

高分散性 SiO₂/PMMA 复合材料的制备与表征—— SiO₂在纤维内的分散*

戚栋明** 张睿 徐杰 申兴丛 吴明华 杨雷

(浙江理工大学 生态染整技术教育部工程研究中心 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室 杭州 310018)

摘 要 将复杂接枝(接枝率为 1540.3%)、简单接枝(接枝率为 484.4%)和未接枝 3 种具有不同接枝交联结构的 SiO₂/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合材料作为无机预分散母料,通过与 PMMA 树脂的溶液共混,制得一系列 PMMA/SiO₂/N,N-二甲基甲酰胺(DMF)高分子溶液,再将其应用于静电纺丝制备相应的电纺复合纤维.发现,只有简单接枝复合材料所制共混高分子溶液具有较好的可纺性,且通过纺丝工艺和配方的改变,即可较方便地调控电纺纤维的尺寸和 SiO₂含量.进一步通过粒度分析(DLS)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)考察 SiO₂在电纺复合纤维内的分散状态;通过超声水洗、氢氟酸刻蚀并结合马弗炉煅烧实验,定量评估 SiO₂在电纺复合纤维体系各部分中的分布情况.结果表明,通过上述简单过程,即可较方便地实现绝大部分简单接枝 SiO₂在 PMMA/DMF 高分子溶液和 PMMA 电纺纤维内初级粒子形式的高度均匀稳定分散.

关键词 纳米 SiO₂, 接枝, 静电纺丝, 分散性

实现无机功能小粒子(<50 nm,与逾渗理论有关)在目标纤维内初级粒子形式的均匀稳定分散,始终是纳米复合纤维研发中的核心目标.但无机粒子固有的亲水性和纳米特性,导致无机粒子在纺丝过程中极易发生大规模强聚集力的自发团聚^[1].这些团聚体不但易堵塞喷丝孔,更严重的是这些团聚体的存在,以及随之而来的应力集中和相分离现象,会使微米级纤维内部产生大量结构缺陷,从而导致纤维力学性能的急剧下降^[2].因此,研究无机小粒子的改性以及改性无机小粒子在纤维内的分散具有特别重要的意义和价值.

静电纺丝作为一种简单易行的超细纤维制备新型技术,与熔融纺丝相比,具有原料用量少、可纺物质多、工艺可控性强、装置简单等优点,因而特别适用于功能性复合纤维的基础性研究^[3-6].

本文在之前工作基础^[7-9]上,选择具有不同接枝交联结构的 SiO₂/PMMA 复合材料为预分散母料,通过与 PMMA 树脂的溶液共混,配制相应的共混高分子溶液,再通过静电纺丝工艺,制备 PMMA/SiO₂电纺复合纤维.在此过程中,重点考

察 SiO₂在电纺复合纤维体系各部分中的分布情况.结果表明,通过上述简单过程,即可较方便地实现绝大部分简单接枝 SiO₂在 PMMA/DMF 高分子溶液和 PMMA 电纺纤维内初级粒子形式的高度均匀稳定分散.

1 实验部分

1.1 主要原料

复杂接枝(接枝率 1540.3%)、简单接枝(接枝率 484.4%)和未接枝 3 种具有不同接枝交联结构的 SiO₂/PMMA 复合材料(SiO₂含量约为 20 wt%),由 SiO₂单体分散液^[7]经不同量 3-(甲基丙稀酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)偶联修饰后,再经原位本体聚合制得^[8];聚甲基丙烯酸甲酯树脂(PMMA,注塑级),韩国 ATOFINA 公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯),天津市永大化学试剂有限公司;氢氟酸 HF(浓度 47%,工业级,巨化集团公司).

1.2 PMMA/SiO₂/DMF 高分子溶液的制备

将一定量的复杂接枝、简单接枝和未接枝

* 2012-02-13 收稿,2012-03-19 修稿;国家自然科学基金(基金号 50803058, 51273182)和浙江省自然科学基金(基金号 Y4100221)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: dongmingqi@zstu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12029

SiO₂/PMMA 复合材料分别与 PMMA 树脂一起加到 PMMA 的良溶液 DMF 中,70℃ 下搅拌分散 2 h,得到相应的 PMMA/SiO₂/DMF 高分子溶液。

1.3 静电纺丝制备 PMMA/SiO₂ 复合纤维

将上述高分子溶液加入静电纺丝装置中,得到 PMMA/SiO₂ 纤维毡。标准工艺为溶液浓度 20 wt%, 纺丝电压 15 kV, 接收距离 20 cm, SiO₂ 含量为 PMMA 的 1.0 wt%。

1.4 分析与表征

采用日本 HORIBA 公司产 LB-550V 型激光粒度仪 (DLS) 测试 SiO₂ 在 PMMA 溶液中的粒径分布;采用日本 JEOL 公司产 JSM-5610LV 型扫描电镜 (SEM) 观察电纺纤维的外观形貌,并统计得到电纺纤维的平均直径及其标准方差;采用日本 JEOL 公司产 JSM-1230EX T20 型透射电镜 (TEM) 观察 SiO₂ 在 PMMA 溶液和复合纤维内的分散状态。

通过超声水洗、HF 酸刻蚀,并结合马弗炉煅烧实验^[10],考察 SiO₂ 在电纺复合纤维体系各部分 (游离吸附、表面镶嵌和内部包埋) 中的分布情况。具体过程及其计算方法如下:首先,将复合纤维真空干燥后,在 872.5 K 马弗炉中煅烧 3 h 去除其中有机物,称重算得纤维中 SiO₂ 的总含量,计为 W 。其次,将复合纤维切细后放入水中,搅拌下超声水洗 (超声 5 s, 间隔 5 s, 功率 100 W) 10 min, 得到含有纤维和 SiO₂ 的水悬浮液。真空抽滤悬浮液,并水洗 5 次,收集过滤液,干燥后在 872.5 K 马弗炉中煅烧 3 h, 称重算得体系中游离和简单吸附部分 SiO₂ 的含量,计为 W_1 。再次,将复合纤维放入 20 wt% 的氢氟酸中,浸泡 30 min 去除其中所有裸露 SiO₂, 加碱中和后真空抽滤,并水洗 5 次,收集滤纸及其中的纤维,干燥后在 872.5 K 马弗炉中煅烧 3 h, 称重扣除滤纸灰份后算得纤维内包埋部分 SiO₂ 的含量,计为 W_3 。依据物量守恒,算得即非游离吸附也非内部包埋部分 SiO₂ (定义为纤维浅表层镶嵌 SiO₂) 的含量,计为 $W_2 = W - W_1 - W_3$ 。最后,通过归一化处理,得到 SiO₂ 在复合纤维体系各部分中的分布情况。

2 结果与讨论

2.1 接枝 SiO₂ 在 DMF 中的分散

在 3 种复合材料的溶解过程中发现复杂接枝复合材料只能溶胀,不能达到完全的溶解,说明此类复合材料内的确存在以 SiO₂ 颗粒为交联点的

三维立体交联结构。未接枝和简单接枝复合材料均能达到完全的溶解。但未接枝情况下,最终体系呈浅白色不透明状;而含简单接枝 SiO₂ 的 DMF 溶液澄清、透明,相应的粒径分布曲线如图 1 所示。

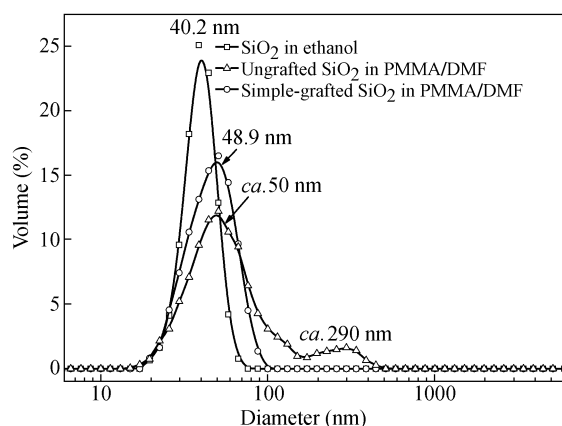


Fig. 1 Volume size distribution of silica and simple-grafted silica dispersed in ethanol and PMMA/DMF solution (DLS)

从中可见,未接枝 SiO₂ 在 PMMA 的 DMF 溶液中呈多峰分布状态,特别是在 290 nm 处存在代表 SiO₂ 聚集体的分布峰,该结果与其外观形貌相吻合。简单接枝 SiO₂ 在溶液中呈典型的单峰分布状态,其平均体积粒径为 48.9 nm,稍大于乙醇介质中以初级粒子形式存在 SiO₂ 的平均粒径 (40.2 nm),但其最大粒径仍在纳米范畴内。从相应的 TEM 照片 (图 2) 可见,虽然由高分子溶液真空干燥后形成的 PMMA 膜中存在 SiO₂ 颗粒的松散聚集现象,但这些聚集体所包含 SiO₂ 颗粒的数目一般少于 5。同时,绝大部分 SiO₂ 仍能在其中保持初级粒子形式的高度分散。上述 SiO₂ 颗粒的微观分散状态与粒度统计结果和体系外观形貌相一致。由此说明,简单接枝 SiO₂/PMMA 在 DMF 溶液中具有最好的稀释可分散性,因而其高分子溶液应较适用于制备高分散性电纺复合纤维。

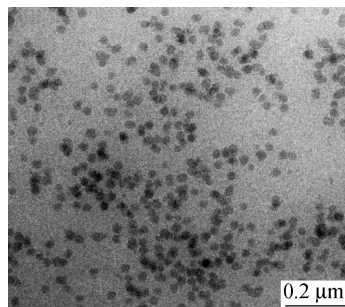


Fig. 2 Typical TEM image of simple-grafted silica dispersed in PMMA/DMF solution

2.2 PMMA/SiO₂电纺复合纤维的制备

将上述 3 种高分子溶液用于电纺纤维的制备,发现复杂接枝 SiO₂ 存在下,微米级的喷丝孔极易堵塞.未接枝 SiO₂ 存在下,虽然纺丝过程较稳定,但通过光学显微镜观察发现,所纺纤维尺寸

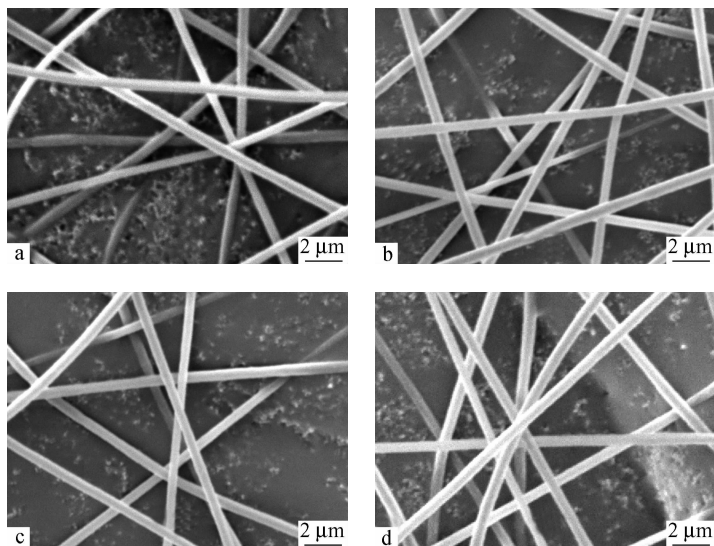


Fig. 3 Typical SEM images of PMMA fiber ((a) $(0.68 \pm 0.04) \mu\text{m}$) and PMMA/SiO₂ electrospun fibers using simple-grafted composites as pre-dispersed masterbatches ((b) SiO₂ content = 1.0 wt%, size = $(0.71 \pm 0.05) \mu\text{m}$; (c) SiO₂ content = 2.0 wt%, size = $(0.69 \pm 0.03) \mu\text{m}$ and d, SiO₂ content = 5.0 wt%, size = $(0.78 \pm 0.08) \mu\text{m}$)

从中可见,由简单接枝复合材料制备的 PMMA/SiO₂ 电纺纤维纤细均一,表面光洁,其外观形貌与普通 PMMA 电纺纤维相似.但随着无机含量的增多,电纺纤维的平均直径及其离散程度均会有所增大,上述现象与 Supaphol 等^[11]的研究结果相一致.因此,同样认为这与无机 SiO₂ 对纺丝液所起的增稠作用有关.

2.3 复合纤维内 SiO₂ 的分散状态

将简单接枝 SiO₂/PMMA 所制复合纤维标记为 PMMA/SiO₂,将未接枝 SiO₂/PMMA 所制复合纤维标记为 PMMA + SiO₂.采用透射电镜(TEM)对上述 2 种复合纤维进行形态结构观察,并与 PMMA 电纺纤维进行比较.相应的电镜照片如图 4 所示.

从图 4(a)可见,PMMA 电纺纤维内部规则均一,表面平整光滑.PMMA + SiO₂ 复合纤维(图 4(b))表面较粗糙,纤维投影区内和邻近区域存在大量堆积 SiO₂ 颗粒,同时在连续相还可观察到不少游离 SiO₂ 颗粒,由此说明未接枝 SiO₂ 与纤维基体的复合程度较低.而在 PMMA/SiO₂ 复合纤维体系(图 4(b)和 4(c))中,连续相清洁,纤维表面虽也突点,但总体较光滑,未发现有明显的独立

变化较大,且其中含有大量结状串珠和不少断丝.

只有在简单接枝情况下,纺丝过程稳定,所纺纤维连续均一.其中,标准工艺下制得 SiO₂ 含量不同电纺纤维的形貌如图 3 所示.

SiO₂ 颗粒,只在纤维投影区域内可观察到大量 40 nm 左右代表 SiO₂ 的黑色颗粒.由此推测 SiO₂ 已较好地实现了与 PMMA 纤维基体的有效复合.从相应的放大照片中更可直观地发现,大多数 SiO₂ 均处于初级粒子形式的独立分散状态,相互间没有形成大规模的聚集粘连.此外,通过与 PMMA + SiO₂ 复合纤维体系中 SiO₂ 形貌特征的比较可发现,接枝复合纤维体系中 SiO₂ 颗粒的表面较模糊,分析这可能与上述 SiO₂ 颗粒表面存在大量 PMMA 高分子接枝链,从而弱化了其与 PMMA 基体的区别有关^[12-14].

进一步,将简单接枝复合纤维包埋于石蜡中,通过切片-TEM 观察纤维横截面中 SiO₂ 的分散状态,其结果如图 5 所示.

图中高衬度连续区域为含有少量杂质的石蜡相,在该区域内未发现有明显的 SiO₂ 颗粒;虚线所围椭圆状低衬度区域为密实的 PMMA 相,对应于所切电纺纤维.从中可发现,简单接枝 SiO₂ 的确已实现了在 PMMA 纤维基体内初级粒子形式的高度均匀稳定分散.

此外,在图 4(c)、图 4(d)和图 5 所示纤维的浅表层中,可不同程度地观察到少量颗粒状的突

起物(剪头所示). 这部分镶嵌于纤维浅层的 SiO_2 与 PMMA 基体结合牢度, 不易水洗去除; 同时突出部分又与连续相直接接触, 可被氢氟酸刻蚀

去除. 因而, 这部分 SiO_2 与体系中游离吸附和内部包埋部分 SiO_2 有本质不同.

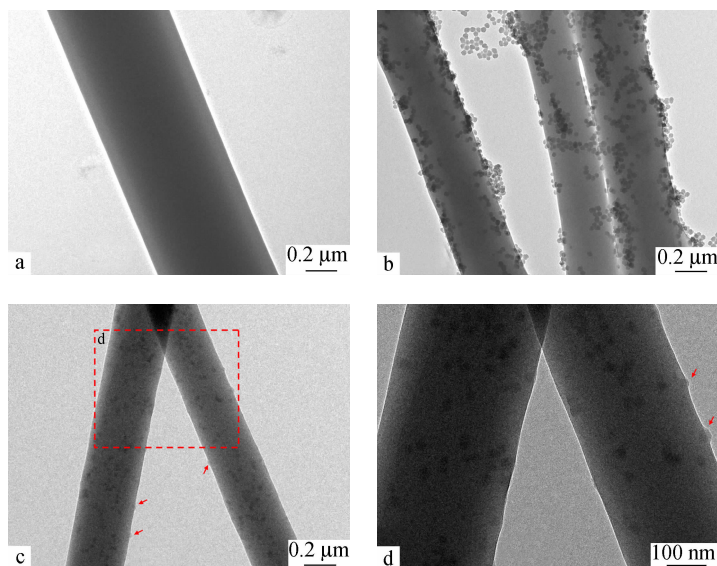


Fig. 4 Typical TEM images of PMMA electrospun fiber (a), PMMA + SiO_2 electrospun fiber containing ungrafted silica (b) and PMMA/ SiO_2 electrospun fiber containing simple-grafted silica (c, d)

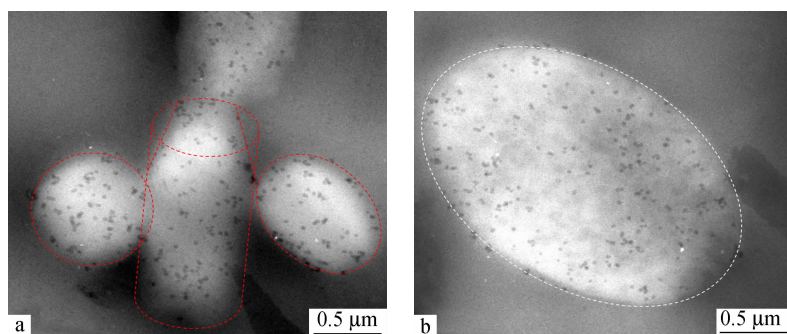


Fig. 5 Typical Section-TEM images of PMMA/ SiO_2 electrospun fiber with different fiber size: (a) $(0.71 \pm 0.05) \mu\text{m}$ and (b) $(1.53 \pm 0.12) \mu\text{m}$

2.4 SiO_2 复合纤维体系中的分布情况

实验中, 通过超声水洗和氢氟酸刻蚀实验, 对

上述 2 种复合体系中 SiO_2 的分布情况进行了进一步的定量分析, 其结果如表 1 所示.

Table 1 Distribution of SiO_2 particles in composite fiber system under different grafting type, silica content and fiber size

Distribution of SiO_2 in composite fiber system	PMMA + SiO_2			PMMA/ SiO_2					
	SiO_2 content (%)			SiO_2 content (%)			Fiber size (μm)		
	0.5	1.0	2.0	(fiber size: ca. $0.7 \mu\text{m}$)			(Fiber size: ca. $1.0 \mu\text{m}$)		
	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0	0.22	0.69	1.77
Free and adsorbed	26.7%	22.5%	35.7%	0.6%	0.8%	1.2%	1.9%	0.6%	0.3%
Embedded on fiber surface	42.1%	46.6%	39.2%	1.1%	3.8%	5.6%	7.6%	1.1%	0.6%
Encapsulated in fiber inner	31.2%	30.9%	25.1%	98.3%	95.4%	93.2%	90.5%	98.3%	99.1%

从上可见, 在 PMMA + SiO_2 复合体系中, 未接枝 SiO_2 颗粒在游离吸附、表面镶嵌和内部包埋 3

部分中均有较大比重的分布, 其中纤维内部包埋部分 SiO_2 不到总体的三分之一, 该结果与图 4(b)

中 PMMA + SiO₂ 电纺复合纤维的形貌特征基本相吻合。

而在 PMMA/SiO₂ 复合电纺纤维体系中, 90% 以上的简单接枝 SiO₂ 均可被有效地包埋在电纺纤维内部, 且其比重会随 SiO₂ 含量的减少和纤维尺寸的增大而逐渐上升, 特别是当纤维直径达到 1.77 μm 时, 内部包埋 SiO₂ 的比例可达到 99% 以上。而在纤维直径较小情况下, 纤维比表面积显著增大, 半裸露形式镶嵌于 PMMA 纤维浅表层中

SiO₂ 的比重也会有较明显的提高。

总体而言, 通过电纺工艺, 简单接枝 SiO₂ 可较方便、经济地实现与 PMMA 纤维基体的高效复合, 且大部分 SiO₂ 均能在纤维内部达到初级粒子形式的高度均匀稳定分散。

2.5 静电纺过程中 SiO₂ 的分散机制

结合上述分析结果, 得出高分散性 PMMA/SiO₂ 电纺复合纤维制备过程中的分散机制, 结果如图 6 所示。

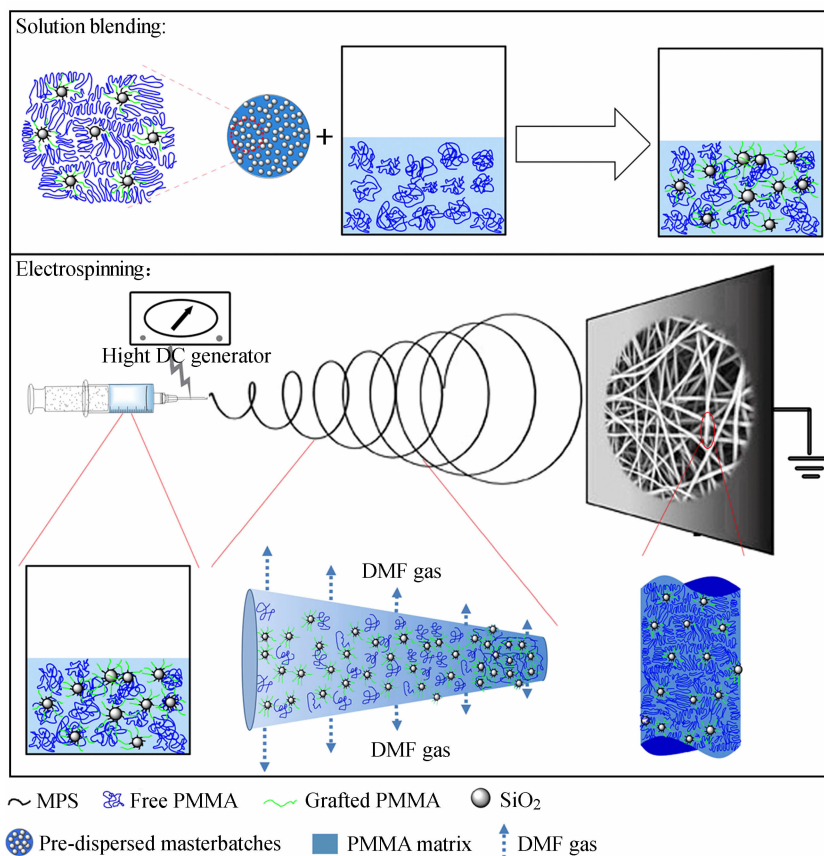


Fig. 6 Schematic illustration of the dispersion mechanism of simple-grafted silica during solution blending and electrospinning processes

有机溶剂 DMF 对 PMMA 有优良溶解能力, 溶液共混阶段, 具有高稀释分散性的简单接枝 SiO₂/PMMA 复合材料可被 DMF 完全溶解。其中, 未接枝聚合物可溶解成自由链, 并以无规线团形式扩散到溶剂连续相中, 而接枝 PMMA 链一端固定于 SiO₂ 表面, 另一端则与自由高分子链类似, 可舒展到连续相中。这些接枝聚合物链所产生的位阻作用, 可有效提升 SiO₂ 颗粒在有机介质中的分散均匀性和分散稳定性^[15], 以及与高分子溶液中 PMMA 自由链的相容性。所以, 经溶液共混, 简单接枝 SiO₂ 即可在 DMF 中达到初级粒子形式的

高度均匀稳定分散。

静电纺丝过程中, 高分子溶液在上万伏的高压电场下, 形成喷射流并被不断地拉伸牵引, 从而快速导向接收板^[16]。在此过程中, 随着溶剂的快速挥发, 原先的高分子稀溶液会不断地向浓溶液、浓溶液过渡, 进而其中的自由高分子线团会不断相互靠近、堆积, 并最终自发地缩小、内聚、固化成纤维状基体。在此过程中, 随着溶剂向径外方向的快速挥发, 未接枝 SiO₂ 易脱离聚合物内聚行为而停留在液气界面, 从而最终导致所纺纤维的复合程度较低。简单接枝 SiO₂ 表面锚固着众多高分

子接枝链,这些接枝链与连续相中的自由链物理性质相近,运动行为相似,相互间可产生广泛的缠绕和联结.因而接枝 SiO_2 颗粒可参与高分子链的内聚成纤,并最终被有效地带入纤维内部.因而,通过常规电纺过程,简单接枝 SiO_2 即可较容易地实现在整根电纺纤维内初级粒子形式的高度均匀稳定分散.

3 结论

复杂接枝 SiO_2/PMMA 复合材料内构筑有以 SiO_2 颗粒为交联点的立体交联结构,不能完全溶解于 PMMA 的良溶剂 DMF 中;未接枝 SiO_2/PMMA 复合材料能溶解于 DMF 中,但在纺丝过程

中未接枝 SiO_2 易随溶剂的挥发而富集于内聚纤维的浅表面,因而有机/无机间复合程度较低.简单接枝 SiO_2 颗粒表面接枝有大量 PMMA 链,使其与有机溶剂 DMF 和 PMMA 均有较好的相容性.同时,这些 PMMA 接枝链可与 PMMA 自由链浸润而发生相互间的广泛缠结,因而可带动接枝 SiO_2 参与电纺过程中 PMMA 链的内聚成纤行为.总之,通过溶液共混和静电纺丝工艺,可将简单接枝 SiO_2/PMMA 预分散母料中的绝大部分接枝 SiO_2 颗粒以初级粒子形式均匀稳定地分散到 PMMA 电纺纤维内,从而可制得一系列高分散性的 PMMA/SiO_2 电纺复合纤维.

REFERENCES

- Zou H, Wu S S, Shen J. *Chem Rev*, 2008, 108(9): 3892 ~ 3957
- Lu X, Zhao Y, Wang C. *Adv Mater*, 2005, 17(20): 2485 ~ 2488
- Kasaliwal G R, Pegel S, Göldel A, Pötschke P, Heinrich G. *Polymer*, 2010, 51(12): 2708 ~ 2720
- Kedem S, Schmidt J, Paz Y, Cohen Y. *Langmuir*, 2005, 21(12): 5600 ~ 5604
- Chen Yizhang(陈艺章), Jia Mingyin(贾明印), Guo Zhaoxia(郭朝霞), Yu Jian(于建), Zhan Maosheng(詹茂盛). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2010, (4): 474 ~ 478
- Formo E, Lee E, Campbell D, Xia Y. *Nano Letters*, 2008, 8(2): 668 ~ 672
- Shao Jianzhong(邵建中), Yuan Yan(袁艳), Zhang Rui(张睿), Wu Minghua(吴明华), Qi Dongming(戚栋明). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, (7): 745 ~ 751
- Qi Dongming(戚栋明), Yuan Yan(袁艳), Zhang Rui(张睿), Xu Jie(徐杰), Yang Lei(杨雷). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, (11): 1258 ~ 1265
- Qi Dongming(戚栋明), Zhang Rui(张睿), Xu Jie(徐杰), Shen Xingcong(申兴丛), Wu Minghua(吴明华). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2012, (5): 528 ~ 533
- Qi D, Bao Y, Huang Z, Weng Z. *Colloid Polym Sci*, 2008, 286: 233 ~ 241
- Wutticharoenmongkol P, Sanchavanakit N, Pavasant P, Supaphol P. *Macromol Biosci*, 2006, 6(1): 70 ~ 77
- Liu Y, Teng H, Hou H, You T. *Biosens Bioelectron*, 2009, 24(11): 3329 ~ 3334
- Jin W, Jeon H, Kim J, Youk J. *Synth Met*, 2007, 157: 454 ~ 459
- Lu X, Zhao Y, Wang C, Wei Y. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26(16): 1325 ~ 1329
- Ma Guozhang(马国章), Liu Wei(刘伟), Yan Tao(闫涛), Wei Liqiao(魏丽乔), Xu Bingshe(许并社). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, (2): 203 ~ 209
- Yun K, Hogan Jr C, Matsubayashi Y, Kawabe M, Iskandar F, Okuyama K. *Chem Eng Sci*, 2007, 62(17): 4751 ~ 4759

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SILICA/PMMA COMPOSITES WITH HIGHLY DISPERSED SILICA—— DISPERSION OF SILICA IN FIBER

Dong-ming Qi, Rui Zhang, Jie Xu, Xing-cong Shen, Ming-hua Wu, Lei Yang

(*Engineering Research Center of Eco-Dyeing and Finishing of Textiles of Ministry of Education,*

Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology of Ministry of Education,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract A series of silica/poly(methyl methacrylate) grafting composites (SiO₂/PMMA) with different grafting and crosslinking structures were used to prepare poly(methyl methacrylate)/silica (PMMA/SiO₂) composite fiber *via* solution blending and electrospinning processes. The dispersion of silica in PMMA/DMF solution and in PMMA/SiO₂ composite fiber, the distribution of silica in electrospun products and the morphological characteristics of electrospun fiber were measured by dynamic light scattering (DLS), scanning and transmission electron microscopy (SEM & TEM), as well as ultrasonic washing and HF etching experiments. It was found that only the simple-grafted silica with grafting percentage of 484.4% is suitable for preparing electrospun fiber. More than 90% of simple-grafted silica particles can be effectively encapsulated in PMMA/SiO₂ electrospun composite fiber, and thus the entire cross section of PMMA/SiO₂ electrospun fiber was filled by simple-grafted silica at a primary-particles size level. The above results are favorable for achieving the primary-particles-size-level-dispersion of functional inorganic particles in sub-micron level fiber, and thus can be used to guide the production of functional composite fiber.

Keywords Nanosilica, Grafting, Electrospinning, Dispersibility