DOI:10.19789/j.1004-9398.2017.01.011

静电纺丝纳米纤维的制备与应用

刘力菲 李 伟 黄潇楠*
(首都师范大学化学系,北京 100048)

摘 要

静电纺丝技术是一种简单有效、廉价、无污染的制备纳米纤维的新方法,近年来在制备纳米纤维领域得到了广泛应用. 通过静电纺丝法制备的纳米纤维具有长径比大、孔隙率高、比表面积大等优点,在过滤材料、生物医学、传感器、电子器件等领域都有着良好的应用前景. 本文综述了静电纺丝制备纳米纤维的基本原理和最新发展,阐述了近几年来国内外静电纺丝纤维在过滤材料、生物医学、传感器、电子器件及其他一些特殊领域中的研究现状,并展望了静电纺丝纳米纤维的发展趋势和研究方向.

关键词: 静电纺丝,纳米纤维,过滤材料,生物医学,传感器,电子器件.
中图分类号: TQ342

0 引 言

纳米材料是指特征尺寸在纳米数量级(通常指 1 ~ 100 nm)的极细颗粒组成的固体材料. 从广义上讲,纳米材料是指三维空间尺寸中至少有一维处于纳米量级的材料. 通常分为零维材料,一维材料,二维材料,以及基于上述低维材料所构成的固体. 其中零维纳米材料指该材料在空间三维上尺寸均为纳米尺度,即纳米颗粒,原子团簇等; 一维纳米材料指该材料在空间二个维度上尺寸为纳米尺度,即纳米丝、纳米棒、纳米管等,或统称纳米纤维; 二维纳米材料指该材料只在空间一个维度上尺寸为纳米尺度,即超薄膜、多层膜、超晶格等. 因此,超薄的纤维产品可视为二维纳米材料[1].

目前制造纳米纤维的方法有很多,如拉伸法、模板聚合法、微相分离法、自组织法和静电纺丝法等. 静电纺丝工艺是一种简单、有效的合成纳米纤维的方法,能够直接、连续地制备聚合物纳米纤维,具有实验条件温和、成本低廉、易操作、可以合成的材料种类多等优势. 纺丝过程可控,可根据需要纺出各种形态、各种取向的纤维以满足多种性能的要求. 通过静电纺丝法制得的纳米纤维具有纤度细、比表面积大、孔隙率高、长径比大、力学性能好等特点[2,3].

1 静电纺丝技术制备纳米纤维

1.1 基本原理

静电纺丝通过静电力而非机械力作为牵引力制备超细纤维. 其原理是使带电荷的聚合物溶液(或熔体)在静电场力的作用下拉伸变形,再经溶剂蒸发(或熔体冷却)而固化,得到纤维状物质的一种过程,简称电纺. 与传统的纺丝方法截然不同,静电纺丝是聚合物喷射静电拉伸纺丝过程,传统方法很难纺出直径小于 500 nm 的纤维,而静电纺丝方法则能够纺出超细的纤维,直径最小可至 1 nm[4].

1.2 装 置

静电纺丝典型的装置主要由三个部分组成: 静电高压电源、液体供给装置(微量注射泵和注射器)、纤维收集装置(如图 1 所示). 液体供给装置是一端带有金属毛细管的容器(如注射器),其中盛有高分子浓溶液或熔体,并且装载在流量控制系统(如微量注射泵)上,以便精确控制流速. 用一根金属导线使针头与高电压发生器的正极相连. 收集装置是在毛细管相对端设置的金属收集板,可以是金属类平面(如铝箔或铁丝网),或者是旋转的滚轮等其他各种类型的收集装置,以满足不同实验的要求. 收集板用导线接地,作为负极,并与高压电源

收稿日期: 2016-04-07
* 通讯作者

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

负极相连. 静电纺丝通过静电力作为牵引力来制备超细纤维. 在静电纺丝过程中，溶液在自身的粘滞力、表面张力、内部电荷相互排斥力、外部电场力的共同作用下在喷丝头处形成液滴. 通过对纺丝溶液或熔体施加几千至上万伏的高压静电，在喷丝头和接地的纤维收集器间将产生一个强大的电场力. 电场力施加于液滴表面时，与电极极性相同的离子聚集在依靠表面张力固着在喷丝管末端的聚合物溶液表面，产生电荷. 电荷相互排斥和相反电荷电极对表面电荷的压缩，均会直接产生一种与表面张力相反的力[5]. 如果电场力等于纺丝溶液或熔体的表面张力，则带电液滴就会悬挂在喷丝头末端并处在平衡状态. 随着电场力的增大，在喷丝头末端呈半球状的液滴在电场力的作用下将被拉伸成锥形，称为泰勒锥[6]. 进一步增加电场强度，克服液滴表面张力的静电排斥力达到一个临界值，带电液流从泰勒锥尖喷射出来，形成射流. 带电后的聚合物射流在从喷丝头末端向接收装置运动的过程中会出现加速现象，经过不稳定的拉伸过程，射流在电场中被拉伸得很细很长，溶剂在射流喷射过程中蒸发或固化，丝状的聚合物或熔体最终落在接收装置上，得到无纺布形式的微细纤维网[7].

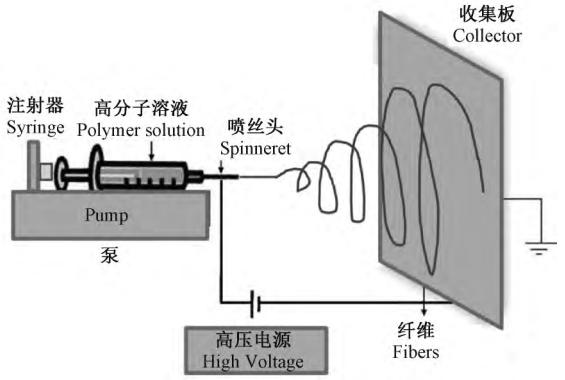


图 1　静电纺丝装置原理图

2　静电纺丝纳米纤维的应用

2.1　过滤材料

与传统的纤维过滤材料相比，静电纺丝纳米纤维具有极大的比表面积、表面积体积比、孔隙率和通透性，更容易吸附分离微小粒子，用作过滤材料有高效低阻的特点，应用于亚微米级微粒的过滤，过滤效率较常规过滤有很大提高. 此外，除了满足常规过滤，这种聚合物纳米纤维与其它选择性机体复合涂层后，还可以应用于分子过滤、化学和生化药物的隔离等. 用作吸附媒质，更容易吸附分离微小粒子，可轻易捕获尺寸为 0.5 μm 的细小颗粒; 可以应用于各种要求较高的过滤领域，其较好的过滤精度，在金属离子的吸附[8]、空气过滤[9]、液体过滤以及电子、生物、医药和防护等领域中具有广泛的应用前景，在各种各样的应用领域内过滤性能大幅提高.

Abbasizadeh[10] 等采用静电纺丝制备了聚乙烯醇/硫基化二氧化钛纳米纤维膜，研究了其对 U(VI) 和 Th(IV) 离子的吸附特性. 硫基化的 PVA/TiO_2 纳米纤维对这两种离子的吸附性能明显优于未改性的纳米纤维，在温度为 45 ℃，pH 为 4.5 和 5.0 时对 U(VI) 和 Th(IV) 离子的最大吸附容量分别为 196.1 和 238.1 mg/g. 对两种离子的吸附均为吸热、自发的，五次吸附 - 脱附之后吸附能力没有明显改变. 对这两种离子吸附的选择性顺序是 Th(IV) > U(VI). 在两种离子的二元体系中，Th(IV) 对 U(VI) 的吸附抑制作用强于 U(VI) 对 Th(IV) 的吸附抑制作用. 通过吸附动力学研究发现，该吸附属于物理吸附，分为两个阶段，第一阶段吸附速率快，第二阶段吸附速率慢.

Leung[11] 等通过静电纺丝工艺制备了聚氧乙烯纳米纤维膜，平均直径为 208 nm. 研究了气流速度、纳米纤维的堆积密度及纳米纤维层厚度对过滤效率、过滤膜阻力等空气过滤性能的影响. 研究结果显示，当纳米纤维堆积密度由 3.9×10^{-3} 升至 36×10^{-3} 时，过滤精度由 140 nm 增加到 90 nm，当气流速度从 5 cm/s 增大到 10 cm/s 时，过滤效率会有所降低，在粒度更小，尤其在低于 100 nm 时，过滤效率会降低得更多. 当纳米纤维的堆积密度为 8.7×10^{-2}，纳米纤维膜的层厚度为单层厚度的 3 倍时，过滤精度由 140 nm增加至 120 nm. 通过增加单层纳米纤维膜的密度，阻力有明显增加，但是过滤效率并没有明显提升，过滤性能降低. 将纳米纤维膜做成多层结构可以有效降低过滤阻力，大大提升过滤效率.

2.2　生物医学

静电纺丝纤维由于具有很好的生物相容性和结构相容性，已经在药物控释、组织工程支架、移植涂膜、创伤修复、人造血管、伤口包扎制品等方面得到了应用[12,13].

Zhang[14] 等通过将凝胶与 β-TCP 纳米颗粒直接混合，辅以超声分散后进行静电纺丝制备了凝胶/β-TCP 复合纳米纤维. 研究表明，模拟成骨细胞 MG-63 在复合纳米纤维上的附着、分散、增殖以及早

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

期成骨分化与 β-TCP 纳米颗粒含量以及其溶解性有关. 相对于单独的高分子或陶瓷组分支架，该凝胶/β-TCP 复合纳米纤维在力学性能、降解行为和细胞亲和性等方面都显著得到改善.

2.2.1 药物控释

在药物控制释放方面，通过改变膜的形态、化学组成以及纤维直径可以有效控制药物释放和降解速度，降低对机体的副作用，提高生物利用度. 医学上为了达到最佳的治疗效果，某些治疗过程中需要将体内的药物逐步释放到身体组织中[15]，而某些治疗过程则需要非常快速的药物释放速率[16]. 载药纳米纤维可对药物控释系统进行精确的调节. 药物释放速率受相应载体表面积大小控制，纳米纤维的高比表面积使其作为药物载体时在包埋过程中无药物损失. 近些年的研究已从口服、大剂量的快速释药系统转向采用载药生物相容性的静电纺丝纳米纤维进行小剂量、慢速、载入身体内部的药物传递治疗[17]. 同轴静电纺丝技术是近年来发展起来的新型静电纺丝技术，可用来制备壳－芯结构的药物包覆纳米纤维. 何创龙[18]成功制备出壁厚在 100 nm 左右的复合纤维，可直接包埋在人体组织中，并且在较短时间内完全降解，生物相容性好，无明显副作用，可在医疗等领域发挥重要作用.

Nie[19]等开发了一种药物缓释系统，可用于负载多种药物. 对聚环氧乙烷(PEO)和壳聚糖进行电纺，作为基底材料负载两亲性嵌段共聚物甲基醚封端聚乙二醇-聚乳酸(MPEG-b-PLA)胶束，通过静电纺丝技术将 MPEG-b-PLA 胶束，壳聚糖和聚环氧乙烷制备出芯壳结构的电纺纳米纤维，并将亲水性模型药物头胞嘧啶和疏水性模型药物 5-FU 封装在芯壳结构的纤维中，即为双载药电纺纳米纤维. 研究发现，MPEG-b-PLA 胶束被成功地负载在壳聚糖和聚环氧乙烷电纺纳米纤维中. 通过药物的体外实验，发现这种方式制备出的药物载体突释率明显下降，药物释放时间得到有效的延长，并且释放效果非常好. 通过体外细胞的毒性分析，发现双载药的纳米纤维能够使 HepG-2 型肝癌细胞在 3 天之内有效的杀死.

2.2.2 组织工程

在组织工程领域内，细胞支架起到细胞外基质的作用，由纳米级多纤维丝逐层形成的三维纤维网络结构组成，是对细胞外基质结构和功能的仿生. 静电纺丝纳米纤维支架在形态结构上与细胞外基质在结构上非常相似，可以模拟人体细胞外基质，很有希望被用作伤口敷料. 与传统敷料相比，纳米纤维支架更利于细胞粘附和进入支架. 静电纺丝纳米纤维材料的高表面积和孔隙率能快速启动信号通路，吸引纤维母细胞到达真皮层，进而分泌伤口愈合重要的细胞外基质成分，如胶原蛋白和多种细胞因子(生长因子和血管生成因子)[20]. 膜的孔径相当小，能防止细菌的渗透，高的比表面积又便于流体吸收以及皮肤给药，同时，纳米纤维膜以非织造的形式存在，有利于伤口愈合时的细胞附着和增殖[21].

Zhou[22]等选取生物可降解的合成高分子材料聚己内酯(PCL)和天然高分子材料明胶，对聚己内酯电纺纳米纤维膜改性接枝明胶海绵层. 研究发现，水解前和水解后 PCL 支架结构的弹性模量分别为 66～77.3 MPa，62.3～75.4 MPa. 通过软水解方式接枝明胶海绵层制备出双层多孔结构的支架表现出良好的亲水性和理想的机械强度. 和 PCL 电纺原膜相比，脂肪充质干细胞在双层多孔结构的支架上黏附性和生长效果更好. 这种双层多孔结构的支架具有更好的细胞亲和性不仅仅是因为其表面的化学性质，更有可能是因为引进了双层多孔结构. 这些结果表明，双层多孔支架在创口敷料和组织工程中有潜在的应用价值.

2.3 传感器材料

纳米纤维传感器的传感性能大大优于相应的薄膜型传感器，有效提高灵敏度[23]. 灵敏度是传感器中的重要指标，与单位质量膜的表面积成正比，可通过控制表面积控制表面吸附能力. 纳米量级功能型聚合物有高比表面积(约为 10^3 m^2/g)和优良的电化学性能，使静电纺丝纳米纤维在无机气体[24]、有机物及其挥发蒸气[25]、生物分子的传感检测[26]中有很大的进展. 纳米纤维用作生物传感器，可用来探测生物体内的有毒细胞，从而更广泛地应用于医疗领域[27].

Pinto Nicholas[28]等制备了掺杂樟脑磺酸的聚苯胺的静电纺丝纳米纤维传感器，并测试了存在不同脂肪醇气体下的传感性. 由于大的比表面积、纤维直径均一以及在结构中使用了少量的活性物质，这些传感器能与其它方法制备的同种聚合物的纳米纤维膜相媲美甚至响应更快. 相对于单独的聚苯胺静电纺丝纳米纤维传感器，单一的纳米纤维传感器对于大分子醇类以及小分子醇类蒸气有更强的响应，

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

更具有微量检测的优越性. 研究结果表明，醇类分子的大小和添加离子决定了是否乙醇分子可以透过传感器. 静电纺丝纳米纤维应用于这个低成本、低能耗、响应快的传感器制备中实现了更快的响应和选择性沉积.

2.4　电子器件

纳米纤维具有特种聚合物分子排列，常称为“晶体缺陷”，其本身具有纳米器件功能，能平移和旋转聚合物分子. 聚合物通过静电纺丝制备成纳米纤维，不但能提高比表面积，也可以获得理想的化学性质. 纳米纤维可用来制作多种纳米器件，如: 纳米导线、发光二极管、光电池和传感器等，还可用来将大量的纳米器件连接成一个更大规模的体系[29,30]. 纳米纤维在微光电子和光电子领域具有潜在的应用价值.

3　结论和展望

静电纺丝技术具有设备简单、操作性强、高效等优点; 纳米纤维以其奇异的特性，在传统产业和高科技领域已经有了很好的应用并具有潜在的开发前景. 然而，静电纺丝制备纳米纤维仍然存在许多尚待解决的问题，如标准静电纺丝产量低，纳米纤维质量控制，纳米纤维的力学性能表征等. 预计未来随着静电纺丝技术从实验室走向车间生产流水线，静电纺丝纳米纤维将会得到更加广泛的推广和应用.

致　谢

感谢首都师范大学青年教学改革项目《<化学文献检索>课程实践教学研究》经费支持.

参 考 文 献

[1] Reneker D H, Fong H. Polymeric nanofibers: introduction [J]. Polymeric Nanofibers, 2006, 918: 1 – 6.

[2] Tijing L D, Choi J S, Lee S, et al. Recent progress of membrane distillation using electrospun nanofibrous membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 453: 435 – 462.

[3] Ahmed F E, Lalia B S, Hashaikeh R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications [J]. Desalination, 2015, 356: 15 – 30.

[4] Bhardwaj N, Kundu S C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique [J]. Biotechnology Advances, 2010, 28: 325 – 347.

[5] Fang X, Reneker D H. DNA fibers by electrospinning [J]. Journal of Macromolecular Science-Physics, 1997, B36: 169 – 173.

[6] Latham J, Roxburgh I W. Disintegration of pairs of water drops in an electric field [J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences, 1966, 295: 84 – 97.

[7] Deitzel J M, Kleinmeyer J D, Hirvonen J K, et al. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers [J]. Polymer, 2001, 42: 8163 – 8170.

[8] Huang C P, Chung Y C, Liou M R. Adsorption of Cu(II) and Ni(II) by pelletized biopolymer [J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 45: 265 – 277.

[9] Desai K, Kit K, Li J J, et. al. Nanofibrous chitosan non-wovens for filtration applications [J]. Polymer. 2009, 50: 3661 – 3669.

[10] Abbasizadeh S, Keshtkar A R, Mousavian M A. Preparation of a novel electrospun polyvinyl alcohol/titanium oxide nanofiber adsorbent modified with mercapto groups for uranium(VI) and thorium(IV) removal from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 220: 161 – 171.

[11] Leung W W F, Hung C H, Yuen P T. Effect of face velocity, nanofiber packing density and thickness on filtration performance of filters with nanofibers coated on a substrate [J]. Separation and Purification Technology, 2010, 71: 30 – 37.

[12] Rosic R, Kocbek P, Baumgartner S, et al. Electrospun chitosan/peo nanofibers and their relevance in biomedical application [J]. IFMBE Proceedings, 2011, 37: 1296 – 1299.

[13] Sridhar R, Lakshminarayanan R, Madhaiyan K, et al. Electrosprayed nanoparticles and electrospun nanofibers based on natural materials: applications in tissue regeneration, drug delivery and pharmaceuticals [J]. Chemical Society Reviews,

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2015, 44: 790 – 814.

[14] Zhang X H, Cai Q, Liu H Y, et al. Calcium ion release and osteoblastic behavior of gelatin/beta-tricalcium phosphate composite nanofibers fabricated by electrospinning [J]. Materials Letters, 2012, 73: 172 – 175.

[15] Xu X L, Chen X S, Xu X Y, et al. BCNU-loaded PEG-PLLA ultrafine fibers and their in vitro antitumor activity against glioma C6 cells [J]. Journal of Controlled Release. 2006, 114: 307 – 316.

[16] Bolgen N, Vargel I, Korkusuz P, et. al. In vivo performance of antibiotic embedded electrospun PCL membranes for prevention of abdominal adhesions [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 2007, 81b: 530 – 543.

[17] Son Y J, Kim W J, Yoo H S. Therapeutic applications of electrospun nanofibers for drug delivery systems [J]. Archives of Pharmacal Research. 2014, 37: 69 – 78.

[18] 何创龙. 同轴复合纳米纤维的制备、表征及其在生物医学领域中的应用 [D]. 上海: 同济大学, 2006.

[19] Nie H R, Shen X X, Zhou Z H, et al. Electrospinning and characterization of konjac glucomannan/chitosan nanofibrous scaffolds favoring the growth of bone mesenchymal stem cells [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85: 681 – 686.

[20] Chen J P, Chang G Y, Chen J K. Electrospun collagen/chitosan nanofibrous membrane as wound dressing [J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 313: 183 – 188.

[21] Duan B, Yuan X Y, Zhu Y, et al. A nanofibrous composite membrane of PLGA-chitosan/PVA prepared by electrospinning [J]. European Polymer Journal, 2006, 42: 2013 – 2022.

[22] Zhou Z H, Zhou Y, Chen Y W, et al. Bilayer porous scaffold based on poly-(epsilon-caprolactone) nanofibrous membrane and gelatin sponge for favoring cell proliferation [J]. Applied Surface Science, 2011, 258: 1670 – 1676.

[23] Liang X, Kim T H, Yoon J W, et al. Ultrasensitive and ultraselective detection of H2S using electrospun CuO-loaded In_2O_3 nanofiber sensors assisted by pulse heating [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2015, 209: 934 – 942.

[24] Wang Y, Ramos I, Santiago-Aviles J J. Detection of moisture and methanol gas using a single electrospun tin oxide nanofiber [J]. Ieee Sensors Journal, 2007, 7: 1347 – 1348.

[25] Zhang Y, He X L, Li J P, et al. Fabrication and ethanol-sensing properties of micro gas sensor based on electrospun SnO_2 nanofibers [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2008, 132: 67 – 73.

[26] Li D, Frey M W, Baeumner A J. Electrospun polylactic acid nanofiber membranes as substrates for biosensor assemblies [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 279: 354 – 363.

[27] Luo Y, Nartker S, Miller H, et al. Surface functionalization of electrospun nanofibers for detecting E. coli O157: H7 and BVDV cells in a direct-charge transfer biosensor [J]. Biosens Bioelectron, 2010, 26: 1612 – 1617.

[28] Pinto N J, Ramos I, Rojas R, et al. Electric response of isolated electrospun polyaniline nanofibers to vapors of aliphatic alcohols [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 129: 621 – 627.

[29] Li B, Ge X M, Goh F W T, et al. Co_3O_4 nanoparticles decorated carbon nanofiber mat as binder-free air-cathode for high performance rechargeable zinc-air batteries [J]. Nanoscale, 2015, 7: 1830 – 1838.

[30] Qin X Y, Zhang H R, Wu J X, et al. Fe_3O_4 nanoparticles encapsulated in electrospun porous carbon fibers with a compact shell as high-performance anode for lithium ion batteries [J]. Carbon, 2015, 87: 347 – 356.

Preparation and Application of the Electrospinning Nanofibers

Liu Lifei Li Wei Huang Xiaonan

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048)

Abstract

Electrospinning is considered as a simple, effective and non-pollution method for manufacturing nanofibers, it has been widely used in the fabrication of nanofibers in recent years. Nanofibers fabricated by electrospinning have many advantages, such as large aspect ratio, high porosity and specific surface area, which enable nanofibers to have potential applications in the fields of filtration, biomedicine, sensors, electron device and other specific areas.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

The detailed overview of research on the basic principle and recent developments of nanofibers manufacturing by electrospinning, some research fields both at home and abroad as filtration, biomedicine, sensors, electron device and so on are introduced. In addition, the developing trend and research direction of the electrospunnanofibers are prospected.

Key words: electrospinning, nanofiber, filtration, biomedicine, sensor, electron device.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net