

单根聚己内酯电纺亚微米纤维的动力学特性分析*

孙 亮^{1**} 王 磊² 韩平畴^{3**}

(复旦大学¹力学与工程科学系²材料科学系 上海 200433)

(³北京大学先进材料和纳米技术系 北京 100871)

摘 要 通过静电纤维制造技术得到直径范围在 100 ~ 500 nm 的 PCL 亚微米纤维, 并使用信号发生器和压电片联用对收集到的单根纤维进行振动实验, 由共振频率数据得到单根纤维的弹性模量, 并同时对直径的测量方法进行了修正. 实验结果显示, PCL 亚微米纤维的弹性模量随直径变化而显著增加, 存在明显的尺寸效应. 通过引入应变梯度的振动模型对实验中观测到的尺寸效应进行了理论解释, 等效弹性模量的理论预测值与实验数据吻合良好.

关键词 聚合物亚微米纤维, 尺寸效应, 动力学实验, 应变梯度理论

聚己内酯(PCL)微纳米纤维不仅具有增强细胞黏附、诱导细胞生长的特性^[1], 同时还具备生物相容性和生物可降解性, 使该材料广泛应用于制备微纳米生物支架^[2]. 静电纤维制造技术在制备微纳米纤维材料的应用上, 技术较为成熟, 应用也较普遍^[3-5], 能够制备数十纳米至数微米直径的 PCL 纤维^[6-8], 也可制备出超细纤维膜、无纺布等结构^[9,10]. 由微纳米纤维构成的微纳米生物支架可作为细胞体外培养的良好载体, 而支架能否承载细胞生长时的生理应力, 需要从构成支架的单根纤维入手, 对其力学性能进行测量. 一些学者通过拉伸和三点弯曲实验^[11,12], 测量了单根纤维的杨氏模量, 但在支架材料的实际应用中, 细胞迁移、培养液流动等都会导致纤维的振动, 因此仅通过静力学实验的方法进行测量并不全面, 纤维动态力学性能的研究成为学者们关注的焦点. 本文通过自组装的振动实验平台对单根 PCL 亚微米纤维的动力学性能进行了测量.

1 实验部分

1.1 实验样品的制备

PCL 是一种由生物可降解聚合物构成的准晶体材料, 熔点(T_m)为 59 ~ 64 °C, 玻璃化温度(T_g)为 -60 °C, 质量密度为 1.145 g/cm³. PCL 的重复结构单元有 5 个非极性亚甲基(-CH₂-)和一个极性酯基(-COO-), 分子结构式如图 1 所示. 这样的结构使得 PCL 具有很好的柔韧性和可加工性,

其力学性能与聚烯烃相似, 同时生物工程应用中, PCL 具有良好的生物相容性, 可以和多种聚合物材料混合使用制备支架材料, 用作细胞载体在体外培养并植入人体内, 同时由于 PCL 在生物体内的降解速度较慢, 也可作为药物植入载体, 对药物实现控制释放, 具有广泛的适用和药用价值, 是生物医学和组织工程领域的首选材料之一.

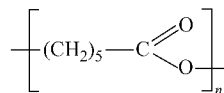


Fig. 1 The chemical structure of PCL

静电纺丝实验方法中, 需要将实验样品制备成溶液形式, 因此有机溶剂的选取是样品溶液能否成功制备成微纳米纤维的关键因素之一. 本文选取二氯甲烷(DCM) (Fisher Scientific)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF) (Merck) 的混合有机溶液作为溶剂, DCM 能够使溶液具有一定的黏性, 而加入 DMF 使溶液具有一定的导电性, 同时控制 DCM 和 DMF 的重量比例为 4:1 (*W*:*W*). 将 PCL (平均分子量为 8×10^4) (Aldrich) 颗粒溶解在 DCM 和 DMF 的混合有机溶液中, 为使 PCL 颗粒充分溶解, 使用电磁搅拌棒搅拌 12 h 以上, 配制好的溶液通过静电纺丝技术制备微纳米纤维^[13,14]. 本文使用的静电纺丝法装置由 4 部分组成, 实验装置示意图如图 2 所示^[12]. 一个高压静电发生器, 一个步进电机, 一个顶部带有小孔装有聚合物溶液

* 2008-09-04 收稿, 2008-11-17 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50873005)和广东科委项目(项目号 2007B090400123)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: sunliang@fudan.edu.cn; ray-han@pku.edu.cn

的注射器及一个金属收集屏, 高压静电发生器的两个电极一端放在聚合物溶液中, 另一端接在收集屏上.

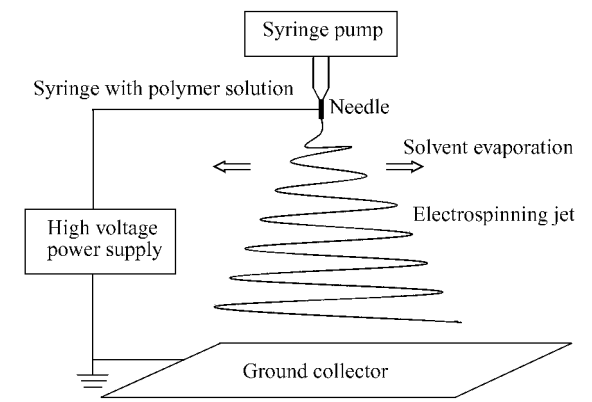


Fig. 2 The sketch of electrospinning method

通过控制和调节静电纺丝的实验参数, 能够制备直径在数十纳米至数微米之间的 PCL 纤维, 表 1 为本文静电纺丝实验中所采用的参数.

Table 1 Electrospinning parameters used for fabrication of PCL fibers	
Electrospinning parameters	Values
Voltage (kV)	15
Solution concentration (W/W)	10%
Humidity (%)	74 ± 4.1
Feed rate (mL/h)	0.6
Temperature (°C)	23 ± 1.4
Tip to collector distance (cm)	15 ± 0.1

1.2 单根 PCL 亚微米纤维的收集

传统的收集方法总是得到由纤维随机编织的席子(即电纺布), 如图 3 所示. 为收集并从中分离出单根 PCL 纤维进行振动实验, 本文制作了 3 种不同尺寸的中空装置联合收集: 中空导电框架, 宽度为 100 mm; 小型中空卡片, 宽度为 10 mm; 硅胶材料特制的微米级凹槽, 凹槽宽度为 0.1 mm 左右, 收集方法如下.

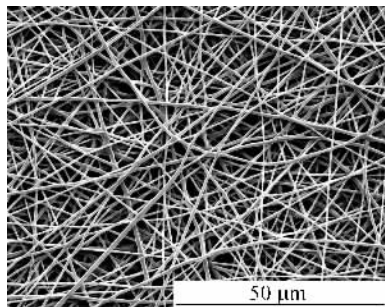


Fig. 3 SEM image of PCL non woven mats

将中空导电框架放置在电纺装置的收集平台

上, 一段时间后取出框架, 一些 PCL 纤维将搭在中空框架上, 使用强光源(Fiber-Lite, Dolan-Jenner)照射框架的中空部分, 确定导电框架上不与其它纤维粘联的单根 PCL 纤维位置; 为收集这些单根纤维, 制作若干两端贴有黏性胶条的小型中空卡片, 同时每个中空卡片下部连接有云母收集片. 小型中空卡片可以自由穿过导电框架的中空部分, 将确定了位置的单根纤维分离出来, 如图 4 所示.

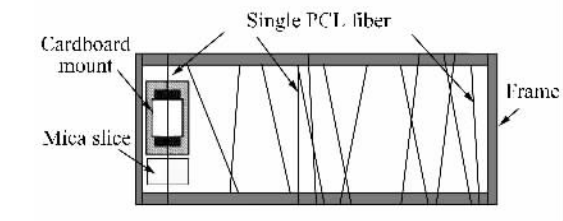


Fig. 4 The sketch of collecting single PCL fiber

分离出的单根纤维使用刀片机械切断的方法分为两部分, 收集在小型中空卡片上的部分纤维因两端贴有黏性胶条, 如图 5(a)所示, 机械切断不会使纤维发生形变. 而收集在云母片上的部分纤维长径比超过千倍, 并且纤维表面具有一定的黏性, 可粘连在云母片表面, 机械切断仅对收集在云母片端部纤维的截面形状有影响, 而对收集在云母片中部纤维的截面形状影响很小, 因此我们选用云母片中部的纤维, 对其直径进行测量. 同时两部分纤维距离很近, 且截取自同一根纤维, 可认为直径近似相等, 单根纤维的直径可以通过测量收集在云母片上的部分得到. 收集在中空卡片上的单根纤维, 因长度过长, 为进行振动实验, 需进一步将其转放在硅胶材料特制的微米级凹槽表面, 如图 5(b), 凹槽的横截面为方形, 宽度和深度均为 0.1 mm, 而硅胶材料的黏性可直接固定纤维的两端, 形成梁状结构.

收集在云母片上的纤维使用 AFM(Dimension 3100, Veeco)测量其直径, 如图 5(c). AFM 扫描图像显示, 收集在云母片表面纤维的横截面为椭圆形, 如图 6 所示, 需要对纤维的直径进行修正, 计算并推导出纤维的等效直径 $D_{\text{equ}}^{[16]}$.

1.3 实验方法及过程

将压电片(PZT)固定在凹槽的侧面, 并使用信号发生器驱动压电片在水平方向上振动, 从而带动 PCL 纤维振动, 而光学显微镜(DC500, Leica)的观测方向为垂直方向, 因此通过光学显微镜连

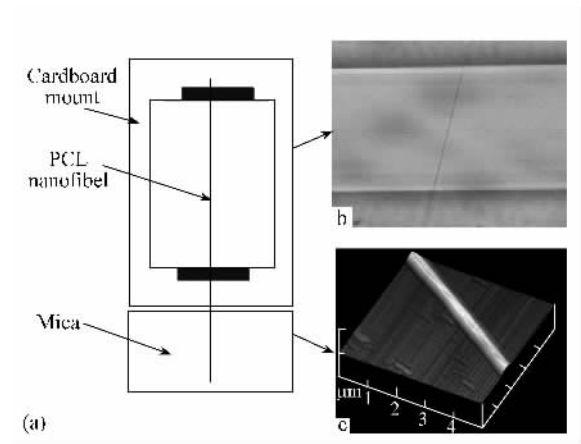


Fig. 5 (a) Collecting the single PCL fiber on the cardboard and mica; (b) Upper fiber was placed on the surface of micro-channel groove; (c) Lower fiber was used for measuring diameter by AFM

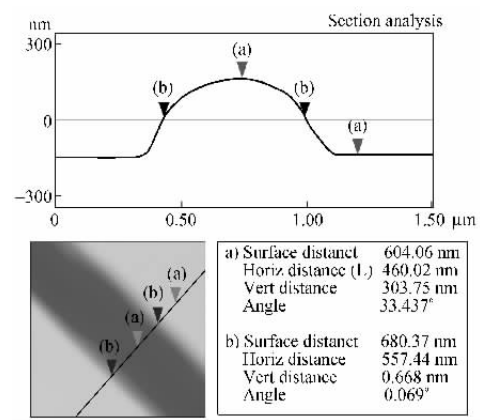


Fig. 6 The ellipsoidal cross-section and the measurement of the diameter on mica

接的计算机可观测到纤维的振动情况及振幅的变化,实验装置如图 7.

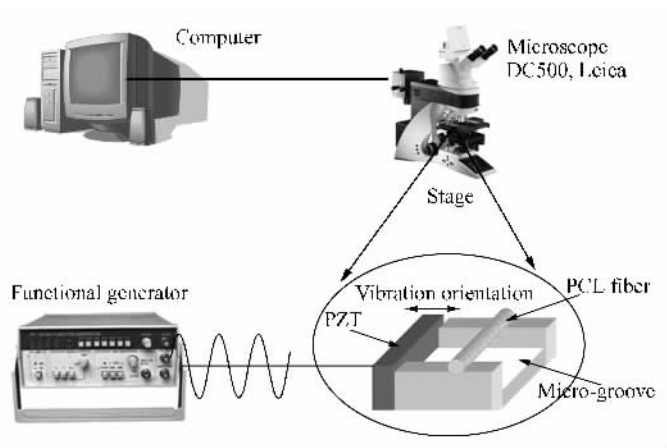


Fig. 7 The experimental device of PCL fiber vibration

对信号发生器进行扫频操纵,扫频过程从低到高进行,通过观测振幅的变化找到纤维梁的一阶共振频率,如图 8 所示.

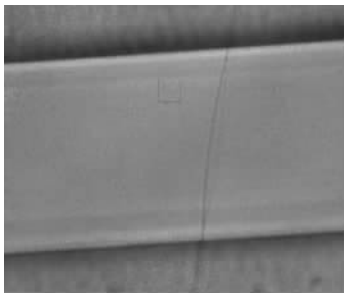


Fig. 8 The vibration image of the first resonant frequency

2 结果和讨论

通过振动理论的简支梁模型,忽略阻尼的影响,得到梁的一阶共振频率值 ω_1 与 PCL 纤维弹

性模量 E 的关系式.

$$\omega_1 = \frac{\pi^2}{L^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}} \quad (1)$$

其中 ρ, L, A, I 分别为 PCL 纤维梁的质量密度、长度、横截面积和惯性矩,并使用等效直径 D_{equ} 计算 A, I 的值.实验结果如图 9 所示,PCL 亚微米纤维的弹性模量随着纤维直径的减小显著增加,表现出较强的尺寸效应,当纤维的直径大于 400 nm 时,弹性模量稳定在 150 MPa 左右,这也和 Lim 等的较大直径 PCL 纤维的拉伸实验结果一致^[12],其实验结果表明“PCL 纤维的轴向拉伸弹性模量为 (120 ± 30) MPa,实验得到的杨氏模量随直径变化不明显”.因此本文认为是振动弯曲过程中应变梯度的贡献产生了实验看到的尺寸效应,并且定义轴向拉伸实验的弹性模量为 $E_0 = 150$ MPa.引入应变梯度弹性理论的高阶能量项^[15]及其振动模

型^[16], 等效弹性模量 E 可用如下方程表达.

$$E = E_0(1 + p_{SC}) \tag{2}$$

其中 $p_{SC} = Al_{eff}^2/(1 + \nu)I$ 为应变梯度的影响项, ν 为泊松比, l_{eff} 为等效尺度参数. 采用式对实验数据进行分析, 发现当 l_{eff} 等于 75 nm 时, 等效弹性模量曲线与实验数据趋势吻合, 如图 9 所示, 拟合

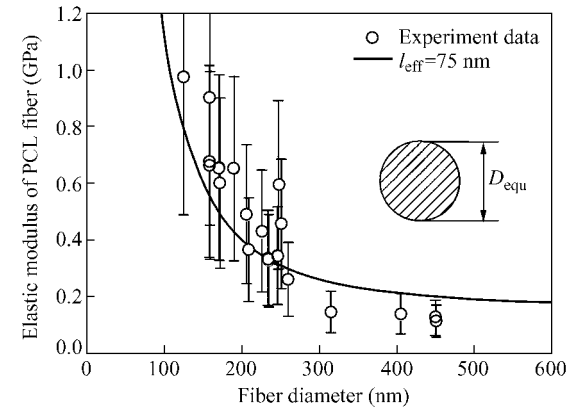


Fig. 9 Elastic modulus varying as a function of the PCL fiber's diameter

结果用实线画出, 当 PCL 纤维的直径大于 400 nm 时, 等效弹性模量 E 趋于轴向拉伸实验得到的杨氏模量 E_0 .

3 结论

使用静电纺丝技术制备了直径变化范围在 100 ~ 500 nm 的 PCL 亚微米纤维. 并通过光学显微镜和压电片联用成功对 PCL 亚微米纤维进行了振动实验, 实验结果显示纤维的弹性模量随纤维直径的减小而显著增加, 表现出明显的尺寸效应. 通过引入应变梯度理论的振动模型和尺度相关的材料参数, 对纤维振动实验发现的尺寸效应进行解释, 发现当长度尺度参数等于 75 nm 时, 等效弹性模量的理论预测值与实验数据吻合良好, 而当纤维直径大于 400 nm 时, 应变梯度效应可忽略, 等效弹性模量趋向于轴向拉伸实验得到的弹性模量.

REFERENCES

1 Ma Z, Kotaki M, Inai R, Ramakrishna S. Tissue Engineering, 2005, 11(1-2): 101 ~ 109

2 Jin Kun(靳 昆), Jia Yongtang(贾永堂), Shen Xinyuan(沈新元). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2008, 36: 192 ~ 196

3 Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, Ramakrishna S. Composites Science and Technology, 2003, 63: 2223 ~ 2253

4 Li W J, Laurencin C T, Catterson E J, Tuan R S, Ko F K. Journal of Biomedical Materials Research, 2002, 60(4): 613 ~ 621

5 Reneker D H, Chun I. Nanotechnology, 1996, 7: 216 ~ 223

6 Zhang Lu(张璐), Wu Hui(伍晖), Shi Yiping(施一平), Fang Zhuangxi(方壮熙), Hu Ping(胡平). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (4): 549 ~ 554

7 Shi Tiejun(史铁钧), Zhou Yubo(周玉波), Liao Ruogu(廖若谷), Wang Hualin(王华林). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (5): 760 ~ 763

8 Huang Z M, Zhang Y Z, Ramakrishna S, Lim C T. Polymer, 2004, 45(15): 5361 ~ 5368

9 Zhang Chunxue(张春雪), Yuan Xiaoya(袁晓燕), Wu Lili(邬丽丽), Sheng Jin(盛京). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (2): 294 ~ 297

10 Liao Ruogu(廖若谷), Shi Tiejun(史铁钧), Zhou Yubo(周玉波), Wang Hualin(王华林). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (2): 345 ~ 349

11 Tan E P S, Lim C T. Applied Physics Letters, 2004, 84(9): 1603 ~ 1605

12 Tan E P S, Ng S Y, Lim C T. Biomaterials, 2005, 26: 1453 ~ 1456

13 Deitzel J M, Kleinmeyer J D, Hirvonen J K, Tan N C B. Polymer, 2001, 42: 8163 ~ 8170

14 Li Yan(李岩), Huang Zhengming(黄争鸣). Chinese Polymer Bulletin(高分子通报), 2006, (5): 12 ~ 19

15 Lam D C C, Yang F, Chong A C M, Wang J, Tong P J. Mech Phys Solids, 2003, 51: 1477 ~ 1508

16 Sun L, Han R P S, Wang J, Lim C T. Nanotechnology, 2008, 19(45): 455706-1 ~ 8

A DYNAMIC INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF A
SINGLE-STRAND, ELECTROSPUN PCL SUB-MICRO FIBER

SUN Liang¹, WANG Jun², HAN Ray Peng Siew³

(¹ Department of Mechanics & Engineering Science, ² Department of Material Science, Fudan University, Shanghai 200433)

(³ Department of Advanced Materials & Nanotechnology, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The polymer micro- or nano- fibers have been rapidly gaining popularity as a construction matrix for tissue engineering scaffolds. This paper presents a dynamic investigation of the poly(ϵ -caprolactone)(PCL) sub-micro fibers with diameters ranging from 100 nm to 500 nm by electrospinning method. To obtain the dynamic properties, the fiber was placed on a surface which had a groove of 100 μ m width, and the experiments using a functional generator and piezo-tablet were conducted on a vibrating single-strand fiber. The amplitude and driving frequency can be observed by using the ultra-high optical microscope and functional generator respectively. Additionally, since the dynamic property is highly sensitive to the fiber diameter, and real fibers have an ellipsoidal cross-section, it is necessary to correct the experimental data. The equal diameter is defined and the value can be measured by using the AFM equipment. The elastic modulus can be obtained when the PCL fiber beam arrived at its first resonant frequency. Our measurements show that its elastic modulus exhibits an inverse size dependency with the fiber diameter. The elastic modulus of the fiber increased obviously when its diameter was reduced past a threshold size. A dynamics-based strain gradient model was presented to correlate with the experimental data, and it appeared to explain the phenomenon quite accurately.

Keywords Polymer sub-micro fibers, Size-dependency, Dynamics experiments, Strain gradient theory