

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.023

静电纺 PCL 纤维结构及力学性能

原波,徐勇军

(广东工贸职业技术学院机电工程学院,广州 510510)

摘要: 通过控制静电纺丝过程的工艺参数,制备了聚己内酯纤维,使用扫描电子显微镜和原子力显微镜观察了纤维表面结构,电镜表征结果显示纤维表面存在不光滑的横向交错条纹特征,会对纤维力学性能造成影响。采用高精度拉伸设备和自制的弯曲装置对纤维在两种变形条件下的力学性能进行测量。实验数据显示纤维在拉伸载荷作用下的弹性模量呈离散分布特征,纤维的弹性模量与直径大小无关;而在弯曲实验中,随着纤维直径的减小,纤维的弹性模量呈现显著增大趋势,纤维力学性能表现出与纤维直径相关的尺度效应。两组实验条件下纤维力学性能表现不同的原因可能与纤维表面及内部的结晶形态有关。

关键词: 聚己内酯; 纤维; 力学性能; 尺寸效应

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)12-0120-05

Structure and Mechanical Properties of Electrospun PCL Fiber

Yuan Bo, Xu Yongjun

(Department of Mechanical Engineering, Guangdong Polytechnic of Industry & Commerce, Guangzhou 510510, China)

Abstract : Polycaprolactone (PCL) fiber was prepared by controlling the process parameters of electrospinning. The surface structure of PCL fiber was observed by scanning electron microscope and atomic force microscope. The microscope characterization showed that there were unsmooth transverse crisscross stripes on the fiber surface, which would affect the mechanical properties of the fiber. The mechanical properties of the fiber under two kinds of deformation conditions were measured by high precision drawing equipment and self-made bending device. The experimental data show that the elastic modulus of the fiber is discrete distribution under tensile load, and the elastic modulus of the fiber is independent to the fiber diameter. In bending experiment, the elastic modulus of the fiber increases significantly with the decrease of the diameter of fiber, and the mechanical properties of the fiber show the scale effect related to the diameter of the fiber. The reason for the different mechanical properties of the two groups of fibers may be related to the surface and internal crystalline morphology of the fibers.

Keywords : polycaprolactone ; fiber ; mechanical property ; size reliance

静电纺丝工艺是由熔融纺丝法发展而来的纤维材料制备的重要方法。其主要原理是利用电场力使高分子溶液或者熔融体形成尖端喷射,进而形成液体状细流,针头处的聚合物溶液受到表面张力的作用,在电场作用下形成射流,进一步拉伸并随着溶剂挥发而沉积在收集装置上,过程如图 1 所示^[1-3]。通过平板状的收集装置可以得到具有无规分布特征的纤维薄膜,而通过带有旋转装置的收集滚轮可以得到取向分布的纤维薄膜^[4]。

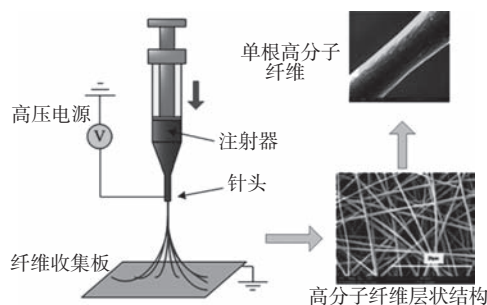


图 1 静电纺丝装置示意图

基金项目: 广东省自然科学基金项目 (2017A030313019), 广东省高等职业院校珠江学者岗位计划项目 (2016-95)

通讯作者: 原波, 博士, 副教授, 主要研究方向为高分子材料、材料力学 E-mail: 33120635@qq.com

收稿日期: 2018-09-16

引用格式: 原波, 徐勇军. 静电纺 PCL 纤维结构及力学性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(12):120-124.

Yuan Bo, Xu Yongjun. Structure and mechanical properties of electrospun PCL fiber[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):120-124.

静电纺丝工艺的优点是能够制备出连续且直径均匀的纤维,进而可以得到具有较高孔隙率的纤维薄膜^[3]。通过调控静电纺丝的工艺参数,例如纺丝温度、湿度、电场强度、喷射口尺寸、溶液及溶剂的类型、浓度等工艺参数,可以得到具有不同纤维直径、表面形貌、孔隙率的超细纺丝薄膜。静电纺丝纤维目前已经在生物医疗、环保过滤以及工业防护等领域得到广泛的应用^[5-6]。

聚己内酯(PCL)是一种生物可降解高分子材料,熔点为 59~64℃,玻璃化转变温度为 -60℃,具有良好的生物相容性和无毒性。PCL 的分子链较长,且存在疏水性基团,降解速率较慢,在组织工程中可以用于骨组织的修复^[7-9]。PCL 对分子量小的微粒具有较好的通透性,因此在药物缓释领域也具有广泛的应用^[10]。目前针对 PCL 材料的研究工作主要集中在其生物学性能以及可降解性能方面,由于静电纺丝纤维直径为纳米级,现有的力学模型通常采用经典连续介质理论,在分析计算微尺度材料力学性能方面存在局限性,对其力学性能的实验测试也非常困难^[11-12],以上原因导致对 PCL 纤维及薄膜力学性能与结构的研究相对较少。

笔者利用静电纺丝方法制备 PCL 微纳米纤维,通过控制纺丝参数制备出直径不同的纤维,利用电子显微镜观察纤维表面形貌特征,采用自制微结构拉伸设备及弯曲实验设备对 PCL 纤维在两种变形条件下的力学特性进行测试,并对纤维在两种变形情况下所表现出的力学性能差异进行分析,希望通过纤维形貌特征及其力学性能的研究,深入了解微纳米纤维力学性能的尺度效应,为 PCL 纤维材料在工程实际应用中的结构设计提供研究参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PCL: 分子量约为 80 000,美国 Aldrich 公司;
二氯甲烷(DCM): 美国 Fisher scientific 公司;
二甲基甲酰胺: 美国 Merck 公司。

1.2 主要仪器和设备

静电纺丝设备: 自制;
高精度拉伸试验机: NanoUTM, MTS 公司;
拉伸实验装夹设备: 自制;
弯曲实验凹槽装置: 自制;
原子力显微镜(AFM): Nanoscope IIIa 型, Digital Instruments 公司;
扫描电子显微镜(SEM): JSM-5500 型,日本

JEOL 公司。

1.3 试样制备

配置两种不同浓度的 PCL 溶液,质量分数为 10% 和 14%。溶剂采用质量比为 4 : 1 的 DCM 和二甲基甲酰胺,混合搅拌 24 h 待用。静电纺丝环境温度控制在 25~30℃,湿度控制在 50% 以下,电压设置为 15 kV。利用静电纺丝装置制备纤维,电极的两端分别与注射器针头和金属制的纤维收集台相连,针头和金属台之间形成电场,随着微量注射器的推进,高分子溶液从针头挤出,并在电场作用下形成纤维并沉积在收集装置上。

(1) 拉伸试样。

首先制作一个采集单根纤维的框架,将框架放置于静电纺丝纤维收集平台上,随着静电纺丝过程的进行,部分 PCL 纤维会沉降在框架的两端。利用强光源照射,可以观察到纤维的具体位置,然后将单根纤维转移到如图 2 所示的纤维拉伸实验装夹装置。该装置由左边部分的塑料框架和右边部分的云母薄片组成,静电纺丝溶剂会使纤维的两端固定于框架的两端,左边塑料框架上的纤维用于拉伸实验,而装夹设备右端云母薄片上的部分是用来测量纤维的直径^[13]。该装置能够保证在测量纤维拉伸力学性能的同时精确测量纤维的直径。

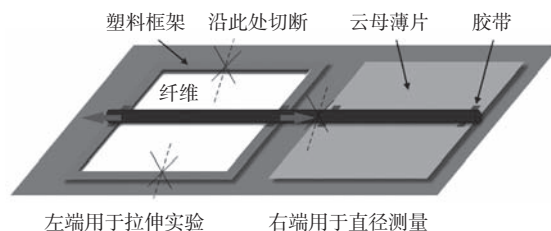


图2 单根 PCL 纤维装夹装置

(2) 弯曲试样。

预先准备好实验所需的硅片,硅片经光刻后表面产生具有一定宽度的凹槽,凹槽宽度为 4~6 μm 不等。将带有凹槽的弯曲实验装置直接置于静电纺丝纤维收集平台上,在静电纺丝过程中,部分 PCL 纤维会沉降在硅片上面,选取沉降在硅片凹槽两端的纤维作为弯曲实验的试样。

1.4 性能测试与表征

(1) 拉伸实验过程。

拉伸实验中,首先将纤维试样夹持在高精度拉伸试验机上。利用强光观察纤维在框架上的位置,调整纤维夹持装置以使纤维的排列方向与拉伸方向一致。剪断图 2 夹持装置左边部分塑料框护边,并

开始对纤维施加载荷。拉伸试验机会记录纤维在拉伸过程中的受力曲线,同时将图2右边云母上的纤维放在AFM中观察,并测量纤维直径。根据纤维在拉伸过程中的受力曲线和纤维直径数据,可以计算出纤维的拉伸力学性能。为了保持纤维的变形处于弹性范围内,需要控制纤维拉伸过程中最大应变小于0.1。

(2) 弯曲实验过程。

利用原子力显微镜进行弯曲实验。静电纺丝过程中,溶剂的存在会使PCL纤维具有粘性,纤维接触到硅片上的凹槽后会在凹槽的两侧形成固定约束。因此可以将沉积在硅片凹槽上的纤维视为两端固支梁,利用AFM的探针对纤维的中间位置施加载荷,并测量纤维中间位置的变形量,进而通过如图3所示的三点弯曲实验原理,计算出纤维的弯曲力学性能。AFM所用的探针为ORT-8型号,其弹性系数为0.15^[14]。

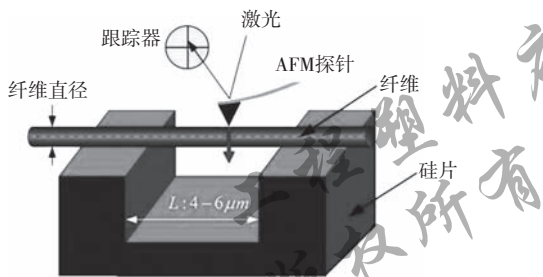


图3 PCL纤维的三点弯曲实验示意图

纤维在三点弯曲实验中的弹性模量可以根据式(1)进行计算。

$$E = \frac{PL^3}{192vI} \quad (1)$$

式中: P 为AFM探针对纤维中间位置所施加的最大载荷; L 为纤维在凹槽两端的长度; v 为纤维中心位置的变形量; I 为惯性矩。

图4为纤维在弯曲实验过程中探针悬臂偏移量 D 和压电感应器位移 Z 关系图。图中虚线为实验参

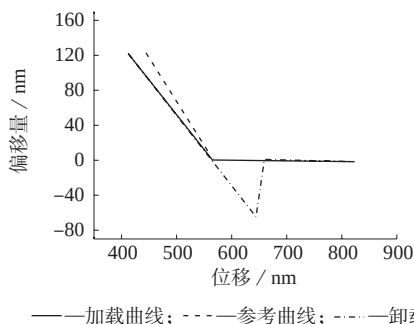


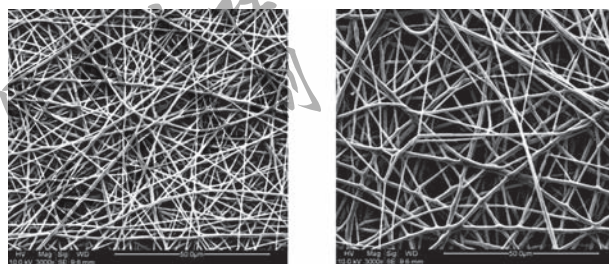
图4 纤维弯曲实验中探针悬臂偏移量 D 和压电感应器位移 Z 关系

考曲线,是AFM扫描探针在平整硬质材料表面接触后形成的探针形变曲线,实线部分是AFM扫描探针在纤维中间位置接触加载后形成的探针形变曲线,计算两者在 Z 方向之间的偏差可以得到纤维中部的形变量,再乘上探针的弹性系数即可得到纤维受力大小,然后根据式(1)计算得到纤维的弹性模量。

2 结果与讨论

2.1 纤维形貌表征

图5为PCL纤维经喷金处理后的SEM图像。从图5可以看出,使用两种浓度PCL溶液制备出的纤维直径比较均匀,并且纤维之间形成粘结。溶液浓度为10%条件下得到的纤维薄膜,其纤维密度相比于浓度为14%的一组更为密实,纤维直径也相对较小^[15]。



(a) (b)
溶液浓度: a—10%; b—14%

图5 PCL纤维的SEM图像

进一步利用AFM对纤维表面的结构特征进行表征,得到如图6所示的图像。可以看出,纤维表面存在不光滑的横向交错条纹特征,这主要是由于在静电纺丝过程中,PCL溶液在空气中凝固,同时在电场力的轴向拉伸作用下,分子链的取向发生改变,造成PCL的内部晶体结构改变,形成纵横交错的结晶组织形态。纤维表面存在的结晶特征对其力学性能,尤其是微观条件下所表现出的力学性能产生影响,可能会造成实验数据的离散。在实验过程中为了减少数据的离散,在每根纤维取三个点作为数据点,然后数据加权平均。

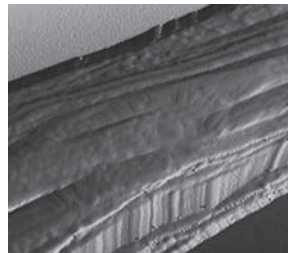


图6 利用AFM得到的PCL纤维的图像

2.2 拉伸实验结果

共选取 40 组不同直径的 PCL 纤维进行拉伸实验,得到轴向拉伸纤维弹性力学性能结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,纤维弹性模量基本上分布在 0.3~0.7 GPa,不同直径的纤维弹性模量与纤维直径之间没有明显的变化趋势。对于直径超过 1 μm 的纤维,其弹性模量基本上保持在 0.5 GPa 附近,对于直径小于 1 μm 的纤维,其弹性模量呈离散式分布特征。随着纤维直径的减小,其拉伸弹性模量的离散程度越来越高。这可能与纤维表面存在复杂的表面形貌特征以及纤维内部结构有关,对于纤维直径超过 1 μm 的纤维,其表面结构主要以层状组织存在为主,这种层状组织由于没有经过取向,拉伸性能较弱;而对于直径小于 1 μm 的纤维,纤维表面主要以具有分子取向特征的纤维丝状结构为主,这种结构的拉伸性能良好,具有较高的弹性模量。另一方面,纤维内部的结晶结构也可能是影响实验结果的因素,PCL 纤维内部结构的结晶率约为 55%,由于结晶组织相对于无定型组织强度较高,纤维直径越小,其内部结晶组织对于拉伸弹性模量的影响越大,也会导致实验结果离散分布。

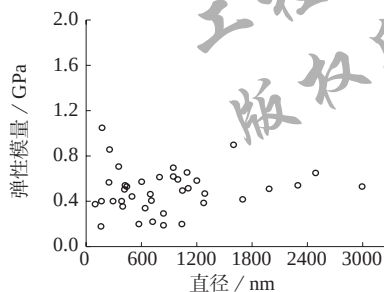


图7 PCL纤维拉伸实验中弹性模量随纤维直径的变化规律

2.3 弯曲实验结果

共选取 23 组不同直径的纤维进行弯曲试验。弯曲实验得到纤维力学性能结果如图 8 所示。从图 8 可以看出,纤维弹性模量与纤维直径之间存在相关性,在纤维直径变小的情况下,PCL 的弯曲弹性模量不断增加。对于直径超过 190 nm 的纤维,其在弯曲实验中的弹性模量基本一致;而对于直径小于 190 nm 的纤维,其弯曲弹性模量显著增大。这可能与纤维内部不同的结晶形态有关。对于直径较小的纤维,其在成型过程中受到的轴向拉伸更为剧烈,因此其结晶度会升高,因此在弯曲实验中表现出较高的弹性模量;而直径较大的纤维,其结晶率较低,在实验过程中表现出较低的弹性模量。对于纤维

材料在弯曲实验中所表现出的尺度效应的解释还存在争议,有学者认为材料的表面效应导致了微观环境下材料力学性能产生尺度效应,随着材料尺度的减小,材料的比表面积不断增加,表面张力对于材料力学性能的影响不能忽略^[16]。也有学者认为在材料变形过程中,应变梯度会影响到材料的力学性能,而对于弯曲实验,应变梯度的影响更为显著,因此会导致实验中发现的尺度效应^[17]。

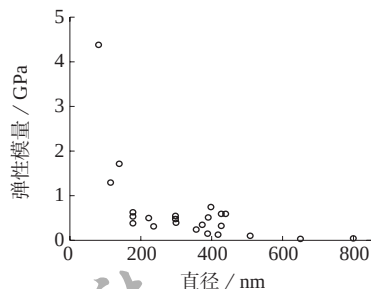


图8 PCL纤维三点弯曲实验中弹性模量随纤维直径的变化规律

3 结论

通过静电纺丝法制备出不同直径的 PCL 纤维,利用 SEM 和 AFM 对纤维表面形貌特征进行分析,并通过轴向拉伸实验和三点弯曲实验测量了纤维在两种变形情况下的力学性能。结果显示纤维表面具有不均匀的横向交错条纹特征,纤维在拉伸过程中的力学性能呈离散分布,而在弯曲实验中,纤维的力学性能呈现与纤维直径大小的相关性,两者之间的定量关系有待进一步研究。以上研究有望对进一步了解静电纺丝纤维的力学性能提供研究基础。

参考文献

- [1] 刘兆香,刘勇,王欣,等.静电纺丝过程中泰勒锥、射流鞭动和电晕现象分析[J].塑料,2012(3):29-34.
Liu Zhaoxiang, Liu Yong, Wang Xin, et al. Phenomena analysis of Taylor cone, jet whipping and corona in process of electrospinning[J]. Plastics, 2012(3):29-34.
- [2] 蒋敏,王敏,魏仕勇,等.基于静电纺丝技术的取向纳米纤维[J].化学进展,2016(5):711-726.
Jiang Min, Wang Min, Wei Shiyong, et al. Aligned nanofibers based on electrospinning technology[J]. Progress in Chemistry, 2016(5):711-726.
- [3] 巩桂芬,梁杰睿.聚多巴胺改性静电纺 EVOH-SO₃Li 薄膜的热力学性能[J].工程塑料应用,2017(12):43-48.
Gong Guifen, Liang Jierui. Thermal and mechanical properties of EVOH-SO₃Li thin films modified by polydopamine[J]. Engineering Plastics Application, 2017(12):43-48.
- [4] 韩苗.静电纺丝法制备用于 ORR 的 PdCo 催化剂[D].大连:大连交通大学,2015.

- Han Miao. The PdCo catalyst prepared in ORR by electrostatic spinning method[D]. Dalian:Dalian University of Technology, 2015.
- [5] Shin Y M, Hohman M M, Brenner M P, et al. Experimental characterization of electrospinning:The electrically forced jet and instabilities[J]. *Polymer*, 2001, 42(25):9 955–9 967.
- [6] Fong H, Liu W D, Wang C S, et al. Generation of electrospun fibers of nylon 6 and nylon 6–montmorillonite nanocomposite[J]. *Polymer*, 2002, 43(3):775–780.
- [7] Hutmacher D W. Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage[J]. *Biomaterials*, 2000, 21(24):2 529–2 543.
- [8] Williamson M R, Coombes A G A. Gravity spinning of polycaprolactone fibres for applications in tissue engineering[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(3):459–465.
- [9] Zhang Y, Ouyang H, Lim C T, et al. Electrospinning of gelatin fibers and gelatin / PCL composite fibrous scaffolds[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2005, 72B(1):156–165.
- [10] 鲁手涛,徐海荣,刘黎明,等. 聚己内酯药物控释材料的研究进展 [J]. *合成树脂及塑料*, 2018(4):94–98.
- Lu Shoutao, Xu Hairong, Liu Liming, et al. Research progress of PCL based materials for drug controlled release[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2018(4):94–98.
- [11] 赵新飞. 组织工程用纳米纤维膜支架力学模型分析 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.
- Zhao Xinfei. Mechanical model analysis of nanofiber membrane scaffold for tissue engineering[D]. Hangzhou:Zhejiang Sci-Tech University, 2016.
- [12] 刘大彪,何玉明,胡鹏,等. 单纤维微拉伸力学性能测试与分析 [J]. *实验力学*, 2012(1):61–69.
- Liu Dabiao, He Yuming, Hu Peng, et al. On the mechanical properties in micro-tensile testing of single fiber[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2012(1):61–69.
- [13] 原波,王珺,韩平畴,等. 聚己酸内酯纳米纤维的拉伸试验及表面表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2008(11):126–129.
- Yuan Bo, Wang Jun, Han Pingchou, et al. Tensile testing and surface characterization of electrospun PCL nanofibers[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2008(11):126–129.
- [14] 原波. 高分子纳米纤维及其结构支架的力学性能研究与计算建模 [D]. 上海: 复旦大学, 2009.
- Yuan Bo. Experimental testing to computational modeling of polymeric nanofibers——An investigation involving a single-strand nanofiber to a nanofibrous scaffold[D]. Shanghai:Fudan University, 2009.
- [15] Ng S Y. Nanomechanical characterization of a single electrospun nanofiber[D]. Singapore:Natl Univ Singapore, 2006.
- [16] Chen T, Dvorak G J, Yu C C. Size-dependent elastic properties of unidirectional nano-composites with interface stresses[J]. *Acta Mechanica*, 2007, 188(1–2):39–54.
- [17] Park S K, Gao X. Bernoulli–Euler beam model based on a modified couple stress theory[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2006, 16(11):2 355–2 359.

(上接第 119 页)

- Zheng Dawei, Han Huijuan, Liu Ying. Test analysis on tensile rate of geogrid[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(3):90–93.
- [11] 陈光岩,邹育刚,吕士瀛,等. 不同牌号聚乙烯应力–应变曲线简析 [J]. *弹性体*, 2012, 22(4):66–68.
- Chen Guangyan, Zou Yugang, Lyu Shiyang, et al. Analysis of the stress-strain curves for different grades of PE and the structure connection[J]. *China Elastomerics*, 2012, 22(4):66–68.
- [12] 王章凯,熊玉竹,刘振宇,等. 弯曲疲劳对不同厚度聚合物材料力学性能的影响 [J]. *塑料工业*, 2013, 41(10):66–69.
- Wang Zhangkai, Xiong Yuzhu, Liu Zhenyu, et al. Effect of bending fatigue on mechanical properties of polymer materials with different thicknesses[J]. *China Plastics Industry*, 2013, 41(10):66–69.
- [13] 吴兴征,栾茂田. Netlon 土工网格 CE131 拉伸特性的实验研究 [J]. *大坝观测与土工测试*, 2000, 24(2):39–42.
- Wu Xingzheng, Luan Maotian. Experimental study on tensile characteristics of netlon geonet CE131[J]. *Dam Observation and Geotechnical Tests*, 2000, 24(2):39–42.
- [14] 韩光,唐洪祥,王大国,等. 土工网格结构形状对内力传递及加筋作用的影响 [J]. *辽宁工程技术大学学报: 自然科学版*, 2008, 27(A01):130–132.
- Han Guang, Tang Hongxiang, Wang Daguo, et al. Effects on internal force transmission and reinforcement roles of structure and shape of geogrid[J]. *Journal of Liaoning Technical University:Natural Science Edition*, 2008, 27(A01):130–132.
- [15] 杨光煦. 土工网格与土体的界面效应及其在堤防与路堤工程中的应用 [C]// 王钊,陆士强. 全国第五届土工合成材料学术会议论文集. 香港: 现代知识出版社, 2000:168–181.
- Yang Guangxu. Interface effect of geotechnical grid and soil and its application in embankment and embankment engineering[C]// Wang zhao, Lu shiqiang. Proceedings of the fifth national conference on geosynthetics.Hong Kong:Modern Knowledge Press, 2000:168–181.