

二氧化碳-环氧丙烷共聚物电纺纤维形貌研究*

张 璐 伍 晖 施一平 方壮熙 胡 平**

(清华大学化学工程系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 利用电纺丝技术制备了二氧化碳-环氧丙烷共聚物超细纤维,研究了喷丝口电势、纺丝距离、浓度、溶剂等因素对纤维形貌、直径及均一性的影响.实验结果表明,利用电纺丝法可以制备直径在小于 200 nm 到 7 μm 二氧化碳-环氧丙烷共聚物纤维;喷丝口电势和浓度对于共聚物电纺丝纤维是否形成串珠结构有重要影响;电势、距离和纺丝液浓度都对纤维直径及分散系数有较大影响,在一定范围内,随着喷丝口电势增加,纤维平均直径变大而分散系数变小;纺丝距离增大使得纤维平均直径变小,分散系数变大;浓度的增大使得纤维平均直径变大,分散系数变小;不同溶剂配制的溶液体系制备的电纺丝纤维形貌有很大差异,在二氯甲烷和丁酮的体系中,分别观察到了两组较为集中的直径分布.

关键词 电纺丝技术, 二氧化碳-环氧丙烷共聚物, 超细纤维, 纤维形貌

聚合物超细纤维由于其直径小,比表面积大等特性在复合材料、防水织物、高性能过滤器、组织工程支架、药物缓释、生物传感器、催化剂载体、精密电子器件、光敏感器件等领域具有良好的应用前景.近年来,研究者利用很多方法制备聚合物超细纤维,例如拉伸法、模板合成法、相分离法、自组装以及电纺丝技术.其中,电纺丝技术以其适应面广(已用于制备 50 多种聚合物的超细纤维)、设备操作简便、经济高效等优点而成为最具有大规模工业生产潜力的聚合物超细纤维制备技术^[1,2].根据已有的文献报道,电纺丝技术制备的聚合物纤维直径在 3 nm 到几微米,其原理是利用强电场使带电聚合物液体(溶液或熔体)受到的电场力超过其表面张力,进行喷射纺丝;在聚合物喷射流穿越电场的过程中,由于溶剂挥发、喷射流碎裂以及摆动等因素,使得喷射流越来越细,最终在收集装置上得到超细纤维^[3,4].电纺丝过程受很多因素的影响,主要包括纺丝条件(电场强度、纺丝距离等)和溶液性质(浓度、表面张力等),因此,电纺丝研究的重点之一就在于研究这些影响因素对于电纺丝纤维形貌、直径的影响,从而制备出满足特定要求的电纺丝纤维.二氧化碳-环氧丙烷共聚物是一种性能优良的可降解材料,在组织工程支架、药物缓释等方面有潜在应用.本文利用电纺丝技术制备了二氧化碳-环氧丙烷共聚物超细纤维,并研究了电场强度、纺丝距离、浓度、溶剂等因素对纤维形貌、直径及均一性的影响,为二氧化碳-环氧丙烷共聚

物在上述领域的应用提供了一定技术基础.

1 实验部分

1.1 材料

二氧化碳-环氧丙烷共聚物,长春应用化学研究所提供;三氯甲烷(CHCl_3),分析纯,阿托兹精细化工有限公司;二氯甲烷(CH_2Cl_2),分析纯,阿托兹精细化工有限公司;四氢呋喃(THF),分析纯,北京化工厂; N,N -二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,北京市昌平石鹰化工厂;丁酮,化学纯,天津市化学试剂一厂.

1.2 超细纤维的电纺丝制备

1.2.1 配制溶液 选用三氯甲烷、二氯甲烷、丁酮、四氢呋喃、 N,N -二甲基甲酰胺中的一种或适当比例的混合溶剂配制一定浓度的二氧化碳-环氧丙烷共聚物溶液,电磁搅拌 5 h.

1.2.2 电纺丝制备纤维 布置收集装置(采用铝泊收集电纺丝纤维),调整纺丝距离在 10 cm 到 30 cm,然后将 1 mL 合物溶液加入储液装置,待喷丝口出现液滴后,立即接通电源,调节高压发生器电压为 12.00 kV 到 27.00 kV,使聚合物溶液喷出.

1.2.3 电纺丝设备 如图 1 所示,电纺丝设备由高压发生器、储液装置、喷射装置和收集装置等组成.

1.3 电纺丝纤维形貌表征

实验仪器采用 S-450 型扫描电镜,试样喷金后,观察不同条件下制得的电纺丝纤维的表面形

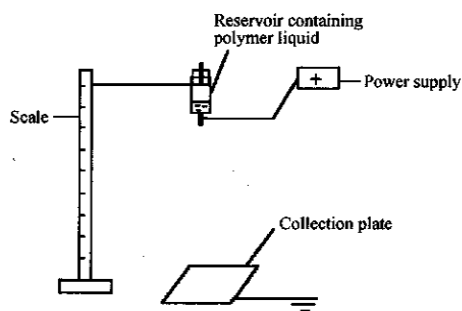


Fig. 1 Schematic diagram of electrospinning apparatus

态结构. 纤维平均直径 D_n , 纤维直径分散系数 f 由不同纺丝条件下制得的纤维随机选取 100 处位置计算得到.

$$D_n = \sum D_i / 100, \quad f = \delta / D_n$$

式中 D_i 为单根纤维直径 ($i = 1 \sim 100$), D_n 为纤维平均直径, δ 为纤维直径标准偏差, f 为分散系数

2 结果与讨论

2.1 二氧化碳-环氧丙烷共聚物电纺丝纤维形貌

图 2 所示为部分二氧化碳-环氧丙烷共聚物电纺丝纤维的扫描电镜照片. 图 2(a) 是混合溶剂 THF:DMF 体积比 4:1, 共聚物重量百分比 10 wt%, 纺丝距离 15 cm, 电场强度 1.83 kV/cm 时得到的纤维断点, 说明纤维在穿越电场时所受到的轴向拉伸力超出了聚合物纤维的拉伸强度, 使得纤维被拉断. 图 2(b) 是溶剂 CH_2Cl_2 , 共聚物重量百分比 4.7 wt%, 纺丝距离 15 cm, 电场强度 1.67 kV/cm 时得到的纤维, 可以看到, 图中椭圆框内的

部分反映了电纺丝纤维的辟裂过程, 说明在二氧化碳-环氧丙烷共聚物电纺丝过程中存在辟裂现象. 图 2(c) 是混合溶剂 THF:DMF 体积比 4:1, 共聚物重量百分比 10 wt%, 纺丝距离 20 cm, 电场强度 1.10 kV/cm 时收集到的直径约 $3 \mu\text{m}$ 的单根纤维. 图 2(d) 是溶剂 CHCl_3 , 共聚物重量百分比 6.7 wt%, 纺丝距离 20 cm, 电场强度 1.00 kV/cm 时得到的纤维, 可以看到, 电纺丝纤维在摆动的过程中形成了类似于正弦波的运动形式, 图中电纺丝纤维所编织的网的形成有两种可能的解释, (1) 电纺丝纤维的摆动在某种情况下改变了摆动方向, 从而与同一根纤维已经在收集屏上形成的正弦波状纤维交织形成网状; (2) 两股电纺丝纤维在近于垂直的方向上进行类正弦波摆动, 从而交织形成了图中所示的网状. 图 2(d) 的网状结构在一定程度上证实 Reneker 等^[4]提出的喷射流不稳弯曲理论, 同时我们在二氧化碳-环氧丙烷共聚物的其他溶剂体系中也观察到大量螺旋状以及类正弦波状纤维形貌, 从而说明了喷射流不稳弯曲理论在此类体系中的适用性. 图 2(e) 是溶剂 CH_2Cl_2 , 共聚物重量百分比 4.7%, 纺丝距离 15 cm, 电场强度 1.67 kV/cm 时得到的取向纤维; 在该体系的电纺丝过程中, 当喷嘴处电势达到 25 kV, 即电场强度达到 1.67 kV/cm 时, 喷嘴处喷出多股纤维, 这些纤维直径在 $4 \mu\text{m}$ 左右, 形成取向结构. 在共聚物的其他溶剂体系中也观察到了类似的现象, 即当喷嘴处电势很高时, 会喷出多股取向纤维.

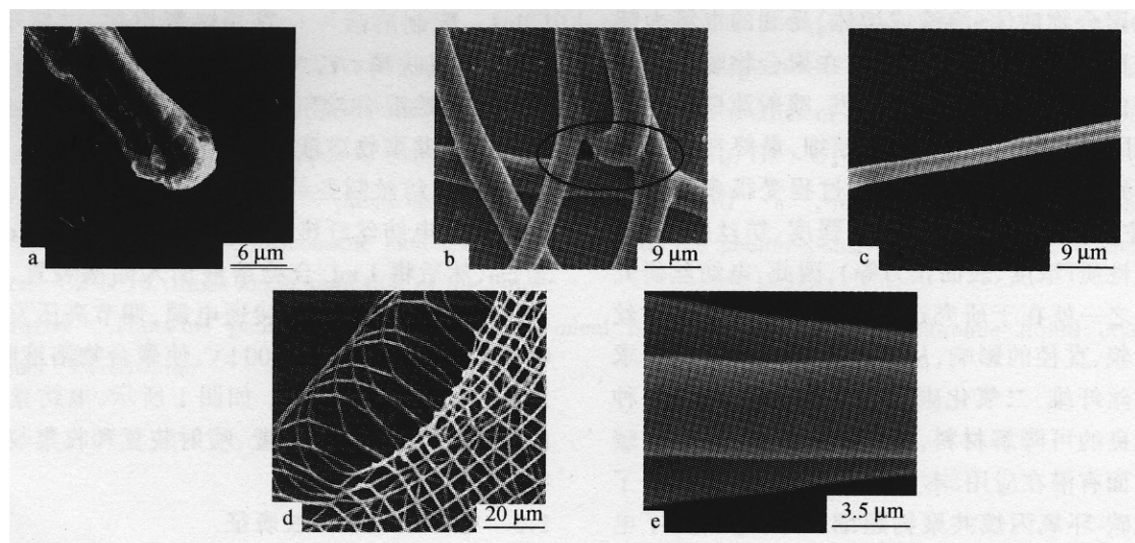


Fig. 2 SEM photographs of copolymer electrospun fibers

a) Breaking point; b) Jet splits; c) Single fiber; d) Net structure formed during electrospinning process; e) Oriented electrospun fibers

2.2 过程参数及溶液性质对于电纺丝纤维几何性质的影响

2.2.1 喷丝口电势的影响 由图 3 可以看出,在低电势条件下,电纺丝制品呈串珠结构,随着喷丝口电势的增加串珠由球形变成纺锤形.图 4 说明了喷丝口电势对于纤维平均直径及分散系数的影响,在一定范围内,随着电势的增加,纤维直径和均一性增加;到 25 kV 时,串珠结构消失,纤维直径的分散系数达到最小值,纤维直径均匀.这可能是因为随着喷丝

口电势的增加,聚合物溶液喷射流受到的电场力增强,削弱了喷射流在表面张力作用下收缩形成液滴的趋势,从而改变了纤维形貌;同时,电势的增加使得喷丝口出料量增加^[5],进而增加了纤维直径.Zong 等^[6]在进行 PDLA 的电纺丝研究时也发现随着电场强度的增加纤维平均直径增大.然而,当电势增加到 27 kV,收集到的纤维中又出现了液滴,并且纤维直径均一性降低,纤维堆积紊乱,这可能是因为喷丝口电势过高,喷射流极度不稳而导致的.

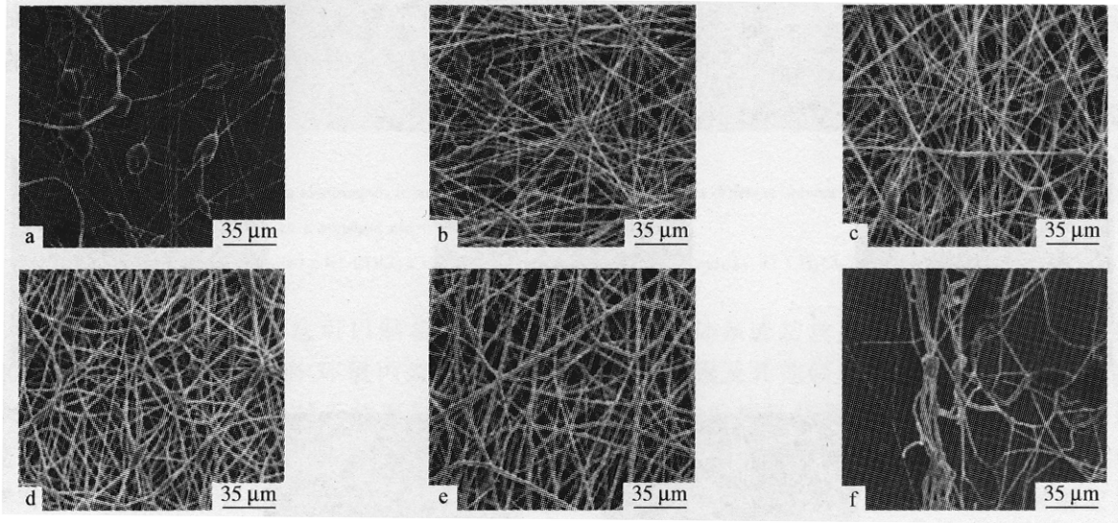


Fig. 3 The morphology of fibers electrospun from CH₂Cl₂ solvent system at concentration of 4.7 wt% at electrical potential from 12 kV to 27 kV with a constant spinning distance of 20 cm
a) 12 kV; b) 15 kV; c) 17 kV; d) 20 kV; e) 25 kV; f) 27 kV

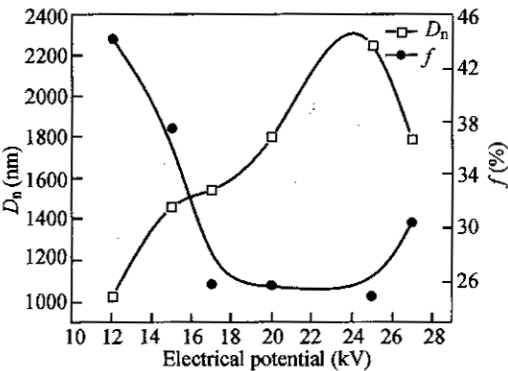


Fig. 4 Effect of electrical potential on the average diameter and dispersion coefficient

2.2.2 纺丝距离的影响 如图 5 和图 6 所示:对于浓度为 6.8 wt% 的共聚物 CH₂Cl₂ 溶液体系,在喷丝口电势恒定为 15 kV 时,随着纺丝距离的增加,纤维平均直径减小.这有可能是由于纺丝距离的增加使得聚合物喷射流在空中穿越更长的距离,发生辟裂的次数增加,并且喷射流摆动的空间

更大而导致直径变小.

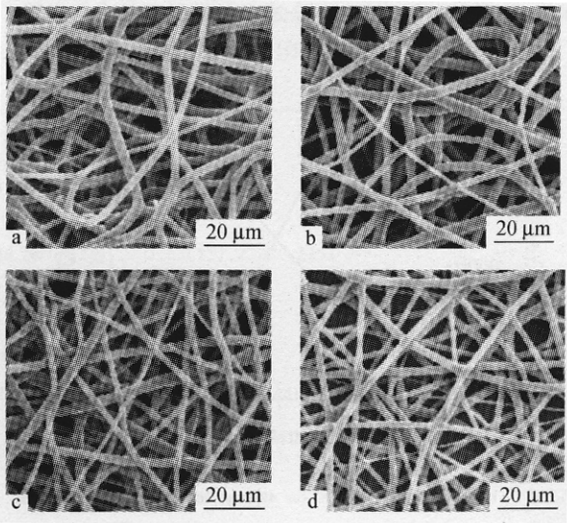


Fig. 5 The morphology of fibers electrospun from CH₂Cl₂ solvent system at concentration of 6.8 wt% at spinning distances from 10 cm to 25 cm with a constant electrical potential of 15 kV
a) 10 cm; b) 15 cm; c) 20 cm; d) 25 cm

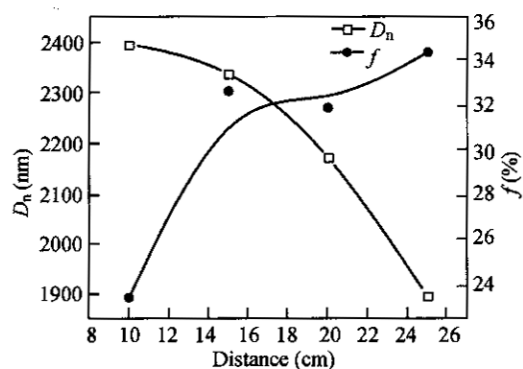


Fig. 6 Effect of distance on average diameter and dispersion coefficient

2.2.3 浓度的影响 由图 7 和图 8 可以看出,在较低浓度下,纤维形貌中存在串珠结构,此时纤

维直径较小,分布较宽;随着浓度的增加,串珠状结构消失,同时纤维平均直径增加,纤维直径分布变窄.这可以从串珠结构的形成原因得到解释:电纺丝过程中,一方面喷射流受到电场力的作用,使得卷曲的大分子拉伸定向,另一方面溶液表面张力又使得喷射流有收缩的趋势;在纤维干燥固化的过程中,剩余的溶液就会形成珠状结构^[7].随着浓度的增加,溶液中溶剂含量降低,使得电纺丝纤维更加容易干燥固化,减小了溶液剩余的可能性,从而避免了串珠结构的形成.同时,随着浓度增加,聚合物含量增加,从而使得最终收集到的纤维直径变大.

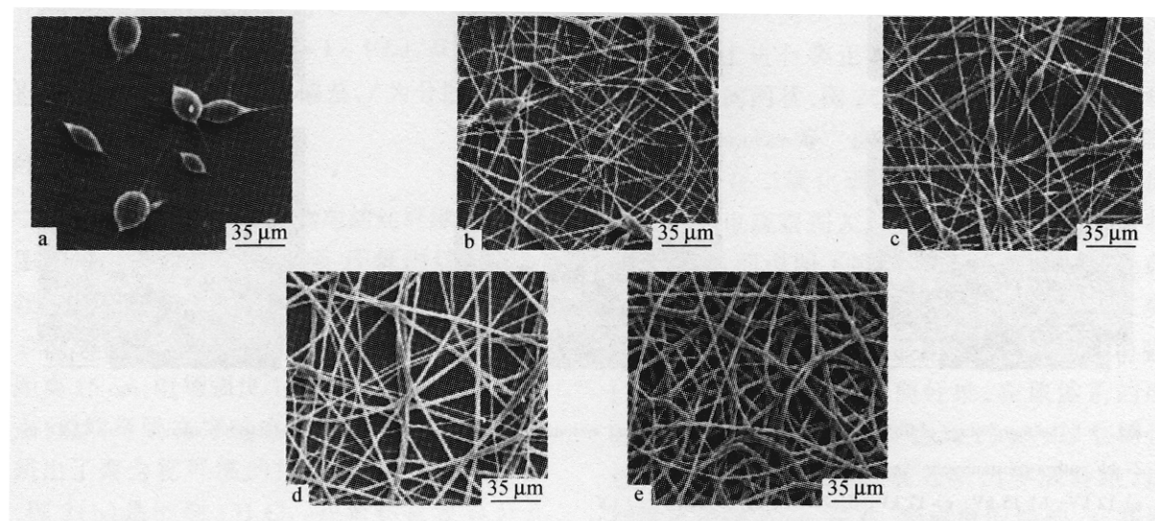


Fig. 7 The morphology of fibers electrospun from CH_2Cl_2 solvent system at spinning distance of 25 cm at concentrations from 4 wt% to 12 wt% with a constant electrical potential of 15 kV
a) 4%; b) 6%; c) 8%; d) 10%; e) 12%

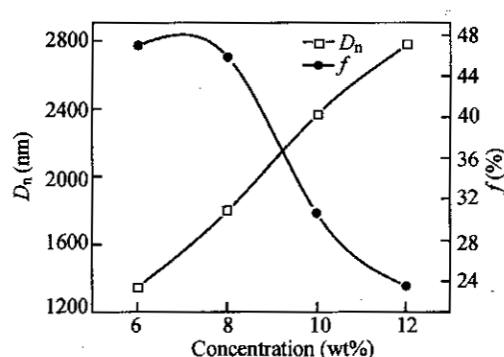


Fig. 8 Effect of concentration on average diameter and dispersion coefficient

2.2.4 溶剂的影响 由图 9 可以看出,在其他条件相同的情况下,不同溶剂体系配制的浓度为 0.1 g/mL 溶液所得到的电纺丝纤维形貌有很大差

异.对于以 THF/DMF 体积比为 4:1 混合溶剂配置的溶液,纤维表面较为粗糙,纤维之间粘结明显,其原因可能是溶剂挥发较慢导致纤维在降落到收集装置时仍有较多溶剂存留.对于 CH_2Cl_2 以及 CHCl_3 配制的溶液体系,纯 CHCl_3 溶剂体系的电纺丝纤维比纯 CH_2Cl_2 溶剂体系的电纺丝纤维直径小,可能也是因为 CHCl_3 比 CH_2Cl_2 挥发性强;体积比为 1:1 的 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 混合溶剂体系电纺丝纤维直径介于上述两个体系之间.在 CH_2Cl_2 溶剂体系和丁酮溶剂体系的电纺丝纤维中,直径分布出现了两个相差较大的集中区域,获得的纤维最小直径为 180 nm(如图 9d 所示).Deitzel 等^[8]在研究 PEO 的电纺丝行为时也发现了类似现象,并认为是由于高粘度的喷射流在辟裂过程中形成的.

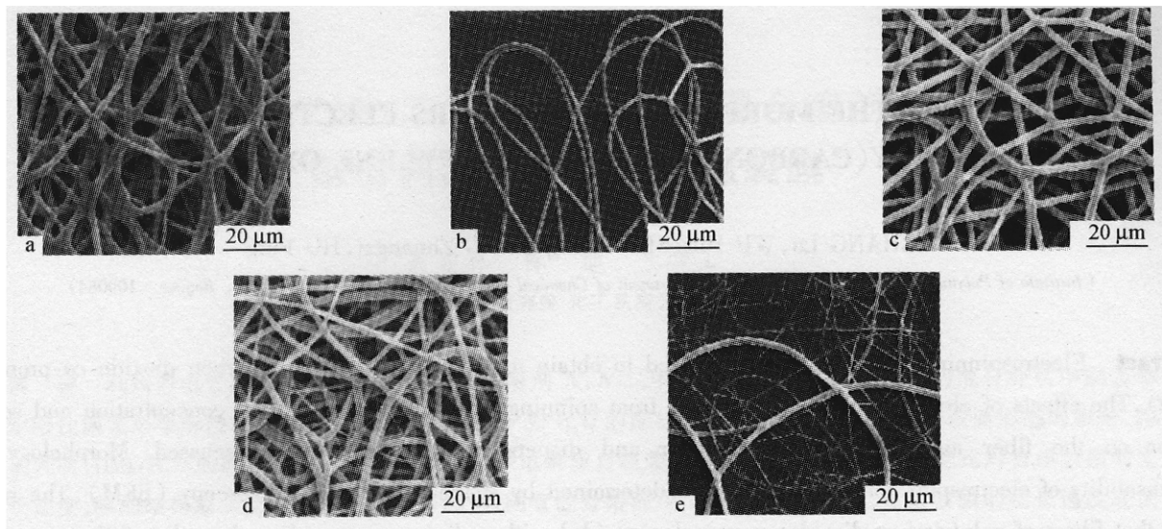


Fig. 9 The morphology of fibers electrospun from solutions of copolymer dissolved in different solvent systems at spinning distance of 20 cm at concentration of 0.1 g/mL with a constant electrical potential of 20 kV

a) THF:DMF = 4:1(volume ratio); b) CHCl_3 ; c) $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:1$ (volume ratio); d) CH_2Cl_2 ; e) 2-Butanone

综上所述,利用电纺丝法可以制备直径在小于 200 nm 到 7 μm 二氧化碳-环氧丙烷共聚物纤维;喷丝口电势和溶液浓度对于共聚物电纺纤维是否形成串珠结构有重要影响;距离和纺丝液浓度对于纤维直径及分散系数有较大影响,纺丝距离增大使得纤维平均直径变小,分散系数变大;浓度的增大使得纤维平均直径变大,分散系数变小;不同溶剂配制的溶液体系制备的电纺丝纤维形貌有很大差异.因此,可以通过调节上述影响因素获得满足不同组织工程需要,适应不同细胞生长的可降解支架;调节纤维直径和形貌可以获得满足不同需求的释药载体.此外,取向纤维在神经组织工程中具有潜在应用;同时,电纺丝过程中改

变纺丝体系或纺丝条件可以制备梯度材料,这在组织工程及其他领域都具有很好的应用前景,例如:理想的神经修复所应具备的三维结构是双层结构,外层为提供强度,使毛细血管和纤维组织可以长入以提供营养的大孔结构,内层则应为防止结缔组织长入具有屏障功能的紧密结构.电纺丝纤维的串珠结构则有可能应用于细胞包埋及生长因子的控制释放.

致谢 中国科学院长春应用化学研究所王献红研究员无偿为本实验室提供了二氧化碳-环氧丙烷共聚物,使得此项研究得以开展,在此表示诚挚谢意!

REFERENCES

- 1 Sukigara S, Gandhi M, Ayutsede J, Micklus M, Ko F. *Polymer*, 2003, 44(19): 5721 ~ 5727
- 2 Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, Ramakrishna S. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(15): 2223 ~ 2253
- 3 Doshi J, Reneker D H. *J Electrostatics*, 1995, 35 (2-3): 151 ~ 160
- 4 Reneker D H, Yarin A L, Fong H, Koombhongse S. *J Appl Phys*, 2000, 87: 4531 ~ 4547
- 5 Buchko C J, Chen L C, Shen Y, Martin D C. *Polymer*, 1999, 40(26): 7397 ~ 7407
- 6 Zong Xinhua, Kim Kwangsok, Fang Dufei, Ran Shaofeng, Hsiao B S, Chu B. *Polymer*, 2002, 43(16): 4403 ~ 4412
- 7 Fong H, Chun I, Reneker D H. *Polymer*, 1999, 40(16): 4585 ~ 4592
- 8 Deitzel J M, Kleinmeyer J, Harris D, Beck Tan N C. *Polymer*, 2001, 42(1): 261 ~ 272

A STUDY ON THE MORPHOLOGY OF FIBERS ELECTROSPUN FROM POLY(CARBON DIOXIDE-*co*-PROPYLENE OXIDE)

ZHANG Lu, WU Hui, SHI Yiping, FANG Zhuangxi, HU Ping

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Electrospinning technique was employed to obtain ultrafine fibers of poly(carbon dioxide-*co*-propylene oxide). The effects of electrical potential, distance from spinning tip to collector, solution concentration and solvent system on the fiber morphology, fiber diameter and dispersion coefficient were discussed. Morphology and dispensability of electrospun nonwoven mats were determined by scanning electron microscopy (SEM). The results show that fibers of poly(carbon dioxide-*co*-propylene oxide) with a diameter range from less than 200 nm to 7 μm can be obtained via electrospinning process. It was also found that the electrical potential and solution concentration were strongly correlated with the formation of bead defects in electrospun fibers. Bead defects occurred at low electrical potential and concentration and the form of the beads changed from sphere to spindle, when the electrical potential or solution concentration increased. Electrical potential, spinning distance and solution concentration were all found to have great influence on the fiber diameter and dispersion coefficient. Below a certain value of electrical potential the average diameter of electrospun fibers increased and the dispersion coefficient decreased with increasing the electrical potential. However, when electrical potential at the spinning tip reached a relatively high value, the trend went opposite due to great instability caused by the high electrical force. With the increase of distance between spinning tip and collector, the average diameter of electrospun fibers declined, while the dispersion coefficient increased. When the solution concentration increased, the average diameter increased, while the dispersion coefficient declined. The results also illustrated that the solvent system may greatly affect the morphology of electrospun fibers. In the CH_2Cl_2 and butanone solvent system a bimodal distribution of fiber diameters was observed due to jet splitting.

Key words Electrospinning technique, Poly(carbon dioxide-*co*-propylene oxide), Ultrafine fiber, Morphology