保持原状，而是产生变形，使得液体流仍能够持续地喷出。

静电纺丝能使纤维变成纳米级的原因是：在强电场作用下，流体从 Taylor 锥中被顶出，形成射流，直径变小。由电流体动力学分析可知，注入流体的表面电荷可能发生衰减，表面电荷与电场的偶合力可以导致出现切向电应力，这是使带电液流加速和直径减小的主要推动力，与之抗衡的主要是黏性应力。另一方面，与法向电应力平衡的是表面张力和相之间的压力差。在理论研究中首先应建立牛顿流体电纺的数学模型，写出这种细长状射流的电流体动力学的完整方程组，主要包括流体的黏度、

电导率、电荷密度等参数。根据这种射流细化模型的理论分析，可以预示出射流横切面和表面电荷分布随射流位置而改变。

静电纺丝的基本参量^[40-41]主要包括：1.施加的电场强度（单位 kV/cm）：当纺丝机结构固定时，它与施加的静电电压（单位 kV）成正比。一般，随着电场强度（电压）增大，高分子电纺液的射流有更大的表面电荷密度，因而有更大的静电斥力。同时，更高的电场强度使射流获得更大的加速度。这两个因素均能引起射流及形成的纤维有更大的拉伸应力，导致有更高的拉伸应变速率，有利于制得更细的纤维。然而，在静电纺中，拉伸应力和应变速率的精确估测是十分困难的，可能在 $1s^{-1}$ 。较低的拉伸应变效率只能产生低的取向度，这是所得纤维强力较低的原因；2.静电纺流体的流动速率：当喷丝头孔径固定时，射流平均速度显然与此成正比；3.喷丝头与收集板之间的距离：距离增大，直径变小。另外，静电射流的流体的黏度或黏弹性、表面张力、电导率、比热、导热率及相变热（例如溶剂的蒸发热或熔体的结晶热）对静电纺丝过程有一定影响。同时，射流周围的环境对过程也有一定的影响，如真空、空气或其他气氛，温度、湿度、气体流通速率等。在静电纺中，静电纺丝液通常是高分子溶液（偶尔为熔体），因此高分子和溶剂的种类十分重要，同时必须考虑其平均分子量，分子量分布及链结构的细节。

尽管学者们都研究过一些基本参量对纺丝的影响，但对纳米纤维直径、标准差大小的影响未见相关资料报道过，本论文详细讨论了一些基本参量对纤维直径、标准差及结构的影响。

2 静电纺丝过程中电压、场强及射流半径的建模

静电纺过程是一个与流体力学相关的问题。为了控制其性质、几何尺寸及众多制成品，必须在数字上理解静电纺丝如何将流动的液体通过毫米级的毛细管转变成直径小了四至五个幂指数级的固体状的纤维。

对于静电纺丝过程的首次分析来自泰勒先生。他首次引入了“泰勒锥体”的概念，同时也给出了描述最大射流不稳定性的临界电压 V_c 。（千

伏)的计算公式:

$$V_0^2 = 4 \frac{H^2}{L^2} (\ln \frac{2L}{R} - 1.5) (0.117\pi \cdot R \cdot \gamma) \quad (1-1)$$

上式中的 H 是电极(毛细管的顶端)到收集板的距离。 L 是毛细管的长度, R 是毛细管的半径, γ 是流体的表面张力(H, L, R 的单位为 cm , γ 单位为 dyne/cm)。

Hendricks 等人^[42]也计算了空气中悬挂着的半球状导电液滴的最小喷射电压:

$$V = 300 \sqrt{20\pi \cdot r \cdot \gamma} \quad (1-2)$$

r 指射流的半径。如果周围的介质不是空气而是不溶于纺丝液的绝缘液体,液滴变形将会变大,同时最小喷射电流会变小。这意味着如果静电纺丝过程是封闭在真空中进行,所需要的电压就会小一点。

Hohman 等^[43]研究了静电纺丝现象,并引入了关于毛细管半径和实际电压的关系:

$$V_0 = A_1 \left[\frac{2T \cos \theta_0}{\epsilon_0} \right]^{0.5} \ln \left(\frac{4h}{r_0} \right) \quad (1-3)$$

这里, T, θ_0 和 ϵ_0 代表表面张力,椎体半角及自由空间的介电常数。他得出结论:毛细管直径、水平距离随着起始势能的增加而增加,而表面张力则与起始势能成比例增加。

Fang 等人^[44]引入了实际电压与表面张力、空气介电常数和毛细管直径的关系。并记录了计算射流的直径和公式实验测量的值:

$$E = \sqrt{\frac{4\gamma}{\epsilon_0 R}} \quad (1-4)$$

E 是静电纺丝实际电压, R 是毛细管半径, γ 是流体的表面张力。

关于流体射流的半径, Baumgarte 注意到当聚合物溶液的流速增加时,纺丝液从初始的半球状转化到圆锥形。通过使用等电线近似计算,他得到了一个计算半径 r_0 和球面液滴的表达式:

$$r_0^3 = \frac{4\epsilon m_0}{k\pi\sigma\rho} \quad (1-5)$$

这里, ϵ 指流体的介电常数, m_0 是计算 r_0 时的质量流量比, k 是与电压有关的无量纲的参数, σ 是导电系数, ρ 是密度。

Spivak 等人得出了一个用外界电场强度来加速导电射流的电流体力学的模型, 用来计算惯性、流体静力、黏度、导电性及表面张力。关于射流半径的非线性流变学构成的等式如下:

$$R^* = 2[\epsilon_0\sigma_s]^{1/3} \left(\frac{Q}{J}\right)^{2/3} \quad (1-6)$$

这里, σ 是表面张力系数, ϵ_0 是真空中介电常数, Q 是流量, J 指电压。这个模型所预示的与实验观测相符。他们指出数学模型可以用来更好的控制、优化静电纺过程。

从以上前人的理论工作中可以发现, 对静电纺丝的电压、场强、射流半径等的理论研究进行得比较深入。但没有文献研究过射流表面电荷与射流轴向上半径变化的关系式。这是本论文理论研究工作中的一部分。

3 静电纺丝过程分析

3.1 Taylor 圆锥的形成

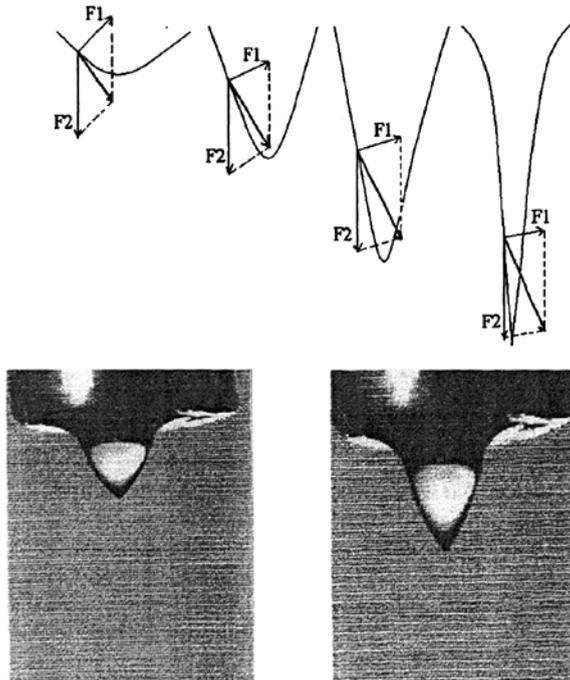
控制施加给高聚物溶液的力的大小, 使高聚物溶液在毛细管喷射孔始终能形成液滴而不至于落下。在此情况下加静电压进行液滴伸长及喷射流分析。

由于挤出胀大效应及电场力等的作用使液滴形成所谓的 Taylor 圆锥^[48]。从表面现象的研究可知, 在毛细管顶端的液滴为凸形的半球状, 对液滴施加电压, 液滴表面的曲率半径将逐渐改变, 当电位达到某一临界值 V_C 时, 半球状液滴会转变为锥形, 其锥形半角为 49.3° 。Taylor 圆锥形液滴的形成受高聚物溶液、毛细管、及电场等的影响。固定其它条件时, 随着电压的升高, Taylor 圆锥的形状发生较大变化, 并有不稳定的脉

动出现，甚至在电压高到一定程度时 Taylor 圆锥表现得不再明显。这种变化将影响到溶液射流的形状及稳定性，进而影响形成纤维的细度及形态。也有报导称，液滴的临界形状表现为 Taylor 圆锥形只适合于自相似（Self-similar）溶液，对于非自相似（Nonself-similar）溶液，液滴半角不再为 49.3° ，而是趋于 33.5° [49]。因为对于牛顿流体，随表面张力的增大，临界电压也增大，临界半角与溶液的性质无关，而对于粘弹性流体，存在无法驰豫的弹性力，影响到液滴的形状。

3.2 射流的伸长

在不考虑重力的情况下，Taylor 圆锥形的液滴主要受到电场力及溶液表面张力的作用，在表面张力 F_1 与电场力 F_2 的作用下，溶液有伸长变细的趋势，而且这种伸长变细的趋势逐渐增大。如图 1-4 所示的受力分析，喷射细流在 F_1 、 F_2 合力的作用下被逐渐拉成细条状。其实这种射流伸长在整个纺丝过程中是非常短暂的，特别是电场力很大而溶液浓度又相对低时，射流伸长和 Taylor 圆锥形液滴一样，表现的非常不明显，甚至无法用肉眼观察到。



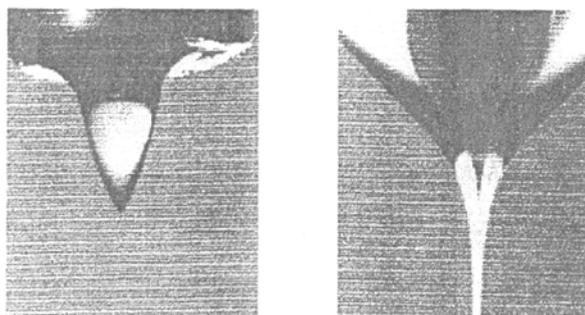


图 1-4 静电场下高聚物液滴受力伸长

在这一过程中，射流呈螺旋形流动，这是一个复杂的电流体动力学过程^[47]。静电纺丝工艺的控制也在很大程度上决定于对这一过程规律性的掌握。

对于这一过程的动力学分析，我们可参考 Ziabisky^[50]关于高速纺丝的流体动力学模型，动量方程如下：

$$\rho A \left(\frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) = \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} (H \sqrt{\pi A}) + \rho g A - 2D \sqrt{\pi A} \quad (1-7)$$

式中 H 为高聚物单位周长的表面张力； D 为单位面积上受到的空气阻力； A 在静电纺丝中可理解为射流的圆形横截面面积，并把 v 也理解为射流流速， F 也相应的为电场力； ρ 为溶液密度，这里可以不考虑重力的影响。

3.3 射流的不稳定性

当带电射流在 Taylor 锥中喷出后，在强电场中加速运动，因而逐渐细化，一定条件下，可能形成比较稳定的射流。但是飞行一段距离后，也可能出现不稳定现象。不稳定现象是一种传递现象，即导致流动不稳定性的每一种模式可能起源于某一扰动或涨落。静电纺射流可能表现出某一种或多种不稳定性模式，取决于射流速度、半径和表面电荷密度等基本参数。理论分析表明，曲张不稳定性的发生与表面张力或静电力有关；而弯曲不稳定性则仅由静电力产生，即由射流中表面电荷分布上电荷相互排斥或偶极涨落相互作用而引起的。

Reneker 等人^[27]用数学模型分析解释了不稳定性的原因。包括考虑了

黏弹性射流的聚合物溶液流变学的复杂性。这显示了轴向的压力是由电场作用在一定范围内，不稳定性变化不大的射流上所产生的电荷造成的。然后由于与射流中的电荷接近产生的排斥力而增加了侧向的晃动。之后，射流局部的动作加剧导致弯曲不稳定性。这三个部分共同作用在射流几乎笔直、不稳定性变化缓慢的地方及弯曲部位主导射流方向的地方。

Shin 等人^[46-47]用一种新的技术研究了聚乙二酸乙二醇酯（PEO）静电纺射流的稳定性，即电流体力学与小比例纵横比呈幂级关系的量纲关系，其中假设射流半径很小。他们发现可能存在三种类型的不稳定性。第一个是典型的 Rayleigh 不稳定性，主要是毛细力和黏性力的作用引起的，以射流中心为对称轴的轴对称。另外两种不稳定性完全是电本质引起的，其一是轴对称，是因表面电荷密度在切向电场中受到的力而引起的，这种力与粘度协同作用引起丝的轴对称形变和流变；其二是非轴对称不稳定性，它是流体的偶极和电荷发生涨落，在电场中在轴的法向上受力，因而产生弯曲（whipping）。这两种不稳定性都是有传递性的，可能随纺丝线发展而放大。前一种是曲张不稳定，见图 1-5；后一种是弯曲不稳定，见图 1-6。保持所有的参数不变，电场强度与不稳定性成比例。名义上，当电场较低时，Rayleigh 发生，反之，whipping 不稳定与高电场相呼应。

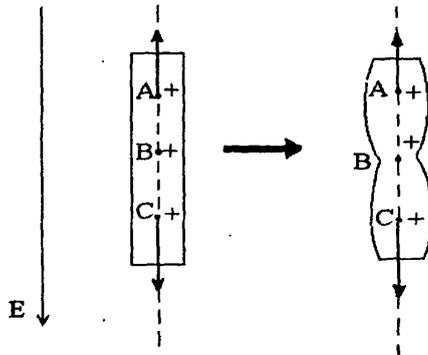


图 1-5 射流表面电荷的排斥引起曲张不稳定

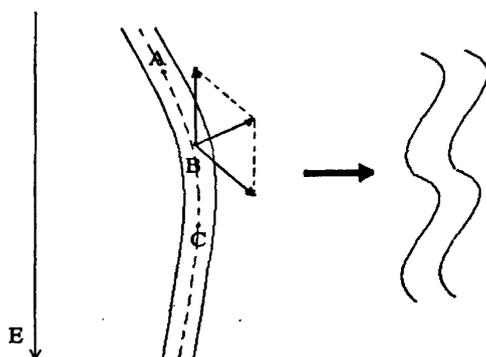


图 1-6 表面电荷排斥因小扰动而使射流弯曲或旋转

目前，对静电纺丝过程分析主要集中在对射流的不稳定性的研究上，而对于静电纺的三种不稳定性的研究主要关注的是由电本质引起的不稳定性，这种类型的不稳定性跟射流的表面电荷密度密切相关。射流的表面电荷密度对射流（半径、稳定性长度、不稳定性发生时间等）的影响因而成为了本论文的研究重点。前人在这个方面仅定性地提及过，没有定量地研究^[46-47]。

第四节 研究目标、研究内容和创新点

1. 研究目标

从应用基础研究出发，在详细深入分析如何优化工艺参数制造直径均匀的纳米纤维的基础上，深入地分析了静电纺纳米纤维的理论，从理论上研究纺丝液导电性对静电纺纳米纤维的影响；阐述溶液导电性对静电纺射流直径沿轴向变化的机理，以及研究溶液导电性对射流稳定长度的影响机理。为实现工业化生产，开发静电纺纳米纤维的全新工艺，设计研制连续式、自动化程度高（自动喂料、自动接受并具有对某些参数有一定自控的能力）的静电纺纳米纤维小样机一台，为静电纺纳米纤维的工业化生产奠定坚实的基础。在对纳米纤维结构进行分析的基础上，探讨纳米纤维的应用领域，着重测定和表征所制得的纳米纤维的过滤性能。

2. 研究内容

前人在静电纺纳米纤维的工艺、原理及结构性能研究上做了不少实际的研究工作，但由于这是一个新的领域，还存在许多不够完善或不够深入的地方。主要反应在以下方面：

(1) 国内外在静电纺纳米纤维的工艺研究方面的文章最多，涉及到采用几十种不同原料做成溶液来进行静电纺，分析了电压、浓度、接受距离等因素对静电纺丝的影响。但是，由于研究工作的繁琐以及研究手段的限制，几乎没有文章定量地分析过工艺参数对纤维的结构有多大影响，所以无法从数字上来控制纤维的质量；另一方面，对于提及过纺丝液中盐的含量这一工艺参数的文章较多，但是深入研究过的文章几乎没有，而对于很多纺丝液来说，盐的加入对纤维成形及纤维质量是必不可少的。

(2) 对于静电纺理论方面的研究，静电纺丝过程中喷射流形成与控制的机理研究还处于不完善阶段。国外的学者采用流体动力学模型较系统地分析了喷射流不稳定性，并通过调节静电纺丝过程参数来控制喷射流形成。但是，纺丝液的导电性对射流的不稳定性影响是很大，而前人的研究工作中对于纺丝液的导电性与射流不稳定性关系的研究仅限于提及，没有深入探讨过。

(3) 目前静电纺丝机的产量很低，其产量典型值为(1mg~1g)/h的范围，不可能大规模应用；在国际上，对于静电纺丝的工业化这方面仅有非文字性报道，美国与捷克在这些方面做了大量研究工作。

(4) 纳米纤维由于直径非常小，使得比表面积很大，从而有很强的吸附力，在过滤性能上有其卓越性。但由于目前纳米纤维没有工业化生产，实验室制造的样品太小(小于100 μm^2)，并且收集的样品不均匀，所以缺少对静电纺纳米纤维过滤性能的分析与研究。

针对以上存在的问题，本论文着重进行以下研究工作：

2.1 研究工艺参数对静电纺纳米纤维结构的影响，重点研究对纤维直径的影响。

(1) 原料的选取。综合现有条件及研究目标, 选取了聚丙烯腈 (PAN) 与聚乙烯醇 (PVA) 做为原料进行静电纺丝。

(2) 在纺制聚丙烯腈 (PAN) 纳米纤维时, 我们发现在 PAN 纺丝液中不加入盐时, 低电压情况下无法纺制出纤维, 高电压情况下纺丝也异常艰难。于是, 尝试加入少量盐到纺丝液中, 发现纺丝变得很顺畅。同样的现象也出现在聚乙烯醇 (PVA) 纳米纤维的纺制过程中, 只是现象不如前者明显。在选取工艺参数时, 与前人不一样的地方是增加了纺丝液盐的含量这一参数。

(3) 采用优化法深入地研究了静电纺丝质量分数、电压、针孔孔径、纺丝液中 LiCl 的含量、接受距离等工艺参数对纳米纤维结构的影响及影响的程度, 通过优化工艺参数来提高成丝质量。

2.2 研究纺丝液导电性与射流不稳定性、射流轴向直径变化等的关系

目前, 静电纺丝理论上的研究热点集中在对静电纺丝射流不稳定性的研究上。国外一些学者在这方面做过较为全面的研究, 但某些方面的研究没有涉及或者是不够深入。纺丝液导电性是影响射流不稳定性非常重要的因素, 前人对这方面做过一些定性的分析, 但由于没有建立合适的理论以及测试手段、测试方法的限制, 缺乏定量的研究。鉴于上述情况本论文将研究纺丝液导电性对静电纺纳米纤维的形态结构的影响; 阐述溶液导电性对静电纺射流直径沿轴向变化的机理, 以及研究溶液导电性对射流稳定长度的影响机理。

2.3 研究新型静电纺丝工艺, 研制静电纺丝小样机。

目前文献中报道过的传统静电纺丝装置走向工业化存在的主要问题是: 1. 静电纺丝装置由于仅采用单喷丝孔, 纺制出的均匀纤维毡面积很小 (不到 100cm^2); 2. 产量低 ($1\text{mg}\sim 1\text{g/h}$)。本论文针对这一现状, 研制新型静电纺喷头, 设计连续式、自动化程度高 (自动喂料、自动接受并具有对某些参数有一定自控的能力)、产量高的静电纺纳米纤维小样机。

2.4 研究静电纺纳米纤维毡的过滤性能

本论文将在研究纳米纤维过滤机理的基础上，进行过滤性能的测试，包括测试不同平方米克重的纳米纤维的过滤效率、过滤阻力、孔径及纤维形态，并与传统用作过滤材料的熔喷无纺布、纺粘无纺布进行对比。

3. 创新点

1. 首次系统地研究静电纺纳米纤维的工艺参数与纳米纤维直径的关系，并对工艺参数进行了优化。
2. 首次提出了静电纺丝中从部分电荷到满电荷时情况下纤维半径 r 沿纤维轴向 z 变化的量纲关系的规律，并给出了实验验证；同时，对射流稳定长度随射流表面电荷的增加而减小的规律给出了理论推导，并进行了实验验证。
3. 研发了新型静电纺喷头，设计了连续式、自动化程度高、产量高的静电纺纳米纤维小样机一台，属于国际前沿研究成果。
4. 研究了纳米纤维的过滤机理，首次对静电纺纳米纤维的过滤性能进行了系统测试及分析。

第二章 静电纺聚丙烯腈 (PAN) 纳米纤维与聚乙烯醇 (PVA) 纳米纤维

静电纺丝方法已经可以把 50 多种不同的聚合物, 例如聚酯、聚氨酯^[15]、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、聚氨酯、聚苯胺、聚丙烯腈等^[40], 所得到的静电纺丝纤维收集在负极板上沉积成无纺布。大多数聚合物在静电纺丝前被溶解在一些溶液中, 因为这样的工艺较简单, 溶解和静电纺丝两者都是在室温和在大气条件下进行。

美国 Akron 大学的 Reneker 等人对静电纺丝技术进行了长期的实验研究, 对静电纺丝纤维的结构、性能及静电纺丝工艺条件对纤维直径的影响做了较为细致的分析^{[15][21]}; 1995 年, 通过静电纺丝制备了 DNA 纳米纤维^[44], 其纤维直径达到 50—80nm; 1999 年, 用静电纺丝制备了聚苯并咪唑 (PBI) 纳米纤维^[16], 其直径约 300nm; 同年制得聚氧化乙烯 (PEO) 纳米纤维^[24], 并研究了静电纺中工艺参数与串珠现象。最近这几年, 对静电纺工艺参数与纤维结构的研究文章还在继续增多, Deitzel^[31] 等人研究了静电纺工艺参数的改变对纳米纤维的形态的影响, Zong^[51] 等人研究了静电纺工艺参数与结构的关系。

从以上研究工作来看, 纳米纤维结构特别是纳米纤维直径是静电纺丝过程中关注的焦点。而如何控制工艺参数来得到线密度小的纳米纤维是至关重要的。但是, 前人的研究工作还有待深化, 目前还没有全面系统地研究静电纺丝工艺参数与纤维直径、纤维形态、纤维内部结构的关系的文献, 所以, 进行这方面的研究是十分紧迫的。

本论文结合现有条件, 选取了国内外研究较热门的聚丙烯腈 (PAN) 和聚乙烯醇 (PVA) 两种聚合物作为研究对象。

聚丙烯腈 (PAN) 基碳纤维占所有的碳纤维用量中的 90% 左右^[52], 而碳纤维具有比强度、比模量高等一系列优异性能, 不仅应用于宇宙飞船、人造卫星、导弹、原子能等航空航天领域, 而且已广泛应用于一般工业部门。而聚丙烯腈 (PAN) 纳米纤维是碳纳米纤维的前身, 所以研究聚丙烯腈 (PAN) 至关重要, 这是国内外将其作为研究热点的原因。

目前, Baumgarten 采用聚丙烯腈/DMF 溶液纺丝发现了经验关系式: $d \propto \eta^{0.5}$ 其中, d 为纤维的直径, η 为溶液的粘度; 中国纺织科学研究院也对静电纺丝法制备纳米级聚丙烯腈纤维毡做了纺丝工艺参数的研究^[35]。本论文在前人基础上, 将全面系统地研究静电纺丝工艺参数与结构的关系, 找出得到直径标准差小且线密度小的 PAN 纳米纤维的方法。

至于选取聚乙烯醇 (PVA) 聚合物作为研究对象, 是因为 PVA 不仅具有良好的水溶温度、强度和伸度, 有良好的耐酸、耐碱、耐干热性能, 而且溶于水后无味、无毒, 水溶液呈无色透明状, 在较短的时间内能自然分解, 对环境不产生任何污染, 是百分之百的绿色环保产品。此外, 最近研究结果还表明, PVA 是大品种合成高分子中有生物降解性的材料。所以选用它为本论文研究对象。

第一节 静电纺聚丙烯腈 (PAN) 纳米纤维

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯腈 (PAN), 平均分子量 $M_n=75,000$, 金山石化提供; 二甲基乙酰胺 (DMAC), 化学纯, 上海化学试剂公司提供; 无水 LiCl, 上海化学试剂公司提供。

1.2 自制的立式静电纺丝装置

本实验采用自制的立式静电纺丝装置, 示意图如图 2-1 所示。取一定量配制好的溶液进行静电纺丝。用铝箔作为接收屏, 实验过程中将接收屏接地。注射器针头磨成圆柱形毛细管。实验中, 毛细管与接收屏 (铝箔) 之间的距离称为接收距离, 可以调节。将高压静电发生器电极与金属毛细管相连, 打开注射泵, 并给注射泵施加一定的压力。在注射器针头下刚好产生液滴时, 打开脉冲式高压静电发生器电源, 调节电压进行静电纺丝实验。纺丝时的纤维形态用肉眼看来如图所示 (根据我们下章

的研究，纤维形态事实上是螺旋型的)。实验结束后，将金属毛细管和接收屏接地，释放剩余电荷。

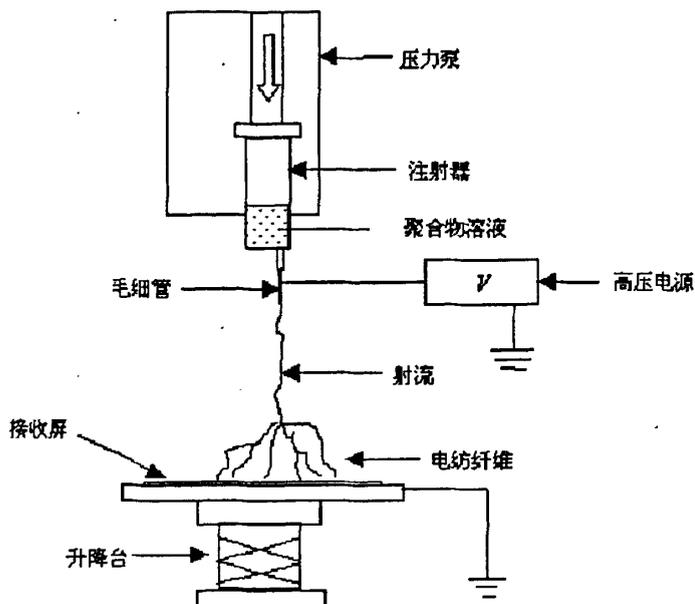


图 2-1 静电纺丝工艺简图

1.3 聚丙烯腈纺丝液的配置

量取 60ml 的 DMAC ($\rho = 0.9475\text{g/ml}$) 置于烧杯中，按需要放入一定比例的无水 LiCl，搅拌至 LiCl 完全溶解；将计算比例称量好的 PAN 粉末慢慢加到溶剂中，用玻璃棒搅拌约 20min 至完全溶胀；将溶液转移到三颈瓶中，置于 80°C 恒温水浴中加热并回流冷凝，同时用电动搅拌机进行搅拌，两小时后取出溶液待用。

2 分析与讨论

影响静电纺丝纤维结构特点的因素有许多，根据前人实验经验及自

己的探索性实验知道，影响纤维线密度的工艺参数主要有：溶液质量分数、电压、针孔孔径、施加压力、接收距离、溶液中含盐量等 6 个因素，以下我们主要通过控制这些工艺参数来研究如何得到线密度小的纳米纤维毡。实验过程中由于设备条件的限制，施加的压力是不变的。由于试验因素水平较多且水平数不等，正交表中要安排的试验次数太多，所以我们选用质量分数（水平数为 6）与接受距离（水平数为 3）做单因子试验，选出质量分数与接受距离的最优值后再安排正交试验。

2.1 不同质量分数对 PAN 溶液静电纺丝得到的纳米纤维直径的影响

为了探求质量分数对纤维直径的影响程度：在实验中，我们固定电压在 40kV；固定喷丝头与收集板之间距离为 25cm；固定喷丝头孔径为 0.6mm，固定 LiCl 含量为 1%。分别配置不同质量分数的 PAN/DMAC 溶液，其中 4%、8%、10%、14%、16% 的 SEM 照片分别见图 2-2。

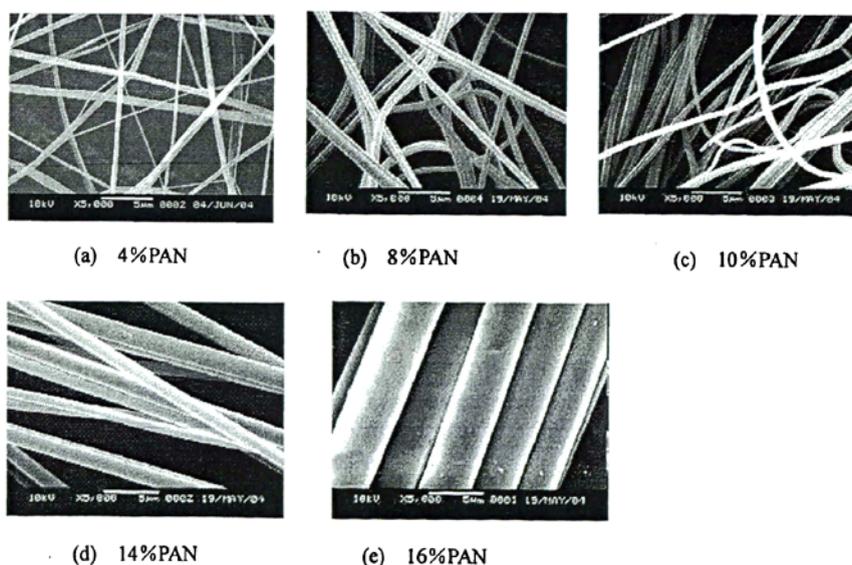


图 2-2 不同质量分数所纺得纳米纤维 SEM 照片

利用 SEM 的测量直径的软件，测量图中 50 根清晰的纤维的直径，

计算平均值（下文中计算方法与此同），见表 2-1。并按照公式（2-1）计算标准差。计算标准差的目的是便于假设检验。

$$\text{标准差 } S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2-1)$$

其中 x_i 为第 i 根纳米纤维的直径

\bar{x} 为 50 根纳米纤维直径的平均值

n 的值为 50，实际经验一般认为 $n \geq 50$ 的子样是大子样^[53]

表 2-1 不同质量分数下静电纺纳米纤维直径及标准差

质量分数(%)	4	8	10	12	14	16
直径(nm)	260	450	500	720	1200	4100
标准差(nm)	65	140	160	210	360	1100

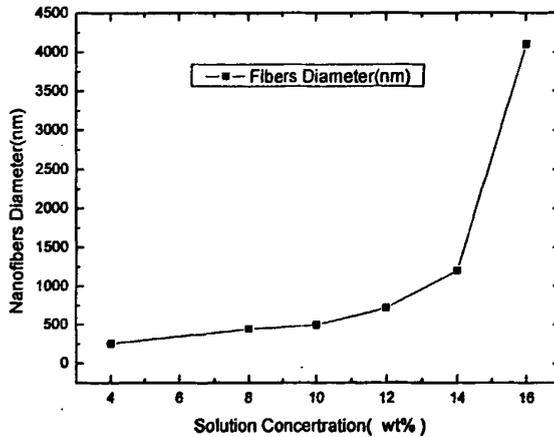


图 2-3 不同质量分数下静电纺丝纳米纤维直径

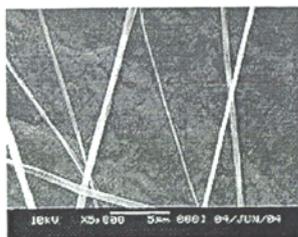
图 2-3 可以看出，在其他条件不变的前提下，随着高聚物溶液质量分数的增加，纤维直径也逐渐增加，特别是当质量分数高于 12% 时，纤维直径急剧增大。主要原因是，随着溶液质量分数的增加，溶液的粘

度也逐渐增加,使液体的粘滞阻力也变大^[54],在静电纺丝过程中需要克服的阻力也变大,从而较难形成较小线密度的纤维。在实验中,我们观察到,当溶液质量分数较高时,由于阻力太大较难纺出纤维,并且纤维上的溶剂挥发不完全,还没有到达收集板时就开始互相粘结,有时甚至在喷丝孔下端就形成粘结的团状物。

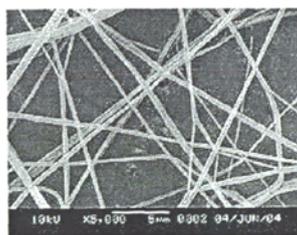
高聚物溶液质量分数低时纺制的纤维直径小。但是质量分数也不是越低越好。当溶液质量分数特别低的时候,溶液中含有大量的溶剂,在从喷丝孔到接受器的距离中,不能得到彻底的挥发,使获得的纤维表面有大量的未挥发溶剂,影响纤维性能。所以在质量分数不是特别低的情况下我们发现质量分数越低纺出的纤维线密度越细。

2.2 喷丝板与收集板之间的距离

随着喷丝板与收集板之间的距离的增加,纤维直径有所减小。原因是距离的增加,使喷射细流成纤后的溶剂蒸发的路程变大,溶剂蒸发量也相应增大,附着在纤维上的残留的溶剂变少。同时,当电压足够大时,接受距离的增大也使固化条件缓和,更有利于溶剂的挥发,从而使直径减小。当两者之间距离过小的时候,高分子溶液喷出后,不足以凝固,而是呈液滴状直接滴落在收集板上,使溶剂进一步蒸发而凝固,因而在收集板上可以看到球状的颗粒形态的或是圆柱形丝条状的沉积物。在电压 40kV, 1%LiCl, PAN 质量分数 4% 情况下,我们比较了接受距离分别为 25cm 和 35cm 的纳米纤维形态,见图 2-4。



(a) 接受距离为 25cm



(b) 接受距离为 35cm

图 2-4 两种不同接受距离下所纺得纳米纤维 SEM 照片

表 2-2 不同接受距离下静电纺丝纳米纤维直径及标准差

接受距离 (cm)	25	30	35
直径 (nm)	260	250	245
标准差 (nm)	65	75	90

在置信度为 95% 的情况下, 对接受距离在 25-35cm 时进行假设检验, 发现这两种接受距离之下纤维直径变化无显著性差异。但是在纺丝过程中, 接受距离为 25cm 时纺丝过程稳定, 所以我们认为这个距离较为适合纺制 PAN 纳米纤维。

2.3 静电纺丝纳米纤维其它工艺条件的确定

根据自己的探索性实验结果, 在本实验中各因素分别取以下水平:

电压 A 取 4 个水平: 50、40、30、20kV;

针孔孔径 B 取 4 个水平: 0.5、0.6、0.7、0.8mm;

纺丝液中 LiCl 的含量 C 取 4 个水平: 1%、2%、3%、4%;

质量分数 D 取 8%;

接受距离 E 取 25mm;

所加压力 F 取 0.5N。

需要说明的是: 本文将质量分数 D 固定在 8%, 而没有固定在 4% 或者其它, 是因为只有在质量分数为 8% 时, 喷丝孔径才能取四个水平, 如果质量分数在 4% 时, 喷丝孔径只能取两个水平, 因为大喷丝孔径会是溶液直接滴下来无法成丝。

为了减少试验次数并尽量全面掌握工艺参数对纳米纤维线密度的影响规律, 我们采用了正交设计和方差分析法来安排试验和分析试验结果 [55-56]。

正交试验设计

由于质量分数、接受距离、所加压力在试验中只取了一个水平, 故在正交设计时将这 3 个因子排除在外, 只考虑因子 A 、 B 、 C , 不考虑其交互作用。通过计算自由度, 并利用拟因子法进行正交试验设计, 把实

验排入四水平正交表 $L_{16}(4^5)$ 中, 整个实验需要做 16 次试验。设计的正交表表头如表 2-3 所示。

表 2-3 正交表表头设计

表头设计	A	B	C		
列号	1	2	3	4	5

具体试验计划及结果如表 2-4, 表中直径是 50 根纳米纤维直径的平均值。

表 2-4 试验计划安排和试验结果

列号 试验号						试验结果
	1	2	3	4	5	直径(nm)
1	1	1	1	1	1	360
2	1	2	2	2	2	480
3	1	3	3	3	3	700
4	1	4	4	4	4	880
5	2	1	2	3	4	420
6	2	2	1	4	3	530
7	2	3	4	1	2	830
8	2	4	3	2	1	720
9	3	1	3	4	2	660
10	3	2	4	3	1	810
11	3	3	1	2	4	570
12	3	4	2	1	3	610
13	4	1	4	2	3	820
14	4	2	3	1	4	770
15	4	3	2	4	1	590
16	4	4	1	3	2	560

方差分析及最优工艺条件的确定

根据正交试验方差分析，得到方差分析表 2-5：

表 2-5 方差分析表

方差来源	偏差平方和	自由度	平均偏差平方和	$F_{比}$	显著性
A	15619	3	5206.3	3.36	*
B	37669	3	12556.3	8.111	*
C	298619	3	99539.7	64.30	**
e	9288	6	1548		

$$F_{0.01}(3,6)=9.78, F_{0.05}(3,6)=4.76, F_{0.1}(3,6)=3.29$$

根据以上方差分析的结果，对各因子进行显著性检验：

$F_{0.05}(3,6) > F_A > F_{0.1}(3,6)$ ，说明因子 A 水平—电压的改变，对实验结果有一定的影响；

$F_{0.01}(3,6) > F_B > F_{0.05}(3,6)$ ，说明因子 B 水平—针孔孔径的改变，对实验结果有显著的影响；

$F_C > F_{0.05}(3,6)$ ，说明因子 C 水平—LiCl 的含量的改变，对实验结果有高度显著的影响。

一、因子 A—电压的分析

从以上方差分析结果看出，因子 A—电压对纳米纤维直径有一定的影响，经计算得到 A1 (50kV) 的校对平均值为 605nm，A2 (40kV) 的校对平均值为 625nm，A3 (30kV) 的校对平均值为 662.5nm，A4 (20kV) 的校对平均值为 685nm，可见电压在量程范围内达到最高值 50kV 的时候所纺得的纳米纤维直径最小。

静电压的提高有利于纤维线密度的降低是因为随着电压的增大，高分子溶液的喷射细流会具有更大的表面电荷密度，产生较大的静电斥力，液滴的分裂能力相应增强；另外，更大的静电压使射流获得更大加速度

而导致射流及形成的纤维有更大的拉伸应力及更大的拉伸应变速率。

关于静电压对纤维线密度的影响, 我们也可以从静电纺丝与静电喷雾的过程中得到一些启发。在静电喷雾的过程中有如下液滴分裂公式^[57]:

$$E\sqrt{\frac{d}{2\sigma}}=C \quad (2-2)$$

E — 电场强度, V/m

d — 雾滴直径

σ — 液体荷电后的表面张力, N/m

C — 常数

从公式中可得出:

$$d \propto E^{-2} \quad (2-3)$$

静电喷雾与静电纺丝最大的区别是所用的溶液不同, 尽管二者的喷射过程及最终所得产物有差异, 但二者都存在一个液滴分裂过程, 而且这一分裂过程的动力都是静电场力。在同一电场中, 电场强度与电压 V 成正比, 所以:

$$d \propto V^{-2} \quad (2-4)$$

所以实验中确定 50kV 是最佳电压。

二、因子 B—喷丝孔径的分析

从方差分析表中可以看出, 因子 B—孔径的水平改变, 对实验结果有显著的影响。经计算得到 B1 (0.5mm) 的校对平均值为 565nm, B2 (0.6mm) 的校对平均值为 647.5nm, B3 (0.7mm) 的校对平均值为 672.5nm, B4 (0.8mm) 的校对平均值为 692.5nm。可见实验用孔径越小纺出的纳米纤维越细, 可以认为孔径取 0.5mm 时达到最佳效果。

随着针孔直径加大, 纺出的纤维直径变大。针孔孔径太大, 液滴因重力作用呈自由状态滴下, 无法成丝; 对于采用孔径很小的针头来纺丝时, 纺丝速度慢, 成丝困难。所以实验中采用的针孔孔径是有一定范围的。

三、因子 C—LiCl 的含量的分析

从方差分析表中可以看出, 因子 C—LiCl 的含量水平的改变, 对实验结果有高度显著的影响。经计算得到 C1(1%)的校对平均值为 505nm, C2(2%)的校对平均值为 525nm, C3(3%)的校对平均值为 712.5nm, C4(4%)的校对平均值为 835nm。可见实验所加 LiCl 含量越小纺出的纳米纤维越细, 可以认为加入的 LiCl 为 1%时达到最佳效果。

Zong et al 在纺可生物降解的 PLDA 发现加入 1%电解质, 能顺利纺出纤维。Deizel.et al^[8]发现, 在静电纺丝中电荷对 PEO 纳米纤维形态的影响是随着电压的增强, 纳米纤维会变的更粗。在我们这个实验中, 同样验证了这一点, 对于纺 PAN 纤维来说, 随着加入 LiCl 的质量分数增加, 纺丝过程中的不稳定性更加明显, 纤维变得更粗。所以, 在纺制 PAN 纳米纤维时, 加入 1%的 LiCl 到溶液中, 纺出的纤维较为理想。另外, 实验中发现, 在低电压下 (10kV 以下), 没有加入 LiCl, 根本就纺不出纤维; 在高电压下 (40kV 以上), 没有加入 LiCl, 仅有极少数纤维纺出。并且发现, 对于高聚物溶液来说, 加入少量电解质时, 它的稳定性并不会受到影响, 但加入过多电解质会发生盐析现象。综合考虑上述因素, 本文认为加入的 LiCl 为 1%时能达到最佳效果。

根据以上分析确定纺制 PAN 纳米纤维的最佳工艺条件 A1B1C1DEF, 即 PAN 质量分数 8%, 电压 50KV, 收集距离 25cm, LiCl 质量分数为 1%, 针孔直径为 0.5mm。该工艺条件在原来 16 个安排实验中正好出现过, 直径为 360 nm。

2.4 优化参数纺制纳米纤维

综合上述各个影响因子的分析结果, 本文中进一步降低纺丝液的质量分数, 从 8%降低到 4%, 优化参数如下:

即电压 A 取 50kV;

针孔孔径 B 取 0.5mm;

纺丝液中 LiCl 的含量 C 取 1%;

质量分数 D 取 4%;

接受距离 E 取 25mm;

所加压力 F 取 0.5N

能纺制的最小直径为 98nm 的纳米纤维 (见图 2-5)。并且, 按照我们分析的结果, 进一步降低 PAN 质量分数将会纺出更细的纳米纤维。

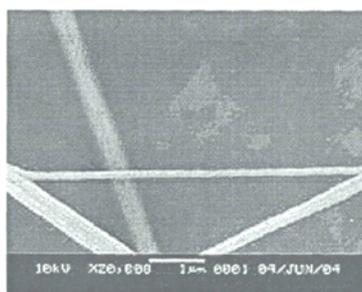


图 2-5 纳米纤维最小直径 98nm

3 静电纺聚丙烯腈纳米纤维的 DSC 图与 X-衍射图

从上述的优化参数的结果来看, 发现纺丝液的质量分数与纺丝液中 LiCl 的含量是影响纤维直径最重要的参数。为了探求这两个参数是否对纳米纤维的热性能及结晶度、结晶速率有影响, 我们做了以下分析。实验条件固定在 PAN/DMAC 溶液质量分数 10%, 40KV 电压下, LiCl 质量分数分别取 1%、2%、3%、4%, 静电纺丝后的 DSC 图如图 2-6。从图 2-6 中我们发现不同的 LiCl 含量并没有影响纳米纤维的热性能及结晶度、结晶速率等。

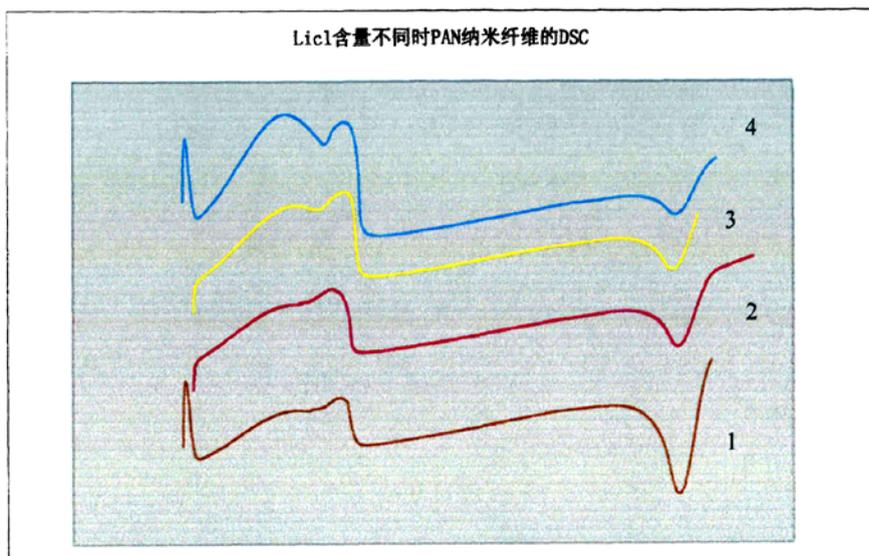


图 2-6 LiCl 含量不同时 PAN 纳米纤维的 DSC
(图中 1-4 分别代表 1-4%LiCl)

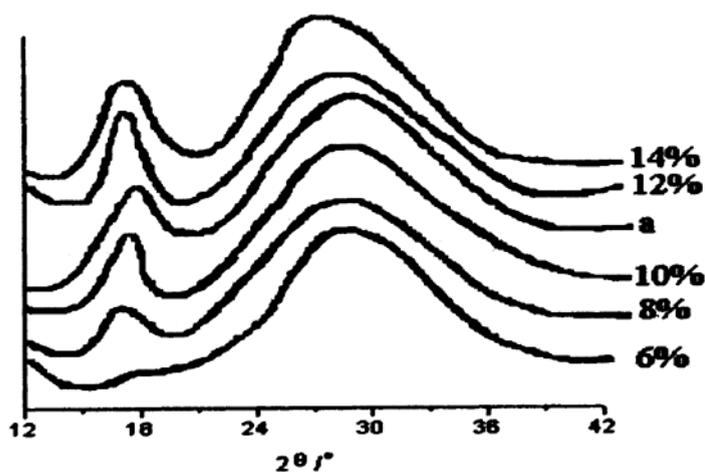


图 2-7 不同质量分数静电纺纤维的 X 衍射图(PAN/DMAC, 40KV)
(图中 a 为常规湿法纺丝所得初生 PAN 纤维)

在固定 LiCl 质量分数为 1% 的情况下, 对不同质量分数静电纺纤维的 X 衍射图作了比较(如图 2-7), 并与常规湿法纺丝所得初生 PAN 纤维的 X 衍射图作对比。随质量分数降低, 2θ 为 17° 附近的衍射峰逐渐退

化。

第二节 静电纺聚乙烯醇 (PVA) 纳米纤维

由于各种工艺参数对静电纺纳米纤维的影响在上节中已经做了正交实验,并给出了详尽的分析。从分析的结果我们可以知道:纺丝液的质量分数与纺丝液中 LiCl 的含量是影响纤维直径最重要的参数。本节中我们重点研究纺丝液质量分数及纺丝液中盐的含量对 PVA 纳米纤维的影响。

1 实验材料及测试

1.1 环保型聚乙烯醇 (PVA) 的介绍

聚乙烯醇(PVA)是白色、粉末状树脂,由聚醋酸乙烯水解而得。由于分子链上含有大量侧基——羟基,聚乙烯醇具有良好的水溶性。它还具有良好的成膜性、粘接力和乳化性,有卓越的耐油脂和耐溶剂性。PVA 不仅具有良好的水溶温度、强度和伸度,有良好的耐酸、耐碱、耐干热性能,而且溶于水后无味、无毒,水溶液呈无色透明状,在较短的时间内能自然分解,对环境不产生任何污染,是百分之百的绿色环保产品。此外,最近研究结果还表明,PVA是大品种合成高分子中唯一有生物降解性的材料。

PVA 水溶纤维在水中溶解过程分为溶胀和溶解两步,如图 2-8。溶胀是水分子向 PVA 纤维大分子间的空隙扩散。由于 PVA 分子中羟基的亲水性,会将水分子吸附于大分子间隙之中,使纤维溶胀,因而大分子间作用力减弱,在大分子内应力作用下纤维收缩。若温度升高

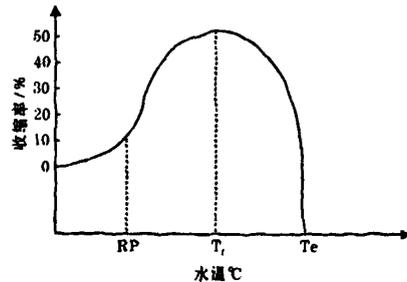


图 2-8 PVA 在水中的溶解过程

至某一值时,分子运动动能增加到足可使大分子链段运动,纤维逐渐由

玻璃态变化为高弹态，收缩进一步加剧，这时纤维开始软化。此时的水温被称为该纤维的软化点，通常这时纤维的收缩率为 5%—10%。水温升高，纤维的收缩迅速增大。到某一温度 T_r 时，纤维到达其最大收缩率，即大分子链段已充分自由地回缩，大分子间的水分子已“饱和”。继续升温，纤维在收缩状态稳定一段时间后便开始伸长，这是由于大分子间作用力减弱，分子的热运动引起分子间相对滑移，纤维开始溶解，此时的水温可称为“始溶温度”。再升温，纤维在重悬力作用下很快地伸长、发粘，变成半透明状，而后在另一温度 T_d 断掉。我们称 T_d 为该纤维在水中的溶断温度，并将其认作该纤维的溶断温度。这就是 PVA 纤维的水溶性机理。此过程如图 2-8 所示。

1.2 实验准备及测试

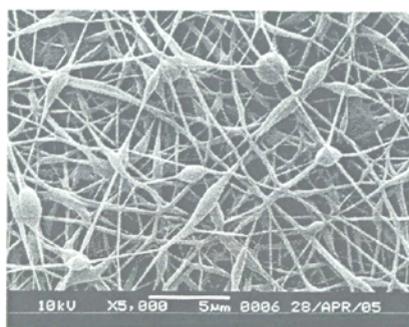
聚乙烯醇 Polyvinyl alcohol(PVA, 分子量 $M=70 \times 10^3 \text{g/mol}$)，从百灵威化学试剂公司购入。PVA 以不同质量分数溶解在水里，配成的质量分数为 4, 6, 8, 10, wt % 的纺丝液，并在质量分数为 8% 的情况下，分别配备含质量分数 1%、2%、3%、4% 的 LiCl 的纺丝液。所有溶液在室温下储存，实验也在室温下进行。

选择各组样品喷金后，使用日本电子株式会社生产的数字化真空扫描电子显微镜 JSM-5600LV 进行纤维毡表面观察。在扫描过程中，拍摄不同放大倍数下局部纤维排列图和高倍放大倍数下单根纤维的直径。利用 Adobe Photoshop CS 在 SEM 照片对纤维直径进行测量，并计算纤维直径的分布。

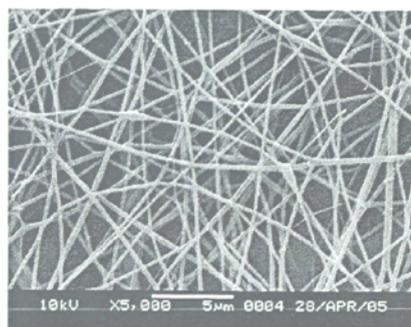
2 纺丝液质量分数对纳米纤维的影响

2.1 不同质量分数下纳米纤维的形态

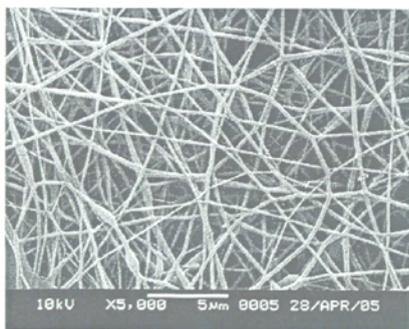
改变纺丝液的质量分数, 所得静电纺 PVA 超细纤维的形貌和直径也会相应的发生改变, 图 2-9 是不同质量分数下静电纺 PVA 超细纤维的 SEM 照片 (放大倍数为 5000 倍)。在质量分数为 4% 时, 静电纺溶液



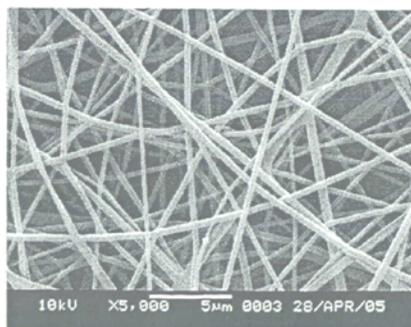
(a) 4%



(b) 6%



(c) 8%



(d) 10%

图 2-9 不同质量分数下静电纺 PVA 纳米纤维的 SEM 照片

的粘度较低, 电场力很容易克服溶液的表面张力喷射到接收屏上。由图 2-9(a) SEM 照片可以看出, 纤维表面产生很多串珠。随着溶液质量分数的增大, 图 2-9 (b) 中的纤维直径开始增加, 而串珠开始减少, 串珠的形状由圆珠状变成较扁的纺梭形状。如图 2-9(c) 所示, 纤维直径进一步增

加，还是伴有串珠现象。质量分数增大到 10%时，纤维直径明显增加，串珠现象消失，如图 2-9(d)所示。

串珠现象是本次试验中一个比较重要的现象。这些串珠的形成是由于表面张力形成的纺丝射流毛细管的破裂造成的。对于聚合物溶液，毛细管破裂的方式比较剧烈。相对于串珠，串珠间的纤维的结构则比较稳定，这种反差形成了一种稳定的串珠结构。因为射流径向的流动，由表面张力造成的射流沿直径方向的收缩为形成串珠提供了多余的溶液。

串珠的直径和间距与纤维的直径密切相关：纤维越细，串珠间的间距越短，串珠的直径越小。由本试验可知，溶液的粘度是影响串珠的主要因素之一。改变聚合物质量分数可以改变其的粘度。质量分数越大，粘度越大。较高的粘度有助于形成没有串珠的纤维。

2.2 不同质量分数下纳米纤维直径的大小及分布

纺丝液的质量分数的改变不仅对纤维的宏观形貌有影响，最主要的是改变了所得纤维的直径。

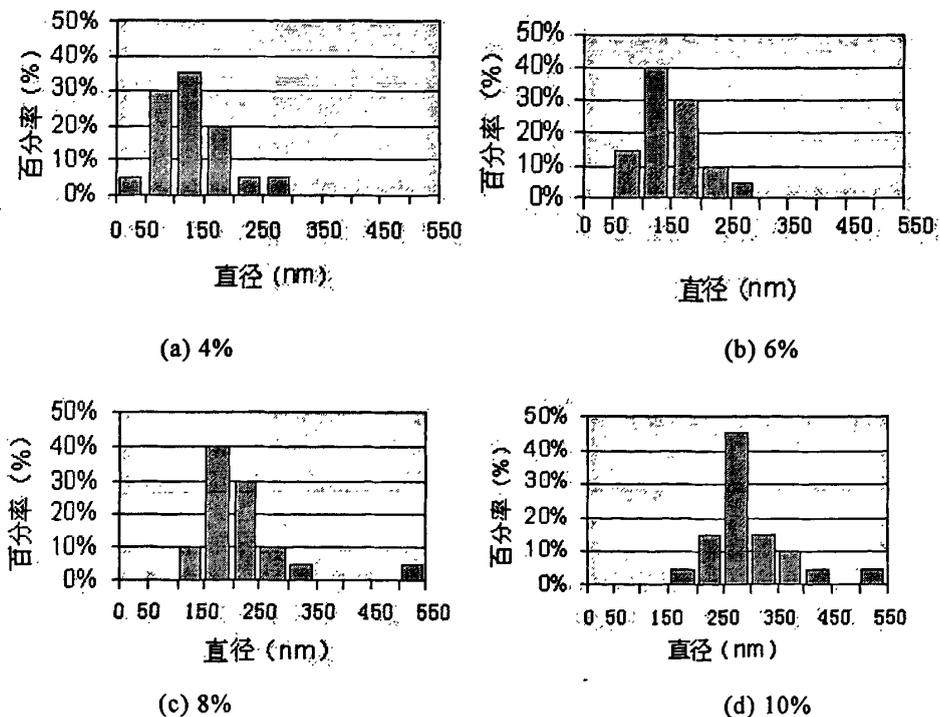


图 2-10 不同质量分数时的纳米纤维直径大小及分布

注：取样方法，从每种质量分数的 SEM 图中随机取样，取 50 根纤维，利用 Adobe Photoshop CS 在 SEM 照片中对纤维直径进行测量，并计算纤维直径的分布。

表 2-6 不同质量分数时 PVA 纳米纤维的平均直径及直径标准差

质量分数	4%	6%	8%	10%
平均直径 (nm)	127	149	218	302

图 2-10 可见，在纺丝液质量分数为 4% 和 6% 条件下，静电纺得到的纤维直径分布范围为 50 nm-300 nm，并主要集中在 50 nm-150 nm 之间；当质量分数增大到 8% 时，所得纤维的直径分布范围为 150 nm-550 nm，主要集中在 200 nm-400 nm 之间；溶液质量分数继续增大到 10% 时，此时纤维的直径分布范围为 200 nm-550 nm，主要集中在 250 nm-400 nm 之间。由此可见，纺丝液质量分数对纤维直径的影响非常显著。增大溶液的质量分数，所得纤维的直径分布范围也明显增大。在较低质量分数下，如图 2-9(a) 所示，伴有大量串珠的存在；在较高的质量分数下，纤维的直径变粗，如图 2-9(d) 所示，串珠现象消失。

上述结论与第一节中纺丝液的质量分数对 PAN 纳米纤维的影响的结论是一致的。验证了纺丝液的质量分数是最重要静电纺丝工艺参数之一。

3 纺丝液中盐的含量对纳米纤维的影响

实验中固定纺丝液的质量分数为 8%，分别添加 LiCl 的质量分数为 1%—4%，纺制出纤维的形态图见图 2-11，图中放大倍速为 20000 倍。

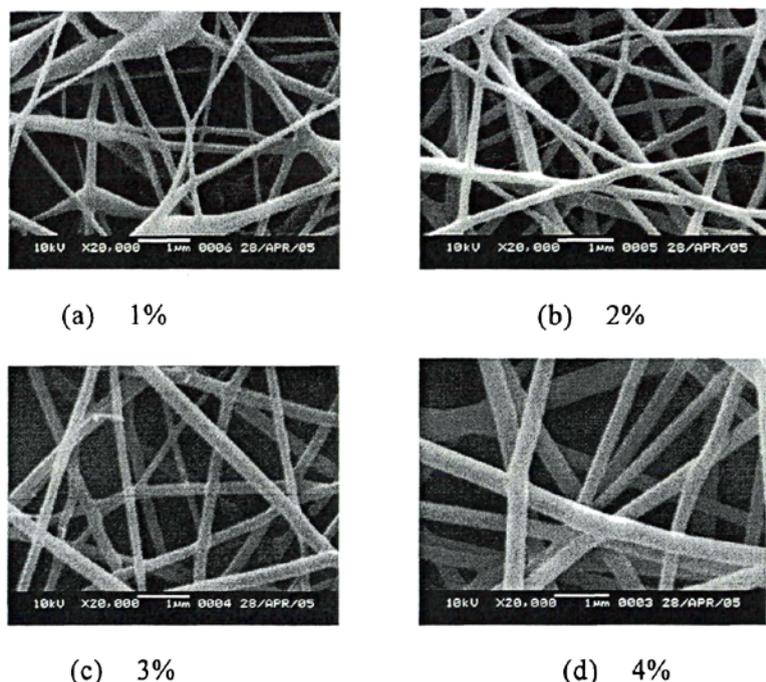


图 2-11 纺丝液 LiCl 含量不同时 PVA 纳米纤维的 SEM 照
(放大倍数为 20,000 倍)

图 2-11 中清晰可见, 纤维直径随 LiCl 含量的增加而增大, 结论与第一节中相同, 在此不在赘述。

下面解释第一节中没有出现的一个现象: 图 2-11(a)中有串珠产生, 但随着 LiCl 含量增加, 串珠现象变弱见图 2-11(b)随后消失见图 2-11(c-d)。这是因为增加了 LiCl 含量; 即增加了射流的净电荷密度, 使得射流更容易从喷丝孔喷射出来, 也就是加快了射流的流动, 使由表面张力造成的射流沿直径方向的收缩为形成串珠提供了多余的溶液的机会减弱, 从而使串珠消失。

第三节 本章结论

- (1) 采用静电纺丝方法来纺制聚丙烯腈 (PAN) 纳米纤维毡研究了质量分数、电压、针孔孔径、纺丝液中 LiCl 的含量、接受距离

等参数对纤维直径的影响, 采用扫描电镜来观察纤维的直径及其形态。采用正交试验设计法, 发现纺丝液的质量分数与纺丝液中 LiCl 的含量是影响纤维直径最重要的参数。经过优化, 纺制出最小直径为 98nm 的纳米纤维。

- (2) 实验中发现对于聚丙烯腈纳米纤维来说, 电解质 LiCl 的加入对于顺利纺制纳米纤维是极其重要的。纺丝液中聚丙烯腈的质量分数与纺丝液中 LiCl 的含量对纳米纤维直径的影响最大。并发现在能正常纺丝的前提下, 加入聚丙烯腈的质量分数越小, 纺制出的纳米纤维直径越小; 纺丝液中 LiCl 的含量为 1% 时纺制纳米纤维的效果最好。
- (3) 高聚物溶液中 LiCl 的含量与溶液质量分数是来自纺丝溶液本身影响静电纺过程的最重要的条件参数。通过 DSC 及 X-衍射发现, 不同的 LiCl 含量并没有影响纳米纤维的热性能及结晶度、结晶速率等; 在固定 LiCl 质量分数为 1% 的情况下, 对不同质量分数静电纺纤维的 X 衍射图作了比较, 随质量分数降低, 2θ 为 17° 附近的衍射峰逐渐退化。
- (4) 在研究纺丝液质量分数与纺丝液中 LiCl 的含量对聚乙烯醇(PVA) 纳米纤维形态及直径大小、分布的影响时发现, 纤维直径大小随纺丝液质量分数的增加而显著增大, 同时也发现 LiCl 的含量增多时纤维直径增大。结论与纺制 PAN 纳米纤维的情况一致。特别的地方为增加纺丝液质量分数或增加 LiCl 的含量, PVA 纳米纤维中的串珠现象逐渐消失。

第三章 纺丝液的导电性对静电纺丝的作用机理研究

从上章的研究结论来看，纺丝液中盐的含量即纺丝液的导电性是静电纺丝最有影响的工艺参数之一，本章针对这一结论，进一步研究了纺丝液的导电性对静电纺纳米纤维的作用机理。

从前人对静电纺丝的理论研究来看，已经建立了多种电流体模型来研究电压与参数的关系、电场力的大小、射流的半径、射流的不稳定性等，但是有关射流表面电荷对静电纺丝的作用机理的研究很少。

在静电纺丝过程中，如果纺丝液完全绝缘或者使用的电压不够高，静电力就不能克服表面张力，这时无法纺制出纤维。正如第二章中得出结论，如果本文加一些盐在溶液中，增加了溶液的导电性，问题就解决了。在纺丝液中加入适量的盐，不但增加了射流的表面电荷，而且影响着纤维的形成过程。Theron 等人^[58]作了一系列关于静电纺丝工艺的实验，研究了不同参数包括电流、分子量、聚合物射流的表面电荷密度对静电纺丝的影响，并用不同溶液包括聚环氧乙烷、聚乙烯醇、聚亚胺酯、聚己酸内脂来进行研究，他们发现少量盐的加入能显著增加溶液的流动，同样的现象也被 Demir 和 Feng 等人^{[59],[18]}发现。结合第二章的内容，本章将选用聚丙烯腈为原料进行研究。

第一节 纺丝液中添加不同种类的盐对纺丝的影响

采用HAAKE RS150型流变仪测定体系的流变性。测定前，样品先放入流变仪中恒温20min。采用平衡流变曲线测定方法(设定每个测定值平衡时间为5 s)，在同一剪切速率范围内，采用改变剪切速率的方式，设定剪切速率由低逐渐增加然后再逐渐降低的步骤，测定样品的剪切应力和表观粘度随剪切速率的变化曲线。

采用 DDSJ-308A 智能型电导率仪测试溶液的电导率；

将样品制样后，使用日本电子株式会社生产的数字化真空扫描电子显微镜 JSM-5600LV 进行纤维毡表面观察。在扫描过程中，拍摄不同放大

倍数下局部纤维排列图和高倍放大倍数下单根纤维的直径。

根据第二章的研究，纺丝电压、喷丝孔径、喷丝距离等参数采用优化值，聚丙烯腈溶液（PAN/DMAC 溶液）浓度在 4wt%、6wt%、8wt%、10wt% 条件下，不添加盐和加入不同种类盐（LiCl；NaNO₃；NaCl；CaCl₂）后配置静电纺丝溶液，在第二章优化后的纺丝条件下进行静电纺丝。静电纺丝的实验参数如表 3-1 所示。

表 3-1 静电纺丝的实验参数

PAN/DMAC 浓度 wt%	添加盐种类	盐浓度 wt%	电压 kv	孔径 mm	接收距离 cm
4, 6, 8, 10	无盐；LiCl；NaNO ₃ ； NaCl；CaCl ₂	1	40	0.5	25

1 电导率的测试

不同浓度添加不同盐的纺丝液的电导率比较见表 3-2，表中添加的盐的浓度为 1wt%。为了直观上清晰起见，将数据用图 3-1 表示。试验数据显示，当不加入盐是溶液的电导率几乎为 0。而添加了盐后溶液的电导率有了显著的改善。

表 3-2 不同浓度添加不同盐的电导率比较

PAN/DMAC 浓度 Wt%	电导率 $\mu\text{s/cm}$				
	无盐	LiCl	NaNO ₃	NaCl	CaCl ₂
10	18	1200	1000	160	600
8	12	1100	1000	170	500
6	12	1300	800	200	600
4	11	1200	900	240	800

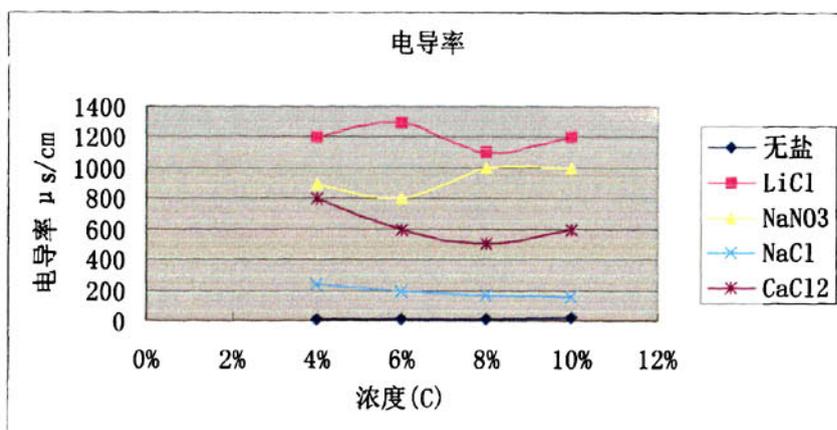


图 3-1 不同浓度添加不同盐的电导率比较

如图 3-1 所示, 对于纯 PAN/DMAC 溶液, 不同浓度条件下的电导率接近于 0, 而当添加了不同盐后, 电导率得到显著改善。其中, 在各种浓度下测试的 LiCl 对电导率的影响程度均为最大, NaNO_3 、 CaCl_2 的影响次之, 而 NaCl 对其影响较小。即电导率的大小顺序为 $\text{LiCl} > \text{NaNO}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{无盐}$ 。至于同一种盐加入到不同浓度的 PAN 溶液中电导率有所波动未进行深入探究。

2 盐的加入对溶液粘度与剪切应力的影响

粘度是化学纤维生产过程中最重要的工艺控制指标之一。聚丙烯腈共聚物溶液的粘度一般取决于聚丙烯腈共聚物的分子量、溶液浓度以及所用的溶剂种类等。为了改善纤维的性能, 通常用增加聚丙烯腈共聚物的含量及分子量的办法, 结果使溶液粘度大大增加, 造成原液输送、过滤十分困难。因此在聚丙烯腈共聚物溶液内加入某种无机盐使粘度下降, 对于腈纶生产具有十分重要的意义。前人^[60-61]利用这一原理研究了盐类对腈纶干湿法纺丝原液及成品纤维性能的影响。但均考虑的是浓度大于 30% 的腈纶溶液。本论文所讨论的聚丙烯腈浓度小于 16%, 适合静电纺丝液的浓度范围。

如图 3-2 所示, 流变曲线在较大的剪切速率范围内描述纺丝流体的粘

度，这种流变曲线用来比较不同溶液的粘度及剪切应力的变化。如图 3-3 所示，测试初始阶段溶液的剪切应力随剪切速率的增大而增大，剪切粘度则随剪切速率的增大而减小，原因主要是：缠结点浓度的下降。高聚物流体可以看成为瞬间的网络结构体，随着剪切应力大小的改变，动态平衡相应的发生移动。当剪切应力增大，部分缠结点被解除，缠结点的下降使得流体的粘度下降。当剪切速率达到一定值时，体系中大部分缠结点解除，液体层间只受到摩擦力和外加切应力作用时，粘度呈现平缓，这才是本论文研究范围内稳定状态下的溶液粘度。因此在其他条件下的流变曲线图本文将省略初始的突变情况，着重研究其总体的变化趋势。

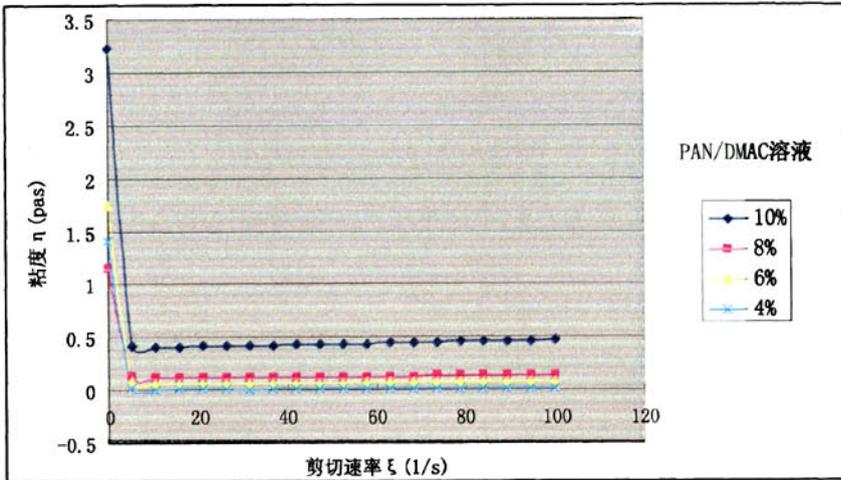


图 3-2 不同浓度 PAN/DMAC 溶液粘度比较

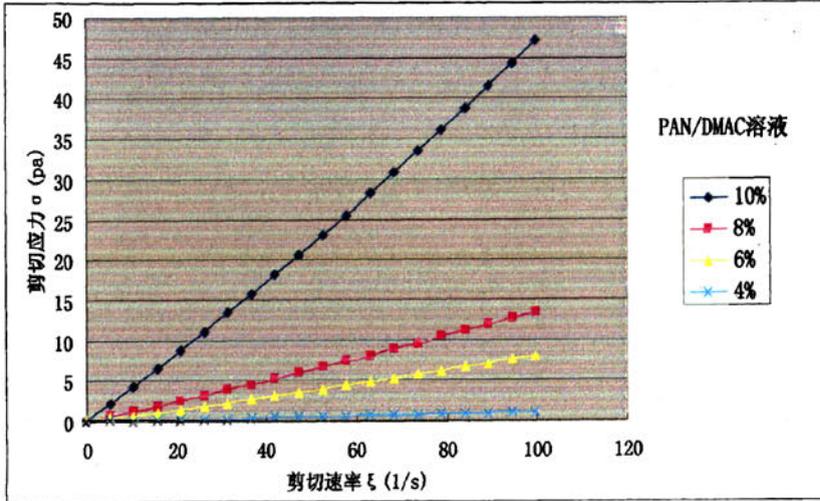


图 3-3 不同浓度 PAN/DMAC 溶液剪切应力比较

由图 3-2、图 3-3 可知在相同的剪切速率下，粘度随浓度的增大而增大，剪切应力也随浓度的增大而增大。同时剪切应力随剪切速率的增大而增大。由公式 $\sigma = \eta\xi$ 可知，剪切应力 σ 与剪切速率 ξ 成正比关系，而流变曲线的斜率即 η 为溶液粘度。同时，由图 3-2 可知，稳定状态下溶液的粘度不随溶液剪切应力或剪切速率的变化而变化。

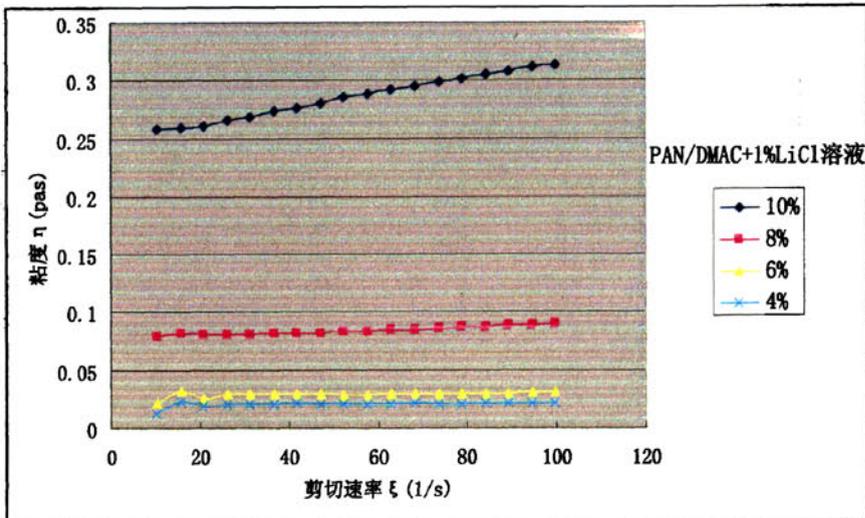


图 3-4 添加 LiCl 后不同浓度 PAN/DMAC 溶液粘度比较

实验同时测试了不同浓度的溶液中均添加 1%LiCl 后粘度的变化情

况，如图 3-4 所示，当添加入 LiCl 后各浓度下的粘度仍然因浓度关系依次排列，粘度大小依次为 $10\text{wt}\% > 8\text{wt}\% > 6\text{wt}\% > 4\text{wt}\%$ ，同样现象也发生在添加了 NaNO_3 、 NaCl 、 CaCl_2 后。

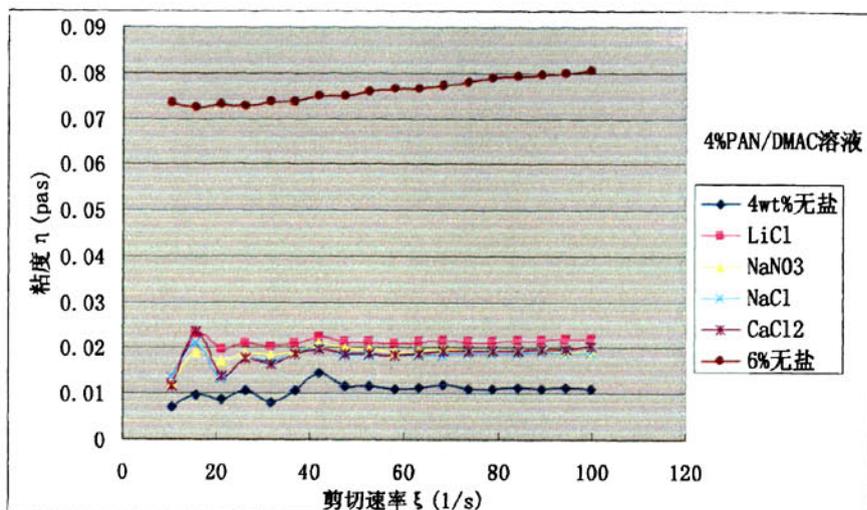


图 3-5 4wt%PAN/DMAC 纺丝液中加入不同盐对粘度影响与 6wt%PAN/DMAC 溶液粘度的比较

本文做了一组比较实验，在浓度为 4wt% 的溶液中，添加上述的 4 种盐，测试溶液的粘度变化，同时与 6wt% 的溶液的粘度放在同张图中进行比较，见图 3-5。实验表明，当溶液浓度低至 4wt% 后，盐的加入反而使得聚丙烯腈溶液的粘度上升。从图中观察到 LiCl 对溶液粘度的影响最大。试验同时发现，即使 4wt% PAN/DMAC 溶液粘度在添加了盐后有所上升，但仍然不会超过未添加盐条件下的 6wt% PAN/DMAC 溶液粘度。同样的现象也出现在剪切应力的变化上（如图 3-6 所示）。试验充分表明，盐的加入仅微量影响了溶液粘度，聚丙烯腈溶液粘度总体仍因溶液自身浓度的变化而变化。

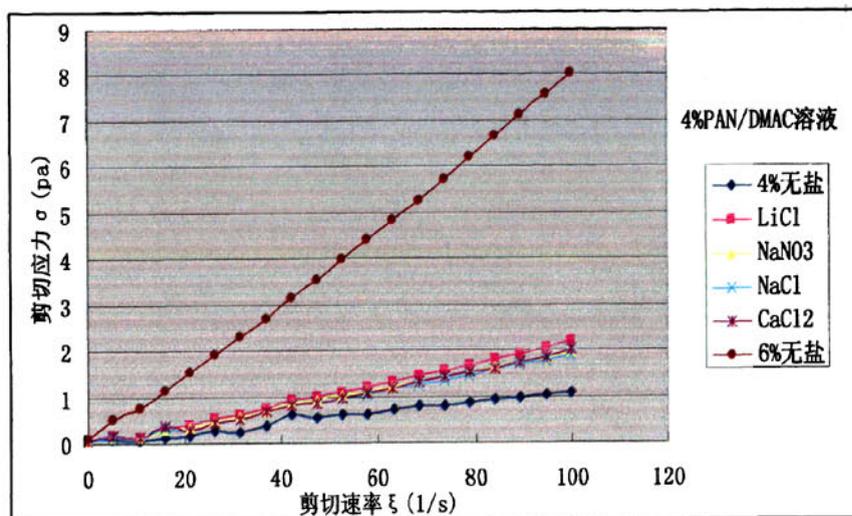


图 3-6 4wt%PAN/DMAC 纺丝液中加入不同盐对剪切应力影响与 6 wt%PAN/DMAC 溶液剪切应力的比较

本论文继续深入比较了不同种类盐对溶液粘度的影响程度，如图 3-7、图 3-8 所示，当溶液浓度升高后，溶液粘度与剪切应力将随着盐的加入而降低。在 6wt% 纺丝液浓度为 6wt% 条件下，添加 LiCl、NaNO₃、NaCl、CaCl₂ 后溶液粘度与剪切应力都有不同程度的下降，尤其以 LiCl 的影响程度最明显。

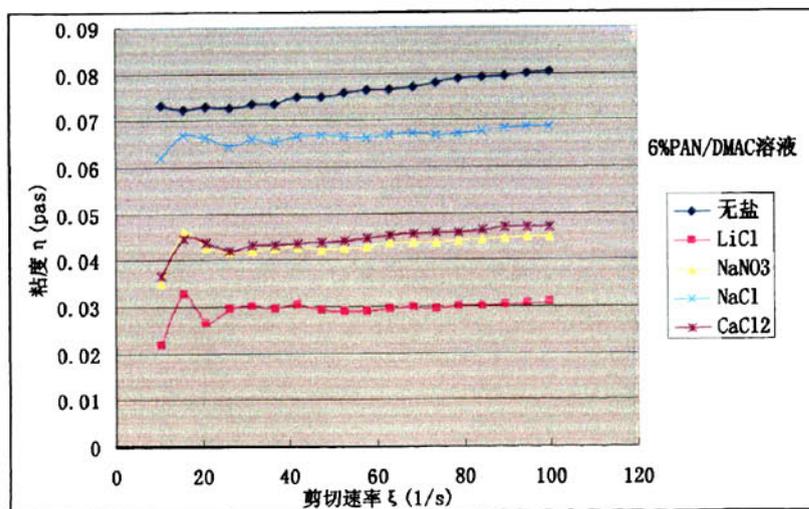


图 3-7 6wt%PAN/DMAC 纺丝液中加入不同盐对粘度影响比较

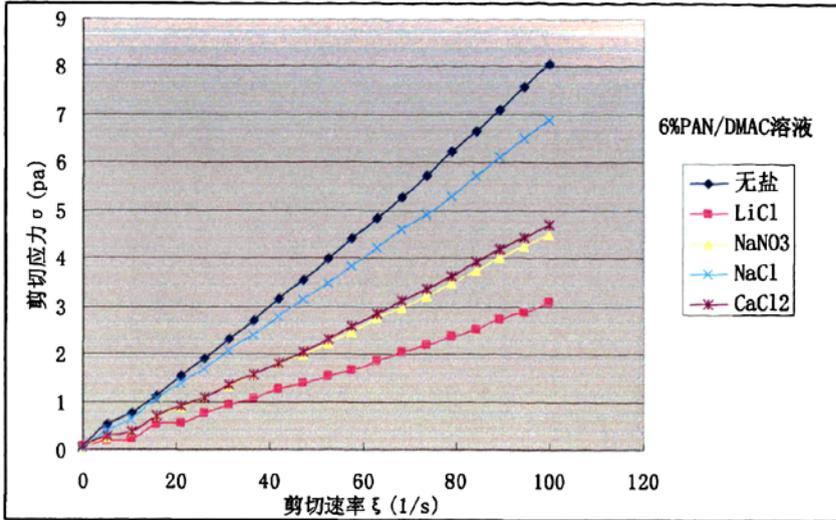


图 3-8 6wt%PAN/DMAC 纺丝液中加入不同盐对剪切应力影响比较

同样的现象也出现在 8wt%PAN/DMAC、10wt%PAN/DMAC 溶液的测试数据中。试验过程中发现 NaCl 在 DMAC 中为难溶盐，且对溶液的影响程度较小。NaNO₃、CaCl₂ 有一定影响，但与 LiCl 相比影响较小。

所有试验表明，盐的加入是微量影响了溶液粘度与剪切应力，在纺丝液浓度为 4wt% 时，盐的加入会使纺丝液的粘度及剪切应力略有上升，而在纺丝液浓度大于 4wt% 时，盐的加入均使纺丝液的粘度及剪切应力略有下降。并发现盐对纺丝液粘度及剪切应力的影响远远小于纺丝液自身浓度的变化对粘度与剪切应力的影响。聚丙烯腈溶液粘度总体仍因浓度变化而变化。这些规律与在传统聚丙烯腈纤维中添加盐后的粘度变化幅度很大是有区别的^[60-61]。

3 加入无机盐对纳米纤维细度的影响

在纺丝液浓度为 10wt% 的条件下，添加了不同种类的盐，而且添加盐的含量均为 1wt%。纺制出纳米纤维，采用 SEM 观察形态，并用相关软件测试纤维直径，每张 SEM 图片上取 50 根较为均匀的纤维，测其直径，取平均值。纤维的电镜图见图 3-9，纤维直径见表 3-3。

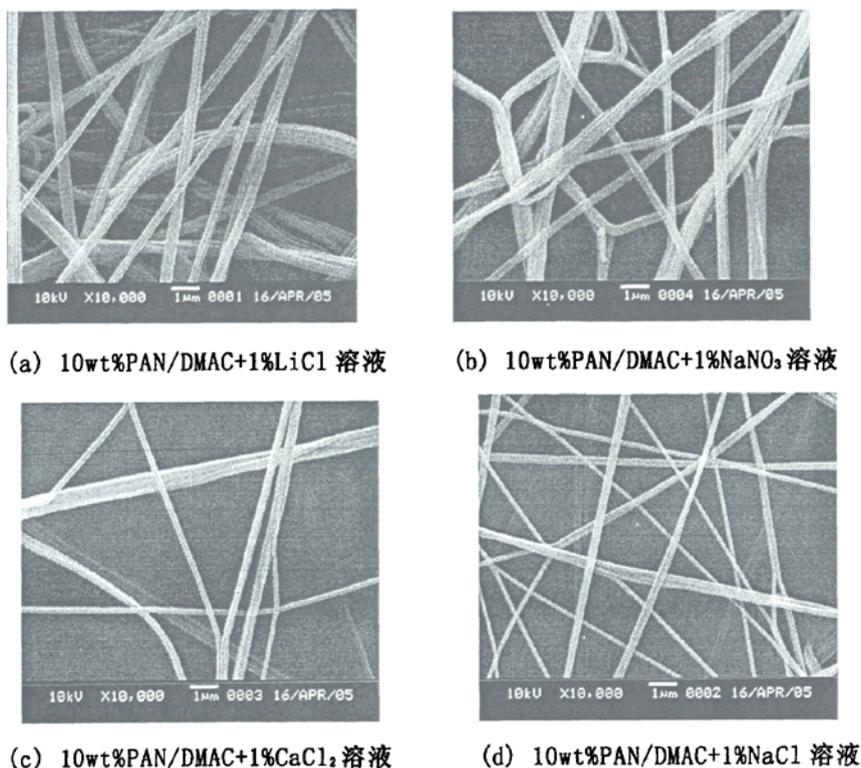


图 3-9 含不同种类盐的纺丝液静电纺丝电镜图

表 3-3 纺丝液中添加不同种类盐后纺制的纤维平均直径

添加盐种类	LiCl	NaNO ₃	CaCl ₂	NaCl
纤维平均直径 (nm)	473	462	444	410

注：选取 50 根纤维，测试计算方法与第二章同

表 3-3 较为直观的表明添加不同类盐后对纤维直径的影响。添加了 LiCl 后纤维的直径较添加其他盐的纤维直径略粗。根据理论研究，高聚物溶液导电性增加，使纺丝射流表面电荷增加，使得纺丝更流畅，溶液喷射量增加，导致纤维直径增大。其中 LiCl 对导电率的影响程度最大，NaNO₃、CaCl₂ 的影响次之，而 NaCl 对其影响较小。所以含有不同种类盐的溶液纺制的纳米纤维的直径从大到小排列顺序为：LiCl > NaNO₃ > CaCl₂ > NaCl。同时实验中发现，LiCl 的溶解较其它几种盐容

易，而且，含 LiCl 的纺丝液纺丝更为顺畅。

综合上述因素，接下来以 LiCl 为研究对象，深入研究纺丝液导电性对静电纺丝的作用机理。

第二节 静电纺丝过程中射流表面电荷对轴向坐标上射流半径变化的机理研究

1 静电纺丝中带有部分表面电荷时的量纲关系

令射流半径为 r ，轴向速率为 u ，轴向电场为 E 和表面电荷密度为 σ ，可得一维控制方程如下^{[62-64],[47]}：

质量守恒定律：

$$\pi r^2 \rho u = Q \quad (3-1)$$

其中， Q 是流量， ρ 是液体密度。

令表面的电荷密度为 σ ，则电荷守恒定律：

$$2\pi r u \sigma^\alpha + k\pi r^2 E = I \quad (3-2)$$

其中， k 是流体的无量纲传导率， E 是电场强度， I 是通过射流的电流， α 是表面电荷的参数，当 $\alpha=0$ 则射流表面无电荷，如果 $\alpha=1$ ，公式 3-2 变成了表面电荷为饱和时的传统公式^{[62-64],[47]}， α 的值是根据溶液中盐的浓度决定的，当 α 不等于 1 时， α 值可以认为是盐在这一范围内分布的不规则程度^[63]。Spivak 和 Dzenis^[65] 为微传导低粘性射流建立了更详细的微分模型。

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{u^2}{2} \right) = -\frac{1}{\rho} \frac{dp}{dz} + \frac{2\sigma E}{\rho r} + \frac{1}{r^2} \frac{d\tau}{dz} + g \quad (3-3)$$

其中， z 是轴向坐标， p 是流体的内部压力， g 是重力加速度， τ 是粘滞力。作为一个完整的分析，射流的粘弹性、表面张力和非传导性特征都是要考虑的。

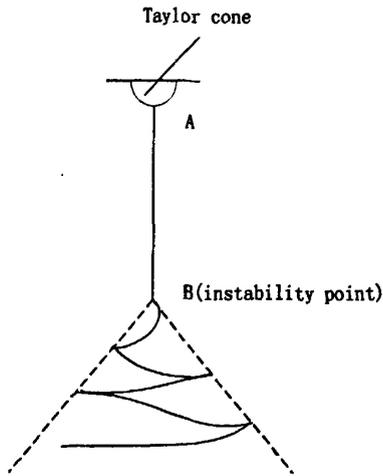


图 3-10 静电纺中纤维运动的不稳定现象

如果电场力为 0 或者很小，毛细管顶端高聚物悬挂液滴形成圆锥形（泰勒锥，见图 3-10），此时表面张力占优势。如果电压值超过一个极限值，电场力超过了表面张力，细小的带电射流就被喷射出来了。当射流被电场力加速，粘性阻力就越来越高，但是在发生弯曲不稳定前，粘滞力和表面张力可以被忽略^[66]。在临界点 B 以后，粘滞力和电场力变成主导力，并且当轴向距离 z 趋向于无穷大时，表面电荷平流成为主导，加速度消失，纤维直径保持不变。

本文将测量射流带满电荷时和部分电荷时沿射流轴向上不同点上的纤维直径，射流长度指图 3-10 中的 AB。在这个过程中电场力是主导力。所以公式 (3-3) 可以近似表达为：

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{u^2}{2} \right) = \frac{2\sigma E}{\rho r} \quad (3-4)$$

量纲关系实际上是以牛顿定律开始的^[67]，之后又在生物科学，经济学中得到进一步发展^[67-70]， r 和 z 的异速生长关系的形式可以表示为^[63]

$$r \sim z^b \quad (3-5)$$

b 是能量级数。当 $b=1$ 时关系是同比例的，当 b 不等于 1 时关系是异速生

长的，静电纺丝这种量纲关系以前也被 Kirichenko 等人^[71]提出过。满电荷射流的量纲关系 $r \sim z^{-1/4}$ ，这个比例关系其他作者从理论上^{[64],[72]}或者实验上也得到过^[47]。

Spivak 和 Dzenis^[65]建立的非线性流变方程式适用于低传导黏性射流，并且获得了轴向坐标上射流半径变化的微分方程。分析从射流起点起射流半径在轴向距离上的渐进变化，发现常规流体的能量级数为 1/4。

因此，本文在静电纺丝中给出了一种替代方法来分析。假设单位体积流量 Q 、电流 I 在静电纺丝中保持不变，则可以得到比例关系： $Q \sim r^0$ 和 $I \sim r^0$ 。

由公式 (3-1) 和 (3-2) 得到以下的比例关系：

$$u \sim r^{-2}, \quad (3-6)$$

$$\sigma \sim r^{1/\alpha}, \quad (3-7)$$

和

$$E \sim r^{-2}. \quad (3-8)$$

将以上公式代入公式 (3-4) 中，则

$$\frac{d}{dz}(r^{-4}) \sim r^{-3+1/\alpha}, \quad (3-9)$$

可以推出下面公式 (10)：

$$r \sim z^{-\alpha/(1+\alpha)}. \quad (3-10)$$

当 $\alpha=1$ ，本文得到 $r \sim z^{-1/2}$ ，这个符合前人的研究^[63]。本文预测公式 (3-10) 在电场力能克服重力，粘滞力和粘弹力并占主导力时是有效的。例如，在弯曲不稳定发生以前（指图 3-10 中的 AB）， $r \sim z^{-1/2}$ 是有效的。

为了验证公式 (3-10)，本文再次分析了 Shin 等人^[47]的实验资料，图 3-11 说明了喷射射流从起点 A 到不稳定点 B 符合公式 $r \sim z^{-0.5}$ ，这十分吻合本文的预测，B 点是个临界点，在临界点 B 以后，不稳定性发生，并

发现射流符合 $r \sim z^{-0.25}$ (见图 3-11 中的 BC)。图 3-11 中第 3 个起点 C 开始, CD 的斜率表明加速度变成 0, 并且表面电荷平流成主导, 最后直径不变。

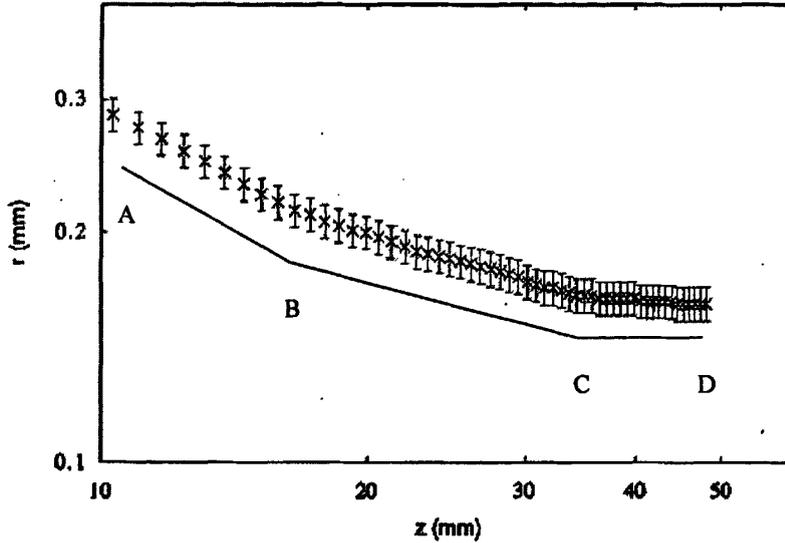


图 3-11 Shin 等人的实验数据 ($\alpha=1$)^[63]. 直线 AB 对应的斜率关系式为

$$r \sim z^{-0.53}; \text{BC 对应的为 } r \sim z^{-0.25}, \text{ CD 对应的为 } r \sim z^0$$

2 实验证明

图 3-12 为静电纺丝的实验装置。静电纺丝的高压供应装置是可以调节。高压供应范围为 3KV 到 50KV。本文实验中用到的电压大约在 5KV 左右, 并且将电流调成不变量。PAN 溶液被注入到针尖直径为 1 毫米的注射器中, 流速恒定为 0.5ml/h。表 3-4 为实验中使用和测量的参数, d_0 是 $z=0$ 时射流的直径, z_0 是从起点到临界点的射流长度。

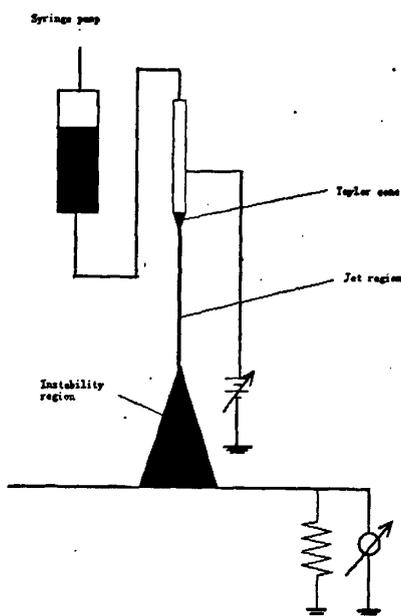


图 3-12 实验装置

一、原材料

分子量为 75000 的聚丙烯腈 (PAN): 上海化学纤维研究院; N, N 二甲基甲酰胺 DMAC: 上海化学公司; 氯化锂 (LiCl) 平江化学试剂有限公司。

二、纺丝液准备

1wt%氯化锂加入到 DMAC 中搅拌至完全溶解, 然后加入 PAN 到上述溶液中配成浓度为 10wt%的溶液, 在 80℃下搅拌 1 个小时左右。重新配置 PAN 溶液, 加入 4wt%氯化锂, 步骤同上。

表 3-4 实验中使用和测量的参数

	1% LiCl, PAN/DMAC 10%	4% LiCl, PAN/DMAC 10%
溶液的电导系数	1969 μ S/cm	2763 μ S/cm
电压	5kV	5kV
流速	0.5ml/h	0.5ml/h
d_0	19.2 μ m	43.2 μ m
z_0	47.5mm	19mm

为了测量纤维的直径，本文将载玻片粘在较长的绝缘棒上，将射流以泰勒锥为起点截取在载玻片上，放到电子显微镜下观察不同点上纤维的直径，10次测量取平均值。表 3-5 和表 3-6 中分别为含有 4wt% 和 1wt% 氯化锂的溶液纺出的纤维在轴向上不同点的直径数据。

表 3-5 纳米纤维在轴向上不同点的直径数据(4 wt% LiCl)

z (mm)	0	3.8	7.6	11.4	15.2	19
d ($\times 10^{-5}$ m)	4.32	2.88	2.16	1.68	1.44	1.2

表 3-6 纳米纤维在轴向上不同点的直径数据(1 wt% LiCl)

z (mm)	0	9.5	19	28.5	38	47.5
d ($\times 10^{-5}$ m)	1.92	1.44	1.32	1.27	1.2	1.08

3 结果与讨论

当 PAN 中不添加盐时，5KV 电压下用静电纺丝方法无法制造纤维。添加盐后，图 3-13 显示本文的实验现象。本文在泰勒锥后很清晰地观测到了纤维的稳定区域（见图 3-13(a)），随后纤维出现了弯曲不稳定现象（见图 3-13(b)）。图 3-13(a)、3-13(b)为同一根纤维的两部分。

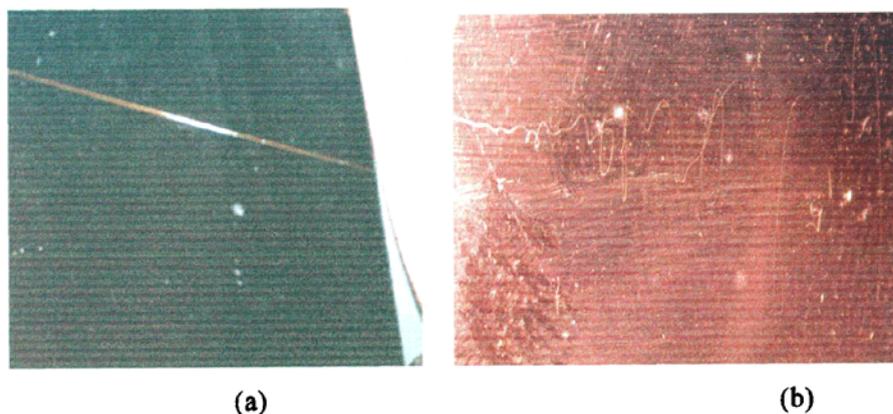


图 3-13 实验观测的现象：(a)带电射流从泰勒锥顶端喷出 (b) 不稳定区域

本文发现加入少量的盐明显增加了公式 3-10 中指数，当盐的浓度达到极限时， $\log z - \log r$ 的斜率保持不变，盐的极限值是 4wt%。

本文在图 3-14 和图 3-15 中记录的实验数据各自表示 4wt% 和 1wt% 氯化锂。图 3-14 显示指数大约等于 -1/2，按照前人的研究^[63]，这是与满表面电荷的情况相符合。所以本文设当氯化锂浓度等于或者大于 4wt% 时， $\alpha=1$ 。当氯化锂浓度低于 4wt% 时， α 值与盐浓度成线性关系。所以本文可以得到下面关系式

$$\alpha = \frac{\text{wt\% LiCl}}{4} \quad (3-11)$$

当氯化锂含量为 1wt% 时， $\alpha=1/4$ 。而本文预测的关系式 $r \sim z^{-0.2}$ ，完全符合本文的实验结论。

从表 3-5 和表 3-6 中，本文发现少量盐的加入明显增加了纤维的直径和减少了射流长度。

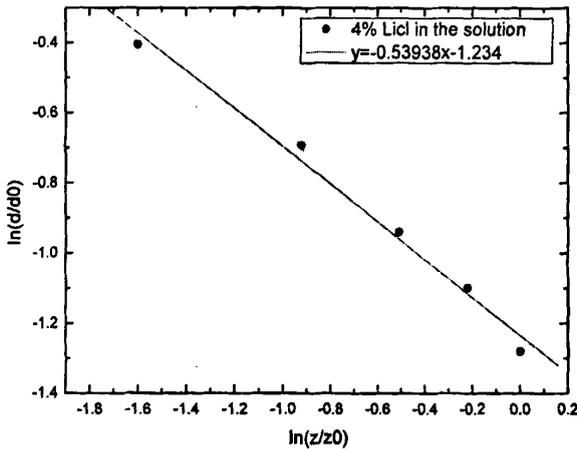


图 3-14 无量纲射流直径 d/d_0 ，对无量纲轴向距离 z/z_0 (4%LiCl, $\alpha=1$)

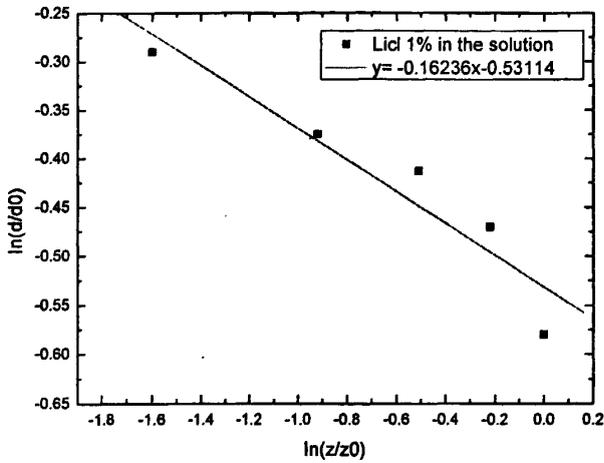


图 3-15 无量纲射流直径 d/d_0 ，对无量纲轴向距离 z/z_0 (1%LiCl, $\alpha=1/4$)

第三节 静电纺丝过程中表面电荷对射流的稳定长度的影响机理研究

在上节中研究了射流带有不同表面电荷时轴向坐标上射流半径变化的机理并给出了实验验证^[73]，本节主要研究表面电荷对静电纺射流的稳定长度的影响。所谓射流的稳定长度，是指在射流不稳定现象发生以前的那段长度，具体指图 3-10 中的 AB 段的长度。氯化锂是用来控制射流表面电荷的，上节中已经说明了射流的表面电荷是随溶液中氯化锂的含量增加而增大的，本节不再赘述。

1 理论分析

$\rho(x)$ 为电荷密度， φ 为电势，并满足公式 $\nabla^2 \varphi = -\rho/\epsilon_0$ 。当电荷仅在一个方向上时，本文可以得到下面公式：

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (3-12)$$

按照统计机械学， n 为微粒的密度， x 表示位置， $U(x)$ 为势能， k 为波尔兹曼 (Boltzman) 常数， t 为绝对温度，公式(3-13) 波尔兹曼 (Boltzman) 定律：

$$n(x) = n_0 e^{-U(x)/kT} \quad (3-13)$$

电荷有正负之分，在距离微粒距离为 x 的位置上，正电荷势能为 $q_e \varphi(x)$ ，即：

$$U(x) = q_e \varphi(x) \quad (3-14)$$

在此位置上的电荷密度为

$$n_+(x) = n_0 e^{-q_e \varphi(x)/kT} \quad (3-15)$$

同样本文计算了负电荷的密度为

$$n_-(x) = n_0 e^{+q_e \varphi(x)/kT} \quad (3-16)$$

电荷的总密度为

$$\rho = q_e n_+ - q_e n_- \quad (3-17)$$

即：

$$\rho = q_e n_0 (e^{-q_e \varphi/kT} - e^{+q_e \varphi/kT}) \quad (3-18)$$

将公式 (3-18) 代到公式(3-12)中，可以得到

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{q_e n_0}{\varepsilon_0} (e^{-q_e \varphi/kT} - e^{+q_e \varphi/kT}) \quad (3-19)$$

很容易得到这个公式的通解(两边同时乘以 $d\varphi/dx$)。然后，再对两边积分。为了简化公式，本文仅考虑极限时的情形。电势低，相应的温度 T 就高。并且，低电势 φ 是与浓度很低的溶液相对应的，指数很小，本文可以得到公式：

$$e^{\pm q_e \varphi/kT} = 1 \pm \frac{q_e}{kT} \varphi \quad (3-20)$$

将公式(3-20) 带入到公式(3-19)中

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = +\frac{2n_0 q_e^2}{\varepsilon_0 kT} \varphi(x) \quad (3-21)$$

φ 有指数解

$$\varphi = Ae^{-x/D} + Be^{+x/D} \quad (3-22)$$

其中

$$D^2 = \frac{\varepsilon_0 kT}{2n_0 q_e^2} \quad (3-23)$$

即

$$D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 kT}{2n_0 q_e^2}} \quad (3-24)$$

取递减曲线，则

$$\varphi = Ae^{-x/D} \quad (3-25)$$

将公式(3-24) 带入到公式(3-25)中，

$$\varphi = Ae^{-\sqrt{2n_0 q_e^2} x / \sqrt{\varepsilon_0 kT}} \quad (3-26)$$

可以得到下面的比例关系

$$\varphi \sim e^{-\sqrt{n_0} q_e x} \quad (3-27)$$

由公式 (3-26) 可以画出图 3-16 中的曲线

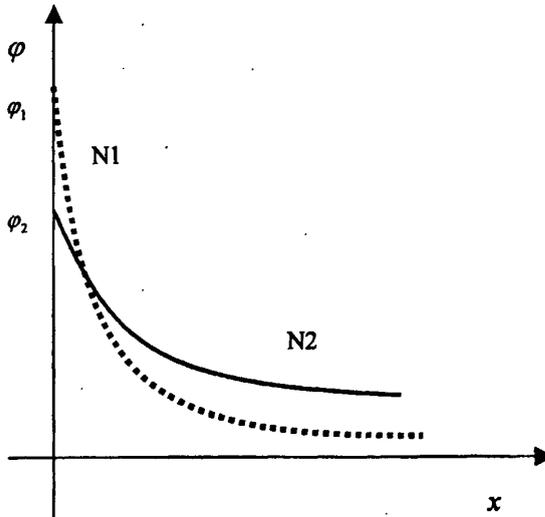


图 3-16 溶液中含不同浓度 LiCl 时 φ 的变化

曲线 N1 代表射流表面电荷多的情况，即高含量 LiCl 时的情况。当 $x=0$ 时，电势为 φ_1 ；

曲线 N2 代表低含量 LiCl 时的情况。当 $x=0$ 时, 电势为 ϕ_2 。

从曲线中可以看出

$$\phi_1 > \phi_2 \quad (3-28)$$

由图 3-16 可知, 曲线 N1 的电势下降幅度比曲线 N2 大, 这样使得射流 N1 不稳定发生时间更早。

2 实验验证

实验的原料、实验条件、实验装置、实验参数与本章第二节中是一致的。本文测试了不同条件下图 3-11 中不稳定现象发生以前的射流长度 (AB 的长度), 同时分别测量了 A、B 点射流的直径测试结果分别见表 3-7, 3-8, 3-9。

表 3-7 LiCl 含量不同时, 射流稳定长度的变化 (10%PAN 溶液)

LiCl 的含量(wt%)	1	2	3	4
溶液的电导系数(μ S/cm)	1969	-	-	2763
稳定射流长度 L(mm)	47.5	-	-	19.0

表 3-8 LiCl 含量不同时, 射流稳定长度的变化 (12%PAN 溶液)

LiCl 的含量(wt%)	0	1	2	3	4
溶液的电导系数(μ S/cm)	61	1981	2112	2571	2793
稳定射流长度 L(mm)	86.9	68.4	57.0	47.5	40.4

表 3-9 LiCl 含量不同时, 射流稳定长度的变化 (14%PAN 溶液)

LiCl 的含量(wt%)	1	2	3	4
溶液的电导系数(μ S/cm)	1956	2268	2544	2801
稳定射流长度 L(mm)	28.8	16.8	18.0	8.6

3 结果与讨论

本文在图 3-17 和图 3-18 中记录的实验数据表示 12wt%和 14wt%PAN 溶液添加了不同含量的 LiCl 后的稳定射流的长度。由图 3-17、3-18 可见，射流的稳定长度是随着 LiCl 含量的增加而变短的，也就是，射流的表面电荷越多，射流的稳定长度越短。这与本文的理论分析结果吻合。

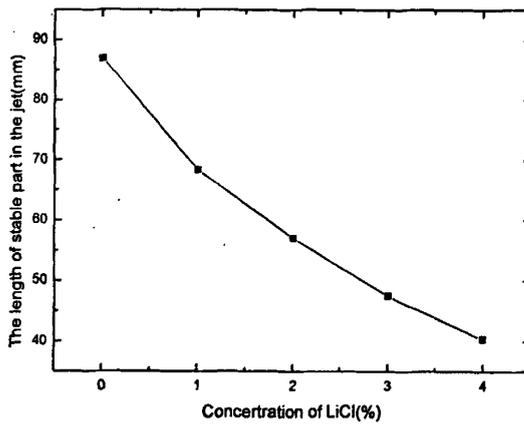


图 3-17 LiCl 含量不同时，射流稳定长度的变化 (12%PAN 溶液)

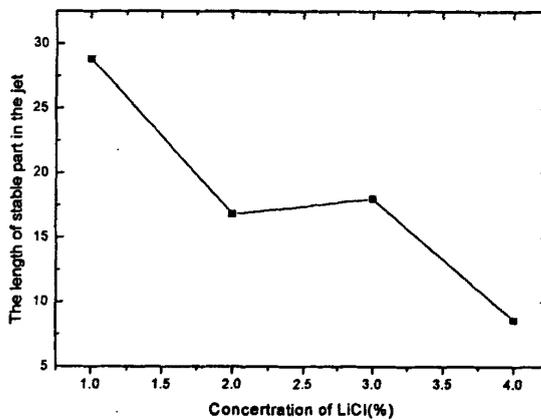


图 3-18 LiCl 含量不同时，射流稳定长度的变化 (14%PAN 溶液)

第四节 本章结论

1. 聚丙烯腈溶液 (PAN/DMAC 溶液) 浓度在 4wt%、6wt%、8wt%、10wt% 条件下, 不添加盐和加入不同种类盐 (LiCl; NaNO₃; NaCl; CaCl₂) 后配置静电纺丝溶液, 发现溶液的导电性的大小排列顺序为: LiCl>NaNO₃>CaCl₂>NaCl>无盐。其中 LiCl 对溶液的导电率的影响程度最大。

2. 盐的加入是微量影响了溶液粘度与剪切应力, 在纺丝液浓度为 4wt% 时, 盐的加入会使纺丝液的粘度及剪切应力略有上升, 而在纺丝液浓度大于 4wt% 时, 盐的加入均使纺丝液的粘度及剪切应力略有下降。但远远小于纺丝液自身浓度的变化对粘度及剪切应力的影响。聚丙烯腈溶液粘度及剪切应力总体仍因浓度变化而变化。

3. 提出了静电纺丝中从部分电荷到满电荷时情况下纤维直径沿纤维轴向变化的量纲关系的规律。并采用 PAN/DMAC 溶液来验证了这个规律, 氯化锂用来控制表面电荷。实验说明了射流沿轴向半径的变化依赖于盐的含量, 实验的理论预测与实验数据相当吻合。

4. 对射流稳定长度随射流表面电荷的增加而减小的规律给出了理论推导。用 PAN/DMAC 溶液来验证了这个规律, 氯化锂用来控制表面电荷。实验说明了随着溶液导电率的增加, 射流的稳定长度变短, 静电纺丝射流的不稳定现象提早发生。

第四章 新型静电纺喷头的研究开发与静电纺丝小样机的研制

上述几章中本文采用的实验装置为传统静电纺丝装置，传统实验室中静电纺丝装置一般有两种形式（立式与卧式），见图 4-1，4-2，也有学者将喷丝孔与地面间的角度从 $0^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 间变动的。

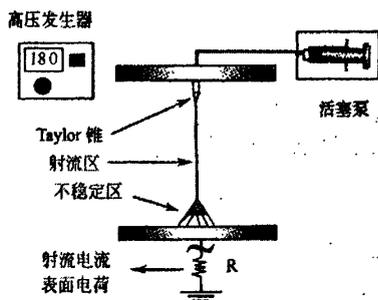


图 4-1 立式静电纺丝机示意图

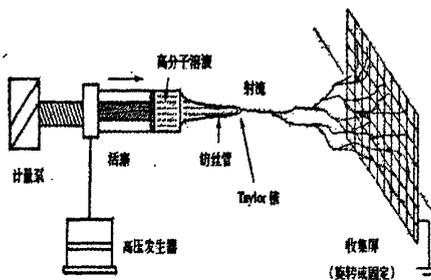


图 4-2 卧式静电纺丝示意图

但这些都只能适用于实验室研究，这种传统的静电纺纳米纤维装置走向工业化存在的主要问题是：1. 静电纺丝装置由于仅采用单喷丝孔，纺制出的均匀纤维毡面积很小（不到 100cm^2 ）；2. 产量低（ $1\text{mg}\sim 1\text{g}$ ）。为了获得高一些的产量，需要多根针头。这在技术上是不方便的，原因是装置设计很复杂而且由于高压电场下，针头与针头之间的电场相互影响，甚至极化，实现起来难度很大。吴大诚等新近开发了一种新型的静电纺丝装置，即气流/静电纺丝装置^[77]。在喷丝头上增加了供气系统，利用气流拉伸和静电拉伸的共同作用，提高纳米纤维制备的可控性和产量。但是也采用单喷头，提高产量的幅度不大。本章针对这一现状，研究了新型静电纺喷头，并试制了小样机。本论文的目标是将生产的纳米纤维用作过滤器材，所以本文必须选用环保型材料，根据论文第二章对聚乙烯醇的介绍，本章采用了聚乙烯醇（PVA）纺丝液来进行研究。

第一节 自主设计的新型静电纺丝机结构原型及其原理研究

本节研究内容保密，从略。

第二节 新型静电纺喷头制造的纳米纤维的沉积形态研究

1 材料及测试

聚乙烯醇 Polyvinyl alcohol(PVA, 分子量 $M=70 \times 10^3 \text{g/mol}$), 从捷克化学试剂公司购入。PVA 以不同浓度溶解在水里, 配成的浓度为(4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 wt %)。所有溶液在室温下储存, 实验也在室温下进行。

表面张力(γ) 在室温下采用表面张力仪 KRUSS K12 测量。纳米纤维形态直径等采用扫描电镜来研究, 电镜由日本电子光学实验室制造。

2 沉积的纳米纤维的形态研究

图 4-4 为纳米纤维沉积在收集板上的不同形态, 其中, 本文设定 x 轴为电压(kV), y 轴为溶液浓度(%)。从图片中可以看出采用了新型纺丝喷头后, 能同时产生多根纳米纤维, 所以在图 4-4 上可以见到不同的沉积的纳米纤维形态。而传统的静电纺只有单一的喷丝孔, 所以纳米纤维的沉积形态图的形态为单一圆环状, 见图 4-3。

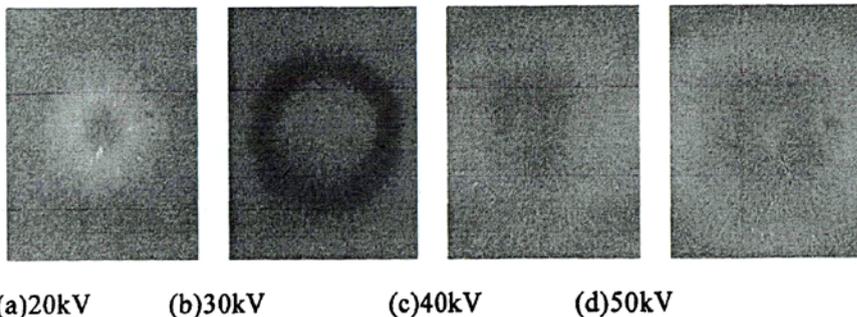


图 4-3 传统静电纺工艺条件下 PVA 纳米纤维在电压不同时收集的纳米纤维的形态

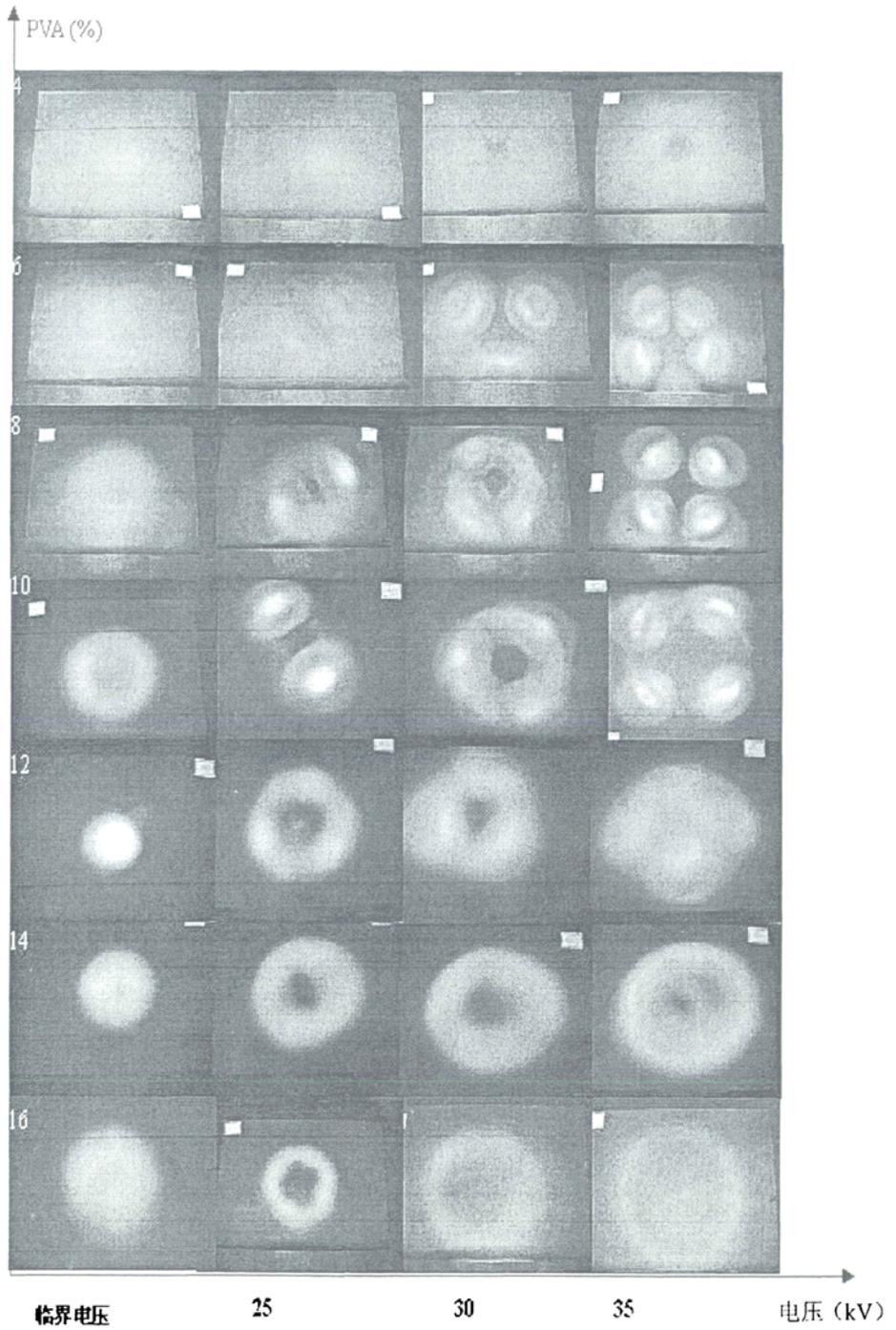


图 4-4 采用新型静电纺喷头后沉积的纳米纤维的形态图 (其它条件相同)

注：临界电压是指第一根纳米纤维出现时的电压

表 4-1 不同浓度 PVA 溶液在不同电压下射流的根数

射流根数 PVA 浓度(%)	电压 (kV)			
	临界 电压	25	30	35
4	1	1	5	7
6	1	2	3	5
8	1	2	4	4
10	1	2	3	4
12	1	3	3	3
14	1	2	3	3
16	1	1	2	2

由表 4-1 可知，采用新型静电纺喷头制造纳米纤维，射流数目是随着电压的增加而增多的。也就是，当电压增加时，电荷导入到液滴表面，液滴形状被扭曲。当电压到达临界电压时，某根射流会从泰勒锥喷射出来，继续增加电压，越来越多的电荷导入到液滴表面，从而使液滴上多点达到各自的临界电压并形成多个泰勒锥，随之出现多根射流。

同时，本文发现射流的数目是随溶液浓度的增加而降低的，见表 4-1。本文可以从高分子在溶液中的粘性流动的分析中找到解释。

许多小分子液体流动时，可以看作有无数个流动的液层在移动。液体流动时，可以设想有无数个流动的液层。由于液体分子间摩擦存在，各液层的流速不同。如图 4-5 所示是液体流动的示意图。

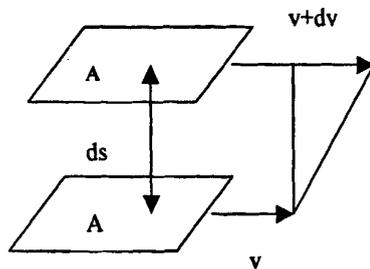


图 4-5 液体的流动

设两液层的面积都为 A ，相距 ds ，两者的流速之差为 dv ，令 $\xi = dv/ds$ ，称为流速梯度（或切变速度）。当内摩擦力与驱动液体流动的外加切应力相等时，即建立平稳的流动，称为层流。此时，液体对流动的阻力 F 与液层面积 A 以及流速梯度成正比，即

$$F = \eta A \xi \quad (4-1)$$

若用 σ 表示单位面积液体的粘滞阻力， $\sigma = F/A$ ， σ 是一种剪切应力。上式可改写成

$$\sigma = \eta \xi \quad (4-2)$$

式中 η 为比例常数，其数值相当于流速梯度为 1 秒^{-1} 、面积为 1 厘米^2 时两层液体间的内摩擦力，称为液体的粘度。

在静电纺丝时，当溶液浓度增加时，溶液粘度也会随之增加，见图 4-6，溶液的粘滞阻力随之增大，在电场力不变的情况下，液滴表面能克服粘滞阻力并达到自身相应临界电压形成泰勒锥的“点”变少，所以本文会观测到射流的数目是随溶液浓度的增加而降低的。

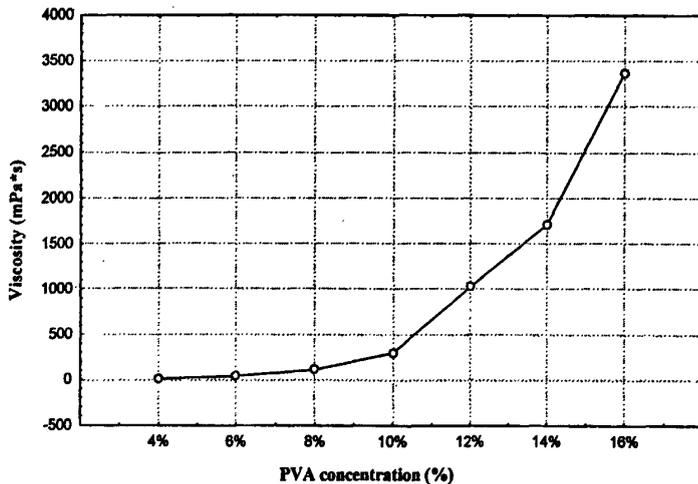


图 4-6 PVA 溶液粘度与浓度的关系

前人已经建立了 PVA 溶液的表面张力正比于 PVA 的聚合度以及水解度, PVA 溶液的表面张力随浓度的增加而减小^[78]。本文发现表面张力与临界电压也是随 PVA 溶液浓度的增加而减小, 见表 4-2。按照 David Lukas^[79]的研究结论, 静电场强公式可以表示为

$$E^2 = \left(\frac{V_c}{H}\right)^2, \quad (4-3)$$

其中 V_c 是临界电压, H 为两电极间距离。

并得到关系式

$$V_c \approx \sqrt{\sigma}, \quad (4-4)$$

其中 σ 是表面张力。

表 4-2 PVA 溶液的粘度及表面张力

浓度 (%)	粘度 (mPa*s)	表面张力 (mN/m)	临界电压 (kV)
4	12, 44	44, 77	18
6	41, 39	44, 53	18
8	113, 45	44, 63	18
10	300, 95	44, 58	17
12	1030, 05	44, 56	17
14	1713, 12	44, 45	16
16	3370, 82	44, 32	16

表 4-2 中测试的临界电压与表面张力的结果显示, 随着浓度增加, 临界电压降低, 同时也发现溶液表面张力成下降趋势, 说明与公式 (4-4) 是一致的。说明采取这种新工艺方法来纺制纳米纤维时, 射流数目的多少与浓度、表面张力、电压等均是密切相关。

第三节 新型静电纺丝工艺参数的研究

1 浓度对纺丝的影响

本文将纺丝其它条件控制在不变的条件下，仅仅改变纺丝液的浓度，得到的纳米纤维的形态图见图 4-7，利用 SEM 的测量直径的软件，测量图中 50 根纤维的直径，计算平均值（计算方法同第二章），见表 4-3。（以下测量计算直径的方法与此相同）

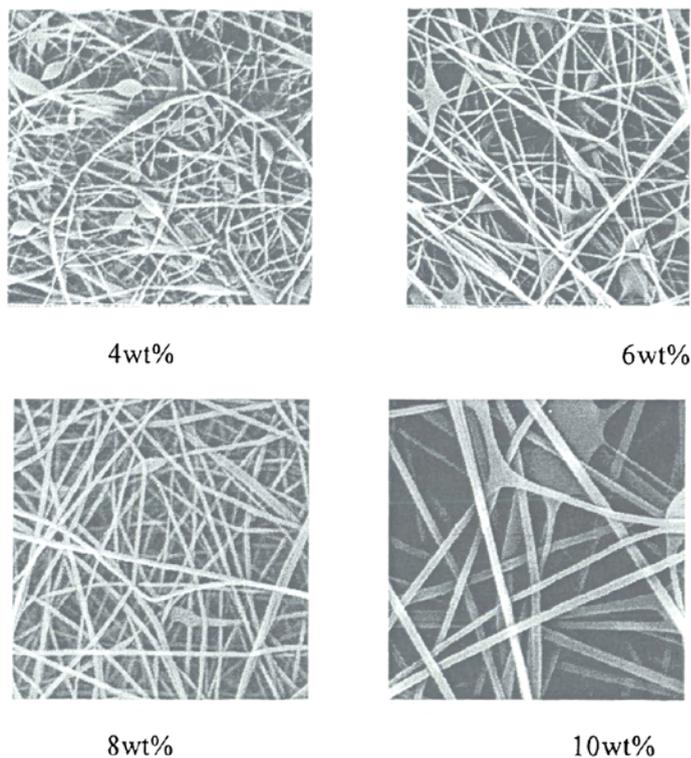


图 4-7 不同浓度条件下的电镜图（放大倍数为 3 万倍，电压 40kV，两电极间距离 6cm）

表 4-3 不同纺丝液浓度纺制的纳米纤维直径

浓度 (%)	4	6	8	10
平均直径 (nm)	80	99	110	242

2 电压对纺丝的影响

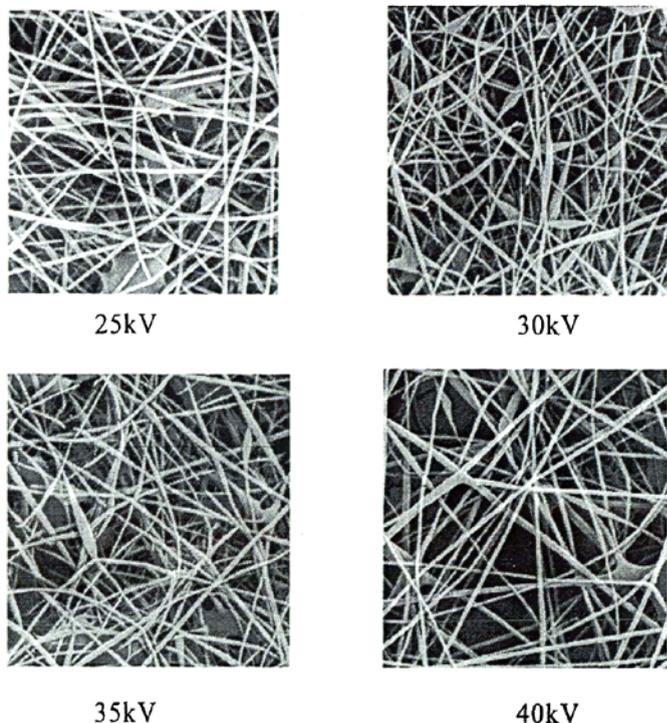


图 4-8 不同电压条件下的纳米纤维电镜图(放大倍数 30000) (4%,d=3cm)

表 4-4 不同电压条件下纺制的纳米纤维直径

电压 (kV)	25	30	35	40
平均直径 (nm)	116	106	100	101

3 接受距离对纺丝的影响

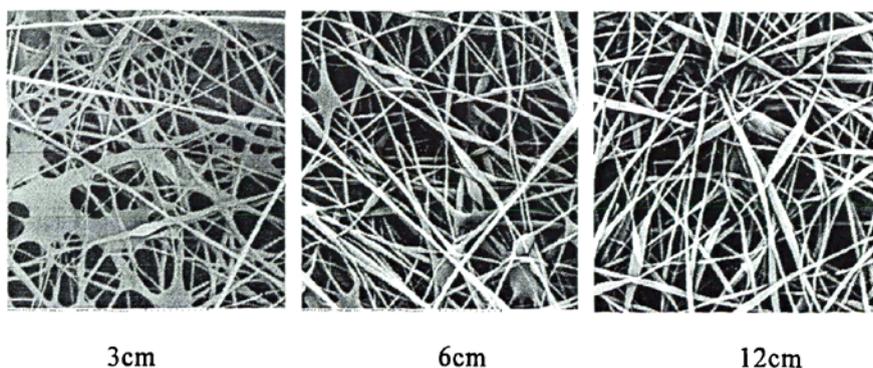


图 4-9 不同接受距离条件下纳米纤维的电镜图 (放大倍数 30000) (4%,40kv)

表 4-5 不同接受距离下纺制的纳米纤维直径

接受距离 (cm)	3	6	12
平均直径 (nm)	110	104	99

图 4-7, 4-8, 4-9 及表 4-3, 4-4, 4-5 可知, 新型工艺下纳米纤维直径仍然是随着浓度的增加而增大, 随着电压的增加而减小, 随着接受距离增加而减小。这个规律与第二章传统静电纺制造纳米纤维的规律相同, 原因在第二章中已经阐述, 这里不再赘述。

从图 4-7, 4-8, 4-9 中还可以发现, 在低浓度时有串珠现象产生。静电纺丝串珠的形成的主要因素有三个: 溶液粘度、静电纺射流所带的净电荷密度和溶液的表面张力。溶液粘度越高, 制造的纳米纤维越不容易产生串珠现象; 射流所带净电荷密度大, 可以消除串珠现象; 表面张力越大, 串珠现象越容易产生, 所以为了消除串珠现象, 应该降低溶液的表面张力。

低分子质量的液体射流会形成液滴^[79] (静电涂喷) 这些液滴的形成是由于表面张力引起的纺丝射流毛细管破裂。而对于聚合物溶液, 毛细管破裂的模式从根本上改变了, 液滴间的细纤维是稳定的而不是快速破裂, 从而有稳定的串珠结构产生, 因为聚合物溶液中的螺旋大分子被拉伸流动的射流转变成有一定取向度的大分子, 射流直径的收缩引起剩余溶液形成了串珠。

图 4-7 中, 发现随着浓度增加, 珠状物的直径变大, 珠一珠之间的距离变长, 当浓度达到一定值的时候, 珠状物消失。同时, 本文发现随着浓度增加, 珠状物从球形变成梭状; 图 4-8 中, 随着电压的增加, 电场力增强, 串珠现象逐渐消失; 图 4-9 中, 随着接受距离增加, 射流中溶剂容易蒸发, 所以串珠现象逐步减少。

第四节 新型静电纺丝小样机的成功试制

设计研制了连续式、自动化程度高 (自动喂料、自动接受并具有对

某些参数有一定自控的能力)的静电纺纳米纤维样机一台(包括自制了适用于本课题组的静电纺丝高压发生装置),能够生产直径范围在 80nm—1000nm、宽度 30cm、长度无限长的环保型纳米纤维毡。

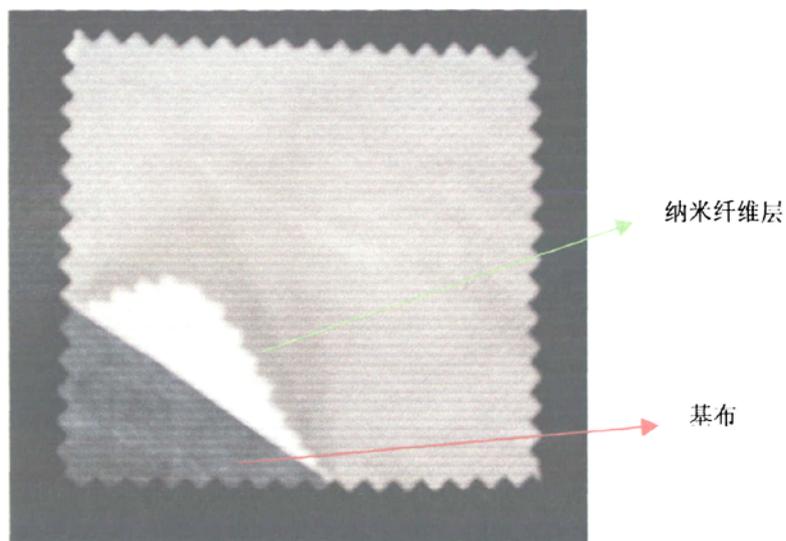


图 4-10 纺制的纳米纤维毡样品图

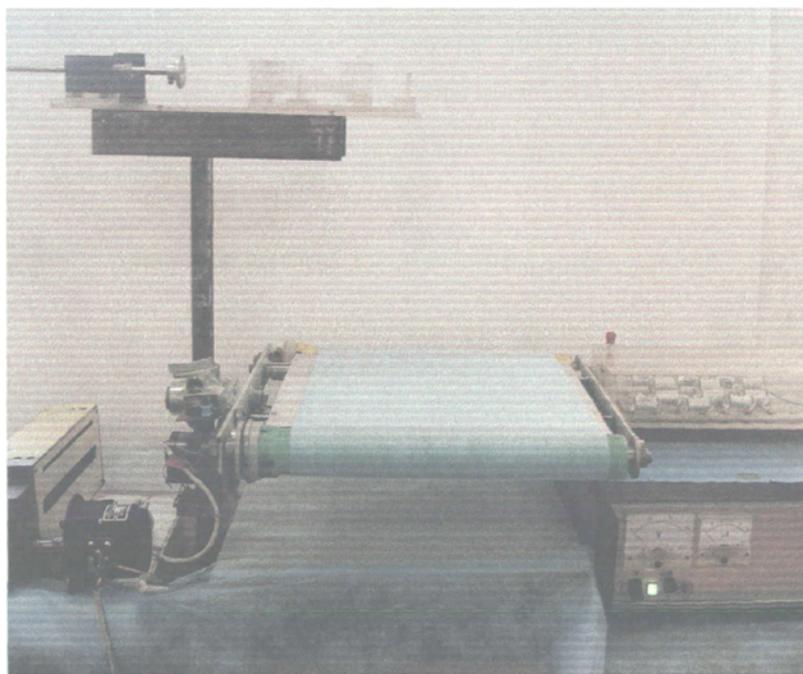


图 4-11 自行设计的静电纺纳米纤维小样机

第五节 本章结论

1. 实验室自主设计了新型静电纺丝装置，并与传统实验室所用的有针头的静电纺丝装置进行了比较，该装置能同时产生多根纳米纤维。
2. 对新型静电纺喷头下沉积的纳米纤维的形态进行了系统研究，从纳米纤维沉积的形态图来看，传统的静电纺丝工艺由于只有一根纤维产生，所以沉积形态图上为单一的一个圆环；而采用本论文研发的新工艺后，同时有多根射流出现，并且可以从沉积形态图上清晰辨别射流根数，并得出了射流根数与工艺参数之间的规律，发现射流数目随着电压的增加而增多，而随溶液浓度的增加而降低的。
3. 对新型静电纺丝的工艺参数（纺丝液浓度、接受距离及电压）进行了系统研究，得出纤维细度与工艺参数的关系，并分析了串珠形成原因。
4. 对新型静电纺丝小样机进行了成功试制。能够生产直径范围在 80nm—1000nm、宽度 30cm、长度无限长的环保型纳米纤维毡。

第五章 静电纺纳米纤维的过滤机理及性能的研究

上章介绍的研究工作是研发了新型的静电纺丝工艺，并能小批量生产静电纺纳米纤维。在此基础上，本章要讨论的内容是制造出的纳米纤维的用途。静电纺纳米纤维在众多领域有着广泛的用途，图 5-1 为纳米纤维的潜在用途。

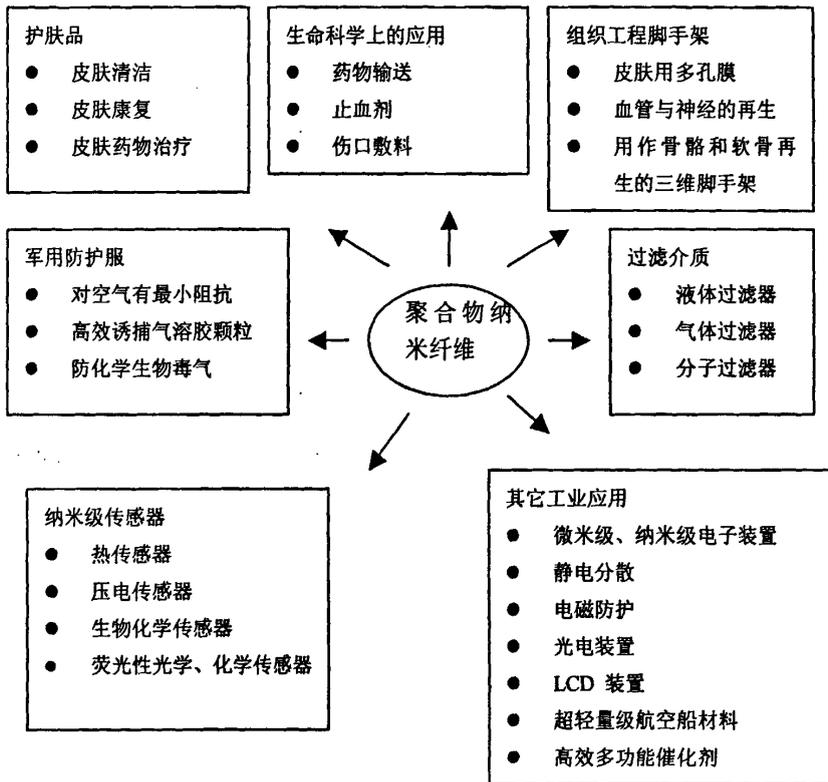


图 5-1 静电纺聚合物纳米纤维的潜在应用

静电纺纳米纤维的潜在用途涉及的领域非常广，目前本文将研究的焦点集中在纳米纤维在过滤介质的应用上。据估计到 2020 年未来的过滤市场将达到 \$7000 亿^[78]。纤维过滤材料具有高过滤性能和低空气阻力的优点，并具有高的比表面积和高的表面凝聚力，静电纺纳米原纤结构过滤器性能更为优越，能挡住直径小于 0.5 μm 的微粒，过滤效率非常高。

静电纺纳米纤维除了满足过滤的传统用途，还能被用作分子过滤器。

这种过滤器能够探测和过滤化学和生物毒气。静电纺得到的纳米纤维层具有非常好的多孔性，且孔径非常小，能很好的阻止气态形式的化学毒气的透过。

纳米纤维在过滤器中使用，可从液体或气体中除去小于 100nm 的颗粒和微粒。最近由 Donaldson 公司制造的 Ultra-web 牌纳米纤维滤材广泛用于工业过滤单元。纳米纤维大大地提高了过滤效率，减小了有害粒子的透过率。

但纳米纤维网强力太低，一般需要熔喷、纺粘、针织布来支撑，Doshi J. 研究发现，夹入纳米纤维于熔喷与纺粘织物之间做成的过滤材料比传统的商业过滤器更能有效地排除超细微粒^[79]。甚至以纳米纤维为夹层的过滤材料高表面积低重量，仅仅用 1/15 的这种复合过滤材料就能达到很好的过滤性能^[80]，应用在高端过滤方面的应用价值难以估量。目前，还没有文献报道过静电纺纳米纤维过滤性能的系统测试及研究，所以，研究静电纺纳米纤维的过滤机理及性能是非常重要的。本论文中分别采用纺粘无纺布与熔喷无纺布作为基布，将纳米纤维纺制其上，组成复合体作为滤材来研究其过滤性能。

第一节 静电纺纳米纤维的过滤机理

对于气溶胶粒子的纤维过滤来说，参与过滤的三个主要因素是：分散介质、分散粒子和纤维过滤材料。它们的主要特征决定了过滤过程的基本参数：过滤效率、过滤阻力和容尘特性。其中纤维过滤材料的主要特征包括：过滤的面积和厚度，组成过滤器的纤维直径与形态、过滤器的孔隙率和荷电情况。总的说来，过滤理论的基本问题就是要解决过滤效率 (η) 和过滤阻力 (ΔP) 与微粒特性、分散介质和过滤器结构参数之间的函数关系^[81-83]。

过滤过程在理论上可以分为两个阶段，第一阶段称为稳定阶段，在此阶段里，过滤器对微粒的捕捉效率和阻力不随时间而改变，而是由过滤器的固有结构、微粒的性质和气流决定的。第二阶段称为不稳定阶段，

在此阶段里，捕捉效率和阻力不取决于微粒的性能而是随时间的变化而变化的，主要是随着微粒的沉积、气体的侵蚀、水蒸气的影响等变化。对于过滤微粒浓度很低的气流，特别是用于空气洁净技术中普通的含尘空气，过滤过程主要是稳定过滤过程，在很长时间内，过滤器中纤维过滤材料由于微粒的沉积等原因而引起的厚度上的变化很小，因此容尘量可以不作为主要参数来考虑。本文的研究对象是空气净化中用作高效过滤器的静电纺纳米纤维过滤材料，因此过滤机理均为纳米纤维过滤材料在第一阶段过滤过程中捕集微粒的机理。

经典的过滤理论对过滤效率的分析都是建立在孤立纤维法的基础上，这种方法的原理是：利用与气流方向垂直的单根纤维（假设为圆柱体）周围的流体速度场，计算微粒由于各种沉积机理作用在纤维上的沉积率，在考虑了相邻纤维的影响后，确定单根纤维上的总沉积率（单根纤维的捕捉效率）之后，进而计算出过滤效率^[84]。

根据经典的过滤理论，在纤维过滤器的第一阶段过滤过程中有五种主要的捕集微粒的机理起作用：拦截效应，惯性效应，布朗扩散，重力沉降，静电捕获。微粒被捕集是为几种机理共同作用的结果，其中一种或几种机理起主要作用，从理论上可以计算出在每一种捕捉机理下单纤维的捕捉效率，但是单纤维的总捕捉效率并不是各种机理下捕集效率的简单相加，而是各种捕集机理之间存在着相互作用。

过滤效率有几种计算方式，当被过滤气体中的含尘浓度以计重浓度来表示，此时过滤效率为计重效率；以计数浓度来表示称为计数效率；当含尘浓度用其他物理量表示时，则效率为比色效率或浊度效率等。

过滤效率用过滤器进出口气流中的含尘浓度来表示^[83-84]：

$$\eta = \frac{G_1 - G_2}{G_1} = \frac{Q(N_1 - N_2)}{N_1 Q} = 1 - \frac{N_2}{N_1} \quad (5-1)$$

式中 G_1 、 G_2 —过滤器进出口气流中微粒的质量或数量，mg/h 或粒/h；

N_1 、 N_2 —过滤器进出口气流中的含尘浓度，mg/m³ 或粒/L

Q 一通过过滤器的风量, m^3/h 或 L/h

这种表示方法对于计重效率和计数效率都可以采用。

过滤器的阻力主要由两部分组成, 一是滤料的阻力, 二是过滤器结构的阻力。对纤维过滤器来说, 滤料的阻力是由气流通过纤维层时纤维的迎面阻力造成的。这个阻力的大小和在纤维层中流动的气流是层流还是紊流关系极大。一般来说, 由于纤维极细, 滤速极小, 所以纤维层内的气流属于层流。

作为一孤立圆柱看待的单位长度纤维, 当气流垂直于它的长轴时, 其上所受的作用力按气溶胶力学的一般概念, 应是其单位长度截面和动压的函数。则滤料内全部纤维长度上所受之力就是滤料所受的力, 平均到它的单位面积上则为它所受的阻力, 以 ΔP 表示阻力并, 则为^[81]

$$\Delta P = \frac{2C'v^2 H\alpha\rho_a}{\pi d_f^2}, \text{ Pa} \quad (5-2)$$

式中 C' —阻力系数

v —过滤速度, m/s

H —滤层厚度

$\frac{4\alpha}{\pi d_f^2}$ —单位体积内纤维长度

ρ_a —气体密度, kg/m^3

d_f —纤维直径, m

上式是阻力的理论表达式, 问题是如何确定阻力系数 C' 。由于 C' 大致可能与纤维排列方式、填充率等有关, 所以不能从公式直接指出 ΔP 与诸参数的关系, 因而需求助于实验。

由于实际过滤器极为复杂, 很难从理论上精确描述, 即使要反映这种复杂性, 也只有通过在公式中加入各种经验修正项, 而不同条件下的修正结果也会有差异, 因此理论计算得到的结果很难同实验结果取得精确

一致，当然两者结论趋势基本相似，理论分析常常用于对比或定性地说明影响过滤性能的种种因素与过滤性能的关系。从参与空气过滤的三个主要因素：粒子、分散介质（空气）、过滤器的特征来考虑，影响空气过滤器过滤性能的最重要的参数为：粒子直径、空气流速、纤维直径和填充率。总的说来纤维越细，填充的越密实、越均匀，所能过滤的粒子越小，过滤效率越高，图 5-2 中可以清晰地表示这一原理。但相应的过滤阻力也越大。

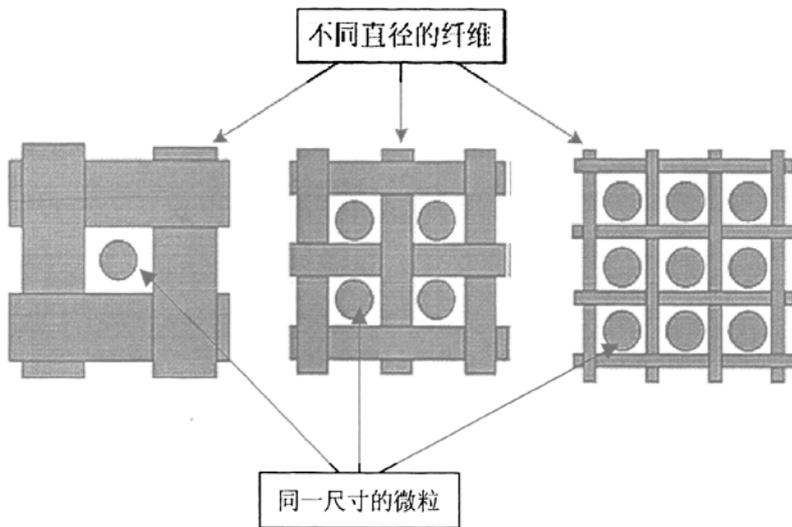


图 5-2 过滤效率随着纤维直径的减小而明显增加

第二节 熔喷无纺布与纺粘无纺布的概述及与静电纺纳米纤维毡的比较

熔喷或纺粘无纺布是目前主要的高效过滤材料。熔喷非织造布工艺早在 50 年代由美国海军研究实验室为收集上层大气中的放射性微粒而开发研制的，到 70 年代后由美国 EXXON 公司才实现商业化生产^[85-86]，是一种高聚物直接成网技术，与纺粘法不同，熔喷法是将螺杆挤出机挤出的高聚物熔体通过用高速高温气流喷吹或其它手段（例如离心力、静电力），使熔体细流受到极度拉伸而形成极细的短纤维，然后聚集到成网滚筒或成网网帘上形成纤网，最后经自粘合作用得以加固而制成熔喷法非织造布。熔喷的独特工艺使其产品具有以下特点^[87-93]：

- (1) 熔喷非织造布由超细纤维组成, 纤维的直径在 $1\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$, 随着纤维线密度的下降, 其表面积显著增加。纤维线密度是决定滤材过滤效率和过滤阻力的重要参数, 对于定量的滤材, 纤维越细, 滤材的表面积越大, 过滤效果、吸附效果越好。
- (2) 熔喷法工艺是一种特殊的非稳态喷丝成网工艺, 生成的超细纤维粗细不一, 即使同一根纤维其粗细也不一样, 熔喷纤维的直径是个平均值, 其直径呈对数正态分布。这种纤维表面的不均匀性不利于捕捉过滤粒子。

熔喷工艺生产超细纤维的缺点^[90-91]: 目前, 由于熔喷超细纤维的研究应用进一步成熟, 不少国内外用户及厂家不满足其现有状况, 特别是用作过滤材料还是存在过滤效率不是很高、纤维直径不够细的问题。由于新的科技将增加对高价值熔喷织物的需求, 目前需要制造更细的纤维来满足用户的需求。熔喷法制造的纤维与静电纺制造的纳米纤维的比较, 见表 5-1。

纺粘(或熔纺)非织造布的制作与熔喷法类似, 是将熔融聚合物通过纺丝头的喷丝孔挤压纺丝开始。这样形成的长丝直接在空气中急冷和依靠吹风机喷射进行延伸。这样, 长丝在下降期间通过机械、空气力学或者静电而取向、分离, 形成在动态的运输带上的任意安排堆积成网。这种纤维纤度较粗 ($15\sim 20\mu\text{m}$), 比纳米纤维的纤度大约两个数量级。由该纤维制成的过滤介质虽有强度但难以剥离。从而增加了介质的重量。

表 5-1 熔喷法制造的纤维与静电纺制造的纤维的比较

(1) 直径的比较

纤维类型	纤维直径范围, 微米	纤维线密度范围, 旦尼尔
静电纺丝制造的纳米纤维	0.04—2	0.00002—0.06
熔喷法制造的纤维	2—10	0.03—1

注: 旦尼尔的计算是以纤维密度决定的, 常用聚合物的密度从 0.92(PP)到 1.14(PA66)到 1.38(PET)

(2) 比表面积的比较

纤维类型	纤维直径, 微米	纤维表面积 m^2/g
静电纺丝制造的纳米纤维	0.05	80
熔喷法制造的纤维	2.0	2

(3) 纤维网单位克重的比较

	基本重量范围 (g/m^2)
静电纺纳米纤维网	0.02—0.5
熔喷法纤维网	5—200

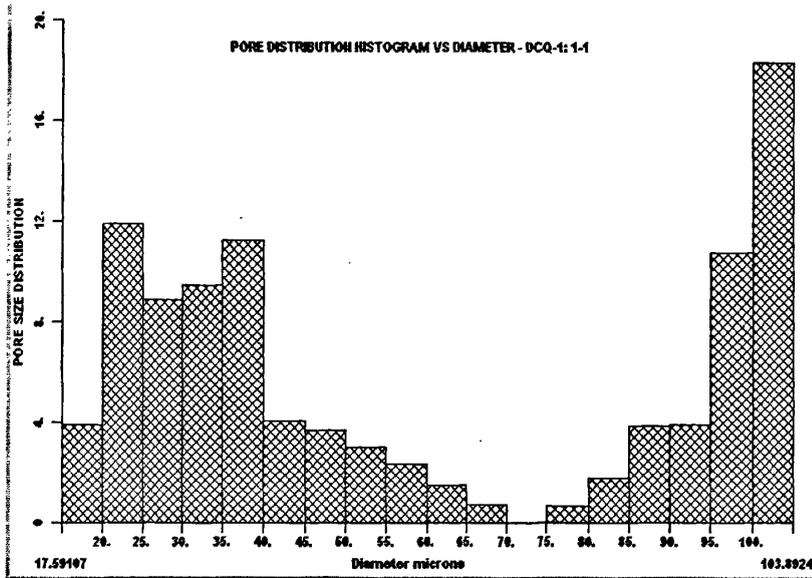
第三节 纳米纤维毡与基布（纺粘无纺布）的孔径测试与分析

在这个实验中，由于纳米纤维层强力低，不能单独测试孔径，所以我们测试了纳米纤维层与纺粘无纺布复合体的孔径。纳米纤维层是由 PVA 水溶液静电纺丝得到的。孔径的测试是在东华大学进行的，孔径及孔径分布测试采用美国 PMI (Porous Materials Inc.) 流体孔率仪 CFP-1100 AI。美国 PMI 公司研制的流体孔率仪可测量所有重要的过滤性能。该仪器由调节器、一组高低流量传感器、电动计量阀、进排气阀、样品室组成。压缩空气从调节器经流量传感器进入样品室，流量大小则由流量传感器监控。它运用压缩空气通过被溶剂润湿的多孔材料孔隙（毛细管道）时，测出流量与压力的关系曲线，从而计算出材料的最大孔径、平均孔径、孔径分布等各项指标。

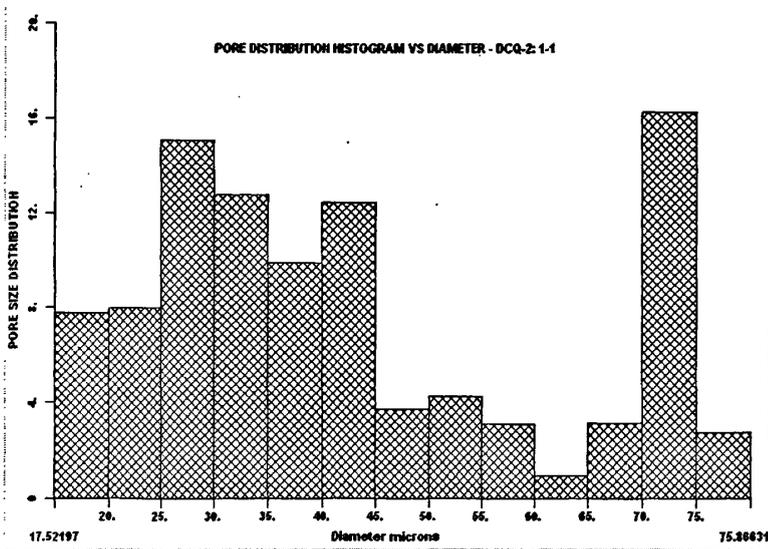
测试原理是以气/固表面代替液/固表面。将用于测试的样品用液体浸湿，使液/固（多空介质）界面的自由能小于固/气界面的自由能。这种液体的表面能必须小于固体的表面能。该液体自发的充满样品中所有的微孔，从微孔中去除湿润液体的相反过程则不是自发的。饱和湿样品中的毛细孔道内充满液体，为了从微孔中去除液体，须在样品的一面逐渐增加压力，用气体置换液体，增加气/固界面面积，也增加了表面自由能。

试样分别为基布（纺粘无纺布）及基布与纳米纤维复合体。按照仪

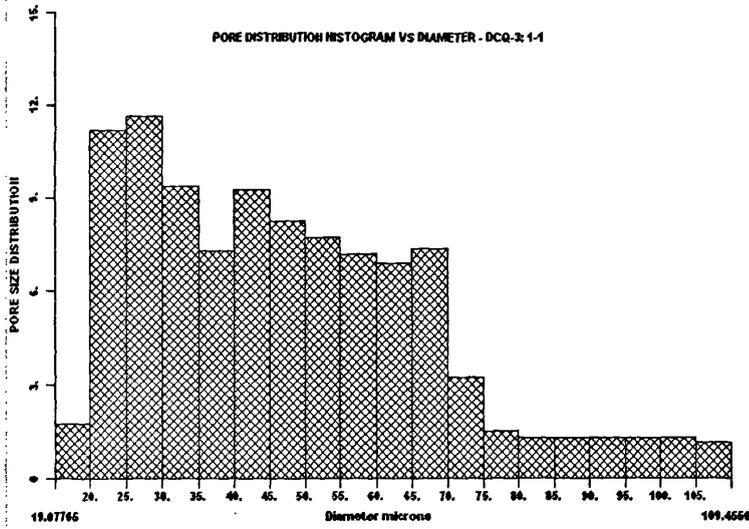
器标准，每种试样中随机剪取 3 块样品进行测试，测试结果如下，图 5-3 中的 (a)、(b)、(c) 分别为基布中 3 块样品的孔径分布图，表 5-2 中为每块样品中孔径的计算值，表格中的离散值即指变异系数，计算过程参照纺织材料实验技术^[94]；同样，图 5-4 中的 (a)、(b)、(c) 分别为基布与纳米层复合体中 3 块样品的孔径分布图，表 5-3 分别为相应的孔径测量计算值。



(a)



(b)

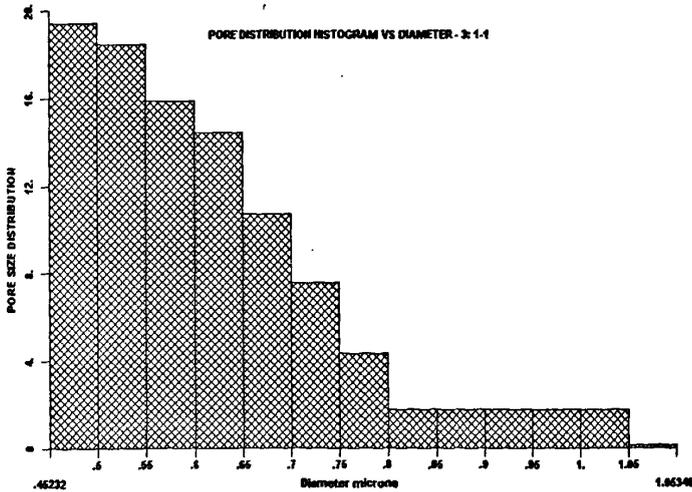


(c)

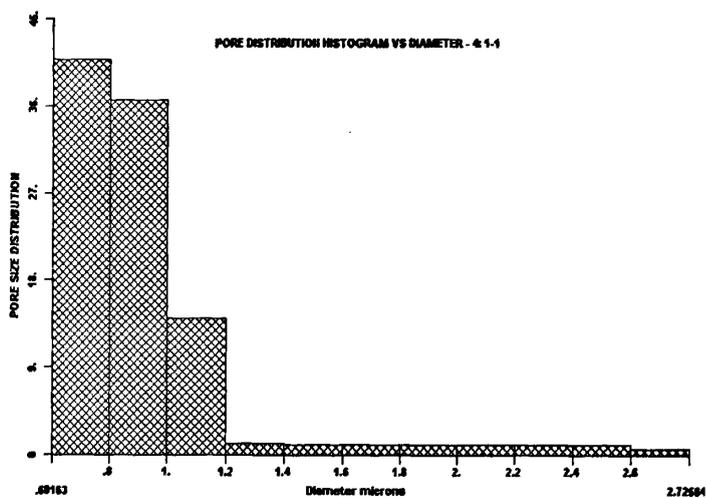
图 5-3 (a)、(b)、(c)为基布的孔径分布图

表 5-2 基布孔径测量值

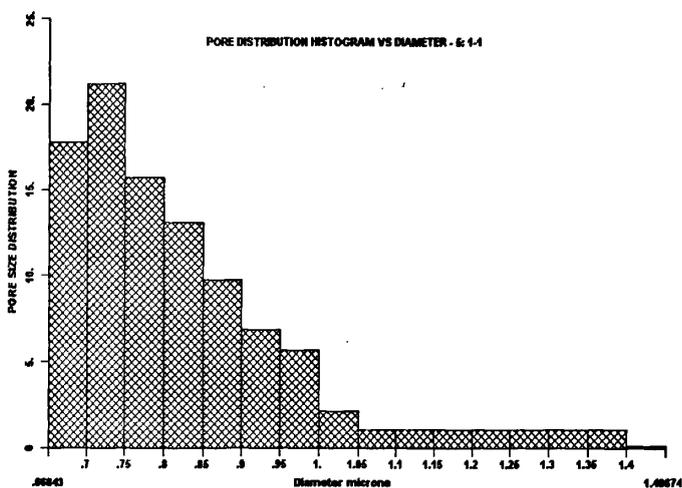
	a	b	c	三块样品平均值
平均孔径	45.6499 μm	35.5838 μm	44.7474 μm	41.9937 μm
最小孔径	17.5911 μm	17.5220 μm	19.0777 μm	18.0636 μm
最大孔径	103.8924 μm	75.8663 μm	109.4556 μm	96.4047 μm
孔径离散度	70%	61%	41%	55%



(a)



(b)



(c)

图 5-4 基布+纳米层复合体孔径分布图

表 5-3 基布+纳米层复合体孔径测量值

	a	b	c	三块样品平均值
平均孔径	0.5883 μm	0.8360 μm	0.7808 μm	0.7350 μm
最小孔径	0.4523 μm	0.6816 μm	0.6684 μm	0.6008 μm
最大孔径	1.0534 μm	2.7258 μm	1.4067 μm	1.7286 μm
孔径离散度	24%	43%	31%	35%

比较表 5-2、表 5-3，纳米纤维与基布复合体的孔径离散度明显小于基布的孔径离散度。并且，基布的最小孔径为 $18.0636\mu\text{m}$ ；而铺上纳米层后，最大孔径仅为 $1.7286\mu\text{m}$ ，最小孔径为 $0.6008\mu\text{m}$ ，也就是纳米纤维层的孔径远远小于基布的孔径，所以说明基布与纳米层复合后过滤性能的提高完全取决于纳米纤维的性能。

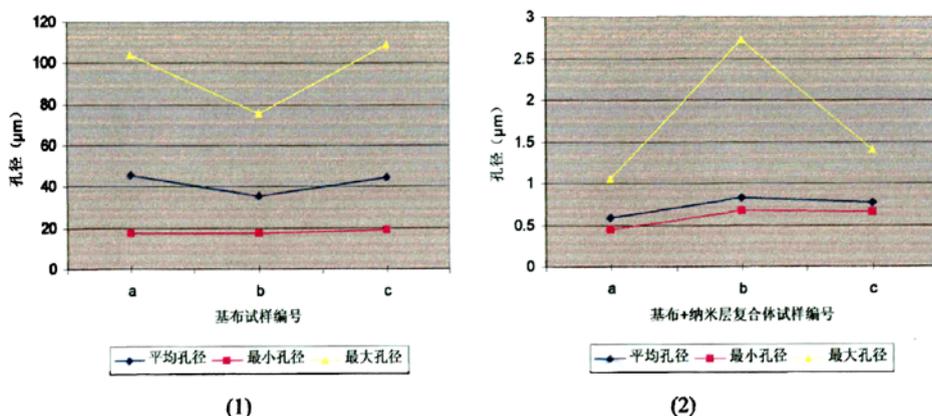


图 5-5 不同材料最大孔径、最小孔径和平均流体孔径的比较
(1)基布的孔径关系图 (2)基布+纳米层复合体孔径关系

对测得的平均流体孔径、最小孔径值和最大孔径值作折线图发现(见图 5-5)，两者曲线具有一致走势。并且发现最大孔径与平均孔径并不是一一对应的关系，即最大孔径大，不一定对应的平均孔径大。由此进一步证明了平均流体孔径可以作为分析流体对材料过滤性能的一个有效工具。另外，当对比基布试样及基布+纳米层复合体的最大孔径、最小孔径和平均孔径时，可以明显地看出其数值的差异，后者几乎是前者的 40 倍，这可以充分地看出纳米层优越的过滤性能。

第四节 纳米纤维毡及其与基布复合体的过滤效率及过滤阻力的测试分析

本论文中过滤效率及阻力的测试是在捷克里贝莱兹技术大学完成

的。在这个实验中，由于纳米纤维层强力低，不能单独测试其性能，所以我们测试了不同克重的纳米纤维层与基布复合体的过滤性能（过滤效率、压降）。纳米纤维层是由 PVA 水溶液静电纺丝得到的，PVA 纳米纤维常温下不会再溶解于水中。

过滤效率和过滤阻力的测定方法有数字粒子计数法、钠焰法、DOP 法等。本实验中对基布及纳米纤维层的过滤性能采用的是钠焰法。

钠焰法测试原理为：一定浓度的氯化钠水溶液用洁净压缩空气经专用喷雾器雾化后引到干燥气流中使雾滴的水分蒸发，形成亚微米级多分散固体氯化钠气溶胶，即实验尘。含尘空气流过被测滤料，过滤前后气溶胶浓度之比的百分数即为被测滤料的透过率，气溶胶浓度是用钠火焰光度计法测出相应的光电流值，压差即为被测滤料的过滤阻力。过滤效率的计算公式为

$$\eta = 1 - K = \left[1 - \frac{A_2 - A_1}{\varphi A_0} \right] \times 100\% \quad (5-3)$$

其中， η 为被测滤料的过滤效率； K 为被测滤料的透过率； A_1 滤前实验尘的光电流值； A_2 滤后实验尘的光电流值； A_0 检测台的本底光电流值； φ 检测台的自吸收系数。

实验将不同克重的纳米纤维分别放置在纺粘或熔喷基布上，在复合后测试其过滤性能。测试结果见表 5-3、表 5-4。

测试的方法是高效过滤器方法（HEPA），即钠焰法，按英国标准 BS4400 进行。这种方法以 NaCl 气溶胶微粒平均粒径为 0.6 μm ，将其渗透进测试试样，过滤速率为 5 米/分钟（5m/min），测试面积为 100 cm^2 ，测试装置为捷克生产的过滤性能测试仪。测试结果如下：

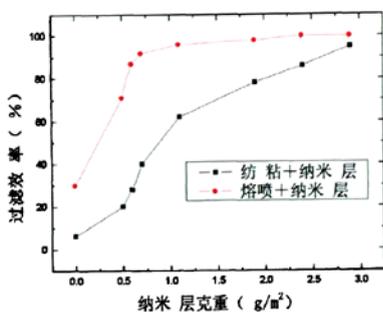
表 5-4 过滤效率的测试

纳米纤维层的重量 g/m^2	0	0.5	0.6	0.7	1.1	1.9	2.4	2.9
过滤效率 $\eta(\%)$								
纳米纤维与纺粘无纺布复合	6	20	28	40	62	78	86	95
纳米纤维与熔喷无纺布复合	30	71	87	92	96	98	100	100

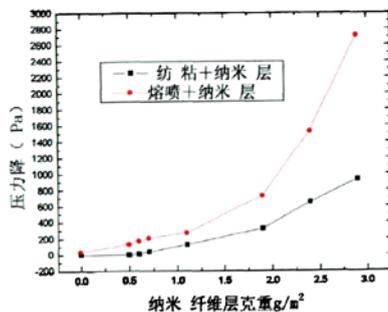
表 5-5 过滤压力降的测试

纳米纤维层的重量 g/m^2	0	0.5	0.6	0.7	1.1	1.9	2.4	2.9
压力降(Pa)								
纳米纤维与纺粘无纺布复合	0	0	11	35	126	320	650	930
纳米纤维与熔喷无纺布复合	35	132	170	210	270	730	1530	2720

注：表 1—2 中纺粘无纺布与熔喷无纺布的克重均为 $15 g/m^2$



(a) 过滤效率的比较



(b) 压力降的比较

图 5-6 纺粘无纺布+纳米纤维层复合体与熔喷无纺布+纳米纤维层复合体的过滤效率及压力降的对比

由表 5-4 及图 5-6(a) 中可见，在纳米纤维层的克重相同时，熔喷无纺

布+纳米纤维复合体的过滤效率明显高于纺粘无纺布+纳米纤维层复合体。并且熔喷基布的过滤效率为 30%，基布上纳米纤维层克重仅达到 0.7 g/m^2 时，过滤效率就可以增加到 92%，在纳米纤维层克重为 2.4 g/m^2 时，过滤效率达到 100%。同样，在以纺粘无纺布为基布时，只需在基布上多纺一些纳米纤维，在纳米纤维层克重为 2.9 g/m^2 时，过滤效率也达到了 100%，而所用的纺粘无纺布自身的过滤效率仅为 6%。这些结果充分说明了纳米纤维在提高过滤效率方面的显著作用，结合过滤机理，证实了纤维越细，填充的越密实、越均匀，所能过滤的粒子越小，过滤效率越高。

从表 5-5 及图 5-6(b)中可以发现，在纳米纤维层的克重相同时，熔喷无纺布+纳米纤维复合体的压力降明显高于纺粘无纺布+纳米纤维层复合体。在纳米纤维层克重为 1.9 g/m^2 时，基布+纳米层复合体的压力降急剧增加。这也说明，纤维越细，过滤效率越高，相应的过滤阻力也会越大，但是，过大的压力降会影响透气性。

以上分析说明各种基布加入纳米层后过滤效率均明显提高，压力降也明显增大。

第五节 基布（纺粘无纺布）与纳米纤维层的扫描电镜图

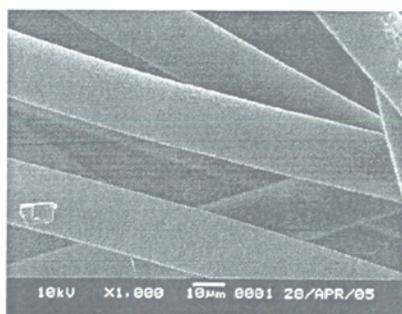


图 5-7 基布扫描电镜图，放大倍数为 1000 倍（纤维直径约为 $12\mu\text{m}$ ）

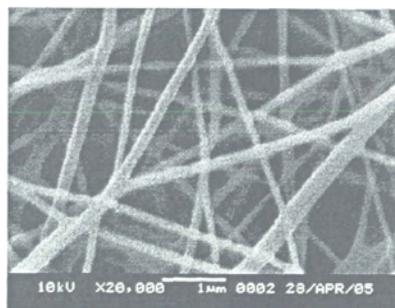


图 5-8 纳米层的扫描电镜图，放大倍数 20000 倍（平均直径约为 250nm ）

比较图 5-7、5-8 的电镜图，基布的纤维直径为 $12\mu\text{m}$ ，而纳米层的纤维直径约为 250nm ，相差约两个数量级。直径的急剧减小，是导致纳米

纤维过滤效率大大提高的主要因素,这也上述图 5-2 中过滤机理的论述是一致的。

第六节 本章结论

静电纺纳米纤维由于直径小(本文中直径是200nm左右),从而具有极大的比表面积、极大的表面积一体积比,在成型的网毡上有很多微孔,因此有很强的吸附力以及良好的过滤性能。文中通过一系列实验,测试了纳米纤维孔径、过滤效率、过滤阻力(压力降),结论如下:

- (1) 将纳米纤维层铺在基布(纺粘无纺布)上复合后,分别测试复合体孔径及基布孔径,发现纳米纤维层的孔径比基布孔径约小于两个数量级,并且纳米纤维层孔径分布均匀,离散度小。
- (2) 在基布上铺上纳米纤维层复合后,过滤效率明显增加,压力降也明显增加。其中,在克重为 15 g/m^2 、平均粒径为 $0.6\mu\text{m}$ 、过滤效率为30%、压力降为35Pa的熔喷无纺布上铺上克重为 2.4 g/m^2 的纳米纤维层复合后,过滤效率能达到100%,但相应的压力降增加到1530Pa。同样的结果也出现在纺粘无纺布与纳米纤维层复合体上。

第六章 结论及课题展望

论文通过采用传统实验室静电纺丝装置来纺制纳米纤维，全面研究了不同工艺条件下纳米纤维结构，采用正交试验优化了纺丝工艺，得出了浓度和溶液的导电性是影响纳米纤维结构最主要的影响因素。在此基础上，深入探讨了纺丝液导电性对静电纺纳米纤维的影响，在理论上阐述了溶液导电性对静电纺射流直径沿轴向变化的机理，以及研究了溶液导电性对射流稳定长度的影响机理。由于传统静电纺工艺产量太低，而且得到的样品不均匀，面积小（不到 100cm^2 ），论文中研发了一种新型的静电纺喷头，并探讨了新工艺的机理，对新工艺下纺制的纤维形态进行了研究，并对新喷头条件下制造的均匀的纳米纤维毡进行了过滤性能的测试及分析。

第一节 研究结论

1 静电纺聚丙烯腈（PAN）纳米纤维与聚乙烯醇(PVA)纳米纤维的研究

采用传统的实验室立式静电纺丝装置来纺制聚丙烯腈（PAN）与聚乙烯醇（PVA）纳米纤维毡。研究了质量分数、电压、针孔孔径、纺丝液中 LiCl 的含量、接受距离等参数对纤维直径的影响，采用扫描电镜来观察纤维的直径及其形态。采用正交试验设计法，发现纺丝液的质量分数与纺丝液中 LiCl 的含量是影响纤维直径最重要的参数。经过优化，纺制出最小直径为 98nm 的纳米纤维。

实验中发现对于聚丙烯腈纳米纤维来说，电解质 LiCl 的加入对于顺利纺制纳米纤维是极其重要的。纺丝液中聚丙烯腈的质量分数与纺丝液中 LiCl 的含量对纳米纤维的直径的影响最大。并发现在能正常纺丝的前提下，加入聚丙烯腈的质量分数越小，纺制出的纳米纤维直径越小；纺丝液中 LiCl 的含量为 1% 时纺制纳米纤维的效果最好。

高聚物溶液中 LiCl 的含量与溶液浓度是来自纺丝溶液本身影响静电纺过程的最重要的条件参数。通过 DSC 及 X-衍射发现不同的 LiCl 含

量并没有影响纳米纤维的热性能及结晶度、结晶速率等；而在固定 LiCl 质量分数为 1% 的情况下，对不同质量分数静电纺纤维的 X 衍射图作了比较，随质量分数降低， 2θ 为 17° 附近的衍射峰逐渐退化。

在研究纺丝液质量分数与纺丝液中 LiCl 的含量对聚乙烯醇 (PVA) 纳米纤维形态及直径大小、分布的影响时发现，纤维直径随纺丝液质量分数的增加而显著增大，同时也发现 LiCl 的含量增多时纤维直径增大。结论与纺制 PAN 纳米纤维的情况一致。特别的地方为增加纺丝液质量分数或增加 LiCl 的含量，PVA 纳米纤维中的串珠现象逐渐消失。

2 纺丝液的导电性对静电纺纳米纤维的作用机理研究

纺丝液导电性是影响静电纺的主要参数之一，同时，它影响着射流的表面电荷，是影响射流不稳定性的主导可控因素。由于纺丝液的导电性是研究静电纺丝过程、形态、成形、直径等最为关键的因素，本文深入地探讨了以下内容：

(1) 聚丙烯腈溶液 (PAN/DMAC 溶液) 浓度在 4wt%、6wt%、8wt%、10wt% 条件下，不添加盐和加入不同种类盐 (LiCl; NaNO_3 ; NaCl; CaCl_2) 后配置静电纺丝溶液，发现溶液的导电性的大小排列顺序为：LiCl > NaNO_3 > CaCl_2 > NaCl > 无盐。其中 LiCl 对溶液的导电率的影响程度最大。

(2) 盐的加入是微量影响了溶液粘度与剪切应力，在纺丝液浓度为 4wt% 时，盐的加入会使纺丝液的粘度及剪切应力略有上升，而在纺丝也浓度大于 4wt% 时，盐的加入均使纺丝液的粘度及剪切应力略有下降。但远远小于纺丝液自身浓度的变化对粘度及剪切应力的影响。聚丙烯腈溶液粘度及剪切应力总体仍因浓度变化而变化。

(3) 提出了静电纺丝中从部分电荷到满电荷时情况下纤维直径沿纤维轴向变化的量纲关系的规律。并采用 PAN/DMAC 溶液来验证了这个规律，氯化锂用来控制表面电荷。实验说明了射流沿轴向半径的变化依赖于盐的含量，本实验的理论预测与实验数据相当吻合。

(4) 对射流稳定长度随射流表面电荷的增加而减小的规律给出了理论推导。用 PAN/DMAC 溶液来验证了这个规律, 氯化锂用来控制表面电荷。实验说明了随着溶液导电率的增加, 射流的稳定长度变短, 静电纺丝的不稳定现象提早发生。

3 新型静电纺喷头的研究开发与静电纺丝小样机的研制

传统的静电纺纳米纤维装置走向工业化存在的主要问题是: 1. 静电纺丝装置由于仅采用单喷丝孔, 纺制出的均匀纤维毡面积很小 (不到 100cm^2); 2. 产量低 ($1\text{mg}\sim 1\text{g}$)。本文克服传统实验室静电纺丝设备的缺点, 实验室自主设计了新型静电纺丝装置, 与传统实验室所用的有针头的静电纺丝装置进行了比较, 该装置中的新型喷头能同时产生多根纳米纤维。

(1) 本文对新型静电纺丝工艺的理论进行了研究, 从理论上推导了电场强度与纺丝液表面张力的关系式, 同时也推导了能纺出纳米纤维的临界电压与场强及表面张力间的关系式, 并发现与传统静电纺丝的关系式比例关系一致, 而系数不同。

(2) 对新型静电纺喷头制造的纳米纤维的沉积形态进行了系统研究, 可以从沉积形态图上清晰辨别射流根数, 并得出了射流根数与工艺参数间的规律。从纳米纤维沉积的形态图来看, 传统的静电纺丝工艺由于只有一根纤维产生, 所以沉积形态图上为单一的一个圆环; 而采用本论文研发的喷头后, 同时有多根射流出现, 并且可以从沉积形态图上清晰辨别射流根数, 并得出了射流根数与工艺参数之间的规律, 发现射流数目随着电压的增加而增多, 而随溶液浓度的增加而降低的。

(3) 对新型静电纺丝的工艺参数 (纺丝液浓度、接受距离及电压) 进行了系统研究, 得出纤维细度与工艺参数的关系, 电镜图上可以看见许多串珠, 分析了串珠形成原因。

(4) 对新型静电纺丝小样机进行了成功试制。能够生产直径范围在 $80\text{nm}\sim 1000\text{nm}$ 、宽度 30cm 、长度无限长的环保型纳米纤维毡。

4 静电纺纳米纤维的过滤机理及性能的研究

静电纺纳米纤维由于直径小，从而具有极大的比表面积、极大的表面积-体积比，在成型的网毡上有很多微孔，因此有很强的吸附力以及良好的过滤性能。在研究纳米纤维过滤机理的基础上，本文进行了过滤性能的测试。但由于纳米纤维自身强力太低，所以本文以作为过滤材料的熔喷无纺布及纺粘无纺布做为基布，将纳米纤维层纺制在基布上面，复合后，测试了基布及纳米层的过滤效率、过滤阻力（压力降）及孔径，研究结论如下：

(1) 在基布上铺上纳米纤维层复合后，过滤效率明显增加，压力降也明显增加。其中，在克重为 15 g/m^2 、过滤效率为30%、压力降为35Pa的熔喷无纺布上铺上克重为 2.4 g/m^2 的纳米纤维层复合后，过滤效率能达到100%，但相应的压力降增加到1530Pa。同样的结果也出现在纺粘无纺布与纳米纤维层复合体上。

(2) 将纳米纤维层铺在基布（纺粘无纺布）上复合后，分别测试复合体孔径及基布孔径，发现纳米纤维层的孔径比基布孔径约小于两个数量级，并且纳米纤维层孔径分布均匀，离散度小。

第二节 课题展望

1 完善新型静电纺小样机，研制新型静电纺样机

(1) 本文研发的新型静电纺小样机，目前能够生产直径范围在 80nm — 1000nm 、宽度 30cm 、长度无限长的环保型纳米纤维毡。这台小样机还需要做些完善工作，主要是改善自动化程度。

(2) 为满足工业化应用的需要，本文必须生产不同幅宽的纳米纤维毡，而目前本文生产的宽度固定在 30cm 。这有待于进一步改善机械条件。

2 对新、旧静电纺丝的机理进行对比研究

前人对传统静电纺丝的机理进行了深入的研究，本论文中对新型静电纺丝的机理也做了全面研究，但对二者间的机理的同异点本论文没有做深入研究，研究二者的同异点对静电纺丝概念的拓展、对静电纺丝能工业化生产都是及其重要的。这也是今后研究工作的重点。

3 试制新型静电纺纳米纤维过滤器

目前国内外通常用的高效空气过滤器设备，是在空气送风口采用由框架密封，安装上世纪五十年代左右发明的超细玻璃纸制成的、并且只能做成折叠式结构用胶膜密封的高效过滤器来过滤空气中的微小粒子。该传统结构高效过滤器制作、安装复杂，阻力大，过滤 $\geq 0.3\mu\text{m}$ 微粒，效率为 99.97%，过滤速度 0.025 米/秒时，初阻力达 235.44 帕，能耗大，噪声高，价格昂贵，有粘胶气味，对环境产生污染，不耐湿，无法修补，废弃过滤器处理困难。今后本文的研究工作包括

(1) 试制新型静电纺纳米纤维过滤器

(2) 采用静电纺纳米纤维高效过滤器替代品来克服现有超细玻璃纤维的缺点；并研究新型过滤机理、系统测试过滤性能。

4 开发多种具有其他用途的静电纺纳米纤维

本论文中为了研究的需要，纺制了聚丙烯腈 (PAN) 纳米纤维和纺制了可生物降解的绿色环保聚乙烯醇 (PVA) 纳米纤维。今后要开发多种具有其他用途的静电纺纳米纤维，主要目标是开发医用静电纺纳米纤维，比如 DNA 纳米纤维、甲壳素纳米纤维等。可以用于组织工程、人造器官、药物传递和创伤修复等。

参考文献

1. Formhals A. US patent 1,975,504, 1934
2. Formhals A. US patent 2,160,962, 1939
3. Formhals A. US patent 2,187,306, 1940
4. Formhals A. US patent 2,323,025, 1943
5. Formhals A. US patent 2,349,950, 1944
6. Vonnegut B, Neubauer RL. J of Colloid Science[J]. 1952, 7:616
7. Drozin V G. J of Colloid Science 1955,10:58
8. Simons H L, U S Pat, 3 280 229[P] 1966
9. Baumgarten P K. J of Colloid and Interface Science[J]. 1971, 36:71-79
10. Larrondo L, Manley R ST J. Journal of Polymer Science, Polymer Physics Education[J]. 1981, 19:909-920
11. Larrondo L, Manley R ST J. Journal of Polymer Science, Polymer Physics Education[J]. 1981, 19:921-932
12. Larrondo L, Manley R ST J. Journal of Polymer Science, Polymer Physics Education[J]. 1981, 19:933-943
13. Doshi J, Reneker D H. Journal of Electrostatics[J]. 1995,35:151-160
14. Srinivasan G, Reneker D H. Polymer International[J]. 1995,36:195-201
15. Reneker D H, Chun I. Nanotechnology[J]. 1996,7:216-223
16. Kim J, Reneker D H. Polym Eng Sci[J]. 1999, 39(5):849-854
17. Kim J, Reneker D H. Korea Poly Compos[J].1999, 20(1):124-131
18. Fong H, Chun I, Reneker D H. Polymer[J]. 1999,40:4585-4592
19. Fong H, Reneker D H. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics.1999,37:3488-3493
20. Formhals A. Process and Apparatus for Preparing Artificial Thread. U.S. patent 1,975,504, October 2, 1934
21. Fong H, Reneker D H. Electrospinning and the Formation of Nanofibers. Structure Formation in Polymeric Fibers. 2000: 225-246

22. Buer S C, Ugbolue et. al. Electrospinning and properties of some nanofibers. *Textile Research Journal*, 2001, 71 (4): 323-328
23. KIM J S and Reneker D H. Polybenzimidazole Nanofibers Produced By Electrospinning. *Polym. Eng. Sci.*, 1999, 39 (5): 849-854
24. Fong H, Reneker D H. Structure Formation in Polymer Fibers. Hauser, 2000, p.225
25. Fong H and Reneker D H. Elastomeric Nanofibers of Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2000, 37 (1): 3488-3493
26. Fong H, Liu W, et. al. Generation of electrospun fibers of nylon 6-montmorillonite nanocomposite. *Polymer*. 2002, 43 (3): 775-780
27. Stephens J S, Frisk S, et. al. Real Time Raman Studies of Electrospun Fibers, *Appl. Spect.* 2001, 55 (10): 1287-1290
28. Spivak A F, Dzenis Y A and Reneker D H. A Model of Steady State Jet In the Electrospinning Process. *Mechanics Research Communication*, 2000, 27 (1): 37-42
29. Yarin A L, Koombhongse S, et. al. Bending instability in Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Physics*, 2001, 89 (9): 3018-3026
30. Boland E D, Wnek G E et. al. Tailoring Tissue Engineering Scaffolds using electrostatic processing Techniques: A Study of Poly(Glycolic Acid) Electrospinning, *J Macromol SCI. Pure appl. Chem. A* 38 (12): 231-243
31. Deitzel J M., Kleinmeyer J D, et. al. The effect of processing variable on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer* 2000 42 (1): 261-272
32. Deitzel J M, Kleinmeyer J D et. al. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer*, 2001, 42 (19): 8163-8170
33. Ko F K. Textile composites for the new millennium. *Textile Asia*. 2001, 32 (11): 25-28
34. Ross S E. Electrospinning: The quest for nanofibers, *International Fiber Journal*

- 2001,16 (5) :50-53
35. 张锡玮,夏禾等.静电纺丝法制备纳米级聚丙烯腈纤维毡.塑料.2000,29(2):
16-19
36. Zeng Jing,Chen Xuesi, Xiabin Jing. Biodegradable Ultrafine Fibers Prepared by
Electrospinning. 2002 International Conference on Advanced Fiber Materials,
2002. 69-70
37. Grafe T, Graham K. Polymeric Nanofibers and Nanofiber Webs: A New Class of
Nonwovens. International Nonwoven Journal. Spring 2003: 51-56
38. Ross S E.Electrospinning:The Quest for Nanofibers International Fiber
Journal.2001,16(5):50-53
39. Taylor G.Proc Roy Soc London A,1969,313:453-475
40. 吴大成, 杜仲良. 纳米纤维. 化学出版社: 北京,2003 年第一版
41. Doshi J,Recker D H .Electrospinning Process and Application of Electrospun
Fibers.Journal of Electrostatics,1995,35:151-160
42. Hendricks C D, Schneider J M. Stability of a cylindrical droplet under the
influence of surface tension and electrostatic force, American Journal of Physics
1963;31:450-453.
43. Hohman M M, Shin Y M; Rutledge G and Brenner M P. Electrospinning and
Electrically Forced Jets: I. Stability Theory, Phys. Fluids.2001,13:2201.
44. Fang X, Reneker D H, DNA fibers by electrospinning[J], J Macromolecular
Sci-Phys,1997, B36:169-173.
45. Baumgarten K, Reneker D H. Electrospinning nanofibers from polyethylene
oxide aqueous solution, Internal report, Maurice Morton Institute of Polymer
Science:University of Akron, Ohio 1999.
46. Hohman M M,Shin Y M, Rutledge G. and Brenner M P, Electrospinning and
Electrically Forced Jets: II. Applications, Phys. Fluids,2001,13:2221.
47. Shin Y M, Hohman M M, Brenner M P, Rutledge G C. Experimental
Characterization of Electrospinning: the Electrically Forced Jet and Instabilities,

- Polymer,2001,42:9955.
48. David R. Salem Structure Formation in Polymeric Fibers. Hanser Publishers, 2000, Cincinnati,USA,225-246
49. Yarin A. L., Koombhongse S. et. al. "Taylor Cone and Jetting from Liquid Droplets in Electrospinning" Journal of Applied Physics, 2001, 90 (10): 4836-4846
50. 亚别斯基等著.施祖培等译.高速纺丝—科学与工程.1991 第一版.中国石化出版社.北京:79-83
51. Zong X H, Kim K, Fang D F, et.al. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membrane.Polymer,2002,43 :4403-4412
52. 张旺玺,王艳芝,刘建军等.碳纤维前驱体聚丙烯腈原丝.合成纤维,1998,28(1):11-15
53. 汪荣鑫.数理统计.1986年.西安交通大学出版社.: 55
54. 傅献彩,沈文霞.南京大学物理化学教研室编.物理化学(下册).2000 第四版.北京:高等教育出版社.
55. 上海市科学技术交流站组编,正交试验设计法.1975年,上海人民出版社,
56. [日]奥野忠一著,牛长山,张永照译.试验设计方法.1984年.机械工业出版社.
57. 周浩生,冼福生,高良润.双流体式静电喷头特性的试验研究.江苏理工大学学报,1996,17(3):1-4
58. Therona S A, Zussmana E, Yarin A L. Experimental investigation of the governing in the electrospinning of polymer solutions. Polymer 2004,5:2017-30.
59. Demir M M, Yilgor I, Yilgor E, Erman B. Electrospinning of polyurethane fibers.Polymer 2002,43:3303-9.
60. 金离尘.盐类对腈纶干湿法纺丝原液及成品纤维性能的影响: I.盐类对腈纶溶解性能及其粘度的影响.合成纤维工业.1991,14(2):30-33
61. 金离尘.盐类对腈纶干湿法纺丝原液及成品纤维性能的影响: II氯化锂对聚丙烯腈溶液粘度的影响.合成纤维工业.1991,14(3):23-28
62. Wan Y Q, Guo Q, Pan N. Thermo-electro-hydrodynamic model for

- electrospinning process, *International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation*, 2004,7:5-8
63. He J H, Wan Y Q, Yu J Y. Allometric scaling and instability in electrospinning. *Int J Nonlinear Sci Numerical Simul* 2004,5:5-8
64. Ganan-Calvo A M, Cone-jet analytical extension of Taylor's electrostatic solution and the asymptotic universal scaling laws in electrospaying, *Phy. Rev. Lett.*, 1997,79(2): 217-220.
65. Spivak A F, Dzenis Y A. Dzenis. Asymptotic decay of radius of a weakly conductive viscous jet in an external electric field. *Appl Phys Lett* 1998,73(21):3067-9
66. Reneker D H, Yarin A L, Fong H, Koombhongs S. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solution in electrospinning. *J Appl Phys* 2002,587:4531-47
67. West B J. Comments on the renormalization group, scaling and measures of complexity. *Chaos, Solitons and Fractals* 2004,20:33-44.
68. He J H, Hao C. Effects of Size and pH on Metabolic Rate, *International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation*, 2003,4:429-432
69. Kuikka J T. Scaling Laws in Physiology: Relationships between Size, Function, Metabolism and Life Expectancy, *International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation*, 2003,4: 317-328
70. Kuikka J T. Fractal analysis of medical imaging, *International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation*, 2002,3: 81-88
71. Kirichenko V N, Petryanov-Sokolov I V, Suprun N N, Shutov A A. *Sov Phys Dokl* 1986,31:611
72. Feng J J. Stretching of a straight electrically charged viscoelastic jet. *J Non-Newtonian Fluid Mech* 2003,116:55-70.
73. Qin X H, Wan Y Q, He J H, Zhang J, Yu J Y, Wang S Y, *Polymer* 2004,45,6409
74. Wu D C, Yao Y Y. Preprints of International Symposim on Polymer Physics.

- Dali, China, June 1-5,2004,140-141
75. Krumova M., Lopez D, Benavente R, Mijiangos C, Perena J.M.,Polymer.2000,41,9265
76. David Lukas,Eva Kostakova, SandraTorres. Relationship Between Surface Tension and Electro Field Intensity for Electrospinning, International Textile Congress, 2004
77. Bailey A G. Electrostatic spraying of liquids. New York: Wiley,1988
78. Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their application in nanocomposite. Composites science and technology.2003,63,2223
79. Doshi J.Nanofiber-Based Nonwoven Composites: Properties and Applications. Nonwovens World.2001 (10) 4: 64-68
80. Doshi J, Mainz M H, Bhat G S. Nanofiber Based Nonwoven Composites: Properties, and Applications. Proceedings of the 10th Annual International TANDEC Nonwovens Conference Nov. 7-10, 2000: 1-7
81. 克莱德·奥尔著, 邵启祥译. 过滤理论与实践. 1982 第一版.国防科技出版社, 北京: 1-120.
82. C.N.戴维斯, 空气过滤, 1979 年第一版.原子能出版社, 北京
83. 许钟麟. 空气洁净技术原理. 1998 年第一版.同济大学出版社,上海.
84. 吉泽晋编, 许明镐等译, 空气洁净技术手册, 1985 年第一版,电子工业出版社.
85. Jones A M, Wadsworth L C.Advances in Melt Blown Resins, Tappi Proceeding:1986 Nonwoven Conference:23.
86. McCulloch W J.The History of the Development of Melt Blowing Technology.INJ, 1999, 1:66-72
87. 郭秉臣主编.非织造布学. 2002 年 8 月第一版.中国纺织出版社, 上海.
88. Shambaugh R L.A Macroscopic View of the Meltblowing Process for Producing Microfibers.Industrial and Engineering Chemistry Research,1988,27(12):2363

89. 韩亚, 李瑶君.熔喷聚氨酯弹性无纺布的研制及其力学性能.东华大学学报:自然科学版.2002,28(4): 84-87
90. 练军, 陆忠.熔喷非织造布过滤性能的研究.产业用纺织品.2002,20(9): 13-15
91. Youngchul Lee,Larry C,Wadsworth, Structure and Filtration Properties of Melt Blow Polypropylene Webs. Polymer Engineering Science,1990,30(22):1413-1419
92. Sanjiv R, Makan, Larry C,Wadsworth. Process Structure Property Relationships in Melt Blowing of Different Molecular Weight Polypropylene Resin,INDA.1991,3(2):21-34
93. Edward K, McNally. 用于尿布和其它卫生产品生产的新型熔喷技术. 第七届上海国际非织造布讨论会论文集, 1997, 108-112
94. 余序芬.纺织材料实验技术. 2004 年第一版.中国纺织出版社.北京:16

附录 学习期间发表文章、获奖等

1. Xiao-Hong Qin, Shan-Yuan Wang. Diameter varieties of electrospinning nanofibers effected by the contents of LiCl. The textile institute 83rd world conference. Shanghai.China. 2004.5.(ISTP 收录)
2. Xiao-Hong Qin, Shan-Yuan Wang, et. al. Effect of LiCl on electrospinning by PAN polymer solution: theoretical analysis and experimental verification. Polymer. 2004,45,6409 (SCI 源刊收录)
3. Xiao-Hong Qin, Shan-Yuan Wang, et. al. Effect of LiCl on the stabile length of electrospinning jet by PAN polymer solution. Material Letters.2005,59, 3102 (SCI 源刊收录)
4. Xiao-Hong Qin, Shan-Yuan Wang. Effect of solution conductivity on electrospinning jet. ICAFFPM .Shanghai.China. 2005.10(ISTP 收录)
5. Xiao-Hong Qin, Shan-Yuan Wang. Investigation on Deposited PVA nanofibers Fabricated by Needleless Electrospinning.The Fiber Society.New Jersy.USA.2005.10
6. Xiao-Hong Qin, Shan-Yuan Wang. The Study on the Filtration Properties of Electrospinning Nanofibers Journal of applied polymer science. Received.(SCI 源期刊)
7. Xiao-Hong Qin, Shan-Yuan Wang. Investigation on PVA Nanofibers Fabricated by a New Electrospinning Device.Nanotechnology. Received.(SCI 源期刊)
8. 覃小红, 王善元. 静电纺纳米纤维的工艺原理、现状及应用前景. 高科技纤维及应用, 2004, 2: 28
9. 覃小红等. 静电纺丝聚丙烯腈纳米纤维工艺参数与纤维直径的关系研究.. 东华大学学报. (已录用)
10. 覃小红, 王善元.静电纺纳米纤维过滤机理及过滤性能的研究. 东华大学学报. (已录用)

学习期间获奖情况

2002 年获得桑麻奖学金二等奖

2003 年获得学术科研优秀奖

2004 年获得钱之光奖学金一等奖

2004~2005 年获得东华大学博士创新基金（优秀）

致 谢

本论文的顺利完成，深得多方面的支持与帮助。感谢我的导师王善元教授在选题、研究及论文撰写时的悉心指导，从导师那里我学到了严谨的科研态度，缜密清晰的研究思路，刻苦执着的探索精神，使我终身受益；感谢东华大学理学院何吉欢老师对我在流体力学方面的指导；感谢捷克里贝莱兹技术学院 Jirsak O. 教授给我提供了在对方做访问学者的机会，在此期间，为我提供了良好的实验条件与经济支持，并感谢该学院 Lukas D. 教授那段时间对我课题理论研究上的指导；感谢徐敏特师傅帮助我做出实验所需仪器；感谢高亚英老师在我实验期间提供的无私帮助；感谢材料学院刘兆峰教授及王新威博士在课题初期为我提供了静电纺实验设备，使得我实验得以顺利进行；感谢本工作室所有朝夕相处的同学们；感谢我的父母、亲人在我攻读博士期间给予了我无私的支持和默默的鼓励。

特别感谢东华大学研究生部提供的博士创新基金资助。

最后，我衷心地感谢所有帮助过我、关心过我的老师和同学，在此，向他们送上我深深的祝福。