聚碳酸酯静电纺丝微纳结构的形貌控制

仰大勇^{*}, 王洋, 张东舟, 刘颖映, 蒋兴宇^{*}

国家纳米科学中心, 北京 100190;

中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215125;

中国科学院研究生院, 北京 100049

^{*} 联系人, E-mail: xingyujiang@nanoctr.cn

2008-11-30 收稿, 2009-02-20 接受

国家自然科学基金(批准号: 20605006, 20890020)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2006CB705600, 2006AA03Z323, 2009CB930001)资助项目

摘要 生物检测、组织工程支架、过滤薄膜和催化剂载体等领域都需要比表面积较大的高分子薄膜。聚碳酸酯(PC)具有优良的机械性能和生物相容性, 是合适的高分子薄膜备选材料。静电纺丝是一种大规模制备微纳米纤维薄膜材料的简单而有效的方法, 静电纺丝薄膜具有较大的比表面积。然而, 如何控制 PC 静电纺丝的形貌还很少系统研究。本文主要报道如何制备连续、均一的 PC 静电纺丝。我们分别将不同种类的表面活性剂(包括阴离子型、两性离子型、非离子型、阳离子型)加入到 PC/氯仿溶液中, 进行静电纺丝; 结果只有在添加阳离子型表面活性剂才能够得到形貌均一的 PC 静电纺丝。通过分析溶液的黏度、表面张力、电导率与静电纺丝产物形貌的关系, 发现添加阳离子型表面活性剂降低 PC 溶液的黏度是 PC 静电纺丝成功制备的主要因素, 相信 PC 静电纺丝形貌控制的研究对其他材料的静电纺丝制备有借鉴作用。

关键词
静电纺丝
聚碳酸酯
纳米纤维
形貌控制
表面活性剂

静电纺丝(ES)是一种制备具有大比表面积纳米材料的简单而有效的技术^[1~8]。典型的ES是采用高压电场将高分子溶液拉伸为微纳米纤维, 关于静电纺丝的制备和应用已经有几篇综述文章做了很好的总结^[9~11]。至今, 各种材料, 包括生物大分子, 合成高分子, 添加有纳米粒子、药物、DNA和细胞的高分子, 甚至磷脂小分子都通过静电纺丝技术制备成纤维^[11,12]。

分子间足够的相互作用力提供足够的分子链缠结是静电纺丝成功制备的关键因素^[5,12,13]。通常, 高的溶液浓度赋予高分子溶液足够的分子链缠结, 从而导致纤维的形成; 但是, 高的溶液浓度同时会导致高的黏度, 阻止了纤维的形成。因此, 成功制备静电纺丝纤维的关键是调节溶液浓度和黏度之间的平衡(尽管电导率和表面张力等其他因素也会影响电纺过

程)。有些高分子, 比如壳聚糖、藻酸盐和聚碳酸酯(PC)等, 在进行静电纺丝时成丝性能不好。为了解决这些问题, 研究者采用了很多方法, 比如在溶液中添加其他高分子混纺, 添加表面活性剂, 以及采用特殊的溶剂等。壳聚糖是一种天然高分子, 纺丝性能差, 在较低的浓度时(比如 2%(质量分数), 溶解在 1%乙酸中), 一方面溶液黏度太大, 难以电纺, 另一方面分子链缠结也不足以成丝。Yamamoto等人^[14,15]采用三氟乙酸作为溶剂溶解壳聚糖, 得到了比较高浓度的壳聚糖溶液(8%), 而且黏度较低, 从而成功制备了壳聚糖电纺丝纤维。藻酸盐也是一种难以电纺的材料, 因为藻酸盐溶液在较低的黏度下(比如 2%(质量分数), 溶解在去离子水中)就会凝胶。Zhang等证明聚氧乙烯(PEO)和Triton X-100 能够辅助藻酸盐形成静电纺丝

引用格式: 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(9): 1161~1166

Yang D Y, Wang Y, Zhang D Z, et al. The control of the morphology of micro/nano-structures of polycarbonate via electrospinning. Chinese Sci Bull, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0241-0

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2009-54-9-1161>

纤维,因为PEO和Triton提高了藻酸盐的凝胶化浓度^[16].最近纤维素也通过静电纺丝制备成微纳米纤维^[17,18].Long等将磷脂电纺成纤维将电纺材料从大分子扩展到小分子^[12].其工作进一步证实了分子链缠结是形成连续静电纺丝纤维的决定因素.

PC具有较好的机械性能和生物相容性,应用广泛.特别是具有较大表面积的PC薄膜广泛应用于生物检测^[19]、组织工程支架^[20]、过滤薄膜^[21]、催化剂载体等领域^[22].然而,时至今日,PC静电纺丝的制备还是一个挑战.很多研究者尝试制备PC静电纺丝.Sung等^[23]研究了溶剂和电压对PC形貌的影响,他们得到了珠丝相连和葡萄干状的结构.Kim等人^[24]和Park等人^[25]分别制备了PC/碳纳米管复合的静电纺丝.最近Park等将季铵盐加入到PC/氯仿的溶液中,得到了尺寸约为1 μm 的PC静电纺丝纤维^[26].但很多应用要求PC静电纺丝连续均一、直径相对较小.最近我们制备了PC静电纺丝薄膜,并将其应用于微流控芯片进行艾滋病的诊断^[2].鉴于已有的尝试,目前还没有系统制备和控制PC静电纺丝形貌的工作.在此,我们通过添加不同种类的表面活性剂到PC溶液中,调配溶液的性质,特别是溶液的浓度和黏度,调控分子链缠结和溶液黏度的平衡,从而达到控制PC静电纺丝形貌、获得连续均一PC静电纺丝纤维的目的.我们的研究包括制备连续均一的PC纤维和探寻表面活性剂影响静电纺丝的机理.

1 实验原料及方法

() 实验原料. 平均分子质量为45000的聚碳酸酯(Polycarbonate, PC)购于ACROS ORGANICS;十二烷基磺酸钠(Sodium dodecyl sulfate, SDS)、盐酸甜菜碱(betaine hydrochloride, BHC)、Tween 80、十六烷基三甲基溴化胺(cetane trimethyl ammonium bromide, CTAB)、十二烷基三甲基溴化胺(dodecyl trimethyl ammonium bromide, DTAB)和氯仿均购于北京化学试剂有限公司.

() PC溶液的配制及表征. PC囊状颗粒可以在室温搅拌下溶于氯仿,并成为均匀透明的溶液.该溶液的黏度由数字黏度计测得(SNB-1, Shanghai Nirun Intelligent Technology Co., Ltd, China);其表面张力由表面张力仪测得(Dataphysics, DCAT 21, Germany);而电导率由电导仪测得(DDS-307, Rex 上海, 中国).所有的测量都在室温下进行(25 $^{\circ}\text{C}$).

() 静电纺丝. 我们使用直流电源(Spellman

SL150)来产生0~50 kV的电压.将适量PC溶液加入到5 mL的注射器中.注射器下端连有针头,针头又与电源正极相连;注射器上端连有注射泵.在针头正下方放置有与电源负极相连并作为接收屏的铝箔.此电纺操作同样于室温下进行25 $^{\circ}\text{C}$.

() 扫描电子显微镜(SEM). 我们使用扫描电子显微镜(Hitachi, S3400和S4800)来观察电纺丝的形貌.另外,在观察前,所有样品都经过喷金处理,且金颗粒的大小在10 nm左右.

2 实验结果及讨论

2.1 静电纺丝的原理

静电纺丝装置由一个直流高压电源、一个注射器、一个金属针头和一个作为接收屏的铝箔组成.电源的正极与针尖相连,而负极与铝箔相连.当我们将注射器里的高分子溶液施以高电压的时候,溶液被电极化为带电体;而此电荷的相互排斥作用和直流电场所施加的静电力相互作用使得溶液在针尖处形成圆锥状.当静电力超过溶液表面张力的时候,纺丝就能从针尖的圆锥处喷出,该纺丝也可能进一步分裂成为几股更细的纺丝,最后沉积到作为负极的铝箔上.与此同时,溶剂挥发,得到固态的高分子丝状结构.

在电纺过程中,电场强度是非常重要的参数,它取决于电压的大小和电纺装置中正负极之间的距离(工作距离).在实验中,我们通过固定正负极之间的距离而同时改变电压值的方法来控制电场强度,从而控制纺丝的形貌.电纺有时也需要注射泵的帮助,特别在高浓度溶液的电纺中,但是其对纺丝的形貌基本没有影响.温度和湿度对电纺及纺丝形貌都会有不同程度的影响,因此,在实验中,我们利用空调将温度保持在25 $^{\circ}\text{C}$ 左右,而使用除湿器和湿度表来控制湿度.

2.2 不同表面活性剂作用下的PC电纺

首先,我们配制了浓度从8%到14%的PC氯仿溶液(质量比,下同).然而,我们并不能通过改变电场强度来获得它们均匀的纺丝,而且其电纺的速度很慢.图1(a)为此情况下电纺产物形貌的SEM照片.如图所示,在较低的浓度下(10%),PC分子链缠结不足,因此,在电场和Rayleigh不稳定性的作用下,电纺得到的仅只是一些珠状固体^[7].当PC溶液的浓度被增加到14%的时候,如图1(b)所示,纺丝有所形成,但是其直径非常不均匀,且电纺速度较低.在高浓度情

况下, PC分子链的缠结足够了, 但是高浓度也带来高黏度的缺点, 而正是黏度过高的原因致使纺丝很难顺利的从针尖处喷出. 为了解决这个问题, 我们测量了浓度从 8% 到 14% 的 PC 氯仿溶液的电导率、表面张力和黏度. 随着浓度的升高, 我们发现电导率没有明显的变化, 基本为 0; 表面张力变化不大(从浓度为 8% 时的 27.49 mN/m 变为浓度为 14% 时的 29.05 mN/m; 但是黏度的变化显著(从浓度为 8% 时的 31.9 mPa·s 增加到了浓度为 14% 时的 248.5 mPa·s). 这些数据说明在 PC/氯仿溶液中, 黏度随着溶液浓度的增加而上升, 而黏度也是阻止 PC 成功电纺的关键因素.

图 1 PC 溶液在不同浓度下的电纺结果

(a) 10%; (b) 14%. 工作距离为 10 cm, 电压为 20 kV

为了降低高浓度 PC 溶液的黏度, 我们将不同的表面活性剂加入到 PC 溶液中来试图提高 PC 可纺性. 由于本实验的目的是制备纺丝, 因此我们将 PC 溶液的浓度控制在 12% 以保证足够的分子链缠结. 式 1 为我们使用的所有表面活性剂的分子结构式. 但是, 阴离子表面活性剂 SDS 和两性表面活性剂 BHC 不能溶于 PC/氯仿溶液, 因此不能对 PC 的可纺性做出任何贡献, 如图 2(a) 和 (b) 所示. 相比之下, 非离子表面活

性剂 Tween 80 和阳离子表面活性剂 CTAB 能够完全溶于 PC 溶液. 它们能够很好地提高 PC 的可纺性, 并促进光滑纺丝的形成, 如图 2(c) 和 (d) 所

式 1 PC 和表面活性剂的分子结构式

图 2 含有不同表面活性剂的 PC 溶液的电纺结果

(a) SDS; (b) BHC; (c) Tween; (d) CTAB. PC 溶液的浓度为 12%, 表面活性剂的含量为 0.5%, 工作距离为 10 cm, 电压为 20 kV

示. 如表 1 所示, 加入 Tween 80 后, PC 溶液的黏度从之前的 124.0 mPa·s 降到了 107.5 mPa·s, 而溶液的表面张力与电导率基本维持不变. 因此, 对比图 1(b) 和图 2(c), 我们可以发现 Tween 80 的加入是通过降低黏度来提升 PC 可纺性的. 但是, 我们同样也发现含有 Tween 80 的 PC 溶液只能得到丝球结合或者带状结构的产物, 如图 2(c) 所示, 且电纺速度较慢, 仅为 0.48 mg/min, 而纯 PC 的电纺速度为 0.22 mg/min. 当 CTAB 加入到 PC 溶液的时候, 我们成功得到了均匀且连续的纺丝, 如图 2(d), 其平均直径为 500 nm. 对于 PC/CTAB 溶液, 其表面张力较之前并没有太大的变化, 但是和 PC/Tween 相比, 溶液的黏度进一步降低了, 见表 1. 与此同时, 溶液的电导率从之前的 0 上升到了 0.41 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 因为 CTAB 将阴阳离子引入到了 PC 溶液中; 另外, PC/CTAB 溶液的电纺速度较之前提高了近 10 倍. 在表 1 中, 我们可以清晰地看到溶液电导率、黏度、表面张力和电纺速度的变化. 在图 2(c) 中, Tween 的加入使得溶液的黏度降低, 从而使得电纺得到半径不均匀的带状产物. 而 CTAB 的加入不仅进一步降低了溶液的黏度, 同时还提高了溶液的电导率, 使我们成功电纺得到了均匀的纺丝, 如图 2(d) 所示. 对比其他相似的工作, 我们发现黏度的降低才是提升 PC 可纺性最主要的原因, 而不是电导率的增加. 而 CTAB 所提高的电导率有效地消除了丝珠结构, 并提高了电纺速度^[27,28].

表 1 各种表面活性剂对 PC 氯仿溶液性质的影响

	电导率/ $\mu\text{S}^{-1} \cdot \text{cm}$	黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	表面张力/ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	电纺速度/ $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$
纯 PC	0.00	124.0	28.35	0.22
PC/Tween	0.00	107.5	28.69	0.48
PC/CTAB	0.41	96.7	28.55	2.20

综上所述, 对于提高 PC 的可纺性, 我们认为 CTAB 是最好的表面活性剂. 而在接下来的部分, 我们将继续讨论如何进一步优化 PC 电纺的实验条件.

2.3 PC 电纺的最佳实验条件

为了获得均匀且连续的 PC 纺丝, 我们就纺丝形貌和实验条件的关系进行了系统的研究, 如 CTAB 的含量、溶液的浓度及电场强度等. 首先, 我们将 CTAB 的含量作为变量, 使其分别为 0.1%, 0.3%, 0.5% 和 1%. 在图 3 的 SEM 照片下, 我们发现增加

CTAB 的含量可以明显地提高 PC 的可纺性. 当 CTAB 的含量较低时, 电纺产物仍是丝球结合的形貌, 而当 CTAB 的含量较高时, 我们就能得到均匀且连续的纺丝. 表 2 说明了 CTAB 对 PC 溶液性质的影响. 0.1% 的 CTAB 可以将溶液的黏度由 124.0 mPa·s 降低为 98.9 mPa·s; 而提高 CTAB 的含量并不能进一步降低溶液的黏度, 但是可以线性地增加溶液的电导率从而提高溶液的可纺性.

图 3 CTAB 含量对纺丝形貌的影响

(a) 0.1%; (b) 0.3%; (c) 0.5%; (d) 1%. PC 溶液的浓度为 12%; 工作距离为 10 cm; 电压为 20 kV

表 2 CTAB 含量对 PC/氯仿溶液性质的影响

CTAB 含量(%)	电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}^{-1}$	表面张力/ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
0.1	0.1	98.9	28.45
0.3	0.22	96.6	28.54
0.5	0.41	96.7	28.55
1.0	1.01	96.5	29.32

其次, 我们以 PC 溶液的浓度为变量来探索电纺溶液的最佳浓度. 设定 PC 溶液的浓度分别为 8%, 10%, 12% 和 14%. 在此, 所有的 PC 溶液均含有 0.5% 的 CTAB. 从 8% 开始, 我们逐渐提高 PC 溶液的浓度, 通过图 4 中的 SEM 照片可以发现, 在溶液浓度为 8% 时, 电纺产物为葡萄干形状的球体(图 4(a)); 而当溶液浓度为 10% 时, 我们得到的是丝球结合的产物(图 4(b)); 而当浓度进一步升高到 12% 或是 14% 时, 我们得到了连续且均一的纺丝(图 4(c) 和 (d)). 在低浓度下, PC 高分子链间的缠结不足, 因此电纺只能形成球状固体; 而当溶液浓度得到明显提高时, PC 分子链间就有了足够的分子链缠结, 因此电纺可以得到较好的纺丝^[11]. 为了对比纯 PC 溶液和 PC/CTAB 溶液的性质, 我们测量了

不同浓度PC溶液的性质. 如表 3 所示, 与相同浓度下的纯PC溶液相比, PC/CTAB溶液的黏度较低. 此差距在低浓度(8%和 10%)时较小, 而在高浓度(12%和 14%)时较大. 此外, CTAB的加入显著地提高了PC溶液的电导率, 而其表面张力基本维持不变.

图 4 PC 溶液浓度对纺丝形貌的影响

(a) 8%; (b) 10%; (c) 12%; (d) 14%. CTAB 的含量为 0.5%; 工作距离为 10 cm; 电压 20 kV

表 3 不同 PC 浓度下纯 PC 溶液和 PC/CTAB 溶液的性质对比

PC 浓度 (%)	黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}^{-1}$		电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$		表面张力/ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	
	PC	PC/CTAB	PC	PC/CTAB	PC	PC/CTAB
8	31.9	28.7	0	0.52	27.49	27.66
10	52.2	50.8	0	0.49	28.25	28.06
12	124.0	96.7	0	0.41	28.35	28.55
14	248.5	208.6	0	0.34	29.05	29.80

再次, 我们就电场强度对纺丝形貌的影响进行了研究. 我们发现, 当电压在 10 kV 以下时, 由于电场力未能克服表面张力的阻碍, 我们不能得到任何产物; 而当电压大于 10 kV 以后, 电场力将导致纺丝的形成(图 5). 我们在不同的电场强度下对相同浓度的 PC/CTAB 溶液进行了电纺实验, 结果表明电场强度越大, 电纺速度也越快. 但是出于安全因素的考虑, 我们将最高电压设定为低于 25 kV.

综上所述, 我们确定 PC 电纺的最佳实验条件如下: PC 溶液浓度为 12%~14%; CTAB 含量为 0.5%~1%; 电压为 15~20 kV; 工作距离为 10 cm.

2.4 DTAB 作用下的电纺丝

为了探索其他阳离子表面活性剂是否也和 CTAB

图 5 电场强度对纺丝形貌的影响

(a) 10 kV; (b) 15 kV; (c) 20 kV; (d) 25 kV. PC 溶液的浓度为 12%; 工作距离为 10 cm; 电压 20 kV

一样能够提高PC溶液可纺性. 我们使用了另外一种相似的阳离子表面活性剂-dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB). 图 6 所示的是PC/DTAB溶液的纺丝形貌. 在DTAB的含量为 0.1%的时候, 丝球结合的产物开始出现; 而当其含量上升到 0.3%时, 电纺得到了均匀且连续的纺丝. 表 4 表明了DTAB具有和CTAB相似的能力, 即在降低PC溶液黏度的同时, 也增加了溶液的电导率, 并维持表面张力不变.

图 6 DTAB 作用下的纺丝形貌

(a) 0.1%; (b) 0.3%; (c) 0.5%. PC 溶液的浓度为 12%; 工作距离为 10 cm; 电压 20 kV

表 4 DTAB 对 PC 溶液性质的影响

DTAB 含量 (%)	电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}^{-1}$	表面张力/ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
0	0	124.0	28.35
0.1%	0.12	101.5	28.83
0.3%	0.30	99.0	28.31
0.5%	0.58	99.1	28.55

3 结论

本实验系统地研究了不同表面活性剂对电纺丝形貌的影响,结果表明只有阳离子表面活性剂可以有效地提高PC溶液的可纺性,并促进均匀纺丝的形成.结合SEM表征和溶液物理性质的测量,我们相信由阳离子表面活性剂所导致的溶液黏度降低是提

高PC可纺性的主要原因.另外,足够的分子链缠结和较低的溶液黏度是成功电纺的关键.我们希望本实验所总结出的规律能够对其他高分子的电纺有所指导.基于我们对微纳米技术在化学及生物分析领域的研究^[29~31],我们相信电纺将成为化学、材料及生物工作者的有用工具.

参考文献

- 1 Yang D Y, Lu B, Zhao Y, et al. Fabrication of aligned fibrous arrays by magnetic electrospinning. *Adv Mater*, 2007, 19(21): 3702—3705[doi]
- 2 Yang D Y, Niu X, Liu Y Y. Electrospun nanofibrous membranes: A novel solid substrate for microfluidic immunoassays for HIV. *Adv Mater*, 2008, 20(24): 4770—4775[doi]
- 3 Jiang L, Zhao Y, Zhai J. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: A porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(33): 4338—4341[doi]
- 4 Li Z Y, Zhang H N, Zheng W, et al. Highly sensitive and stable humidity nanosensors based on LiCl doped TiO₂ electrospun nanofibers. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(15): 5036—5037[doi]
- 5 Nie H R, He A H, Zheng J F, et al. Effects of chain conformation and entanglement on the electrospinning of pure alginate. *Biomacromolecules*, 2008, 9(5): 1362—1365[doi]
- 6 Zhang C X, Yuan X Y, Wu L L, et al. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. *Eur Polym J*, 2005, 41(3): 423—432[doi]
- 7 Ye P, Xu Z K, Wu J, et al. Nanofibrous membranes containing reactive groups: Electrospinning from poly(acrylonitrile-co-maleic acid) for lipase immobilization. *Macromolecules*, 2006, 39(3): 1041—1045[doi]
- 8 Hao R, Yuan J Y, Peng Q. Fabrication and sensing behavior of Cr₂O₃ nanofibers via in situ gelation and electrospinning. *Chem Lett*, 2006, 35(11): 1248—1249[doi]
- 9 Doshi J, Reneker D H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *J Electrostat*, 1995, 35(2-3): 151—160[doi]
- 10 Li D, Xia Y N. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? *Adv Mater*, 2004, 16(14): 1151—1170[doi]
- 11 Greiner A, Wendorff J H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibres. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(30): 5670—5703[doi]
- 12 McKee M G, Layman J M, Cashion M P, et al. Phospholipid nonwoven electrospun membranes. *Science*, 2006, 311(5759): 353—355[doi]
- 13 Shenoy S L, Bates W D, Frisch H L, et al. Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. *Polymer*, 2005, 46(10): 3372—3384[doi]
- 14 Ohkawa K, Cha D I, Kim H, et al. Electrospinning of chitosan. *Macromol Rapid Comm*, 2004, 25(18): 1600—1605[doi]
- 15 Ohkawa K, Minato K I, Kumagai G, et al. Chitosan nanofiber. *Biomacromolecules*, 2006, 7(11): 3291—3294[doi]
- 16 Bhattarai N, Li Z S, Edmondson D, et al. Alginate-based nanofibrous scaffolds: Structural, mechanical, and biological properties. *Adv Mater*, 2006, 18(11): 1463—1467[doi]
- 17 Sui X F, Yuan J Y, Yuan W Z, et al. Preparation of cellulose nanofibers/nanoparticles via electrospray. *Chem Lett*, 2008, 37(1): 114—115[doi]
- 18 Xu S S, Zhang J, He A H, et al. Electrospinning of native cellulose from nonvolatile solvent system. *Polymer*, 2008, 49(12): 2911—2917
- 19 Jiang X Y, Ng J M K, Stroock A D, et al. A miniaturized, parallel, serially diluted immunoassay for analyzing multiple antigens. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(18): 5294—5295[doi]
- 20 Lee S J, Choi J S, Park K S, et al. Response of MG63 osteoblast-like cells onto polycarbonate membrane surfaces with different micropore sizes. *Biomaterials*, 2004, 25(19): 4699—4707[doi]
- 21 Brun J F, Criqui C, Orsetti A. Ultrasonic cleaning of polycarbonate sieves for filtration of whole—blood from health and diabetic subject. *Clin Hemorheol*, 1988, 8(6): 957—960
- 22 Yu A M, Liang Z J, Caruso F. Enzyme multilayer-modified porous membranes as biocatalysts. *Chem Mater*, 2005, 17(1): 171—175[doi]
- 23 Shawon J, Sung C M. Electrospinning of polycarbonate nanofibers with solvent mixtures THF and DMF. *J Mater Sci*, 2004, 39(14): 4605—4613[doi]
- 24 Kim G M, Michler G H, Potschke P. Deformation processes of ultrahigh porous multiwalled carbon nanotubes/polycarbonate composite fibers prepared by electrospinning. *Polymer*, 2005, 46(18): 7346—7351[doi]
- 25 Saeed K, Park S Y, Lee H J, et al. Preparation of electrospun nanofibers of carbon nanotube/polycaprolactone nanocomposite. *Polymer*, 2006, 47(23): 8019—8025[doi]
- 26 Kim S J, Nam Y S, Rhee D M, et al. Preparation and characterization of antimicrobial polycarbonate nanofibrous membrane. *Eur Polym J*, 2007, 43(8): 3146—3152[doi]
- 27 Arayanarakul K, Choktaweasap N, Aht-ong D, et al. Effects of poly(ethylene glycol), inorganic salt, sodium dodecyl sulfate, and solvent system on electrospinning of poly(ethylene oxide). *Macromol Mater Eng*, 2006, 291(6): 581—591[doi]
- 28 Qin X H, Yang E L, Li N, et al. Effect of different salts on electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) polymer solution. *J App Polym Sci*, 2007, 103(6): 3865—3870[doi]
- 29 Zhou Y, Wang S X, Zhang K, et al. Visual detection of copper(II) by azide- and alkyne-functionalized gold nanoparticles using click chemistry. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(39): 7454—7456[doi]
- 30 Li Y, Yuan B, Ji H, et al. A method for patterning multiple types of cells by using electrochemical desorption of self-assembled monolayers within microfluidic channels. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(7): 1094—1096[doi]
- 31 Sun K, Wang Z X, Jiang X Y. Modular microfluidics for gradient generation. *Lab Chip*, 2008, 8: 1536—1543[doi]