

纳米多孔超高比表面积超细纤维

李新松 聂光宇

(东南大学化学化工系生物材料和药物释放实验室, 南京 210018. E-mail: lixs@seu.edu.cn)

摘要 采用电纺法制备超细纤维, 利用相分离沥滤机理致孔, 也称为“电纺-相分离-沥滤”法 (Electrospinning-Phase separation-Leaching, EPL), 制备纳米多孔超高比表面积超细纤维. 将聚丙烯腈 (PAN) 和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 溶于共溶剂中进行电纺, 获得共混物超细纤维, PAN 与 PVP 发生相分离, 利用 PVP 溶于水的特点沥滤洗出 PVP 而致孔. 采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察纤维表面和截面结构, 并用比表面测定仪测量超细纤维的比表面积. 结果显示, 纤维比表面积随电纺溶液中 PVP 含量增加而增大, 直径为 2130 nm PAN 多孔纤维的比表面积达到了 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上, 超细纤维的截面呈现多孔结构, 孔尺寸约 30 nm.

关键词 电纺 纳米多孔超细纤维 超高比表面积 相分离 聚丙烯腈 场发射扫描电子显微镜

超高比表面纤维材料在高效化学和生物吸附分离材料、催化载体、高效传感器、组织工程支架、细胞和药物分子载体、复合材料等方面有广泛的应用前景, 它的一些未被发现的有用性质可能进一步扩大其应用范围. 减小纤维直径或在纤维上造孔可以提高纤维比表面积. 当纤维直径为 100 nm 时, 比表面积约 $44 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右, 而普通纤维材料的比表面积仅 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右. 静电纺丝可以获得纤维直径在数纳米-数微米的超细或纳米纤维^[1,2], 但难以大量制造直径低于 100 nm 的纤维. 因此, 仅通过减小纤维直径获得具有超高比表面积的纤维材料是困难的. 而且, 直径太小的纤维材料的力学强度非常低, 应用范围将受限制. Bognitzki 采用 Sol-Gel 方法将二氧化钛复合到聚乳酸纤维表面, 获得了直径约数百纳米, 厚度约 200 nm 的二氧化钛中空超细纤维^[3]. Casper 等人^[4]利用一种所谓“breath figures”作用, 获得了表面孔径仅数十纳米的超细纤维. 由于“breath figure”作用是因为低沸点溶剂在电纺过程中蒸发导致纤维表面冷却, 使空气中的水蒸气凝结在纤维的表面, 从而在表面留下纳米孔结构. Zhao 等人^[5]在电纺制备乙基-腈乙基纤维素时观察到纤维表面和内部有许多孔洞. 这些方法可以获得特殊结构或功能的超细纤维材料, 并将提高纤维的比表面积, 其效果有待实验数据的验证.

相分离是制造普通多孔材料的常见方法^[6]. 相分离技术与静电纺丝技术结合起来制备超高比表面纤维材料将是一个很有意义的尝试, 至今未见论文报道. 本文采用电纺方法, 通过相分离沥滤机理, 制备

出超高比表面纤维材料, 并采用场发射扫描电子显微镜等先进方法对纤维的结构进行了探讨, 为制造纳米多孔超高比表面超细纤维材料寻找新途径, 从而为开发其潜在的应用奠定基础.

1 实验

聚丙烯腈 (PAN) 由上海纺织科学研究院提供, 分子量为 9 万. 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为进口分装, 牌号 K-30, 重均分子量约 4 万. 配制聚丙烯腈/聚乙烯吡咯烷酮/N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 三元体系溶液 4 份, 记为 S1000, S1005, S1010, S1020, 其中 PAN/PVP/DMF 的质量体积比 (g/g/mL) 分别为 10/0/90; 10/5/90; 10/10/90; 10/20/90, 用磁力搅拌器搅拌过夜, 直至溶液成为透明粘稠液体. 分别将溶液吸入到注射器中, 用自动电纺仪 (BDDL Auto-ESPIN 1, 仪器和控制软件由东南大学生物材料和药物释放实验室研制开发) 电纺, 调整液体流速 8 mL/h, 纺丝头与接受体之间的距离为 11.5 cm, 电压为 10 kV, 电纺纤维经真空干燥除去溶剂. 分别将纤维样品浸入水中, 用溶出仪 (ZRS - 8G 型, 天津大学无线电厂) 水洗 60 h 将 PVP 洗出, 干燥得到 PAN 多孔纤维, 分别记为 S1000NF, S1005NF, S1010NF, S1020NF. 根据水洗前后干燥纤维的质量差与投入的 PVP 之比计算 PVP 的洗出率. 用 FEI Sirion 场发射扫描电子显微镜 (FESEM, 荷兰飞利浦公司) 观察纤维几何结构、表面和截面精细结构, 统计 100 根纤维直径计算平均直径. 用 Micromeritics ASAP 2000 型比表面测定仪测定纤维的比表面积.

2 结果与讨论

聚丙稀腈/聚乙烯基吡咯烷酮的N,N-二甲基甲酰胺溶液在高压电场条件下电纺得到共混物超细纤维, 将共混物中的PVP用水沥洗除去, 得到PAN超细纤维. PVP洗出率见表 1, 洗出PVP得到的PAN多孔超细纤维场发射扫描电子显微镜照片见图 1. 由图 1 和表 1 可以看出, 在PVP洗出率都接近 90%的条件下, 随着电纺时PVP含量的增加, PAN纤维的直径增大. 这是因为, 虽然电纺溶液S1000, S1005, S1010, S1020 中 PAN的浓度相同, 但是随PVP含量增加, 电纺溶液的高分子浓度增加, 黏度增大, 最终导致PAN纤维直径增大^[7].

为了详细探讨 PAN 电纺纤维的结构, 采用场发射

扫描电子显微镜对纤维的表面进行高放大倍率观察, 结果见图 2. 纤维截面是将 PAN 纤维在液氮中冷冻剪切制得, 用电子显微镜进行观察, 结果见图 3. 由图 2 可见, 所有电纺纤维呈柱状结构, 纯 PAN 电纺纤维的表面比较光滑圆整, 沥滤除去 PVP 后的 PAN 多孔纤维的表面逐渐变得明显凹凸不平, 当 PAN/PVP 为 10/10 时, 表面出现层状结构, 特别是 PAN/PVP 为 10/20 时, PAN 纤维表面呈现“树皮”状结构. 通过观察 PAN 纤维截面(图 3), 发现纯 PAN 纤维截面没有明显孔洞, 而 PAN/PVP 为 10/20 的电纺纤维沥滤除去 PVP 后呈现多孔海绵状结构, 根据照片估测孔径约为 30 nm 左右, 显然, 这些微孔是 PVP 微区洗出后留下的.

上述结果表明, PAN/PVP 混合体系在电纺成纤

表 1 PAN 纳米多孔超高比表面积超细纤维的表征

多孔超细 PAN 纤维样品	PAN/PVP 投料质量比(g/g)	PVP 洗出率/%	纤维平均直径/nm	比表面积/m ² · g ⁻¹
S1000NF	10/0		407	7.08
S1005NF	10/5	94.3	770	22.49
S1010NF	10/10	91.4	1330	58.11
S1020NF	10/20	89.4	2130	72.31

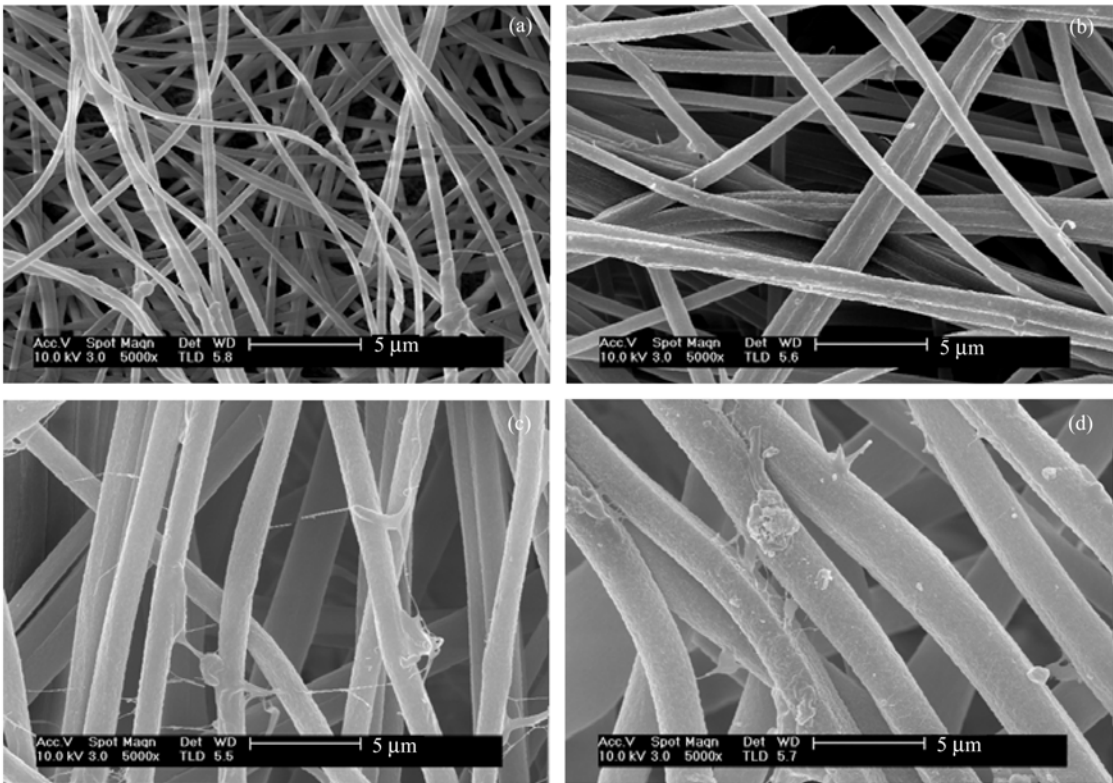


图 1 不同配比 PAN/PVP 电纺纤维在水中沥洗除去 PVP 后得到 PAN 多孔超细纤维的 FESEM 照片
PAN/PVP 质量比: (a)10/0; (b)10/5; (c)10/10; (d)10/20

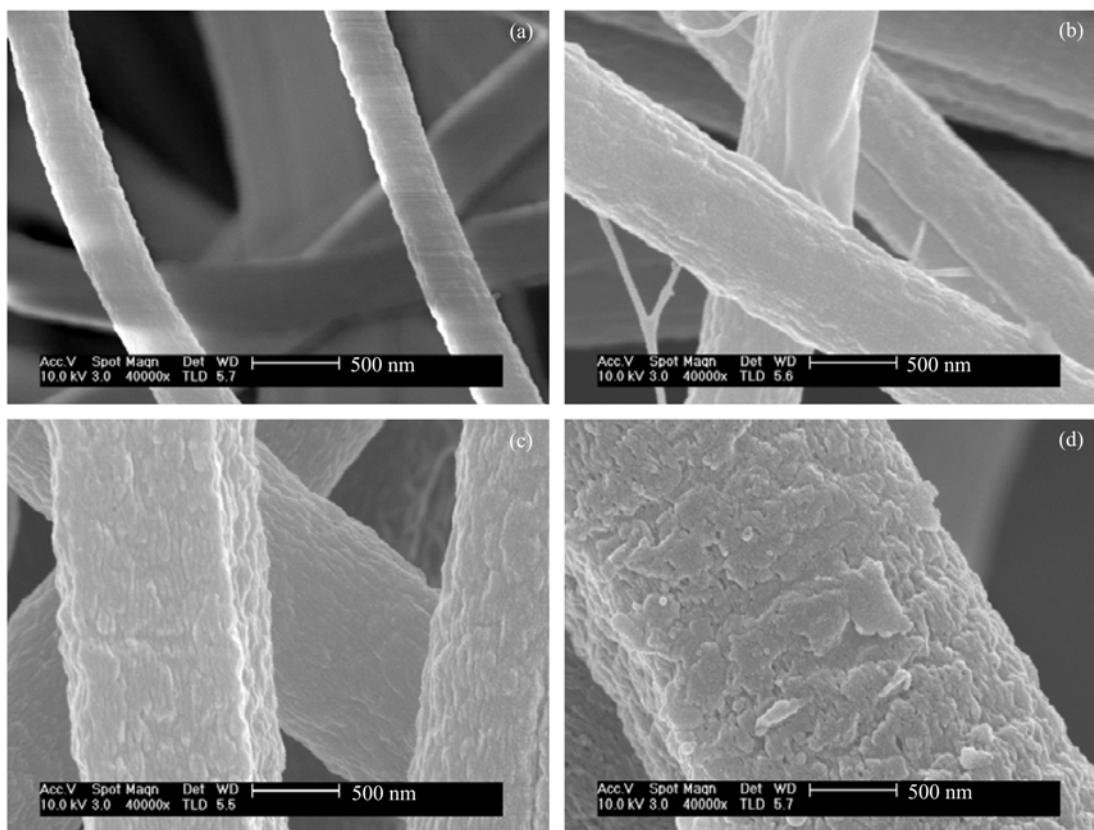


图2 不同配比 PAN/PVP 电纺纤维在水中沥滤除去 PVP 后得到的 PAN 多孔超细纤维表面的 FESEM 照片
PAN/PVP 质量比: (a)10/0; (b)10/5; (c)10/10; (d)10/20

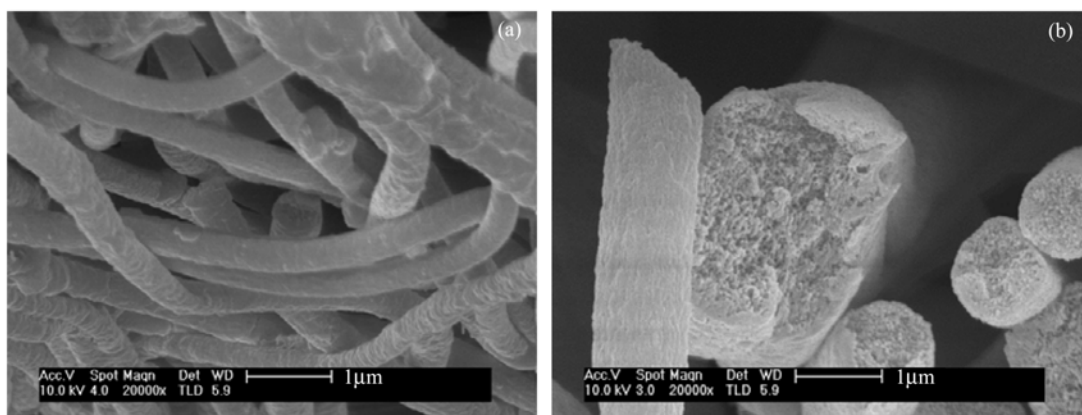


图3 超细纤维截面的 FESEM 照片

(a) PAN 纤维; (b) PAN/PVP 为 10/20 电纺纤维沥滤洗出 PVP 后的多孔 PAN 纤维

过程中发生相分离, 获得了具有 PVP 微区结构的共混物超细纤维, 纤维沥滤过程中 PVP 微区被洗出, 留下了 PAN 相, 得到表面呈凹凸不平或“树皮”状、截面呈多孔海绵状结构的 PAN 多孔纤维。

洗出 PVP 后的 PAN 多孔纤维的比表面积测定结

果见表 1。纤维平均直径为 407 nm 的电纺纯 PAN 纤维的比表面积为 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右, 与普通纤维材料相比 (比表面积仅 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右), 是一种高比表面积纤维。当 PVP 含量增加时, 纤维直径增大, 洗出 PVP 后的 PAN 纤维比表面积没有减小, 反而显著增加。当

PAN/PVP 达到 10/20 时, 纤维直径约 2130 nm, 而 PAN 纤维的比表面积却达到了 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上. 显然, 这是由于相分离导致电纺纤维中有大量 PVP 微区结构, 经水洗除去后留下了大量纳米孔, 最终获得了纳米多孔超高比表面积超细纤维材料. 用于致孔的 PVP 水溶性高分子可以称为纳米致孔剂. 因此, 电纺与相分离沥滤法结合, 可以制造纳米多孔超高比表面积超细纤维材料.

本文将制备纳米多孔超高比表面积超细纤维的方法称为“电纺-相分离-沥滤”法 (Electrospinning-Phase separation-Leaching, EPL). 根据上述结果可以推测, 采用电纺方法制备出纤维直径更小、PVP 含量更高的 PAN 电纺纤维, 将获得比表面积更高的纳米多孔超高比表面积纤维材料. 采用不同的不溶于水的高分子和 PVP 等水溶性高分子混合体系, 应用电纺相分离沥滤机理可以获得各种纳米多孔超高比表面积纤维材料. 采用不同分子量的水溶性高分子作为致孔剂甚至可以控制纳米孔的大小. 本实验室正在继续研究有关电纺相分离原理和纳米孔结构等.

致谢 本工作为江苏省科技厅高技术研究基金(批准号: BG2002002, BG2001033)、江苏省南京市科学基金(批准号:

200301046)和东南大学防 SARS 专项基金资助项目.

参 考 文 献

- 1 Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(15): 2235~2253
- 2 杨清彪, 王策, 洪有良, 等. 聚丙烯腈纳米纤维的再细化. *高等学校化学学报*, 2004, 25(3): 589~591
- 3 Bognitzki M, Czado W, Frese T, et al. Nanostructured fibers via electrospinning. *Adv Mater*, 2001, 13(1): 70~72[DOI]
- 4 Casper C L, Stephens J S, Tassi N G, et al. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules*, 2004, 37(2): 573~578[DOI]
- 5 Zhao S L, Wu X H, Wang L G, et al. Electrospinning of ethyl-cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91(1): 242~246[DOI]
- 6 Matsuyama H, Takida Y, Maki T, et al. Preparation of porous membrane by combined use of thermally induced phase separation and immersion precipitation. *Polymer*, 2002, 43(19): 5243~5248[DOI]
- 7 Zong X H, Kim K, Fang D F, et al. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*, 2002, 43(16): 4403~4412[DOI]

(2004-08-10 收稿, 2004-10-08 收修改稿)