

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.06.012

有机金属化合物对静电喷雾产品形貌的影响

韩琪聪, 刘训伟, 杨辰, 刘昆
(合肥工业大学化学与化工学院, 合肥 230009)

摘要: 初步探索添加有机金属化合物乙酰丙酮铜或乙酰丙酮铁的聚己内酯 (PCL)/二氯甲烷 (DCM)/*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液在空气、无水乙醇及无水乙醇/去离子水 (体积比为 1:1) 等抗溶剂中的静电喷雾过程。使用扫描电子显微镜对制备的样品进行形貌表征。研究表明,两种有机金属化合物的添加能够提高母液的高分子链缠结浓度,倾向于生成颗粒产品而非纤维产品。与乙酰丙酮铁相比,乙酰丙酮铜能够在更大程度上提高高分子链缠结浓度。随着母液中高分子浓度的增加,产品由颗粒向纤维转化。以空气作为抗溶剂的静电喷雾产品为表面光滑的颗粒与纤维,而以无水乙醇和无水乙醇/去离子水 (体积比为 1:1) 作为抗溶剂的静电喷雾的产品几乎为碗状颗粒。

关键词: 静电喷雾; 乙酰丙酮铜; 乙酰丙酮铁; 聚己内酯; 产品形貌

中图分类号: TQ317.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)06-0066-04

Effects of Organometallics on Morphology of Product from Electrospraying

Han Qicong, Liu Xunwei, Yang Chen, Liu Kun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The electrospraying of polycaprolactone (PCL)/dichloromethane (DCM)/*N,N*-dimethylformamide (DMF) solutions with addition of copper acetylacetonate or iron acetylacetonate in the antisolvent of air, absolute ethanol, or absolute ethanol/deionized water (the volume ratio 1:1) were investigated. The morphologies of the product samples were characterized with scanning electrical microscopy (SEM). The results show that the addition of the two organometallics can increase the polymer chain entanglement concentration of the mother solution and be inclined to produce particles rather fibers. Compared to the iron acetylacetonate, the copper acetylacetonate can further increase the polymer chain entanglement concentration. With the increase in polymer concentration of the mother solution, the product is transferred from particles to fibers. The electrospraying in antisolvent of air gives the particles and fibers with smooth surfaces, while the electrospraying in antisolvent of absolute ethanol and absolute ethanol/deionized water (the volume ratio 1:1) produces almost bowl-like particles.

Keywords: electrostatic spray; copper acetylacetonate; iron acetylacetonate; polycaprolactone; product morphology

静电喷雾是通过静电场将液体雾化的方法,广泛应用于微米/纳米尺度的薄膜沉积、颗粒生产以及胶囊制备^[1-2]等。在静电喷雾过程中,通过调节液体的流速和电压可以在一定程度内控制液滴尺寸,通过电场控制液滴的运动^[3-4]。与其它方法相比,该方法装置简单、操作方便、产品易于收集^[5]。

乙酰丙酮铜为蓝色晶体,易溶于氯仿、苯和四氯化碳。乙酰丙酮铁是一种红橙色晶体,易溶于乙醇、苯、氯仿、丙酮和乙醚。乙酰丙酮铜和乙酰丙酮铁通常可用作有机合成催化剂、树脂交联剂和固化

促进剂和电极材料的前驱体等^[6-7]。采用静电喷雾/纺丝和灼烧等步骤制备具备特殊形貌电极材料的方法正在引起越来越多研究者的关注^[8-9]。

静电喷雾的影响因素有很多,如母液的高分子浓度、抗溶剂、电场强度、板间距等^[10-15]。添加有机金属化合物对静电喷雾产品形貌的影响研究尚未见报道。笔者以乙酰丙酮铜/聚己内酯 (PCL)/二氯甲烷 (DCM)/*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 和乙酰丙酮铁/PCL/DCM/DMF 溶液作为母液,分别在空气、无水乙醇、无水乙醇/去离子水中进行静电喷

通讯作者: 刘昆, 副教授, 主要从事绿色溶剂和聚合物加工方面的研究 E-mail: kert2010@live.cn

收稿日期: 2019-03-29

引用格式: 韩琪聪, 刘训伟, 杨辰, 等. 有机金属化合物对静电喷雾产品形貌的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(6): 66-69, 80.

Han Qicong, Liu Xunwei, Yang Chen, et al. Effects of organometallics on morphology of product from electrospraying[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6): 66-69, 80.

雾,制备具有特殊形貌的电极材料前驱体,并通过扫描电子显微镜(SEM)观测样品的形貌,分析了母液高分子浓度、有机金属化合物及其浓度,以及抗溶剂种类对产物形貌的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

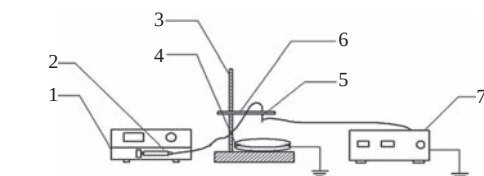
乙酰丙酮铜、乙酰丙酮铁、无水乙醇、DCM 和 DMF:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

PCL:分子量为 65 000,分子量分散性指数为 1.8,深圳光华伟业实业有限公司;

去离子水:自制。

1.2 主要设备及仪器

静电喷雾装置:如图 1 所示,自制;



1—微量恒速注射装置;2—注射器;3—铁架台;4—接收盘;
5—针头;6—带圆孔的木杆;7—高压直流电源

图 1 静电喷雾装置图

SEM:JSM-6490LV 型,日本电子株式会社。

1.3 样品制备

实验所需母液配方列于表 1。按表 1 分别称取 PCL, DCM, DMF 于试剂瓶中,搅拌至完全溶解后,加入乙酰丙酮铜或乙酰丙酮铁。用注射器吸取配制的母液,通过图 1 的静电喷雾装置,在电场作用下制得所需样品。若非特别说明,本实验中电压 $U=20$ kV、针板距 $d=7$ cm、母液流量 $f=1$ mL/h。抗溶剂分别为无水乙醇、空气、无水乙醇/去离子水(体积比为 1:1)。

表 1 母液配方

母液编号	PCL	乙酰丙酮铜	乙酰丙酮铁	DCM	DMF
1 [#]	2.5	0.25	/	75	25
2 [#]	5	0.25	/	75	25
3 [#]	10	0.25	/	75	25
4 [#]	5	0.5	/	75	25
5 [#]	2.5	/	0.25	75	25
6 [#]	5	/	0.25	75	25
7 [#]	10	/	0.25	75	25
8 [#]	5	/	0.5	75	25

1.4 样品形貌表征

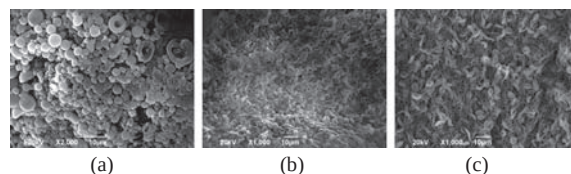
使用 SEM 观测样品的形貌。

2 结果与讨论

2.1 母液高分子浓度对样品形貌的影响

静电喷雾的产物形貌与母液浓度有关。使用无

水乙醇/去离子水(体积比为 1:1)作为抗溶剂,添加乙酰丙酮铜的不同浓度 PCL/DCM/DMF 溶液的静电喷雾样品的 SEM 照片如图 2 所示。

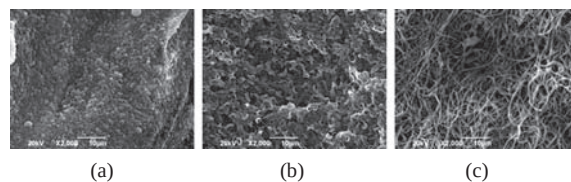


a—2.5%PCL/0.25 乙酰丙酮铜;b—5%PCL/0.25 乙酰丙酮;
c—10% PCL/0.25% 乙酰丙酮铜

图 2 添加乙酰丙酮铜的不同浓度 PCL/DCM/DMF 溶液静电喷雾样品的 SEM 照片(抗溶剂为无水乙醇/去离子水)

由图 2 可以看出,母液中添加 2.5% 乙酰丙酮铜,当 PCL 浓度为 2.5% 时,产物为表面光滑的球状颗粒,有少量的碗状颗粒(图 2a);当 PCL 浓度为 5% 时,产物中的碗状颗粒数量增加,颗粒间有少量的纤维存在(图 2b);当 PCL 浓度为 10% 时,产物为串珠结构,有大量纤维(图 2c)。这是因为当母液高分子浓度较低时,母液高分子浓度低于高分子链缠结浓度,母液黏度较低,高分子链的缠结不充分,不能维持射流的连续性,得到直径不均一的珠状颗粒;当母液浓度较高时,母液高分子浓度高于高分子链缠结浓度,黏度过大,形成纤维;母液浓度在二者间为过渡区,产物为串珠。

添加乙酰丙酮铁的不同浓度 PCL/DCM/DMF 溶液的静电喷雾样品的 SEM 照片如图 3 所示。



a—2.5% PCL/0.25% 乙酰丙酮铁;b—5% PCL/0.25% 乙酰丙酮铁;
c—10% PCL/0.25% 乙酰丙酮铁

图 3 添加乙酰丙酮铁的不同浓度 PCL/DCM/DMF 溶液静电喷雾样品的 SEM 照片(抗溶剂为无水乙醇/去离子水)

由图 3 可以看出,在抗溶剂为无水乙醇/去离子水(体积比为 1:1)时,母液中添加 2.5% 乙酰丙酮铁,当 PCL 浓度为 2.5% 时,产物为表面光滑的球状颗粒(图 3a);当 PCL 浓度为 5% 时,产物中的部分颗粒发生破裂,颗粒几乎都呈碗状,颗粒间存在较多的纤维(图 3b);当 PCL 浓度为 10% 时,产物为连续性好、表面光滑的细状纤维(图 3c)。发生这种现象的原因与图 2 中所示的添加乙酰丙酮铜的静电喷雾过程类似。可见,随着母液中 PCL 浓度的提高,静电喷雾的产品由颗粒向纤维转化。

2.2 添加不同有机金属化合物对样品形貌的影响

添加有机金属化合物对静电喷雾样品形貌的影响机理如图4所示。由图4可以看出,在母液中添加有机金属化合物扩大了溶剂分子和高分子链之间的距离,高分子链想要缠结就需要更高的溶液浓度。

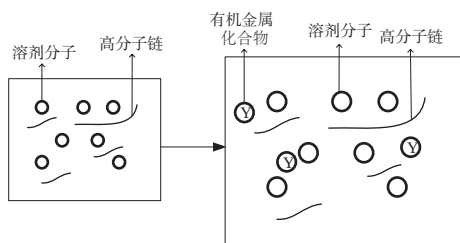
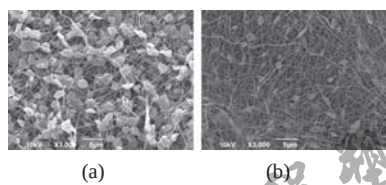


图4 添加有机金属化合物对静电喷雾样品的影响机理

抗溶剂为空气时,添加不同有机金属化合物的PCL/DCM/DMF溶液的静电喷雾样品的SEM照片如图5所示。



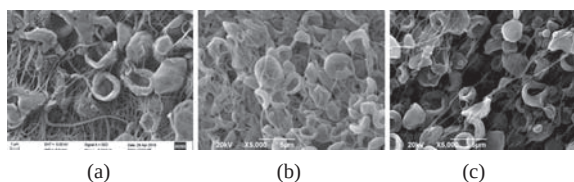
a—5% PCL / 0.25% 乙酰丙酮铜; b—5% PCL / 0.25% 乙酰丙酮铁

图5 添加不同有机金属化合物的PCL/DCM/DMF溶液静电喷雾样品的SEM照片(抗溶剂为空气)

由图5可以看出,当母液中PCL浓度为5%时,加入0.25%乙酰丙酮铜,产物的梭形颗粒较多,颗粒间存在纤维(图5a);加入0.25%乙酰丙酮铁时,产物主体转化为纤维,仅有少量的梭形颗粒(图5b)。两者相比,乙酰丙酮铜能够更大程度地扩大溶剂分子和高分子链之间的距离,提高高分子链缠结浓度,使产物更趋向颗粒。

2.3 有机金属化合物用量对样品形貌的影响

抗溶剂为无水乙醇时,添加不同用量乙酰丙酮铜的PCL/DCM/DMF溶液静电喷雾样品的SEM照片如图6所示。



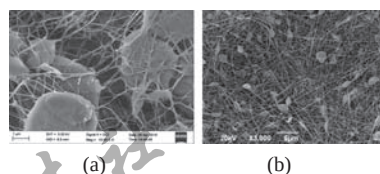
a—5% PCL; b—5% PCL / 0.25% 乙酰丙酮铜;

c—5% PCL / 0.5% 乙酰丙酮铜

图6 添加不同用量乙酰丙酮铜的PCL/DCM/DMF溶液静电喷雾样品的SEM照片(抗溶剂为无水乙醇)

由图6可以看出,当母液中PCL浓度为5%时,不添加有机金属化合物时,产物为碗状颗粒,颗粒间有纤维(图6a);添加0.25%乙酰丙酮铜时,产物为球状颗粒和碗状颗粒,纤维略微减少(图6b);添加0.5%乙酰丙酮铜时,纤维明显减少(图6c)。增加母液中乙酰丙酮铜的浓度,颗粒间的纤维明显减少。这是由于增加乙酰丙酮铜的添加量,体系的自由体积增加,导致母液中高分子链缠结浓度增大,明显减少了产物中的纤维数量。

抗溶剂为空气时,添加不同用量乙酰丙酮铁的PCL/DCM/DMF溶液静电喷雾样品的SEM照片如图7所示。



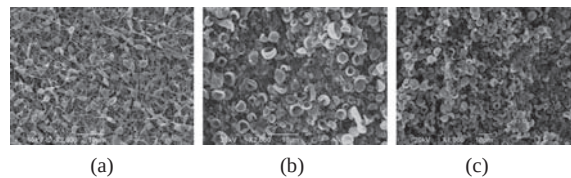
a—5% PCL; b—5% PCL / 0.5% 乙酰丙酮铁

图7 添加不同用量乙酰丙酮铁的PCL/DCM/DMF溶液静电喷雾样品的SEM照片(抗溶剂为空气)

由图7可以看出,当母液中PCL浓度为5%时,不添加有机金属化合物时,产物主体为纤维,形成的体积较大的球状物与纤维粘连在一起,这是由于溶剂DMF蒸发较慢导致粘连严重(图7a);比较图5b与图7a可知,添加0.25%乙酰丙酮铁后,产物中出现少量梭形颗粒,粘连现象有所缓解但仍然存在;进一步增加乙酰丙酮铁用量,产物中梭形颗粒数量增加,粘连现象基本消失(图7b)。可见,乙酰丙酮铁的添加引起产物中梭形颗粒的出现与增加,同时有利于溶剂的去除并减弱粘连现象。

2.4 抗溶剂对样品形貌的影响

不同抗溶剂会影响静电喷雾产品的形貌。使用不同抗溶剂时,添加0.5%乙酰丙酮铜的5% PCL/DCM/DMF溶液静电喷雾样品的SEM照片如图8所示。



a—空气; b—无水乙醇; c—无水乙醇 / 去离子水(体积比为1:1)

图8 使用不同抗溶剂时添加0.5%乙酰丙酮铜的5% PCL/DCM/DMF溶液静电喷雾样品的SEM照片

由图8可以看出,以添加0.5%乙酰丙酮铜的5% PCL/DCM/DMF溶液作为母液,当抗溶剂为

空气时,产物为梭形颗粒,颗粒表面光滑,颗粒间有较多的表面光滑的纤维(图8a);当抗溶剂为无水乙醇时,产物为碗状颗粒,颗粒之间有少量的纤维(图8b);当抗溶剂为无水乙醇/去离子水(体积比为1:1)时,产物颗粒呈碗状,几乎没有纤维(图8c)。

当抗溶剂为空气时,溶剂去除速率较慢,母液中的高分子链有充足时间随母液表面收缩,故产物表面光滑。同时,母液中的高分子浓度处于高分子链缠结浓度的过渡区,因此产物中既有颗粒又有纤维;使用无水乙醇作为抗溶剂时,DCM和DMF的去除速率显著不同,导致碗状颗粒的生成^[16],同时,产物中同样包含纤维。当抗溶剂为无水乙醇/去离子水(体积比为1:1)时,由于DCM只溶于乙醇不溶于水,而DMF不仅溶于水还溶于乙醇,这将进一步扩大DMF和DCM去除速率的差异,有利于碗状颗粒的形成和纤维的减少。

3 结论

分别以乙酰丙酮铜/PCL/DCM/DMF溶液和乙酰丙酮铁/PCL/DCM/DMF溶液作为静电喷雾母液,在不同条件下进行静电喷雾实验,分别考察了母液中PCL浓度、添加不同有机金属化合物、有机金属化合物添加量以及抗溶剂种类对产物形貌的影响。研究表明,随着母液中PCL浓度的增大,产物由颗粒向纤维转化。随着有机金属化合物添加量的增加,高分子链缠结浓度增大,产物中的纤维逐渐减少,而颗粒逐渐增加。乙酰丙酮铁添加量的增加有利于溶剂的去除并消除粘连。与乙酰丙酮铁相比,乙酰丙酮铜能够更大程度地提高高分子链缠结浓度,更有利于颗粒产物的生成。以空气作为抗溶剂时,产物颗粒和纤维表面光滑,而以无水乙醇和无水乙醇/水(体积比为1/1)作为抗溶剂时,产品几乎只有碗状颗粒。

参考文献

- [1] Shen Yongqian, Wei Yupeng, Li Jian, et al. Preparation of microwave absorbing Co-C nanofibers with robust superhydrophobic properties by electrospinning[J]. Journal of Materials Science:Materials in Electronics, 2019, 30(4):3365–3377.
- [2] Qasim S B, Zafar M S, Najeeb S, et al. Electrospinning of chitosan-based solutions for tissue engineering and regenerative medicine[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2018, 19(2):doi:10.3390/ijms19020407.
- [3] 孙智. 抗溶剂中的静电喷雾与纺丝形貌调控与机理研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2017.
- [4] Zheng Yuansheng, Zeng Yongchun, Dong Xuan. Simulation of jet motion during electrospinning process through coupled multiphysics method[J]. Fibers and Polymers, 2019, 20(1):113–119.
- [5] Chen Shixuan, Li Ruiquan, Li Xiaoran, et al. Electrospinning: An enabling nanotechnology platform for drug delivery and regenerative medicine[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2018, 132:188–213.
- [6] 罗珊珊, 罗鸣, 兰坤, 等. MCM-41 包裹 Fe_3O_4 负载乙酰丙酮铜催化二氧化碳合成苯乙烯环状碳酸酯[J]. 化学与生物工程, 2016(4):37–40.
- [7] 胡淑婷. 一种应用乙酰丙酮铜合成医药中间体菲化合物的方法: 中国. 201610217169.1[P]. 2016-07-06.
- [8] 龚文正, 周晶晶, 阮诗伦, 等. 静电纺丝与静电喷雾技术共纺制备 PPESK/PVDF 复合锂电池隔膜[J]. 材料工程, 2018, 46(3):1–6.
- [9] 岳子双. 静电喷雾技术制备石墨烯复合膜电极及其在储能器件上的应用[D]. 南昌:南昌大学, 2017.
- [10] Zhou Fenglei, Gong Ronghua, Porat I. Mass production of nanofibre assemblies by electrostatic spinning[J]. Polymer International, 2010, 58(4):331–342.
- [11] Lu Xiaofeng, Wang Ce, Wei Yen. One-dimensional composite nanomaterials: Synthesis by electrospinning and their applications[J]. Small, 2009, 5(21):2349–2370.
- [12] Lee H, Nishino M, Sohn D, et al. Control of the morphology of cellulose acetate nanofibers via electrospinning[J]. Cellulose, 2018, 25(5):2829–2837.
- [13] Shi Huifang, Niu Shuzhang, Lyu Wei, et al. Easy fabrication of flexible and multilayer nanocarbon-based cathodes with a high areal sulfur loading by electrostatic spraying for lithium-sulfur batteries[J]. Carbon, 2018, 138:18–25.
- [14] Huang Liya, Yu Dengguang, White C B, et al. Sustained release of ethyl cellulose micro-particulate drug delivery systems prepared

- Chen Dajiang, Sun chuanjin, Liu Fengfeng et al. Research progress of laser marking on plastics specially applied in switchgears [J]. Electrical Engineering Materials, 2018(1):24-28.
- [5] 董建勋,何泽涵,杨光杰,等. 我国尼龙 6 和尼龙 66 发展研究 [J]. 能源与环保, 2018, 40(6):162-164.
- Dong Jianxun, He Zehan, Yang Guangjie, et al. Study on development of nylon 6 and nylon 66 in China[J]. China Energy and Environmental Protection, 2018, 40(6):162-164.
- [6] 鲁哲宏,班大赛,李豪,等. 阻燃改性尼龙研究进展 [J]. 化学研究, 2018, 29(3):310-316.
- Lu Zhehong, Ban Dasai, Li Hao, et al. Research progress of flame retardant modified nylon [J]. Chemical Research, 2018, 29(3):310-316.
- [7] 夏学莲,史向阳,赵海鹏,等. 工程塑料尼龙在机械零件中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(2):128-132.
- Xia Xuelian, Shi Xiangyang, Zhao Haipeng, et al. Application of nylon engineering plastics in mechanical parts field[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(2):128-132.
- [8] 许光晟,胡宏军. 阻燃尼龙的制备与性能分析研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(10):147-150.
- Xu Guangsheng, Hu Hongjun. Progress of preparation and performance analysis of flame retardant nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):147-150.
- [9] 王丰,梁惠强,金雪峰,等. MCA 阻燃 PA66 的研究 [J]. 工程塑料应用, 2015, 43(2):104-107.
- Wang Feng, Liang Huiqiang, Jin Xuefeng, et al. Study on MCA flame retardant PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(2):104-107.
- [10] 吴长波,郑一泉,金雪峰,等. 缩合磷酸铝在二乙基次磷酸铝阻燃 PA66 / GF 材料中应用评估 [J]. 合成材料老化与应用, 2018, 47(5):15-18, 38.
- Wu Changbo, Zheng Yiquan, Jin Xuefeng, et al. The application assessment of aluminium phosphate used in aluminium diethyl phosphonate flame retarded PA66 / GF composite[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2018, 47(5):15-18, 38.
- [11] 殷年伟,卢立波,陈锐,等. 黑色 PBT 材料激光打标工艺研究及数学模型的建立 [J]. 塑料工业, 2018, 46(3):128-134.
- Yin Nianwei, Lu Libo, Chen Rui, et al. Study on laser marking process of black PBT material and establishment of mathematical model[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(3):128-134.
- [12] 蒋世磊,杨国锋,张锦,等. ABS 材料红外激光打标工艺参数分析 [J]. 光学仪器, 2015, 37(2):142-145.
- Jiang Shilei, Yang Guofeng, Zhang Jin, et al. Analysis of infrared laser marking technical parameters of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer[J]. Optical Instruments, 2015, 37(2):142-145.
- [13] 胡崇镜,闫飞,俞鸿斌,等. 聚丙烯塑料激光打标工艺研究 [J]. 应用激光, 2015, 35(3):351-355.
- Hu Chongjing, Yan Fei, Yu Hongbin, et al. Technological research on polypropylene plastics using laser marking[J]. Applied Laser, 2015, 35(3):351-355.
- [14] 叶士兵,张超,谭麟,等. 黑色玻纤增强尼龙 6 激光标记工艺及配方设计 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(2):53-59.
- Ye Shibing, Zhang Chao, Tan Lin, et al. Technology and formula design of laser marking of black glass-fiber-reinforced PA6[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):53-59.
- [15] 魏华,熊艳莉. 针对尼龙壳体的激光标刻工艺研究 [J]. 科技创新与应用, 2015(26):1-2.
- Wei Hua, Xiong Yanli. Study on laser marking technology for nylon shell[J]. Technology Innovation and Application, 2015(26):1-2.
- [16] 岑茵,孙东海,叶南彪,等. 打标工艺对高光聚碳酸酯激光打标的影响 [J]. 塑料工业, 2013, 41(10):102-105.
- Cen Yin, Sun Donghai, Ye Nanbiao, et al. Impacts of laser marking progress on high-gloss polycarbonate[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(10):102-105.
- [17] 班大赛,鲁哲宏,康兴隆,等. 阻燃 PA66 / 二乙基次磷酸铝复合材料的研究 [J]. 化学研究, 2018, 29(5):465-468.
- Ban Dasai, Lu Zhehong, Kang Xinglong, et al. Study on flame retardant PA66 / diethyl-phosphatealuminum composites[J]. Chemical Research, 2018, 29(05):465-468.
- [18] 傅轶凡,侯伟,曾岑,等. 氮系阻燃 PA6 的制备与结构性能研究 [J]. 河南工程学院学报:自然科学版, 2018, 30(2):44-47.
- Fu Yifan, Hou Wei, Zeng Cen, et al. Preparation of FRPA6 and its properties[J]. Journal of Henan University of Engineering: Natural Science Edition, 2018, 30(2):44-47.
- [19] 王建平,李正佳,范晓红. 激光打标系统及工艺参数的分析 [J]. 光学与光电技术, 2005, 3(3):32-35.
- Wang Jianping, Li Zhengjia, Fan Xiaohong. Analysis of laser marking system and process parameters[J]. Optics & Optoelectronic Technology, 2005, 3(3):32-35.
- [20] 胡崇镜,闫飞,俞鸿斌,等. 聚丙烯塑料激光打标工艺研究 [J]. 应用激光, 2015, 35(3):351-355.
- Hu Chongjing, Yan Fei, Yu Hongbin, et al. Technological research on polypropylene plastics using laser marking[J]. Applied Laser, 2015, 35(3):351-355.
- [16] 姚蕊,刘训伟,孙智,等. 抗溶剂中静电喷雾法制备聚己内酯微颗粒 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(11):30-34.
- Yao Chang, Liu Xunwei, Sun Zhi, et al. Preparation of PCL microparticles from electrospinning in anti-solvent[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46 (11):30-34.
- (上接第 69 页)
- using electrospraying[J]. J Mater Sci, 2012, 47:1 372-1 377.
- [15] Levitt A S, Vallett R, Dion G, et al. Effect of electrospinning processing variables on polyacrylonitrile nanoyarns[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(25):doi:10.1002/app.46404.