

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.06.003

静电纺丝制备聚己内酯血管支架及其性能

孙天舒, 范传杰, 常瑶, 胡呈元, 周晓东

(华东理工大学, 上海市多相结构材料化学工程重点实验室, 上海 200237)

摘要: 采用聚己内酯(PCL)为纺丝原料, 利用自制的静电纺丝设备制备了人工血管支架。研究了溶液浓度对血管支架的微观形貌、纤维直径及分布、力学性能、孔隙率以及接触角的影响。研究表明, 在温度为30℃、相对湿度50%、纺丝电压22.5 kV, 接收距离17.5 cm、二氯甲烷与N,N-二甲基甲酰胺体积比为7:3的纺丝条件下, PCL溶液浓度为0.2 g/mL时, 其力学性能和孔隙率最佳, 轴向拉伸强度为 (4.35 ± 0.05) MPa, 径向拉伸强度为 (4.66 ± 0.07) MPa, 轴向拉伸弹性模量为 (23.70 ± 0.01) MPa, 孔隙率为 $(74.4 \pm 0.1)\%$, 而接触角为 105.6° , 纤维直径为 (509.9 ± 68.3) nm, 提高了血管支架的力学性能和孔隙率。通过冷等离子体处理120 s, 最终得到轴向拉伸强度为 (4.10 ± 0.05) MPa, 径向拉伸强度为 (4.39 ± 0.05) MPa, 轴向拉伸弹性模量为 (21.20 ± 0.15) MPa, 孔隙率为 $(74.6 \pm 0.2)\%$, 接触角为 $(60.7 \pm 2.3)^\circ$ 的PCL血管支架, 处理后的力学性能未发生大幅度下降, 孔隙率基本没有变化, 提高了支架的亲水性。

关键词: 聚己内酯; 静电纺丝; 浓度; 黏度; 人工血管支架; 冷等离子体处理

中图分类号: TQ323.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)06-0014-06

Preparation and Properties of Polycaprolactone Vascular Stent by Electrospinning

Sun Tianshu, Fan Chuanjie, Chang Yao, Hu Chengyuan, Zhou Xiaodong

(Shanghai Key Laboratory of Multiphase Materials Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: An artificial blood vessel stent was prepared by using a self-made electrospinning machine with polycaprolactone (PCL) as a spinning raw material. The effects of solution concentration on the microscopic morphology, fiber diameter and distribution, mechanical properties, porosity and contact angle of vascular stents were studied. The results show that under the spinning conditions of temperature 30℃, relative humidity 50%, spinning voltage 22.5 kV, receiving distance 17.5 cm, the volume ratio of dichloromethane to N,N-dimethylformamide is 7:3, when the PCL solution concentration is 0.20 g/mL, the mechanical properties and porosity of artificial blood vessel stent are optimal. The axial tensile strength is (4.35 ± 0.05) MPa, the radial tensile strength is (4.66 ± 0.07) MPa, the axial tensile elastic modulus is (23.70 ± 0.01) MPa, the porosity is $(74.4 \pm 0.1)\%$ and the contact angle is 105.6° , the fiber diameter is (509.9 ± 68.3) nm and the mechanical properties and porosity of the stent are improved. Through cold plasma treatment of 120 s, a PCL stent having the axial tensile strength is (4.10 ± 0.05) MPa, the radial tensile strength is (4.39 ± 0.05) MPa, the axial tensile elastic modulus is (21.20 ± 0.15) MPa, the porosity is $(74.6 \pm 0.2)\%$, the contact angle is $(60.7 \pm 2.3)^\circ$ was prepared, the mechanical properties do not decrease significantly, the porosity do not change substantially, and the hydrophilicity of the stent is increased.

Keywords: polycaprolactone; electrospinning; concentration; viscosity; artificial blood vessel stent; cold plasma treatment

聚己内酯(PCL)是一种半结晶型聚合物,具有在生物工程中有广泛应用,可用于制备药物载体、人工支架以及其它生物材料等^[1-3]。静电纺丝工艺可

基金项目: 上海市优秀学术/技术带头人计划资助项目

通讯作者: 周晓东, 博士, 教授, 主要从事聚合物基复合材料制备及成型技术、聚合物材料的界面和嵌段共聚物的组装行为及相关功能材料研究

E-mail: xdzhou@ecust.edu.cn

收稿日期: 2019-03-18

引用格式: 孙天舒, 范传杰, 常瑶, 等. 静电纺丝制备聚己内酯血管支架及其性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(6): 14-19, 31.

Sun Tianshu, Fan Chuanjie, Chang Yao, et al. Preparation and properties of polycaprolactone vascular stent by electrospinning[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6): 14-19, 31.

以连续制备直径为纳米级别的纤维,最大限度模拟人体细胞外基质的构造,并且所制备得到的材料孔隙率可达到90%,有利于细胞生长繁殖^[4]。但通过静电纺丝制备的PCL血管支架的拉伸强度为1~3 MPa^[5-7],接触角为95°~107°^[8-9],普遍存在力学性能以及亲水差等缺点。

为提高PCL血管支架的力学性能和亲水性,笔者通过研究PCL溶液浓度对其性能的影响,制备得到了纤维直径分布均匀,表面粗糙度较低的PCL血管支架,提高了其力学性能;采用冷等离子体处理技术,在血管支架表面刻蚀活性基团形成亲水基团,提高了其亲水性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PCL树脂:CAPA6800,美国苏威公司;

二氯甲烷, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,上海凌峰化学有限公司。

1.2 主要仪器与设备

静电纺丝机:自制;

扫描电子显微镜(SEM):S3400型,日本日立高新技术公司;

接触角测试仪:SL200B型,上海棱伦信息科技有限公司;

旋转黏度计:NDJ-8S,上海绩泰电子科技有限公司;

微机控制电子拉伸试验机:UH2502型,优鸿测控技术(上海)有限公司;

冷等离子体处理仪:HD-1A型,常州中科常泰等离子体科技有限公司;

能谱仪:Falio 60S型,美国EDAX公司。

1.3 PCL溶液的配制

将一定质量的PCL树脂溶于二氯甲烷与DMF的混合溶液(体积比为70:30)中,常温搅拌5 h。

1.4 PCL血管支架的制备

取浓度为0.150,0.175,0.200,0.225 g/mL和0.250 g/mL的PCL溶液,通过静电纺丝机(接收装置为外径4 mm的铜管,针头为18G针头,针头内径0.84 mm)制备PCL血管支架试样。

首先将PCL溶液导入20 mL的注射器内,并在以下加工参数下进行静电纺丝:电压为22.5 kV,注射速度为1 mL/h,接收距离为17.5 cm,接收装置转速为2000 r/min,相对湿度为(50±5)%,温度为30℃,时间为3 h。纺丝结束后将PCL血管支

架试样放入真空烘箱中,于30℃下真空干燥48 h,以除去残余溶剂,烘干后待测。将PCL血管支架试样分别命名为PCL-1, PCL-2, PCL-3, PCL-4和PCL-5。将PCL-3支架试样置于冷等离子体处理仪中进行处理,压力为10 Pa,功率为100 W,处理时间分别为30,60,90 s和120 s,处理后将放入水中浸泡24 h,之后放入37℃烘箱中干燥24 h,分别记作PCL-3-1, PCL-3-2, PCL-3-3和PCL-3-4。

1.5 性能测试与表征

(1) PCL溶液黏度测试。

将配置好的PCL溶液在旋转黏度计上进行静态流变性能测试,测试条件为:1号转子,温度为30℃,旋转速度为60 r/min。

(2) 试样表面形貌及元素表征。

(a) 将PCL-2, PCL-3, PCL-4和PCL-5试样用导电胶粘于试样台上,真空喷金后用SEM观察其表面形貌,加速电压为10 kV。根据支架的SEM照片,通过Photoshop软件分析纤维的直径分布,并采用KS-检验验证直径分布是否符合Gamma分布,并用Matlab软件将纤维直径和Gamma分布拟合,Gamma分布如式(1)所示。

$$f(d, \alpha, \beta) = \frac{\beta^\alpha d^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} \exp(-\beta d) \quad (1)$$

式中: f ——直径分布概率密度;

d ——纤维直径;

α ——形状参数;

β ——尺度参数。

(b) 将PCL-3和PCL-3-4试样用导电胶粘在试样台上,真空喷金后在能谱仪下分析表面元素组成和含量,加速电压为10 kV。

(3) 血管支架力学性能测试。

(a) 径向拉伸强度。

根据ISO 7198-2016提供的测试方法对冷等离子体处理前后的人工血管支架试样进行径向拉伸强度的测试。将人工血管支架试样裁剪成10 mm长,在中间插入两个外径为2 mm的铜管,并在铜管中穿入铜丝,夹具夹住铜丝。在测试之前,所有试样都在37℃鼓风烘箱中放置24 h,消除环境因素的影响。用游标卡尺测得试样长度,用螺旋测微器测得试样五个点的压扁厚度,求得平均厚度,并按照式(2)计算径向拉伸强度。测量时拉伸速度为10 mm/min,每组实验至少测试5个试样,求其平均值及标准偏差。

$$\sigma_1 = \frac{F_1}{ld_1} \quad (2)$$

式中: σ_1 ——径向拉伸强度;

F_1 ——径向拉伸最大载荷;

l ——试样原始长度;

d_1 ——试样平均原始厚度。

(b) 轴向拉伸强度。

根据 ISO 7198-2016 提供的测试方法对冷等离子体处理前后的人工血管支架试样进行轴向拉伸强度的测试。将血管支架试样裁剪成 40 mm 长,在测试之前,所有试样都在 37℃ 鼓风烘箱中放置 24 h,消除环境因素的影响。将其压扁并用螺旋测微器测试五个点的厚度,取测试数据的最小值,并测试相应的宽度,按照式 (3) 计算轴向拉伸强度。测量时试样的夹持长度为 20 mm,拉伸速度为 10 mm/min,每组实验至少测试 5 个试样,求其平均值及标准偏差。

$$\sigma_2 = \frac{F_2}{bd_2} \quad (3)$$

式中: σ_2 ——轴向拉伸强度;

F_2 ——轴向拉伸最大载荷;

b ——试样原始宽度;

d_2 ——试样原始厚度。

(4) 试样支架孔隙率的表征。

根据 ISO7198-2016 提供的测试方法对冷等离子体处理前后的人工血管支架试样进行孔隙率测试。将支架试样裁剪成 100 mm 长,在测试之前,所有试样都在 37℃ 鼓风烘箱中放置 24 h,并测量试样的质量,以及压扁后的长度、宽度和厚度,每组实验至少测试 5 个试样,求其平均值及标准偏差。并按照式 (4) 计算孔隙率。

$$P = (1 - \frac{m}{\rho V}) \times 100\% \quad (4)$$

式中: P ——孔隙率;

m ——试样总质量;

ρ ——聚合物密度;

V ——人工血管支架的体积。

(5) 试样水接触角测试。

选用超纯水作为检测液体,测试冷等离子体处理前后人工血管支架试样的静态接触角。测量时,采用微量进样器将超纯水垂直滴在血管支架表面,并控制每次测试水滴的体积为 2 μ L,每个试样测试五次,求其平均值及标准偏差。

2 结果与讨论

2.1 PCL 溶液浓度与黏度的关系

PCL 溶液黏度 (η) 与浓度 (c) 的关系曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出,当 PCL 溶液浓度低于 0.10 g/mL 时, PCL 溶液黏度随浓度变化近似呈线性。当溶液浓度高于 0.10 g/mL 时,聚合物分子链之间出现缠绕,因此出现黏度大幅度提升的现象。黏度与浓度关系式为: $\ln(\eta) = 24.764c + 0.9279$, 其中相关系数 $R^2 = 0.9929$, 拟合程度很好。根据文献^[10] 计算得特征黏度 $[\eta]$ 为 24.764 mL/g, 接触浓度 c^* 与 $[\eta]$ 成反比, 得 $c^* = 0.04$ g/mL。文献^[10] 指出, 当溶液浓度 c 与接触浓度 c^* 之比大于一定值时, 才能得到均匀无串珠结构的纤维。PCL 溶液的 c 与 c/c^* 的对应数据列于表 1。

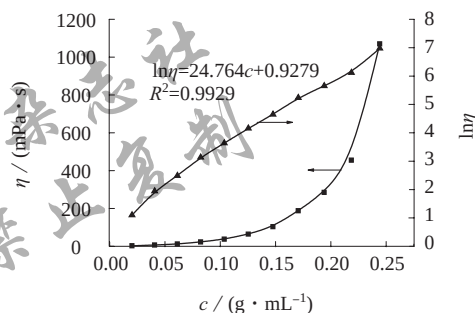


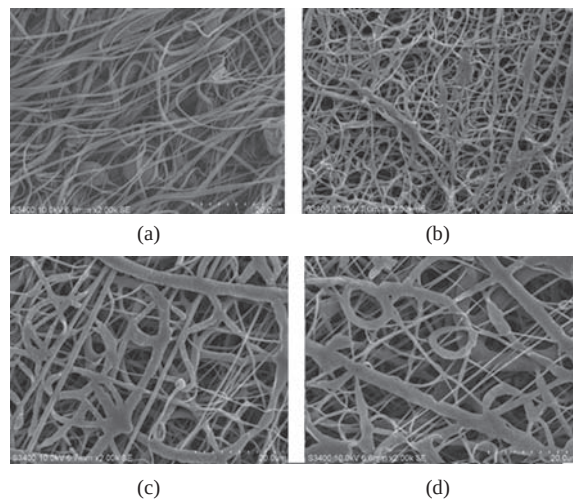
图 1 PCL 溶液黏度 (η) 与浓度 (c) 的关系曲线

表 1 PCL 溶液的 c 与 c/c^* 的对应数据

项目	PCL-1	PCL-2	PCL-3	PCL-4	PCL-5
$c/(g \cdot mL^{-1})$	0.15	0.175	0.2	0.225	0.25
c/c^*	3.75	4.375	5	5.625	6.25

2.2 血管支架的微观形貌

图 2 是不同浓度 PCL 溶液制备的血管支架表面的 SEM 照片。



试样: a—PCL-2; b—PCL-3; c—PCL-4; d—PCL-5

图 2 不同浓度 PCL 溶液制备血管支架表面的 SEM 照片

从图 2 可看出,当 PCL 溶液浓度较低 ($c/c^* < 5$) 时,制备的血管支架出现串珠结构与纤维并存现象,其原因为溶液中分子链缠结程度小,在电场力的拉伸下会出现纤维的断裂,会收缩成串珠(因 $c=0.175 \text{ g/mL}$ 时存在串珠,故认为 0.15 g/mL 时也存在串珠,因此未拍摄 PCL-1 试样的 SEM 照片)。随着 PCL 溶液浓度进一步上升 ($c/c^* \geq 5$),串珠完全消失变成纤维^[11],并且随着 PCL 溶液浓度的继续增加,出现大量较粗和较细的纤维。一方面是由于 PCL 溶液溶液浓度增加,导致纤维直径增大;另一方面由于 PCL 溶液电导率较大,溶液从针头处喷出时,表面聚集大量静电荷,导致切向电场力较大,在切向电场力作用下,射流会劈裂成较细的纤维,导致纤维直径分布更加不均匀^[10]。

经 KS- 检验,纤维直径分布符合 Gamma 分布。表 2 为纤维直径拟合 Gamma 分布所得参数数据,图 3 为不同浓度 PCL 溶液溶液制备的血管支架纤维直径概率密度分布曲线。从表 2 和图 3 可看到,随着 PCL 溶液浓度的增加,制备的纤维直径逐渐增大(不计算串珠直径)。计算得到的纤维直径 d 与 c/c^* 的关系曲线如图 4 所示,其关系式为: $\ln d = 2.5051 \ln(c/c^*) + 2.2092$, 相关系数 $R^2 = 0.9981$ 。

表 2 纤维直径 Gamma 分布参数数据

项目	PCL-2	PCL-3	PCL-4	PCL-5
c/c^*	4.375	5	5.625	6.25
α	39.2359	10.7354	22.6725	30.0953
β	8.3527	37.9843	24.8354	20.5148
纤维直径 / nm	443.9 ± 50.9	509.9 ± 68.3	699.3 ± 83.7	891.1 ± 144.7

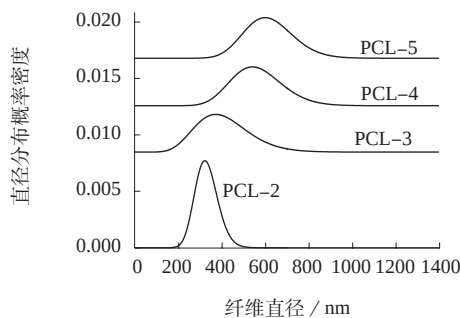
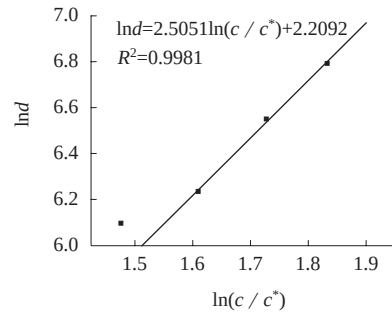


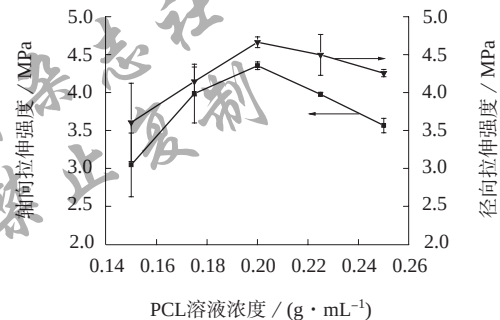
图 3 不同浓度 PCL 溶液溶液制备的血管支架纤维直径概率密度分布曲线

2.3 血管支架的力学性能

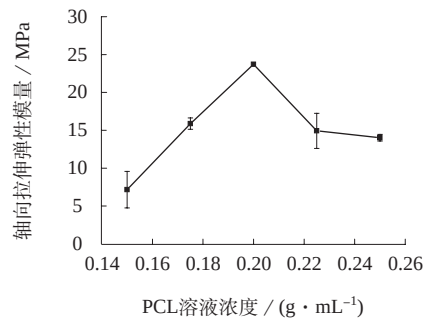
图 5 是不同 PCL 溶液浓度制备的血管支架的力学性能。从图 5 可以看出,随着 PCL 溶液浓度的增加,血管支架的轴向和径向拉伸强度和轴向拉伸弹性模量均先上升后下降,当 PCL 溶液浓度达到 0.20 g/mL 时,均达到最大值,血管支架轴向拉

图 4 纤维直径 d 与 c/c^* 关系曲线

伸强度最大值为 $(4.35 \pm 0.05) \text{ MPa}$, 径向拉伸强度最大值为 $(4.66 \pm 0.07) \text{ MPa}$, 轴向拉伸弹性模量最大值为 $(23.7 \pm 0.01) \text{ MPa}$ 。而人体股动脉的轴向拉伸弹性模量为 $9 \sim 12 \text{ MPa}$, 轴向拉伸强度为 $1 \sim 2 \text{ MPa}$, 制备的 PCL 血管支架的力学性能可满足股动脉要求^[12]。



(a)



(b)

a—轴向和径向拉伸强度; b—轴向拉伸弹性模量

图 5 不同浓度 PCL 溶液制备的血管支架的力学性能

从图 5 也可以看出,血管支架的径向拉伸强度均大于轴向拉伸强度,其原因为:在纺丝时,接收装置在高速旋转,纤维更多沿旋转方向取向,这导致径向拉伸强度更大。在 PCL 溶液浓度较低时,血管支架的力学性能随溶液浓度增加而增大,其原因为:在溶液浓度较低时,制备得到的血管支架主要为串珠结构;随着溶液浓度的提高,制备得到的血管支架中纤维含量逐渐上升,因此力学性能逐渐提高。

当溶液浓度大于 0.20 g/mL 后,串珠完全消失,血管支架的力学性能达到最大;随着溶液浓度的进一步提高,制备得到的纤维直径也逐渐增大,然而纤维直径的大小与溶液黏度并非呈线性关系,而是呈幂函数关系,随着溶液黏度的提升,使得分子链抵抗电场力拉伸的能力增强,从而导致血管支架纤维的拉伸取向下降,最终导致宏观上力学性能下降。

2.4 血管支架的孔隙率

图 6 是不同浓度 PCL 溶液制备的血管支架的孔隙率。从图 6 可以看出,随着 PCL 溶液浓度的增加,血管支架的孔隙率先上升后下降,当纺丝溶液浓度达到 0.20 g/mL 时,孔隙率达到最大值,为 74.4%。孔隙率越高则意味着血管支架中可供细胞生长的空间越多,越有利于细胞存活。Yu Aibing 等^[13]研究认为,纤维直径分布越大,则物质的堆积密度越大,这将导致孔隙率下降。从图 2 的 SEM 照片可以看到,在溶液浓度低于 0.20 g/mL 时,随 PCL 溶液浓度的增加,制备得到的血管支架中纤维含量逐渐增大,串珠含量逐渐减少,直径分布变得更加均匀,因此孔隙率增大;当溶液浓度继续增加后,由于射流的劈裂细化^[10],纤维的直径分布变大,导致孔隙率下降。因此随着 PCL 溶液浓度的增加,血管支架的孔隙率先上升后下降。

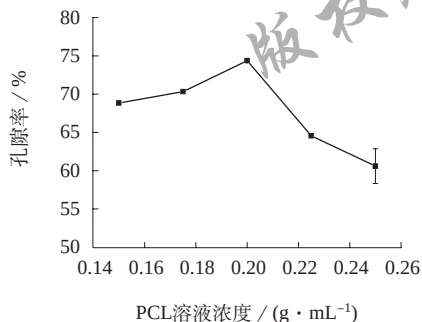


图 6 不同浓度 PCL 溶液制备的血管支架的孔隙率

2.5 血管支架的亲水性

图 7 为不同浓度 PCL 溶液制备的血管支架的接触角,从图 7 可以看出,随着 PCL 溶液浓度的增加,血管支架表面的接触角先下降后上升,当纺丝溶液浓度达到 0.20 g/mL 时,接触角最小,为 105.6°,显示出疏水表面特性。根据式 (5) 可推断接触角变化的原因^[14]。

$$\cos \theta^* = f_s \cos \theta + f_s - 1 \quad (5)$$

式中: θ ——PCL 本体的接触角,其值为 70.5°;

f_s ——表面固含量;

θ^* ——多孔材料的接触角。

PCL 经过静电纺丝后,血管支架呈现多孔结构,表面固含量下降且变得更加粗糙,因此接触角上升。并且从图 2 的 SEM 照片可以看到,在浓度低于 0.20 g/mL 时,随着纺丝溶液浓度的下降,开始出现串珠且比例逐渐提高,导致血管支架表面的粗糙度提高,使 f_s 进一步下降^[15]。而在溶液浓度高于 0.20 g/mL 时,随着溶液浓度的提高,血管支架的串珠结构消失,但纤维直径逐渐上升且直径分布变大,导致表面粗糙度也有所提高^[16]。由于材料表面粗糙度随着浓度先下降后上升,固含量呈现先上升后下降,因此接触角呈现先减小后增加的趋势。

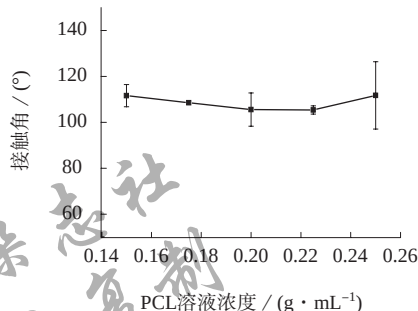


图 7 不同浓度 PCL 溶液制备的血管支架的接触角

2.6 冷等离子体处理对血管支架性能的影响

图 8 为不同冷等离子体处理时间下血管支架试样表面的接触角。从图 8 可以看出,随着处理时间的增加,血管支架试样表面的接触角逐渐下降,在处理 120 s 后,接触角为 $(60.7 \pm 2.3)^\circ$,材料显示出亲水特性。文献 [17] 认为,在冷等离子体处理后,材料表面出现大量活性基团并会逐渐转变成含氧官能团,其中包括少量的羟基,故亲水性大幅度提高。为研究血管支架试样表面含氧官能团量的变化,通过能谱仪分析冷等离子体处理 120 s 后血管支架试样表面的化学组成和含量,其结果列于表 3。从表 3 可以看出,冷等离子体处理后,血管支架试样表面的氧含量比处理前提高了 3.5%,有较为明显的提高,故经处理后,其表面亲水基团有明显提高。

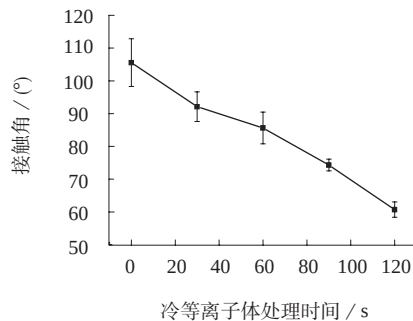


图 8 不同冷等离子体处理时间下的接触角

表3 冷等离子体处理 120 s 后血管支架的化学组成和含量 %

试样 编号	化学组成	
	C	O
PCL-3	69.2	30.8
PCL-3-4	65.7	34.3

表4为冷等离子体处理前后 PCL-3 血管支架试样的力学性能和孔隙率。从表4可以看出,处理后,血管支架试样的力学性能未发生大幅度下降,孔隙率基本没有变化。当冷等离子体处理时间为 120 s 时,血管支架试样的轴向拉伸强度从处理前的 (4.35 ± 0.05) MPa 下降到 (4.10 ± 0.05) MPa, 径向拉伸强度从处理前的 (4.66 ± 0.07) MPa 下降到 (4.39 ± 0.05) MPa, 轴向拉伸模量从处理前的 (23.70 ± 0.01) MPa 下降到 (21.20 ± 0.15) MPa, 力学性能未发生大幅度下降,且孔隙率基本没有变化。这可能是因为冷等离子体处理虽然会破坏材料表面,但冷等离子体处理也会对支架有所交联,故力学性能未出现大幅度下降。而材料的孔隙率基本没有变化的原因为冷等离子体主要对血管支架表面进行处理,对血管支架内部无影响,表面的变化对整体质量与结构影响不大,因此孔隙率未发生明显变化。

表4 冷等离子体处理前后 PCL-3 血管支架试样的力学性能和孔隙率

试样 编号	轴向拉伸 强度 / MPa	径向拉伸 强度 / MPa	轴向拉伸弹 性模量 / MPa	孔隙率 / %
PCL-3	4.35 ± 0.05	4.66 ± 0.07	23.70 ± 0.01	74.4 ± 0.1
PCL-3-1	4.20 ± 0.09	4.59 ± 0.01	23.14 ± 0.19	73.8 ± 0.2
PCL-3-2	4.15 ± 0.06	4.50 ± 0.04	22.33 ± 0.23	74.7 ± 0.2
PCL-3-3	4.13 ± 0.04	4.43 ± 0.03	21.72 ± 0.16	74.2 ± 0.3
PCL-3-4	4.10 ± 0.05	4.39 ± 0.05	21.20 ± 0.15	74.6 ± 0.2

3 结论

以 PCL 为静电纺丝原料,在温度为 30℃、相对湿度为 50%、纺丝电压为 22.5 kV,接收距离为 17.5 cm、二氯甲烷与 DMF 体积比 7:3 的条件下,考察了 PCL 溶液浓度对制备得到的血管支架试样性能的影响。当 PCL 溶液浓度为 0.20 g/mL 时,血管支架试样的力学性能和孔隙率达到最佳,其轴向拉伸强度为 (4.35 ± 0.05) MPa,径向拉伸强度为 (4.66 ± 0.07) MPa,轴向拉伸弹性模量达到 (23.7 ± 0.01) MPa,孔隙率为 $(74.4 \pm 0.1)\%$,而接触角为 105.6° ,纤维直径为 (509.9 ± 68.3) nm,提高了血管支架的力学性能和孔隙率。经冷等离子体处理 120 s 后,轴向拉伸强度为 (4.10 ± 0.05) MPa,径向拉伸强度为 (4.39 ± 0.05) MPa,轴向拉伸弹性模量为 (21.20 ± 0.15) MPa,孔隙率为 $(74.6 \pm 0.2)\%$,接触角为 $(60.7 \pm 2.3)^\circ$,力学性能未发生大幅度下降,

孔隙率基本没有变化,提高了亲水性。

参考文献

- [1] Karuppuswamy P, Venugopal J R, Navaneethan B, et al. Polycaprolactone nanofibers for the controlled release of tetracycline hydrochloride[J]. Materials Letters, 2015, 141:180-186.
- [2] Yang Liquan, Li Jianxin, Jin Ying, et al. In vitro enzymatic degradation of the cross-linked poly(ϵ -caprolactone) implants[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 112:10-19.
- [3] Croisier F, Duwez A S, Jerome C, et al. Mechanical testing of electrospun PCL fibers[J]. Acta Biomaterialia, 2012, 8(1):218-224.
- [4] 林皓,胡家朋,刘瑞来,等.聚乳酸接枝丙烯酸纳米孔纤维膜制备及其细胞相容性研究[J].现代化工,2017,37(6):94-97,99.
- Lin Hao, Hu Jiapeng, Liu Ruilai, et al. Preparation and cytocompatibility of nanoporous PLLA grafting acrylate acid fibrous membrane[J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(6):94-97,99.
- [5] 王金茹,倪晓慧,程万里,等.CNCs 增强 PCL 复合纤维支架的静电纺丝制备及其性能表征[J].林业工程学报,2018,3(1):83-88.
- Wang Jinru, Ni Xiaohui, Cheng Wanli, et al. Fabrication and characterization of electro-spun composite fibrous scaffolds for tissue engineering by CNCs-reinforced PCL[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(1):83-88.
- [6] Duan Nannan, Geng Xue, Ye Lin, et al. A vascular tissue engineering scaffold with core-shell structured nano-fibers formed by coaxial electrospinning and its biocompatibility evaluation[J]. Biomedical Materials, 2016, 11(3):doi:10.1088 / 1748-6041 / 11 / 3 / 035007.
- [7] Asvar Z, Mirzaei E, Azarpira N, et al. Evaluation of electrospinning parameters on the tensile strength and suture retention strength of polycaprolactone nanofibrous scaffolds through surface response methodology[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2017, 75:369-378.
- [8] Stafiej P, Küng F, Thieme D, et al. Adhesion and metabolic activity of human corneal cells on PCL based nanofiber matrices[J]. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2017, 71:764-770.
- [9] Padalhin A R, Nguyen T B L, Ki Min Y, et al. Evaluation of the cytocompatibility hemocompatibility in vivo bone tissue regenerating capability of different PCL blends[J]. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2014, 25(5):487-503.
- [10] 丁彬,俞建勇.静电纺丝与纳米纤维[M].北京:中国纺织出版社,2011:33-39.
- Ding Bin, Yu Jianyong. Electrospinning and Nanofibers[M]. Beijing:China Textile & Apparel Press, 2011:33-39.
- [11] Lin Jinyou, Ding Bin, Yu Jianyong, et al. Direct fabrication of highly nanoporous polystyrene fibers via electrospinning[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(2):521-528.
- [12] He Wei, Yong T, Teo W E, et al. Fabrication and endothelialization of collagen-blended biodegradable polymer nanofibers:potential

(下转第 31 页)

- Qian Bozhang. The development and application of special engineering plastics in the world[J]. World Plastics, 2006, 24(10):56–61.
- [3] 李英俊,林得厚,吴忠文. 新型耐高温热塑性工程塑料[J]. 工程塑料应用, 1982, 10(4):1–7.
- Li Yingjun, Lin Dehou, Wu Zhongwen. New type of high temperature resistant thermoplastic engineering plastics[J]. Engineering Plastics Application, 1982, 10(4):1–7.
- [4] 陈锐斌,高红军,孙学科,等. 高热稳定性封端聚苯砒树脂的合成及表征[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(11):25–29.
- Chen Ruibin, Gao Hongjun, Sun Xueke, et al. Synthesis and characterization of end group modified poly(phenylene sulfone) with high thermostability[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11):25–29.
- [5] 卞军,何飞雄,蔺海兰,等. 聚亚苯基砒/石墨烯纳米复合材料的制备与性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2015(5):1 229–1 237.
- Bian Jun, He Feixiong, Lin Hailan, et al. Preparation and Properties of Polyphenylsulfone / Graphene Nanocomposites[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2015(5):1 229–1 237.
- [6] 张贺. 聚亚苯基砒/聚苯硫醚共混物的制备及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- Zhang He. Preparation and research of polyphenylene sulfone / phenylenesulfid blend[D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- [7] 顾铁生,廖功雄,王锦艳,等. 短切玻纤增强杂联苯砒树脂共混树脂基复合材料的力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009(7):94–96, 100.
- Gu Tiesheng, Liao Gongxiong, Wang Jinyan, et al. Mechanical properties of PPBS / PEEK composites reinforced by short glass fiber[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009(7):94–96, 100.
- [8] 李明,吴忠文,汤心颐. 玻璃纤维增强聚砒树脂复合材料力学性能研究[J]. 复合材料学报, 1992(4):7–12.
- Li Ming, Wu Zhongwen, Tang Xinyi. Study on mechanical properties of glass fiber reinforced polyethersulphone composites[J]. ACTA Materiae Compositae Sinica, 1992(4):7–12.
- [9] 李玉杰. 聚亚苯基砒/聚苯硫醚共混物及其玻纤增强材料的制备与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- Li Yujie. Preparation and study on properties of GF reinforced PPSU / PPO blends[J]. Changchun: Jilin University, 2016.
- [10] Zhandarov S, Mäder E, Scheffler C, et al. Investigation of interfacial strength parameters in polymer matrix composites: Compatibility and reproducibility[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2018, 1(1):82–92.
- [11] 张鹏飞,陆波. 增韧剂对玻纤增强尼龙 66 力学性能的影响[J]. 橡塑技术与装备, 2017(12):43–45.
- Zhang Pengfei, Lu Bo. Effect of toughing agents on performance of glass fiber reinforced PA66[J]. China Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2017(12):43–45.
- [12] Sambale A K, Schöneich M, Stommel M. Influence of the processing parameters on the fiber-matrix-interphase in short glass fiber-reinforced thermoplastics[J]. Polymers, 2017, 9(6):doi:10.3390/polym9060221.
- [13] Karger-Kocsis J, Mahmood H, Pegoretti A. Recent advances in fiber / matrix interphase engineering for polymer composites[J]. Progress in Materials Science, 2015, 73:1–43.
- [14] 蒋兆寅. 玻纤增强改性工艺及螺杆组合研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- Jiang Zhaoyin. Research on the screw assemble and the processing technics for glass-fiber reinforced modifacation[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [15] Schoßig M, Zankel A, Bierögel C, et al. ESEM investigations for assessment of damage kinetics of short glass fibre reinforced thermoplastics—Results of in situ tensile tests coupled with acoustic emission analysis[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(3):257–265.
-
- (上接第 19 页)
- vascular graft for blood vessel tissue engineering[J]. Tissue Engineering, 2005, 11(9–10):1 574–1 588.
- [13] Yu Aibing, Standish N. Estimation of the porosity of particle mixtures by a linear-mixture packing model[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991, 30(6):1 372–1 385.
- [14] 李小兵,刘莹. 微观结构表面接触角模型及其润湿性[J]. 材料导报, 2009, 23(24):101–103.
- Li Xiaobing, Liu Ying. Contact angle model and wettability on the surfaces with microstructures[J]. Materials Review, 2009, 23(24):101–103.
- [15] Attia H, Johnson D J, Wright C J, et al. Robust superhydrophobic electrospun membrane fabricated by combination of electrospinning and electrospraying techniques for air gap membrane distillation[J]. Desalination, 2018, 446:70–82.
- [16] Koysuren O, Koysuren H N. Characterization of poly(methyl methacrylate) nanofiber mats by electrospinning process[J]. Journal of Macromolecular Science: Part A—Chemistry, 2016, 53(11):691–698.
- [17] Chang Yao, Li Junjie, Sun Tianshu, et al. Grafting starch nanocrystals onto the surface of sisal fibers and consequent improvement of interfacial adhesion in sisal reinforced starch composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(11):doi:10.1002/app.47202.