

静电纺丝制备有序纳米纤维的研究进展

陶巍 李鹏飞 王海山

(厦门大学机电工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 静电纺丝是目前制备纳米纤维最直接最有效的方法, 有序排列的纳米纤维具有独特的光、电、磁等性质, 但是静电纺丝法所制备的纳米纤维杂乱无章的无纺结构限制了静电纺丝在许多领域的应用。文章介绍了静电纺丝的基本原理, 综述了目前制备有序纳米纤维的一些有代表性的方法, 并分析了各自的优缺点。

关键词: 静电纺丝; 纳米纤维; 有序排列

中图分类号: TQ340.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-4801(2011)02-085-04

纳米纤维是指直径处在纳米尺度范围(1~100nm)内的纤维, 它具有孔隙率高、比表面积大、长径比大、表面能和活性高、纤维精细程度和均一性高等特点。静电纺丝法是目前制备纳米级或微米级纤维最常用最有效的方法。相比于其它的方法, 此方法装置简单、操作灵活, 而且可以适用于大部分聚合物的连续电纺, 已经得到了广泛的关注。通过静电纺丝制得的纳米纤维, 有着广泛的应用领域, 比如: 过滤、生物组织工程、复合增强、传感器、防护服等^[1]。因为纺丝过程中存在着一种不稳定“鞭动”的状态, 使得接收到的纤维往往是杂乱无章的, 所以用传统的静电纺丝方法很难制备单根纳米纤维。但是在很多领域中需要用到特定形貌的有序纳米纤维, 比如说在场效应管、气体及光学传感器等微纳米设备的制造和人工血管中等。因此静电纺丝制备有序纳米纤维成为了目前研究的热点。

1 静电纺丝的基本原理

传统的静电纺丝装置主要由毛细管、收集装置、精密注射泵和高压电源四部分组成, 如图 1 所示。在静电纺丝的起始阶段, 聚物流体因表面张力作用贮积在毛细管内不外流。当外加电场开始作用于毛细管顶端, 流体表面会产生大量静电荷。毛细管顶端液滴的表面张力受静电斥力削弱^[2], 被逐渐拉长形成带电锥体, 即泰勒锥。当电场强度增大到临界值时, 流体表面的电荷斥力大于表面张力, 带电流体就会从泰勒锥的顶点喷射出来, 形成带电射流。射流首先拉伸成直线至一定距离, 然后弯曲, 进而呈循环形或螺旋形路

径运动。静电力使射流伸长数千倍甚至数万倍, 于是射流变得非常细。最后溶剂挥发凝结或熔融体冷却固化形成聚合物纤维, 在电场力作用下沉积在接地收集板上。

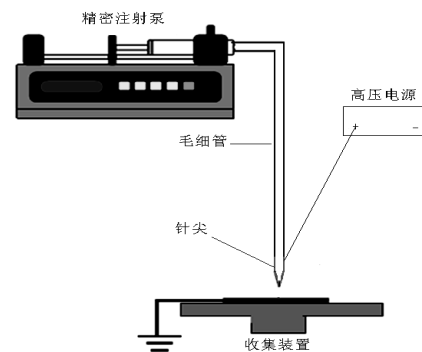


图 1 静电纺丝的基本装置

2 有序纳米纤维的制备

由于聚合物射流的飞行轨迹是由自身无规则的运动造成的, 故控制射流的飞行轨迹是相当困难的。目前有序纳米纤维的收集方法, 主要分为两大类, 一类是通过改进收集装置或采用某些机械结构从而改变电场、磁场、流场加以辅助控制获取有序纳米纤维。另一类是直接利用静电纺丝的直线射流阶段, 避免射流的不规则运动阶段从而直写出有序纳米纤维。

2.1 薄碟式收集极

2001年, Theron 等人^[3] 采用一个边缘尖锐的旋转的圆盘等机械装置进行纤维的收集, 如图 2。圆盘的边缘的集合尺度很小, 使得电场充分集中, 吸引了绝大多数纳米纤维, 而且可以连续收集。这种方法已经成功的收集到了直径在 100~400nm

作者简介: 陶巍(1986-), 男, 硕士, 主要研究方向: 静电纺丝、微加工工艺。

的有序排列的聚氧乙烯纳米纤维。但是此种方法的缺点是随着圆盘边缘收集的纤维逐渐变厚, 电场力逐渐减小, 在同样的转速下, 收集到的纤维有序度会明显降低。圆盘收集的纤维有序性虽然好, 可是纤维只能收集在圆盘的棱上, 接收区域极其有限。

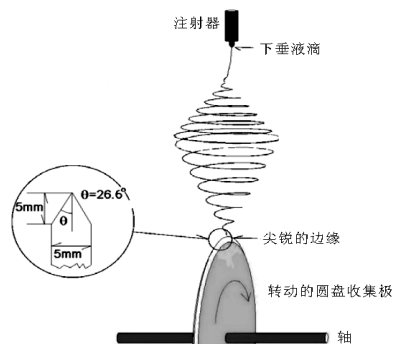


图2 薄碟式收集极

2.2 外场式收集极

经典的静电纺丝中, 喷出的溶液在到达收集极前是杂乱无章的, Deitzel 等人^[4]在喷头与收集极之间添加了几个通正电的相连金属环, 环与环之间是等间距的, 如图3。实验中, 他们将喷头和金属环通上+5~+15 kV 的电压, 而收集极上却是-9~-12 kV 的电压。由于所加的金属环产生的电场是比较规则的, 所以当纤维被喷出时会被此规则电场束缚, 以至于沉积到收集极上的纳米纤维的有序度有一定程度的提高。由于此种方法能够将纤维束缚在圆形环之内, 故此方法对于纤维的可控沉积定位有着巨大的优势, 缺点是装置复杂, 圆环上需要通上正电压。

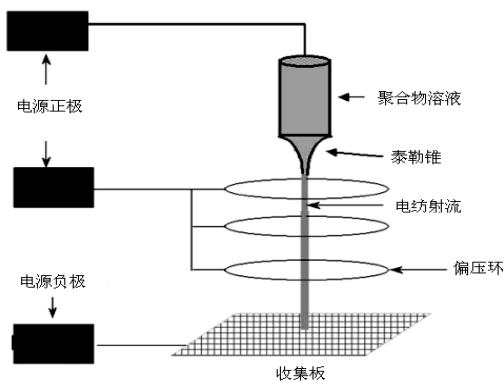


图3 外场式收集极

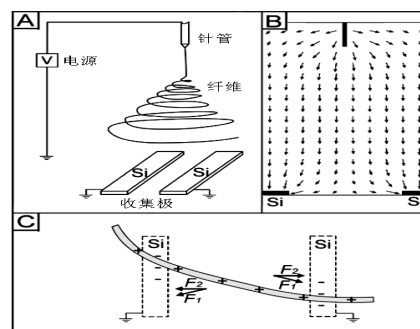


图4 分离式收集极

2.3 分离式收集极

Li 等人^[5]报道了一种简单的制备有序排列纳米纤维的方法。具体的做法是在常规的收集极上开一个槽, 在附加电场的作用下, 纳米纤维横跨槽的两边形成平行取向排列。此种做法可以很方便地把制备的纤维转移到另一种物质的表面上, 进行各种性质的测量及应用。然而实验中对电极间距的要求限制了接收区域(实验中两收集极间距为几微米到几厘米之间), 只能收集到较窄和薄的条状纤维膜。图4展示了分离式收集极及其工作原理。图4(A)为电纺装置的示意图, 其中收集极是两片导电硅板, 它们之间相互平行, 相隔一定距离形成槽。图4(B)是通过理论计算后得到的针头与收集极之间的区域内的电场强度矢量图, 箭头表示静电场的电场线方向。图4(C)为收集槽上带电纳米纤维的受力分析。静电力 F_1 是由电场作用于纳米纤维上的正电荷产生的, 而库仑力 F_2 是由纳米纤维上的正电荷与两个接地的极板上所带负电荷之间的相互作用产生的。在槽的两个极板间, 纳米纤维的取向度很高, 而在极板上纳米纤维的取向与标准电纺一样。

2.4 水槽式收集极

大部分的静电纺丝实验通常都是采用固体收集极, 但是 Smit 等人^[6]别出新意, 发明了水槽式收集极, 如图5。该方法的收集装置为一个底部放有金属圆盘的水槽, 并加入蒸馏水浸没金属圆盘, 然后用一根金属导线将圆盘接地, 待纺溶液以大约1 mL/h 的速度喷出, 在水面上形成最初的无纺纤维, 此时的纤维杂乱无序。然后用一根玻璃棒将这些纤维从水面上提出, 手工把它们接到一个线速度为0.05 m/s 的滚筒上, 这样, 纺出的纳米纤维有序地被收集到了圆筒上。这种方法装置简单, 容易操作, 而且可以收集到很长的纱线, 纤维在纱线里面一般具有很好的排列, 但

是纱线的收集速度很慢, 不适合工业化生产。

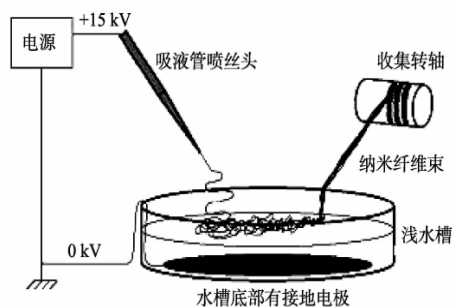


图 5 水槽式收集极

2.5 附加磁场接收

Yang 等^[7]发明了磁化静电纺丝(MES)来制备高度取向的纤维, 如图 6。在传统静电纺丝中加入两块平行排列的永磁铁, 将磁性纳米颗粒加入用于电纺的高分子溶液中, 磁化的高分子溶液在高电压的作用下形成纳米纤维, 这种含有磁性粒子的纤维在磁场作用下顺着磁力线方向排列, 形成平行排列的纳米纤维阵列。MES 有着以下的优点: (1)设备简单, 只需要在传统的纺丝装置上加两块磁铁; (2)磁场可以比较准确的操作; (3)得到的纤维能被转移的其它基质上而完全保持其结构, 这个优点能够用于日后构造更复杂的结构; (4)比其它方法得到更大面积的取向纤维。但是此方法也有一定局限, 首先, 它只对具有磁性的物质才适用; 其次, 只能在平行于磁场的方向上实现纳米线的分离, 在垂直于场的方向上难以分离。

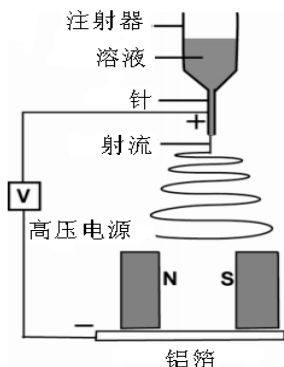


图 6 附加磁场收集法

2.6 近场静电纺丝法

Sun 等人^[8]发明了一种近场静电纺丝的方法,

如图 7。该方法的最大的特点就是针尖到收集板的距离极大地缩短了, 由传统的几厘米缩短为 0.5mm 到 3mm, 并且纺丝电压也缩小为几百伏。另外该方法采用针尖直径为 0.025mm 的实芯钨探针, 而不是传统纺丝所用的毛细管; 没有采用传统的精密注射泵供液, 而是用类似蘸水笔蘸水的方式进行供液。该方法所采用的收集平台与传统的静态收集板或者滚动收集板不同, 采用二维的运动平台进行辅助收集。该方法利用静电纺丝的稳定射流阶段来制备有序排列的纳米纤维, 借助于平台的二维运动, 我们不仅可以直写出有序排列的纳米纤维, 而且还可以直写出规则的一维、二维等基本几何图案。该方法的优点在于射流过程中无“鞭动”等杂乱无章的运动, 便于纤维的有序收集。在集成的微纳米电子设备的制造方面上, 与采用传统的光刻等一系列工艺的方法相比, 与具有成本低、设备简单的优势, 为静电纺丝应用于微纳米设备的制造提供了一个新方法。但是其缺点在于不能连续供液, 导致收集的纤维的直径均匀度有所降低。

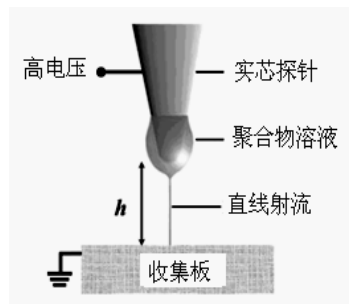


图 7 近场静电纺丝法

3 总结

本文综述了近年来制备有序纳米纤维的一些典型的方法, 并指出了各种方法的优缺点, 总的来说主要是两类方法: 一类是通过改进收集装置从而改变电场、磁场、流场加以辅助控制获取有序纳米纤维; 另一类是直接利用静电纺丝的直线射流阶段, 避免射流的不规则运动阶段从而直写出有序纤维。这些方法仍有一些不足之处, 所以为了实际应用的需要, 如何用静电纺丝法大规模制备有序排列的纤维, 依然是科学家和工程师面临的挑战。 (下转第 90 页)

不难看出:接触面处的压力小于内部的液体压强,不能达到密封的效果。但是当密封截面选取宽2 mm,高2.45 mm时,数值模拟得到了很好的密封效果,而且压力分布较为均匀。为了更好地验证该截面的合理与可行性,又在液压分别为100 MPa、200 MPa、300 MPa、400 MPa、的荷载下进行了数值模拟,均能达到很好的密封效果。

4 结语

综上所述,通过对不同规格模型和不同尺寸

的密封环截面进行数值模拟,可以得到这样的结论:密封槽上端面的倾角和密封环截面尺寸的宽、高是影响密封效果的重要因素。倾角过高,在高压液压的作用下将会导致密封环面与密封槽上表面的分离。倾角过低,在高压液压的作用下将无法得到收敛解即无法进行模拟。更值得注意的是:密封环截面的尺寸是影响密封效果至关重要的因素。在高压的情况下,截面尺寸的微小改变都会导致密封环达不到密封的效果。

参考文献

- [1] 赵德春,任再青.超高压液压系统的设计[J].装备制造技术,2006(03):23-24.
- [2] 龚清华,卜匀,王小东.液压系统超高压技术研究[J].沿海企业与科技,2007(01):81-83.
- [3] 霍北仓,曹慧.新型液压增压装置[J].科技咨询导报,2007(20):103.
- [4] 蒋伟华.基于O形橡胶圈密封的高压容器设计和研究[D].杭州:浙江大学,2006.

.....
(上接第 87 页)

参考文献

- [1] Dersch R, Steinhart M, Boudriot U, et al. Nanoprocessing of polymers: applications in medicine, sensors, catalysis, photonics[J].Polym Adv Tech, 2005, 16(2- 3) : 276~ 282.
- [2] Doshi J, Reneker DH. Electrospinning process and applications of electrospun fibers[J]. J Electrostat, 1995, 35: 151-160.
- [3] Theron A, Zussman E, Yarin AL. Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibres [J]. Nanotechnology 2001, 12: 384-390.
- [4] Deitzel JM, Kleinmeyer J, Hirvonen JK, et al. Controlled deposition of electrospun poly (ethylene oxide) fibers [J].Polymer 2001, 42: 8163-8170
- [5] Li D, Wang YL, and Xia YN. Electrospinning of Polymer and Ceramic Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays [J].Nano Letters 2003, 3(8): 1167-1171.
- [6] Smit E, Buttner U, and Sanderson R D. Continuous yarns from electrospun fibers [J]. Polymer 2005, 46: 2419-2423
- [7] Yang D Y, Lu B, Zhao Y, et al. Fabrication of aligned fibrous arrays by magnetic Electrospinning[J] Adv Mater, 2007, 19(21) : 3702~ 3706
- [8] Sun D H, Chang C, Li S and Lin L W . Near-field Electrospinning[J].Nano Letters 2006. 6, 839