

聚醋酸乙烯酯/二氧化硅杂化纳米纤维膜的制备与性能*

陆冰, 李兵涛, 魏取福

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要 采用溶胶-凝胶法将二氧化硅(SiO_2)溶胶加入到聚醋酸乙烯酯(PVAc)的丙酮溶液中形成杂化纺丝液, 测试了纺丝液的表面张力、粘度、电导率, 再采用高压静电纺丝法制备了PVAc/ SiO_2 杂化纳米纤维膜。结果表明, SiO_2 的加入改善了纳米纤维膜的形貌特征, 膜的断裂强力增大, 但断裂伸长率却有所降低, 而膜的热稳定性也得到了提高。

关键词 杂化 纳米纤维膜 聚醋酸乙烯酯 二氧化硅

中图分类号: TB333

文献标识码: A

Preparation and Properties of Polyvinylacetate/Silicon Dioxide Hybrid Nanofiber Membranes

LU Bing, LI Bingtao, WEI Qufu

(Key Laboratory of Eco-Textile of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract PVAc/ SiO_2 hybrid spinning solution is prepared through sol-gel method and the surface tension, viscosity, conductivity of the solution are tested. Electrospun PVAc/ SiO_2 hybrid nanofiber membrane through high-voltage electrospinning. The introduction of SiO_2 ameliorates the membrane surface characterization. The breaking strength and the thermogravimetry is increased along with the content of SiO_2 , but the breaking elongation is decreased.

Key words hybrid, nanofiber membrane, polyvinyl acetate, silicon dioxide

0 引言

通过高压静电纺丝由有机聚合物制备的纳米纤维膜是由直径在纳米尺度内的纤维构成、具有无纺布结构的一种膜。相对于其它聚合物膜类材料, 纳米纤维膜具有较高的力学性能、超高比表面积等优势^[1], 有着广阔的应用前景。但是普通有机聚合物纳米纤维膜在使用中存在力学性能较差、不耐高温、易老化等缺点; 另外, 由于有机聚合物因其自身导电性能、纺丝液表面张力、粘度^[2]的限制, 其可纺性较差。Schmidt^[3]提出杂化材料的概念, 将有机材料和无机材料进行杂化来提高材料的稳定性^[4]。因此, 利用有机-无机杂化材料进行高压静电纺丝, 可改善纳米纤维膜的性能。Yanhui Ding 将尼龙 6 和 SiO_2 杂化后制备纳米纤维膜来改善膜的力学性能^[5]; Hui Zhang 等^[6,7]通过研究发现在有机纳米纤维中引入无机物可以提高其疏水性能; Ning Wu 等^[8]利用 TiO_2 杂化来改善 PVAc 纳米纤维膜形貌, 但 PVAc 膜的热稳定性并未得到明显提高^[9]; 蔡爱云^[10]发现将纳米 SiO_2 和复合材料进行杂化可提高材料的热性能。

因此, 本实验利用溶胶-凝胶^[11]法将纳米 SiO_2 和 PVAc 进行杂化来制备 PVAc/ SiO_2 纳米纤维膜, 以改善 PVAc 纳

米纤维膜制备困难、力学性能低、高温下易分解等缺点。

1 实验

1.1 实验试剂及设备

聚醋酸乙烯酯(PVAc), 分子量 30000~50000; 丙酮, 分析纯(AR); 无水乙醇, 分析纯(AR); 正硅酸乙酯, 分析纯(AR); 二乙醇胺, 化学纯(CP)。以上试剂均为国药集团化学试剂有限公司生产。

85-2A 恒温磁力加热搅拌仪, AL204 电子天平, 实验室自制多喷头高压静电纺丝仪, DW-P203-10AC 高压数显电源, NDJ-79 型旋转式粘度计, DS-11A 电导率仪, CDCA-100F 型动态接触角和界面张力仪, FTLA 2000 傅里叶红外光谱仪, JSM-5610LV 型扫描电子显微镜, CSPM4400 型原子力显微镜, SDT Q600 热重分析仪, YG001A-1 单纤维电子强力测试仪。

1.2 纳米纤维膜制备

将 27mL 无水乙醇、1mL 正硅酸乙酯和 0.5mL 二乙醇胺混合并在 20℃ 进行恒温搅拌, 使正硅酸乙酯发生水解反应, 得到纳米 SiO_2 溶胶。

在 27mL 丙酮中溶入 3g PVAc 制成 1 份 PVAc 溶液, 记

* 教育部博士点专项基金(20090093110004); 新世纪优秀人才计划(NCET-06-0485)

陆冰: 女, 1986 年生, 硕士研究生, 研究方向为复合纳米材料 魏取福: 通讯作者, 教授, 主要从事功能纺织品的研究 E-mail: qfwei@jiangnan.edu.cn

为纺丝液 N0。将 3mL、5mL、8mL 的 SiO₂ 溶胶以 0.3mL/min 的速度分别缓慢滴入 N0 纺丝液中混合,经 24h 室温搅拌后得到不同 SiO₂ 溶胶含量的 PVAc/SiO₂ 纺丝液,分别记为 N3、N5、N8。

使用多喷头高压静电纺丝仪将纺丝液制备成纳米纤维膜,纺丝电压为 12kV,针头至收集滚筒距离为 12cm,滚筒转速为 125r/min,针筒推进速度为 1mL/h,制备时间为 8h。

1.3 测试

室温下测试纺丝液的表面张力、粘度以及电导率;对添加 SiO₂ 溶胶前后的纳米纤维膜进行红外光谱测试;通过扫描电镜观察纳米纤维膜表面形貌,并利用原子力显微镜观测加入 SiO₂ 前后的单根纳米纤维;通过单纤维电子强力测试仪对不同 SiO₂ 含量的纳米纤维膜机械性能进行测试,试样尺寸为 50mm×1mm,测试次数为 20 次;利用热重分析仪分析纳米纤维膜的热重性能,起始温度 25℃,终止温度 700℃,升温速率 10℃/min。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析

图 1 为 PVAc 纳米纤维膜(a)和 PVAc/SiO₂ 杂化纳米纤维膜(b)的红外光谱。图 1(b)在 1107.62cm⁻¹处出现了由 =Si-O-Si 非对称性伸缩振荡形成的峰,说明 PVAc/SiO₂ 杂化纳米纤维膜含有 SiO₂,而在 3598.72cm⁻¹处出现的峰是由于纳米纤维膜中存在的氢键形成的。图 1(a)中 1731.94cm⁻¹ 出现的 -C=O 特征峰在图 1(b)中移动到 1735.81cm⁻¹ 处,可能是由于氢键作用的结果。

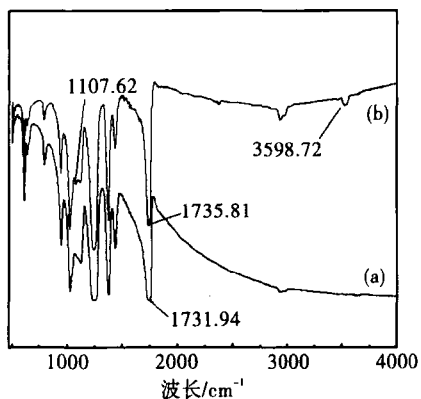


图 1 纳米纤维膜的红外谱图

Fig. 1 FTIR of nanofiber membranes

2.2 表征分析

由图 2 中各样品的 SEM 图像可见,未添加 SiO₂ 溶胶的纺丝液制备的 PVAc 纳米纤维表面有珠节,纤维普遍较细但同时存在少量较粗的纤维,使得整体粗细不均;但是随着 SiO₂ 溶胶的含量增加,珠节消失,纤维粗细均匀。当 SiO₂ 溶胶加入量为 5mL 时,纤维表面产生沟槽。表 1 中的数据显,随着 SiO₂ 溶胶含量的增多,纺丝液电导率上升,粘度下降。其原因是在静电纺丝过程中,高压电场中的带电纺丝液滴所受到的电场力克服液体表面张力,受到拉伸而形成纳米

纤维,因此粘度下降会导致珠节的产生,而电导率上升使得纺丝液滴表面所带电荷增多,提高电场力,有利于珠节的减少。在 PVAc/SiO₂ 杂化体系中,电导率是影响珠节的主导因素。

表 1 不同 SiO₂ 含量的纺丝液性能

Table 1 The properties of hybrid solution in different SiO₂ sol content

参数 样品	表面张力 mN/m	粘度 mp/s	电导率 mS/m
N0	24.08	28.7	2.48
N3	23.82	26	3.54
N5	23.70	20.8	7.45
N8	23.75	24.9	10.75

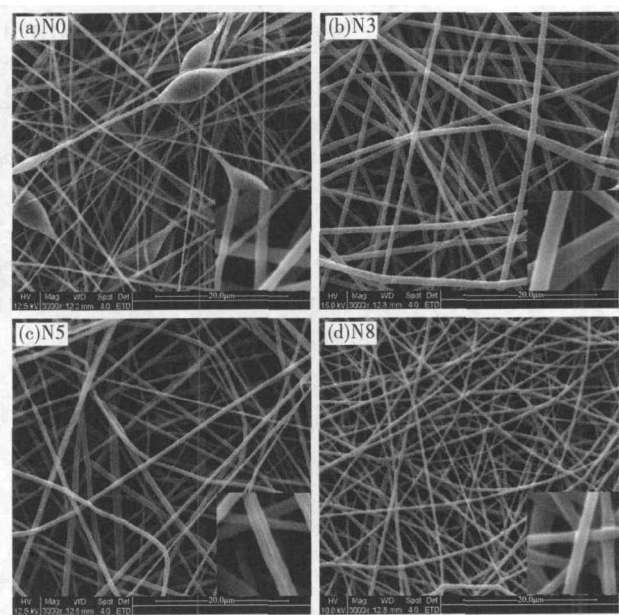


图 2 各纳米纤维膜的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of nanofiber membranes

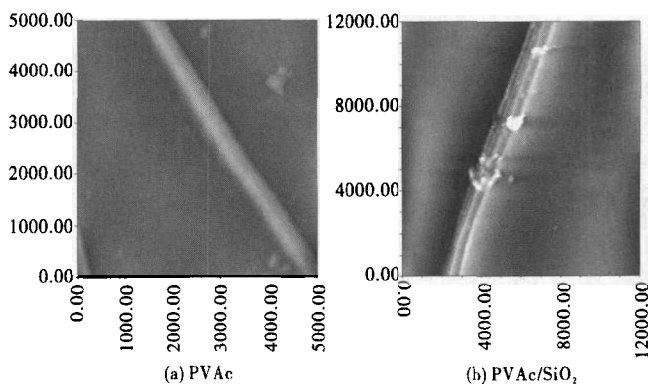


图 3 杂化前后单根纤维的 AFM 图像

Fig. 3 AFM images of single fibers before and after the hybrid

对添加 SiO₂ 进行杂化前后的单根纳米纤维进行原子力探针扫描,结果如图 3 所示。未加入 SiO₂ 进行杂化的 PVAc 单根纳米纤维表面光滑完整。而加入 SiO₂ 溶胶后,单根纤维表面有尺寸不一的 SiO₂ 颗粒镶嵌,较小颗粒的直径为 150~250nm,较大颗粒的直径为 600~700nm;纤维表面有凹

槽,沟槽深度为 15~20nm。

2.3 力学性能

图 4 为 SiO₂ 含量对杂化纳米纤维膜力学性能的影响。由图 4 可见,纳米纤维膜的断裂强力随着 SiO₂ 溶胶的增加而提高,而断裂伸长率却下降。这是由于经 SiO₂ 杂化后的纳米纤维内部增加了许多由 SiO₂ 溶胶网络和 PVAc 大分子网络的缠结点;同时由于 SiO₂ 溶胶的加入导致珠节减少,使得纤维直径更加均匀。在这两个因素共同作用下,纳米纤维膜的断裂强力提高。但另一方面,无机材料本身刚性强以及杂化材料内部 SiO₂ 和 PVAc 大分子之间产生的缠结点,导致断裂伸长率降低。

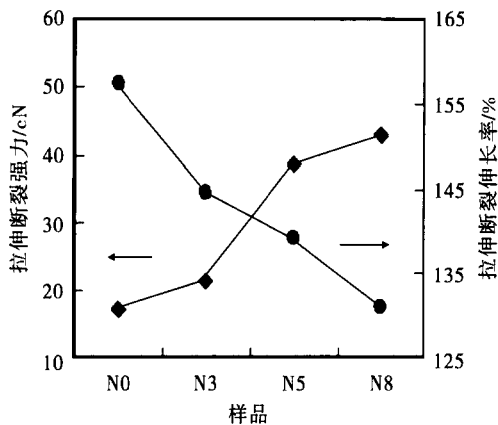


图 4 SiO₂ 含量对杂化纳米纤维膜力学性能的影响

Fig. 4 Effect of SiO₂ content on mechanism property of hybrid nanofiber membranes

2.4 热重性能

纳米纤维膜的热重损失分为 2 个阶段,见图 5。

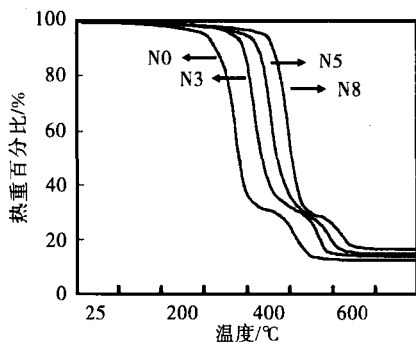


图 5 SiO₂ 含量对杂化纳米纤维膜热重性能的影响

Fig. 5 Effect of SiO₂ content on thermogravimetry property of hybrid nanofiber membranes

第一阶段主要是由于 PVAc 侧链减少引起的。纯 PVAc 纳米纤维膜这一阶段的分解发生在 250~350℃, SiO₂ 的加入减少了 PVAc 侧链数量和自由度,使得该分解温度随着 SiO₂ 含量的增加而明显升高。当 SiO₂ 溶胶加入量达到 8ml

时,该温度升至 445~515℃。第二阶段的热重损失温度也随着 SiO₂ 的含量增加而升高。SiO₂ 含量的增加也导致残留物质量增加。

3 结论

在 PVAc 纳米纤维膜中引入不同含量的 SiO₂ 进行杂化,测试结果表明 SiO₂ 以颗粒状态镶嵌在纤维上,同时 SiO₂ 溶胶的加入改善了纳米纤维膜的表面特征,即提高了静电纺丝的可纺性;膜的断裂强力也随着 SiO₂ 溶胶含量的增多而增强,但断裂伸长率有所下降;热重结果表明, SiO₂ 的加入明显改善 PVAc 纳米纤维膜的热稳定性,热分解温度随着 SiO₂ 含量增加而升高。

参考文献

- Huang Zhengming, Zhang Y Z, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites [J]. *Compos Sci Techn*, 2003, 63: 2223
- Fong H, Chun I, Reneker D H. Beaded nanofibers formed during electrospinning [J]. *Polymer*, 1999, 40: 4585
- Schmidt H. New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials [J]. *J Non-Crystalline Solids*, 1985, 73: 681
- 丁星兆,何怡贞,董远达. 溶胶-凝胶工艺在材料科学中的应用 [J]. *材料科学与工程*, 1994, 12(2): 1
- Ding Yanhuai, Zhang Ping, Jiang Yong, et al. Mechanical properties of nylon-6/SiO₂ nanofibers prepared by electrospinning [J]. *Mater Lett*, 2009, 63(1): 34
- Zhang H, Wen X, Wang Y. Synthesis and characterization of sulfate and dodecylbenzenesulfonate intercalated zinc-iron layered double hydroxides by one-step coprecipitation route [J]. *J Solid State Chem*, 2007, 180(5): 1636
- Ding B, Ogawa T, Kim J, et al. Fabrication of a super-hydrophobic nanofibrous zinc oxide film surface by electrospinning [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(9): 2495
- Wu Ning, Shao Dongfeng, Wei Qufu, et al. Characterization of PVAc/TiO₂ hybrid nanofibers: From fibrous morphologies to molecular structures [J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, 112(3): 1481
- Wu Ning, Wang Jiayi, Wei Qufu, et al. Morphology, thermal and mechanical properties of PVAc/TiO₂ hybrid nanofibers [J]. *e-Polymers*, 2009, 152: 1
- 蔡云爱. 纳米二氧化硅有机/无机杂化材料的制备及其研究 [D]. 扬州:扬州大学, 2009
- Ma J, Hu J, Zhang Z J, et al. Polyacrylate/silica nanocomposite materials prepared by sol-gel process [J]. *Eur Polym J*, 2007, 43(10): 4169