

# 有序 PEO/PHB 核壳超细纤维的制备及性能

Preparation and properties of ordered core(PEO)-shell(PHB) microfiber

杜江华<sup>1,2,3</sup>, 杨婷婷<sup>1</sup>, 郭生伟<sup>1,2,3</sup>, 喻迎春<sup>1</sup>

(1 北方民族大学 材料科学与工程学院, 银川 750021;

2 工业废弃物循环利用及先进材料国际科技合作基地, 银川 750021;

3 北方民族大学 高分子材料及制造技术重点实验室, 银川 750021)

DU Jiang-hua<sup>1,2,3</sup>, YANG Ting-ting<sup>1</sup>, GUO Sheng-wei<sup>1,2,3</sup>, YU Ying-chun<sup>1</sup>

(1 School of Materials Science & Engineering, North Minzu University, Yinchuan

750021, China; 2 International Scientific & Technological Cooperation Base of

Industrial Waste Recycling and Advanced Materials, Yinchuan 750021, China;

3 Key Laboratory of Polymer Materials and Manufacturing Technology,

North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

**摘要:** 以聚氧乙烯(PEO)/氯仿溶剂为核层纺丝液, 聚 $\beta$ -羟基丁酸酯(PHB)/氯仿溶剂为壳层纺丝液, 通过同轴静电纺丝技术和高速旋转接收辊制备了有序排列的 PEO/PHB 核壳超细纤维。采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、差示扫描量热仪(DSC)、热重分析仪(TGA)、X 射线衍射仪(XRD)和动态热机械分析仪(DMA)对制备的 PEO/PHB 核壳超细纤维膜的表面形貌、核壳结构、热性能、结晶性能和力学性能进行表征。结果表明: 实验制备的 PEO/PHB 纤维具有显著的核壳结构, 纤维排列有序, 纤维平均直径为  $0.57 \sim 1.27 \mu\text{m}$ ; PEO/PHB 核壳超细纤维晶体结构中含有组分 PHB 的  $\alpha$  型晶体和组分 PEO 的单斜晶体; 增加纺丝电压, 纤维直径减小, 结晶度先增大后减小; 增加推注速度, 纤维直径增大, 结晶度先增大后减小; 增加收集距离, 纤维直径先减小后增大, 结晶度先增加后减小。改变单一纺丝条件, 在纺丝电压 18 kV 或推注速度  $0.07 \text{ mm/min}$  或收集距离 8 cm 的条件下所制备的纤维膜均具有较高的力学性能; 与纯 PHB 纤维和纯 PEO 纤维比较, 有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维中各组分热学稳定性均有所提高。

**关键词:** 聚氧乙烯; 聚 $\beta$ -羟基丁酸酯; 核壳超细纤维; 力学性能; 热性能

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000282

**中图分类号:** TQ342 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)10-0123-09

**Abstract:** Ordered core(PEO)-shell(PHB) microfibers were prepared by coaxial electrostatic spinning technology and high-speed rotating receiving roller with polyoxyethylene (PEO)/chloroform solvent as core spinning solution and poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) (PHB)/chloroform solvent as shell spinning solution. The surface morphology, core-shell structure, thermal properties, crystallization properties and mechanical properties of core(PEO)-shell(PHB) microfiber film were characterized and analyzed by SEM, TEM, DSC, TGA, XRD and DMA. The results show that PEO/PHB microfiber has remarkable core-shell structure; fiber arranges in the same direction and the average diameter are  $0.57\text{--}1.27 \mu\text{m}$ ; the crystal structure of core(PEO)-shell(PHB) microfiber includes  $\alpha$ -type crystal of PHB and monoclinic crystal of PEO; when the spinning voltage is increased, the diameter of the fiber decreases, and the crystallinity increases first and then decreases; the fiber diameter increases with the increase of injection speed, and the crystallinity first increases and then decreases; with the increase of the collection distance, the fiber diameter first decreases and then increases, and the crystallinity first increases and then decreases. By changing the single spinning condition, the corresponding fiber films with the spinning voltage of 18 kV, the push velocity of  $0.07 \text{ mm/min}$  and the collection distance of 8 cm all have high mechanical properties. Compared with pure PHB fiber and PEO fiber, the thermal

stability of each component in ordered core(PEO)-shell(PHB) microfiber is improved.

**Key words:** polyoxyethylene; poly ( $\beta$ -hydroxybutyrate); core-shell microfiber; mechanical property; thermal property

超细纤维是指直径在  $5\ \mu\text{m}$  以下的纤维<sup>[1]</sup>,因其独有的尺寸效应所赋予的高比表面积等特殊性能而被广泛应用于生物医用材料<sup>[2]</sup>、吸附过滤材料<sup>[3]</sup>、复合材料<sup>[4]</sup>等领域。同轴静电纺丝是将传统静电纺丝装置的单轴喷嘴口改为同心轴复合喷嘴口而发展起来的一种制备微纳米纤维的技术,该法可简便地制备组成不同、结构多样(如核壳结构<sup>[5]</sup>、中空结构<sup>[6]</sup>、多孔结构<sup>[7]</sup>等)及性能可调的超细纤维,因而受到广泛关注。以核壳纤维为例,通过调控核壳组成,纤维的壳层可被赋予良好的生物相容性、感光性等,纤维核层则具备良好的力学性能<sup>[8]</sup>;当核层载入生物、化学、光学或电化学活性物质后,核壳结构纤维可被赋予药物控制释放、催化、传感等功能<sup>[9]</sup>。因此,具有核壳结构的超细纤维在组织工程、药物包覆、催化等领域有潜在的应用价值。

聚  $\beta$ -羟基丁酸酯(PHB)是一种具有良好生物降解性、生物相容性和压电性的聚酯材料<sup>[10]</sup>,在组织工程<sup>[11]</sup>、光学材料<sup>[12]</sup>等领域有着潜在的广泛应用。然而 PHB 热稳定性差、脆性大、亲水性不足等限制了其在医用领域的应用。为此,研究者多将 PHB 与其他生物高分子通过溶液共混的方式形成均相的溶液体系,然后采用静电纺丝技术制备出具有一定特性的 PHB 基共混超细纤维,但通过同轴电纺技术制备有序排列、热性能和力学性能优异的 PHB 基核壳超细纤维少有报道。

聚氧乙烯(PEO)是一种亲水性非降解高分子,具有良好的生物相容性、低毒性和柔韧性,且低浓度的 PEO 溶液也有较高的黏性和高度可纺性<sup>[13]</sup>。因此,本工作拟采用同轴静电纺丝装置和高速旋转接收辊制备有序排列的韧性 PEO/PHB 核壳超细纤维,研究纺丝工艺条件对纤维形貌、结晶度、热性能和力学性能的影响规律,为纤维进一步应用于复合材料及生物医用领域打下基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

PHB:  $\overline{M}_w = 4 \times 10^5$ , PDI = 2.2, 西北大学提供; PEO:  $\overline{M}_w = 1.5 \times 10^6$ , PDI = 1.7, 上海树脂研究所; 三氯甲烷:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 PEO/PHB 核壳超细纤维的制备

以三氯甲烷为溶剂,分别配制质量分数为 2.5% 的 PHB 纺丝溶液和质量分数为 1% 的 PEO 纺丝溶

液。采用 SS-2535DD 同轴静电纺丝设备,制备纯 PHB 纤维、纯 PEO 纤维、PHB/PEO 共混纤维和 PEO/PHB 核壳超细纤维。纺丝条件:针头规格 22 G/17 G(22G:内径 0.41 mm,外径 0.72 mm;17 G:内径 1.01 mm,外径 1.49 mm),纺丝温度 35  $^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度 50%,接收辊转速 2800 r/min,纺丝时间 4 h,纺丝电压 12~18 kV,推注速度 0.04~0.07 mm/min,收集距离 8~14 cm。

### 1.3 表征及性能测试

#### 1.3.1 纤维形貌表征

利用 SSX-550 场发射扫描电子显微镜观察纤维膜的表面形貌,并利用 image-j 图像处理软件测定纤维直径,每个纤维样品至少测量 50 组数据计算平均直径。利用 HT7700 透射电镜观察 PEO/PHB 纤维膜的核壳结构。

#### 1.3.2 纤维热性能测试

采用 Q20 差示扫描量热仪(DSC)对纤维的热特征温度进行分析,测试条件为  $\text{N}_2$  氛围,测试温度 -30~190  $^{\circ}\text{C}$ ,升温速率 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。使用 Q50 热重分析仪对纤维进行热失重分析,测试条件为  $\text{N}_2$  氛围,测试温度 30~500  $^{\circ}\text{C}$ ,升温速率 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

#### 1.3.3 纤维结晶性能测试

利用 XRD-6000X 进行 XRD 测试,扫描速度 2 $^{\circ}/\text{min}$ ,扫描范围 5 $^{\circ}$ ~40 $^{\circ}$ ,利用 jade6 数据分析软件采用分峰拟合法计算纤维膜的结晶度。

#### 1.3.4 纤维力学性能测试

使用 Q800 动态热机械分析仪在薄膜拉伸模式下测量纤维膜的力学性能。纤维膜样品大小为 15 mm $\times$ 10 mm,厚度约为 0.06 mm,每个纤维膜取 5 个样品,拉伸速率为 1 mm/min,拉伸测试在室温条件下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有序 PEO/PHB 核壳超细纤维制备的可行性研究

在同轴电纺中,壳层与核层溶液体系的相容性、壳层与核层流体各自的流速、溶剂的挥发性和核层与壳层流体的黏度是制备核壳超细纤维的关键因素<sup>[14]</sup>。为此,实验在本课题组电纺制备 PHB 纤维、PEO 纤维及 PHB/PEO 共混超细纤维的工作基础上,对有序 PEO/PHB 核壳超细纤维的制备进行了可行性研究,其制备工艺条件见实验部分 1.2。结果表明,通过优

化纺丝溶液组成及同轴电纺工艺条件,均可制备出有序排列的 PEO/PHB 核壳超细纤维。图 1 为其中一种工艺条件下制备的 PEO/PHB 核壳超细纤维形貌。从图 1(a)可以看出,纤维表面光滑、排列有序,经统计纤维的平均直径为 1.27  $\mu\text{m}$ 。从图 1(b)可以看出,

PEO/PHB 超细纤维有显著的亮区和暗区,呈现出明显的核壳结构;其中,暗区为纤维的核层,直径为 287 nm;亮区为纤维的壳层,直径为 627 nm;依照同轴电纺的条件,可认为核层对应的纤维组分为 PEO,壳层对应的纤维组分为 PHB。

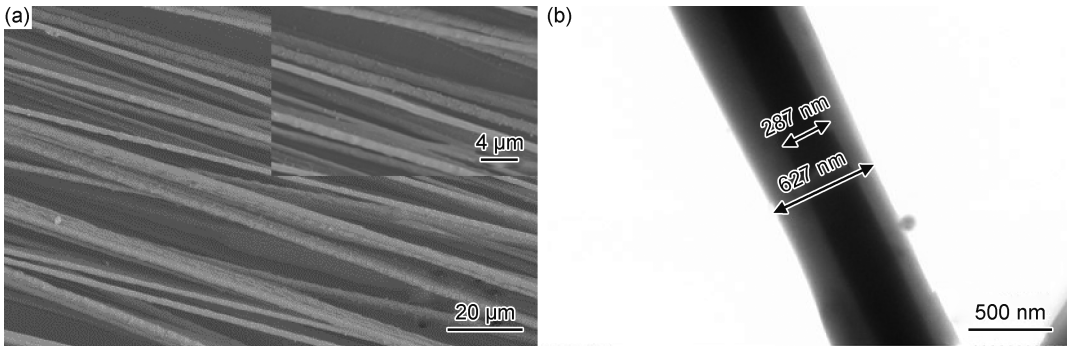


图 1 有序排列的 PEO/PHB 核壳超细纤维 SEM(a)和 TEM 照片(b)

Fig. 1 SEM(a) and TEM(b) images of ordered core(PEO)-shell(PHB) microfibers

2.2 纺丝工艺参数对有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维形貌的影响

2.2.1 纺丝电压对有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维形貌的影响

图 2 为单一改变电压制备的有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维的 SEM 照片。从图 2 可以看出,在实验所设电压条件下均能制备表面光滑、排列有序的

PEO/PHB 核壳超细纤维,且随着纺丝电压的增大,PEO/PHB 核壳超细纤维的直径逐渐减小(12, 14, 16, 18 kV 条件下制得纤维平均直径分别为 1.09, 0.87, 0.67, 0.57  $\mu\text{m}$ ),这是因为在其他工艺条件不变的条件下,纺丝电压增加,电场力逐渐增大,射流因获得更大的牵引力而得到充分拉伸,导致纤维直径随电压增大而减小。

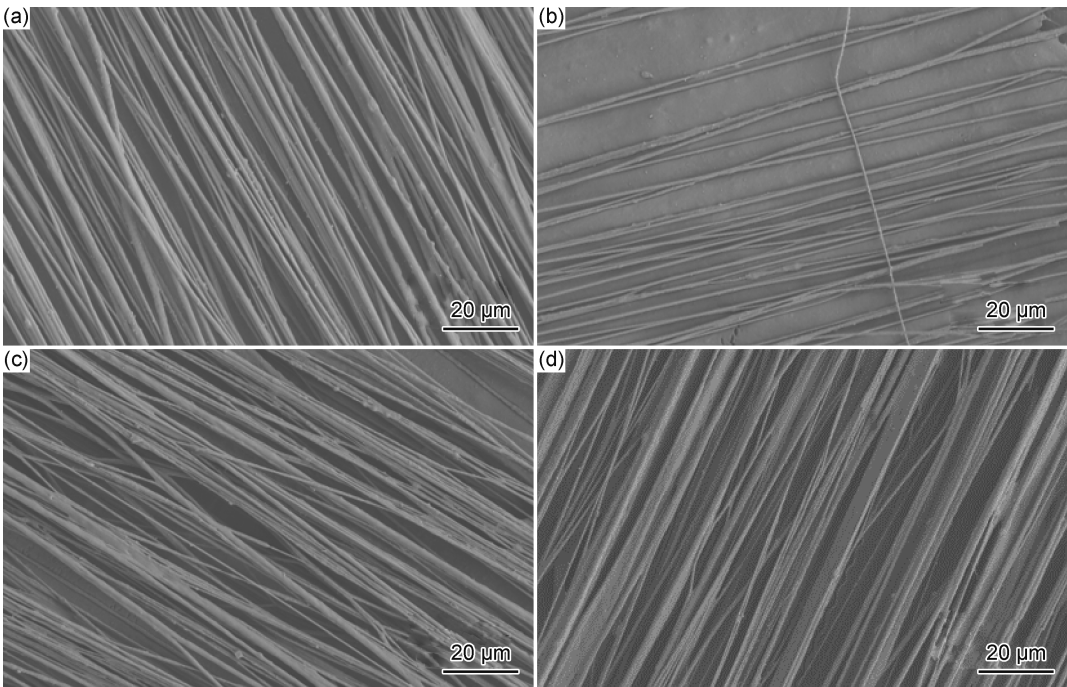


图 2 不同电压下制备的有序排列 PEO/PHB 核壳纤维 SEM 照片

(a) 12 kV; (b) 14 kV; (c) 16 kV; (d) 18 kV

Fig. 2 SEM images of ordered core(PEO)-shell(PHB) fibers prepared under different voltages

(a) 12 kV; (b) 14 kV; (c) 16 kV; (d) 18 kV



2.2.2 推注速度对有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维形貌的影响

图 3 是单一改变推注速度制备的有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维的 SEM 照片。从图中可以看出,在本实验所设推注速度条件下均能制备出表面光滑、排列有序的 PEO/PHB 核壳超细纤维,纤维直径随推

注速度的增加而增大(0.04, 0.05, 0.06, 0.07 mm/min 条件下制得纤维平均直径分别为 0.67, 0.81, 0.95, 1.27  $\mu\text{m}$ ),其原因是随推注速度增加,单位时间内喷出的射流量增大,单位纺丝液的电荷量减小,纺丝液射流受到的拉伸力减弱,因而,射流在牵伸过程中未能得到充分拉伸,其凝固的纤维直径变粗。

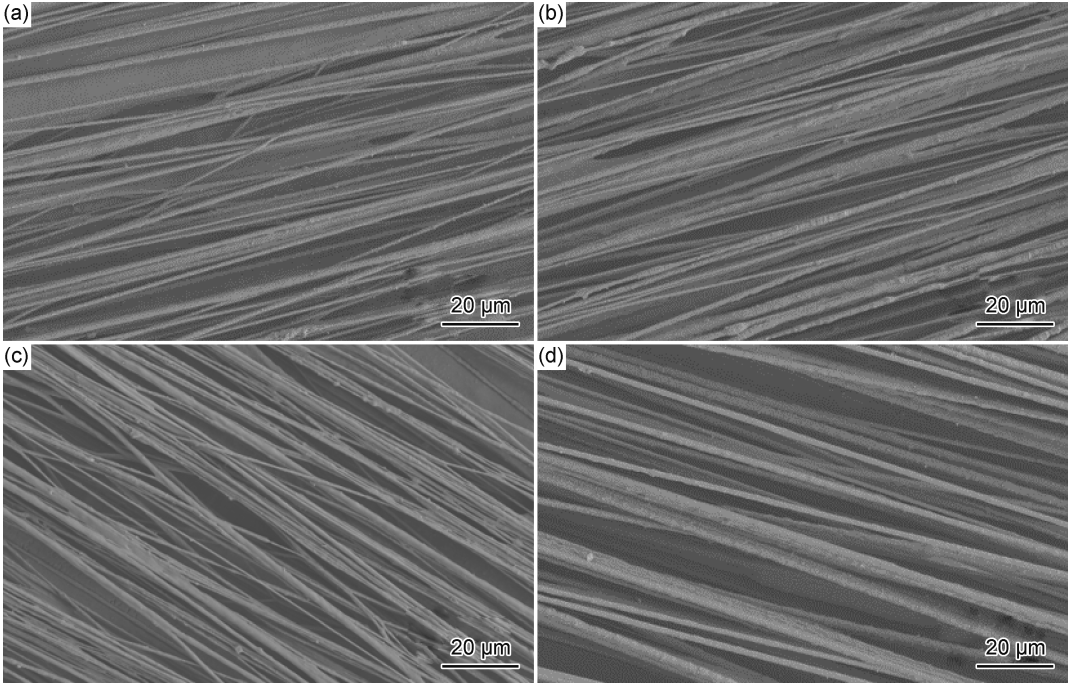


图 3 不同推注速度下制备的 PEO/PHB 核壳纤维 SEM 照片  
(a)0.04 mm/min;(b)0.05 mm/min;(c)0.06 mm/min;(d)0.07 mm/min

Fig. 3 SEM images of ordered core(PEO)-shell(PHB) fibers prepared under different push velocities  
(a)0.04 mm/min;(b)0.05 mm/min;(c)0.06 mm/min;(d)0.07 mm/min

2.2.3 收集距离对有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维形貌的影响

图 4 是单一改变收集距离而制备的有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维的 SEM 照片。从图中可以看出,在本实验所设收集距离条件下均能制备表面光滑、排列有序的 PEO/PHB 核壳超细纤维,且纤维平均直径随收集距离的增加先减小后增大(8, 10, 12, 14 cm 条件下制得纤维平均直径依次为 0.84, 0.60, 0.69, 1.07  $\mu\text{m}$ ),这是因为收集距离较小时,射流在纺丝过程中因拉伸时间较短而不能得到充分拉伸,纤维直径较粗;随着收集距离增加,射流的拉伸程度逐渐加大,纤维直径逐渐减小;但是收集距离超过临界值后,随着收集距离的增加,电场强度减弱,纺丝液射流受到的拉伸作用减弱,纤维直径变粗。

2.3 纺丝工艺参数对有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维结晶度的影响

图 5 为在相同纺丝工艺条件下,制备的纯 PHB 纤

维、纯 PEO 纤维、有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维、PEO/PHB 共混纤维的 XRD 图。从图 5 中可以看到,纯 PEO 纤维在  $2\theta$  值为  $19.3^\circ$  处出现明显的特征晶体衍射峰,可认定为 PEO 的单斜晶体<sup>[15]</sup>;纯 PHB 纤维在(020),(110),(130),(040)晶面上分别观察到  $2\theta$  值为  $13.5^\circ, 16.9^\circ, 25.6^\circ, 26.7^\circ$  的晶体衍射峰,可认定为 PHB 的螺旋片层的  $\alpha$  型晶体<sup>[16]</sup>,另外,在  $2\theta$  值为  $19.7^\circ$  处可观察到一弱衍射峰,该峰为 PHB 的平面锯齿形的  $\beta$  型晶体, $\beta$  型晶体的存在表明在  $\alpha$  型晶体间的无定形区域内的大分子链受到较大程度的拉伸取向<sup>[17]</sup>;有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维在  $2\theta$  为  $19.3^\circ, 13.46^\circ, 16.9^\circ$  处出现特征衍射峰,其峰位置与纯 PEO 纤维和纯 PHB 纤维的特征峰位置一一对应,说明 PEO/PHB 核壳超细纤维包含了组分 PHB 的  $\alpha$  型晶体和组分 PEO 的单斜晶体;作为核层的 PEO 纺丝溶液和作为壳层的 PHB 纺丝溶液是两相体系,两相之间不发生扩散和混溶,因而,PHB 与 PEO 可在各自



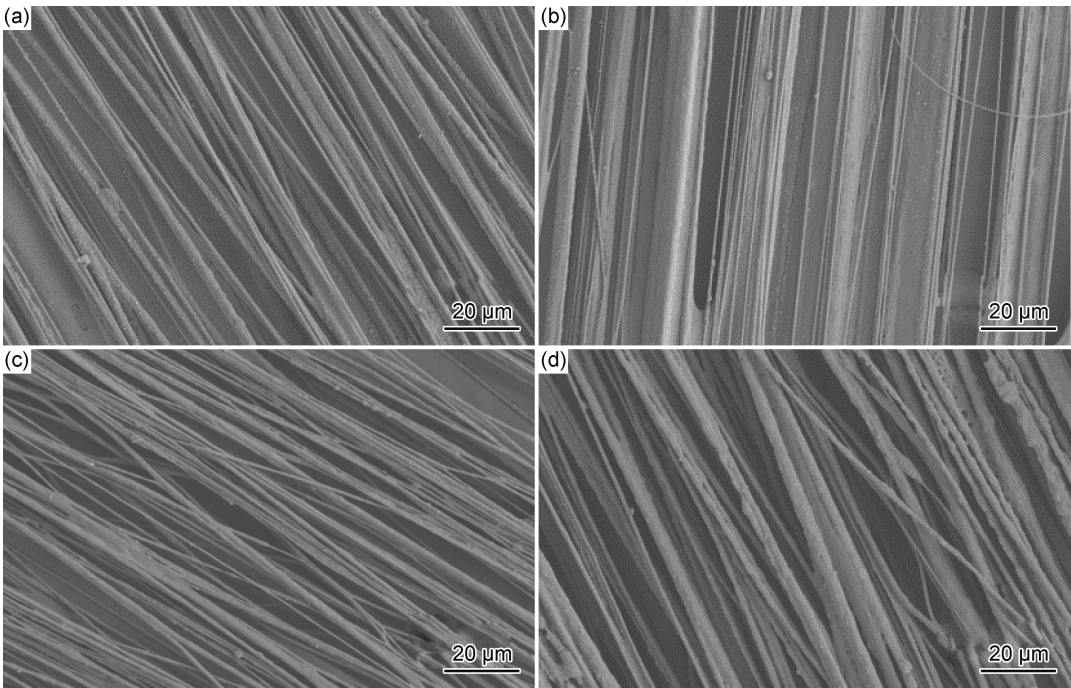


图 4 不同收集距离下制备的 PEO/PHB 核壳纤维 SEM 照片  
(a)8 cm;(b)10 cm;(c)12 cm;(d)14 cm

Fig. 4 SEM images of ordered core(PEO)-shell(PHB) fibers prepared under different collection distances  
(a)8 cm;(b)10 cm;(c)12 cm;(d)14 cm

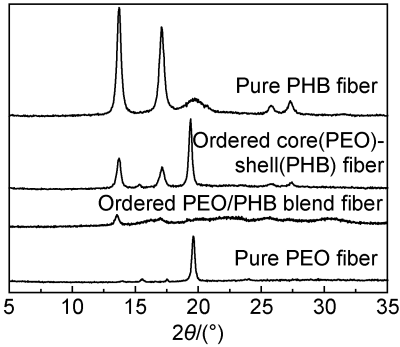


图 5 不同纤维膜样品的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of different fiber film samples

的相态结晶。此外,纤维中未观测到  $\beta$  型晶体的衍射峰,可能是由于 PEO 组分在  $2\theta$  为  $19.3^\circ$  处有相对较强的衍射峰掩盖了 PHB 在  $2\theta$  为  $19.7^\circ$  处相对弱的衍射峰。

为进一步说明同轴电纺丝制备的 PEO/PHB 纤维的核壳结构对其结晶度的影响,实验采用相同的纺丝工艺条件制备了 PEO/PHB 共混纤维。从 XRD 图谱中看出,PEO/PHB 共混纤维在  $2\theta$  为  $13.46^\circ$ ,  $16.9^\circ$  处出现弱的组分 PHB 的特征衍射峰,而未检测到组分 PEO 的特征衍射峰,这是由于在均相的 PEO/PHB 共混纺丝液中,PHB 的非晶部分和 PEO 之间具有较好的相容性,使其两相之间发生了扩散和混溶,因而在单轴电纺过程中,随着溶剂的快速挥发,两种组分的结

晶均受到相互影响,其各组分结晶程度均下降<sup>[18]</sup>。这表明在相同的纺丝工艺条件下,同轴电纺制备的 PEO/PHB 纤维和单轴电纺制备的 PEO/PHB 共混纤维具有不同的纤维结构,因而 XRD 图谱的组分特征峰的强度也有明显的差异。

2.3.1 电压对有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维结晶度的影响

图 6 为单一改变电压条件而制备的有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维的 XRD 图谱和结晶度变化趋势图。从图中可以看出,制备的纤维中均含有组分 PHB 的  $\alpha$  型晶体和组分 PEO 的单斜晶体;同时,纤维的结晶度随纺丝电压的增大而呈现先增大后降低的趋势。这是因为随着纺丝电压增加,电场强度逐渐增大,纺丝液射流所受拉伸力增大,使得纤维的拉伸更充分,更有利于纤维结晶;当电压继续增至一个较高的阈值时,由于射流拉伸的相互黏滞作用和表面张力使得泰勒锥失稳,进而减弱了对纤维的轴向拉伸,所以纤维的结晶度有降低的趋势。

2.3.2 推注速度对有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维结晶度的影响

图 7 为单一改变推注速度制备的有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维的 XRD 图谱和结晶度变化趋势图。从图中可以看出,制备的纤维中均含有组分 PHB 的  $\alpha$  型晶体和组分 PEO 的单斜晶体。有序排列

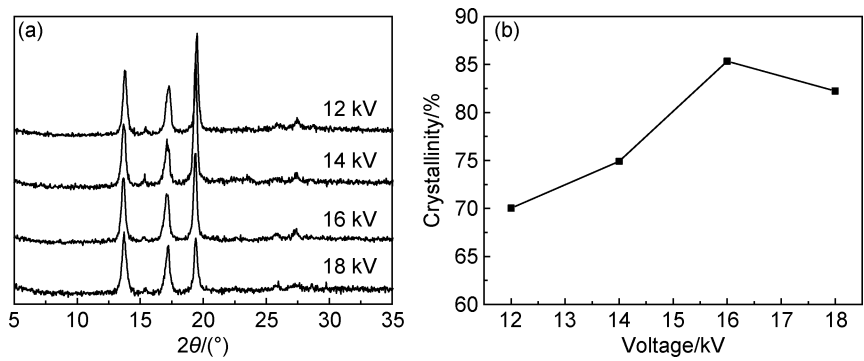


图 6 不同电压下制备的有序排列 PEO/PHB 核壳纤维 XRD 图谱(a)和结晶度变化趋势图(b)  
Fig. 6 XRD(a) and trends of crystallinity(b) of ordered core(PEO)-shell(PHB) fibers prepared at different voltages

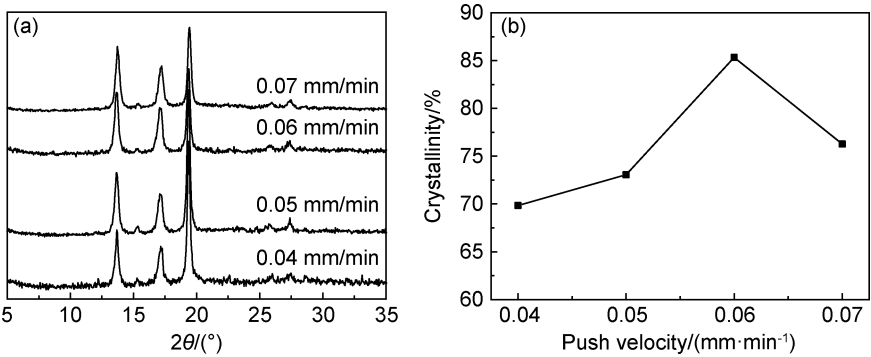


图 7 不同推注速度下制备的有序排列 PEO/PHB 核壳纤维 XRD 图谱(a)和结晶度变化趋势图(b)  
Fig. 7 XRD(a) and trends of crystallinity(b) of ordered core(PEO)-shell(PHB) fibers prepared at different push velocities

PEO/PHB 核壳超细纤维的结晶度随着推注速度的增加呈现先增大后减小的趋势。对同轴电纺,壳层溶液受到电场力的牵伸,而核层溶液只受到壳层溶液黏性摩擦力的作用<sup>[19]</sup>,提高核层和壳层的推注速度,PHB 壳层溶液施加于 PEO 核层溶液的摩擦作用增强,从而增加了 PEO 大分子的拉伸程度,导致核层组分 PEO 的结晶度增大。分析图 7,组分 PHB 的特征峰强度几乎不随推注速度的增加而改变,但组分 PEO 的特征峰强度随推注速度的增加而增强,因而核壳纤维的整体结晶度随推注速度的增加而提高。当推注速度达到 0.07 mm/min,在电压不变的情况下,单位 PHB 纺丝液

2.3.3 收集距离对有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维结晶度的影响

图 8 为单一改变收集距离制备的有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维的 XRD 图谱和结晶度变化趋势图。从图中可以看出,制备的纤维中均含有组分 PHB 的  $\alpha$  型晶体和组分 PEO 的单斜晶体。随着收集距离

的增加,纤维的结晶度先增加后减小。在固定电压的条件下,因收集距离增大,电场强度下降,一方面纺丝液射流所受拉伸力降低而不利于纤维的结晶,另一方面射流所受拉伸时间因收集距离增大而延长则利于纤维的结晶,因而有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维的结晶度先增大后减小是两方面综合作用的结果。

2.4 有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维热学性能分析

实验以相同工艺条件制备了纯 PHB 纤维、纯 PEO 纤维、有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维,图 9 是 3 种纤维膜的 DSC 和 TGA 曲线。从图中可以看出,有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维与纯 PHB 纤维、纯 PEO 纤维的熔融温度在实验误差范围内无差异,但有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维的熔限比纯 PHB 纤维和纯 PEO 纤维的窄,其原因是有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维的结晶完善程度较纯 PHB 纤维和纯 PEO 纤维有所提高。有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维的热失重曲线热分解台阶明显断开,说明有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维中壳层和核层分界明显;有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维中 PEO 组分的热分解速率较纯 PEO 纤维的热分解速率变缓,这是因为 PEO 组分被包覆在纤维内部,纤维中的

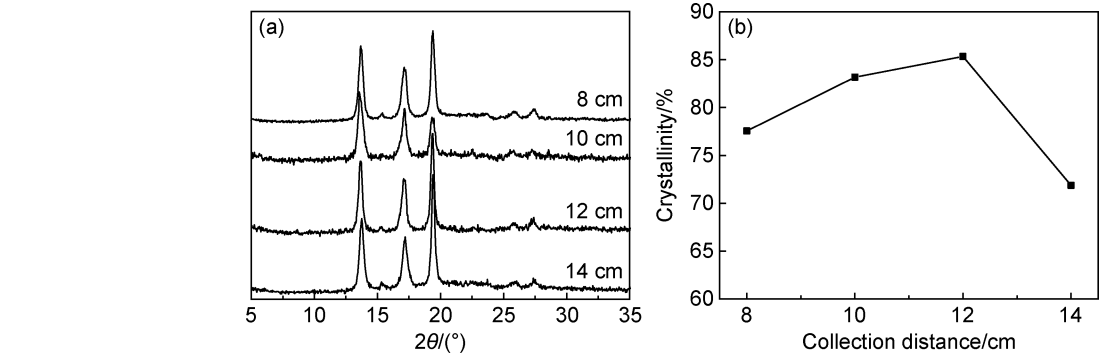


图 8 不同收集距离下制备的有序排列 PEO/PHB 核壳纤维 XRD 图谱(a)和结晶度变化趋势(b)

Fig. 8 XRD(a) and trends of crystallinity(b) of ordered core(PEO)-shell(PHB) fibers prepared at different collection distances

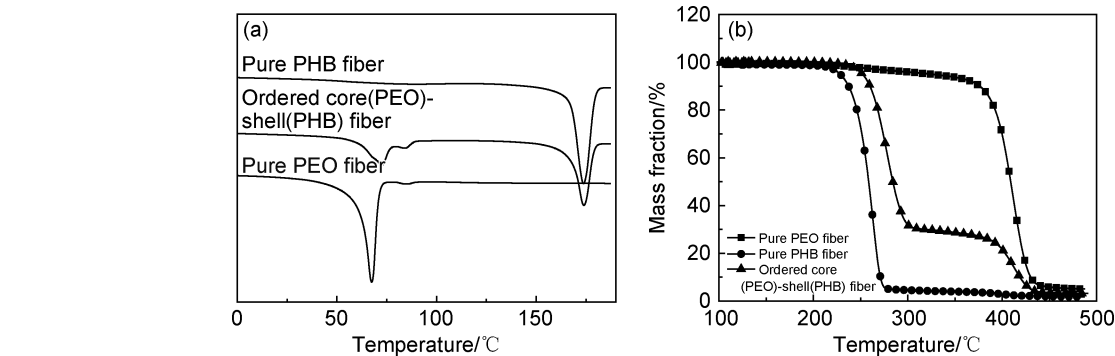


图 9 有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维的 DSC(a)曲线和 TGA 曲线(b)

Fig. 9 DSC(a) and TGA(b) curves of ordered core(PEO)-shell(PHB) ultrafine fibers

PHB 组分炭化后,其形成的碳层对 PEO 组分起到了隔热作用。有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维中 PHB 组分和 PEO 组分的分解温度较纯 PHB 纤维和纯 PEO 纤维的分解温度有所提高,说明有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维的热稳定性较好。

2.5 纺丝工艺参数对有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维膜力学性能的影响

2.5.1 纺丝电压对有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维膜力学性能的影响

图 10 为单一改变电压制备的有序排列 PEO/

PHB 核壳超细纤维膜的应力-应变曲线和 TGA 曲线。从图中可以看出,曲线呈现出明显的弹性阶段、屈服阶段和应力强化阶段,其中 12, 14 kV 和 16 kV 对应的应力-应变曲线表现出软而韧的特点,在实验误差范围内,电压对纤维膜的拉伸模量及拉伸强度的影响不明显;18 kV 对应的纤维膜,其应力-应变曲线表现出硬而韧的特点,且拉伸强度和拉伸模量均高于 12, 14 kV 和 16 kV 对应的纤维膜。与脆性较大的纯 PHB 溶液浇铸膜比较<sup>[20]</sup>,有序 PEO/PHB 核壳超细纤维膜具有良好的韧性,这除了与纤维膜结构有关外,还与纤

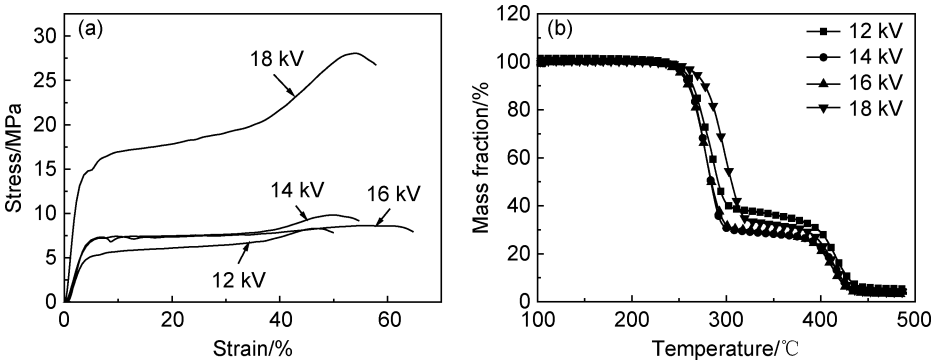


图 10 不同电压下制备的有序排列 PEO/PHB 核壳纤维膜应力-应变曲线(a)和 TGA 曲线(b)

Fig. 10 Stress-strain (a) and TGA(b) curves of ordered core(PEO)-shell(PHB) fiber membranes prepared at different voltages



维膜中含有“软”的组分 PEO 有关。分析 TGA 曲线可知,12 kV 条件下制得纤维膜中“硬”组分 PHB 的质量分数最低,14, 16 kV 和 18 kV 条件下制得纤维膜含有的“硬”组分 PHB 相近,但 18 kV 下的纤维膜 PHB 组分的热分解温度明显高于 14 kV 和 16 kV 的,表明其 PHB 组分的结晶度较高;另外,在静电纺丝过程中,纺丝电压增加,纺丝液受电场力的拉伸更充分,纤维直径更小,制备的单位面积纤维膜更密实。结合影响纤维膜力学性能的几个因素(如聚合物内在特性、纤维膜填充密度、纤维结构及平均直径、存在的缺陷或孔隙度)分析<sup>[17]</sup>,18 kV 制备的纤维膜拉伸强度和模量高于其他条件,应是几种因素作用的综合结果。

2.5.2 推注速度对有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维膜力学性能的影响

图 11 为单一改变推注速度而制备的有序排列

PEO/PHB 核壳超细纤维膜的应力-应变曲线和 TGA 曲线。由图可知,在推注速度 0.07, 0.06 mm/min 和 0.05 mm/min 条件下,所得纤维膜的应力-应变曲线具有硬而韧的特点;在推注速度 0.04 mm/min 条件下,纤维膜的应力-应变曲线表现出软而韧的特点;另外,纤维膜拉伸强度随推注速度增大而增大,当推注速度为 0.07 mm/min 时,其拉伸强度最大。从 TGA 曲线可知,在纤维膜中,PHB 组分的质量分数随推注速度增大而提高,PEO 组分的质量分数随推注速度的增大而降低,即纤维膜中“硬”的成分增加,“软”的成分降低。在推注速度为 0.07 mm/min 时,纤维中“硬”成分的质量分数最大,且纤维结晶度也较大,其结果为应力-应变曲线表现出最大的拉伸强度;对比推注速度为 0.04 mm/min 的纤维膜,其“硬”的成分虽然最大,但“软”的成分也最高,且结晶度最小,因而其应力-应变

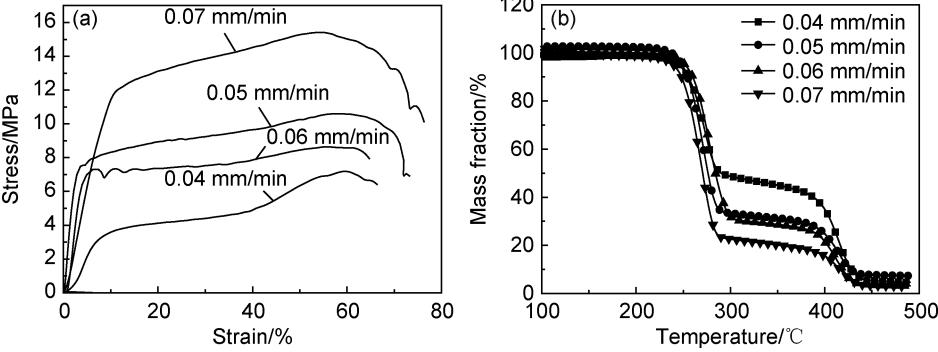


图 11 不同推注速度下制备的有序排列 PEO/PHB 核壳纤维膜应力-应变曲线(a)和 TGA 曲线(b)

Fig. 11 Stress-strain (a) and TGA(b) curves of ordered core(PEO)-shell(PHB) fiber membranes prepared at different push velocity

曲线表现软而韧的特点。

2.5.3 收集距离对有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维膜力学性能的影响

图 12 为单一改变收集距离制备的有序排列 PEO/PHB 核壳超细纤维膜的应力-应变曲线和 TGA 曲线。由图可以看出,纤维膜的应力-应变曲线均具有硬而韧

的特点。收集距离为 8 cm 制备的纤维膜,拉伸强度要明显高于其他收集距离制备的纤维膜,这主要归因于纤维膜中“硬”成分 PHB 的质量分数较高,达到 85.5%;其他收集距离制得的纤维膜,其“硬”组分的质量分数为 73%左右,“软”的成分质量分数均在 25%左右,另外因其纤维结晶度的差异,其结果呈现出不同的应力-应变曲线。

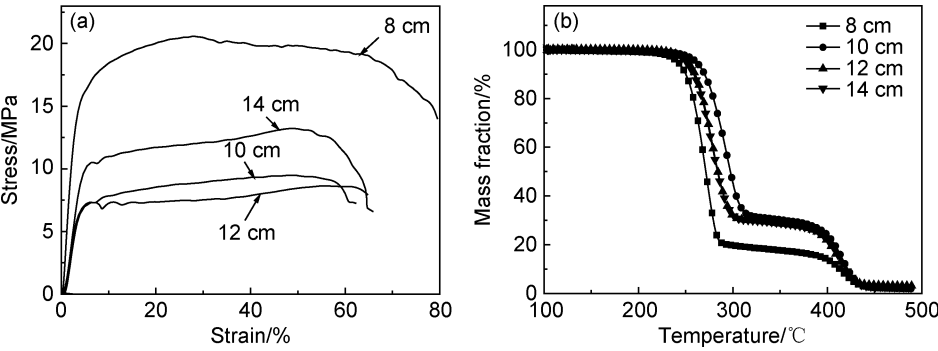


图 12 不同收集距离下制备的有序排列 PEO/PHB 核壳纤维膜应力-应变曲线(a)和 TGA 曲线(b)

Fig. 12 Stress-strain (a) and TGA(b) curves of ordered core(PEO)-shell(PHB) fiber membranes prepared at different collection distances

### 3 结论

(1) 通过同轴电纺技术,采用高速旋转接收辊,制备了具有核壳结构的 PEO/PHB 有序排列超细纤维,平均直径为  $0.57 \sim 1.27 \mu\text{m}$ ,纤维的晶体结构中含有 PHB 的  $\alpha$  型晶体和 PEO 的单斜晶体。

(2) 改变单一的纺丝条件,核壳纤维的形貌、结晶度和力学强度均可调控;实验中,在纺丝电压 18 kV 或推注速度 0.07 mm/min 或收集距离 8 cm 的条件下,制得的纤维膜均具有较高的力学性能。

(3) 纤维 PHB 组分和 PEO 组分的热性能均优于其对应的纯纤维。

#### 参考文献

- [1] REMANAN S, SHARMA M, BOSE S, et al. Recent advances in preparation of porous polymeric membranes by unique techniques and mitigation of fouling through surface modification[J]. *Chemistryselect*, 2018, 3(2): 609-633.
- [2] DANIELE M A, BOYD D A, ADAMS A A, et al. Microfluidic strategies for design and assembly of microfibers and nanofibers with tissue engineering and regenerative medicine applications[J]. *Advanced Healthcare Material*, 2014, 4(1):11-28.
- [3] SONG J, ZHANG B, LU Z, et al. Hierarchical porous poly(L-lactic acid) nanofibrous membrane for ultrafine particulate aerosol filtration[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11:1-7.
- [4] 刘国相. 静电纺丝制备纤维素增强聚乳酸纳米复合材料的研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2017.
- [5] LIU G X. Study on electrospun polylactic acid nanofibers reinforced with cellulose nanocrystals[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2017.
- [6] 邓丹, 李元宝, 黄金会, 等. 聚己内酯/壳聚糖核壳结构纤维引导组织再生膜制备及表征[J]. *化工进展*, 2019, 38(3): 1501-1508.
- [7] DENG D, LI Y B, HUANG J H, et al. Preparation and characterization of a guided tissue regeneration membrane constructed by core-shell polycaprolactone/chitosan fibers[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(3): 1501-1508.
- [8] PAKRAVAN M, HEUZEY M C, AJJI A. Core-shell structured PEO-chitosan nanofibers by coaxial electrospinning [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 1:1-10.
- [9] 李惠军, 李璐璐, 孟琳琳. 中空多孔聚乳酸纤维膜制备及疏水吸油性研究[J]. *现代纺织技术*, 2019, 27(3): 1-4.
- [10] LI H J, LI L L, MENG L L. Study on the preparation and hydrophobic oil absorption of hollow porous PLA fiber membrane [J]. *Advanced Textile Technology*, 2019, 27(3): 1-4.
- [11] 张浩, 黄洪亮, 董怡麟, 等. 同轴静电纺丝玉米醇溶蛋白和聚环氧乙烷不同核壳纤维的性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(11): 116-122.
- [12] ZHANG H, HUANG H L, DONG Y L, et al. Properties of zein and polyepoxyethane core-shell fibers by coaxial electrospinning [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(11): 116-122.
- [13] CHEN W, LI D, EISHANSHORY A, et al. Dexamethasone loaded core-shell SF/PEO nanofibers via green electrospinning reduced endothelial cells inflammatory damage[J]. *Colloids and Surfaces; B*, 2015, 126: 561-568.

- [14] 侯成伟, 蔡志江. 静电纺丝制备聚羟基丁酸酯(PHB)纳米纤维及工艺参数的研究[J]. *现代纺织技术*, 2012(5): 1-7.
- [15] HOU C W, CAI Z J. Study on the preparation of PHB nanofibers by electrospinning and its technological parameters [J]. *Advanced Textile Technology*, 2012(5): 1-7.
- [16] NAGIAH N, MADHAVI L, ANITHA R, et al. Development and characterization of coaxially electrospun gelatin coated poly(3-hydroxybutyric acid) thin films as potential scaffolds for skin regeneration[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2013(33): 4444-4452.
- [17] 陈建海, 陈志良, 侯连兵, 等. 聚羟基丁酸酯缓释微球的制备和性能[J]. *功能高分子学报*, 2000, 13(1): 61-64.
- [18] CHEN J H, CHEN Z L, HOU L B, et al. Preparation and properties of polyhydroxybutyrate sustained-release microspheres [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2000, 13(1): 61-64.
- [19] ZHANG Z Y, SU B, VENUGOPAL J, et al. Biomimetic and bioactive nanofibrous scaffolds from electrospun composite nanofibers[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2007, 2(4): 623-638.
- [20] 唐强, 李明忠. 同轴静电纺制备芯-壳结构纤维的研究进展[J]. *现代丝绸科学与技术*, 2012, 27(1): 34-38.
- [21] TANG Q, LI M Z. Research progress of coaxial electrostatic spinning to prepare core-shell structure fiber[J]. *Modern Silk Science Technology*, 2012, 27(1): 34-38.
- [22] PAKRAVAN M, HEUZEY M C, AJJI A. Core-shell structured PEO/chitosan nanofibers by coaxial electrospinning [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(2): 412-421.
- [23] FOSHITAKA Y, IMAMURA Y, JIKIHARA Y, et al. Higher order structures and mechanical properties of bacterial homo poly(3-hydroxybutyrate) fibers prepared by cold-drawing and annealing processes[J]. *Polymer*, 2004, 45(16): 5703-5712.
- [24] BIANCO A, CALDERONE M, CACCIOTTI I. Electrospun PHBV/PEO co-solution blends: microstructure, thermal and mechanical properties[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2013, 33: 1067-1077.
- [25] 艾则孜·麦麦提明. 高性能聚烯烃基形状记忆及发泡材料的微纳层次结构调控[D]. 上海:中国科学院上海应用物理研究所, 2019.
- [26] AIZ M M. Shape memory of high-performance polyolefin and micro-nano hierarchical structure regulation of foaming materials [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [27] SUN Z C, ZUSSMAN E, YARIN A L, et al. Compound core-shell polymer nanofibers by co-electrospinning [J]. *Advanced Materials*, 2003, 22: 1929-1932.
- [28] 蔡志江, 史杏娟, 樊亚男. 纤维素/聚羟基丁酸酯电活性复合膜的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(6): 149-156.
- [29] CAI Z J, SHI X J, FAN Y N. Preparation and properties of cellulose/polyhydroxybutyrate electroactive composite membrane [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2013, 29(6): 149-156.

**基金项目:**宁夏自然科学基金(2019AAC03109);宁夏高等学校科学研究项目(NGY2017146);北方民族大学研究生创新项目(YCX19101)

**收稿日期:**2020-03-30; **修订日期:**2020-06-28

**通讯作者:**杜江华(1979—),男,副教授,博士,研究方向为生物可降解高分子材料的改性及成型加工,联系地址:宁夏银川市西夏区文昌北街204号北方民族大学材料科学与工程学院(750021),E-mail: jianghua@nwnu.edu.cn

(本文责编:宗希宽)