

· 综述 ·

基于静电纺丝技术的多级结构聚合物纳米纤维 复合材料的研究进展*

缪月娥 刘天西**

(聚合物分子工程国家重点实验室 复旦大学高分子科学系 上海 200433)

摘 要 静电纺丝技术是目前制备纳米纤维最重要的方法之一,以其制备的纤维具有直径可控、比表面积大、孔隙率高等优点,因而被广泛应用于过滤、催化、传感器及生物医学等众多领域.以静电纺丝纤维为模板可进一步构建多级结构的功能性聚合物纳米纤维复合材料,拓宽其应用范围.本文着重概述了近年来基于静电纺丝技术的简单共混型、核壳结构及多级结构的聚合物纳米纤维复合材料的制备、结构及性能,并展望了其应用研究前景.

关键词 静电纺丝技术, 多级结构, 聚合物纳米纤维复合材料

随着化学工业和高分子材料的发展,越来越多的合成纤维被用于环境、能源、光电、生物医学等领域,纳米科技的发展也给纤维科学带来了新的观念.纳米纤维的尺寸效应十分显著,在光、热、磁、电等方面表现出许多新奇的特性,因而受到了人们的高度关注^[1,2].

静电纺丝技术可以简单、方便、有效而经济地获得纳米/微米纤维.这一技术的核心是通过使带有电荷的高分子熔体或者溶液在高压静电场中喷射、拉伸、劈裂、固化或者溶剂挥发,最终形成纤维状物质的过程.静电纺丝技术是目前制备一维纳米结构材料的重要方法之一,至今通过高压静电纺丝技术已经实现了上百种聚合物纳米纤维的制备^[1].同时,研究人员发现,利用高压静电纺丝技术结合煅烧的方法还可以实现无机物一维纳米结构材料的制备.2002年, Kim等^[3]通过静电纺丝技术制备了聚乙烯醇(PVA)/SiO₂复合纳米纤维,再通过煅烧制备无定形SiO₂纤维.其他种类的氧化物纳米纤维(如TiO₂, ZnO, SnO₂和CuO等)也相继被制备出来^[4,5].

利用简单共混的方式,静电纺丝技术还能将多种组分共同集成在同一根纤维中,实现聚合物/聚合物、聚合物/无机物、无机物/无机物复合纳米

纤维的制备.如将具有功能性(光、电、磁、热响应以及导电/导热等性能)的无机纳米粒子均匀分散于聚合物纤维基体中,赋予普通聚合物纳米纤维功能性,则将大幅提高通用聚合物纤维材料的性能,从而有望实现其高性能化与多功能化一体化^[6].通过设计特殊的静电纺丝装置,如同轴电纺的喷嘴结构,还可以实现核壳结构聚合物纳米纤维复合材料的制备.2002年, Loscertales等^[7]首次提出了一种由粗细不同的两根毛细管共同组成的同轴静电喷雾装置,可一步制备微胶囊.随后,这一技术扩展至静电纺丝体系,称为同轴纺丝法,并以此制备了各种不同材料的微纳米管和核壳结构复合纳米纤维.多孔或中空结构对提高纳米纤维的比表面积是一种非常有效的方法,且核壳结构材料利用核与壳的各自功能可以实现复合与互补,从而调制出有别于核或壳本身性能的新型功能材料^[8].然而,同轴电纺装置需要两套进样设备同时工作,装置较为复杂,因而研究者通过纤维表面修饰技术(如自组装技术、表面涂覆或黏附、原位生长与聚合等方式)对纤维进行处理,使其在保持原有性能的前提下,形成具有核壳结构的复合纳米纤维,不仅简化了装置设备,也拓宽了其应用领域^[9].不仅如此,静电纺丝法制备的聚合

* 高分子加工与流变学专题报道; 2012-04-01 收稿, 2012-06-04 修稿; 国家自然科学基金(基金号 51125011)、上海市教育委员会和上海市教育发展基金会“曙光计划”(项目号 09SG02)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: txliu@fudan.edu.cn

doi: 10.3724/SP.J.1105.2012.12088

物复合纳米纤维在特殊的条件控制下自组装成束、多层叠加或作为填充剂加入到聚合物基体中还可形成比简单共混及核壳结构聚合物纳米纤维复合材料更为高级的结构^[10]。

以静电纺丝纳米纤维作为模板可以构筑简单共混型聚合物纳米纤维复合材料、具有核壳结构以及更高级结构的聚合物纳米纤维复合材料,这种具有光、电、磁效应以及自阻燃等特性的功能性聚合物纳米纤维复合材料有望在生物医学、环境工程、光电材料等领域发挥巨大的应用价值。

1 简单共混型聚合物纳米纤维复合材料的制备及其应用

这一类聚合物纳米纤维复合材料的制备方法是最为便捷的,只要将多种组分共混形成纺丝液,电纺即可形成聚合物/聚合物、聚合物/无机物、无机物/无机物纳米纤维复合材料,既保持了电纺纳米纤维直径细、比表面积大、孔隙率高的优点,同时发挥了各组分的优异性能。

1.1 聚合物/无机物纳米纤维复合材料的制备及其应用

功能性的碳基纳米粒子、无机纳米粒子等因其优异的力学、电学、光学和热学性质被广泛应用于聚合物纳米纤维复合材料的制备及应用研究,因而本节将着重概述基于静电纺丝技术的简单共混型聚合物/无机物纳米纤维复合材料的制备及其应用。

目前,已有较多的研究利用静电纺丝技术制备了含碳纳米管(CNT)的聚合物纳米复合纤维,用以提高聚合物基体的导电、导热及力学性能^[11-13]。在这些研究中,CNT虽显著增强了材料的导电和力学性能等,但得到的电纺纤维大都随机堆叠,没有结构取向性,而一些应用中需要纳米纤维在某一特定方向取向排列从而具有独特的电学、光学和力学性能。据 Doshi 等^[14]和 Sundaray 等^[15]报道,在静电纺丝中利用高速旋转的接收器便可实现纤维的取向排列。因而,人们利用高速旋转接收器制备了 CNT 在纤维内部沿轴向排列的高度取向的聚合物复合纳米纤维^[16,17]。其中, Kannan 等用拉曼光谱证明了低浓度(约 0.04%)的单壁碳纳米管(SWNT)在不加表面活性剂时也能在纤维基体中均匀分散。然而,在制备含高浓度多壁碳纳米管(MWCNTs)(>2%~4%)的聚合物复合纳米纤维时发现,功能化 MWNT 有利于提

高其在聚合物基体中的分散,从而更好地发挥其增强功能^[18]。

从 Sen 等^[12]的研究中可见,功能化 SWNT 增强的聚氨酯(PU)复合纤维膜(EST-SWNT-PU)的拉伸强度是未改性 SWNT 增强的 PU 复合纤维膜(AP-SWNT-PU)的 2 倍(图 1),充分说明了 SWNT 的功能化有利于其更好地分散,同时提高其与聚合物基体间的相互作用,从而起到了更好的增强效果。类似地,我们课题组^[17]将功能化碳管(f-MWNT)与聚酰亚胺(PI)的前驱体聚酰胺酸溶液共混电纺得到高度取向的聚合物纳米复合纤维膜,对其亚胺化得到 f-MWNT 在纤维内部均匀分散且沿纤维轴向排列的聚酰亚胺纳米复合纤维膜,其可望用于对材料有高性能要求的航天航空等领域。此外,我们还采用共混电纺法分别制备了 SWNT/聚偏氟乙烯(PVDF)和 MWCNTs/PVDF 的复合纤维膜,并详细探讨了 CNT 对 PVDF 纤维结晶形态的影响^[19]。实验发现,SWNT 与 PVDF 之间良好的界面相互作用和外加电场力协同诱导了 PVDF 纤维由 α -晶型向 β -晶型的转变,而 β 晶型的 PVDF 具有很强的铁电和压电效应。因此,通过静电纺丝技术有望获得具有铁电或压电功能的 SWNT/PVDF 纳米复合材料。

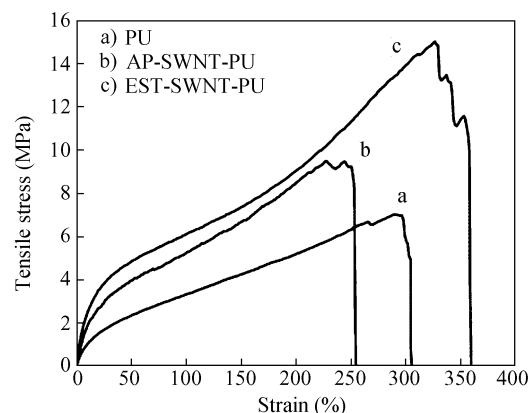


Fig. 1 Stress strain curves for various membranes. The SWNT-to-PU weight ratio is 1:100 in the composite membranes (b and c). (Reproduced with permission from Ref. [12]; Copyright 2004 American Chemical Society)

石墨烯(graphene)也因其单原子层结构而具有特殊的电子特性以及优异的力学、电学、光学、热学和磁学性质,从而近年来掀起了石墨烯应用研究的热潮^[20]。Bao 等^[21]利用静电纺丝技术首次得到了含石墨烯的纳米纤维复合材料。研究发现,只需加入 0.07 wt% 的功能化石墨烯就可使聚乙

聚乙烯酯(PVAc)的吸光率提高10倍以上,同时显著提高了其力学性能.近期,Tai等^[22]也利用静电纺丝技术制备了石墨烯片层(GNS)分散于聚丙烯腈(PAN)的复合纤维膜,在惰性气体氛围中煅烧使PAN转化成碳纤维(CNF)得到石墨烯/碳纤维的复合材料.由循环伏安(CV)曲线(图2)可见,在相同的扫描速率下,以CNF/GNS复合纤维材料作电极时的比电容显著高于CNF及GNS电极的比电容.这是因为CNF/GNS复合纤维材料的高比表面积、合适的孔径大小及高电导率使其比电容显著提高.而且,利用电纺技术得到的CNF/GNS复合纤维材料具有很好的自支撑性及柔韧性,优于普通的纳米粒子电极材料.

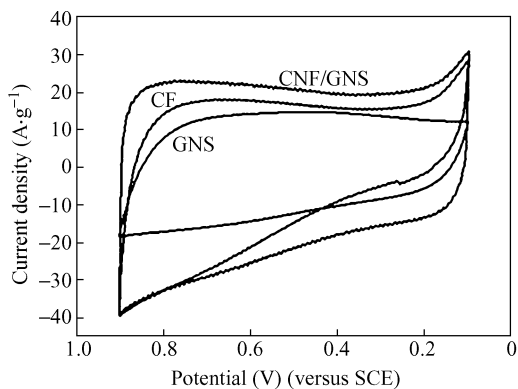


Fig. 2 CV curves of pure GNS, CF and CNF/GNS electrodes at sweep rate of 100 mV s^{-1} (Reproduced with permission from Ref. [22]; Copyright 2012 Elsevier)

除了上文中提到的碳基材料,蒙脱土(MMT)、层状双氢氧化物(LDH)、埃洛石(HNT)等黏土纳米粒子也被广泛用于聚合物纳米纤维复合材料的制备,主要用于力学增强、热稳定性改善以及小分子载体等目的.2002年,Fong等^[23]首次报道了静电纺丝法制备MMT/尼龙纳米纤维复合材料,发现剥离的MMT片层在尼龙纤维基体中沿轴向分布.之后,Wang等^[24]又制备了甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物[poly(MMA-co-MAA)]/MMT纳米复合纤维,剥离的MMT片层沿纤维轴向均匀分布,且MMT提高了聚合物基体的热稳定性,起到阻燃与自熄灭效果.也有研究者先对MMT有机改性,以提高无机纳米粒子与聚合物纤维基体间的界面相互作用,起到更好的力学增强效果^[25].类似地,LDH和HNT也因其具有力学增强和提高热稳定性等作用而被用于静电纺丝法制备聚合物纳米纤维复合材料^[26,27].不仅如此,LDH作为一类阴离子型层状黏土材料,无

机、有机及聚合物阴离子均能插层到LDH层间;而HNT是由硅铝酸盐片层通过卷曲而形成的表面带负电、内部带正电的中空管状结构材料,通过表面吸附与负压作用可在其内部载入各类阳离子.因而,LDH与HNT可作为有效的载体用于催化、吸附、生物医药等多个领域,结合静电纺丝技术制备聚合物纳米纤维复合膜材料,可解决纳米粒子难回收、易造成二次污染等问题.因LDH与HNT都具有很好的生物相容性,故有研究将其作为药物载体来制备聚合物复合纳米纤维^[28,29].例如,Qi等^[29]以HNT为药物载体,电纺载药的HNT/乳酸-羟基乙酸共聚物共混液而制备了复合纳米纤维,HNT与离子型药物的电荷作用起到了较好的药物缓释效果,这种电纺纤维膜有望在创伤敷料、靶向释药及组织工程等众多领域实现应用.

此外,许多功能性的金属氧化物及金属纳米粒子也可与聚合物基体共混电纺制备功能性纳米纤维复合材料,用于电极材料、水处理、组织工程等领域^[30,31].Sui等^[32]电纺制备了ZnO量子点/聚氧乙烯(PEO)复合纤维,利用PEO与ZnO之间形成的O—Zn键钝化ZnO量子点的表面缺陷,猝灭其可见光.而且,他们发现加大纺丝电压有助于ZnO量子点的极化和取向,使其沿着PEO纤维轴向排列,从而增强钝化作用和量子限域效应.Zhang等^[33]则利用共沉淀法在壳聚糖基体中原位形成羟基磷灰石,再利用静电纺丝制备聚合物纳米纤维.通过人体胎儿造骨细胞在纤维表面的体外培养实验发现,壳聚糖中加入羟基磷灰石后更有利于细胞增殖、矿物沉积及形貌观察,这种电纺纤维膜有望在骨组织工程领域得到应用.

虽然静电纺丝技术在传统意义上只针对溶液,但这些纳米尺寸的粒子若能很好地分散于聚合物基体中亦可电纺形成复合纳米纤维.所以,在静电纺丝法制备这类聚合物纳米纤维复合材料中需解决的关键问题是纳米粒子的分散及其与聚合物基体间的相容性.通过对纳米粒子的改性或功能化引入有机改性基团,能显著提高纳米粒子与聚合物基体间的界面相互作用,使纳米粒子分散更均匀,进而起到更好的增强效果.

1.2 聚合物/聚合物纳米纤维复合材料的制备及其应用

通过静电纺丝技术还可以制备聚合物/聚合物复合纳米纤维,利用各组分亲疏水性以及溶解

度等性质差异,得到单组分聚合物所不能满足的条件,从而制备亲水性可控、具有多功能甚至多孔结构的复合纤维膜^[34,35].传统静电纺丝制备纳米纤维都是针对单一聚合物的^[36,37],但多组分聚合物与单组分体系相比具有明显的优越性.因而,近年来越来越多的聚合物共混物被用于静电纺丝技术以获得多组分聚合物纳米纤维.

胶原、明胶及壳聚糖等水溶性天然高分子具有优异的细胞亲和性,但往往强度不高,而合成高分子虽然具有较好的力学性能,但缺乏人体天然纤维的生物化学结构,因此当用于生物医学领域时存在细胞亲和性不足等问题.因而,研究者将两者共混电纺得到仿生纳米纤维,以疏水性的合成高分子来提高复合纤维膜强度以及遇水稳定性,同时发挥天然高分子的优异性能.目前利用静电纺丝技术人们已制备了聚(ϵ -己内酯)(PCL)/壳聚糖(chitosan)、左旋聚乳酸(PLLA)/chitosan、PLLA/明胶(gelatin)及PEO/纤维素(cellulose)等多种复合微纳米纤维,并将其用于药物释放、皮肤修复、血管和神经组织工程等生物医学领域^[38-41].

然而,天然高分子多为聚电解质,高压电场下水溶液中聚合物骨架的离子基团间的相互排斥作用不利于连续纤维的形成,往往需要使用三氟乙醇、三氟乙酸及六氟异丙醇等强极性溶剂.因而,静电纺丝法制备天然高分子纳米纤维较合成高分子困难,合成高分子因其理化特性可调控、质量稳定性好及价格便宜等优点受到越来越多的关注^[42].Natu等^[43]制备了PCL和泊洛沙姆(Lutrol F127)的聚合物复合纳米纤维,改变水溶性的Lutrol F127在总聚合物浓度中的比例,可有效调节聚合物纤维的吸水性,进而调控药物释放速率.将不同降解速率的3-羟基丁酯-3-羟基己酯共聚物(PHBHHx)与消旋聚乳酸(PDLLA)共混电纺,不仅能调节复合纳米纤维的亲/疏水性、力学性能,还可以调节其降解速率,这可望在生物可降解支架材料领域发挥巨大作用^[44].Moon等^[45]还将PAN与聚苯乙烯(PS)共混电纺,利用两者的溶解度不同而得到具有相分离结构的复合纤维膜,再选择性溶去PS相从而得到多孔结构的PAN纤维膜,这种膜具有更高的比表面积和渗透性,有望用于吸附、过滤及催化剂载体等领域.

由此可见,多组分聚合物纳米纤维可弥补单组分在化学或结构上的不足,通过调节各组分

的组成和比例有效地控制纤维的力学强度、生物活性等,制备具有某种特定结构和功能的纳米纤维复合材料,而寻找合适的溶剂以得到稳定的电纺体系是电纺制备多组分聚合物纳米纤维需要关注的重点.

1.3 无机物/无机物纳米纤维复合材料的制备及其应用

无机纳米纤维具有较大的比表面积及表面活性,易产生量子尺寸效应及表面或界面效应,因而在热、光、电及磁等多方面表现出奇异特性,可用于能源、催化、传感及微纳器件等领域.然而,无机材料本身无法直接进行静电纺丝,通常由其可纺性前驱体溶胶的电纺来得到聚合物/无机物前驱体复合纤维,再通过进一步的热处理(如高温煅烧、碳化处理等)转化成氧化物纳米纤维、金属纳米纤维或多组分无机纳米纤维^[46,47].

与单组分纤维相比,多组分无机纳米纤维综合了各组分的优点,甚至可以起到 $1 + 1 > 2$ 的效果.Liu等^[48]利用并行双喷丝头的装置制备了具有异质结构的 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 复合纳米纤维,这种两相都暴露的结构有利于光催化过程产生的光生空穴和电子的分离,从而提高光催化效果.负载Ag的ZnO有利于光生电子-空穴对的分离,因而光电流增大至ZnO的17000倍,显著增强了光响应效果;具有高比表面积的花状 $\text{RuO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_4$ 复合纳米纤维在电容器应用中表现出更高的表面活性及电导性能;多孔结构的 CuO/SnO_2 纳米纤维与 SnO_2 纤维相比,在 200°C 时对低浓度 H_2S 气体具有更高的灵敏度及选择性; $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等复合纳米纤维不仅具有增强的光电性能,而且磁性组分的加入又充分起到了易分离与回收的作用^[49-53].

电纺无机纳米纤维可用于光催化、传感器、电池隔膜及特殊复合材料制备等众多领域.然而,电纺无机纳米纤维的研究还处于初始阶段,存在产量小、纤维脆、易碎等缺陷,大大限制了其应用.因而,制备高强度、连续化以及致密化的柔韧性纳米纤维膜是当前电纺无机纳米纤维领域的重要研究方向.

2 核壳结构聚合物纳米纤维复合材料的制备及其应用

核壳材料具有双层或多层结构,其内部和外部分别富集不同成分,使得核与壳的功能实现复

合与互补,从而可以调制出有别于核或壳本身性能的新型功能材料.结合静电纺丝技术构筑具有核壳结构的聚合物纳米纤维复合材料,不仅能充分发挥电纺纤维直径细、比表面积高、孔隙率大等优点,而且通过调节核壳成分使其充分复合或互补,甚至可以起到高于核壳材料加和的作用.目前,借助于静电纺丝技术构筑核壳结构聚合物纳米纤维复合材料的方法主要可分为两类:同轴电纺和纤维表面功能化.

2.1 同轴电纺

同轴电纺是一种原位产生核壳结构纤维的简便方法,与静电纺丝原理相同,它的创新之处在于特殊设计的喷嘴结构,根据需要在内外管中注入组分不同的纺丝液,便可形成具有核壳结构或中空结构等特殊二级结构的聚合物纳米纤维复合材料^[54].

自 Yarin 等^[55]首次通过同轴电纺的装置合成了由 PEO 和聚十二烷基噻吩的复合纤维以来,人们使用其他聚合物作为内、外纺丝流体制备了大量具有核壳结构的纤维,并探索了其在医药、光学、催化等领域的应用. Zhang 等^[56]利用同轴电纺制备了以荧光素异硫氰酸酯修饰的牛血清白蛋白 (fitcBSA) 为核, PCL 为壳的功能性纤维膜,他们使用聚乙二醇 (PEG) 作为助纺剂及亲水性调节剂加入到内层纺丝液中,实验发现,与简单共混型纤维膜相比,这种具有核壳结构的纤维膜显著减缓了 fitcBSA 从纤维中释放的速率,这是因为疏水性的 PCL 作为外层起到了很大的阻碍作用,且通过控制电纺过程中内外层溶液的流速比,可有效调节内外层的厚度,进而更好地控制 fitcBSA 的释放速率.类似地, Zhan 等^[57]通过同轴电纺制备了以介孔 TiO_2 为核,介孔 SiO_2 为壳的复合纤维.他们利用复合纤维光降解 2 种不同尺寸的荧光染料亚甲基蓝 (MB) 和分散红 (DR),发现经紫外光照射后,MB 的特征峰 (664 nm) 消失而 DR 的特征峰 (228 nm) 基本不变;而将 SiO_2 溶去后的纤维再进行光降解实验时,MB 和 DR 的特征峰都消失,这说明 SiO_2 壳的引入可有效阻止大分子接近 TiO_2 ,而小分子则不受影响从而达到选择性催化的效果.

同轴电纺内外层液体的选择范围是很宽泛的,只要外层纺丝液能够满足普通纺丝液的黏度、聚合物分子量等要求,一些单独电纺时不容易形成纤维的溶液体系便可作为内层液体在外层纺丝

液的模板诱导作用下形成核壳结构的复合纤维,如上文提到的蛋白质溶液^[56]、荧光染料分子^[58]、金属或氧化物纳米粒子^[59]、导电高分子^[60]等.另外,通过同轴电纺制备的核壳结构纤维经过萃取或煅烧等过程可进一步获得中空结构纤维,因其高比表面积在吸附、传感、催化等领域均有广泛的应用前景^[61~63].

2.2 纤维表面功能化

与将功能性成分包埋在纤维内部相比,纤维表面功能化更能充分发挥活性成分的作用,因而人们常以电纺纤维作为基板,利用层层组装 (LBL) 技术、表面涂覆或黏附、原位生长与聚合等不同的方法对纤维表面进行功能化,得到具有不同功能的核壳结构聚合物纳米纤维复合材料.

LBL 法是通过离子间的静电作用、分子间的氢键、配位键、电荷转移相互作用等在基底上形成厚度可控的超薄膜,具有装置简单,对基底无尺寸形状要求,容易操作等优点.以静电纺丝法所制备的纤维取代基底,即可通过 LBL 法实现对纤维表面功能化. Pan 等^[64]首先通过静电纺丝制备了 MWCNTs/PS 的复合纤维,再以此纤维为模板分别在阳离子聚电解质 (PAH) 及阴离子聚电解质 (PSS) 中循环浸泡,得到了具有核壳结构的 MWCNTs/PS/(PAH/PSS) 复合纤维膜,再用 DMF 选择性溶去 PS 得到了具有中空结构的 MWCNTs/(PAH/PSS) 复合纤维膜,如图 3 所示. MWCNTs 的加入起到显著的力学增强效果,防止聚电解质中空纤维的塌陷.

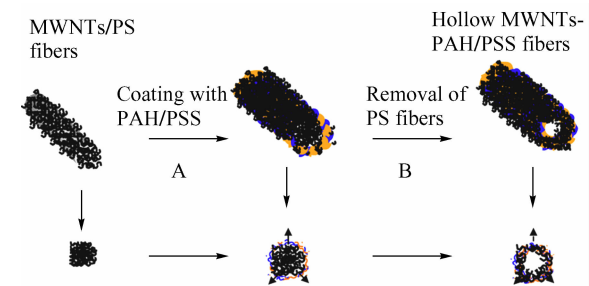


Fig. 3 Process of the preparation of the hollow MWCNTs/(PAH/PSS) fibers

A) LBL assembly of PAS on PS/MWCNTs fibers; B) Dissolution of the PS fibers with DMF to obtain hollow MWCNTs/(PAH/PSS) fiber (Reproduced with permission from Ref. [64]; Copyright 2007 Elsevier)

功能性纳米粒子因其尺寸小通常都存在易团聚、难分离回收等问题,将其固定在载体表面则不

但有助于其分散而且可达到易分离回收的效果. Lee 等^[65]通过 LBL 法将 TiO₂ 纳米粒子负载到聚二甲基硅氧烷嵌段聚醚酰亚胺(PSEI)纤维表面. 通过双酚 A 光催化分解效率的对比发现, 虽然 TiO₂ 纳米粒子光催化分解双酚 A 的起始速率远大于 TiO₂/PSEI 复合纤维膜, 但 TiO₂ 纳米粒子在 4 h 左右基本就不再发挥作用, 而 TiO₂/复合纤维膜可以保持其光催化分解速率长达 12 h 以上, 最终光催化分解效率较 TiO₂ 纳米粒子高出 18.4%, 这是由于颗粒状团聚体不利于其活性位点发挥作用, 而当以 LBL 方法负载到电纺纤维表面时纳米粒子是单层形式的, 不仅利于 TiO₂ 纳米粒子的分散, 而且可以较为平缓的速率发挥其催化作用, 效果更持久.

LBL 法根据需求也可在纤维表面形成不同层数的功能性纳米粒子, 但其操作相对于表面涂覆或黏附法要繁杂, 因而也有研究者直接在纤维表面涂覆或借助于电纺表面带官能团的聚合物纤维直接捕获功能性纳米粒子. Xiao 等^[66]利用电纺制备了 MWCNTs/聚丙烯酸(PAA)/PVA 复合纤维, MWCNTs 可增强复合纤维的力学性能, 将 PAA 与 PVA 热交联形成不溶于水的结构, 利用 PAA 分子链中的—COOH 富集 Fe³⁺, 再将其原位还原形成零价铁纳米粒子(ZVI NP), 因 ZVI NP 可使众多染料分子分解脱色, 因而该类具有核壳结构的纳米纤维复合膜有望在水处理方面得到应用. 类似地, Fang 等^[67]电纺得到聚乙烯亚胺(PEI)/PVA 纤维膜后交联, 利用 PEI 中的—NH₂ 与 AuCl⁴⁺ 的络合作用, 再原位还原 AuCl⁴⁺ 于纤维表面形成 Au 纳米粒子, 它可以有效地将 4-硝基苯酚还原为 4-氨基苯酚, 且这种 PEI/PVA 复合纤维膜在循环使用后 Au 纳米粒子仍固定在纤维表面, 使用效率得到了很好的保持. 也有研究在电纺纤维表面引入 Ag 纳米粒子, 不仅能用于光催化染料分解等水处理方面, 其优异的抗菌效果还有望用于生物医学领域^[68].

Chang^[69]电纺制备了 PI 纤维, 再在纤维表面涂覆 ZnO 晶种, 最后通过水热法在纤维表面原位生长 ZnO 纳米棒而构建了一种“爆竹状”PI/ZnO 复合纳米纤维膜. 这种电纺纤维膜具有很大的比表面积, 并能有效抑制 ZnO 纳米棒之间的聚集, 从而使 ZnO 能高效地光催化分解有机污染物. 我们课题组^[70]也采用原位生长法在 SiO₂ 纤维表面形成了 ZnO 针状纳米粒子, 并进一步在 ZnO 表面

掺杂 Ag 纳米粒子, 发现较不掺杂 Ag 纳米粒子时其光催化效果更佳; 而且, ZnO 是一种半导体材料, 这种三维纳米纤维复合材料还有望用于光电器件、传感器等领域.

以电纺纤维为基板, 不仅能在其表面原位生长无机纳米粒子, 还可通过原位聚合的方式在纤维表面形成聚合物, 尤其是一些很难直接电纺的聚合物, 如导电高分子、低分子量聚合物、存在溶胶凝胶转变的体系等. Ji 等^[71]先电纺制备了 PAN/FeCl₃·6H₂O 的复合纤维, 再将其置于吡咯单体的盐酸溶液中, 由 Fe³⁺ 引发吡咯聚合形成核壳结构的聚吡咯/PAN 纳米复合纤维. Ji 等^[72]还电纺制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)纤维, 再利用原位聚合的方式在其表面生成聚苯胺(PANI), 得到具有核壳结构的 PANI/PMMA 复合纤维膜对 20~500 ppm 浓度范围的三乙胺呈高度的线性响应, 因而该复合纤维膜可作为传感器监测食品加工过程中三乙胺的含量.

溶胶-凝胶工艺是静电纺丝法制备 SiO₂, TiO₂ 等氧化物纳米纤维的一种常用方法, 但是溶胶-凝胶转变过程不易控制, 纺丝液的黏度随聚合反应的进行不断增大直至不能拉伸成纤维, 电纺过程不稳定, 因而人们期望以易纺的聚合物纤维作为基底, 在其表面通过缩合聚合反应形成 SiO₂, TiO₂ 等纳米粒子. Im 等^[73]以 PVA 水溶液作为纺丝液进行电纺, 接收器中的钛酸异丙酯/异丙醇溶液可直接在 PVA 纤维表面原位缩合聚合形成 TiO₂, PVA-core/TiO₂-shell 复合纤维膜在 N₂ 气氛中煅烧后形成具有中空结构的碳基 TiO₂ 纳米管, 如图 4 所示. 该中空结构使其比表面积更大, 对甲基蓝的吸附高于活性炭; 这种复合纳米结构的光催化效率也要高于商用的 P-25 及 ST-01.

由此可见, 核壳结构纳米纤维复合材料能充分发挥电纺纤维直径细、比表面积高、孔隙率大等优点, 而且通过调节核壳成分使其充分复合或互补, 甚至可以起到优于核壳材料简单加和的作用. 但是, 如何保证核壳组分间的紧密结合、复合纤维材料的强度以及长期使用稳定性是核壳结构纳米纤维复合材料制备中需要密切关注的问题.

3 多级结构聚合物纳米纤维复合材料的制备及其应用

静电纺丝法制备的聚合物复合纳米纤维在特殊的条件控制下可进一步自组装成束、多层叠加

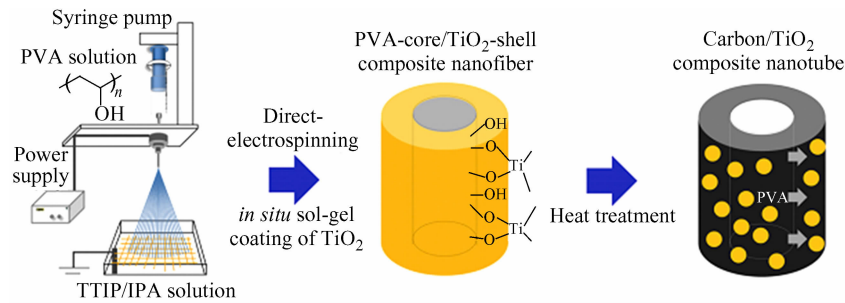


Fig. 4 Schematic illustration of the formation mechanism of carbon/ TiO_2 composite nanotubes (Reproduced with permission from Ref. [73]; Copyright 2012 IOP)

形成复合膜,或者作为填充剂加入到聚合物基体中则可形成比简单共混型及核壳结构聚合物纳米纤维复合材料更为高级的结构。

Smit 等^[74]和 Teo 等^[75]先用水浴作为电纺纤维的接收器,再把纤维从静止的水面拉伸至旋转接收器上形成聚合物纱线,装置如图 5 所示. Smit 等的实验中探索了不同纺丝液浓度所形成纱线的形貌,发现在合适的条件下 PVAc、PVDF 及 PAN 都可形成纱线,这为实验室规模下生产纱线奠定了很好的基础. Wang 等^[76]和 Pan 等^[77]则避免了使用水浴的过程,他们发现提高纺丝液的导电性有利于纤维在拉伸过程中的自组装成束而形成聚合物纱线。

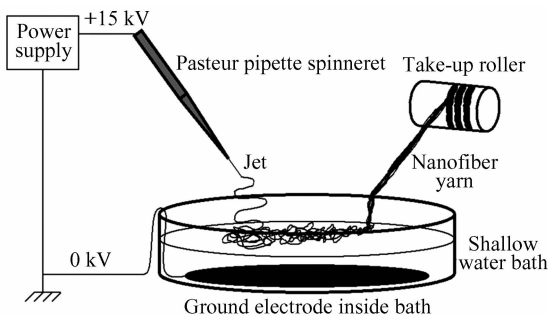


Fig. 5 Yarn-spinning setup with water bath grounded collector electrode (Reproduced with permission from Ref. [74]; Copyright 2005 Elsevier)

基于以上的研究, Penchev 等^[78]将含 5 wt% 及 10 wt% Ag 纳米粒子 (AgNP) 的羧乙基壳聚糖 (CECh) 和 PEO 的共混液电纺,利用电纺过程中纤维自组装成束而制备了由 CECh/PEO/AgNP 复合纤维形成的纱线. 壳聚糖和 Ag 纳米粒子均具有很好的抗菌性,因而这种聚合物纳米复合纤维纱线有望用作创伤敷料、手术缝合线等. Ner 等^[79]还以一个具有编织花纹的左旋聚乳酸 (PLLA) 织物作为基底,在其表面喷金使其带电后用作静电

纺丝接收电极,利用纤维自组装成束的原理在其表面形成具有同样编织结构的聚乳酸 (PLA) 纱线,由图 6 可见不同放大倍数下 PLA 纱线的微观结构。

为了得到由纳米或微米级纤维网构筑的组织工程材料, Kidoaki 等^[80]对原有的静电纺丝装置稍作改进而设计了 2 种新的电纺方法:多层电纺与混合电纺. 多层电纺是由一个工作的喷丝头按材料要求的顺序在接收器上不断地顺序堆积不同种类的聚合物纤维形成复合纤维膜;混合电纺法是由装有不同纺丝液的多个喷丝头同时工作,在电纺过程中移动接收器的位置得到共混堆叠的复合纤维膜. 多层电纺过程各种材料的堆叠顺序是可控的,因而可根据实际需求来设计复合纤维膜的组成,特别是在超滤、纳滤膜等的设计中具有很大的优势. 对于不能溶解在相同溶剂中的聚合物很难用一个喷丝头制备得到,而混合电纺则可以同时电纺两个互不相容的体系而得到聚合物纳米复合纤维材料,从而实现材料多功能性的结合。

Vaz 等^[81]利用多层电纺法制备了以取向且较为坚硬的 PLA 为外层、无规堆叠且较柔软的 PCL 为内层的 PLA/PCL 复合纤维膜. 实验发现, PLA/PCL 复合纤维膜的力学性能明显优于 PCL 纤维膜,在周期性应力作用下 PLA/PCL 纤维膜仍能保持很好的弹性,可满足支架材料所需的力学强度,而内层 PCL 可作为较为柔软的血管内弹性模,通过动物实验证明了 PLA/PCL 复合纤维膜的生物相容性,鼠成纤维细胞和人体心肌成纤维细胞都能在上面很好地黏附、铺展、增殖生长. Wang 等^[82]先利用电纺制备了双层 PVA/PAN 复合纤维膜,再利用水蒸气将 PVA 纤维溶解,并以戊二醛交联使其形成不溶于水的 PVA 涂膜,如图 7 所示. 以这种方式形成的 PVA 膜与普通涂膜相比厚度可控,最薄可至 500 nm 以内,而且避免了普通

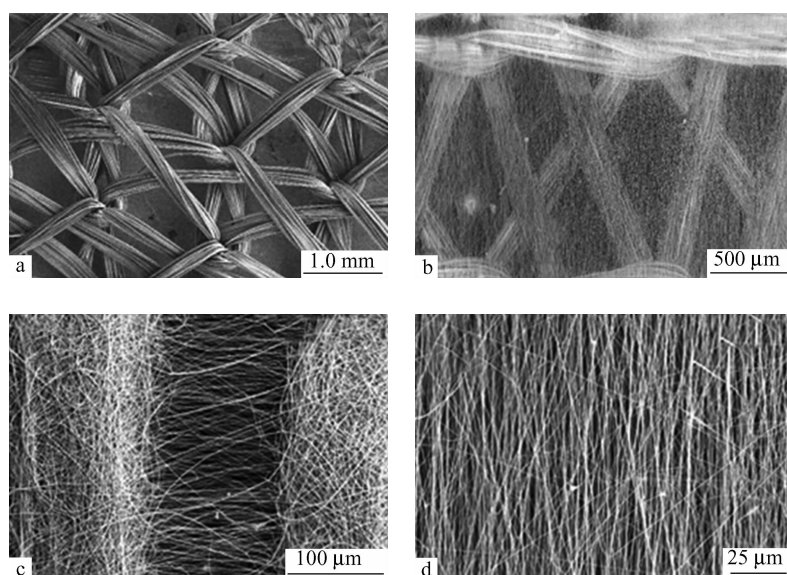


Fig. 6 SEM images of the PLLA knitted mesh (a) and the alignment of PLA nanofibers across gold-coated microfiber ridges of the PLLA knitted mesh at various magnifications: (b) $50\times$; (c) $300\times$; (d) $500\times$ (Reproduced with permission from Ref. [79]; Copyright 2009 American Chemical Society)

涂膜法中 PVA 溶液易露至 PAN 纤维膜孔隙中导致堵塞的缺点,在油水分离实验中作为超滤膜获得了较高的效率.之后,他们又利用静电喷涂的方

法在 PAN 纤维膜上形成了串联的液滴状 PVA 纳米粒子,发现液滴状 PVA 较之纤维状 PVA 更容易融合形成涂膜,也能高效地用于油水分离^[83].

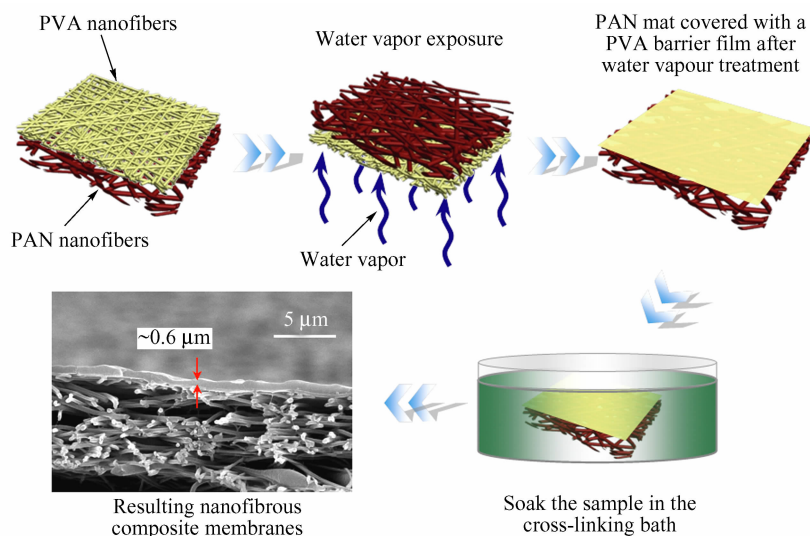


Fig. 7 Schematic illustration of the fabrication process for thin film nanofibrous composite membranes based on PAN electrospun nanofibrous substrate and cross-linked PVA barrier layer (Reproduced with permission from Ref. [82]; Copyright 2010 Elsevier)

功能性聚合物纳米纤维复合膜本身还可用作增强剂加入到聚合物基体中,形成更高级结构的纳米复合材料,产生有趣的光学与力学变化. Bergshoef 等^[84]以电纺尼龙纤维作为增强剂加入到环氧酚醛树脂基体中形成了透明的薄膜,这是因为在可见光($400\sim 700\text{ nm}$)范围内的光线透过

薄膜时不会被直径小于 200 nm 的尼龙纤维散射掉.在不影响薄膜透明性的前提下,电纺尼龙纤维显著地提高了聚合物基体的力学性能. Liao 等^[85]用旋转接收器制备了取向的纤维素纤维,再用溶液浸渍法制备了纤维素纤维增强环氧树脂的纳米复合材料. SEM 结果表明,环氧树脂完全填充了

纤维素纤维膜的孔隙,从复合材料的拉伸断面也可以看到断面与被拉断的纤维素纤维呈垂直角度。由于纤维素纤维与环氧树脂之间能形成氢键从而提高了二者的界面相互作用,这有利于从基体到增强纤维的应力传递,因而纤维素纤维的加入可显著增强复合材料的硬度及力学强度。我们课题组^[86]采用同质增强的方法将 PI 纤维及 MWNT/PI 复合纳米纤维用于增强由溶液涂膜法制备的 PI 薄膜,聚合物纤维与基体间良好的相容性使得 PI 薄膜的力学性能得到了显著提高。不同种类聚合物之间总存在着界面相容性问题,而同质增强法由于不引入其他种类的聚合物,因而不需要对聚合物进行表面改性或使用偶联剂等来提高界面相容性,因此,该方法也为高性能聚合物纳米复合材料的制备提供了一条新的途径。

4 结论与展望

静电纺丝技术以其制造装置简单、纺丝成本低廉、可纺物质种类繁多、工艺可控等优点成为有效制备纳米纤维材料的主要途径之一,以静电纺丝技术为模板可构筑简单共混、核壳结构甚至更

高级结构的功能性聚合物纳米纤维复合材料,有望在生物医用材料、过滤、防护、催化、能源、光电等多个领域发挥其潜在用途。然而,当前的静电纺丝技术还不够成熟,仍存在许多需要解决的问题。首先,电纺纳米纤维本身尺寸、形貌以及组成的可控制备方面尚需进一步深入研究,例如如何将电纺纤维的直径控制在几纳米以下目前还是一个难题。其次,静电纺丝制备的纳米纤维机械性能较差,如何提高多组分无机纳米纤维的强度及柔韧性,并保证核壳结构纳米复合纤维的核壳组分间的紧密结合以及多层膜之间不发生剥离或散架现象是电纺技术制备纳米纤维复合材料中需要深入研究及解决的关键问题。再者,实验室用静电纺丝装置制备纳米纤维效率很低,而静电纺丝距离真正的工业化生产尚有一段路要走,因此,研制适于大规模产业化的批量化静电纺丝设备也是亟待解决的重要课题。这些均需要广大研究人员继续努力开展深入的研发工作,通过对静电纺丝技术的基础研究以及大规模制备和应用研究,必将推动静电纺纳米纤维复合材料实用化目标的早日实现。

REFERENCES

- 1 Wu Dacheng(吴大诚), Du Zhongliang(杜仲良), Gao Xushan(高绪珊). Nanofiber(纳米纤维). 1st (第一版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003. 42 ~ 46; 69 ~ 70
- 2 Greiner A, Wendorff J H. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 5670 ~ 5703
- 3 Li D, Xia Y. Nano Lett, 2003, 3: 555 ~ 560
- 4 Sigmund W, Yuh J, Park H, Maneeratana V, Pyrgiotakis G, Daga A, Taylor J, Nino J C. J Am Ceram Soc, 2006, 89: 395 ~ 407
- 5 Li D, McCann J T, Xia Y, Marquez M. J Am Ceram Soc, 2006, 89: 1861 ~ 1869
- 6 Ioannis S C. J Mater Process Technol, 2005, 167: 283 ~ 293
- 7 Loscertales I, Barrero A, Guerrero I, Cortijo R, Marquez M, Ganan-Calvo A M. Science, 2002, 295: 1695 ~ 1698
- 8 Moghe A K, Gupta B S. Polym Rev, 2008, 48: 353 ~ 377
- 9 Lu X, Wang C, Wei Y. Small, 2009, 5: 2349 ~ 2370
- 10 Teo W E, Ramakrishna S. Compos Sci Technol, 2009, 69: 1804 ~ 1817
- 11 Seoul C, Kim Y T, Baek C K. J Polym Sci Part B Polym Phys, 2003, 41: 1572 ~ 1577
- 12 Sen R, Zhao B, Perea D, Itkis M E, Hu H, Love J, Bekyarova E, Haddon R C. Nano Lett, 2004, 4: 459 ~ 464
- 13 Saeed K, Park S Y, Lee H J, Baek J B, Huh W S. Polymer, 2006, 47: 8019 ~ 8025
- 14 Doshi J, Reneker D H. J Electrostatics, 1995, 35: 151 ~ 160
- 15 Sundaray B, Subramanian V, Anatarajan T S. Appl Phys Lett, 2004, 84: 1222 ~ 1224
- 16 Kannan P, Eichhorn S, Young R. Nanotechnology, 2007, 18: 235707 (7pp)
- 17 Chen D, Liu T X, Zhou X P, Tjiu W C, Hou H Q. J Phys Chem B, 2009, 113: 9741 ~ 9748
- 18 Wang G, Tan Z, Liu X, Chawda S, Koo J, Samuilov V, Dudley M. Nanotechnology, 2006, 17: 5829 ~ 5835
- 19 Huang S, Yee W A, Tjiu W W, Liu Y, Kotaki M, Boey F C F, Ma J, Liu T X, Lu X H. Langmuir, 2008, 24: 13621 ~ 13626
- 20 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. Science, 2004, 306: 666 ~ 669
- 21 Bao Q, Zhang H, Yang J X, Wang S, Tang D Y, Jose R, Ramakrishna S, Lim C T, Loh K P. Adv Funct Mater, 2010, 20: 782 ~ 791
- 22 Tai Z, Yan X, Lang J, Xue Q. J Power Sources, 2012, 199: 373 ~ 378
- 23 Fong H, Liu W, Wang C S, Vaia R A. Polymer, 2002, 43: 775 ~ 780

- 24 Wang M, Hsieh A J, Rutledge G C. *Polymer*, 2005, 46:3407 ~ 3418
- 25 Hong J H, Jeong E H, Lee H S, Baik D H, Seo S W, Youk J H. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 2005, 43:3171 ~ 3177
- 26 Romeo V, Gorrasi G, Vittoria, Chronakis I S. *Biomacromolecules*, 2007, 8:3147 ~ 3152
- 27 Dong Y, Chaudhary D, Haroosh H, Bickford T. *J Mater Sci*, 2011, 46:6148 ~ 6153
- 28 Tammaro L, Russo G, Vittoria V. *J Nanomaterials*, 2009, 2009:33 ~ 40
- 29 Qi R, Guo R, Shen M, Cao X, Zhang L, Xu J, Yu J, Shi X. *J Mater Chem*, 2010, 20:10622 ~ 10629
- 30 Kim G-M, Wutzler A, Radusch H J, Michler G H, Simon P, Sperling R A, Parak W J. *Chem Mater*, 2005, 17:4949 ~ 4957
- 31 Zhang D, Karki A B, Rutman D, Young D P, Wang A, Cocke D, Ho T H, Guo Z. *Polymer*, 2009, 50:4189 ~ 4198
- 32 Sui X, Shao C, Liu Y. *Polymer*, 2007, 48:1459 ~ 1463
- 33 Zhang Y, Venugopal J R, El-Turki A, Ramakrishna S, Su B, Lim C T. *Biomaterials*, 2008, 29:4314 ~ 4322
- 34 Chen Yizhang(陈艺章), Jia Mingyin(贾明印), Guo Chaoxia(郭朝霞), Yu Jian(于建), Zhan Maosheng(詹茂盛). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (4):474 ~ 478
- 35 Song T Y, Yao C, Li X S. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(2):171 ~ 179
- 36 Wang X F, Huang Z M. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(1):45 ~ 53
- 37 Xiang H F, Tan S X, Yu X L, Long Y H, Zhang X L, Zhao N, Xu J. *Chinese J Polym Sci*, 2011, 29(6):650 ~ 657
- 38 Changsam S, Mendez J D, Shanmuganathan K, Foster E J, Weder C, and Supaphol P. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32(17):1367 ~ 1372
- 39 Yang X, Xu Q, Yan N, Sui G, Cai Q, Deng X. *Polym Adv Technol*, 2011, 22(12):2222 ~ 2230
- 40 Meng Z X, Zheng W, Li L, Zheng Y F. *Mater Chem Phys*, 2011, 125(3):606 ~ 611
- 41 Malheiro V N, Caridade S G, Alves N M, Mano J F. *Acta Biomater*, 2010, 6(2):418 ~ 428
- 42 Bhang S H, Jeong S I, Lee T J, Jun I, Lee Y B, Kim B S, Shin H. *Macromol Biosci*, 2012, 12(3):402 ~ 411
- 43 Natu M V, de Sousa H C, Gil M H. *Inter J Pharm*, 2010, 397:50 ~ 58
- 44 Cheng M L, Chen P Y, Lan C H, Sun Y M. *Polymer*, 2011, 52(6):1391 ~ 1401
- 45 Moon S, Choi J, Farris R. *Fiber Polym*, 2008, 9:276 ~ 280
- 46 Nair A S, Shengyuan Y, Peining Z, Ramakrishna S. *Chem Commun*, 2010, 46(39):7421 ~ 7423
- 47 Kumar E N, Jose R, Archana P S, Vijila C, Yusoff M M, Ramakrishna S. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(1):5401 ~ 5407
- 48 Liu Z, Sun D D, Guo P, Leckie J O. *Nano Lett*, 2006, 7:1081 ~ 1085
- 49 Lin D, Wu H, Zhang W, Li H, Pan W. *Appl Phys Lett*, 2009, 255:172103
- 50 Youn D Y, Tuller H L, Hyun T S, Choi D K, Kim I D. *J Electrochem Soc*, 2011, 158(8):A970 ~ A975
- 51 Zhao Y, He X, Li J, Gao X, Jia J. *Sensor Actuat B:Chemical*, 2012, 165(1):82 ~ 87
- 52 Arias M, Pantojas V M, Perales O, Otano W. *J Magn Magn Mater*, 2011, 323(16):2109 ~ 2114
- 53 Li C J, Wang J N, Wang B, Gong J R, Lin Z. *Mater Res Bull*, 2012, 47(2):333 ~ 337
- 54 Wang Ce(王策), Lu Xiaofeng(卢晓峰). *Functional Organic Nanomaterials(有机纳米功能材料)*. 1st ed(第一版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2011. 68 ~ 73
- 55 Sun Z, Zussman E, Yarin A L, Wendorff J H, Greiner A. *Adv Mater*, 2003, 15:1929 ~ 1932
- 56 Zhang Y Z, Wang X, Feng Y, Li J, Lim C T, Ramakrishna S. *Biomacromolecules*, 2006, 7:1049 ~ 1057
- 57 Zhan S, Chen D, Jiao X, Song Y. *Chem Commun*, 2007, 2043 ~ 2045
- 58 Li F, Zhao Y, Wang S, Han D, Jiang L, Song Y. *J Appl Polym Sci*, 2009, 112:269 ~ 274
- 59 Song T, Zhang Y, Zhou T, Lim C T, Ramakrishna S, Liu B. *Chem Phys Lett*, 2005, 415:317 ~ 322
- 60 Dong H, Nyame V, MacDiarmid A G, Jones W E. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 2004, 42:3934 ~ 3942
- 61 Li D, Xia Y. *Nano Lett*, 2004, 4:933 ~ 938
- 62 Di J, Chen H, Wang X, Zhao Y, Jiang L, Yu J, Xu R. *Chem Mater*, 2008, 20:3543 ~ 3545
- 63 Sun Liangkui(孙良奎), Cheng Haifeng(程海峰), Chu Zengyong(楚增勇), Zhou Yongjiang(周永江). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (1):61 ~ 65
- 64 Pan C, Ge L Q, Gu Z Z. *Compos Sci Technol*, 2007, 67:3271 ~ 3277
- 65 Lee J A, Nam Y S, Rutledge G C, Hammond P T. *Adv Funct Mater*, 2010, 20:2424 ~ 2429
- 66 Xiao S, Shen M, Guo R, Huang Q, Wang S, Shi X. *J Mater Chem*, 2010, 20:5700 ~ 5708
- 67 Fang X, Ma H, Xiao S, Shen M, Guo R, Cao X, Shi X. *J Mater Chem*, 2011, 21:4493 ~ 4501
- 68 Son W K, Youk J H, Park W H. *Carbohydr Polym*, 2006, 65:430 ~ 434
- 69 Chang Z. *Chem Commun*, 2011, 47:4427 ~ 4429
- 70 Wang R Y, Guo J, Chen D, Miao Y-E, Pan J S, Tjiu W W, Liu T X. *J Mater Chem*, 2011, 21:19375 ~ 19380
- 71 Ji L, Lin Z, Li Y, Li S, Liang Y, Toprakci O, Shi Q, Zhang X. *Polymer*, 2010, 51:4368 ~ 4374
- 72 Ji S, Li Y, Yang M. *Sensor Actuat B:Chemical*, 2008, 133:644 ~ 649

- 73 Im J H, Yang S J, Yun C H, Park C R. *Nanotechnology*, 2012, 23:035604(10pp)
- 74 Smit E, Buttner U, Sanderson R D. *Polymer*, 2005, 46:2419 ~ 2423
- 75 Teo W-E, Gopal R, Ramaseshan R, Fujihara K, Ramakrishna S. *Polymer*, 2007, 48:3400 ~ 3405
- 76 Wang X, Zhang K, Zhu M, Yu H, Zhou Z, Chen Y, Hsiao B S. *Polymer*, 2008, 49:2755 ~ 2761
- 77 Pan H, Li L, Hu L, Cui X. *Polymer*, 2006, 47:4901 ~ 4904
- 78 Penchev H, Paneva D, Manolova N, Rashkov I. *Carbohydr Res*, 2010, 345:2374 ~ 2380
- 79 Ner Y, Asemota C, Olson J R, Sotzing G A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2009, 1:2093 ~ 2097
- 80 Kidoaki S, Kwon I K, Matsuda T. *Biomaterials*, 2005, 26:37 ~ 46
- 81 Vaz C M, van Tuijl S, Bouten C V C, Baaijens F P T. *Acta Biomater*, 2005, 1:575 ~ 582
- 82 Wang X, Zhang K, Yang Y, Wang L, Zhou Z, Zhu M, Hsiao B S, Chu B. *J Membr Sci*, 2010, 356:110 ~ 116
- 83 You H, Yang Y, Li X, Zhang K, Wang X, Zhu M, Hsiao B S. *J Membr Sci*, 2012, 394-395:241 ~ 247
- 84 Bergshoef M M, Vancso G J. *Adv Mater*, 1999, 11:1362 ~ 1365
- 85 Liao H, Wu Y, Wu M, Zhan X, Liu H. *Cellulose*, 2012, 19:111 ~ 119
- 86 Chen D, Wang R Y, Tjiu W W, Liu T X. *Compos Sci Technol*, 2011, 71:1556 ~ 1562

RECENT PROGRESS IN HIERARCHICALLY ORGANIZED POLYMER NANOCOMPOSITES BASED ON ELECTROSPUN NANOFIBERS

Yue-e Miao, Tian-xi Liu

(*State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433*)

Abstract Electrospinning is one of the most basic techniques for the production of nanoscale fibers. Electrospun nanofibers have excellent properties including small diameter, high surface area to volume ratio and high porosity, thus making them excellent candidates for filtration, catalysis, sensors as well as in biomedical applications. Moreover, multifunctional nanocomposites can be obtained with different functions and elements being hierarchically incorporated into electrospun nanofibers, which will largely broaden their applications in water treatment, healthcare, defense and other technologies. Herein, some recent progress in preparation, structures and properties of hierarchically organized polymer nanocomposites based on electrospun nanofibers are briefly summarized and discussed along with their prospect in practical applications.

Keywords Electrospinning, Hierarchical organization, Polymer nanocomposites