

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.02.003

碳酸乙烯酯对聚己内酯 / 冰乙酸电纺纤维的影响

张宇¹, 张祥林¹, 章万乘¹, 李文超¹, 欧昊¹, 周锦鸽²

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074 ;

2. 华中科技大学, 同济医学院附属协和医院骨科, 武汉 430074)

摘要: 在聚己内酯 (PCL) / 冰乙酸 (GAC) 溶液体系中加入低毒低挥发性溶剂碳酸乙烯酯 (EC), 采用静电纺丝法成功制备纳米纤维, 采用扫描电子显微镜研究了不同 EC 浓度对制得的纤维形貌和直径的影响。结果表明, 当溶液中 PCL 质量分数为 20%, EC 体积分数从 0% 变化到 9% 时, 纳米纤维数量增加, 平均直径逐渐变小; 当 EC 体积分数从 9% 变化到 15% 时, 微米纤维或珠串状纤维数量开始增加, 平均直径逐渐变大。对比研究了 EC 体积分数为 9% 的溶液与未加 EC 的溶液的纺丝稳定性, 同时对比研究了由这两种溶剂分别制备的纳米纤维膜和微米纤维膜的结构和性能。结果表明, PCL / GAC / EC 溶液体系黏度可在 24 h 内保持稳定, 满足连续电纺要求; X 射线衍射测试结果表明两种纤维膜结晶构型一致, 只是结晶度和晶粒大小有所区别; 傅里叶变换红外光谱分析结果表明 EC 对 PCL 的化学结构没有影响; 与微米纤维膜相比, 纳米纤维膜的比表面积提高了 362.6%, 平均孔直径有所减小, 接触角有所增大; 纳米纤维膜的拉伸断裂应力稍大但断裂应变明显小于微米纤维膜。

关键词: 聚己内酯; 冰乙酸; 碳酸乙烯酯; 溶剂; 静电纺丝; 纳米纤维

中图分类号: TQ342+.93 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)02-0014-06

Effect of Ethylene Carbonate on Fibers of Polycaprolactone / Glacial Acetic Acid System by Electrospinning

Zhang Yu¹, Zhang Xianglin¹, Zhang Wancheng¹, Li Wenchao¹, Ou Hao¹, Zhou Jing²

(1. State Key Lab of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China ; 2. Department of Orthopedics, Union Hospital, Tongji Medical College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract : Less toxic and nonvolatile solvent ethylene carbonate (EC) as the addition was utilized in polycaprolactone (PCL) / glacial acetic acid (GAC) solution system to successfully fabricate nanofibers by electrospinning. The influences of EC concentration on the fiber morphology and diameter were studied. The results show that, when mass fraction of PCL in the solution is 20%, the number of nanofibers increases and the average fiber diameter decreases as EC volume fraction varies from 0% to 9%, the number of microfiber or beaded fiber begins to increase and the average fiber diameter gradually becomes larger as EC volume fraction changes from 9% to 15%. Then, the spinning stability of the PCL / GAC solutions with 9% of EC volume fraction and without EC were compared, the structure and properties of the nanofiber membrane obtained under the former solution system were compared with the microfiber membrane prepared under the latter solution system. The results are as follows, The viscosity of PCL / GAC / EC solution system is stable in natural status within 24 h, meeting the requirement of continuous electrospinning. X-ray diffraction results show that the crystal structure of the two membranes are the same, just with different crystallinity and grain size. Fourier infrared spectroscopy results show that EC has no effect on the chemical structure of PCL. Compared with the microfiber membrane, the specific surface area of the nanofiber membranes is improved by 362.6%, the average pore diameter decreases and contact angle increases, the tensile fracture stress of the nanofiber membranes is slightly larger but the fracture strain is significantly smaller than that of the microfiber membranes.

Keywords : polycaprolactone ; glacial acetic acid ; ethylene carbonate ; solvent ; electrospinning ; nanofiber

基金项目: 国家自然科学基金项目 (81371939, 31270150)

通讯作者: 张祥林, 博士, 教授, 主要从事 3D 生物打印、精密成形技术等研究 E-mail : hust_zxl@mail.hust.edu.cn

收稿日期: 2018-12-01

引用格式: 张宇, 张祥林, 章万乘, 等. 碳酸乙烯酯对聚己内酯 / 冰乙酸电纺纤维的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(2) : 14-19.

Zhang Yu, Zhang Xianglin, Zhang Wancheng, et al. Effect of ethylene carbonate on fibers of polycaprolactone / glacial acetic acid system by electrospinning[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2) : 14-19.

聚己内酯 (PCL) 是一种广泛用于骨组织工程和医药应用的脂肪族聚酯^[1]。在生理环境中, PCL 不与机体产生免疫反应, 且可以水解和酶解为非毒产物。由于其具有生物相容性、可降解性和生物可吸收性等优点, 自 20 世纪 80 年代以来被广泛应用于药物缓释和缝合材料中^[2]。

人体由于严重疾病或创伤导致组织缺损或者器官衰竭, 现已成为主要医疗保健问题之一^[3-4]。由于移植组织或器官兼容供体的数量有限, 移植手术费用昂贵。本质上人体的大多数组织器官都是由细胞及具有纳米纤维结构的细胞外基质构成的, 而可降解高分子纳米纤维可以良好地模拟器官细胞外基质中胶原纤维的结构^[5], 因此研究纳米纤维材料以替代受损或病变组织及器官日益凸显其应用价值。除此之外, 纳米纤维膜在传感器^[6]、半透膜^[7]等方面也存在着广泛应用。

溶液静电纺丝是生产高分子纳米纤维的一种重要方法, 聚合物溶液经过电场力的高速拉伸、溶剂挥发与固化, 最终形成聚合物纳米纤维^[8]。早期研究人员采用静电纺丝技术, 以 PCL 为溶质材料, 氯仿、二氯甲烷、四氢呋喃或三氟乙醇^[9-14]等作为溶剂制备 PCL 纳米纤维膜。虽然使用这些溶剂可以获得纳米纤维, 但其高毒和高挥发性对操作人员、环境和最终产品存在潜在威胁。采用低毒低挥发性的溶剂制备纳米纤维, 由于其技术优势不明显和溶剂选择少而鲜有研究。最近, 利用低毒低挥发性的冰乙酸 (GAC) 作为溶剂体系生产 PCL 纤维膜逐渐被报道。J. L. Ferreira 等^[15]采用 GAC 作为 PCL 的溶剂, 通过电纺获得微米纤维或珠状纤维。为了在此基础上获得 PCL 纳米纤维结构, W. Li 等^[16]采用绿色环保的 GAC/H₂O 溶剂体系电纺出 PCL 纳米纤维, 其最佳电纺溶液浓度为 PCL 质量分数 17%, H₂O 体积分数 9%, 在此浓度下持续稳定进行电纺的时间为 9 h; L. V. D. Sohueren 等^[17]采用 GAC/HCOOH 溶剂体系进行 PCL 的静电纺丝, 发现在 PCL 质量分数 14%, GAC 体积分数 40% 的溶液浓度下持续稳定电纺的时间为 3 h。利用 H₂O 等其它溶剂辅助 GAC 虽能获得 PCL 纳米纤维, 但持续稳定电纺时间较短, 在需要长时间制备纤维膜上不具有技术优势。碳酸乙烯酯 (EC) 是有机环状碳酸酯之一, 由于其具有高溶解力、相对低的毒性和挥发性、良好的生物降解性和合适的沸点, 已被认定是环保型溶剂^[18]。目前, EC 作为溶剂在静电纺丝聚合

物特别是电纺 PCL 纤维中尚未得到应用。为此, 在上述研究基础上, 笔者在 PCL/GAC 溶液体系中加入 EC, 获得了 PCL/GAC/EC 溶液体系, 其性质稳定, 既满足了溶液稳定性要求, 又能利用该溶剂体系获得 PCL 纳米纤维。

1 实验部分

1.1 主要原料

PCL : capa-6800, 分子量 80 000, 瑞典 Perstorp 公司;

GAC : 纯度 99.5%, 国药集团化学试剂有限公司;

EC : 纯度 >99%, 阿拉丁控股集团有限公司。

上述三种原料主要性质如表 1 所示。

表 1 PCL, GAC 和 EC 的主要性质

材 料	分子式	密度/(g·cm ⁻³)	介电常数	熔点/℃
PCL	(C ₆ H ₁₀ O ₂) _n	1.146 0		60
GAC	CH ₃ COOH	1.049 2	6.15	16.6
EC	C ₃ H ₄ O ₃	1.321 8	89.6	35~38

1.2 主要仪器及设备

电子天平: HTP-312 型, 上海花潮电器有限公司;

集热式恒温磁力搅拌器: DF-101S 型, 郑州科丰仪器设备有限公司;

超声波清洗机: CE-6200A 型, 深圳洁康公司;

高压电源: DW-P303-1ACF0 型, 天津东文高压电源有限公司;

注量泵: 实验室自制;

简易升降平台: 实验室自制;

扫描电子显微镜 (SEM) : JSM-7600F 型, 日本 JEOL 公司;

Brookfield 黏 度 计: LVDV-II 型, 美国 Middleboro 公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: 7000S 型, 日本岛津公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: VERTEX 70 型, 德国 Bruker 公司;

比表面积分析仪: ASAP2010M 型, 美国麦克仪器有限公司;

光学接触角测量系统: JC2000D2A 型, 上海中晨数字技术设备有限公司;

万能材料试验机: WT-4005 型, 深圳瑞格尔仪器有限公司;

冷冻干燥机: SCIENTZ-10N 型, 宁波新芝生物科技股份有限公司。

1.3 溶液制备及静电纺丝

将 PCL 颗粒放入装有 GAC 的锥形瓶中,在 65℃ 的水浴中恒温加热且同时磁力搅拌 3 h,得到均一透明的 PCL/GAC 溶液, PCL 质量分数均为 26%; 然后按一定配比将 EC 和 GAC 分别加入上述溶液,得到 PCL 质量分数为 20% 且 EC 体积分数分别为 0%, 3%, 6%, 9%, 12%, 15% 的六组溶液; 最后磁力搅拌 10 min 得到均匀混合的溶液,再进行超声震动 20 min 得到透明溶液。将此方法得到的 PCL/GAC/EC 溶液,按照 EC 体积分数由低到高分别命名为 A, B, C, D, E 和 F。

采用垂直移动自组装静电纺丝装置对 PCL 溶液体系进行静电纺丝以制备 PCL 纤维膜,该装置简图如图 1 所示,其由高压电源、喷头及液体供给装置、纤维接收装置三部分组成^[19]。使用量程 30 kV 的可调高压直流电源,采用微量泵控制溶液流速。注射器采用 10 mL 医用注射器,针头直径为 22G (内径 0.41 mm, 外径 0.71 mm); 纤维接收板为 20 cm × 20 cm 的铝箔; 针尖到纤维接收装置的距离为 20 cm; 固定溶液流速 0.4 mL/h; A 组电压采用 7.5 V, B~F 组电压采用 10~11 V, 六组电纺射流模式均保持一致。电纺 0.5 h 获得的纤维膜用于 SEM 观察和接触角测试,用于其它测试的纤维膜均电纺 6 h。电纺和黏度测量过程中,环境温度 为 (22 ± 0.5)℃,湿度为 40%~50%。

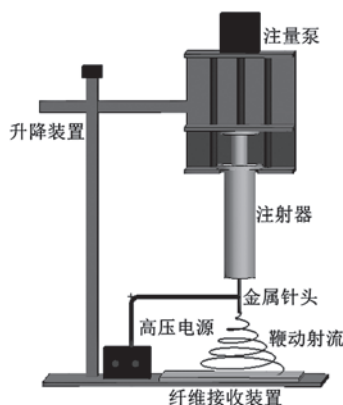


图1 静电纺丝装置简图

1.4 测试及表征

进行测试前将所有纤维膜放置在冷冻干燥机中常温真空干燥 24 h,以去除纤维膜所有可能残留的溶剂,并消除环境中水分对测试的潜在干扰。

使用 SEM 观察纤维形态和纤维直径并拍照,观察前需要对样品喷金 180 s 以增强导电性,拍照后采用 Nano-measurer 软件从照片中随机选择 120

根纤维进行直径测量。

使用 Brookfield 黏度计测定纺丝溶液黏度以及黏度随时间的变化,分析 PCL 溶液的稳定性。

使用 XRD 表征纤维膜结晶构型,采用 Cu-K α 辐射 (波长为 15.406 nm),扫描角度范围 $2\theta=15^\circ\sim 40^\circ$,步长 0.04° 。

使用 FTIR 仪分析纤维膜的化学结构,测试范围 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

使用比表面积分析仪测量纤维膜的 BET 比表面积和孔结构,采用氮吸附法,纤维膜质量均保持在 50~100 mg。

使用光学接触角测量系统测量纤维膜的亲水性,将 4 μL 的去离子水滴到平整的纤维膜表面,30 s 后拍照,通过软件计算每组接触角大小,为保证数据的准确性,每组纤维膜测试 6 个样品取平均值。

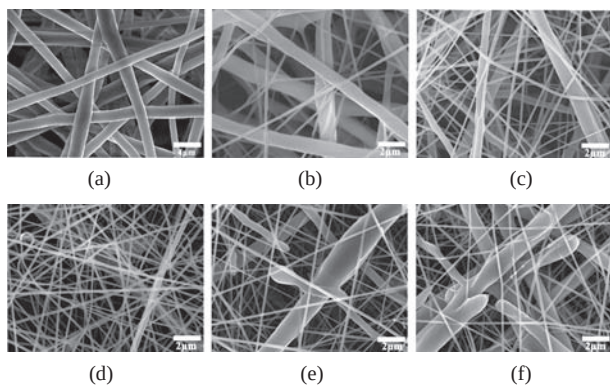
使用万能材料试验机测试纤维膜的拉伸性能,纤维膜尺寸为 12 mm × 40 mm,标距为 20 mm,拉伸速度为 5 mm/min,每组测量三个样品。

2 结果与讨论

2.1 EC 对纤维形貌和纤维直径的影响

图 2 为不同 EC 浓度的 PCL 电纺纤维 SEM 照片。由图 2 可以看出,当不向 PCL/GAC 溶液添加 EC 进行静电纺丝时,仅能产生微米尺寸的纤维,如图 2a 所示,这一结果和一些文献的研究结果相同^[15-17]。这主要是因为 GAC 介电常数仅为 6.15,电纺时施加较小的电压即可使聚合物溶液射流达到稳定,增大电压只会使射流发生分叉不稳定现象,提供的电场力不足以使纤维得到进一步拉伸,因此无法得到纳米纤维。当加入少量 EC (体积分数 3%) 时,纳米纤维开始出现 (图 2b),随着 EC 浓度增加 (体积分数不超过 9%),纳米纤维数量逐渐变多 (图 2c 和图 2d); 当 EC 体积分数超过 9% 时,微米纤维或珠串状纤维数量开始增多 (图 2e 和图 2f)。产生上述现象的原因是,当 EC 存在于 PCL/GAC 溶液体系中时,由于 EC 的介电常数为 89.6,提高电压才能使射流处于平稳状态满足纺丝要求,而升高电压会增加聚合物溶液射流表面上的电荷,导致电场力对射流的拉伸作用加剧,因此更容易获得尺寸较小的纳米纤维;但是 EC 常温下易结晶且挥发性很弱,当 EC 在该体系下的体积分数超过 9% 时,过量的 EC 挥发速度慢导致 PCL 聚合物得不到进一步拉伸,所以串珠状纤维和微米纤维数量增多。根据 SEM 照片进行纤维平均直径的统计,结果如图 3 所示。图

3 表明,当 EC 体积分数低于 9% 时,随着 EC 浓度的增加,纤维平均直径逐渐变小;当 EC 体积分数超过 9% 时,平均直径逐渐变大。综上所述,EC 在 PCL/GAC 溶液体系中最适宜的浓度是体积分数 9%,因此以 EC 体积分数为 0% 和 9% 的 A 组与 D 组溶液体系进行后续应用性分析。



EC 体积分数: a—0%; b—3%; c—6%; d—9%; e—12%; f—15%

放大倍数: a—4000; b~f—8000

图 2 不同 EC 浓度的 PCL 电纺纤维 SEM 照片

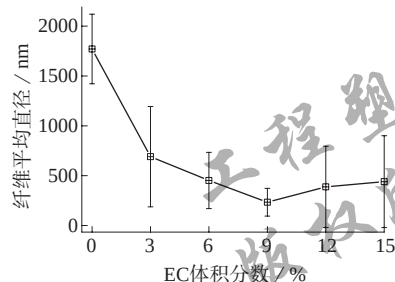


图 3 不同 EC 浓度的 PCL 电纺纤维平均直径

2.2 纺丝溶液稳定性分析

静电纺丝是与时间相关的工艺技术,应用产物往往需要经过长时间电纺制备得到,溶液的时间稳定性是应用静电纺丝工艺的先决条件^[16]。时间稳定性可通过溶液黏度稳定性进行判断,若溶液体系中 PCL 发生分解,必然导致黏度随之发生变化。图 4 为 A 组与 D 组溶液的黏度随时间的变化曲线。

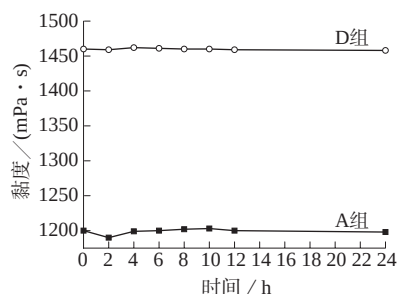


图 4 PCL/GAC/EC 溶液黏度对时间的变化曲线

从图 4 可以看出, PCL 质量浓度保持不变时,增加 EC 在溶剂中的体积分数, D 组溶液的黏度比

A 组溶液增加约 260 mPa·s。但两组溶液在 24 h 内黏度基本无明显变化,仅由测量误差和环境温度变化带来了轻微的波动,其中 D 组溶液黏度的波动更小,所以初步判断 PCL/GAC/EC 溶液体系十分稳定,在实际进行静电纺丝的过程中,电纺参数稳定且无需进行调整,泰勒锥形状不发生变化,满足长时间纺丝要求。

2.3 纤维膜结构分析

PCL 是一种半结晶态聚合物,它的力学、热和降解性能都与其结晶结构有关。分别对 PCL 颗粒以及 A 组和 D 组溶液静电纺丝后形成的微米纤维膜和纳米纤维膜进行了 XRD 测试,所得谱图如图 5 所示。

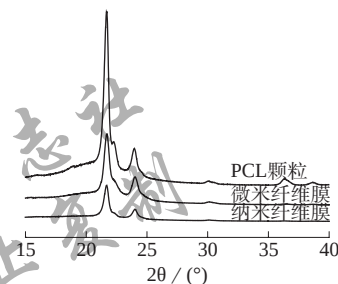


图 5 PCL 颗粒、微米纤维膜和纳米纤维膜的 XRD 谱图

从图 5 可以看出,三者的 XRD 谱图峰形非常相似,均在 2θ 为 21.6° 和 23.9° 处存在两个主要的衍射峰,在 22.3° 有一个弱的衍射峰,分别对应 PCL 斜方晶系的 (110), (200) 和 (111) 面^[16]。只是不同的样品,峰的强度不相同,说明三者的结晶构型相同,只是结晶度和晶粒大小有所区别。

图 6 为 PCL 颗粒、微米纤维膜和纳米纤维膜的 FTIR 谱图。

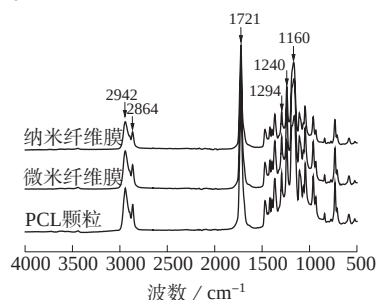


图 6 PCL 颗粒、微米纤维膜和纳米纤维膜的 FTIR 谱图

从图 6 看出,三种样品在 1721 cm^{-1} 处均出现了一个尖锐的强峰,其为 PCL 中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰; 2864 cm^{-1} 处的峰与 CH_2 对称伸缩振动有关, 2942 cm^{-1} 处的峰与 CH_2 不对称伸缩振动有关;在 1294 cm^{-1} 处的峰代表 PCL 结晶相中 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动,而 1160 cm^{-1} 处的峰对应 PCL 无定形

相中 C—O 和 C—C 伸缩振动; 1240 cm^{-1} 处的峰反映 PCL 的 C—O—C 非对称伸缩振动^[13]。从上述结果看,添加 EC 对 PCL 纤维的化学结构和组成没有任何改变,且无低挥发性溶剂 EC 残留在纤维表面。

2.4 纤维膜比表面积及亲水性分析

材料比表面积的大小对其应用性能具有重要影响,静电纺丝纤维的特点是纤维直径较小,纤维比表面积及孔径分布也是静电纺丝的重要性能指标。表 2 示出由 A 组和 D 组溶液静电纺丝后形成的微米纤维膜和纳米纤维膜的 BET 测试结果及相应的接触角。

表 2 PCL 微米和纳米纤维膜的 BET 测试结果与接触角

项 目	微米纤维膜	纳米纤维膜
BET 比表面积 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1.321 4	6.113 0
平均孔径 / nm	15.303 8	13.588 0
接触角 / ($^\circ$)	126.5 ± 0.8	131.4 ± 1.3

由表 2 可以看出,与 PCL 微米纤维膜相比,纳米纤维膜的比表面积提高了 362.6%,且纳米纤维膜的平均孔径较微米纤维膜有所减小。这是因为 PCL 纳米纤维膜内部纤维平均直径相比微米纤维膜较小,因此相同质量下纳米纤维膜中纤维数量更多,所以 PCL 纳米纤维的比表面积较大而平均孔径较小。

另外,表 2 显示实际测得的纳米纤维膜的接触角比微米纤维膜有所增大,表明纳米纤维膜疏水性能相对更强。这是因为,一方面 PCL 纳米纤维膜中的微纳米复合结构使平均孔径较小,改变了纤维表面的界面能,因此会改变纤维膜表面的接触角^[20];另一方面由于 PCL 是疏水材料,且 PCL 纳米纤维膜比较粗糙,按照 Wenzel 理论:增加材料表面粗糙度,会使疏水材料的疏水效果更明显^[21]。所以上述两个方面的综合效果,使 PCL 纳米纤维膜的接触角有所变大。

在组织工程应用方面,纤维膜比表面积越大,越有利于细胞的粘附和增殖^[22]。纤维膜越疏水,越不利于细胞的粘附生长。从上述两方面的测量结果看,在大幅度提高 PCL 纳米纤维膜比表面积时,疏水性的提升幅度很小而且纤维膜变得更粗糙,理论上会增强细胞的粘附能力。

2.5 纤维膜拉伸性能分析

纤维膜的力学性能不是单个纤维的简单叠加,而是受纤维缠绕引起的摩擦和纤维相邻接触点的影响。图 7 示出由 A 组和 D 组溶液静电纺丝后形成的微米纤维膜和纳米纤维膜的拉伸应力-应变曲线。

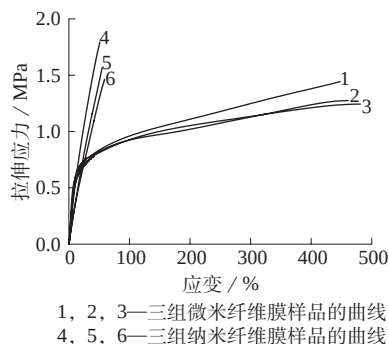


图 7 PCL 微米和纳米纤维膜的拉伸应力-应变曲线

由图 7 可以看出,纳米纤维膜的拉伸断裂应力稍大而断裂应变远小于微米纤维膜。PCL 纳米纤维膜拉伸断裂应力较大是因为纳米纤维膜的纤维直径小且数量多,纤维之间接触点较多,相互之间的摩擦力更大,宏观拉伸力增大。但纳米纤维膜的拉伸断裂应力并没有显著提高,为揭示其原因,将质量约为 30 g 的液体玻璃瓶分别放置于两组纤维膜上观察其压痕,如图 8 所示。由图 8 可直观地观察到纳米纤维膜的压痕更深,而微米纤维膜压痕不明显,这是因为 PCL 纳米纤维膜中微纳米纤维交错,改变了纤维空间拓扑结构,纤维膜变得更加疏松,相同空间内纳米纤维膜中的纤维接触点密度并没有得到大幅度提升,因此拉伸断裂应力没有大幅度提高。微米纤维膜中纤维直径相对均匀且均为微米尺寸结构,纤维断裂程度一致性较高;而纳米纤维膜中微米尺寸和纳米结构尺寸相互交杂,直径分布范围较大且纤维膜比较疏松,纤维断裂程度一致性较低,所以微米纤维膜的应变较纳米纤维膜大得多。合理选择或控制纤维膜的力学性能,对人体目标组织的修复再生有正面帮助作用^[23]。所以根据 PCL 纳米纤维膜的力学性能,可将该纤维膜用于人体组织工程中骨修复等方面。

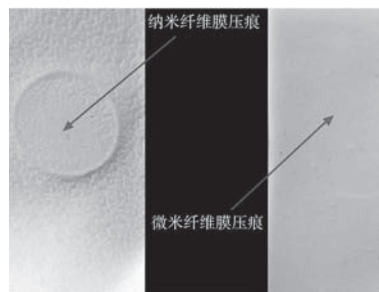


图 8 PCL 微米和纳米纤维膜的压痕对比图

3 结论

(1) 当 PCL/GAC/EC 纺丝溶液中 PCL 质量分数为 20% 时,随着 EC 体积分数从 0% 增至 15%,静电纺丝后得到的纤维平均直径先减小后增大;在

EC 体积分数为 9% 时,获得纳米纤维数量最多,纤维平均直径最小,且无串珠状纤维。

(2) PCL / GAC / EC 溶液体系性质稳定,且黏度在 24 h 内无明显变化,满足长时间电纺需要;实际电纺也验证了该溶液体系的稳定性。

(3) XRD 和 FTIR 谱图显示,EC 对 PCL 的晶型结构和化学结构均无明显影响,只是对其结晶特性产生了一定影响。

(4) 与无 EC 的微米纤维膜相比,加入 EC 电纺获得的纳米纤维膜比表面积提高了 362.6%,平均孔直径有所减小,接触角有所增大,拉伸断裂应力稍大而断裂应变变小。

参考文献

- [1] Liverani J, Lacina J, Roether J A, et al. Incorporation of bioactive glass nanoparticles in electrospun PCL / chitosan fibers by using solvents[J]. *Bioactive Materials*, 2018, 3(1):55–63.
- [2] Cipitria A, Skelton A, Dargaville T R, et al. Design, fabrication and characterization of PCL electrospun scaffolds-a review[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(26):9 419–9 453.
- [3] Gautam S, Dinda A K, Mishra N C. Fabrication and characterization of PCL / gelatin composite nanofibrous scaffold for tissue engineering application by electrospinning method[J]. *Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications*, 2013, 33(3):1 228–1 235.
- [4] Murugan R, Ramakishna S. Nano-featured scaffolds for tissue engineering: A review of spinning methodologies[J]. *Tissue Engineering Part A*, 2006, 12(3):435–447.
- [5] Li D, Chen W, Sun B, et al. A comparison of nanoscale and multiscale PCL / gelatin scaffolds prepared by disc-electrospinning[J]. *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, 2016, 146:632–641.
- [6] 张子俊. 基于静电纺丝法制备纳米纤维修饰电极及其传感应用[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2017.
Zhang Zijun. Preparation and sensor application of nanofibers modified electrode based on electrospinning[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2017.
- [7] Yang H C, Hou J, Chen V, et al. Janus membranes: Exploring duality for advanced separation[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 55(43):13 398–13 407.
- [8] Suwantong O. Biomedical applications of electrospun polycaprolactone fiber mats[J]. *Polymers Advanced Technologies*, 2016, 27(10):1 264–1 273.
- [9] Nam J, Huang Y, Agarwal S, et al. Materials selection and residual solvent retention in biodegradable electrospun fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 107(3):1 547–1 554.
- [10] Uyar F, Besenbacher. Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity[J]. *Polymer*, 2008, 49(24):5 336–5 343.
- [11] Katsogianis K A G, Vladislavljević G T, Georgiadou S. Porous electrospun polycaprolactone (PCL) fibers by phase separation[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 69:284–295.
- [12] Gil-Castell O, Badia J D, Strömberg E, et al. Effect of the dissolution time into an acid hydrolytic solvent to Taylor electrospun nanofibrous polycaprolactone scaffolds[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 87:174–187.
- [13] Augustine R, Kalarikkal N, Thomas S. Clogging-free electrospinning of polycaprolactone using acetic acid / acetone mixture[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2016, 50(5):518–529.
- [14] Shin M, Ishii O, Sueda T, et al. Contractile cardiac grafts using a novel nanofibrous mesh[J]. *Biomaterials*, 2014, 25(17):3 717–3 723.
- [15] Ferreira J L, Gomes S, Henriques C, et al. Electrospinning polycaprolactone dissolved in glacial acetic acid: Fiber production, nonwoven characterization, and in Vitro evaluation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 131(22):547–557.
- [16] Li W, Shi L, Zhang X, et al. Electrospinning of polycaprolactone nanofibers using H₂O as benign additive in polycaprolactone / glacial acetic acid solution[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(3).doi.org/10.1002/app.45578.
- [17] Schueren L V D, Schoenmaker B D, Altan Ö I K, et al. An alternative solvent system for the steady state electrospinning of polycaprolactone[J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(6):1 256–1 263.
- [18] 孙红珍. 碳酸乙酯分离精制实验研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2017.
Sun Hongzhen. Experimental study on separation and purification of ethylene carbonate[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2017.
- [19] 丁彬, 俞建勇. 静电纺丝与纳米纤维[M]. 上海: 中国纺织出版社, 2011.
Ding Bin, Yu Jianyong. Electrospinning and nanofibers[M]. Shanghai: China Textile & Apparel Press, 2011.
- [20] Zhu Y, Zhang J C, Zhai J, et al. Multifunctional carbon nanofibers with conductive, magnetic and superhydrophobic properties[J]. *Chem Phys Chem*, 2006, 7:336–341.
- [21] Quéré D. Rough ideas on wetting[J]. *Physica A*, 2002, 313:32–46.
- [22] Pant H R, Neupane M P, Pant B, et al. Fabrication of highly porous poly(ϵ -caprolactone) fibers for novel tissue scaffold via water-bath electrospinning[J]. *Colloids Surface B: Biointerfaces*, 2011, 88(2):587–592.
- [23] Engler A J, Sen S, Sweeney H L, et al. Matrix elasticity directs stem cell lineage specification[J]. *Cell*, 2006, 126(4):677–689.