

国家自然科学基金资助项目（项目批准号：51775389）

高速离心力场作用下 射流与纳米纤维运动研究

张智明◎著

GAOSU LIXIN LICHANG ZUOYONG XIA
SHELIU YU NAMI XIANWEI YUNDONG YANJIU



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>

国家自然科学基金资助项目(项目批准号:51775389)

高速离心力场作用下射流 与纳米纤维运动研究

张智明 著

华中科技大学出版社

华中科技大学出版社

中国·武汉

内 容 简 介

本书针对传统静电纺丝高压电场下制备纳米纤维时生产效率低、制备材料单一和聚合物溶液污染等难题,提出在高速离心力场作用下利用聚合物溶液射流的表面张力、黏弹力制备纳米纤维的方法,阐述研究射流、纤维、纺丝机构有关动力学问题和纳米有序收集机理,为克服传统纳米纤维制备方法的缺陷、提升纳米纤维质量和产量及高速离心力场作用下制备纳米纤维动力学优化设计奠定基础。

编著本书的目的是为从事纳米纤维制备的研究者提供纤维运动、建模及制备机构优化的参考,解决纤维动力学问题,提高纤维制备的效率。

图书在版编目(CIP)数据

高速离心力场作用下射流与纳米纤维运动研究/张智明著. —武汉:华中科技大学出版社, 2021. 7

ISBN 978-7-5680-7257-1

I. ①高… II. ①张… III. ①纳米材料-纺织纤维-材料制备-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2021)第 124380 号

高速离心力场作用下射流与纳米纤维运动研究

张智明 著

Gaosu Lixin Lichang Zuoyong xia She Liu yu Nami Xianwei Yundong Yanjiu

策划编辑:张毅

责任编辑:狄宝珠

封面设计:廖亚萍

责任监印:徐露

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉) 电话:(027)81321913

武汉市东湖新技术开发区华工科技园 邮编:430223

录排:华中科技大学惠友文印中心

印刷:武汉开心印印刷有限公司

开本:710mm×1000mm 1/16

印张:11

字数:212千字

版次:2021年7月第1版第1次印刷

定 价:68.00元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

前 言

进入 21 世纪以来,纳米科技浪潮已经席卷全球,纳米科技领域的新发现与新成果层出不穷。纳米纤维因其较大的比表面积、高长径比和高孔隙率,被广泛认为是一种极具应用潜力的一维线性材料。传统纳米纤维制备方法主要包括:静电纺丝、熔融纺丝、相分离法、自组装法等,这些纳米纤维制备方法存在一些不可避免的缺陷,因此有必要探索新型纳米纤维制备方法以满足现代工业的生产需求。高速离心纺丝法是一种以离心力为驱动力的新型纳米纤维制备方法。相对于传统纳米纤维制备方法,高速离心纺丝法生产效率高、生产成本低、纺丝材料选择范围广,因此在工业上具有广泛的应用前景和巨大的商业价值。然而,目前对于高速离心纺丝的研究仍处于试验阶段,特别是对于高速离心力场作用下制备纳米纤维过程中射流、纤维、纺丝机构的多场动力学问题及其优化设计,并未开展深入系统的研究,尚未形成非常成熟的离心纺丝理论和基础技术体系。本书在参考国内外的研究现状基础上,系统地提出高速离心纺丝过程中喷嘴内纺丝溶液运动规律、喷嘴结构优化设计、空间纺丝射流运动过程等有关方面的基础理论和设计方法,并对高速离心纺丝过程进行数值模拟和实验设计。

本书共分 8 章:第 1 章概括介绍了纳米纤维的发展历史及工业应用,传统纳米纤维制备方法和高速离心纺丝法的国内外研究现状和已有成果。第 2 章介绍了高速离心纺丝原理,包括高速离心纺丝制备纳米纤维的机理和影响纳米纤维形态的工艺参数。第 3 章介绍了纺丝溶液在离心纺丝喷嘴内运动模型的建立,涉及离心纺丝过程中喷嘴内溶液运动过程、溶液锥体形成机理、纺丝溶液运动数学模型、纺丝溶液的受力分析。第 4 章介绍了高速离心纺丝喷嘴结构的优化设计。从提出几种可用于离心纺丝喷嘴结构开始,推导二维喷嘴流场优化数学模型,通过正交试验设计对离心纺丝喷嘴结构参数进行优化。第 5 章介绍了高速离心纺丝射流空间运动理论模型,包括纺丝射流运动数学模型、射流运动规律以及射流受力分析。第 6 章介绍了高速离心纺丝溶液运动仿真,包括纺丝溶液参数测定、喷嘴内溶液运动仿真和空间溶液射流运动仿真。第 7 章介绍了高速离心纺丝实验分析,包括高速离心纺丝实验装置介绍和纺丝溶液制备、工艺参数对喷嘴临界转速和纤维形态的影响、不同离心纺丝喷嘴结构的纳米纤维生成效率对比分析、工艺参数和收集距离对纺丝射流的影响等。第 8 章对本书研究内容进行总结并对后续研究进行展望。

本书由张智明主笔,陈博雅、赖梓龙、段耀帅、王家伟、孙俊、卢宾宾、刘康、李文

慧等参与了本书的编写。

本书的读者对象主要为从事离心纺丝研究工作的大学教师、科研人员、研究生和工程技术人员。

本书涉及的研究工作得到国家自然科学基金资助(项目批准号:51775389),在此表示衷心的感谢!

由于高速离心纺丝的研究发展方兴未艾,加上作者水平有限,书中不妥之处敬请广大读者批评指正。

张智明

华中科技大学出版社

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 纳米纤维材料的基本概念	1
1.2.1 纳米科技	1
1.2.2 纳米材料	3
1.2.3 纳米纤维	5
1.3 传统纳米纤维制备方法简介	6
1.3.1 静电纺丝法	6
1.3.2 熔融纺丝法	9
1.3.3 其他纺丝法	11
1.4 高速离心纺丝国内外研究进展	15
1.4.1 高速离心纺丝法的提出与发展	15
1.4.2 离心纺丝装置类别	18
1.4.3 高速离心纺丝纳米纤维	23
1.5 纺丝喷嘴结构的国内外研究现状	25
1.5.1 静电纺丝喷嘴研究进展	25
1.5.2 熔喷纺丝喷嘴研究进展	26
1.5.3 离心纺丝喷嘴研究进展	27
1.6 本书的研究内容和方法	29
1.6.1 研究目标与研究内容	29
1.6.2 研究方法与技术路线	30
第 2 章 高速离心纺丝原理	32
2.1 高速离心纺丝制备机理	32
2.1.1 高速离心纺丝基本装置	32
2.1.2 高速离心纺丝基本过程	37
2.2 工艺参数对纳米纤维形态的影响	43
2.2.1 纺丝溶液参数对纤维形态的影响	44
2.2.2 喷嘴参数对纤维形态的影响	48
2.2.3 电动机转速	52

2.2.4	收集距离	54
2.2.5	环境参数	54
2.3	本章小结	56
第3章	纺丝溶液在喷嘴内流动数学模型	57
3.1	喷嘴内纺丝溶液的运动	57
3.1.1	纺丝溶液静止阶段	57
3.1.2	纺丝溶液层流阶段	58
3.1.3	纺丝溶液湍流阶段	58
3.2	纺丝溶液锥体形成机理	59
3.2.1	纺丝溶液表面张力对溶液锥体的影响	60
3.2.2	纺丝溶液黏滞力对溶液锥体的影响	61
3.3	喷嘴内纺丝溶液运动的数学模型	62
3.3.1	纺丝溶液连续性方程	62
3.3.2	纺丝溶液运动方程	62
3.3.3	纺丝溶液流变方程	63
3.4	喷嘴内纺丝溶液流动的理论模型	63
3.5	喷嘴内纺丝溶液的运动规律与受力分析	65
3.5.1	相对静止阶段纺丝溶液的运动规律	65
3.5.2	相对流动阶段纺丝溶液的运动规律	67
3.5.3	纺丝溶液层流转变为湍流的临界流速	69
3.6	喷嘴处纺丝溶液锥体受力分析	69
3.7	本章小结	73
第4章	高速离心纺丝喷嘴优化设计	74
4.1	离心纺丝喷嘴结构	74
4.1.1	阶梯形喷嘴	74
4.1.2	锥直形喷嘴	76
4.1.3	锥形喷嘴	77
4.1.4	弯管形喷嘴	78
4.2	高速离心纺丝喷嘴内流场优化数学模型	79
4.2.1	离心纺丝喷嘴内溶液的连续性方程	79
4.2.2	离心纺丝喷嘴内溶液的运动方程	80
4.2.3	高速离心纺丝喷嘴内流场优化理论	81
4.2.4	离心纺丝喷嘴流场计算区域的离散和边界条件	82
4.2.5	离心纺丝喷嘴内流场有限元求解	83

4.3	离心纺丝喷嘴流场求解流程	87
4.4	高速离心纺丝喷嘴内流场仿真优化	88
4.4.1	阶梯形喷嘴内溶液运动仿真及正交试验	88
4.4.2	锥直形喷嘴内溶液运动仿真及正交试验	91
4.4.3	锥形喷嘴内溶液运动仿真及正交试验	94
4.4.4	弯管形喷嘴内溶液运动仿真及正交试验	97
4.5	不同离心纺丝喷嘴内溶液运动仿真比较	100
4.6	本章小结	102
第5章	高速离心纺丝纤维射流空间运动的理论模型	104
5.1	高速离心纺丝溶液射流理论模型基础	104
5.1.1	高速离心纺丝溶液射流的连续性方程	104
5.1.2	高速离心纺丝纤维射流的动量方程	105
5.1.3	纺丝溶液的流变本构方程	106
5.2	高速离心纺丝纤维射流空间运动的理论模型	106
5.3	纺丝溶液射流的运动规律与受力分析	109
5.3.1	纺丝溶液射流的相对运动方程	110
5.3.2	曲线坐标系下的纺丝溶液射流运动方程	111
5.4	本章小结	116
第6章	高速离心纺丝溶液运动仿真	117
6.1	聚氧化乙烯溶液参数测定	117
6.1.1	聚氧化乙烯溶液的流变曲线与流变参数	117
6.1.2	聚氧化乙烯溶液黏度随剪切速率的变化规律	119
6.2	喷嘴溶液运动仿真	120
6.2.1	喷嘴溶液流动模型的建立	120
6.2.2	喷嘴溶液流动模型网格划分	121
6.3	溶液运动仿真与结果分析	121
6.3.1	纺丝溶液流速分布规律	121
6.3.2	电动机转速对溶液流动的影响	124
6.3.3	溶液浓度对溶液流动的影响	126
6.3.4	喷嘴长度对溶液流动的影响	127
6.4	高速离心纺丝纤维射流空间运动仿真	128
6.4.1	喷嘴射流运动模型的建立	129
6.4.2	空间射流运动模型网格划分	129
6.5	纤维空间射流仿真与结果分析	131

6.5.1 纤维射流运动过程与射流轨迹仿真	131
6.5.2 纺丝转速与射流轨迹之间的关系	132
6.5.3 纤维空间运动的射流速度	133
6.5.4 射流溶液浓度的影响	134
6.5.5 喷嘴周围的气流速度变化	135
6.6 本章小结	137
第7章 高速离心纺丝实验与结果分析	139
7.1 高速离心纺丝射流实验装置与PEO纺丝溶液制备	139
7.2 高速离心纺丝工艺参数对临界转速的影响	140
7.3 高速离心纺丝工艺参数对纤维形态的影响	141
7.3.1 纺丝溶液参数的影响	141
7.3.2 喷嘴长度与直径的影响	145
7.3.3 不同离心纺丝喷嘴制备的纤维形态对比分析	146
7.3.4 不同离心纺丝喷嘴制备的纤维直径对比分析	147
7.4 不同离心纺丝喷嘴制备的纤维生产效率对比分析	150
7.5 高速离心纺丝工艺参数对射流的影响	151
7.6 收集距离对射流运动的影响	153
7.7 其他因素的影响	154
7.8 本章小结	155
第8章 总结与展望	156
8.1 全书研究总结	156
8.2 后续研究展望	158
参考文献	160

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

关于纳米技术的研究起源于 20 世纪,在 20 世纪末纳米材料已逐渐出现在人们的工作生活中,纳米材料的概念也逐渐广为人知。纳米纤维作为近代新兴纳米材料中的一员,其在物理性质方面展现出多种优良特性。研究初期,研究人员将直径介于 1~100 nm 的纤维称之为纳米纤维,这与 10~100 个原子紧密排列的尺寸相当,单碳原子链为最细的纳米纤维。目前我国已制备出直径小于 0.4 nm 的碳纳米管,处于世界领先水平。随着对纳米材料的深入研究,直径低于 1000 nm 的纤维被统称为纳米纤维。当纤维直径达到微米甚至纳米级别时其物理性能将发生相应改变,此时纳米纤维表现出比表面积大、孔隙率高、力学性能好等普通纤维所不具有的独特优势,这使其在组织工程支架、药物传输、高性能过滤介质、人造血管、生物芯片、纳米传感器、复合材料等新兴领域拥有广阔应用前景。正是由于纳米纤维其巨大潜在的实用价值,关于制备纳米纤维的方法也一直被研究人员所探索,常见的纳米纤维制备方法主要包括:静电纺丝法、熔融纺丝法、自组装法、模板法以及拉伸法等。但是这些传统纳米纤维制备方法由于自身的固有缺陷,限制了其在工业生产上的大规模应用。随着纳米纤维的工业需求日益增加以及对其加工质量的要求越来越高,特别是目前全世界对创新驱动和绿色发展的重视,能够提高生产效率并能制备有序纳米纤维和纳米成纱的绿色环保型纳米纤维制备方法引起研究工作者的极大关注。此时,以高速旋转喷嘴产生的离心力为驱动力的高速离心纺丝技术被研究人员所关注并被不断完善发展。研究表明,由高速离心纺丝法制备出的纳米纤维与传统纳米纤维相比毫不逊色,而且高速离心纺丝法还具有大规模制备纳米纤维的潜力。随着高速离心纺丝法在纳米纤维制备方法中所占比重越来越高,对于高速离心纺丝技术的研究与开发成为研究热点。

1.2 纳米纤维材料的基本概念

1.2.1 纳米科技

纳米科技是一门研究尺寸在 1~100 nm 范围内材料的特性与应用的技术。纳

米是比微米更小的长度计量单位,1 纳米等于十亿分之一米,相当于十个原子并列在一起的宽度。纳米科学被定义为关于在原子、分子和巨分子尺度上,研究材料的现象和改造的科学。在近代的研究中,人们对于物质世界的研究大到宇宙空间,小到涉及原子、分子领域,但是对处于微观粒子与宏观物质之间的领域例如纳米级别材料的研究往往被人们所忽略。该现象一直持续到 1959 年 12 月 29 日,著名物理学家费曼在美国加州理工学院的演讲上首次提出了纳米科技构想,随后 20 世纪 70 年代,日本谷口纪男率先提出“纳米技术”一词用于描述对材料进行的原子级别精加工技术,随后纳米技术更被提出用于制备化学材料与生物材料,但是由于当时技术不完善,很多科学家认为纳米技术只是一个幻想,并不能实现。直到 1982 年用于观察研究纳米材料的扫描隧道显微镜的出现,使得人类可以直接观察到原子领域。这才使得人们接受并认同纳米技术的可行性,为测量和操控原子、分子等技术奠定了基础,对纳米技术的研究和发展至关重要。

随着纳米技术领域的不断突破,纳米科技对工业生产以及世界经济的影响逐渐扩大。第一届国际纳米科学技术会议于 1990 年 7 月在美国巴尔的摩的成功举办,标志着纳米技术的正式确立。随后在第一届国际纳米技术大会中,纳米技术被划分为纳米化学、纳米物理学、纳米生物学、纳米电子学、纳米计量学以及纳米加工技术六个分支。而 1991 年,研究人员制备出了质量为同体积钢的六分之一而强度却是钢的 10 倍的碳纳米管,这使得人们意识到纳米材料可以拥有普通材料所不具有的优良特性,同时也引发了研究人员对纳米技术的探索热情。1993 年 IBM 公司操纵 48 个铁原子在铜表面形成了一个围栏,该围栏的直径仅仅 14 nm,随后中国科学院北京真空物理实验室同样操纵原子成功排列成“中国”两字,这表示中国在国际纳米科技领域已经占有一席之地。关于纳米科技的主要研究内容可以概括为以下三个方面:

(1) 纳米科学:研究探索纳米材料由于至少有一个维度处于纳米级别而展现出的物理和化学特性,并研究电子、原子以及分子在微观角度的运动规律,为纳米科技的研发提供理论基础。

(2) 纳米技术:以研究纳米材料的制备、加工、测试以及组装为目标,进行纳米材料与纳米元器件在微观角度上的制备加工,实现纳米技术在工业上的应用。

(3) 纳米工程:制备纳米材料、纳米元器件以及纳米材料生产加工所需设备的设计、操作、应用等,将纳米科学与纳米技术理论研究付诸于行动。

进入 21 世纪以来,纳米科技浪潮已经席卷全球,纳米科技领域的新发现与新成果层出不穷,纳米科技被认为是 21 世纪经济发展的主动力之一,将为国家发展与经济建设带来新的发展机遇,这是一场具有重要经济意义的科技革命。随着 2001 年美国将纳米科技视为下一次工业革命的核心,有关纳米科技的竞争上升到

了国家战略高度,我国同样积极研发纳米技术,并先后成立了国家纳米科技指导协调委员会、国家纳米科学中心以及纳米技术专门委员会等。这一系列举措使得纳米技术在材料、能源、信息、医药、卫生、生物和能源等诸多领域取得了巨大突破。

当前纳米技术的研发与应用主要集中于医疗卫生、微电子和计算机技术、航空航天、生物技术、新能源以及纺织工业等领域。纳米技术产品具有体积小、强度高、质量轻、易于携带与传输等优点,同时还可以将通过纳米技术制备出特定性质的纳米材料、生物材料与仿生材料。纳米技术不但对电子器件和生物技术产业产生了革命性的影响,而且也渗透到了传统行业,在人们的衣食住行中都可以看到纳米科技产物,纳米技术已经成为推动各国经济发展的主要驱动力之一。

1.2.2 纳米材料

纳米材料是纳米科技发展的基础,纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米级别的特殊材料。研究表明,当物质达到纳米级别时,物质的性能将会发生改变并出现新的特性,这种具有纳米尺寸和特殊性能的材料被称之为纳米材料。纳米材料是近些年发展起来的新型材料,根据其形态可以分为:一维纳米材料(纳米纤维、纳米管、纳米线等)、二维纳米材料(纳米薄膜、纳米涂层等)、三维纳米材料(纳米陶瓷、多孔纳米材料、纳米支架等)以及三个维度都处于纳米级别的零维纳米材料(纳米胶囊、纳米颗粒等),如图1-1所示。对于纳米材料的研究包括两方面,一是研究纳米材料的性能与结构,通过与传统材料作对比,得出纳米材料的特殊规律;二是探索新型纳米材料制备方法,发展新型纳米材料。

由于它独特的结构形态,从而产生了小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应与宏观量子隧道效应等,这些性能使得纳米材料拥有了传统材料所不具备的优良性能。

(1) 小尺寸效应:当纳米材料尺寸达到德布罗意波长、光波波长和透射深度级别甚至更小时,材料晶体周期性的边界条件将会被破坏,同时材料颗粒表面层附近的原子密度会相对减少,这使得纳米材料的光、电、热、磁、吸收、催化、吸附以及生物活性等方面产生特殊性能。

(2) 表面效应:随着材料尺寸的减小,材料的比表面积将会增加,同时单位质量材料表面原子数所占比重增多,使得原子配位数不足并具有较高的表面能。此时,表面原子活性高,易与其他原子相结合,这一现象被称为纳米材料的表面效应。

(3) 量子尺寸效应:当材料粒子的尺寸降低到某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象和纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级,能隙变宽现象均称为量子尺寸效应。

(4) 宏观量子隧道效应:纳米材料的微观粒子具有贯穿势垒的能力被称之为隧

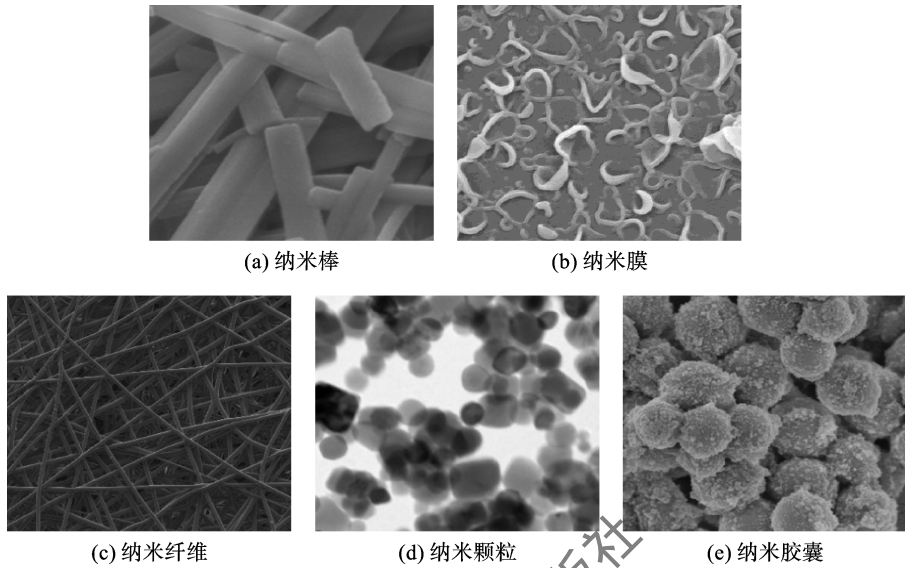


图 1-1 纳米材料形态

道效应。近年来,人们发现一些宏观量,例如微颗粒的磁化强度,量子相干器件中的磁通量等亦有隧道效应,称为宏观的量子隧道效应。

如今纳米材料种类较多,按化学性质可以将其分为纳米半导体、纳米复合材料、纳米陶瓷、纳米金属、纳米晶体等;按纳米材料的物理性能可以分为纳米磁性材料、纳米热点材料、纳米半导体材料等;按纳米材料的用途可以将其分为纳米电子器件、纳米敏感材料、纳米储能材料与药物传输载体材料等,其具体分类与用途如表 1-1 所示。

表 1-1 纳米材料特性与应用

分 类	纳米材料的特性	应 用
力学	高强度、高硬度、高速性、高韧性、低密度、低弹性模量	纳米技术陶瓷高性能刀具,用于高压、真空、腐蚀等极端环境的纳米陶瓷
电学	高电阻、量子隧道效应、库伦堵塞效应	纳米电子器件、导电浆料、电极、超导体、量子器件、压敏和非线性电阻
磁学	强软磁性、高矫顽力、超顺磁性、巨磁电阻效应	磁记录、磁光记录、磁流体、永磁材料、吸波材料、磁光元件、磁存储、磁探测器、磁制冷材料

续表

分 类	纳米材料的特性	应 用
化学	高活性、高扩散性、高吸附性、光催化活性	催化剂、催化剂载体、抗菌、空气净化、过滤材料、废水处理
生物	高渗透性、高表面积、高度仿生	药物载体、药物筛选、控制药物释放、抗癌、仿生骨、纳米生物芯片
热学	高比热、高热膨胀系数、低熔点	高效光热转换、低温烧结
光学	反射率低、吸收率大、吸收光谱蓝移	红外传感器件, 光通信, 光过滤, 光开关, 非线性光学元件, 高效光热、光电转换, 光折变材料

1.2.3 纳米纤维

纳米纤维是一种新型材料,指的是直径在纳米范围内同时其长度也达到一定范围的细线状纤维,此外,纳米纤维也指把纳米级别的材料添加到一般的纤维中以提高性能的纤维。实验研究表明当纤维直径到达纳米或微米级的时候,纤维的一些性能会发生改变,具体表现为以下几方面。

(1) 当纤维微粒的尺寸小到接近光的波长时,纤维微粒的一些边界条件将被改变,在宏观上的表现是粒子的物理性质将会变得与普通情况相异,如物质的熔点降低、可以屏蔽电磁波等。

(2) 物体表面积的大小与物体的尺寸成反比,纳米纤维的直径达到纳米级,其表面积大大增加,并且由于纳米纤维易与其他原子结合,显示出较强的活性。

(3) 当粒子尺寸小到一定范围时,电子能级的连续将会变得离散,此时,材料的导电性能会发生改变。

纳米材料在物理性质方面表现出很多的优良特性,因此近些年来纳米材料的研究引起了研究者的巨大兴趣。纳米纤维优异的特性使其在航天材料、化工、医药等工业生产方面拥有巨大的应用价值。纳米纤维的应用价值巨大,在纺织成品中加入纳米材料,能够形成一层特有的薄膜。此外,纳米纤维还可用在工业产品的精炼方面。纳米纤维在吸附噪声方面也有着巨大的价值,可用于制作消除噪声的材料。在2007年的国际纺织机械展览会上,德国的一家公司展出了一种新型复合产品,该产品的性能优越,在装饰品、健身产品、运动产品等方面都有着很大的应用前景。同时纳米纤维还被广泛应用于生物医药领域,包裹着药物的纳米纤维无论在药物传输方面还是在药物释放方面都存在天然优势。

纳米纤维因其独特的优良特性,一直都受到各个国家科学家的青睐。目前,由

于对纳米纤维这种材料的广泛研究,研究者们都在积极寻找合适的制备纳米纤维的方法。现在有多种方法可以用于纳米纤维的生产,包括熔喷纺丝法、双组分纤维纺丝法、静电纺丝法、高速旋转纺丝法等。近年来,随着纳米纤维使用需求增加和加工质量要求越来越高,特别是目前全世界对创新驱动和绿色发展的重视,能够提高生产率而又能制备有序纳米纤维和纳米成纱的绿色环保型纳米纤维制备方法引起研究工作者的极大关注。

1.3 传统纳米纤维制备方法简介

1.3.1 静电纺丝法

静电纺丝法也被称为高压静电纺丝技术,其前身为电喷技术。电喷技术可以追溯到 1882 年 Rayleigh 发现的在高压静电场的作用下带电液滴将会发生喷射现象,他提出当液滴受到的电场力大于表面张力时液滴的平衡状态将会被破坏,液滴将破裂成带电小液珠。电喷技术使液滴破裂形成小液珠,并经溶剂的蒸发后形成纳米甚至微米级的聚合物胶囊,该技术目前被广泛应用于药物传输领域。高压静电纺丝技术与电喷技术原理相同,其最大区别在于高压静电纺丝技术是使带电液滴在电场力的作用下形成射流而不是液珠。Formhals(1934)申请了用于制备聚合物超细纤维的静电纺丝装置专利,并于后期以乙酸纤维素为实验原料,研究了溶液性质对带电纤维的影响。20 世纪末,随着纳米技术的兴起以及对纳米纤维概念的提出,利用静电纺丝技术制备纳米纤维才得到研究人员的重视。目前静电纺丝技术已基本成型,由于其具有结构简单、加工参数可控、成本低廉、容易操作等优点,静电纺丝法已成为目前制备纳米纤维主要途径之一。静电纺丝法主要由 1~60 kV 高压电源、带孔的纺丝容器(主要是注射器)、喷头(针头)、收集装置以及若干导线组成,结构示意图如图 1-2 所示。

静电纺丝通过将喷头和收集装置分别与高压电源的正极与负极连接,使得喷嘴与收集装置之间形成高压电场,以高压静电场力为驱动力进行纳米纤维的制备。在无外加电压时,纺丝溶液在黏滞力、表面张力与重力的作用下于喷嘴处形成悬滴,当施加高压静电场后,纺丝溶液表面充满电荷,随着静电场电压的增大,液滴表面的电荷也逐渐增多,此时液滴表面的电荷所产生的库仑力与表面张力相反,并且液滴在静电场力的作用下被拉伸变形,形成一个纺丝溶液锥体即泰勒锥(Taylor cone),此时喷嘴尖端纺丝溶液处于受力平衡临界状态。随着电场电压的进一步增大,泰勒锥受到的静电场力大于纺丝溶液的表面张力与黏滞力时,纺丝溶液将从泰勒锥的尖端喷出进而形成纺丝射流,纺丝射流初期沿直线运动,当射流拉伸至一定

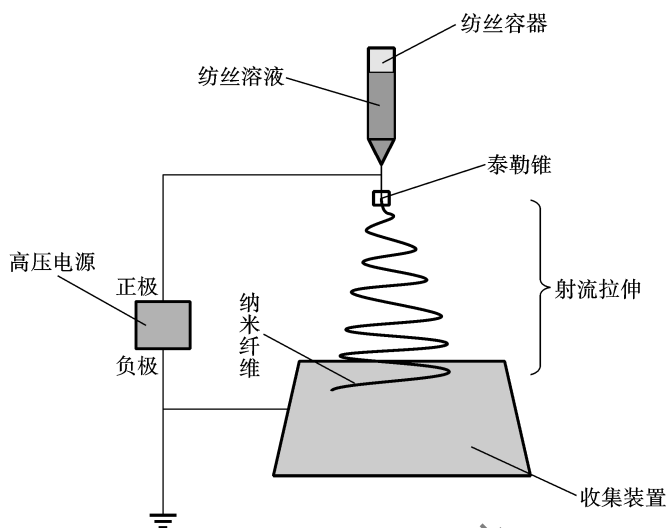


图 1-2 静电纺丝原理图

长度后,在电场力的作用下纺丝射流将发生弯曲摆动,射流沿着螺旋路径在不断拉伸过程中直径逐渐减小,同时溶剂逐渐挥发,当纺丝射流完全凝固后即可得到纳米纤维,利用静电纺丝技术将不同浓度聚丙烯腈溶液制备的纳米纤维形态如图 1-3 所示。

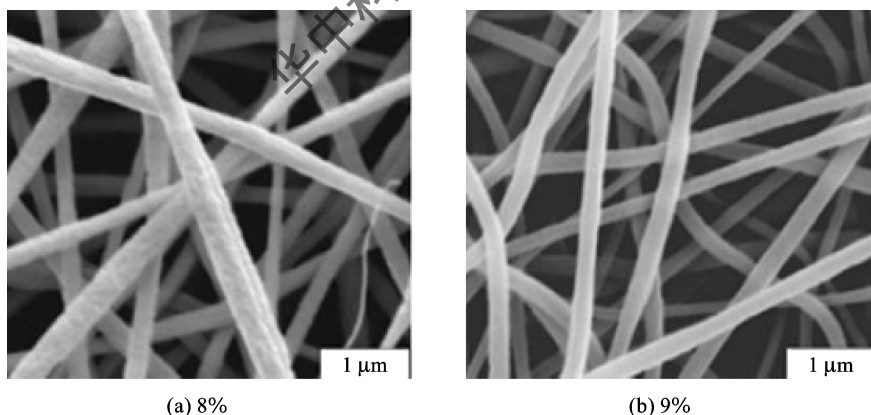


图 1-3 利用静电纺丝制备的聚丙烯腈纳米纤维扫描电镜照片

根据纺丝过程中所选取的纺丝原料种类可将静电纺丝法分为溶液静电纺丝与熔体静电纺丝。由于用于熔体静电纺丝的纺丝原料必须加热至熔融状态,并且熔体纺丝原料与溶液纺丝原料相比导电性较差、黏度较高,需要施加的外界电压需要增加一个数量级,因此溶液静电纺丝是目前研究的主要方向。为了改善纳米纤维

结构形态,提高纳米纤维应用性能,纺丝工艺对纤维形态质量的影响和静电纺丝设备的优化成为研究焦点。Qin 等人(2011)通过建立射流半径与轴向拉伸长度间的理论方程,对静电纺丝过程中纺丝溶液浓度与黏度对纺丝射流稳定性影响进行研究,提出增加纺丝溶液浓度有助于增加溶液射流稳定性。

Faraz(2012)等人研究了气泡静电纺丝过程中收集装置的高度与纳米纤维直径间的关系并根据纤维电场、磁场、流场和各种受力建立了用于预测纤维尺寸的不稳定纤维运动方程,其理论预测结果与实验数据相符合。为减少静电纺丝过程中时常出现的珠状纳米纤维从而确保纳米纤维形态结构的均匀性,Deshawar 等人(2017)对静电纺丝过程中纺丝射流的轴对称不稳定性进行了相关研究,他们通过建立 Oldroyd-B 模型并引入非周期轴对称扰动,研究静电纺丝条件下纺丝射流在小幅扰动作用下进行拉伸运动时稳定性随时间的变化规律,并提出通过增加射流的黏弹性有助于减少珠状纤维的产生。

He 等人建立静电纺丝纳米纤维直径与纺丝溶液浓度间的比例关系,并提出纺丝溶液的黏性与纺丝溶液浓度有关,聚丙烯腈纳米纤维制备实验结果显示,在一定范围内聚丙烯腈纳米纤维的直径与纺丝溶液浓度之间呈线性关系,如图 1-4 所示。陈威亚(2014)等人通过使用多针头进行静电纺丝提高线性纳米纤维的产量,但多针头或喷头排列时,两侧针头的纺丝射流向两侧偏移,导致部分纤维不能被接收装置接收,造成原料浪费,甚至中间的针头不易形成纺丝射流进而导致纺丝失败。

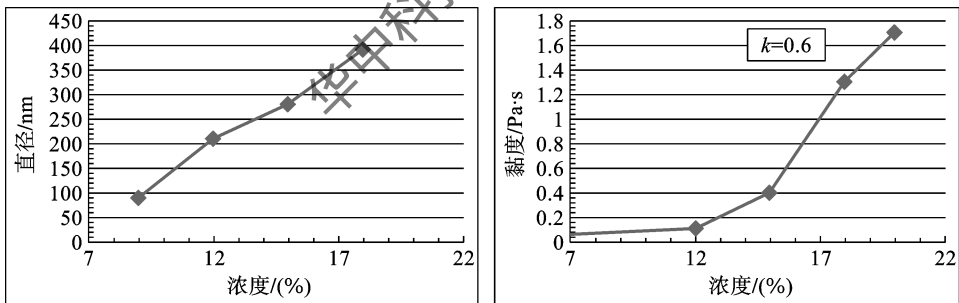


图 1-4 聚丙烯腈纳米纤维直径与纺丝溶液浓度间的关系

静电纺丝制备的纳米材料目前已被成功应用于很多领域,特别是静电纺丝技术制备的纳米胶囊以及核壳纳米纤维在药物传输与释放方面表现出独特优势,通过调节纳米胶囊与核壳纤维的尺寸与厚度,可以有效地调节药物释放速率,其中在生物医疗方面表现最为突出。为了在引导组织再生膜植入手术期间抑制炎症,He 等人利用同轴静电纺丝装置制备了以聚己内酯为核,以明胶为壳的纳米纤维,其结构如图 1-5 所示,该核壳纳米纤维中封装的抗炎剂甲硝唑可以起到抗炎作用。

Bolgen 等通过对静电纺丝制备的聚己内酯纳米纤维膜进行研究发现药物附着