

文章编号 1004-924X(2014)02-0420-06

溶剂挥发对静电纺丝纳米纤维支架直径与沉积的影响

于永泽, 刘媛媛*, 陈伟华, 胡庆夕
(上海大学 快速制造工程中心, 上海 200444)

摘要:为实现静电纺丝纳米纤维生物支架的可控制备, 实验研究了不同溶剂挥发速度对聚己酸内酯(Polycaprolactone, PCL)纳米纤维直径和纤维沉积面积的影响。首先, 使用挥发速度不同的溶剂分别配制相同浓度的 PCL 纺丝溶液, 在外加电压为 15 kV, 纤维接收距离为 12 cm 的条件下进行静电纺丝; 然后, 利用钨灯丝扫描电镜测量所制备的纳米纤维直径和沉积面积, 并使用最小二乘法拟合计算实验数据, 推导出溶剂挥发速度与纤维直径和纤维沉积面积的比例关系。结果表明, 随着溶剂挥发速度的增加, 纳米纤维的平均直径从 98 nm(标准偏差为 21.14 nm)上升到 205 nm(标准偏差为 38.83 nm), 溶剂挥发速度与纤维直径的比例关系为: $d \propto N_i^{0.25}$; 纤维的沉积面积从 143 cm² 下降到 35 cm², 溶剂挥发速度与纤维沉积面积的比例关系为: $S \propto N_i^{-0.18}$ 。实验结果和建立的比例关系式能够为纳米纤维生物支架的可控制备提供可靠的数据基础和理论指导。

关键词:静电纺丝; 溶剂挥发; 生物支架; 纤维直径; 沉积面积

中图分类号: TQ340.6; TH162.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20142202.0420

Effect of solvent evaporation on diameter and deposition of nanofibrous scaffold in electrospinning

YU Yong-ze, LIU Yuan-yuan*, CHEN Wei-hua, HU Qing-xi

(Rapid Manufacture Engineering Center, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

* Corresponding author, E-mail: yuanyuanliu@shu.edu.cn

Abstract: To achieve the controllable manufacturing of electrospun nanofibrous scaffolds, the effects of evaporation rates of different solvents on the fiber diameters and deposition configurations of electrospun nanofibers were investigated experimentally. Firstly, polycaprolactone (PCL) was respectively dissolved in various solvents with different evaporation rates and the electrospun was performed under applied voltage of 15 kV and a receiving distance of 12 cm. Then, the diameters and deposited areas of nanofibers were measured by a scanning electron microscopy. Furthermore, relational expressions between the average diameter and the solvent evaporation rate, the deposited area and the solvent evaporation rate were established by using least square method. The results show that the average diameter of nanofibers increases from 98 nm (with the standard deviation 21.14 nm) to 205 nm (with the standard deviation 38.83 nm) and the deposited areas of electrospun nanofiber webs decrease from 143 cm² to 35 cm² with increasing solvent evaporation rates. The mean diameter of

收稿日期: 2013-09-20; 修订日期: 2013-11-05.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 51075253, 51105239)

nanofiners has a proportion relation with solvent evaporation rate of $d \propto N_i^{0.25}$ and the relation of evaporation rate and deposition area is $S \propto N_i^{-0.18}$. The experimental results and relational expressions can offer the valuable information for guiding the controllable manufacturing of electrospun nanofibrous scaffolds.

Key words: electrospinning; solvent evaporation; scaffold; nanofiber diameter; deposited area

1 引言

静电纺丝技术是一种利用聚合物熔体或溶液在外加高压电场作用下形成连续纳米纤维的纺丝加工工艺^[1,2]。由静电纺丝方法制备的纤维直径通常介于几十纳米到几百微米之间,纤维自由堆砌形成的无纺状薄膜具有较高的孔隙率、极大的比表面积和内部完全贯通的孔结构。因此,静电纺丝技术被广泛应用于生物医学、过滤分离、传感器以及其他工业生产领域^[3-8]。

在组织工程研究领域,使用生物材料通过静电纺丝技术制备的纳米纤维支架能够模拟人体细胞外基质结构,为细胞增殖、分化提供理想的微生长环境,对受损组织或器官的修复、再生起着重要作用^[9,10]。由于人体组织和器官的复杂、多样性,修复不同的目标组织或器官时对支架的微观结构有不同的要求。然而,静电纺丝是涉及电流体动力学、流变学和扩散、传质等多物理场的复杂过程,在纳米纤维制备过程中影响因素众多,难以实现工艺过程的稳定控制。因此,深入研究静电纺丝的成形机理,实现纳米纤维的可控制造,从而构建具有可控三维结构的纳米纤维支架,有助于推动纳米纤维生物支架在组织工程领域发挥更大的作用。

针对静电纺丝成形机理,Taylor等人根据电液动力学理论,总结了漏电介质模型,研究静电纺丝过程中泰勒锥及纺丝射流的成形原理^[11-13];Yarin等人使用线性流变本构模型描述聚合物纺丝射流的黏弹性特征,模拟计算了静电纺丝过程中带电射流的不稳定鞭动路径与拉伸过程^[14]。有关静电纺丝过程中电压强度、溶液浓度与接收距离对电纺纤维形态的影响也已取得了一定的成果^[15,16],但针对纺丝过程中溶剂挥发对纳米纤维直径、沉积面积的影响还缺少相关研究。本文使

用具有不同挥发速度的有机溶剂制备聚乙酸丙酯(PCL)纺丝溶液,研究溶剂挥发速度对纳米纤维直径与纤维沉积面积的影响,并建立了相关的比例关系式,为全面了解纳米纤维的成形机理,实现静电纺丝的可控制备提供实验基础。

2 实验

2.1 实验材料与设备

材料:分子量为50 000的PCL颗粒(上海天清材料有限公司);有机溶剂二甲基亚砜、二氧六环、氯仿和二氯甲烷(国药集团上海化学试剂公司)。

设备:磁力搅拌器;0~5万伏数控高压直流电源(天津东文公司);微量注射泵(保定兰格公司);数码相机和钨灯丝扫描电镜(日本HITACHI公司)。

2.2 静电纺丝

在温度25℃,湿度50%的环境下,将PCL颗粒分别溶解于不同的有机溶剂中以配制质量分数为8%的纺丝溶液,使用磁力搅拌器在800 r/min转速下搅拌2 h,使溶液中的PCL充分溶解并混合均匀。

静电纺丝的装置原理如图1所示,内径尺寸

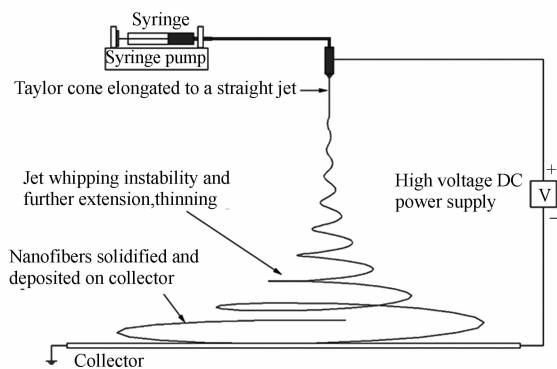


图1 静电纺丝装置原理示意图

Fig. 1 Schematic of electrospinning process

为 0.32 mm 的喷丝头与高压电源的正极相连,接收板与电源负极相连。将纺丝溶液移入容积为 20 ml 的医用注射器中,利用微量注射泵精确控制静电纺丝过程中的溶液流量。通过反复调整工艺参数,设置纺丝电压为 15 kV,接收距离为 12 cm。由于各种有机溶剂的挥发速度不同,针对使用不同溶剂配制的纺丝溶液,通过调整供料速度和纺丝时间以保证溶液流量和电场拉力保持平衡并获得同等质量的纳米纤维。各种溶剂的挥发速度、供料速度和纺丝时间等实验参数如表 1 所示。

表 1 溶剂挥发速度与实验参数

Tab. 1 Evaporation rates of solvents and experimental parameters of electrospinning

样本编号	有机溶剂	溶剂挥发速度 / $(\text{g} \cdot \text{s}^{-1})$	供料速度 / $(\text{ml} \cdot \text{min}^{-1})$	纺丝时间 /min
1	二甲基亚砜	0.003	0.01	30
2	二氧六环	0.074	0.025	12
3	氯仿	0.797	0.047	6
4	二氯甲烷	1.535	0.059	5

2.3 纳米纤维的特征检测

使用数码相机采集沉积在接收板上的纳米纤维薄膜照片,观察电纺丝纳米纤维的沉积形状并计算所接收纤维的沉积面积。将钨灯丝扫描电镜的加速电压设置为 10 kV,用以观察并测量在不同的溶剂挥发速度下电纺得到的 PCL 纳米纤维的形态和直径。在纤维平均直径的测量过程中,针对每一个实验样本,随机测量 50 根纤维的直径,取平均值后作为该样本条件下 PCL 静电纺丝纳米纤维的平均直径。

3 结果与讨论

在静电纺丝过程中,纺丝溶液的浓度、黏弹性、表面张力与射流半径都会随着溶剂的挥发而产生非均匀性变化。溶剂的传质、扩散过程直接影响纺丝射流在电场力作用下产生鞭动、拉伸并最终固化、沉积的过程,最终影响静电纺丝工艺的稳定性与纳米纤维的直径、结构和属性。在不同的溶剂挥发速度条件下获得的 PCL 静电纺丝纳米纤维的平均直径与纤维沉积面积的结果如表 2 所示。

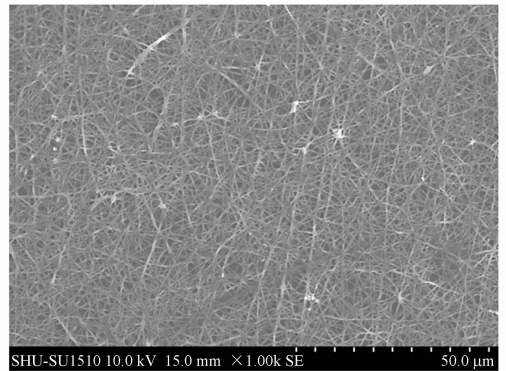
表 2 不同溶剂挥发速度下 PCL 静电纺丝实验结果

Tab. 2 Results of PCL electrospinning experiments under different evaporation rates of solvents

样本编号	溶剂挥发速度 / $(\text{g} \cdot \text{s}^{-1})$	纤维平均直径 /nm	标准偏差 /nm	纤维沉积面积 / cm^2
1	0.003			143
2	0.074	98	21.14	91.6
3	0.797	168	31.5	54
4	1.535	205	38.83	35

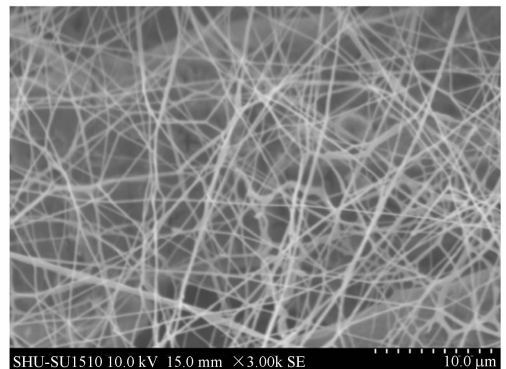
3.1 溶剂挥发速度对 PCL 静电纺丝纤维直径的影响

在实验过程中,PCL 纺丝溶液的溶剂挥发速度为 0.003~1.535 g/s。当溶剂的挥发速度为 0.003 g/s 时,由于溶剂的挥发速度较慢,在外加高压电场作用下纺丝射流经过鞭动、拉伸,最终沉积到接收板上时无法彻底干燥、固化。自由散落、堆砌在接收板上的纳米纤维逐渐坍塌,形成扁平的带状纤维;相邻的纤维彼此之间发生粘连、溶并,节点融合在一起,无法得到完整的圆柱形纳米纤维,如图 2(a)所示。当溶剂挥发速度为 0.074



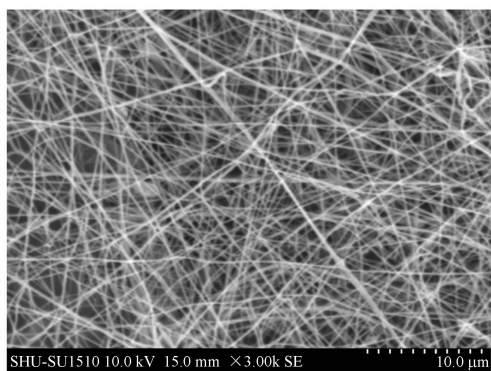
(a) 溶剂挥发速度: 0.003 g/s

(a) Rate of solvent evaporation: 0.003 g/s



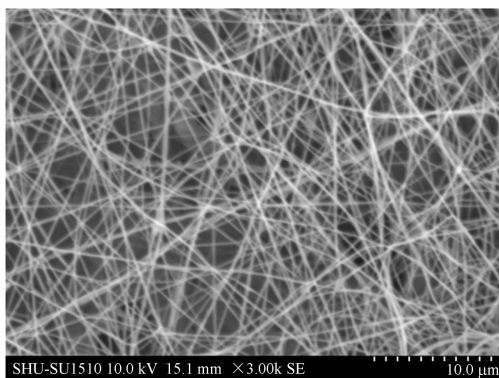
(b) 溶剂挥发速度: 0.074 g/s

(b) Rate of solvent evaporation: 0.074 g/s



(c) 溶剂挥发速度: 0.797 g/s

(c) Rate of solvent evaporation: 0.797 g/s



(d) 溶剂挥发速度: 1.535 g/s

(d) Rate of solvent evaporation: 1.535 g/s

图2 溶剂挥发速度不同时的PCL静电纺丝纳米纤维SEM照片

Fig. 2 SEM images of nanofiber electrospun from PCL solutions with different solvent evaporation rates

g/s时,溶剂的挥发速度加快,射流固化时间缩短。在电场力作用下,经过充分拉伸、变细的纤维完全固化,得到平均直径为98 nm,标准偏差为21.14 nm的干燥的纳米纤维,如图2(b)所示。随着溶剂挥发速度的继续升高,纺丝射流还未经过充分的拉伸、细化就已经固化、沉积在接收板上。因此,当溶剂挥发速度由0.074 g/s上升为0.797 g/s时,所获得的纳米纤维平均直径为168 nm,标准偏差为31.5 nm,如图2(c)所示。当挥发速度达到1.535 g/s时,能够接收到平均直径最粗的纳米纤维(平均直径为205 nm,标准偏差为38.83 nm),如图2(d)所示。

因此,由图2和测量的数据可知,溶剂挥发速度对于纺丝射流的干燥、固化过程起着决定性的作用,直接影响纳米纤维的直径尺寸和形貌结构。

在保证能够接收到干燥的纳米纤维的前提下,随着溶剂挥发速度的上升,射流干燥、固化的时间缩短,来不及充分拉伸就已固化,导致纳米纤维的平均直径和纤维直径的分布范围变大。

根据已有的理论分析和实验成果,已知在静电纺丝过程中纺丝溶液的浓度对纳米纤维的直径分布有很大的影响^[17]:

$$d \propto C^r \quad (1)$$

同时,已知的二元聚合物扩散体系中溶液浓度与溶剂挥发速度之间的关系^[18]:

$$C \propto N_i^\beta \quad (2)$$

根据式(1)、(2)可以推导出在静电纺丝过程中溶剂挥发速度与纤维直径之间的关系:

$$d \propto N_i^\alpha \quad (3)$$

使用最小二乘法对实验中所测得的纤维平均

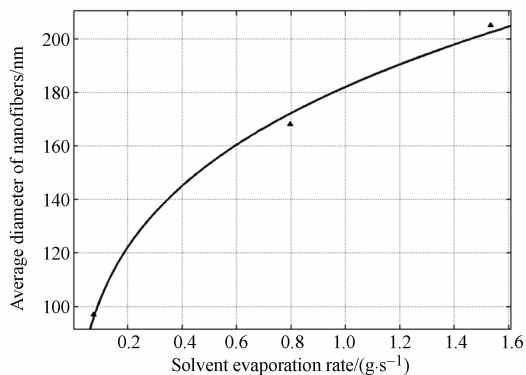


图3 溶剂挥发速度与纤维平均直径的拟合曲线

Fig. 3 Fit curve of solvent evaporation rates and average diameters of nanofibers

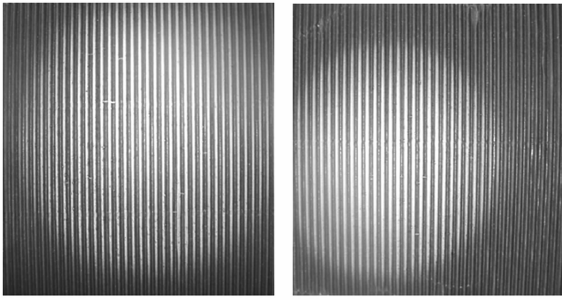
直径与其所对应的溶剂挥发速度进行拟合计算,拟合曲线如图3所示。推导出溶剂挥发速度与纤维直径的比例指数为 $\alpha=0.25$:

$$d \propto N_i^{0.25} \quad (4)$$

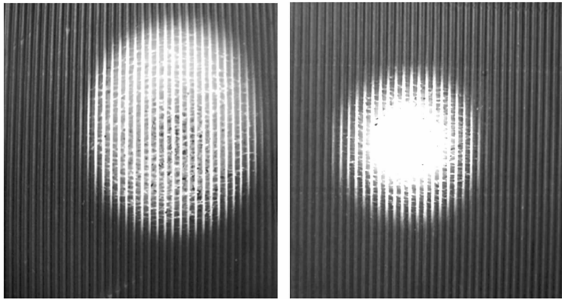
3.2 溶剂挥发速度对PCL静电纺丝纤维沉积面积的影响

使用挥发速度不同的溶剂配制的PCL纺丝溶液,在分别经过静电纺丝之后,纳米纤维在接收板上的沉积形状与沉积面积如图4所示。

在实验过程中,当溶剂挥发速度较慢时(0.003 g/s),射流在电场力作用下可以进行充分的鞭动、拉伸。在下落过程中,射流表面电荷的相互排斥作用使得纤维的散落面积更大,收集到的纳米纤维薄膜厚度更均匀。使用挥发性更好的溶剂进行电纺丝操作时,纤维表面固液相分离过程加



(a) 溶剂挥发速度: 0.003 g/s (b) 溶剂挥发速度: 0.074 g/s
(a) Rate of solvent evaporation: 0.003 g/s (b) Rate of solvent evaporation: 0.074 g/s



(c) 溶剂挥发速度: 0.797 g/s (d) 溶剂挥发速度: 1.535 g/s
(c) Rate of solvent evaporation: 0.797 g/s (d) Rate of solvent evaporation: 1.535 g/s

图 4 溶剂挥发速度不同时的 PCL 静电纺丝纳米纤维沉积形状

Fig. 4 Deposited configuration of nanofiber web electrospun from PCL solutions with different solvent evaporation rates

快,射流中溶剂浓度的迅速降低导致射流黏度和弹性模量上升^[19],纤维鞭动幅度减小,接收面积由 143 cm² 缩小到 54 cm²。进一步加快溶剂挥发速度 (1.535 g/s),纤维来不及充分拉伸就已固化,沉积在接收板上以喷头头投影点为中心的极小区域内,形成中心厚、边缘薄的圆形纳米纤维膜。

根据采集到的实验数据,使用最小二乘法推导静电纺丝过程中溶剂挥发速度与纳米纤维沉积面积的比例关系,拟合曲线如图 5 所示:

$$S \propto N_i^{-0.18} \quad (5)$$

参考文献:

- [1] FORMHALS A. *Process and apparatus for preparing artificial threads* [P]. US: 1975 504, 1934.
- [2] ZHAO SH F, ZHOU Q H, LONG Y Z, et al.. Nanofibrous patterns by direct electrospinning of nanofibers onto topographically structured non-conductive substrates [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(11):

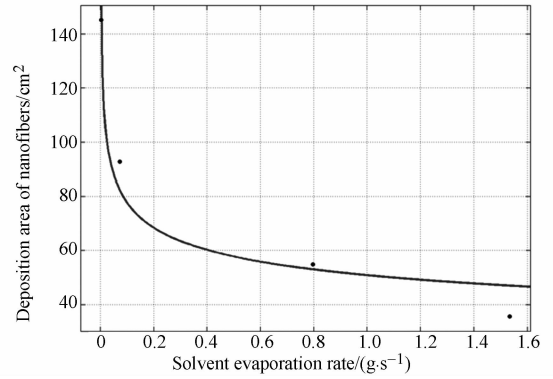


图 5 溶剂挥发速度与纤维沉积面积的拟合曲线

Fig. 5 Fit curve of solvent evaporation rates and deposition areas of nanofibers

4 结 论

本文利用挥发速度不同的有机溶剂分别配制相同浓度的 PCL 纺丝溶液,研究溶剂挥发速度对纤维直径和沉积面积的影响。采用最小二乘法对测量的实验数据进行拟合计算,推导出溶剂挥发速度与纳米纤维直径和沉积面积之间的比例关系。结果表明,溶剂挥发速度为 0.003 g/s 时,射流鞭动的幅度最大,沉积面积为 143 cm²,但无法获得干燥的、形态完整的纳米纤维;随着溶剂挥发速度由 0.074 g/s 上升到 1.535 g/s 时,射流固化速度加快,PCL 纳米纤维平均直径由 98 nm(标准偏差为 21.14 nm)上升到 205 nm(标准偏差为 38.83 nm),而纤维沉积面积却由 91.6 cm² 下降到 35 cm²。溶剂挥发速度与纳米纤维直径的比例关系为: $d \propto N_i^{0.25}$; 溶剂挥发速度与纤维沉积面积之间的比例关系为: $S \propto N_i^{-0.18}$ 。溶剂挥发在静电纺丝过程中起着重要的作用,通过对纳米纤维直径和沉积面积影响的研究,为使用静电纺丝工艺制备三维结构可控的纳米纤维生物支架提供了良好的实验和理论依据。

4993-5000.

- [3] XU H, CUI W G, CHANG J. Fabrication of patterned PDLA/PCL composite scaffold by electrospinning [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(3): 1550-1554.
- [4] LANDAU O, ROTHSCHILD A. Microstructure evolution of TiO₂ gas sensors produced by electrospinning [J]. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2012, 171-172: 118-126.

- [5] 李文望,郑高峰,王翔,等. 电纺直写纳米纤维在图案化基底的定位沉积[J]. 光学精密工程, 2010, 18(10):2231-2238.
LI W W, ZHENG G F, WANG X, *et al.*. Position deposition of electrospinning direct-writing nanofiber on pattern substrate [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(10): 2231-2238. (in Chinese)
- [6] 赵恩铭,雄莘梓,李乐,等. 电纺氧化硅凝胶亚微米光波导[J]. 光学精密工程, 2012, 20(6):1282-1287.
ZHAO E M, LUO SH Z, LI L, *et al.*. Electrospun silicon gel submicrometer optical waveguides [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(6): 1282-1287. (in Chinese)
- [7] MUNIR M M, NURYANTINI A Y, ABDULLAH M, *et al.*. Preparation of polyacrylonitrile nanofibers with controlled morphology using a constant-current electrospinning system for filter applications [J]. *Materials Science Forum*, 2013, 737: 159-165.
- [8] PU C C, HE J X, CUI SH ZH, *et al.*. Effect of electric fields on a novel enclosed air-jet electrospinning set-up [J]. *Fibers and Polymers*, 2013, 14(3): 382-388.
- [9] GAUTAM S, DINDA A K, MISHRA N C. Fabrication and characterization of PCL/gelatin composite nanofibers scaffold for tissue engineering applications by electrospinning method [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2013, 33(3): 1228-1235.
- [10] ZHU J X, MA Y L, ASAKURA T. Preparation of small-diameter silk fibroin tubular scaffolds with electrospinning method [J]. *Materials Science Forum*, 2013, 745-746: 1-5.
- [11] TAYLOR G. Electrically driven jets [J]. *Mathematical and Physical Sciences*, 1969, 313: 453-475.
- [12] RUTLEDGE G C, FRIDRIKH S V. Formation of

作者简介:



于永泽(1984—),男,河北邯郸人,博士研究生,2010年于广西工学院获得硕士学位,主要从事快速成型,生物制造方面的研究。E-mail: yuyz1023@sina.com

通讯作者:



刘媛媛(1979—),女,新疆石河子人,博士,副研究员,硕士生导师,2008年于上海交通大学获得控制理论与控制工程专业博士学位,主要从事生物制造装备和增量制造装备的研究。E-mail: yuanyuan liu@shu.edu.cn

fibers by electrospinning [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2007, 59: 1381-1384.

- [13] 刘大利,郭俊,方淑慧,等. 使用目标多特征识别的纳米纤维制造在线监测系统[J]. 光学精密工程, 2012, 20(2):360-368.
LIU D L, GUO J, FANG SH H, *et al.*. On-line monitor system for nanoscale fiber manufacturing based on multi-featured pattern recognition [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(2): 360-368. (in Chinese)
- [14] RENEKER D H, YARIN A L, FONG H, *et al.*. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(9): 4531-4547.
- [15] JENTZSCH E, GUI O, OZNERGIZ E. A comprehensive electric field analysis of a multifunctional electrospinning platform [J]. *Journal of Electrostatics*, 2013, 71(3): 294-298.
- [16] JIA L, QIN X H. Effect of solution concentration on jet stretching of electrospinning PVA nanofiber [J]. *International Journal of Fluid Mechanics Research*, 2011, 38(6): 479-488.
- [17] YANG R R, HE J H, XU L, YU J Y. Effect of solution concentration on diameter and morphology of PVA nanofibres in bubble electrospinning process [J]. *Materials Science and Technology*, 2011, 26(11): 1313-1316.
- [18] GLAVCHEV I, NIKOLOV R N, VALCHEC P. Determination of evaporation rates of mixed solvents with the formation of thin film for membranes [J]. *Polymer Testing*, 2003, 22(5): 529-532.
- [19] YARIN A L, KOOMBHONGSE S, RENEKER D H. Bending instability in electrospinning of nanofibers [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 89(5): 3018-3026.

导师简介:



胡庆夕(1959—),男,安徽明光人,博士,研究员,博士生导师,1997年于华中科技大学获得博士学位,主要从事快速成形、快速模具及生物制造等方面的研究。E-mail: huqingxi@shu.edu.cn

(本栏目编辑:马健)

(版权所有 未经许可 不得转载)