

文章编号:1006-3080(2010)06-0779-07

超支化聚酯助剂对 PAN 静电纺丝行为的影响

魏 伟, 张 杰, 景 浩, 胡爱国

(华东理工大学材料科学与工程学院,超细材料制备与应用教育部重点实验室,上海 200237)

摘要:分别用正癸醇及全氟辛基乙醇对超支化聚酯 Boltern H20 进行表面修饰,得到了两种新化合物 H20-g-C₁₀ 和 H20-g-PFOE,并按其相对于聚丙烯腈(PAN)质量分数为 1%、5%、10% 的比例分别加入到 $w(\text{PAN})=10\%$ 的 PAN/DMF 纺丝液中进行静电纺丝研究。结果表明上述两种超支化聚酯均可以有效抑制低浓度下串珠的生成,并探讨了不同质量分数的超支化聚酯对纤维形态的影响。

关键词:静电纺丝;超支化聚酯;串珠纤维

中图分类号:TQ31

文献标志码:A

Effect of Hyperbranched Polyesters Additives on Electrospinning Behavior of Polyacrylonitrile

WEI Wei, ZHANG Jie, JING Hao, HU Ai-guo

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Hyperbranched polyester Boltern H20 was modified with decanol and 2-perfluorooctyl ethanol to produce alkyl-modified and fluoride-modified H20 derivatives H20-g-C₁₀ and H20-g-PFOE. The electrospun fibers from $w(\text{PAN})=10\%$ PAN/DMF solutions containing $w=1\%$, 5% , 10% (with aspect to PAN) H20 derivatives were uniform without any beads. The influence of fraction of these modified hyperbranched polyesters on morphology of electrospun fibers was investigated.

Key words: electrospinning; hyperbranched polyester; fibers with beads

静电纺丝是一种制备纳米纤维的简单而又有效的方法,但是目前通过静电纺丝法制备直径小于 100 nm 的纤维仍然是一个挑战。浓度是影响静电纺丝纤维直径的重要因素。通常情况下,制备直径较小的纳米纤维需要使用较低浓度的纺丝液^[1],但是低浓度纺丝也容易产生串珠等纤维缺陷。Fong 等^[2]认为纤维中串珠的形成因素主要有 3 个:静电力、黏弹力及表面张力。表面张力总是使得每单位区域的表面趋于变小,射流趋向变为球形,因此降低

表面张力有利于无珠纤维的生成;较高的电荷密度不仅有利于形成无珠的纤维而且有利于形成直径较小的纤维;黏弹力会抵制纤维形状的迅速变化,因而较高黏度的纺丝液也有利于形成无珠的纤维。

超支化聚合物是树枝状大分子的一种,它是一类具有较高支化度、较宽分子量分布的树枝形状的聚合物。超支化聚合物具有溶解性好、无分子缠结、黏度低以及含有大量的可修饰末端官能团等优点。另外,超支化聚合物还具有表面迁移的特性,这也为

收稿日期:2010-03-01

基金项目:上海市重点学科建设项目资助(B502)

作者简介:魏 伟(1983-),山东人,硕士研究生,主要从事纳米复合材料研究。E-mail: weiwei6816@163.com

通讯联系人:景 浩,E-mail: haojing66@gmail.com;胡爱国,E-mail: hagamhsn@ecust.edu.cn

功能化聚合物表面提供了一种更为简单、有效的手段^[3]。目前树枝状大分子应用于纺丝、静电纺丝的报道尚不多见。Mohammad 等^[4]采用静电纺丝制备树枝状大分子(PAMAM)-PEO 聚合物复合材料时,发现该树枝状大分子迁移到了纳米纤维的表面,生成具有光晕结构的新纳米纤维材料。Chen 等^[5]向低浓度的 PMMA 纺丝液中加入 $w=1\%$ 的超支化聚(酯-胺)便有效改善了低浓度 PMMA 静电纺丝时珠的生成,他们将这种现象主要归因于溶液导电性的提高,而认为该超支化聚合物对纺丝液的黏度和表面张力的改变程度较小。Hunley 等^[3]向低浓度的 PMMA 静电纺丝液中加入 $w=1\%$ 氟化与烷基化的超支化聚合物后发现该添加剂迁移到了静电纺丝纤维的表面,降低了体系的表面张力,有效抑制了低浓度下的串珠的生成。

本文合成了两种新的超支化聚合物 H20-g-C₁₀ 和 H20-g-PFOE,并加入到 $w(\text{PAN})=10\%$ 的 PAN/DMF 静电纺丝液中,有效抑制了低浓度下 PAN 静电纺丝纤维中串珠的生成。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

Boltorn™ H20(每个分子带有 16 个端羟基, $M_n=1\ 747$),瑞典 Perstorp AB 公司,使用前于 80 °C 下真空干燥 24 h;PAN: $M_n=50\ 000$,上海金山石油化工有限公司,使用前于 80 °C 的烘箱中干燥 5 h;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),Bayer Material-science 公司;全氟辛基乙醇(2-(Perfluorooctyl)ethanol,PFOE),工业品,山东中氟化工科技有限公司;正癸醇(Decanol,简称为 C₁₀),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),德国 Goldschmidt 公司,进口分装;N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,上海试剂厂,使用前用 4×10^{-10} m 的分子筛浸泡 24 h;N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),化学纯,上海菲达工贸有限公司,使用前用 4×10^{-10} m 分子筛浸泡 1 周。其他原料为化学试剂,直接使用。

高压直流电源:DW-P503-4ACCD,天津市东文高压电源厂;不锈钢针头:7#,上海埃斯埃医械塑料制品有限公司;¹H 和 ¹⁹F-NMR 采用德国 Bruker 公司 500 Hz 超导傅里叶变换核磁共振波谱仪,25 °C 测定;FT-IR 采用美国热电公司的 Nicolet 5700 FT-IR 仪,25 °C 测定,样品扫描 32 次,分辨率 4 cm⁻¹;光学显微镜:LV100POL, Cryo-Css450。

1.2 超支化聚酯助剂的制备^[6]

本文对超支化聚合物 Boltorn H20(图 1)进行表面修饰,分别合成了两种新的超支化聚合物 H20-g-C₁₀ 和 H20-g-PFOE(图 2)。

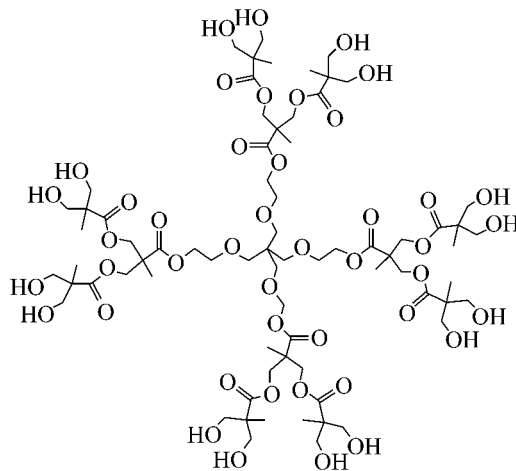


图 1 Boltorn™ H20 的理论结构

Fig. 1 Ideal molecular structure of Boltorn™ H20

1.2.1 H20-g-PFOE 的合成 依据图 2 的合成路线,按一定的计量比向 250 mL 的四口圆底烧瓶中加入 IPDI、全氟辛基乙醇和 DBTDL 于 (40 ± 5) °C 下反应,得到无色黏稠的单官能异氰酸酯基化合物(Mono-isocyanate compounds, MIC)。向上述化合物中加入 H20/NMP,于 (85 ± 5) °C 下反应,用红外跟踪 NCO 基团的消失,得到浅黄色黏稠的产物。

1.2.2 H20-g-PFOE 的表征 全氟辛基乙醇中氟原子具有较大的电负性,使羟基氧原子的电子云密度降低,羟基反应活性下降,故与 NCO 基团进行亲核加成反应的难度增大。用 ¹H-NMR 对 IPDI(图 3a)与全氟辛基乙醇(图 3b)的反应进行表征,以确定合成了目标产物,图 3c 为反应 8 h 后产物的 ¹H-NMR 图谱。

如图 3c 所示, $\delta=2.13$ 处为全氟辛基乙醇中羟基的化学位移峰,反应 8 h 后基本消失;全氟辛基乙醇中 α 碳和 β 碳上氢原子的化学位移分别为 3.98 和 2.39(图 3b),反应 8 h 后,其化学位移峰分别移到 4.36 和 2.46,这是由于反应生成了氨基甲酸酯基,其去屏蔽效应使 α 碳和 β 碳上氢原子的化学位移向低场移动。另外,化学位移 3.43~3.95 和 2.87~3.31 处的 IPDI 分子中的 H1 和 H9 的峰也发生了明显变化。这些结果表明,全氟辛基乙醇已与 IPDI 反应生成单官能异氰酸酯基化合物。

将 H20 与上述合成产物的反应过程用 FT-IR 进行跟踪表征。如图 4 所示,第 1 步合成的单异氰

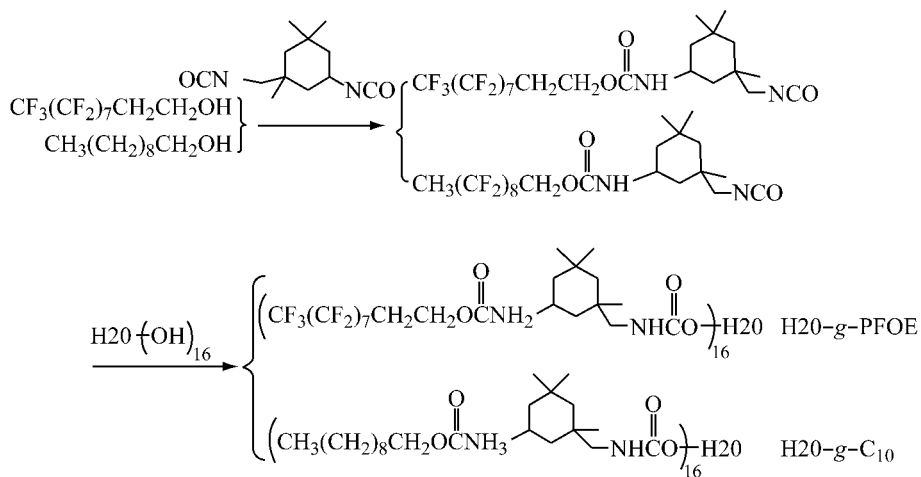
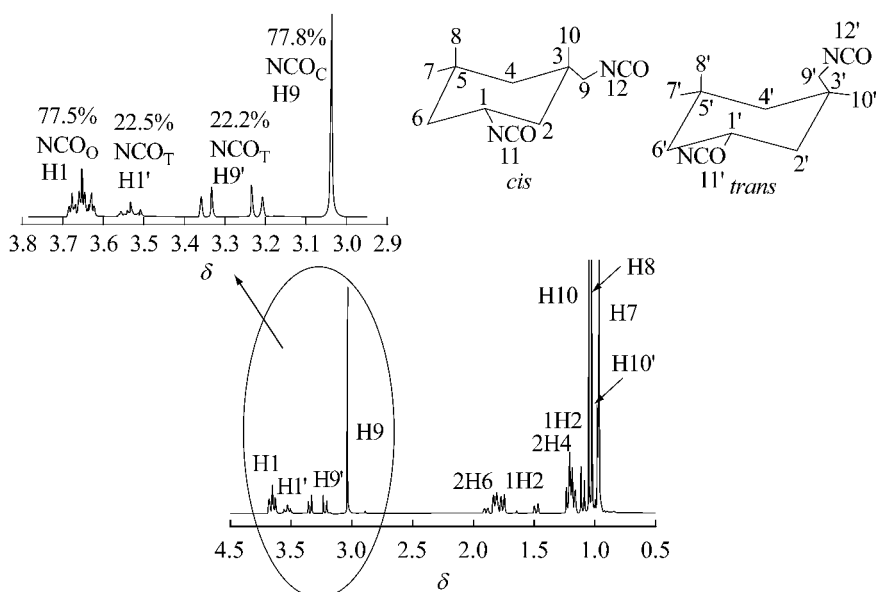
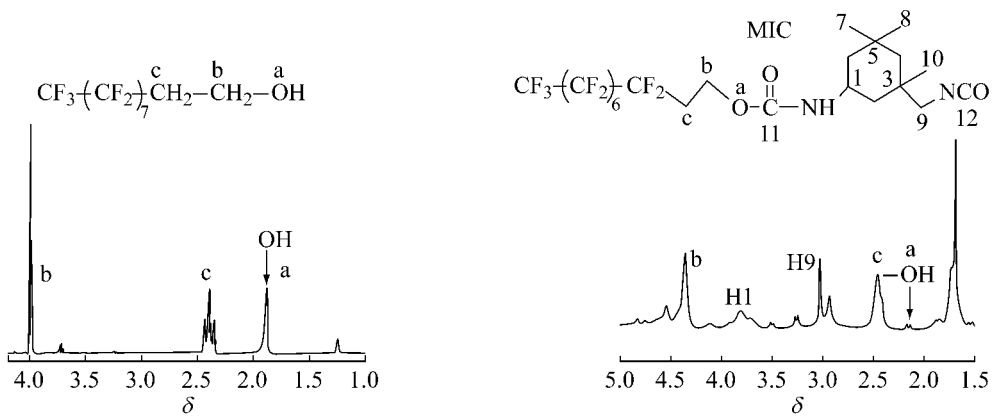


图 2 超支化聚合物的合成

Fig. 2 Synthesis of hyperbranched polymer



(a) IPDI



(b) PFOE

(c) Product in $CDCl_3$

图 3 全氟辛基乙醇与 IPDI 反应物的 1H -NMR 谱图

Fig. 3 1H -NMR spectra of the reaction product of PFOE and IPDI

酸酯化合物中的 NCO 基团的伸缩振动吸收峰 ($2\ 270\text{ cm}^{-1}$) 已消失; 同时, 位于 $1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 处的羰基吸收峰强度增加, 而位于 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基吸收峰强度明显减小。这表明单异氰酸酯中的 NCO 基团与超支化结构中的羟基反应, 生成了氨基甲酸酯基, 伴随着羰基峰吸收强度的增加和羟基峰吸收强度的减少, 生成了 H20-g-PFOE。

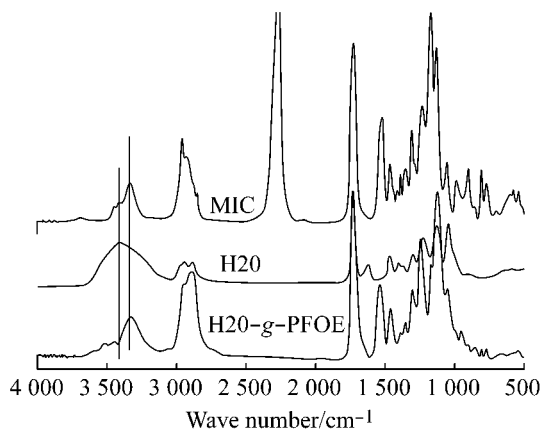


图4 超支化聚合物 H20-g-PFOE 合成过程 FT-IR 图谱
Fig. 4 FT-IR spectra during synthetic process of H20-g-PFOE

本文用 ^{19}F -NMR 对产物结构进行了进一步的表征。从图 5 的 ^{19}F -NMR 谱图可以看出, $\delta=81.1$ 的 a 峰(双峰)归属于 CF_3 上 F 质子的化学位移; $\delta=126.7$ 的 c 峰归属于和 CF_3 直接相连的 CF_2 上的 F 质子的化学位移; $\delta=113.6$ 的 b 峰归属于和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ 结构相连的 CF_2 中的 F 质子的化学位移; 而 δ 为 $122\sim 125$ 的一组峰归属于氟碳链中间相连的 5 个 CF_2 结构中的 F 质子的化学位移。此外, CF_3 与 $(\text{CF}_2)_7$ 的积分面积之比符合全氟辛基乙醇结构(PFOE)中氟原子个数之比(3:14)。上述结果较好地说明合成的超支化聚合物 H20-g-PFOE 分子中含有 PFOE 结构。

实验结果显示, 本文已成功合成了超支化聚酯 H20-g-PFOE。采用相同的方法, 本文合成了 H20-g-C₁₀。

1.3 静电纺丝实验

1.3.1 自制的立式静电纺丝实验装置 如图 6 所示, 静电纺丝实验装置主要由高压直流电源、带有不锈钢平头针的玻璃注射器、接收屏(通常为铝箔)3 部分组成。

静电纺丝时, 先对聚合物溶液施加一定压力使平头针口端含有液滴, 但又不使其滴落, 然后接通高压直流电源对纺丝液施加一定电压^[7], 聚合物溶液

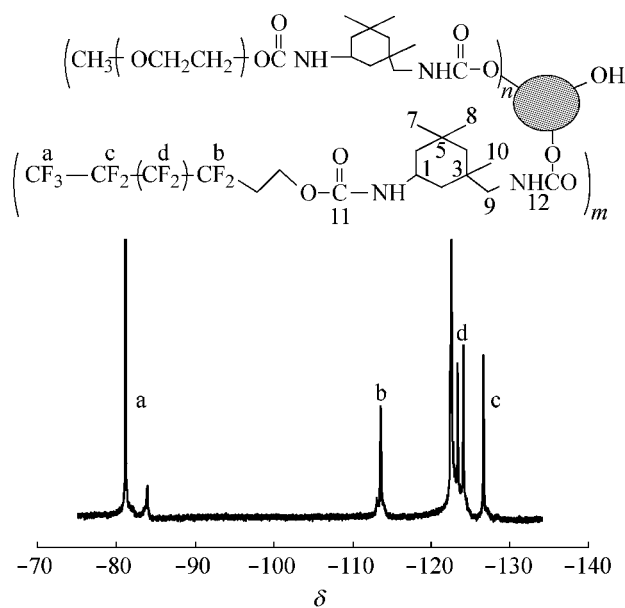


图5 星形超支化聚合物(H20-g-MPEG/PFOE)的 ^{19}F -NMR 图谱(DMSO 为溶剂)

Fig. 5 ^{19}F -NMR spectra of H20-g-MPEG/PFOE in DMSO

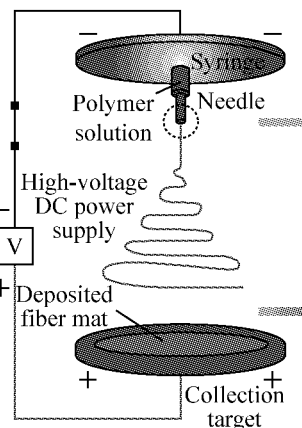


图6 静电纺丝装置示意图

Fig. 6 Schematic illustration of the experimental setup of electrospinning^[9]

在喷嘴口端受到表面张力和电场力的共同作用。当临界电场力大于表面张力时, 带电射流射出, 射流在下落过程中溶剂挥发, 直径变小, 电荷密度增加, 射流受到的拉伸作用可以使纤维拉伸 10^6 倍^[8], 最后电纺得到的纤维不规则地落到接收装置上。

静电纺丝分为 3 个过程:

(1) 在喷嘴前端的液滴表面, 由于电荷聚集而产生静电斥力, 这时液滴逐渐变为圆锥状。

(2) 随着静电力的增加, 电荷排斥力逐渐增强, 当静电斥力大于溶液的表面张力时, 溶液就会从圆锥状的液滴前端直接喷射出来液流。

(3) 随着喷出的液流逐渐变细, 表面电荷密度增大, 电荷斥力增强, 液流再次被拉伸; 这时, 液流表面

积急剧增大,溶剂挥发,就可以在收集屏上形成纳米纤维。

1.3.2 纺丝液的制备 选取 $w(\text{PAN})=10\%$ 的 PAN/DMF 纺丝液(10%的纺丝液电纺时有串珠产生,而 12%的纺丝液电纺时表面较为光滑无串珠)作为改性对象。分别配制含有 1%、5%、10% 的 H20-g-C₁₀ 和 H20-g-PFOE(相对于 PAN 的质量分数)的 10% 的 PAN/DMF 纺丝液。

1.3.3 静电纺丝工艺参数 环境温度:14 °C,相对湿度:39%;纺丝电压:30 kV;接收距离:20 cm;不锈钢针头:7 # 平头针;针筒:2 mL 的玻璃针筒。

1.4 表征

采用光学显微镜观察静电纺丝纤维的形态结构。

2 结果与讨论

图 7 和图 8 分别为含有不同质量分数(相对于 PAN 的质量)的超支化聚酯 H20-g-C₁₀ 与 H20-g-PFOE 的 $w(\text{PAN})=10\%$ 的 PAN/DMF 纺丝液的静电纺丝纤维的形态。图中显示,两种超支化聚酯均可以有效抑制低浓度下纤维中串珠的生成。这些纤维的表观形貌与较高浓度的 PAN/DMF 纺丝溶液(12%,没有任何添加剂)所得电纺纤维一样,都是均匀光滑的,而其直径则更细一些(表 1)。

表 1 含不同添加剂的纺丝液所得电纺丝纤维的直径及直径分布

Table 1 Diameter and distribution of electrospun fibers from solutions containing different additives

Additives	$d_n/\mu\text{m}$	$d_w/\mu\text{m}$	PDI
10%PAN/DMF	2.02	2.12	1.050
5%H20-g-C ₁₀	2.29	2.38	1.039
10%H20-g-C ₁₀	2.37	2.42	1.021
1%H20-g-PFOE	2.08	2.16	1.038
5%的 H20-g-PFOE	1.96	2.11	1.077
12%PAN/DMF	2.80	2.85	1.018

d_n —Number average diameter; d_w —Weight average diameter; PDI—Polydispersion index

图 7 所示,向 10% 的 PAN/DMF 纺丝液中加入 1% 的 H20-g-C₁₀ 对静电纺丝纤维的形态几乎没有影响;而加入 $w=5\%$ 、10% 的 H20-g-C₁₀ 的纺丝液时其电纺纤维中串珠的数量明显减少。这可能是由于表面张力、静电力和黏弹力 3 者共同作用的结果。超支化聚酯助剂 H20-g-C₁₀ 加入到 PAN/DMF 纺丝

溶液中,降低体系表面张力的同时也降低了体系的缠结作用,当静电纺丝时这两种相反的作用同时存在。一方面,低表面能的 H20-g-C₁₀ 可能向纤维的表面迁移^[10],降低射流的表面张力,有利于无珠纤维的生成;另一方面,具有较小流体力学体积的超支化聚酯助剂 H20-g-C₁₀ 加入到 PAN/DMF 纺丝液中,削弱了 PAN 大分子之间的作用力,增大了 PAN 分子间的自由体积^[10],使得体系的缠结密度降低,黏弹力减小,当静电纺丝时趋向于生成带珠的纤维。这样,在相同的静电力作用下,降低体系黏弹力和降低表面张力两种作用相互竞争。当表面张力的降低程度远大于体系黏弹力的降低程度时即生成表面光滑的无珠纤维。如图 7 所示, $w=1\%$ 的 H20-g-C₁₀ 对纤维的形态几乎没有影响,可能是因为加入的超支化聚酯助剂量较少,迁移到纤维表面的数量较少,因而降低射流表面张力的作用较小,而且残留在纤维内部的超支化聚酯助剂含量也较少,故降低体系黏弹性的作用程度较小。这样在相同的静电力作用下,降低表面张力的作用程度不大,黏弹性降低程度也很小,所以 $w=1\%$ 的 H20-g-C₁₀ 对该体系静电纺丝纤维形态的影响程度较小,串珠的数目几乎没有减少。当超支化聚酯助剂 H20-g-C₁₀ 的质量分数提高到 5%、10% 时,纺丝得到的纤维串珠的数量明显减少。原因可能是随着 H20-g-C₁₀ 质量分数的增加,大量的超支化聚酯助剂迁移到了射流表面,大幅度降低了体系的表面张力。同时残留在纤维内部的 H20-g-C₁₀ 虽然可以降低体系的黏度,减小体系的黏弹力,但是,由于纤维表面大量的超支化聚酯助剂降低体系表面张力的程度远大于少量残留在纤维内部的超支化聚酯助剂降低体系缠结作用的程度,故在相同的静电力作用下,抑制了串珠的产生。

与图 7 不同的是,图 8 所示含有 PAN 的(H20-g-PFOE)=1%,5% 的电纺纤维,其串珠的数量明显减少,而 $w(\text{H20-g-PFOE})=10\%$ 的超支化的纺丝液电纺纤维中又开始出现大量的纺锤形的串珠。这可能是由于含氟化合物具有比相同链长的烷基化合物更低的表面能^[11]及含氟化合物特殊的润滑性的缘故。在相同的静电力作用下,1% 的超支化的 H20-g-PFOE 可以抑制珠的产生,而超支化的 H20-g-C₁₀ 却不能有效地减少珠的数量。当超支化聚酯助剂 H20-g-PFOE 质量分数提高到 10% 时,残留在纤维内部的 H20-g-PFOE 特殊的润滑性比超支化的 H20-g-C₁₀ 降低体系缠结作用的程度更大。这使得在相同的静电力作用下,表面张力的降低程度比黏弹力的减少程度要小,故体系又重新生成串珠。

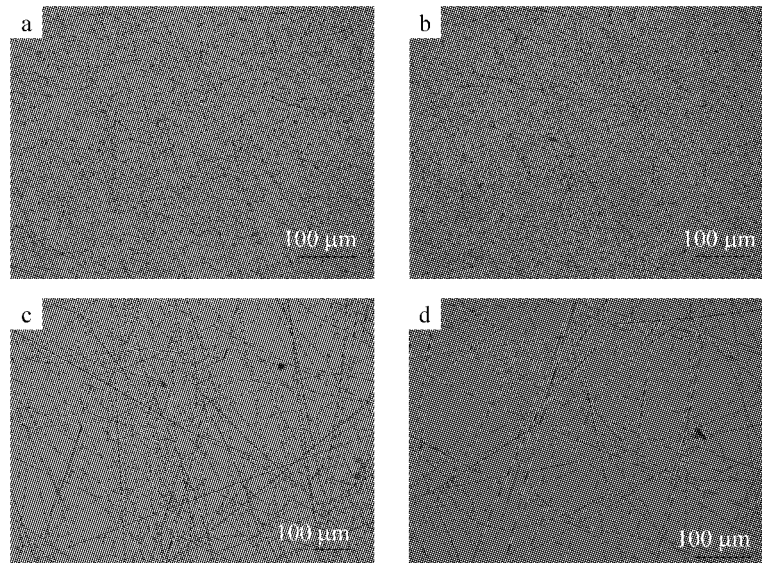


图7 含不同质量分数 H20-*g*-C₁₀ 添加剂的 $w(\text{PAN})=10\%$ 的 PAN/DMF 纺丝液电纺丝的光学显微镜照片

Fig. 7 Optical microscope images of electrospun fibers from H20-*g*-C₁₀ additives in PAN/DMF solution ($w(\text{PAN})=10\%$)
 $w(\text{H20-}g\text{-C}_{10})$: a—0; b—1%; c—5%; d—10%

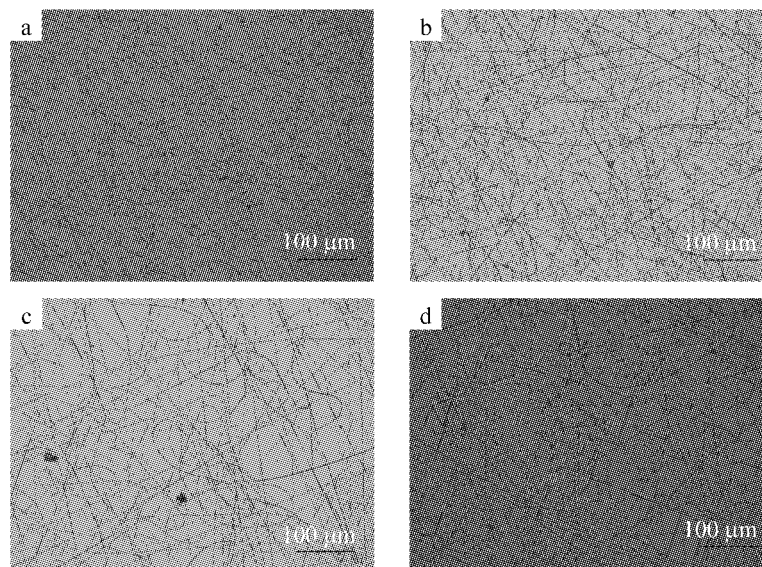


图8 含不同质量分数 H20-*g*-PFOE 添加剂的 $w(\text{PAN})=10\%$ 的 PAN/DMF 纺丝液电纺丝的光学显微镜照片

Fig. 8 Optical microscope images of electrospun fibers from H20-*g*-PFOE additives in PAN/DMF solution ($w(\text{PAN})=10\%$)
 $w(\text{H20-}g\text{-PFOE})$: a—0; b—1%; c—5%; d—10%

3 结 论

本文通过对超支化聚合物 Boltern H20 进行表面烷基化与氟化修饰合成两种超支化聚酯助剂 H20-*g*-C₁₀ 和 H20-*g*-PFOE。通过傅里叶转换红外光谱、核磁共振氢谱及氟谱对化合物进行了表征。将合成的超支化聚酯 H20-*g*-C₁₀ 和 H20-*g*-PFOE 用于 $w(\text{PAN})=10\%$ 的 PAN/DMF 低浓度静电纺丝体系中,有效抑制了低浓度下电纺纤维串珠的产生。

参 考 文 献:

- [1] Demir M M, Yilgor I, Yilgor E, *et al.* Electrospinning of polyurethane fibers [J]. *Polymer*, 2002, **43**(11): 3303-3309.
- [2] Fong H, Chun I, Reneker D H. Beaded nanofibers formed during electrospinning [J]. *Polymer*, 1999, **40**(16): 4585-4592.
- [3] Hunley M T, Harber A, Orlicki J A, *et al.* Effect of Hyperbranched surface-migrating additives on the electrospinning behavior of poly(methyl methacrylate) [J]. *Langmuir*, 2008, **24**(3): 654-657.

- [4] Mohammad Madani, Naser Sharifi-Sanjani, Rasoul Iraj-Rad. Aureole nanofibers by electrospinning of PAMAM-PEO solution [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **113**(5): 3005-3011.
- [5] Chen Yizhang, PAN Peng, GUO Zhaoxia, *et al.* Effect of hyperbranched poly(ester amine) additive on electrospinning of low concentration poly(methyl methacrylate) solutions [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **115**(6): 3687-3696.
- [6] 张杰. 聚氨酯的超支化改性研究[D]. 上海:华东理工大学, 2009.
- [7] Doshi J, Reneker D H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers [J]. *Journal of Electrostatics*, 1995, **35**(2-3): 151-160.
- [8] Kim Kwangsok, Yu Meiki, Zong Xinhua, *et al.* Control of degradation rate and hydrophilicity in electrospun non-woven poly(D,L-lactide) nanofiber scaffolds for biomedical applications[J]. *Biomaterials*, 2003, **24**(27): 4977-4985.
- [9] Sun X Yu, Ravi S, Hans B G. Field-driven biofunctionalization of polymer fiber surfaces during electrospinning [J]. *Advanced Materials*, 2007, **19**(1): 87-91.
- [10] Orlicki J A, Moore J S, Sendjarevic I, *et al.* Role of end-group functionality on the surface segregation properties of HBPs in blends with polystyrene; Application of HBPs as dewetting inhibitors [J]. *Langmuir*, 2002, **18**(25): 9985-9989.
- [11] Orlicki Joshua A, Viemes Neil O L, Moore Jeffrey. Roles of molecular architecture and end-group functionality on the surface properties of branched polymers [J]. *Langmuir*, 2002, **18**(25): 9990-9995.