

针对纳米纤维制备的静电纺丝技术研究进展

王 晗^{1,2} 李文望³ 陈 安^{1,2} 郑高峰⁴

(广东工业大学 1. 广东省微纳加工技术与装备重点实验室 2. 实验教学部, 广东 广州 510006;

3. 厦门理工学院机电系, 福建 厦门 361005; 4. 厦门大学 机电工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 通过对近年来大量相关文献进行分析, 在介绍最新静电纺丝技术的同时, 归纳出静电纺丝技术制造纳米纤维发展的两个方向, 即微观控制方向与宏观制造方向。指出微观方向发展主要集中在如何提高纳米线的定位精度与纤维均匀性等微观指标的控制; 宏观方向上将聚焦于如何提高纺丝效率以及丝线有序性收集等关键问题上, 为静电纺丝技术进一步发展提供了新的思路。

关键词: 静电纺丝; 纳米纤维; 装置; 定位; 精度

中图分类号: TQ342.9

文献标志码: A

文章编号: 1007-7162(2012)01-0078-05

Advances in Electrospinning Technology for Preparing Nanofibers

Wang Han^{1,2}, Li Wen-wang³, Chen An^{1,2}, Zheng Gao-feng⁴

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Micro/Nano Manufacturing Technology and Equipment,

2. Experimental Teaching Center, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

3. Dept. of Mechanical and Electrical Engineering, Xiamen University of Technology,

4. Dept. of Mechanical and Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Based on the analysis of much related literature in recent years, it introduces some of the latest technologies. Meanwhile, it sums up the development of nano-fibers in the two directions, micro-direction and macro-direction. In the micro-direction, more studies will focus on improving positioning accuracy, micro-fiber uniformity and so on. In the macro-direction, spinning efficiency and orderly collection will be emphasized. This study provides a new way of thinking for further development of electrospinning technology.

Key words: electrospinning; nanofiber; equipment; positioning; accuracy

纳米纤维是 21 世纪最有应用价值的功能材料之一^[1], 其制造技术包括海岛双组分复合纺丝法^[2]、催化挤出法^[3]、原纤化方法^[4]、分子喷丝板纺丝法^[5]和闪蒸纺丝法^[6]等, 但相对于前述几种纳米纤维的制造方法, 静电纺丝法是一种高效制备纳米纤维的方法, 其制造装置简单, 纺丝成本低廉, 可以用来电纺的物质种类较多, 而且在纺丝过程中, 可通过改变纺丝电压、纺丝液流速、电纺丝距离、溶液浓度等纺丝工艺控制纤维形貌参数^[7]。静电纺丝法制造的纳米纤维层具有孔隙率高、比表面积大、吸附性

和过滤性强等优势^[8], 可以广泛应用于过滤材料、生物医用功能材料、超疏水和超吸水材料、传感器、高分子纳米膜板等领域, 是最具工业化潜力的纳米纤维制造技术之一。

1 静电纺丝法制备纳米纤维的原理

静电纺丝技术是通过静电力作为牵引力来制备超细纤维。在静电纺丝工艺中, 聚合物溶液或熔体被加上几千至几万伏的高压静电, 从而在毛细管和接地的接收装置间产生一个强大的电场力。随着电场

收稿日期: 2011-09-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(E051005); 广东省自然科学基金资助项目(S2011040004079); 广东工业大学博士启动基金资助项目(113010); 广东省引进创新科研团队资助; 广东省微纳加工技术与装备重点实验室资助

作者简介: 王 晗(1980-), 讲师, 博士, 主要研究方向为微机电系统制造、检测与装配以及嵌入式系统控制。

力的增大,毛细管末端呈半球状的液滴在电场力的作用下将被拉伸成圆锥状,即泰勒锥。当外加静电电压增大且超过某一临界值时,聚合物溶液所受电场力将克服其本身的表面张力和黏滞力而形成喷射细流以无序状排列在收集装置上,形成类似无纺布状的纳米纤维毡^[9-11],电纺过程如图 1 所示。

Taylor^[12]研究表明,一定黏度的小分子溶液喷射出射流的临界值 V_c 可以由下式确定:

$$V_c^2 = \frac{4H^2}{L^2} \left(\ln \frac{2L}{R} - \frac{3}{2} \right) (0.117 \pi TR)$$

其中, V_c 为临界电压, R 为流体的初始半径, L 为毛细管长度, H 为毛细管到收集板距离, T 为流体的表面张力。在此理论的基础上建立起来的电纺设备,可制造纳米纤维范围在 50 nm ~ 1 μm 之间。

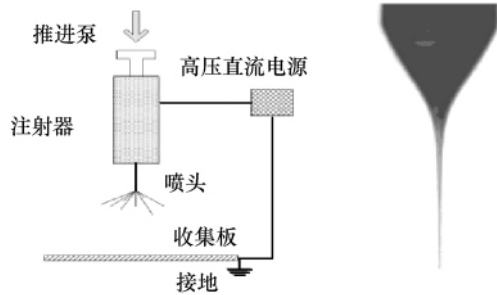


图 1 静电纺丝原理示意图以及泰勒锥形成
Fig.1 Schematic diagram of electrospinning and the formation of Taylor cone

2 静电纺丝技术的研究进展

早期的静电纺丝技术多使用图 1 所示的简单结构,其用途主要在于通过静电纺丝在接收底上收集纳米纤维毡,作为过滤膜,应用在气体或液体的综合过滤系统中^[13],然而随着研究的进展和深入,更多的静电纺丝装置以及控制方法被建立,可以针对不同的任务进行电纺作业,达到不同的设计要求。

2.1 定向沉积静电纺丝技术的发展

在许多情况下,如微电子加工、生物组织构建、微型光学器件连接以及特种传感器制备时,要求纳米纤维可以沉积于指定区域,而传统静电纺丝制备的纳米纤维,主要是以无纺布的形式无序均匀地沉积在收集板上,纺丝过程中无法操纵纤维来实现定向沉积。针对这一问题,一些新的静电纺丝技术得以出现。

2.1.1 改进收集板定向沉积技术

2008 年, Wu^[14]利用电纺喷头在开三角孔的接收铜板上进行纺丝作业,由于高压电场和电荷边

沿效应作用下,金属板上感应的负电荷较多地分布在三角形边沿且在各角顶点处电荷密度最大,对纳米纤维的吸附力也最大,所以在顶角附近的纳米纤维最多。而对于喷向孔中间位置的纳米纤维受到三角形边和顶点上的电荷吸附后向三角形的顶点处运动,因此在三角形中间位置也就基本上没有纳米纤维。2009 年, Zhang K^[15]利用上述方法,使用点化布局接收板,也成功得到了图案化的纳米纤维沉积,如图 2 所示。通过改变接收板的形状以至于改变边缘电荷和电场的分布,从而使得纳米纤维具有定向沉积的趋势^[16-18],是近来研究和较多使用的一种技术。

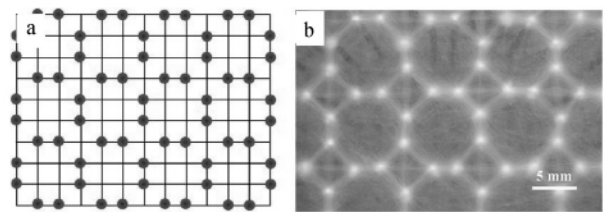


图 2 改进接收板得到图案化纳米纤维沉积^[15]
Fig.2 Patterned deposition of nanofibers on improved receiver board

2.1.2 空间辅助电场控制沉积技术

如图 3 所示,静电纺丝装置除了传统的高电压喷口以及接收板外,增加了基础电极、辅助电极、转向电极以及导向电极,通过动态调整各个电极的参数,从而控制空间电场的变化,使得带有电荷的纳米纤维在纺丝沉积过程,按照指定的方向进行沉积,最终达到设计要求。2008 年, Yang^[19]利用空间辅助电

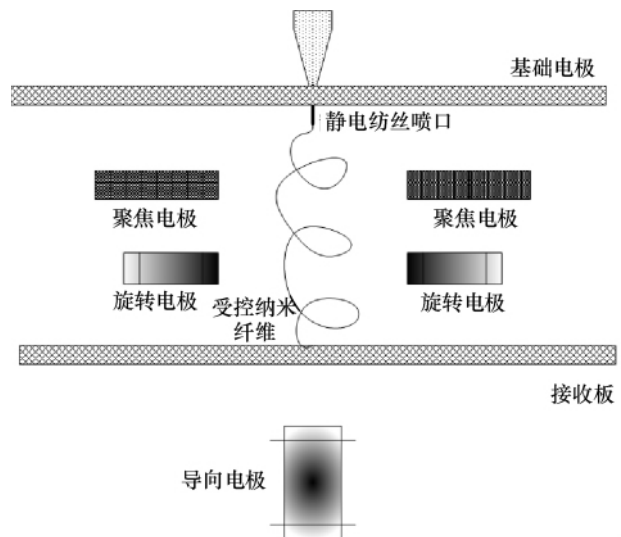


图 3 空间辅助电场导向静电纺丝控制沉积技术
Fig.3 Auxiliary electric field controlled electrospinning deposition

场成功控制纳米纤维在指定区域进行沉积,而且通过改变辅助电场,还可以有效降低纳米纤维沉积的分布半径.由于在纺丝过程中辅助电极推迟了射流分裂过程,减少了鞭动过程,电纺毡面积变小且面密度增大,所得纳米纤维平均直径增大、形态良好,而且辅助电场强度越大,会聚现象越明显^[20].

2.2 宏量静电纺丝技术的发展

电纺纳米纤维具有巨大的应用潜力,但是由于传统的静电纺丝设备产量低,目前大部分实验室还是使用单针头的静电纺丝装置,其生产率过低,仅为 0.01~0.1 g/h,极大影响到其产业化、规模化^[21-22].近年来,相关研究人员针对这一问题,提出了多喷头、无喷头的静电纺丝装置,使得纺丝产量成倍提高.

图 4 为多喷头静电纺丝实验装置,Varabhas^[23]利用此装置成功提高纳米纤维的产量,最终达到 0.3~0.5 g/h,比传统的电纺产量提高近一个数量级.随着喷头增多,其产量还可以进一步提高,但必须加大高压直流稳压电源的电流量.

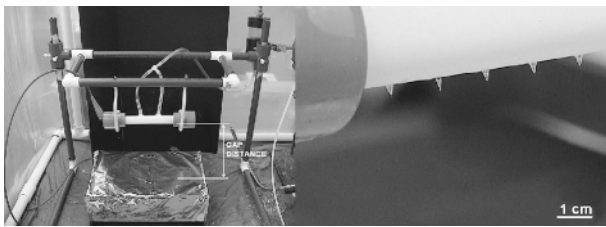


图 4 多喷头静电纺丝实验装置^[23]

Fig. 4 Multi-nozzle electrospinning experimental setup

图 5 为无喷头宏量电纺装置,系统中,制备好的纺丝液连续加入供液釜中,溶液经供液泵注入溶液分配器,由于自重的作用,溶液溅射到滚筒喷头表面,在静电场的控制下,形成射流进行静电纺丝,固化的纳米纤维收集在接收屏上^[24],这种方法同样可

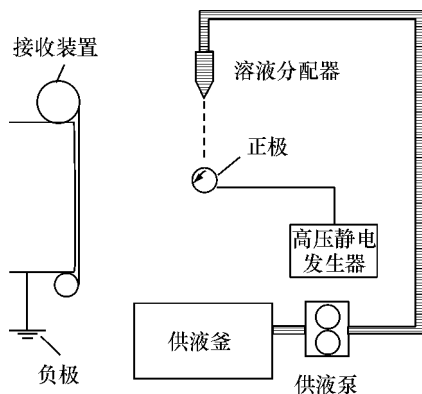


图 5 无喷头宏量电纺装置^[24]

Fig. 5 No nozzle macro spinning setup

以有效提高静电纺丝的效率.在静电纺丝过程中,电场力的作用主要是产生射流并使之获得一定的初速度,对纤维的细化影响较小,而纺丝距离对于纤维的细化影响较大,其直接决定着纤维在空间运动中拉伸的时间.这种静电纺丝技术也是目前工业化发展的方向.

2.3 高精度静电纺丝技术的发展

近年来,柔性电子技术快速发展,如柔性显示器、印刷 RFID、有机发光二极管 OLED、薄膜太阳能电池等产品的开发上,由于纳米纤维的微尺度以及良好的力学和电学性能,纳米纤维被寄予厚望^[25-26].但要使纳米纤维在柔性电子产业中得到工业化应用,就必须解决两个问题,其一为精确定位的问题,其二为纳米纤维形态均一性的问题.虽然目前出现了一些的定向沉积技术,但无法满足柔性电子器件制造时的精度要求,而且纳米纤维单根均一性也较差,复现率也难以得到保证,限制了纳米纤维在柔性电子产业中的应用^[27-28].

2006 年, SUN^[29]首次提出近场静电纺丝直写技术,即降低纺丝喷头与接收基底间的间距,达到 1 mm 以内,通过静电纺丝将纳米纤维直接沉积在指定位置,从而减少了纺丝在空中无序运动的时间,达到精确沉积的目的,通过给定喷口相对基底移动速度,可以在基底上得到较为均一的有序纳米纤维^[30].2011 年, Scott^[31]对近场电纺实现了科学建模,为指导近场电纺提供了帮助.图 6 所示为近场静电纺丝直写过程.

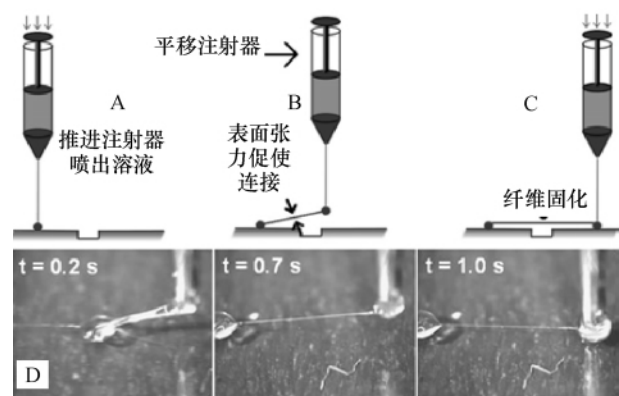


图 6 近场静电纺丝直写过程示意图^[31]

Fig. 6 Diagram near-field direct-write electrospinning process

3 静电纺丝技术的发展趋势

未来,用于纳米纤维制造的静电纺丝技术将向两个方面更深入地发展,即继续向微观方向发展与

继续向宏观方向发展.

在微观方向发展方面,静电纺丝技术将集中在更小的纤维直径、更高的定位精度、更可靠的均一性以及微观性能的控制.如纳米纤维在电极应用方面,也体现出上述发展趋势.近年,加拿大国立研究机构(NRC)材料研究所制备了导电高分子纳米纤维,并应用于柔性的超电容器,纳米纤维直径为350 nm,电导率300 S/cm,这是静电纺丝所得导电性高分子纳米纤维中导电性最高值.它不仅可用于储能材料,还可望用于传感器、导电纺织品、柔性电子材料等^[32-34].

在宏观方向发展方面,静电纺丝技术研究将集中在提高纺丝效率展开,同时会兼顾到有序化纳米纤维的生产.例如,最近德国马尔布鲁克大学和美国康奈尔大学正在研究一种装有静电纺丝装置的拖拉机,向农田散布含农药的纳米纤维,它起到保护葡萄苗的作用,每亩地铺上1 kg的聚乳酸纳米纤维而其中只含0.5 g农药就可获得明显的效果^[33-34].这种可以大规模进行静电纺丝的技术将会得到快速发展.

4 结语

由于电纺纳米纤维具有特殊的尺寸效应,使其具备流体阻力低、高吸附性、高导热性、高导电性、高强度和高模量等特性能,针对纳米纤维制备的静电纺丝技术,已经随着现代产业的发展,得到进一步发展.传统的静电纺丝技术已经取得较大的进展,在微观方面,多种定向电纺、高精度电纺的技术陆续出现,而在宏观方面,宏量电纺的技术也取得了突破,未来静电纺丝技术还将沿着这两个方向继续发展,而相关的理论研究还需继续深入,其将为柔性电子、太阳能电池、生物医疗、宇宙开发、环境保护等新兴产业提供强大助力.

参考文献:

- [1] Xie Jingwei, Liu Wenying, Matthew R MacEwan. Tissue engineering: nanofiber membranes with controllable microcavities and structural cues and their use in forming cell microarrays and neuronal networks [J]. *Small*, 2011, 7 (3): 285-290.
- [2] 渡边幸二,饭岛弘通. 对细度的挑战: 海岛纺丝(聚酯) [J]. *纤维学会志*, 1998, 54 (4): 124-128.
- [3] 陈慧文,容敏智. 催化挤出聚合纳米纤维应用 [J]. *材料导报* 2002, 16(8): 58-59.
- [4] Avinash P. Manian, Hartmut Ruef, Thomas Bechtold. Spun-dyed lyocell [J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 74 (3): 519-524.
- [5] 马兆昆,刘朗,刘杰. 纺丝工艺对带形中间相沥青基石墨纤维取向结构及热导率的影响 [J]. *无机材料学报*, 2010, 25(9): 989-993.
- [6] 杜晨辉. 闪蒸纺超细纤维非织造布应用研究 [J]. *非织造布*. 2008, 16(2): 27-30.
- [7] Zhang Hai-tao, Li Shu-bai, Christopher J et al. Studies on electrospun nylon-6/chitosan complex nanofiber interactions [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54 (24): 5739-5745.
- [8] 王晗,郑高峰,孙道恒. 电纺不同直径纳米纤维薄膜的空气过滤性能 [J]. *功能材料与器件学报*, 2008, 14 (1): 153-157.
- [9] Yarin A L, Koombhongse S, Reneker D H. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(8): 36-46.
- [10] Reneker D H, Chun I. Nanometer diameter fibers of polymer produced by electrospinning [J]. *Nanotechnology* 1996, 7 (2): 16-23.
- [11] 王新威,胡祖明,潘婉莲. 电纺丝形成纤维的过程分析 [J]. *合成纤维工业*. 2004, 27(2): 1-3.
- [12] Ziabicki A. Fundamentals of Fibre Formation: the science of fibre spinning and drawing [M]. New York: Wiley. 1976.
- [13] Teo W E, Ramakrishna S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(14): 89-95.
- [14] 吴德志,郑高峰,孙道恒. 纳米纤维选择性沉积 [J]. *功能材料与器件学报*, 2008, 14(2): 504-507.
- [15] Zhang K, Wang X, Jing D et al. Bionic electrospun ultrafine fibrous poly(L-lactic acid) scaffolds with a multi-scale structure [J]. *Biomed. Mater.* 2009, 4(2): 35-39.
- [16] Beachley V, Wen X. Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2009, 29(3): 663-668.
- [17] Dan Li, Yuliang Wang, Younan Xia. Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays [J]. *Nano Letters*, 2003, 3 (8): 1167 - 1171.
- [18] Lihua Liu, Yuris, Dzenis. Analysis of the effects of the residual charge and gap size on electrospun nanofiber alignment in a gap method [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19: 255-262.
- [19] Yang Y, Jia Z, Liu J, et al. Effect of electric field distribution uniformity on electrospinning [J]. *J Appl Phys*, 2008, 103: 439-450.
- [20] 刘立,丁晨,刘瑞远等. 辅助电极对聚苯乙烯电纺行为的影响 [J]. *苏州大学学报: 工科版*, 2009, 6(3): 39-42.

- [21] Nandana Bhardwaj, Subhas C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique [J]. *Biotechnology Advances*, 2010, 28: 325-347.
- [22] Seeram Ramakrishna, Kazutoshi Fujihara, Wee-Eong Teo, et al. Electrospun nanofibers: solving global issues [J]. *Materials Today*, 2006, 9(3): 40-50.
- [23] Varabhas J S, Chase G G, Reneker D H. Electrospun nanofibers from a porous hollow tube [J]. *Polymer*, 2008, 49: 4226-4229.
- [24] 孙晓霞, 王新厚. 溅射式规模化静电纺丝法的工艺参数优化 [J]. *东华大学学报: 自然科学版*, 2011, 37(2): 158-161.
- [25] Kelley T W, Baude P F, Gerlach C, et al. Recent progress in organic electronics: Materials, devices, and processes [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(23): 4413-4422.
- [26] Rutherford N, 彭增辉. 有机显示器和电子器件的柔性基板和封装 [J]. *现代显示*. 2006, 60(1): 24-29.
- [27] Catherine P Barnes, Scott A Sell, Eugene D Boland. Nanofiber technology: Designing the next generation of tissue engineering scaffolds [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2007, 59(14): 1413-1433.
- [28] Dehai Liang, Benjamin S Hsiao, Benjamin Chu. Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2007, 59(14): 1392-1412.
- [29] Sun D H, Chang C, Li S, et al. Near-field electrospinning [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(4): 839-842.
- [30] Ch Hellmann, J Belardi, R Dersch, et al. High precision deposition electrospinning of nanofibers and nanofiber non-wovens [J]. *Polymer*, 2009, 50(5): 1197-1205.
- [31] Scott M Berry, Santosh Pabba, Jérôme Crest. Characterization and modeling of direct-write fabrication of microscale polymer fibers [J]. *Polymer*, 2011, 52(7): 1654-1661.
- [32] 松本英俊. 欧美纳米纤维研究的最新动向 [J]. *工业材料*, 2010, 58(6): 22-25.
- [33] 川口武行. 高附加值纳米纤维的新展开与将来市场展望 [J]. *工业材料*, 2010, 58(6): 26-30.
- [34] 廷璋. 静电纺丝纳米纤维的新进展和未来动向 [J]. *高科技纤维与应用*, 2011, 36(1): 32-43.

(上接第73页)

- [3] Eddie Jerrold W. Distance formula and shortest paths for the (n, k) -star graphs [J]. *Information Sciences*, 2010, 180: 1671-1680.
- [4] Lin T C, Dyi-RongDuh. Constructing vertex-disjoint paths in (n, k) -star graphs [J]. *Information Sciences*, 2008, 178: 788-801.
- [5] Xiang Y H, Stewart Iain A. One-to-many node-disjoint paths in (n, k) -star graphs [J]. *Discret Applied Mathematics*, 2010, 158: 32-70.
- [6] Li Tseng-Kuei, Tan Jimmy J M, Hsu Lih-Hsing. Hyper hamiltonian laceability on edge fault star graph [J]. *Information Sciences*, 2004, 165: 59-71.
- [7] Hsieh S Y, Chen G H, Ho C W. Longest fault-free paths in Star graphs with edge faults [J]. *IEEE Trans. Comput*, 2001, 50: 960-971.
- [8] Chen Y Y, Duh D R, Ye T L, et al. Weak-vertex-pancyclicity of (n, k) -star graphs [J]. *Theoretical Computer Science*, 2008, 396: 191-199.
- [9] Chiang W K, Chen R J. The (n, k) -star graph: An generalized star graph [J]. *Information Processing Letters*, 1995, 56: 259-264.
- [10] Chiang W K, Chen R J. Topological properties of the (n, k) -star graph [J]. *International Journal of Foundations of Science*, 1998, 9: 235-248.