

溶剂在高压静电纺丝中的作用

张玉军¹, 陆春², 陈平², 李建丰², 于祺²

(1. 哈尔滨工业大学理学院应用化学系, 150001)

(2. 大连理工大学化工学院高分子材料系, 116012)

摘要：高压静电纺丝技术是目前获得纳米纤维的重要方法之一，目前对该技术的理论研究较少，本文针对溶剂在高压静电纺丝中的作用，选择合适的聚合物（乙烯-乙醇嵌段共聚物 EVOH）及不同的溶剂进行研究，结果表明采用不同溶液所获得的纤维的直径不同，选择溶剂与分子链相互作用比较小的溶液，获得的纳米纤维的直径比较小，这对指导高压静电纺丝具有重要的意义。

关键词 高压静电纺丝，乙烯-乙醇嵌段共聚物(EVOH)，纳米纤维，黏度

高压静电纺丝的原理是利用高分子溶液在电场中极化、运动发生裂分来获得纳米纤维，在溶液裂分的过程中鞭动不稳定性起到关键的作用，正是由于鞭动不稳定性的存在使溶液被拉伸、裂分为更细的纤维[1, 2, 3]。目前对高压静电纺丝的研究主要集中在电纺纤维的结构和形态上[4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]，对静电纺丝的机理的研究比较少。本文选择合适的聚合物（乙烯-乙醇嵌段共聚物 EVOH），及两种不同的溶剂对高压静电纺丝中溶剂的作用进行研究。

实验部分

乙烯-乙醇嵌段共聚物 EVOH（约 56-71mol% 乙醇重复单元结构如图），
溶剂：1. 异丙醇/水； 2. DMAc

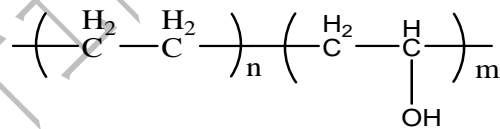


图 1. EVOH 结构

由溶液的粘度-温度曲线（图 3）可以看到，相同的浓度和温度条件下 EVOH/异丙醇/水溶液的粘度均高于 EVOH/ DMAc 溶液，可见 EVOH/异丙醇/水溶液中 EVOH 分子链与溶剂间的相互作用较大，并且该相互作用受温度影响较大，这表明体系中 EVOH 分子链与溶剂形成了氢键，这将在下文讨论。

本文联系作者：陆春，大连理工大学化工学院高分子材料系，116012
电话：0411-88993866 电子邮箱：luchun1024@126.com

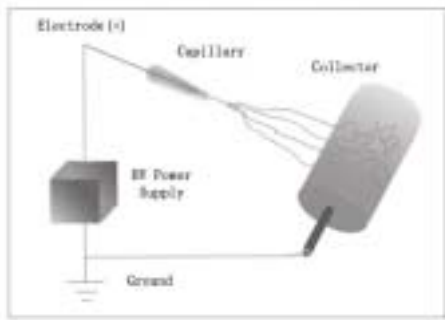


图 2. 高压静电纺丝实验装置

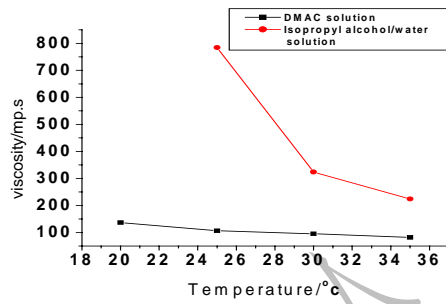


图 3. 两种不同溶液的粘度/温度曲线

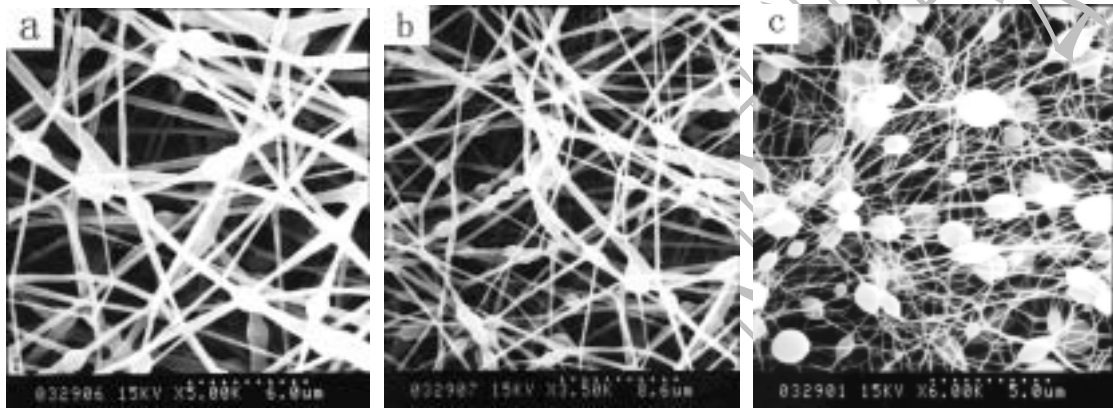


图 4. 电纺纤维无纺布电镜图

(a) 溶剂: 异丙醇/水, 溶液浓度: 10wt%; 纺丝电压 :15KV ;孔板距离(C-SD): 20cm。

(b) 溶剂: 异丙醇/水溶液浓度: 10wt%; 纺丝电压 : 20KV ; C-SD: 20cm。

(c) 溶剂: DMAc , 溶液浓度: 10wt%; 纺丝电压 : 15KV ; C-SD: 20cm。

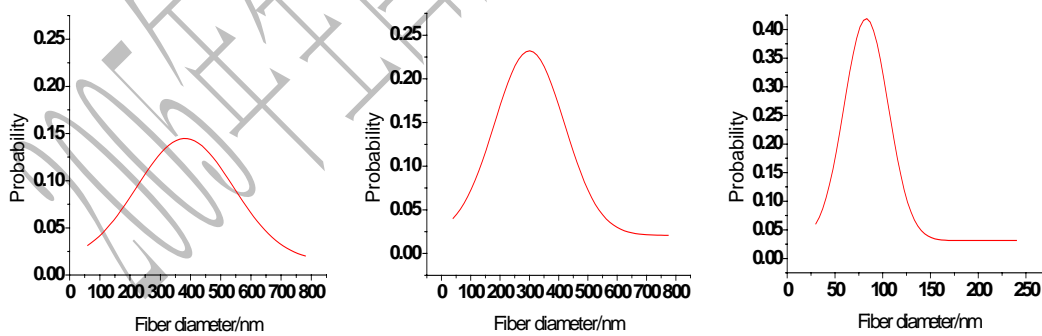


图 5 纤维的直径分布图

图 4(a) (b) 是以异丙醇/水为溶剂(浓度: 10wt% , 纺丝电压分别为 : 15 KV、20KV) 电镜图, 其纤维直径分布分别为 : 100-600nm、100-500nm , 可见增加纺丝电压纤维的直径变小、直径分布变窄。这说明纺丝电压的增加可增强纺丝过

程的不稳定性,使得溶液的裂分更彻底,可获得更细的纤维。图 4(c)是以 DMAc 为溶剂(浓度: 10wt%, 纺丝电压为 :15KV)的电镜图,由电镜图可见而采用 EVOH/DMAc 溶液的纤维直径为 50-120nm, 并且直径分布比较窄。

在本实验中两种溶剂均为 EVOH 的良溶剂,有文献报道在乙烯醇/NaCl/水的溶液中,乙烯醇分子链上的羟基与水分子形成氢键,使得分子链呈螺旋状结构 [12, 13], 分子链的刚性增大。EVOH 与乙烯醇结构相似,因此在 EVOH/异丙醇/水溶液中 EVOH 也会与水形成氢键,导致了分子链刚性增大,鞭动不稳定性较小;而在 DMAc 结构中虽存在酰胺结构也具有形成氢键的能力,但由于氨基上甲基的位阻效应降低了形成氢键的能力,因此分子链柔顺性比较大,鞭动不稳定性比较显著,所获得的纤维直径比较小。

结论

1. 增加静电纺丝的电压可以增加纺丝过程的不稳定性,纤维的直径下降,直径分布变窄。
2. 采用不同的溶剂所获得的纤维的直径不同,选取与分子链相互作用比较小的溶剂可获得直径小、分布窄的纳米纤维。

参考文献

1. Y.M. Shin, M.M. Hohman, M.P. Brenner. Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. *Polymer* 2001; 42: 9955-67.
2. D.H.Renker, W.Kataphinan, A.Theron, E.Zussman, A.L.Yarin. Nanofiber garlands of polycaprolactone by electrospinning. *Polymer* 2002; 43: 6785-6794
3. A.F.Spivak, Y.A.Dzenis, D.H. Reneker. A Model of Steady State Jet in the Electrospinning Process. *Mechanics Research Communications* 2000, 27(1): 37-42
4. H. Fong, I. Chun, D.H. Renker. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer* 1990; 40: 4585-92
5. Xinhua Zong, Shaofeng Ran, Dufei Fang. Control of structure, morphology and property in electrospun poly (glycolide-co-lactide) non-woven membranes via post-draw treatments. *Polymer* 2003, 44: 4959-4967
6. El-Refaie Kenawy, John M. Layman, Jessica R.Watkins. Electrospinning of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) fibers. *Biomaterials* 2003, 24: 907-913
7. Jason Lyons, Christopher Li, Frank Ko, Melt-electrospinning part I processing

-
- parameters and geometric properties. *Polymer* 2004, 45:7597-7603
8. Bin Ding, Eiji Kimura, Tomokazu Sato. Fabrication of blend biodegradable nanofibrous nonwoven mats via multi-jet electrospinning. *Polymer* 2004, 45: 1895-1902
 9. Zheng-Ming Huang, Y. Z. Zhang, S. Ramakrishna. Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers. *Polymer* 2004, 45: 5361-5368
 10. Angelo Pedicini, Richard J, Farris. Mechanical behavior of electrospun polyurethane. *Polymer* 2003, 44: 6857-6862
 11. Sachiko Sukigara, Milind Gandhi, Jonathan Ayutsede. Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning. Part 2. Process optimization and empirical modeling using response surface methodology. *Polymer* 2004; 45: 3701-3708
 12. Li H B, Zhang W K, Zhang X, et al. Single molecule force spectroscopy on poly (vinyl alcohol) by atomic force microscopy. *Macromol Rapid Commun* 1998; 19: 609-611
 13. Li H B, Zhang W K, Xu W Q, et al. Hydrogen bonding governs the elastic properties of poly (vinyl alcohol) in water: single- molecule force spectroscopic studies of PVA by AFM. *Macromolecules* 2000; 33: 465-469

The Function of Solvent in Electrospinning

ZHANG Yujun¹, LU Chun², LI Jianfeng², CHEN Ping², YU Qi²

(1. Dept. of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(2. Chemical School, Dalian University of technology, 116012)

Abstract Electrospinning technique has been recognized as an efficient method to manufacture nanofiber. At present, researches focus on the structure and morphology of the fiber, a few investigations have reported the mechanism of electrospinning. In our experiment, the function of solvent was studied, choosing appropriate polymer EVOH (Ethylene/vinyl alcohol copolymer) and different solvents. Results indicate that: diameters of fibers electrospun from different solvents were different; nano-fiber can be obtained choosing solvents with small interaction with the polymer.

Keywords: electrospinning, EVOH, nano-fiber, viscosity