



不同结构聚四氟乙烯微纳米纤维的制备

王安拓, 李祥龙, 侯 腾, 周 静, 杨 斌

(浙江理工大学纺织科学与工程学院(国际丝绸学院), 杭州 310018)

摘 要:为实现聚四氟乙烯(PTFE)微纳米纤维结构的多样化、解决纤维形貌单一的问题,以聚环氧乙烷(PEO)或聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为载体黏合剂,与 PTFE 乳液混合配置纺丝液,利用静电-离心纺丝技术制备 PEO/PTFE 及 PVP/PTFE 初生纤维,分析纺丝液溶质比和纺丝液浓度对初生纤维可纺性的影响,并通过不同的后处理方式制备 PTFE 微纳米纤维。结果表明:当 PEO/PTFE 溶质比为 6:94,PVP/PTFE 质量比为 35:65 时,可纺出形貌较好的初生纤维,且初生纤维直径随纺丝液浓度的降低而减小;通过高温煅烧及乙醇浸渍的方法进行后处理,可以成功制备光滑表面、微球结构以及多孔结构 PTFE 微纳米纤维。研究结果为纤维微结构的开发提供了新思路。

关键词:聚四氟乙烯;静电-离心纺丝;微纳米纤维;可纺性;结构多样化

中图分类号: TS340.64

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)11-0758-05

Preparation of PTFE micro-nano fibers with different structures

WANG Antuo, LI Xianglong, HOU Teng, ZHOU Jing, YANG Bin

(College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk),
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to implement the diversification of polytetrafluoroethylene (PTFE) micro-nano fiber structure and solve the problem of single fiber morphology, polyethylene oxide (PEO) or polyvinylpyrrolidone (PVP) as a carrier adhesive was mixed with PTFE emulsion to prepare the spinning solution. The PEO/PTFE and PVP/PTFE precursor fibers were prepared by electrostatic-centrifugal spinning method. The effect of solute ratio and concentration of the spinning solution on the spinnability of precursor fibers was researched. Besides, PTFE micro-nano fibers were prepared by different post-processing methods. The result showed that the precursor fiber with a good morphology when the solute ratio of PEO/PTFE was 6:94 and the mass ratio of PVP/PTFE was 35:65. The diameter of precursor fibers decreased with the decrease of spinning solution concentration. The PTFE micro-nano fibers with smooth surface, microsphere structure and porous structure were successfully prepared by high-temperature calcination and ethyl alcohol impregnation technology. This result provides a new idea for the development of fiber microstructure in the future.

Key words: PTFE; electrostatic centrifugal spinning; micro-nano fiber; spinnability; structural diversification

0 引 言

聚四氟乙烯(PTFE)是一种具有优异物理、化学性能的高分子材料。PTFE 的化学稳定性、疏水

性、低表面能、低介电常数等性质使其广泛应用于复合材料加工、涂层涂覆、抗磨加工以及 5G 通讯等领域^[1-3]。PTFE 可以通过膜裂纺丝法、载体纺丝法、糊料挤出法等加工生产方式得到 PTFE 纤维,进一

收稿日期:2021-03-15 网络出版日期:2021-04-06

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LQ21E030011, LY21E030021)

作者简介:王安拓(1997—),男,山东泰安人,硕士研究生,主要从事微纳米纤维方面的研究。

通信作者:杨 斌,E-mail: yangbin5959@zstu.edu.cn

步展现出材料本身优异的性能,促进 PTFE 在纺织工业、建筑行业、医疗卫生及过滤等领域的发展^[4-6]。

PTFE 微纳米纤维是 PTFE 纤维超细化的产物,其尺度效应以及微纳米纤维的层层堆积使 PTFE 开发出更为优异的性能优势,从而开阔了更广泛的应用领域,如乳液分离、膜蒸馏等方面^[7-8]。目前的研究中,PTFE 微纳米纤维的制备是采用载体纺丝的方法,通常以 PVA 为载体黏合剂配置纺丝液制备初生纤维,而后在 380 °C 的环境下去除 PVA,得到 PTFE 微纳米纤维^[9]。然而,以 PVA 为载体配制的纺丝液中,PVA 用量较高,在总溶质的 30% 以上才能制备出形貌较好的纤维,纤维缺陷较多;且所制备纤维形貌结构单一,无法在纤维表面开发出特殊结构,实现 PTFE 微纳米纤维结构的多样化。

PTFE 微纳米纤维的制备一般利用静电纺丝技术,若考虑到纤维的产量,也可采用离心纺丝技术进行制备^[10]。而 PTFE 微纳米纤维主要应用于过滤领域,如空气过滤、水净化等,因此纤维膜的通透性是十分重要的因素。静电-离心纺丝技术是以离心纺丝为基础,外加静电牵伸作用制备纤维的一种纺丝技术,集中了静电纺与离心纺的优势^[11-13],在易于收集、保证纤维形貌的基础上还可制备出具有一定蓬松性的纤维膜^[14],因此十分适用于 PTFE 微纳米纤维的制备。

本文以 PEO 和 PVP 作为纺丝液载体黏合剂,通过静电-离心纺丝技术对初生纤维进行制备,研究了纺丝液溶质比与纺丝浓度对初生纤维形貌的影响,并通过不同的后处理方式对 PTFE 微纳米纤维进行制备,以实现 PTFE 微纳米纤维表面结构多样化。

1 实验部分

1.1 实验材料、试剂及仪器

试剂: PVP ($M_w = 1.3 \times 10^6$, 分析纯), PEO ($M_w = 5.0 \times 10^6$, 分析纯), 无水乙醇, 购自阿拉丁试剂上海有限公司; PTFE 乳液(固含量 60%), 购自中昊晨光化工研究院有限公司; 去离子水自制。

仪器: 磁力搅拌器(IKAC-MAG HS7, 广州仪科实验室技术有限公司), 磁力搅拌水浴锅(SHJ-2AB, 常州金坛良友仪器有限公司), 静电-离心纺丝机(自制), 干燥箱(CF-65, 深圳市台严科技有限公司), 马弗炉(SX2-5-12, 上海实研电炉有限公司), 管式炉(GSL-1100X-S, 合肥科晶材料技术有限公司), 恒温水浴振荡器(SHA-B, 天津赛得利斯实验分析仪器制造厂)。

1.2 纺丝液制备

PEO/PTFE 纺丝液的配制: 首先, 称取 4 g PEO 粉末与 96 g 去离子水混合, 在室温下用磁力搅拌器匀速搅拌 6 h, 得到质量分数为 4% 的均匀 PEO 溶液; 然后, 按不同溶质质量比要求将 PEO 溶液与 PTFE 乳液混合并用磁力搅拌器均匀搅拌 3 h, 得到不同质量比的 PEO/PTFE 纺丝液用于后续静电-离心纺丝实验。

PVP/PTFE 纺丝液的配制: 首先, 称取 30 g PVP 粉末与 70 g 去离子水混合, 用磁力搅拌水浴锅在 60 °C 的水浴条件下匀速搅拌 6 h, 得到质量分数为 30% 的均匀 PVP 溶液; 然后, 按不同溶质质量比要求将 PVP 溶液与 PTFE 乳液混合并用磁力搅拌器均匀搅拌 3 h, 得到不同质量比的 PTFE/PVP 纺丝液用于后续静电-离心纺丝实验。

1.3 静电-离心纺丝

静电-离心纺丝示意图及设备图参见文献[14], 设备主要由高速电机、高压电源、喷丝器、收集装置组成。将适量的 PVP/PTFE 或 PEO/PTFE 纺丝液置于喷丝器中进行纺丝, 根据要求选择合适的点胶针头并设置设备参数。纺丝完成后, 将纤维膜置于 60 °C 的干燥箱中烘干 2 h, 使纤维中残留的溶剂完全挥发。之后将样品保存于相对湿度 40% 以下的环境中以待进一步实验。纺丝过程中, 控制纺丝温度在 40 °C 左右, 相对湿度在 40% 以下。

1.4 纺丝参数

为研究纺丝液溶质质量比对微纳米纤维形貌的影响, 首先, 固定设备转速 2500 r/min, 收集距离设置为 15 cm, 点胶针头规格选择 30 G, 电压设置为 10 kV; 然后, 对于 PEO/PTFE 纺丝液, 保证纺丝液浓度为 30%, 分别配制 2:98、6:94、10:90 三种比例的纺丝液; 对于 PVP/PTFE 纺丝液, 保证纺丝液浓度为 40%, 分别配制 15:85、35:65、60:40 三种比例的纺丝液。

为研究纺丝液溶质浓度对微纳米纤维膜形貌的影响, 固定 PEO/PTFE 溶质比为 6:94, 分别配制浓度为 30%、28%、26% 的纺丝液; 同样, 固定 PVP/PTFE 溶质比为 35:65, 分别配制浓度为 42%、40%、38%、35% 的纺丝液。

1.5 纤维后处理

对于所制备的 PEO/PTFE 微纳米纤维膜, 将其放入马弗炉中进行高温煅烧, 起始温度设置为 25 °C, 煅烧温度为 380 °C, 升温速率为 2 °C/min, 保温时间为 12 min。

对于所制备的 PVP/PTFE 微纳米纤维膜,将其分为两部分,一部分放入马弗炉中进行高温煅烧,起始温度设置为 25 ℃,煅烧温度为 380 ℃,升温速率为 2 ℃/min,保温时间为 12 min;另一部分放入管式炉中在氮气环境下进行高温煅烧,起始温度设置为 25 ℃,煅烧温度为 360 ℃,升温速率为 2 ℃/min,保温时间为 12 min,煅烧后将该纤维膜浸渍于 60% 的无水乙醇中进行水浴震荡处理,水浴温度为 60 ℃,水浴振荡器转速设置为 200 r/min,震荡时间为 24 h。

1.6 测试与表征

纤维膜制样镀金后,通过扫描电子显微镜(ULTRA55,ZEISS)观察微纳米纤维的形貌,并探究不同溶质比纺丝液以及煅烧前后纤维形貌的变化。采用 Image Pro Plus 6.0 图像分析软件对微纳米纤维的直径进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 PEO/PTFE 及 PVP/PTFE 初生纤维可纺性分析

纺丝液溶质比对初生纤维成形有很大的影响,纤维成形需要在一定溶质比例范围之内。在纺丝过程中发现,当纺丝液 PEO/PTFE 质量比为 2:98 时,或 PVP/PTFE 质量比为 15:85 时,载体含量过少,纺丝液黏度太低,无法使纤维成形;随着纺丝液中载体的增加,PEO/PTFE 质量比为 6:94 时,或 PVP/PTFE 质量比为 35:65 时,纺丝液黏度达到纺丝条件,可以纺出纤维;而随着载体的进一步增加,PEO/PTFE 质量比为 10:90 时,或 PVP/PTFE 质量比为 60:40 时,纺丝液黏度过大,会使针头堵塞,难以纺出纤维。另外,纺丝液浓度对初生纤维形貌有一定的影响。

不同浓度 PEO/PTFE 纺丝液所形成初生纤维的电镜照片如图 1 所示。由图 1 可知,随着纺丝液浓度的减小,初生纤维直径呈现减小的趋势。不同浓度 PVP/PTFE 纺丝液所形成初生纤维的电镜照片如图 2 所示。图 2 呈现出与图 1 相同的实验结果,初生纤维直径随纺丝液浓度的减小而减小。这是因为,随着纺丝液浓度的降低,纺丝液中溶剂含量会随之增加,而溶剂会在纺丝过程中挥发,所留下的溶质相较之前减少,从而使直径降低。需要注意的是,在直径减小的同时,因纺丝液中溶剂含量的增加使纤维成形过程中串珠较多,对纤维的品质也会产生一定的影响。

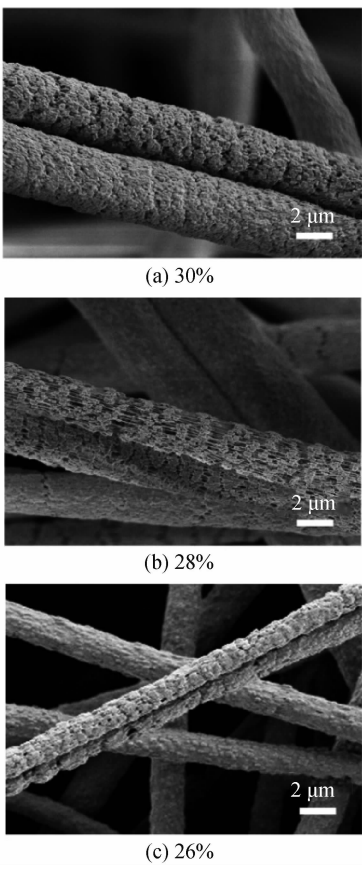


图 1 不同纺丝液浓度所制备 PEO/PTFE(质量比为 6:94) 初生纤维电镜照片

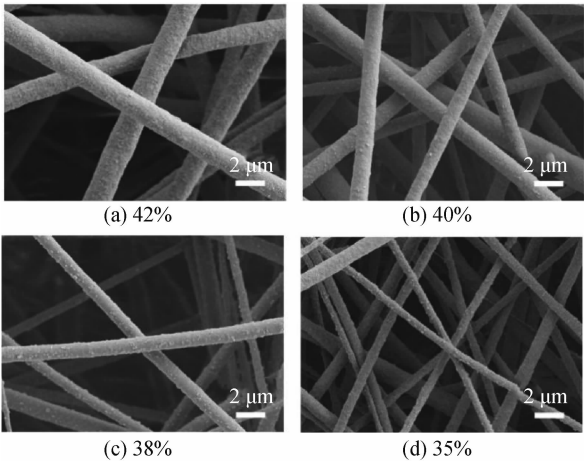
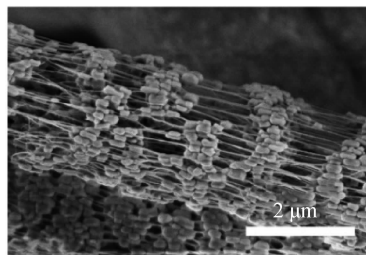


图 2 不同纺丝液浓度所制备 PVP/PTFE(质量比为 35:65) 初生纤维电镜照片

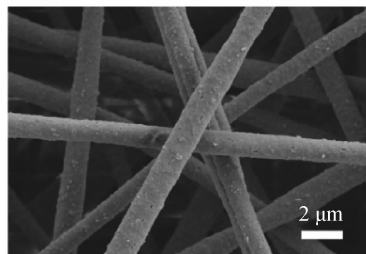
2.2 PEO/PTFE 与 PVP/PTFE 初生纤维的形貌分析

PEO/PTFE 与 PVP/PTFE 两种纺丝液所制备的初生纤维形貌具有一定的差异。PEO/PTFE 微纳米纤维的电镜照片如图 3(a)所示,由图可知,大量有序堆积排列的 PTFE 颗粒由 PEO 黏结形成初生纤维,且会出现丝状连接,这是因为 PEO 用量较少(质量占比为 6%,体积占比小于 10%),所制备初生纤维成分以 PTFE 为主,并且 PEO 黏度较大,

纺丝过程中受离心力的作用从而形成拉丝状纤维。PVP/PTFE 初生微纳米纤维电镜照片如图 3(b)所示,图中,PVP/PTFE 初生纤维的形貌与 PEO/PTFE 初生纤维有明显的不同,纤维是以 PVP 为基底,PTFE 微粒均匀分散于 PVP 中。这是因为,纤维中 PVP 的质量比(35%)较高,高聚物体积占比更大(大于 50%),从而形成以 PVP 成分为主、PTFE 颗粒有序嵌于 PVP 中的初生纤维。



(a) PEO/PTFE



(b) PVP/PTFE

图 3 PEO/PTFE 与 PVP/PTFE 初生纤维电镜照片

2.3 不同结构 PTFE 微纳米纤维的形成

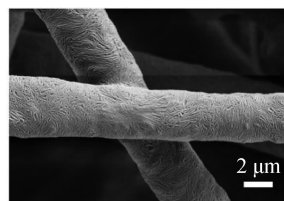
PEO/PTFE 及 PVP/PTFE 纺丝液在经过不同的后处理工艺之后,成功制备出具有不同结构的 PTFE 微纳米纤维。当 PEO/PTFE 纺丝液的质量比为 6:94、浓度为 30% 时,所制备的初生纤维经过高温煅烧处理后的电镜照片如图 4(a)所示。由图 4(a)可知,初生纤维(见图 3(a))中的颗粒状 PTFE 已经完全融为一体,形成表面光滑的 PTFE 微纳米纤维。这是因为以 PEO 为载体黏合剂所纺制的 PEO/PTFE 初生纤维在 380 °C 的空气环境下高温煅烧 12 min 之后,纤维中 PEO 成分完全分解,大量紧密堆积的 PTFE 颗粒充分熔融形成连续状,并且 PEO 成分占比较低,分解后并不会对纤维造成缺陷,从而得到表面光滑的 PTFE 微纳米纤维。

当 PVP/PTFE 纺丝液的质量比为 35:65、浓度为 40% 时,所制备的初生纤维在空气气氛中经过高温煅烧处理后的电镜照片如图 4(b)所示。由图 4(b)可知,初生纤维(见图 3(b))中 PTFE 颗粒嵌与 PVP 中的结构已经消失,取而代之的是具有表面微球结构的 PTFE 微纳米纤维。这是因为 PVP 的熔融温度为 130 °C,而 PVP 在空气中的氧化分解温度

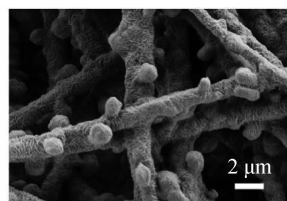
以及 PTFE 的熔融温度约为 320 °C,以 PVP 为载体黏合剂所纺制的 PVP/PTFE 初生纤维在在 380 °C 的空气气氛中高温煅烧 12 min 之后,PTFE 颗粒充分熔融形成连续状,PVP 发生氧化分解从而促使纤维聚集收缩形成表面凸起的微球结构。

当 PVP/PTFE 纺丝液的质量比为 35:65、浓度为 40% 时,所制备的初生纤维在氮气气氛中经过高温煅烧处理后的电镜照片如图 4(c)所示。与图 4(b)不同的是,该环境下所制备纤维表面的微球结构成分明显与纤维主体材料不一,形貌呈现光滑微球结构,为 PVP 的团聚所形成。这是因为在氮气气氛下,PVP 的分解温度为 440 °C,熔融温度为 130 °C,而 PTFE 的分解温度为 560 °C,熔融温度为 320 °C,以 PVP 为载体黏合剂所纺制的 PVP/PTFE 初生纤维在 360 °C 氮气环境下高温煅烧 12 min 之后,PTFE 颗粒充分熔融形成连续状,PVP 自身熔融团聚形成微球结构。

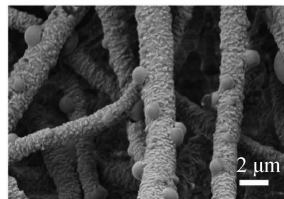
光滑微球结构纤维在乙醇浸渍后的纤维形貌电镜照片如图 4(d)所示。图 4(d)表明,微球结构已消失殆尽,形成具有多孔结构的 PTFE 微纳米纤维。这是因为,PVP 易溶于水和乙醇,而 PTFE 不溶于水和乙醇且具有良好的疏水性,将煅烧后的纤维膜浸渍于质量浓度为 60% 的乙醇中进行水浴震荡,可以将纤维中的 PVP 成分去除,得到多孔结构 PTFE 微纳米纤维。



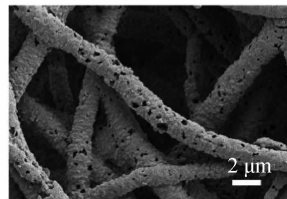
(a) 光滑表面



(b) 微球结构



(c) 光滑微球结构



(d) 多孔结构

图 4 不同结构 PTFE 微纳米纤维电镜照片

3 结 论

本文利用静电-离心纺丝技术制备了 PEO/PTFE 以及 PVP/PTFE 初生纤维,并通过高温煅烧及乙醇浸渍等技术成功制备了具有光滑表面、微球结构或多孔结构的 PTFE 微纳米纤维,实现了 PTFE 微纳米纤

维结构的多样性,获得以下主要结论:

a) PEO 或 PVP 载体的占比影响了初生纤维的成形,过多会增加纺丝液黏度,导致纤维难以纺出;过少则纺丝液黏度太低,使纤维难以成形。且纺丝液浓度与初生纤维直径呈正相关。

b) 光滑表面 PTFE 微纳米纤维可由 PEO 为载体,在空气环境下通过高温煅烧制备。

c) 微球结构 PTFE 微纳米纤维可由 PVP 为载体,在空气环境下通过高温煅烧制备。

d) 多孔结构 PTFE 微纳米纤维可由 PVP 为载体,在氮气环境下经过高温煅烧,而后通过乙醇浸渍制备形成。

参考文献:

- [1] 顾榴俊. 聚四氟乙烯及其应用研究进展 [J]. 浙江化工, 2020, 51(3): 5-9.
- [2] 汤阳, 孟庆文. 聚四氟乙烯在 5G 通信领域的应用进展 [J]. 有机氟工业, 2019, 185(4): 62-68.
- [3] 李奔, 朱光明, 李素琴. 膨体聚四氟乙烯的制备及应用 [J]. 中国塑料, 2019, 33(2): 138-143.
- [4] 贾慧莹, 马建伟, 陈韶娟. 聚四氟乙烯纤维的制备技术及其进展 [J]. 产业用纺织品, 2018, 36(7): 1-6.
- [5] 代艳红, 王瑞柳, 徐广标, 等. 聚四氟乙烯热轧纤维膜的结构与性能 [J]. 东华大学学报(自然科学版), 2019, 45(3): 358-363.
- [6] 顾榴俊. 膜裂法聚四氟乙烯纤维生产工艺研究 [J]. 四川化工, 2020, 23 (2): 23-26.

- [7] Huang Y, Huang Q, Liu H, et al. Preparation, characterization, and applications of electrospun ultrafine fibrous PTFE porous membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 523: 317-326.
- [8] Huang Q, Huang Y, Xiao C, et al. Electrospun ultrafine fibrous PTFE-supported ZnO porous membrane with self-cleaning function for vacuum membrane distillation [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 534: 73-82.
- [9] Zhou T, Yao Y, Xiang R, et al. Formation and characterization of polytetrafluoroethylene nanofiber membranes for vacuum membrane distillation [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 453: 402-408.
- [10] 陈慕荣, 刘雪强, 张华鹏, 等. 离心纺丝法制备 PTFE/PVA 复合微/纳米纤维膜 [J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2020, 43(5): 625-631.
- [11] Hou T, Li X, Lu Y, et al. Highly porous fibers prepared by centrifugal spinning [J]. Materials & Design, 2017, 114: 303-311.
- [12] Li X, Chen H, Yang B. Centrifugally spun starch-based fibers from amylopectin rich starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137: 459-465.
- [13] Xu H, Jin W, Wang F, et al. Formation and characterization of polytetrafluoroethylene nanofiber membranes for high-efficiency fine particulate filtration [J]. RSC Advances, 2019, 9(24): 13631-13645.
- [14] 周静, 陆一神, 侯腾, 等. 静电离心纺高效空气过滤超细纤维膜的制备 [J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2020, 43(5): 618-624.

(责任编辑:唐志荣)