

静电纺丝 与 纳米纤维导论

An Introduction to
Electrospinning and Nanofibers

拉马克瑞斯纳·西拉姆（新加坡） 等著

莫秀梅 何创龙 王红声 译

东华大学 出版社



静电纺丝

与 An Introduction to
Electrospinning and Nanofibers

纳米纤维导论

著者：拉马克瑞斯纳·西拉姆（新加坡）

藤原和利（日本）

张伟勇（新加坡）

林德清（马来西亚）

马祖伟（中国）

译者：莫秀梅 何创龙 王红声

東季大學 出版社

图书在版编目(CIP)数据

静电纺丝与纳米纤维导论/(新加坡)西拉姆等著;莫秀梅,何创龙,王红声译. —上海:东华大学出版社,2012.9

ISBN 978-7-5669-0140-8

I. ①静… II. ①西… ②莫… ③何… ④王… III. ①静电—纺丝 ②纳米材料—纺织纤维 IV. ①TQ340.64 ②TS102

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 215338 号

上海市版权局著作权合同登记章

图字: 09-2010-209 号

Copyright © 2005 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. All rights reserved. This book, or parts thereof, may not be reproduced in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or any information storage and retrieval system now known or to be invented, without written permission from the Publisher.

本书版权(2005 版)归世界科学出版公司所有。这本书其中任何部分,除有出版方书面许可外,不得以任何形式或任何方式复制或转载,包括图片影印、拍摄或存储及检索等目前已有或将被发明的手段。

Simplified Chinese translation arranged with World Scientific Publishing Co. Pte Ltd., Singapore.

简体中文翻译权由新加坡世界科学出版公司授权。

责任编辑:张 静 查 琳

封面设计:李 博

出 版:东华大学出版社(上海市延安西路 1882 号,200051)

本社网址: <http://www.dhupress.net>

淘宝书店: <http://dhupress.taobao.com>

营销中心: 021-62193056 62373056 62379558

印 刷:苏州望电印刷有限公司

开 本: 787×1 092 1/16 印张 13

字 数: 325 千字

版 次: 2012 年 9 月第 1 版

印 次: 2012 年 9 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 978-7-5669-0140-8/TS·347

定 价: 38.00 元

译者序

近年来,纳米技术已成为世界各国竞相争夺的科技制高点,以静电纺丝技术为代表的纳米纤维制备技术也成为其中的研究热点之一。早在1934年,Formhals就在一篇专利中提出了利用电场力加工聚合物纳米纤维的基本思路。20世纪80年代以后,美国阿克伦大学的D. H. Reneker、以色列科技学院的A. L. Yarin和新加坡国立大学的S. Ramakrishna等人进行了大量的实验和理论研究。目前,该技术的加工范围几乎涵盖所有人工合成材料和天然材料,甚至包括脂质体、蛋白质、多糖、核酸和细胞等,应用范围涉及材料学、生物医学工程、生物技术、环境保护、能源、电子、防护和安全等领域。2004年,由捷克利贝雷茨(Liberec)技术大学与爱勒马可(Elmarco)公司合作生产的纳米纤维纺丝机“纳米蜘蛛”问世,这项专业技术使静电纺纳米纤维的产业化开发在全球蓬勃发展、方兴未艾。

本书英文原著是当时第一本系统介绍静电纺丝和纳米纤维技术的专著,由新加坡国立大学S. Ramakrishna主编,深入浅出地介绍了该领域的基本理论和最新研究成果,由S. Ramakrishna领导的课题组是近年来该领域最活跃和成果最丰富的研究团队之一。尽管此后国内外有一些相关专著出版,但本书仍不失为了解该领域基本理论和发展趋势的权威读物之一。2007年,S. Ramakrishna受聘为东华大学教育部长江学者讲座教授。在交流中,我们提出将本书翻译成中文的想法,他欣然同意并提供了英文原稿,致使本书的翻译工作得以顺利完成,在此表示感谢。

本书的翻译工作由莫秀梅教授、何创龙副教授、王红声副研究员以及本课题组的部分研究生共同完成。参加翻译的研究生包括陈宗刚、钱永芳、李晓强、苏艳、陈锐、张葵花、方俊、黄晨、刘威、尹岸林、陈峰、王培伟、张磊、薛永峰、柳轶男、黄慧华、石海涛、刘晓锋、邱立军、张建松、张鹏云、徐晓红、高蔡久、张帆、吴晶磊、吴琚辰、蔡增晓、刘君毅、范林鹏、盛晓悦、李珺、耿晓华、冯炜、曹利军、穆元珊、王静、仇可新、崔呈俊、胡金伟、陈晓。本书由何创龙副教授和王红声副研究员校阅,莫秀梅教授统稿。

感谢上海大学吴和融教授协助稿件校阅,感谢东华大学出版社的编辑们为本书出版所做的大量艰苦和细致的工作,感谢东华大学纤维改性国家重点实验室基金为本书出版提供资助!

尽管我们力求忠实于原著,但由于水平有限,加之时间仓促,译文中的错误和纰漏在所难免,期待读者批评斧正。

译者

2012年8月20日
于东华大学镜月湖畔

序

近年来虽然有关静电纺工艺和静电纺纳米纤维的研究与进展快速增长,但相关文献仍主要局限于专业学术期刊。这样,使得静电纺工艺及静电纺纳米纤维相关知识的受众仅局限于十分专业的人士。时至今日,尽管全世界有众多学术团队在从事静电纺纳米纤维研究,但是该领域普及性的阅读材料仍然匮乏。

本书及时对静电纺这一迅猛发展的科技领域进行了全面介绍。随着该领域的快速发展,已积累了大量的素材可供普及性专著的撰写。为了照顾到不同专业背景的读者,本书由来自多种学科背景(涵盖机械、化学工程、材料科学和化学等专业)的研究人员共同编写。

本书内容涉及领域广泛,包括用于制备纳米纤维的基本材料、加工技术和参数、各种表征方法、各种制备不同类型纳米纤维的方法、表面改性和功能化、理论知识与模型以及潜在应用等。

本书的编写旨在为从事相关研究的工程师和科学家以及对静电纺工艺及其产品(电纺膜和电纺纳米纤维)应用感兴趣的学生提供参考工具。

A. L. Yarin
以色列科学技术学院
Haifa

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 纳米纤维	1
1.2 纳米技术和纳米纤维	2
1.3 制备纳米纤维的各种方法	3
1.3.1 拉伸	5
1.3.2 模板合成	5
1.3.3 相分离	6
1.3.4 自组装	7
1.3.5 静电纺	7
1.4 本书内容	8
第 2 章 静电纺相关基础知识	9
2.1 材料种类	9
2.1.1 聚合物	9
2.1.2 复合材料	20
2.1.3 陶瓷	22
2.2 溶液性质.....	26
2.2.1 表面张力	27
2.2.2 聚合物溶解性	28
2.2.3 黏度	29
2.2.4 溶液的蒸发性	33
2.2.5 溶液的导电性	34
2.3 静电学.....	34
2.3.1 电场	34
2.3.2 电场电势分布	35
2.3.3 绝缘体表面电荷	35
2.3.4 场的离子化	36
2.4 结论.....	36
第 3 章 静电纺过程	39
3.1 聚合物溶液参数.....	39
3.1.1 相对分子质量和溶液黏度	39

3.1.2	表面张力	41
3.1.3	溶液导电性	42
3.1.4	溶剂的介电性能影响	44
3.2	静电纺加工条件	45
3.2.1	电压	45
3.2.2	进料速率	47
3.2.3	温度	47
3.2.4	收集器的影响	48
3.2.5	喷丝口直径	49
3.2.6	喷丝口与收集器的距离	49
3.3	环境参数	50
3.3.1	湿度	50
3.3.2	气体类型	51
3.3.3	气压	51
3.4	熔融静电纺	52
3.5	不同纳米纤维的制造	52
3.5.1	多孔纳米纤维	52
3.5.2	扁平或带状纳米纤维	54
3.5.3	分支纳米纤维	56
3.5.4	螺旋状纳米纤维	57
3.5.5	中空纳米纤维	57
3.5.6	不同成分的纳米纤维	58
3.6	纳米纤维网的均一和产量	59
3.6.1	喷射稳定性	59
3.6.2	多重纺丝装置	59
3.7	混合静电纺纤维网	60
3.8	规律排列	61
3.8.1	圆筒收集器	61
3.8.2	薄圆盘	62
3.8.3	辅助电极/电场	63
3.8.4	平行导电收集器	64
3.9	纤维纱和纺织品	66
3.9.1	混合纤维纱	66
3.9.2	静电纺纤维纱	66
3.9.3	扭曲纤维纱	67
3.10	其他静电纺形式	68
3.10.1	扫描尖端作为静电纺喷出口	68
3.10.2	微尺度纳米纤维的交联	69
3.10.3	无针头静电纺纤维的批量生产	69

3.11 结论	70
第4章 静电纺过程的建模	71
4.1 术语	71
4.2 概述	72
4.3 前期准备	72
4.4 假设	74
4.4.1 射流	74
4.4.2 模拟黏弹行为	74
4.4.3 坐标系	77
4.4.4 流体的不可压缩性	77
4.5 守恒关系	77
4.5.1 质量守恒定律	77
4.5.2 动量守恒定律	78
4.5.3 电荷守恒定律	79
4.6 力的分析	80
4.7 不稳定性	80
4.8 结果	83
4.9 未来的趋势和挑战	86
4.9.1 带有颗粒的射流	87
4.9.2 皮芯结构射流	87
4.9.3 外场辅助射流	87
4.9.4 多喷头流体	87
4.9.5 气体辅助流体	87
4.10 结论	88
第5章 表征	89
5.1 形态学	89
5.1.1 纤维直径	89
5.1.2 孔径和孔隙率	92
5.1.3 表面接触角的测量	96
5.1.4 其他	96
5.2 分子结构	97
5.2.1 结晶结构	97
5.2.2 有机基团的检测	104
5.2.3 其他	106
5.3 力学性能	108
5.3.1 单纳米纤维	109
5.3.2 纳米纤维纱	112

5.3.3 纳米纤维膜	112
5.4 结论	114
第6章 聚合物纳米纤维的功能化	115
6.1 聚合物的表面修饰	115
6.1.1 前言	115
6.1.2 物理涂层或共混	115
6.1.3 接枝共聚作用	116
6.1.4 等离子体处理和化学气相沉积作用	119
6.1.5 化学处理	120
6.2 纳米纤维不同应用的功能化	121
6.2.1 概述	121
6.2.2 纳米纤维功能化(亲和膜应用)	122
6.2.3 纳米纤维功能化(组织工程支架应用)	124
6.2.4 纳米纤维功能化(传感器应用)	126
6.2.5 纳米纤维功能化(保护性织物应用)	126
第7章 应用前景	129
7.1 前言	129
7.2 亲和膜	130
7.3 药物释放	133
7.4 组织支架	136
7.4.1 血管	136
7.4.2 软骨组织	139
7.4.3 骨	140
7.4.4 神经	142
7.5 伤口敷料	144
7.6 过滤介质	145
7.7 化学和生物防护服	146
7.7.1 背景	146
7.7.2 糜烂性毒剂	146
7.7.3 神经性毒剂	147
7.7.4 血液毒剂	147
7.7.5 生物武器毒剂	147
7.8 能量和电应用	150
7.8.1 背景	150
7.8.2 聚合物电池	151
7.8.3 聚合物电容器	152
7.9 传感器	153

7.9.1 气体传感器	153
7.9.2 化学传感器	154
7.9.3 光传感器	154
7.9.4 生物传感器	155
7.10 复合材料增强.....	157
7.11 结论.....	160
附录 A 术语表.....	161
附录 B 关于静电纺丝和纳米纤维的常用网址.....	166
索引	167
参考文献	169

第 1 章 概 述

1.1 纳米纤维

在本书的开头有必要先给纳米纤维下个定义。为此,我们把“纳米纤维”分为两个部分,即“纳米”和“纤维”。由于后者更为普遍,我们首先根据不同专业的观点对其进行讨论。植物学家认为纤维是能够增加植物组织的强度或起支持作用的长的厚壁细胞中的一种。解剖学家认为“纤维”是构成结缔组织的细胞外基质的丝状体之一,尤指肌纤维或神经纤维等各种长形细胞或线状结构中的任何一种。纺织工业认为纤维即如棉纤维或尼龙纤维等能够被纺成纱的天然或合成的长丝,或简单地认为是由这种长丝制成的织物(英语中“fiber”一词还泛指由纤维制成的织物)。生理学家和生物化学家用纤维来指一种主要由多糖(如纤维素)构成的粗的、不可消化的植物物质,吃入后可刺激肠的蠕动。从历史观点来说,“fiber”或者是英式英语中的“fibre”源于拉丁语“fibra”。本书中我们从几何学的观点来定义“纤维”即一种细长的线状物体或结构。

“纳米”一直以来都令人感兴趣。和许多用于国际单位连词的前缀一样,“nano”不是源于英语(表 1.1)。“nano”源于希腊语中形容“叔叔”的“nanas”,希腊语中“nanos”或“nannos”是指“小老头”或“矮子”。在纳米技术出现或流行之前,虽然纳米技术并未获得完全发展,但前缀“nano-”或“nanos-”已经被频繁使用,比如,微型浮游生物(nannoplanktons/nanoplanktons)描述 2~20 μm 的浮游生物构成的水生生物体(命名为“microplanktons”似乎更合适)。

表 1.1 “纳米”和其他前缀的现代定义

前 缀	意 义	来 源 语 种
Yokto	10^{-24}	拉丁语
Femto	10^{-15}	丹麦挪威语
Pico	10^{-12}	西班牙语
Nano	10^{-9}	希腊(矮子)
Micro	10^{-6}	希腊(小)
Hecto	10^{+2}	法语希腊语(百)
Giga	10^{+9}	希腊(巨人)
Yotta	10^{+24}	拉丁语

根据现代定义,我们确定“nano”为物理量在参照单位的十亿分之一以内,因此纳米、纳秒、纳克和纳法拉分别表示米(长度)、秒(时间)、克(质量)和法拉(电荷)的十亿分之一。从专业角度来看,纳米技术是指关于材料、结构和器件的科学与工程,其中材料、结构和器件至少一维尺寸在 100 nm 以下。纳米技术也指一种制备技术,根据单个原子或分子的规格及位置或至少一维尺寸在纳米量级来设计制备。

值得注意的是,学术界已经基本同意将小于 100 nm 作为纳米技术分类的标准,商业部门对纳米定义的范围则更为灵活,比如 300 nm,甚至高达 500 nm,而这些在学术上被定义为亚

微米技术。我们认为这两种标准都有各自的优点。维持某种形式的标准对强制执行严格的方针很关键,但宽松的定义更有利于产业发展,这是因为产品的质量和标准最终由消费者而不仅仅由尺寸决定。宽松定义有其优点,但严格的标准可对宽松定义进行约束,由此可见严格定义的重要性。

K. Eric Drexler 在他的《Engines of Creation》一书中提出“纳米技术”后,纳米技术领域在学术界和产业界成为一个热门话题。尽管有些人认为 1990 年时氩原子在镍基质的位置排列(即用纳米技术拼写出一家大型计算机公司的 logo)是“第一个毫无争议”的纳米制备试验,但人们通常认为 20 世纪 60 年代初使用气态—液态—固态的方法产生纳米线和纳米棒以及 20 世纪 50 年代自发产生纳米棒和纳米线为首次纳米制备研究。金纳米颗粒的科学研究实际上由法拉第(Faraday)完成。也许第一个尝试使用纳米技术的人员是中世纪的彩色玻璃制造商,他们通过改变金颗粒量,生产出其他颜色的玻璃。这些中世纪的彩色玻璃制造商所不知道的是,这些微小的金颗粒以不同频率吸收和反射阳光,由于涉及到纳米级物体的尺度效应而永远载入史册。

1.2 纳米技术和纳米纤维

本节中我们将纳米纤维归为一种或多种纳米技术进行阐述。

我们先简要回顾一下纳米技术的常见分类。“纳米结构”可以看作至少一维尺寸在纳米级以内的物体或结构。“纳米颗粒”作为零维纳米单元,是纳米结构最简单的形式。“纳米管”或“纳米棒”是一维纳米单元,可以构造稍复杂的纳米结构。与一维单元相对应,“纳米板”或“纳米盘”是二维纳米单元,可以构造纳米器件。

纳米结构和纳米器件的区别可以看作是建筑物和机器(机械的、电力的或两者兼具)之间的差异。毫无疑问,就纳米结构而言,不能将这些纳米单元理解成是简单地堆砌而成的鸽笼结构,因为有时某个单元的结构在器件中的作用很重要。比如,原子力显微镜尖端使用的碳纳米管属于纳米结构。而同样的纳米管,可用作单分子线路,或用作一个小型化电子组件的零件而划为纳米器件。因此功能和结构是决定纳米技术属于哪个领域的关键因素。

纳米结构清楚地定义了固体的总尺寸,但作为纳米材料却有所不同。纳米材料有些情况下是指纳米尺寸的材料,而有时是指具有纳米级结构的材料。纳米晶体似乎用词不当,晶体可以理解为具有高度规整排列的结构,重复单元确实足够小。因此纳米晶体是指整个晶体的尺寸在纳米级,而不是重复的单元。

纳米光子学是指发射光的纳米级物体及相应光的学习、研究、开发和应用。这些物体通常是得到的量子。光子的发射最大为三维,其次是量子阱(二维),最后是量子点(零维),而发射效率的排列正好相反。

虽然纳米磁学这一术语具有自明性,我们还是希望将其看作是具有大内存的微型磁存储材料,可以利用电子自旋来完成存储。因此,“自旋电子学”这个术语更为普遍,且更为方便。

在纳米生物工程领域,生物工程的应用利用了纳米尺寸所具有的新的性质。许多在人体内天然存在的纳米纤维结构或纳米多孔结构推动了该领域的研发进展。与其密切相关的是分子功能化,通过表面改性黏附特定分子使材料具有需要的功能,比如基于分子亲和力的传感及

过滤。

随着纳米技术的快速发展,纳米力学不再是以前那样狭窄的研究领域。该领域可以广义地纳入分子力学和连续力学的范畴。这种方法是将物体看作是由离散的多体体系和连续介质构成的。前者本身就包括尺寸效应,对后者来说,随着尺寸的降低,比表面积增加、分子重新取向以及其他新性质的影响是必要条件。

正如许多其他领域,纳米技术包括纳米工艺——即设计和构造纳米级结构及器件的新型材料加工技术。

根据最终的尺寸和形状,纳米结构或纳米器件由自上向下或自下而上的方法制备。前者是去除或削减一定体积以达到需要的尺寸;后者利用基本构造原理,如原子或分子以同样的方式来构建纳米结构,和搭积木的道理相同。显然,这两种方法分别适合较大和较小型纳米级结构的构建。因此,纳米模式或纳米级模式取决于纳米加工过程。

那么以上这些定义中纳米纤维是指什么呢?显然,纳米纤维从几何形态上属于包括纳米管和纳米棒的一维纳米单元。但是,纳米纤维的柔韧性更接近球状分子(假设作为零维的柔软物质)以及厚度在纳米级的固态和液态薄膜(二维)的软纳米单元。纳米纤维由于其直径在纳米级,所以属于纳米材料;如果用纳米颗粒填充形成复合纳米纤维,即认为是具有纳米结构的材料。

纳米纤维在生物工程中可发挥重要作用,比如,纳米纤维网状结构广泛应用于组织工程[Lim and Ramakrishna(2005)]。由于生产工艺、选择的材料、工艺参数以及其他因素的不同,纳米纤维力学性质的研究属于纳米力学范畴。事实上,纳米纤维的主要分类是纳米结构或纳米材料的分类,纳米纤维的特性、模型、应用和处理过程等方面的探讨,使得纳米纤维研究渗透而进入纳米技术的许多分支领域。最后要说明的是纳米纤维的制备技术多种多样,包括后续章节中讨论的自上而下和自下而上的方法。

1.3 制备纳米纤维的各种方法

聚合物纳米纤维可以通过很多方法制备,如拉伸、模板合成、相分离、自组装和静电纺,本节中对这些方法作简要回顾,各种制备方法的比较以及可以制成纳米纤维的各种聚合物参见表 1.2 和表 1.3。

表 1.2(a) 获得纳米纤维的制备技术的比较

工 艺	技术条件	加工过程能 否放大	可重复性	过程是否简易 方便	能否控制纤 维尺寸
拉 伸	实验室	×	√	√	×
模板合成	实验室	×	√	√	√
相分离	实验室	×	√	√	×
自组装	实验室	×	√	×	×
静电纺	实验室(具有工业 生产的潜力)	√	√	√	√

表 1.2(b) 不同制备技术的优缺点

工 艺	优 点	缺 点
拉伸	设备要求最低	加工过程不连续
模板合成	使用模板不同,易得到不同直径的纤维	—
相分离	设备要求低,可直接制备纳米纤维基质。易保证批次间的一致性。调整聚合物浓度可以改变基质的力学性质	局限于特定聚合物
自组装	易于获得较细的纳米纤维	过程复杂
静电纺	成本低,可以制备长和连续的纳米纤维	射流不稳定性

表 1.3(a) 制备方法、材料和溶剂对纳米纤维尺寸的影响

工 艺	材 料	溶 剂	纤维直径	纤维长度
拉伸	柠檬酸钠	氯金酸	2~100 nm	10 μm~10 mm
模板合成	聚丙烯腈	二甲基甲酰胺	100 nm	10 μm
相分离	L-聚乳酸 L-聚乳酸-聚己内酯共混物	四氢呋喃	50~500 nm	多孔结构或连续网状结构
自组装	PCEMA(病人自控硬膜外吗啡镇痛)芯-聚苯乙烯壳	四氢呋喃	100 nm	20 μm
	聚丙烯酸/γ-Fe ₂ O ₃ 芯-PCEMA 中间层-PS 壳	四氢呋喃	100 nm	20 μm
	PS 芯层-P4VP(聚 4-乙烯吡啶)壳层	氯仿	25~28 nm	高达 1 μm
	两亲性肽	氯仿	7~8 nm	几微米

表 1.3(b) 制备方法、材料和溶剂对纳米纤维尺寸的影响

制备方法	材 料	溶 剂	纤维直径	纤维长度
静电纺丝	聚酰亚胺 聚酰胺酸 聚酰亚胺	苯酚 m-甲酚 二氯甲烷	3~1 000 nm	几厘米到几米
	聚芳酰胺 聚-γ-苯甲基-谷氨酸酯	硫酸 二甲基甲酰胺		
	聚对苯二甲酰对苯二胺 尼龙 6-聚酰亚胺	硫酸 甲酸		
	聚丙烯腈 聚对苯二甲酸乙二酯 尼龙	二甲基甲酰胺 三氟乙酸 二氯甲烷		
	聚苯胺	硫酸		
	脱氧核糖核酸 DNA 聚羟基丁酯-戊酸酯 L-聚乳酸	水 氯仿 氯仿或氯亚甲烷 和二甲基甲酰胺的 混合溶剂		
	D, L-聚乳酸	二甲基甲酰胺		
	聚氧化乙烯	水		
	聚甲基丙烯酸甲酯	甲苯		
	聚氨酯	二甲基甲酰胺		

1.3.1 拉伸

通过牵伸方法,已经能够将柠檬酸盐分子制成纳米纤维 [Ondarcuhu and Joachim (1998)]。这种方法是通过显微控制器来控制一个直径为几微米的微型吸液管牵伸液滴来实现的。微型吸液管接触到液滴,然后以大约 1×10^4 m/s 的速度收回,牵伸液滴形成纳米纤维(图 1.1)。

用微型吸液管的末端接触其表面,纤维就会沉积在表面。每个液滴上纳米纤维都可以重复牵伸几次。随着液体蒸发,液滴边缘材料的黏度逐渐增加。通过图 1.2 曲线的 X 部分可以看出,蒸发的初期,由于 Rayleigh 不稳定性,拉伸的纤维容易断裂。曲线的 Y 部分是蒸发的第二个阶段,可以成功牵伸形成纳米纤维。曲线 Z 部分,也就是液滴蒸发的最后阶段,液滴边缘的溶液被浓缩,以黏着方式断裂。因此,接受牵伸的材料需要有一定的黏弹性来承受较强的形变,同时有足够的黏度可以承受拉伸时不断增加的应力。牵伸过程可以看作是分子水平的干纺过程。

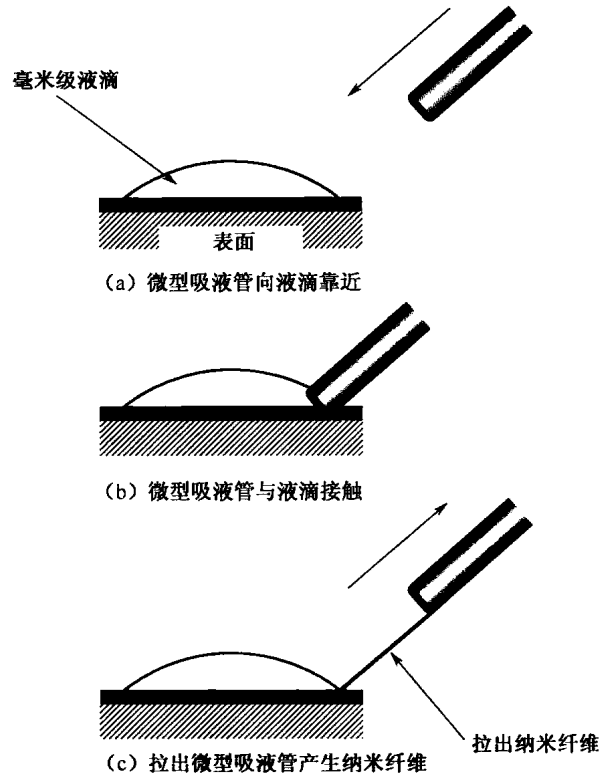


图 1.1 拉伸获得纳米纤维

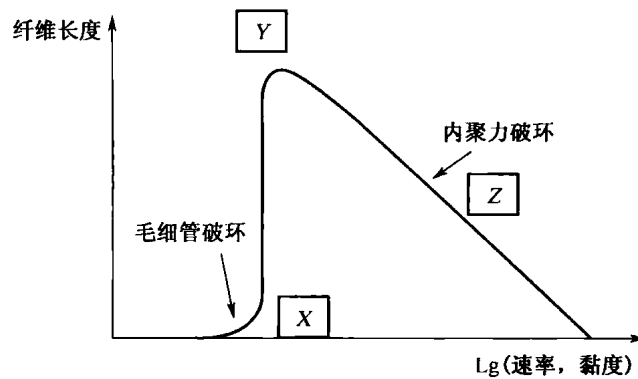


图 1.2 以拉伸速率和材料黏度为函数的拉伸纳米纤维长度的示意图

1.3.2 模板合成

模板合成指的是利用模板或模具获得所需的材料或结构(图 1.3)。

因此,浇铸的方法和 DNA 复制相似,也可以看作基于模板的合成。Feng 等人(2002)报道的纳米纤维制备实验中,模板是带有纳米直径微孔的金属氧化物膜。如图 1.3 所示,给位于

聚合物溶液上面的水施加压力,使聚合物溶液受挤压而通过金属氧化物膜上的纳米微孔进入凝固液,固化形成纳米纤维。纳米纤维直径取决于金属氧化物膜微孔直径的大小。

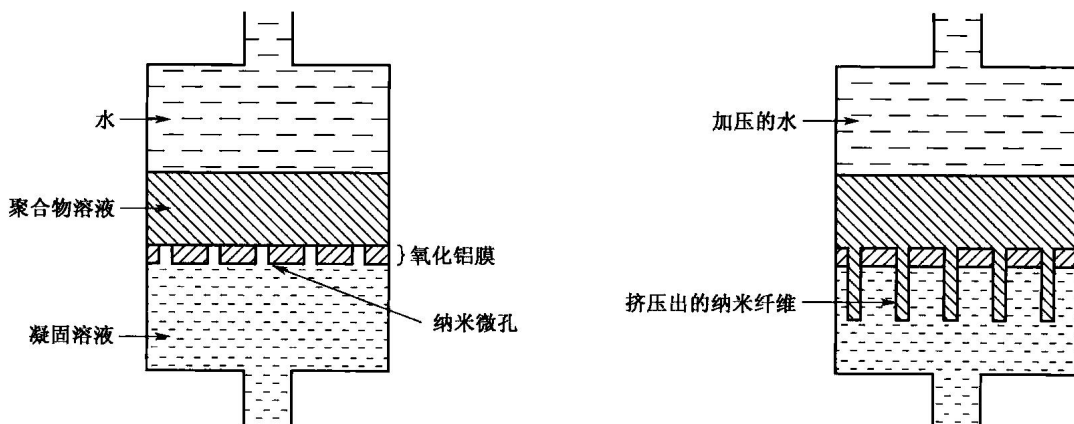


图 1.3 模板合成制备纳米纤维

1.3.3 相分离

相分离中,聚合物在形成凝胶之前先要和溶剂混合。相分离的主要机理是通过两相的物理不相容性来实现的,溶剂相被萃取出来,剩下另一相。已经有文献报道通过相分离生产左旋聚乳酸纳米纤维的具体过程[Ma and Zhang(1999)],包括五个主要步骤:①聚合物溶解,②成胶,③溶剂萃取,④冷冻,⑤冷冻干燥。如下所述:

① 将四氢呋喃(THF)加入聚乳酸(PLLA)配制成浓度为1%w/v~15%w/v的溶液,于60℃下搅拌2h制成均一溶液。

② 在50℃下,将2mL溶液倒入聚四氟乙烯小瓶,然后放入冰箱中,根据PLLA浓度,调节温度至-18~45℃,使溶液成凝胶。凝胶形成后,保温2h。

③ 把盛有凝胶的小瓶浸入蒸馏水,进行溶剂交换,每天换3次水,持续2天。

④ 将凝胶从水中取出,用滤纸吸干,在-18℃下冷冻2h。

⑤ 将冷冻凝胶转移到冻干机的干燥器中,在-55℃、0.5mm汞柱真空下干燥1周。

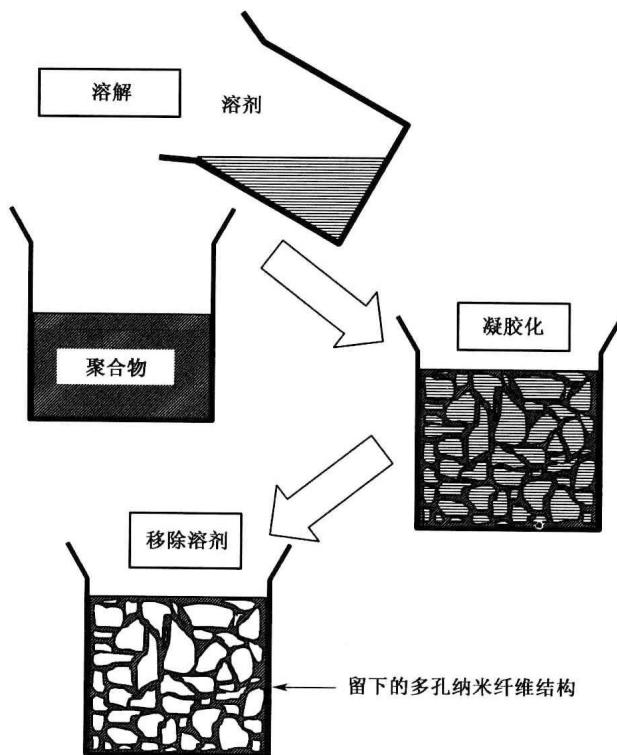


图 1.4 相分离的简单示意图

1.3.4 自组装

一般来说,纳米纤维的自组装是通过小分子作为基础链段来构建纳米级的纤维。诸多文献[Liu et al. (1996, 1999), Yan et al. (2001), De Moel et al. (2002) and Hartgerink et al. (2001)]报道过相关技术。图 1.5 是根据文献[Hartgerink et al. (2001)]中的方法进行自组装制备纳米纤维的示意图。此处,小分子(图 1.5 上部)同心聚集排列,可以形成键合作用(图 1.5 中部),这些聚集小分子在平面的法向牵伸时沿轴向排列形成纳米纤维(图 1.5 底部)。自组装的主要机理是分子间的力将小的分子结构单元组装在一起,形成纳米纤维,大分子纳米纤维的形状取决于小分子结构单元的形状。

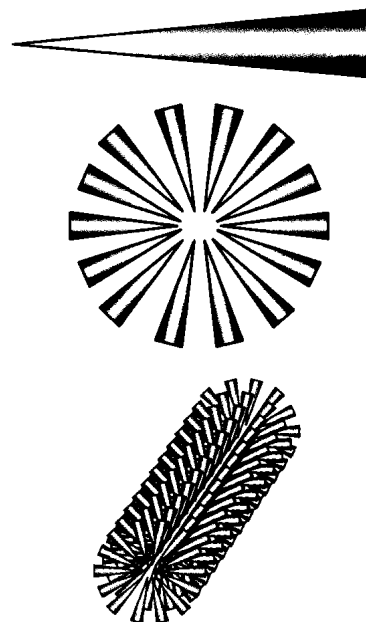


图 1.5 自组制备纳米纤维的示例

1.3.5 静电纺

Fomhals 在 1934 年申请了一项专利,公开了通过实验装置,利用静电力进行聚合物纺丝的工艺,这种工艺称为静电纺丝。换言之,静电纺丝就是通过让聚合物溶液或熔体带电喷射来制造纳米纤维。许多研究者对静电纺丝进行了研究[Baumgarten (1971), Larrondo and Manley (1981a, 1981b, 1981c), Reneker and Chun (1996), Fong and Reneker (1999), Reneker et al. (2000), Chen et al. (2001), Suthar and Chase (2001), Huang et al. (2003), Lim et al. (2004) and Yang et al. (2005)]. 静电纺丝工艺最简单的设备包括:一支盛聚合物溶液的吸液管,两个电极和能提供千伏范围电压的直流静电发生器,如图 1.6 所示。由于高电压的作用,从吸液管中喷出的聚合物被拉伸为纤维。喷射的液体由于带上电荷,导致纤维呈特定形态弯曲成环,纤维直径会在弯曲中减小。制成的纤维以无纺布的形式收集在接收器表面(图 1.6)。

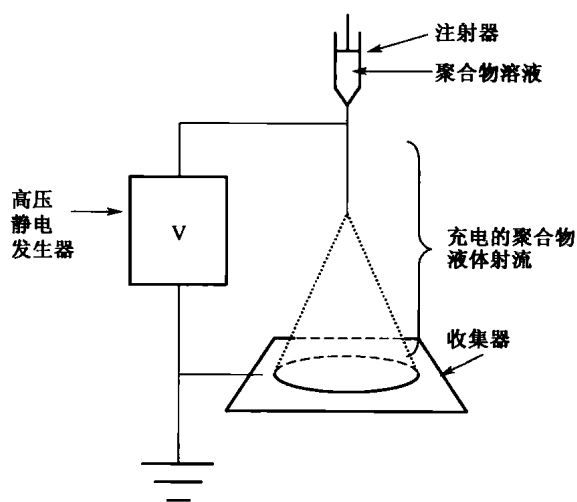


图 1.6 静电纺过程示意图

静电纺丝的重要特征:

- 应有适合的溶剂溶解聚合物。
- 溶剂应当有合适的蒸汽压,它的蒸发应该确保纤维到达接收器时保证纤维的完整性,但蒸发不能太快,以免造成纤维达到纳米级之前硬化。
- 溶剂的黏度和表面张力不能太大,否则会阻止喷射形成;也不能太小,否则会导致吸液管中的聚合物溶液自由流失。
- 电压必须可以克服聚合物溶液的黏度和表面张力,使喷射形成并持续发生。