

亲水改性聚己内酯纤维膜的熔体静电纺丝研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.05.002

阳范文 冯泳婷 潘均安
陈志琪 聂羽慧 欧阳楚
宋佳奇 章喜明

广州医科大学
基础医学院
广东 广州 511436

摘要: 采用 HM-531 对 PCL 进行亲水改性, 研究其用量对共混体系的熔融指数、接触角和拉伸性能的影响, 再利用熔体电纺三维打印, 探究了电压、驱动气压和喷头高度对纤维膜微观形态结构和接触角的影响, 筛选最佳的工艺参数。结果表明, 随着 HM-531 用量的增加, 共混物的熔融指数增大, 接触角不断降低, 添加质量分数为 3% 的 HM-531 时, 共混物的熔融指数为 9.1 g/10 min, 较未添加时增加了 89.6%, 接触角从 72.92° 降低到 10.22°, 亲水性能显著改善; 共混物的拉伸强度和断裂伸长率呈现先增大后减小的变化趋势, 在 HM-531 质量分数为 3% 时两者达到最大值, 拉伸强度为 26.8 MPa、断裂伸长率为 1338.5%; 在电压 20 kV、气压 0.08 MPa 和喷头高度 5 cm 条件下, 所制熔体电纺膜的纤维直径最均匀、接触角为 10.52°。该熔体电纺膜具有纤维大小一致、外观良好和亲水性能优异等特点, 在气调包装保鲜膜和药物快速释放载药膜等领域具有良好的应用前景。

关键词: 聚己内酯; 亲水改性; 熔体电纺; 三维打印

中图分类号: TQ322

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2021)05-0008-08

引文格式: 阳范文, 冯泳婷, 潘均安, 等. 亲水改性聚己内酯纤维膜的熔体静电纺丝研究 [J]. 包装学报, 2021, 13(5): 8-15.

0 引言

聚己内酯 (polycaprolactone, PCL) 是一种半结晶性聚合物, 具有较好的柔韧性和加工性^[1-2]。PCL 可以纺成长丝编织成手术缝合线, 也可以采用静电纺丝制备药物载体和组织工程支架等^[3-7]。PCL 作为一种热塑性高分子材料, 可采用 3D 打印、热压熔融和溶液静电纺丝等进行成型加工^[8-11]。其中, 溶液静电纺丝因设备简单可靠、操作方便、制备纤维直径均一等优点, 被广泛应用^[12-13]。然而, 溶液静电纺丝在加工过程中会用到溶剂, 存在溶剂挥发和溶剂残留等不足。

熔体电纺三维 (three-dimensional, 3D) 打印是一种将熔体高压静电纺丝与 3D 打印相结合的新技术。聚合物加热熔融后在高压电场力作用下进行拉伸, 拉伸的过程中熔体冷却凝固形成微纳纤维, 在此过程中引入鞘气聚焦, 调控纤维的取向结构, 实现精准 3D 打印和纤维直写^[14-16]。与溶液高压静电纺丝相比, 熔体电纺三维打印具有如下优势: 1) 制备过程中不使用溶剂、产品无溶剂残留, 是一种绿色、安全和环保的制造技术; 2) 聚合物熔体通常具有较高黏度、不导电, 纺丝过程中鞭动小, 电学性能稳定, 可以实现精准 3D 打印和纤维直写; 3) 可制备有序排列、逐层堆积的立体结构, 实现无规、取向、无

收稿日期: 2021-06-02

基金项目: 2021—2022 年度广州医科大学学生科技创新项目; 2020 年广州医科大学大学生实验室开放项目

作者简介: 阳范文 (1972-), 男, 湖南邵阳人, 广州医科大学教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事医学高分子材料改性 with 功能化研究, E-mail: yangfanwen@163.com

规/取向复合的微孔包装膜、组织补片和组织工程支架的制备。因此, 熔体电纺三维打印应用范围广泛, 可用于食品保鲜领域, 制备具有调节储藏气氛、抗菌和保水等功能的新型气调包装^[17]; 也可应用于医疗器械领域, 制备人工脑膜、腹膜、手术隔离膜和载药控释膜等新型医疗器械产品^[18-20]。

PCL 是一种疏水性材料, 降解速度较慢, 难以满足保水、保湿和药物快速释放的要求。本研究选用 HM-531 改性剂对 PCL 进行亲水改性, 探究其用量对共混体系熔融指数 (melt flow rate, MFR)、拉伸性能及接触角的影响, 在此基础上进行熔体电纺三维打印, 筛选最佳的工艺参数, 旨在制备一种亲水性能优异的纤维膜, 为新型气调包装膜和快速释放载药膜的应用提供实验依据。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器设备

1) 实验材料

PCL 6800, 深圳易生新材料有限公司; HM-531 改性剂, 广州海玛玛植物油脂有限公司。

2) 仪器与设备

转矩流变仪, RT01-55/20 型, 广州市普同实验分析仪器有限公司; 冲片机, CP-25 型, 上海化工机械四厂; 电子拉力试验机, UTM2203 型, 深圳新三思材料检测有限公司; 超高效液相色谱仪, 1290 Infinity II 型, 德国 Agilent Technologies 公司; 熔体电纺三维打印机, M07-001 型, 佛山轻子精密测控技术有限公司; 台式扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), Phenom pure 型, Phenom 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 熔融共混改性材料的制备

按表 1 的配方准确称取 HM-531 和 PCL, 采用转矩流变仪在温度为 140 °C、转速为 50 r/min 条件下熔融共混 5~6 min, 制备 PCL/HM-531 共混物, 待转矩稳定后出料。

表 1 PCL/HM-531 共混改性配方设计

Table 1 Formula design of PCL/HM-531 blends

编号	1	2	3	4	5
PCL 质量分数 /%	100	98	97	96	95
HM-531 质量分数 /%	0	2	3	4	5

1.2.2 熔体电纺膜的制备

采用熔体电纺三维打印机制备电纺膜, 设置电纺

打印温度为 70 °C。研究电压、驱动气压、喷头高度等参数对熔体电纺膜的纤维形态和接触角的影响, 筛选最佳的工艺条件。

1.3 性能测试

1) 表面形貌

首先, 对熔体电纺膜表面进行喷金处理, 然后采用 Phenom pure 型台式扫描电子显微镜对其表面形貌进行观察。

2) 力学性能

利用冲片机制备标准力学样条, 然后采用 UTM2203 型电子拉力机测量待测样条的拉伸强度和断裂伸长率。

2 结果与讨论

2.1 PCL 亲水改性研究

PCL 是疏水性材料, HM-531 作为 PCL 的外增塑剂, 可降低 PCL 大分子与外界的相互作用力, 并对共混体系的熔融指数、力学性能、接触角和微观形态结构等产生影响。

2.1.1 HM-531 用量对熔融指数的影响

HM-531 用量对共混物的熔融指数影响曲线如图 1 所示。

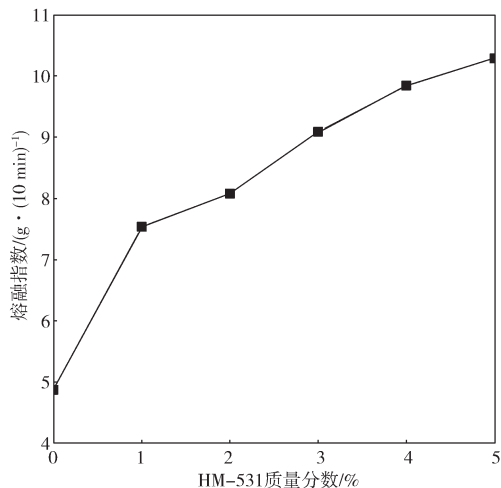


图 1 HM-531 用量对熔融指数的影响

Fig. 1 The effect of HM-531 content on the melt flow rate

由图 1 可知, 随着 HM-531 用量的增加, 共混物的熔融指数不断增加。未添加改性剂 HM-531 时, PCL 的 MFR 为 4.8 g/10 min; 添加质量分数为 3% 的 HM-531 后, MFR 为 9.1 g/10 min, 增加了 89.6%, 流动性明显增加。这是因为 HM-531 作为

PCL 的外增塑剂，可降低 PCL 大分子与金属料筒之间的相互作用力，使 PCL 大分子链更容易滑动，故熔融指数增加，流动性提高，有利于熔体电纺三维打印。

2.1.2 HM-531 用量对拉伸性能的影响

HM-531 用量对拉伸强度和断裂伸长率的影响曲线如图 2 所示。

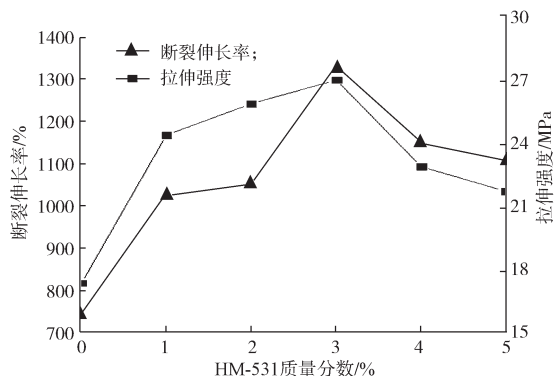


图 2 HM-531 用量对拉伸性能的影响

Fig. 2 The effect of HM-531 content on tensile properties

由图 2 可知，随着 HM-531 用量的增加，拉伸强度和断裂伸长率呈现先增大后减小的变化趋势。未添加 HM-531 时，共混体系的拉伸强度为 17.3 MPa，断裂伸长率为 743.6%；当添加质量分数为 3% 的 HM-531 时，拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值，拉伸强度为 26.8 MPa、断裂伸长率为 1338.5%，分别提高了 55% 和 80%；进一步增加 HM-531 用量，拉伸强度与断裂伸长率反而降低。

拉伸强度先增后减的原因在于 HM-531 用量较低时，HM-531 与 PCL 共混后，共混体系内极性增加或形成氢键，复合材料的主链化学键和分子间作用力得到强化，使得材料的强度提高；当 HM-531 质量分数高于 3% 时，HM-531 与 PCL 分子链间形成的嵌段共聚物造成的隔离效应逐渐加强，并抵消了一部分受到强化的分子间作用力，使得分子间总体的相互作用力减小，塑性形变能力增强，最终拉伸强度降低。但值得注意的是，即使 HM-531 质量分数增加至 5%，复合材料的拉伸强度仍然高于未添加 HM-531 时的强度，总体而言，HM-531 的添加使 PCL 的拉伸强度得到了提升。

2.1.3 HM-531 用量对接触角的影响

HM-531 用量对共混体系接触角的影响如图 3~4 所示。

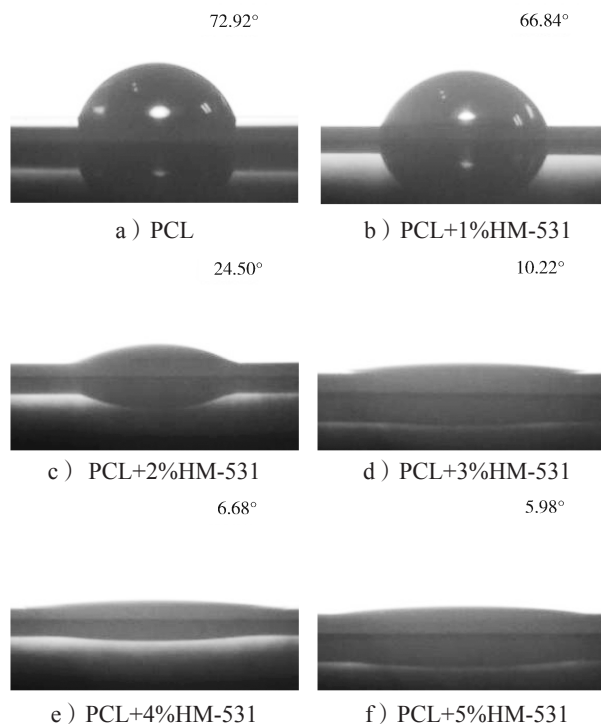


图 3 PCL 及其共混物的接触角测试照片

Fig. 3 Contact angle test photos of PCL and its blends

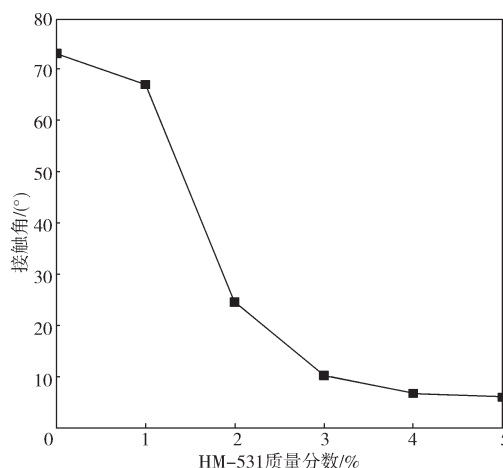


图 4 HM-531 用量对接触角的影响

Fig. 4 The effect of HM-531 content on contact angle

由图 3~4 可知，随着 HM-531 用量的增加，材料的接触角不断降低。当 HM-531 质量分数从 1% 增加至 2% 时，接触角从 66.84° 急剧降低到 24.50°；当 HM-531 质量分数为 3% 时，接触角为 10.22°；继续增加其用量，接触角度数降低趋势归于平缓。其原因在于 HM-531 为一种氧化乙烯-氧化丙烯的共聚物，含有亲水基团，随着其含量增加，材料表面的亲水基团数量逐步增加，故接触角不断降低，亲水性逐渐增

大; 当其质量分数增加到 3% 时, 表面的亲水基团基本达到饱和, 继续增加用量, 接触角变化不大。

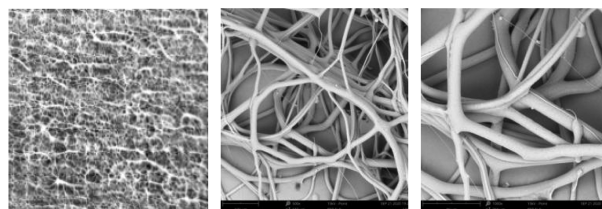
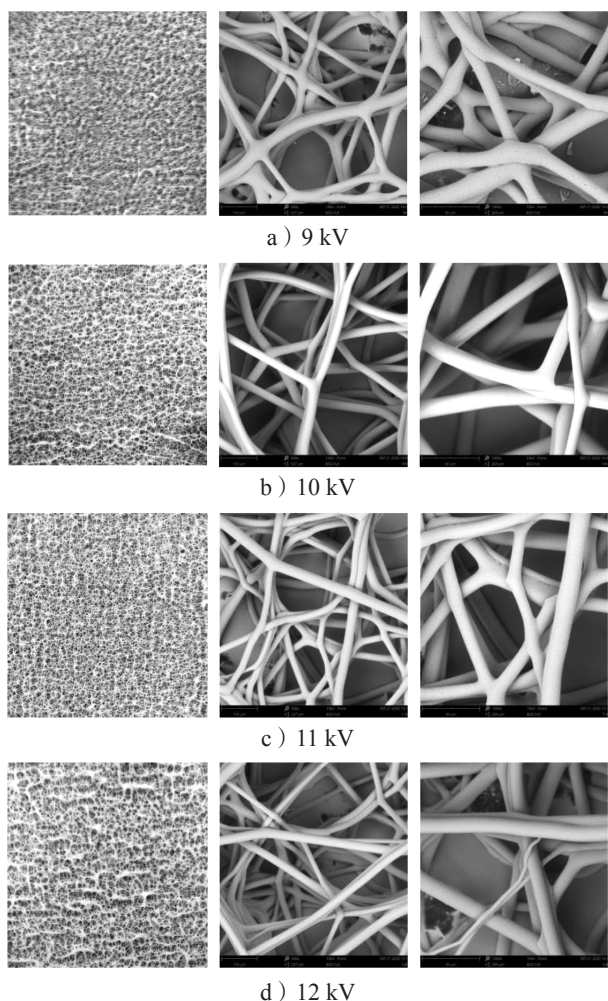
综合考虑, HM-531 用量对共混物熔融指数、拉伸性能及接触角的影响, HM-531 的质量分数为 3% 最佳。

2.2 熔体电纺膜的工艺研究

将添加 HM-531 质量分数为 3% 的共混物在 50 °C 真空干燥 24 h, 然后进行熔体电纺三维打印, 研究电压、驱动气压和喷头高度对熔体电纺膜的形态结构和纤维直径的影响。

2.2.1 电压的影响

在其它工艺条件不变 (驱动气压 0.08 MPa、打印速度 15 m/s、打印间隙 200 μm 、打印层数 3 层、喷头高度 2 cm) 的前提下, 调节电压分别为 9, 10, 11, 12, 13 kV, 研究电压对熔体电纺膜形态结构的影响。不同电压下制得的熔体电纺膜实物及 SEM 图如图 5 所示, 其中从左至右依次为: 实物图、500 倍放大 SEM 图、1000 倍放大 SEM 图 (图 6~7 同)。



e) 13 kV

图 5 不同电压下制得的熔体电纺膜实物和 SEM 图

Fig. 5 Physical and SEM images of melt electrospun membranes prepared under different voltages

由图 5 可知, 随着电压的增加 (从 9 kV 增至 11 kV), 纤维平均直径先逐渐降低、直径分布越来越均匀, 电纺膜的均匀性逐渐变好; 继续增加电压至 12 kV 时, 纤维直径有所降低, 但纤维直径粗细不均匀、电纺膜均匀性变差; 当电压增加到 13 kV 时, 纤维直径反而略有增大, 直径分布不均匀, 电纺膜的外观和均匀性变差。其原因在于当电压过低或过高时, 电场牵引力与熔体表面张力没有达到良好的平衡状态, 纤维拉伸过程可能不稳定; 当电压为 11 kV 时, 电场牵引力与熔体的表面张力达到平衡, 拉伸过程比较稳定, 故纤维直径分布均匀、电纺膜外观良好。

不同电压下制得的熔体电纺膜的纤维平均直径和接触角如表 2 所示。

表 2 不同电压下制得的熔体电纺膜的纤维直径及接触角

Table 2 Fiber diameter and contact angle of melt electrospun membranes prepared under different voltages

电压 /kV	平均直径 / μm	接触角 /($^{\circ}$)
9	21.6	13.26
10	21.2	12.35
11	18.4	10.52
12	15.8	9.82
13	18.3	10.88

由表 2 可知, 随着电压的增加, 熔体电纺膜的纤维直径呈现先减小后增大的变化趋势。当电压为 12 kV 时纤维直径及接触角达到最小值, 这是因为纤维直径越小、越均匀, 其比表面积越大, HM-531 越容易迁移到表面, 故其接触角最小。结合图 5 可知, 虽然电压为 12 kV 时纤维的平均直径和接触角最小, 但直径不均匀, 有大小不同的纤维丝, 而电压为 11 kV 时, 纤维直径和接触角较小, 直径也较均匀, 故选择电压为 11 kV 较佳。

2.2.2 驱动气压的影响

在其它工艺条件不变 (电压 11 kV、打印速度 15 mm/s、打印间隙 200 μm 、打印层数 3 层、喷头高度

2 cm)的前提下,调节驱动气压分别为 0.06, 0.08, 0.10 MPa, 研究驱动气压对熔体电纺膜形态结构的影响。不同驱动气压下制得的熔体电纺膜实物及 SEM 图如图 6 所示。

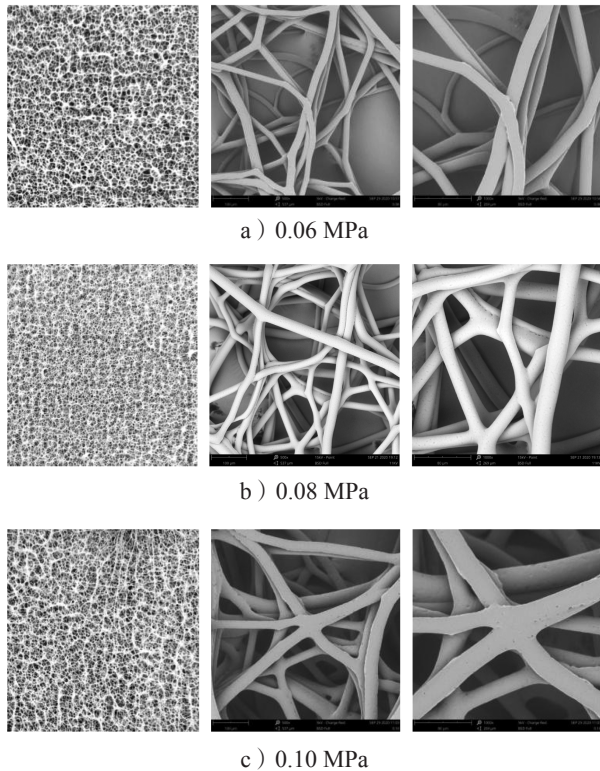


图 6 不同气压下制得的熔体电纺膜的实物和 SEM 图
Fig. 6 Physical and SEM images of melt electrospun membranes prepared under different air pressures

由图 6 可知,随着驱动气压的增加,纤维的直径随之增大,但在驱动气压为 0.08 MPa 时直径分布最均匀。这是因为随着驱动气压的增加,熔体从喷嘴的流出量增大,液滴直径变化导致其表面张力随之发生变化,当气压为 0.08 MPa 时,表张力与电场牵引力达到平衡,故直径分布最均匀。

不同驱动气压下制得的熔体电纺膜的纤维平均直径和接触角如表 3 所示。

表 3 不同驱动气压下制得的熔体电纺膜的纤维直径及接触角

Table 3 Fiber diameters and contact angles of melt electrospun membranes prepared under different driving air pressures

气压 /MPa	平均直径 / μm	接触角 /($^{\circ}$)
0.06	16.9	10.35
0.08	18.4	10.52
0.10	23.8	10.53

由表 3 可知,随着驱动气压的增加,熔体电纺膜的纤维直径逐渐增大,但接触角变化不明显。其原因可能是气压太小或太大时,纤维直径变得不均匀,由此导致 3 种驱动气压所制纤维膜的比表面积相差不大, HM-531 的总体迁移情况基本相当,故接触角变化不明显。结合图 6 可知,驱动气压为 0.06 MPa 时虽然熔体电纺膜的纤维直径最小,但粗细不均匀;驱动气压为 0.08 MPa 时,纤维直径较 0.10 MPa 的小,纤维直径也较均匀,故选择驱动气压为 0.08 MPa 最佳。

2.2.3 喷头高度的影响

在其它工艺条件不变(驱动气压 0.08 MPa, 电压 11 kV、打印速度 15 mm/s、打印间隙 200 μm 、打印层数 3 层)的前提下,调节喷头高度分别为 1.5, 2.0, 2.5 cm, 研究喷头高度对熔体电纺膜的外观、纤维直径和接触角的影响。不同喷头高度下制得的熔体电纺膜实物及 SEM 图如图 7 所示。

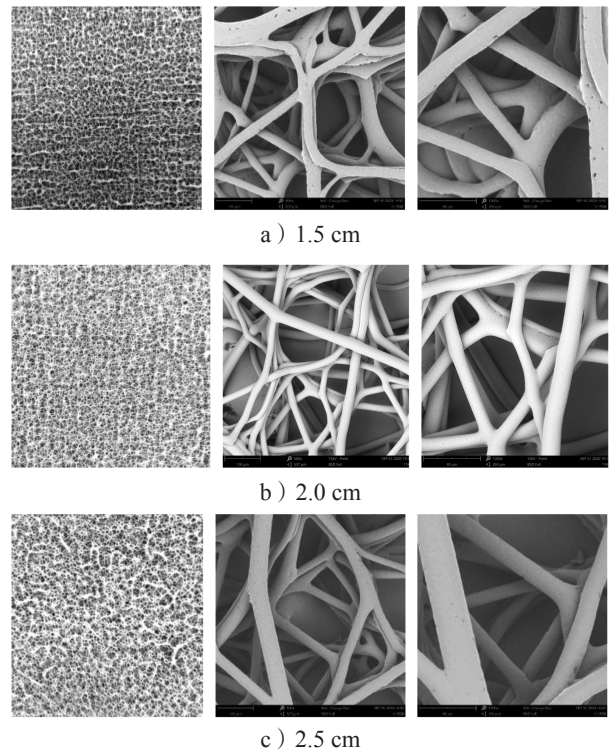


图 7 不同喷头高度下制得的熔体电纺膜的实物和 SEM 图

Fig. 7 Physical and SEM images of melt electrospun membranes prepared under different nozzle heights

由图 7 可知,当喷头高度为 2.0 cm 时,纤维膜外观最均匀,纤维直径的分布也最均匀;而当喷头的高度为 1.5 cm 和 2.5 cm 时,纤维直径粗细不均匀,

纤维膜外观均匀性变差。这是因为喷头高度不同时, 电场牵引力存在差异, 当喷头高度为 2.0 cm 时, 电场牵引力与熔体液滴的表面张力恰好达到平衡, 纤维拉伸过程比较稳定, 故纤维直径也比较均匀。

不同喷头高度下制得的熔体电纺膜的纤维平均直径和接触角如表 4 所示。

表 4 不同喷头高度下制得的熔体电纺膜的纤维直径及接触角

Table 4 Fiber diameter and contact angle of melt electrospun membrane prepared under different nozzle heights

喷头高度/cm	平均直径/ μm	接触角/($^{\circ}$)
1.5	23.2	14.57
2.0	18.4	10.52
2.5	20.2	13.25

由表 4 可知, 随着喷头高度的增加, 熔体电纺膜的纤维直径先增大后减小, 当喷头高度为 2.0 cm 时, 纤维直径和接触角最小。

综上所述, 驱动气压 0.08 MPa、喷头高度 2.0 cm、电压 11 kV、打印速度 15 mm/s、打印间隙 200 μm 、打印层数 3 层为最佳的电纺三维打印工艺, 该工艺条件下制得的熔体电纺膜的外观均匀、纤维平均直径为 18.4 μm 。

3 结论

采用 HM-531 对 PCL 进行亲水改性, 研究其用量对共混体系的力学性能、流变性能、亲水性能的影响, 并分析熔体电纺三维打印的工艺参数, 得到以下结论。

1) 随着 HM-531 用量增加, PCL/HM-531 共混物的熔融指数逐渐增大, 添加质量分数为 3% 的 HM-531 后 MFR 为 9.1 g/10 min, 较未添加时增加 89.6%, 流动性明显增加。

2) 随着 HM-531 用量增加, 共混物的接触角不断降低, 当其质量分数为 3% 时接触角由原来的 72.92 $^{\circ}$ 降至 10.22 $^{\circ}$ 。

3) 随着 HM-531 用量增加, 共混物的拉伸强度和断裂伸长率呈现先增大后减小的变化趋势, 在 HM-531 质量分数为 3% 时两者均达到最大值, 拉伸强度为 26.8 MPa、断裂伸长率为 1338.5%, 较未添加时分别提高了 55% 和 80%。

4) 筛选出最佳的熔体电纺三维打印参数为: 气

压 0.08 MPa、喷头高度 2.0 cm、电压 11 kV、打印速度 15 mm/s、打印间隙 200 μm 、打印层数 3 层。该工艺条件下制得的熔体电纺膜的纤维直径最均匀, 接触角 10.52 $^{\circ}$, 亲水性能优异。

参考文献:

- [1] 申雄军, 陈晓峰, 李 贤. 高分子质量聚(L-丙交酯-co-己内酯) 无规共聚物的制备及性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(6): 1-6, 12.
SHEN Xiongjun, CHEN Xiaofeng, LI Xian. Preparation and Properties of Poly(L-Lactide-co-Caprolactone) Random Copolymer with High Molecular Weight [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(6): 1-6, 12.
- [2] 魏志勇, 刘 炼, 于凤云, 等. 聚(DL-丙交酯-co- ϵ -己内酯) 的合成、结构与性能研究 [J]. 功能材料, 2009, 40(1): 123-125, 129.
WEI Zhiyong, LIU Lian, YU Fengyun, et al. Synthesis, Microstructure and Properties of Poly(DL-Lactide-co- ϵ -Caprolactone) Obtained by Magnesium Octoate [J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(1): 123-125, 129.
- [3] 陈明军, 马 丽, 张有忱, 等. 气流辅助聚合物熔体微分电纺流道优化设计 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(1): 86-90.
CHEN Mingjun, MA Li, ZHANG Youchen, et al. Optimal Design of Airflow Channel on Polymer Melt Differential Electrospinning [J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1): 86-90.
- [4] 王紫行, 伍先安, 陈明军, 等. 聚合物熔体静电纺纳米纤维技术研究进展 [J]. 化工新型材料, 2020, 48(3): 29-32, 36.
WANG Zihang, WU Xian'an, CHEN Mingjun, et al. Technology Progress of Polymer Melt Electrostatic Spinning Nanofiber [J]. New Chemical Materials, 2020, 48(3): 29-32, 36.
- [5] YILDIZ Z I, KILIC M E, DURGUN E, et al. Molecular Encapsulation of Cinnamaldehyde Within Cyclodextrin Inclusion Complex Electrospun Nanofibers: Fast-Dissolution, Enhanced Water Solubility, High Temperature Stability, and Antibacterial Activity of Cinnamaldehyde [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(40): 11066-11076.
- [6] 吴海超, 岳成斌, 宋永明. 释放改性剂对聚己内酯-布洛芬贴片可打印性及释药性能的影响 [J]. 东北林业大学学报, 2021, 49(2): 117-122.

- WU Haichao, YUE Chengbin, SONG Yongming. Effect of Release Modifiers on Printability and Drug Release Properties of Poly (ϵ -Caprolactone)-Ibuprofen Patch[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2021, 49(2): 117-122.
- [7] 陈艳, 施晓松, 徐超, 等. 静电纺丝制备聚己内酯载药纤维工艺参数研究[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(2): 67-73.
- CHEN Yan, SHI Xiaosong, XU Chao, et al. Study on Process Parameters of Polycaprolactone Drug-Loaded Fiber Prepared by Electrospinning[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2): 67-73.
- [8] 经鑫, 张青, 冯培勇, 等. 基于贻贝仿生化学改善聚己内酯纤维多孔支架的细胞相容性[J]. 包装学报, 2020, 12(3): 36-42.
- JING Xin, ZHANG Qing, FENG Peiyong, et al. Enhancing the Biocompatibility of PCL Nanofibrous Scaffolds Based on Mussel-Inspired Modification[J]. Packaging Journal, 2020, 12(3): 36-42.
- [9] WU J Z, YANG R H, ZHENG J J, et al. Fabrication and Improvement of PCL/Alginate/PAAm Scaffold via Selective Laser Sintering for Tissue Engineering[J]. Micro & Nano Letters, 2019, 14(8): 852-855.
- [10] KHOSHROO K, JAFARZADEH KASHI T S, MOZTARZADEH F, et al. Development of 3D PCL Microsphere/TiO₂ Nanotube Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering[J]. Materials Science & Engineering C: Materials for Biological Applications, 2017, 70(1): 586-598.
- [11] 张豪杰, 邢天龙, 周燕, 等. 具有梯度孔结构特征的聚己内酯多孔支架的3D打印制备及表征[J]. 高校化学工程学报, 2018, 32(3): 708-717.
- ZHANG Haojie, XING Tianlong, ZHOU Yan, et al. Fabrication and Characterization of 3D Printed Poly(ϵ -Caprolactone) Porous Scaffolds with Designed Gradient Pore Sizes[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2018, 32(3): 708-717.
- [12] KIM Y B, KIM G H. PCL/Alginate Composite Scaffolds for Hard Tissue Engineering: Fabrication, Characterization, and Cellular Activities[J]. ACS Combinatorial Science, 2015, 17(2): 87-99.
- [13] 贾列妮, 徐宏宇, 华菲, 等. 静电纺丝法制备载盐酸多西环素 GTR/GBR 膜的结构和体外抑菌性能研究[J]. 临床口腔医学杂志, 2015, 31(9): 515-518.
- JIA Lieni, XU Hongyu, HUA Fei, et al. The Investigation of a Doxycycline Hydrochloride-Loaded Electrospun GTR/GBR Membrane's Structure and Its Antibacterial Efficiency[J]. Journal of Clinical Stomatology, 2015, 31(9): 515-518.
- [14] 安琪, 王军, 李好义, 等. 中空电极板对狭缝式聚合物熔体微分电纺的影响[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4): 61-65.
- AN Ying, WANG Jun, LI Haoyi, et al. Influence of Hollow Electrode Plate on Differential Electrospinning of Slit Polymer Melt[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4): 61-65.
- [15] CHEN M J, ZHANG Y C, CHEN X Q, et al. Polymer Melt Differential Electrospinning from a Linear Slot Spinneret[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(31): 48922.
- [16] 王启帆, 马志勇, 钟林娜, 等. PCL/ZrO₂ 骨组织工程支架3D打印制备方法及其性能研究[J]. 北京生物医学工程, 2020, 39(4): 418-424, 436.
- WANG Qifan, MA Zhiyong, ZHONG Linna, et al. Preparation and Properties of PCL/ZrO₂ Bone Tissue Engineering Scaffold Based on 3D Printing[J]. Beijing Biomedical Engineering, 2020, 39(4): 418-424, 436.
- [17] 伍思良, 陈于陇, 徐玉娟, 等. 盒式气调包装下温度对薄膜透气性能的影响[J]. 包装学报, 2013, 5(3): 63-68.
- WU Siliang, CHEN Yulong, XU Yujuan, et al. Effect of Temperature on Gas Permeability of Films Under Cassette Modified Atmosphere Packaging[J]. Packaging Journal, 2013, 5(3): 63-68.
- [18] 刘永旭, 张大伟. 壳聚糖/聚乙烯醇/壳寡糖抑菌纳米纤维膜的制备和性能研究[J]. 生物质化学工程, 2020, 54(4): 30-36.
- LIU Yongxu, ZHANG Dawei. Preparation and Properties of Bacteriostatic Chitosan/PVA/Chitosan Oligosaccharide Nanofibrous Membranes[J]. Biomass Chemical Engineering, 2020, 54(4): 30-36.
- [19] 解健, 苏俭生. 静电纺丝取向纳米纤维作为组织工程生物支架的优势与特征[J]. 中国组织工程研究, 2021, 25(16): 2575-2581.
- XIE Jian, SU Jiansheng. Advantages and Characteristics of Electrospun Aligned Nanofibers as Scaffolds for Tissue Engineering[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2021, 25(16): 2575-2581.
- [20] 姚子琪, 张有忱, 李好义, 等. 聚合物熔体电纺PCL骨-软骨复合支架的制备及性能表征[J]. 化工新型材料, 2020, 48(8): 271-275.
- YAO Ziqi, ZHANG Youchen, LI Haoyi, et al. Preparation and Characterization of Polymer Melt Electrospinning PCL Bone-Cartilage Composite Scaffold[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(8): 271-275.

(责任编辑: 李玉华)

Study on Melt Electrospinning of Hydrophilic Modified Polycaprolactone Fiber Membrane

YANG Fanwen, FENG Yongting, PAN Junan, CHEN Zhiqi, NIE Yuhui,
OUYANG Chu, SONG Jiaqi, ZHANG Ximing

(School of Basic Medical Sciences, Guangzhou Medical University, Guangzhou 511436, China)

Abstract: HM-531 was used to modify the hydrophilicity of PCL, and the influences of its content on the melt index, contact angle and tensile properties of the blend system were studied. The influences of voltage, driving air pressure and nozzle height on the microstructure and contact angle of the fiber membrane were explored using a melt electrospinning three-dimensional, and the best process parameters were screened. The results showed that with the increase in HM-531 content, the melt index of the blend increased, and the contact angle decreased continuously. When the content of HM-531 was of a mass fraction of 3%, the MFR of the blend was 9.1 g/10 min, with an increase of 89.6% compared to that of not being added. The contact angle was reduced from 72.92° to 10.22°, and the hydrophilic properties were significantly improved. The tensile strength and elongation at break of the blend showed a trend of first increasing and then decreasing. When the mass fraction of HM-531 was 3%, the tensile strength and the elongation at break reached the maximum, which were 26.8 MPa and 1338.5% respectively. Under the conditions of a voltage of 20 kV, an air pressure of 0.08 MPa and a nozzle height of 5 cm, the fiber diameter of the melt electrospun membrane was the most uniform and the contact angle was 10.52°. The melt electrospun membrane was characterized with uniform fiber size, good appearance and excellent hydrophilic performance, which had good application prospects in the fields of modified atmosphere packaging cling film and rapid drug release film.

Keywords: polycaprolactone; hydrophilic modification; melt electrospinning; three-dimensional printing