

·研究简报·

聚酯胺改善聚甲基丙烯酸甲酯电纺纤维均匀性研究*

陈艺章¹ 贾明印¹ 郭朝霞^{1**} 于 建^{1**} 詹茂盛²

(¹清华大学化工系高分子材料科学与工程研究所 材料科学与工程研究院 北京 100084)

(²北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100083)

摘 要 研究比较线型聚酯胺和超支化聚酯胺作为添加剂用于静电纺丝时,对低浓度聚甲基丙烯酸甲酯溶液可纺性的改善效果及其机理. 结果表明,只需加入 1 wt% 的添加剂,无论是线型的还是超支化聚酯胺均能够提高低浓度聚甲基丙烯酸甲酯溶液的可纺性,得到无“串珠”结构的均匀纤维,其直径比不加添加剂而在高浓度纺丝时得到的均匀纤维细很多. 通过溶液性能的测试,发现提高可纺性的原因均是由于溶液电导率的提高. 超支化聚酯胺因其多枝的结构而含有较多的极性端基,致使本身电导率较高,因而对可纺性的改善效果好于线型聚酯胺.

关键词 电纺丝, 聚甲基丙烯酸甲酯, 添加剂, 串珠

静电纺丝是一种简单而有效的制备有机和无机材料超细纤维的技术. 电纺纤维膜具有比表面积大,孔隙率高,质轻等特点,在诸如组织工程、药物和催化剂载体、伤口敷料、过滤、传感器、模版、防护织物、纳米电子元件、纳米复合材料制备等众多领域具有潜在的应用前景^[1~3]. 目前已经有上百种聚合物的溶液或熔体被成功地静电纺丝成纤维^[4~7].

影响聚合物的静电纺丝过程的因素很多,例如电压、流速、接收距离、聚合物种类、溶剂体系以及聚合物浓度等. 对于特定的聚合物-溶剂体系,溶液浓度是至关重要的参数. 为了得到规整的电纺纤维,聚合物的浓度应高于某个临界浓度使聚合物分子间具有足够的链缠绕. 当溶液浓度较低时,经常会得到带“串珠”结构的电纺纤维. 然而,研究低浓度溶液纺丝具有重要意义. 首先,采用低浓度溶液纺丝可以得到细丝,因为电纺纤维的直径通常随聚合物溶液浓度的增加而增加^[8]. 其次,低浓度溶液纺丝可以使溶解度低的聚合物的纺丝成为可能^[9]. 文献调研表明,向纺丝液中加入一定量的添加剂进行辅助纺丝,可以很好地解决低浓度溶液纺丝出现“串珠”的问题,得到直径均匀的纤维. 其原理是改变一种或多种溶液性质——黏度、表面张力和电导率. 已经报道的添加剂包括离子型化合物(如氯化钠、季铵盐

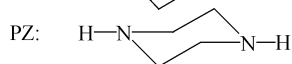
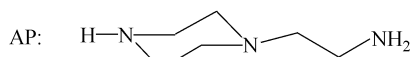
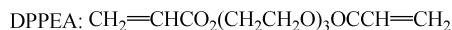
等)^[10~14]、天然高分子^[15]、缩合型聚合物^[16]和超支化型聚合物^[17].

本研究组在研究中发现采用超支化聚酯胺作为添加剂,可以实现聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯和聚甲醛等高分子溶液的低浓度静电纺丝,得到无“串珠”的均匀纤维. 为了研究超支化聚酯胺提高低浓度溶液可纺性的机理,本研究采用哌嗪(PZ)和聚乙二醇二丙烯酸酯(PEODA)为单体,合成了线型聚酯胺(PEA1)^[18]. 因 PZ 和原来合成超支化分子所用的 1-(2-胺乙基)哌嗪(AP)在结构上略有不同,为了便于比较,本文还合成了以 PZ 和 AP 为共聚单体的共聚型超支化聚酯胺(PEA2). 将 PEA1、PEA2 和原来的超支化聚酯胺(PEA3)进行比较,以 PMMA 为例,研究超支化分子提高低浓度高分子溶液可纺性的机理以及多枝结构是否对提高可纺性具有特殊贡献.

1 原料

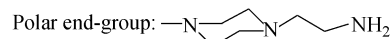
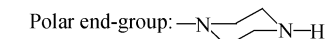
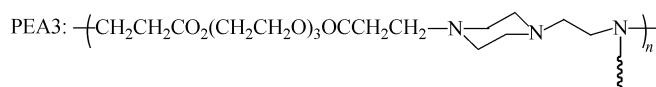
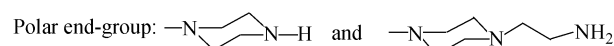
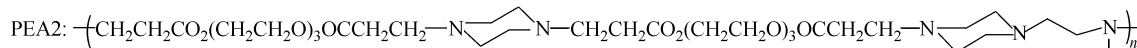
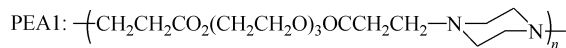
聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA,三菱化学,GPC测试结果表明 $M_w = 1.10 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.6$); 三氯甲烷(分析纯,北京化学试剂公司); *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯,北京化学试剂公司); 1-(2-胺乙基)哌嗪(AP,化学纯,Fluka),哌嗪(PZ,化学纯,Aldrich); 聚乙二醇二丙烯酸酯(PEODA,化学纯,Aldrich). AP, PZ 和 PEODA 的结构式如下页所示.

* 2009-08-17 收稿,2009-11-03 修稿;国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2006AA03Z562)资助; ** 通讯联系人, E-mail: guozx@mail. tsinghua. edu. cn; yujian03@mail. tsinghua. edu. cn



2 聚酯胺的合成

配方如表 1 所示,按照文献[18]的方法制备 3 种聚酯胺(产物结构如示意图 1 所示).将一定量的 AP、PZ 和 PEODA 加入到三口瓶中,加入 30 mL 氯仿,于 45℃ 水浴中反应 72 h. 产物用丙酮



Scheme 1 Structure and polar end-group of the product

3 静电纺丝过程

在室温下,将一定量的 PMMA 溶解到 1:1 (V:V)CHCl₃:DMF 中,加入适量的聚酯胺(相对于 PMMA 的 1 wt%),磁力搅拌至完全溶解. PMMA 溶液浓度分别为 17 wt%, 19 wt%, 20 wt%, 21 wt% 和 22.5 wt%.

将 PMMA 溶液加入到玻璃注射器中,使用 9# 针头,电压为 20 kV,将电压正极接于金属针头,铝箔作为负极和接收装置(15 × 15 cm),接收距离为 20 cm,进行静电纺丝.

4 测试方法

纤维形貌采用场发射扫描电镜(FESEM)进行观察,型号为 JSM-7401. 利用转筒黏度计(NDJ-8S)测量纺丝溶液的黏度;利用电导率仪(DDSNDJ-307)测量电导率;利用表面张力仪(DCAT 21)测量液体的表面张力.

5 讨论

对于 PMMA 溶液,当不加任何添加剂时,只有当浓度达到 22.5 wt% 时才能得到无“串珠”的电纺纤维,而在低于 22.5 wt% 的其它 4 个浓度(17 wt%、19 wt%、20 wt% 及 21 wt%)均观察到大而多的“串珠”. 图 1(a~c)是线型聚酯胺 PEA1 作为添加剂时(添加量为 1 wt%)得到的电纺纤维的 FESEM 照片. 可以看出,当溶液浓度为 20 wt% 时,可以得到无“串珠”的均匀纤维;而当浓度较低时(17 wt% 和 19 wt%),仍然有“串珠”出

沉淀,干燥后备用. 用黏度法测得特性黏度分别为 4.77 (PEA1), 4.33 (PEA2) 和 3.01 (PEA3).

Table 1 Polymerization recipes

Entry	Type	AP (mmol)	PZ (mmol)	PEODA (mmol)
PEA1	Linear	0	20	20
PEA2	Hyperbranched	10	10	20
PEA3	Hyperbranched	20	0	20

现,但是数量明显减少,且尺寸变小. 图 1(d~f)是超支化聚酯胺 PEA2 作为添加剂时电纺纤维的 FESEM 照片. 可以看出,当浓度为 19 wt% 和 20 wt% 时,得到无“串珠”的均匀纤维. 当浓度为 17 wt% 时,也仅有少量比较小的“串珠”. 当采用 PEA3 作为添加剂辅助 PMMA 纺丝时,得到的纤维形貌和采用 PEA2 时非常类似(图 1(g~i)),也是只有当浓度为 17 wt% 时,才观察到少量比较小的“串珠”. 综上所述,3 种聚酯胺作为添加剂均能改善低浓度 PMMA 溶液的可纺性,但超支化聚酯胺比线型聚酯胺的效果好.

如图 2 所示,不管是不是有添加聚酯胺,纤维的直径均随浓度的增加而增加. 当浓度为 17 wt%~21 wt% 时,添加聚酯胺后得到的纤维直径均有所增加,这主要是由于不加添加剂的时候,得到的电纺纤维中具有很多大的“串珠”;而添加了聚酯胺后,“串珠”减少甚至消失,纤维直径均化,从而使直径增加. 而当浓度为 22.5 wt% 时,添加 3 种聚酯胺后纤维直径变化不大或略有减小. 不添加任何添加剂时,为了得到无“串珠”的电纺纤维,浓度需要达到 22.5 wt%,此时电纺纤维的平均直径为 1.9 μm. 而添加 1 wt% PEA1、PEA2 和 PEA3 时,浓度分别为 20 wt%、19 wt%、19 wt% 时可以得到无“串珠”的、平均直径约为 1.0 μm 的电纺纤维. 也就是说,通过加入少量聚酯胺添加剂,可以在较低浓度下得到无“串珠”的、直径较

细的电纺纤维.

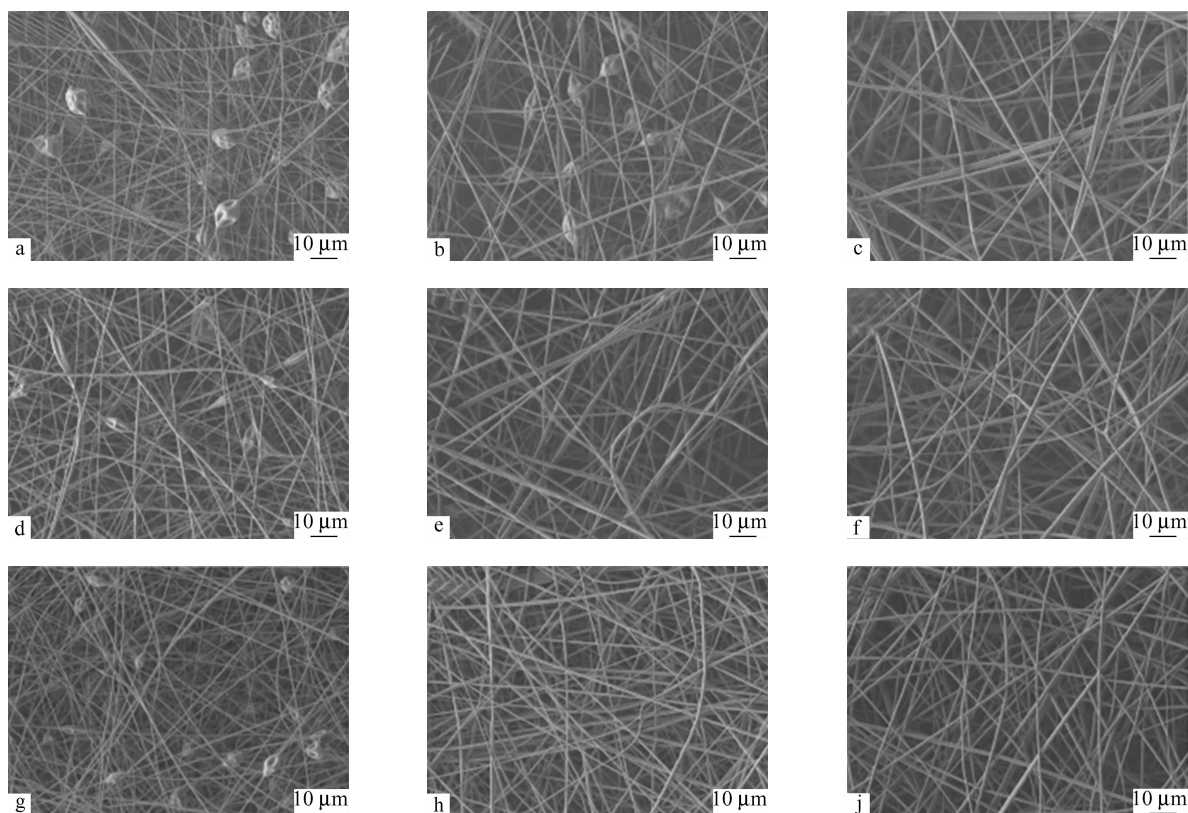


Fig. 1 FESEM images of PMMA fibers obtained from solutions containing 1 wt% PEA (a ~ c) Linear PEA1, (d ~ f) PEA2, (g ~ i) PEA3, at concentrations of (a) 17 wt%, (b) 19 wt%, (c) 20 wt%, (d) 17 wt%, (e) 19 wt%, (f) 20 wt%, (g) 17 wt%, (h) 19 wt%, (i) 20 wt%

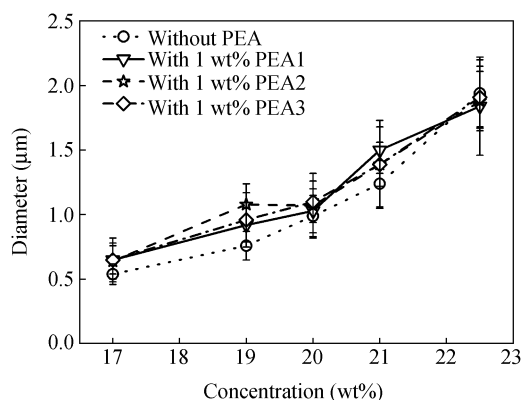


Fig. 2 Diameters of PMMA fibers obtained from solutions with and without 1 wt% PEAs

当其他条件保持不变时,聚合物溶液的可纺性以及得到的电纺纤维的形貌主要由聚合物溶液的性能决定.为了了解上述3种聚酯胺添加剂改善低浓度PMMA溶液可纺性的机理,我们测试了体系的溶液性能——黏度、表面张力和电导率,结果如图3所示.可以看出,不管是添加哪种聚酯胺,体系的黏度基本上没有变化(图3a);表面张

力略有增加,但增加的幅度较小(图3b);而电导率均大幅度增加(图3c).这说明,不管是线型还是超支化型聚酯胺,均是通过提高体系的电导率来改善低浓度PMMA溶液的可纺性的.

在相同的PMMA溶液浓度下,比较3种聚酯胺给溶液带来的电导率变化可知,超支化聚酯胺所带来的电导率增幅明显高于线型聚酯胺.这就解释了前面FESEM观察结果.超支化聚酯胺因使溶液电导率提高较多,从而比线型聚酯胺具有更好的提高可纺性的效果.超支化聚酯胺之所以比线型聚酯胺使溶液的电导率增加多,主要因为超支化聚酯胺本身的电导率比线型聚酯胺高.将3种聚酯胺以1%的量(相当于20%PMMA纺丝液所用量)单独溶解在纺丝溶剂中,得到的溶液电导率依次为9.35、10.86和10.76 $\mu\text{S}/\text{cm}$.超支化聚酯胺(PEA2和PEA3)溶液的电导率比线型聚酯胺溶液高15%,这与其多枝的结构所导致的极性端基多有关.随着PMMA浓度的增加,添加的超支化聚酯胺的量也相应的有所增加,但是溶液的电导率明显下降,这主要是因为超支化分子的

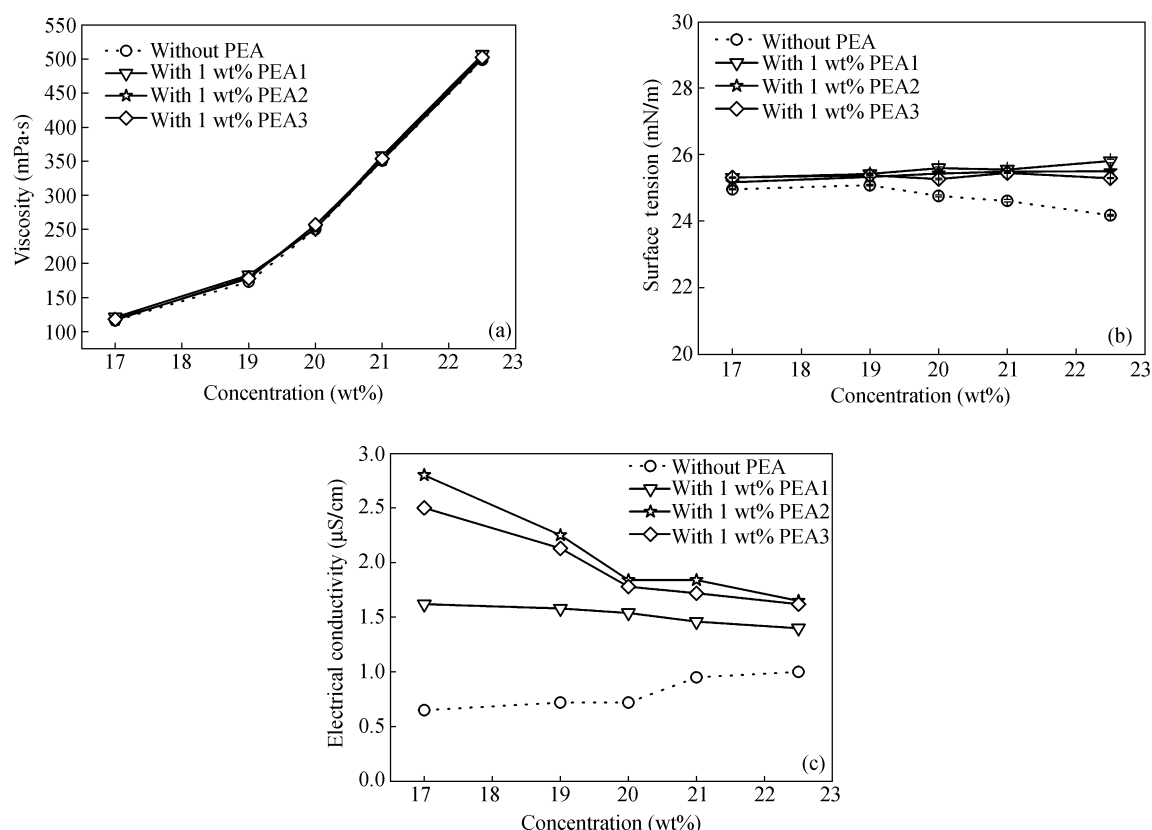


Fig. 3 The viscosity (a), surface tension (b) and conductivity (c) of PMMA solutions at different concentrations with and without 1 wt% PEAs

极性端基在浓度高时更容易折叠包埋于分子内部的空隙中,从而使得溶液的电导率下降.而线型聚酯胺没有分子内空隙,因此端基被屏蔽的数目较少,电导率无明显下降. PEA2 虽然比 PEA3 的支化度低,极性端基少些,但因其所含的仲胺基比 PEA3 的伯胺基对提高电导率更为有效,因此 PEA2 比 PEA3 对电导率提高的幅度略大.

6 结语

本研究表明,以哌嗪类单体和二丙烯酸聚乙二醇酯合成的聚酯胺,无论是线型的还是超支化

型的,均能提高低浓度 PMMA 溶液的可纺性.超支化聚酯胺提高低浓度高分子溶液可纺性的机理和线型聚酯胺一致,均是提高溶液的电导率,其多枝的结构使极性端基比线型分子多,从而对可纺性的改善效果好于线型聚酯胺. 本研究所报道的超支化聚酯胺改善低浓度 PMMA 溶液可纺性的方法是目前已有方法的重要补充. 尽管超支化聚酯胺目前尚未商品化,但因其使用量很小,在常用方法(如添加盐类)无效时,可以为低浓度纺丝提供一种可行性方案.

REFERENCES

- Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, Ramakrishna S. *Compos Sci Technol*, 2003, 63 (15): 2223 ~ 2253
- Dzenis Y. *Science*, 2004, 304 (5679): 1917 ~ 1918
- Chronakis I S. *J Mater Process Tech*, 2005, 167 (2-3): 283 ~ 293
- Gu S Y, Wu Q L, Ren J, Vancso G J. *Macromol Rapid Comm*, 2005, 26 (9): 716 ~ 720
- Yu Dengguang (余灯广), Shen Xiaxia (申夏夏), Zhang Xiaofei (张晓飞), Branford-White Chris, Zhu Limin (朱利民). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, (11): 1170 ~ 1174
- Chang Guoqing (常国庆), Ru Caiying (卢才英), Zheng Xi (郑曦), Chen Riyao (陈日耀), Chen Xiao (陈晓), Chen Zhen (陈震). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, (7): 680 ~ 683
- Zhao Yanan (赵亚男), Li Xiaoran (李晓然), Yuan Xiaoyan (袁晓燕). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2008, (5): 405 ~ 409
- Lu Jianwei (陆建巍), Ren Xiangzhong (任祥忠), Chen Yizhang (陈艺章), Dong Mu (董穆), Zhang Zhanpeng (张展鹏), Yu Jian (于建),

- Guo Zhaoxia(郭朝霞). Chem J Chinese U(高等学校化学学报), 2008, 29(9): 1870 ~ 1873
- 9 Kuo C C, Lin C H, Chen W C. Macromolecules, 2007, 40(19): 6959 ~ 6966
- 10 Liu Y, He J H, Yu J Y, Zeng H M. Polym Int, 2008, 57(4): 632 ~ 636
- 11 Lin T, Wang H X, Wang H M, Wang X G. Nanotechnology, 2004, 15(9): 1375 ~ 1381
- 12 Son W K, Youk J H, Lee T S, Park W H. Polymer, 2004, 45(9): 2959 ~ 2966
- 13 Chen Y Z, Zhang Z P, Yu J, Guo Z X. J Polym Sci Pol Phys, 2009, 47(12): 1211 ~ 1218
- 14 Huang Huimin(黄绘敏), Li Zhenyu(李振宇), Yang Fan(杨帆), Wang Wei(王威), Wang Ce(王策). Chem J Chinese U(高等学校化学学报), 2007, 28(6): 1200 ~ 1202
- 15 Lin T, Fang J, Wang H X, Cheng T, Wang X G. Nanotechnology, 2006, 17(15): 3718 ~ 3723
- 16 Talwar S, Hinestroza J, Pourdeyhi B, Khan S A. Macromolecules, 2008, 41(12): 4275 ~ 4283
- 17 Hunley M T, Harber A, Orlicki J A, Rawlett A M, Long T E. Langmuir, 2008, 24(3): 654 ~ 657
- 18 Gao C, Tang W, Yan D Y. J Polym Sci Pol Chem, 2002, 40(14): 2340 ~ 2349

IMPROVEMENT OF POLY(METHYL METHACRYLATE) ELECTROSPUN FIBER UNIFORMITY BY ADDITION OF POLY(ESTER AMINE)

CHEN Yizhang¹, JIA Mingyin¹, GUO Zhaoxia¹, YU Jian¹, ZHAN Maosheng²

(¹ Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering,
School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(² School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Abstract Linear and hyperbranched poly(ester amine)s (PEAs) were used as additives in electrospinning of low concentration poly(methyl methacrylate) solutions to eliminate beads and improve the fiber uniformity. With only 1 wt% PEA, no matter linear or hyperbranched, the electrospinnability was all improved, and uniform fibers without beads were obtained. Compared to linear PEA, hyperbranched PEA has better ability in improving the fiber uniformity. The average fiber diameter decreases significantly (from 1.9 μm to 1.0 μm) compared to those obtained at high concentration without PEA. The principle of the improvement in electrospinnability was investigated by measuring the solution properties (viscosity, conductivity and surface tension), and it was attributed to the significant increase in solution conductivity. The solution viscosity and surface tension only change slightly, while solution conductivity increases greatly with the addition of 1 wt% PEA (including linear and hyperbranched). The hyperbranched PEAs have higher conductivity than the linear PEA because they have more polar end-groups resulted from the multiple branches, and therefore the hyperbranched PEAs have better performance than the linear PEA in improving the electrospinnability of low concentration PMMA solutions. The method reported in this paper could be generalized and provides a good alternative to the existing methods.

Keywords Electrospinning, Poly(methyl methacrylate), Additive, Beads