

文章编号: 1000-324X(2007)03-0407-06

聚碳酸酯 /TiO₂ 超细纤维的制备与表征

韩晓建^{1,2,4}, 黄争鸣¹, 何创龙³, 刘 玲¹, 董国华¹, 吴庆生⁴

(1. 同济大学 航空航天与力学学院, 上海 200092; 2. 安徽农业大学 轻纺工程与艺术学院, 合肥 230036; 3. 东华大学 生物科学与技术研究所, 上海 201620; 4. 同济大学 化学系, 上海 200092)

摘 要: 静电纺丝是一种有效制备超细纤维的重要方法. 以钛酸丁酯作为 TiO₂ 前驱体实现了聚碳酸酯 (PC)/TiO₂ 的制备, 采用 TEM、SEM、红外光谱、X 射线衍射等方法进行理化性能表征, 并测试了材料的抗菌性能. 结果表明: 当 PC 与钛酸丁酯质量比为 9:1 时电纺纤维尺寸较均匀, 珠状物最少; 7:3 时纤维膜对大肠杆菌的抗菌率达到 87% 左右, 以期用于过滤膜、防护服及医疗纺织材料等领域.

关 键 词: 聚碳酸酯; 复合超细纤维; 抗菌性能

中图分类号: O614 **文献标识码:** A

Preparation and Characterization of Polycarbonate/TiO₂ Ultrafine Fibers

HAN Xiao-Jian^{1,2,4}, HUANG Zheng-Ming¹, HE Chuang-Long³,
LIU Ling¹, DONG Guo-Hua¹, WU Qing-Sheng⁴

(1. School of Aerospace Engineering & Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. College of Light-textile Engineering and Art, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 3. Institute of Biological Sciences and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China; 4. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Functional ultrafine fibers of polycarbonate (PC)/TiO₂ were prepared by electrospinning of PC solutions mixed with butyl titanate for possible anti-bacterial applications. Three different mixture ratios, *i.e.* 9:1, 8:2, and 7:3 by mass between PC and butyl titanate were applied. These fibers were then characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). Furthermore, anti-bacterial performance of the nonwoven fiber mats on escherichia coli was also measured. Experimental results show that when the ratio of PC and butyl titanate is 9:1, the resulting fibers are most uniform with least beads on the fiber surfaces. When this ratio is increased to 7:3, however, as high as 87% of the escherichia coli bacteria are killed. The present work demonstrates that an attachment of titania into PC ultrafine fibers leads to a significant improvement in their anti-bacterial ability.

Key words polycarbonate; composite ultrafine nanofibers; anti-bacterial performance

1 引言

静电纺丝法制备的亚微米纤维或纳米纤维由于具有尺度小、比表面积大和物理性能优异等特点, 在微电子、过滤材料、纺织、能源和生物医学等领域具有广阔的应用前景^[1]. 具有纳米或亚微米结

构的微胶囊体系也会在食品添加剂、药物载体及特种材料加工等领域发挥重要作用^[2]. 当前制备纳米纤维和纳米微胶囊的主要方法包括拉伸法、模板合成、相分离、自组装、乳液聚合和静电纺丝等^[1].

现有的防毒面具和防护服主要利用活性炭来

收稿日期: 2006-07-06, 收到修改稿日期: 2006-10-11

基金项目: 国家自然科学基金 (10502038)

作者简介: 韩晓建 (1979-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 黄争鸣. E-mail: huangzm@mail.tongji.edu.cn.

吸附空气中的悬浮颗粒来达到防护目的^[3],其在透湿性、透气性等方面均不太理想.亟待开发出质地轻薄、透气、透湿性好、不溶于一般溶剂、并能与神经气体等致命性有毒气体起反应的防护材料. Gibson 等^[4,5]研究了电纺防护服材料,发现电纺膜对以气溶胶形式存在的生化制剂具有很好的防护作用.相比传统纺织材料,电纺纤维以尺寸小、比表面积大等优异性能,可在不影响透气、透湿情况下有效捕捉空气中的悬浮微粒.

由于纳米级 TiO_2 颗粒的尺度范围小,其晶态结构及很好的催化功能,电纺制备的高聚物/ TiO_2 纤维在催化剂^[6]、光感应元件^[7]、杀菌剂^[8]、抗紫外性能方面有很大应用空间^[9-11].

目前对同轴共纺技术的研究主要集中在纳米微包裹、壳-芯结构的超细纤维、中空超细纤维或纳米管的制备方面^[12-19],在纺织方面应用研究不多.作者前期工作实现了 Polycarbonate (PC, 壳)/Polyurathane (PU, 芯) 纤维的制备,并初步探讨其在纺织方面应用^[18].本工作通过共混法配制 PC 与钛酸丁酯的混合溶液,采用静电纺丝技术制备了 PC/ TiO_2 超细纤维,并验证了其抗菌性能随 TiO_2 含量不同的差异.为后期制备壳层含有功能材料、芯层具有较好力学性能的功能复合超细纤维膜奠定了基础,以期用于光催化材料、抗菌、防紫外线产品等领域.

2 实验方法

2.1 材料

聚碳酸酯 (PC, KP30) 购自上海精尖塑料有限公司.将 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 分析纯, 含量 $\geq 99.5\%$, 上海振兴化工一厂) 和四氢呋喃 (THF, 分析纯, 含量 $\geq 90\%$, 上海润捷化学试剂有限公司) 混合后作为溶剂 (体积比, 4/6). 钛酸丁酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 化学纯, 含量 $\geq 95\%$) 购自上海润捷化学试剂有限公司.具体配置方法如下: a) PC 溶液: 将 14wt% PC 颗粒的 DMF/THF (体积比, 4:6) 溶液在恒温恒湿箱 110°C 条件下加热 8h, 隔 0.5h 左右施加磁振荡, 使其充分溶解; b) PC/ TiO_2 溶液: 按钛酸丁酯与 PC 溶质的不同质量比 (6:4, 7:3, 8:2, 9:1) 添加钛酸丁酯至 PC 溶液 (最终制备的纤维 PC 与 TiO_2 的质量比分别是 6:0.9, 7:0.7, 8:0.5, 9:0.2), 在磁振荡器中振荡 0.5h, 形成微黄的稳定溶液, 备用.

2.2 制备

电纺喷头是 19G 注射针 (内径: 0.65mm, 外

径: 1.1mm), 采用 BGG 直流电压发生器 (北京市机电研究院) 产生高压直流静电, WZ-50C2 型微量注射泵 (浙江大学医学仪器有限公司) 供液, 喷丝系统为自行研制.电纺参数分别为: 电压 23kV, 接受屏离喷丝口距离 12~14cm, 流速 3.0mL/h.电纺过程环境温度控制在 25°C 左右, 相对湿度为 40%~60%.

2.3 性能表征

纤维样品经表面喷金处理, 采用 PHILIPS XL 30 型环境扫描电镜 (ESEM) 观察其表面形貌, 加速电压为 20kV.应用 PHOENIX 能谱分析仪 (美国, EDAX) 分析样品的元素成分.电纺时, 用表面涂有碳膜的铜网收集少量电纺纤维, 用 JEOL JEM-1230 型透射电子显微镜 (TEM) 观测单根纤维包裹 TiO_2 结构, 加速电压为 80kV.应用红外光谱 (FTIR, Bruker EQUINOX55 型) 定性分析纤维的组分, 进一步确定超细纤维中 TiO_2 的存在.在 6.10kHz 扫描速度下得到 $500\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 的红外吸收图谱.

采用 Rigaku D/max2550VB3 型 X 射线衍射仪测试材料的 XRD 光谱, 以 $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.15405\text{nm}$) 为射线源, 工作电压为 40kV, 工作电流为 100mA, 扫描角度为 $5^\circ\sim 70^\circ$.

应用大肠杆菌 (8099, 革兰氏阴性) 测试电纺膜的抗菌效果.将电纺纤维膜裁成 $\phi 2.5\text{cm}$ 的圆形, 参照 AATCC100 方法, 将样品置于已湿热灭菌的培养皿并在紫外灯 (PHILIPS TUV 30W, 235.7nm) 下 60cm 处灭菌 12h 后备用.选择菌液浓度为 $(5.0\sim 10.0)\times 10^5\text{cfu/mL}$ 的稀释液作为试验用菌液, 分别取 0.2mL 滴加在样品上, 置于灭菌平皿中, 在 $(37\pm 1)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $\text{RH}>90\%$ 条件下培养 24h.每个样品做 3 次平行, 分别放入 100mL 洗液中, 充分摇匀后, 取洗液接种于营养琼脂培养基中, 在 $(37\pm 1)^\circ\text{C}$ 下培养 24h 后按 GB 4789.2《食品卫生微生物学检验菌落总数测定的方法》测定洗液中的活菌数.

抗菌率计算公式为:

$$R(\%) = (A - B) / A \times 100$$

式中: R —抗菌率 (%), A —单纺 PC 膜平均回收菌数 (cfu/片), B —电纺 PC/ TiO_2 纤维膜平均回收菌数 (cfu/片).

3 结果和讨论

3.1 形貌特征分析

实验过程中, 曾尝试不同 TiO_2 凝胶及不同 PC 溶剂电纺 PC/ TiO_2 纤维.采用二氯甲烷作溶剂时,

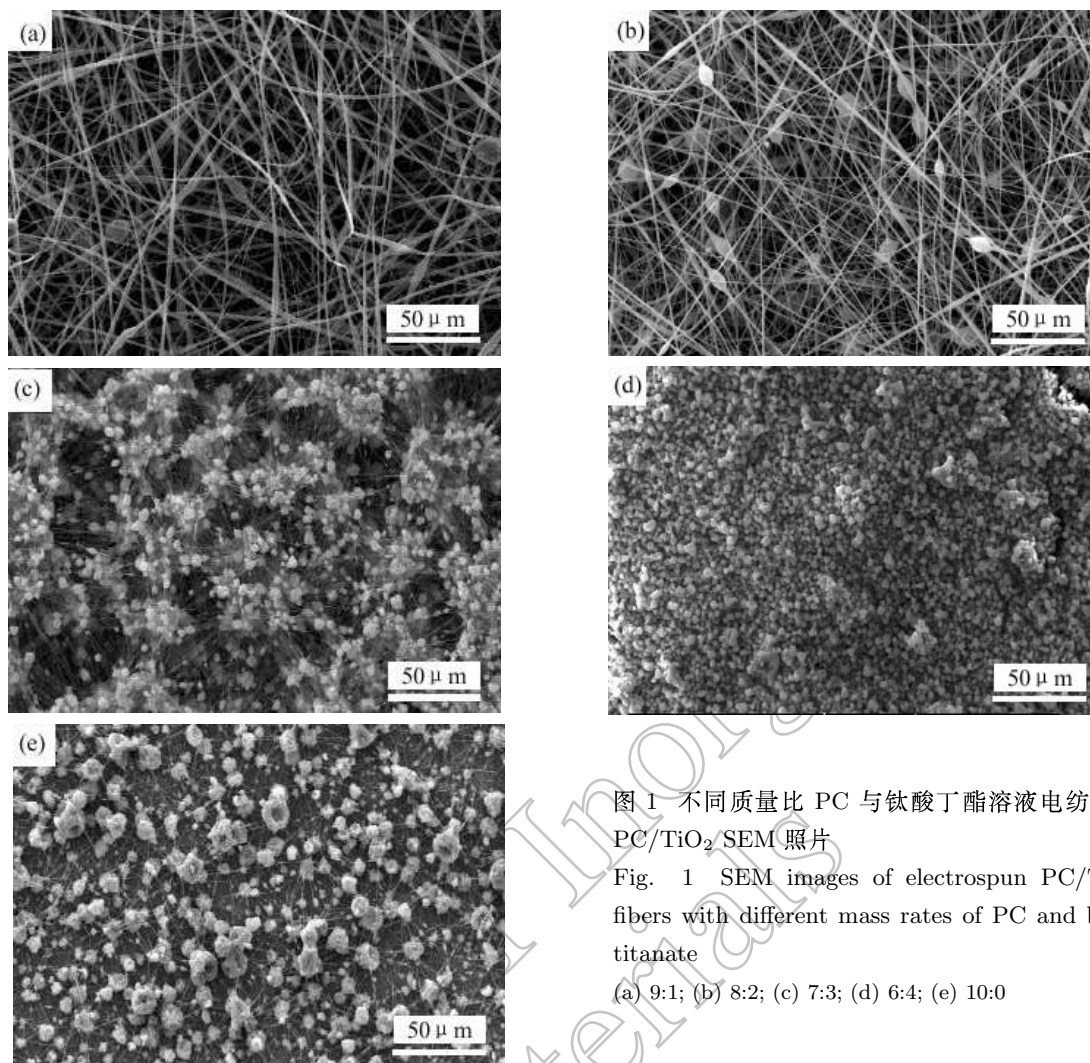


图 1 不同质量比 PC 与钛酸丁酯溶液电纺制备 PC/TiO₂ SEM 照片

Fig. 1 SEM images of electrospun PC/TiO₂ fibers with different mass rates of PC and butyl titanate

(a) 9:1; (b) 8:2; (c) 7:3; (d) 6:4; (e) 10:0

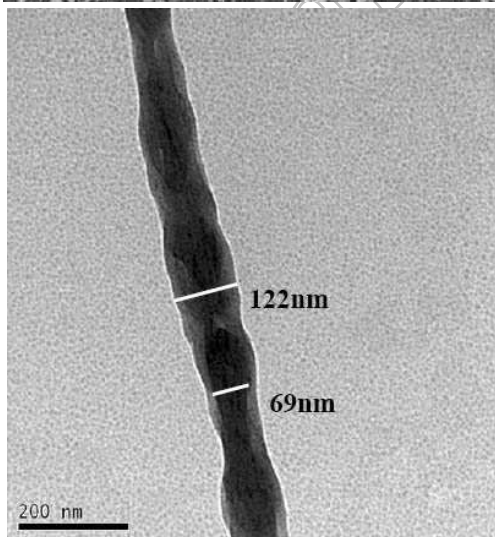


图 2 PC/TiO₂ 纤维的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of a PC/TiO₂ fiber

单纺 PC(15wt%) 溶液制备的纤维直径粗细均匀, 条干性较好. 但采用 15wt% 或 12wt% 的 PC(二氯甲烷) 溶液与不同 TiO₂ 凝胶或钛酸丁酯混合时, 均难以顺利电纺.

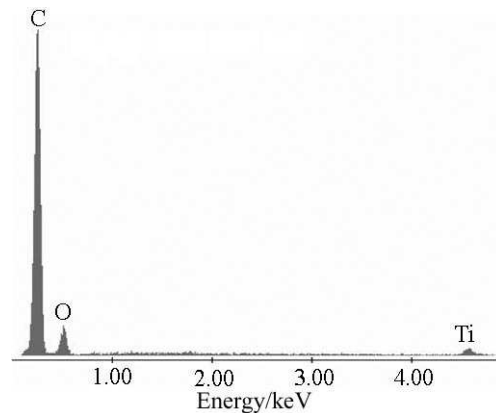


图 3 PC/(TiO₂, (9:1) 纤维的能谱图

Fig. 3 EDS view of PC/TiO₂ fiber coated with carbon

据文献报道^[21]: PC 采用 DMF/THF(4:6, 体积比) 混合溶剂, 浓度 14wt% 时, 电纺效果较好, 珠状物最小, 所以选用不同 TiO₂ 凝胶与其混合, 虽纺丝的均一性和细度较好, 但出丝量很小, 且纺丝液易阻塞喷丝口. 最终采用添加钛酸丁酯方法电纺 PC/TiO₂ 纤维.

图 1 是由两种原料在不同浓度配比时制备的电纺纤维的 SEM 图片. 可见: 单纺时, PC 纤维上出现较大珠状物 (图 1(e)). 在电纺过程中, 溶液的粘度大小与珠状物的产生有很大关系^[20], 当溶液粘度较低时, 珠状物的出现几率较大. 少量钛酸丁酯加入时, 溶液粘度适当增加, 珠状物的形状逐渐从圆形变为纺锤形, 直到获得均一、表面光滑的纤维^[22]. 所以在质量比 9:1 时, 纤维形貌较单纺 PC 有很大改善 (图 1(a)), 基本没有珠状物. 单独钛酸丁酯不能进行电纺, 所以随钛酸丁酯加入量增加, 溶液的可纺性逐渐降低, 所制备的纤维形貌逐渐从含少量珠状物 (图 1(b)) 到含较多珠状物 (图 1(c)) 过渡. 当质量比为 6:4(PC/ 钛酸丁酯) 时表现为电喷 (Electrospray), 未形成纤维 (图 1(d)).

TEM (图 2) 照片显示: 基质材料的结构差异在 TEM 照片中可见明显分层现象. 由于是混纺, 不能保证 TiO_2 均匀分布在纤维中心或芯部. 图中标明了 TiO_2 的直径为 69nm 左右. 其直径分布并不均匀, 说明在芯部存在过渡过程. 图 3 是 PC(TiO_2 , 9:1) 纤维的能谱图, 此时的样品采用了喷碳处理. Ti 元素的存在证明制备出了包含有 Ti 化合物的 PC/ TiO_2 超细纤维.

3.2 红外图谱分析

图 4 为 PC 及不同含量 PC/ TiO_2 纤维膜的红外图谱. 分别在 1770cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1506cm^{-1} ($\text{C}-\text{C}$) 和 $1164\sim 1238\text{cm}^{-1}$ ($-\text{C}-\text{O}-$) 出现了 PC 的特征吸收峰. 2965.06cm^{-1} ($2975\sim 2950\text{cm}^{-1}$) 的吸收峰是由于 $-\text{CH}_3$ 不对称 C-H 伸缩振动引起的, 其对称伸缩振动导致 2868cm^{-1} ($2885\sim 2860\text{cm}^{-1}$) 吸收峰. TiO_2 晶体和表面 Ti-O 键伸缩振动和变角振动产生的特

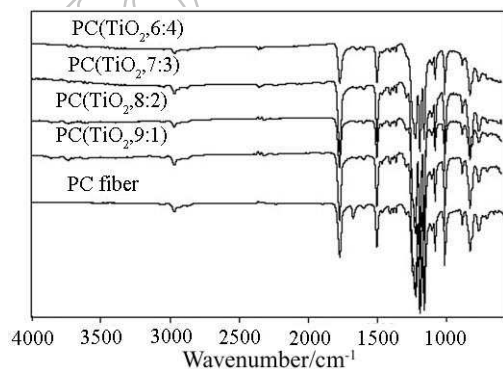


图 4 各试样的红外图谱

Fig. 4 FT-IR spectra of various PC and PC/ TiO_2 fiber samples

征峰在 $473\sim 659\text{cm}^{-1}$ 范围内, 从图 4 可看出: 各 PC/ TiO_2 样品在 663cm^{-1} 附近均出现 PC 与 TiO_2 的复合峰, 但单纺 PC 材料中没有出现, 说明不同含量的 PC/ TiO_2 纤维中含有 TiO_2 颗粒.

3.3 XRD 分析

图 5 是 PC 及电纺 PC/ TiO_2 膜的 XRD 图谱. 比较可知, PC 溶液膜没有结晶性能, 电纺后在 $2\theta=22.8^\circ$ 处出现一定强度的衍射峰, 说明电纺膜具有一定结晶度^[12,23,24]. 当质量比为 9:1, 8:2 时, 衍射峰更加尖锐, 由于 TiO_2 未经煅烧时为无定型结构, 说明适量添加无机 TiO_2 , PC 材料与 TiO_2 之间存在特殊作用, 提高了电纺膜的结晶度. 当浓度达到 7:3 时, $2\theta=22.8^\circ$ 处衍射峰较 8:2 时有所下降, 说明过量的 TiO_2 破坏了其间作用力, 使结晶度较 8:2 时有所降低.

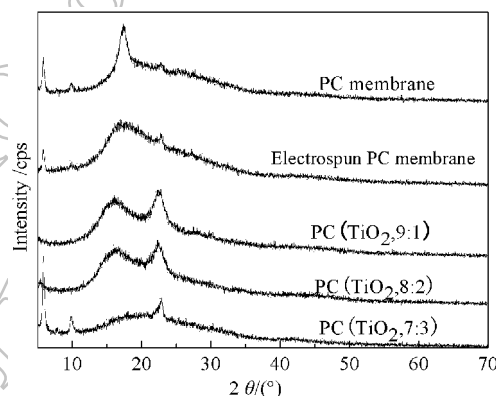


图 5 试样 PC、电纺 PC 膜及 PC/ TiO_2 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of PC, electrospun PC membrane and PC/ TiO_2 composite nanofibers

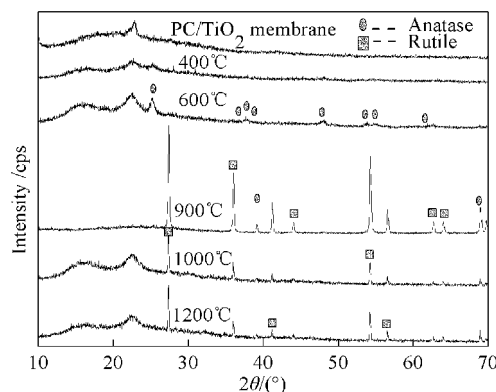


图 6 PC/ TiO_2 及其在不同温度下煅烧 2h 后的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of PC/ TiO_2 fibers calcined at different temperatures for 2h

表 1 各试样的单位面积重量
Table 1 Unit weights of the electrospun fiber membrane samples

Concentration	14wt% PC	14wt% PC PC(TiO ₂ , 9:1)	14wt% PC PC(TiO ₂ , 8:2)	14wt% PC PC(TiO ₂ , 7:3)
Gram weight	23.04	25.22	33.41	38.72
/g·m ⁻²	(1.63)*	(2.89)	(4.01)	(5.03)

*: Standard deviation

图 6 为 PC(TiO₂,7:3) 纤维在不同温度下煅烧 2h 后的 XRD 图谱. 可明显看出 TiO₂ 颗粒由锐钛矿向金红石相的转变过程. 在 400℃ 煅烧后, 材料中部分锐钛矿出现, 但强度较弱. 在 600℃ 出现锐钛矿及金红石并存现象, 且锐钛矿占据主要部分. 在 900、1000 及 1200℃ 时, 存在大量金红石相, 峰型更加尖锐, 强度更大, 结晶性能较好.

3.4 抗菌分析

用于抗菌测试的 PC 及不同浓度 PC/TiO₂ 纤维膜性能参数列于表 1. 图 7 是将 0.2mL 稀释后的菌液 (5.0~10.0)×10⁵ cfu/mL 滴加到 PC 及 PC(TiO₂,7:3) 纤维膜上, 密封并培养 24h 后将菌液稀释后的菌落形貌, 具体抗菌率列于表 2. 可看出: 随钛酸丁酯添加量增加, 日光灯照射条件下, PC/TiO₂ 纤维膜抗菌率逐渐增加, 在 7:3 时, 达到 87.47%. 这是由于: 电纺制备的超细纤维直径达亚微米级, 能

较好防止 TiO₂ 纳米颗粒的团聚现象; TiO₂ 纳米粒子在光激化作用下, 能产生空穴和电子, 空穴可使水氧化, 电子可使氧还原 [10,23,24]. 在水和空气体系中, 纳米 TiO₂ 光催化产生的空穴和形成于表面的氧离子表面态能与细菌细胞或细胞内的组成成分进行生化作用, 使细菌菌头单元失活而致细胞死亡, 较好实现了光感应抗菌剂 TiO₂ 的功能验证.

4 结论

利用钛酸丁酯作为 TiO₂ 前驱, 应用静电纺丝法实现了 PC/TiO₂ 纤维的制备. 当 PC 与钛酸丁酯质量比为 9:1 时电纺纤维尺寸较均匀, 珠状物最少; 7:3 时纤维膜对大肠杆菌的抗菌率达到 87% 左右, 显示了其在防毒面具、防护服等方面的应用潜能.

致谢 感谢上海英威达 (IVISTA) 纺织品经营服务有限公司提供资助.

参考文献

- [1] Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, et al. *Composites Science and Technology*, 2003, **63**: 2223–2253.
- [2] Loscertales I G, Barrero A, Guerrero I, et al. *Science*, 2002, **295**: 1695–1698.
- [3] 覃小红, 王善元. 高科技纤维与应用, 2004, **29** (2): 28–32.
- [4] Gibson P W, Schreuder-Gibson H L, Riven D. *AIChE J*, 1999, **45** (1): 190–195.
- [5] Gibson P W, Kendrick C, Rivin D, et al. *J Coated Fabrics*, 1995, **24**: 322–345.
- [6] Jeerapong Watthanaarun, Varong Pavarajarn, Pitt Supaphol. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005, **6**: 240–245.
- [7] Chong-Heng He, Jian Gong. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, **81**: 117–124.
- [8] Viswanathamurthi P, Bhattacharai N, Kim C K, et al. *Inorganic Chemistry Communications*, 2004, **7**: 679–682.
- [9] 包定华, 顾豪爽, 黄桂玉, 等 (BAO Ding-Hua, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11** (3): 453–458.
- [10] Schreuder-Gibson H, Gibson P, et al. *Journal of Advanced*

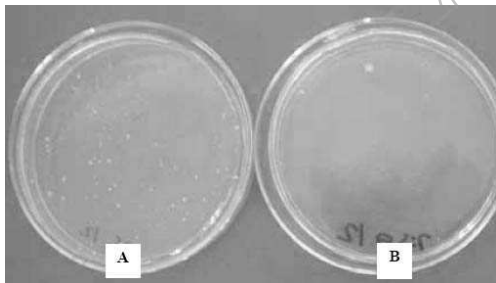


图 7 PC(A) 及 PC(TiO₂, 7:3)(B), 样品菌落对比
Fig. 7 Comparison for anti-bacterial performances of (A) PC and (B) PC (TiO₂, 7:3)

表 2 各试样的抗菌率

Table 2 Antibacterial efficiency of various electrospun fiber samples

Sample	Antibacterial efficiency/% (Incubating in sunlight for about 24h)
14wt% PC PC(TiO ₂ , 9:1)	48.95
14wt% PC PC(TiO ₂ , 8:2)	59.18
14wt% PC PC(TiO ₂ , 7:3)	87.47

- Materials*, 2002, **34**: 44–55.
- [11] Gibson P, Schreuder-Gibson H, *et al.* *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, **187-188**: 469–481.
- [12] Zhang Y Z, Huang Z M, Xu X, *et al.* *Chem Mater*, 2004, **16 (18)**: 3406–3409.
- [13] Loscertales I G, Barrero A, Guerrero I, *et al.* *Science*, 2002, **295**: 1695–1698.
- [14] Sun Z, Zussman E, Yarin A L, *et al.* *Advanced Materials*, 2003, **15 (22)**: 1929–1932.
- [15] Li D, Xia Y. *Nano Lett*, 2004, **4 (5)**: 933–938.
- [16] Loscertales I G, Barrero A, Marquez M, *et al.* *J Am Chem Soc*, 2004, **1265**: 5376–5377.
- [17] Lopez-Herrera J M, Barrero A, Lopez A, *et al.* *J Aerosol Sci*, 2003, **34**: 535–552.
- [18] Xiao-Jian Han, Zheng-Ming Huang, Chuang-Long He, *et al.* *Polym. Compos*, 2006, **27**: 381–387.
- [19] Huang Z M, Zhang Y Z, Ramakrishna S, *et al.* *Polymer*, 2004, **45 (15)**: 5361–5368.
- [20] Megelski S, Stephens J S, Chase D B, *et al.* *Macromolecules*, 2002, **35**: 8456–8466.
- [21] Jamila Shawon, Changmo Sung. *Journa of Materials Science*, 2004, **39**: 4605–4613.
- [22] Mit-uppatham C, Nithitanakul M, Supaphol P. *Macromol. Chem. Physic*, 2004, **205**: 2327–2338.
- [23] 张嘉琪, 郑嗣华, 黄积淘 (ZHANG Jia-Qi, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21 (3)**: 719–724.
- [24] 张 峰, 张 歆 (ZHANG Feng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21 (5)**: 1268–1272.