



熔喷非织造布用磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的性能分析

高天,孙辉,于斌,杨潇东

(1. 浙江理工大学纺织科学与工程学院(国际丝绸学院),杭州 310018;

2. 浙江省现代纺织技术创新中心,浙江绍兴 312000)

摘要: 采用溶剂热法制备磁性四氧化三铁(Fe_3O_4)纳米粒子,随后利用改进的溶胶-凝胶法制备四氧化三铁与二氧化硅复合纳米粒子($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$),再以聚乳酸(PLA)为基体,通过熔融共混工艺制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料。采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)、万能拉伸试验机、熔体流动速率仪(MFR)和振动样品磁强计(VSM)等对共混材料的形貌、结晶结构、热性能、力学性能、熔体流动速率和磁性能进行表征分析。结果表明:添加量为1%(以质量分数计)的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子可在 PLA 基体中均匀分散,与基体有良好的界面相容性。相比于纯 PLA, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的热性能变化不大,当 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的添加量为1%时,共混材料的结晶度最大。随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 质量分数的增加,共混材料的拉伸强度呈先增加后下降的趋势,而断裂伸长率没有明显变化。在同一温度下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的熔体流动速率明显增加,熔融指数大于 150 g/(10 min),流动性较好,能满足熔喷加工可纺性的要求。另外, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的饱和磁化强度会随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 质量分数的增加逐渐增加。研究结果可为开发熔喷非织造布用磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料提供理论依据。

关键词: 熔喷;聚乳酸;四氧化三铁;熔融共混;磁性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2024)05-0271-09

引文格式: 高天,孙辉,于斌,等. 熔喷非织造布用磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2024,51(3):271-279.

Reference Format: GAO Tian, SUN Hui, YU Bin, et al. Performance analysis of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ blends for melt-blown nonwoven fabrics[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(3): 271-279.

Performance analysis of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ blends for melt-blown nonwoven fabrics

GAO Tian, SUN Hui, YU Bin, YANG Xiaodong

(1. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312000, China)

Abstract: After ferric oxide (Fe_3O_4) nanoparticles were prepared by solvothermal method, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ particles were followingly synthesized by the improved the sol-gel method, and with PLA as the matrix, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ blends were finally prepared by melt blending. The morphology, crystalline structure, thermal property, mechanical property, melt flow rate and magnetic properties of the blends were investigated by using scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD), differential scanning calorimeter (DSC), universal tensile testing machine, melt flow rate meter (MFR) and vibrating sample magnetometer (VSM). The results showed that when the mass fraction of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ particles was 1%, they could uniformly disperse in

收稿日期: 2023-05-29 网络出版日期: 2023-09-11

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LTGS23E030005)

作者简介: 高天(1998—),男,河南信阳人,硕士研究生,主要从事熔喷非织造材料制备方面的研究。

通信作者: 孙辉, E-mail: wlzxywl@126.com

PLA matrix and had good interfacial compatibility with the PLA matrix. Compared with pure PLA, the thermal property of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ blends changed insignificantly. When the mass fraction of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ was 1%, the crystalline degree of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ blends was the highest. With the increase of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ mass fraction, the tensile strength of the blend first increased and then decreased, while the elongation at break of the blends had no obvious change. At the same temperature, the melt flow of the blends increased significantly, the melt flow index was greater than 150 g/(10 min) and the fluidity became better, which meets the spinnability requirements of the blends in the melt-blowout process. In addition, the magnetic saturation strength of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ blends gradually increased with the increase of the mass fraction of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. The research findings can provide a theoretical basis for the subsequent development of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ melt-blown nonwoven materials.

Key words: melt-blown; polylactic acid; ferric oxide; melt blending; magnetic performance

0 引言

熔喷非织造材料具备纤维直径细、纤网空隙小、比表面积大等^[1]优点,在医疗卫生^[2]、空气过滤^[3-4]、保暖^[5]、吸油^[6-7]等领域得到了广泛应用。常见用于制备熔喷非织造材料的原料有聚丙烯(PP)、聚酯(PET)、聚酰胺(PA)、聚乙烯(PE)、聚氨酯(PU)、聚乳酸(PLA)等,其中PLA是一种环境友好型聚合物,具有良好的生物相容性和生物可降解性,引起了研究者的密切关注^[8]。

然而,PLA材料却存在功能单一^[9]、力学性能差等问题,限制了其在熔喷非织造材料中的发展和应用。将PLA与其他材料熔融共混是提升PLA熔喷材料力学性能并赋予其抗菌^[10]、介电^[11]、紫外屏蔽等功能性的有效途径。如Liu等^[12]研究发现将SiC/C材料与PLA共混可以赋予PLA形状记忆功能;Luo等^[13]将锐钛矿二氧化钛(TiO_2)粒子与PLA共混制备复合材料,发现 TiO_2 的加入使PLA共混材料降解速率加快,同时也提高了该共混材料的吸水率;Gao等^[14]将石墨纳米片(GNP)与PLA熔融共混制备共混材料,所得材料表现出显著的导电性能,同时力学性能也得到了提升。

目前,磁性复合材料在空气过滤、油水分离^[15]、电磁波屏蔽^[16]等领域具有广阔的应用前景。对于熔喷非织造材料而言,驻极处理有助于提高其空气过滤效率,但效果会随着时间逐渐减弱直至消失,而赋予其磁性后可以使其较为持久地保持较高的空气过滤性能。然而,关于磁性PLA复合材料的研究文献^[17]较少。在众多磁性纳米材料中,四氧化三铁(Fe_3O_4)纳米粒子具有制备简单、低成本、无毒性、高比表面积和优异的磁性能等优点^[18],作为共混材料与PLA共同制备熔喷用复合材料的研究引起了

相关领域学者们的密切关注。然而, Fe_3O_4 纳米粒子存在易团聚的弊病^[19],使其较难与PLA共混均匀。为了克服 Fe_3O_4 纳米粒子存在易团聚的弊病,研究者们不断进行探索。有研究^[20-21]表明,采用溶胶-凝胶法使制备二氧化硅(SiO_2)纳米粒子的硅源发生水解缩聚反应,实现 SiO_2 对 Fe_3O_4 的包覆,形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子,这样既保留了磁性纳米材料的特性,同时也可改善 Fe_3O_4 纳米粒子之间相互团聚的现象。这为制备 Fe_3O_4 纳米粒子与PLA共混复合材料提供了思路。

本文首先采用溶剂热法制备 Fe_3O_4 纳米粒子,随后利用溶胶-凝胶法,通过 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子与PLA熔融共混制备不同质量分数的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料。利用扫描电子显微镜、X射线衍射仪、差示扫描量热仪、万能拉伸试验机、熔体流动速率仪和振动样品磁强计对共混材料的形貌、结晶结构、热性能、力学性能、熔体流动速率、磁性能等进行表征分析,并对熔喷用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的可加工性进行分析讨论。研究结果可为开发熔喷非织造布用磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料提供理论参考。

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

实验材料:聚乳酸(PLA-6252D型,熔喷级,美国Nature Works公司);六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%,上海麦克林生化科技有限公司);无水乙酸钠(AR, 99%,上海麦克林生化科技有限公司);乙二醇(AR, 上海麦克林生化科技有限公司);正硅酸乙酯(TEOS, 98%, 上海麦克林生化科技有限公司);氨水(AR, 25%~28%, 上海麦克林生化科技有限公司);无水乙醇(AR, 杭州高晶精细化工有限公

司);去离子水(实验室自制)。

仪器:SHR 型高速混合机(张家港市白熊科美机械有限公司);Ultra55 型场发射扫描电子显微镜(SEM,德国 Car Zeiss 公司);Nicolet is50 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);TSE-30A 型同向双螺杆挤出机(南京瑞亚挤出机械制造有限公司);Q2000 型差示扫描量热仪(DSC,美国 TA 公司);XLB-25 型平板硫化机(浙江双力集团星力机械制造有限公司);SCQ-200 型塑料切粒机(泰州市恒鑫机械制造有限公司);A8 Advance 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker AXS 公司);3369S3164 型万能拉伸试验机(美国 Instron 公司);RL-Z1B₁ 型熔体流动速率仪(上海上研科学仪器有限公司);VSM 7404 型振动样品磁强计(美国 LakeShore 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 Fe₃O₄ 纳米粒子及 Fe₃O₄@SiO₂ 粒子的制备

a)磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的制备。将 FeCl₃·

6H₂O(2.70 g)和无水乙酸钠(7.20 g)溶于 80 mL 乙二醇溶剂中,充分搅拌后得到均匀的黄褐色溶液,随后置于 100 mL 不锈钢反应釜中,并放于烘箱中,于 180 ℃下反应 10 h;反应结束后,将反应釜冷却至室温,用磁铁将产物从反应液体中分离、回收,随后用去离子水和无水乙醇冲洗所得产物,并在 60 ℃下置于真空烘箱中进行干燥处理,得到 Fe₃O₄ 纳米粒子。

b)Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子的制备。将 a)中得到的 Fe₃O₄ 纳米粒子(0.2 g)加入到 75 mL 由无水乙醇和去离子水组成的混合溶液中,并使用氨水调节悬浮液的 pH 为 9,然后将其超声分散 30 min;然后,将分散均匀的悬浮液在室温下机械搅拌 6 h,并使用移液枪滴加 TEOS(0.6 mL);反应结束后仍通过外加磁铁从悬浮液中回收产物,接着用去离子水和无水乙醇冲洗后,在 60 ℃真空烘箱中干燥处理 12 h 后即可得到 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子。Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子具体的制备流程如图 1 所示。

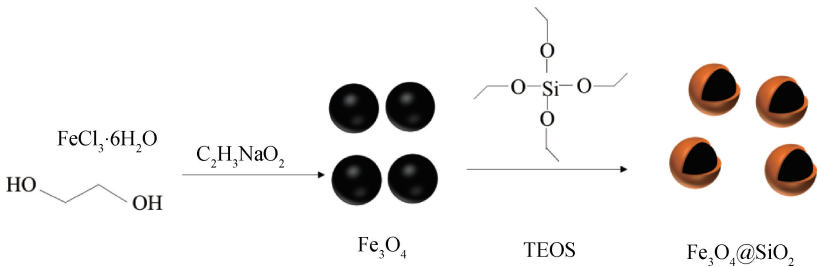
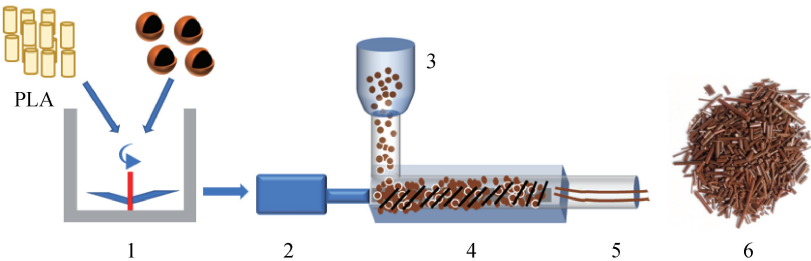


图 1 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子的制备流程图

1.2.2 Fe₃O₄@SiO₂/PLA 共混材料的制备

首先将 PLA 和 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子分别在 80 ℃的烘箱中干燥 12 h 以去除水分,然后将磁性 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子与 PLA 按照表 1 中的质量比混合,通过高速混合机搅拌 2 min 使其充分混合

均匀。然后,将混合得到的物料喂入双螺杆挤出机中,通过熔融共混、挤出造粒,再经过塑料切粒机切粒,制备出 Fe₃O₄@SiO₂/PLA 共混材料。Fe₃O₄@SiO₂/PLA 共混材料的制备流程见图 2,双螺杆挤出机各区温度参数如表 2 所示。



1. 高速混合机;2. 电机;3. 料斗;4. 螺杆区;5. 挤出区;6. Fe₃O₄@SiO₂/PLA 共混材料

图 2 Fe₃O₄@SiO₂/PLA 共混材料的制备流程图

1.3 测试与表征

1.3.1 表面形貌观察

将双螺杆挤出机挤出的共混材料置于液氮中淬冷、脆断、镀金,采用场发射扫描电子显微镜观察 Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂、PLA 及其共混材料的脆断面,扫描电压为 3 kV,工作距离为 8.5 mm,放大倍

数为 2000 倍。

1.3.2 化学结构测试

使用傅里叶红外光谱仪对 PLA 及其共混材料的化学结构进行测试表征。测试范围为 4000~500 cm⁻¹,分辨率为 2 cm⁻¹,扫描次数为 32 次。

表 1 Fe₃O₄@SiO₂/PLA 共混材料的共混比例质量配比

样品编号	共混比例/%	
	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	PLA
0 [#]	0	100
1 [#]	1	99
2 [#]	3	97
3 [#]	5	95

表 2 双螺杆挤出机各区温度参数

螺杆区间	一区	二区	三区	四区	五区	机头 控温	熔体 温度
区间温度/℃	170	180	185	180	175	170	160

1.3.3 结晶结构测试

采用 X 射线衍射仪测试样品的结晶结构,测试电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描范围为 5°~70°,扫描速度为 5 (°)/min,测试温度为 25 ℃。

1.3.4 热性能测试

采用差示扫描量热仪测试 PLA 及 Fe₃O₄@SiO₂/PLA 共混材料的熔融和结晶温度等热性能。称取 5~8 mg 的样品,在 N₂ 的氛围下先以 10 ℃/min 从室温升至 200 ℃,停留 3 min 消除热历史;再以 10 ℃/min 从 200 ℃降至室温,保持室温 1 min;再以 5 ℃/min 从室温升至 200 ℃,得到测试样品的第二次升温曲线,200 ℃保持 3 min;再以 100 ℃/min 从 200 ℃降至室温。样品的结晶度按照式(1)计算:

$$X_c/\% = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_0} \times \frac{100}{C} \tag{1}$$

其中: X_c 为样品的相对结晶度,%; ΔH_m 为样品的升温熔融总热焓,J/g; ΔH_0 为 100%结晶样品的熔融热焓,J/g,PLA 的 ΔH_0 为 93.1 J/g^[22]; ΔH_{cc} 为样品的冷结晶热焓,J/g; C 为共混材料中 PLA 所占的比例。

1.3.5 力学性能测试

参考 GB/T 1040.1—2018《塑料 拉伸性能的测定》,使用万能拉伸试验机对 PLA 及其共混材料的力学性能进行测试。先用平板硫化仪对测试样品使用拉伸模具压片,温度为 200 ℃,压力为 20 MPa,热压时间为 5 min,然后自然冷却、脱模、取样,得到厚度为 1 mm 哑铃形薄片。在环境温度为 25 ℃,相对湿度为 50%,拉伸速度为 100 mm/min,样品有效夹持长度为 5 cm,厚度为 1 mm,宽度为 5 mm,得到力学测试曲线,每个样品分别测试 5 次取平均值,计算误差值。

1.3.6 熔体流动性能测试

使用熔体流动速率仪对 PLA 及其共混材料的

流动性进行测试分析,测试温度分别为 190~220 ℃,负载 2.16 kg,预热时间为 2 min,记录熔体流动速率,每个样品测试 3 次取平均值,计算误差值。

1.3.7 磁性能测试

使用振动样品磁强计在室温下,外加磁场强度为±2 T 对共混材料的磁性能进行测试分析,记录磁滞回线。

2 结果与讨论

2.1 Fe₃O₄ 纳米粒子与 Fe₃O₄@SiO₂ 粒子的形貌及结构分析

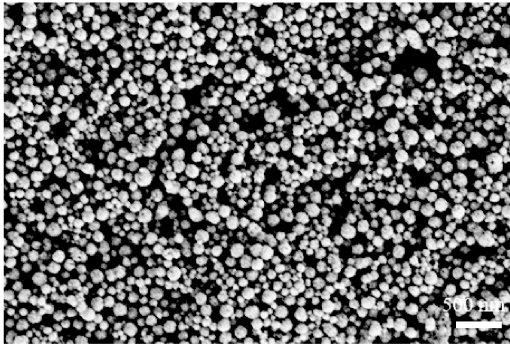
图 3 为 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@SiO₂ 的 SEM、FT-IR、XRD 和 VSM 图。图 3(a)中的 Fe₃O₄ 纳米粒子近似球形,表面粗糙,粒径约为 130 nm。图 3(b)中的 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子仍保持球形状态,而其粒子表面更加光滑,粒径约为 170 nm。在图 3(c)中,580 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 Fe—O 的伸缩振动峰,794 cm⁻¹ 和 1085 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 Si—O—Si 的不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰。在图 3(d)中,2 θ 在 18°~28°处^[23] 出现的宽衍射峰归因于无定形 SiO₂,2 θ 在 30.1°、35.4°、43°、53.4°、56.9°、62.6°出现了衍射尖峰,分别归因于 Fe₃O₄ 的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 结晶面,这与标准卡片(JCPDS 65—3107)一致^[24-25]。由以上分析结果可知,Fe₃O₄ 纳米粒子和 Fe₃O₄@SiO₂ 粒子被成功合成。此外,由图 3(e)磁滞回线测试(VSM)曲线可知,在室温下外加磁场强度为±2 T 的测试条件下,合成的 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@SiO₂ 都达到了饱和磁化强度,分别为 77.30 emu/g 和 40.90 emu/g,这是因为包覆在 Fe₃O₄ 表面的非磁性 SiO₂ 壳层导致 Fe₃O₄@SiO₂ 的饱和磁化强度有所下降。

2.2 Fe₃O₄@SiO₂/PLA 共混材料的断面形貌分析

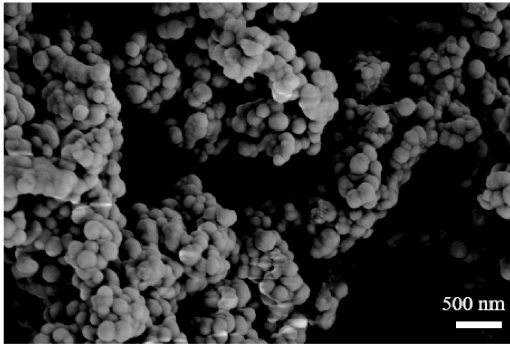
图 4 为 PLA 及不同共混比的 Fe₃O₄@SiO₂/PLA 共混材料断面的 SEM 图。从图 4(a)可以看出,纯 PLA 断面形貌较为平整光滑。从图 4(b)—(d)可以看出,加入 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子之后,Fe₃O₄@SiO₂/PLA 共混材料断面的形貌变得粗糙,随着 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子质量分数的增加,粗糙程度逐渐增大。当共混材料中 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子的添加量为 1%时,Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子大多较为均匀地分散在 PLA 基体中,有些镶嵌在断面表面,有些包埋在 PLA 基体中使断面表现出凸起,

但断面都没有出现纳米粒子脱落导致的孔洞,说明此时粒子与 PLA 基体相容性较好,这可能是由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 上的大量羟基与 PLA 链段相互缠结,形成了较强的相互作用力^[26]。当 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳

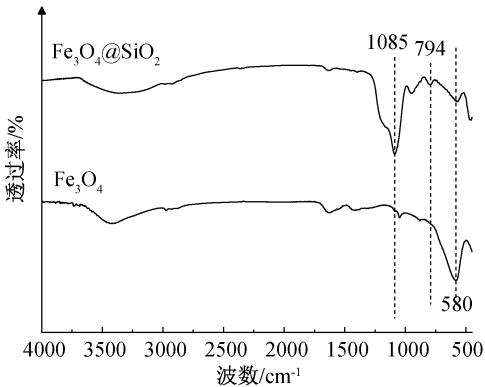
米粒子添加量为 3% 和 5% 时,由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子含量较高,在 PLA 基体中分散逐渐困难,导致局部区域产生少量的团聚现象并引起颗粒尺寸增大,产生因纳米粒子脱落而形成的孔洞。



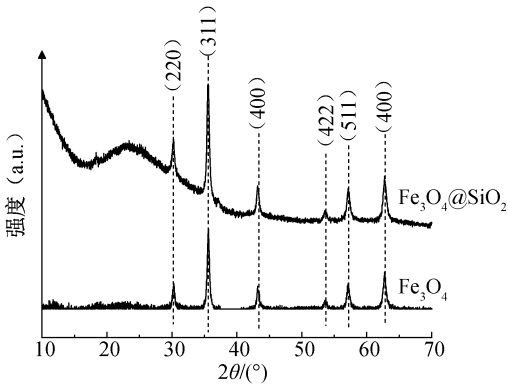
(a) Fe_3O_4 的 SEM 图



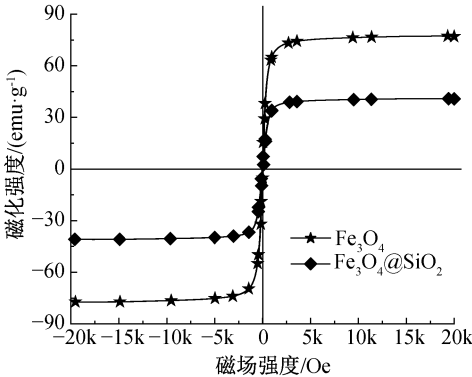
(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 SEM 图



(c) Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 FT-IR 图



(d) Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 XRD 图



(e) Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 VSM 图

图 3 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 SEM、FT-IR、XRD 和 VSM 图

2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的化学结构分析

图 5 为 PLA 及不同共混比的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的红外光谱图。如图 5 所示,在纯 PLA 的 FT-IR 谱图中,758 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 C—H 的面外弯曲振动峰,866 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 C—C 的伸缩振动峰,1180 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 C—O 的伸缩振动峰,1454 cm^{-1} 处的吸

收峰对应于 C—H 的弯曲振动峰,1747 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 C=O 的伸缩振动峰,2951 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 —CH₃ 的伸缩振动峰^[27]。加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子后,不同质量分数的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料中 PLA 的特征峰并没有发生改变,也未出现新的特征峰,这说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子与 PLA 基体之间是以物理的方式结合。

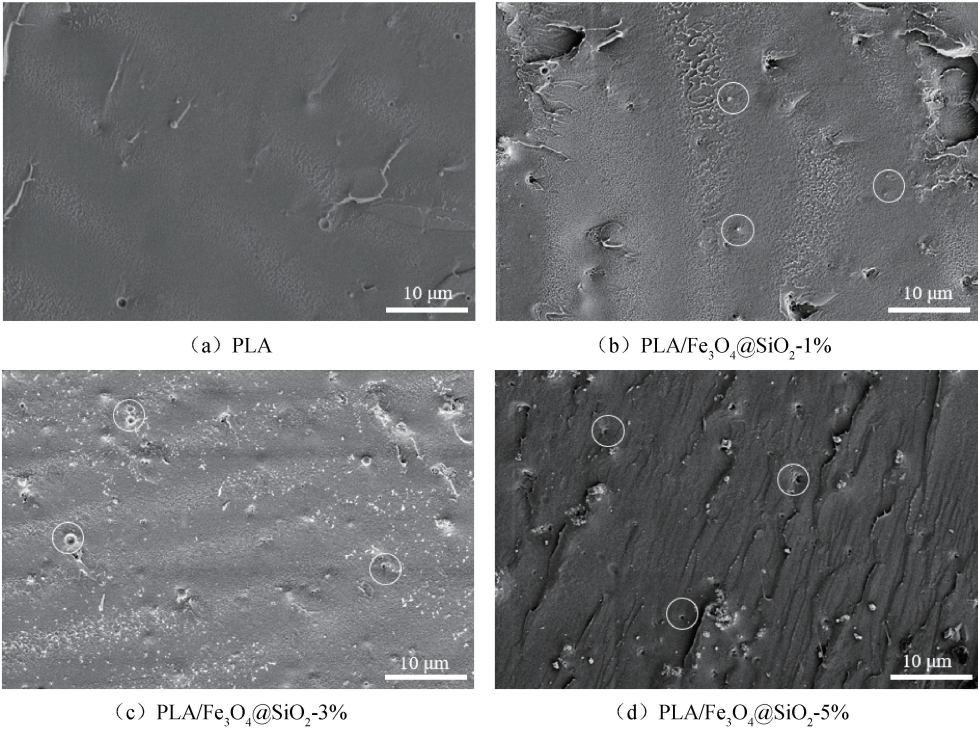


图 4 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 及不同共混比 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 截面的 SEM 图

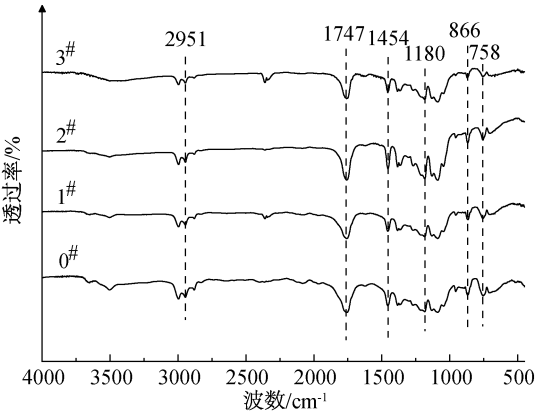


图 5 不同共混比的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的 FT-IR 图

2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的结晶结构分析

图 6 为 PLA 及不同共混比的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的 XRD 曲线。从中可以看出，在 PLA 的 XRD 谱图中， 2θ 在 18° 左右出现了一个馒头峰，说明 PLA 具有非晶态的结构。这是因为 PLA 结晶速率慢，在熔融共混冷却过程中冷却速度较快，分子链难以形成有序的晶体结构。相比于纯 PLA，加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米粒子后， 2θ 在 30.1° 、 35.4° 、 43° 、 53.4° 、 56.9° 、 62.6° 出现了衍射尖峰，分别归因于 Fe_3O_4 的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 结晶面，这与标准卡片 (JCPDS 65-3107) 一致。无定形 SiO_2 宽衍射峰位于 2θ 为 $18^\circ \sim 28^\circ$ 处，与无定形状态 PLA 的衍射峰相重合。随着

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米粒子质量分数的逐渐提高，共混材料中 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 对应的衍射峰逐渐变得明显，这说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米粒子成功混入 PLA 基体中。

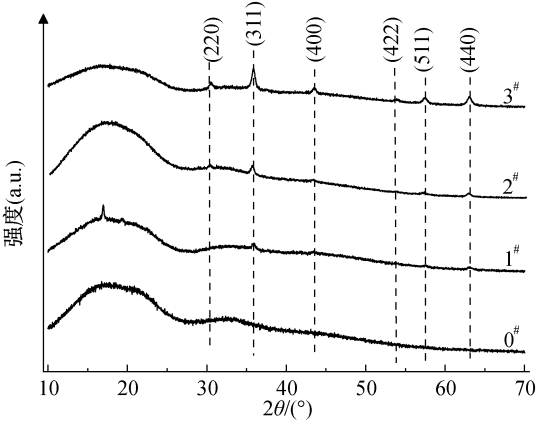


图 6 不同共混比的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的 XRD 曲线

2.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的热性能分析

图 7 为 PLA 及不同共混比的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的 DSC 二次升温曲线，相关参数如表 3 所示。由图 7 和表 3 可知，PLA 的玻璃化转变温度 (T_g) 约为 59.23°C ，而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的玻璃化转变温度 (T_g) 均为 59°C 左右，这说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米粒子的加入对 PLA 的 T_g 几乎无影响。随着温度升高，由于 PLA 分子链的重排结晶而出现一个冷结晶放热峰 (T_c) 约为 106.40°C 。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 加入后，对于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$

SiO_2/PLA 共混材料,其冷结晶温度都向低温偏移,这可能是由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子可作为 PLA 的成核剂从而促进 PLA 的结晶。当温度继续升高,纯 PLA 及其共混材料的 DSC 二次升温曲线出现了两个熔融峰(T_{m1} 、 T_{m2}), T_{m1} 的产生是由于初始结晶形成亚稳态的晶体,在升温过程中先熔融, T_{m2} 的产生是由于重组形成稳态晶体在较高温度下熔融^[28]。纯 PLA 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的 T_{m1} 、 T_{m2} 均在 150 ℃ 和 163 ℃ 左右,说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子的加入未明显改变 PLA 的熔融温度。由式(1)计算得到的纯 PLA 的结晶度约为 4.86%,随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子质量分数的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的结晶度先增大后减小。当 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子添加量为 1% 时,共混材料的结晶度达到最大,约为 6.15%。这可能是因为适量加入的无机粒子在 PLA 基体中充当成核剂,促进了 PLA 的结晶,但是无机粒子含量过高时会在一定程度上阻碍了 PLA 分子链排入晶胞。

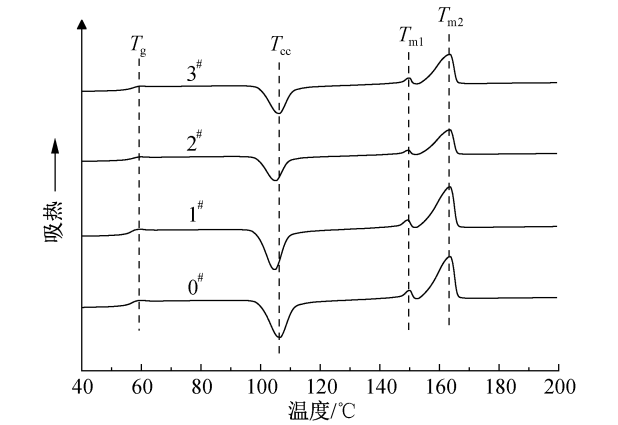


图 7 不同共混比的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的 DSC 曲线

表 3 纯 PLA 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的热性能参数					
样品编号	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_{m1}/^\circ\text{C}$	$T_{m2}/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
0 [#]	59.23	106.40	150.07	163.58	4.86
1 [#]	58.86	104.71	149.42	163.48	6.15
2 [#]	59.30	105.11	149.66	163.56	2.75
3 [#]	59.38	106.21	149.94	163.54	2.30

2.6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的力学性能分析

图 8 为 PLA 及不同共混比的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的应力-应变曲线,其相关参数如表 4 所示。纯 PLA 的拉伸强度和断裂伸长率分别为 16.40 MPa 和 1.25%,随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子质量分数的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的拉伸强度先增大后减小,当混入 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒

子的添加量为 1% 时,共混材料的拉伸强度达到最大约为 20.63 MPa。这主要是因为,从表 3 可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的添加量为 1% 时,共混材料的结晶度也达到最大。一般聚合物材料的结晶度越大,其拉伸强度越高。随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子质量分数继续增加,共混材料的拉伸强度下降。这可能是因为混入过多纳米无机粒子在 PLA 基体中出现了团聚现象,共混材料的相界面增多,相容性变差,导致了拉伸强度的下降,同时过多无机粒子导致共混材料结晶度下降,从而使得拉伸强度下降。

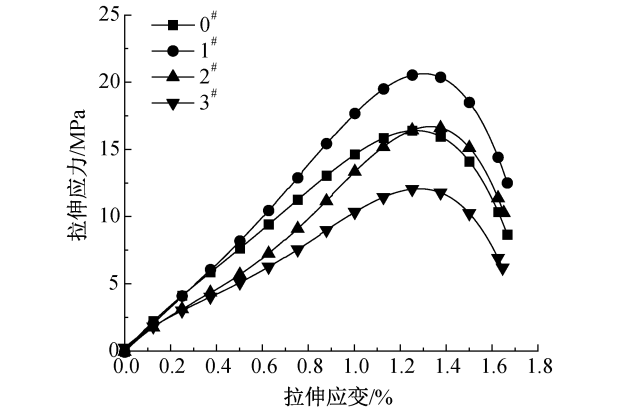


图 8 不同共混比的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的应力-应变曲线

表 4 纯 PLA 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 共混材料的力学性能参数		
样品编号	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
0 [#]	16.40 ± 0.52	1.25 ± 0.16
1 [#]	20.63 ± 0.52	1.30 ± 0.21
2 [#]	16.69 ± 0.40	1.35 ± 0.24
3 [#]	12.07 ± 0.44	1.30 ± 0.17

2.7 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的熔体流动性能分析

图 9 为 PLA 及不同共混比的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的 MFR 图。MFR 是用于衡量聚合物熔体流动性能的测试方法,其测试结果是评价聚合物能否适用于熔喷加工的重要指标。从图 9 中可以看出,在同一温度下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的熔融指数始终高于纯 PLA 的熔融指数,这是因为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子加入后,分散于 PLA 大分子链之间,增加了大分子链运动的自由体积,有利于 PLA 大分子链的运动。当 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的添加量为 5% 时,共混材料的熔融指数略有下降,这可能是过多无机粒子的加入产生了团聚现象,导致 PLA 的流动性变差。随着温度的升高,PLA 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的熔融指数也呈增加的趋势,

这是因为当温度升高时,PLA 分子链所获得的能量增加,使其运动更加活跃,流动性变好。对于 PLA 基母粒来说,其熔喷加工的要求是熔融指数要大于 150 g/(10 min)。因此,当熔喷加工温度高于 190 ℃时,PLA 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料可满足熔喷加工中可纺性的要求。

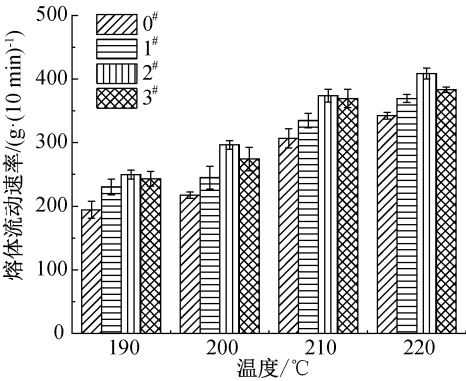


图 9 不同共混比的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的 MFR 图

2.8 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的磁性能分析

图 10 为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 、PLA 及不同共混比的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的 VSM 曲线。从中可以看出,在室温下外加磁场强度为 $\pm 2 \text{ T}$ 的测试条件下, Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料都达到了饱和磁化强度,即当原子磁矩完全同向平行排列时使宏观磁体对外显示最强磁性时对应的磁感应强度。PLA 基体本身无磁性,不存在饱和磁化强度,而随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米粒子的加入和质量分数的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的饱和磁化强度也随之增大,分别为 0.33、1.00 emu/g 和 1.74 emu/g,这是因为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米粒子成功混入 PLA 基体中,赋予了 PLA 一定的磁性能。

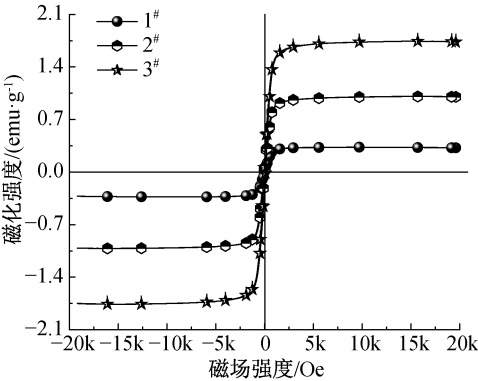


图 10 不同共混比的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的 VSM 曲线

3 结 论

本文分别制备 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米粒子,随后与 PLA 熔融共混制备不同质量分数的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料,对制备所得材料的性能进行系统测试与分析,所得主要结论如下:

a)合成的 Fe_3O_4 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 均近似球形,粒径分别约为 130 nm 和 170 nm,饱和磁化强度各约为 77.30 emu/g 和 40.90 emu/g。

b)当 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米粒子的添加量为 1% 时,其在 PLA 基体中可以均匀分散,与基体有良好的界面相互作用。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料中 PLA 的化学结构和结晶结构未发生明显变化, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 加入后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的玻璃化转变温度、结晶温度和熔融温度相比于纯 PLA 变化不大,结晶度随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 质量分数的增加呈先增加后减少的趋势,在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 添加量为 1% 时达到最大。

c)随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 质量分数的增加,共混材料的拉伸强度先上升后下降,在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 添加量为 1% 时达到最大,而断裂伸长率没有明显变化。在一定温度下,相比于 PLA, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米粒子的加入使 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料的 MFR 明显增加,且大于 150 g/(10 min),流动性变好,满足熔喷加工可纺性的要求。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{PLA}$ 共混材料饱和磁化强度随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 质量分数的增加逐渐增大。

参考文献:

[1] Drabek J, Zatloukal M. Meltblown technology for production of polymeric microfibers/nanofibers: A review[J]. Physics of Fluids, 2019, 31(9): 091301.

[2] Ekabutr P, Chuysinuan P, Suksamram S, et al. Development of antituberculosis melt-blown polypropylene filters coated with mangosteen extracts for medical face mask applications[J]. Polymer Bulletin, 2019, 76(4): 1985-2004.

[3] 杨吉震, 刘强飞, 何瑞东, 等. 高效低阻空气过滤材料研究进展[J]. 纺织学报, 2022, 43(10): 209-215.

[4] Han M C, He H W, Kong W K, et al. High-performance electret and antibacterial polypropylene meltblown nonwoven materials doped with boehmite and ZnO nanoparticles for air filtration [J]. Fibers and Polymers, 2022, 23(7): 1947-1955.

[5] 陈影, 周蓉, 李萌萌. 熔喷保暖材料的工艺制备与产品性能研究[J]. 山东纺织科技, 2018, 59(4): 4-7.

[6] 赵家明, 孙辉, 于斌, 等. CuO/聚丙烯/乙烯-辛烯共聚

- 物复合熔喷非织造材料的制备及其吸油性能[J]. 纺织学报, 2022, 43(2): 89-97.
- [7] Qi B H, Hu X, Cui S W, et al. Rapid fabrication of superhydrophobic magnetic melt-blown fiber felt for oil spill recovery and efficient oil-water separation[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 306: 122486.
- [8] Liu G H, Guan J E, Wang X F, et al. Polylactic acid (PLA) melt-blown nonwovens with superior mechanical properties [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(10): 4279-4288.
- [9] Puthumana M, Santhana Gopala Krishnan P, Nayak S K. Chemical modifications of PLA through copolymerization [J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2020, 25(8): 634-648.
- [10] Liao M, Zhou X A, Fu L, et al. Flame retardant and antibacterial properties of PLA/PHMG-P/APP composites [J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2023, 29 (1): 188-201.
- [11] Torğut G, Gürler N. Nanofiller reinforced biodegradable PHA/PLA composites; Physico-chemical, thermal and dielectric properties [J]. Journal of Polymer Research, 2021, 28(12): 452.
- [12] Liu W B, Wu N, Pochiraju K. Shape recovery characteristics of $\text{SiC}/\text{C}/\text{PLA}$ composite filaments and 3D printed parts [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 108: 1-11.
- [13] Luo Y B, Wang X L, Wang Y Z. Effect of TiO_2 nanoparticles on the long-term hydrolytic degradation behavior of PLA [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(5): 721-728.
- [14] Gao Y Q, Picot O T, Bilotti E, et al. Influence of filler size on the properties of poly (lactic acid) (PLA)/graphene nanoplatelet (GNP) nanocomposites [J]. European Polymer Journal, 2017, 86: 117-131.
- [15] Zeng Q T, Ma P M, Su X J, et al. Facile fabrication of superhydrophobic and magnetic poly (lactic acid) nonwoven fabric for oil-water separation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59 (19): 9127-9135.
- [16] Sedighi A, Naderi M, Brycki B. Wearable nonwoven fabric decorated with $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}/\text{PANI}/\text{Ni-P}$ for efficient electromagnetic interference shielding [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 938: 168454.
- [17] Yu B, Wang M J, Sun H, et al. Preparation and properties of poly (lactic acid)/magnetic Fe_3O_4 composites and nonwovens[J]. RSC Advances, 2017, 7(66): 41929-41935.
- [18] Rafie N, Khodadadi M, Zamani M, et al. Magnetic silica nanoparticles adorned with a metal-organic framework; A novel nanosorbent for elimination of aqueous Pb ions contaminant [J]. Environmental Research, 2023, 226: 115694.
- [19] Zhao Y, Shi H, Du Z, et al. Removal of As (V) from aqueous solution using modified Fe_3O_4 nanoparticles[J]. Royal Society Open Science, 2023, 10(1): 220988.
- [20] Sajid M, Shuja S, Rong H, et al. Size-controlled synthesis of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ nanoparticles and their superparamagnetic properties tailoring [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2023, 33(1): 116-119.
- [21] Nguyen N Y, Luong H V T, Pham D T, et al. Chitosan-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ nanoparticles as a potential drug delivery system[J]. Chemical Papers, 2022, 76(7): 4561-4570.
- [22] Zembouai I, Kaci M, Bruzard S, et al. A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly (3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing[J]. Polymer Testing, 2013, 32(5): 842-851.
- [23] Ding J, Cheng L. Core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{PANI}$ composite; Preparation, characterization, and applications in microwave absorption [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 881:160574.
- [24] Shao H, Qi J, Lin T, et al. Preparation and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{NMDP}$ core-shell structure composite magnetic nanoparticles [J]. Ceramics International, 2018, 44(2): 2255-2260.
- [25] Feng J, Mao J, Wen X, et al. Ultrasonic-assisted in situ synthesis and characterization of superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(37): 9093-9097.
- [26] Wang H T, Fu Z A, Zhao X W, et al. Reactive nanoparticles compatibilized immiscible polymer blends: Synthesis of reactive SiO_2 with long poly (methyl methacrylate) chains and the in situ formation of Janus SiO_2 nanoparticles anchored exclusively at the interface[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(16): 14358-14370.
- [27] 刘鹏, 于斌, 孙辉, 等. 熔喷用麦饭石/聚乳酸共混材料的制备及其性能[J]. 现代纺织技术, 2023, 31(3): 128-136.
- [28] Pan P J, Kai W H, Zhu B, et al. Polymorphous crystallization and multiple melting behavior of poly (L-lactide): Molecular weight dependence[J]. Macromolecules, 2007, 40(19): 6898-6905.