



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLISHING FOUNDATION

纳米科学与技术

有机纳米功能材料

高压静电纺丝技术与纳米纤维

王 策 卢晓峰 等 著



科学出版社



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLISHING FOUNDATION

纳米科学与技术

有机纳米功能材料

高压静电纺丝技术与纳米纤维

王 策 卢晓峰 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是一部高压静电纺丝技术和纳米纤维方面的著作,内容涵盖从高压静电纺丝技术基本原理到制备方法以及应用研究的相关知识。全书由8章组成,第1章是高压静电纺丝技术导论;第2章主要介绍高压静电纺丝过程以及纺丝的基本原理;第3章介绍高压静电纺丝材料的结构特征;第4章介绍高压静电纺丝技术制备天然高分子纳米纤维;第5章介绍高压静电纺丝技术制备合成聚合物纳米纤维;第6章介绍高压静电纺丝技术制备聚合物/无机物复合纳米纤维;第7章主要介绍高压静电纺丝技术制备无机纳米纤维材料;第8章主要介绍静电纺丝技术的应用研究。

本书可供从事高压静电纺丝技术的科研工作者使用,也可供具有不同专业背景的更广泛的读者群体了解高压静电纺丝技术时参阅。

图书在版编目(CIP)数据

纳米科学与技术 / 白春礼总主编. —北京: 科学出版社, 2014

国家出版基金项目

ISBN 978-7-03-042826-4

I. ①纳… II. ①白… III. ①纳米技术 IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)299072号

责任编辑: 顾英利 杨 然 / 责任校对: 陈玉凤

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 黄华斌

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年1月第一版 开本: B5(720×1000)

2015年1月第一次印刷 印张: 20 1/2

字数: 393 000

定价: 12 000.00元(全80册)

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

本书参编人员名录

(以姓氏汉语拼音为序)

| | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| 蔡 晴 | 晁单明 | 陈代荣 | 迟 冰 | 丁 彬 |
| 贺爱华 | 胡 平 | 黄小军 | 江 雷 | 蒋兴宇 |
| 焦秀玲 | 李 响 | 刘新才 | 卢晓峰 | 马 准 |
| 聂华荣 | 斯 阳 | 王 策 | 徐志康 | 杨小平 |
| 仰大勇 | 余松林 | 赵 勇 | 朱美芳 | 朱树琦 |

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

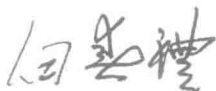
兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养做出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

高压静电纺丝技术,简称电纺,是国内外最近十几年发展起来的用于制备超细纤维及其无纺布的重要方法。到现在为止,通过此技术已经实现了直径由几纳米到数百纳米范围内近百种不同聚合物纳米纤维、各种类型聚合物/无机物复合纳米纤维及无机纳米纤维的制备。由高压静电纺丝技术所制备的纳米纤维材料已经在光电子、传感器、电化学电极、催化剂、环境和生物医学等领域展现出了极大的应用潜力。这些领域的发展也将从多方面影响到我们的日常生活。例如,利用高压静电纺丝技术制备的纳米纤维膜可以净化空气,从而有效地保护环境。利用高压静电纺丝材料可以快速有效地实现伤口愈合,可以促使骨头、神经等细胞快速和可控生长,更好地保护我们的身体健康。

高压静电纺丝技术的研究主要包括高压静电纺丝的基本原理,纤维材料的合成、结构表征、性质研究及应用开发。在过去十几年的时间里,有关高压静电纺丝方面的研究论文已经发表了4000篇以上,并且这个数字还在快速地增加。参与此书编写的课题组都在一直从事高压静电纺丝技术的研究,在聚合物纳米纤维、聚合物/无机物复合纳米纤维及无机纳米纤维的制备方法以及高压静电纺丝纳米纤维的结构调控等方面具有丰富的研究经验,在高压静电纺丝纤维材料的应用研究方面也做了较多的工作。为了普及和推广高压静电纺丝技术,本书综述了我们近年来研究工作的一些进展,并对国内外高压静电纺丝技术的研究进行了总结和概括。我们希望本书不仅可以为专门从事高压静电纺丝技术的科学家提供帮助,更希望它能够成为具有不同专业背景的更广泛的读者群体了解高压静电纺丝技术的一个窗口。

由于高压静电纺丝技术主要用来制备聚合物纳米纤维材料,因此本书命名为《有机纳米功能材料——高压静电纺丝技术与纳米纤维》,但是为了使读者能够更多地了解高压静电纺丝技术制备的各种纤维材料,我们在本书中将利用静电纺丝技术制备的聚合物/无机物复合纳米纤维及无机纳米纤维也介绍给大家。本书的主要框架如下:第1章是高压静电纺丝技术导论,包括高压静电纺丝技术基本概念、发展历史及高压静电纺丝技术展望。第2章主要介绍高压静电纺丝过程及纺丝的基本原理,包括高压静电纺丝基本装置、溶液电纺以及熔体电纺的基本过程,静电纺丝过程基本理论等。第3章介绍高压静电纺丝材料的结构特征,包括无纺布形式、串珠结构、缎带状结构、多孔结构、阵列结构、同轴结构以及多级结构形式静电纺丝纳米纤维的制备方法和形态特征。第4章介绍高压静电纺丝技术制备天

然高分子纳米纤维,包括透明质酸、海藻酸钠、天然纤维素、明胶、胶原蛋白以及其他天然高分子纳米纤维材料。第5章介绍了高压静电纺丝技术制备合成聚合物纳米纤维,包括不同种类聚合物静电纺丝纳米纤维的制备过程,还包括了聚合物纳米纤维的基本性能。第6章讨论高压静电纺丝技术制备聚合物/无机物复合纳米纤维,主要包括不同合成方法,也涉及复合材料基本性质的研究。第7章主要介绍高压静电纺丝技术制备无机纳米纤维材料,包括无机纳米纤维形貌的控制、晶体结构的控制及基本性能研究。第8章主要介绍静电纺丝技术的应用研究,包括在模板剂、过滤器、纳米电子器件、电池及电极材料、传感器、催化剂、环境清洁及生物医学等领域的一系列应用。

由于本书各章甚至部分节的稿件是分头撰写的,虽然我们在最后整理的时候对全书内容及结构进行了适当的调整,但难免会有一些重复和不一致的地方,敬请读者见谅。感谢刘新才、李响、晁单明等对全书进行了内容、格式等方面的校正。最后感谢国家自然科学基金委员会、科技部等对我们这些年工作的大力支持。

作者

2011年5月

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

| | |
|------------------------|----|
| 第 1 章 绪论 | 1 |
| 1.1 引言 | 1 |
| 1.2 高压静电纺丝技术发展的历史 | 1 |
| 1.2.1 电喷技术 | 1 |
| 1.2.2 静电纺丝技术 | 4 |
| 1.3 高压静电纺丝技术展望 | 7 |
| 参考文献 | 8 |
| 第 2 章 高压静电纺丝概述 | 10 |
| 2.1 高压静电纺丝基本装置 | 10 |
| 2.1.1 高压电源 | 10 |
| 2.1.2 喷丝头 | 12 |
| 2.1.3 接收装置 | 15 |
| 2.2 高压静电纺丝基本过程 | 18 |
| 2.2.1 喷射流初始运动阶段 | 18 |
| 2.2.2 喷射流摆动非稳定阶段 | 18 |
| 2.3 高压静电纺丝分类 | 19 |
| 2.3.1 溶液静电纺丝 | 19 |
| 2.3.2 熔体静电纺丝 | 20 |
| 2.4 高压静电纺丝基本理论 | 22 |
| 2.4.1 初始阶段稳定性理论分析 | 22 |
| 2.4.2 螺旋摆动阶段非稳定性理论分析 | 23 |
| 2.4.3 喷射流半径变化理论分析 | 24 |
| 参考文献 | 25 |
| 第 3 章 高压静电纺丝材料的结构特征 | 29 |
| 3.1 无纺布形式静电纺丝纤维 | 29 |
| 3.1.1 聚合物参数对静电纺丝纤维形态影响 | 30 |
| 3.1.2 溶剂参数对静电纺丝纤维形态影响 | 36 |
| 3.1.3 溶液参数对静电纺丝纤维形态影响 | 38 |

| | | |
|------------|----------------------------|-----------|
| 3.1.4 | 控制参数对静电纺丝纤维形态影响 | 44 |
| 3.2 | 串珠结构静电纺丝纳米纤维 | 48 |
| 3.3 | 缎带状结构静电纺丝纳米纤维 | 50 |
| 3.4 | 多孔结构静电纺丝纳米纤维 | 52 |
| 3.5 | 阵列结构静电纺丝纤维——纤维取向的分类方法与形态特征 | 53 |
| 3.5.1 | 滚筒/飞轮法 | 54 |
| 3.5.2 | 辅助电场/电极法 | 57 |
| 3.5.3 | 框架法 | 59 |
| 3.5.4 | 平行板电极法 | 60 |
| 3.5.5 | 水面接收屏方法 | 64 |
| 3.5.6 | 正、负高压双喷头法 | 66 |
| 3.6 | 同轴结构静电纺丝纤维 | 68 |
| 3.6.1 | 同轴静电纺丝装置 | 68 |
| 3.6.2 | 同轴静电纺丝纤维形态 | 69 |
| 3.7 | 多级结构静电纺丝纳米纤维 | 76 |
| | 参考文献 | 80 |
| 第4章 | 高压静电纺丝技术制备天然高分子纳米纤维 | 86 |
| 4.1 | 天然高分子概述 | 86 |
| 4.2 | 透明质酸纳米纤维 | 87 |
| 4.2.1 | 透明质酸的静电纺丝 | 88 |
| 4.2.2 | 透明质酸纳米纤维的交联 | 90 |
| 4.2.3 | 透明质酸基纳米纤维的应用 | 91 |
| 4.3 | 海藻酸钠纳米纤维 | 93 |
| 4.3.1 | 基于海藻酸钠混合溶液的静电纺丝 | 93 |
| 4.3.2 | 海藻酸钠水溶液的静电纺丝 | 94 |
| 4.3.3 | 天然高分子水溶液静电纺丝机理探讨 | 95 |
| 4.4 | 天然纤维素纳米纤维 | 96 |
| 4.4.1 | 纤维素静电纺丝的溶剂体系 | 96 |
| 4.4.2 | 纤维素静电纺丝 | 97 |
| 4.4.3 | 静电纺丝对纤维素晶型的影响研究 | 98 |
| 4.5 | 明胶纳米纤维 | 100 |
| 4.6 | 胶原蛋白基纳米纤维 | 102 |
| 4.7 | 其他天然高分子纳米纤维材料 | 104 |
| 4.7.1 | 甲壳素和壳聚糖 | 104 |
| 4.7.2 | 丝素蛋白 | 104 |

| | |
|--------------------------------------|-----|
| 参考文献 | 104 |
| 第 5 章 高压静电纺丝技术制备合成聚合物纳米纤维 | 107 |
| 5.1 引言 | 107 |
| 5.2 合成聚合物纳米纤维的种类 | 108 |
| 5.2.1 普通聚合物纳米纤维 | 108 |
| 5.2.2 生物高分子纳米纤维 | 116 |
| 5.2.3 多组分聚合物纳米纤维 | 126 |
| 5.3 聚合物纳米纤维的基本性能 | 131 |
| 5.3.1 力学性能 | 131 |
| 5.3.2 光学性能 | 134 |
| 5.3.3 电学性能 | 137 |
| 5.3.4 表面浸润性质 | 138 |
| 参考文献 | 143 |
| 第 6 章 高压静电纺丝技术制备聚合物/无机物复合纳米纤维 | 149 |
| 6.1 引言 | 149 |
| 6.2 聚合物/无机物复合纳米纤维的种类 | 151 |
| 6.2.1 聚合物/金属复合纳米纤维 | 151 |
| 6.2.2 聚合物/碳纳米管复合纳米纤维 | 165 |
| 6.2.3 聚合物/氧化物复合纳米纤维 | 168 |
| 6.2.4 聚合物/金属硫族化合物复合纳米纤维 | 176 |
| 6.2.5 其他类型聚合物/无机物复合纳米纤维 | 180 |
| 6.3 聚合物/无机物复合纳米纤维基本性质 | 181 |
| 6.3.1 力学性能 | 181 |
| 6.3.2 热学性能 | 183 |
| 6.3.3 光学性能 | 184 |
| 6.3.4 电学性能 | 186 |
| 6.3.5 磁学性能 | 188 |
| 6.4 展望 | 189 |
| 参考文献 | 190 |
| 第 7 章 高压静电纺丝技术制备无机纳米纤维材料 | 195 |
| 7.1 引言 | 195 |
| 7.2 无机纳米纤维的静电纺丝制备法 | 197 |
| 7.2.1 无机纳米纤维的制备步骤 | 197 |
| 7.2.2 前驱体溶胶的类型 | 197 |
| 7.2.3 纺丝过程的控制 | 198 |

| | | |
|------------|------------------------------|------------|
| 7.2.4 | 无机纤维的控制 | 199 |
| 7.3 | 无机纳米纤维的种类 | 199 |
| 7.3.1 | 氧化物纳米纤维 | 202 |
| 7.3.2 | 金属纳米纤维 | 209 |
| 7.3.3 | 钙钛矿型复合氧化物纳米纤维 | 209 |
| 7.3.4 | 多组分无机纳米纤维 | 210 |
| 7.3.5 | 其他无机结构陶瓷纤维 | 211 |
| 7.4 | 无机纳米纤维形态分析 | 211 |
| 7.4.1 | 简单的无机纳米纤维 | 211 |
| 7.4.2 | 异质结构的纳米纤维 | 212 |
| 7.4.3 | 简单珠状纤维 | 213 |
| 7.4.4 | 核-壳结构复合纳米纤维 | 214 |
| 7.4.5 | 肩并肩双组分纤维 | 215 |
| 7.4.6 | 单向排列的纳米纤维 | 215 |
| 7.4.7 | 枝状异质结构纤维 | 216 |
| 7.4.8 | 介孔结构无机纳米纤维和无机中空纤维 | 216 |
| 7.5 | 无机纳米纤维的晶体结构控制 | 219 |
| 7.6 | 无机纳米纤维基本性质 | 222 |
| 7.6.1 | 光学性质 | 222 |
| 7.6.2 | 电学性质 | 223 |
| 7.6.3 | 磁学性质 | 225 |
| 7.7 | 展望 | 226 |
| | 参考文献 | 227 |
| 第8章 | 高压静电纺丝技术制备纳米纤维材料的应用研究 | 231 |
| 8.1 | 引言 | 231 |
| 8.2 | 模板剂 | 232 |
| 8.2.1 | 静电纺丝模板制备空心纳米管 | 232 |
| 8.2.2 | 静电纺丝诱导排列零维材料 | 235 |
| 8.2.3 | 静电纺丝作为刻蚀技术的模板 | 237 |
| 8.3 | 过滤器 | 239 |
| 8.4 | 纳米电子器件 | 241 |
| 8.4.1 | 纳米导线 | 241 |
| 8.4.2 | 场效应晶体管 | 245 |
| 8.5 | 电池和电极材料 | 249 |
| 8.5.1 | 电池材料 | 249 |

| | |
|-----------------------------|-----|
| 8.5.2 电极材料 | 253 |
| 8.6 化学及生物传感器 | 254 |
| 8.6.1 化学传感器 | 254 |
| 8.6.2 生物传感器 | 265 |
| 8.7 催化剂 | 268 |
| 8.7.1 化学催化剂 | 268 |
| 8.7.2 电化学催化剂 | 270 |
| 8.7.3 光催化剂 | 272 |
| 8.8 环境清洁 | 275 |
| 8.8.1 静电纺丝纳米纤维吸附重金属离子 | 275 |
| 8.8.2 静电纺丝纳米纤维去除有机污染物 | 278 |
| 8.8.3 静电纺丝纳米纤维超疏水界面 | 279 |
| 8.9 生物及医学应用 | 282 |
| 8.9.1 纳米纤维载药与药物的控制释放 | 282 |
| 8.9.2 生物敷料 | 291 |
| 8.9.3 组织工程 | 294 |
| 8.9.4 静电纺丝纳米纤维酶固定化研究 | 299 |
| 参考文献 | 306 |

第1章 绪 论

卢晓峰 王 策

1.1 引 言

20世纪末以来,纳米技术的概念逐渐家喻户晓。目前,纳米材料已经越来越广泛地出现在人们实际工作和生活中,给人们的生活带来了日新月异的变化。纳米材料和技术是一门研究范围十分广阔、研究内容十分丰富的学科,按基本结构单元,纳米材料可以分为零维、一维及二维结构。零维及二维纳米结构材料研究较早,而一维纳米结构材料的研究起步相对较晚。1991年日本科学家饭岛澄男(S. Iijima)等发现了碳纳米管,一维纳米结构材料才开始得到广泛研究^[1]。而其他种类的一维纳米结构材料被发现得更晚一些,如半导体一维纳米结构材料是从1998年才开始发展的。到目前为止,一维纳米结构材料的研究发展迅速,并且已经实现了在纳米电子器件、光学器件、传感器及生物医学等领域的应用。一维纳米结构材料的制备方法有很多,如气相沉积法、模板法、水热及溶剂热合成方法等^[2]。其中,高压静电纺丝技术是一种简单有效制备一维纳米结构材料的方法。目前,通过高压静电纺丝技术已经实现上百种高分子、无机及复合一维纳米结构材料的制备^[3,4]。通过高压静电纺丝技术制备的一维纳米结构材料的种类也越来越多,包括纳米纤维、纳米管、纳米棒、纳米螺旋及多层次一维纳米结构材料等,其中纳米纤维依然是高压静电纺丝技术中最直接和最重要的产品。高压静电纺丝技术与纳米纤维在纳米科技领域占有越来越重要的位置。因此,研究和开发高压静电纺丝技术及其一维纳米结构材料的应用已经成为各国科学家们广泛关注的课题。

1.2 高压静电纺丝技术发展的历史

1.2.1 电喷技术

高压静电纺丝技术简称静电纺丝或者电纺丝。确切地说,电纺丝技术是从电喷技术发展演化而来的。电喷技术是指在高压静电场下,导电液滴能够发生高速喷射的现象。电喷技术起源较早,可以追溯到1882年Rayleigh^[5]开拓性的雾滴静电化研究。Rayleigh研究了到底需要多少电荷才能够克服液滴的表面张力使液滴

劈裂的问题。他认为,要想破坏液滴的平衡状态,必须使电场力加大到超过液滴的表面张力,从而使大的液滴劈裂成大量的带电小液滴,这种现象被称为“瑞利不稳定(Rayleigh instability)”。随后,关于液体电喷现象的研究逐步开展起来,1915年,Zeleny^[6]以毛细管末端液滴为研究对象提出了液滴内压与外界施加压力相等是液滴发生不稳定现象的必要条件。而且,他还研究了不同种类的液体在电喷过程中出现不稳定现象时所加电压的大小。研究表明,表面张力越高的液体出现弯曲不稳定现象时需要的电压就越高^[7]。Wilson和Taylor^[8]则以肥皂泡为研究对象,随着高压电场的增加,肥皂泡被逐渐拉长,最终破裂喷射出液滴。1952年,Vonnegut和Neubauer^[9]发明了一种简单的电喷离子化装置,可以产生直径为0.1 mm的高度电气化的均匀液滴。具体方法是,首先将玻璃管拉成直径为几十毫米的毛细管,然后装入水或者其他液体,最后将高压电源(5~10 kV)的电线插到液体中。1955年,Drozin^[10]等研究了利用电喷技术制备气溶胶的过程。他们使用与Vonnegut和Neubauer类似的电喷装置,发现了某些特定的液体在适当的条件下能够从细的喷丝管喷出,形成由相对均匀液滴组成的气溶胶。从1964年开始,Taylor发表了一系列文章,研究了液滴在电场力作用下的喷射行为^[11~13]。他认为在电场中的液滴主要受到两种力的共同作用:电场力和表面张力。随着电场力的增加,液滴逐渐被拉长,当所施加的电场力的数值与液滴的表面张力相等时,液滴就形成了顶角为49.3°的圆锥,这种圆锥被命名为“泰勒锥”。

如前面介绍,利用电喷技术可以获得相对均匀的液滴,根据这种原理,如果在溶剂中溶有聚合物分子,在电喷的过程中,随着溶剂的挥发,就有可能形成单分散微米或者纳米聚合物球。Reneker等^[14]以聚氧化乙烯(polyethylene oxide, PEO)为研究对象,以水为溶剂研究了其在高压静电场中的喷射行为。他们发现所得到的聚合物的形貌与溶液的黏度有很大的关系,当溶液黏度为13cP^①时,所制备的大部分为分散较好、近似球形的PEO,PEO球的直径为400~500 nm。当然,也有少量短的纤维出现在产品中。然而,随着PEO量的增加,即溶液的黏度逐渐加大,产物的形貌逐渐由球形向纤维转变,当溶液的黏度增加到1250cP时,所得到的基本上都是纤维状的PEO。为了得到单分散的聚合物微米球,Costa等^[15]详细研究了聚苯乙烯(polystyrene, PS)的电喷行为,由于聚合物溶液的黏度与聚合物的相对分子质量及浓度都有很大的关系,他们选择了不同相对分子质量的PS为研究对象。当使用相对分子质量为6300的PS配制纺丝溶液时,溶液的浓度达到20 wt%^②时可以形成较好形貌的PS微球,微球平均直径为745 nm,当使用相对分子质量为110 000的PS进行电喷时,溶液浓度减小到1 wt%左右时才能得到分

① 厘泊,非法定单位,1 cP=10⁻³ Pa·s。

② 非法定单位 wt%为重量百分,表示无量纲量质量分数。

散较好的 PS 微球。而且, PS 微球尺寸与电喷溶液浓度也有很大关系, 随着溶液浓度的降低, PS 微球的尺寸逐渐减小。Okuyama 等^[16]系统地研究了聚乙二醇 (poly(ethylene glycol), PEG)、聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 及聚甲基丙烯酸甲酯 (poly(methyl methacrylate), PMMA) 的电喷行为。研究结果显示, 聚合物微球直径不仅与聚合物浓度有关系, 而且与电喷过程中溶液的流速有很大关系。对相对分子质量为 20 000 的 PEG 来说, 当溶液浓度由 3.75 wt% 增加到 11.54 wt% 时, 聚合物微球直径由 1.48~1.73 μm 增加到 2.18~2.52 μm 。而对于相同浓度的 PEG 溶液 (11.54 wt%), 当溶液流速由 2 $\mu\text{L}/\text{min}$ 增加到 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ 时, 聚合物微球的直径由 1.37~1.59 μm 变化到 2.18~2.52 μm 。对于 PVP 和 PMMA 也得到了类似的实验结果。在电喷的过程中, 如果使用极易挥发的溶剂, 会出现在泰勒锥形成之前溶剂就已经挥发掉的问题, 这样带来的结果是聚合物阻塞了喷头, 使电喷行为不能够正常进行。Larsen 等^[17]采用同轴电喷的技术解决了这个问题, 与普通电喷装置不同, 同轴电喷采用同轴双层管作为喷头, 内层管中装有聚合物溶液, 外层管中装有相对应的饱和溶剂的惰性气体, 这样在电喷的过程中就可以避免由于溶剂挥发过快而不能形成泰勒锥的问题。利用同轴电喷技术不仅可以制备聚合物的微纳米球, 而且可以制备无机氧化物或者有机/无机复合微纳米球, 甚至可以制备相对应的聚合物、无机氧化物或者有机/无机复合微纳米空心球。

利用电喷技术制备单分散聚合物微纳米球可以应用在很多领域, 尤其是在药物缓释方面。相对于传统的乳液方法负载药物, 电喷技术显示了其独特的优点: 首先, 利用电喷技术可以简单有效地将药物分散到聚合物基体中, 如果使用同轴电喷技术还可以将药物密封在聚合物球的内部; 其次, 利用电喷技术可以较好地控制聚合物微球的尺寸, 有效调节药物释放速率; 再次, 利用电喷技术还可以实现聚合物负载药物的大规模制备, 为工业化生产提供了一个非常好的平台。目前, 电喷技术已经应用到许多生物相容性的高分子微纳米球的制备和负载药物的研究中, 其中以聚乳酸-羟基乙酸共聚物 (poly(lactic-co-glycolic acid), PLGA) 研究得最多。PLGA 是由乳酸和羟基乙酸随机聚合而成, 是一种可降解的功能高分子有机化合物, 具有良好的生物相容性、无毒、良好的成膜性能, 以及降解后产生酸性环境等, 被广泛应用于制药、医用工程材料和现代化工业领域。而且, PLGA 具有非常好的溶解性, 它能够溶解在许多普通的有机溶剂当中, 如四氢呋喃、丙酮或乙酸乙酯等。Xie 等^[18]详细研究了 PLGA 在丙酮中的电喷行为, 考察了聚合物溶液浓度、载药量、表面活性剂用量、有机盐及电喷电压等条件对 PLGA 形貌的影响, 通过调节这些条件, 可以得到 PLGA 的实心球、坍塌球及其他不规则球体 (图 1.1)。