

文章编号: 1671-0444 (2018)01-0001-09

溶液性质交互作用对静电纺纳米纤维形态的影响

左晓飞^{a, b}, 张娇娇^{a, b}, 余改丽^{a, b}, 张弘楠^{a, b}, 覃小红^{a, b}

(东华大学 a. 上海市微纳米纺织重点实验室; b. 纺织学院, 上海 201620)

摘要: 研究静电纺丝的溶液性质, 探讨溶液黏度、表面张力和电导率 3 种溶液性质间的交互作用及其对静电纺纳米纤维形貌及直径的影响。利用扫描电子显微镜(SEM)对制备的纳米纤维的表观形态和直径进行表征, 采用 SPSS 分析软件对聚合物溶液多种性质的交互作用进行分析, 并得出纳米纤维直径的预测公式。通过调整溶液性质, 可实现对静电纺纤维形貌及直径的调控, 这对于纳米纤维可纺性的研究以及结构调控具有重要意义。

关键词: 溶液性质; 交互作用; 静电纺丝; 纳米纤维

中图分类号: TQ 340.14 **文献标志码:** A

Influence of the Interaction of Solution Properties on the Morphology of Electrospun Nanofibers

ZUO Xiaofei^{a, b}, ZHANG Jiaojiao^{a, b}, YU Gaili^{a, b}, ZHANG Hongnan^{a, b}, QIN Xiaohong^{a, b}

(a. Key Laboratory of Micro-nano Textile of Shanghai; b. College of Textiles,

Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: This paper studied the interaction among electrospinning solution properties including viscosity, surface tension and conductivity on the apparent morphology and diameter of the electrospun nanofiber. The nanofiber morphology and its diameter were characterized by scanning electron microscope(SEM). SPSS software was used to analyze the interaction of solution properties and the forecast formula of nanofiber diameter was obtained. Adjusting the solution properties, can realize the control on the morphology and diameter of electrospun fibers, which is of great significance for the study of nanofiber spinnability and structural adjustment.

Key words: solution properties; interaction; electrospinning; nanofibers

静电纺丝作为一种生产纳米纤维的新技术, 制得的纤维膜具有孔径小、孔隙率高, 以及孔连通性好等优点, 其被广泛应用于生物医用^[1-3]、过滤^[4-6]、传感器^[7-9]等领域。然而影响静电纺纳米纤维形态的因素众多, 主要包括以下 3 个因素: 工艺参数(电压、

接收距离等), 溶液性质(溶液的黏度、电导率和表面张力等), 环境参数(湿度、温度)^[10-12]。其中, 溶液性质是影响静电纺纳米纤维形态的主要因素^[13]。

溶液性质主要表现在黏度、表面张力和电导率 3 方面, 并且这 3 方面因素相互关联、相互影响, 很

收稿日期: 2016-08-12

基金项目: 长江学者(青年学者)计划资助项目(51373033); 国家自然科学基金资助项目(11172064); 教育部重点支持资助项目(113027A); 上海市科委“扬帆计划”资助项目(14Y1405100); 中央高校基本科研业务费专项基金资助项目; 东华大学励志计划资助项目

作者简介: 左晓飞(1990—), 女, 山东莱阳人, 硕士研究生, 研究方向为静电纺丝, E-mail: 1162780591@qq.com

覃小红(联系人), 女, 教授, E-mail: xhqin@dhu.edu.cn

难对其进行分离并总结某因素对静电纺丝过程的影响。然而不同溶液性质间存在一定的交互作用,这种交互作用较单因素而言对静电纺丝的影响更加全面,并且便于分析与控制。

溶液性质的交互作用为溶液黏度、表面张力与电导率在静电纺过程中相互协调又相互制约的复杂过程。静电纺过程中,在静电力和表面张力的共同作用下,溶液在针头顶端形成泰勒锥,当表面张力不足以制约静电力时,射流在静电力作用下被牵伸,同时高分子间的相互作用力(表现为溶液黏度)也将阻碍射流的牵伸,所以这个过程中电导率与表面张力、溶液黏度相互抗衡。当溶液黏度较小时,高分子间相互作用较弱而无法维持射流的稳定与连续,射流将会受到静电力作用而断裂形成不稳定的射流,从而形成许多珠节液滴或串珠纤维。在这个过程中溶液黏度起到维护射流稳定的作用。当溶液黏度过大时,对射流拉伸的牵制力不稳定,不能维持射流的稳定与连续,从而使得纤维形貌变差。只有当电导率、表面张力与黏度对射流的作用达到某一平衡时,射流才会稳定,并形成均匀的纤维。

当带电液滴被引进电场后,由于电荷聚集在液滴表面,形成电荷斥力($P_E = \sigma^2/2\epsilon_0$, σ 为液滴表面电荷密度, ϵ_0 为真空介电常数),其与表面张力($P_C = 2\gamma/R$, γ 和 R 分别为液滴的表面张力和半径)形成一个非稳态的平衡,这个平衡可表示为

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} - \frac{e^2}{32\epsilon_0\pi^2 R^4}$$

式中: e 为液滴所带的总电荷。当电荷密度增加时,静电产生的斥力增加。当液滴的表面张力与静电斥力相等时,液滴会达到一个平衡。

文献[14]在进行利用电荷诱导分裂具有一定黏度液滴的试验时,进一步研究了黏性带电射流的形成以及运动过程,发现射流在喷出后的一个较短距离内是稳定的,随后变得不稳定。通过研究溶液电压、注射速度和接收距离对射流稳定性的影响,得出从泰勒锥顶端喷射出射流的临界电压 V_C 为

$$V_C^2 = \frac{4H^2}{L^2} \left(\ln \frac{2L}{R} - \frac{3}{2} \right) (0.117\pi\gamma R_0)$$

式中: H 为两电极之间的距离; L 为喷头伸出极板的距离; R_0 为喷头半径。

在临界电压的计算过程中,均是假设导电液滴周围是空气介质。由静电雾化理论可知,液体黏度和电导率在静电雾化过程中起着重要的作用^[15]。虽然计算中没有涉及黏度与电导率,但对计算静电

纺丝过程中射流形成的临界电压具有重要意义。

聚合物的相对分子质量直接反映了分子链的长度,分子链长度随相对分子质量的增大而增加,即相对分子质量越大的聚合物,越容易在溶液中缠绕,溶液黏度也越高。溶液黏度是聚合物质量分数微观上的体现,两者成线性正相关。

国内外对于静电纺丝的参数进行了大量的研究,但大多数是分析工艺参数,其中主要包括溶液浓度、接收距离和电压对纳米纤维形态的影响,很少有文献报道溶液性质及溶液性质交互作用对静电纺纳米纤维形貌及直径的影响。本文主要探究静电纺丝溶液的性质(溶液的黏度、表面张力和电导率)及其交互作用对最终纳米纤维形貌和直径的影响,这对于通过纺丝液性质预测纳米纤维可纺性及其结构调控而言具有重要的指导意义。本文将聚合物的相对分子质量和溶液质量分数的影响归于溶液黏度中,进行溶液性质的分析。

1 试验部分

1.1 试验仪器与材料

TM-3000 型扫描电子显微镜(SEM),METTLER TOLED S3 型电导率仪,表面张力计(DCAT11, Knrss Co, Germany),BROOKFIELD DV3T 型黏度测试仪。

聚丙烯腈(PAN),相对分子质量 $M_w = 75\ 000$,金山石化有限公司;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),相对分子质量 $M_w = 71\ 000$,阿拉丁试剂有限公司;聚苯乙烯(PS),相对分子质量 $M_w = 350\ 000$,西格玛试剂有限公司;聚氨酯(PU),相对分子质量 $M_w = 187\ 000$,阿拉丁试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),相对分子质量 $M_w = 1300\ 000$,西格玛试剂有限公司;醋酸纤维(CA),相对分子质量 $M_w = 236\ 000$,上海国药集团化学试剂有限公司;二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAC),上海化学有限公司;蒸馏水。

1.2 纺丝液的制备及静电纺丝

首先将所有聚合物放在 $50\ ^\circ\text{C}$ 的烘箱中,干燥 12 h;称取一定量干燥好的 PAN、PMMA、PS、PU 粉末或颗粒分别加入到 DMF 中,并放在磁力搅拌器中进行搅拌直至完全溶解。其中: PAN 的质量分数为 6%、8%、10%、12%、14% 和 18%; PMMA 的质量分数为 18%、22%、25%、28% 和 33%; PS 的质量分数为 14%、25%、30% 和 35%; PU 的质量分数为 30%、35% 和 38%。称取一定量干燥好的 PVP 粉末,加入去离子水并放在磁力搅拌器上搅拌

直至均匀。PVP 的质量分数为 8%、10%、12% 和 14%。最后称取一定量的 CA, 加入 DMAC 和丙酮 (体积比为 1:2), 放在磁力搅拌器中搅拌直至完全溶解。CA 的质量分数为 8%、10%、12% 和 14%。

在室温(25 °C)下, 将一定量配制好的溶液吸入带有磨平针头的 5 mL 的针筒中, 采用自制的静电纺丝装置(如图 1 所示)进行静电纺丝。接收装置接地, 接收装置与针头间的距离为 15 cm、纺丝电压为 15 kV 左右, 不同聚合物静电纺丝电压可进行微调。推进泵的推进速度(即溶液挤出速度)也统一控制在 0.9~1.0 mL/h, 对于不同纺丝液可根据射流的稳定性进行微调。

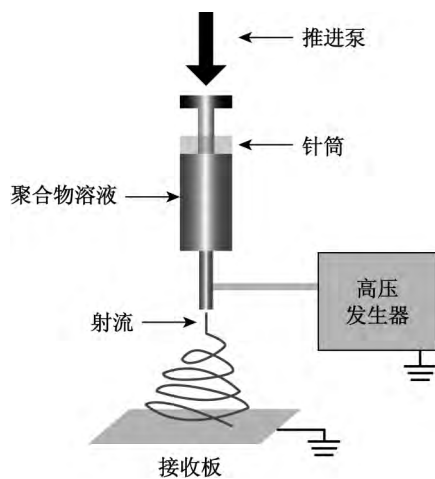


图 1 静电纺丝装置

Fig. 1 Equipment of electrospinning

1.3 测试与表征

1.3.1 纺丝液性质的测试

为保证试验数据的一致性, 本试验的测试温度与纺丝温度一致, 均控制在室温(25 °C)。采用旋转黏度仪测试纺丝液的黏度, 根据试验需要选用了 RV-2、RV-3 和 RV-4 号转子。采用数字电导率仪测试纺丝液的电导率, 采用表面张力计测试纺丝液的表面张力, 并将得到的数据取其平均值作图。

1.3.2 纳米纤维 SEM 表征

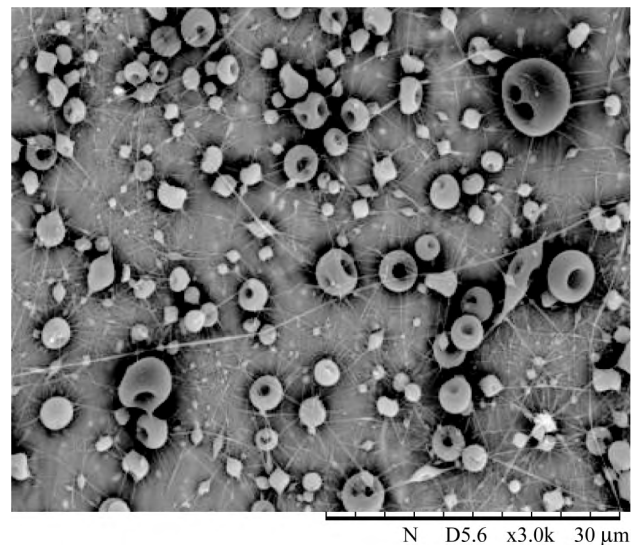
剪取静电纺丝得到的纳米纤维膜试样并进行喷金处理, 然后采用扫描电子显微镜对纳米纤维膜的表面形貌进行观察, 扫描电压为 15 kV。采用 Photoshop 软件在 SEM 图中随机选取 100 根纤维测量并计算纤维的平均直径。

2 结果与讨论

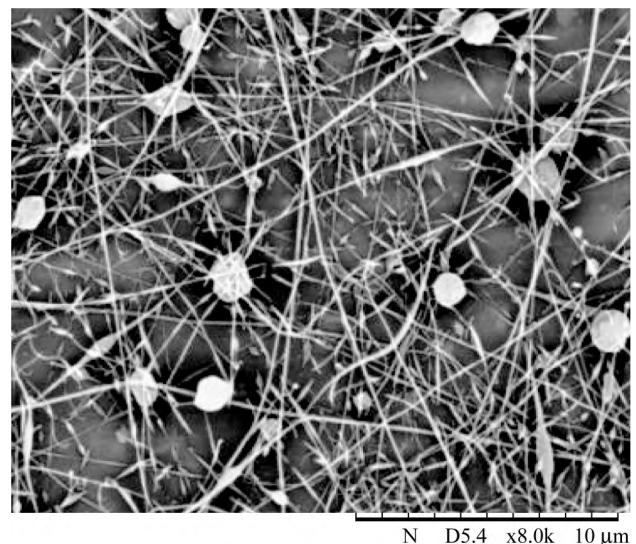
2.1 纳米纤维的 SEM 分析

以不同质量分数(5%、6%、10%、18%)的 PAN

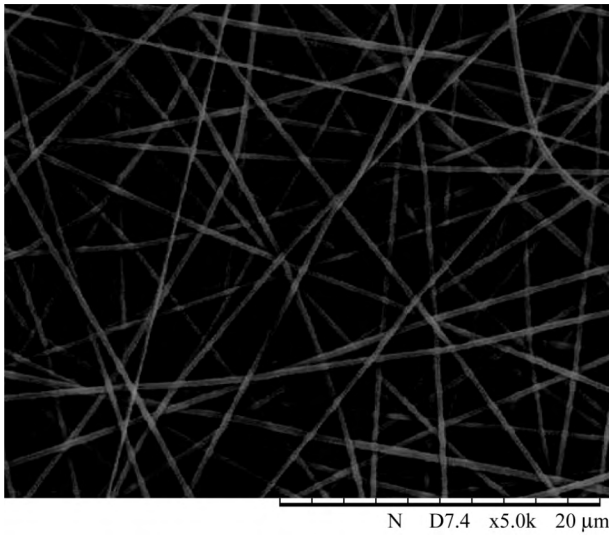
和不同质量分数(18%、22%、28%、33%)的 PMMA 为例, 分析纤维形貌的变化。不同质量分数的 PAN 和 PMMA 纳米纤维膜的 SEM 图如图 2 和 3 所示。由图 2 和 3 可知, 随聚合物质量分数的增加, 串珠液滴数量减少, 纳米纤维逐渐形成。当 PAN 质量分数为 5% 时, 通过静电纺丝观察到静电雾化现象, 形成许多珠节液滴, 如图 2(a) 所示。当 PAN 质量分数为 6% 时, 溶液黏度开始变大, 形成串珠结构, 如图 2(b) 所示。当 PAN 质量分数为 10% 时, 得到的纳米纤维形貌良好, 直径均匀, 且没有串珠形成, 如图 2(c) 所示。由此可知, 形成 PAN 纳米纤维的质量分数临界值为 6%~10%。当质量分数大于临界值时, 随着聚合物质量分数的增加, 纳米纤维形貌变差, 如图 2(d) 所示, 可纺性也随之变差^[16]。同理, PMMA 纳米纤维形貌的变化与 PAN 纳米纤维一致。



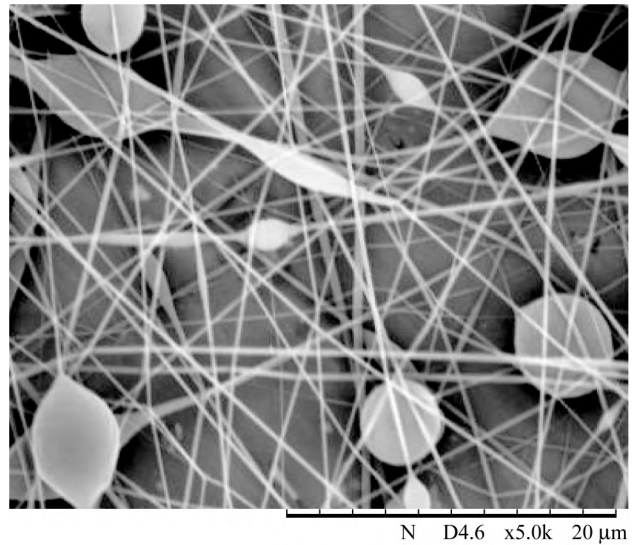
(a) 5%



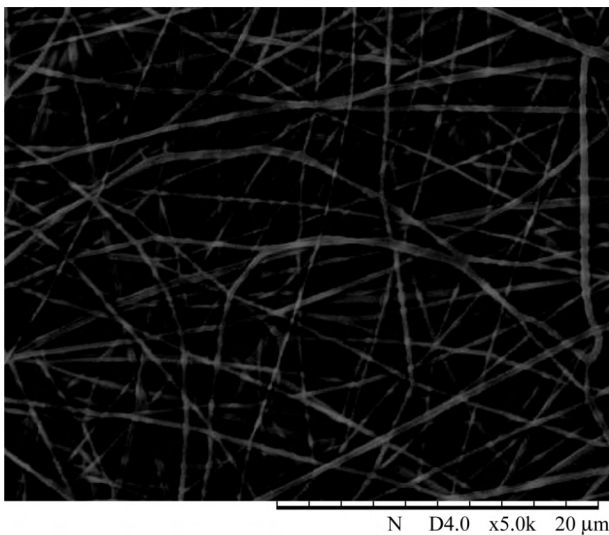
(b) 6%



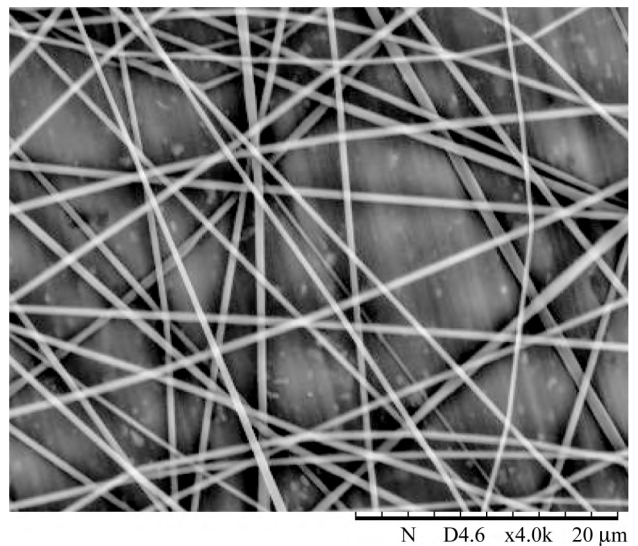
(c) 10%



(b) 22%



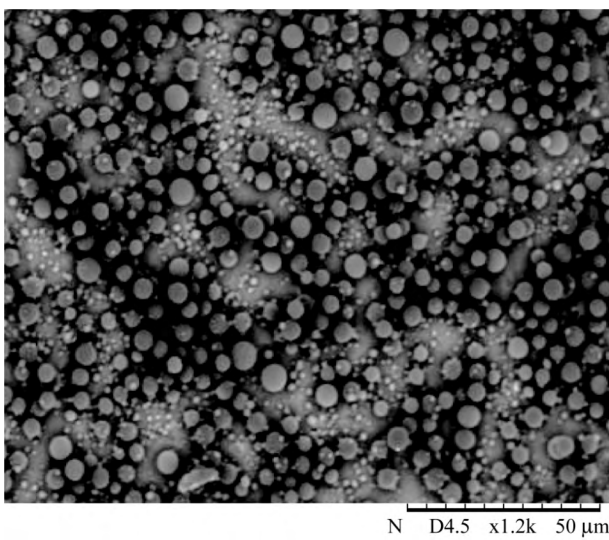
(d) 18%



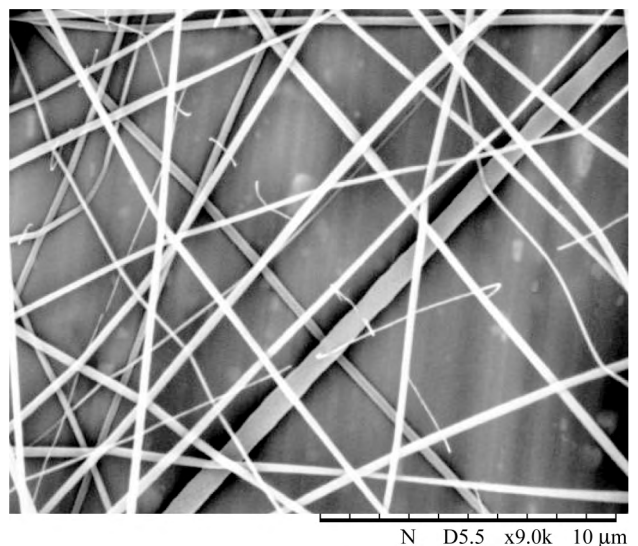
(c) 28%

图 2 不同质量分数的 PAN 纳米纤维膜的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of PAN nanofiber membranes under different mass fraction



(a) 18%



(d) 33%

图 3 不同质量分数的 PMMA 纳米纤维膜的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of PMMA nanofiber membranes under different mass fraction

上述分析表明:随聚合物质量分数的增加,串珠数量减少,而纤维的直径逐渐增大,表观形态逐渐变得均匀;当聚合物质量分数继续增加到一定值(不同聚合物的值是不同的)时,纤维形貌反而变差,并未得到进一步改善。这是因为纺丝液性质的影响因素众多,且各因素间相互作用,关系复杂。在静电纺过程中,当静电纺的过程参数一定时,纺丝液性质是影响静电纺的主要因素。

2.2 纺丝液性质交互作用及其对静电纺丝的影响

2.2.1 纺丝液性质的交互作用

在静电纺过程中,聚合物溶液的黏度、表面张力和电导率存在一定的交互作用。本文将聚合物的相对分子质量和溶液质量分数的影响归于溶液黏度中,进行溶液性质的分析。本文用 PAN、PMMA、PS、PU、PVP 和 CA 共 6 种聚合物静电纺丝溶液,研究溶液表面张力和电导率随溶液黏度的变化曲线,如图 4 所示。由图 4 可知:在溶液黏度较小时,电导率波动范围较大,但随着溶液黏度的增加,电导率趋于平稳,且电导率值较小;表面张力随着溶液黏度的增加而变化较小,且趋于平稳。

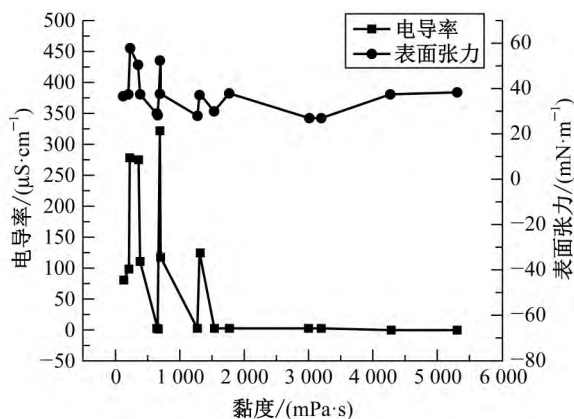


图 4 多种聚合物静电纺丝溶液的表面张力和电导率与溶液黏度的关系曲线

Fig. 4 Relations between surface tension or conductivity and multiple polymer solution properties

以单种聚合物 PAN 溶液为例,其溶液表面张力及电导率随 PAN 质量分数变化的曲线如图 5 所示。由图 5 可知,随着 PAN 质量分数的增加,表面张力和电导率的变化较小,都是逐渐上升并趋于平稳。一开始电导率上升是因为 DMF 的电导率为 $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$, DMF 的导电能力较 PAN 小,因此随着溶液中 PAN 质量分数的增加,电导率逐渐上升并趋于平稳。但电导率与表面张力的变化都较小,这与聚合物纺丝溶液性质间的交互作用一致。

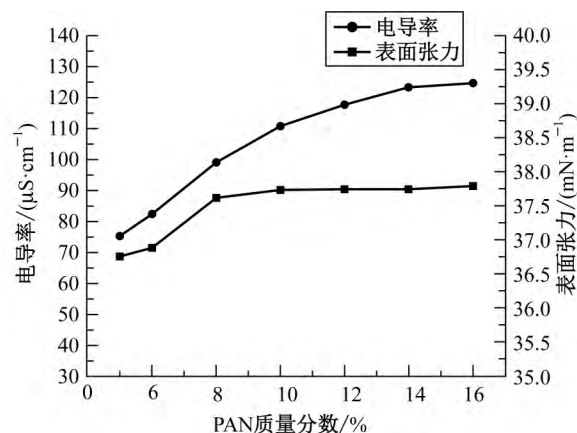


图 5 纺丝液 PAN 质量分数与表面张力及电导率的相关性曲线
Fig. 5 Relations between the mass fraction of PAN and surface tension or conductivity of spinning solution

2.2.2 溶液性质交互作用对静电纺丝的影响

在静电纺过程中,纺丝液性质(溶液的黏度、电导率、表面张力)发生交互作用对纤维的形态结构产生影响,这些因素彼此相关且相互影响。本文用不同质量分数的多种聚合物(PAN、PVP、PMMA、PS、PU 和 CA)纺丝溶液进行静电纺丝,并测量纺丝液性质。用 SPSS 软件分析溶液性质对静电纺丝的影响,结果如表 1~3 所示。

表 1 模型汇总^a

Table 1 The model summary

模型	R	R ²	调整后 R ²
	0.958 ^a	0.918	0.878

a. 预测值:(常数) C_1, V_1, S_1

表 2 方差分析^a

Table 2 Analysis of variance

模型	平方和	df	均方	F	Sig.
回归	0.341	3	0.114	88.832	0.000 ^b
残差	0.050	10	0.005		
总计	0.391	13			

a. 因变量: D_1

b. 预测变量:(常量) C_1, V_1, S_1

表 3 系数^a

Table 3 coefficient

模型	非标准化系数		标准化系数		T	Sig.
	B	标准误差	Beta			
(常数)	1.352	0.757			1.786	0.104
V_1	0.317	0.070	0.689		4.554	0.001
S_1	-2.325	0.469	-1.494		-4.957	0.001
C_1	0.372	0.055	1.931		6.772	0.000

a. 因变量: D_1

其中: D_1 为纤维平均直径的对数($\log d$), S_1 为表面张力的对数($\log S$), C_1 为电导率的对数($\log C$), V_1 为黏度的对数($\log \eta$)。

由表 1 和 2 可知, $R^2=0.918$, $F=88.832$, 其中 R^2 越接近于 1, 表明变量的共变量比率越高, 则模型与数据的拟合程度越好。表 3 中列出了常数、非标准化系数及标准化系数情况, 同时对其进行了显著性检验。其中回归系数显著性水平 Sig. 的值均小于 0.05, 方程显著。因此, 得出纤维平均直径与溶液黏度、表面张力、电导率交互作用的相关性的计算式为

$$\log d = 0.317 \log \eta + 0.372 \log C - 2.325 \log S + 1.352$$

通过调整溶液的性质, 可以实现对静电纺纳米纤维可纺性及直径的预测与调控。

在静电纺丝过程中, 当聚合物的相对分子质量较低时, 适当增加纺丝液中聚合物质量分数可抑制串珠的出现, 从而获得均匀的纤维。在不改变溶液中聚合物质量分数的情况下, 加入无机纳米粒子可改变溶液的黏度, 从而调控静电纺纤维的形貌和直径。在不改变溶剂组成和聚合物质量分数的情况下, 添加表面活性剂可调节纺丝液的表面张力, 从而调控静电纺丝过程。在溶液中添加盐、聚电解质以及改变聚合物溶液中溶剂的组成比例可以调节溶液的电导率, 从而达到调控电纺纤维形貌和直径的目的, 为静电纺丝提供了前提条件和验证公式。

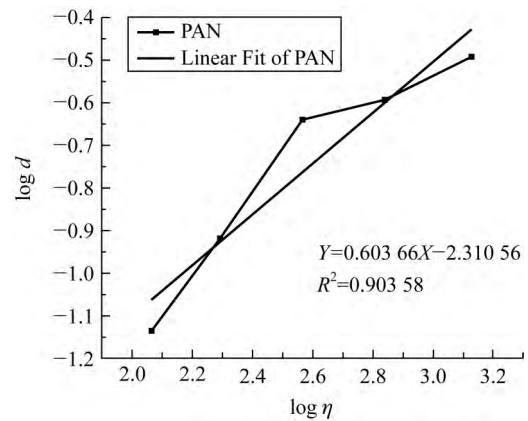
2.3 验证溶液性质交互作用对静电纺丝的影响

2.3.1 溶液黏度对静电纺丝的影响

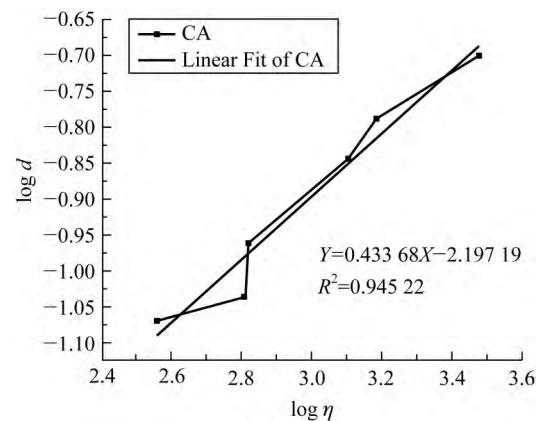
文献[17-19]研究表明, 在静电纺丝过程中, 溶液黏度对纤维的直径和形貌具有重要的作用。当溶液黏度较小时, 高分子间相互作用较弱, 无法维持射流的稳定与连续, 从而形成许多珠节液滴或串珠纤维。当溶液黏度过大时, 射流量增加, 导致射流拉伸的牵制力不稳定, 破坏了射流的稳定性, 从而使纤维形貌变差。因此静电纺需要一个合适的溶液黏度。

以 PAN、CA 和 PVP 溶液为例, 溶液黏度与纤维直径的关系如图 6 所示。由图 6 可知, 随着溶液黏度的增加, 纤维的平均直径呈指数增加, 且经相关性分析后, 拟合度非常高, R^2 分别为 0.903 58, 0.945 22 和 0.961 44。但对于不同的聚合物而言, 其相关性指数不同, 得出纤维直径与黏度之间的关系为 $d \propto \eta^\alpha$, 其中对于 PAN、CA 和 PVP 溶液来说, 其相关性指数分别为 0.603 66、0.433 68 和 0.312 26。此试验结论与理论分析结论 $d \sim$

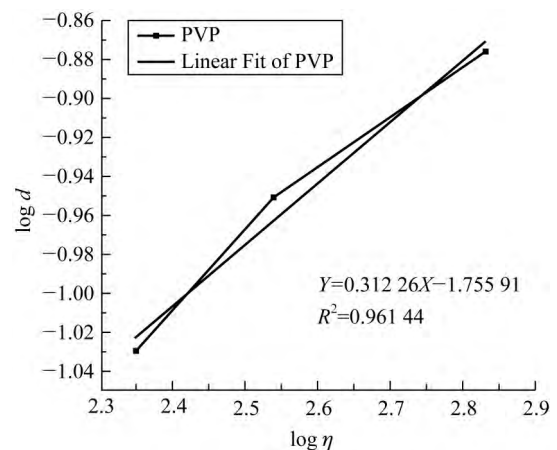
$\eta^{\frac{\alpha}{2 \times (2-\alpha)}} [20]$ 一致, 其中, d 为纤维直径, η 为溶液黏度。当 $\alpha = 1$ 时, 即射流表面电荷饱和; 当 $\alpha = 0$ 时, 即射流表面无电荷。



(a) PAN 溶液



(b) CA 溶液



(c) PVP 溶液

图 6 不同聚合物溶液黏度与纤维直径的相关性关系图
Fig. 6 Correlation between solution viscosity and fiber diameter

此外, 在 2.2.2 节中得出的溶液性质交互作用的相关性公式中, 黏度的系数 0.317 在理论分析范围内, 说明通过多种溶液得出的黏度与直径的关系

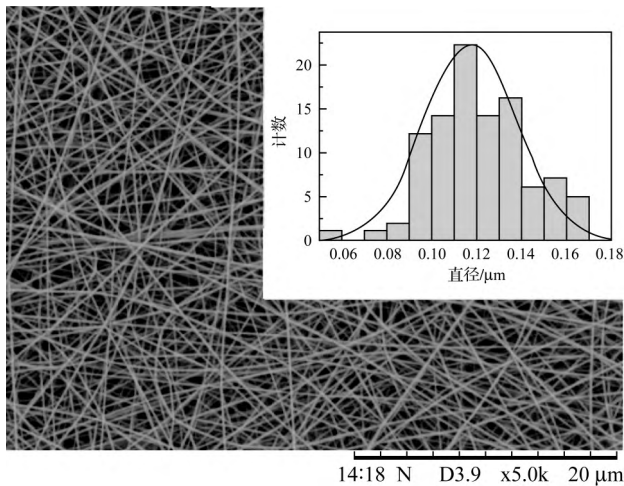
与理论分析一致。

2.3.2 电导率对静电纺丝的影响

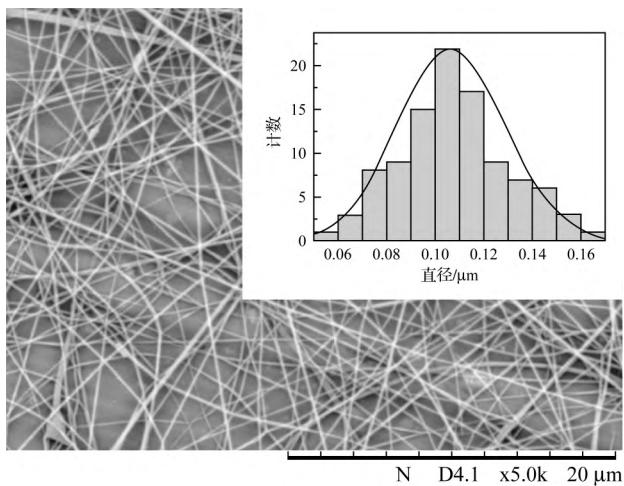
电导率与溶液的带电能力有关,在溶液中加入一定的无机盐可增加溶液的带电能力,从而增加溶液的电导率。当溶液的电导率较低时,射流受到的拉伸作用较弱,易形成珠粒纤维。盐的添加可以增加溶液电导率,有利于纤维直径的减少^[21],同时所添加盐的数量及种类也会影响纤维的形貌。

在 10% PAN 溶液中分别添加 0.2%、0.4%、0.6% 的 LiCl,并与 10% PAN 溶液制得的纳米纤维进行对比,得到图 7 所示的不同形态的纳米纤维毡。

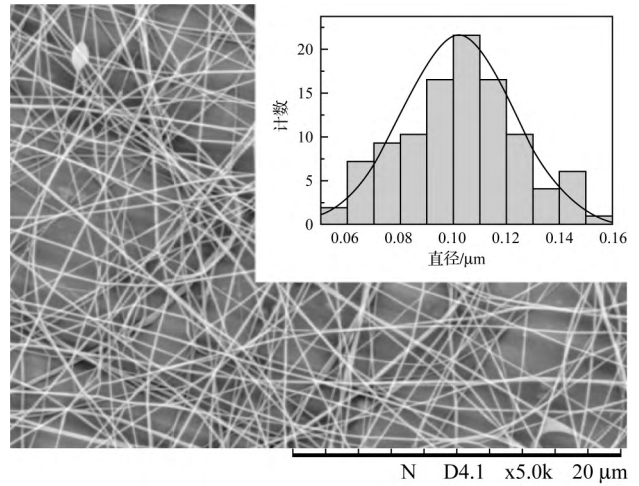
由图 7 可知,随着 LiCl 含量的增加,纳米纤维直径呈先减少再增大的趋势。根据已有理论研究^[22-25]可知,增加高聚物溶液的导电性:一方面,可以增大电场力,加强拉伸效果,使纤维变细;另一方面,当表面电荷增加过多时,从针头出来的溶液喷射量增加,导致纤维直径增大。



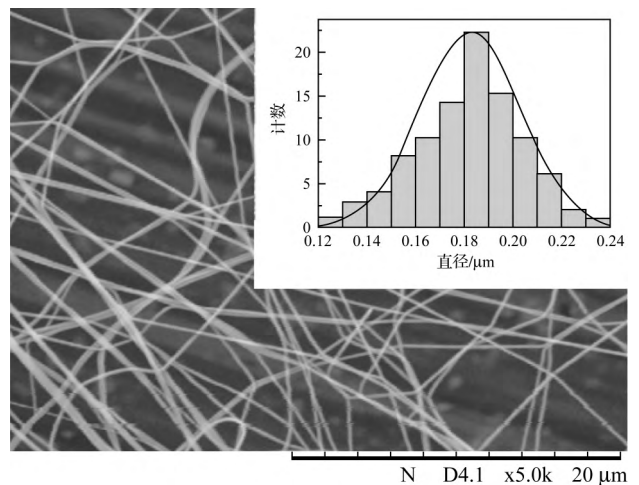
(a) 10% PAN
 $d=0.123 \mu\text{m}$



(b) 10% PAN+0.2% LiCl
 $d=0.110 \mu\text{m}$



(c) 10% PAN+0.4% LiCl
 $d=0.104 \mu\text{m}$



(d) 10% PAN+0.6% LiCl
 $d=0.182 \mu\text{m}$

图 7 LiCl 含量对静电纺纳米纤维直径的影响

Fig. 7 Influence of LiCl content on the nanofiber diameter

先前关于静电纺的研究已经证明,导电微粒的加入对溶液的体积电荷密度、泰勒锥与收集板间的电场分布以及电场强度会产生一定的影响,进而影响电场力对射流拉伸的作用,最终也将影响纤维的形态。

在静电纺丝过程中,电流由欧姆电流和表面电流两部分组成^[26]:

$$I = \pi r^2 kE + 2\pi r v \sigma^a$$

式中: r 为射流半径; k 为溶液本身性质(温度和湿度)有关的系数; E 为静电场电场强度; v 为溶液流速; a 为异速增长参数; σ 为表面电荷密度。

射流表面电荷分布如图 8 所示。射流在拉伸过程中,在射流末端的射流半径非常小,故欧姆电流的数值也非常小,因此可忽略,所以在静电纺丝过程中,表面电流起主要的作用,所以电流公式演变为

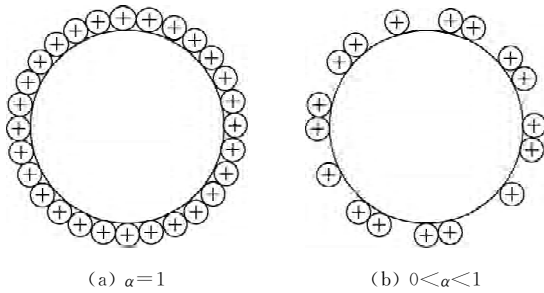


图 8 射流表面电荷分布

Fig. 8 Charge distribution on the jet surface

$I = 2\pi r v \sigma^a$, 再结合连续方程 $Q = \rho \pi r^2 v$, 得到

$$\frac{I}{Q} = \frac{2\sigma^a}{r}$$

式中: I/Q 为射流中的体积电荷密度, 其与射流半径成反比, 与射流表面电荷密度成正比^[28]。在溶液中加入导电粒子, 电流增大, 同时, 射流的体积电荷密度和表面电荷密度都增大, 从而改变了电场力的作用, 影响纳米纤维的形态。纤维直径随纺丝溶液电导率的增加而减小, 但进一步增加溶液的电导率(即增加盐的含量), 并不能得到直径更细的纤维^[28]。

2.3.3 溶液表面张力对静电纺丝的影响

溶液的表面张力对泰勒锥顶端射流的形成及射流的运动、分裂具有决定性作用。在静电纺过程中, 由于轴向的瑞利(Rayleigh)不稳定性, 表面张力与静电力相互抗衡, 前者使射流形成球形液滴和串珠, 而后者则更倾向于射流的拉伸, 使射流变细, 从而阻止串珠的形成。

在 PAN 质量分数为 10% 的纺丝溶液中分别加入 0.4%、1.2%、2.4% 和 4.8% 的表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS), 则 PAN 溶液的表面张力变化如图 9 所示。

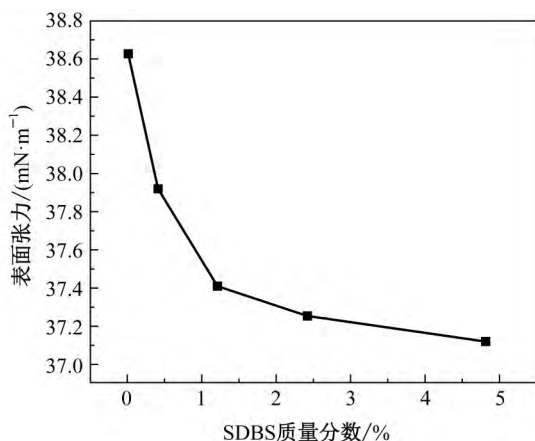


图 9 加入不同质量分数 SDBS 的 PAN 溶液的表面张力
Fig. 9 Surface tension of the PAN solution with different mass fraction of SDBS

由图 9 可知, 在 PAN 溶液中加入质量分数为 0.4% 的 SDBS 表面活性剂时, 溶液的表面张力明显减小, 但随着 SDBS 质量分数的增加, 溶液的表面张力下降的幅度明显减小, 并趋于平稳。这与溶液中表面活性剂和聚合物的相互作用有关^[29]。随着表面活性剂含量的不同, 表面活性剂和聚合物间的相互作用不同。当表面活性剂的含量较少时, 其在溶液中以单个分子的形式存在, 几乎不与聚合物发生反应; 当表面活性剂含量接近临界聚集浓度时, 聚合物与其发生反应; 表面活性剂含量进一步增加, 将形成自由胶团, 这时, 聚合物与表面活性剂的相互作用达到饱和, 影响程度也将减小。进一步增加表面活性剂, 对聚合物与表面活性剂间的相互作用将没有影响^[30]。由此可见, 溶液的表面张力对静电纺丝的影响程度较小。所以在探究聚合物溶液多种性质交互作用时, 为保持试验的简单与一致而没有加入表面活性剂。

3 结 论

(1) 采用多种纺丝液分别从溶液性质的 3 方面(溶液黏度、表面张力及电导率)出发, 对静电纺丝成形进行分析表明, 随着溶液黏度的增加, 溶液的表面张力变化较小, 对静电纺丝成形的影响甚微, 电导率在黏度较小时, 波动范围较大, 但随黏度的增加, 电导率趋于平稳, 且电导率值较小。纺丝液黏度是影响静电纺纤维成形的主要因素之一。从多种纺丝液得到的溶液性质交互规律与单一聚合物的交互规律相吻合。

(2) 溶液性质(溶液黏度、表面张力、电导率)是影响纳米纤维形态及直径的重要因素, 然而各因素相互影响, 很难分离。溶液性质的交互作用较单因素对静电纺丝的影响更为全面、直观。

(3) 通过分析溶液黏度、表面张力和电导率间交互作用对静电纺纳米纤维形貌及直径的影响, 提出并验证了纳米纤维可纺性及直径预测计算式: $\log d = 0.317 \log \eta + 0.372 \log C - 2.325 \log S + 1.352$, 通过调整溶液的性质, 可以实现对静电纺纳米纤维形貌及直径的调控。

参 考 文 献

- [1] JIA L, PRABHAKARAN M P, QIN X H, et al. Stem cell differentiation on electrospun nanofibrous substrates for vascular tissue engineering [J]. Materials Science & Engineering, C, 2013, 33(8): 4640-4650.
- [2] VATANKHAH E, PRABHAKARAN M P, JIN G, et al. Development of nanofibrous cellulose acetate/gelatin skin

- substitutes for variety wound treatment applications [J]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2014, 28(6): 909-921.
- [3] LIN J, QIN X H, PRABHAKARAN M P, et al. Biocompatibility evaluation of protein-incorporated electrospun polyurethane-based scaffolds with smooth muscle cells for vascular tissue engineering[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(15): 5113-5124.
- [4] ZHANG H, LI Z, LIU L, et al. Enhancement of hydrogen monitoring properties based on Pd-SnO₂ composite nanofibers [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 147(1): 111-115.
- [5] ZHANG H, LI Z, LIU L, et al. Mg²⁺/Na⁺-doped rutile TiO₂ nanofiber mats for high-speed and anti-fogged humidity sensors[J]. *Talanta*, 2009, 79(3): 953-958.
- [6] ZHANG H, LI Z, WANG W, et al. Na⁺-doped zinc oxide nanofiber membrane for high speed humidity sensor [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(1): 142-146.
- [7] QIN X H, WANG S Y. Filtration properties of electrospinning nanofibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(2): 1285-1290.
- [8] WANG X F, FANG D F, YOON K, et al. High performance ultrafiltration composite membranes based on poly(vinyl alcohol) hydrogel coating on crosslinked nanofibrous poly(vinyl alcohol) scaffold[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 278(1/2): 261-268.
- [9] WANG R, LIU Y, LI B, et al. Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 392/393: 167-174.
- [10] FONG H, CHUN I, RENECKER D H. Beaded nanofiber formed during electrospinning [J]. *Polymer*, 1999, 40(16): 4585-4592.
- [11] 尹桂波,张幼珠,耿琴玉. 静电纺丝素纳米纤维工艺影响分析 [J]. *南通纺织职业技术学院学报*, 2006, 6(3): 1-5.
- [12] LEE C K, KIM S I, KIM S J. The influence of added ionic salt on nanofiber uniformity for electrospinning of electrolyte polymer[J]. *Synthetic Metals*, 2005, 154(1/2/3): 209-212.
- [13] SON W K, YOUK J H, LEE T S, et al. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers[J]. *Polymer*, 2004, 45(9): 2959-2966.
- [14] TAYLOR G. Electrically driven jets[J]. *Proceeding of the Royal Society of London Series a Mathematical and Physical Sciences*, 1969, 313(1515): 453-475.
- [15] HARTMAN R P A, BRUNNER D J, CAMELOT D M A, et al. Jet break-up in electrohydrodynamic atomization in the cone-jet mode[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2000, 31(1): 65-95.
- [16] DOSHI J, REN EKER D H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers[J]. *Journal of Electrostatics*, 1995, 35(2): 151-160.
- [17] BHARDWAJ N, KUNDU S C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique[J]. *Biotechnology Advances*, 2010, 28(3): 325-347.
- [18] SUBBIAN T, BHAT G S, TOCK R W, et al. Electrospinning of nanofibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96(2): 557-569.
- [19] DOSHI J, DARRELL H R. Electrospinning process and applications of electrospun fibers[J]. *Journal of Electrostatics*, 1995, 35(2/3): 151-160.
- [20] 何素文. 静电纺丝纳米纤维形态影响因素的分析与验证[D]. 上海: 东华大学纺织学院, 2011.
- [21] ZONG X H, KIM K, FANG D F, et al. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes [J]. *Polymer*, 2002, 43(16): 4403-4412.
- [22] HAN T, RENEKER D H, YARIN A L. Buckling of jets in electrospinning[J]. *Polymer*, 2007, 48(20): 6064-6076.
- [23] HAN T, RENEKER D H, YARIN A L. Pendulum-like motion of straight electrified jets[J]. *Polymer*, 2008, 49(8): 2160-2169.
- [24] TRIPATANASUWAN S, ZHONG Z X, RENEKER D H. Effect of evaporation and solidification of the charged jet in electrospinning of poly(ethylene oxide) aqueous solution[J]. *Polymer*, 2007, 48(19): 5742-5746.
- [25] 赵从涛, 覃小红, 李妮, 等. 盐对聚丙烯腈静电纺丝的影响[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2008, 34(1): 33-37.
- [26] ANGAMMANA C J, JAYARAM S H. Analysis of the effects of solution conductivity on electrospinning process and fiber morphology[J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2011, 47(3): 1109-1117.
- [27] FALLAHI D, RAFIZADEH M, MOHAMMADI N, et al. Effect of applied voltage on surface and volume charge density of the jet in electrospinning of polyacrylonitrile solutions[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2010, 50(7): 1372-1376.
- [28] WANG C, HSU C H, LIN J H. Scaling laws in electrospinning of polystyrene solutions[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(22): 7662-7672.
- [29] LEE L T. Polymer-surfactant interactions: Neutron scattering and reflectivity [J]. *Current Opinion Colloid & Interface Science*, 1999, 4(3): 205-213.
- [30] GUAN K, NAYERNIA K, MAIER L S, et al. Pluripotency of spermatogonial stem cells from adult mouse testis[J]. *Nature*, 2006, 440(7088): 1199-1203.

(责任编辑: 杨 静)