



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105209509 B

(45)授权公告日 2017.05.10

(21)申请号 201480026929.X

(22)申请日 2014.05.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105209509 A

(43)申请公布日 2015.12.30

(30)优先权数据

T02013A000396 2013.05.16 IT

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.11.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/061457 2014.05.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/184761 EN 2014.11.20

(73)专利权人 意大利学院科技基金会

地址 意大利热那亚

(72)发明人 伊尔凯尔·S·巴耶尔

伊利莎·梅莱 罗伯托·辛戈拉尼

阿萨纳夏·阿萨纳修

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.

C08F 222/32(2006.01)

D01D 5/00(2006.01)

D01F 6/16(2006.01)

(56)对比文件

EP 2295630 A1,2011.03.16,

CN 102758264 A,2012.10.31,

JP 昭63-277218 A,1988.11.15,

W0 2012/060622 A2,2012.05.10,

US 2008/0296808 A1,2008.12.04,

US 2008/0027531 A1,2008.01.31,

审查员 朱爱玉

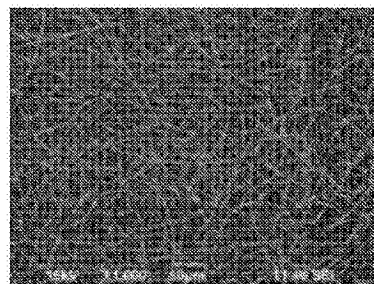
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

用于生产聚(氰基丙烯酸酯)纤维的方法

(57)摘要

用于生产聚(氰基丙烯酸酯)的微米纤维或纳米纤维的方法,包括以下操作:—将氰基丙烯酸酯单体与偶极非质子溶剂混合以形成聚(氰基丙烯酸酯)凝胶;—将凝胶溶解在用于丙烯酸酯的溶剂中,能够形成适于静电纺丝的溶液;以及—使所得到的溶液经受静电纺丝以形成所述微米纤维或纳米纤维;由于使用熔合热处理,由此获得的微米纤维或纳米纤维可以用于形成粘附至基底的涂层。



1. 用于生产聚(氰基丙烯酸酯)的微米纤维或纳米纤维的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

- 将氰基丙烯酸酯单体与偶极非质子溶剂混合以形成聚(氰基丙烯酸酯)凝胶;
- 将所述凝胶溶解在用于丙烯酸酯的溶剂中,适于形成适于静电纺丝的溶液,以及
- 使所得到的溶液经受静电纺丝以形成所述微米纤维或纳米纤维;

其中,所述偶极非质子溶剂选自由以下所组成的组中:二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮或它们的混合物;并且

将所述聚(氰基丙烯酸酯)凝胶溶解于选自由以下所组成的组中的溶剂:乙腈、丙酮、氯代烃溶剂和C₁-C₄羧酸和它们的混合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,将所述偶极非质子溶剂和所述氰基丙烯酸酯单体以0.1:1至2:1的体积比混合。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述偶极非质子溶剂是二甲基亚砷并且其中溶解所述凝胶的用于静电纺丝的溶剂选自丙酮和乙腈。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述氰基丙烯酸酯单体是C₁-C₈烷基-氰基丙烯酸酯。

5. 用于生产聚(氰基丙烯酸酯)的聚合物涂层的方法,其特征在于,所述方法包括通过根据权利要求1至4中任一项所述的方法生产微米纤维或纳米纤维,将由此获得的微米纤维或纳米纤维沉积在基底上,以及在适于熔融所述微米纤维或纳米纤维的温度下对沉积在所述基底上的所述微米纤维或纳米纤维施加热处理,以形成粘附至所述基底的涂层。

6. 通过根据权利要求5所述的方法可获得的聚(氰基丙烯酸酯)涂层。

7. 涂覆有聚(氰基丙烯酸酯)涂层的基底,其中,所述涂层是通过根据权利要求5所述的方法获得的。

用于生产聚(氰基丙烯酸酯)纤维的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于生产聚(氰基丙烯酸酯)的微米纤维和纳米纤维的方法、由所述纤维获得的连续均匀涂层、以及设置有所述涂层的基底(substrate)或制品。

背景技术

[0002] 聚合物纳米纤维的生产,其特征在于它们的高表面积/体积比以及它们的机械性能(力学性能,mechanical property),在各种应用中诸如加强的复合材料、用作组织支架、过滤器介质和用于控制的药物递送的材料的生产是相当重要的。

[0003] 用于生产聚合物纳米纤维的主要技术包括,通过纳米尺寸的孔在模板(template)中挤出聚合物熔体的工序和静电纺丝工序。静电纺丝涉及使用高电压源用于生成带电的聚合物喷射流,将其收集在基底上作为纳米纤维的毡(mat)。该技术需要聚合物可以以液态加工,且能够承受高电压。

[0004] 然而,实际上,这些已知的技术无法应用于生产聚合自氰基丙烯酸酯单体的纳米纤维,其一般称为“Super Glue[®]”或“Super Attak[®]”。事实上,这些单体在湿气存在下即时地和不可逆地聚合的特性,使得静电纺丝方法相当困难。事实上,通过空气湿度触发的单体聚合在处理过程中在针尖上产生障碍物。此外,在目标基底上收集的产物通常为滴状或珠状形式,不适于静电纺丝。

[0005] 一些非常近期的处理关于聚(氰基丙烯酸酯)纳米纤维的生产问题的工作提出,作为唯一的可用于生产这种纳米纤维的现有方法,在特殊状态和结构化表面上冷凝氰基丙烯酸酯的蒸汽。

[0006] 与这种表面接触,单体以微米或纳米尺寸的纤维网络结构的形式聚合[1-3]。

[0007] 例如,留在表面上的指纹可以作为用于氰基丙烯酸酯单体蒸汽的引发点,且聚合沿指纹的细线,形成聚(氰基丙烯酸酯)纤维。然而,这些方法的主要缺点涉及扩大的困难以及缺乏在湿气活化聚合(moisture-activated polymerization)过程中的过程控制,这导致坚硬白色固体形态的交联聚合物结构。

[0008] 在这种状态下,交联的氰基丙烯酸酯不能在常用溶剂中分散以用作聚合物溶液。

发明内容

[0009] 本发明的整体目的是提供简单、经济、和快速且工业上可以简单实施的用于由氰基丙烯酸酯单体生产微米纤维和纳米纤维的方法。

[0010] 本发明的具体目标是提供允许通过由溶液的直接静电纺丝生产大量的微米纤维和纳米纤维的方法。

[0011] 鉴于这些目标,本发明涉及用于生产聚(氰基丙烯酸酯)的微米纤维和纳米纤维的方法,如所附权利要求中限定的,其形成本说明书不可分割的部分。

[0012] 如所附权利要求中限定的,本发明还涉及由上述微米纤维和纳米纤维获得的均匀连续层形式的聚合物涂层,以及设置有所述涂层的制品和/或基底。

[0013] 根据本发明所述的方法适于任意烷基-2-氰基丙烯酸酯单体(其中烷基可以是C₁-C₈),其中最具代表性的且从实际和工业的观点看最重要的单体是2-氰基丙烯酸甲酯或2-氰基丙烯酸乙酯或2-氰基丙烯酸辛酯和它们的混合物。

[0014] 根据本发明所述的方法的第一步设想为将氰基丙烯酸酯单体混合在偶极非质子溶剂中,特别包括二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砜(DMSO)和/或N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP);其中,DMSO是特别优选的。

[0015] 上述偶极非质子溶剂行使用于氰基丙烯酸酯单体的溶剂和用于引发其聚合的催化剂的双重功能,致使氰基丙烯酸酯聚合物或预聚物的粘性凝胶的形成。

[0016] 氰基丙烯酸酯单体和溶剂可以以任意致使凝胶形成的体积比混合,例如使用0.1:1至2:1的体积比。当使用DMSO时,通常优选地混合相等体积的氰基丙烯酸酯单体和DMSO;混合可以通过将氰基丙烯酸酯单体滴加至偶极非质子溶剂中(例如,包含在玻璃试管中)进行。

[0017] 使用涡旋混合器(Vortex mixer)可以使内容物经受搅拌,以确保两种液体的完全混合。由于氰基丙烯酸酯单体与溶剂接触而致使凝胶形成的过程是放热的,因此在凝胶形成过程中,为了加速该放热凝胶化过程,优选将上述的(in question)试管或容器保持在冷环境中。

[0018] 在凝胶化之后,优选使凝胶在室温达到平衡。

[0019] 该方法的第二步包括将凝胶溶解在溶剂中,具有适于静电纺丝的性能,对于聚丙烯酸酯,其具有溶剂的性能。

[0020] 适于静电纺丝工艺的溶剂包括乙腈、酮特别是诸如丙酮、氯代烃溶剂和简单的C₁-C₄羧酸如甲酸和乙酸。然而,含水溶剂、水、醇、和线性烃溶剂如己烷和庚烷是不适合的。

[0021] 通常,可以使用任何能够溶解聚丙烯酸酯且具有静电纺丝工艺必需的所希望的电性能的常用溶剂。与静电纺丝相关的溶剂的重要电性能是:

[0022] -优选大于3德拜的偶极矩

[0023] -优选大于20的介电常数;以及

[0024] -优选低于110℃的沸点。

[0025] 优选的溶剂是丙酮和/或乙腈。

[0026] 如上所述,使用适于获得聚(氰基丙烯酸酯)的溶液、适于静电纺丝的量的溶剂溶解凝胶;一般地,将凝胶以1%至30%w/v的比例溶解于溶剂中。

[0027] 可以使用常用的静电纺丝设备使该溶液经受静电纺丝。

[0028] 常用的静电纺丝设备包括填充有聚合物溶液的注射器(syringe)、注射泵、高电压源和收集器。注射器的金属针一般具有电极的功能,用于在强静电场的影响下在溶液中感应电荷。

[0029] 当电荷排斥超过聚合物溶液的表面张力时,形成带电的聚合物喷射流,其朝向收集器加速。在途中,溶剂蒸发,且聚合物微米纤维和纳米纤维收集在收集器上。该纤维的直径可以在几纳米至大于5μm的值变化。

[0030] 与氰基丙烯酸酯单体不同,改性的聚(氰基丙烯酸酯)特征在于极好的静电纺丝性能,因其获得的纳米纤维长且直径均匀,而不形成多孔或珠状结构。

[0031] 纳米纤维的尺寸和形态可以通过改变聚合物在溶剂中的浓度容易地控制,而不使

用其他聚合材料所需的表面活性剂或盐。此外,纳米纤维毡可以沉积在非常广的面积上(大于 100cm^2),且可以通过改变收集器的尺寸以及改变施加的电场,随机或定向(aligned)收集。

[0032] 具体地,根据本发明的方法的主要优点是,通过偶极非质子溶剂触发的聚合不引起利用交联的快速聚合,诸如使用其他诸如胺的引发剂时发生的。在这些条件下,湿气不会造成迅速和不可逆的聚合,使得以这种形式聚合(胶化)的氰基丙烯酸酯不是热固性的。

[0033] 所述方法允许具有控制的厚度和密度的纳米纤维层沉积在各种基底上,诸如玻璃、金属和塑料。观察到,该纤维可以在它们沉积的表面上熔融,例如通过烘箱中的热处理、使用热板、使用微波炉和/或激光,在 100°C 至 300°C 之间的温度,以及一般在10秒至5分钟之间的处理时间,这取决于使用的熔融方法和纤维毡的厚度。获得非多孔的透明涂层,其具有良好的耐刮擦性、使得它们适于润滑涂层的耐磨性能、亲水自洁性能和不冷凝水蒸汽的性能(防雾性能)。例如,冷凝在涂覆有熔合的纳米纤维的玻璃基底上的水蒸汽,在正常的温度和湿度条件下,与未处理的基底相比需要一半的时间完全蒸发。此外,在熔合的纤维涂层上进行的机械强度测试表明,如此获得的涂层具有比Teflon更低的摩擦系数。它们的特征还在于对下面的基底极好的粘附性。此外,熔合的聚合氰基丙烯酸酯纳米纤维的涂层具有低表面糙度和良好的光学透明性(对可见光区波长100%的透射率)。当将该涂层施用于塑料基底(例如,聚二甲基硅氧烷,PDMS)时,促进了在其表面上原位固化的其他聚合材料(例如,相同的PDMS)的释放(抗粘性能)。这使得可以使用根据本发明的方法作为其他技术的替代,诸如硅烷化溶液、Parylene和Teflon的沉积。

[0034] 因此本发明还提供了用于沉积涂层的方法,作为聚合物的蒸汽相沉积的替代;具体地,如果涂层通过其他方法如旋涂和铸塑形成,无法得到如此获得的涂层的特殊性能。

[0035] 开发的氰基丙烯酸酯涂层还具有良好的生物相容特性,相比常用的用于这些目的的基底(如玻璃、聚苯乙烯)更促进细胞生长。

[0036] 根据本发明的方法的进一步特征通过以下的实施方式实施例说明。

附图说明

[0037] 图1(a)、(b)和(c)是使用扫描电子显微镜(SEM)获得的照片,其在各种放大倍数下示出了静电纺丝的纳米纤维:

[0038] (a) 放大倍数 $\times 1000$:由5%w/v的聚合物的丙酮溶液获得的纳米纤维;

[0039] (b) 放大倍数 $\times 5000$ 图1(a)的纤维;

[0040] (c) 放大倍数 $\times 2000$:由10%w/v的聚合物的丙酮溶液获得的纳米纤维。

具体实施方式

[0041] 实施例

[0042] 按照上述的混合步骤,使用以1:1的体积比混合的2-氰基丙烯酸乙酯和二甲基亚砷制备聚(氰基丙烯酸酯)凝胶。

[0043] 使用2%至20%w/v的浓度制备聚(氰基丙烯酸酯)的丙酮和乙腈溶液。将每种溶液收集在配有作为喷丝头的0.5mm内径的不锈钢针的1-mL注射器中,并连接至高电压发生器。

[0044] 将注射器连接至注射泵,用于根据溶液的粘度维持3-5ml/h的流速。将铝箔覆盖的

铜盘用作收集器。施加的电压以及从尖端到收集器的距离分别是10-15kV和15cm。

[0045] 生产的纤维的尺寸可以通过根据聚合物溶液浓度变化而改变：增加的溶液浓度大幅增加溶液粘度，允许生产更大的直径的纤维。

[0046] 附图示出了具有控制为约300nm(图1(a)和(b))至约1.3 μ m(图1(c))的直径的纤维。

[0047] 如此获得的静电纺丝纳米纤维可以在熔合下(例如在约130℃的温度下)热处理，以在玻璃基底或其他表面上形成透明涂层，获得具有亲水的、自洁性能的涂层。

[0048] 获得的涂层具有对基底的高粘附性、耐磨和耐刮擦性能，和具有极低滞后性(hysteresis)的亲水行为、以及抗冷凝性能和生物相容性。

[0049] 因此本发明提供的方法是经济的，特别是当使用DMSO作为催化剂时，其是低成本的，且相对于可商购的等级，不需要进一步的净化。

[0050] 可将纤维沉积于任何表面上而不需要预处理或图形化；组成纳米纤维和涂层的聚合物是可生物降解的。

[0051] 此外，证实聚合和静电纺丝方法适于允许将功能性纳米填料通过直接分散或借助前体结合至纤维中；即，可以将各种天然或合成聚合物另外混合至纳米纤维中。

[0052] 主要的用途是生产过滤器、膜、生物医学支架、医疗设备、机械增强物(mechanical reinforcements)、涂层以及纺织工业中的应用。

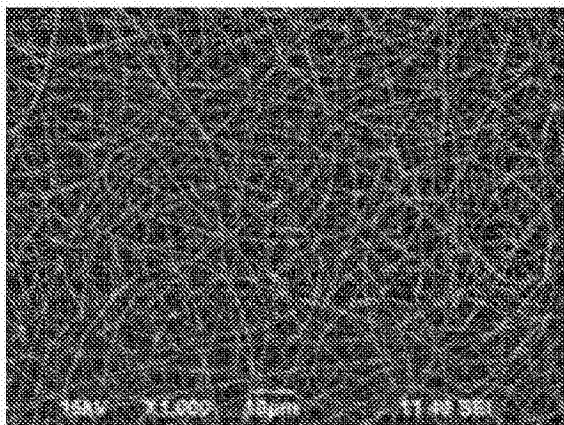


图1 (a)

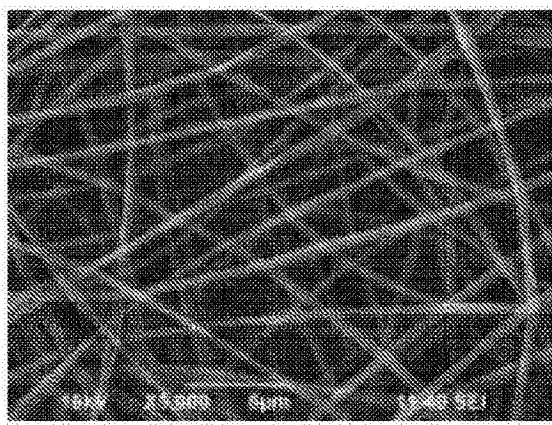


图1 (b)

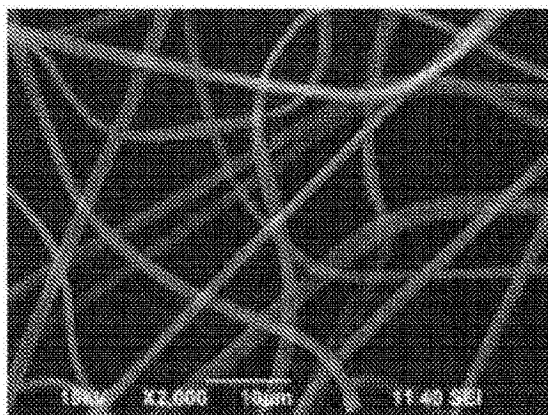


图1 (c)