

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101314869 B

(45) 授权公告日 2010.09.29

(21) 申请号 200810113839.0

(22) 申请日 2008.05.30

(73) 专利权人 国家纳米科学中心

地址 100190 北京市海淀区中关村北一条
11 号

(72) 发明人 蒋兴宇 仰大勇 张东舟 蒋君乐

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理
有限公司 11280

代理人 高存秀

(51) Int. Cl.

D01D 5/00(2006.01)

D01D 13/02(2006.01)

G05D 23/22(2006.01)

审查员 郭会勇

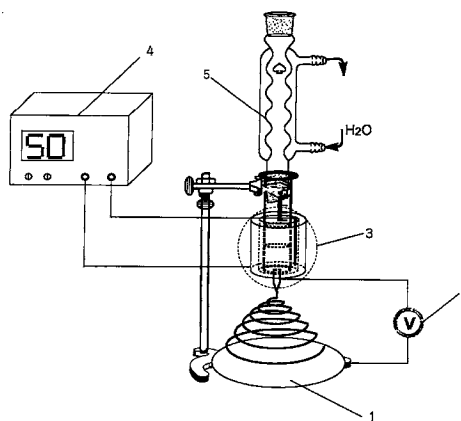
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种制备高分子纳米纤维的装置和纺丝方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备高分子纳米纤维的装置和纺丝方法,该装置包括:喷嘴与喷丝管连接,并与高压发生器正极或负极电连接,导电接收板与高压发生器的负极或正极电连接;一冷凝管下端口与喷丝管的上端口密封安装;加热线圈设在喷丝管的外与喷丝管紧密包裹,温度传感器在加热线圈与喷丝管之间并贴住喷丝管,温度反馈控制器分别与温度传感器和加热线圈电连接。接收温度传感器测得的温度信号并调控加热线圈的工作,使盛装高分子溶液处于预先设定好的温度。该方法将高分子材料配制的高分子溶液,盛装在喷丝管中,通过温度反馈控制器将高分子溶液加热到预设温度;加载电压,高分子纳米纤维在电场力的作用下从喷嘴流出,收集在接收板上。



1. 一种制备高分子纳米纤维的装置,包括导电接收板(1)、高压发生器(2)、用于盛装高分子溶液的喷丝管(9)和喷嘴(6);所述的喷嘴(6)密闭安装在所述的喷丝管(9)的末端,该喷嘴(6)与所说的高压发生器(2)正极或负极电连接,所述的导电接收板(1)与所说的高压发生器(2)的负极或正极电连接;其特征在于:还包括温度传感器(10)、加热线圈(7)、冷凝管(5)和温度反馈控制器(4);所述的冷凝管(5)安装在固定支架上,该冷凝管(5)的下端口与所述的喷丝管(9)的上端口密封安装;所述的加热线圈(7)设置在所述的喷丝管(9)的外侧、并将喷丝管(9)紧密包裹,所述的温度传感器(10)置于所述的加热线圈(7)与喷丝管(9)之间的间隙并紧密贴住喷丝管(9),所述的温度反馈控制器(4)分别与所述的温度传感器(10)和所述的加热线圈(7)电连接;所述的温度传感器(10)测量加热线圈(7)的温度信号,并通过温度反馈控制器(4)调控加热线圈(7)的工作,工作温度范围为 $20 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

2. 按权利要求1所述的制备高分子纳米纤维的装置,其特征在于,所述的导电接收板(1)是用导电金属板制作,该导电金属板为铝箔或铜箔。

3. 按权利要求1所述的制备高分子纳米纤维的装置,其特征在于,所述的温度反馈控制器(4)为一可将温度控制在 $20 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的电路,其正负误差在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 之内。

4. 按权利要求1所述的制备高分子纳米纤维的装置,其特征在于,所述的喷嘴(6)为一根磨平的导电金属针头。

5. 按权利要求1所述的制备高分子纳米纤维的装置,其特征在于,所述的温度传感器(10)为标准热电偶温度传感器。

6. 按权利要求1所述的制备高分子纳米纤维的装置,其特征在于,所说的高压发生器(2)为一工作电压为 $5 \sim 50\text{kV}$ 的电压发生器。

7. 按权利要求1所述的制备高分子纳米纤维的装置,其特征在于,所述的喷嘴(6)到导电接收板(1)之间的距离为 $5 \sim 30\text{cm}$ 。

8. 一种应用权利要求1所述的制备高分子纳米纤维的装置,进行制备高分子纳米纤维的方法,包括以下步骤:

1). 根据所需喷丝种类和所要求的纳米纤维参数配制高分子溶液,将高分子溶液进行磁力搅拌5-10小时,配制成透明、分散均匀的高分子溶液;

其中,所配制高分子溶液是浓度为 $20\text{wt}\%$ 的透明聚偏氟乙烯高分子溶液、浓度为 $15\text{wt}\%$ 的透明聚乙烯醇溶液、浓度为 $14\text{wt}\%$ 的透明聚碳酸酯溶液或浓度为 $10\text{wt}\%$ 的聚甲基丙烯酸甲酯透明溶液;

2). 将步骤1)制备的高分子溶液在预设温度下搅拌 $1 \sim 2$ 小时,制成预设温度下的高分子溶液;

3). 启动本发明的制备高分子纳米纤维的装置电源,加热喷丝管(9),并调整喷嘴(6)到导电接收板(1)之间的距离为 $5 \sim 30\text{cm}$;通过温度传感器(10)、加热线圈(7)和温度反馈控制器(4),将喷丝管(9)的温度控制在 $20 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 预设高分子溶液纺丝温度内;

4). 将步骤2)制备的预设温度下的高分子溶液转移到喷丝管(9)中,施加 $5 \sim 50\text{kV}$ 的高电压,进行电纺,电纺丝收集在导电接收板(1)上。

一种制备高分子纳米纤维的装置和纺丝方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备高分子纳米纤维的装置和方法,具体是涉及一种通过在电纺丝喷丝管和喷嘴局域加入加热装置和温度反馈系统,来调节电纺过程中的高分子溶液温度,从而达到精细调节高分子纳米纤维的制备装置和方法。

背景技术

[0002] 一维纳米材料因为其独特的物理化学性质,在最近十年的时间里逐渐引起人们的重视。在诸多一维纳米材料的分支中,高分子纳米纤维因为其应用范围广泛、制备方式简单等诸多优点而引起人们极大重视。在各种制备高分子纳米纤维的方法中,电纺法因为其需求条件简单、可制备材料多样、制备过程简单、产量高、便于大规模生产等许多优点,在最近几年逐渐成为一种常规的制备高分子纳米纤维的手段,并被应用于组织工程、光电子器件、生物芯片、环境保护和新型能源等领域(参考文献:A. Greiner and J. H. Wendorff, *Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 2-36)。

[0003] 用电纺法制备高分子纳米纤维的基本过程是用高电压使高分子溶液或熔体从注射器针尖高速喷出,在加速电场的作用下被拉成直径为纳米级的纤维材料。但是,由于可以被应用于电纺过程的高分子材料有许多种类,而每种材料由于其本身分子结构、电导率、粘度和表面张力系数的不同,需要有各自特定的成纺条件才能在电纺过程中形成形貌较为均一的纳米纤维。在这些调节电纺过程的条件中,温度是一个很重要的参数,特别对于温度敏感的高分子材料,温度的调控成为成功电纺的决定因素。温度对高分子溶液的粘度有很大影响;室温下,部分高分子溶液的粘度较大,因而溶液难以从喷嘴喷出,导致溶液成纺性差、产率低、纺丝形貌不佳。因此,控制电纺过程中高分子溶液的温度,对高分子溶液的成纺性和纺丝形貌都有极为关键的作用。现在常用的调控电纺温度的方法是将整个电纺装置置于一个相对密闭的空间里,将整个空间内部温度升高到所需要的温度(参考文献: Jianfen Zheng, Aihua He, Junxin Li and Charles C. Han, *Polymorphism Control of Poly(vinylidene fluoride) through Electrospinning*, *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 2159-2162)。这种方法能够满足粗略的控温要求,控温范围相对较小,一般不超过 80 摄氏度。而且这种方法装置过于复杂,不能充分利用加热装置消耗的能量;同时,由于整个空间需要全部被控温装置加热,因此温度的调控较为缓慢,且喷丝管和喷嘴局域的温度调节不够精细。这就需要我们找到一种装置简单,且能够在电纺溶液局域精细调控温度的方法,这样才能更好地调控电纺过程,更有效地控制纳米纤维表面形貌和成纺性,使得大规模可控制备高分子纳米纤维成为可能。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于:克服现有加热电纺装置只能粗略地控温,而且控温范围相对较小,一般不超过 80 摄氏度的不足,从而提供一种能够在高分子溶液、喷丝管和喷嘴部分

进行局域调节温度的装置,可充分利用加热装置消耗的能量,以精细控制电纺温度,达到有效操控高分子电纺的成纤性和纳米纤维表面形貌的目的,同时本装置还有仪器简单、占用空间小、操作方便、成本低廉和节约能源。

[0005] 本发明的目的之二,还在于提供一种应用本发明的纺丝装置,对纺丝装置中的局域温度精细可调来进行高分子溶液电纺,以制备出均匀的高分子纳米纤维的方法,其高分子纳米纤维直径可以达到 50nm-2 μ m。

[0006] 本发明的目的是这样实现的:

[0007] 本发明提供局域温度精细可调的制备高分子纳米纤维的装置,包括:导电接收板 1、高压发生器 2、用于盛装高分子溶液的喷丝管 9 和喷嘴 6;所述的喷嘴 6 密闭安装在所述的喷丝管 9 的末端,该喷嘴 6 与所说的高压发生器 2 正极或负极电连接,所述的导电接收板 1 与所说的高压发生器 2 的负极或正极电连接;其特征在于:还包括温度传感器 10、加热线圈 7、冷凝管 5 和温度反馈控制器 4;所述的冷凝管 5 安装在固定支架上,该冷凝管 5 的下端口与所述的喷丝管 9 的上端口密封安装;所述的局域加热线圈 7 设置在所述的喷丝管 9 的外侧、并将喷丝管 9 紧密包裹,所述的温度传感器 10 置于所述的加热线圈 7 与喷丝管 9 之间的间隙并紧密贴住喷丝管 9,所述的温度反馈控制器 4 分别与所述的温度传感器 10 和所述的加热线圈 7 电连接。所述的接收温度传感器 10 测得的温度信号并调控域加热线圈 7 的工作,保证盛装高分子溶液的喷丝管 9 及其内部的高分子溶液 8 处于预先设定好的温度。冷凝管 5 保证加热过程中溶剂不挥发至外界,以保持溶液的均一性。所述的高分子溶液 8 的温度通过温度传感器 10、局域加热线圈 7 和温度反馈控制器 4 精细控制,可控温度范围为 20 ~ 300 $^{\circ}$ C。

[0008] 在上述技术方案中,所述的导电接收板 1 是用导电金属板制作,该导电金属板为铝箔或铜箔。

[0009] 在上述技术方案中,所述的温度反馈控制器为一可将温度控制在 20 ~ 300 $^{\circ}$ C 的电路,其正负误差在 $\pm 1^{\circ}$ C 之内。

[0010] 在上述技术方案中,所述的喷嘴为一根磨平的导电金属针头,例如不锈钢注射针头。

[0011] 在上述技术方案中,所述的温度传感器为标准热电偶温度传感器。

[0012] 在上述技术方案中,所说的高压发生器为一工作电压为 5 ~ 50kV 的电压发生器。

[0013] 在上述技术方案中,所述的喷嘴到导电接收板之间的距离为 5 ~ 30cm。

[0014] 本发明提供应用制备高分子纳米纤维的装置,进行制备高分子纳米纤维的纺丝方法,具体包括以下步骤:

[0015] 1). 根据所需喷丝种类和所要求的参数配制高分子溶液,将高分子溶液进行磁力搅拌 5-10 小时,配制成透明、分散均匀的高分子溶液;

[0016] 其中,所配制高分子溶液是浓度为 20wt% 的透明聚偏氟乙烯高分子溶液、浓度为 15wt% 的透明聚乙烯醇溶液、浓度为 14wt% 的透明聚碳酸酯溶液或浓度为 10wt% 的聚甲基丙烯酸甲酯透明溶液;

[0017] 2). 将步骤 1) 制备的高分子溶液在预设温度下搅拌 1 ~ 2 小时,制成预设温度下的高分子溶液;

[0018] 3). 启动本发明的制备高分子纳米纤维的装置电源,加热喷丝管,并调整喷嘴到导

电接收板之间的距离为 5 ~ 30cm ;通过温度传感器、加热线圈和温度反馈控制器,将喷丝管的温度控制在预设高分子溶液纺丝温度,即控制在温度范围为 20 ~ 300℃ ;

[0019] 4). 将步骤 2) 制备的预设温度下的高分子溶液转移到喷丝管中,施加 5 ~ 50kV 的高电压,进行电纺,电纺丝收集在导电接收板上。

[0020] 在上述技术方案中,所述的高分子材料为所有可纺丝的高分子材料,包括:聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚丙烯 (PP)、聚酰亚胺 (PI)、聚乙烯醇 (PVA)、聚丙烯腈 (PAN)、聚苯乙烯 (PS)、聚碳酸酯 (PC)、聚乳酸 (PLA)、聚氧乙烯 (PEO)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、聚氯乙烯 (PVC)、聚乙二醇 (PEG)、聚己内酯 (PCL)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、壳聚糖 (chitosan) 或胶原质 (collagen)。

[0021] 在上述技术方案中,所述的溶剂包括:蒸馏水、乙醇、二甲亚砜、甲苯、二甲苯、氯仿、二氯甲烷、二甲基甲酰胺、四氢呋喃或乙酸;所用溶剂是适用于具体高分子材料的特定溶剂。

[0022] 本发明的优点如下:

[0023] 本发明的装置为局域精细控温的电纺丝装置,与传统的控温电纺丝装置相比,本发明的装置在喷丝管外加装了加热线圈及局域温度的温度传感器,以及配套的温度反馈控制器,因此只需控制喷丝管附近的温度就可以达到精确控制高分子溶液的温度的目的,不需要控制电纺装置所在的整个空间的温度。所以,与以前的技术相比,仪器简单、操作步骤更为简化;同时,由于加热线圈和温度传感器仅处于喷丝管局域,因此对温度的调节更加精细,并能迅速对温度信号做出反馈,使得整个电纺过程中对温度的控制更为稳定,因而也能更好的控制溶液的粘度和表面张力系数等易受溶液温度控制,且与电纺过程直接相关的物理量,并达到有效操控高分子电纺的成纺性和纳米纤维表面形貌的目的。本装置的使用节省了整个装置的成本和能耗。该装置简单实用、性能稳定、成本低、效果好。

[0024] 利用本发明的局域精细控温的电纺丝装置进行电纺的方法,较之以往要将整个电纺设备进行加热的方法,本发明的方法操作步骤更为简便实用,控温时间短、效率高,可重复性和可操作性强,所得电纺丝形貌可控,纤维均匀(如图 3 所示),所电纺的高分子纳米纤维直径可以达到 50nm-2 μ m,以及产率高,便于推广应用。

附图说明:

[0025] 附图 1:本发明的局域温度精细可调制备高分子纳米纤维的装置示意图。

[0026] 附图 2:附图 1 中局域加热和温度检测部分 3 的放大示意图。

[0027] 附图 3:利用本发明的方法制备的 PVDF 高分子纳米纤维扫描电镜照片。

[0028] 图面说明:

[0029] 1 导电接收板, 2 高压电源, 3 局域加热和温度检测部分,

[0030] 4 温度反馈控制器,5 冷凝管, 6 喷嘴,

[0031] 7 加热线圈, 8 高分子溶液,9 盛液管,

[0032] 10 温度传感器。

具体实施方式:

[0033] 下面结合附图和实施例对本发明进行详细的说明。

[0034] 实施例 1

[0035] 参考图 2, 制作本发明的制备高分子纳米纤维的装置中的局域加热和温度检测部分 3, 该局域加热和温度检测部分 3 有一用于盛装高分子溶液 8 的喷丝管 9, 该喷丝管 9 由玻璃管制成, 在该喷丝管 9 的末端安装一根针头磨平的导电金属针作为喷嘴 6, 例如不锈钢注射针头; 一根市场上购买的电炉用的加热线圈 7 套在喷丝管 9 的外部, 并紧贴于喷丝管 9 外壁上, 一个市场上购买的控温误差在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的标准热电偶温度传感器 4, 放置在喷丝管 9 与加热线圈 7 之间来探测温度, 该温度传感器 4 的温度控制范围在 $30\text{--}300^{\circ}\text{C}$ 。

[0036] 实施例 2

[0037] 参考图 1 和图 2, 用实施例 1 制作的局域加热和温度检测部分 3, 来制作一套本发明的局域温度精细可调的电纺丝装置。

[0038] 取一个带有试管夹的调节支架, 将一根冷凝管 5 安装在试管夹中, 将该局域加热和温度检测部分 3 设置在试管夹下方, 同时将冷凝管 5 下口密封接在喷丝管 9 上口并通入冷凝水。喷丝管 9 与高压发生器 2 正极相连作为阳极。一块铝箔作为导电接收板 1, 该导电接收板 1 与高压发生器 2 负极电连接作为阴极, 阴极同时接地; 所述的喷嘴 6 设置在导电接收板 1 的正上方, 它们之间距离为 $5\text{--}30\text{cm}$ 都可以。

[0039] 本实施例使用的高压发生器 2 为市场上购买的工作电压为 $5\sim 50\text{kV}$ 的电压发生器 (型号: Spellman SL50)。温度反馈控制器采用市场上购买的, 型号为工菱 XMTD-8000 (余姚市工菱温度仪表厂), 该温度反馈控制器分别与所述的温度传感器 10 和所述的加热线圈 7 电连接。所述的接收温度传感器 10 测得的温度信号并调控加热线圈 7 的工作, 保证盛装高分子溶液的喷丝管 9 及其内部的高分子溶液 8 处于预先设定好的温度。冷凝回流管 5 保证加热过程中溶剂不挥发至外界, 以保持溶液的均一性。所述的高分子溶液 8 的温度通过温度传感器 10、局域加热线圈 7 和温度反馈控制器 4 精细控制, 可控温度范围为 $20\sim 300$ 摄氏度。

[0040] 实施例 3

[0041] 本实施例应用实施例 2 的装置, 进行本发明的局域精细控温方法制备聚偏氟乙烯 (PVDF) 电纺丝, 具体步骤如下:

[0042] 1). 将 2g 聚偏氟乙烯 (平均分子量 $270,000$) 溶解于丙酮与二甲基甲酰胺 (DMF) 的混合溶剂 8g 中, 加热到 70 摄氏度, 磁力搅拌 4 小时, 制得在 70 摄氏度下, 浓度为 $20\text{wt}\%$ 的透明 PVDF 高分子溶液 8;

[0043] 2). 启动装置中的局域加热和温度检测部分 3, 并将该部分的温度加热到预设的 PVDF 高分子溶液纺丝所需的温度, 即将实施例 1 中的局域加热和温度检测部分 3 预设温度设为 70 摄氏度;

[0044] 3). 局域精细控温制备电纺丝时, 待局域加热和温度检测部分 3 实际温度达到预设温度 70°C 时, 将步骤 1) 制备好的 70°C 下 PVDF 高分子溶液, 盛装在实施例 1 的喷丝管中; 并调整喷嘴与铝箔的导电接收板 1 之间的距离为 10cm ;

[0045] 4). 接通高压发生器, 施加电压为 10kV , 进行电纺。

[0046] 在电纺过程中, PVDF 纺丝从喷嘴喷出, 在电场作用下向阴极运动, 达到铝箔并被接收。在接收的过程中, PVDF 纺丝被冷却至室温。制备得到的 PVDF 高分子纳米纤维微观形貌如图 3 所示。

[0047] 实施例 4

[0048] 本实施例利用实施例 2 的装置,采用与实施例 3 相似电纺丝方法,制备聚偏氟乙烯 (PVDF) 的具体步骤如下:

[0049] 将 2g 聚偏氟乙烯 (平均分子量 270,000) 溶解于丙酮与二甲基甲酰胺 (DMF) 的混合溶剂 8g 中,加热到 50 摄氏度,磁力搅拌 4 小时,得到 50 摄氏度下,浓度为 20wt% 的透明 PVDF 溶液。局域精细控温制备电纺丝时,将实施例 1 中的装置预设温度设为 50 摄氏度,待实际温度达到预设温度,将制备好的 50 摄氏度下,浓度为 PVDF 高溶液盛装在喷丝管中,喷嘴与铝箔的距离为 10cm,接通高压发生器,施加电压为 10kV,进行电纺得到 PVDF 高分子纳米纤维。

[0050] 实施例 5

[0051] 在实施例 2 的装置中,进行制备 PVA 高分子纳米纤维,其方法与实施例 3 相同,具体步骤如下:

[0052] 将 3g PVA 溶解于 17g 蒸馏水中,加热到 50 摄氏度,磁力搅拌 6 小时,得到 50 摄氏度下,浓度为 15wt% 的透明 PVA 溶液。局域精细控温制备电纺丝时,将实施例 1 中的装置预设温度设为 50 摄氏度,待实际温度达到预设温度,将制备好的 50 摄氏度下的 PVA 溶液盛装在喷丝管中,喷嘴 5 距铝箔 7 的距离为 12cm,施加电压为 15kV,进行电纺得到 PVA 高分子纳米纤维。

[0053] 实施例 6

[0054] 在实施例 2 的装置中,制备聚碳酸酯 (PC) 纳米纤维,其方法与实施例 3 相同,具体步骤如下:

[0055] 将 1.4g PC 溶解于 8.6g 氯仿中,加热到 60 摄氏度,磁力搅拌 5 小时,得到 60 摄氏度下,浓度为 14wt% 的透明 PC 溶液。局域精细控温制备电纺丝时,将实施例 1 中的装置预设温度设为 60 摄氏度,待实际温度达到预设温度,将制备好的 60 摄氏度下 PC 高分子溶液盛装在喷丝管中,喷嘴与铝箔间的距离为 10cm,施加电压为 15kV,进行电纺得到 PC 高分子纳米纤维。

[0056] 实施例 7

[0057] 在实施例 2 的装置中,制备聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 纳米纤维,其方法与实施例 3 相同,具体步骤如下:

[0058] 将 2g PMMA 溶解于 18g 四氢呋喃 (THF) 中,加热到 60 摄氏度,磁力搅拌 5 小时,得到 60 摄氏度下,浓度为 10wt% 的 PMMA 透明溶液。局域精细控温制备电纺丝时,将实施例 1 中的装置预设温度设为 60 摄氏度,待实际温度达到预设温度,将制备好的 60 摄氏度下的 PMMA 高分子溶液盛装在喷丝管中,喷嘴与铝箔的距离为 8cm,施加电压为 8kV,进行电纺得到 PMMA 高分子纳米纤维。

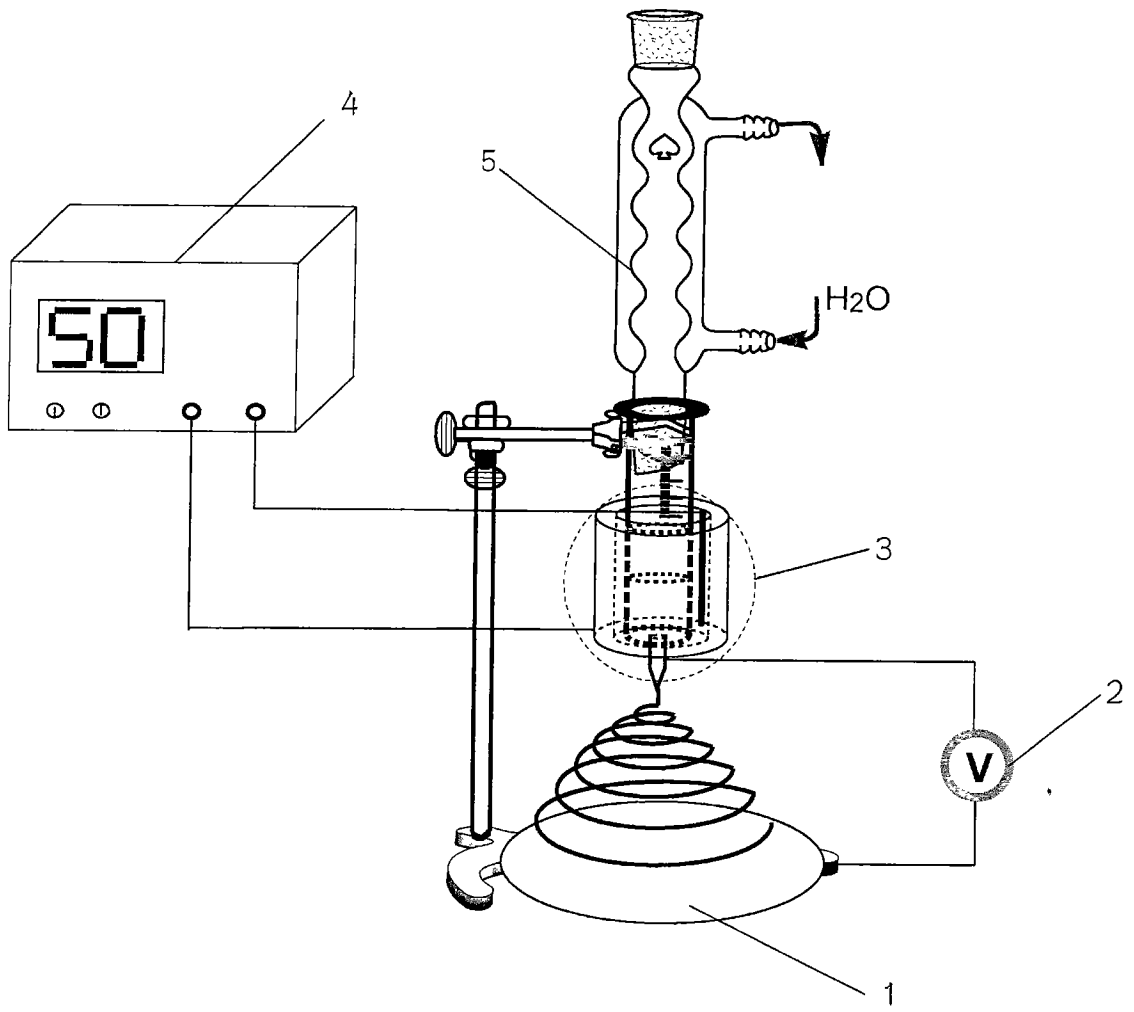


图 1

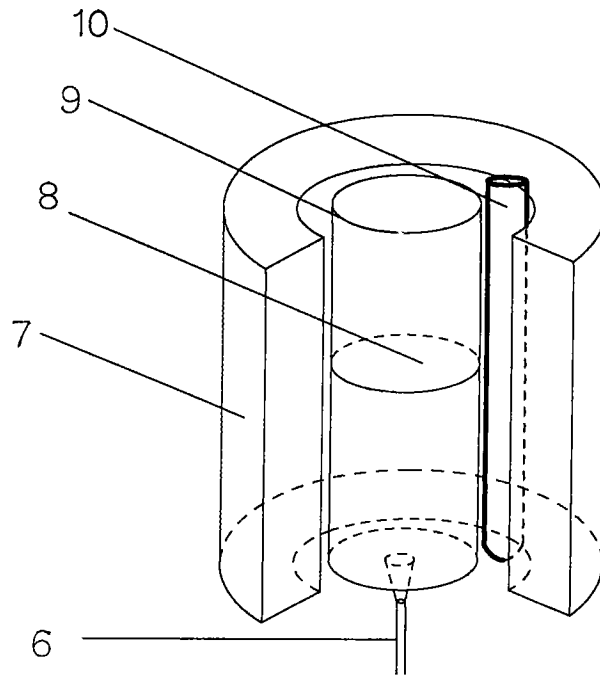


图 2

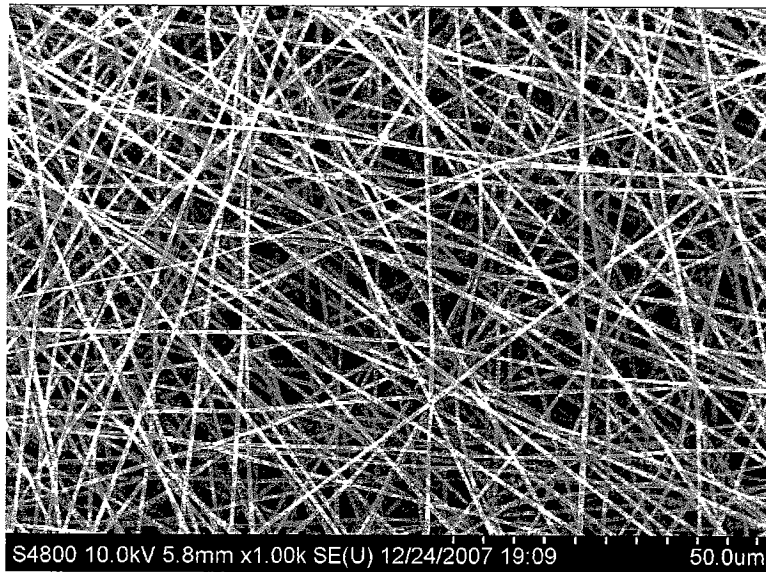


图 3