

纤维素及其衍生物静电纺丝的研究进展

赵冬梅^{1,2}, 李 坚^{1*}

(1. 东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040;

2. 黑龙江东方学院食品与环境工程学部, 哈尔滨 150086)

摘要: 纤维素是自然界中最为丰富的可再生资源, 但是由于纤维素分子链上存在大量羟基易形成氢键, 使其难溶难熔, 所以成型加工相对困难。静电纺丝是一种使带电荷的聚合物溶液或熔体在静电场中射流来制备聚合物超细纤维的加工技术, 纤维素及其衍生物通过静电纺丝可制得微米、纳米纤维, 具有独特功能, 应用前景广阔。本文简述了静电纺丝的原理和研究背景, 总结了近几年来研究者的科研成果和工作进展, 简要概括了纤维素静电纺丝的溶剂体系, 重点阐述了不同形貌、不同功能的纤维素及其衍生物纤维的制备方法及其应用领域。

关键词: 纤维素及其衍生物; 静电纺丝; 形貌和功能; 应用

引言

纤维素是自然界中最为丰富的可再生资源, 每年通过光合作用可合成约 1.5×10^{12} t。近年来随着石油、煤炭储量的下降, 特别是上世纪 80 年代以来, 随着各国对环境污染问题的日益重视, 纤维素开发和利用受到人们越来越多的关注。但是由于纤维素分子链上存在大量羟基易形成氢键, 使其难溶难熔, 所以成型加工相对困难, 对其衍生化后得到纤维素衍生物可以改变这一缺点, 这就促进了纤维素衍生物的发展。静电纺丝是一种使带电荷的聚合物溶液或熔体在静电场中射流来制备聚合物超细纤维的加工技术。由于静电纺丝技术制得的纤维直径可达微米或纳米级, 且静电纺丝纤维具有独特的微观结构和适当的力学性能, 因此电纺丝纤维应用广泛。以纤维素或其衍生物为原料, 采用静电纺丝技术制备了微米或纳米纤维素纤维, 这些纤维可应用于空气过滤、防护服加工、农业纳米技术和生物降解纳米复合材料等许多领域。综上, 纤维素或其衍生物静电纺丝在理论和实践上都具重大意义, 在应用上具有广阔的前景。本文主要阐述了不同形状纤维素纤维的静电纺丝法制备技术及其制品的应用领域。

1 静电纺丝概述

静电纺丝技术最早由 Formhals 等^[1]在 1934 年实现。区别于传统纺丝, 电纺是使静电荷在电场下对一股聚合物熔体或聚合物溶液作用。静电纺丝装置的示意图如图 1 所示, 静电纺丝装置主要由 3 部分组成: 用于输送聚合物熔体或溶液的毛细管、外加高压电场及纤维的收集装置。

许多研究者根据各自的需要, 对各部分不断进行改进, 但设备的基本组成并无变化。输送聚合物的毛细管多为移液管或尖端磨平的注射器针头, 聚合物的熔体或溶液的输送度可由空气压力、微量注射泵控制, 也可通过与水平成角度的移液管由聚合物本身的重力控制。在静电纺丝中常用插入聚合物液体中的金属丝, 或在毛细管出口处与聚合物液体相连的金属夹, 使聚合物液体一端接上高压电; 收集装置通常为接地的金属箔、金属网或转鼓, 也根据聚合物的性质采用棉布、纸、水浴等。静电纺丝的基本过程是: 处于纺丝喷头的聚合物溶液或熔体液滴在电场作用下克服自身的表面张力而形成带电细流, 并向前飞

基金项目: 黑龙江省自然科学基金重点项目(ZD200808-01);

作者简介: 赵冬梅(1973-) 博士生 讲师 主要从事生物质材料研究;

*通讯联系人: E-mail: zhaodongmei0322@yahoo.com.cn.

行, 由于静电排斥作用, 带电细流发生高速稳定弯曲或鞭动, 液流被拉伸变细至直径约数十或数百纳米, 同时溶剂挥发, 带电细流冷却得到纳米级纤维, 这种纳米级纤维再盘旋降落到靶表面, 形成无纺布状纳米纤维膜。静电纺丝制备的纤维直径很细, 纤维无规堆砌形成的无纺布是一种有大量微孔的多孔膜材料, 有很大的比表面积。另外改变各种条件, 包括改变聚合物溶液性质如浓度、粘度、离子强度、电导率, 以及电纺条件如电场强度、喷丝头的直径、溶液流速等, 可以制备几何结构形态不同的电纺纳米纤维膜, 因此可以通过控制改变聚合物组成和电纺过程参数来满足形态的、力学的、生物学的各种性能要求。另外也可以通过改变收集装置而得到取向纤维丝。目前静电纺丝引起了科学界的广泛关注^[3], 国内外许多科研人员在纤维素静电纺丝的制备方面做出了极大的贡献^[3~10]。

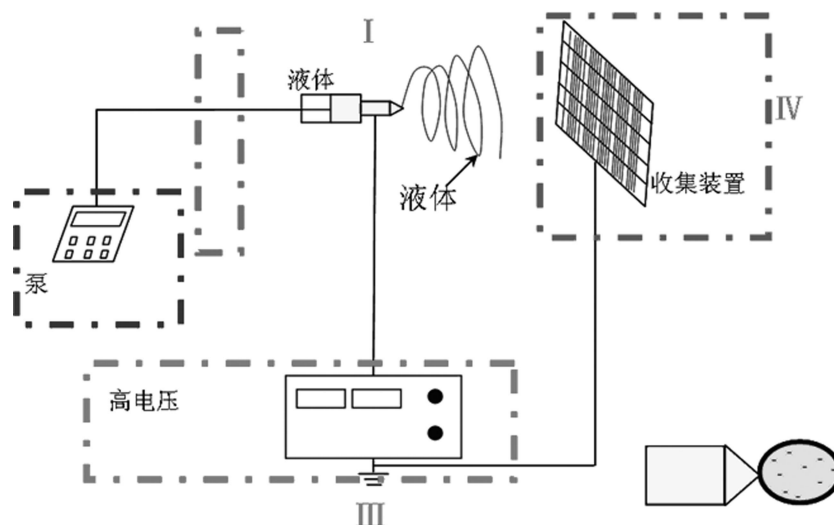


图1 静电纺丝装置示意图

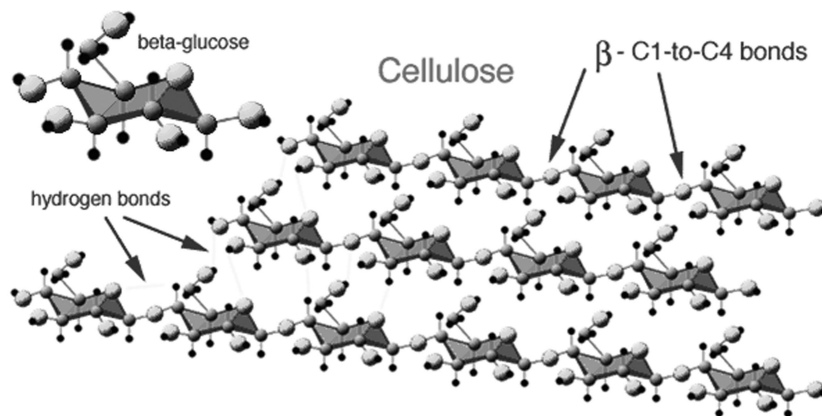
Figure 1 Schematic diagram of electrospinning device

2 纤维素及其衍生物纤维静电纺丝法的制备技术

纤维素是一种无毒、可降解的天然多糖, 其大分子链上存在大量的羟基, 使纤维素分子之间形成较强的氢键, 其分子结构见图2^[11], 因此许多有机和无机溶剂都难以溶解纤维素, 这就给成型加工带来麻烦。于是许多研究人员就想到将其衍生化, 减少羟基之间的氢键作用, 改善溶解性能。目前, 纤维素衍生物的静电纺丝研究较多, 如醋酸纤维素、乙基纤维素、羟丙基—甲基纤维素。纤维素纤维的制备常常是通过纤维素的衍生物静电纺丝得到衍生物纤维, 再经过水解得到纤维素纤维。

2.1 超细纤维素及其衍生物纤维的制备

溶液法是纤维素静电纺丝的一种重要的方法。纤维素由于其聚集态的结构因素, 在很多有机和无机溶剂中不溶解, 其应用受到限制。清华大学高永峰等^[12]对纤维素的溶剂及特点进行了总结, 具体有如下六类: (1) PF/DMSO 体系: 具有原料易得、溶解迅速、无降解、溶液黏度稳定、过滤容易、操作安全等优点, 但存在溶剂有毒、纤维中残留物难以去除、生成的纤维结构有缺陷、纤维品质不均一等缺点; (2) N₂O₄/DMF 体系: 具有成本低、易控制纺丝条件等优点, 但溶剂毒性大, 回收费用高, 络合生成的副产物有可能引发爆炸; (3) LiCl/DMAc 溶剂体系: 具有很好的热稳定性和时间稳定性, 适合于纤维素的均相反应, 但使用该溶剂前必须先将纤维素原料活化, 而且 LiCl 价格昂贵、回收困难且溶解度有限; (4) 甲基吗啉氧化物(NMMO)溶剂体系: 能很好地溶解纤维素, 得到成纤、成膜性较好的纤维素溶液。存在的问题是合成条件苛刻且造价高, 存在大量的副反应, 可能引起很多不利的影响, 如纤维素的降解、纤维变色引起的产品性能降低、NMMO 分解造成体系稳定性的降低。另外, 回收困难也限制了该体系的进一步发展; (5) NaOH/尿素(Urea)体系: 近年来武汉大学的张俐娜课题组发现采用 NaOH/Urea 水溶液作为纤维素溶剂, 预冷到 -12℃后可迅速溶解纤维素(2~5min 即可), 制备出透明的纤维素浓溶液。其机理是

图 2 纤维素分子结构图^[11]Figure 2 Molecular structure diagram of cellulose^[11]

NaOH、尿素和纤维素通过氢键形成水溶性包合物,它在低温下处于高度稳定状态,从而把纤维素分子带进水溶液达到溶解;(6) 室温离子液体:离子液体具有接近零蒸气压、低熔点、高的热稳定性、宽液相范围和可循环利用等特点,已经作为良溶剂被广泛应用。作为绿色溶剂的离子液体在目前报道的有关溶解纤维素的实验研究中,均体现出溶解温度低、溶解时间短、溶剂可以回收等显著优点。张军等发现 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐能很好地溶解纤维素,纤维素无须活化就可与其直接混合溶解。离子液体作为纤维素的直接良溶剂,不改变纤维素的结构,到目前为止,已经发现了多种能溶解纤维素的离子液体。纤维素衍生物相对纯的纤维素而言,因为对纤维素结构的改变,溶解性大为改观,其静电纺丝的研究已有较多报道,如醋酸纤维素(CA)、羟丙基纤维素(HPC)、乙基纤维素等的静电纺丝,都已见诸报道。

Han 等^[13]系统地研究了超细纤维素纤维的电纺条件,得到直径 560nm 的纤维。纺丝后,纤维素由结构 I 型转变为 II 型,并被用做支撑材料。目前,能够使纤维素直接静电纺丝的溶剂很少,最有发展前途的是能够直接溶解纤维素的甲基吗啉氧化物(NMMO),但 NMMO 难挥发,使静电纺丝形成的纤维在收集过程中比较容易粘结在一起。溶剂种类对于电纺纤维素及其衍生物制备超细纤维有很大影响,许多学者^[8, 14~22]对此进行了研究,高永峰等^[12]还对不同溶剂体系溶解纤维素用于静电纺丝的优缺点进行了比较。

2.2 无纺布的制备

大量的纤维无序的堆积到一起,就形成了无纺布。这些无纺布在膜材料中具有广泛的应用。Kim 等^[23]通过电纺纤维素溶液得到半微米尺寸的无纺布(直径 250 ~ 750 nm),纤维素是直接溶在两个溶液体系中的,即 LiCl/DMAc 和 NMMO/H₂O,他们研究了溶剂、纤维素的聚合度、纺丝条件和纺丝后处理等对纤维形貌的影响。通过 LiCl/DMAc 体系制备无纺布时先在收集器上加热,然后得到的纤维放在水浴中以彻底除去溶剂,而 NMMO/H₂O 体系的无纺布要先在 60℃抽真空,然后得到的纤维放在水浴中以彻底除去溶剂。X-ray 衍射表明,通过 LiCl/DMAc 溶剂体系的得到的纤维是无定型的,而用 NMMO/H₂O 溶剂体系的可以通过改变纺丝温度、流速和纺丝距离等条件控制纤维素的结晶程度。新加坡国立大学的马祖伟等^[24, 25]制备了一种再生纤维素(RC)亲和膜。首先,他们将醋酸纤维素溶在混合溶剂丙酮/二甲基甲酰胺/三氟乙烯中得到 0.16 g·mL⁻¹ 的溶液,然后通过静电纺丝得到了纤维直径在 200 nm⁻¹ ~ 1 μm 之间的网布;其次,将此网布在 208℃下处理 1 小时来提高它的结构完整性和力学性能,然后再经过 0.1 M NaOH 溶液(溶剂水/乙醇)处理 24h,即得到再生纤维素亲和膜,最后,这种膜又被汽巴龙染料(CB)功能化来做生物分子的分离,如图 3 所示。

2.3 有序排列纳米纤维制备

静电纺丝法制备纳米纤维,一般情况下制备的纤维是直径从微米到纳米尺度不等且排列无序的纤维。所以收集有序排列的纳米纤维是有相当难度的。如今国内外有不少课题组在进行这种尝试,但方法非常有限。目前制备有序静电纺纤维的重要和典型的几种方法有滚筒法^[26~28]、平行电极法^[29]、转盘

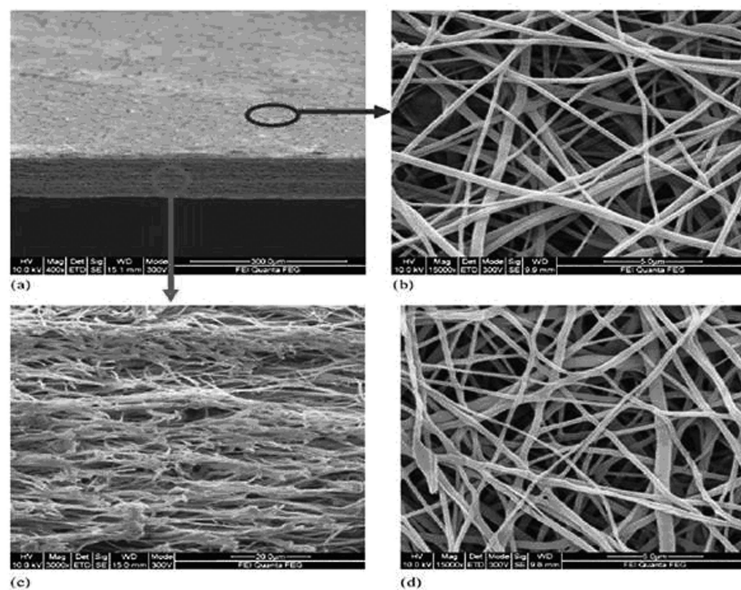


图 3 再生纤维素膜(a, b, c)及其被汽巴龙染料固化后(d)的表面 SEM 照片^[25],
注意(b)和(c)分别为再生纤维素膜的表面和断面照片

Figure 3 SEM photos of surface of (a, b, c) the RC nanofiber membrane and (d) the surface of the CB immobilized RC nanofiber membrane. Note that (b) and (c) are surface image and cross section image of the RC nanofiber membrane, respectively.^[25]

法^[30]、图案化电极法^[31]、导电模板法^[32]、磁纺法^[33]等。韩国的 Yun 等^[34]通过滚筒收集的办法制备了有序的纤维素纤维膜,如图 4 所示。

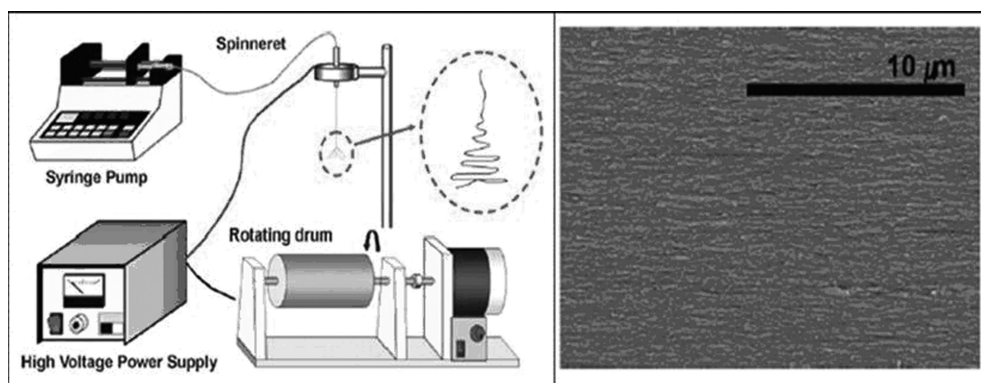


图 4 静电纺丝过程示意图(左)和浇铸纺丝纤维素膜断面的扫描电镜照片(右)^[34]

Figure 4 Schematic of electrospinning process (left) and SEM image of cross section of spincast cellulose film (right)^[34]

2.4 纤维素多孔纤维的制备及纤维素纤维作为模版制备其它材料多孔纤维

Han 等^[35]通过使用氯甲烷等混合溶剂的方法制备多孔三醋酸纤维素(CTA)超细纤维,其扫描电镜照片如图 5 所示。这些圆孔是通过快速相分离得到的,孔的尺寸分布可以从 50~500nm,这种多孔纤维是优良的膜材料。He 等^[36]用纤维素纤维做模版制备了有孔银纳米结构材料,他们开发了一种新颖的在有机板上进行原位合成的方法,之后通过焙烧除去有机成份。

2.5 纤维素液晶纤维的制备

纤维素衍生物的分子间氢键很弱或不存在,在某些条件下溶于对氢键作用较弱的溶剂中易于形成液晶。而对于天然纤维素,在溶剂中分子内和分子间的氢键都被破坏,这就使得分子的螺旋构象破坏而难于实现液晶。因此,能直接溶解纤维素并形成液晶的溶剂并不多,并且开发出成熟的纺丝工艺存在着很

多困难。Canejo 等^[37] 利用在纤维素上接枝小分子液晶的方法得到纤维素液晶, 并将这种液晶材料在适当的溶液中电纺成纳米丝, 并观察了其由构象改变而导致的纤维有规律的扭曲(见图 6)。

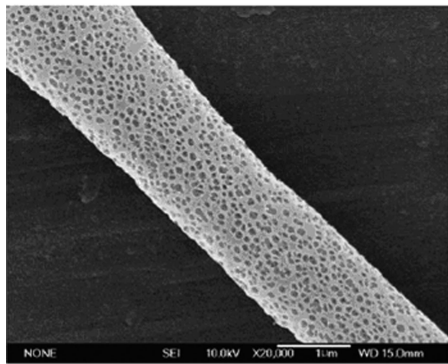


图 5 电纺 CTA 纤维的扫描电镜照片^[35]

Figure 5 SEM image of electrospun CTA fibers^[35]

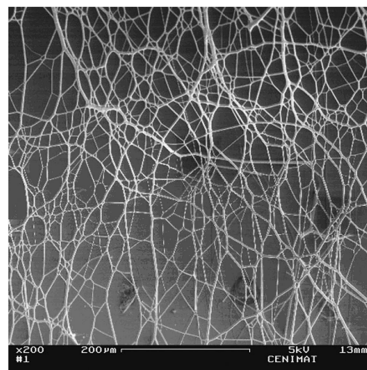


图 6 纤维素液晶纤维的显微镜照片^[37]

Figure 6 Micrograph of liquid crystalline fibers of cellulose^[37]

2.6 纤维素复合材料的制备

纤维素复合材料就是将另外一种以上的高分子材料或其它材料按一定比例混合或者共同溶解在同一溶剂里, 再用传统的静电纺丝装置制备共混纳米纤维的方法。近来, 许多科研工作者利用静电纺丝技术制备性能各异的纤维素复合纤维已获得很多特别的性能来提升纤维素的应用范围。其中有聚丙烯腈/羟乙基纤维素^[38]、醋酸纤维素/聚氨酯^[39]、醋酸纤维素/聚乙二醇^[40]和醋酸纤维素/聚环氧乙烷^[41]等。尤其值得注意的是带有纤维素细菌须的聚环氧乙烷复合物如图 7 所示。纤维素细菌须是由细菌纤维素微原纤维酸解得到的, 通过静电纺丝, 将纤维素细菌丝分散到聚环氧乙烷纤维内以提高纤维的机械强度。

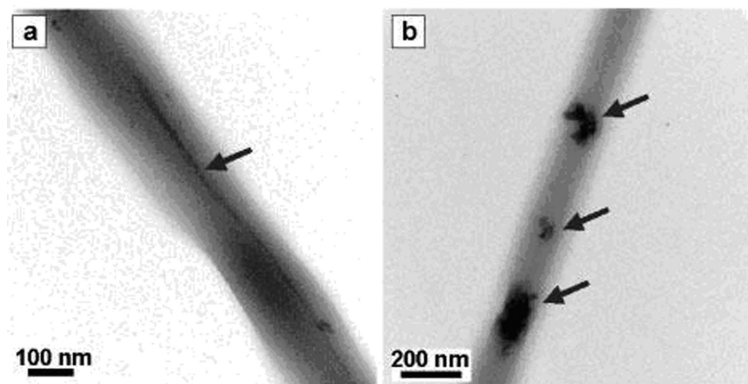


图 7 包埋有细菌纤维素须状物的电纺聚环氧乙烷纤维的透射电镜照片(0.4% (wt))^[41]

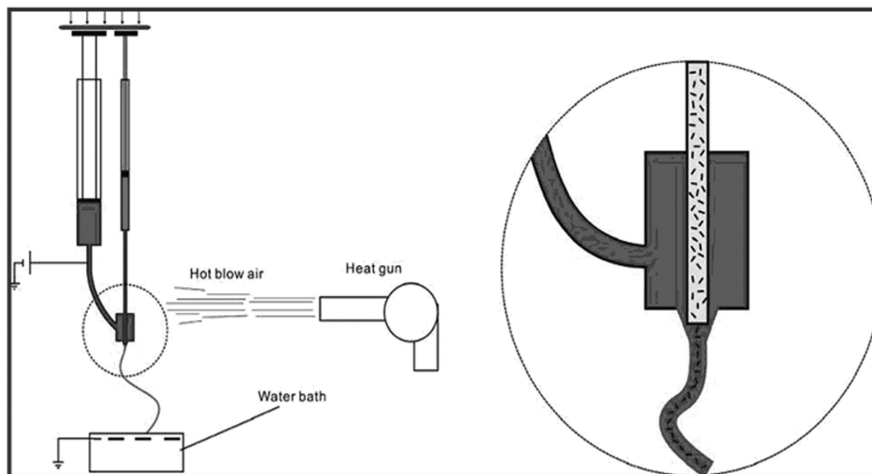
(a) 纤维素须在电纺聚环氧乙烷纤维中是平行的; (b) 纤维素须在电纺聚环氧乙烷纤维中是缠结的

Figure 7 TEM images of the bacterial cellulose whiskers-imbedded electrospun PEO fibers (0.4% (wt)).

Cellulose whiskers are (a) aligned and (b) entangled in electrospun PEO fibers^[41]

2.7 纤维素和纤维素纳米晶壳-核纤维的制备

Lucia 等^[42] 首次制备了纤维素纳米晶/纤维素核壳纤维, 并且运用同轴静电纺丝技术克服了纤维素纳米晶在纯净的纤维素基体中取向的难题。纤维素纳米晶的制备过程包括三个主要步骤: (1) 酸解, 纤维素在 64% 硫酸中 55℃ 下水解 2h; (2) 在超高速离心机 7000r/min 精炼和纯化水解后的固体残余物经 20~40 个微循环后分散到水中; (3) 透析到 pH=6~7。在同轴电纺的过程中, 纳米晶悬浮液作为核材料, 纤维素的 NMMO/H₂O 溶液和 DMSO 作为壳材料。其自制的同轴纺丝装置如图 8 所示。

图8 在电纺实验中所用的自制装置示意图^[42]Figure 8 Schematic drawing of the home-built device employed in all of the electrospinning experiments^[42]

3 纤维素及其衍生物静电纺丝的应用

纤维素及其衍生物通过静电纺丝可以得到超细的纤维、无纺布、有序纤维、液晶纤维及复合纤维等等,这些形状和性能不同的纤维素纤维有着不同的应用。

3.1 纤维素及其衍生物纤维在生物学中的应用

静电纺丝工艺中高分子聚合物呈溶液或熔融态,因此可以通过向溶液或熔融体中添加特殊医用途的添加剂(可溶或不可溶颗粒),将颗粒包裹于纳米纤维中,实现静电纺丝纤维的功能化。

3.1.1 药物载体及药物释放 刘海青等^[43]利用接枝共聚的办法,在醋酸纤维素纤维的表面搭载了甲安菲他明。首先是通过电纺得到了直径在100nm~450nm的纤维素无纺膜,然后对其进行碱处理脱乙酰基。在用异丁酰氯对其表面活化,然后搭载上甲安菲他明。Taepaiboon等^[44]在纤维素无纺布上搭载了维生素A和E并对其释放行为进行了研究(见图9)两种释放液体为含体积比0.5%±温80的乙酸盐缓冲溶液(B/T)和含体积比0.5%±温80+10%甲醇的乙酸盐缓冲溶液(B/T/M)。Suwantong等^[45]在纤维素膜上搭载了积雪草苷并且研究了这种药物的释放特性,同时也研究了纤维素膜上搭载姜黄素及这种草药的释放行为^[46]。

3.1.2 生物支架 Han等^[47]利用纤维素纤维制备双面仿细胞外壁支架,通过电纺一步形成了三维多孔的复杂结构。细胞外基质是细胞、组织和器官生长的天然支架,其拓扑结构在细胞区分上起着重要作用。设计这种细胞外基质的复杂的三维结构和多孔构造是一个巨大挑战。Han等以膀胱矩阵为模型,醋酸纤维素为原料通过静电纺丝的方法一步成功地制备了人工细胞外壁支架(UBM)如图10所示。

3.1.3 杀菌材料 陈良等^[48]通过纺丝方法得到了纤维素杀菌材料。在纺丝工程中,他们以洗必泰(CHX)为杀菌剂,醋酸纤维素(CA)为聚合物载体,有机钛为交联剂,二甲基甲酰胺为溶剂和少量高分子量聚环氧乙烷为成丝辅助剂成功地制备了网状纤维膜。其杀菌效果如图11所示。Son等^[49]研究了含银纳米粒子的醋酸纤维素纤维的抗菌性,发现银纳米粒子的平均直径在21nm时纤维展示了极强的抗菌性。

3.1.4 靶向释放 中国科学院广州化学所的黄勇等^[50]制备了羟丙基甲基纤维素磷酸盐(HPMCP)和红霉素(erythromycin)的复合纤维,并且研究了红霉素在人工胃液和人工肠液内的释放情况(见图12),发现红霉素在人工肠液内的释放速率比在人工胃液内的释放速率高2.5倍左右。

3.2 超疏水材料

Young等^[51]运用氧等离子处理由二氯甲烷/乙醇混合溶剂静电纺丝得到的三醋酸纤维素(CTA)膜

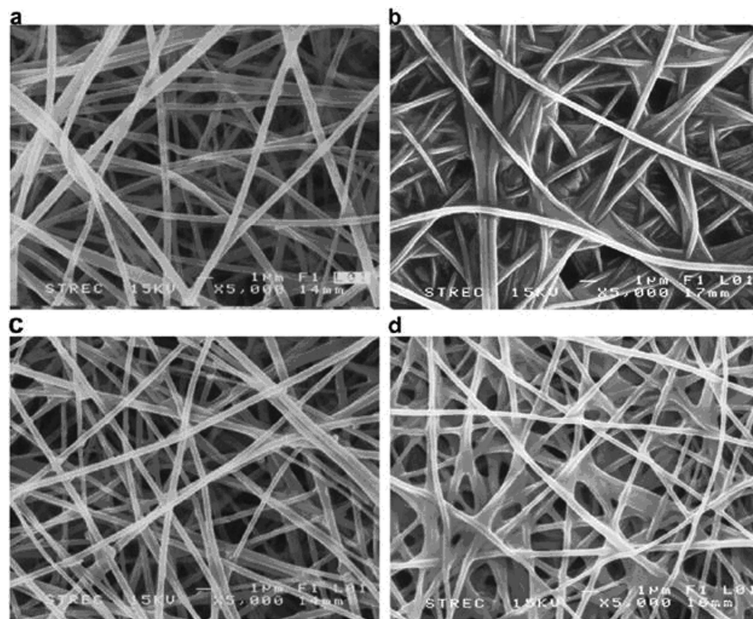


图 9 负载维生素的醋酸纤维素纤维节选的扫描电镜照片^[44]

((a)为负载维 E 的纤维在加有吐温 80 的缓冲溶液中浸泡 24h 的电镜照片; (b)为在加有甲醇和吐温 80 的缓冲溶液中浸泡 24h 的电镜照片; (c)为负载维 A 的纤维在加有吐温 80 的缓冲溶液中浸泡 6h 的电镜照片; (d)为在加有甲醇和吐温 80 的缓冲溶液中浸泡 6h 的电镜照片

Figure 9 Selected scanning electron micrographs of Vit-E-loaded as-spun CA fiber mats after immersion in (a) B/T or (b) B/T/M medium for 24h and Retin-A-loaded as-spun CA fiber mats after immersion in (c) B/T or (d) B/T/M medium for 6h^[44].

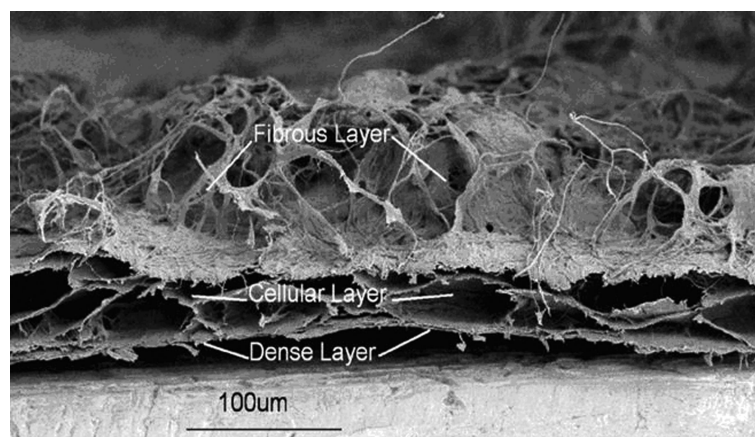


图 10 人工细胞外壁支架的断面外观图^[47]

Figure 10 Cross-sectional view of the UBM specimen^[47]

制备了多孔的 CTA 膜,这种膜具有超疏水的效应(见图 13)。Ogawa 等^[52]研究了层状结构膜的超疏水表面,这种超疏水表面是由涂膜的层状结构氟烷基硅烷构成的。Goncalves 等^[53]用多步纳米工程工艺研究了超疏水纳米复合纤维。Ding 等^[54]研究了用简单的溶胶-凝胶癸基三甲氧基硅烷和正硅酸乙酯涂膜将纤维表面的性质由超亲水性变为超疏水性。

3.3 透明材料

福建师范大学的刘海青等^[55,56]制备了纤维素纳米纤维膜(CNM)增强的聚乙烯醇(PVA)复合膜和醋酸纤维素纤维增强的大豆蛋白(SPI)复合膜,这两种膜都具有很高的透明度(见图 14)。

3.4 响应材料及传感器

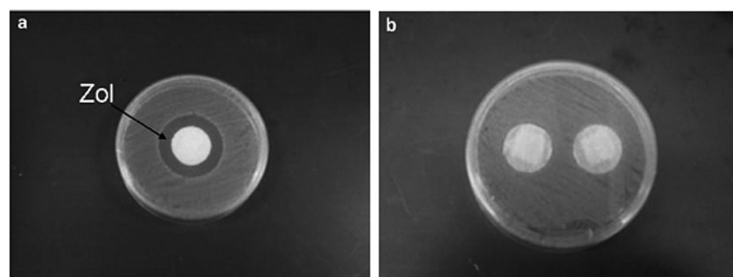


图 11 琼脂平板在圆盘扩散试验后的图像照片^[48]

(a) 未经水处理的 CA-CHX 纤维; (b) 实验前彻底水洗的纤维 CA-CHX (b 中显示的两个试样是完全相同的)

Figure 11 Images of agar plates after disk diffusion tests; (a) CA-CHX fibers without water treatment; (b) CA-CHX fibers completely washed out prior to test. (The two samples shown in (b) are identical.)^[48]

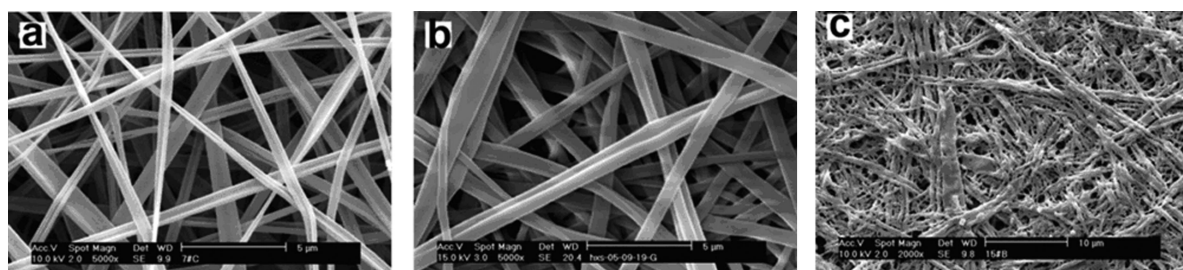


图 12 含红霉素的电纺 HPMCP 纤维的扫描电镜照片^[50]

a 为含 13%(wt) HPMCP 溶液的电纺纤维照片; b 为在人工胃液内放置 24h 后的纤维照片;
c, 在人工肠液内放置 4h 后的纤维照片

Figure 12 SEM micrographs of the erythromycin-containing electrospun HPMCP fiber mats from 13%(wt) HPMCP solution (a), after put in the artificial gastric juice for 12h (b), and after put in the artificial intestinal juice for about 4h (c)^[50]

Cao 等^[57] 制备 pH 响应的纤维素复合纤维, 见图 15。这种纤维是通过苯乙烯和顺丁烯二酸钠共聚物(SMA-Na)与纤维素交联(交联剂为聚乙二醇 DEG)得到的, 这种水凝胶纤维在碱性环境中比在中性环境中膨胀大。Yun 等^[34] 利用定向的纤维素纤维制得了电驱动纸。首先, 将纤维素溶解在 LiCl/DMAc 复合溶剂中, 然后用金属转筒作为收集器, 得到定向纤维膜, 真空干燥。为了保证电极之间的连通, 将纤维膜上的孔洞用纺丝液添上, 并将此膜进行拉伸以提高纤维的取向度。将此膜制成尺寸为 50mm×12mm 和厚度为 50 μ m~60 μ m 的试样, 然后在此试样的两端镀上金电极, 金电极的尺寸为 40mm×10mm, 厚度为 120nm, 这就得到了电驱动纸试样。为了检验其在平面拉力下的感应, 将此试样放在一套计算测量系统上(装置示意图如图 16 所示)。电驱纸试样被固定在光学平台上的环境舱内, 函数发生器产生一个激励信号, 这个信号通过电极作用到电驱纸试样上。在试样下方加上一个很轻的重物保持样品垂直, 在此重物下加上光线位移传感器, 专用控制器用来捕获试样的位移信号并将此信号传给脉冲分析仪。脉冲分析仪就可以清楚地给出想要的数。Wang 等^[58] 利用静电纺丝和静电层吸收联合技术研究了一种新的制备高感性光学传感器的方法, 这种高感性产生的原因有两方面: 一是电纺纤维膜有很高的比表面积; 二是荧光共轭聚合物与被分析物之间的相互作用。

3.5 膜材料

纤维素膜是应用广泛的膜材料, 许多研究者作了很多有益的工作^[59~62]。张立峰等^[59] 利用醋酸纤维素纤维制备了可吸收性的膜。并将此膜与棉花纤维和商业化的纤维素纤维吸收膜进行了比较(如图 17 所示)。他们将醋酸纤维素的丙酮/二甲基乙酰胺溶液通过静电纺丝的方法制备成纤维膜, 然后在 80 $^{\circ}$ C 的真空干燥箱内干燥 12h, 得到了厚度约为 225 μ m 的纤维膜。将此膜浸入到 0.05M 的 NaOH 溶液中浸泡 24h 水解和去乙酰化, 就得到了再生纤维膜, 将此膜用蒸馏水冲洗 3 次, 然后在 60 $^{\circ}$ C 真空下干燥,

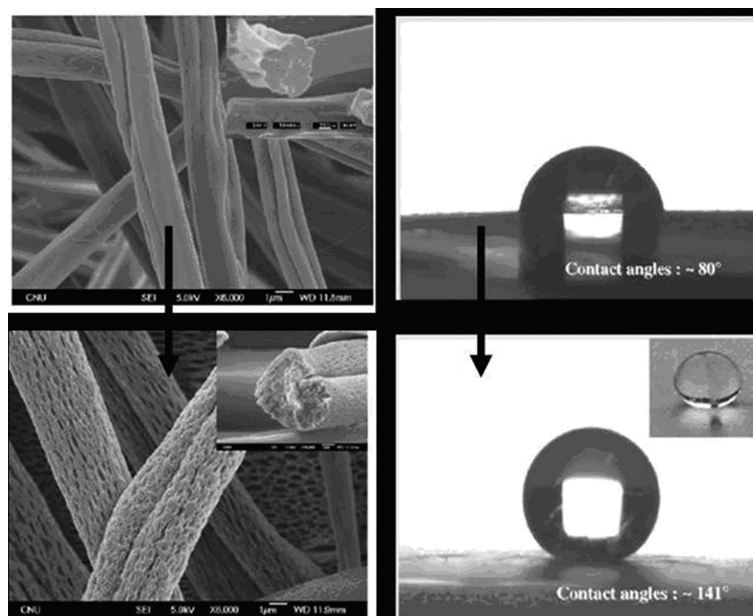


图 13 不同比例二氯甲烷/乙醇溶剂所得 CTA 纤维形貌(左上 80/20 和左下 100/0);
水滴在 CTA 浇铸膜(右上)和 CTA 无纺布(右下)上接触角的不同^[51]

Figure 13 SEM images of CTA fibers electrospun with different MC/ EtOH (v/v) ratios: 80/20(up) and 100/0 (left);
Water droplets on CTA cast film(up) and CTA fibrous mat(down) (right)^[51]

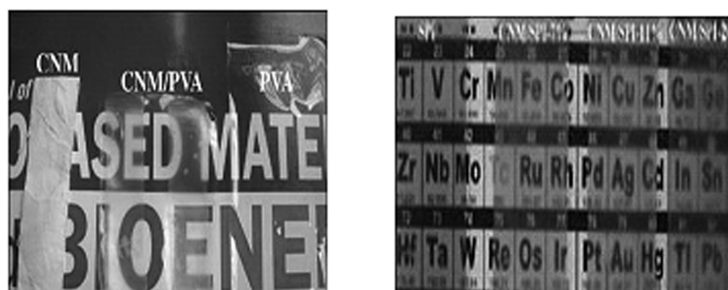


图 14 纤维复合膜^[55, 56]外观图(左, 含 40 wt% CNM 的 CNM/PVA 复合膜; 右, 放在元素周期表上的 CNM/SPI 复合膜的外观图)

Figure 14 Appearance of film(CNM/PVA composite film contains 40 wt% CNM) (left); Appearance of CNM/SPI composite films placed on a periodical table(right)^[55, 56]

再将干燥的样品浸入 15% 的 2-二乙氨基氯乙烷盐酸盐中处理 10min, 之后在 60℃ 下真空干燥, 将得到的膜浸入到 90℃ 的 0.5 M 的 NaOH 溶液中浸泡 10min, 继而用蒸馏水冲洗 3 次, 最后在 60℃ 真空下干燥就得到了离子交换膜。通过与牛血清白蛋白结合实验, 发现所制备的离子交换膜具有与牛血清白蛋白最高的结合力, 为 40.0 mg/g, 购买的商业化的纤维素吸收膜为 33.5 mg/g, 而棉花的仅为 15.5 mg/g。新加坡大学的马祖伟等^[24, 25]研究了以纤维素纤维和再生纤维素纤维为原料的亲膜的制备。

3.6 食用级产品

Wongsasulak 等^[63]制备了食用级的纤维薄膜。他们将醋酸纤维素和蛋清混合物通过静电纺丝的方法制备成了纤维。这种食用级的纤维在食品安全和包装等方面有着潜在的应用, 同时在营养品和胃药的控制释放等方面也有着潜在的应用。

4 结语

目前能溶解纤维素的溶剂体系有 PF/DMSO 体系、N₂O₄/DMF 体系、LiCl/DMAc 溶剂体系、NMMO

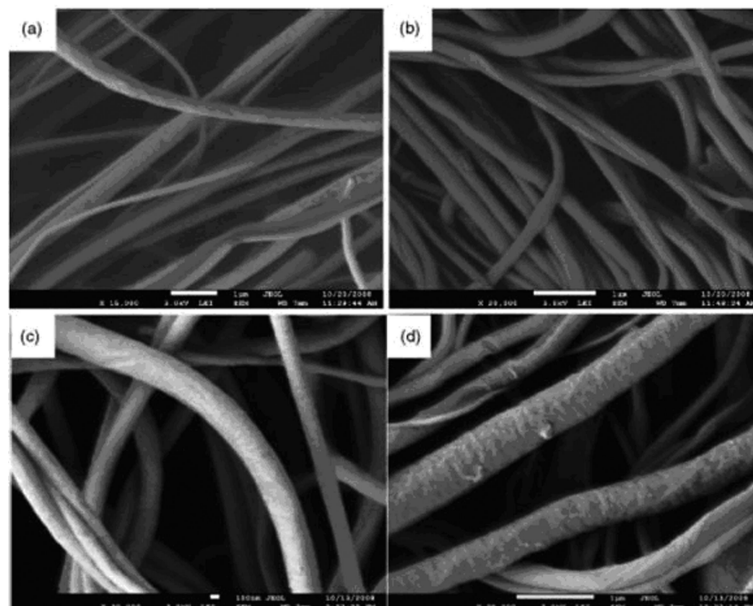


图 15 SM A-Na 与纤维素交联(交联剂为 DEG)得纳米纤维的 SEM 图^[57]

(a) 交联纤维 (b) 交联纤维水解后 (c) 交联纤维水解后在 pH=6.96 缓冲溶液中吸水后
(d) 交联纤维水解后在 pH=9.10 缓冲溶液中吸水后

Figure 14 SEM images of SM A-Na-DEG/cellulose nanofibers^[57]

(a) crosslinked nanofibers; (b) fibers in (a) after hydrolysis; (c) fibers in (b) after water absorption in pH=6.96 buffer solution; (d) fibers in (b) after water absorption in pH=9.10 buffer solution.

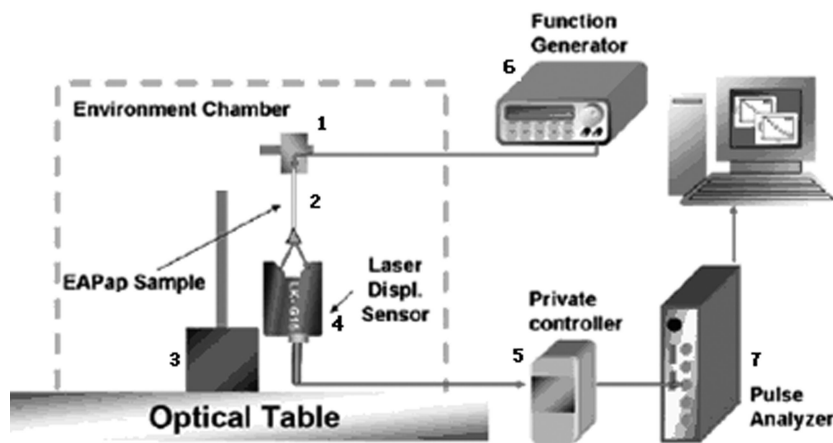


图 16 平面诱导应变测量示意图^[34]

1 环境舱; 2 电驱纸试样; 3 光学平台; 4 激光位移传感器; 5 专用控制器; 6 函数发生器; 7 脉冲分析仪

Figure 16 Schematic drawing of induced in-plane strain measurement^[34]

(1 Environmental Chamber; 2 EAPap Sample; 3 Optical Table; 4 Laser Displacement Sensor;
5 Private Controller; 6 Function Generator; 7 Pulse Analyzer)

溶剂体系、NaOH/Urea 体系、室温离子液体体系等。纤维素衍生物相对纯的纤维素而言, 因为对纤维素结构的改变, 溶解性大为改观。醋酸纤维素、羟丙基纤维素和乙基纤维素等的静电纺丝研究已有较多报道。溶剂种类对于电纺纤维素及其衍生物制备超细纤维有很大影响, 目前所用的溶剂体系还不能完全满足纤维素及其衍生物静电纺丝的需求, 纤维素的溶剂体系和改性的研究仍有必要。

纤维素及其衍生物的静电纺丝的产品已经有超细纤维、无纺布、有序排列纳米纤维、多孔纤维、纤维素液晶纤维、纤维素复合材料纤维和纤维素及其纳米晶壳-核纤维等。应用领域涉及到: 生物学中的应

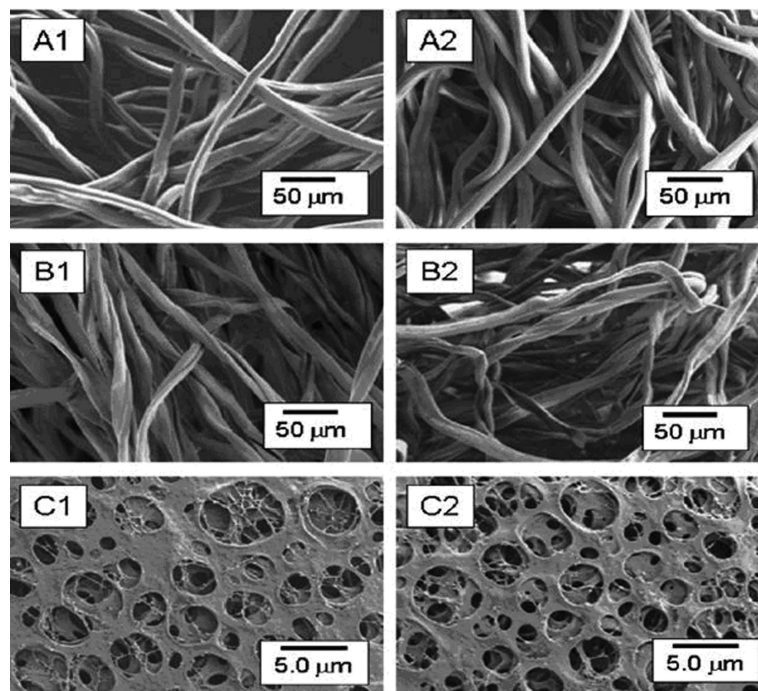


图 17 有代表性的 SEM 图

A, 再生纤维素微纤膜; B, 漂白的棉花纤维; C, 商业上用的纤维素吸收膜^[59]
(1 和 2 指被二乙氨基乙基表面功能化前和后)

Figure 17 Representative SEM images of (A) regenerated cellulose microfiber felts, (B) bleached absorptive cotton fibers, and (C) commercially available regenerated cellulose adsorptive membranes before (1) and after (2) the diethylaminoethyl surface functionalization^[59]

用如药物载体及药物释放、生物支架、杀菌材料和靶向释放等;材料领域如超疏水材料、透明材料、响应材料及传感器和膜材料等;在日常生活领域中已有食用级产品。随着静电纺丝量产化难题的解决,纤维素的开发和应用必然进入一个崭新的时代,具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] Formals A. USB, 1975 504[P] 1934.
- [2] Ramakrishna S. Nanotechnology, 2006, 17: 89 ~ 106.
- [3] 李增富. 吉林化工学院学报, 2008, 25(4): 19 ~ 22.
- [4] 朱新生, 庞娟 周正华, 石小丽. 合成纤维, 2006, 11: 15 ~ 18.
- [5] 朱新生, 程丝 石小丽. 合成纤维, 2006, 35(4): 13 ~ 16.
- [6] 刘菁. 武汉科技学院学报, 2008, 21(3): 22 ~ 24.
- [7] Chen G F S, Liu H Q. J Appl Polym Sci, 2008, 110: 641-646.
- [8] Frenot A, Henriksson M W, Walkenström P. J Appl Polym Sci, 2007, 103: 1473 ~ 1482.
- [9] Xu S S, Zhang J, He A H, Li J, Zhang H, Han C C. Polymer, 2008, 49: 291 ~ 2917.
- [10] Kim C W, Kim D S, Kan S Y, Marquez M, Joo Y L. Polymer, 2006, 47: 5097 ~ 5107.
- [11] Blamire J. http://www.brooklyn.cuny.edu/bc/ahp/LAD/C4c/C4c_polysaccharides.html.
- [12] 高永峰, 袁金颖, 隋晓峰, 周密, 蔡志楠. 化学进展, 2009, 21(7): 1553 ~ 1559.
- [13] Han S O, Son W K, Youk J H, Park W H. J Appl Polym Sci, 2008, 107: 1954 ~ 1959.
- [14] Zhao S L, Wu X H, Wang L, Huang Y. J Appl Polym Sci, 2004, 91: 242 ~ 246.
- [15] Tungprapa S, Puangparn T, Weerasombut M, Jangchud I, Fakum P, Semongkhoh S, Meechaisue C, Supaphol P. Cellulose, 2007, 14: 563 ~ 575.
- [16] Wu X H, Wang L, Yu H, Huang Y. J Appl Polym Sci, 2005, 97: 1292 ~ 1297.
- [17] Han S O, Youk J H, Min K D, Kang Y O, Park H O. Mater Lett, 2008, 62: 759 ~ 762.

- [18] Xu S S, Zhang J, He A H, Li J H, Zhang H, Han C C. *Polymer*, 2008, 49: 291 ~ 2917.
- [19] Park J Y, Han S W, Lee I H. *J Ind Eng Chem*, 2007, 13 (6): 1002 ~ 1008.
- [20] Son W K, You J H, Lee T S, Park W H. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2004, 42: 5 ~ 11.
- [21] FREY M W. *Polym Rev*, 2008, 48: 1 ~ 14.
- [22] 万和军, 李妮, 熊杰, 周文龙. *现代纺织技术*, 2009, 5: 57 ~ 60.
- [23] Kim C W, Kim D S, Joo Y L. *Polymer*, 2006, 47: 5097-5107.
- [24] Ma Z W, Ramakrishna S, Ramakrishna S. *J Membr Sci*, 2005, 265: 115 ~ 123.
- [25] Ma Z W, Ramakrishna S. *J Membr Sci*, 2008, 319: 23 ~ 28.
- [26] Chew S Y, Wen J, Yim E K F, Leong K W. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 2017 ~ 2024.
- [27] Katta P, Alessandro M, Ramsier R D, Chase G G. *Nano Lett*, 2004, 4: 2215 ~ 2218.
- [28] Matthews J A, Wnek G E. *Biomacromolecules*, 2002, 3: 232 ~ 238.
- [29] Li D, Wang Y L, Xia Y N. *Nano Lett*, 2003, 3: 1167 ~ 1171.
- [30] Theron A, Zussman E, Yarin A L. *Nanotechnology*, 2001, 12: 384 ~ 390.
- [31] Li D, Wang Y L, Xia Y N. *Adv Mater*, 2004, 16: 361 ~ 366.
- [32] Zhang D M, Chang J. *Adv Mater*, 2007, 19: 3664 ~ 3667.
- [33] Yang D Y, Lu B, Zhao Y, Jiang X Y. *Adv Mater*, 2007, 19: 3702 ~ 3705.
- [34] Yun G Y. *Sensors and Actuators A*, 2008, 141: 530 ~ 535.
- [35] Han S O, Son W K, Youk J H, Lee T S, Park W H. *Mater Lett*, 2005, 59: 2998 ~ 3001.
- [36] He J H, Kunitake T, Watanabe T. *Chem Commun*, 2005, 795 ~ 796.
- [37] Canejo J P, Borges J P, Godinho M H. *Adv Mater*, 2008, 20: 4821 ~ 4825.
- [38] Zhang H T, Nie H L, Li S B, Christopher J B, White C J, Zhu L M. *Mater Lett*, 2009, 63: 1199 ~ 1202.
- [39] Tang C Y, Chen P P, Liu H Q. *Polym Eng Sci*, 2008, 1296 ~ 1303.
- [40] Chen C Z, Wang L G, Huang Y. *Mater Lett*, 2009, 63: 569 ~ 571.
- [41] Park W I, Kang M S, Kim H S, Jin H J. *Macromol Symp*, 2007, 249-250, 289 ~ 294.
- [42] Magalhães W L E, Cao X D, Lucia L A. *Langmuir*, 2009, 25(22): 13250 ~ 13257.
- [43] LIU H Q, HSIEH Y L. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2003, 41: 953 ~ 964.
- [44] Taepaiboon P, Rungsardthong U, Supaphol P. *Eur J Pharmac Biopharmac*, 2007, 67: 387 ~ 397.
- [45] Suwanton O, Ruktanonchai U, Supaphol P. *Polymer*, 2008, 49: 4239 ~ 4247.
- [46] Suwanton O, Opanasopit P, Ruktanonchai U. *Polymer*, 2007, 48: 7546 ~ 7557.
- [47] Han D. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 2006, 2: 37 ~ 41.
- [48] Chen L, Bromberg L, Hatton T A, Gregory C. *Rutledge Polymer*, 2008, 49: 1266 ~ 1275.
- [49] Son W K, Youk J H, Park W H. *Carbohydr Polym*, 2006, 65: 430 ~ 434.
- [50] Wang M, Wang L, Huang Y. *J Appl Polym Sci*, 2007, 106: 2177-2184.
- [51] Yoon Y, Moon H S, Lyoo W S, Lee T S, Park W H. *Carbohydr Polym*, 2009, 75: 246 ~ 250.
- [52] Ogawa T, Ding B, Sone Y, Shiratori S. *Nanotechnology*, 2007, 18: 165607 ~ 165615.
- [53] Goncalves G, Marques P A A B, Trindade T, Neto C P, Gandini A. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 324: 42 ~ 46.
- [54] Ding B, Li C R, Hotta Y. *Nanotechnology*, 2006, 17: 4332 ~ 4339.
- [55] Tang C Y, Liu H Q. *Composites: Part A*, 2008, 39: 1638 ~ 1643.
- [56] Chen G F S, Liu H Q. *J Appl Polym Sci*, 2008, 110: 641 ~ 646.
- [57] Cao S, Hua B, Liu H Q. *Polym Int*, 2009, 58: 545 ~ 551.
- [58] Wang X Y, Ki Y G, Drew C, Ku B C, Kumar J, Samuelson L A. *Nano Lett*, 2004, 4(2): 331 ~ 334.
- [59] Zhang L F, Menckhaus T J, Fong H. *J Membr Sci*, 2008, 319: 176 ~ 184.
- [60] Liu H Q, Hsieh Y L. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2002, 40: 2119 ~ 2129.
- [61] Ritcharoen W, Supaphol P, Pavasant P. *Eur Polym J*, 2008, 44: 3963 ~ 3968.
- [62] Lu P, Hsieh Y L. *J Membr Sci*, 2009, 330: 288 ~ 296.
- [63] Wongsasulak S, Patapee M, Jumruswong, Weiss J, Supaphol P, Yoovidhya T. *J Food Eng*, 2010, 98: 370 ~ 376.

Progress of Electrospinning of Cellulose and Cellulose Derivatives

ZHAO Dong-mei^{1,2}, LI Jian^{1*}

(1. *College of Materials Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China;*

2 *Faculty of Food and Environmental Engineering, Heilongjiang Oriental College,
Harbin 150086, China*)

Abstract: Cellulose is the most abundant renewable resources. Cellulose is insoluble and refractory because of hydrogen bonds, consequently, the molding process is relatively difficult. Electrospinning is a processing technology to prepare polymer ultrafine fibers by driven polymer solution or melt flying in the electrostatic field through the jet. Micron- or nano-fibers of cellulose and its derivatives fabricated by electrostatic spinning hold unique functions and wide application prospects. This paper briefly described the principle of electrospinning and research background, summarized the progress of research work of researchers in recent years, made a brief summary of electrospinning cellulose solvent system, focused on preparation methods and applications of cellulose and cellulose derivatives fibers with different shapes and different functions.

Key words: Cellulose and its derivatives; Electrospinning; Shapes and functions; Applications