

电纺丝与聚合物超细纤维

曾 敬, 陈学思, 景遐斌*

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理和化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要:电纺丝技术是一种简单易行、成本低廉的纺丝工艺, 本文总结和评述了电纺丝的概念、研究范围、研究现状以及在诸多领域的应用, 预示了电纺丝技术的发展前景。

关键词:电纺丝; 超细纤维; 应用

1 电纺丝

“电纺丝”一词是由英文单词“electrospinning”直译过来的, 顾名思义, 是在电场作用下的纺丝过程或利用高压电场实现的纺丝技术。电纺丝的装置如图 1 所示, 它由纺丝液容器、喷丝口、纤维接收屏和高压发生器等几部分构成。纺丝液容器和喷丝口由注射器改装而成。喷丝口和接收屏之间一般是水平关系, 以便防止纺丝溶液滴落到接收屏上。相应地, 注射器针头弯成直角, 并将针尖磨平, 以防止电场过于集中, 产生尖端放电。给溶液施加一定压力, 使其流出速度保持恒定。根据对产品尺寸和规格的要求, 接收屏有的做成平板形状, 有的做成可转动的圆筒。在金属针头和接收屏之间施加一个高电压。由喷丝口流出的液滴在高压电场的作用下被拉伸, 形成射流。由于接收屏电极对射流溶液的吸引作用, 也由于射流溶液本身带有的高密度同种电荷之间的排斥作用, 在射流行进过程中, 产生拉伸和劈裂, 溶剂迅速挥发, 最终在接收屏上得到干燥的纤维或无纺布。纤维直径从几微米到几纳米。图 2 和图 3 是本组用电纺丝方法所获得的聚乳酸(PLA)及乙交酯丙交酯共聚物(PLGA80/20)纤维的 SEM 照片。

用电纺丝方法制备超细纤维早在 20 世纪 30 年代就申请了专利^[1], 但由于纺丝工艺很难稳定, 生产效率很低, 长期以来很少有人问津。近年来随着纳米技术的发展, 电纺丝技术得到高度的重视, 因为它是目前获得纳米直径长纤维的唯一的方法, 或少有的方法之一。

近年对电纺丝的研究, 大体可分成试验研究和理论研究两个方面。对电纺丝过程的试验研究, 就是针对具体的纺丝对象和对纤维直径、形貌的要求, 寻找最佳的纺丝工艺和条件。为此必须研究纺丝工艺参数对纺丝过程及纤维表面形态的影响^[2~6], 包括溶剂的选择、溶液浓度、粘度、液滴表面张力、两极间的距离、电压大小和电场分布、溶液的流速、喷丝口直径、空气的流动、环境温度、湿度等等。研究表明, 绝大多数高分子都可以电纺丝, 如聚环氧乙烷(PEO)、聚丙交酯(PLA)、胶原、聚苯胺、聚苯乙烯等等^[7~12], 甚至蚕的分泌物^[13]。不但高分子溶液可以电纺丝, 高分子熔体也可以电纺丝^[14~16]。无论溶液纺丝还是熔体纺丝, 都要求聚合物有一个合适的分子量范围。溶液纺丝使用的溶剂可以是易挥发的, 如二氯甲烷、氯仿、丙酮等, 也可以是不易挥发的溶剂, 如甲酸、*N, N*-二甲基

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59983004;50273038);

作者简介:曾敬(1974—), 女, 1997年毕业于吉林大学化学系, 1999年至今在中科院长春应用化学研究所攻读博士学位。

* 通讯联系人。

甲酰胺等。根据溶剂性质的不同,电纺丝可以是“干纺”,直接使用如图1所示的金属接收屏,也可以是“湿纺”,在金属电极之前放一个凝固浴(此时喷丝口和接收屏之间呈垂直配置)。相当大的一部分研究是以电纺丝为手段,对纺丝材料进行化学或物理修饰,从而获得不同性能和不同用途的纤维^[17~18]。

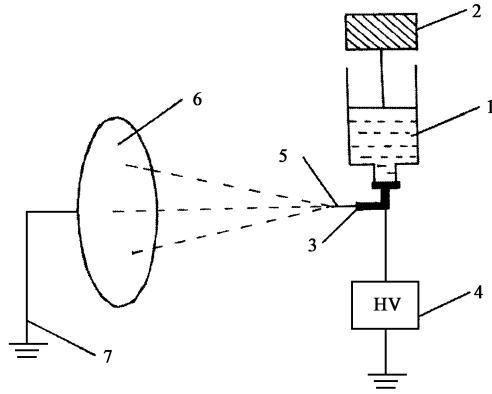


图1 电纺丝原理图

1—高分子溶液;2—注射器泵;3—喷丝口;4—高压电源;5—射流;6—接收屏;7—接地

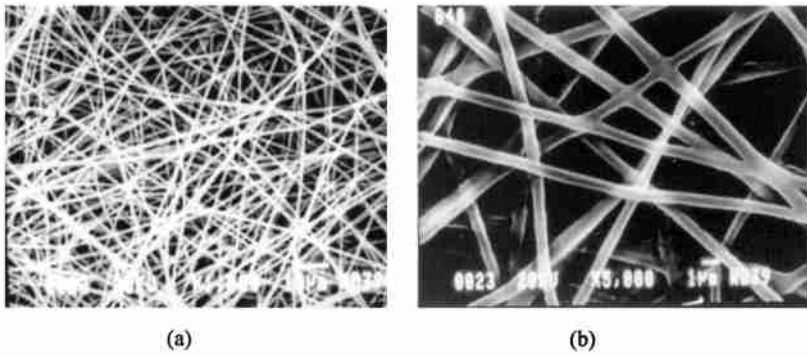


图2 PLA 纤维的 SEM 照片

a—放大倍数为 1000 倍;b—放大倍数为 5000 倍

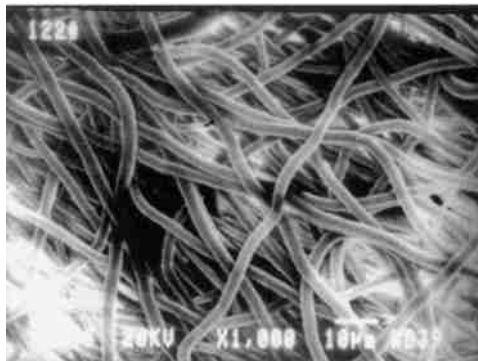


图3 PLGA(80/20)纤维的 SEM 照片

对电纺丝的理论研究几乎从来就没有中断过^[19~22]。起初是对电纺丝过程本身的解释:在高压电场的作用下,一滴液体形状发生改变,形成锥体。随着电场的增加,锥体上的电荷密度增加。锥体的角度发生变化,直到 49.3° (Taylor 锥体)^[19]。电场和电荷密度的进一步增加,锥体则不能稳定,而从锥体的端部拉出丝来,形成射流。流体力学和电动力学的理论计算,对这一过程作了令人信服的描述。最近, Yarin 等^[20]进行了更精确的计算,修正 Taylor 的描述,指出锥体的形状服从双曲线,并用高速摄影机记录液体形状随电场强度的变化,证明了这一结果。另一方面,喷丝口的直径在毫米量级,接收屏上的纤维直径在微米至纳米量级,这相当于目前世界上纺丝工业中所能实现的最高速度的纺丝和牵伸,而这一过程是在不到 0.1s 的时间内完成的。无疑,对这一过程的认识和阐明,具有重大的理论和实际意义。在相当长的一个时期内,对这一过程的描述,“拉伸劈裂(Splaying)”学说^[21]占上风,即射流溶液本身带有高密度的同种电荷,互相排斥,加上对电极的吸引,纤维迅速拉伸和劈裂,飞向对电极。这一说法,在人们的常识范围内的确能够解释电纺丝的现象。直到最近, Reneker 等^[22]用高速摄影机拍摄这一“拉伸劈裂”过程,发现,所形成的纤维的方向,并不是从喷丝口到接收屏的方向,而是与这个方向垂直。也就是说,纤维飞行的路径,是环绕这个方向的螺旋。为了解释这一试验结果, Reneker^[22]提出了“不稳定造成弯曲(Bending Instability)”的新解释,考虑这种电场的不稳定性,从理论上计算出了这种螺旋形的飞行轨迹。这些高速摄像和理论计算的结果说明,从纺丝口至接收屏之间,纤维是连续的,是大小不等的多级螺旋形状。用肉眼和普通相机观察到的“劈裂”,是这种多级螺旋高速行进引起的光学错觉。

2 电纺丝纤维的应用

由于电纺丝方法制备的超细纤维具有高比表面积($\sim 10^3\text{m}^2/\text{g}$)^[12]及多孔结构,可用于纺丝的高分子材料又多种多样,因此其应用研究范围很广,包括传感器^[23]、导电材料^[24]、组织工程支架^[10,13,25]以及功能纳米管模板等^[26~28]。另外,超细电纺丝纤维在高性能过滤器^[21,29]、分离膜^[30]、防护服^[31]、共混材料的增强^[32]及药物控制释放载体^[9,33]等方面也有良好的应用前景。但由于电纺丝技术发展得比较晚,总的来说,它的应用研究还处于起始阶段。

2.1 传感器

评价传感器的参数如灵敏度、选择性、响应时间及老化等都直接依赖于传感膜的性质,其中灵敏度尤为重要。众所周知,传感膜的灵敏度与每单位质量膜的表面积成正比。传统方法制备的传感膜由于其表面积小,灵敏度较低。而采用电纺丝技术制备的超细纤维具有很高的比表面积,灵敏度有显著提高。Wang 等^[23]用荧光高分子材料聚丙烯酸苄甲醇(PAA-PM)进行纺丝,然后用聚脲胶乳混合溶液进行热交联,获得了具有高灵敏度的光传感器,对金属离子(Fe^{3+} 和 Hg^{2+})及2,4-二硝基甲苯(DNT)的荧光淬灭都有很好的响应。

2.2 导电纤维

将导电聚苯胺与PEO以不同的比例共混,通过电纺丝方法制备出直径在 $950\text{nm}\sim 2.1\mu\text{m}$ 的导电超细纤维^[24]。通过调节聚苯胺与PEO的比例,可获得不同导电率的纤维。由于电纺丝纤维的高比表面积,使聚苯胺/PEO纤维的蒸汽去掺杂速率至少比流延膜快一个数量级,再掺杂速率比流延膜至少快二个数量级。

2.3 组织工程支架材料

用电纺丝方法制备的可生物降解超细纤维在组织工程支架领域占有重要的地位,可用于血管

支架、外伤被覆及种子细胞培养等。Jin 等^[13]以蚕丝为原料,与 PEO 进行混纺,获得了直径小于 800nm 的均匀纤维。Matthews 等^[10]以胶原为原料,六氟异丙醇为溶剂,制备出直径在 100nm~700nm 的纤维,并进行了种子细胞的培养。结果发现胶原纤维有利于细胞的生长,及细胞在纤维的三维空间的穿透,而且细胞倾向于沿纤维的轴向生长。Li 等^[25]制备了 PLGA 超细纤维,并进行了种子细胞的培养,效果也很好。

2.4 功能纳米管模板

在功能纳米管的制备中用作模板的高分子超细纤维必须是可生物降解或可热解的。Bognitzki 和 Hou 等^[26,27]以 PLA 为模板用化学蒸汽沉积法(chemical vapor deposition)制备了聚对二甲苯(PPX)纳米管及 PPX/Al、PPX/Pd 的杂化纳米管,管内径可达 10nm。Caruso 等^[28]也以 PLA 为模板,通过溶胶-凝胶法获得了二氧化钛纳米管,并复制出了纤维表面的微孔结构^[34]。

3 研究展望

虽然电纺丝技术直到最近几年才引起人们的关注,但发展速度很快。电纺丝的原理和技术得到了广泛的研究,电纺丝的设备也有很大的改进。目前电纺丝技术还存在喷丝口易堵塞、纺丝效率低、电纺丝纤维毡不够蓬松等问题,要实现工业化尚待时日,但随着电纺丝技术和设备的进一步改进和完善,如改变喷丝口的材料和形状,采用多个喷丝口,采用多元混合材料进行纺丝等,这些问题将会得到解决。由于可以电纺丝的高分子材料多种多样,几乎不受任何限制,因而利用电纺丝技术,制备各种高分子材料的超细纤维,发展在诸多领域的应用,包括传感器、导电材料、纳米模板、组织工程支架,以及高性能过滤器、分离膜、防护服、药物控制释放等,具有广阔的发展前景。

参考文献:

- [1] Fomhals A. US Patent - No 1.975,504,1934.
- [2] Zeng J, Chen X S, Jing X B, et al. J Appl Polym Sci, in press.
- [3] Deitzel J M, Kleinmeyer J D, Harris K, Beck Tan N C. Polymer, 2001,42;261.
- [4] Doshi J, Reneker D H. J Electrostat, 1995, 35;151.
- [5] Fong H, Chun I, Reneker D H. Polymer, 1999,40;4585.
- [6] Buchko C J, Chen J C, Martin D C. Polymer, 1999,40;7397.
- [7] Deitzel J M, Kleinmeyer J D, Hirvonen J K, Beck Tan N C. Polymer, 2001, 42;8163.
- [8] Jaeger R, Bergshoef M M, Battle C M, et al. Macromol Symp, 1998, 127;141.
- [9] Zong X H, Kim K, Fang D F, et al. Polymer, 2002, 43;4403.
- [10] Matthews J A, Wnek G E, Simpson D G, et al. Biomacromolecules, 2002,3(2);232.
- [11] Fong H, Reneker D H. J Polym Sci, Part B;Polym Phys, 1999,37;3488.
- [12] Norris I D, Shaker M M, MacDiarmid A G, et al. Synth Met,2000,114;109.
- [13] Jin H J, Fridrikh S V, Rutledge G C, et al. Biomacromolecules, 2002,3;1233.
- [14] Larrondo L, Manley R S. J Polym Sci;Polym Phys Edn, 1981, 19;909.
- [15] Larrondo L, Manley R S. J Polym Sci;Polym Phys Edn, 1981,19;921.
- [16] Larrondo L, Manley R S. J Polym Sci;Polym Phys Edn, 1981,19;933.
- [17] Kenawy E R, Abdel-Fattah Y R. Macrom Biosci, 2002,2(6);261.
- [18] Liu H Q, Hsieh Y L. J Polym Sci Part B;Polym Phys,2002,40(18);2119.
- [19] Taylor G I. Proc R Soc Lond, A 1969, 280;383.
- [20] Yarin A L, Koombhonges S, Reneker D H. J Appl Polym Sci, 2001,90;4836.

(下转第 57 页)

- [60] Alderson K L, Simkins V R. US, WO0053830, 2000.
 [61] Jones O, US, 6,412,593, 2002.
 [62] Wang Y C, Lakes R S. International Journal of Solids and Structures, 2002, 39,4825.

Advances in Negative Poisson's Ratio Materials

SHI Wei, YANG Wei, LI Zhong-ming, XIE Bang-hu, YANG Ming-bo

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065, China)

Abstract: A novel class of materials exhibiting negative Poisson's ratio—a popular research field of materials science in recent years, is presented. By analyzing the microstructure and deformation mechanism of negative Poisson's ratio materials and comparing with the conventional polymer materials, detailed interpretation of special physical properties are given in this paper. Meanwhile, it should be pointed out that this kind of materials has the bright prospect of applications and practical significance.

Key words: Negative Poisson's ratio; Microstructure; Deformation mechanism; Properties; Applications

(上接第 47 页)

- [21] Reneker D H, Chun I. Nanotechnology, 1996,7,216.
 [22] Reneker D H. J Appl Phys, 2000,87(9):4531.
 [23] Wang X Y, Drew C, Lee S H, et al. Nano Lett, 2002,2(11):1273.
 [24] MacDiarmid A G, Jones W E, Pinto N J, et al. Synth Met, 2001, 119,27.
 [25] Li W J, Laurencin C T, Catterson E J, et al. J Biomed Mater Res, Part A, 2002,60(4):613.
 [26] Bognitzki M, Hou H, Ishaque M, et al. Adv Mater, 2000,12(9):637.
 [27] Hou H Q, Jun Z, Reuning A, et al. Macromolecules, 2002,35:2429.
 [28] Caruso R A, Schattka J H, Greiner A. Adv Mater, 2001, 13(20):1577.
 [29] Gibson P W, Shreuder-Gibson H L, Rivin D. AIChE J, 1999,45:190.
 [30] Gibson P W, Shreuder-Gibson H L. US Army Soldier and Biological Chemical Command Technical Report, Natick/TR-99/016L 1999.
 [31] Gibson P, Gibson H S, Rivin D. Coll and Surf, A;Physicochem Egin Asp, 2001,187-188,469.
 [32] Burgshoef M M, Vancso G J. Adv Mater, 1999,11(16):1362.
 [33] Kenawy E R, Bowlin G L, Mansfield K, et al. J Controlled Release, 2002,81:57.
 [34] Bognitzki M, Czado W, Frese T, et al. Adv Mater, 2001,13(1):70.

Electrospinning and Ultrafine Polymer Fibers

ZENG Jing, CHEN Xue-si, JING Xia-bin

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022, China)

Abstract: Electrospinning is a simple and low-cost technology to prepare ultrafine polymer fibers. The concept and research progress of electrospinning, and applications of electrospun fibers are described in detail. Brilliant prospect is made of the applications of electrospun ultrafine fibers in various fields.

Key words: Electrospinning; Ultrafine fibers; Applications