静电纺 PLLA 纳米纤维线的制备①

胡雯[1]，黄争鸣[2]

(1 同济大学材料科学与工程学院，上海 200092；

2 同济大学航空航天与力学院，上海 200092)

摘 要 以 PLLA 为原料，采用静电纺丝技术，制备纳米纤维膜并采用定向收集装置收集得到具有有序性排列的纳米纤维线。通过 SEM 观察了纺丝液浓度、流量及电场强度对纤维形貌和直径的影响；通过 XRD、DCS 等分析手段对纳米纤维结晶性能进行了表征并测试了纳米纤维线的力学性能。结果表明：电纺后的 PLLA 纳米纤维线结晶度提高；并体现出较好的力学性能。

关键词 聚乳酸 静电纺丝 定向排列 纳米纤维线

中图分类号 TQ342.93 TQ340.64

0 引言

静电纺丝是一种能制备超细纤维的重要方法，早在1934年，Formhals首次介绍了利用静电斥力获得聚合物纤丝的技术[1]。纳米纤维具有尺度小、比表面积大和物理性能优异等特点，在微电子、过滤材料、纺织、能源和生物医学等领域具有广阔的应用前景[2]。

聚乳酸是一种具有优良生物相容性和可生物降解的聚合物，经FDA批准已用作手术缝合线[3]、骨固定器和注射用微胶囊、微球及埋植剂等制剂材料，近年来在组织工程中多用于支架材料[4,5]。目前，由静电纺丝制得的纳米纤维大都是无纺布的形式，很难获得理想的单向排列纤维结构。本文采用快速旋转的尖角圆盘收集装置收集得到具有定向排列的纳米纤维线，良好的性能预示其在纺织、生物医学等领域有着潜在的应用价值。

1 材料与方法

1.1 材料和溶液配置

PLLA($\overline{Mw}$=10000g/mol)购自济南健宝开元生物材料有限公司，溶剂三氟乙醇(TFE)购于上海达瑞精细化学品有限公司，相对分子质量 Mn=100.04，纯度>99.5%。将一定质量的 PLLA 加入到 TFE 中，超声波振荡 0.5h~1.5h，获得透明、稳定的溶液。分别配置浓度为 3%(质量分数)、5%(质量分数)、8%(质量分数)的纺丝液。

1.2 电纺制备

电纺喷头是 19G 注射针(内径 0.65mm，外径 1.1mm)，采用 BGG 直流电压发生器(北京市机电研究院)产生高压直流电，WZ-50C2 型微量注射泵(浙江大学医学仪器有限公司)供液，喷丝系统自行研制。采用两种自制的装置收集电纺纤维，一种是可在水平方向往复运动的平板收集装置，用来收集随机排列的纤维，另一种是快速旋转的尖角圆盘(见图 1)，用于纤维的定向收集。装置离喷丝口距离为 13cm~15cm，电纺的环境温度为(25±2)℃，环境湿度为 60%±5%。

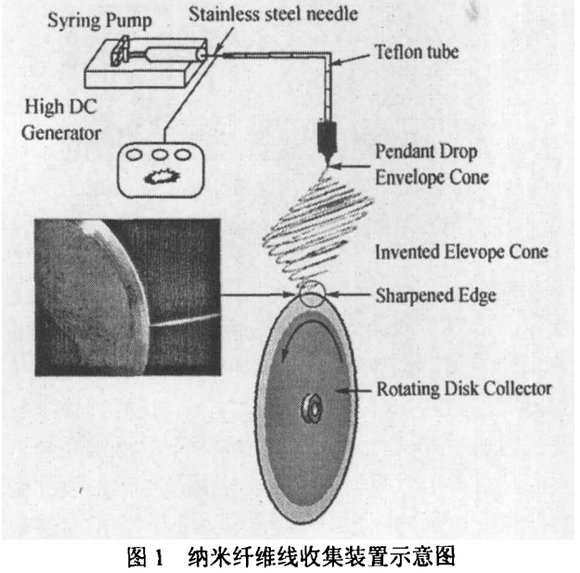

图 1 纳米纤维线收集装置示意图

① 国家自然科学基金资助项目(50773054)。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.3 性能表征

采用 HITACHI S-2360N 型扫描电镜(SEM)观察纳米纤维膜的表面形貌，加速电压 20kV。应用图像分析软件 Image J 对 SEM 照片进行分析，随机抽取 50 根纤维的直径，根据所得数据计算纤维直径的平均值。

裁剪 1cm 的纳米纤维线，固定在光学显微镜(Union D23 高变焦比视频显微镜)下观察，放大250倍。用 Avercap 图像处理软件捕捉图像，以标尺为参考。采用 Image J 软件确定直径。

采用 Rigaku D/max2550VB3 型 X 射线衍射仪测试材料的XRD光谱，以CuKα射线(λ=0.15405nm)为射线源，工作电压为 40kV，工作电流为 100mA，扫描角度 2θ 为 0°～70°。

采用德国NETZSCH公司STA44C综合分析仪对试样进行热分析。称取 3mg 左右的试样置于坩埚中，N_2保护(流速为 50.0ml/min)，升温速度为 20℃/min，测定温度 0℃～300℃。

力学性能表征参照 ASTMD2256-02 标准[6]，采用 CSS-44020 型(长春试验机厂)力学测试仪测试纳米纤维线的拉伸力学性能。试样长度取 130mm～150mm 的线段，试验时采用定制的 10N 微型加载池,横梁移动速度为 10mm/min。

2 结果与讨论

2.1 PLLA 电纺膜微观形貌

2.1.1 溶液浓度对纤维微观形貌的影响

以上实验研究了不同浓度的纺丝液对纳米纤维直径的影响，设置纺丝电压为 25kV，流速 3ml/h。静电纺丝过程中发现：当纺丝液浓度较低，为1%(质量分数)时，成丝性能不好，出丝不连续，出现了较多的未成丝液滴或珠状物，形成不了光滑平整的纳米纤维膜，浓度为 3%(质量分数)时，有大量珠状物出现；达到 5%(质量分数)时，珠状物明显减少；继续增加至 8%(质量分数)时，纺锤形的珠滴完全消失，得到了光滑均匀的纤维；这是纺丝溶液表面张力与黏度竞争的结果。纺丝中还发现：当纺丝液浓度增大到 10%(质量分数)时，溶液的黏度过大，容易堵塞喷头。这是由于：纺丝液黏度随着纺丝液浓度增加而增加，表面应力试图降低单位质量的表面积，从而导致聚合物球或珠状物的出现，黏弹力阻止珠状物的形成并促使光滑纤维的形成，因此，用浓度较低的溶液进行纺丝，会由于表面张力的作用大于黏弹力的作用而出现很多纺锤形的珠滴/液滴或珠状物[7]，随着纺丝液浓度的增大，液体抵抗形变的能力增强，在液体被喷射成射流的过程中，分子间的作用力能够克服表面张力使面积最小化的趋势，这样就避免了形成纺锤状或球状缺陷，故而

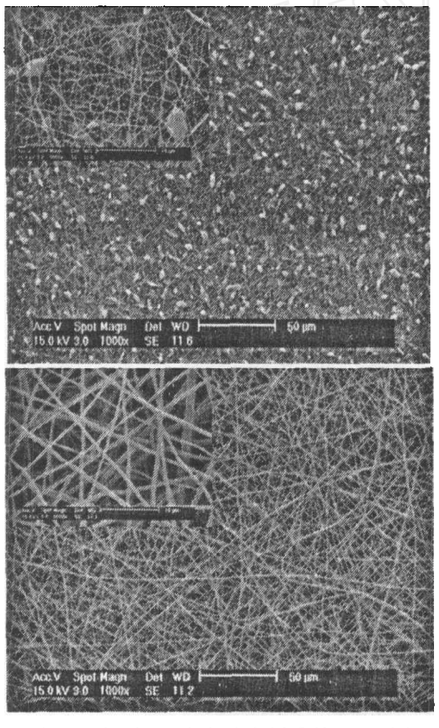

图 2 不同纺丝浓度纳米纤维的 SEM 图

(a) 3%(质量分数)；(b) 5%(质量分数)；(c) 8%(质量分数)。

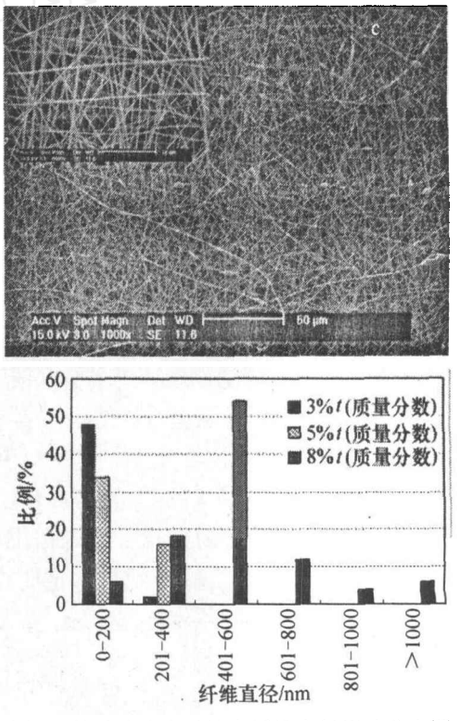

图 3 纺丝液浓度对纳米纤维直径影响分布图

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在高浓度下纺得的纤维平滑均匀。但质量分数过大，使溶液黏度过高，溶液流动性降低，会加剧喷头堵塞。

由图 3 可以看出：纤维直径分布在 38mm~1013nm 范围内，直径随溶液浓度的增加而增加，平均直径由 3%(质量分数)时的 105nm 增加到 8%(质量分数)时的 447nm。浓度的增加导致纤维直径的分布越分散，主要是纺丝溶液浓度提高使得纺丝液黏度上升，表面张力上升，在静电纺丝过程中，喷射的纺丝溶液在电场中需要克服更大的表面张力而分化困难，喷射流体分裂能力减弱，导致纤维直径提高，分布不均匀。综合考虑，选择 8%(质量分数)纺丝浓度为最佳纺丝浓度。

2.2.2 流速对纤维微观形貌的影响

SEM 图像可以看出：纺丝电压为 25kV，浓度 8%(质量分数)时，不同流速下的纳米纤维形貌均较好。图 5 表明：纤维直径分布在 447nm~1758nm 之间，随着流速增大，纤维直径增加明显，且分布越不集中，这是由于流速过大使单位时间内喷射出的溶液过多，无法被及时牵伸，而导致纤维直径变大。因此，选择 3ml/h 为最佳流速。

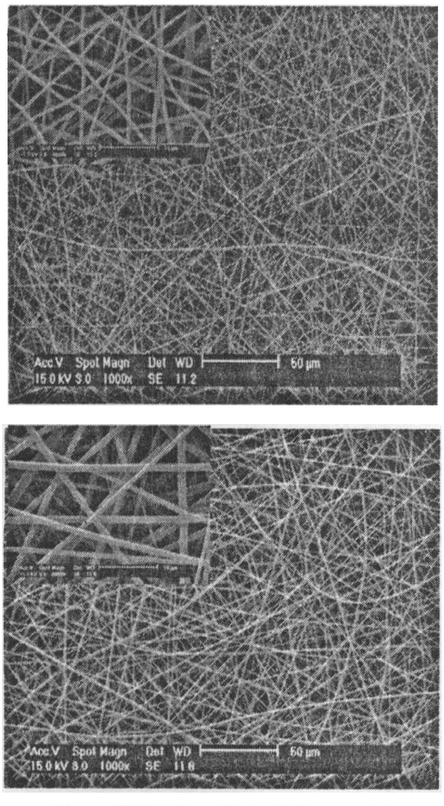

图 4 不同流速下纳米纤维 SEM 图

(a) 3ml/h；(b) 5ml/h；(c) 7ml/h。

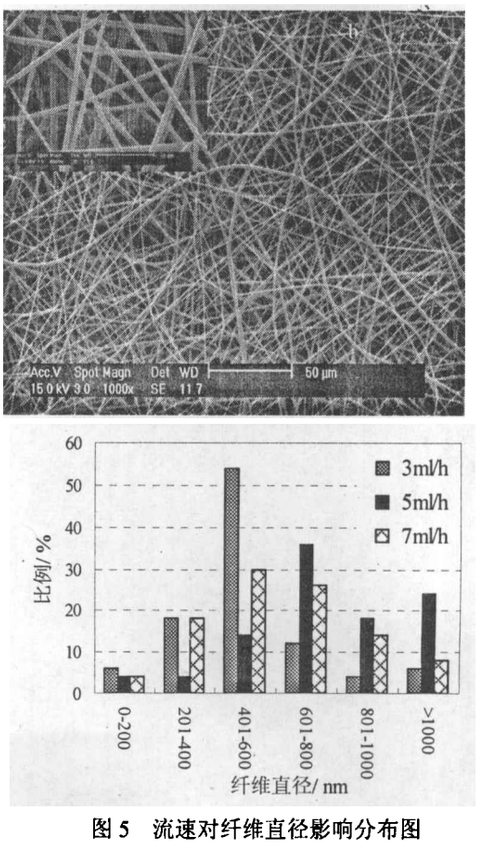

图 5 流速对纤维直径影响分布图

2.2.3 电压对纳米纤维微观形貌的影响

纺丝液浓度 8%(质量分数)、流速 3ml/h 时，考察不同电压下纳米纤维的微观形貌。发现电压为 18kV 时有少量液滴出现；增至 25kV 时，成纤性能好，分布集中。此时电场力同溶液表面张力形成了一个平衡作用，在喷射过程中喷射丝均受力均匀，所得纤维毡形态理想；电压达到 30kV 时，纤维直径变化不大，但分布略有增大趋势。由此，选择纺丝液浓度为 8%(质量分数)、流速 3ml/h、电压 25kV 为最佳电纺参数。图 7 是该电纺参数下，尖角圆盘转速为 1205rpm 时收集的纳米纤维 SEM 图，比较得出：尖角圆盘收集的纳米纤维定向性好，分布均匀。

2.2 静电纺 PLLA 纳米纤维线超分子结构

图 8 为 PLLA 电纺前后 XRD 曲线。由图可以看出：PLLA 属于半结晶聚合物。在 17.18° 和 22.62° 有两个衍射峰，较之颗粒，经静电纺丝后纳米纤维线的结晶度反而有所提高。这是由于在电纺过程中，在高压电场力的作用下，静电力能对纤维进行充分有效的拉伸，纤维内部大分子有序排列的程度和取向度加强，有利于提高纤维的结晶度，在 XRD 曲线上表现为衍射峰的强度增加。图 9 为电纺前后 PLLA 的差热分析曲线。电纺后，在 175.79

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

℃处出现一个熔融吸收峰，较之 PLLA 颗粒，融化吸热峰的面积(结晶度)增加，说明 PLLA 经电纺后结晶度有所提高，同时也佐证了 XRD 的结果。

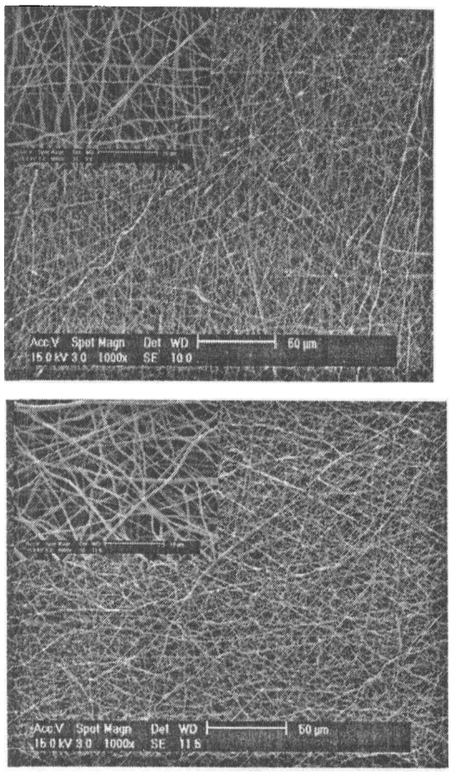

图 6　不同电压下纤维的 SEM 图

(a) 18kV；(b) 25kV；(c) 30kV。

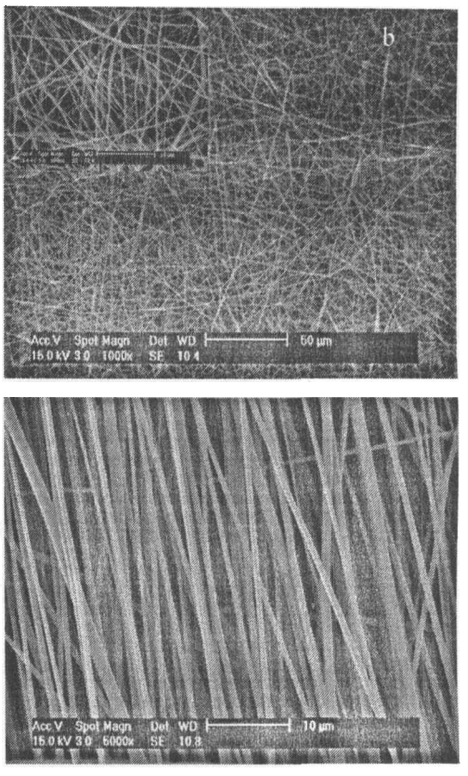

图 7　定向排列纳米纤维线

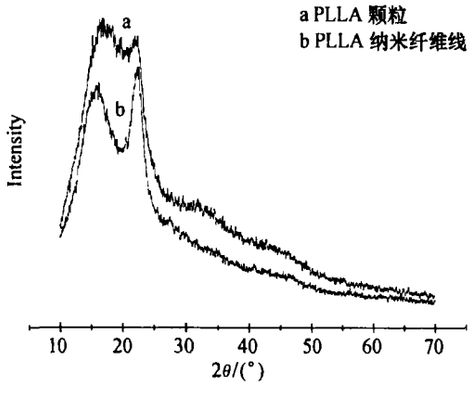

图 8　PLLA 电纺前后 XRD 曲线

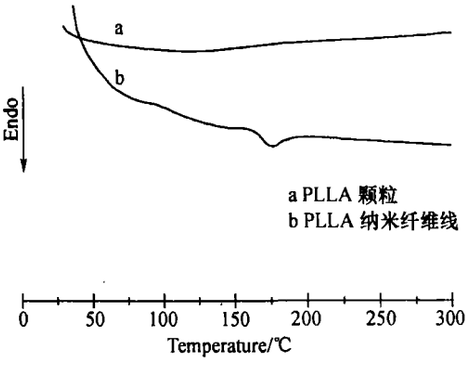

图 9　PLLA 电纺前后 DSC 曲线

2.3　拉伸性能测试

图 10 为 250 倍率下的 PLLA 纳米纤维线，可以看出，纤维表面光滑、直径均一，直径为 0.078mm ±0.004mm。纤维线的直径取决于收集时间，收集时间越长，直径越大，本实验中设置收集时间为 4min。其应力—应变曲线见图 11，可以看出曲线分为弹性段和塑性段两个部分且实验重复性较好，其中断裂强度达到 68.06MPa±2.62MPa、断裂伸长率 78.66%±8.85%、弹性模量 977.88MPa±51.34MPa，显示出较好的拉伸性能。

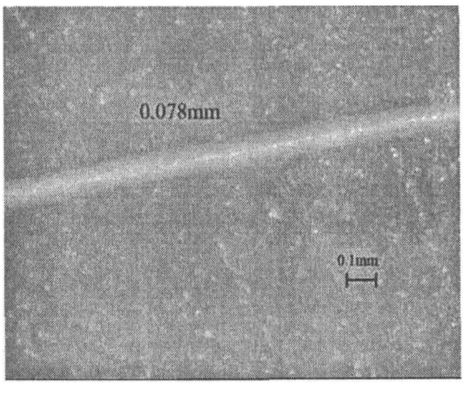

图 10　PLLA 纳米纤维线

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

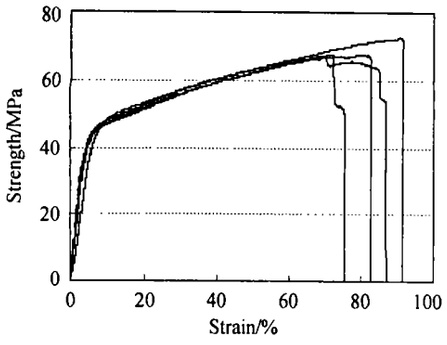

图 11 PLLA 纳米纤维线应力-应变曲线

3 结论

采用静电纺丝技术制备了 PLLA 纳米纤维膜，并采用尖角圆盘定向收集装置收集了具有定向排列结构的纳米纤维线。考察了纺丝参数对纳米纤维微观形貌的影响，对制备的纤维线进行了 XRD、DSC 性能表征，并测试了纤维线的力学性能。结果表明：当纺丝液浓度为 8%(质量分数)、流速 3ml/h、电压 25kV 时微观形貌表现最佳；电纺后的 PLLA 纳米纤维线结晶度有所提高并体现出较好的力学性能。

参 考 文 献

[1] Formhals A. Process and apparatus for prefaring artificial threads. US Patent, 1975504, 1934.

[2] Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning applications in nanocomposites. Composites Science and Technology, 2003, 63: 0003-0053.

[3] LAM, KH; NIJENHUIS, AJ; BARTELS, H, et al. Reinforced poly(L-Lactic acid) fibers as suture material. Journal of applied biomaterials,1995,6(3):191-197.

[4] SulaimanWA,KlineDG. Nerve surgery: a review and insights about its future. Clin Neurosurg 2006;53:38-47.

[5] Ho MH, KuoPY, HsiehHJ, et al. Preparation of porous scaffolds by using freeze-extraction and freeze-gelation methods. Biomaterials 2004; 25(1):129-138.

[6] ASTM D 2256-02: Standard testmethods for testing properties of yarns by the single-strand method[s], West Conshohocken,.PA:ASTM,2000.

[7] Katti DS, Robinson KW, Ko FK, et al. Bioresorbable Nanofiber-Based Systems for Wound Healing and Drug Delivery:Cptimization of Fabrication Parameters[J]. Biomed Mater Res Part B:Appl Biomater,2004,70B:286- 296.

作者简介：胡雯，女，1981年生，博士研究生，主要研究方向为功能纳米纤维的研究。E-mail: huwentl@163.com

Preparation of Poly(L-Lactic Acid) Nanofibers Thread Via Electrospinning

HU Wen[1], HUANG Zhengming[2]

(1 School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092;

2 School of Aerospace Engineering & Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract Nonwoven mats of poly(L-lactic acid) biodegradable nanofibers were prepared and aligned fibers were collected by rotating disk via electrospinning. The effects of process parameters on the fiber morphology were analyzed by SEM, such as spinning solution concentration, voltage, extrusion rate. Crystal structure and mechanics performance of nanofibers thread were represented. It is concluded that crystal structure of electrospun fibers is more perfect than PLLA particles, nanofibers thread displays better mechanics performance.

Key words poly(L-lactic acid) Electrospinning Directing property Nanofibers thread

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net