

Preparation and Thermal Performance of Polypropylene Carbonate (PPC) Fiber Membrane

Rongxian Jin, Man Xi, Haomiao Zhao, Haoyi Yang, Yao Wu, Jingyi Wu

Materials and Textile Engineering College, Jiaying University, Jiaying Zhejiang
Email: ximan1228@163.com

Received: May 4th, 2018; accepted: May 20th, 2018; published: May 28th, 2018

Abstract

Polypropylene carbonate (PPC) is a biodegradable polymer material which synthesized from carbon dioxide as a raw material, as a two-way environmental protection material, has a wide range of application prospects. In this paper, PPC fiber membranes were prepared by electrospinning. The concentration of the spinning solution and the inner diameter of needles were adjusted through the exploration of the fixed pushing speed, the receiving distance, the voltage and the receiving roller rotation speed to determine the technological parameters of the fiber membrane with the best preparation performance. The structure, fiber diameter, morphology and thermal stability of the PPC fiber membrane were analyzed by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TGA). The results showed that when the concentration of the spinning solution was 10%, the diameter of the fiber membrane prepared was the finest and uniform, and the thermal stability was the best. This paper provided a new material for medical dressings, diapers, and other applications.

Keywords

Electrospinning, Polypropylene Carbonate (PPC) Fiber Membrane, Fiber Diameter, Process Parameter, Thermal Property

聚碳酸亚丙酯(PPC)纤维膜的制备及其热性能研究

金荣仙, 席曼, 赵浩淼, 杨浩艺, 吴, 吴静怡

嘉兴学院材料与纺织工程学院, 浙江 嘉兴
Email: ximan1228@163.com

收稿日期：2018年5月4日；录用日期：2018年5月20日；发布日期：2018年5月28日

摘要

聚碳酸亚丙酯(PPC)是以二氧化碳为原料合成的生物降解高分子材料，作为一种双向环保材料，有着广泛的应用前景。本文采用静电纺丝法制备PPC纤维膜，通过前期探索固定推动速度、接收距离、电压大小和接收转速调节纺丝液的浓度和针头尺寸，确定制备性能最佳的纤维膜的工艺参数。利用红外光谱、扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热仪(DSC)和热失重仪(TGA)对PPC纤维膜的结构、纤维直径和形貌、热稳定性等进行分析，结果表明，当纺丝液浓度为10%时制备的纤维膜的直径最细且均一，热稳定性最好。本文为医用敷料、纸尿裤等应用提供了一种新材料。

关键词

静电纺丝，PPC纤维膜，纤维直径，工艺参数，热性能

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着医疗条件的改善，老年人口的健康问题日益突出，市场对医用敷料的需求越来越强，开发既可与创面存在着多种形式的相互作用，又有生物活性或能促进活性物质释放的新型医用敷料有很重要的社会和经济意义[1] [2] [3] [4]。聚碳酸亚丙酯(Polypropylene carbonate, PPC)是以环氧丙烷、二氧化碳为原料合成的生物降解高分子材料，作为一种双向环保材料，具有生物相容性好的优点，在医用材料方面有着广泛的应用前景[5] [6]。由之前的实验结果可知[7]，PPC对于血小板有很强的吸附能力，且能保持血小板的活性，因此PPC是作为医用敷料的极佳材料。纳米纤维膜因其高的比表面积、适合的孔径和高的孔隙率等优点在医用敷料领域有着广阔的应用前景。目前其制备的方法有：干法纺丝，湿法纺丝和干湿法纺丝三种成型方法[8]，其中静电纺丝技术是最为简捷有效的方法之一[9]。采用静电纺丝法制备的纳米纤维膜具有很高的比表面积和孔隙率，有利于细胞粘附、增殖和分化，有效释放活性因子；适合的孔径和高的孔隙率有利于氧气等的传输以及代谢物的排放等[10]。因此，本文采用静电纺丝法制备PPC纤维膜，通过调节制备参数以及结构和性能测试分析，确定制备PPC纤维膜的最佳工艺，为医用敷料、纸尿裤等应用提供了一种新材料。

2. 实验部分

2.1. 原料

聚碳酸亚丙酯，分子量为90,000，分子量分布宽度(PDI) 1.3，浙江台州邦丰塑料有限公司。二氯甲烷，CR级，国药集团化学试剂有限公司。

2.2. 样品的制备及工艺参数

图1为静电纺丝法制备纤维膜示意图，仪器电压可调范围为0~30 kV，该实验选取为15 kV；铝箔

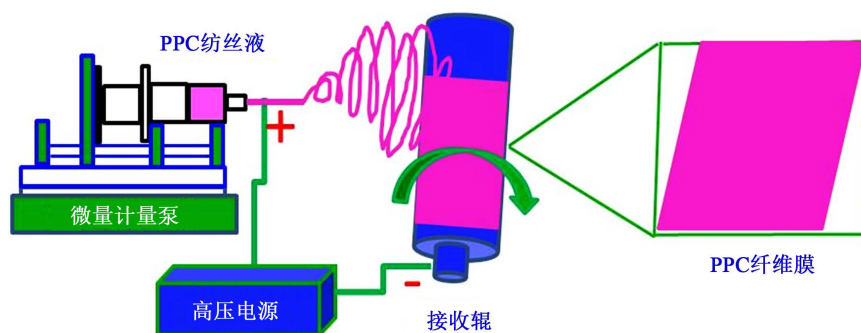


Figure 1. Schematic of preparation of PPC fiber membrane by electrospinning
图 1. 静电纺丝法制备 PPC 纤维膜示意图

接收距离选取为 15 cm；接收辊转速范围为 0~200 rpm，该实验选取为 80 rpm；纺丝液流量设定为 0.08 mm/min。纺丝液浓度分别为 8%、9%、10%和 11%，注射器针头内径选用 0.33 mm、0.41 mm、0.51 mm 和 0.61 mm 四种。

2.3. 纤维膜的结构及形貌表征

利用德国 Bruke Vertex 70 傅里叶转换红外光谱仪，通过 ATR 对纤维膜的结构进行表征；将制备的纤维膜表面镀金，在日本日立公司 S-4800 冷场发射扫描电子显微镜(FESEM)下观察其形貌，加速电压为 10 kV，由 Image-J 软件测量其纤维直径。

2.4. 纤维膜的热稳定性能表征

利用美国 TA 公司的差示扫描量热仪(Q20)和热失重仪(TGA Q50)对制备的纤维膜的热性能进行分析。称取一定质量的样品，N₂ 气氛下进行测试，设置升温 and 降温速率均为 10°C/min。

3. 结果与分析

3.1. PPC 纤维膜的红外光谱分析

图 2 为 PPC 纤维膜的红外光谱图，利用 ATR 附件对样品结构进行分析。由图可见 1735 cm⁻¹ 处为羰基(C=O)的伸缩振动吸收峰，1220 cm⁻¹ 处为碳氧单键(C-O)的不对称伸缩振动吸收峰，1060 cm⁻¹ 处为碳氧单键(C-O)的对称伸缩振动吸收峰。

3.2. 纺丝液浓度和针头尺寸对 PPC 纤维膜纤维直径的影响

首先，确定 PPC 纺丝液的纺丝速率为 0.08 mm/min，接收距离为 15 cm，接收辊转速为 80 rpm，施加电压为 15 kV，调节纺丝液浓度和针头尺寸，制备一系列 PPC 纤维膜。将制备的纤维膜表面镀金，在电子显微镜(SEM)下观察其形貌，加速电压为 10 kV，通过 Image-J 软件对纤维膜的纤维直径进行统计，见图 3。

当 PPC 纺丝液浓度低即为 8%时，针头与纤维直径的关系可以看出，当溶液浓度低的时候，纤维直径与针头尺寸一致，针头尺寸越小则纤维直径越小；而纺丝液浓度分别为 9%，10%和 11%时，都是针头内径为 0.51 mm 时制备的纤维直径最细，因此确定制备纤维膜的针头尺寸为 0.51 mm。当针头内径为 0.51 mm，纺丝液浓度为 10%时，制备的纤维直径最小，因此，确定制备纤维膜的最佳纺丝浓度为 10%。由于当纺丝液浓度过高时，纺丝液内聚能比较大，较多的 PPC 大分子链在溶液中相互缠结，导致在电场中牵伸过程中的牵伸滑移能力下降，同时较多的分子链缠结和较大的粘弹力会抑制 PPC 纤维成型过程中的

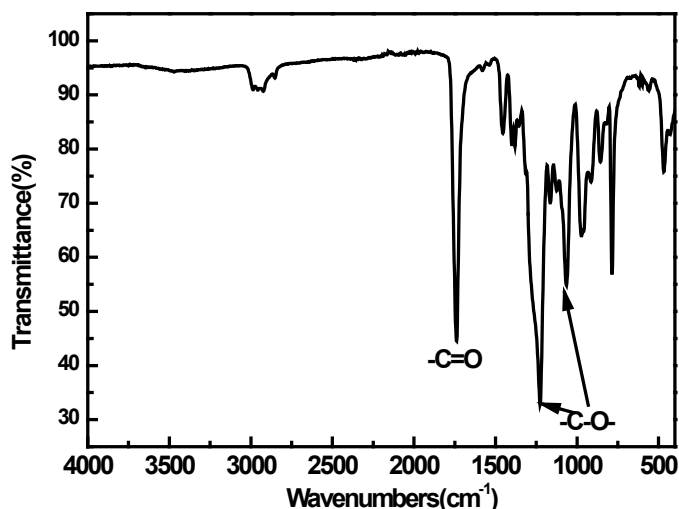


Figure 2. FT-IR spectra of PPC fiber membrane

图 2. PPC 纤维膜的红外光谱图

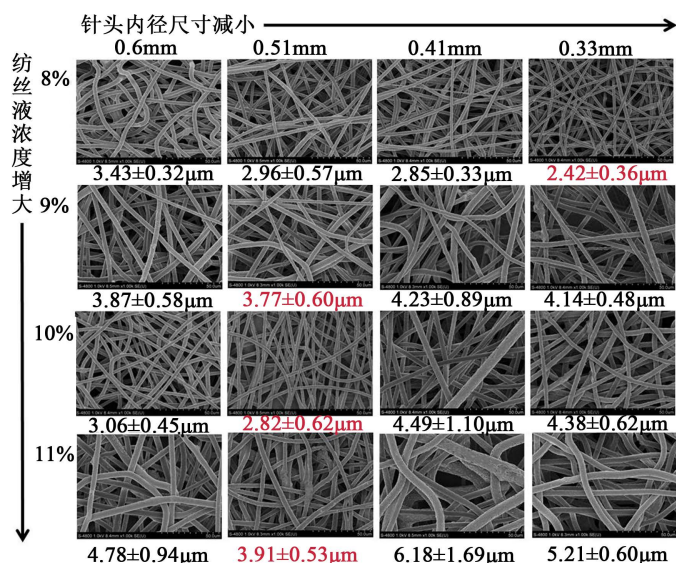


Figure 3. The concentration of solution, inner diameter of needle and fiber diameter

图 3. 纺丝液浓度、针头内径尺寸与纤维直径的关系

所受到的电场拉伸力和剪切作用力，因此导致 PPC 浓度为 11% 时制备的纤维膜直径增大。相反浓度比较低时，粘度相对较低，纺丝液内聚能不足，在电场作用下纤维拉扯受力不均，会有小的突起。因此，合适的浓度对于纤维膜的制备是十分关键的影响因素。

3.3. 热性能分析

热性能在聚合物的使用中是一个十分重要的指标，本文通过差示扫描量热仪(DSC)和热失重仪(TGA)对制备的 PPC 纤维膜的热性能进行表征。玻璃化转变温度 T_g 是无定型聚合物大分子链段自由运动的最低温度，用来表征聚合物热性能的一个重要指标。PPC 是一种无定型高分子材料，其 T_g 较低一般为 30°C ~ 40°C 之间，接近人的体温，因此作为人体外敷料使用时具有舒适性。图 4 是不同浓度 PPC 纺丝液在其它参数相同的条件下制备的纤维膜的一次降温和二次升温曲线，由测试结果可见，一次降温曲线中，四

种浓度的纺丝液制备的纤维膜的玻璃化温度在 $32.95^{\circ}\text{C} \pm 0.49^{\circ}\text{C}$ 。当纺丝液浓度为 10% 时, 具有最高的玻璃化温度, 为 33.68°C ; 二次升温曲线中, 依然是它具有最高的 Tg 值, 为 37.50°C 。

图 5 是不同浓度的 PPC 纤维膜的热失重曲线, 由图可见随着浓度的增大四个样品的 T95% 分别是 208.55°C 、 214.23°C 、 205.12°C 和 200.8°C , 9% 的 PPC 纤维膜具有最高的初始分解温度; 而比较最大分解温度则是 10% 的 PPC 膜最高, 为 235.34°C 。因此, 结合玻璃化温度和热分解温度, 确定纺丝液浓度为 10% 时所制备的 PPC 纤维膜具有最好热稳定性。

4. 结论

本文通过静电纺丝法制备 PPC 纤维膜, 由扫描电镜对样品的纤维直径进行统计和 DSC、TGA 对样品热性能分析结果, 确定制备直径最均一的纤维膜的工艺参数为纺丝液浓度为 10%, 针头内径尺寸为 0.51 mm。该纤维膜可为医用辅料、口罩、尿不湿等提供一种完全生物降解的基质材料, 解决目前产品的后处理问题。

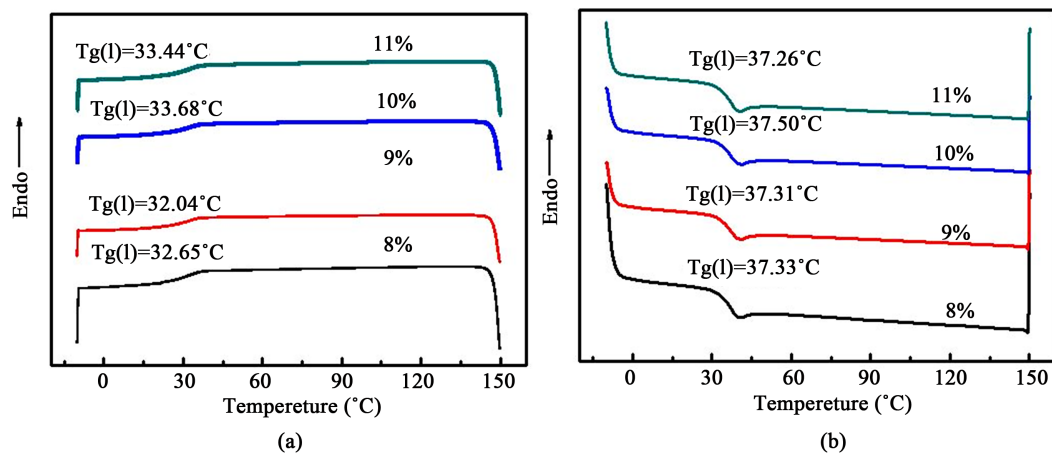


Figure 4. DSC curves of PPC fiber membrane. (a) Once cool; (b) Twice heating

图 4. PPC 纤维膜的 DSC 曲线。(a) 一次降温 (b) 二次升温

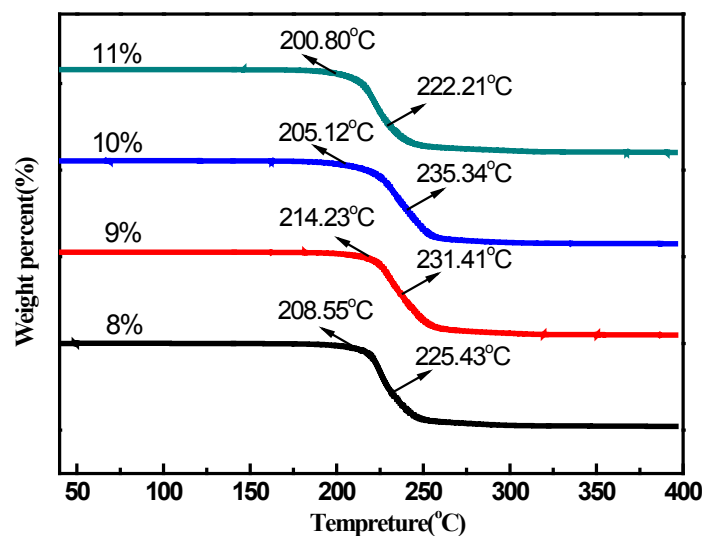


Figure 5. TGA curves of PPC fiber membrane

图 5. PPC 纤维膜的 TGA 曲线

基金项目

感谢浙江省教育厅一般科研项目(Y201636406), 嘉兴学院重点 SRT 项目的赞助。

参考文献

- [1] Driscoll, P. (2013) Wound Prevalence and Wound Management, 2012-2020.
- [2] Liang, D., Lu, Z., Yang, H., Gao, J. and Chen, R. (2016) Novel Asymmetric Wetttable AgNPs/Chitosan Wound Dressing: *In Vitro* and *in Vivo* Evaluation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 3958-3968. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11160>
- [3] Nunan, R., Harding, K.G. and Martin, P. (2014) Clinical Challenges of Chronic Wounds: Searching for an Optimal Animal Model to Recapitulate Their Complexity. *Disease Models & Mechanisms*, **7**, 1205-1213. <https://doi.org/10.1242/dmm.016782>
- [4] Chiarini, A., Freddi, G., Liu, D., Armato, U. and Dal Pra, I. (2016) Biocompatible Silk Noil-Based Three-Dimensional Carded-Needled Nonwoven Scaffolds Guide the Engineering of Novel Skin Connective Tissue. *Tissue Engineering Part A*, **22**, 1047-1060. <https://doi.org/10.1089/ten.tea.2016.0124>
- [5] Inoue, S., Koinuma, H. and Tsuruma, T. (1969) Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters*, **7**, 287-292. <https://doi.org/10.1002/pol.1969.110070408>
- [6] Zhou, L.Y., Zhao, G.Y., Yin, J.H. and Jiang, W. (2014) Toughening Poly(3-Hydroxybutyrate) with Propylene Carbonate Plasticized Poly(Propylene Carbonate). *E-Polymers*, **14**, 283-288. <https://doi.org/10.1515/epoly-2013-0069>
- [7] Xi, M., Jin, J. and Zhang, B-Y. (2014) Surface Modification of Poly(Propylene Carbonate) by Layer-by-Layer Assembly and Its Hemocompatibility. *RSC Advances*, **4**, 38943-38950. <https://doi.org/10.1039/C4RA05982D>
- [8] 王士华, 董杰, 徐圆, 等. 干法纺聚酰亚胺纤维的结构与性能[J]. 合成纤维工业, 2016, 39(2): 9-12.
- [9] Wu, H.H. and Zheng, Y.C. (2015) Fabrication of Helical Nanofibers via Co-Electrospinning. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **54**, 987-993. <https://doi.org/10.1021/ie504305s>
- [10] Hadipour-Goudarzi, E., Montazer, M., Latifi, M., *et al.* (2014) Electrospinning of Chitosan/Sericin/PVA Nanofibers Incorporated with *in Situ* Synthesis of Nano Silver. *Carbohydrate Polymers*, **113**, 231-239. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.082>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org