

熔体静电纺丝技术研究进展

杨卫民 李好义 吴卫逢 丁玉梅*

(北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029)

摘要: 熔体静电纺丝技术作为一种不使用溶剂的超细纤维绿色制备工艺,在高性能无纺布、生物医药和高效过滤等方面有着广泛的应用。本文简单回顾了熔体静电纺丝研究历史,阐述了熔体静电纺丝工艺特点,综述了近年来熔体静电纺丝工艺、材料、装置及应用新进展,介绍了笔者团队熔体微分静电纺丝技术,并在最后提出几点对未来熔体静电纺丝研究重点的看法。通过本文,以期增进对超细纤维绿色制造新理论、新方法和新装备的认识。

关键词: 静电纺丝; 熔体静电纺丝; 纳米纤维; 组织工程

中图分类号: TQ342+.93

引言

随着纳米科技的发展,静电纺丝作为制备聚合物连续纳米纤维最有前景的工艺方法,受到学术界和工业界的普遍重视。静电纺丝基本过程是:聚合物溶液或熔体在几千至几万伏的高压静电场下克服表面张力而产生带电喷射流,溶液或熔体射流在喷射过程中固化,最终落在接收极上形成纤维。静电纺丝制得的纤维直径一般在数十纳米到数微米之间,主要呈无纺布状纤维毡的形式^[1]。静电纺纤维毡或其取向纤维具有高比表面积、高孔隙率和一些特殊物化性能,在生物医药、高效过滤、催化负载和电池材料等领域都有着广阔的应用前景^[2]。

静电纺丝技术的历史可以追溯到400年前Gilbert(电磁科学之父)的发现^[3],他利用摩擦静电首次展示了液体在电场中受力变形的基本现象。真正的静电纺丝技术的研究发端于1934年美国人Formhals^[4]的发明专利,上世纪末Reneker等^[5]对于溶液静电纺丝现象的研究及聚合物纳米纤维的成功制备,则引发了本世纪初期以来在全世界范围内迅速高涨的聚合物及其混配体系静电纺丝研究热潮。根据Scifinder的搜索数据显示,静电纺丝(electrospinning)近十年来相关文献专利逐年上升,总共将近两

万篇,而以熔体静电纺丝(melt electrospinning)为关键词搜索数据显示(截止2014年4月),近几年来研究文献专利总共才200篇左右,约为溶液静电纺丝数量的1/100。造成如此悬殊差距的根本原因就在于溶液静电纺丝的设备仪器简单易行,而熔体静电纺丝仪器却较为复杂^[6-8]。新材料的开发者可能更倾向于进行易搭建实施的溶液静电纺丝装置开展研究,而不是相对复杂的熔体静电纺丝装置。但不可否认的是熔体静电纺丝技术相对于使用溶剂,甚至是有毒溶剂的溶液静电纺丝技术来说在产业化拓展和生物医药方面的应用具有多种优势。

因此,有必要通过对熔体静电纺丝近年来研究进展进行系统的梳理,以增加研究者对其装置创新和应用的经验认识。本文分别对熔体静电纺丝基本特点、工艺研究、装置进展及应用进行总结。同时,也将介绍笔者团队所做的熔体微分静电纺丝技术研究进展,最后对未来熔体静电纺丝技术研究重点提出自己的见解。

1 熔体静电纺丝技术特点

熔体静电纺丝和溶液静电纺丝相比,由于材料本身的区别,进而引起两种纺丝工艺的种种差异。聚合物熔体属于高分子流体的浓厚体系,而纺丝溶液一般是稀溶液;聚合物熔体一般属于绝缘性较好的介电材料,而聚合物溶液导电性较好;聚合物熔体成纤过程是射流和环境热交换固化过程,而溶液是溶剂挥发成纤的过程。具体来说主要表现在以下几个方面。

收稿日期: 2014-06-10

基金项目: 北京市自然科学基金(2141002)

第一作者: 男,1965年生,教授

* 通讯联系人

E-mail: dingym@mail.buct.edu.cn

<http://www.journal.buct.edu.cn>

1.1 熔体黏度

溶液静电纺丝中,溶液体系黏度必须要在一定的范围(5~20 Pa·s)才能顺利纺丝,熔体静电纺丝也是一样,熔体黏度过高,电场力无法克服黏度阻力进行纺丝,而分子量过小引起的低黏度可能制备出微球,无法形成纤维。在熔体静电纺丝中普遍存在的问题是熔体黏度过高,使得制备的纤维较粗,或者无法进行纺丝^[9]。因此研究者都通过各种方法降低体系黏度,以期望来获得更细的纤维。根据不同研究者的参数,其熔体黏度范围主要在 20~200 Pa·s^[7],大多数研究者在文章中利用熔体流动指数来表征熔体黏度,其应用范围主要在 300~2000 g/10 min。

1.2 加载电压

1969 年 Taylor 推导出了阈值电压^[10],也就是说当加载电压超过这个值时,就打破了电场力和液滴表面张力的平衡,从而射流开始喷射。1964 年 Carson^[11]也得到相似的公式,认为阈值电压和流体表面张力直接相关。低黏度聚合物熔体的表面张力和溶液体系相近,然而纺丝电压却为溶液静电纺丝电压的 2 倍以上,这从侧面说明了熔体本身的高介电性,必须加以 20~100 kV 的高压静电使得聚合物熔体极化带电,从而诱发射流的产生^[12]。

溶液静电纺丝中通常将 5~20 kV 的高压静电加载到注射器针管等射流发生端,而大多数熔体电纺研究者也采取了相同的策略,但是熔体电纺装置中射流发生端也往往是熔体塑化端,这就使得研究者不得不采取间接加热塑化的手段^[13~18],或者采用直接加热但和针头用绝缘材料隔离起来的措施^[19]。这在一定程度上限制了喷头的多样化设计。后面在装置进展中将提到一些研究者有效的解决措施。

增加纺丝电压是获得更细纤维的普遍措施,但是熔体静电纺丝中增加电压超过一定程度时,就会引起电晕放电或者空气击穿,出现发生器报警终止电压加载的问题。因此 Rangkupan 等^[17]提出了真空熔体纺丝,提高了击穿电压阈值,加载电压可以到 1~30 kV/cm 而不击穿,获得了最细到 300 nm 的纤维,但是这种方法如果面向批量化,可能需要在太空中去完成。

1.3 射流特点

不同于溶液静电纺丝中射流要经过稳定段和不稳定段最后固化沉积,熔体静电纺丝几乎无鞭动过程^[20]。但是一些黏度较低的聚合物熔体纺丝过程,

也观察到了旋转甚至鞭动^[21]。溶液静电纺丝中认为溶剂挥发和射流鞭动是纤维细化的主要原因^[22]。而熔体静电纺丝无溶剂的挥发,很大程度上限制了射流的细化;电荷在熔体表面的自由度没有溶液静电纺丝高,无法形成如同溶液静电纺丝过程中出现的不稳定电荷,不易产生鞭动不稳定现象。

1.4 纤维细度

纤维细度影响着材料比表面积、孔隙率以及过滤阻力,从而间接决定着纤维的产品性能和应用场合。溶液静电纺丝纤维直径普遍在 100~1000 nm,其孔隙在 2~465 μm 范围^[23],因而适合于空气的透过,而像液体、细胞或是粗颗粒物可能被阻隔。相比而言,熔体静电纺丝制备的纤维报道的普遍在 1 μm 以上(表 1)^[24],一些通过激光瞬间高温加热、添加降粘剂和加入无机盐的方式使得纤维细度进入到 1 μm 以内,使用气流辅助的方案,则可使得纤维直径达到 200~300 nm^[16],然而能到达此细度范围的材料较单一,所需要的制备装置较复杂。因此,熔体静电纺丝在纤维细化上仍然需要继续深入研究,从而在应用上更好发挥其绿色制造和高强度的特性,以和溶液静电纺丝纤维性能匹敌。

表 1 熔体静电纺丝工艺制备的主要聚合物材料纤维细度
Table 1 Fiber diameters of some polymers processed by the melt electrospinning method

聚合物	纤维直径/μm	流量/mL·h ⁻¹	工艺特点	参考文献
PP	0.310	0.078	5% NaCl	[16]
PE	5.5~14.3	—	0.6 mm 针	[24]
PA	0.9~1.8	1.2	270 ℃	[25]
PLA	0.2~0.3	0.61	气流辅助	[16,26]
TPU	1.7~2.53	0.087	激光塑化	[27]
PET	1.69~3.28	0.01~0.09	激光塑化	[13]
PCL	0.27~2.0	0.05	风枪塑化	[28]

1.5 纺丝效率

大多数溶液静电纺丝单针供给速度在 0.01~1 mL/h,而除去大部分溶剂后,只有 1%~30% 的聚合物固化成丝^[29]。熔体静电纺丝根据研究者供给速度的统计,单针熔体流量为 0.1~1 mL/h,100% 全部转化为纤维,尽管如此这样的纺丝效率仍然很难达到市场要求^[21]。表 2 所示为通过一系列无针静电纺丝工艺的尝试,使得纺丝效率有所提高,目前 Elmarco 公司第二代产业化线能够达到 278 g/h 纤维膜生产效率。而无针的熔体静电纺丝工艺所报道的

纺丝效率为每喷头 12.5 g/h, 还有很大的提升空间^[30]。同溶液静电纺丝一样, 熔体电纺单根射流要获得最佳细化效果, 必定对应着一个最佳的微流供给量, 因此必定要通过提高单位射流发生面积上的射流根数来提高纺丝效率, 也就是说要在不影响射流细化的前提下, 降低射流间距。

表 2 无针静电纺丝装置的产率统计

Table 2 Output of the needleless melt electrospinning device			
结构	具体微分结构	单个产率/g·h ⁻¹	参考文献
点喷头	传统针头	0.01 ~ 0.1	[29]
	直线激光	0.36 ~ 1.28	[31]
直线式	电线涂覆	288	Elmarco 公司
	圆周曲线	4.2	[32]
曲线式	圆盘曲线	6.85	[33]
	双层磁液	0.12 ~ 1.2	[34]
平面式	滚筒喷丝	1.25 ~ 12.5	[35]
	溅射喷丝	0.44 ~ 6	[36]
曲面式	气泡喷丝	0.06 ~ 0.6	[37]
	金字塔式	2.3 ~ 5.7	[38]
立体式	圆锥线圈	0.86 ~ 2.75	[39]
	螺旋线圈	2.94 ~ 9.42	[40, 41]

1.6 环境温湿度条件

溶液静电纺丝中, 环境温度及湿度影响溶液黏度以及溶剂挥发速度, 间接地影响了纤维细度、表面孔特征及纤维可纺性。熔体静电纺丝中由于不使用溶剂, 环境湿度对纺丝过程影响不明显, 但是当环境湿度过大时, 过高的电压加载将更容易引起空气击穿^[15]。Zhmayev 等^[16]研究了环境温度对熔体电纺的影响, 发现通过提高喷头附近环境温度, 纤维细度具有显著变化; Warner 等^[42]指出纺丝路径温度对纤维直径影响较大, 因此建立了纺丝路径温度可控的装置, 并描绘了纺丝区域不同位置的温度三维分布图。因此在熔体静电纺丝中, 为了避免空气击穿, 要尽量避免湿度过高, 在纺丝精度控制要求高的场合, 也需要对纺丝路径温度进行精确控制, 以获得较细的纤维。

2 熔体静电纺丝工艺研究

影响熔体静电纺丝的主要有工艺参数和熔体材料体系参数, 在一些气流辅助或者材料共混的纺丝实验中, 辅助气流特征参数及共混参数也影响了最终的成纤特性。因此把握熔体静电纺丝过程各参数

间的相互影响关系, 在面对全新的熔融材料体系时, 有助于快速判断和获取适当的纺丝工艺参数。

2.1 基本工艺参数和纤维直径的关系

熔体静电纺丝中的基本工艺参数主要有熔体温度、纺丝距离、纺丝电压和熔体进给速度。Liu 等^[43]使用不同流动指数的聚丙烯材料通过正交实验系统地研究了纺丝温度、纺丝电压、纺丝距离和熔体流动指数(MFR)的变化对纤维直径变化的重要性, 指出重要性顺序为 MFR > 纺丝电压 > 纺丝距离 > 熔体温度。Lyons^[20]研究了熔体静电纺丝工艺, 指出随着电场强度的提高, 纤维直径显著下降, 随着熔体进给速度的降低, 泰勒锥尺寸和纤维直径都减小。Zhou 等^[44]在 PLA 的熔体静电纺丝实验中发现随着熔体温度的升高, 纤维直径降低, 纤维直径分布变窄, 随着电场强度的增加, 纤维直径减小, 但变化趋势没有熔体温度影响明显。Rangkupan 等^[17]在真空环境的熔体静电纺丝实验也证实了以上规律。

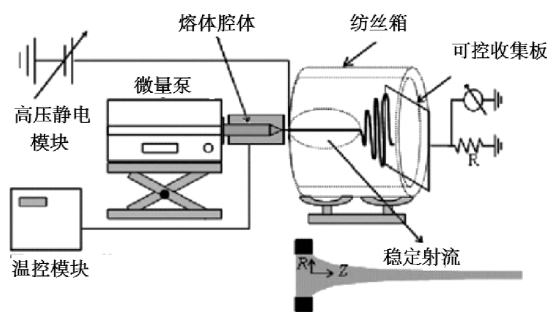
综上可以判断, 在熔体静电纺丝中, 由于熔体的黏度至少比溶液静电纺丝高一个数量级, 因此熔体黏度是评估该材料可纺性以及成纤直径的重要依据。在保持纺丝距离不变的条件下, 提高纺丝电压, 相应电场强度增加, 纤维细度能得到有效降低, 减低熔体供给速度也是降低纤维细度的有效途径, 但是需要纺丝效率和纤维直径之间的平衡。

2.2 气流辅助参数与纤维细化的关系

气流辅助熔体静电纺丝工艺主要表现在两个方面, 一个是气流摩擦拉伸力对射流加速, 达到射流细化目的; 另一个是热气流对射流路径的温度控制作用, 使得纤维固化延后, 延长了细化作用的距离。美国康奈尔大学 Zhmayev 等^[16]研究了辅助气流对 PLA 熔体电纺纤维细化作用(图 1), 发现有气流辅助的比没有气流辅助的纤维要细 10%, 而通过热气流辅助的比未经过气流辅助的纤维要细 20 倍, 随着气流速度及气体温度的增加, 纤维直径都减小, 但文章中未描述具体的变化趋势。美国专利 US7887311B2^[45]也对这一特点进行过描述, 但是只提出了对于溶液体系的具体实施例, 而对于熔体体系只是提出有细化效果, 未提出实施例。

2.3 材料特征与纤维细度的关系

针对降低熔体黏度的材料改性对纤维细化具有重要影响, Tian 等^[46]开发了二氧化碳激光器加热的熔体静电纺丝系统, 并进行了左旋聚乳酸(PLLA)纺丝, 在其中加入了乙烯-乙醇共聚物(EVOH), 纤

图1 气流辅助熔体静电纺丝装置^[16]Fig. 1 A gas-assisted melt electrospinning device^[16]

纤维直径从 $3\ \mu\text{m}$ 降到 $1\ \mu\text{m}$ 左右; Dalton 等^[28] 使用了自制电纺装置制备了聚乙二醇-聚己内酯嵌段共聚物, 两种组分的含量比对纤维直径具有影响; Malakhov 等^[47] 使用硬脂酸钠和油酸作为增塑剂降低了尼龙 6 的黏度, 10% 的增塑剂添加使得黏度降低 60 倍, 纤维直径减小 40 倍; Wang 等^[48] 在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中加入邻苯二甲酸二异辛酯 (DIOP), 将纤维直径从 $34.0\ \mu\text{m}$ 降低到了 $19.7\ \mu\text{m}$; 本课题组赵凤雯^[49] 在聚乳酸 (PLA) 中加入 8% 的硬脂酸, 将纤维直径从 $5.37\ \mu\text{m}$ 到 $1.65\ \mu\text{m}$; 夏令涛等^[50] 在 PP 中加入 8% 超支化聚酯, 将纤维直径从 $5\sim6\ \mu\text{m}$ 降低到了 $1\sim2\ \mu\text{m}$ 。

分子量大小及分子链立构形式是决定纺丝材料熔体黏度的一个重要因素。Lyons^[20] 直接尝试了不同分子量的聚丙烯材料熔体纺丝效果观察, 用重均分子量为 580000、190000、106000 和 12000 的聚丙烯制备的纤维直径分别为 466.15、10.58、6.92 和 $3.55\ \mu\text{m}$; Lyons^[20] 也发现聚合物的立构结构对纤维直径的影响明显, 在相同的纺丝条件下, 分子量近似的全同立构聚丙烯纤维平均直径为 $3.55\ \mu\text{m}$, 而无规立构聚丙烯纤维平均直径高达 $21.30\ \mu\text{m}$; Dalton 等^[28] 在聚丙烯中添加了不同含量的断链剂, 可以调控聚丙烯分子量, 研究发现 1.5% (质量分数) 汽巴降粘剂 Irgatec 的加入, 可以使得纤维直径从 $(35.6 \pm 1.7)\ \mu\text{m}$ 降低到 $(840 \pm 190)\ \text{nm}$ 。

聚合物熔体导电率对纤维细度影响明显。溶液静电纺丝中由于电子向溶液表面迁移较容易, 溶液导电率较大, 而大部分聚合物熔体是良介电体, 表面电荷较少, 电荷迁移困难, 所受电场力较弱, 因此提高聚合物熔体导电率来增强纤维细化成为研究关注的焦点。Nayak 等^[15] 在低黏度聚丙烯中加入油酸盐以及 NaCl 以提高导电能力, 将电导率从 $10^{-9}\ \text{S/cm}$ 提高到 $10^{-6}\ \text{S/cm}$, 纤维的直径也从 $4\ \mu\text{m}$ 左右降

低到 $0.3\ \mu\text{m}$ 左右, 排除黏度变化的影响, 电导率是纤维细化的重要因素。

2.4 激光辅助参数与纤维细化的关系

在熔体静电纺丝中, 为了避免加热电控系统和高压静电之间的干扰, 研究者采用了多种加热方式, 激光加热方式由于能量集中、瞬间熔融和无干扰等优势被研究者广泛采用, 这一类的置及相关研究也被归类为激光熔体静电纺丝^[51]。

激光熔体静电纺丝中主要的调控参数为激光功率和棒料供给速度, 电压大小对纤维直径的影响也表现出不同于其他工艺的效果。Takasaki 等^[52] 的研究表明激光输出功率越大纤维直径减小, Ogata 等^[13] 研究结果表明纤维直径随着输出功率增加呈指数形式减小, 到一定程度, 纤维直径保持不变。需要注意的是, 激光输出功率太高, 会引起聚合物材料的热分解, 从而引起珠串或珠粒产生。文献中有关电压大小对纤维直径影响的研究, 获得了截然不同的结果, 文献^[52] 得出纤维直径随电压减小而减小, 文献^[13-14, 26] 得出随着电压增加纤维直径先按指数关系减小, 后为固定值。笔者认为这和激光加热的缺点有关, 由于激光加热为瞬间加热, 无法及时监控熔体纺丝瞬间状态, 而纤维直径是静电场力和表面张力共同作用的结果, 不确定的熔体状态意味着不稳定的表面张力。另外研究表明随着聚合物进给速度增加, 纤维直径先减小后为固定值^[26], 这和其他熔体静电纺丝工艺研究结论相反。

也有一些研究者初步进行了复合材料熔体纺丝实验: Datta 等^[18] 研究了 PCL 和 PEG-b-PCL 复合材料熔体静电纺丝实验, PEG-b-PCL 分子量低, 无法顺利制备连续纤维, 通过添加 PCL 其可纺性提高, 通过调节 PCL 含量可以制备 $6\sim33\ \mu\text{m}$ 的纤维直径; Li 等^[53] 利用自己搭建的熔体静电纺丝研究了 PET/SiO₂ 共混材料的熔体纺丝效果, 制备了 $500\ \text{nm}\sim7\ \mu\text{m}$ 的超细纤维; Cong 等^[54] 通过熔体静电纺丝方法研究了具有核壳结构的 PEG/PVDF 复合材料, 发现具有质量分数为 42.5% 的 PEG (4000) 复合材料具有高达 $68\ \text{J/g}$ 的熔化潜热。

3 熔体静电纺丝装置进展

目前聚合物熔体静电纺丝仪器设备研究基本上还处于初期阶段, 根据材料塑化方法的不同有多种熔体静电纺丝装置, 包括激光加热^[13-14]、电加热^[15]、热空气间接加热^[16]、红外辐照间接加热^[17]和

热浴间接加热^[18]等。绝大多数研究者使用间接加热的实验装置,这主要是由于受到溶液静电纺丝装置的影响,研究者习惯性地 将高压电极接在熔体喷嘴或针头部分,若采用电加热或其他直接加热方式,极易导致电加热电路或金属元件同高压电极的击穿,从而终止纺丝过程。除了后面将单独介绍的笔者团队熔体微分电纺技术,本部分将例举几种具有创新和启发性的装置成果。

3.1 激光熔体静电纺丝装置

2006 年日本福井大学 Ogata 等^[13-14,26]开发了激光加热熔体静电纺丝,并先后对乙烯-乙 烯醇共聚物 (EVAL)、左旋聚丙交酯 (PLLA)、聚酰胺 6/12 等材料进行了纺丝实验,系统研究了纺丝电压和激光功率对纤维细度和结晶度的影响。其原理如图 2 所示,通过对高分子材料(棒料或片材)进行激光加热熔融,聚合物熔体被快速塑化,瞬间达到极低的黏度,被静电拉伸细化,该方法制备的纤维可达 1 μm 以内。2009 年 Shimada 等^[31]为了提高纺丝效率,利用了线性激光器对 EVOH 片材进行融化加电纺丝,泰勒锥间距在 5 mm 左右 (图 3)。2011 年 Li 课题组^[55-57]也利用激光熔体静电纺丝装置进行不同材料的纺丝实验。利用激光加热具有加热快、能耗低以及不干涉高压静电加载系统的优点,可以作为较好的实验装置使用,但是无法对瞬间加热的聚合物材料的温度、黏度得到有效控制,激光器的高成本和安全性也是研究者需要重点考虑的问题,因此该技术可能在通往产业化道路上受到限制。

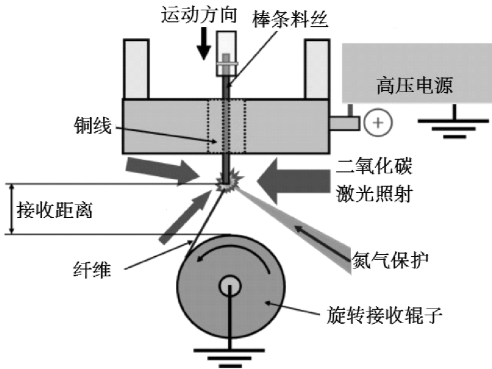


图 2 激光熔体静电纺丝原理图^[13]

Fig. 2 Schematic diagram of laser melt electrospinning^[13]

3.2 螺杆给料式熔体静电纺丝装置

精确控制温度和聚合物熔体流量是熔体静电纺丝装置的技术关键。大多数研究者通过微流量推进器或者空气压力来控制熔体流量。Lyons 等^[6,8]、

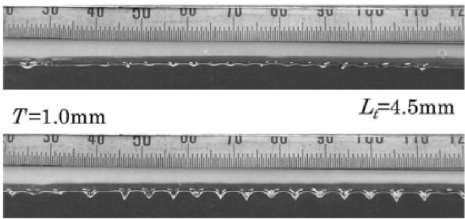


图 3 线性激光器加热 EVOH 后熔体纺丝的多泰勒锥照片^[31]

Fig. 3 Multi Taylor-cones of melt electrospun EVOH using a linear laser heating device^[31]

Deng 等^[24]先后采用了单螺杆对聚合物进行塑化和流量控制,但是由于使用的螺杆尺寸过大,控制精度并不理想,为了达到低流量,甚至将螺杆转速调到 0 ~ 1 r/min。也有研究者采用微型螺杆实现了对流量的精密控制^[30]。Erisken 等^[58]尝试了双螺杆挤出机 (图 4),实现了复合材料在线共混和熔体电纺丝,双螺杆挤出部分和针头通过彼此隔离,不发生电干扰,该装置模头也采用了传统的针头形式,其流量只有 0.9 mL/h,使得螺杆的性能没有得到充分发挥。利用塑化螺杆实现对聚合物的供给流量控制和温度控制是塑料熔融加工成型的传统途径,选择合适型号并结合高效熔体电纺丝模头用于熔体静电纺丝是未来产业化开发重要途径。

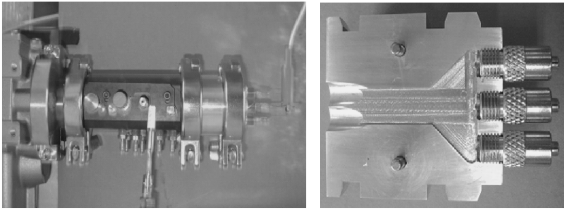


图 4 用于熔体静电纺丝的微型双螺杆挤出机,其中右侧为连接 3 个纺丝针头的纺丝模头^[58]

Fig. 4 Micro twin-screw extruder for melt electrospinning and a three-needle die fixed on it (the right-hand photo)^[58]

3.3 狭缝式熔体静电纺丝装置

为了提高纺丝产量,避免针头堵塞,捷克利贝雷茨科技大学的 Komarek 等^[59]提出了一种狭缝式的纺丝装置 (图 5),实验观察发现聚丙烯射流间距为 6.3 mm,黏度较低的材料射流分布均匀,黏度较高的材料射流间距大,射流分布不均。这种方法是一种无针熔体静电纺丝的较好选择,但是需要做好流道设计,满足微流量均匀分布。

3.4 盘式熔体静电纺丝装置

澳大利亚的 Fang 等^[60]受到电极倒置方法和捷克无针头电纺丝装置“纳米蜘蛛”的启发提出了盘

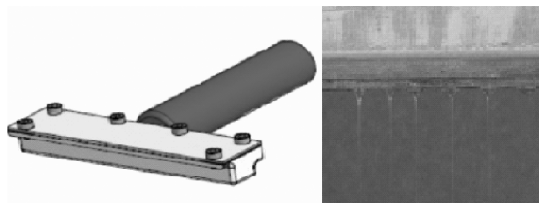


图5 狭缝式熔体静电纺丝装置及纺丝过程
多射流照片^[59]

Fig. 5 Sketch map and processing picture of "cleft" type melt electrospinning^[59]

式溶液静电纺丝装置(图6),并将这一思路延续到熔体静电纺丝装置上,制备出最细的一组样品为 (400 ± 290) nm,但是该装置对熔体黏度要求十分苛刻,对该装置批量化稳定可控生产的关键问题等还没有开展研究。

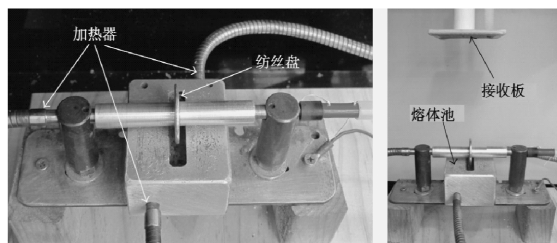


图6 盘式熔体静电纺丝装置照片^[60]

Fig. 6 Photos of the disc melt-electrospinning setup^[60]

3.5 熔体静电纺丝直写技术

Farrugia 等^[61]利用二维运动平台作为接收板,通过纺丝速度和运动平台速度的吻合获得了直线取向可控的纤维3D立体结构。如图7所示,在1个实施例中使用了聚己内酯(PCL)在70℃纺丝温度、12 kV 纺丝电压、30 mm 的纺丝距离及接收平台运动速度为1 m/s的条件下制备了多种取向排列结构,该结构纤维细度在 $12.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 之间,该方法有望在组织工程中发挥重要作用。早在2006年 Mitchell 等^[62]发明了用于可控熔体电纺的设备,同样设计搭建了基于X-Y-Z运动可控的间接接收平台用于可控收集,但是没有提出直写的工艺特征,使用的纺丝距离是170 mm,远高于直写条件,取向可控性差。

4 熔体电纺纤维应用研究

静电纺丝技术可以制备连续微/纳米纤维,由于其纤维产品具有高孔隙率、高比表面积和特殊的物化特性,被广泛用于组织支架、空气过滤、微型传感器器件等多个方面。熔体静电纺丝由于不用溶剂,纤维表面无孔洞等缺陷,纤维光滑柔软,被认为具有用

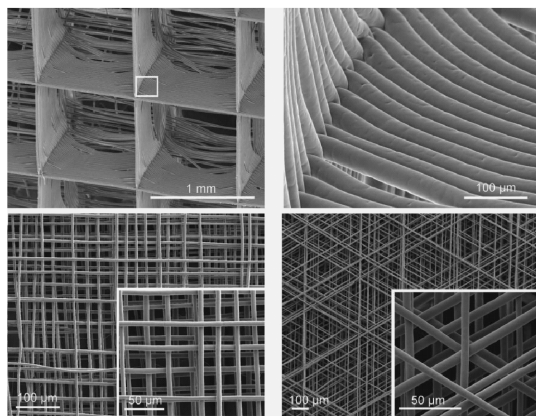


图7 熔体静电纺丝直写技术的几种立体结构电镜图^[61]

Fig. 7 SEM images of the three-dimensional fiber structure produced by the melt electrospinning direct writing method^[61]

于高性能织物、高效过滤、组织支架和催化剂载体的潜力。目前熔体静电纺丝相关文献报道有限,但是仍在不间断地出现,鉴于熔体静电纺丝纤维特点,未来熔体静电纺丝纤维将以复合纤维、医药支架的形式活跃在不同的应用领域。

4.1 无纺布

溶液静电纺丝无纺布层已有用来做防护服或衣服衬层。熔体静电纺丝纤维由于直径可以达到亚微米级,纤维间孔径可达几微米到几十微米,因此可以让气体自由通过的同时阻止液体的通过,通过材料改性或者变换纤维膜表面特征的构造,更可实现超疏水或者超疏油的效果,这些特点可以满足其在医用防护服或者军事防护服领域需求,也可以用于运动员轻薄吸汗纺织品的开发。

Lee 等^[63]针对传统防护服的高阻隔性和高空气透过性之间的矛盾,考察了利用熔体静电纺丝聚丙烯纤维用于纺织品的基本性能,发现对于具有高比表面张力的农药,即便大部分纤维直径大于 $1 \mu\text{m}$,其阻隔性能也超过90%,对于空气的渗透率则只降低了20%不到。PET及其回收塑料是纺织行业轻薄吸汗织物的主要选择材料,Rajabinejad 等^[64]将回收清洗的PET瓶颗粒物用来熔体静电纺丝,制备的纤维小于100 nm,意味着可潜在用于防护服等领域。纤维在几微米甚至亚微米级别就可跨越传统织物遇到的高阻隔性和高空气透过性瓶颈,因此开展这一工艺的产业化研究成为必要。德国亚琛工业大学报道了一种通过流道分配到64个阵列的纺丝针头上的产量拓展研究^[7],生产的过滤网的速度

为 $18\text{ m}^2/\text{h}$ (图 8),生产的纤维直径为 $(552 \pm 260)\text{ nm}$ 。

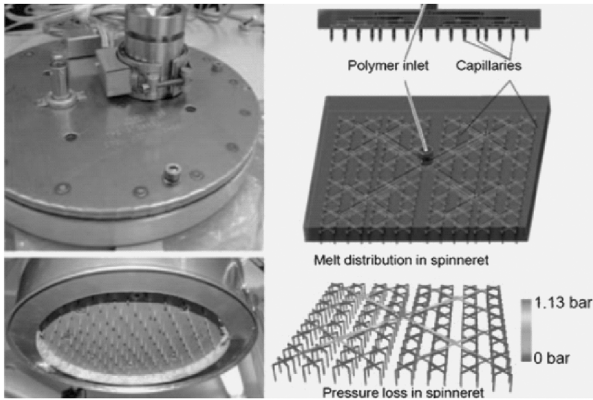


图 8 多喷头熔体电纺装置^[7]

Fig. 8 A multi-nozzle melt electrospinning device^[7]

4.2 高效过滤

物理过滤具有节省空间、工艺简单和环境友好的优势,近年来得到快速发展,其中膜过滤研究广泛。超细纤维膜具有立体结构的微孔结构,因此在水处理、空气过滤及油水分离中具有很大的应用潜力。

李莘等^[65]进行了熔体电纺 PET 滤膜用于空气过滤的研究,将平均直径为 $2.54\text{ }\mu\text{m}$ 的熔体静电纺 PET 超细纤维层贴附于纤维平均直径为 $12.25\text{ }\mu\text{m}$ 的非织造基材表层,复合单射流 12 min 后的过滤膜对粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上粒子的过滤效率达到 90% 以上。Li 等^[66]研究了熔体静电纺丝聚丙烯用于水过滤微滤的性能,表明不同取向纤维的组合纤维膜 (图 9) 其孔径小于随机取向的纤维膜,对 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒物的过滤效率超过 90%,好于随机取向纤维膜 75% 的过滤效率。

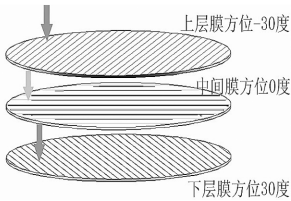


图 9 多层滤膜示意图^[66]

Fig. 9 Schematic diagram of multilayered samples^[66]

4.3 生物医药

熔体静电纺丝技术不使用溶剂,对于细胞培养还是药物缓释都是很好的选择,省去了复杂的溶剂混配和清除工艺,只需要保证工艺环境为无菌洁净空间或者对制备的纤维进行简单消毒杀菌的后处

理。熔体静电纺丝纤维直径大多在几微米,纤维间孔隙在几微米到几十微米,纤维间通过粘接或相互支撑可以随机形成或构造特定的三维立体结构,这对于细胞的附着、移动、生长和成熟是有利的。基于以上两点原因,关于生物医药方面的熔体电纺应用研究较多,且主要集中在组织支架和伤口敷料两个方面。

在组织培养的基材及组织支架的构建方面,熔体静电纺丝不存在溶液静电纺丝射流高速且不可控的局面,但是也要避免低黏度熔体的摆动引起的沉积不可控问题,因此,大多数研究者采用直写或者直纺方法,即大大缩短纺丝距离,只利用射流直线部分,一般都是控制在 $1\sim2\text{ cm}$ 以内。

目前进行直写静电纺丝用于组织支架研究的较多^[67-71]。Dalton 等^[67]2006 年首次提出直接将聚合物熔体电纺纤维制备到体外细胞培养皿上 (图 10),使用的材料为 PEO-b-PCL 和 PCL 的共混物,制备的纤维细度在 $1\sim2\text{ }\mu\text{m}$ 之间,最终细胞培养表面成纤维细胞增殖、蔓延形成多层细胞,并脱离下面的基层。Dalton 等^[68]随后于 2008 发表了可控图形的熔体静电纺丝用于组织工程载体,通过 X-Y 工作台的运行速度,可以获得直线电纺纤维,探究了制备复杂图形结构的主要影响因素,其中 1 个实施例中表明制备的纤维细度可达 $(0.96 \pm 0.19)\text{ }\mu\text{m}$,纤维间距可控在 $200\sim400\text{ }\mu\text{m}$,研究表明图形主要的控制因素是熔体流量、纺丝电压和射流与接收基体的相对速度。2012 年 Brown 等^[69]为了避免溶液静电纺丝中对纤维的沉积不可控,采用熔体静电纺丝方法,特别地在旋转体旋转速度和周向平移速度的配合下,利用 PCL 材料构建了纤维三维取向可控的管状支架 (图 11),通过旋转速度和平移速度可以控制纤维细化和编织角度,实验控制得到纤维细度范围为 $19.9\sim27.7\text{ }\mu\text{m}$,作者通过对 3 种细胞的增值实验表明,细胞可以在纤维层间自由渗透,细胞生长良好,为体外血管培养奠定了基础。Farrugia 等^[61]也将熔体静电纺丝技术结合 X-Y 工作台接收,利用熔体电纺直写的方法制备了 PCL 真皮成纤维细胞的组织支架,该支架纤维直径为 $(7.5 \pm 1.6)\text{ }\mu\text{m}$,纤维间孔隙大小在 $8\sim133\text{ }\mu\text{m}$,平均孔隙大小 $(46 \pm 22)\text{ }\mu\text{m}$,孔隙率高达 87%,细胞通过上端植入渗透生长的方法表现出良好的生长趋势。

这些研究都表明了熔体静电纺丝技术其直线射流部分和 3D 工作台接收结合在医用组织支架打印

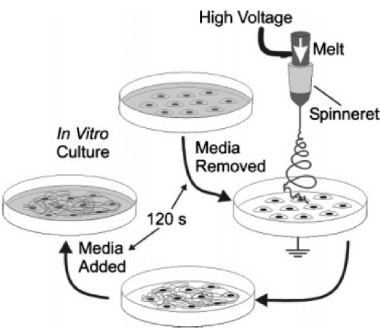


图 10 直接在培养皿上熔体静电纺丝工艺^[67]
Fig. 10 The process of direct in-vitro melt electrospinning^[67]

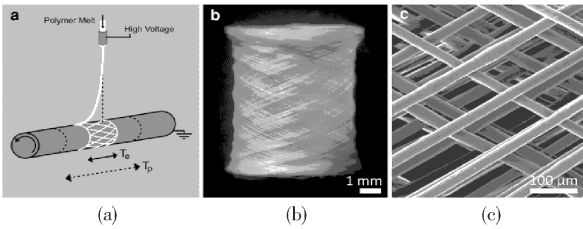


图 11 (a)使用了可平移的旋转接收装置,并结合了熔体静电纺丝和直写技术的多孔管制备简图;(b)结合了熔体静电纺直写技术制备的多孔管实物;(c)电镜图所示为沿着管轴线取向 60° 的纤维,表面光滑平整^[69]

Fig. 11 (a) Schematic illustration showing the fabrication of a porous tube by combining melt electrospinning with direct writing by using a rotating collector on a translating stage; (b) A porous tube fabricated by combining melt electrospinning of PCL with direct writing; (c) SEM image showing smooth uniform fibers interwoven and oriented at 60° to the central axis of the tube ^[69]

方面的良好可控性,同时纤维直径及孔隙率范围正是细胞生长所需要的范围,因此这方面的研究值得继续深入。

在熔体电纺丝纤维用于伤口敷料的研究虽然较少,但更容易快速进入商业化阶段。Lee 等^[72]利用熔体静电纺丝制备了聚乳酸的微/纳米纤维,纤维直径(1.5 ± 0.8) μm ,将熔体电纺纤维和溶液电纺纤维(纺丝液为 8% 的 3:1 氯仿-丙酮溶液)进行细胞培养的对比,研究表明对小鼠胚胎成骨细胞进行培养后,熔体电纺纤维上骨形成蛋白和骨钙蛋白表达数分别是溶液电纺纤维的 6 倍和 1.8 倍,而且细胞活性前者是后者的 2 倍。Hacker 等^[73]进行了热塑性聚氨酯用于伤口敷料的研究,在制备的平均直径为(4.89 ± 0.94) μm 热塑性聚氨酯纤维表面接枝了 PEG 及纳米银粒子,纤维膜表现出良好的抗菌性,有望作为新型抗菌和湿度可控的伤口敷料。

4.4 高效吸油

在现代工业社会,石油是最重要的能源之一。在运输过程中,由于各类自然灾害或者战争时期的人为破坏,水域上就有可能发生溢油事故。当溢油与水面接触时,会形成油水乳液或漂浮薄膜,严重影响海洋生态环境。而合成有机吸油材料中最广为研究的主要为高吸油性树脂和超细纤维吸油棉,其具有良好的疏水亲油性、超高的吸油倍率且可多次重复使用^[74]。聚丙烯无纺布^[75]吸油棉目前被广泛使用,研究认为纤维细度及孔隙率是影响吸油倍率的重要因素。溶液静电纺丝超细纤维在这方面的应用证实了这一优势^[76],但是溶液静电纺丝无法在常温下进行聚丙烯超细纤维制备,而熔体静电纺丝技术则克服了这一不足。

熔体静电纺丝在该领域的探索才刚刚开始, Li 等^[77]利用开发的熔体微分静电纺丝设备制备了一系列聚丙烯超细纤维,吸油实验研究表明该纤维材料对机油和花生油的吸油倍率分别可达 129 g/g 和 80 g/g,是商用 PP 的 6~7 倍,经过 7 次吸放油重复实验,吸油能力还保持在 97% 以上,表明了很好的重复利用性和恢复性能,该研究也证实孔隙率是决定纤维吸油倍率的主要因素。

5 熔体微分静电纺丝技术

熔体静电纺丝超细纤维在新型织物、高效过滤、生物医药和吸油材料等应用领域表现出诸多优势,因此迫切需要解决无溶剂的熔体静电纺丝的相关科学技术问题,实现高性能超细纤维绿色制造技术的产业化。“纳米蜘蛛”静电纺丝技术^[78]避免了使用毛细管针头产量低、易堵塞的技术缺陷,通过溶剂回收系统,已初步实现了从实验仪器向工业化生产装备的技术跨越。尽管“纳米蜘蛛”在溶液静电纺丝领域获得了巨大成功,但对于熔体静电纺丝,由于高温熔融聚合物在料槽中易发生降解,所需的电压 3~5 倍于针头式纺丝电压,易导致器件击穿,“纳米蜘蛛”的自由液体表面静电纺丝原理难以在熔体静电纺丝中实现。因此提出一种纺丝电压低、装置相对简单、产量较高的熔体静电纺丝装置迫在眉睫。

笔者研究室近年来针对熔体静电纺丝特点,力图通过机械装置的优化设计和纺丝材料的改性实现超细纤维的批量化制备,初步取得了一定的研究成果。基于高分子先进制造微积分思想,启发于大自然中瀑布“水溢自流”的自然现象,首次提出熔体微

分静电纺丝技术,揭示了熔体微分静电纺丝“拔河效应”,并开发了相应的中试设备,初步实现了熔体静电纺丝批量化生产。

5.1 技术原理

首先针对熔体加热,传统的加热方式大部分采用间接加热,从而出现熔体温度可控性不好,装置过于复杂的问题,笔者提出将高压正极直接接到电极板接收端,这样并不影响射流的产生,但却彻底解放了接地的纺丝喷头或者纺丝板,可以对其进行自由的设计,为工业化开发打破限制^[24]。熔体微分静电纺丝装置如图 12 所示,主要由 5 部分组成:微流量连续进给装置、熔体分配流道、无针微分喷头、电加热系统和高压静电系统。微流量连续供给是自行设计的微型螺杆挤出实现 5 ~ 50 g/h 的微流量熔体的连续可控供给;熔体分配流道通过流道中微分单元的设计实现单流体向线性或环形流体的转变,最终使熔体一致均分到喷头上;无针微分喷头是具有线性或环形斜表面的熔体均布喷头,有带沟槽或不带沟槽结构的直线性、伞形外锥面型、内锥面型等几种,可实现电场线在喷头端部的集中和电荷积聚,达到降低阈值电压的作用;电加热系统是直接包裹在喷头及其上部流道的直接加热装置,喷头接地、接收板接高压电极的方法避免了电加热系统和高压静电的干扰。

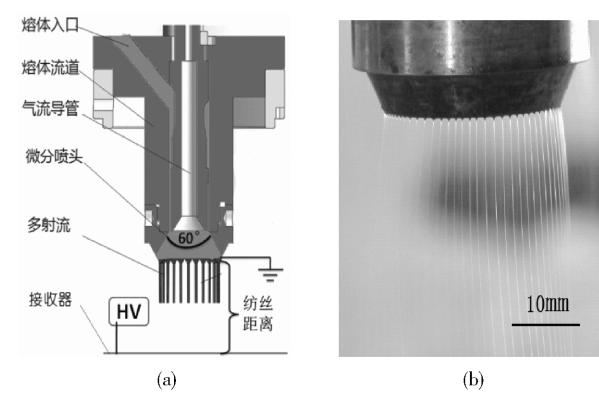


图 12 (a)熔体微分静电纺丝设备示意图及(b)纺丝过程照片^[30]

Fig. 12 (a) Schematic of the equipment used for melt differential electrospinning; (b) photo of electro- spinning process^[30]

5.2 熔体微分电纺工艺特点

熔体微分静电纺丝过程为:供给喷头的微流量熔体在微分喷头表面展薄后,在电场力作用下,于喷头面下端均匀分布形成数 10 个泰勒锥,并在足够大

的电场力作用下,喷射出多射流。溶液静电纺丝中,“纳米蜘蛛”纺丝原理为无针头自由溶液平面的射流自组织过程,该过程遵循电流体动力学中近似一维流体平面的分散定律,从而推导出射流间距,最终计算出和实验结论相近的射流根数^[30]。而熔体静电纺丝中聚合物熔体为高黏度、介电性材料,因此无法根据溶液模型计算出一致的射流根数。熔体微分静电纺丝其原理在于自由分布于微分喷头表面的熔体在电场力作用下,克服其自身以及自身和喷头介质之间的表面张力,自组织形成多个均布的泰勒锥,并遵循总表面能最小的原则。如 12(b)所示外锥面微分喷头可达到最小射流间距为 1.10 mm^[30],远小于日本 Shimada 等^[31]利用线性激光源加热的线性熔体静电纺丝射流单元 4.55 mm 的射流间距。

试验发现熔体微分效果和电极间距、电压条件、微分喷头类型、熔体黏度具有密切关系。表现为电极间距越小,接收板使用电压越大,也就是平均场强越大时,射流间距减小;外锥面微分喷头电压阈值小于内锥面微分喷头,同样大小的外锥面微分喷头具有更小的射流间距;熔体黏度越低,射流间距越小^[30]。

为了增强纤维细化,提出了物理辅助措施和针对纺丝材料化学改性措施。物理辅助措施包括多电场耦合和气流辅助。多电场耦合即利用多级电极进行增强细化,结合多个电极圈和一个电极板,在气流辅助的作用下,穿过带不同电压的电极圈,在气流约束下经过多级电场细化,最终落到电极板上。气流辅助在前人研究中关于其必要性和重要性已经提及,为了将气流辅助引用到无针多射流装置上,发明了内锥面中心进气系统^[32]。在对纺丝材料改性中,主要采用了多种助剂,力图降低纺丝材料体系工艺温度或者体系黏度^[49-50]。

5.3 中试生产装置简介

利用熔体微分静电纺丝原理,设计了熔体微分静电纺丝批量化生产的中试线设备样机。如图 13 所示该样机主要包括:小型双螺杆挤出机、熔体过滤装置、熔体计量泵、熔体微分静电纺丝箱体、气流辅助设备、抽吸装置、铺网机、放卷和收卷装置。

该装置基本参数如下:集成了 32 个微分喷头;单喷头微流个数可达 50 ~ 90 根;幅宽 0.8 m;产量 300 ~ 600 g/h;纤维平均直径 500 ~ 800 nm;无纺布厚度 10 ~ 1000 μm 可调;工作速度 1 ~ 10 m/min;熔体可在线连续共混;工艺温度 100 ~ 350 ℃ 可控;可

模块化扩展为 6 kg/h 的生产线。

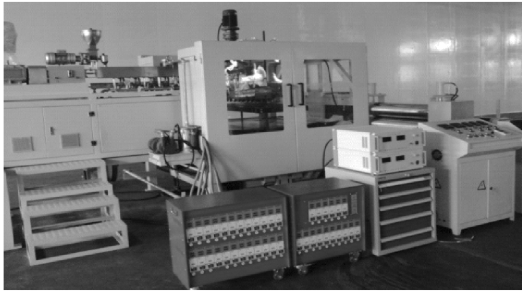


图 13 熔体微分静电纺丝中试线

Fig. 13 Pilot-scale equipment for melt differential electrospinning

6 熔体静电纺丝技术展望

熔体静电纺丝虽然进展缓慢,但是随着研究者和工业界对其认识的逐渐加深,越来越受到重视,并达成一些共识:不使用溶剂,是一种绿色制造方法;可制备表面光滑且连续的微/纳米纤维,制造百纳米级纤维的具有难度;有很多区别于溶液静电纺丝的工艺特点需要注意;用于制备三维可控的高孔隙率的组织工程支架具有优势;缺少针对熔体静电纺丝的专用材料;对温湿度环境要求较低,产业化潜力巨大。

基于以上共识及熔体静电纺丝发展现状,笔者认为以下几点是未来值得重点研究的内容:(1)开发一系列低分子量、低黏度的熔体静电纺丝基础材料,以满足相应工艺研究和产业化装置开发;(2)继续深入无针熔体静电纺丝工艺的研究,特别是认识到熔体静电纺丝特点的基础上,引入辅助气流、辅助电场或辅助振动等方法以实现 $1\ \mu\text{m}$ 以下超细纤维的高效制备;(3)针对应用目标,合理设计多种工艺结合的复合纤维膜,实现其高通量、低压降的高效过滤方面的应用,充分发挥熔体电纺纤维层在复合纤维膜中的作用;(4)熔体直写电纺技术通过精确落点控制,实现织构理想 3D 结构,用于催化剂、传感器件或组织细胞的载体具有重要意义,是交叉学科研究的重点;(5)对于熔体静电纺丝原理的研究仍然缺乏对于带电机理和射流细化机理的深入研究,应该在这一方面做一些工作。

参考文献:

[1] Teo W E, Ramakrishna S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies [J]. Nanotechnology,

2006, 17(14): 89–106.

- [2] Zheng M H, Zhang Y Z, Kotaki M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites [J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(15): 2223–2253.
- [3] Gilbert W. De magnet [M]. USA: Courier Dover Publications, 1958.
- [4] Formhals A. Process and apparatus for preparing artificial threads: US, 1975504[P]. 1934–10–02.
- [5] Reneker D H, Chun I. Nanometre diameter fibres of polymer produced by electrospinning [J]. Nanotechnology, 1996, 7(3): 216–223.
- [6] Lyons J, Ko F. Melt electrospinning of polymers: a review[J]. Polymer News, 2005, 30(6): 170–178.
- [7] Hutmacher D W, Dalton P D. Melt electrospinning [J]. Chemistry-An Asian Journal, 2011, 6(1): 44–56.
- [8] Lyons J, Li C, Ko F. Melt electrospinning part I: processing parameters and geometric properties [J]. Polymer, 2004, 45(22): 7597–7603.
- [9] Larrondo L, Manley R S J. Electrostatic fiber spinning from polymer melts: I Experimental observations on fiber formation and properties [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1981, 19(9): 909–920.
- [10] Taylor G I. Electrically Driven Jets [J]. London Ser A, 1969, 313(1515): 453–457.
- [11] Carson R S J, Hendricks C D, Hogan J J, et al. Photomicrography of electrically sprayed heavy particles [J]. AIAA Journal, 1964, 2(4): 733–737.
- [12] 郝明凤, 刘勇, 邓荣坚, 等. 典型材料的熔体静电纺丝研究 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38(3): 24–27.
Hao M F, Liu Y, Deng R J, et al. Research on typical materials by melt electrospinning [J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(3): 24–27. (in Chinese)
- [13] Ogata N, Shimada N, Yamaguchi S, et al. Melt electrospinning of poly(ethylene terephthalate) and polyalrate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(3): 1127–1132.
- [14] Ogata N, Lu G, Iwata T, et al. Effects of ethylene content of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) on diameter of fibers produced by melt-electrospinning [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(2): 1368–1375.
- [15] Nayak R, Kyratzis I L, Truong Y B, et al. Melt-electrospinning of polypropylene with conductive additives [J]. Journal of Material Science, 2012, 47(17): 6387–6396.
- [16] Zhmayev E, Cho D, Joo Y L. Nano fibers from gas-assisted polymer melt electrospinning [J]. Polymer, 2010,

- 51(1): 4140–4144.
- [17] Rangkupan R, Reneker D H. Electrospinning process of molten polypropylene in vacuum[J]. Journal of Metals, Materials and Minerals, 2003, 12(2): 81–87.
- [18] Detta N, Brown T D, Edin F K, et al. Melt electrospinning of polycaprolactone and its blends with poly(ethylene glycol)[J]. Polymer International, 2010, 59(11): 1558–1562.
- [19] Song C S, Jo K J, Jo N K, et al. Effects of the spin line temperature profile and melt index of poly(propylene) on melt-electrospinning[J]. Polymer Engineering & Science, 2009, 49(2): 391–396.
- [20] Lyons J M. Melt-electrospinning of thermoplastic polymers: An experimental and theoretical analysis[D]. Pennsylvania: Drexel University, 2004.
- [21] 邓亮. 熔体静电纺丝超细纤维的成型及下落取向研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- Deng L. Study on forming and falling orientation of melt electrospinning superfine fibers[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012. (in Chinese)
- [22] Shin Y M, Hohman M M, Brenner M P, et al. Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(8): 1149–1151.
- [23] Bhardwaj N, Kundu S C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique[J]. Biotechnology Advances, 2010, 28(3): 325–347.
- [24] Deng R J, Liu Y, Ding Y M, et al. Melt electrospinning of low-density polyethylene having a low-melt flow index[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(1): 166–175.
- [25] Zhmayev E, Cho D, Joo Y L. Modeling of melt electrospinning for semi-crystalline polymers[J]. Polymer, 2010, 51(1): 274–290.
- [26] Ogata N, Yamaguchi S, Shimada N, et al. Poly(lactide) nanofibers produced by a melt-electrospinning system with a laser melting device[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(3): 1640–1645.
- [27] Li X Y, Wang Z, Wang J N, et al. Preparation and properties of TPU micro/nanofibers by a laser melt-electrospinning system[J]. Polymer Engineering & Science, 2014, 54(6): 1412–1417.
- [28] Dalton P D, Grafahrend D, Klinkhammer K, et al. Electrospinning of polymer melts: phenomenological observations[J]. Polymer, 2007, 48(23): 6823–6833.
- [29] 刘呈坤. 静电纺丝技术的研究进展[J]. 合成纤维工业, 2012, 35(2): 53–56.
- Liu C K. Research progress in electrospinning process[J]. Synthetic Fiber Industry, 2012, 35(2): 53–56. (in Chinese)
- [30] Li H Y, Chen H B, Zhong X F, et al. Interjet distance in needleless melt differential electrospinning with umbrella nozzles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(15): 40515.1–40515.8.
- [31] Shimada N, Yamaguchi S, Nakane K, et al. Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) and Nylon 6/12 nanofibers produced by melt electrospinning system equipped with a line-like laser beam melting device[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(5): 2998–3004.
- [32] 杨卫民, 钟祥烽, 李好义, 等. 一种熔体微分静电纺丝喷头: 中国 201310159570.0[P]. 2013–07–31.
- Yang W M, Zhong X F, Li H Y, et al. A nozzle based on melt differential electrospinning: CN, 201310159570.0[P]. 2013–07–31. (in Chinese)
- [33] 郝明磊. 转杯式静电纺丝装置及其性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2012: 19–23.
- Hao M L. Study of rotor-type electrostatic spinning device and its performance[D]. Shanghai: Donghua University, 2012: 19–23. (in Chinese)
- [34] Yarin A L, Zussman E. Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers[J]. Polymer, 2004, 45(9): 2977–2980.
- [35] Thoppey M N, Bochinski J R, Clarke L I, et al. Unconfined fluid electrospun into high quality nanofibers from a plate edge[J]. Polymer, 2010, 51(21): 4928–4936.
- [36] Tang S, Zeng Y C, Wang X H. Splashing Needleless Electrospinning of Nanofibers[J]. Polymer Engineering and Science, 2010, 50(11): 2251–2256.
- [37] Liu Y, He J H. Bubble Electrospinning for Mass Production of Nanofibers[J]. International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation, 2007, 8(3): 393–396.
- [38] Jiang G J, Zhang S, Qin X H. High throughput of quality nanofibers via one stepped pyramidshaped spinneret[J]. Materials Letters, 2013, 106(9): 56–58.
- [39] Wang X, Niu H T, Tong L, et al. Needleless Electrospinning of Nanofibers With a Conical Wire Coil[J]. Polymer Engineering and Science, 2009, 49(8): 1582–1585.
- [40] Tong L, Wang X G, Wang X, et al. Electrostatic Spinning Assembly from Viscous Liquid: US 2011/ 0311671 A1[P]. 2011–12–22.
- [41] Zhou F L, Gong R H, Porat I. Needle and Needleless Electrospinning for Nanofibers[J]. Journal of Applied

- Polymer Science, 2010, 115(5): 2591–2598.
- [42] Warner S, Fowler A, Ugbohue S, et al. Cost-Effective Nanofiber Formation-Melt Electrospinning[R]. NTC Project: F05-MD01: a6, 2006.
- [43] Liu Y, Deng R J, Hao M F, et al. Orthogonal design study on factors effecting on fibers diameter of melt electrospinning [J]. Polymer Engineering and Science, 2010, 50(10): 2074–2078.
- [44] Zhou H J, Green T B, Joo Y L. The thermal effects on electrospinning of polylactic acid melts [J]. Polymer, 2006, 47(21): 7497–7505.
- [45] Chu B, Hsaio B S, Fang D F. Apparatus and method for electro-blowing or blowing-assisted electrospinning technology: US 7887311B2 [P]. 2011–02–15.
- [46] Tian S, Ogata N, Shimada N, et al. Melt electrospinning from poly(L-lactide) rods coated with poly(ethylene-co-vinyl alcohol) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(2): 1282–1288.
- [47] Malakhov S N, Khomenko A Y, Belousov S I, et al. Method of manufacuring nonwovens by elecetrospinning from polymer melts[J]. Fiber Chemistry, 2009, 6: 355–359.
- [48] Wang X F, Huang Z M. Melt electro- spinning of PMMA [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2010, 28(1): 45–53.
- [49] 赵凤雯. 高效催化净化甲醛超细纤维的制备研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2012: 17–22.
Zhao F W. Investigation on preparation of superfine fibers for efficiently removing formaldehyde [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012: 17–22. (in Chinese)
- [50] 夏令涛, 刘勇, 丁玉梅, 等. 超支化聚合物在熔体静电纺丝中的应用[J]. 塑料, 2012, 41(6): 1–3.
Xia L T, Liu Y, Ding Y M, et al. Application of Hyperbranched Polymer in Melt Electrospinning[J]. Plastics, 2012, 41(6): 1–3. (in Chinese)
- [51] 李秀艳, 刘会超, 李从举. 激光熔体静电纺丝研究进展[J]. 合成纤维工业, 2011, 34(5): 36–40.
Li X Y, Liu H C, Li C J. Research progress of laser melt electrospinning [J]. Synthetic Fiber Industry, 2011, 34(5): 36–40. (in Chinese)
- [52] Takasaki M, Fu H, Nakata K, et al. Ultra-Fine Fibers Produced by Laser Electrospinning[J]. Sen'i Gakkaishi, 2008, 64(1): 29–31.
- [53] Li X Y, Liu H C, Wang J N, et al. Preparation and properties of PET/SiO₂ composite micro/nanofibers by a laser melt-electrospinning system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(3): 2050–2055.
- [54] Cong V D, Thuy T T N, Jun S P. Fabrication of polyethylene glycol/polyvinylidene fluoride core/shell nanofibers via melt electrospinning and their characteristics[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 104: 131–139.
- [55] Li X Y, Liu H C, Wang J N, et al. Preparation and characterization of PLLA/nHA nonwoven mats via laser melt electrospinning [J]. Materials Letters, 2012, 73: 103–106.
- [56] Li X Y, Liu H C, Wang J N, et al. Preparation and characterization of poly(epsilon-caprolactone) nonwoven mats via melt electrospinning [J]. Polymer, 2012, 53(1): 248–253.
- [57] Li X Y, Liu H C, Wang J N, et al. Preparation and experimental parameters analysis of laser melt electrospun poly(L-lactide) fibers via orthogonal design[J]. Polymer Engineering & Science, 2012, 52(9): 1964–1967.
- [58] Erisken C, Kalyon D M, Wang H J. A hybrid twin screw extrusion/electrospinning method to process nanoparticle incorporated electrospun nanofibres[J]. Nanotechnology, 2008, 19(16): 165302.
- [59] Komarek M, Martinova L. Design and evaluation of melt electrospinning electrodes [C]//Olomouc, Czech Republic, EU, 2010, 10: 12–14.
- [60] Fang J, Zhang L, Sutton D, et al. Needleless Melt-Electrospinning of Polypropylene Nano fibres[J]. Journal of Nano Materials, 2012(2012): 382639(1–9).
- [61] Farrugia B L, Brown, T D, Upton Z, et al. Dermal fibroblast infiltration of poly(epsilon-caprolactone) scaffolds fabricated by melt electrospinning in a direct writing mode [J]. Biofabrication, 2013, 5(2): 25001–25011.
- [62] Mitchell S B, Sanders J E. A unique device for controlled electrospinning[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2006, 78(1): 110–120.
- [63] Lee S, Obendorf S K. Use of Electrospun Nanofiber Web for Protective Textile Materials as Barriers to Liquid Penetration[J]. Textile Research Journal, 2007, 77(9): 696–702.
- [64] Rajabinejad H, Khajavi R, Rashidi A, et al. Recycling of Used Bottle Grade Poly Ethyleneterephthalate to Nanofibers by Melt-electrospinning Method[J]. International Journal of Environmental Research, 2009, 3(4): 663–670.
- [65] 李莘, 徐阳, 王爱民. 熔体静电纺 PET 复合过滤材料的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(12): 8–11.

- Li S, Xu Y, Wang A M, et al. Preparation and Properties of PET Melt Electrospinning Composite Filter Material [J]. *Engineering Plastics Application*, 2013, 41(12): 8–11. (in Chinese)
- [66] Li X H, Zhang Y C, Li H Y, et al. Effect of Oriented Fiber Membrane Fabricated via Needleless Melt Electrospinning on Water Filtration Efficiency[J]. *Desalination*, 2014, 344: 266–273.
- [67] Dalton P D, Klinkhammer K, Salber J, et al. Direct in Vitro Electrospinning with Polymer Melts[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(3): 686–690.
- [68] Dalton P D, Joergensen N T, Groll J, et al. Patterned melt electrospun substrates for tissue engineering[J]. *Biomedical Materials*, 2008, 3(3): 034109.
- [69] Brown T D, Slotosch A, Thibaudeau L, et al. Design and Fabrication of Tubular Scaffolds via Direct Writing in a Melt Electrospinning Mode[J]. *Biointerphases*, 2012, 7(4): 1–16.
- [70] Brown T D, Dalton P D, Hutmacher D W, et al. Direct Writing By Way of Melt Electrospinning[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(47): 5651–5657.
- [71] Dalton P D, Vaquette C, Farrugia B L, et al. Electrospinning and Additive Manufacturing: Converging Technologies[J]. *Biomaterials Science*, 2013, 1(2): 171–185.
- [72] Lee H, Ahn S, Choi H, et al. Fabrication, characterization, and in vitro biological activities of melt-electrospun PLA micro/nanofibers for bone tissue regeneration[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1(30): 3670–3677.
- [73] Hacker C, Karahaliloglu Z, Seide G, et al. Functionally Modified, Melt-electrospun Thermoplastic Polyurethane Mats for Wound-dressing Applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(8): 40132.
- [74] Deng D, Prendergast D P, MacFarlane J, et al. Hydrophobic Meshes for Oil Spill Recovery Devices[J]. *ACS Applied Material Interfaces*, 2013, 5(3): 774–781.
- [75] Yuan X P, Chung T C M. Novel Solution to Oil Spill Recovery: Using Thermodegradable Polyolefin Oil Superabsorbent Polymer (Oil-SAP) [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(8): 4896–4902.
- [76] Lin J Y, Shang Y W, Ding B, et al. Nanoporous Polystyrene Fibers for Oil Spill Cleanup[J]. *Marine Pollution Bulletin*. 2012, 64(2): 347–352.
- [77] Li H Y, Wu W F, Bubakir M, et al. Polypropylene Fibers Fabricated via a Needleless Melt-electrospinning Device for Marine Oil-spill Cleanup[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(7): 40080.1–40080.9
- [78] El-Newehy M H, Al-Deyab S S, Kenawy E R, et al. Fabrication of electrospun antimicrobial nanofibers containing metronidazole using nanospider technology[J]. *Fibers and Polymers*, 2012, 13(6): 709–717.

Recent advances in melt electrospinning

YANG WeiMin LI HaoYi WU WeiFeng DING YuMei

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Melt electrospinning is an environmentally-friendly technique for the fabrication of nanofibers in the absence of solvent, which can be used in areas such as high performance non-woven materials, biomedicine and high efficiency filtration. This paper reviews recent research in this area, including processing characteristics, the latest processing techniques, materials, and devices, and applications of melt electrospinning. The melt differential electrospinning technique developed by our group is introduced. Ideas for future research on melt electrospinning are proposed in the hope of promoting new theoretical understanding, and the development of new techniques and new devices for the green preparation of ultrafine fibers.

Key words: electrospinning; melt electrospinning; nanofiber; tissue engineering