

静电纺聚醋酸乙烯酯/ TiO_2 复合纳米纤维的弯曲力学性能

马明¹, 梁运兴^{1,2}, 吴宁^{1,2}, 张国利^{1,2}, 陈利^{1,2}

(1. 天津工业大学先进纺织复合材料教育部重点实验室; 2. 天津工业大学复合材料研究所, 天津 300387)

摘要: 结合溶胶凝胶法和静电纺丝技术制备了聚醋酸乙烯酯(PVAc)/二氧化钛(TiO_2)复合纳米纤维。使用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和扫描探针显微镜(SPM)对复合纳米纤维的表面形貌、内部粒子分布和单纤维弯曲弹性模量进行了表征与测试。结果表明, TiO_2 纳米粒子均匀地分布在PVAc纳米纤维中;随着 TiO_2 含量的增加,纳米纤维的平均直径从585nm减少到287nm;由于 TiO_2 溶胶分子与聚合物分子形成了较强的氢键作用使得与杂化纳米纤维的弯曲弹性模量显著增强。

关键词: 复合纳米纤维; 微观结构; 弯曲弹性模量

中图分类号: TQ342. +9

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2013)06-0046-04

近几年来, 聚合物纳米纤维由于具有直径小、比表面积大、小孔径、高孔隙率等显著的特性而引起了多方的关注。由于具有这些特性, 目前聚合物纳米纤维已成功应用于新型组织工程材料、过滤材料、防护材料和传感器材料的开发^[1~4]。然而, 由于自身强度不足等问题, 限制了其使用范围。采用溶胶凝胶法结合静电纺丝技术可以很方便地制备出聚合物/无机纳米纤维, 无机纳米粒子的引入, 使聚合物纳米纤维综合了无机材料的特性, 如高力学强度、高热稳定性和化学稳定性等^[5]。为了深入探究无机填料对聚合物纳米纤维力学性能的影响机理, 研究者提出了许多针对复合纳米纤维集体力学性能表征和测试方法^[6~8], 但对于单根复合纳米纤维力学性能的研究尚处于初步探索阶段。本文结合溶胶凝胶法和静电纺丝技术制备了PVAc/ TiO_2 杂化复合纤维, 重点讨论了 TiO_2 的含量对于单根PVAc/ TiO_2 纳米纤维弹性模量的影响机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚醋酸乙烯酯(PVAc): 分子量50000, 国药集团化学试剂有限公司; 钛酸正丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)、乙二醇胺: 化学纯; 乙醇、丙酮: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 PVAc/ TiO_2 复合纳米纤维的制备

在磁力搅拌作用下, 将0.5 mL乙二醇胺和0.03 mol 钛酸正丁酯分别加入14 mL无水乙醇中, 制成溶液A, 将1.0 mL蒸馏水加入另外的14 mL无水乙醇中制成溶液B, 然后使用滴液漏斗将溶液B逐滴加入溶液A中于室温搅拌5h, 制成 TiO_2 溶胶液。将PVAc颗粒溶解到丙酮溶剂中, 然后将不同体积的 TiO_2 溶胶液滴加到PVAc溶液中, 在室温反应24h, 分别制成 TiO_2 质量分数(下同)为0.5%和1.0%的PVAc/ TiO_2 复合溶液作为纺丝液。在静电纺过程中, 喷丝头和收集装置中加20kV的电压, 调节溶液挤出速率为0.5 mL/h, 根据表征和测试的需要选择收集装置。为便于文中使用, 0.5% TiO_2 的PVAc/ TiO_2 简写为P/T_{0.5%}, 1.0% TiO_2 的PVAc/ TiO_2 简写为P/T_{1.0%}

1.3 PVAc/ TiO_2 复合纳米纤维的表征

使用日本Hitachi S-4800型SEM表征纳米纤维的表面结构并借助Photoshop软件测量纳米纤维的平均直径。将纳米纤维直接收集到300mesh的铜网上制成试样, 使用荷兰FEI公司Tecnaig220型TEM表征无机组分在纳米纤维中的分布状况。使用广州本原纳米仪器有限公司CSPM4000型SPM表征单根纳米纤维的表面形貌并对单纤维进行三点弯曲测试。

1.4 PVAc/ TiO_2 复合纳米纤维的弯曲模量测试

收稿日期: 2012-12-09

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2012AA03A201); 天津市高等学校科技发展基金计划项目(20110309)

通讯联系人: 吴宁, 主要从事功能纳米结构材料、纺织复合材料方面的研究, E-mail: wuning@tjpu.edu.cn

首先将纳米纤维收集到光栅上, 使用悬臂梁上的探针对横跨于凹槽之上的纳米纤维中点处施加负载, 获得纤维的力-挠度曲线, 结合经典的梁弯曲理论, 可计算出 PVAc/ TiO_2 复合纳米纤维的弹性模量, 所使用悬臂梁的弹性系数为 0.35N/m 。实验中选择直径相差约 50nm 倍数的纳米纤维作为参比, 每次测试 10 个近似直径大小的样品计算平均值作为某一特定直径纳米纤维的弯曲模量。例如, 直径为 400nm 的纳米纤维弯曲模量值是通过计算 10 个直径范围在 $(400 \pm 10)\text{nm}$ 样品弯曲模量的平均值得到的。

2 结果与讨论

Fig. 1 为 PVAc/ TiO_2 复合纳米纤维表面形貌的 SEM 图像, 从 Fig. 1 中可观察到, 纳米纤维整体呈无序分布状态, 并且纳米纤维的直径随着 TiO_2 含量的增加而减小。由纳米纤维直径和直径分布的 Photoshop 软件测试结果可知, 随着 TiO_2 含量的增加, 纳米纤维平均直径从 585nm 减小到 287nm , 而且直径分布范围也越来越集中, PVAc 纳米纤维分布范围为 $(200\text{nm} \sim 1000\text{nm})$, P/T $_{0.5\%}$ 为 $(100\text{nm} \sim 700\text{nm})$, P/T $_{1.0\%}$ 为 $(100\text{nm} \sim 500\text{nm})$ 。

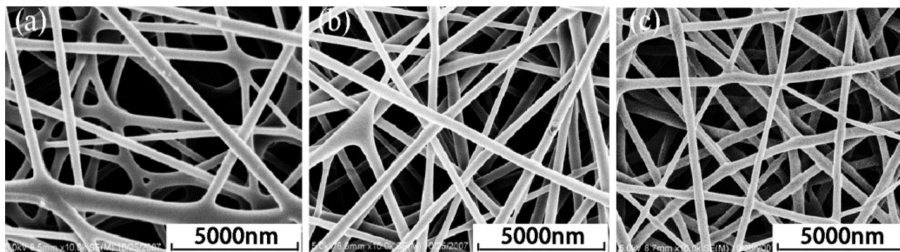


Fig. 1 SEM Images of (a) PVAc, (b) P/T $_{0.5\%}$ and (c) P/T $_{1.0\%}$ Nanofibers

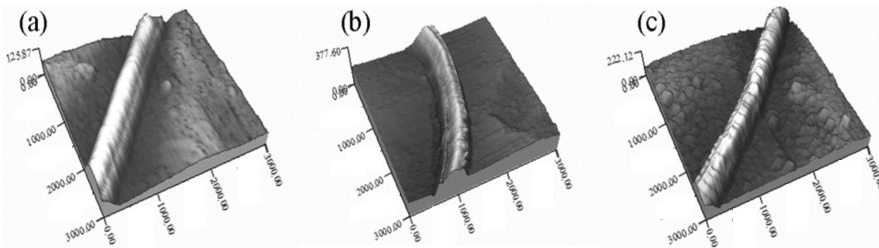


Fig. 2 Surface Morphology of Single Nanofibers

(a): PVAc; (b): P/T $_{0.5\%}$; (c): P/T $_{1.0\%}$

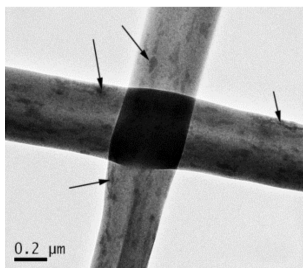


Fig. 3 TEM Image of PVAc/ TiO_2 Nanofiber

不同 TiO_2 含量单根纳米纤维的表面形貌如 Fig. 2 所示。从 Fig. 2 中可观察到, PVAc 纳米纤维的表面形貌明显受到了 TiO_2 加入的影响, 未加入 TiO_2 时, PVAc 纳米纤维的表面是均匀而光滑的, 随着 TiO_2 加入量达到 0.5% 时, 纤维表面出现了很多不均匀的褶皱, 当 TiO_2 含量达到 1% , 纳米纤维显现出颗粒状的粗糙表面。

Fig. 3 为 PVAc/ TiO_2 复合纳米纤维的 TEM 照片, 从 Fig. 3 中可观察到纳米纤维内部分布着很多不连续带状的无机粒子(如箭头所示)。这是由于在静电纺丝过程中, 电场力的拉伸作用导致 TiO_2 纳米粒子在静电射流中沿着纤维长度方向趋于取向分布, 这种状态有利于 TiO_2 粒子在纳米纤维中的均匀分散。从 SEM、SPM 和 TEM 的分析可知, TiO_2 的加入不仅影响了纳米纤维的直径和直径分布, 而且明显地改变了纳米纤维的表面形貌和内部结构。

基于 SPM 的三点弯曲测试方法研究了无机 TiO_2 纳米粒子对静电纺 PVAc 纳米纤维的弯曲弹性模量的影响。SPM 三点弯曲测试方法如图 4(a) 所示, 首先选择横跨于光栅凹槽之上的纤维作为测试对象, 然后将 SPM 的探针接触到纤维表面施加负载使得纤维产生明显变形, 使用这种方法可以测出反映纤维表面弹性模量的力-距离曲线。Fig. 4(b) 为典型的 SPM 力-距

离曲线示意图,在力-距离曲线中可以获得充分的表面力学信息。曲线共由 4 步组成:(a) 曲线中 A-B 段为扫描器开始延伸直到探针接触到纤维表面,此时探针与纤维之间没有明显的相互作用力,悬臂梁也没有挠曲变形;(b) 曲线中 B-C 段的突然下坠反映出由于短距离的吸引力作用,探针直接被样品吸引到表面;(c) 曲线 G-D 段表示随着探针接触到样品表面,力作用到纤维上引起了悬臂梁向上弯曲;(d) 曲线 D-E 段表示扫描器不断从纤维处收缩,达到 E 点时扫描器上升的力与针尖-样品间的吸引力相等;(e) 曲线 E-F 段表示随着扫描器收缩的持续,悬臂梁展现出了一种突然的反弹力;(f) 曲线 F-A 段表明针尖已经与样品分开,悬臂

梁回复到了初始的无挠曲状态。下面的参数均为是扫描器延伸过程中测定的,其中垂直位移为 $Z-Z_0$,悬臂梁的挠曲程度为 ΔZ_c ,纤维的垂直方向变形量 δ 计算公式^[9]为:

$$\delta = (Z - Z_0) - \Delta Z_c \quad (1)$$

纳米纤维的弹性模量值是根据横梁弯曲理论公式得到的,如公式(2)所示, F 是作用力, L 是悬挂长度, I 是梁的截面惯性矩(其中 $I = \pi D^4 / 64$, D 为纤维直径):

$$E = \frac{FL^3}{192 \delta} \quad (2)$$

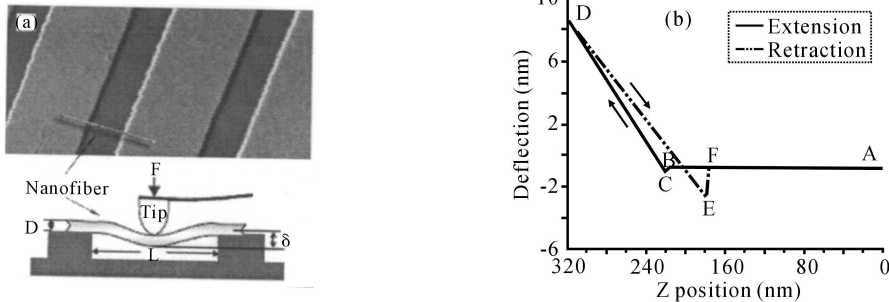


Fig. 4 Schematic of the Three-Point Bending (a) and Force-Distance Curve (b) Method

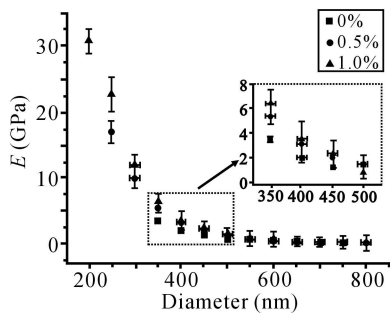
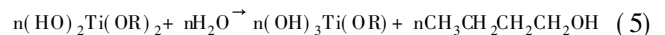
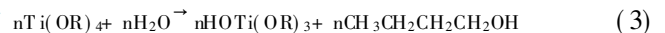


Fig. 5 Effect of TiO_2 Contents (0%, 0.5%, 1.0%) on The Elastic Modulus (E) of PVAc/ TiO_2 Nanofibers

Fig. 5 中纵坐标反映悬臂梁的挠曲程度,作用力可使用胡克定律($F = K \Delta Z_c$,其中 K 为悬臂梁的弹性系数),根据挠曲程度计算出接触力。 TiO_2 含量对 PVAc/ TiO_2 纳米纤维弹性模量的影响计算总结在 Fig. 5 中,从 Fig. 5 可知,PVAc、P/T_{0.5%} 和 P/T_{1.0%} 纳米纤维的弹性模量都随着纤维直径的增加而降低,对于较低长径比的纤维,剪切形变成为影响纤维弹性模量的主要因素^[10]。Fig. 5 中的小框部分为这 3 种纳米纤维在 350nm~500nm 之间的数据点。放大图像的数据显示出弹性模量随着 TiO_2 含量的增加而增大,这表明在不考虑直径的影响因素, TiO_2 的引入本身改变

了 PVAc 纳米纤维的弯曲强度。公式(3~5)阐明了 3 步 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 水解反应过程 TiO_2 溶胶的制备(R 代表叔丁基羰基):



从公式(3~5)可知,大量的 -OH 在 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 水解过程中产生, TiO_2 溶胶与 PVAc 溶液复合过程中,在 TiO_2 溶胶分子(-OH)与 PVAc 分子(C=O)之间形成了一些氢键或较强的分子间作用力,这些都对纳米纤维体的增强起到了重要作用。

3 结论

本文主要探讨了聚合物/无机复合对纳米纤维弹性模量的影响。通过结合溶胶凝胶方法和静电纺丝技术制备了 PVAc 和 PVAc/ TiO_2 纳米纤维。SEM 图像分析表明纳米纤维的平均直径随着 TiO_2 含量的增加而减小。从 TEM 和 AFM 图像分析中可知, TiO_2 纳米粒子较均匀地分散在 PVAc 纳米纤维中, TiO_2 的加入导致纤维表面变得粗糙。弯曲弹性模量的分析结果表明,PVAc 和 PVAc/ TiO_2 纳米纤维的弹性模量都随着

直径的增加而减少,而且直径越小,这种变化越显著。通过TiO₂与PVAc复合明显地增强了纳米纤维的弹性模量。

参考文献:

- [1] Bhattarai S R, Bhattarai N, Yi H K, *et al.* Novel biodegradable electrospun membrane: Scaffold for tissue engineering[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(13): 2595-2602.
- [2] Veleirinho B, Lopes-da-Silva J A. Application of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber mat to apple juice clarification[J]. *Process Biochem.*, 2009, 44(3): 353-356.
- [3] Zhao Z, Gou J, Bietto S, *et al.* Fire retardancy of clay/carbon nanofiber hybrid sheet in fiber reinforced polymer composites[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2009, 69(13): 2081-2087.
- [4] Li P, Li Y, Ying B, *et al.* Electrospun nanofibers of polymer composite as a promising humidity sensitive material[J]. *Sens. Actuators B*, 2009, 141(2): 390-395.
- [5] Chronakis I S. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process—A review[J]. *J. Mater. Process. Technol.*, 2005, 167(2-3): 283-293.
- [6] Agic A, Mijovic B. Mechanical properties of electrospun carbon nanotube composites[J]. *J. Text. Inst.*, 2005, 97(5): 419-427.
- [7] Rohatgi A, Thomas J P, Baucom J N, *et al.* Processing and mechanical performance of liquid crystalline polymer/nanofiber monofilaments[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 58(1): 25-28.
- [8] Hasan M M, Zhou Y, Jeelani S. Thermal and tensile properties of aligned carbon nanofiber reinforced polypropylene[J]. *Mater. Lett.*, 2007, 61(4-5): 1134-1136.
- [9] Tomblor T W, Zhou C, Alexseyev L, *et al.* Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local probe manipulation[J]. *Nature*, 2000, 405: 769-772.
- [10] Tan E P S, Lim C T. Physical properties of a single polymeric nanofiber[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(9): 1603-1605.

Bending Properties of Electrospun Polyvinyl Acetate / TiO₂ Composite Nanofiber

Ming Ma¹, Yunxing Liang^{1,2}, Ning Wu^{1,2}, Guoli Zhang^{1,2}, Li Chen^{1,2}

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Composites, Ministry of Education of China;

2. Composites Research Institute of Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

ABSTRACT: Polyvinyl acetate (PVAc)/titanium dioxide(TiO₂) composite nanofibers were fabricated by combining sol-gel process with electrospinning technology. The diameter distribution, surface morphology and elastic modulus of nanofibers were characterized and analyzed by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and scanning probe microscope (SPM) equipped with picoforce. The results show that TiO₂ is evenly distributed on the surface of nanofibers, the average diameter of composite nanofibers decreases from 585nm to 287nm with increase of TiO₂ content. The bending elastic modulus of PVAc/TiO₂ nanofiber markedly increases due to the hydrogen bond formed between the TiO₂ sol molecules and polymer molecules.

Keywords: composite nanofiber; microstructure; bending elastic modulus