

TiO₂ 改性 PC 纳米纤维增强 PMMA 透光复合材料

陈卢松, 黄争鸣, 薛 聪

(同济大学 航空航天与力学学院, 上海 200092)

摘要: 利用同轴共纺技术制备出壳(聚甲基丙烯酸甲酯, PMMA)–芯(聚碳酸酯, PC)复合纳米纤维, 再通过热压将壳层熔融后得到 PC 纳米纤维增强 PMMA 透光复合材料. 分别在复合纳米纤维的壳层或芯层中添加不同含量的纳米二氧化钛(TiO₂)粒子, 观察纳米颗粒在复合纤维不同结构中的分布, 并分析其含量及分布状态对透光复合材料的可见光透过率、紫外光透过率以及力学性能的影响. 研究表明, 分布在壳层的纳米 TiO₂ 可明显提高复合材料的紫外光屏蔽性, 拉伸性能得到增强, 但是透光率有所下降; 分布在芯层的纳米 TiO₂ 对复合材料的透光率影响较小, 而对拉伸性能的提高较引入壳层的效果更为显著.

关键词: 同轴共纺技术; 聚甲基丙烯酸甲酯; 聚碳酸酯; 二氧化钛; 可见光透过率; 紫外线

中图分类号: TB322

文献标识码: A

PC Nanofiber Reinforced PMMA Transparent Composites Incorporated with TiO₂ Nano-Particles

CHEN Lu-Song, HUANG Zheng-Ming, XUE Cong

(School of Aerospace Engineering & Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Polycarbonate (PC) nanofiber reinforced polymethyl methacrylate (PMMA) transparent composites were developed by combination of co-axial electrospinning and hot-press technique. PMMA shell and PC core composite nanofibers were obtained through the coaxial-electrospinning and the nanofiber membranes were hot pressed into PC nanofiber reinforced PMMA transparent composites. TiO₂ nano-particles of different contents were introduced into the shell (PMMA) and the core (PC) part of the composite nanofibers to shield ultraviolet transmittance of the resulting transparent composite. Distributions of the nano-particles in different parts of the core-shell structure of the composite nanofibers were observed, and the nano-particle influences of different contents and locations on visible light transmittance, ultraviolet radiation shielding and mechanical properties of the composites were analyzed. The results show that the ultraviolet radiation shielding capacity and tensile properties can be enhanced when the nano-particles are located within the shell part, with a little drop in the visible light transmittance. The nano-particles introduced into the core part induce significant improvement in mechanical performance without obvious impact on the visible light transmittance.

Key words: co-axial electrospinning; polymethyl methacrylate; polycarbonate; TiO₂; visible light transmittance; ultraviolet radiation

聚合物基纳米复合材料的出现拓展了复合材料的功能和应用, 广泛影响了电子、信息、石油、化工、生物、医药、环保等诸多领域^[1]. 随着纳米技术的不断进步, 纳米 TiO₂ 得到了广泛应用, 尤其是在抗紫

外^[2]、除菌^[3,4]、光催化^[5]等领域成效显著. 对于纳米 TiO₂ 粒子的功能化应用, 抗紫外性能是其中重要的部分. 当粒径较大时, 对紫外线的阻隔以反射、散射为主, 对中波 UVB (280 ~ 320nm) 区以及 UVA (320 ~

400nm)区紫外线都有屏蔽作用且可透过可见光^[6].研究者在纤维和树脂基体中添加纳米 TiO₂ 粒子,试图改善基体的抗老化性能,进而延长复合材料使用寿命.然而,纳米 TiO₂ 粒子的团聚一直是困扰纳米粒子改性复合材料的关键问题,许多研究者利用溶胶-凝胶法、原位生成等^[7-9]手段改善其分散性,但手段繁琐且效果不佳.寻求一种简单而有效的手段能最大程度发挥 TiO₂ 纳米粒子的功能性是目前二氧化钛应用的一个重要研究方向.

本研究利用同轴共纺技术^[10],并结合热压成型工艺制备含 TiO₂ 纳米粒子的 PC 超细纤维增强 PMMA 透光复合材料,通过 XRF、SEM 及 TEM 等测试手段观察复合纳米纤维的表面形貌、内部结构以及纳米颗粒在微纳米结构中的分散状况,并根据复合材料板材力学测试 results 和薄膜的可见紫外光透过率结果分析研究纳米二氧化钛颗粒对复合材料的性能影响.

1 实验部分

1.1 材料

聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly (methyl methacrylate), PMMA) 购自 LG 化工有限公司,型号为 IH093B. 聚碳酸酯 (Polycarbonate PC) 购自上海精尖塑料有限公司,注塑通用级别,型号为 C1200. 在同轴共纺时,内外层的溶剂混溶才能保证其良好的可纺性. 实验纺丝的 PMMA 和 PC 均以氮氮二甲基甲酰胺 (N,N-Dimethylformamide DMF) 与四氢呋喃 (tetrahydrofuran THF) 的混合体为溶剂,以上溶剂购自上海化学试剂有限公司. 这些原材料未经纯化处理. 具体溶液配制方法以及溶质对溶剂的质量比列于表 1. 纳米二氧化钛 (TiO₂) 粒子由上海大学纳米技术研究中心提供,金红石型,平均颗粒粒径 ≤ 50nm. 乳化剂 (NP-4) 由河北邢台市合成化学厂提供. 对纳米二氧化钛粒子的处理如图 1 所示.

1.2 溶液配置及纤维制备

1.2.1 壳层含有 TiO₂ 纳米颗粒的 PMMA/PC 复合溶液配制

PMMA 以及 PC 均采用混合溶剂溶解 (见表 1 溶液参数),取 1.5g PMMA 溶解于 10g 混合溶剂,待 PMMA 溶液超声波振荡溶解均匀后,取 0.0075gTiO₂ (根据经过图 1 所示处理后 TiO₂ 溶液浓度计算,以下相同)放入上述浓度的 PMMA 溶液中,然后配置相同溶液 13 瓶 (其中 12 瓶用于复合材料板材制备,1 瓶用于复合材料薄膜制备). 当 0.0075gTiO₂ 放入壳层 PMMA 溶液中,TiO₂ 对 PMMA 的质量比为 0.5:100.0,表示为壳层 TiO₂ 0.5%. 按照相同方式配置 TiO₂ 1.0%、1.5% 以及 2.0% 溶液 13 瓶,超声波振荡 1h 至形成均匀悬浮溶液.

1.2.2 芯层含有 TiO₂ 纳米颗粒的 PMMA/PC 溶液配制

取 0.5g PC 溶于 10g 混合溶剂中,待 PC 溶液超声波振荡溶解均匀后,分别取 0.1、0.2、0.3 以及 0.4g TiO₂ 放入 4 瓶相同浓度 (5wt%) 的 PC 溶液中,超声波振荡 1h. 由于 PMMA 溶液的浓度为 15wt%,注射速度为 4mL/h; PC 的浓度为 5wt%,注射速度为 0.3mL/h. 据此计算得出需要 TiO₂ 纳米颗粒 0.1、0.2、0.3 和 0.4g 溶于 PC 溶液中才能保证其与 PMMA 的质量比为 0.5:100.0、1:100、1.5:100.0 和 2:100,表示为芯层 TiO₂ 0.5%、芯层 TiO₂ 1%、芯层 TiO₂ 1.5% 和芯层 TiO₂ 2%.

同轴共纺实验装置见文献 [11],在实验过程中,影响静电纺丝效果的工艺因素很多,包括喷丝口与接受屏之间的距离、直流电压、环境温度、溶液的粘度和浓度、内外层溶液的流速等. 表 2 列出了本试验中部分工艺参数.

1.3 热压成型

将约 12 层 (每层质量约为 1.5g) 按上述方法制备的复合纤维膜层叠在自制模具内 (模具的表面经过

表 1 制备 PMMA/PC 壳-芯复合纳米纤维的溶液参数
Table 1 Solution parameters for preparing PMMA/PC shell-core composite nanofibers

Shell			Core		
Material	Solvent	Material: solvent (mass ratio)	Material	Solvent	Material: solvent (mass ratio)
PMMA	DMF: THF = 6: 4	1. 5: 10. 0	PC	DMF: THF = 6: 4	0. 5: 10. 0

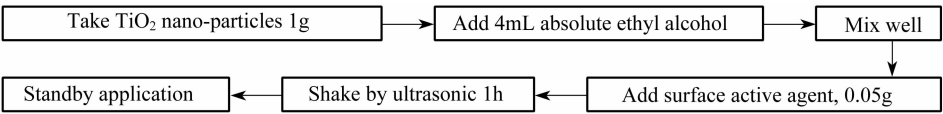


图 1 TiO₂ 纳米粒子的均匀化处理
Fig. 1 Treatment of TiO₂ nano-particles

表 2 复合纳米纤维静电纺丝参数
Table 2 Electrospinning parameters of PMMA(shell)/PC(core) composite nanofibers

Voltage	Tip-to-collector distance	Flow rate		Capillary tube diameter	
		Inner	Outer	Outer needle	Inner needle
22kV	9 – 10cm	0.3mL/h	4mL/h	2mm	0.7mm

镀铬并抛光处理),置于热压机中加热加压. 经探索,热压温度确定为压机上面板 175℃,下面板 178℃. 制得复合材料板厚度约为 1.5mm. 为测试复合材料的透光率,取复合纳米纤维薄膜 1 张放入模具内,经热压制得的薄膜厚度约为 0.12 ~ 0.15mm,裁剪出 40mm × 10mm 的试样进行可见光透过率测试.

1.4 性能表征

采用透射电子显微镜(TEM,HITACHI H-800 型)研究纳米纤维的结构. 试验时,以铜网在距喷丝口 5 ~ 6cm处收集适量试样,在加速电压为 100kV 的条件下得到 TEM 图片. 扫描电子显微镜(SEM,HITACHI S-2360N)用于观测纤维表面的几何形貌、纤维的直径以及纳米复合材料的力学试样断口. 样品均经喷金处理,在加速电压为 15kV 的条件下获得 SEM 照片.

XRF 测试采用 X 射线荧光光谱仪(德国布鲁克公司,型号 SRS3400),用于半定量分析,试样为 φ27mm × (0.12 ± 0.04) mm 圆片. 在本研究中利用 XRF 证明复合材料薄膜中含有 Ti 元素.

纳米复合材料的力学性能测试采用 Model CSS-44020(长春试验机研究所)试验机,参考国标 GB/T 1447-2005《纤维增强塑料拉伸性能试验方法》进行. 试样尺寸为 80mm × 10mm × 1.3mm,实验加载速度为 3mm/min.

紫外可见分光光度计(760CRT)用于测试透光复合材料薄膜的可见光透过率以及紫外光透过率. 薄膜取 45mm × 15mm × (100 ± 20) μm 试样. 测试波长范围为 190 ~ 850nm,波长扫描速度采用快速(FAST)方式.

2 结果与讨论

2.1 壳-芯层分别添加 TiO₂ 后复合纤维的表面形貌

在前期的工作中发现,PMMA 树脂基体中添加纳米纤维可以明显提高复合材料的拉伸强度和拉伸模量,但当纳米纤维含量较高时会损耗复合材料的可见光透光性能,综合考虑力学性能和透光性能,实验中 PC 纳米纤维质量对 PMMA 树脂基体的质量比为 2.5:10.0(即 PC 溶液的注射速度为 0.3mL/h). 在此

基础上,在复合纳米纤维的壳层(PMMA)和芯层(PC)中分别添加 TiO₂ 颗粒. 图 2 为 TiO₂ 纳米粒子添加在壳层和芯层后复合纳米纤维的表面形貌. 添加 TiO₂ 纳米粒子后的复合纳米纤维表面形貌有相类似的变化趋势,即珠状物随 TiO₂ 纳米粒子含量的增加而增加. TiO₂ 纳米粒子在树脂溶液中的存在对同轴共纺工艺的影响主要体现在两个方面. 首先,虽然对 TiO₂ 纳米粒子进行了表面处理以增强其分散均匀性,但将其添加到壳层或者芯层溶液将不可避免地出现纳米颗粒的团聚现象,在有团聚的纳米颗粒纺丝液喷出后,溶液黏度的不均匀导致了溶剂挥发到纤维,形成这一过程的不稳定性,团聚的 TiO₂ 纳米粒子中树脂溶液含量低,在形成纤维的一瞬间直接滴落于接收屏形成珠状物. 其次,纳米颗粒的添加,会改变电纺的溶液参数,当溶液浓度确定后,溶液黏度、表面张力及电导率则为影响纤维形貌的主要因素. 随着 TiO₂ 含量的增加,溶液的表面张力随着增大,珠状物逐渐增多^[12].

2.2 壳-芯层结构复合纳米纤维 TEM 分析

图 3 为含有纳米粒子 TiO₂ 的纳米纤维 TEM 照片,其中图(a)和(b)为壳层中分别含有 TiO₂0.5% 及 TiO₂1.5% 的 TEM 照片,图 3(c)和(d)则为芯层 PC 纤维中含有 TiO₂0.5% 及 TiO₂1.5% 的 TEM 照片. 当 TiO₂ 分散在复合纳米纤维的壳层时,可以看到 TiO₂ 的颗粒均匀地分布在芯层纤维的周围即壳层纤维中. 当 TiO₂ 颗粒添加于 PC 溶液中时,可观察到纳米粒子包容在芯层纤维中,因为内部深色纤维局部有突起部分,并可观察到纳米 TiO₂ 颗粒. 从图 3 可见,随着 TiO₂ 对 PMMA 树脂质量比的提高,纤维内的 TiO₂ 颗粒逐渐出现聚集,尤其当 TiO₂ 分布在芯层中.

2.3 壳-芯层含 TiO₂ 纳米颗粒 PMMA/PA-6 复合纳米纤维 XRF 测试

在 XRF 测试中,分别对壳层含有 TiO₂ 0.5% 及 1.5%,芯层中含有 TiO₂ 0.5% 及 1.5% 的复合纳米纤维无纺布进行了测试,结果如表 3 所示. 由于是半定量的测试,横向数据对比意义不大,但纵向分别对比 TiO₂ 0.5% 及 TiO₂ 1.5% 中的 Ti 元素可知,TiO₂ 含量变化幅度明显增大,而其它常规元素含量非常小,且当 TiO₂ 含量改变后几乎没有变化.

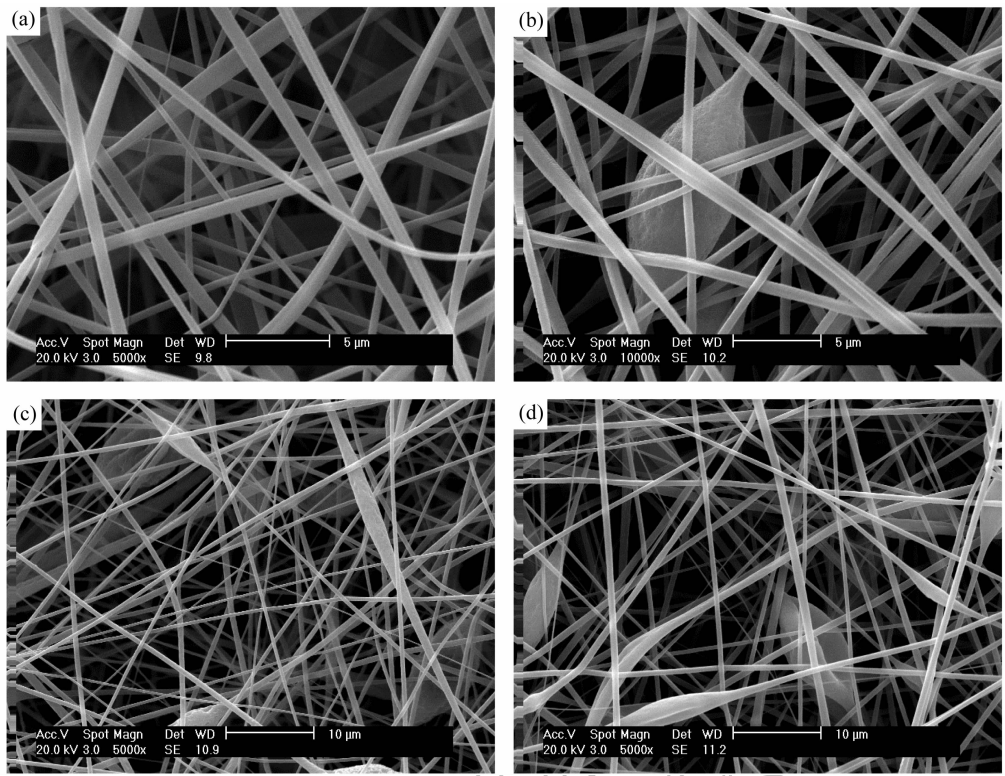


图 2 壳/芯层含有 TiO_2 纳米粒子的复合纳米纤维表面 SEM 形貌

Fig. 2 Surface topographies of composite nanofibers with different contents of TiO_2 in shell part and core part
(a) Shell TiO_2 0.5% ; (b) Shell TiO_2 1.5% ; (c) Core TiO_2 0.5% ; (d) Core TiO_2 1.5%

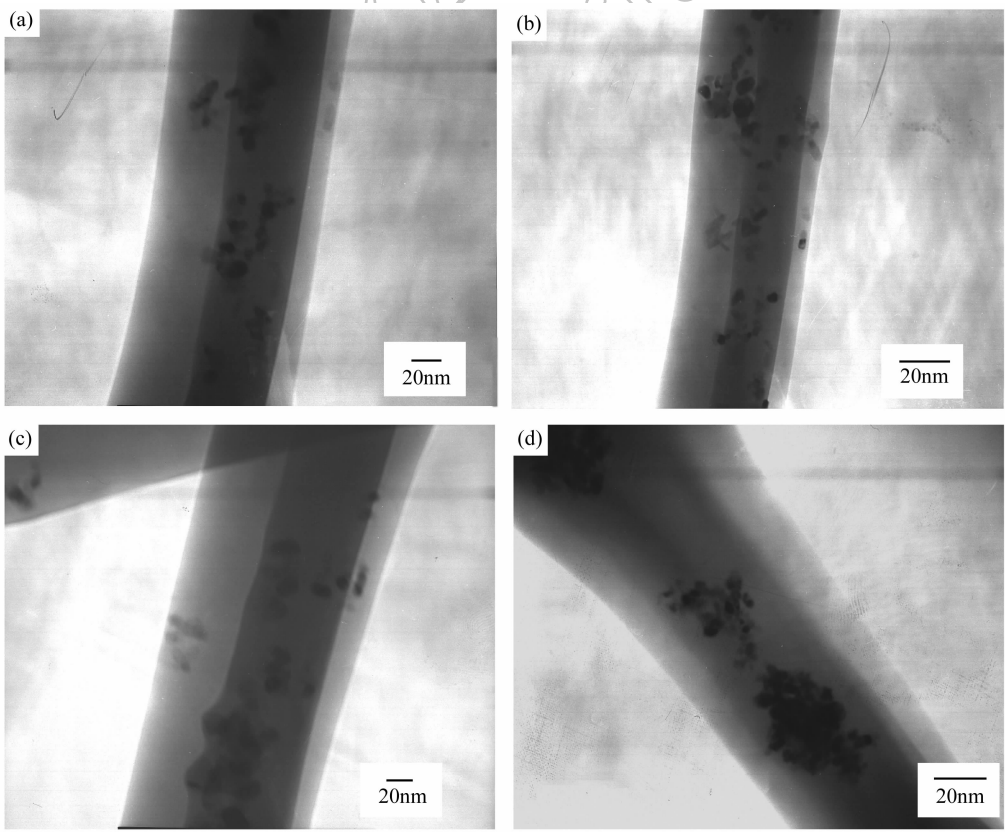


图 3 壳-芯层中含有纳米 TiO_2 粒子的复合纳米纤维的 TEM 照片

Fig. 3 Composite nanofibers with TiO_2 nano-particles in shell/core parts
(a) Shell TiO_2 0.5% ; (b) Shell TiO_2 1.5% ; (c) Core TiO_2 0.5% ; (d) Core TiO_2 1.5%

表 3 XRF 测试结果数据
Table 3 XRF results of composite nanofibers

Element Sample	F	Ti	S	Al	Ca	Si
0.5% TiO ₂ in shell	0.533%	0.0645%	0.0530%	0.00453%	0.00406%	0.00377%
1.5% TiO ₂ in shell	0.638%	0.3630%	0.0567%	0.01370%	0.00171%	0.00341%
0.5% TiO ₂ in core	0.696%	0.0717%	0.0517%	0.00645%	0.00317%	0.00559%
1.5% TiO ₂ in core	0.603%	0.2850%	0.0550%	0.01060%	0.00476%	0.00479%

2.4 含有 TiO₂ 复合材料的力学性能

作为一种刚性纳米粒子,研究表明在一定添加量范围内,TiO₂ 可使复合材料的力学性能得到提高^[13],而同轴共纺技术则是一种优异的纳米颗粒分散手段. 由于纳米纤维尺寸小,较一般的工艺手段对纳米粒子的分散有明显的优势,加之壳芯层结构,空间效应可进一步促进纳米颗粒的有效分散. 研究发现,当 TiO₂ 引入壳层 PMMA 纤维后,复合材料板材的拉伸强度和拉伸模量都有明显提高,如图 4 所示. 当 TiO₂ 颗粒引入芯层后,复合材料板材的拉伸性能提高更为显著. 基于阻碍裂纹扩展原理,纳米 TiO₂ 粒子会明显提高复合材料的拉伸强度,同时由于其对高分子链段运动的限制效应,复合材料的模量也会随 TiO₂ 含量的增加而提高. 在 PMMA/PC/TiO₂ 复合材料中,PMMA 是以富相态存在. 纳米 TiO₂ 虽然在壳层 PMMA 纤维中分散较好,但由于 PMMA 树脂在高温下良好的流动性,TiO₂ 纳米颗粒又有团聚的趋势. 因此随着 TiO₂ 在 PMMA 壳层纤维中含量的增加,复合材料的拉伸强度未能得到进一步提高. 另一方面,当 TiO₂ 引入芯层 PC 纤维后,加工温度下,PC 则继续保持原有的纤维形貌,TiO₂ 主要存在于复合材料体系的增强纳米纤维中. 虽然随着 TiO₂ 含量增加出现团聚现象,但局限于增强纤维中,增强纤维中显现的增强效果使复合材

料实现了高强高模的结果,如图 5 所示.

2.5 含有 TiO₂ 复合材料的光学性能

对比相同 TiO₂ 含量的 PMMA/PC 复合材料,添加 TiO₂ 纳米粒子后的复合材料薄膜可见光透过率均有下降趋势,如图 6 所示,其中,TiO₂0% 表示 PC 2.5% 的 PMMA/PC 复合材料薄膜. 不难看出,TiO₂ 引入壳层后的复合材料薄膜的可见光透过率下降幅度要较 TiO₂ 引入芯层后的下降幅度大. 但是在紫外光区域,TiO₂ 引入壳层 PMMA 后,复合材料的紫外光透过率下降剧烈,在 200 ~ 450nm 处有明显的吸收峰存在; TiO₂ 引入芯层 PC 纤维后,复合材料的紫外光透过率下降幅度较为平缓,与未添加 TiO₂ 纳米粒子的复合材料薄膜相仿. 这表明,若欲屏蔽紫外光,那么将 TiO₂ 纳米粒子引入壳层远比引入芯层占优. 这些结果与纳米 TiO₂ 粒子的分散情况和分布空间有关. 当纳米 TiO₂ 均匀分散在 PMMA 树脂基体之中时,由于 PMMA 为复合材料的富相,经过表面处理的 TiO₂ 可以较为均匀分散于复合材料的树脂基体中,虽然加入量仅为 0.5% ~ 2.0%,但小粒径的球状 TiO₂ 粒子同时起到了散射可见光吸收紫外光的双重作用,引起复合材料薄膜可见光透过率的下降及紫外光吸收率的提高. 而当 TiO₂ 粒子存在于 PC 增强纤维之中时,相同质量的纳米颗粒分散于复合材料的贫相之中,在空

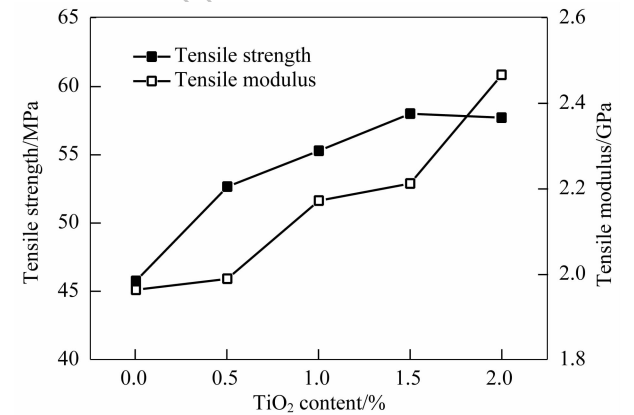


图 4 壳层含有 TiO₂ 纳米粒子的 PMMA/PC 复合材料板材拉伸性能
Fig. 4 Tensile properties of PMMA/PC composite plates with TiO₂ nano-particles in shell part

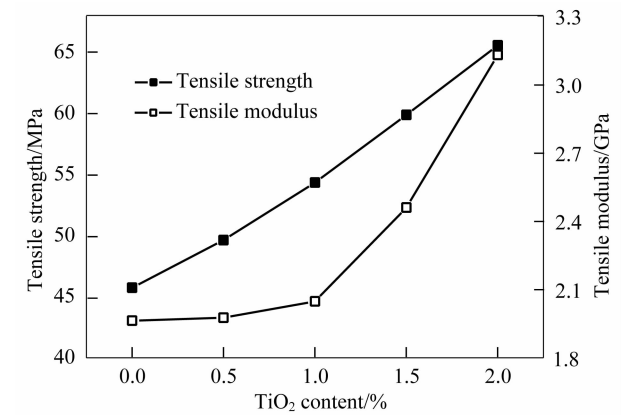


图 5 芯层含有 TiO₂ 纳米粒子的 PMMA/PC 复合材料板材拉伸性能
Fig. 5 Tensile properties of PMMA/PC composite plates with TiO₂ nano-particles in core part

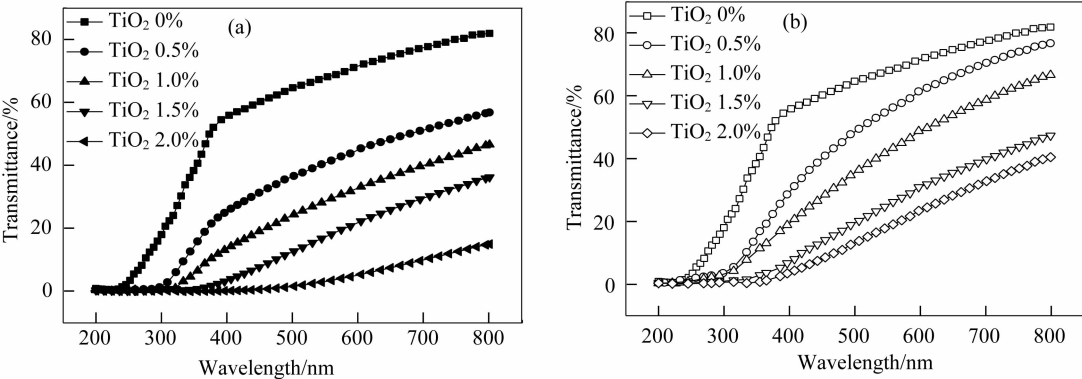


图 6 壳-芯层含有 TiO₂ 纳米粒子复合材料薄膜的可见光及紫外光透过率

Fig. 6 Visible light and violet light transmittance of composite films with TiO₂ nano-particles in shell and core part
(a) TiO₂ nano-particles in shell part; (b) TiO₂ nano-particles in core part

间效应作用下,纳米 TiO₂ 即使有团聚现象发生,但局限于增强纤维体之中,对复合材料薄膜的整体可见光透过率影响不大,但是同时对复合材料薄膜紫外光吸收率贡献也较小.

3 结论

实验研究了纳米 TiO₂ 功能粒子对复合材料各项性能的影响. 结果表明,纳米 TiO₂ 的引入可以显著提高复合材料的光学性能和力学性能,但引入壳层或芯层对复合材料性能的影响是不同的. 当纳米 TiO₂ 引入壳层后,可见光下降率以及紫外光吸收率都较大,并且随着 TiO₂ 纳米粒子添加量的增加,力学性能增势减缓,达到 1.5% 后拉伸强度开始下降;而当 TiO₂ 纳米粒子引入芯层中,复合材料的拉伸强度及拉伸模量都随添加量的增加而提高,并且基本能保持较高的可见光透过率,对紫外光吸收率的提高则不如前者明显.

参考文献:

[1] 夏和生,王 琪. 化学研究与应用,2001,12(6):7-14.

[2] Nussbaumer Rene J, Caseri Walter R, Smith Paul, et al. *Macromol. Mater. Eng.*, 2003, **288**(1): 44-49.
[3] Liu Xuan-yong, Zhao Xiao-bing, Li Bao-e. *Acta Biomaterialia*, 2008, **4**(3): 544-552.
[4] Kim Jung-Kon, Choi Kyungho, Cho II-Hyoung. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **148**(2): 281-286.
[5] Xiao Guangcan, Wang Xinchun, Li Danzhen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, **193**(3): 213-221.
[6] Sakamoto Masashi, Okuda Haruo. *Jpn. Soc. Colour Mater.*, 1995, **168**(4): 203-206.
[7] Furusawa Takeshi, Honda Kozue, Ukaji Emi. *Materials Research Bulletin*, 2008, **43**(4): 946-957.
[8] Xu Li-xin, Yang Mu-jie. *Materials Letters*, 2008, **62**(17): 2607-2610.
[9] 韩晓建,黄争鸣,何创龙 (HAN Xiao-Jian, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(3): 407-412.
[10] 黄争鸣,张彦中. 共轴复合连续纳/微米材料及其制备方法. 中国发明专利: ZL 200310108130.9
[11] 陈卢松,黄争鸣,董国华. 航空材料学报, 2008, **28**(1): 59-64.
[12] Fong H, Chun I, Reneker D H. *Polymer*, 1999, **40**(16): 4585-4592.
[13] 童玉清,田 明,徐瑞芬. 复合材料学报, 2003, **20**(5): 88-94.