



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106381532 A

(43)申请公布日 2017. 02. 08

(21)申请号 201611021134.7

(22)申请日 2016.11.21

(71)申请人 上海理工大学

地址 200093 上海市杨浦区军工路516号

(72)发明人 余灯广 张瑶瑶 张玲玲 张曼

郑招斌

(74)专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司

31001

代理人 吴宝根

(51) Int. Cl.

D01D 5/00(2006.01)

D01F 6/54(2006.01)

D01F 1/10(2006.01)

D01F 2/00(2006.01)

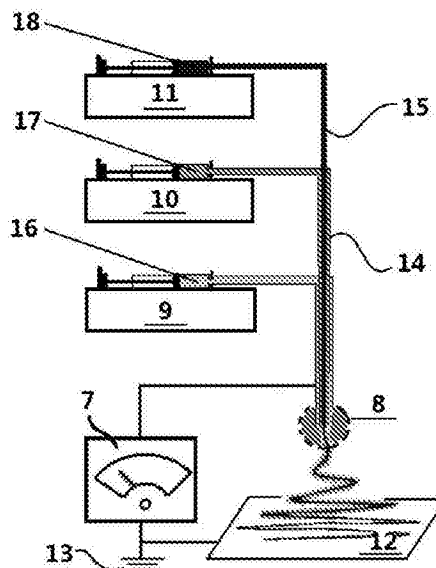
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

具有材料梯度分布特征纳米纤维的电纺制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种具有材料梯度分布特征纳米纤维的电纺制备方法,采用可纺的聚合物溶液为母液,将母液均分为三个部分;在三部分母液中按含量依次递减或递增加入添加物,搅拌均匀,组成内、中、外层工作流体,并对应装入内、中、外流体注射器;三个流体注射器与一个三级同轴纺丝头连接,三种工作流体分别流入三级同轴纺丝头的同轴毛细管,三级同轴纺丝头在高压静电的作用下,产生具有材料梯度分布特征的纳米纤维,并通过铝箔包裹纸板接收。制备工艺简单,单步有效、制备的纳米纤维内/中/外三层结构清晰、而且纳米直径小、线性好、直径分布均匀、纤维表面光滑。该材料梯度分布结构特征能够为众多新型纳米材料的设计和制备提供有效实施方法。



1. 一种具有材料梯度分布特征纳米纤维的电纺制备方法,其特征在于,具体包括如下步骤:

1) 搭建制备装置:三级同轴纺丝头由大小不同的内、中、外三层同轴毛细管构成,内层流体注射泵和中间流体注射泵上对应固定安装有内层和中间流体注射器,内层和中间流体注射器均通过高弹性硅胶软管与三级同轴纺丝头中的内层毛细管和中间层毛细管相连接;外层流体注射泵上固定安装的外层流体注射器直接与三级同轴纺丝头中的外层毛细管相连接,高压发生器和三级同轴纺丝头连接,三级同轴纺丝头出口下端有用铝箔包裹的硬纸板做成的纤维接收平板;

2) 采用可纺的聚合物溶液配成母液,并将配好后的母液均分为三个部分;

3) 在三部分母液中按含量依次递减或递增加入添加物,搅拌均匀,组成内、中、外层工作流体,并对应装入内、中、外三个流体注射器;

4) 开启高压发生器,通过三台注射泵分别控制三级同轴纺丝头中三层流体的注入速度,在高压静电的作用下,以三级同轴纺丝头出口为模版,制备出具有材料梯度分布特征的纳米纤维,并通过纤维接收平板接收。

2. 根据权利要求1所述具有材料梯度分布特征纳米纤维的电纺制备方法,其特征在于,所述具有材料梯度分布特征的纳米纤维的三层工作流体的调配:将66克乙基纤维素放入300克乙醇中,配成具有良好纺丝性能的母液,将上述母液均分为三个部分,在其中分别加入聚乙烯吡咯烷酮8克、4克和1克,经过搅拌均匀成透明共溶溶液,分别用作内层、中间层和外层的工作流体;

所述调配后步骤4)控制要求:通过三台注射泵调控内层、中间层、外层流体的流速分别为0.5、0.5、1.0 mL/h,纤维接收平板与三级同轴纺丝头出口距离为15 cm,高压静电发生器电压15 kV,环境温度为 23 ± 1 °C,环境湿度为 $54 \pm 4\%$,在该条件下即可制得聚乙烯吡咯烷酮径向从内往外依次递减的乙基纤维素纳米纤维。

3. 根据权利要求1所述具有材料梯度分布特征纳米纤维的电纺制备方法,其特征在于,所述具有材料梯度分布特征的纳米纤维的三层工作流体的调配:将45克聚丙烯腈放入300克N,N-二甲基甲酰胺中,配成具有良好纺丝性能的母液,将上述母液均分为三个部分,在其中分别加入分子量10000聚乙二醇8克、4克和1克,经过搅拌均匀成透明共溶溶液,分别用着外层、中间层和内层的工作流体;

所述调配后步骤4)控制要求:通过三台注射泵调控内层、中间层、外层流体的流速分别为0.5、0.5、1.0 mL/h,纤维接收平板与三级同轴纺丝头出口距离为15 cm,高压静电发生器电压20 kV,环境温度为 24 ± 1 °C,环境湿度为 $61 \pm 5\%$,在该条件下即可制得聚乙二醇径向从内向外递增分布的聚丙烯腈纳米纤维。

具有材料梯度分布特征纳米纤维的电纺制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型纳米材料制备,特别涉及一种具有材料梯度分布特征纳米纤维的电纺制备方法。

背景技术

[0002] 高压静电纺丝技术(电纺)是一种自上而下(top-down)的纳米制造技术,通过外加电场力克服喷头尖端液滴的液体表面张力和粘弹力而形成射流,在静电斥力、库仑力和表面张力共同作用下,被雾化后的液体射流被高频弯曲、拉延、分裂,在几十毫秒内被牵伸千万倍,经溶剂挥发或熔体冷却在接收端得到纳米级纤维。该技术工艺过程简单、操控方便、选择材料范围广泛、可控性强、被认为是最有可能实现连续纳米纤维工业化生产的一种方法,应用该技术制备功能纳米纤维具有良好的前景。

[0003] 在所有的“top-down”纳米制造技术中,电纺技术的最优势特点是可以宏观层次纺丝头结构的设计,单步有效地制备具有相应微观结构特征的纳米纤维,如通过内外两层套管结构纺丝头制备芯鞘结构纳米纤维(DG Yu,LM Zhu,C Branford-White,JH Yang,X Wang, Y Li, W Qian. Solid dispersions in the form of electrospun core-sheath nanofibers. International Journal of Nanomedicine, 2011, 6: 3271-3280.)、通过并排两根毛细管为纺丝头制备并列结构纳米纤维(Jalani G, Jung CW, Lee JS,Lim DW.Fabrication and characterization of anisotropic nanofiber scaffolds for advanced drug delivery systems. International journal of nanomedicine,2014, 9 (Suppl 1), 33.)。但是电纺技术的该优势特点目前才刚刚开始,目前普遍研究报道的为两股流体的操控制备具有二级结构特征的微纳米产品。但是更多的具有复杂结构特征的微纳米纤维(如三级芯鞘结构特征纳米纤维)和它们的多流体电纺制备方法有待进一步研究开发。

发明内容

[0004] 本发明是针对复杂结构特征的微纳米纤维缺少合适的制备方法的问题,提出了一种具有材料梯度分布特征纳米纤维的电纺制备方法,该方法可以调控电纺聚合物纳米纤维内部成分按照径向从外到内呈梯度增大或梯度减小的特征进行分布。

[0005] 本发明的技术方案为:一种具有材料梯度分布特征纳米纤维的电纺制备方法,具体包括如下步骤:

1)搭建制备装置:三级同轴纺丝头由大小不同的内、中、外三层同轴毛细管构成,内层流体注射泵和中间流体注射泵上对应固定安装有内层和中间流体注射器,内层和中间流体注射器均通过高弹性硅胶软管与三级同轴纺丝头中的内层毛细管和中间层毛细管相连接;外层流体注射泵上固定安装的外层流体注射器直接与三级同轴纺丝头中的外层毛细管相连接,高压发生器和三级同轴纺丝头连接,三级同轴纺丝头出口下端有用铝箔包裹的硬纸板做成的纤维接收平板;

2) 采用可纺的聚合物溶液配成母液,并将配好后的母液均分为三个部分;

3) 在三部分母液中按含量依次递减或递增加入添加物,搅拌均匀,组成内、中、外层工作流体,并对应装入内、中、外三个流体注射器;

4) 开启高压发生器,通过三台注射泵分别控制三级同轴纺丝头中三层流体的注入速度,在高压静电的作用下,以三级同轴纺丝头出口为模版,制备出具有材料梯度分布特征的纳米纤维,并通过纤维接收平板接收。

[0006] 所述具有材料梯度分布特征的纳米纤维的三层工作流体的调配:将66克乙基纤维素放入300克乙醇中,配成具有良好纺丝性能的母液,将上述母液均分为三个部分,在其中分别加入聚乙烯吡咯烷酮8克、4克和1克,经过搅拌均匀成透明共溶溶液,分别用作内层、中间层和外层的工作流体;

所述调配后步骤4)控制要求:通过三台注射泵调控内层、中间层、外层流体的流速分别为0.5、0.5、1.0 mL/h,纤维接收平板与三级同轴纺丝头出口距离为15 cm,高压静电发生器电压15 kV,环境温度为 23 ± 1 °C,环境湿度为 $54 \pm 4\%$,在该条件下即可制得聚乙烯吡咯烷酮径向从内往外依次递减的乙基纤维素纳米纤维。

[0007] 所述具有材料梯度分布特征的纳米纤维的三层工作流体的调配:将45克聚丙烯腈放入300克N,N-二甲基甲酰胺中,配成具有良好纺丝性能的母液,将上述母液均分为三个部分,在其中分别加入分子量10000聚乙二醇8克、4克和1克,经过搅拌均匀成透明共溶溶液,分别用着外层、中间层和内层的工作流体;

所述调配后步骤4)控制要求:通过三台注射泵调控内层、中间层、外层流体的流速分别为0.5、0.5、1.0 mL/h,纤维接收平板与三级同轴纺丝头出口距离为15 cm,高压静电发生器电压20 kV,环境温度为 24 ± 1 °C,环境湿度为 $61 \pm 5\%$,在该条件下即可制得聚乙二醇径向从内向外递增分布的聚丙烯腈纳米纤维。

[0008] 本发明的有益效果在于:本发明具有材料梯度分布特征纳米纤维的电纺制备方法及装置,制备工艺简单,单步有效、制备的纳米纤维内/中/外三层结构清晰、而且纳米直径小、线性好、直径分布均匀、纤维表面光滑。该梯度结构特征能够为众多新型纳米材料的设计和制备提供有效实施方法。

附图说明

[0009] 图1 为本发明使用的三级同轴纺丝头示意图;

图2 为本发明三级同轴电纺技术实施装置示意图;

图3为本发明具有材料梯度分布特征的纳米纤维的电纺过程拍摄图;

图4为本发明具有材料梯度分布特征的纳米纤维的扫描电子显微镜图;

图5为本发明具有材料梯度分布特征的纳米纤维的透射电子显微镜图。

具体实施方式

[0010] 具有材料梯度向外递减分布特征的纳米纤维,本发明使用的三级同轴纺丝头如图1所示,由大小不同的内、中、外三层同轴毛细管构成,包括:外层毛细管1,中间层毛细管2,内层毛细管3,外层毛细管1末端橡胶入口接头4,内、中毛细管2、3末端的凸环接头5和用于固定的胶粘剂环氧树脂6。三级同轴电纺技术实施装置图如图2所示,包括高压发生器7、

三级同轴纺丝头8、外层流体注射泵9、中间流体注射泵10、内层流体注射泵11、纤维接收板12,接地13,中间层流体输送高弹性硅胶软管14,内层流体输送高弹性硅胶软管15。

[0011] 内层流体注射泵11和中间流体注射泵10上分别安装有内层流体注射器18和中间流体注射器17,注射器内装内层和中间层工作流体,注射器分别通过高弹性硅胶软管15和高弹性硅胶软管14与三级同轴纺丝头8中的内层毛细管和中间层毛细管相连接。外层流体注射泵9上安装外层流体注射器16,注射器内装外层工作流体,三级同轴纺丝头8的外层毛细管直接连接在外层流体注射器。所述的高压发生器7和所述的三级同轴纺丝头8连接,所述的三级同轴纺丝头8下端设置有一个接收板12,接收板12上设有接地13。纤维接收平板12为铝箔包裹的硬纸板。

[0012] 三层工作流体的调配:将66克乙基纤维素放入300克乙醇中,配成具有良好纺丝性能的母液。将上述母液均分为三个部分,在其中分别加入聚乙烯吡咯烷酮8克、4克和1克,经过搅拌均匀成透明共溶溶液,分别用作内层、中间层和外层的工作流体。

[0013] 三级同轴高压静电纺丝过程:将上述调配好的三种工作流体分别装入内层、中间层和外层工作流体的注射器中,按照实施装置图1连接各层流体到三级同轴纺丝头8中,接通三级同轴纺丝头8和高压静电发生器7。

[0014] 按照如下工艺条件参数实施三级同轴高压静电纺丝工艺:内层/中间层/外层流体流量为0.5/0.5/1.0 mL/h,接收板离三级同轴纺丝头5喷丝口距离为15 cm,高压静电发生器电压15 kV。环境温度为 (23 ± 1) °C,环境湿度为 $54 \pm 4\%$ 。纤维通过接地的铝箔包裹纸板进行收集。在上述工作条件下,对电纺过程进行原位放大拍摄,结果如图3所示,从三级同轴纺丝头8出来的三层流体共同形成一个复合泰勒锥体,锥体的顶端发出一个直线射流。

[0015] 具有材料梯度分布特征的纳米纤维的分析表征:采用场扫描电镜(FESEM)对上述所制备纤维进行表面喷金后观察,结果如图4所示。所制备的纤维呈现良好的线性状态、没有串珠结构发生、纤维表面光滑、纤维堆积均匀。直径为 540 ± 70 nm,分布比较均匀,直径分布比较集中。

[0016] 采用高分辨透射电子显微镜(TEM)对所制备纤维内部结构进行观察,结果如图5所示,纳米纤维的内/中/外三层结构清晰。

[0017] 具有材料梯度向外递增分布特征的纳米纤维

按图2安装三级同轴电纺技术的实施装置。将45克聚丙烯腈放入300克N,N-二甲基甲酰胺中,配成具有良好纺丝性能的母液。将上述母液均分为三个部分,在其中分别加入分子量10000聚乙二醇8克、4克和1克,经过搅拌均匀成透明共溶溶液,分别用着外层、中间层和内层的工作流体。将上述三种工作流体分别装入外层、中间层和内层工作流体的注射器中,按照实施装置图2连接各层流体到三级同轴纺丝头中,接通高压纺丝头和高压静电发生器。按照如下工艺条件参数实施三级同轴高压静电纺丝工艺:外层/中间/内层流体流量为0.5/0.5/1.0 mL/h,接收板离喷丝口距离为15 cm,电压20 kV。环境温度为 (24 ± 1) °C,环境湿度为 $61 \pm 5\%$ 。纤维通过接地的铝箔包裹纸板进行收集。所制备的纳米纤维具有聚乙二醇径向从内向外递增分布特征。

[0018] 本发明采用三级同轴电纺工艺制备;所制备的纳米纤维由内外包裹的三级芯鞘结构特征;纤维聚合物基材中的添加成分具有梯度特征分布;该梯度特征是指从内层到外层,纤维中添加物呈梯度增大或减小。

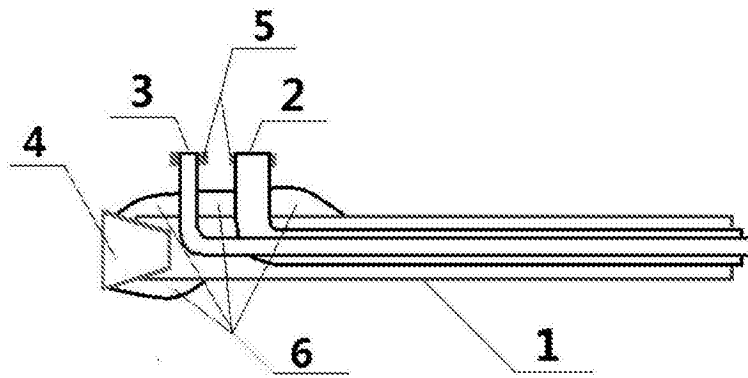


图1

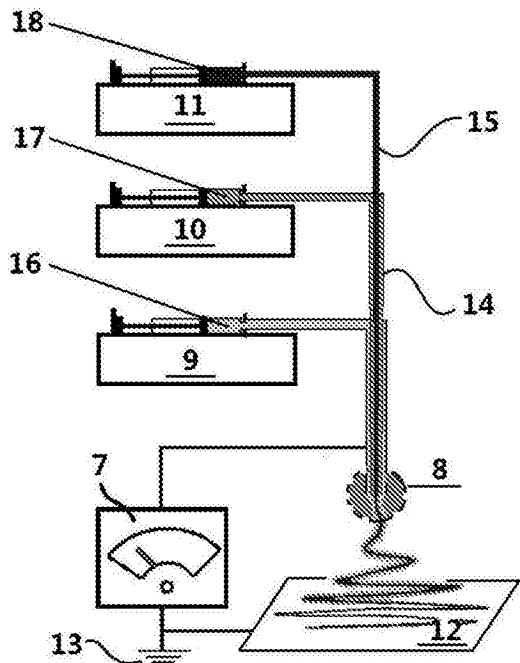


图2



图3

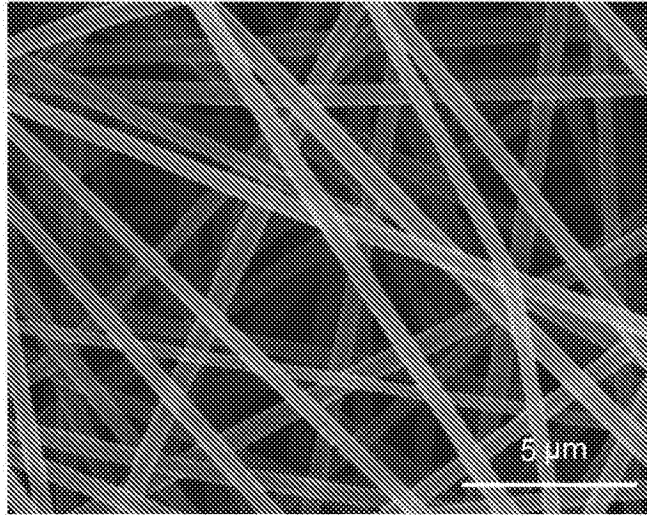


图4

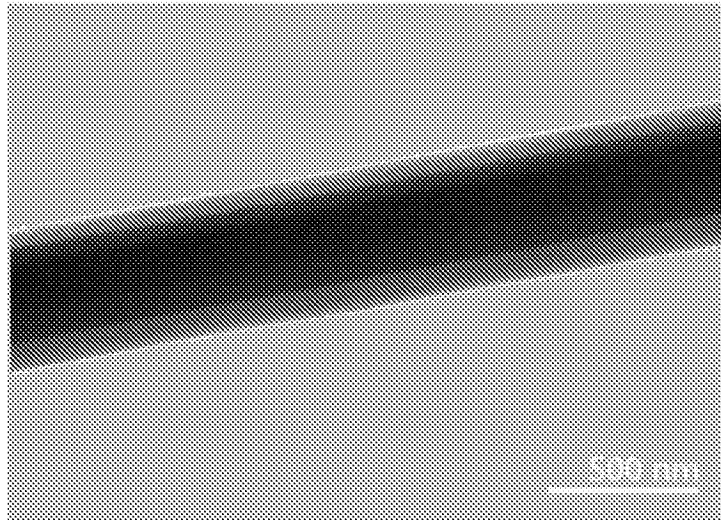


图5