

·研究简报·

以旋转竖直铜针为收集器静电纺制备 PVP 螺旋型纤维绳^{*}

常国庆 卢才英 郑 曦 陈日耀 陈 晓 陈 震^{**}

(福建师范大学化学与材料学院实验中心 福州 350007)

摘 要 以竖直旋转的细铜针为接收器,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)/无水乙醇质量分数为 10%,电压 25 kV,在不同的旋转速度下纺出了 PVP 螺旋纤维绳.当竖直细铜针固定不转时,纺丝纤维呈松散线状结构;竖直细铜针旋转速度加快,纤维形态由松散的螺旋缠绕向紧密缠绕的趋势变化,PVP 纤维在纺丝针头和接收铜丝间静电库仑引力(垂直方向),纺出纤维间的库仑斥力(水平方向),以及铜针高速旋转力(切线方向)的三重作用下,最终制得 PVP 螺旋微米纤维绳.用扫描电子显微镜(SEM)对其进行表征.实验结果表明,接收器旋转速度和接收距离对多螺旋结构纤维的形貌有显著影响.讨论了螺旋纤维的形成机理.

关键词 静电纺丝,螺旋,纤维,绳

静电纺丝技术早在 1934 年就由 Formhals 等^[1]提出,是一种快速制备连续超细纤维的简单方法.在纺丝过程中,接收装置大多采用金属板,接收到的纤维自动形成无纺布.由于纺丝条件的不同,纤维直径大多分布在 3 nm 到 2 μm 之间.该技术在近 10 多年因其在过滤、药物释放、细胞支架等领域的广阔应用前景倍受重视,并取得了较快的发展^[2-4].

由于某些应用的要求,制备特殊形貌结构的纤维来代替无纺布引起了人们的极大兴趣^[5].杜建时等^[6]对纺丝工艺、应用以及有关电纺丝过程的流体动力学分析作过较为细致的研究.通常从喷嘴射出的液体纤维束在向负极移动的过程中,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保存下来. Reneker^[7,8]等相继报道了花环纤维和带状纤维的制备过程,并以聚环氧乙烷(PEO)为原料获得了螺旋结构的电纺丝纤维^[9],但是纤维的形状很不规则.在此基础上,Teppera 等^[10]从 PEO/聚芳硫醚酰胺(PASA)双组分溶液中得到了较为规则的螺旋纤维. Paul 等^[11]则做了一对平行的金属圆环,当圆环之间布满了定向纤维的长丝之后,转动其中的一个圆环,将定向后的纤维拧成一股绳,即定向纳米纤维的编织绳. Bazbouz 等^[12]通过转动叶轮作接收装置,收集到了纤维绳. Wang 等^[13]通过单

针诱导,辊筒接收,制得连续纤维绳.一般螺旋纤维的形成靠的是纺出过程中纤维束内部的静电斥力和溶胶的黏弹力.从单组分非导电高分子中得到排序规则的多螺旋结构纤维的报道尚少,在电纺丝过程中辅以机械外力直接制备螺旋纤维的研究也还鲜见报道.

影响静电纺丝的主要因素有溶剂和聚合物相对分子质量、溶液浓度和黏度、电导率、表面张力以及纺丝电压、毛细管口与接收屏之间的距离等^[14-18].本文以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的乙醇溶液为原料,采用旋转竖直细铜针为接收装置,制备了螺旋结构的微米纤维绳,研究了螺旋纤维的形成条件、接收器装置和纺丝距离对纤维形貌的影响,并分析了其形成的机理.

1 试剂与仪器

聚乙烯吡咯烷酮(PVP) ($M_w \approx 1.3 \times 10^6$,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 SX2550 扫描电子显微镜(SEM)观察;竖直单针为直径 50 μm ,长 0.5 cm 的细铜丝.

2 实验方法

将 4 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶于 36 mL 无水乙醇中,于室温下磁力搅拌 12 h 至均匀透明;然后将配好的 PVP 乙醇溶液加入到带喷丝针头的输液管内,纺丝电压为 25 kV,采用高速旋转的

^{*} 2008-09-24 收稿,2009-02-25 修稿,福建省自然科学基金(基金号 D0710009)和福建省高校基金(基金号 2007F5032)资助项目;

^{**} 通讯联系人, E-mail: zc1224@publ.fz.fj.cn

竖直细铜丝作为阴极接收装置,调节喷丝针头与竖直单针的位置,使得喷丝针头与细铜针在同一条直线上,固定阴阳两极之间的距离为 10 cm. 以旋转的细铜针收集从喷丝口射出的纤维,取样作 SEM 分析.

3 接受器转速对纤维形态的影响

以传统的铝板接收装置接收到的连续纤维如图 1 所示,其平均直径在 $1\ \mu\text{m}$ 左右,且尺寸分布很不均匀,以无纺布的形式杂乱无序地落在接收装置上. 本实验以快速旋转的竖直细铜丝作接收器,其装置如图 2 所示. PVP 纤维在纺丝针头和接收铜丝间的静电库仑引力(垂直方向),纺出纤维

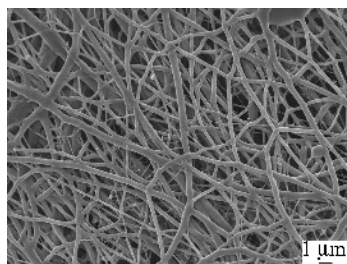


Fig. 1 SEM images of PVP fibers electrospun by traditional scheme of electrospinning process

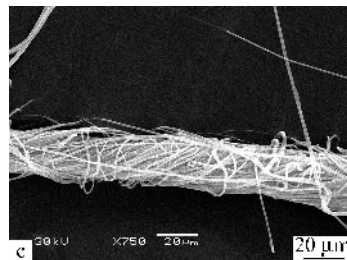
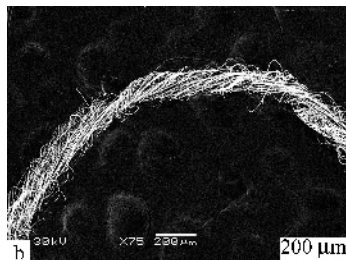
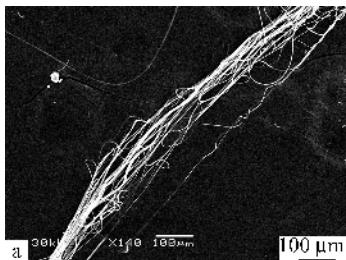


Fig. 3 Morphologies of helical fibers collected by various rotating speeds

从图 3 中可以看出当转速为零,即接收铜针固定不动时,制得的纤维不具有螺旋结构,总体呈有序定向排列(图 3a);当转速为 600 r/min 时,纺丝的有序性有了一定提高,但螺旋纤维的缠绕结构比较松散(图 3b);当转速为 1200 r/min 时,螺旋纤维缠绕紧密,形成纤维绳,如图 3(c)所示.

4 接受器与针头之间的距离对纤维形貌的影响

Reneker 等^[9]的研究结果表明,纤维在电场中从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,纤维自身所带静电荷之间的库仑斥力是纤维发生弯曲的直接动力.

本实验中,喷丝针头是正极,高速旋转的竖直

间的库仑斥力(水平方向),以及铜针高速旋转力(切线方向)的三重作用下,在铜丝上编织成螺旋状.

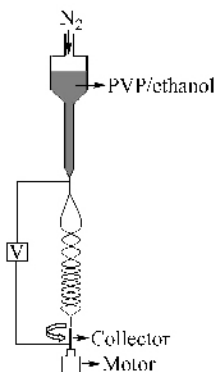


Fig. 2 Improved schematic graph of electrospinning process

在铜针上编织出螺旋状的 PVP 纤维,关键是要设定出与喷丝速度相匹配的接收器的转速. 若转轴的速度太慢,喷丝就会在轴表面上以任意角度被静电吸附,形貌难以控制. 本实验恒定喷丝的喷出速度,改变接收器的转速,收集到了不同形态的 PVP 纤维,如图 3(a~c)所示. 铜针的转速分别为 0 r/min, 600 r/min 和 1200 r/min.

铜针是负极,在两针头之间形成一个梭形电场,在两电极的端点之间存在有强烈而集中的库仑引力,纤维沿电场力方向拉伸,收集在高速旋转的竖直接收铜针上. 铜针带动着纤维束做高速旋转,从而使得纺丝纤维螺旋缠绕,最终形成纤维绳. 接收装置与喷丝口的距离不同,所得到的纤维形态也不同. 距离太大时,得不到规则的螺旋纤维,可能与纤维容易被拉断和电场分布不均匀有关. 在接收距离为 5 ~ 10 cm 时的纤维形貌如图 4 所示.

当纺丝距离为 10 cm 时,从图 4(a)可见,在接收铜针上缠绕的 PVP 纤维绳直径约为 $40\ \mu\text{m}$. 图 4(b)是图 4(a)纤维绳的放大图像,从图 4(b)可见,纤维绳是由众多 $1\ \mu\text{m}$ 尺寸以下的纤维组成,纤维绳横向呈现缠绕状态. 以此缠绕出的纤维绳具有

很高的力学强度.图 4(c)为两股相互缠绕的螺旋纤维束;图 4(d)是纺丝距离为 5 cm 时制备的纤维绳,呈自然卷曲状态,在这个距离内纺出的纳米纤维绳紧密度高,这是由于纺丝过程中,纺丝针头

与接收铜针之间的距离过近,纺出的纤维在空气中飘逸的时间短,尚未完全干燥既已被接收,纤维与纤维之间相互粘连所致.

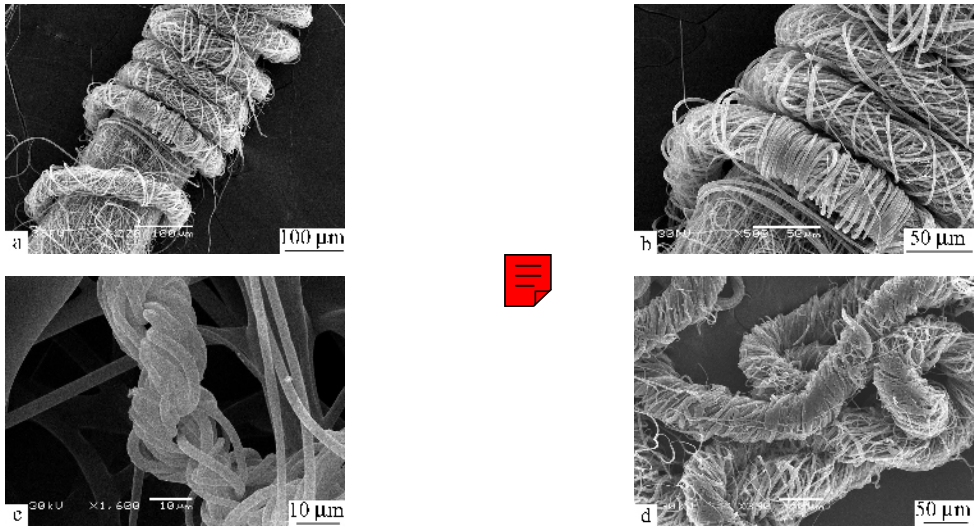


Fig.4 Morphologies of helical fiber yarns collected by different distances
a) 10 cm ;b) 10 cm ;c) 15 cm ;d) 5 cm

5 结论

以电纺丝法制备了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)螺旋纤维微米绳. PVP/无水乙醇质量分数为 10%, 纺丝电压为 25 kV,以高速旋转的竖直细铜针为接收装置.在纺丝针头和接收铜针间静电库仑引力,

纺丝纤维间的库仑斥力及单针高速旋转剪切力的三重作用下,PVP 纤维成螺旋状.随着旋转速度的不同,纤维形态呈现出松散线状→松散螺旋状→紧密螺旋绳的变化趋势.

REFERENCES

1 Formhals A. US patent 1975504. 1934-06-06
2 Li W J, Danielson K J, Alexander P G, Tuan R S. Biomed Mater Res, 2003, 67A :1105 ~ 1114
3 Gibson P, Schreuder G H, Rivin D. Colloid Surf A Physicochem Eng Asp, 2001, 187 :469 ~ 481
4 Verreck G, Chun I, Rosenblatt J, Peeters J, van Dijk A, Mensch J, Noppe M, Brewster M E. J Controlled Release, 2003, 92 :349 ~ 360
5 Schmidt C E, Leach J B. Ann Rev Biomed Eng, 2003, 5 :293 ~ 347
6 Du Jianshi(杜建时), Yang Qingbiao(杨清彪), Wang Yongzhi(王永芝), Yang Songtao(杨松涛), Bai Jie(白杰), Wang Shugang(王书刚), Song Yan(宋岩), Li Yaoxian(李耀先), Wang Ce(王策). Chemical Research in Chinese Universities(高等学校化学学报), 2006, 27(6) :1178 ~ 1181
7 Reneker D H, Kataphinan W, Theron A, Zussman E, Yarin A L. Polymer, 2002, 43 :6785 ~ 6794
8 Koomhongse S, Liu W, Reneker D H. J Polym Sci, Part B Polym Phys, 2001, 39 :2598 ~ 2606
9 Reneker D H, Yarin A L, Fong H, Koomhongse S. Journal of Applied Physics, 2000, 87 (9) :4531 ~ 4547
10 Kessick R, Tepper G. Appl Phys Lett, 2004, 84 :4807 ~ 4809
11 Paul D D, Doris K, Martin M. Polymer, 2001, 46 :611 ~ 614
12 Bazbouz M B, Stylios G K. Eur Polym J, 2008, 44 :1 ~ 12
13 Wang X F, Zhang K, Zhu M F, Yu H, Zhou Z, Chen Y M, Hsiao S B. Polymer, 2008, 49 :2755 ~ 2761
14 Megelski S, Stephens J S, Chase D B, Rabolt J F. Macromolecules, 2002, 35 :8456 ~ 8466
15 Lee K H, Kim H Y, Bang H J, Jung Y H, Lee S G. Polymer, 2003, 44 :4029 ~ 4034
16 Theron S A, Zussman E, Yarin A L. Polymer, 2004, 45 :2017 ~ 2030
17 Tan S H, Inai R, Kotaki M, Ramakrishna S. Polymer, 2005, 46 :6128 ~ 6134
18 Gupta P, Elkins C, Long T E, Wilkes G L. Polymer, 2005, 46 :4799 ~ 4810

PREPARATION OF PVP HELICAL FIBER BY ELECTROSPINNING WITH SINGLE COLLECTION UPRIGHT COPPER NEEDLE

CHANG Guoqing, LU Caiying, ZHENG Xi, CHEN Riyao, CHEN Xiao, CHEN Zhen
(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fujian 350007)

Abstract A convenient method was developed to fabricated helical nano-fiber yarn in one step and with high efficiency. Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) sol ($M_w = 1.3 \times 10^6$, 10% in ethanol) was electrospun at the voltage of 25 kV, using a thin upright copper needle as a collector with the rotation speed of 0 ~ 1200 r/min. In this setup, centimeters-long precursor fibers are spontaneously electrospun on the tip of the upright needle target parallel to the electric field. The electrospinning process is mainly controlled by the electrostatic forces. Thus, when a grounded needle is close to the splaying jet, the splaying jet will be converged and then deposited on the needle. The yarn was formed between the needle and the spinneret, and the jet will be folded and aligned to form a self-bundling yarn. The morphologies of helical fiber were observed by scanning electron microscopy (SEM). The morphologies of PVP fibers were changed from non-helical, dispersed-helical to tight-helical fibers forming a multi-filament yarn in the various rotating speeds. The Coulomb attracting force (in the vertical direction due to the static fields between the jet and the copper thread), the Coulomb excluding force between the spinning fibers (in the horizontal direction) and the shear force (in the tangential direction due to the high rotation speed by copper needle) are the three main factors to form the helical fibers. The main advantages of producing PVP fiber yarns by this technique are the minimum polymer degradation and forming the multi-filament yarns having a high tenacity.

Keywords Electrospinning, Helical, Fiber, Yarn