

Nghiên cứu chế tạo sợi polystyrene bằng phương pháp kéo sợi ly tâm (centrifugal spinning)

Nguyễn Kim Điện^{1*}, Phạm Ngọc Sinh², Huỳnh Đại Phú^{1, 2, 3}

¹Khoa Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia vật liệu polymer và composite, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

³Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 12/3/2019; ngày chuyển phản biện 20/3/2019; ngày nhận phản biện 2/5/2019; ngày chấp nhận đăng 30/5/2019

Tóm tắt:

Sợi Polystyrene (PS) được chế tạo bằng phương pháp kéo sợi ly tâm (centrifugal spinning) - một kỹ thuật chế tạo sợi đơn giản và hiệu quả, năng suất cao. Trong nghiên cứu này, sự ảnh hưởng của nồng độ polymer, dung môi và tốc độ ly tâm đến hình dạng và tính chất sợi thu được đã được đánh giá dựa trên sự phân bố màng sợi và hình thái của sợi PS tạo thành, được quan sát dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM). Sợi có cấu trúc đồng nhất và nhỏ nhất, với đường kính trung bình 3,94 μm , được tạo ra bằng dung dịch PS trong dung môi tetrahydrofuran (THF) với nồng độ 22 wt%, dưới tốc độ quay 15.000 vòng/phút. Các kết quả cho thấy, kéo sợi ly tâm là một kỹ thuật hiệu quả để chế tạo sợi từ dung dịch polymer.

Từ khóa: nồng độ polymer, phương pháp centrifugal spinning, sợi polystyrene, tốc độ ly tâm.

Chỉ số phân loại: 2.5

Fabrication and characterisation of polystyrene fibers via centrifugal spinning method

Kim Dien Nguyen^{1*}, Ngoc Sinh Pham², Dai Phu Huynh^{1, 2, 3}

¹Faculty of Materials Technology, University of Technology, Vietnam National University, Ho Chi Minh City

²Key Laboratory of Polymer and Composite Materials, University of Technology, Vietnam National University, Ho Chi Minh City

³Polymer Research Center, University of Technology, Vietnam National University, Ho Chi Minh City

Received 12 March 2019; accepted 30 May 2019

Abstract:

Polystyrene (PS) fibers were fabricated with a novel centrifugal spinning method. The centrifugal spinning is a facile and effective fiber fabrication technique with a high productivity. In this study, the influences of polymer concentration, solvent, and rotational speed on the formation and morphology of PS fibers were evaluated using scanning electron microscopy. The smoothest and smallest fibers, with an average diameter of 3.94 μm , were generated using the PS/THF solution of 22 wt% under a rotational speed of 15,000 rpm. The results indicated that centrifugal spinning is an effective technique to fabricate fibers from polymer solutions.

Keywords: centrifugal spinning, polymer concentration, polystyrene fiber, rotational speed.

Classification number: 2.5

Đặt vấn đề

Polystyrene (PS) là một polymer nhiệt dẻo, có khả năng hòa tan trong nhiều loại dung môi khác nhau. Với ưu điểm đó, PS là loại nhựa được lựa chọn nhiều trong các phương pháp chế tạo vật liệu sử dụng dung dịch polymer hòa tan. Năm 2003, K.H. Lee đã nghiên cứu chế tạo thành công sợi PS bằng phương pháp kéo sợi điện trường (Electrospinning) từ dung dịch PS hòa tan trong dung môi

tetrahydrofuran (THF) và dimethylformamide (DMF) [1]. Năm 2012, J. Lin Shang và các cộng sự tiếp tục nghiên cứu chế tạo thành công màng vải không dệt từ sợi PS trong hỗn hợp dung môi THF và DMF, đưa ra ứng dụng cụ thể trong màng lọc tách và hấp thụ dầu [2]. Nhưng cũng chỉ dừng lại ở nghiên cứu phòng thí nghiệm do phương pháp Electrospinning bị hạn chế ứng dụng vì cần sản xuất ở hiệu điện thế cao, năng suất sản xuất thấp và bị giới hạn loại dung môi hòa tan [3-5].

*Tác giả liên hệ: Email: diensms@gmail.com

Cùng với sự phát triển của khoa học, phương pháp kéo sợi ly tâm (centrifugal spinning hoặc forcespinning) được ra đời trên nguyên lý của phương pháp kéo sợi dựa trên lực quay ly tâm, đã và đang được nghiên cứu ứng dụng rất nhiều trong lĩnh vực vải sợi. Hiệu quả tạo sợi được nâng cao do khả năng kiểm soát quá trình đơn giản hơn, được tối ưu hóa, thay thế lực điện trường bằng lực ly tâm [6]. Công nghệ kéo sợi ly tâm được Tập đoàn Công nghệ FibeRio giới thiệu trước công chúng vào tháng 3/2010 với tên gọi là Forcespinning [7], sử dụng lực ly tâm để chế tạo sợi kích thước nano-micromet. Phương pháp này sau đó được đưa vào sử dụng rộng rãi để chế tạo sợi từ các loại polymer như polyamide [8], polycaprolactone [9], polyacrylonitrile [10], poly(vinylidene fluoride) [11].

Trong quá trình tạo sợi bằng phương pháp kéo sợi ly tâm, rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến tính chất của sợi thành phẩm như: nồng độ dung dịch, loại dung môi sử dụng, tốc độ ly tâm... Để đạt được sợi có hình dạng, kích thước và tính chất mong muốn, các yếu tố nêu trên cần phải được khảo sát để tìm ra bộ thông số phù hợp. Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố nêu trên đến hình dạng và cấu trúc của sợi PS thu được, từ đó đưa ra bộ thông số tối ưu để chế tạo sợi PS bằng phương pháp kéo sợi ly tâm.

Thực nghiệm

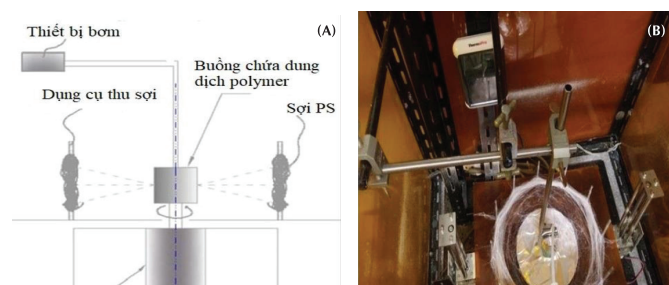
Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: polymer polystyrene ($M_w=180.000$ g/mol, Wako), dung môi dichloromethane ($M_w=84,93$ g/mol, $d=1,33$ g/ml, Sigma Aldrich), ethylacetate ($M_w=88,11$ g/mol, $d=0,9$ g/ml, Sigma Aldrich), tetrahydrofuran ($M_w=72,11$ g/mol, $d=0,89$ g/ml, Sigma Aldrich).

Thiết bị sử dụng để chế tạo gồm: bộ thiết bị kéo sợi ly tâm (hình 1), cân phân tích, tủ sấy, máy khuấy từ, một số dụng cụ thủy tinh cơ bản của phòng thí nghiệm.

Thiết bị phân tích, đánh giá được sử dụng gồm: kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope - SEM) S4800 Hitachi dùng để quan sát hình dạng, kích thước sợi tạo thành. Đường kính sợi thu được sau quá trình kéo sợi ly tâm được xác định bằng phần mềm Image-J.

Quy trình chế tạo:

Chuẩn bị dung dịch polystyrene PS: PS được hòa tan trong các dung môi khác nhau là dichloromethane (DCM), ethylacetate (EA) và tetrahydrofuran (THF) với các nồng độ tương ứng 14 wt%, 18 wt%, 22 wt% theo khối lượng PS. Cho PS vào các dung môi với nồng độ



Hình 1. Mô tả sơ đồ quá trình tạo sợi bằng thiết bị kéo sợi ly tâm (A) và ảnh thiết bị kéo sợi ly tâm (B).

như trên trong các lọ thủy tinh có nắp vặn. Sau đó sử dụng máy khuấy từ để hòa tan PS ở nhiệt độ phòng trong vòng 24 giờ để PS hòa tan hết trong các dung môi tạo dung dịch đồng nhất.

Tạo sợi PS bằng phương pháp kéo sợi ly tâm thực hiện trên thiết bị (hình 1B): Dung dịch PS hòa tan hoàn toàn được cho vào xylanh 10 ml và đặt vào thiết bị bơm. Sau khi tiêm hết dung dịch PS vào buồng quay ly tâm, tiến hành quá trình kéo sợi ly tâm. Các mẫu sợi PS được thu trên các dụng cụ thu (các trụ inox được đặt xung quanh buồng quay ly tâm, còn gọi là bản thu sợi).

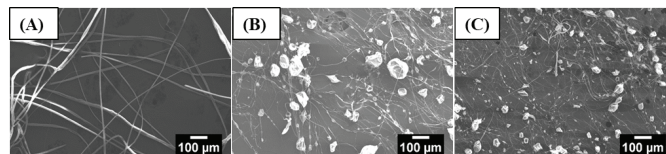
Các thông số được giữ nguyên trong quá trình phun tạo sợi bao gồm: khoảng cách từ vòi phun đến bản thu sợi $L=15$ cm, tốc độ nhập liệu $v_b=100$ ml/h, nhiệt độ thí nghiệm 25°C và độ ẩm tương đối của môi trường 45-50%.

Kết quả và thảo luận

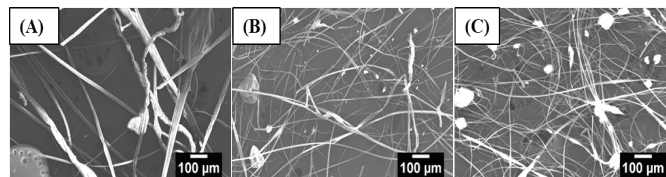
Ảnh hưởng của nồng độ PS đến hình thái sợi thu được trong các loại dung môi khác nhau

Trong phần này, sự ảnh hưởng của nồng độ dung dịch PS tương ứng với những loại dung môi khác nhau được khảo sát và đánh giá. Dung dịch với nồng độ PS 14 wt%, 18 wt% và 22 wt% được sử dụng để tạo sợi với tốc độ ly tâm là $v_r=15.000$ vòng/phút.

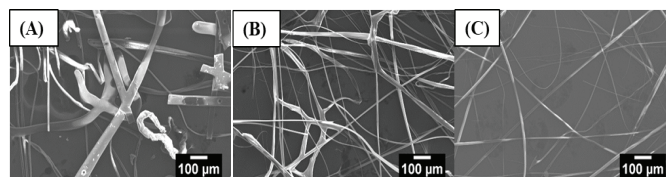
Hình 2, 3 và 4 trình bày các ảnh SEM của những màng sợi PS thu được từ dung dịch PS hòa tan trong các dung môi lần lượt DCM, EA, THF tại các nồng độ tương ứng 14 wt%, 18 wt% và 22 wt% theo khối lượng PS. Kết quả trên các ảnh SEM cho thấy, khi tăng nồng độ PS từ 14 wt% lên 18 wt% và 22 wt%, hình thái sợi PS tạo thành trong các dung môi khác nhau có sự khác nhau.



Hình 2. Ảnh SEM của màng sợi PS thu được từ dung dịch PS 14 wt% hòa tan trong các dung môi DCM (A), EA (B) và THF (C).



Hình 3. Ảnh SEM của màng sợi PS thu được từ dung dịch PS 18 wt% hòa tan trong các dung môi DCM (A), EA (B) và THF (C).



Hình 4. Ảnh SEM của màng sợi PS thu được từ dung dịch PS 22 wt% hòa tan trong các dung môi DCM (A), EA (B) và THF (C).

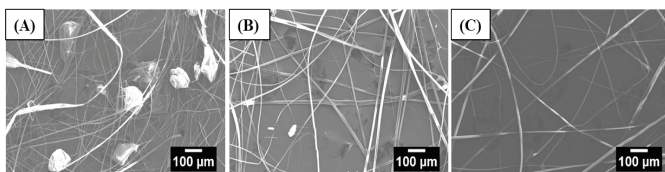
Cụ thể, ở nồng độ PS 14 wt%, màng sợi PS tạo thành từ dung môi DCM thu được kết quả tốt, trên màng sợi không có sự xuất hiện của hạt như khi sử dụng dung môi EA và THF (hình 2). Khi nồng độ dung dịch PS là 18 wt%, màng sợi tạo thành từ dung môi EA và THF vẫn còn sự xuất hiện của hạt (hình 3). Trong khi đó tại nồng độ 22 wt% PS, màng sợi PS thu được ở cả ba dung môi đều không có sự xuất hiện của hạt. Tuy nhiên, màng sợi PS thu được từ dung môi DCM là không hoàn chỉnh, sợi bị biến dạng (hình 4).

Ba loại dung môi là DCM, EA và THF sử dụng trong nghiên cứu có sự khác nhau về áp suất bay hơi và tốc độ bay hơi. DCM là dung môi có tốc độ bay hơi cao nhất, dung môi EA và THF có tốc độ bay hơi thấp hơn. Do đó, có thể thấy rõ kết quả quá trình tạo sợi từ dung môi DCM ở nồng độ PS 14 wt% đã thu được màng sợi hoàn chỉnh không có sự xuất hiện của hạt (hình 2A), trong khi đó, với dung môi EA và THF, màng sợi đạt tốt chỉ với nồng độ PS ở 22 wt% (hình 4B, 4C) [12]. Kết quả này cho thấy, đối với dung môi bay hơi nhanh như DCM ở nồng độ PS thấp đã thu được màng sợi cho kết quả tốt.

Có thể thấy, nồng độ tối ưu tạo sợi của dung môi DCM là 14 wt% (hình 2A), của EA và THF là 22 wt% (hình 4B, 4C). Trong đó hình thái sợi tạo thành từ dung môi EA có sự khác biệt so với dung môi DCM và THF, sợi ở đây có hình dạng là dải ruy băng phẳng (flat ribbon fibers), sợi tạo thành có cấu trúc tương tự được tìm thấy trong nghiên cứu của S. Koombhongse và các cộng sự [13]. Điều này được giải thích dựa trên cơ chế tạo sợi trong quá trình bay hơi giai đoạn sau khi dòng polymer được phun ra khỏi đầu kim đến dụng cụ thu. Theo các nghiên cứu trước đây, sợi có cấu trúc dải ruy băng phẳng được hình thành khi sử dụng dung dịch có độ nhớt cao. Độ nhớt cao đẩy nhanh quá trình hóa rắn bề mặt sợi, cùng lúc đó dung môi thoát ra tại đầu kim gây ra hiện tượng sụp đổ một phần (collapsed), theo nghiên cứu của Koski và các đồng nghiệp [14]. Khi dung môi di chuyển qua đầu kim phun, có xu hướng thoát ra khỏi dòng polymer nhưng lượng dung môi không đủ ảnh hưởng đến bề mặt sợi đã ổn định trước đó, một lõi rỗng bắt đầu hình thành mà sau đó sụp đổ dọc theo sợi để tạo thành dải ruy băng phẳng.

Ảnh hưởng của tốc độ ly tâm đến hình thái và kích thước sợi thu được từ dung dịch PS 22 wt% với dung môi THF

Hình 5 trình bày ảnh SEM màng sợi PS thu được ở nồng độ PS 22 wt% trong dung môi THF khi thay đổi tốc độ ly tâm, giữ nguyên các thông số thí nghiệm khác trong suốt quá trình kéo sợi ly tâm. Ở tốc độ ly tâm là 9.000 vòng/phút, màng sợi PS thu được có sự xuất hiện của hạt. Khi tăng tốc độ quay lên 12.000 vòng/phút và 15.000 vòng/phút, màng sợi PS thu được không có sự xuất hiện của hạt.



Hình 5. Ảnh SEM của màng sợi PS thu được từ dung dịch PS 22 wt% trong dung môi THF với tốc độ quay ly tâm 9.000 vòng/phút (A), 12.000 vòng/phút (B) và 15.000 vòng/phút (C).

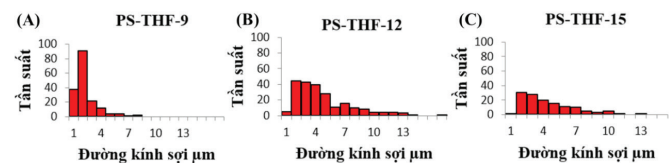
Với tốc độ ly tâm là 9.000 vòng/phút, màng sợi có sự xuất hiện của hạt (hình 5A), điều này gặp phải do lực quay chưa đủ lớn để quá trình quay tạo sợi tối ưu. Khi tốc độ quay đạt 12.000 vòng/phút, lực quay đã đủ lớn để quá trình phun tạo sợi thu được kết quả tốt (hình 5B). Kết quả này được giải thích dựa trên sự ảnh hưởng của lực ly tâm trong suốt quá trình phun tạo sợi [14, 15].

Bảng 1 trình bày kết quả đo đường kính trung bình của sợi thu được ở các tốc độ quay ly tâm 9.000 vòng/phút, 12.000 vòng/phút và 15.000 vòng/phút ứng với nồng độ dung dịch PS 22 wt% trong dung môi THF.

Bảng 1. Đường kính sợi thu được của mẫu PS 22 wt% trong dung môi THF khi thay đổi tốc độ ly tâm.

Mẫu	Tốc độ quay (vòng/phút)	Đường kính sợi (μm)
PS-THF-9	9.000	1,82±1,28
PS-THF-12	12.000	4,25±2,85
PS-THF-15	15.000	3,94±2,40

Hình 6 thể hiện sự phân bố đường kính sợi của các màng sợi PS 22 wt% trong dung môi THF được chế tạo ở các tốc độ ly tâm khác nhau.



Hình 6. Sự phân bố đường kính sợi của các màng sợi PS 22 wt% trong dung môi THF với tốc độ ly tâm 9.000 vòng/phút (A) PS-THF-9, 12.000 vòng/phút (B) PS-THF-12 và 15.000 vòng/phút (C) PS-THF-15.

Khi tốc độ ly tâm tăng từ 12.000 vòng/phút lên 15.000 vòng/phút, một lượng lớn sợi tạo thành có đường kính phân bố trong khoảng rộng từ 2 μm đến 5 μm. Tốc độ ly tâm thấp hơn (tại 9.000 vòng/phút), các sợi thu được tập trung hơn với đường kính sợi phân bố trong phạm vi hẹp từ 1 đến 2 μm (hình 6). Khi tốc độ ly tâm tăng từ 9.000 vòng/phút đến 15.000 vòng/phút, đường kính trung bình của sợi tăng từ 1,82 μm lên 3,94 μm. Như vậy, khi tăng tốc độ ly tâm, sợi thu được có đường kính tăng [15, 16]. Điều này có thể giải thích dựa trên tốc độ hóa rắn của sợi sau khi ra khỏi đầu kim đến dụng cụ thu. Khi tốc độ ly tâm tăng, thời gian sợi thực hiện một chu trình từ lúc ra khỏi đầu kim đến dụng cụ thu được rút ngắn, quá trình hóa rắn của sợi diễn ra nhanh hơn dẫn đến sợi thu được có kích thước lớn hơn [17, 18].

Như vậy, thông qua nghiên cứu ảnh hưởng của loại dung môi, nồng độ PS trong dung môi và tốc độ ly tâm, đề tài đã thu được màng sợi PS có đường kính sợi trong vùng submicromet (micromet) và màng không còn xuất hiện hạt trên đó [15, 16]. Điều kiện tối ưu: nồng độ dung dịch PS 22 wt% trong dung môi THF, tốc độ ly tâm 15.000 vòng/phút.

Kết luận

Các yếu tố ảnh hưởng đến hình thái và cấu trúc sợi PS như loại dung môi, nồng độ PS và tốc độ ly tâm đã được nghiên cứu. Dung môi quyết định khả năng bay hơi trong quá trình sợi ra khỏi đầu kim

để dụng cụ thu nên khi sử dụng loại dung môi có khả năng bay hơi nhanh thì nồng độ tạo sợi tối ưu sẽ thấp hơn. Kết quả nghiên cứu cho thấy, với tốc độ ly tâm thấp, lực quay không đủ để quá trình phun sợi đạt hiệu quả, do đó cần khảo sát thêm tốc độ ly tâm cao hơn 15.000 vòng/phút để đánh giá rõ hơn về sự ảnh hưởng này. Sợi PS có cấu trúc ổn định, không còn sự xuất hiện của hạt đã được chế tạo bằng phương pháp kéo sợi ly tâm. Sợi có đường kính phân bố trong khoảng 1-5 μm được tạo thành từ dung dịch PS 22 wt% trong dung môi THF với tốc độ ly tâm là 12.000-15.000 vòng/phút. Ngoài ra, những thay đổi về hình thái và sự phân bố kích thước sợi còn chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố khác như: nhiệt độ môi trường, độ ẩm, khoảng cách phun tạo sợi... với sự tác động qua lại lẫn nhau. Việc nghiên cứu tổ hợp nhiều yếu tố ảnh hưởng như trên sẽ giải thích rõ hơn mối tương quan giữa phương pháp tạo sợi và hiệu quả tạo sợi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K.H. Lee, H.Y. Kim, H.J. Bang, Y.H. Jung, S.G. Lee (2003), "The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers", *Polymer*, **44**(14), pp.4029-4034.
- [2] J. Lin Shang, B. Ding, J. Yang, J. Yu, S.S. Al-Deyab (2012), "Nanoporous polystyrene fibers for oil spill cleanup", *Marine Pollution Bulletin*, **64**(2), pp.347-352.
- [3] E. Stojanovska, E. Canbay, E.S. Pampal, M.D. Calisir, O. Agma, Y. Polat & A. Kilic (2016), "A review on non-electro nanofibre spinning techniques", *RSC Advances*, **6**(87), pp.83783-83801.
- [4] S. Padron, A. Fuentes, D. Caruntu, K. Lozano (2013), "Experimental study of nanofiber production through forspinning", *Journal of Applied Physics*, **113**(2), pp.024318.
- [5] K. Sarkar, C. Gomez, S. Zambrano, M. Ramirez, E. de Hoyos, H. Vasquez, K. Lozano (2010), "Electrospinning to forspinningTM", *Materials Today*, **13**(11), pp.12-14.
- [6] Z. Liu, Y. Liu, Y. Ding, H. Li, H. Chen & W. Yang (2013), "Tug of war effect in melt electrospinning", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **202**, pp.131-136.
- [7] R. Knizek and D. Karhankova (2016), "Advantages of a new manufacturing facility for the production of nanofiber", *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, **10**(4), pp.426-430.
- [8] A. Valipouri, S.A.H. Ravandi & A. Pissevar (2015), "Optimization of the parameters involved in fabrication of solid state polymerized polyamide (SSP PA66) nanofibers via an enhanced electro-centrifuge spinning", *Journal of Industrial Textiles*, **45**(3), pp.368-386.
- [9] N.E. Zander (2015), "Formation of melt and solution spun polycaprolactone fibers by centrifugal spinning", *Journal of Applied Polymer Science*, **132**(2), Doi: 10.1002/app.41269.
- [10] V.A. Agubra, D. De la Garza, L. Gallegos & M. Alcoutlabi (2016), "ForceSpinning of polyacrylonitrile for mass production of lithium ion battery separators", *Journal of Applied Polymer Science*, **133**(1), p.133.
- [11] B. Vazquez, H. Vasquez & K. Lozano (2012), "Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride nanofibrous membranes by forspinningTM", *Polymer Engineering & Science*, **52**(10), pp.2260-2265.
- [12] T. Jarusuwanapoom, W. Hongrojjanawiwat, S. Jitjaicham, L. Wannatong, M. Nithitanakul, C. Pattamaprom, P. Supaphol (2005), "Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers", *European Polymer Journal*, **41**(3), pp.409-421.
- [13] S. Koombhongse, W. Liu, D.H. Reneker (2001), "Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **39**(21), pp.2598-2606.
- [14] A. Koski, K. Yim and S. Shivkumar (2004), "Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning", *Materials Letters*, **58**(3-4), pp.493-497.
- [15] N. Obregon, V. Agubra, M. Pokhrel, H. Campos, D. Flores, D. De la Garza, M. Alcoutlabi (2016), "Effect of polymer concentration, rotational speed, and solvent mixture on fiber formation using forspinning[®]", *Fibers*, **4**(2), pp.20.
- [16] Y. Lu, Y. Li, S. Zhang, G. Xu, K. Fu, H. Lee, X. Zhang (2013), "Parameter study and characterization for polyacrylonitrile nanofibers fabricated via centrifugal spinning process", *European Polymer Journal*, **49**(12), pp.3834-3845.
- [17] X. Zhang & Y. Lu (2014), "Centrifugal spinning: an alternative approach to fabricate nanofibers at high speed and low cost", *Polymer Reviews*, **54**(4), pp.677-701.
- [18] C.T. Casper, J.S. Stephens, N.G. Tassi, D.B. Chase & J.F. Rabolt (2004), "Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process", *Macromolecules*, **37**(2), pp.573-578.