

P3HB4HB / Ag 纳米线复合导电纤维的 制备及其性能

康鑫媛¹, 高强¹, 贺春旂², 刘小可¹, 葛明桥¹

(1. 江南大学 a. 生态纺织教育部重点实验室; b. 纺织服装学院, 江苏 无锡 214122;

2. 苏州微导材料科技有限公司, 江苏 苏州 215123)

摘要: 使用多元醇法制得银纳米线(AgNWs), 并将其与弹性体聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)(P3HB4HB)混合, 利用湿法纺丝技术, 成功制备出P3HB4HB/AgNWs复合导电纤维。通过热重分析仪、扫描电子显微镜、电阻计及电子单纤强力仪, 对复合纤维的表面形貌、导电性能及弹性回复性能进行测试和表征。结果表明, 当复合纤维中AgNWs含量为25.7%时, 单根纤维电阻率达到 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, 满足标准状态下(20℃, 65%RH)电阻率小于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 的商业化导电纤维的要求; 当AgNWs含量为29.7%时, 纤维内部孔洞消失, 且纤维在预牵伸范围内具有良好的弹性回复性能。

关键词: 银纳米线; 聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯); 湿法纺丝; 导电纤维; 微观形貌

中图分类号: TS101.921; TB333 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2018)01-0018-05 引用页码: 011104

Study on preparation and properties of P3HB4HB/AgNWs composite conductive fibers

KANG Xinyuan¹, GAO Qiang¹, HE Chunqi², LIU Xiaoke¹, GE Mingqiao¹

(1a. Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education; 1b. College of Textile & Clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Suzhou MicCond Materials Science and Technology Ltd., Suzhou 215123, China)

Abstract: Silver nanowire (AgNWs) was prepared by polyol method and mixed with elastomer poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) (P3HB4HB). P3HB4HB/AgNWs composite conductive fiber was successfully prepared via wet-spinning. The morphology, electrical conductivity and elastic recovery properties of composite fibers were tested and characterized by TG, SEM, resistance meter and single-fiber tensile tester. The results showed that when the content of AgNWs was 25.7%, the resistivity of single fiber reached $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ which meets the requirements of commercially available conductive fibers with the resistivity less than $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ in standard conditions (20℃, 65%RH). When AgNWs content was 29.7%, the internal pores of the composite fibers disappeared. The fibers had a good elastic recovery performance in the pre-drafting range.

Key words: silver nanowires; P3HB4HB; wet-spinning; conductive fiber; microstructure

金属纳米材料在表面增强拉曼、催化、传感器、光电器件和表面增强荧光方面吸引了大批研究者的

关注^[1]。一维纤维状的银纳米线(silver nanowires, AgNWs)由于它优异的导热、导电和表面等离子体共振效应等特性,以及大比表面积和高长径比使它具有了一些单质银不可比拟的力学、光电学、热学及催化性能^[2]。

聚羟基脂肪酸酯(PHA)是一种线性饱和聚酯,可被自然环境完全分解^[3]。聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)(poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate), P3HB4HB)是PHA家族中最新的一代生物

收稿日期: 2017-04-18; 修回日期: 2017-12-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21504033); 博士后科学基金面上项目(2015M580296)

作者简介: 康鑫媛(1994—),女,硕士研究生,研究方向为导电纤维的制备与开发。通信作者: 高强 副教授, qianggao83@gmail.com。

可降解材料,可由多种微生物细菌合成,例如贪铜菌属^[4]等一步培养生成、真氧产碱杆菌^[5]内积累合成,在具有良好的生物相容性和生物可降解性^[6-7]的同时还具有柔韧性,且可通过改变4HB的含量而调节其柔韧程度,因而被广泛研究。

以P3HB4HB为原料制备复合材料的报道很多。Zhao Dongmei等^[8]将P3HB4HB与不同浓度的氟磷灰石(FAP)通过静电纺丝制得了带有分级构造的薄膜,发现其机械性能和热性能都得到了更精准的控制。Guo Jing等^[9]将P3HB4HB与含铝层状双氢氧化物(LDH)混合,用熔融插层法制备纳米复合材料,发现该体系的热释放速率的峰值可作为评估材料火灾危险的重要参数。高强等^[10]通过干法纺丝得到新型白色P3HB4HB/ATO@TiO₂复合导电纤维,具有拉伸而导电性基本不变的良好性能,为开发浅色导电纤维提供了参考。而将AgNWs与P3HB4HB混纺制备纤维还未见报道。本研究采用多元醇法制备AgNWs,利用湿法纺丝技术成功制备P3HB4HB/AgNWs复合导电纤维,并研究了AgNWs含量对纤维微观形貌、导电性及弹性回复性的影响。

1 实验

1.1 材料

三氯甲烷、乙二醇(EG)、氯化银、硝酸银、无水甲醇、二甲基亚砜、异丙醇均为分析纯AR,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、盐酸均为优级纯GR(国药集团化学试剂有限公司),P3HB4HB(实验室自制)。

1.2 银纳米线的制备

称取0.668 g PVP,将其加入到40 mL乙二醇溶液中,60℃恒温搅拌至PVP充分溶解,形成透明的溶液。将透明溶液倒入到三口烧瓶中,边搅拌边用加热套加热至170℃,并呈稳定状态。称取0.050 g氯化银加至三口烧瓶中,待反应4 min后,匀速滴入硝酸银(0.220 g分散在乙二醇中)溶液,滴定时间为10 min。可观察到溶液逐渐变为绿色,高速搅拌30 min后,停止搅拌和加热,反应结束。待反应液冷却到室温,即制得AgNWs的EG分散液。

利用氯仿与乙二醇不相溶的特性,将制得的AgNWs的EG分散液倒入氯仿中,充分搅拌后静置30 min,混合液分为三层,由下到上分别是氯仿、AgNWs氯仿分散液和EG溶液。取中间层溶液多次重复上述步骤,即可得到AgNWs氯仿分散液。

1.3 P3HB4HB/AgNWs复合导电纤维的制备

称取1 g P3HB4HB并加入5 mL纺丝溶剂三氯甲烷,在室温下搅拌直至完全溶解,得到P3HB4HB溶液。将20 mL AgNWs氯仿分散液加入到P3HB4HB溶液中,在室温条件下继续搅拌4 h,得到P3HB4HB/AgNWs复合纺丝溶液,避光保存。无水甲醇作为凝固浴,利用湿法纺丝技术制备出P3HB4HB/AgNWs复合纤维。改变上述步骤中的银纳米线分散液的添加量20、30、40、50 mL,共制备银纳米线含量不同的4种纤维,分别为纤维1、纤维2、纤维3、纤维4。

1.4 测试与表征

采用热重分析仪对复合纤维中AgNWs的含量进行分析测定。采用日本日立公司生产的HITACHI SU1510型扫描电子显微镜,对AgNWs及复合纤维的表面、截面进行表征。复合纤维的导电性采用万用表(TM-87世骏电子股份有限公司)测量。单根复合纤维的弹性回复性采用单纤维拉伸仪(EZ-LX岛津有限公司)进行测试。

2 结果与分析

2.1 热重分析

通过热重分析可以获得复合纤维中AgNWs的含量。复合纤维的热失重如图1所示,曲线e为纯P3HB4HB的热失重曲线,P3HB4HB在300℃全部分解,剩余0.014 mg均为碳的质量。以曲线d即纤维1为例,300℃以后剩余质量0.142 mg即为纤维中的AgNWs与碳的质量总和,那么两者之差就是AgNWs的含量。通过计算得到纤维1~4中AgNWs的含量分别是12.8%、21.6%、25.7%、29.7%。

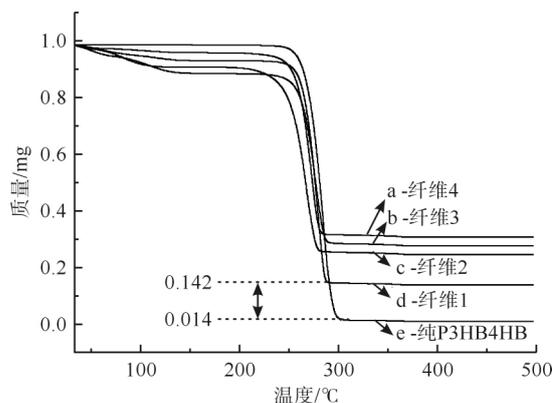


图1 复合纤维的热失重曲线

Fig. 1 TG curves of the composite fibers

2.2 微观形貌分析

经过反复萃取得到的 AgNWs 的微观形貌,如图 2 所示。其平均直径在 70 nm 左右,长度 2~3 μm,分布情况如图 3 所示。

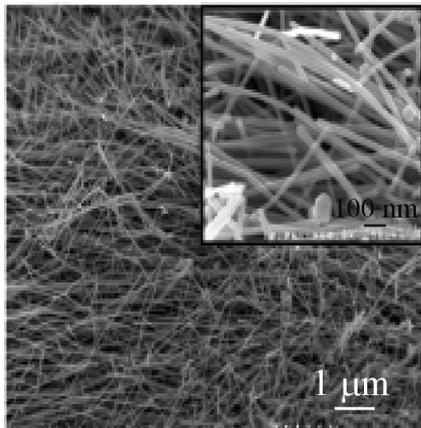


图 2 AgNWs 的 SEM 照

Fig. 2 SEM image of AgNWs

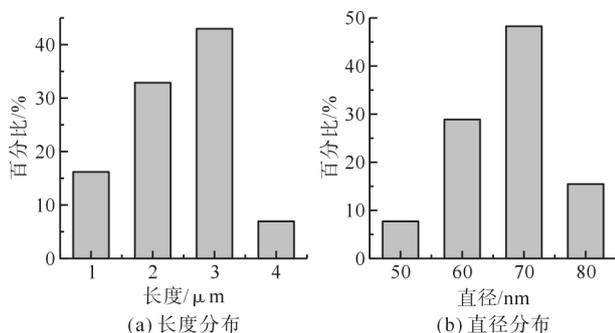


图 3 AgNWs 的长度和直径分布

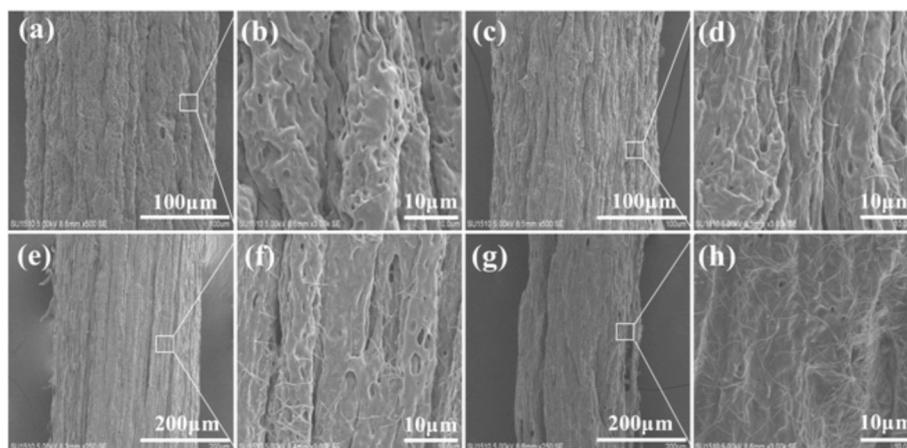
Fig. 3 The length and diameter distribution of AgNWs

图 4 为 P3HB4HB/AgNWs 复合纤维表面的 SEM 照。从图 4 中可以看出,AgNWs 的加入破坏了纯 P3HB4HB 纤维原有的光滑表面,所有复合纤维的表面比较粗糙且纤维成形不圆滑,并伴随着大小不一的孔洞。AgNWs 在单根复合纤维表面呈不规则形态分布,但是并没有发生团聚。随着 AgNWs 含量的不断增加,复合纤维中的 AgNWs 相互接触,形成了导电网络结构,这使得复合纤维具有了导电性。从图 4 (h) 可以看出,当 AgNWs 含量在 29.7% 时,形成的网络结构已经非常明显,这也是 P3HB4HB/AgNWs 复合纤维导电性能够持续稳定的原因之一。

图 5 为复合纤维断面的 SEM 照。纤维截面呈不规则圆形,这可能是受到纺丝速度与凝固浴的影响所致。从图 5 中可以发现,纤维断面局部分布着大小不一的孔洞,随着 AgNWs 含量的增加,纤维中的孔洞逐渐缩小且孔洞数量越来越少。产生这一现象是因为 AgNWs 含量越多,纤维内部溶剂相对越少,纺丝过程中溶剂在凝固浴中相转移时,其致孔情况相应减弱。从图 5 (c) (f) 可以看出,当 AgNWs 含量达到 29.7% 时,纤维内部孔洞全部消失。这一结果说明 AgNWs 的含量越多,纤维内部结构越紧密,可使纤维具有更加良好的力学性能。

2.3 导电性能分析

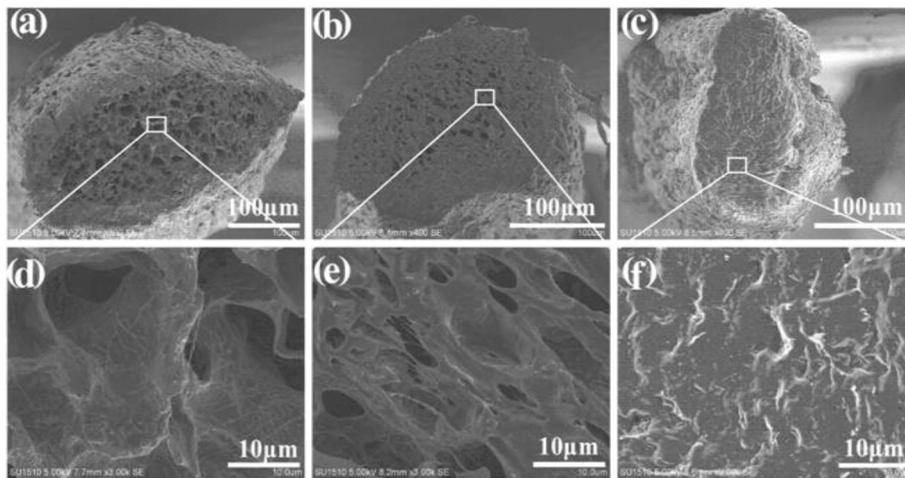
表 1 是不同 AgNWs 含量的 P3HB4HB/AgNWs 复合纤维的电阻率。当 AgNWs 的含量达到 12.8% 时,复合纤维呈现微弱的导电性,随着 AgNWs 的含量及纤维数量的增加,导电性也呈上升趋势。当 AgNWs



(a)(b)-纤维1, (c)(d)-纤维2, (e)(f)-纤维3, (g)(h)-纤维4

图 4 复合纤维表面 SEM 照

Fig. 4 SEM images of composite fiber surface



(a)(d)-纤维2, (b)(e)-纤维3, (c)(f)-纤维4

图 5 复合纤维断面 SEM 照

Fig. 5 SEM images of the section of composite fibers

表 1 复合纤维的电阻率大小

Tab. 1 Resistivity of the composite fibers

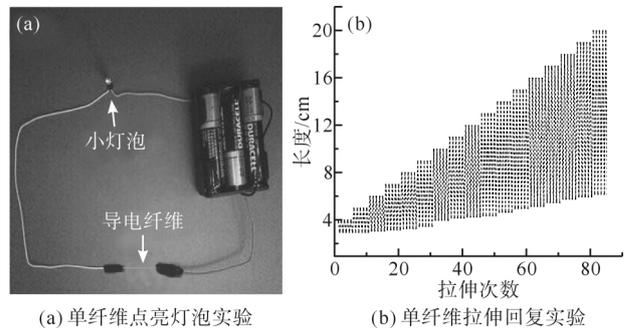
AgNWs 含量 / %	纤维数量	电阻率 / ($\Omega \cdot \text{cm}$)
0	1	—
	20	—
12.8	1	29.36×10^9
	20	30.52×10^7
21.6	1	13.08×10^9
	20	1.90×10^6
25.7	1	20.83×10^5
	20	20.48×10^3
29.7	1	2.05×10^3
	20	7.0

的含量为 25.7% 时,单根纤维电阻率达到 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级,已经可以满足标准状态下 (20°C , 65% RH) 电阻率小于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 的商业化导电纤维的要求,具有良好的产业化推广前景。当 AgNWs 的含量达到 29.7% 时,复合纤维导电性能优异,可使用单根纤维形成导电通路点亮小灯泡,如图 6(a) 所示。

2.4 纤维弹性回复性分析

将原长 1 cm 的复合纤维(纤维 4),匀速 (10 mm/min) 牵伸至 8 cm 状态维持 2 min 后,去掉一端夹具,让纤维自然松弛 5 min 后测其长度为 3 cm。再分别将纤维匀速拉伸至 4、5、6 cm 以此类推直至纤维断裂。发现纤维在 3~8 cm 反复拉伸,纤维均可回复到 3 cm 长度,当纤维拉伸至 9 cm 后,纤维松弛的长度才渐渐变大,但依旧能回复到 5 cm 以内,如图 6(b) 所示。由图 6 可知,纤维在预牵伸范围内,具有良好且稳定的弹性回复性能。实验发现,AgNWs 的含量

对复合纤维弹性几乎没有影响,说明少量的 AgNWs 就可以使纤维具有稳定的导电性又不影响纤维自身的良好弹性。



(a) 单纤维点亮灯泡实验

(b) 单纤维拉伸回复实验

图 6 纤维弹性回复性实验

Fig. 6 Elastic recovery experiment of fibers

3 结论

采用多元醇方法制备的 AgNWs,长度 $3 \mu\text{m}$ 左右,平均直径 70 nm 且呈一维线状,颜色呈墨绿色,纯度较高;AgNWs 在制得的 P3HB4HB/AgNWs 复合纤维中呈网络状分布,纤维表面较为粗糙,内部孔洞随 AgNWs 含量的增加逐渐减少直至消失;随 AgNWs 含量的增加,纤维导电性增强,并在 AgNWs 的含量达到 25.7% 时,纤维电阻在 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右,达到商业化导电纤维的要求,且在预牵伸范围内有良好的弹性回复性,而弹性不受 AgNWs 含量的影响。

参考文献:

[1] WU B, HEIDELBERGA, BOLAND J J, et al. Microstructure-hardened silver nanowires [J]. Nano Letters,

- 2006 6(3):468-472.
- [2]王超,贺跃辉,彭超群,等.一维金属纳米材料的研究进展[J].中国有色金属学报,2012,22(1):128-138.
WANG Chao, HE Yuehui, PENG Chaoqun, et al. Research progress of one-dimensional metal nanomaterials [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals 2012, 22(1): 128-138.
- [3]郭静,张欣,胡成女.聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)研究进展[J].合成纤维工业,2012,35(3):31-35.
GUO Jing, ZHANG Xin, HU Chengnu. Research progress of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) [J]. China Synthetic Fiber Industry 2012, 35(3): 31-35.
- [4]RAHAYU A, ZALEHA Z, YAHYA A R M, et al. Production of copolymer poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) through a one-step cultivation process [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2008, 24(11): 2403-2409.
- [5]LI Z J, SHI Z Y, JIAN J, et al. Production of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) from unrelated carbon sources by metabolically engineered escherichia coli [J]. Metabolic Engineering 2010, 12(4): 352-359.
- [6]陈驰,但卫华,曾睿,等.可生物降解功能纤维的研究进展[J].纺织学报,2006,27(7):100-103.
CHEN Chi, DAN Weihua, ZENG Rui, et al. Advances in research on biodegradable functional fibers [J]. Journal of Textile Research 2006, 27(7): 100-103.
- [7]王好盛,丛川波,乔虹,等.聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)的土壤降解和酶降解[J].北京化工大学学报(自然科学版),2008,35(4):42-46.
WANG Haosheng, CONG Chuanbo, QIAO Hong, et al. Degradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) in soil and by lipase [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2008, 35(4): 42-46.
- [8]ZHAO D M, WANG Y X, XU R W, et al. Composition-graded films of fluoroapatite/PHB fabricated via electrospinning for tissue engineering [J]. Journal of Bioactive and Compatible Polymers 2007, 22(4): 379-393.
- [9]GUO J, ZHENG N, ZHANG S. Research on rheological and thermal properties of P(3HB-4HB)/PEG and the preparation for fiber [C]//Advanced Materials Research, 2011: 1611-1615.
- [10]高强,马慧,刘婉婉,等.导电ATO@TiO₂纳米晶须的制备工艺优化研究[J].化工新型材料,2016,44(9):81-83.
GAO Qiang, MA Hui, LIU Wanwan, et al. Process optimization of electroconductive ATO@TiO₂ nanowhisker [J]. New Chemical Materials 2016, 44(9): 81-83.