磺化聚醚醚酮静电纺丝膜的设计与成型研究

胡思寒[1,2] 王富军[1,2*] 李奇薇[1,2] 王 璐[1,2]

(1.东华大学纺织学院,上海 201620;2.纺织面料技术教育部重点实验室,东华大学,上海 201620)

摘 要 采用浓硫酸和聚醚醚酮(PEEK)制备了不同磺化度(DS)的磺化聚醚醚酮(SPEEK)。通过红外光谱和核磁共振对 SPEEK 的化学结构进行表征,得到了 30℃、45℃和 60℃制备条件下,磺化时间分别为 1h、2h、3h、4h、5h 和 6h 的 SPEEK 的磺化度变化趋势,选择 SPEEK 浓度为 25%溶于 *N*,*N*-二甲基乙酰胺(DMAC)中,获得不同磺化度的 SPEEK 静电纺丝液。通过比较静电纺丝液的黏度和导电率,确定合适的磺化工艺以制备具有均匀微观结构的 SPEKK 静电纺丝膜。研究结果表明,磺化度为 60.4%条件下,制得的 SPEEK 静电纺丝膜的黏度为 3156.2Pa·s,导电率为 791.3mS/cm,纤维的平均直径为 157.4nm。

关键词 磺化度,磺化聚醚醚酮,静电纺丝

Study on dedign and formation of SPEEK electrospinning film

Hu Sihan[1,2] Wang Fujun[1,2] Li Qiwei[1,2] Wang Lu[1,2]

(1.College of Textiles,Donghua University,Shanghai 201620;2.Key Laboratory of Textile Science & Technology,Ministry of Education,Donghua University,Shanghai 201620)

Abstract Sulfonated poly(ether ether ketone)(SPEEK) with different sulfonation degrees (DS) were prepared by concentrated H_2SO_4 and poly(ether ether ketone)(PEEK).The chemical structure of SPEEK was characterized by FT-IR and ^{1}H-NMR.The integrated area of the nuclear magnetic spectrum was calculated to brief the trend of DS under the conditions of 30℃,45℃ and 60℃,during 1～6h.The SPEEK was selected and dissolved in DMAC at a mass ratio of 25% to obtain SPEEK electrospinning solution in a different DS.By comparing the viscosity and conductivity of the electrospinning solution,the suitable sulfonation process wa determined to prepare a SPEEK electrospinning film with uniform microstructure.The results showed that when the sulfonation degree was 60.4%,the viscosity of SPEEK film was 3156.2Pa·s,the conductivity was 791.3mS/cm and the average diameter was 157.4nm.

Key words sulfonation degree,sulfonated poly(ether ether ketone),electrospinning

静电纺柔性骨修复材料具有比表面积高、孔隙率大的特点[1-2],可通过各种各样的形状,与骨损伤部位结合,从而阻止结缔组织、上皮细胞进入缺损区,促进磷酸钙沉积,诱导骨的形成,从而达到促进骨组织的修复和再生的目的[3-5]。近年来,在骨的缺损填充、裂纹修复和组织工程支架上有大量的应用需求[6-7]。

聚醚醚酮(PEEK)有良好的生物相容性、优异的力学性能[8],在承重骨材料有大量的临床应用[9-10]。因此,希望延用 PEEK 良好的生物相容性,拓展其在柔性骨材料上的应用前景。但 PEEK 含有苯环,具有极高的化学稳定性,不能溶于静电纺丝溶剂中进行纺丝[11]。于是本研究采用浓硫酸将其磺化,研究磺化工艺对磺化聚醚醚酮(SPEEK)静电纺丝膜成型的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PEEK(450PF),英国 VICTREX 公司;浓硫酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;氘代二甲基亚砜(DMSO-d_6,色谱纯),剑桥同位素实验室;*N*,*N*-二甲基乙酰胺(DMAC,AR500ML),凌峰试剂公司;去离子水,实验室自制。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;粉碎机(800Y 型),永康市铂欧五金制品有限公司;磁力搅拌器(JB-3 型),江苏澳华有限公司;静

基金项目:111 引智计划(B07024);国家重点研发项目(2018YFC1106200);上海市科委科技支撑项目(16441903803,18441902600)

作者简介:胡思寒(1994-),女,硕士,主要从事柔性骨修复材料的研究。

联 系 人:王富军(1981-),男,博士,副研究员,主要从事生物医用纺织材料的设计、成型以及功能评价研究。

电纺丝机,实验室自制;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nicolet 6700 型),美国 Thermo Fisher 公司;全数字化核磁共振波谱仪(600HZ 型),瑞士 Avance 3h d 600MHz;旋转粘度计(DV-Ⅱ + Pro 型),BROOKFIELD 公司;实验电导率仪(FE30 型),METTLER TOLEDO 公司;场发射扫描电子显微镜(FESEM,JSM 6490 型),日本电子株式会社。

1.2 SPEEK 的制备

选用后磺化法制备 SPEEK[12],称取采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)预干燥后的 PEEK 粉末 5g、浓硫酸 100mL,分别加入三口烧瓶中,恒温搅拌。待反应一段时间后,将烧瓶内的液体倒入大量冰水混合物中终止反应并析出 SPEEK 固体。最后用去离子水不断洗涤沉淀至 pH 接近中性,干燥后采用高速多功能粉碎机(800Y 型,永康市铂欧五金制品有限公司)粉碎成粉末后储存在干燥容器中待用。根据磺化温度和时间对制得的 SPEEK 进行命名,如磺化温度为 45℃,磺化时间为 3h 的 SPEEK 命名为 SP45-3,其他样品依次类推。

1.3 SPEEK 的静电纺丝

将 SPEEK 溶解于 DMAC 中,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)磁力搅拌 12h,形成浓度为 25%的均一、稳定、透明溶液。称取适量溶液采用静电纺丝机(实验室自制)进行静电纺丝,控制推注速度为 0.2mL/h,纺丝电压 17kV,纺丝距离 12cm。

1.4 样品的测试

1.4.1 红外光谱测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nicolet 6700 型,美国 Thermo Fisher 公司)对样品进行测试,测试光谱范围 4000～600cm^{-1}。

1.4.2 H 谱核磁测试

称取充分干燥后的样品 3～10mg 溶于氘代二甲基亚砜(DMSO-d_6)中,采用全数字化核磁共振波谱仪(^{1}H-NMR,600MHz 型,瑞士 Avance 3h d 600MHz)测定有机化合物的分子结构。样品的磺化度计算公式见式(1)。

$$\frac{n}{12-2n}=\frac{A_{\mathrm{HE}}}{\sum A_{\mathrm{HA,A'B,B',C,D}}} \tag{1}$$

式中,n 为 SPEEK 的磺化度;A 为氢质子所对应核磁共振氢峰的面积,cm^2;$12-2n$ 为其他苯环位置氢的总数,个。

最常用的硫酸水溶液中芳族磺化率方程[1]见式(2)。

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Ar}]}{\mathrm{d}t}=k[\mathrm{Ar}]\frac{A_{\mathrm{H_2SO_4}}^2}{A_{\mathrm{W}}} \tag{2}$$

式中,Ar 为被磺化的苯环的浓度,mol/L;[H_2SO_4]为硫酸的浓度,mol/L;A_w 为水的活性(与体系中水的浓度成比例);k 为反应速率常数;t 为反应时间,h。

1.4.3 纺丝液黏度测试

采用旋转粘度计(DV-Ⅱ+Pro 型,BROOKFIELD 公司)测试静电纺丝液的黏度[13],每组纺丝液分别在 25%、45%和 65%扭矩条件条件下,每间隔 1min 记录 1 次数据,共 3 次。

1.4.4 纺丝液导电率测试

采用实验电导率仪(FE30 型,METTLER TOLEDO 公司)对静电纺丝液的导电率进行测试,每组溶液测 3 次,测试前对仪器校准,导电率标准校准溶液 1413S/cm。

1.4.5 FESEM 测试

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM,JSM 6490 型,日本电子株式会社)观察静电纺丝膜的纳尺度纤维形态,采用 ImageJ 软件测量纤维直径,每个样品选取来自不同图像的共 100 个数据[1]。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

SPEEK 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,在 1650cm^{-1}处可观察到 PEEK 分子内典型的羰基伸缩振动特征峰,1500cm^{-1}处观察到中强度芳香 C—C 伸缩振动峰,SPEEK 由于磺酸基的存在,使得其分子内部羰基与 C—C 伸缩振动均较 PEEK 的振动峰有一定程度的偏移[14];此外,SPEEK 在 1082cm^{-1}处存在 O═S═O 键对称伸缩振动峰,表明磺酸基团已被成功引入至聚合物中,在 677cm^{-1}处出现平面弯曲模式的芳香族氢,随磺化反应时间的变化,波数向上有轻微移动,进一步表明磺酸基团存在,且不同反应条件下产物的磺化相对程度不同[15]。

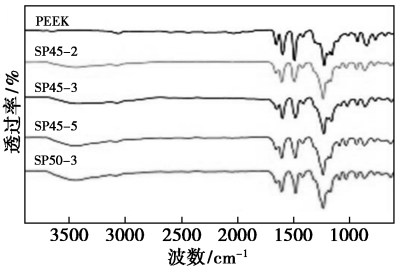

图 1　SPEEK 的 FT-IR 谱图

2.2 SPEEK 的磺化度分析

采用核磁共振氢谱图计算 SPEEK 的磺化度。SPEEK 的每个重复单元上对应氢的个数为 12，分别用 H_A、H_B、$H_{A'}$、$H_{B'}$、H_C、$H_{C'}$、H_D、H_E 进行标识。

SP45-3 的 ^{1}H-NMR 谱图见图 2。从图可以看出，SP45-3 由于苯环中 π 电子的循环产生大的各向异性场，在 6.9×10^{-6}～7.9×10^{-6} 之间的区域中可识别出与苯环连接的氢，通常在发生磺化反应条件下，芳香环上引入的磺酸官能团会引起质子分化为 H_E（在 7.5×10^{-6} 处的峰），H_C（在 7.22×10^{-6} 处的峰）和 H_D（在 7.12×10^{-6} 处的峰）3 个共振信号，与 H_C 或 H_D 相比，SPEEK 的特征在于 H_E 氢信号显著的 0.25×10^{-6} 低场位移，导致 E 位置处质子的明显信号[16]。因此，H_E 在苯环上所处的位置是独一无二的，其个数等同于磺酸基团数[17]。

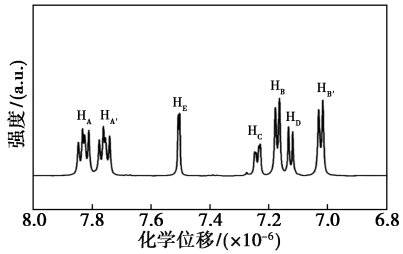

图 2 SP45-3 的 ^{1}H-NMR 谱图

2.3 磺化时间和温度对 SPEEK 磺化度的影响

时间和温度对 SPEEK 磺化度的影响见图 3。从图可以看出，随着磺化时间的延长，SPEEK 的磺化度呈逐渐增大态势，但增长趋势趋于缓慢，这主要是由于随着磺化反应的进行，浓硫酸浓度降低，磺化反应速率减慢[18]，在温度为 45℃，磺化时间 3h 条件下，制得的 SP45-3 的磺化度达到 60.4%。

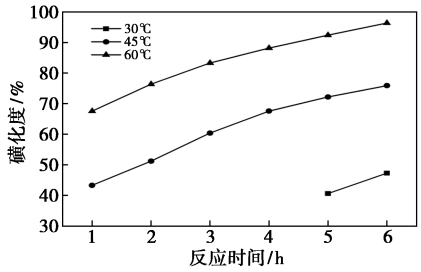

图 3 时间和温度对 SPEEK 磺化度的影响

2.4 不同磺化度静电纺丝液的黏度分析

选择磺化度分别为 51.2%、60.4%、72.2% 和 83.3% 的 SP45-2、SP45-3、SP45-5 和 SP60-3，配备浓度为 25% 的静电纺丝液，进行静电纺丝。磺化度不同静电纺丝液的黏度变化曲线见图 4。从图可以看出，静电纺丝液的黏度随着磺化度的增加，呈先增加后下降的趋势，这是因为随着磺化度增加，溶解在 DMAC 中 SPEEK 的分子量也增加，从而提高了溶液的黏度，在磺化度为 60.4% 条件下，SP45-3 的黏度为 3156.2Pa·s，但在磺化度增加至 80% 以上条件下，浓硫酸使得 PEEK 分子链断裂，分子量减小造成黏度相对 70% 磺化度的 SPEEK 有一定幅度减小，因此在后序静电纺丝工艺中，为了减少 SPEEK 的分子量与 PEEK 分子量间的差异，使得 SPEEK 继续保持 PEEK 特有的物理机械性能，应尽量选择磺化度在 70% 以下的 SPEEK 材料。

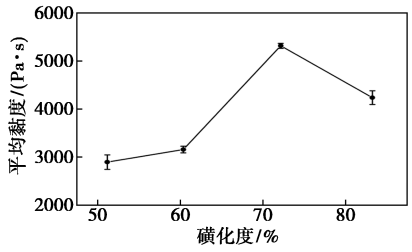

图 4 磺化度不同静电纺丝液的黏度变化曲线图

2.5 不同磺化度静电纺丝液的导电率

磺化度不同静电纺丝液的导电率变化曲线见图 5。从图可以看出，静电纺丝液的导电率随着磺化度的增加而增加，在磺化度为 60.4% 条件下，SP45-3 的导电率达到 719.3mS/cm。这主要是由于磺酸基是极性基团，具有很强的吸电子能力，从而提高了溶液的导电性能，同时导电性能越好的静电纺丝液，越有利于静电纺丝技术制得的纤维成丝。

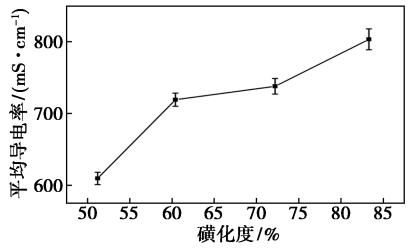

图 5 磺化度不同静电纺丝液的导电率变化曲线图

2.6 不同磺化度对静电纺纳米纤维的影响

静电纺丝膜的 FESEM 图和纤维直径分布图见图 6。从图可以看出，随着磺化度升高，静电纺丝纤维直径呈不断减小的趋势，且纤维直径的标准差值也不断减小，表明纤维直径的均匀度不断提升，在磺化度从 51.2% 升至 60.4% 条件下，由于磺化度提高，聚合物内作为极性基团的磺酸基含量增加，大大增加了溶液的导电性，使得纤维直径大幅度下降，在磺化度达到 60.4% 以后，随着磺化度增加，纤维直径只有小幅度减小，但纤维直径的标准差值越来越

小,表明磺化度达到 60.4%以后,磺酸基团主要发挥着让纤维直径变得更均匀的作用,对纤维直径的细化影响较小[19],从图 6(b)可以看出,在磺化度为 60.4%条件下,SP45-3 纤维的平均直径达到 157.4nm,而且纤维直径比较均匀,由此可知,SP45-3 在保持 PEEK 分子链结构基本不变的基础上,具有更好的静电纺丝效果。

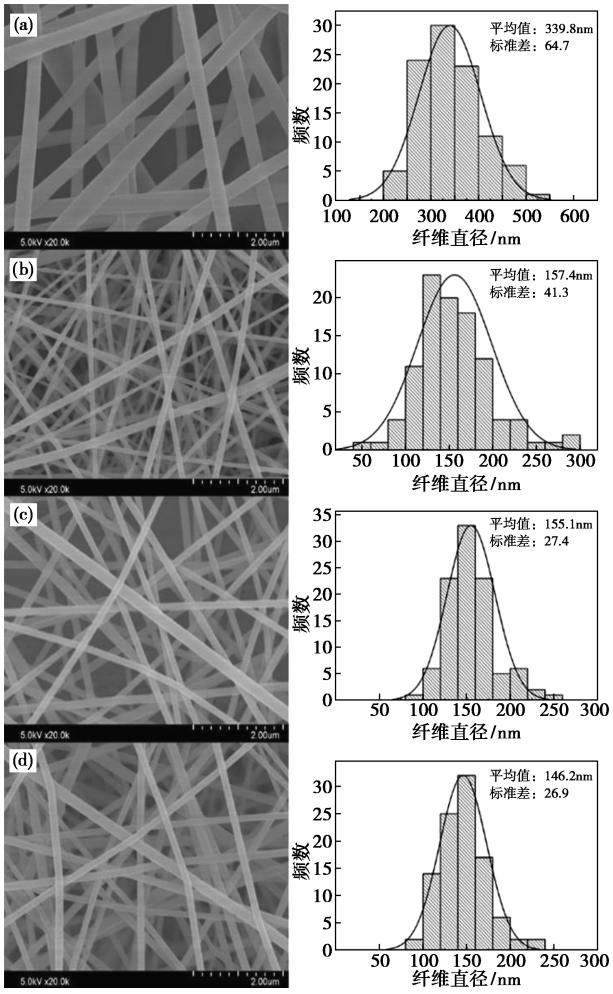

图 6　静电纺丝膜的 FESEM 图和纤维直径分布图

[(a)SP45-2;(b)SP45-3;(c)SP45-5;(d)SP60-3]

3　结论

(1)通过对不同磺化条件、静电纺丝液黏度和浓度条件下,对静电纺丝膜成型影响的研究表明,在磺化温度 45℃,磺化时间 3h,磺化度为 60.4%条件下,制得的 SPEEK,配备浓度为 25%的静电纺丝液溶于 DMAC 中,可获得纤维均匀的 SPEEK 静电纺丝膜。制得的 SPEEK 静电纺丝膜的黏度为 3156.2Pa•s,导电率达到 719.3mS/cm,纤维的平均直径达到 157.4nm。

(2)控制反映时间和反应温度可以控制 SPEEK 的磺化度,随着反应时间和温度提高,SPEEK 磺化度得到提高。并成功制备了磺化度从 40.6%至 96.4%之间的不同 SPEEK 材料。

(3)磺化度对 SPEEK 静电纺丝液的黏度和导电率均有影响。磺化度越高,纺丝液导电率越大,而黏度受分子量大小影响,呈先增加后减少的趋势。

(4)磺化度对静电纺丝纤维的纳尺度和纤维均匀性有影响。磺化度越高,静电纺丝纤维直径越小,纤维均匀性提高。

参考文献

[1] Boaretti C,Roso M,Lorenzetti A,et al.Synthesis and process optimization of electrospun peek-sulfonatednanofibers by response surface methodology[J].Materials,2015,8(7):4096-4117.

[2] Huang Z M,Zhang Y Z,Kotaki M,et al.A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites[J].Composites Science and Technology,2003,63(15):2223-2253.

[3] Zhao Y,Wang H M,Wang W,et al.Cytocompatibility,osseointegrationand bioactivity of three-dimensional porous and nanostructured network on polyetheretherketone[J].Biomaterials,2013,34(37):9264-9277.

[4] 任志伟.基于静电纺丝膜的细胞层技术及其骨修复性能的研究[D].北京:北京化工大学,2016.

[5] 马志勇.组织工程软骨支架材料研究热点与软骨运动损伤的修复[J].中国组织工程研究,2010,14(51):9667-9670.

[6] 徐正良,刘骥,张长青,等.电纺聚己内酯-明胶纳米纤维膜复合兔骨髓间充质干细胞构建软骨组织工程支架[J].国际骨科学杂志,2013,34(2):115-118.

[7] 辛雷,苏佳灿.人工骨修复材料的现状与展望[J].创伤外科杂志,2011,13(3):272-275.

[8] 戴先芝,赵春霞.磺化度对磺化聚醚醚酮微观结构及热性能影响分析[J].化工新型材料,2016,44(12):74-76.

[9] Apeldorn T,Keilholz C,Wolff-fabris F,et al.Dielectric properties of highly filled thermoplastics for printed circuit boards[J].Journal of Applied Polymer Science,2013,128(6):3758-3770.

[10] Feerick E M,Kennedy J,Mullett H,et al.Investigation of metallic and carbon fibre PEEK fracture fixation devices for three-part proximal humeral fractures[J].Medical Engineering & Physics,2013,35(6):712-722.

[11] Ghasemi M,Wan Daud W R,Alam J,et al.Sulfonated poly (ether etherketone) with different degree of sulphonation in microbial fuel cell:application study and economical analysis[J].International Journal of Hydrogen Energy,2016,41(8):4862-4871.

[12] 张书香,蒋圣俊,李辉,等.磺化聚醚醚酮膜的制备和性能研究进展[J].济南大学学报(自然科学版),2009,23(1):42-46.

(下转第 156 页)