

高压静电喷雾法制备天然纤维素微球及影响因素研究*

谷 军 周冠成 吴伟兵** 龚木荣 戴红旗

(南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室 南京 210037)

摘 要 以绿色环保的碱脲体系溶解天然纤维素,并采用高压静电喷雾法制备再生纤维素微球.主要探讨了表面张力、静电力、溶液黏度和推进速度对微球形态和粒径的影响,并用扫描电镜、红外光谱和 X 射线衍射图谱进行了表征.结果表明,溶液表面张力的降低会使得微球粒径减小,其中粒径减小的程度与溶剂体系的挥发程度和溶液的均一性相关;同时,微球粒径随着静电力的增大呈减小趋势,而随着推进速度增加粒径呈单调上升趋势;微球形态与溶液黏度密切相关,当溶液黏度下降时,微球球形度下降,由球形变为楔形甚至带状结构,并且平均粒径有所减小,粒径分布增大.此外,再生后的纤维素微球具有良好的多孔性结构,纤维素化学性质没有发生改变,但晶型从纤维素 I 转变为纤维素 II.

关键词 静电喷雾, 碱脲体系, 纤维素微球, 表面张力, 静电力, 溶液黏度

纤维素是地球上数量最丰富、最廉价的天然亲水性高聚物,具有很好的生物相容和生物降解性,可以说是一种绿色环保材料^[1,2],但天然纤维素原料大多为粉状或颗粒状,分散性、稳定性差,比表面积小,很大程度制约了其使用范围.纤维素微球则弥补了上述缺点,具有分散性好、稳定性高、比表面积大以及水力学性能好等特点,在色谱^[3]、分离科学^[4]、可控制载体和贮藏体、生物医药支撑体^[5]、环境^[6]和食品^[7]等领域有广泛的应用.纤维素微球常用的制备方法有喷雾干燥法、反相悬浮法、溶胶-凝胶转化法^[8,9]和高压静电喷雾法^[10]等,近年来,高压静电喷雾技术获得了广泛的关注,它是利用高压静电场使导电液体发生高速喷射,从而雾化的一种方法.已有研究表明,静电喷雾技术制备的微球粒径均一、结构形态可控,还可避免传统方法大量使用有机溶剂和乳化剂的问题,是一种简单高效、绿色环保的高分子微球成型方法^[11-13].已报道的通过高压静电喷雾法制备的高分子微球有聚膦腈^[8]、聚苯胺^[14]、聚苯乙烯^[15]以及纤维素衍生物^[16]等,其平均粒径在微米级,广泛用于药物缓释、生物传感等领域.相对而言,关于天然纤维素静电喷雾方面的研究则十分有限^[17,18],已有的一些有关天然纤维素静电纺

丝的报道,涉及到的体系多为 LiCl/DMAc^[19]、NMMO^[20]和离子液体^[17]等非水相体系,还难以达到绿色环保的要求.

本文以碱/尿素/水溶剂体系直接溶解天然纤维素,并利用静电喷雾法制备得到了粒径形态可控的再生天然纤维素微球,并对静电力、表面张力、溶液黏度和推进速度等影响微球粒径和形态的因素做了系统研究.高压静电喷雾法制备纤维素微球过程中未使用任何有机试剂,是一种简单可控的绿色工艺.

1 实验方法

1.1 试剂和材料

棉短绒浆板(湖北化纤集团有限公司,湖北襄樊),原料聚合度(DP)分别为 500(M5)、404(M4)、361(M3)、238(M2)和 151(M1);天然纤维素样品使用前于真空干燥箱中 55℃真空干燥 24 h. NaOH、尿素、LiCl、DMAc、乙醇、H₂SO₄、Na₂SO₄、十二烷基苯磺酸钠(南京化学试剂有限公司),聚乙烯醇、乙基纤维素 M9(国药集团化学试剂有限公司)为分析纯试剂.微量注射泵(LSP01-1A,保定兰格恒流泵有限公司),DPS-高压电源(大连鼎通科技发展有限公司).

* 2013-09-03 收稿,2013-10-10 修稿;国家自然科学基金(基金号 31200453,31270614)、江苏高校优势学科建设工程项目和江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室开放基金(基金号 201311)资助.

** 通讯联系人,E-mail:wbwu@njfu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13322

1.2 碱/尿素/水体系纤维素溶液的制备

将一定质量的天然纤维素原料加入到 100 g 质量比为 7/12/81 的 NaOH/尿素/水溶液体系中分散,将溶液预冷至零下 12.5 ℃,然后将上述溶液用高速搅拌机剧烈搅拌 5 min,得到透明纤维素溶液,并在 5000 r/min 转速下室温离心脱泡 10 min. 以上述方法分别制备不同纤维素原料和不同浓度的纤维素溶液. 另取原料(M3)制备的纤维素溶液添加 2% 含量(占纤维素)的表面活性剂;同样取一定量的该纤维素溶液与 PVA 碱脲溶液共混,质量比为 50:50.

1.3 LiCl/DMAc 体系纤维素溶液的制备

将 2 g 天然纤维素原料 M3 预处理后加入到 100 mL 用油浴升温至 110 ℃ 的 LiCl/DMAc 混合溶液中,然后在混合溶液自然降温的同时,用磁力搅拌器搅拌直至溶解得到 2% 浓度透明纤维素溶液.

1.4 高压静电喷雾法制备再生纤维素微球

用 10 mL 的注射器吸取不同浓度的纤维素溶液,安置于微量注射泵上,分别改变电压、推进速度、电极间距等参数,在凝固浴(质量比 $w(\text{Na}_2\text{SO}_4):w(\text{H}_2\text{SO}_4):w(\text{H}_2\text{O})=5:5:90$)中接收形成再生天然纤维素微球,实验装置如图 1 所示. 微球试样用去离子水洗去表面的酸溶液,并在蒸馏水中保存. 另外,LiCl/DMAc 体系纤维素溶液和乙基纤维素溶液制备的再生纤维素微球(电压 10 kV,推进速度 10 $\mu\text{L}/\text{min}$,电极间距 15 cm)分别用蒸馏水和铝箔接收并保存.

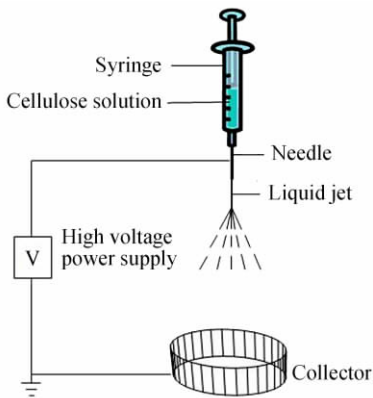


Fig. 1 Schematic illustration of the electrospraying process

1.5 表征

试样红外光谱测试在 FTIR 谱仪(IVICOLET IS10 SMART ITR)上进行,试样的制备采用 KBr

压片法. 试样 XRD 图谱用多功能水平 X-射线衍射仪(Ultima IV 型,西安日本理学)测量. 溶液黏度用 NDJ-79 型旋转黏度计测量,溶液表面张力用接触角测量仪(KRUSS, America)测量,溶液电导率用 DDS-307 型电导率仪测量. 纤维素微球用数码相机(IXUS220HS, Canon)和光学显微镜(BX41, OLYMPUS)进行观察. 形貌及表面结构在场发射扫描电子显微镜(Hitachi S-4800, Japan)下进行观察. 纤维素微球的平均粒径用 ImageJ 软件测量得到.

2 结果分析

2.1 再生天然纤维素微球的结构与性能

2.1.1 微球表面形态

图 2 为再生天然纤维素微球冷冻干燥后的整体形貌以及表面结构的 SEM 照片. 微球具有一定的机械强度,干燥以后依然保留了较好的球形结构;另外,再生微球内部之间有许多联通的孔洞,平均孔径在 100 ~ 200 nm 之间,这种良好的多孔性结构有利于增大其比表面积.

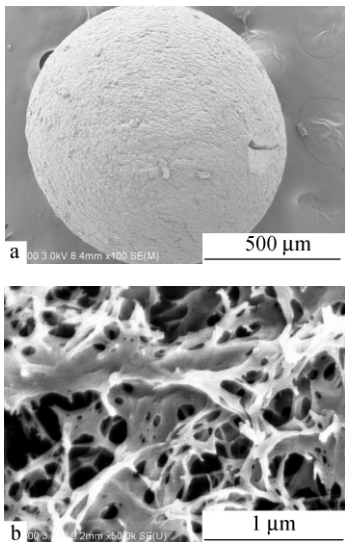


Fig. 2 SEM images of regenerated cellulose microspheres: (a) single microsphere and (b) porous surface structure

2.1.2 红外光谱分析

图 3 中(谱线(a))和(b)分别为天然纤维素和再生纤维素微球的 FTIR 图谱. 图 3 中,1100 cm^{-1} 和 1370 cm^{-1} 处的峰为纤维素特征峰;1637 cm^{-1} 和 2902 cm^{-1} 处的峰可归属为纤维素分子中的羰基和饱和碳氢键的伸缩振动峰;3343 cm^{-1} 处为纤维素分子内 O—H(包括氢键)的伸缩振动

峰.从图 3 中可以看出,(a)和(b)2 条曲线的特征峰几乎没有变化,说明静电喷雾再生微球的过程中并没有改变纤维素的分子结构.

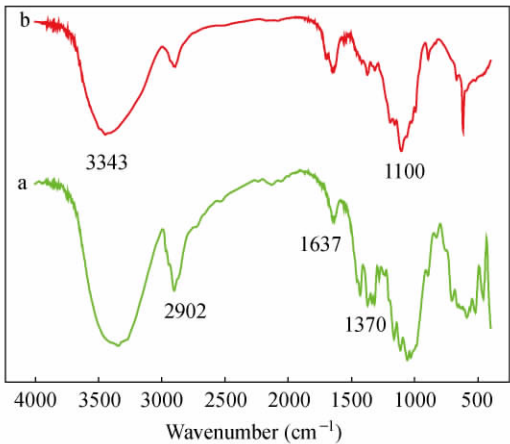


Fig. 3 FTIR spectra of natural cellulose (a) and regenerated cellulose microspheres (b)

2.1.3 XRD 分析

图 4 中谱线(a)和(b)分别是再生纤维素微球和纤维素原料的 XRD 分析图谱. 其中 2θ 为 15.1° , 16.6° 和 22.7° 处是天然纤维素的衍射峰(曲线 b),是典型的纤维素 I 晶型结构;而再生纤维素微球在 2θ 为 12.3° , 20.1° 和 21.6° 处的衍射峰(曲线 a)则表现出纤维素 II 晶型结构^[21]. 这说明天然纤维素在溶解再生的过程中晶型结构已经从纤维素 I 转变为纤维素 II.

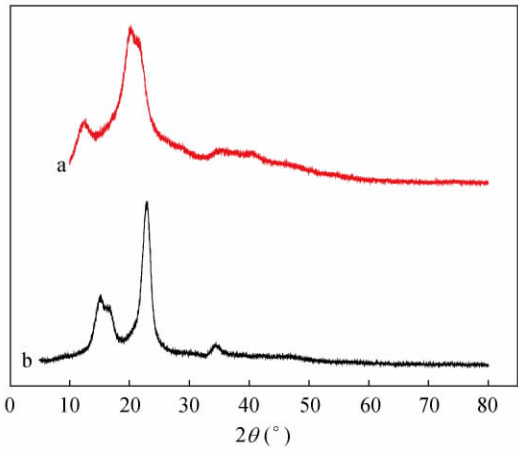


Fig. 4 XRD pattens of regenerated cellulose microspheres (a) and natural cellulose (b)

2.2 影响再生天然纤维素微球粒径和形态的因素

高压静电喷雾的具体过程是在电场的作用下液滴逐渐被拉长形成一锥状体称为 Taylor 锥,然后液体从锥体尖端喷射出去,在电场作用下碎裂

成小液滴.在电喷过程中,带电喷射流的形成主要是溶液表面张力(F_σ)、静电力(F_e)、溶液黏弹力(F_η)、液滴静电斥力(F_Q)和重力(F_g)几者共同作用的结果^[22~24].在静电喷雾的众多模式中,cone-jet 喷射模式是最稳定的喷射模式^[22,25],其喷射流受力分析如图 5 所示.

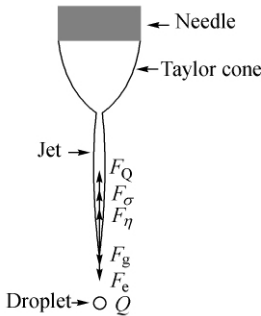


Fig. 5 Schematic illustration of stresses and forces on the cone-jet liquid jet

静电喷雾过程中,微射流在黏弹力、表面张力和静电力的共同作用下会形成波动状态^[26](如图 6),随着微射流不断被拉伸形成微液柱或球形液滴.在下落过程中,微液柱在静电力的作用下被拉伸变长,液柱两端在表面张力的作用下收缩形成纺锤结构,纺锤结构收缩断裂形成泪滴状,最后泪滴状结构逐渐收缩成球形,并且大液滴还有进一步拉伸裂分的可能.图 7 给出了静电喷雾法制备的具有代表性的再生纤维素微球照片,可以看出微球具有良好的球形度和均匀性.

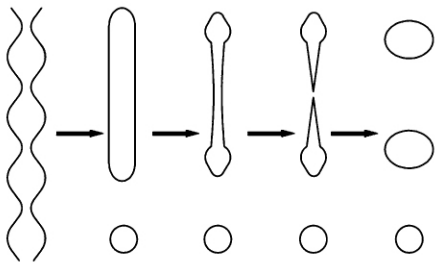


Fig. 6 Schematic illustration of droplet breakup

2.2.1 静电力

静电力是液滴裂分主要的动力来源,液滴在电场中所受静电力的大小主要通过电压和电极间距来调节.从表 1 中可以看出,随着电压的升高,纤维素微球平均粒径随之减小.这是因为电压增大液滴上的电荷聚集增多^[24],液滴在静电斥力的作用下分散破裂成更多更小的微液滴.电压从 0 kV 到 10 kV 之间,微球平均粒径变化明显,从

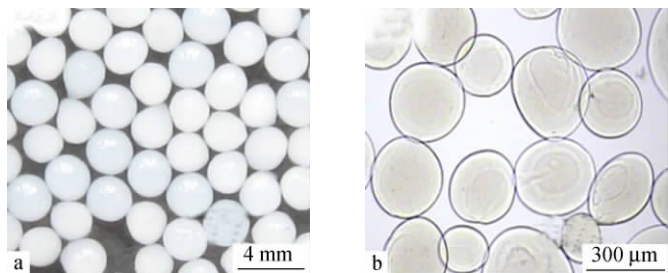


Fig. 7 Photographs of representative cellulose microspheres: (a) sample M_{V0} and (b) sample M_{Q10}

2503 μm 降至 885 μm , 而电压继续增大至 15 kV 时微球平均粒径并没有明显减小, 而变异系数增大为 19.1%. 这可能是在 10 kV 时已形成较稳定的喷射状态, 继续增大电压并不能均匀有效的裂分形成粒径更小的液滴, 反而会导致锥射流震荡形成不规则喷射^[22]. 因此平均粒径有所减小, 但是粒径分布变大导致变异系数增大, 微球均匀性降低.

电极间距同样具有重要的作用, 电极间距的不同会影响电场强度的强弱. 从表 1 中可以看出,

当电极间距分别为 10、15、20 和 25 cm 时, 制备得到的微球平均粒径分别为 222、237、304 和 308 μm , 变异系数为 29.0%、21.7%、31.5% 和 48.7%. 电极间距较小时, 电场强度最大因而静电力最大, 微球平均粒径最小, 但距离较短导致部分微球收缩不完全. 而电极间距较大时, 静电力较小, 因此微球平均粒径增大; 同时电极间距增大, 液滴下落进入凝固浴的速度增大, 可能导致液滴在冲击凝固浴液面时球形度变差.

Table 1 Physical properties of cellulose microspheres

Sample	DP	<i>c</i>	η (mPa·s)	<i>V</i> (kV)	<i>Q</i> ($\mu\text{L}/\text{min}$)	<i>L</i> (cm)	Shape	<i>D</i> (μm)	CV (%)
M_{V0}	500	3%	321	0	10	15	Sphere	2503	6.6
M_{V5}	500	3%	321	5	10	15	Sphere	1156	11.0
M_{V10}	500	3%	321	10	10	15	Sphere	885	11.4
M_{V15}	500	3%	321	15	10	15	Sphere	734	19.1
M_{Q10}	361	2%	65	10	10	15	Sphere	237	21.7
M_{Q20}	361	2%	65	10	20	15	Sphere, ellipsoid	322	17.1
M_{Q30}	361	2%	65	10	30	15	Sphere, irregular-sphere	371	16.1
M_{Q40}	361	2%	65	10	40	15	Irregular-sphere, wedge	400	16.2
M_{D10}	361	2%	65	10	10	10	Sphere, ellipsoid	222	29.0
M_{D15}	361	2%	65	10	10	15	Sphere	237	21.7
M_{D20}	361	2%	65	10	10	20	Wedge, tear	304	31.5
M_{D25}	361	2%	65	10	10	25	Wedge, tear, irregular-sphere	308	48.7
$M_{C0.5}$	500	0.5%	6.2	10	10	15	Strip	—	—
M_{C1}	500	1%	12	10	10	15	Tear, ellipsoid, wedge	152	17.8
M_{C2}	500	2%	115	10	10	15	Sphere	821	12.3
M_{C3}	500	3%	195	10	10	15	Sphere	885	11.4
M_{M4}	404	2%	84	10	10	15	Sphere	561	18.7
M_{M3}	361	2%	65	10	10	15	Sphere	237	21.7
M_{M2}	238	2%	32	10	10	15	Sphere, wedge	171	34.8
M_{M1}	151	2%	12	10	10	15	Strip	—	—

DP for degree of polymerization; *c* for concentration; η for solution viscosity; *V* for voltage; *Q* for flow rate; *L* for length; *D* for diameter; CV for coefficient of variation. M_{VX} where *X* is voltage; M_{QY} where *Y* is flow rate; M_{DZ} where *Z* is distance; M_{CA} where *A* is cellulose concentration; M_{MB} where *B* is degree of polymerization

2.2.2 表面张力

为了研究表面张力对电喷微球形态的影响, 实验选择了 3 种不同溶剂体系的纤维素溶液进行对比, 分别是乙基纤维素乙醇溶液、纤维素的

LiCl/DMAc 溶液和纤维素碱脲溶液(图 8). 对比图 8 中照片(a)、(b)、(c)和表 2 可以看出, 乙基纤维素溶液表面张力(M_{EC})最小, 同时制备的微球平均粒径最小只有 2 μm ; 纤维素碱脲溶液具有

较大的表面张力 (M_C), 制备的微球平均粒径为 $237\text{ }\mu\text{m}$; 而纤维素 LiCl/DMAc 溶液的表面张力在二者之间 (M_{LiCl}), 得到的微球平均粒径也在二者之间为 $21\text{ }\mu\text{m}$. 溶剂类型对静电喷雾粒子粒径的影响主要是表面张力的差异^[27], 这是因为在电喷

过程中表面张力小有利于液滴在静电力的作用下裂分成更多更小的微液滴. 另外, 有机溶剂挥发会引起液滴收缩, 导致液滴表面电荷密度增大, 促进液滴的二次裂分.

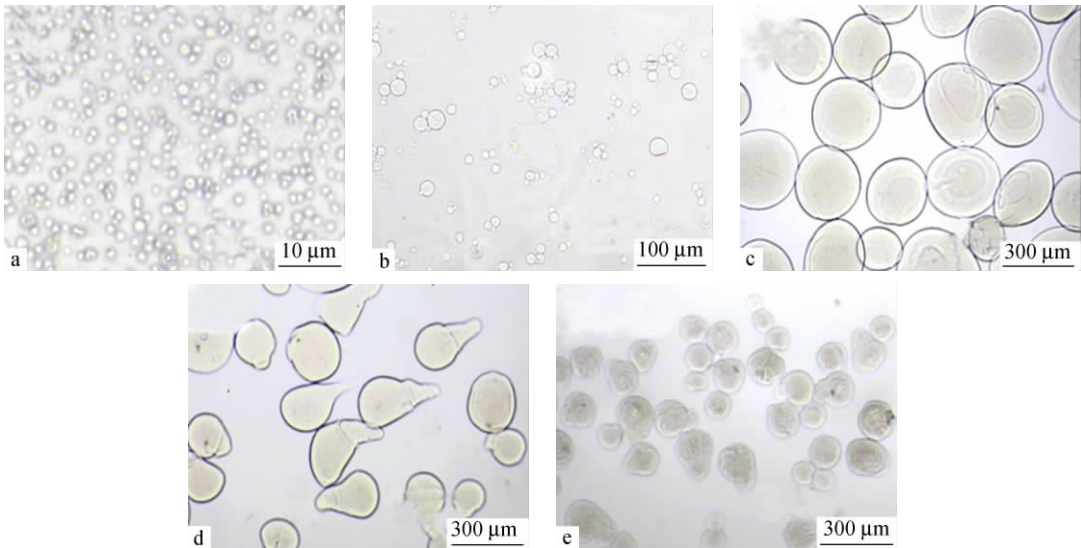


Fig. 8 Photographs of cellulose microspheres from different solvent systems: (a) M_{EC} , (b) M_{LiCl} , (c) M_C , (d) M_{CS} and (e) M_{CP}

Table 2 Physical properties of microspheres from different solvent systems

	M_{EC}	M_{LiCl}	M_C	M_{CS}	M_{CP}
σ (mN/m)	20.5	36.6	72.7	29.2	45.8
K (ms/cm)	0.045	3.41	372	356	368
R (μm)	2	21	237	185	133

σ for surface tension; K for solution conductivity; R for diameter; M_{EC} for ethyl cellulose microspheres; M_{LiCl} for cellulose microspheres prepared from LiCl/DMAc system; M_C for cellulose microspheres prepared from NaOH/Urea system; M_{CS} and M_{CP} for cellulose microspheres prepared from NaOH/Urea system mixed with surfactant and PVA respectively.

鉴于不同溶剂体系的不同表面张力对微球粒径的影响, 实验在碱脲体系纤维素溶液的基础上重新设计两类溶液体系, 即添加表面活性剂以及共混 PVA 碱脲溶液来进一步研究表面张力的影响. 纤维素溶液添加表面活性剂后可以有效降低溶液的表面张力^[28], 降至 29.2 mN/m , 但是制备的微球平均粒径为 $185\text{ }\mu\text{m}$ 并没有显著减小, 而且微球大多为泪滴状, 球形度较差 (图 8(d)). 这可能是纤维素溶液添加表面活性剂以后, 表面活性剂分子只分布于溶液表面, 虽然溶液宏观表面张力下降, 但随着液滴裂分比表面积增大, 表面活性剂分子单位面积的分布量减少, 微液滴的表面张力逐渐增大. 因此, 在

电喷过程中液滴的裂分不均匀, 虽然对粒径的减小有一定的促进作用, 但裂分后的微液滴两端的表面张力不同导致受力不均, 因而球形度变差甚至产生拖尾现象形成泪滴状.

与添加表面活性剂相比, 纤维素溶液与 PVA 溶液共混以后表面张力同样有比较明显的降低. 但不同的是共混溶液混合均匀后为均相溶液, 因而溶液表面张力并不会随着液滴的裂分而发生改变. 因此, 制备得到的微球粒径有明显的减小 (图 8(e)). 这说明微球粒径减小的程度不仅与溶液表面张力的大小相关, 还与其均一性相关.

溶液的导电性会影响液滴表面电荷的聚集量, 溶液的电导率增大则导电性增强, 静电喷雾过程中液滴上会携带更多的电荷, 受到的静电斥力增大可以降低微球的粒径, 但是微球粒径的降低是有限度的^[23,28]. 从表 2 中可以看出, 虽然有机相体系 M_{EC} 和 M_{LiCl} 溶液电导率较小, 但由于较小的表面张力, 液滴在高压静电场中依然可以裂分成更多更小的微液滴, 同时有机溶剂的挥发也会促进液滴的裂分. 而水相体系纤维素溶液 M_C 、 M_{CS} 和 M_{CP} 尽管具有较大的电导率, 但由于表面张力较大, 微球粒径并没有明显降低, 因此在裂分过程中微球形态和粒径的变化更主要的是表面张力的

影响所致.

2.2.3 溶液黏度

溶液的黏度与浓度和聚合物分子量有关,通常情况下,黏度会随浓度的增加而增大^[29],而随聚合物分子量的下降而下降^[30]. 纤维素的 NaOH/Urea/H₂O 体系溶液也符合这一规律. 从表 1 中可以看出,纤维素溶液浓度从 0.5% 增大至 3% 时,溶液黏度从 6.2 mPa·s 增大至 195 mPa·s;而纤维素聚合度从 404 降至 151 时,溶液黏度从 84 mPa·s 减小至 12 mPa·s.

图 9 为不同溶液浓度制备的纤维素微球照片. 溶液黏度较低时,静电力占主导地位对微球形

态影响最大. 由于黏弹力较小,微射流被拉伸成细长条状,表面张力不足以使之收缩成球形结构(图 9(a)). 当黏度逐渐增大,黏弹力增加,液滴在电场作用下的变形减弱,在表面张力的作用下进行不完全收缩,因而出现球形、泪滴形以及楔形结构共存的情形(图 9(b)). 当浓度为 2% 和 3% 时,黏弹力的抗变形作用明显,在表面张力的作用下液滴可以形成很好的球形结构,但是高黏度也会抑制液滴裂分,导致微球的粒径增大. 原料聚合度对微球形态的影响(图 10)与浓度对微球形态的影响十分类似,主要也是溶液黏弹力对微球形态的影响所致.

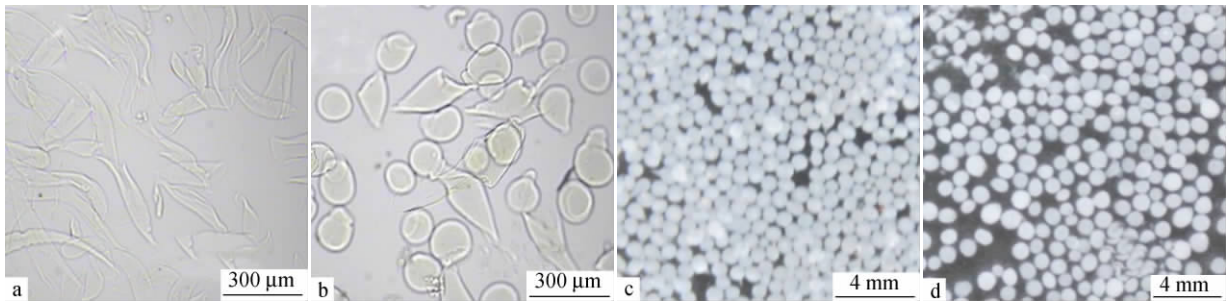


Fig. 9 Photographs of microspheres from cellulose solutions with different concentrations: (a) $M_{C0.5}$, (b) M_{C1} , (c) M_{C2} and (d) M_{C3}

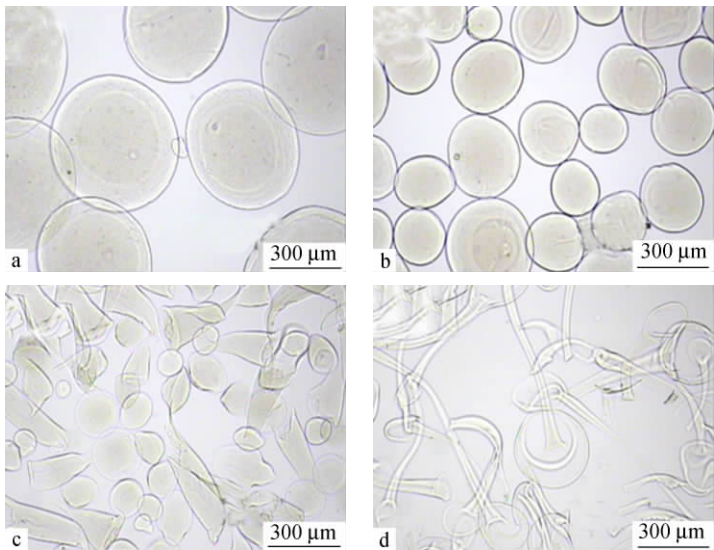


Fig. 10 Photographs of microspheres from cellulose solutions with different DP: (a) M_{M4} , (b) M_{M3} , (c) M_{M2} and (d) M_{M1}

2.2.4 推进速度

从表 1 中可以看出推进速度从 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 增大到 40 $\mu\text{L}/\text{min}$ 过程中微球平均粒径逐渐增大,从 237 μm 增至 400 μm 并且球形度逐渐降低. 流量大小对电荷的分散速度有着重要的影响,随着试样流量的增加,液滴下落的速度变快,而在下落

的过程中,液滴表面电荷很难在如此短的时间内分散到液滴内部,可能只是在表面的局部位置达到极限而使得液滴该位置发生不规则裂分,导致微粒球形度降低;同时液滴剩余部分则由于电荷量不足而无法很好的裂分,导致平均粒径增大. 另外,液滴下落时速度变快冲击凝固浴液面会造成

液滴变形,也是球形度变差的一个原因.此外,针对高压静电喷雾过程中微球尺寸的变化,Loscertales^[31]等曾提出微球粒径与推进速度的1/3次方成正比.

$$D = (Q\varepsilon/\gamma)^{1/3}$$

其中 Q 为推进速度, ε 为介电常数, γ 为溶液表面张力.实验结果表明,随着 Q 增大,微球粒径单调上升(表1).图11以微球平均粒径与 $Q^{1/3}$ 作图,

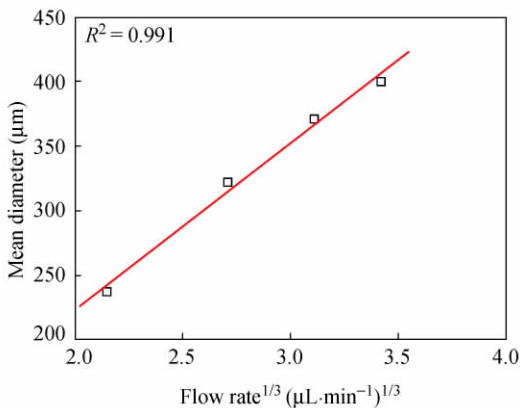


Fig. 11 The linear relationship of flow rate and average diameter of microspheres

从图中可以看出微球粒径与推进速度之间的关系与该公式很好的相吻合,线性相关系数 R^2 达到 0.991.因此,可以通过改变推进速度来控制 and 调节微球的粒径大小.

3 结论

天然纤维素碱脲溶液静电喷雾法制备再生纤维素微球的研究表明,溶液的表面张力影响再生微球的粒径大小,表面张力越小液滴越容易裂分,得到的微球粒径越小.改变喷雾电压、推进速度和溶液黏度可以控制电喷微球的粒径和形态,静电力增大时,液滴的裂分愈剧烈导致微球的粒径愈小;降低推进速度有利于电荷的分散,制备得到微球粒径也减小;随着溶液黏度下降,微球球形度下降,由球形变为楔形甚至带状,并且平均粒径有所减小,粒径分布增大.电喷过程中尽管纤维素化学性质没有发生改变,但晶型从纤维素 I 转变为纤维素 II.静电喷雾法制备的再生纤维素微球具有可控的粒径形态,良好的多孔性结构,在色谱、水处理、生物医学等领域具有潜在的应用价值.

REFERENCES

- 1 Jitendra K P, Antonio N N, Hitoshi T. Polym Eng Sci, 2013, 53(1): 1 ~ 8
- 2 Zhou Y M, Jin Q, Zhu T W, Zhang Q Y, Ma T S. Cellul Chem Technol, 2012, 46(5-6): 319 ~ 329
- 3 Sheng Q Y, Ke Y X, Li K Y, Yu D P, Liang X M. J Chromatogr A, 2013, 1291: 56 ~ 63
- 4 Zhu H X, Jia S R, Wan T, Jia Y Y, Yang H J, Li J, Yan L, Zhong C. Carbohydr Polym, 2011, 86(4): 1558 ~ 1564
- 5 Metaxa A F, Efthimiadou E K, Boukos N, Kordas G. J Colloid Interface Sci, 2012, 384(1): 198 ~ 206
- 6 Liu J, Li Q, Su Y. Carbohydr. Polym, 2013, 94(1): 539 ~ 546
- 7 Brent S M, Kalpana D, Peter W N, Antonia K, Simeon D S. J Agric Food Chem, 2011, 59(24): 13277 ~ 13288
- 8 Zhou Yuanyuan(周圆圆), Xue Liwei(薛立伟), Mao Jifu(毛吉富), Cai Qing(蔡晴), Jin Riguang(金日光). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (1): 125 ~ 130
- 9 Choojin P, Yoon K H, Dong C H, Unyong J. Macromol Rapid Commun, 2010, 31(19): 1713 ~ 1718
- 10 Jaworek A. Powder Technol, 2007, 176(1): 18 ~ 35
- 11 Jaworek A. J Microencapsulation, 2008, 25(7): 443 ~ 468
- 12 Papadopoulou S K, Tsiptsias C, Pavlou A, Kaderides K, Sotiriou S, Panayiotou C. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2011, 387(1-3): 71 ~ 78
- 13 Wang H G, Liu Q W, Yang Q B, Li Y C, Wang W, Sun L, Zhang C Q, Li Y X. J Mater Sci, 2010, 45(4): 1032 ~ 1038
- 14 Wang Liang(王亮), Ding Chunmei(丁春梅), Zhu Ying(朱英), Wan Meixiang(万梅香), Jiang Lei(江雷). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (7): 752 ~ 757
- 15 Zheng J F, He A H, Li J X, Xu J, Han C C. Polymer, 2006, (47): 7095 ~ 7102
- 16 Huang L Y, Yu D G, Christopher B W, Zhu L M. J Mater Sci, 2012, (47): 1372 ~ 1377
- 17 Sui X F, Yuan J Y, Yuan W Z, Zhou M. Chem Lett, 2008, 37(1): 114 ~ 115
- 18 Qi H S, Sui X F, Yuan J Y, Wei Y, Zhang L N. Macromol Mater Eng, 2010, 295(8): 695 ~ 700
- 19 Kim C W, Frey M W, Marquez M, Joo Y L. J Polym Sci, 2005, 43(13): 1673 ~ 1683
- 20 Kulpinski P. J Appl Polym Sci, 2005, 98(4): 1855 ~ 1859
- 21 Paavo M, Manu L, Kari R. Carbohydr Polym, 2007, 68(1): 35 ~ 43
- 22 Enayati M, Chang M W, Bragman F, Edirisinghe M, Stride E. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2011, 382(1-3): 154 ~ 164

23 Jaworek A, Sobczyk A T. J Electrostatics, 2008, 66(3~4): 197~219
24 Babak V H, Behnam S, Mehdi R C, Esmail E. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2012, 401: 17~28
25 Barrero A, Lopez-Herrera J M, Boucard A, Loscertales I G, Marquez M. J Colloid Interface Sci, 2004, 272(1): 104~108
26 Elke S, Himanshu D, Lev B, Gregory C R, Hatton T A. Langmuir, 2011, 27(11): 6683~6688
27 Won K S, Ji H Y, Taek S L, Won H P. Polymer, 2004, 45(9): 2959~2966
28 Xie J W, Liang K L, Phua Y Y, Hua J S, Wang C H. J Colloid Interface Sci, 2006, 302(1): 103~112
29 Qi H S, Sui X F, Yuan J Y, Wei Y, Zhang L N. Macromol Mater Eng, 2010, 295(8): 695~700
30 Thompson C J, Chase G G, Yarin A L, Reneker D H. Polymer, 2007, 48(23): 6913~6922
31 Cara J Y, Laura A P, Penny J M. Biotechnol Bioeng, 2012, 109(6): 1561~1570

Preparation and Influencing Factors of Natural Cellulose
Microspheres *via* Electrospray

Jun Gu, Guan-cheng Zhou, Wei-bing Wu*, Mu-rong Gong, Hong-qi Dai

(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Pulp & Paper Science & Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

Abstract Regenerated cellulose microspheres were prepared by means of electrospraying technology from environmental-friendly NaOH/urea aqueous system. The effects of processing parameters including surface tension, electrostatic force, solution viscosity and flow rate on the morphology and size of cellulose microspheres were investigated. The properties of microspheres were characterized by SEM, FTIR and XRD. The results indicate that microspheres with small particle size were prepared from cellulose solutions with low value of surface tension. The particle size is related to the homogeneity of solution and the volatility of solvent system. There is an obvious decrease in the particle size with an increase in the electrostatic force, while the particle size increases with increasing flow rate. The shape of microspheres depends on solution viscosity significantly. With decreasing solution viscosity, the shape of particles may change from sphere to wedge and even strip. Meanwhile, the particle size decreases and size distribution increases. In addition, the regenerated cellulose microspheres have good porosity. The molecular structure of cellulose remains but the crystal structure changes from cellulose I into cellulose II in the process of dissolving and regenerating.

Keywords Electrospray, NaOH/urea aqueous system, Cellulose microspheres, Surface tension, Electrostatic force, Solution viscosity

* Corresponding author: Wei-bing Wu, E-mail: wbwu@njfu.edu.cn