

## 静电纺制备纳米孔结构聚乳酸 ( PLLA ) 超细纤维<sup>\*</sup>

曹胜光 胡炳环 刘海清<sup>\*\*</sup>

( 福建师范大学化学与材料学院 福建省高分子材料重点实验室 福州 350007 )

**摘 要** 采用静电纺丝法制备了孔径为 40 ~ 150 nm 的 PLLA 纳米孔结构超细纤维, 纳米孔不仅分布在纤维表面, 而且存在于纤维内部. 通过扫描电镜观察了纤维表面形貌. 探讨了混合溶剂二氯甲烷/*N,N*-二甲基甲酰胺的比例、PLLA 浓度、电场强度对 PLLA 纤维纳米孔大小、分布密度、深度的影响. 结果表明通过调节 PLLA 溶液性质和纺丝参数, PLLA 纤维的表面形貌可以在 3 种状态即光滑无孔、疏浅凹坑、密集深孔之间可控. 二氯甲烷/*N,N*-二甲基甲酰胺比例为 1:4, PLLA 浓度 9%, 电场强度 1 kV/cm, 环境温湿度分别为 30℃ 和 52%, 静电纺丝所得 PLLA 超细纤维表面孔洞直径为 150 nm, 孔洞分布密集. 纳米孔 PLLA 纤维形成的主要机理是由于静电纺丝过程中溶剂的快速挥发引起纤维表面温度急剧降低导致热致相分离而产生多孔结构. PLLA 纤维膜的疏水性与纤维表面孔洞结构密切相关, 纤维膜接触角最高可达 146.6°. 由于 PLLA 纤维的多孔结构, 这种高疏水性的 PLLA 纤维膜能够快速、大量地吸油, 90 s 内吸收柴油达到 90 g/g, 25 min 内可以达到 145 g/g.

**关键词** 静电纺丝, 超细纤维, 聚乳酸, 疏水性, 孔洞结构

静电纺丝是一种能够连续、快速地制备纳米纤维的新技术. 静电纺丝技术具有普适性, 即在适当的溶液或熔融纺丝条件下几乎所有高分子化合物都能纺制出直径为几十至几百纳米的纤维<sup>[1, 2]</sup>. 一般情况下, 静电纺丝的纳米纤维在收集体上任意排列叠加成似无纺布的纳米纤维膜. 纳米纤维膜不仅具有微米甚至纳米级的孔洞, 而且孔隙率非常高<sup>[3, 4]</sup>. 基于纳米纤维超细直径、超高比表面积和纳米纤维膜多孔结构的特征, 它在催化<sup>[5]</sup>、传感器<sup>[6]</sup>、过滤材料<sup>[7]</sup>、组织工程支架材料<sup>[8, 9]</sup>等领域显示出广阔的应用前景, 因而电纺纳米纤维及其膜的研发成为近几年高分子材料领域的研究热点之一. 电纺纳米纤维的物理结构受到溶液性质和纺丝参数的影响<sup>[3]</sup>. 通过控制这些参数, 可以得到圆形、彩带、珠串、中空、核-壳等多种形貌的纳米纤维<sup>[1]</sup>. 采用适当的实验条件如溶剂、湿度和共混微相分离技术, 静电纺丝还可以制备表面或内部多孔的纳米纤维<sup>[10~13]</sup>, 这些多孔结构的存在不仅增加了纤维的比表面积, 而且为功能纳米粒子或药物小分子的存放提供了有效的场所, 为纤维提供特殊的润湿和吸附性能<sup>[14]</sup>.

聚乳酸 ( PLLA ) 具有良好生物相容性和生物降解性. 已有许多有关 PLLA 超细纤维纺丝和功

能化应用的文献<sup>[15]</sup>, 但具有纳米孔洞结构特征的 PLLA 超细却鲜见报道<sup>[14]</sup>. 本研究以 PLLA 为原料, 通过控制纺丝条件制备多孔 PLLA 超细纤维. 在一定范围内调节溶剂组成、电压、喷丝头到收集板间距离, 从而调控 PLLA 超细纤维的孔洞形貌、分布密度、直径及深度. 由于此种三维多孔的超细纤维有利于营养物质在其中运输传递, 因而它比无孔超细纤维更适合用于生物组织支架材料.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚乳酸 ( PLLA ),  $M_w = 1.0 \times 10^5$ ,  $T_g = 57.9^\circ\text{C}$ , 深圳光华伟业实业有限公司. 二氯甲烷 ( DCM ), *N,N*-二甲基甲酰胺 ( DMF ) 购于中国国药化学试剂公司, 均为分析纯试剂. 直流高压电源 ( DW-P303-IAC ), 天津东文高压电源厂, 注射泵 ( TS2-60 ), 保定兰格恒流泵有限公司.

### 1.2 实验过程

**1.2.1 PLLA 超细纤维的制备** 将 PLLA 溶于 DCM/DMF ( 体积比 ) 混合溶剂中, 配制一系列 PLLA 浓度的溶液. 将此纺丝溶液倒入带有金属针头 ( 规格为 16 ) 的注射器中. 由注射泵控制的供料速度为 0.8 mL/h. 针头与高压电源的电极相

<sup>\*</sup> 2009-11-09 收稿, 2009-12-23 修稿; 国家自然科学基金 ( 基金号 50973019, 50843030 )、国家重点基础研究发展计划 ( 973 计划, 项目号 2010CB732203 ) 和福建省自然科学基金 ( 基金号 2006J0011 ) 资助项目; <sup>\*\*</sup> 通讯联系人, E-mail: haiqing.liu@gmail.com

连,收集材料为铝箔,通过调节电压、针头和电极间的距离,电纺成丝. 纺丝时外部环境的温度为 30℃,湿度为 52%. 所得纤维膜在 60℃ 下真空干燥 24 h.

**1.2.2 测试与表征** 在 25℃ 下,纺丝溶液的黏度由 NDJ-1 型旋转黏度计(上海精密科学仪器有限公司)测定. 纺丝液的表面张力采用 JK99C 型 POWEREACH 全自动张力仪(上海中晨数字技术设备有限公司)测量. 纤维的表面形貌采用日本 JEOL 公司的 JSM-7500F 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)观察. 所有样品都经表面喷金处理,喷金条件 30 mA,40 s. 使用仪器配套软件 SMile View 测量纤维的直径和孔径. 纤维直径和孔径为至少分别测量 30 根纤维和 50 个孔的统计平均值. PLLA 超细纤维膜的接触角采用 SL2008 型接触角仪(上海梭伦信息科技有限公司)测量,温度为 28℃.

PLLA 超细纤维膜的吸油率测定方法是将一定质量干燥的 PLLA 超细纤维膜浸在柴油中,每隔一定时间取出并滴 5 min 之后称取 PLLA 纤维膜的质量. 如此连续测定直至质量不再变化. 由式(1)计算 PLLA 纤维膜的吸油率  $Q$ .

$$Q = (W_1 - W_0) / W_0 \quad (1)$$

式中  $Q$  为吸油率;  $W_0$ 、 $W_1$  分别为 PLLA 纤维膜吸油前、后的质量.

PLLA 超细纤维膜的保油率测定程序是将一定质量的 PLLA 纤维膜装入自制的网状袋子中,置于待测油品,待吸油达饱和后称重并迅速转移至塑料离心管中,使之悬于离心管中,于 1000 r/

min 的转速下高速离心 5 min,称量离心后的质量,根据式(2)计算保油率.

$$K = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中  $K$  为保油率,  $W_0$ 、 $W_1$ 、 $W_2$  分别为 PLLA 纤维膜吸油前、吸油达饱和后以及离心后的质量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂组成对纤维形貌及孔洞的影响

图 1 为多孔 PLLA 超细纤维形貌的扫描电镜照片. 纺丝条件为 PLLA 浓度 9%,电压 18 kV,固化距离 18 cm. 随着混合溶剂中 DCM 体积比从 3:1 增加到 6:1 直至纯 DCM,纤维的平均直径从 3.33  $\mu\text{m}$  减小为 2.11  $\mu\text{m}$ ,同时纤维直径分布也变窄(表 1). 这是由于 DCM 是 PLLA 的良溶剂,而 DMF 是 PLLA 的非良溶剂,所以当混合溶剂体系中 DCM 的比例增加,PLLA 纺丝溶液黏度变小,导致黏弹力降低,因而 PLLA 射流更容易被拉伸而使纤维直径下降. 但是由于 DCM 非常容易挥发,在纺丝过程中喷丝口处的溶液容易出现凝胶化而堵塞喷丝口的现象,因此单独用 DCM 为溶剂不能连续纺丝. 由于 DMF 的高沸点,少量 DMF 的加入能够使 PLLA 的静电纺丝长时间连续地进行.

从图 1 中可以看出以 DCM 和 DCM/DMF 为溶剂,PLLA 纤维均为多孔结构纤维. 孔宽度大小与 DCM/DMF 的比例有关. DCM/DMF 为 3:1 时,PLLA 上的孔宽度较小( $40 \pm 10$ ) nm,分布密度稀疏(图 1a). DCM/DMF 为 4:1 时,PLLA 上的孔宽

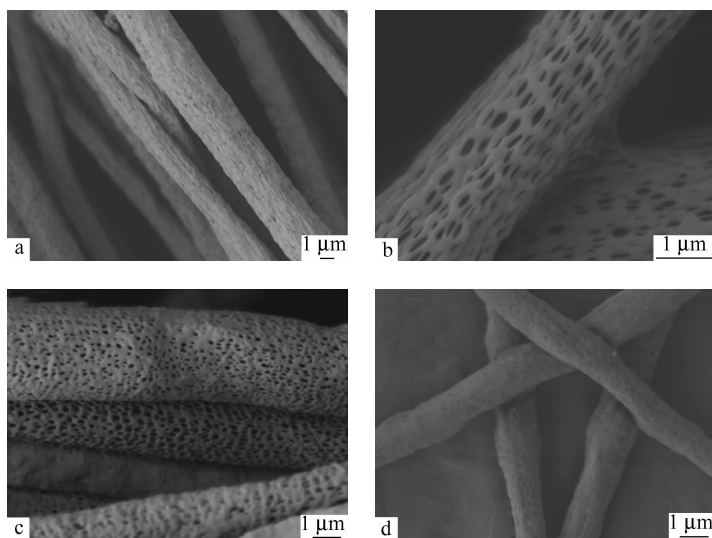


Fig. 1 SEM images of PLLA fibers

The PLLA concentration was 9 wt% in solvent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /DMF (V/V) with ratio of (a) 3:1, (b) 4:1, (c) 6:1 and (d) 10/0

度增大为  $(150 \pm 20)$  nm,且分布比较密集(图 1b). DCM/DMF 为 6:1 时,纤维上的孔径减小,分布密度仍然密集(图 1c). 以 DCM 为单组份溶剂, PLLA 纤维比较光滑,孔径小且稀疏(图 1d). 对于所有纤维,纤维上的孔沿纤维轴呈拉长椭圆形的

形态. 这是因为纤维在电场力的作用下,被拉伸变细,因而纤维上的孔顺着纤维轴的方向被拉伸变形. 在聚甲醛和三醋酸纤维素多孔纳米纤维上观察到了同样的现象<sup>[13, 16]</sup>.

Table 1 Surface tension, viscosity and fiber formation of PLLA in DCM/DMF

| DCM/DMF<br>(V/V) | Surface tension<br>(mN/m) | Viscosity<br>(Pa·s) | Fiber diameter<br>(μm) | Pore diameter<br>(nm) | Contact angle (°) |
|------------------|---------------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|-------------------|
| 3:1              | 35.7                      | 5.1                 | $3.33 \pm 2.0$         | $40 \pm 10$           | 104.7             |
| 4:1              | 35.4                      | 4.3                 | $2.69 \pm 0.63$        | $150 \pm 20$          | 146.6             |
| 6:1              | 35.1                      | 4.2                 | $2.11 \pm 0.39$        | $87 \pm 25$           | 106.0             |
| 10:0             | 34.8                      | 3.8                 | $1.30 \pm 0.12$        | $33 \pm 25$           | 103.6             |

PLLA 成丝过程中,不仅溶剂 DCM 的低沸点 40℃ 使之能迅速挥发,而且纤维的超细直径和超高比表面积促使 DCM 更易挥发. 此种快速挥发使纤维表面的温度快速降低,造成热致相分离引起孔洞的生成. 纤维表面温度的降低使得空气中的水汽凝结到纤维上. 水是 PLLA 的非溶剂,水珠周围的 PLLA 溶液会凝固,当水挥发后就在 PLLA 纤维上留下了孔洞. 这种水辅助“成核-生长”成孔机制被广泛应用于制备蜂窝状多孔膜<sup>[17]</sup>. 静电纺丝技术的纤维在静电场力作用下在千分之一秒内被拉伸高达  $10^5$  倍,水汽在纤维上凝结成核后没有足够的时间生长变大,因而超细纤维上的孔非常小( $<100$  nm). 而绝大多数依靠同一成孔原理制备的蜂窝多孔膜的孔径为微米级<sup>[18]</sup>. 另一种可能起作用的成孔机理是由 DCM 的快速挥发引起相分离造成的. 这种机理表现为聚合物富集区形成纤维骨架,溶剂富集区则形成孔洞<sup>[14]</sup>.

纤维上孔径大小与溶剂组成中 DCM 含量有关. 溶剂中 DCM/DMF 比例为 3:1 时,溶剂的蒸汽压较低,溶剂不能迅速挥发,孔洞少而小;溶剂中

DCM/DMF 比例上升到 4:1 时,孔洞则变大,变深. 进一步增加溶剂中 DCM 含量时,纤维固化过快,反而使孔洞变小. 据文献报道,当  $\text{DCM/DMF} \leq 2.3$  时, PLLA 纤维为表面光滑无孔纤维<sup>[19]</sup>. 结合本研究,可以推断 PLLA 纤维多孔结构的形成与 DCM 存在很大的依赖关系.

2.2 PLLA 浓度对纤维形貌的影响

选择溶剂组成为 DCM/DMF 4:1,电压为 18 kV,固化距离 18 cm 为纺丝条件,研究 PLLA 浓度对纤维形貌及孔洞的影响. 从图 2 和表 2 可以看出, PLLA 纤维直径随着纺丝液中 PLLA 浓度的增大而增大,纤维直径分布逐渐均匀. 纺丝液中聚合物浓度比较小时,溶液黏度较低,高分子链的缠结程度不高,使得射流不稳定,导致纤维粗细不均匀. 纺丝液黏度的升高,使静电纺丝过程中需要克服的黏弹力更大,导致在相同电场力时纤维的拉伸率降低,造成纤维直径提高. 浓度进一步增大到 11 wt%,溶液黏度过高,溶液流动性降低,造成喷头堵塞, PLLA 溶液不能纺丝.

Table 2 Surface tension, viscosity and fiber formation in relation to PLLA concentration in solution

| PLLA concentration (wt%) | Surface tension<br>(mN/m) | Viscosity<br>(Pa·s) | Fiber diameter<br>(μm) | Pore size<br>(nm)  |
|--------------------------|---------------------------|---------------------|------------------------|--------------------|
| 7.0                      | 35.1                      | 1.7                 | $0.91 \pm 0.62$        | $57 \pm 30$        |
| 8.0                      | 35.4                      | 3.1                 | $1.40 \pm 1.33$        | $70 \pm 50$        |
| 9.0                      | 35.4                      | 4.3                 | $2.69 \pm 0.63$        | $150 \pm 20$       |
| 10.0                     | 35.6                      | 19.3                | $2.14 \pm 0.26$        | $43 \pm 20$        |
| 11.0                     | 36.4                      | 32.1                | No fiber formation     | No fiber formation |

从图 2 和表 2 还可以看出, PLLA 浓度为 7% 时,纤维上存在非常稀疏且很浅的凹坑(图 2a),当 PLLA 浓度增加到 8% 和 9% 时, PLLA 纤维成为非常明显的多孔结构,孔洞分布密度稠密,孔洞

较深(图 2b, 2c). 当 PLLA 浓度进一步增大到 10% 时,纤维上的孔径小而且稀疏(图 2d). 由此证明在相同条件下, PLLA 浓度对纤维的多孔结构有明显的影响. 只有适当的浓度或黏度的纺丝

溶液才能制备出多孔 PLLA 超细纤维. 纺丝液浓度或黏度太低(7%), 越易被拉伸变细, 所成孔被拉长变细直至孔壁紧贴在一起, 造成多孔结构不明显的现象(图 2a); 纺丝液浓度或黏度太高

(10%), PLLA 链间高度缠结, 在成丝过程中不易被拉伸, 溶剂挥发不够迅速, 由此引起的热致相变分离不够强烈, 因而所成孔的孔径小且稀疏.

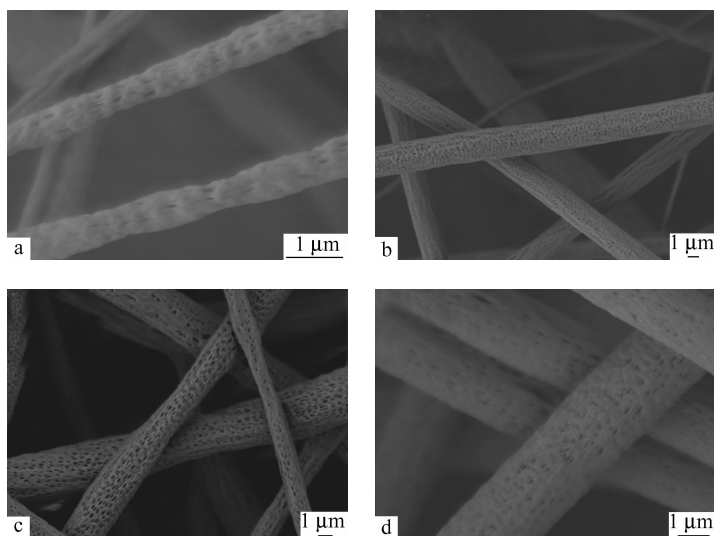


Fig. 2 SEM images of PLLA fibers

The PLLA concentration in solvent 4:1 DCM/DMF was (a) 7 wt%, (b) 8 wt%, (c) 9 wt% and (d) 10 wt%

### 2.3 电压、固化距离对纤维形貌及孔洞率的影响

选择溶剂配比为 DCM/DMF 4:1, PLLA 浓度为 9 wt%, 研究电压( $u$ )、固化距离( $d$ )对纤维形貌及孔洞的影响. 固定纺丝电压为 18 kV, 纤维直径随着固化距离的增大而变小. 固化距离为 12 cm 时, PLLA 射流未完全拉伸就到达接收板, 因而纤维直径较粗, 约为  $1.84 \sim 2.64 \mu\text{m}$ , 纤维表面光滑无孔(图 3a). 固化距离为 18 cm 时, 纤维直径约为  $1.85 \sim 2.29 \mu\text{m}$ , 纤维直径分布窄, 表面多孔(图 3b); 固化距离为 26 cm 时, 纤维得到比较充分的拉伸, 纤维直径减小到  $0.97 \sim 2.04 \mu\text{m}$ , 纤维上有少许孔洞和深度很浅的凹坑(图 3c). 电场强度(电压/固化距离)较大时(约为 1.5), 纤维被快速拉伸到达收集板, 溶剂挥发的时间比较短, 孔洞结构越不容易生成(图 3a, d). 电场强度较小(约为 0.7), 孔洞结构不完善(图 3c). 只有在电场强度适当(约为 1.0), 才能形成孔径大, 孔洞密集的多孔纤维(图 3b). 电场强度对聚甲醛纳米纤维的多孔结构显示相似的影响<sup>[12]</sup>.

### 2.4 PLLA 纤维的疏水性

流延成膜的 PLLA 的接触角为  $103^\circ$ . 表面光滑无孔(图 1d)和仅具有深度较浅凹坑的 PLLA 纤维膜(图 1a)的接触角约为  $104^\circ$ , 与流延 PLLA 膜相同(表 1). 图 1(c)纤维膜的接触角略微增加

到  $106^\circ$ , 但是图 1(b)中的 PLLA 纤维膜的接触角能达到  $146.6^\circ$ (表 1). 由于纤维的表面化学结构均相同, 纤维疏水性的差异应该是由 PLLA 纤维的表面形貌引起的. 图 1(b)中的 PLLA 纤维具有分布密集、平均孔径为  $(150 \pm 20) \mu\text{m}$  的多孔结构, 而图 1(c)纤维上纳米孔的平均孔径为  $(87 \pm 25) \mu\text{m}$ , 其他条件下的纤维表面光滑或仅含有稀疏的深度较浅的凹坑. 说明浅孔洞的纤维形貌不能提高 PLLA 材料的疏水性. 就本研究得到的 PLLA 超细纤维系列样品而言, 影响该材料亲疏水性的最主要因素应该是材料表面形貌, 而纤维内部孔的连通状况与材料的亲疏水关系不大. 较浅的孔洞深度(如图 4a, b)不能有效提高材料的疏水性, 至于孔径大小的影响还有待进一步研究.

### 2.5 吸油性

将图 1(a)~(c)所示结构的 PLLA 多孔结构的纤维膜泡在柴油中, 发现它们的吸油能力与纤维的多孔结构密切相关(图 5). 纤维表面仅有疏浅凹坑形貌的 PLLA 超细纤维膜(图 1a)的饱和吸油率为  $5 \text{ g/g}$ (图 5a), 表面平均孔洞大小为  $87 \text{ nm}$  的纤维膜(图 1c)的饱和吸油率为  $30 \text{ g/g}$ (图 5b). 图 1(b)表面和内部存在大量连通纳米孔结构, 纤维能够大量快速的吸收柴油,  $1.5 \text{ min}$  内达到  $90 \text{ g/g}$ ,  $25 \text{ min}$  内可以达到  $145 \text{ g/g}$ (图 5c).

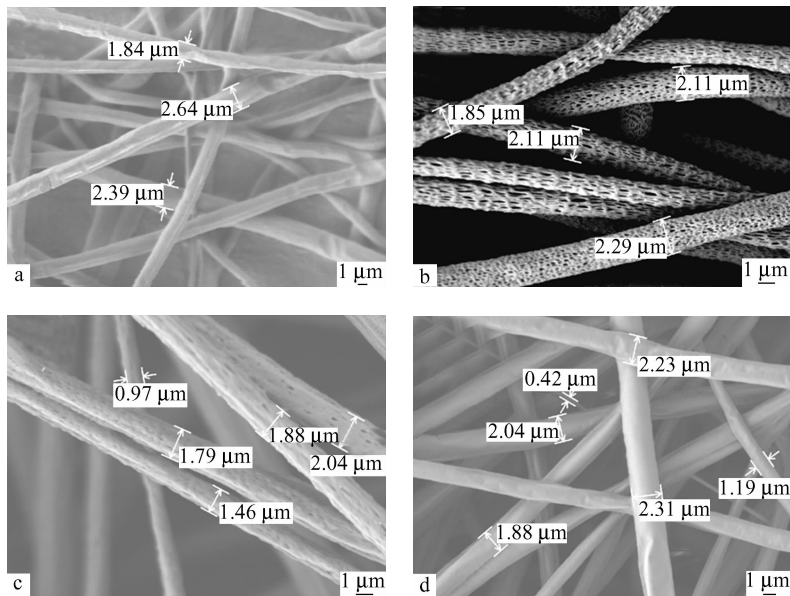


Fig. 3 SEM images of electrospun PLLA fibers under conditions of (a)  $u = 18 \text{ kV}, d = 12 \text{ cm}$ , (b)  $u = 18 \text{ kV}, d = 18 \text{ cm}$ , (c)  $u = 18 \text{ kV}, d = 26 \text{ cm}$  and (d)  $u = 26 \text{ kV}, d = 18 \text{ cm}$

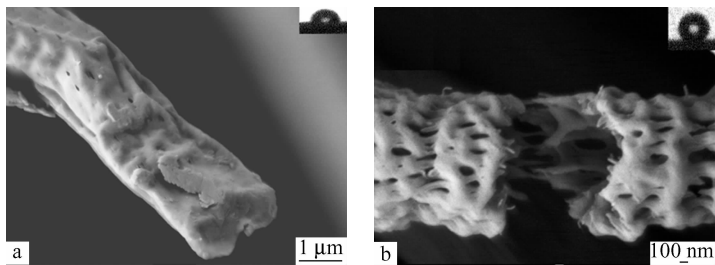


Fig. 4 SEM images of PLLA fibers cross-section and water contact angle on the PLLA fibrous mat sample of (a) Fig. 1(a); (b) Fig. 1(b)

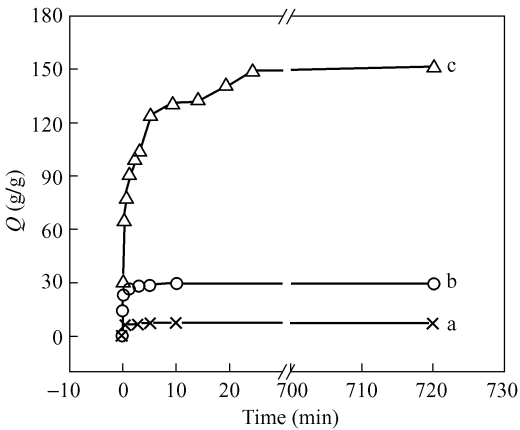


Fig. 5 Oil absorption capability of PLLA fibrous mats sample of (a) Fig. 1(a); (b) Fig. 1(c) and (c) Fig. 1(b)

PLLA 多孔结构纤维是通过强的物理吸附作用将油分子包裹在大分子网络结构中, PLLA 纤维膜发生溶胀并形成了具有一定强度的凝胶状态,因

此离心保油率达到 90%。一般吸油材料只是将油吸附于孔隙间, 因此油的保持力差。利用 PLLA 多孔纤维对油的亲和力将油吸收到纤维内部, 随后吸附的油可以通过物理方法充分回收。该材料在油水分离领域具有广泛的应用前景。

3 结论

通过静电纺丝制备了 PLLA 多孔结构纤维材料。在混合溶剂 DCM/DMF = 4: 1, PLLA 浓度为 9 wt%, 固化距离为 18 cm, 电压为 18 kV 的条件下, 得到孔洞平均直径为 150 nm, 孔径分布均匀的 PLLA 纤维, 且纤维内部为中空互穿孔洞结构。该形貌特征提高了 PLLA 纤维膜的疏水性, 其接触角可达 146.6°; 同时该纤维膜能大量、快速地吸附柴油。90 s 内达到 90 倍, 25 min 内可以达到 145 倍。

## REFERENCES

- 1 Greiner A, Wendorff J H. *Angew Chem Intern Ed*, 2007, 46: 5670 ~ 5703
- 2 Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, Ramakrishna S. *Compos Sci Technol*, 2003, 63: 2223 ~ 2253
- 3 Liu H Q, Hsieh Y L. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 2002, 40: 2119 ~ 2129
- 4 Zhu X, Cui W, Li X, Jin Y. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 1795 ~ 1801
- 5 Liu H Q, Yang J X, Liang J H, Huang Y X, Tang C Y. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91: 1287 ~ 91
- 6 Li Z, Zhang H, Zheng W, Wang W, Huang H, Wang C, MacDiarmid A, Wei Y. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5036 ~ 5037
- 7 Yoon K, Kim K, Wang X, Fang D, Hsiao B, Chu B. *Polymer*, 2006, 47: 2434 ~ 2441
- 8 Zhou Y, Yang D, Chen X, Xu Q, Lu F, Nie J. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 349 ~ 354
- 9 Jin Yu(靳钰), Nie Jun(聂俊), Zhou Yingshan(周应山), Yang Dongzhi(杨冬芝). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 2008, (5): 410 ~ 415
- 10 Bognitzki M, Frese T, Steinhart M, Greiner A, Wendorff JH, Schaper A, Hellwig M. *Polym Eng Sci*, 2001, 41: 982 ~ 989
- 11 Megelski S, Stephens J S, Chase D B, Rabolt J F. *Macromolecules*, 2002, 35: 8456 ~ 8466
- 12 Casper C L, Stephens J S, Tassi N G, Chase D B, Rabolt J F. *Macromolecules*, 2004, 37: 573 ~ 578
- 13 Kongkhlang T, Kotaki M, Kousaka Y, Umemura T, Nakaya D, Chirachanchai S. *Macromolecules*, 2008, 41: 4746 ~ 4752
- 14 Bognitzki M, Czado W, Frese T, Schaper A, Hellwig M, Steinhart M, Greiner A, Wendorff J H. *Adv Mater*, 2001, 13: 70 ~ 72
- 15 Zong X H, Kim K, Fang D F, Ran S F, Hsiao B S, Chu B. *Polymer*, 2002, 43: 4403 ~ 4412
- 16 Han S, Son W, Youk J, Lee T, Park W. *Mater Lett*, 2005, 59: 2998 ~ 3001
- 17 Srinivasarao M, Collings D, Philips A, Patel S. *Science*, 2001, 292: 79 ~ 83
- 18 Stenzel M, Barner-Kowollik C, Davis T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 2363 ~ 2375
- 19 Yang F, Murugan R, Wang S, Ramakrishna S. *Biomaterials*, 2005, 26: 2603 ~ 2610

## FABRICATION OF NANO-POROUS STRUCTURED POLYLACTIDE ( PLLA ) FIBERS THROUGH ELECTROSPINNING

CAO Shengguang, HU Binghuan, LIU Haiqing

( College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University,  
Key Laboratory of Polymer Materials of Fujian Province, Fuzhou 350007 )

**Abstract** PLLA ultrafine fibers with mesopores of 30 ~ 150 nm were prepared by electrospinning. Their surface morphology was studied using scanning electron microscopy ( SEM ). The fiber diameter and morphology could be controlled by adjusting the composition ratio of the dichloromethane ( DCM )/ *N,N*-dimethylformamide ( DMF ) solvent mixture, PLLA concentration and electric field. Accordingly, fibers with varied surface structure such as smooth surface, shallow pits, or deep pores were obtained. Under optimal electrospinning conditions of DCM/DMF 4: 1, PLLA concentration of 9 wt% , electric field 1 kV/cm and relative humidity of 52% , dense mesoporous PLLA ultrafine fibers with mean pore diameter of 150 nm were fabricated. Moreover, it showed 3-dimensional inter-connected pore-structure throughout PLLA ultrafine fibers. Most pores were elongated along the fiber axis due to the stretching in the process of electrospinning. The characteristic porous PLLA fiber was formed by a combination of thermal induced phase separation ( TIPs ) with water assisted breath figure mechanisms, because of the sharp temperature drop caused by the quick solvent evaporation in the electrospinning process. The PLLA fibers with shallow pits or pores of < 80 nm in diameter showed water contact angle of 104°, whereas the fibers with deep pores of 150 nm in diameter were highly hydrophobic with water contact angle up to 146. 6°. The hydrophobic fibrous mats could quickly absorb oil, 90 g/g in 90 s and 145 g/g in 25 min. Their maintaining capacity of oil absorption was 90% .

**Keywords** Electrospinning, Fibers, Polylactide, Nanopore