

静电纺丝法制备 PVP 螺旋纤维及其机理研究

杜建时¹, 杨清彪¹, 王永芝¹, 杨松涛¹, 白杰¹,
王书刚¹, 宋岩¹, 李耀先¹, 王策²

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130023; 2. 吉林大学麦克德尔米德实验室, 长春 130012)

摘要 研究了电纺丝聚乙烯吡咯烷酮螺旋纤维的形成条件, 在 9 kV 的电压下, 由于溶液质量分数的增加 (12% ~ 24%), 纤维形态呈现出直线→螺旋→折叠→无序的变化趋势; 在质量分数为 20% 时, 随着纺丝电压的增加, 纤维形态呈现出折叠→螺旋→无序的变化趋势, 同时对螺旋纤维的形成机理进行了讨论, 在纺丝过程中纤维束所带静电荷之间的库仑斥力是形成螺旋纤维的直接动力.

关键词 静电纺丝; 聚乙烯吡咯烷酮; 螺旋纤维

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)06-1178-04

螺旋结构的纤维材料具有较强的柔韧性和很高的孔隙度, 在微电子器件、高级光学材料和药物传输等领域的广泛应用是人们关注的研究热点. 但到目前为止, 只有溶胶凝胶收缩法^[1]和蒸发处理法^[2]等几种有限的方法可以用来制备金属氧化物的螺旋形纤维, 所得到的纤维螺旋结构并不规则, 开发和完善制备螺旋纤维的新技术是一项具有挑战性的研究工作.

近年来, 静电纺丝技术^[3~5]已引起了世界各国科研工作者的广泛关注, 它是一种简便低耗的微米和亚微米纤维制备技术. 施加几千至几万伏的高压电场使聚合物溶液或熔体带电, 聚合物液滴可避免表面张力形成喷射细流和细流本身携带同种电荷相互排斥, 在电场作用下向负极移动的过程中, 溶剂蒸发后, 最终以无纺布的形式落在接收装置上. 一般来说, 从喷嘴形成的液体纤维束在向负极移动的过程中, 经常会出现某些特殊的几何形状, 从理论上讲, 这些形状能够随着纤维的固化而被保存下来, Reneker 等^[6,7]相继报道了花环纤维和带状纤维的制备过程, 并以 PEO 为原料获得了螺旋结构的纤维^[8], 但是纤维的形状很不规则. 在此基础上, Tepper 等^[9]从 PEO/PASA 双组分溶液中得到了较为规则的螺旋纤维, 他认为在此过程中, 导电的 PANI 起到了关键的作用.

到目前为止, 还没有人能从单组分非导电高分子中得到具有规则螺旋结构的纤维. 本文以聚乙烯吡咯烷酮的乙醇溶液为原料, 研究了螺旋纤维的形成条件, 并对其形成机理进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的重均分子量为 1 300 000, 购于 Adrich 公司; 无水乙醇为分析纯, 购自北京化学试剂公司.

纤维的形貌和直径用日本 Shimadzu SSX-550 扫描电子显微镜(SEM)观察.

1.2 实验方法

将聚乙烯吡咯烷酮溶于乙醇中, 配制质量分数分别为 12%, 14%, 16%, 20% 和 22% 的电纺丝溶液, 于室温搅拌 24 h. 将配好的 PVP 乙醇溶液加入到由玻璃管制成的喷丝头内, 插入阳极铜线, 用铝箔作为阴极, 固定阴阳两极之间的距离为 15 cm, 调节喷丝头与水平面之间的倾角, 在一定的纺丝电压下, 将获得的纤维直接收集到光滑的金属箔上, 用作 SEM 测试的样品.

收稿日期: 2005-06-10.

联系人简介: 李耀先(1950 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事有机合成及功能材料研究. E-mail: yxli@mail.jlu.edu.cn.

王策(1958 年出生), 女, 博士, 教授, 博士生导师. 从事有机/无机纳米杂化材料的研究. E-mail: cwang@mail.jlu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 溶液浓度对纤维形态的影响

从 9 kV 电压下的纺丝结果(图 1)可以看出,当溶液的质量分数在 12% ~ 24% 之间变化时,都能得到表面光滑的连续纤维,所有纤维的直径都在微米以上,并且尺寸分布也很不均匀.当溶液的质量分数为 12% 时,纤维呈直线形;溶液的质量分数增加到 14%,纤维之间发生了明显的相互缠绕现象;进一步增加溶液的质量分数到 16%,则同时出现了两种不同形态的纤维:一种是螺旋形状的纤维,另一种则是直线状的纤维;当溶液质量分数为 20% 时,则出现规则折叠链形式的纤维;当溶液质量分数为 22% 时,纤维相互缠绕在一起,没有表现出规则的形状.

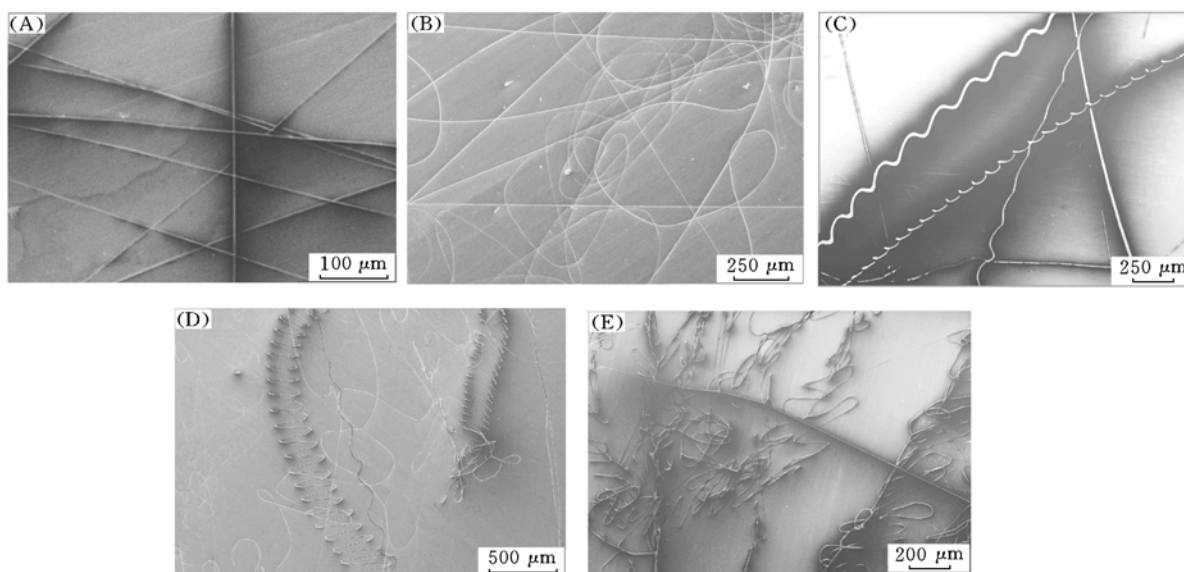


Fig. 1 SEM images of PVP fibers electrospun from ethanol solution with mass fractions of 12% (A), 14% (B), 16% (C), 20% (D) and 24% (E), respectively

The voltage is 9 kV.

2.2 纺丝电压对纤维形态的影响

通过改变电压来考察不同质量分数下纤维形态随电压的变化情况.结果表明,当溶液的质量分数为 12% 时,在任何电压下所制备的纤维都是直线形的;当溶液的质量分数为 16% 时,随着电压的增加,纤维的弯曲程度逐渐增强,在电压为 12 kV 时,出现了少量的螺旋状纤维,当电压进一步增加到 13 kV 时,螺旋状纤维的数量减少,直线形纤维增多;相对来说,当溶液的质量分数为 20% 时,电压对纤维形态的影响非常明显(图 2).当电压在 6 ~ 10 kV 之间变化时,纤维主要以折叠的形式出现,而当电压增加到 11 和 12 kV 时,折叠纤维被螺旋纤维代替,此时每一个螺旋环的间距较小,进一步增加电压,螺旋环间距也随之增大,当电压达到 13 kV 时,螺旋纤维的比例减小,直线纤维增多.

从电纺丝结果可以看出,在一定的电压(9 kV)下,随着溶液质量分数的增加,纤维呈现出直线→螺旋→折叠→无序的变化趋势;在质量分数为 20% 时,电压对纤维形态的影响非常明显,大体上表现为,随电压的增加,纤维形态呈现出折叠→螺旋→无序的变化趋势,而质量分数在 12% 以上时,适当增加电压也会得到形状比较规则的螺旋纤维.

2.3 螺旋纤维的形成机理

Reneker 等^[8]的研究结果表明,纤维在电场中由正极向负极的运动过程是一个连续的弯曲不稳定过程,在这一过程中,纤维发生了一系列的弯曲、折叠和缠绕,从而在移动过程中表现出了某些特定的图形,他们认为纤维所带静电荷之间的库仑斥力是纤维发生弯曲的直接动力.

我们认为,如果以初始带电纤维束为坐标,并且忽略纤维束的伸长和细化,所带的电荷可以看作是没有外电场条件下只受库仑定律约束的稳定体系,但这样的体系是很不稳定的.如图 3 所示,用 A,

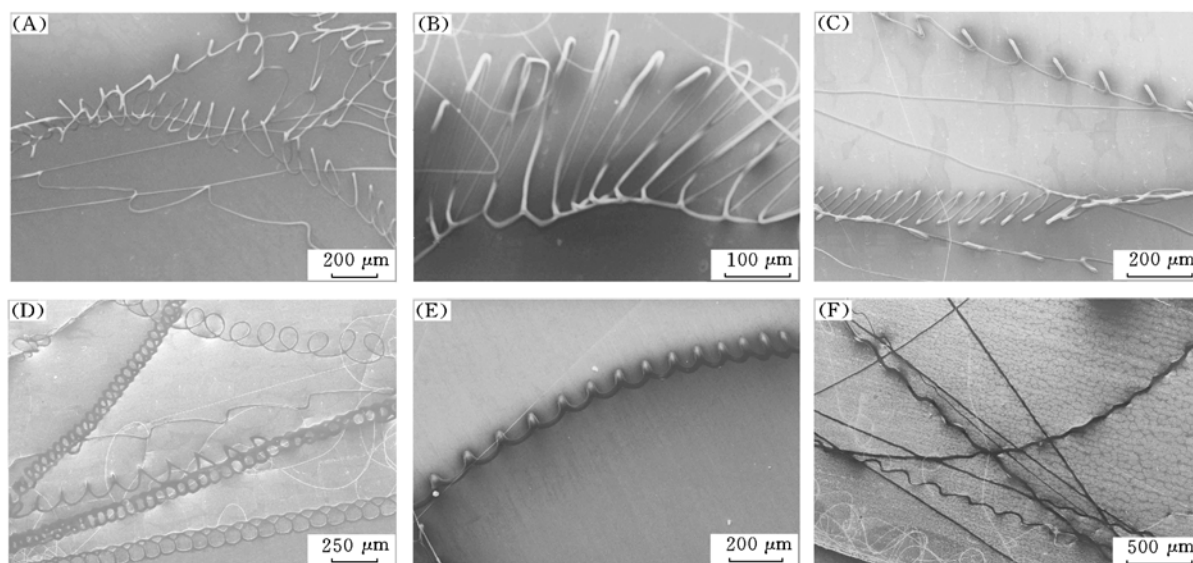


Fig. 2 SEM images of PVP fiber electrospun from PVP ethanol solution with a mass fraction 20% at different voltages

(A) 6 kV; (B) 8 kV; (C) 10 kV; (D) 11 kV; (E) 12 kV; (F) 13 kV.

B , C 来代表纤维束上的点电荷, 假设所带电荷的大小为 e , 那么有两个大小均为 $F = e^2/r^2$ 的库仑力同时从两个方向对电荷 B 产生排斥作用, 但是其作用的结果却相互间抵消. 如果某种微扰(如重力场的作用)引起 B 电荷移动了很小的一段距离 δ 到达了 B' , 那么电荷 A 和 C 就对电荷 B 在垂直于坐标轴的方向上产生了大小为 $F_1 = 2F\cos\theta = (2e^2/r^3) \cdot \delta$ 的斥力, 促使 B 继续运动, 同时也引起了 A 和 C 电荷间的相互靠近, 它们之间的斥力会阻碍纤维的进一步运动, 但此时这个力仍然很小, 因此 δ 值仍然持续增加; A 和 C 继续靠近, 当三个电荷间的距离相等时, 它们之间的作用力相同, 体系稳定, B 的运动也随之停止, 此时纤维束的抖动幅度不再发生任何改变.

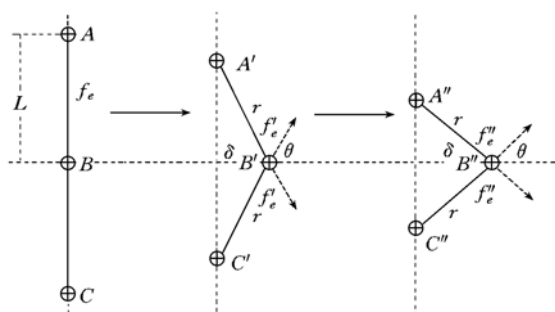


Fig. 3 Illustration of the Earnshaw instability, leading to bending of an electric field jet

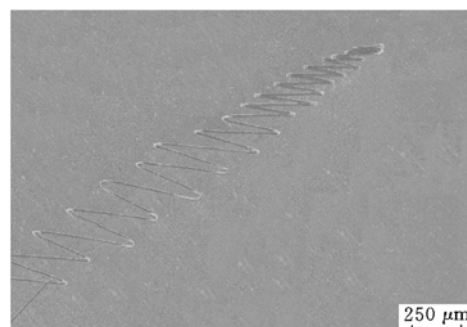


Fig. 4 SEM image of PVP fibers electrospun from its ethanol solution with a mass fraction 20% at voltage of 9 kV

图 4 的结果清楚地说明了这一点. 刚开始时折叠环的宽度和环间距都较小, 随后折叠环逐渐被拉长, 宽度和距离也逐渐增加, 持续一段时间以后, 只是长度增加, 而宽度和距离则基本保持稳定.

参 考 文 献

- [1] Kong X., Wang Z.. Nano. Letters[J], 2003, 3: 1625—1629
- [2] Veretennikov I., Indeikina A., Chang H. et al.. Langmuir[J], 2002, 18: 8792—8798
- [3] Loscertales I. G., Barrero A., Guerrero I. et al.. Science[J], 2002, 295: 1695—1698
- [4] YANG Qing-Biao(杨清彪), WANG Ce(王 策), HONG You-Liang(洪友良) et al.. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, 25(3): 589—591
- [5] Yang Q. B., Li Z. Y., Hong Y. L. et al.. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics[J], 2004, 42: 3721—3726

- [6] Reneker D. H. , Kataphinan W. , Teron A. *et al.* . Polymer[J] , 2002 , **43** : 6785—6794
- [7] Koombhongse S. , Liu W. , Reneker D. H. . Journal of Polymer Science , Part B: Polymer Physics[J] , 2001 , **39** : 2598—2606
- [8] Reneker D. H. , Yarin A. L. , Fong H. *et al.* . Journal of Applied Physics[J] , 2000 , **87**(9) : 4531—4547
- [9] Kessick R. , Tepper G. . Applied Physics Letters[J] , 2004 , **84** : 4807—4809

Preparation of PVP Helical Fibres by Electrospinning and Study on the Mechanism of Helix Formation

DU Jian-Shi¹ , YANG Qing-Biao¹ , WANG Yong-Zhi¹ , YANG Song-Tao¹ , BAI Jie¹ ,
WANG Shu-Gang¹ , SONG Yan¹ , LI Yao-Xian^{1*} , WANG Ce^{2*}

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China;

2. Alan G. Macdiamid Institute, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract Helical fibres of PVP were fabricated by electrospinning. The morphologies of helical fibre were observed by Scanning Electron Microscopy. PVP ethanol solutions with different mass fractions (12% , 14% , 16% , 20% and 24%) were electrospun at the voltage of 9 kV. With increase of PVP mass fraction, the morphologies of PVP fiber changed from straight, helical, folded to disordered form. Helical fibres were obtained when the mass fractions of PVP solution changed in the range of 16%—20%. The solutions were also electrospun at different voltages from 6 kV to 13 kV, respectively. The result show those regular helical fibres could be obtained in a wide voltage range when PVP solution with a mass fraction of 20% was electrospun. The mechanism of the formation of helical fibre was discussed. Coulomb excluding force between static charge carried by fibres during the process of electrospinning was the main factor to form helical fibre.

Keywords Electrospinning; Polyvinyl pyrrolidone (PVP); Helical fibre (Ed. : Y, Z)

欢迎订阅《Chemical Research in Chinese Universities》

《Chemical Research in Chinese Universities》(《高等学校化学研究》, 英文版, 双月刊)是中华人民共和国教育部委托吉林大学主办的化学学科综合性学术刊物, 1984年创刊。本刊以研究论文、研究快报、研究简报和综合评述等栏目集中报道我国高等院校和中国科学院各研究所在化学学科及其交叉学科、新兴学科、边缘学科等领域所开展的基础研究、应用研究和重大开发研究所取得的最新成果。

本刊由中华人民共和国教育部从全国重点高等院校和中国科学院聘请70位学术造诣精湛的化学家组成学术阵容强大的编委会, 其中中国科学院院士占58.6%, 由国内外著名的理论化学家唐敖庆教授任主编。

本刊以“新、快、高”(即选题内容新, 文章发表速度快和学术水平及编辑出版质量高)为办刊特色, 刊载国家自然科学基金、攀登计划、“八六三”和“九七三”计划资助项目及其它科学基金资助项目成果文章达90%以上。从1992年起先后被美国科技信息研究所 (ISI) 的数据库和《SCI Expanded》、《SCI Search》、《Research Alert》、《Chemistry Citation Index》等检索刊物所收录, 从1999年起被《Current Contents/Physical, Chemical & Earth Science》收录, 据美国科技信息研究所期刊引证报告 (JCR) 公布的文献计量学数据, 本刊影响因子2001年为0.223, 2002年为0.229, 2003年为0.370, 2004年为0.538。刊文长期被《中国化学化工文摘》、美国《化学文摘》(C. A.)、美国《EI, Compendex》、俄罗斯《文摘杂志》(P. Ж.) 和日本《科技文献速报》等中外著名检索刊物和文献数据库摘引和收录。

本刊1992年荣获国家教委直属高校优秀科技期刊奖, 1997年荣获国家教委系统优秀科技期刊二等奖, 1999年荣获国家教育部全国高等学校自然科学学报及教育部优秀科技期刊一等奖(等同于教育部科技进步一等奖), 2004年荣获全国高校优秀科技期刊二等奖。

《Chemical Research in Chinese Universities》于2004年由季刊扩为双月刊, 16开本(A4), 每期128页, 采用微机排版, 激光照排, 80g胶版纸, 胶版印刷, 装帧质量高。国内定价9元/期(54元/年), 国内外公开发售, 国际刊号ISSN 1005-9040, 国内刊号CN 22-1183/06, 邮发代号12-170。国内读者可在当地邮局订阅, 国外读者可通过中国国际图书贸易总公司(国外发行代号: 1533BM) 订阅。补订者可与本刊编辑部联系。2006年开始与Elsevier公司合作出版发行网络版(<http://www.sciencedirect.com>)。

通讯地址: 长春市吉林大学前卫校区北区《高等学校化学学报》编辑部(邮政编码: 130021); 电话: 0431-8499216, 8499867, 8499870; 传真: 0431-8925344; E-mail: cjcu-k@jlu.edu.cn; <http://www.cjcu.jlu.edu.cn>。