



静电纺丝制备微纳纤维的形貌表征与影响机理分析

王小梅, 黄永安*, 布宁斌, 段永青, 尹周平*

华中科技大学数字制造装备与技术国家重点实验室, 武汉 430074

* 联系人, E-mail: yahuang@hust.edu.cn; yinzhp@mail.hust.edu.cn

2011-12-05 收稿, 2012-02-21 接受

国家自然科学基金(51035002, 51175209)和中央高校基本科研业务费专项资金(2011TS024)资助

摘要 静电纺丝作为一种广泛采用的纳米纤维制备技术, 影响其纤维形貌的主要因素包括材料参数、工艺参数和环境因素等. 采用聚氧化乙烯(PEO)溶液, 通过研究溶液属性(分子量、质量分数、电导率)和工艺参数(工艺电压、电极间距、喷嘴内径等)对纤维形貌的影响, 得出相关参数对纤维直径和形貌的作用规律. 研究表明: 当 PEO 质量分数由 4% 到 8% 时, 图案形貌经历了球状颗粒-珠丝共存-纤维的演变过程; 分子量由 40 万到 60 万时, 纤维由珠丝结构变成均匀光滑的丝, 进一步增大分子量, 纤维开始变得粗细不均并出现锯齿结构; 当电导率由 151 到 355 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 时, 纤维直径变粗 5 倍; 工艺电压(25~30 kV)增加, 纤维直径先增加后减小, 梭形颗粒先增多后减少; 电极间距(15~25 cm)的增加使 PEO 纤维的直径减小, 梭形颗粒先增加后减少; 喷嘴内径由 160 μm 增大到 600 μm 时, 纤维先是变得均匀光滑, 后出现黏并结构. 这些研究结果能够更好地指导静电纺丝技术在生物医用、纳米装置及纳米制造等领域的应用.

关键词

静电纺丝
纳米制造
溶液化工艺
电液流体动力喷印
微流变

静电纺丝工艺(electrospinning technique)作为一种重要的电液流体喷印制造技术^[1], 其原理是使带电高分子溶液(或熔体)在静电场中发生流变形成射流, 经溶剂蒸发或熔体冷却而固化, 从而得到纤维的方法. 静电纺丝不同于传统纺丝方法, 需要对聚合物溶液或熔体施加几千至上万伏高压静电, 带电的聚合物溶液在电场力的作用下沿毛细管运动, 聚集在喷嘴口处形成液滴. 当电场力足够大时, 聚合物液滴表面分子克服表面张力形成喷射流, 在细流喷射到接收装置的过程中溶剂不断挥发, 最终形成纳米纤维. 由于喷射过程的不稳定性, 导致纤维在经过一段直线飞行之后会出现螺旋“鞭动”现象, 通常在基板上收集到纤维的网状结构. 静电纺丝分为近场静电纺丝^[2]和普通静电纺丝两种, 本文研究的静电纺丝是指普通的静电纺丝.

1934 年, 静电纺丝早由 Formhals^[3]提出, 因其可以在常规环境下制备出高度一致性的纳米纤维, 在

过滤阻隔材料、生物医用^[4,5]、超敏感传感器^[6]、纳米装置及纳米制造^[7,8]领域具有广泛的应用. 近年来人们从理论^[9]和实验两方面对静电纺丝技术特别是静电纺丝纤维形貌^[10]进行了研究. 影响静电纺丝纤维形貌的参数有很多, 主要包括溶液性质^[11~14](溶液质量分数即溶液浓度、分子量、溶剂、导电性、黏度、表面张力、pH 值、聚合物分子链支化等)、工艺参数^[15,16](电极间距、电场强度与形态、喷头的材料、形状和孔径等), 以及微环境因素^[17](温度、湿度、气流状况等)等, 对静电纺丝过程的可控制性提出了挑战. Reneker 等人^[18]研究了 PEO 水溶液的静电纺丝工艺, 发现如果溶液浓度过低, 聚合物稀溶液表面张力大且分子缠结比较低, 静电纺丝得到的是液滴而不是纤维; 想要获得静电纺丝纤维^[19,20], 溶液黏度必须高于某一特定值, 且其分子要有足够的分子缠结, 随着静电纺丝溶液浓度的增加, 纤维的直径会随之增加. Deitzel 等人^[21]研究发现纤维直径与溶液浓度遵

英文引用格式: Wang X M, Huang Y A, Bu N B, et al. Morphology characterization and influential mechanism analysis of electrospun micro/nano-fiber (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2012, 57: 860–866, doi: 10.1360/972011-1071

从特定的指数关系,如果聚合物溶液的浓度过大,溶液黏度过大,静电纺丝过程中所施加的电场强度无法足够大而不能制备纤维. 聚合物分子量对聚合物的缠结和溶液的黏度都有影响,进而影响到纤维形成和形貌^[19,22]. 有关工艺电压的研究是最多的. 工艺电压过高时,高分子射流将会被急剧拉伸,从而造成泰勒锥和静电纺丝的不稳定. 如果工艺电压过低,电场力将无法克服表面张力,射流无法产生或者溶液以大的液滴的形式喷射^[23]. 在合适的静电工艺电压范围内,高工艺电压产生更高的静电力和更大的拉伸力使高分子射流产生更细的纤维,纤维的直径将会随工艺电压的升高而降低^[24,25].

综上所述,人们对静电纺丝影响参数方面做了大量研究工作,但主要包括溶液浓度、工艺电压、电极间距和流速等^[26]参数,但缺乏对静电纺过程中溶液参数和工艺参数对纤维直径和形貌影响的系统研究. 本文以 PEO 溶液为例,深入研究静电纺丝过程中溶液参数和工艺参数对纤维形貌的影响规律.

1 实验

(i) 原料及仪器. 聚氧化乙烯(PEO),相对分子质量分别为 40 万, 60 万, 100 万和 130 万, 购于吉林省环球化学材料有限公司; 多壁碳纳米管(MWCNT), 直径小于 8 nm, 长度为 10~30 nm, 纯度大于 95%, 购于北京纳辰材料有限公司; MWCNT 分散剂为十六烷基三甲基溴化铵(CTAB); 溶剂为自制的二重蒸馏水; Brookfield RVDV-III 流变仪; 荷兰 FEI 公司生产的 Sirion 200 场发射扫描电子显微镜(FESEM).

(ii) 静电纺丝装置. 静电纺丝装置主要由 3 部分组成: 高压静电发生器、溶液精密供给系统及喷头和纤维收集装置, 如图 1 所示. 高压静电发生器是由天津东文高压电源厂生产的型号为 DW-P403-1ACCC 直流高压电源, 其输入电压是 220 V±10%(AC), 输出电压为 0~+40 kV (DC); 溶液供给系统为内径为 10 mm 的注射器, 喷头为内径不同的金属喷嘴, 喷头内径有 160, 260, 510 和 600 μm 4 种, 纤维接收装置为透明玻璃基板.

(iii) 纺丝液的制备和静电纺丝实验. 称取适量的蒸馏水和聚氧化乙烯(PEO), 倒入洗干净并烘干的烧杯中, 室温下磁力搅拌 10 h, 形成均匀溶液. 利用

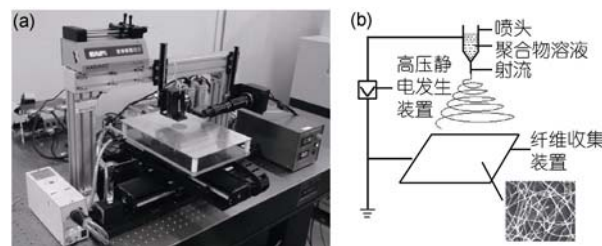


图 1 静电纺丝装置实物图(a)和工艺原理示意图(b)

此方法分别配制了分子量为 40 万质量分数为 4%, 6%, 8%, 10% 的 PEO 溶液和分子量为 60 万, 100 万和 130 万质量分数为 6% 的 PEO 溶液. 然后将配置好的溶液密封在烧杯中静置 12 h, 未发现沉淀或悬浮物. 在适量的蒸馏水中加入 1.6 g/L 的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为分散剂, 称取适量的多壁碳纳米管(MWCNT)放入搅拌的蒸馏水中, MWCNT 的浓度为 0.5 g/L, 将上述 MWCNT 溶液超声处理 0.5 h. 后加入分子量 60 万的 PEO, PEO 质量分数为 6%, 室温下磁力搅拌 10 h, 形成均匀的 PEO-MWCNT 溶液. 以各种不同的溶液作为工作墨液, 在温度和相对湿度分别为 25℃和 35%RH 的环境下, 在不同工艺电压(20, 25 和 30 kV)、不同电极间距(15, 20 和 25 cm)和不同喷嘴内径的条件下进行交叉静电纺丝实验.

2 结果和讨论

2.1 溶液参数对纤维形貌的影响

静电纺丝形成的纤维形貌主要与溶液的密度 ρ 、动态黏度 η 、表面张力 γ 等参数有关, 与之对应的两个无量纲量是韦伯数 $We = \rho U^2 D / \gamma$ 和雷诺数 $Re = \rho U D / \eta$, 其中, U 为喷嘴处的射流速度, D 为喷嘴内径.

静电纺丝过程中, 射流的形态是由毛细管数决定的, 毛细数为 $Ca = We / Re = U \eta / \gamma$. 当毛细数很小时, 射流易断裂, 形成珠状结构, 随着毛细数的增大, 射流不易断裂, 液滴与液滴之间没有完全断开, 而是形成纤维结构, 此时的图案形貌为珠-纤维相间, 当毛细数继续增大^[27], 射流便形成了连续的纤维.

(i) 质量分数对静电纺丝 PEO 纤维形貌的影响. 以分子量为 40 万质量分数分别为 4%, 6%, 8%, 10% 的 PEO 溶液为工作溶液, 在工艺电压、电极间距和喷嘴内径分别为 25 cm, 25 kV 和 510 μm 的工艺条件下进行静电纺丝实验, 得到的纺丝纤维形貌如图 2 所示.

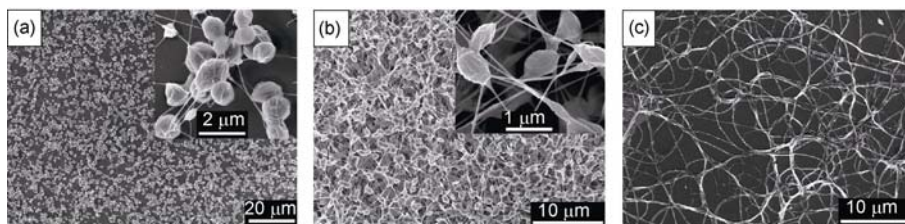


图 2 静电纺丝质量分数为 4%(a)、6%(b)和 8%(c)的 PEO 溶液的 FESEM 图

当 PEO 质量分数小于 4% 时, 对溶液进行静电纺丝实验观察到的是静电雾化(electrospray)现象, 由场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察到的实验结果是直径几百个纳米到几微米之间的小颗粒, 即为珠状结构, 如图 2(a)所示, 这些小颗粒呈球状, 均匀分散在接收板上, 虽然有少部分颗粒与颗粒之间形成纤维, 但纤维太细, 大部分已断. 当 PEO 质量分数为 4%~8% 时, 溶液黏度开始变大, 静电纺丝过程中喷头处有纤维喷出. 对 6% 的 PEO 溶液进行静电纺丝, 接收板上的沉积结构形貌为颗粒与纤维共存, 即为珠-纤维相间结构, 如图 2(b)所示, 颗粒由球状变为梭状, 颗粒与颗粒之间为连续的纤维. 当 PEO 溶液质量分数为 8% 时, 在工艺电压高达 30 kV, 电极间距 15 cm 下, 静电纺丝可得到直径为几百纳米到几个微米的纤维, 如图 2(c)所示, 由此知 PEO 溶液形成纤维的质量分数临界值在 6%~8% 之间.

当 PEO 质量分数较低时, 溶液黏度较小, 黏滞阻力也较小, 不足以抵抗电场力的拉伸和库仑力的排斥作用, 导致射流断裂, 此时由于表面张力的作用使得断裂的射流收缩成球状, 形成离散的珠状结构. 当质量分数增加, 溶液黏度增加, 射流的黏弹性也逐渐增加, 此时射流不会被拉断, 射流经过拉伸挥发后成梭形, 于是就形成了纤维-梭形颗粒的过渡状态. 随着质量分数的进一步增加, 形成的黏弹性足够大时, 纤维-梭形颗粒现象逐渐消失形成光滑的丝. 以上实验结果验证了 Fong 等人^[28]的预测结果和解释.

从图 3 看出, PEO 的质量分数越大, 溶液动态黏

度越大, 溶液的表面张力越小^[29,30], 而在同样静电纺丝工艺条件下, 射流在喷嘴处的速度相同. 所以在一定范围内, PEO 质量分数越大, 溶液的毛细数 Ca 越大, 越易成丝. 但当溶液质量分数超过临界值, 随着质量分数增加, 溶液流变性反而会变差, 可纺性也随之变差^[18]. 当 PEO 质量分数大于 10% 后, 溶液黏度很大, 流变性太差, 无法形成射流.

(ii) 分子量对静电纺丝 PEO 纤维形貌的影响. 以不同分子 PEO 溶液为工作溶液, 在工艺电压、电极间距和喷嘴内径分别为 15 kV, 20 cm 和 510 μm 的工艺条件下进行静电纺丝研究, 如图 4 所示.

当 PEO 分子量为 40 万时, 溶液黏弹性较差, 而溶液表面张力较大, 溶液的毛细数 Ca 较小, 从而使静电纺丝射流不能形成均匀的纤维, 最终形成纤维与珠子相间的串珠形貌, 如图 4(a)所示. 当 PEO 分子量为 60 万时, 溶液中分子链间缠结点数增多, 溶液黏弹性变好, 溶液毛细数 Ca 变大, 射流能够形成光

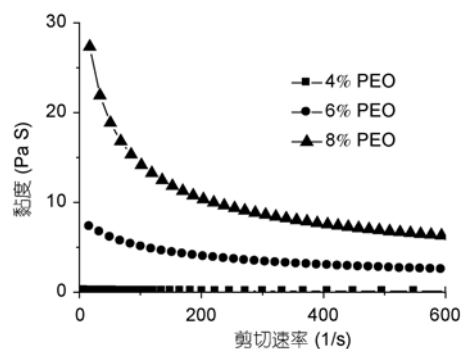


图 3 不同质量分数 PEO 溶液的流变曲线

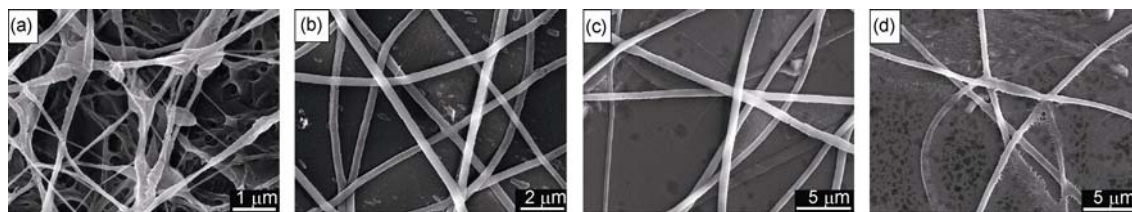


图 4 静电纺丝分子量为 40 万(a)、60 万(b)、100 万(c)和 130 万(d)的 PEO 溶液的 FESEM 图

滑均匀的纤维,如图4(b)所示.当PEO分子量进一步增大到100万时,纤维开始变得粗细不均,如图4(c)所示,与基底直接接触的纤维开始铺展开形成扁平的纤维.当分子量增大到130万时,纤维边缘形成了锯齿结构,如图4(d)所示.由于分子量增大,在静电纺丝过程中射流的水分没能完全挥发,沉积到基板上的射流未能形成完全固化的纤维,而分子量增大又使射流与基板的润湿性增强,使得沉积到基板上的射流在基板上铺展开.当射流逐渐固化时出现了紧缩,使得固化后的纤维与基板的连接处形成锯齿状结构.

PEO分子量越大,使得溶液动态黏度越大,如图5所示.而研究表明PEO水溶液中PEO的分子量越大^[31],溶液的表面张力越小,而在同样的静电纺丝工艺条件下,射流在喷嘴处的速度是相同的,所以PEO质量分数越大,溶液的毛细管数 Ca 越大,越易成丝.但当PEO溶液分子量大于130万时,溶液黏度很大,黏滞阻力过大,流变性太差,静电纺丝时无法形成射流.由以上分析知对PEO溶液进行静电纺丝最佳的分子量为60~100万.

(iii) 电导率对静电纺丝PEO纤维形貌的影响.从图6中可以看出,电导率为151 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的6%PEO溶液与电导率为355 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的6%PEO-0.5 g/L MWCNT溶液的流变性能基本相同,对这两种溶液在工艺电压、电极间距和内径喷嘴分别为20 cm, 15 kV和510 μm 的工艺条件下进行静电纺丝实验,得到纤维形貌如图7所示,当电导率由151 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 增加到355 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 时,纤维直径变粗近5倍,且表面出现了颈缩现象.电导率增大使得射流受到的电场力增大,导致射流量增加,沉积的纤维变粗,同时致使射流在空中固化不完全,落在基底上仍有部分纤维呈现液态.当这部分液态纤维继续固化时,纤维表面出现了

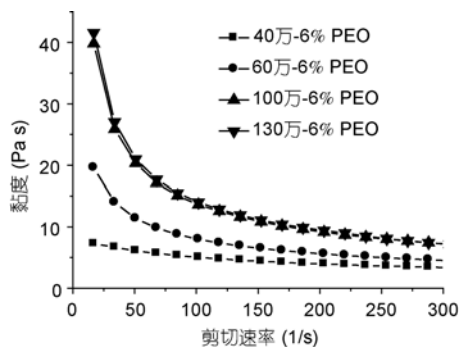


图5 不同分子量 PEO 溶液的流变曲线

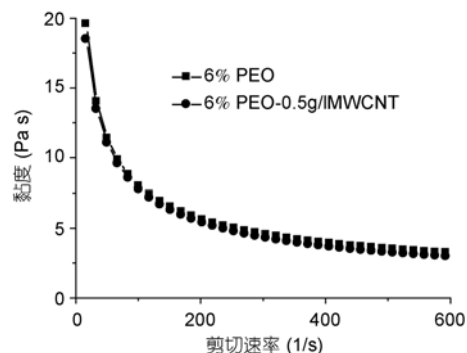


图6 不同电导率 PEO 溶液的流变曲线

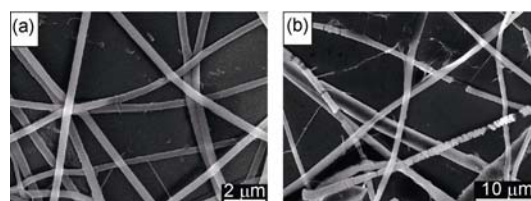


图7 静电纺丝 6%PEO(a)和 6%PEO-0.5 g/L MWCNT(b) 溶液的 FESEM 图

紧缩现象.另外,电导率增大会引起喷嘴处液滴表面电荷增加,这是由于电荷同性相斥容易导致喷嘴液滴形成多射流锥,使得沉积的纤维粗细不均.

2.2 工艺参数对纤维形貌的影响

(i) 工艺电压对静电纺丝PEO纤维形貌的影响.工艺电压在静电纺丝工艺中起着非常关键的作用,当工艺电压过低时,电场力将无法克服表面张力,高分子射流无法产生,或者溶液受重力作用以较大液滴的形式滴落到基板上^[23].增加工艺电压^[21]会造成射流不稳定,改变射流形成初期的表面形态,从而使纤维在其径向形成珠状颗粒.对6%的PEO溶液进行静电纺丝,其电极间距为20 cm,可以从接收板上图案的FESEM图(如图8所示).通过观察可发现纤维直径随工艺电压的升高先增大后减小,梭形颗粒先减少再增多.肖婉红等人^[32]认为当溶液流量没有受到控制时,所加的工艺电压对挤出的聚合物质量和射流拉伸都有影响,当工艺电压对喷出聚合物质量的影响为主导时,纤维直径随工艺电压的升高而增大;当工艺电压对射流鞭动影响为主导时,纤维直径会随着工艺电压的升高有所减小.当工艺电压在20~25 kV范围内增加时,工艺电压主要是使更多的溶液从喷头喷出,增加了射流流量,从而使纤维直径有所增加,梭形颗粒与纤维相互交黏在一起.当工艺

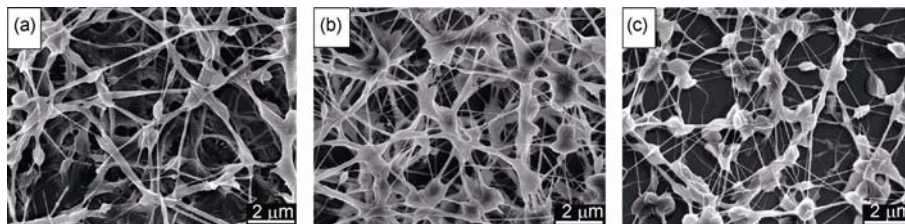


图 8 工艺电压为 20 kV(a), 25 kV(b)和 30 kV(c)时静电纺丝 PEO 溶液的 FESEM 图

电压在 25~30 kV 范围内继续增加时, 喷头到接收板的电场强度增加, 射流流量的增加又使其携带的电荷量增加, 从而使电荷所受库仑力的急剧增加, 造成泰勒锥和射流的不稳定, 导致射流鞭动加剧, 拉伸加剧, 纤维的直径随工艺电压的升高而降低^[24,25], 当工艺电压达到某个临界值后, PEO 纤维中出现的颗粒结构会随着工艺电压的增加而增多^[21]. 而且静电纺丝的工艺电压不仅影响纤维的大小和形貌, 也会影响纤维的沉积速度^[25].

(ii) 电极间距对静电纺丝 PEO 纤维形貌的影响. 电极间距对于静电纺丝同样非常重要, 可有效调节电场场强和射流固化时间, 对纤维直径的影响有两个方面: 一方面电极间距的增加使得射流具有更长的飞行时间和空间, 使得作用在纤维上的电场力增加, 并且能够更加充分地对纤维进行拉伸, 而且纤维更易出现鞭动, 这会使得纤维直径变小; 另一方面, 在保持工艺电压不变的情况下, 电场强度随着接收距离的增加而减小, 使得纤维加速度变小, 而获得较粗的纤维. 沉积纤维的粗细是这两种影响相互竞争的结果.

在工艺电压均为 30 kV 的工况下, 对 6% 的 PEO 溶液进行静电纺丝, 不同电极间距条件下的图案形貌如图 9 所示. 发现随着距离的逐渐增加, 纤维直径逐渐减小, 梭形颗粒增加. 当电极间距为 15 cm 时, 基本没有梭形颗粒; 当电极间距为 20 cm 时, 纤维之间发生黏结, 开始出现梭形颗粒, 纤维结构的均匀性下降; 当电极间距为 25 cm 时, 纤维直径减小, 梭形颗粒增多, 纤维的均匀性也会下降. 如果电极间距过

小, 会导致溶剂挥发不完全, 纤维落到基板上时并未固化, 纤维结构的均匀性下降, 并使纤维之间发生黏结. 若电极间距过大, 使得电场强度变小, 会影响纺丝细流的喷出速度和纤维直径. 在一定的电极间距范围内, 随着电极间距的增大, 纤维直径呈下降趋势.

(iii) 喷嘴内径对静电纺丝 PEO 纤维形貌的影响. Mo 等人^[33]采用了不同直径的针头对浓度为 5% 的 P(LLA-CL)进行了静电纺丝研究, 发现直径为 1.2 mm 时, 静电纺丝纤维有颗粒存在, 针尖发生阻塞, 当减小针头直径时, 得到光滑纤维, 并且没有发生针尖堵塞. 本文使用不同的喷嘴内径 (160, 260, 510 和 600 μm) 对分子量为 60 万质量分数为 6% 的 PEO 溶液进行静电纺丝, 对纤维形貌研究发现, 喷嘴内径纤维的平均直径影响很小, 但对纤维的直径均匀性有影响, 且整个实验过程中没有出现喷嘴堵塞问题.

喷嘴内径为 160 μm 时, 喷嘴处易形成多射流锥, 所沉积的纤维粗细不均, 如图 10(a)所示. 当喷嘴内径为 260 μm 时, 喷嘴处已基本形成单射流锥, 静电纺丝沉积的纤维光滑均匀, 如图 10(b)所示. 当喷嘴内径达到 510 μm 时, 由于喷嘴内径过大, 从喷嘴流出的射流量增加, 部分纤维落到基底没能完全固化, 纤维之间易相互黏结并融合, 如图 10(c)所示. 当喷嘴内径增大到 600 μm 时, 纤维之间相互黏结并融合的趋势更为明显, 如图 10(d)所示.

3 结论

静电纺丝的溶液参数和工艺参数都应有一定的

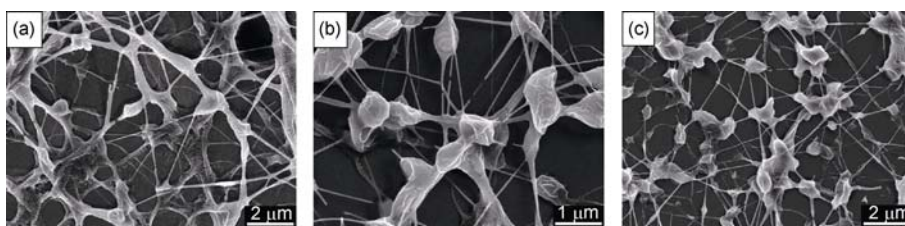


图 9 电极间距为 15 cm (a), 20 cm (b)和 25 cm (c)时静电纺丝 PEO 溶液的 FESEM 图

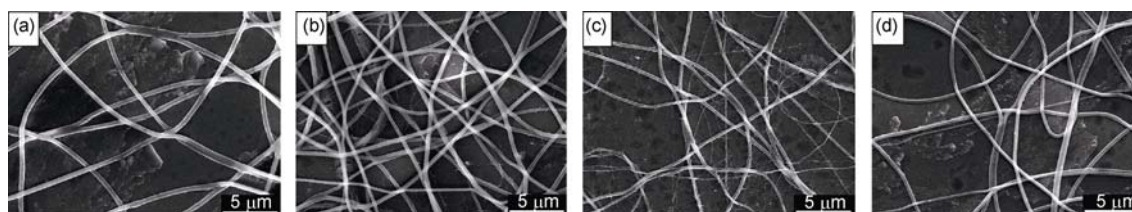


图 10 采用内径为 160 μm (a), 260 μm (b), 510 μm (c)和 600 μm (d)的喷嘴静电纺丝 PEO 溶液的 FESEM 图

范围. PEO 质量分数由 4%到 10%时, 静电纺丝得到形貌经历了珠状结构-珠和纤维共存-纤维的演化, 其纤维形成的质量分数临界值在 6%~8%之间, 最佳的分子量范围为 60 万~100 万, 增加溶液电导率, 纤维直径变粗并表面紧缩. 由于不同的工艺电压对射流的主导作用不同, 使工艺电压从 20 到 30 kV 时, 珠-纤维形貌的纤维直径先增大后减小, 梭形颗粒先减少后增多; 虽然不同的电极间距对射流主导作用也不同, 但都是使纤维的直径减小, 梭形颗粒增多; 喷嘴内径的增加有助于单射流的形成, 但喷嘴内径过

大, 纤维相互黏结并融合, 最佳范围为 260~510 μm . 分子量为 60 万、质量分数为 6%的 PEO 溶液, 其静电纺丝最佳的工艺电压、电极间距和喷嘴内径分别为 25 kV, 15 cm 和 510 μm .

静电纺丝技术研究具有显著的科学意义和应用价值, 是纳米技术、材料科学领域研究的热点之一, 它已成为制备很多新型纳米材料的有力手段. 静电纺丝制备的纳米纤维和纳米薄膜具有比表面积大、力学性能超强、孔径小和孔隙率高的特点, 希望本文得出的规律对纳米材料制备具有指导作用.

参考文献

- 1 Yin Z P, Huang Y A, Bu N B, et al. Inkjet printing for flexible electronics: Materials, processes and equipments. *Chin Sci Bull*, 2010: 3383–3407
- 2 Sun D H, Chang C, Li S, et al. Near-field electrospinning. *Nano Lett*, 2006, 6: 839–842
- 3 Formhals A. Process and apparatus for preparing artificial threads. US Patent, 1975504, 1934-10-2
- 4 Kim H-W, Lee H-H, Knowles J C. Electrospinning biomedical nanocomposite fibers of hydroxyapatite/poly(lactic acid) for bone regeneration. *J Biomed Mater Res*, 2006, 79A: 643–649
- 5 Zhang Y, Venugopal J R, El-Turki A, et al. Electrospun biomimetic nanocomposite nanofibers of hydroxyapatite/chitosan for bone tissue engineering. *Biomaterials*, 2008, 29: 4314–4322
- 6 Luoh R, Hahn H T. Electrospun nanocomposite fiber mats as gas sensors. *Comp Sci Technol*, 2006, 66: 2436–2441
- 7 Babel A, Li D, Xia Y N. Electrospun nanofibers of blends of conjugated polymers: Morphology, optical properties, and field-effect transistors. *Macromolecules*, 2005, 38: 4705–4711
- 8 Bellan L M, Craighead H G. Nanomanufacturing using electrospinning. *J Manuf Sci E-T Asm*, 2009, 131: 034001
- 9 陈效鹏, 程久生, 尹协振. 电流体动力学研究进展及其应用. *科学通报*, 2003, 48: 637–646
- 10 仰大勇, 王洋, 张东舟, 等. 聚碳酸酯静电纺丝微纳结构的形貌控制. *科学通报*, 2009, 54: 1161–1166
- 11 薛华育, 刘芸, 戴礼兴. 含氯化钠的聚乙烯醇静电纺丝研究及应用. *合成技术*, 2006, 21: 12–14
- 12 Uyar T, Besenbacher F. Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity. *Polymer*, 2008, 49: 5336–5343
- 13 Zhu J, Zhang Y, Shao H, et al. Electrospinning and rheology of regenerated bombyx mori silk fibroin aqueous solutions: The effects of pH and concentration. *Polymer*, 2008, 49: 2880–2885
- 14 周伟涛, 邵秋娟, 何建新, 等. 溶剂对醋酸纤维素静电纺丝可纺性的影响. *纤维素科学与技术*, 2010, 18: 22–26
- 15 Megelski S, Stephens J S, Chase D B, et al. Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules*, 2002, 35: 8456–8466
- 16 Shin Y M, Hohman M M, Brenner M P, et al. Experimental characterization of electrospinning: The electrically forced jet and instabilities. *Polymer*, 2001, 42: 09955–09967
- 17 Casper C L, Stephens J S, Tassi N G, et al. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: Effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules*, 2003, 37: 573–578

- 18 Doshi J, Reneker D H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *J Electrostat*, 1995, 35: 151–160
- 19 Koski A, Yim K, Shivkumar S. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Mater Lett*, 2004, 58: 493–497
- 20 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. *Polymer*, 2004, 45: 2959–2966
- 21 Deitzel J M, Kleinmeyer J, Harris D, et al. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 2001, 42: 261–272
- 22 Duan B, Dong C, Yuan X, et al. Electrospinning of chitosan solutions in acetic acid with poly(ethylene oxide). *J Biomater Sci: Poly Ed*, 2004, 15: 797–811
- 23 Larsen G, Spreitz R, Velarde-Ortiz R. Use of coaxial gas jackets to stabilize Taylor cones of volatile solutions and to induce particle-to-fiber transitions. *Adv Mater*, 2004, 16: 166–169
- 24 Shawon J, Sung C. Electrospinning of polycarbonate nanofibers with solvent mixtures THF and DMF. *J Mater Sci*, 2004, 39: 4605–4613
- 25 Buchko C J, Chen L C, Shen Y, et al. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer*, 1999, 40: 7397–7407
- 26 Theron S A, Zussman E, Yarin A L. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. *Polymer*, 2004, 45: 2017–2030
- 27 Badrossamay M R, McIlwee H A, Goss J A, et al. Nanofiber assembly by rotary jet-spinning. *Nano Lett*, 2010, 10: 2257–2261
- 28 Fong H, Chun I, Reneker D H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, 1999, 40: 4585–4592
- 29 张士诚, 徐小云, 杨海洋, 等. 表面张力对 PEO 稀溶液黏度行为的影响. *化学物理学报*, 2003, 16: 509–514
- 30 Kim M W, Cao B H. Additional reduction of surface tension of aqueous polyethylene oxide (PEO) solution at high polymer concentration. *Europhys Lett*, 1993, 24: 229
- 31 Cao B H, Kim M W. Molecular weight dependence of the surface tension of aqueous poly(ethylene oxide) solutions. *Faraday Discuss*, 1994, 98: 245–252
- 32 肖婉红, 曾泳春. 静电纺丝工艺参数对纤维直径影响的研究: 实验及数值模拟. *东华大学学报*, 2009, 35: 632–638
- 33 Mo X M, Xu C Y, Kotaki M, et al. Electrospun P(LLA-CL) nanofiber: A biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation. *Biomaterials*, 2004, 25: 1883–1890

Morphology characterization and influential mechanism analysis of electrospun micro/nano-fiber

WANG XiaoMei, HUANG YongAn, BU NingBin, DUAN YongQing & YIN ZhouPing

State Key Laboratory of Digital Manufacturing Equipment and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

Electrospinning attracts more eyes of scientists with the continuous rapid development of nanotechnology. The key problem in application is to improve the controllability of electrospinning parameters, such as material parameters, processing parameters and environmental factors, which would affect the morphology and consistency of electrospun fibers. In this paper, the effects of material and process parameters, including molecular weight, concentration, applied voltage, electrode spacing, diameter of nozzle, and topography of electrospun polyoxyethylene (PEO) fibers are experimentally investigated. The results show that the evolution of the morphology experienced from spherical particle to fiber with beads, and to fiber with the concentration of PEO from 4% to 8% increasingly. The fiber with beads structure changed into uniform and smooth fibers with molecular weight of PEO from the 4×10^5 to 6×10^5 . When the molecular weight of PEO further added, the morphology of PEO fibers is started to become uneven and jagged structure. When the conductivity of PEO rises from 151 to 355 $\mu\text{S}/\text{cm}$, the diameter is nearly five times thicker. As the applied voltage (25–30 kV) is increased, the diameter and spindle beads are increased at first and then decreased. With electrode spacing (15–25 cm) rising, PEO fibers become fine, but with more spindle beads. As nozzle diameter was increased from the 160 to 600 μm , the fibers is uniform and smooth at first, then form bonding structures. These results are able to guide the electrospinning technology in the biomedical, nano-devices and nano-manufacturing and other fields.

electrospinning, nano-manufacturing, solution process, electrohydrodynamics printing, micro fluidics

doi: 10.1360/972011-1071