

电纺制备 PCL 纳米纤维材料及其直径测量的修正方法

孙亮¹, 王珺², 韩平畴³

(1. 复旦大学力学与工程科学系, 上海 200433; 2. 复旦大学材料科学系, 上海 200433; 3. 北京大学工学院, 北京 100871)

摘要:电纺方法中纳米纤维材料在收集器表面因重力和黏性的作用横截面将从圆形变为椭圆形。定义 AFM 的测量结果为垂直直径, SEM 的测量结果为水平直径, 研究了电压和浓度两个重要参数对电纺方法制备 PCL 纳米纤维平均直径的影响, 并得到了质量分数为 10% 的 PCL 溶液制备的纳米纤维, 并且其水平直径为垂直直径的 1.5 倍。

关键词:复合材料; 静电纺纱; PCL 纳米纤维; AFM 图像; SEM 图像; 纤维直径测量

中图分类号: O614 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-5497(2008)06-1305-05

Electrospun PCL nanofiber and its diameter measurement correction

SUN Liang¹, WANG Jun², HAN Ping-chou³

(1. Department of Mechanics & Engineering Science, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. Department of Material Science, Fudan University, Shanghai 200433, China; 3. College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Measurements of the electrospun polymer nanofibers showed that the fibers are not quite circular in section shape, they tend to be slightly flattened out at the top due to the effects of gravity and the surface viscosity between nanofiber and substrate, especially for the soft polymer nanofibers. Defining the diameter measured by AFM as vertical diameter, and that by SEM as horizontal diameter, the effects of two main parameters, applied electric voltage and polymer solution concentration, on the average diameter of the electrospun PCL nanofiber were studied. The quantitative relations between the horizontal and vertical diameters of the nanofibers electrospun by the PCL solution with the concentration of 10% were obtained, and the empirical formulas were derived. The results showed that the horizontal diameter of this fiber is about 1.5 times as the vertical diameter.

Key words: composite materials; PCL nanofiber; AFM image; SEM image

收稿日期: 2007-11-20.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50475048); 上海科技厅项目 (04JC14012).

作者简介: 孙亮 (1978-), 男, 博士研究生. 研究方向: 纳米材料. E-mail: sunliang@fudan.edu.cn.

聚合物纳米纤维在生物材料领域有着广泛的应用,尤其对于生物可降解的纳米级聚合物材料,在制造生物支架,药物载体,和体内药物释放中发挥着不可替代的作用^[1]。但如何精确的制备不同直径的纳米纤维并对单根纳米纤维的力学性能进行测量,在工程应用中一直是一个难点,其中直径测量的精确性对力学性能的计算结果影响最大。

静电纤维制造技术^[2-5]是目前被研究领域所广泛接受的制备纳米纤维材料的重要方法,制备时需要控制的参数较多,其中电压和浓度两个参数对制备纳米纤维平均直径的影响较大。

针对目前两种普遍采用的纳米纤维的测量方法,作者提出了水平直径和垂直直径的概念,并针对 PCL 纳米纤维材料给出了二者之间的关系。提出了测量直径的修正方法,给出了经验公式。通过修正 PCL 纳米纤维的直径,将进一步提高实验的精度。

1 静电纺纱技术制备 PCL 纳米纤维

静电纤维制造技术在制备纳米纤维材料的应用上,技术较为成熟,应用也比较普遍。这一技术的核心是使带电荷的高分子溶液或熔体在静电场中流动与变形,然后经溶剂蒸发或熔体冷却而固化,得到纤维状物质,因此这一过程又称为静电纺丝,或简称电纺(electrospinning)。

依据静电纺丝技术的方法如图 1 所示。上方有一容器中盛有高分子浓溶液或熔体,容器下端有一毛细孔隙导出这类高分子液体,并将液体与高压发生器的正极相连,在毛细孔下端有一金属收集网,为负极,并且接地。在适当的条件下,最主要是适当控制纺丝液体的性质(如浓度)及操作条件(电压、流体速率、温度、毛细孔与收集板间的距离)。从毛细孔中流出的纺丝液射流,在静电力作用下加速运动并分裂而形成细流簇,经溶剂挥发或冷却后将凝结或固化为微丝。

聚己酸内脂 Poly(ϵ -caprolactone)(PCL)是一种在组织工程支架材料中应用较为广泛的材料^[6],PCL 也是一种由生物可降解聚合物构成的准晶体材料,具有良好的生物相容性,可以与多种聚合物材料混合使用,并且 PCL 在生物体内的降解速度较慢,可作为药物植入的载体,对药物实现控制释放,具有广泛的适用和药用价值,是生物医学和中组织工程领域的首选材料,其分子结构式

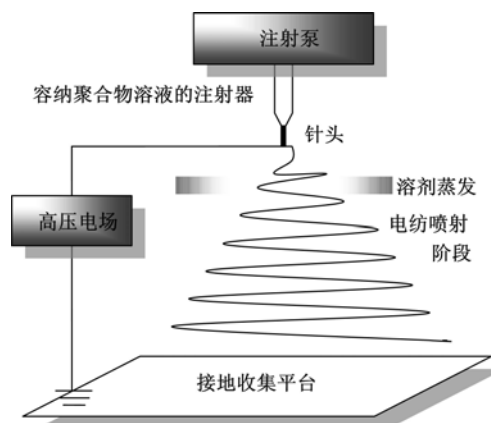


图 1 电纺装置示意图

Fig. 1 The sketch of electrospinning method

如图 2 所示。

电纺方法实验中,PCL 颗粒被溶解在二氯甲 Dichloromethane(DCM)(Fisher scientific)和二甲基甲酰胺 N,N-dimethylformamide(DMF)(MERCK)的混合溶液中,DCM 和 DMF 的质量分数比例为 4:1。在通风装置中制备溶液后,使用电磁搅拌棒搅拌 12 h,使其充分溶解,并在 1~3 d 内用完,重新配置新溶液以保证溶液不被污染。表 1 为电纺实验中所采用的参数。

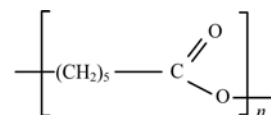


图 2 PCL 的化学构成式

Fig. 2 The chemical structure of PCL

表 1 电纺方法收集 PCL 纳米纤维的实验参数 1

Table 1 The experimental parameters 1 of electrospinning method for collecting the PCL nanofiber

参数	数值
温度/℃	23±1.4
湿度/%	74±4.1
流速/(mL·h ⁻¹)	0.6
电压/kV	15
收集距离/cm	15±0.1

制备的 PCL 纤维样品直径在几十纳米至几百纳米之间,样品收集在云母表面,使用原子力显微镜(AFM)扫描并找到单个的 PCL 纳米纤维,对其直径进行测量,图 3 为 AFM 扫描图像。

对于电压为 15 kV、单个纤维直径在各尺度范围出现的频率进行统计如图 4 所示。

为验证实验参数对纤维直径的影响,作者将

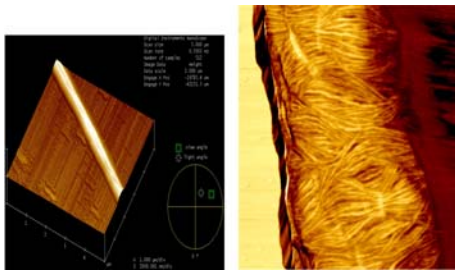


图 3 PCL 纳米纤维样品(AFM 图像)

Fig. 3 The AFM image of PCL nanofiber

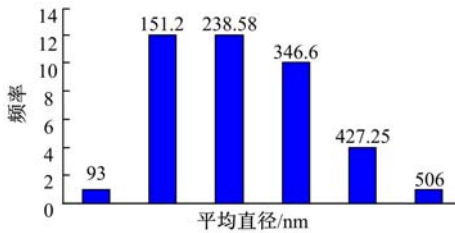


图 4 电压 15 kV,质量分数为 10% PCL 溶液制备的纳米纤维直径分布规律

Fig. 4 Fiber diameter distribution for 15kv voltage, 10 % PCL nanofibers

本文数据与本实验室其他成员的实验参数和使用了扫描电镜(SEM)测量纤维直径的实验数据^[7]进行了比较,见表 2 和图 5。

表 2 电纺方法收集 PCL 纳米纤维的实验参数 2

Table 2 The experimental parameters 2 of electrospinning method for collecting the PCL nanofiber

参数	数值
温度/℃	23.2 ± 1.3
湿度/%	73.7 ± 2.9
流速/(mL · h ⁻¹)	0.6
电压/kV	10
收集距离/cm	15 ± 0.5

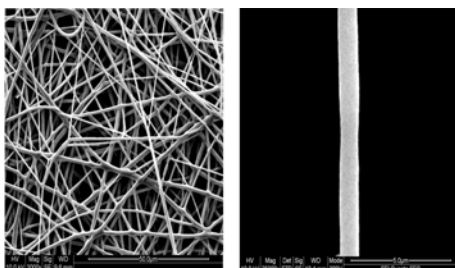


图 5 PCL 纳米纤维样品(SEM 图像)

Fig. 5 The SEM image of PCL nanofiber

电压为 10 kV,不同浓度下纤维直径在各尺度范围出现的频率进行统计如图 6 所示。

由表 1 和表 2 可以看出,除电压外各项实验参数都基本相同,这表明在一定范围内(10~20

kV)^[1],PCL 纳米纤维的平均直径将随电压的增加而减少,而图 6~图 8 实验数据表明了随溶液浓度的增加,制备纳米纤维的平均直径将增加。

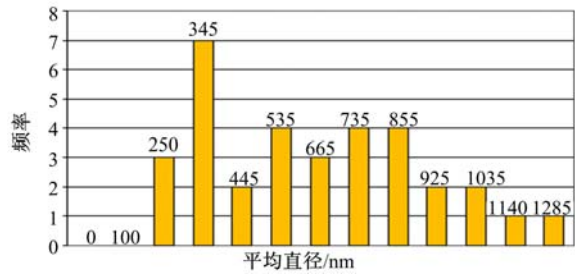


图 6 电压 10 kV,浓度为 10 wt% PCL 溶液制备的纳米纤维直径分布规律

Fig. 6 Fiber diameter distribution for 10 kV voltage, 10 wt% PCL nanofibers

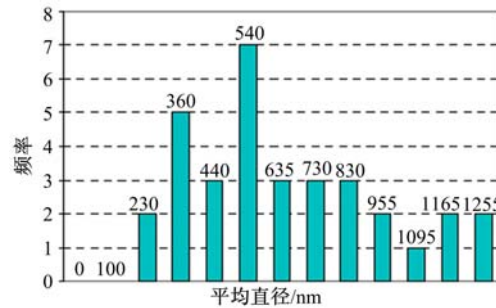


图 7 电压 10 kV,质量分数为 12% PCL 溶液制备的纳米纤维直径分布规律

Fig. 7 Fiber diameter distribution for 10 kV voltage, 12% PCL nanofibers

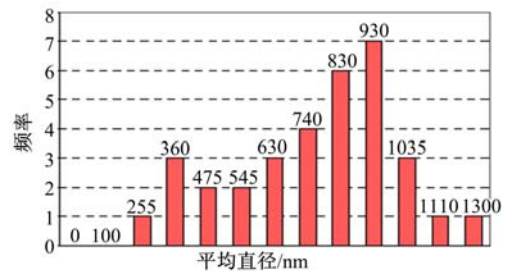


图 8 电压 10 kV,质量分数为 14% PCL 溶液制备的纳米纤维直径分布规律

Fig. 8 Fiber diameter distribution for 10 kV voltage, 14% PCL nanofibers

2 直径测量方法的修正

纳米纤维实验中测量所得参数的准确性对期望得到的力学特性具有很大的影响,尤其是直径测量的误差对纳米纤维弹性模量的影响更为显著^[8]。纳米纤维的三点弯曲和拉伸实验可以证明这一点。在纳米纤维三点弯曲实验中,弹性模量

与纤维直径的四次方成反比,即

$$E = \frac{FL^3}{192\delta I} \quad (1)$$

式中:转动惯量 $I = \pi D^4 / 64$; δ 为梁中点挠度。

在纳米纤维拉伸实验中,弹性模量与纤维直径的平方成反比,即

$$E = F/A\epsilon \quad (2)$$

式中:横截面积 $A = \pi D^2 / 4$; ϵ 为拉伸应变。

由于电纺方法实验的特殊性,尤其不能忽略直径的误差对纳米纤维弹性模量的影响,因为电纺方法是将 PCL 溶液通过高压电场喷射在收集器的表面,溶解中的有机溶剂在此过程中挥发掉,从而可以得到 PCL 纤维,纳米纤维将呈现准固体状态,黏稠的表面在重力的作用下,纳米纤维的横截面将不再保持圆形,垂直方向的直径 D_1 将变小,水平方向的直径 D_2 将增大。图 9 显示了这一变化过程,同样地,在 SEM 下可以看到电纺方法制备的纳米纤维在收集器硅片的表面呈现出椭圆形的横截面^[9],也证实了这一现象,见图 10。

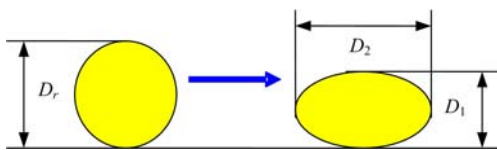


图 9 纳米纤维横截面的变化示意图

Fig. 9 The draft of nanofiber cross-section changing

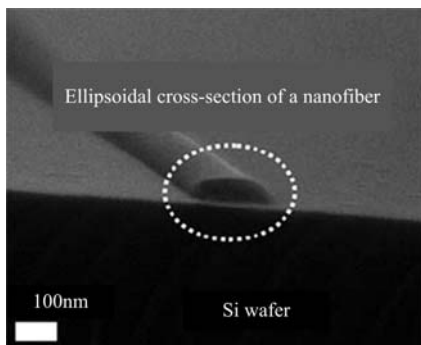


图 10 SEM 图像,取自文献[9]

Fig. 10 SEM image coming from reference[9]

如上所述,为了避免在单根纳米纤维直径测量中造成不必要的误差,通常对单根纳米纤维直径测量采用 SEM 和 AFM 两种方法。如果使用 SEM 方法能够很容易地得到水平方向的直径 D_2 ; 而使用 AFM 方法(探针不能够扫描到纳米纤维的下部,仅能对物体的表面进行成像)能够精确得到纳米纤维垂直方向的直径 D_1 和纤维上半部分的轮廓,见图 11、图 12,纳米纤维的上半部分轮

廓呈现出椭圆形。可由此图像分别计算出垂直方向的直径 D_1 和水平方向的直径 D_2 的值。

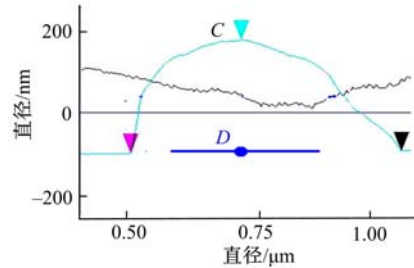


图 11 AFM 扫描图像

Fig. 11 AFM scanning image

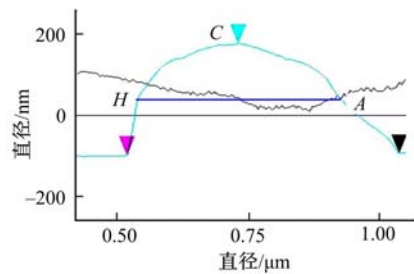


图 12 对图像处理后的中位线位置

Fig. 12 The calculation of median line in AFM scanning image

在图 11 中,测量出纳米纤维最高点 C 和硅片表面的距离,线段 CD 即为纳米纤维垂直方向的直径 D_1 ,计算出 CD 的中点,并过此点画出平行于硅片表面的直线,此直线与纤维轮廓线的交点所夹的线段 HA 即为水平方向直径 D_2 。弧线 \overline{HCA} 即为椭圆形横截面纳米纤维的上半轮廓。

3 实验结果及分析

通过对单根纳米纤维实验测量参数的修正后计算的实验数据如图 13 所示。从图 13 可以看出,单根纳米纤维直径在 200 nm 以上呈现线性

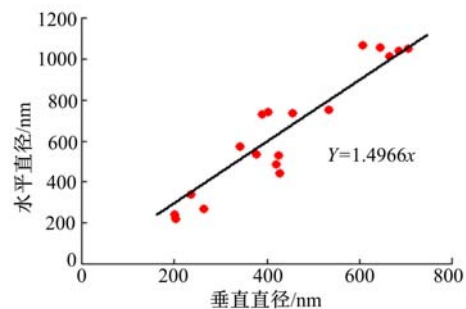


图 13 垂直直径和水平直径的关系

Fig. 13 The relationship between the vertical and horizontal diameter

规律,以实验数据为基础,对于PCL纳米纤维用一个经验性公式能被表达如下

$$D_2 = \alpha D_1 \quad (3)$$

线性参数 α 的值为水平直径为垂直直径的1.5倍左右,方程(3)可纠正纳米纤维的直径测量结果,如图9所示,等效直径 D_r 可以表达为

$$D_r = \sqrt{D_1 D_2} = \sqrt{\alpha} D_1 \quad (4)$$

4 结束语

针对目前两种普遍采用的纳米纤维直径的测量方法,提出了水平直径和垂直直径的概念。并针对PCL纳米纤维给出了二者之间的关系,进一步提高了实验的测量精度。通过控制电压和浓度两个电纺方法的重要工艺参数可以得到不同平均直径的PCL纳米纤维。PCL纳米纤维的平均直径将随电压的增加而减少,而随溶液浓度的增加而增加。

参考文献:

- [1] Zhang Y Z, Lim C T, Ramakrishna S, et al. Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 2005, 16: 933-946.
- [2] Huang Z M, 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: 2223-2253.
- [3] Reneker D H, Chun I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning[J]. *Nanotechnology*, 1996, 7: 216-223.
- [4] Deitzel J M, Kleinmeyer J D, Hirvonen J K, et al. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers[J]. *Polymer*, 2001, 42: 8163-8170.
- [5] Tan E P S, Lim C T. Mechanical characterization of nanofibers-A review [J]. *Composites Science and Technology*, 2006, 66: 1102-1111.
- [6] 约翰 W 尼科尔森. 聚合物材料[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2004.
- [7] Ng Y S, Lim C T. Nanomechanical Characterization of a Single Electrospun Nanofiber[D]. NUS, 2006: 33-36.
- [8] Sun L, Wang J, Han R P S. A dynamics approach for atomic force microscopy characterization of polymeric nanofibers[C]//ICCE-15, 2006: 905.
- [9] Shin M K, Kim S I, Kim S J. Size-dependent elastic modulus of single electroactive polymer nanofibers [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89: 231929-3.