

静电纺丝法制备聚己内酯/石墨烯复合材料纳米纤维

许松松, 闫立峰

(中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 化学物理系, 安徽合肥 230026)

摘要:利用静电纺丝方法制备了聚己内酯(PCL)/石墨烯复合纳米纤维,对电纺纳米纤维的表面微观形貌、热性能和力学性能等进行了表征,并研究了石墨烯的加入量、PCL浓度、电纺电压、接收距离等参数对复合纤维性能的影响. 研究表明:当加入石墨烯质量分数为0.27%时,得到的电纺纳米纤维的力学性能提高最大,拉伸强度增加48.6%,杨氏模量增加66.0%;当PCL质量分数为11%,电纺电压为28 kV,接收距离为35 cm,电纺液流速为6 mL/h时,电纺过程稳定,可以得到直径均匀的纳米纤维.

关键词:静电纺丝;聚己内酯;石墨烯;纳米纤维

中图分类号:O631;O613.71 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.0253-2778.2013.02.007

引用格式: Xu Songsong, Yan Lifeng. Preparation of PCL/graphene composite nanofibers by electrospinning[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2013,43(2):128-134,150.
许松松,闫立峰. 静电纺丝法制备聚己内酯/石墨烯复合材料纳米纤维[J]. 中国科学技术大学学报, 2013,43(2):128-134,150.

Preparation of PCL/graphene composite nanofibers by electrospinning

XU Songsong, YAN Lifeng

(Hefei National Laboratory for Physical Science at the Microscale, and Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Nanofibers of PCL/graphene composite were prepared by electrospinning the mixed suspension of PCL and graphene. The morphologies as well as thermal and mechanical properties of the as-prepared fibers were studied, and the result reveals that the structure and properties of the composites depend on the ratio of graphene to PCL, concentration, voltage, and distance of collection. The tensile strength and Young's modulus increase by 48.6% and 66.0% when 0.27% graphene is added, and homogeneous nanofibers of composites can be obtained when the concentration of PCL is 11% (mass fraction), spinning voltage 28 kV, collect distance 35 cm, and spinning speed 6 mL/h.

Key words: electrospinning; PCL; graphene; nanofiber

收稿日期:2012-09-21;修回日期:2012-11-09

基金项目:中国高科技发展(863)计划(2012AA051803),国家自然科学基金(51073147)资助.

作者简介:许松松,男,1988年生,研究生.研究方向:生物材料. E-mail: xusoso@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:闫立峰,博士/教授. E-mail: lfyang@ustc.edu.cn

0 引言

静电纺丝技术是利用静电排斥力牵引聚合物溶液或熔体来制备直径在纳米到微米尺度纤维的一种方法,近年来,在飞速发展的纳米技术领域得到了广泛的应用^[1].目前可以通过静电纺丝获得近百种聚合物的纳米纤维,静电纺丝的方法也可以得到PCL的纳米无纺布^[2].PCL具有十分优异的生物相容性、生物可降解性,PCL电纺纳米纤维膜在保持了材料原有的生物相容性的同时又具有比表面积大、多孔的结构,在药物运输、生物可降解材料、组织工程等领域有潜在应用价值^[3].但纯的PCL静电纺丝得到的纳米纤维机械强度较低,制约其应用,在其中掺杂一些无机材料如碳纳米管,可以提高电纺纳米纤维的机械强度和热稳定性^[4-5].石墨烯作为一种单原子层的二维新型碳材料,具有独特的力、热与电性能^[6],其高强度、高模量的特性使其可以作为增强剂添加到聚合物中提高复合材料的机械性能.

本文中对PCL/石墨烯复合材料进行静电纺丝得到纳米纤维无纺布,对所得纳米纤维的微观形貌、力学性能、热稳定性等进行测试.同时,考察改变石墨烯的掺杂量、PCL浓度、电纺电压、接收距离等因素对电纺结果的影响.另外还研究了PCL电纺膜和PCL/石墨烯复合材料电纺膜中PCL的结晶度以及熔点和熔融焓的变化.

1 实验

1.1 实验原料

聚己内酯购于Sigma-Aldrich公司,分子量80000;石墨粉购于Alfa-Aesar公司,纯度99.9995%,100目;KMnO₄,NaHSO₃,98%浓硫酸,30%双氧水,N,N-二甲基乙酰胺,氯仿均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司.

1.2 石墨烯的制备

1.2.1 氧化石墨烯的制备^[7]

于250 mL的圆底烧瓶中加入2 g石墨粉,在冰水浴和磁力搅拌的条件下加入1 g的NaNO₃和46 mL浓硫酸,然后在磁力搅拌下缓慢加入6 g KMnO₄,保持反应体系的温度不超过20 ℃.5 min后移去冰水浴,升温到35 ℃反应30 min,然后缓慢滴加92 mL水,搅拌反应15 min后再加入80 mL 3%且温度为60 ℃的双氧水溶液去除反应剩余的KMnO₄,直到反应体系中的泡沫消失.而后在转速

7 200 rpm下超速离心15 min,再用温水洗涤直到pH为中性,而后把得到的粗产物重新溶在水中,超声15 min,过滤掉未被氧化的石墨残留物,最后冷冻干燥即得到氧化石墨烯产物.

1.2.2 氧化石墨烯还原制备石墨烯^[8]

取60 mL的N,N-二甲基乙酰胺和40 mL的去离子水混合,加入100 mg氧化石墨烯,强力超声5 min,然后在磁力搅拌下加入5.4 mmol NaHSO₃,于95 ℃下搅拌反应3 h.反应结束后过滤,并用100 mL去离子水洗涤4次,将产物冷冻干燥后得到石墨烯.

1.3 静电纺丝

在10 mL氯仿中加入一定量的石墨烯(2.5,5,7.5,10 mg),然后强力超声20 min使石墨烯颗粒在氯仿中分散均匀.再加入1.84 g PCL(质量分数为11%),振荡器中放置1 h使之充分溶解为均一的溶液.用同样的方法配制质量分数11%的PCL氯仿溶液作为空白组.

电纺电压为28 kV,挤出速度为6 mL/h,接收距离为35 cm,电纺时间为1 h,环境温度为19.5 ℃的条件下,对含有不同含量石墨烯的PCL氯仿溶液电纺,得到无纺布状的纳米纤维.

根据结果选取一个最佳的石墨烯添加量,而后调节PCL浓度、电纺电压、接收距离进行不同条件下的静电纺丝,并对所得复合材料电纺纤维的形貌、力学性能、热稳定性等性质进行测试.

1.4 表征手段

(I) 微观形貌的观测:使用美国Digital公司Nanoscope IIIa型原子力显微镜观察氧化石墨烯及石墨烯的表面结构及尺寸,Tapping工作模式,扫描速率0.5~1.0 Hz,512×512像素.使用日本岛津Superscan SSX-550型扫描电镜对电纺纤维膜表面进行观测.

(II) 力学性能测试:将电纺纤维膜剪成4 cm×1 cm的长方形待测样,在室温下用国产万能拉力机(TS7104,Shenzhen SANS Test machine,China)对其进行力学性能测试.测试模式为薄膜薄片拉伸性能的测试,夹具间距为15 mm,拉伸速度为100 mm/min.

(III) 热性能分析:采用Shimadzu TG-50型热重分析仪对薄膜样品进行热重分析(TG)和微商热重分析(DTG).实验条件:测试温度范围设定在20~700 ℃,升温速率为10 ℃·min⁻¹,样品质量为5

~10 mg, 氮气气氛.

(IV) DSC(差示扫描量热仪)分析:使用美国TA公司的DSCQ2000型差示扫描量热仪测定不同PCL膜的熔点和熔融焓,温度范围 $-80\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,氮气气氛.

(V) XRD(X射线衍射)分析:使用日本理学电机公司(Rigaku)的TTR-III型X射线衍射仪对不同的PCL膜进行广角X射线衍射分析.

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨烯及石墨烯的表面形貌

图1是还原后石墨烯的原子力显微镜图像,可以看出得到的石墨烯为单层结构,厚度为 0.81 nm ,尺寸为微米.

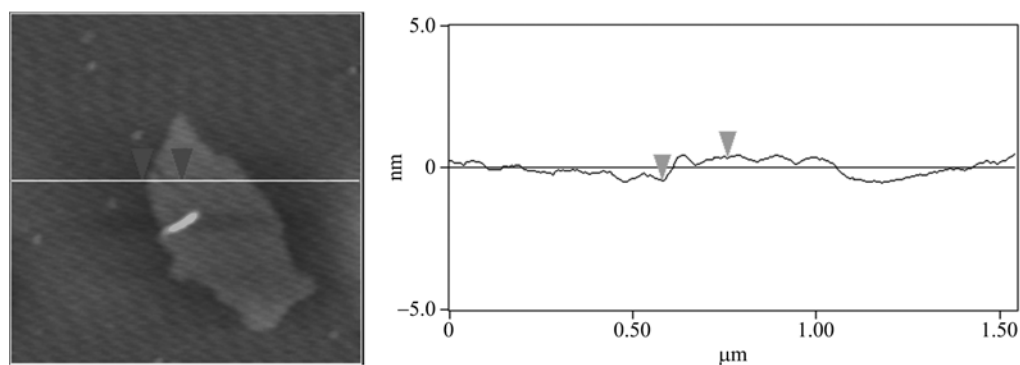


图1 石墨烯的AFM图像

Fig. 1 AFM image of graphene

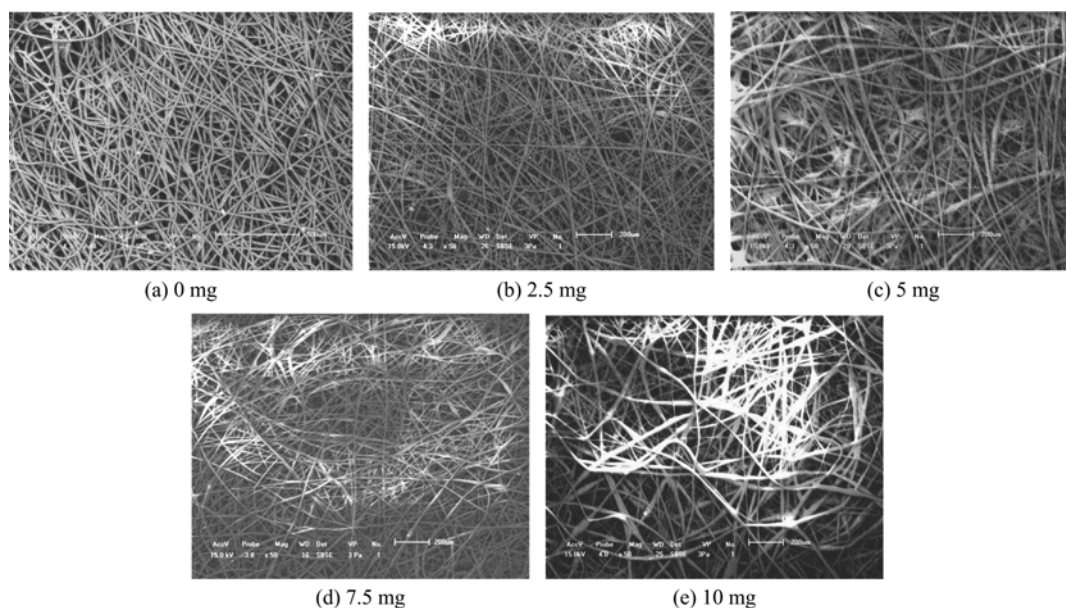


图2 不同石墨烯用量时PCL电纺复合纳米纤维的SEM图

Fig. 2 The SEM images of nanofiber webs produced by electrospinning without or with different graphene weight loads

2.2 石墨烯含量的不同对电纺的影响

2.2.1 电纺纤维膜表面形貌的观测

从图2上可以看出,纯PCL进行电纺时所得纤维比较均匀,随着石墨烯含量的增加,电纺纳米纤维直径变得不均匀而且粗糙,纤维之间相互有粘连和缠结的现象,有个别较粗的纤维存在.这可能是由于随着石墨烯含量的增加,其在PCL溶液中的均匀分散变得困难,会有一些没有完全分散开的石墨烯聚集在一起,这样在电纺时就不利于电纺喷射流的分裂拉伸,从而电纺出部分较粗的纤维.另外提高了石墨烯的含量后,电纺溶液的电导率变大,也会造成电纺纳米纤维的粗糙和不均匀.当石墨烯含量增加到 10 mg 的时候,电纺纤维不均匀的现象已经比较明显.当继续增加石墨烯含量时,电纺溶液变得更加黏

稠,将会使电纺难以进行。

2.2.2 纳米纤维无纺布的力学性能测试

加入石墨烯后,复合材料电纺纤维膜的拉伸强度和杨氏模量与纯的 PCL 电纺膜相比,有了一定的提高。当石墨烯含量为 5 mg 时,拉伸强度从 0.68 MPa 增加到 1.00 MPa,增加幅度最大,为 48.6%,相应的杨氏模量从 1.80 MPa 增加到 2.99 MPa,增加 66.0%。这说明加入石墨烯可以提高 PCL 电纺纤维膜的机械强度。

随着石墨烯含量的增加,电纺纤维膜的拉伸强度和杨氏模量呈现先升高后下降的趋势,这是由于当加入少量石墨烯时,石墨烯在溶液中分散良好,与 PCL 基体混合均匀,二者结合作用较好,从而导致拉伸强度和杨氏模量的增加。当继续增加石墨烯含

表 1 不同石墨烯含量的 PCL/石墨烯电纺纳米纤维膜的力学性能数据

Tab. 1 The mechanical properties of electrospun graphene-based PCL composites with different graphene weight loads

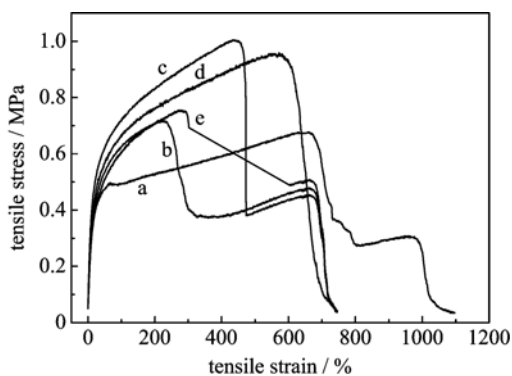
sample	Young's modulus/MPa	strength/MPa
PCL	1.80	0.68
PCL+G(2.5 mg)	2.08	0.72
PCL+G(5 mg)	2.99	1.00
PCL+G(7.5 mg)	2.44	0.95
PCL+G(10 mg)	2.11	0.75

【注】 G 表示石墨烯,小括号内为石墨烯含量

量时,溶液黏度变大,石墨烯在 PCL 溶液中不能够完全分散均匀,从而造成力学性能开始下降,但相比纯的 PCL 电纺膜还是有所提高。

2.2.3 热性能分析

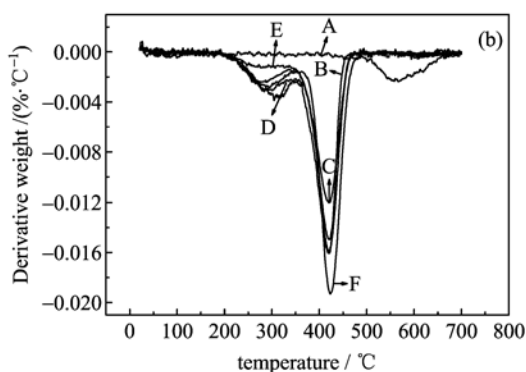
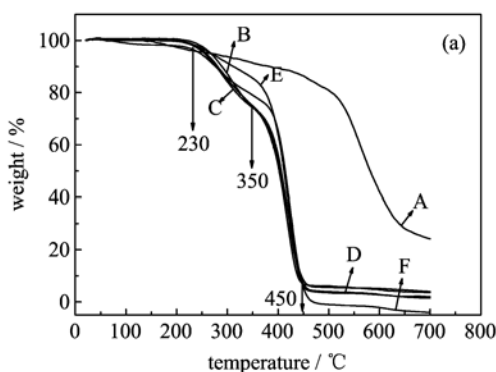
对含有不同重量石墨烯的 PCL 电纺纤维膜进行热分析,得到图 4 所示的 TGA 和 DTG 曲线。TGA 曲线在 350 °C 处有一个肩峰,相应 DTG 曲线上则给出了两个峰,表明 PCL 的热裂解反应分两步进行,PCL 的失重区间主要分布在 230~350 °C 和 350~450 °C 两个温度范围内,其中大部分物质的热裂解发生在较高温度区域,这与文献中报道的相吻合^[9]。从 DTG 曲线中可以得到,当温度为 419 °C 时,纯 PCL 电纺纳米纤维膜的热分解速率最大,当石墨烯含量为 2.5,5,7.5,10 mg 时,这一温度分别为 420,420,421,423 °C,达到最大分解速率时候的温度基本保持不变,最多提高 4 °C。由于实验中加入的石墨烯含量很小,最多仅占复合材料质量的 0.54%,因此对电纺纳米纤维热稳定性的影响很小。



a: 0 mg; b: 2.5 mg; c: 5 mg; d: 7.5 mg; e: 10 mg

图 3 不同石墨烯用量时 PCL/石墨烯复合纳米纤维膜的应力-应变曲线

Fig. 3 Tensile stress-strain curves of electrospun graphene-based PCL composites with different graphene weight loads



A 为石墨烯曲线;B~F 为 PCL/石墨烯电纺纳米纤维,其中石墨烯含量分别为 B:0 mg,C:2.5 mg,D:5 mg,E:7.5 mg,F:10 mg

图 4 石墨烯以及不同石墨烯含量的 PCL/石墨烯电纺纳米纤维的 TGA(a)和 DTG(b)曲线

Fig. 4 TGA (a) and DTG (b) curves of graphene and electrospun graphene-based PCL composites with different graphene weight loads

2.3 PCL 浓度对电纺的影响

固定石墨烯含量(5 mg), PCL 的浓度对电纺结果也有重要影响. 从图 5 上可以看出当 PCL 的质量分数为 5% 时, 得到的是小液滴状的喷射物, 无法电纺得到纤维. 当 PCL 的质量分数提高到 7% 时可以得到电纺纤维, 但是纤维直径不均匀, 相互之间缠结粘连较为严重, 部分区域还有一些没有分裂开来的电纺液滴. 当质量分数继续提高到 11% 时, 电纺纤维比较均匀, 相互之间也没有黏结的现象. 同时, 随着浓度的提高, 电纺纤维的直径也越来越大. 这是由于纺丝液的浓度过低时, 聚合物喷射流不稳定, 而且纺丝的过程中容易断流, 最终造成所得的纤维不均一, 相互粘连且有许多没有形成纤维的珠状液滴. 随着 PCL 浓度的增加, 溶液的黏度越来越大, 流体的表面张力越来越大, 电纺液滴在静电作用下分裂成喷射流的能力会减弱, 从而导致电纺纤维的直径逐渐增加. 当 PCL 的质量分数为 13% 时, 由于溶液的黏度较大, 聚合物溶液在注射器中流动困难, 容易在电纺的过程中将针头堵住, 导致电纺难以进行.

2.4 电压对电纺的影响

2.4.1 电纺纤维膜表面形貌的观测

图 6 为不同电压情况下得到的纳米复合纤维的扫描电镜照片. 当电压为 16 kV 时, 电纺纳米纤维直径较粗且不够均匀, 随着电压的升高, 电纺纳米纤维变得越来越均匀, 直径逐渐变细. 这是因为增大电压, 聚合物液滴表面的电荷密度增大, 静电排斥力也随之增大, 从而使聚合物液滴的分裂能力增强. 同时由于电压的增大, 电场强度增加, 更促进聚合物喷射流在电场中的拉伸变形.

2.4.2 纳米纤维无纺布的力学性能测试

从图 7 和表 2 中可以看出, 随着电纺电压的提高, 电纺纤维膜的拉伸强度和杨氏模量都逐渐增加. 这是由于随着电纺电压的升高, 电纺纳米纤维更细更均匀, 纤维相互之间也结合得更紧密牢固, 因而拉伸强度和杨氏模量会有所提高.

2.5 接收距离对电纺的影响

电纺结果表明, 当接收距离为 30 cm 或更小时, 电纺纳米纤维在固化的过程中溶剂来不及挥发, 导

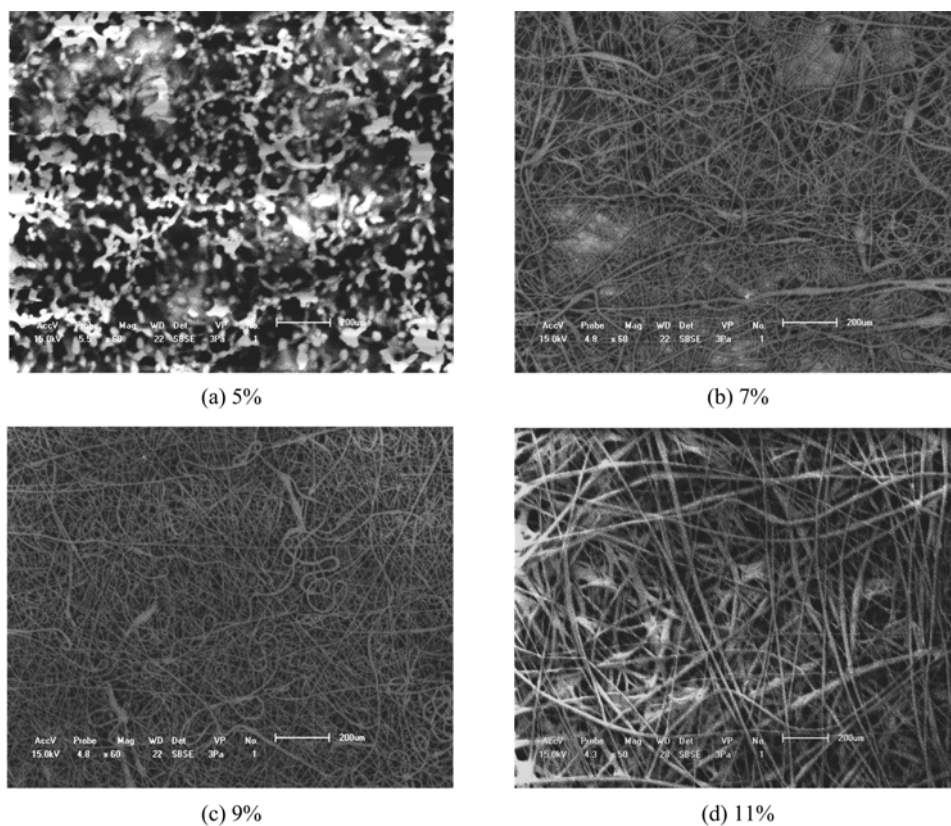
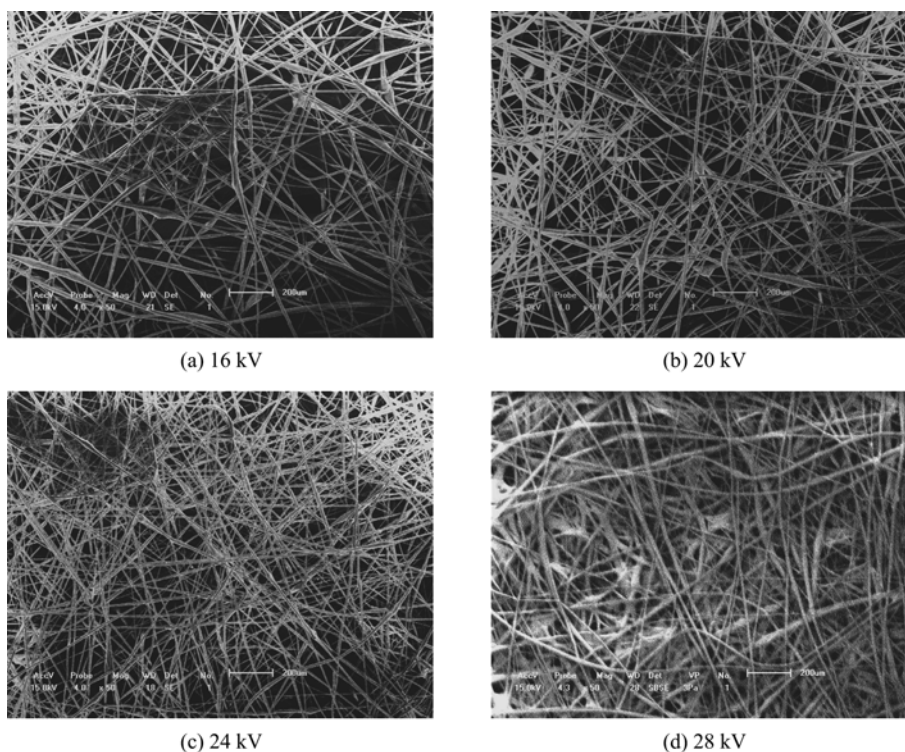


图 5 固定石墨烯含量改变 PCL 质量分数时 PCL/石墨烯电纺纳米复合纤维的 SEM 图像

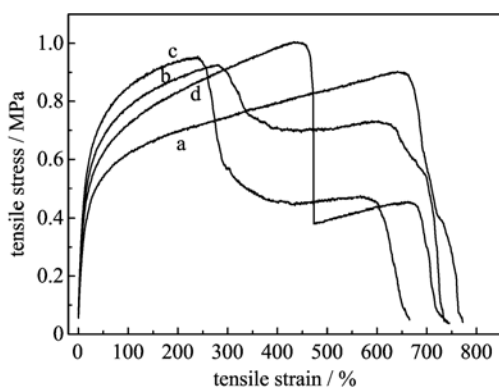
Fig. 5 The SEM images of graphene-based PCL composites nanofiber webs produced by electrospinning with different PCL mass fractions



石墨烯 5 mg, PCL 质量分数 9%

图 6 不同电压下 PCL/石墨烯电纺纳米纤维的 SEM 图像

Fig. 6 The SEM images of graphene-based PCL composites nanofiber webs produced by electrospinning under different voltages



a: 16 kV; b: 20 kV; c: 24 kV; d: 28 kV

图 7 不同电压下 PCL/石墨烯电纺纳米纤维的应力-应变曲线

Fig. 7 Tensile stress-strain curves of electrospun graphene-based PCL composites under different voltages

致电纺喷射流不能很好地分散开成为细小均匀的纤维,有一些以珠状液滴的形式落到收集板上.接收距离为 40 cm 时的情况与 35 cm 时的差别不大,这是由于固化距离改变不大,电场强度仅略微下降,聚合物溶液的喷射流在 35 cm 左右时已经被充分拉伸干燥成型.当接收距离超过 40 cm 时,距离的增加导致

表 2 不同电压下 PCL/石墨烯电纺纳米纤维的力学性能数据

Tab. 2 The mechanical properties of electrospun graphene-based PCL composites under different voltages

voltage/kV	Young's modulus/MPa	strength/MPa
16	2.27	0.90
20	2.58	0.92
24	2.71	0.95
28	2.99	1.00

电场强度的减少,从而使电纺纳米纤维无法落在收集板上.

2.6 不同聚合物膜熔点和熔融焓的研究

用 DSC 测量不同聚合物膜的熔点和熔融焓,从图 9 中可以得出 PCL 电纺膜的熔点 (T_m) 为 57.54 °C,熔融焓 (H_m) 为 45.65 J/g.加入 10 mg 石墨烯后电纺膜的熔点为 58.28 °C,熔融焓为 49.83 J/g,均高于纯 PCL 电纺膜的数据,说明跟石墨烯的相互作用提高了 PCL 分子的结晶度.

2.7 不同聚合物膜中 PCL 结晶度的研究

用 XRD 观测不同聚合物膜中 PCL 的结晶度情况,结果如图 10 所示.图中 21.4°和 23.7°处有两个

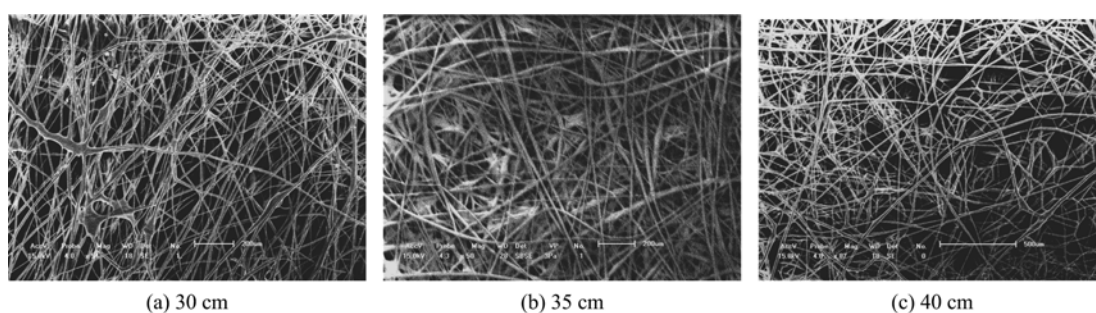
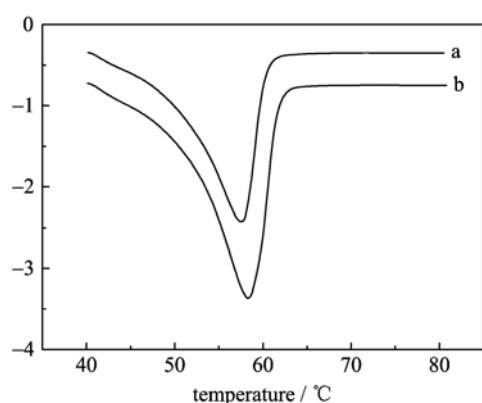


图 8 不同接收距离的 PCL/石墨烯电纺膜的 SEM 图像

Fig. 8 The SEM images of electrospun graphene-based PCL composites with different target-to-collector distances



a: PCL 电纺膜; b: PCL/石墨烯复合材料电纺膜
(石墨烯用量为 10 mg)

图 9 PCL 电纺膜和 PCL/石墨烯复合材料电纺膜的 DSC 谱图

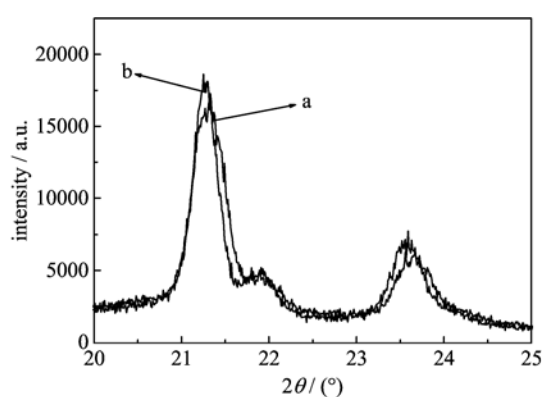
Fig. 9 DSC curves of electrospun nanofiber of neat PCL and PCL reinforced with graphene

较强的衍射峰,为 PCL 的特征衍射峰^[10].由两条曲线衍射峰的强度与半高宽可以定性看出,PCL/石墨烯复合材料电纺膜中 PCL 结晶度大于 PCL 电纺膜,这与 DSC 所测结果一致.

3 结论

本文以 PCL 为聚合物,以石墨烯为掺杂剂,在氯仿中首先混合均匀得到混合液,而后进行静电纺丝,制备得到了 PCL/石墨烯复合纳米纤维,得到的主要结论如下:

(I) 随着石墨烯含量的增加,电纺纳米纤维直径变得不均匀而且粗糙,纤维之间相互有粘连和缠结的现象,有个别较粗的纤维存在.加入很少量的石墨烯,就可以提高聚己内酯电纺纳米纤维膜的拉伸强度和杨氏模量.当加入石墨烯 5 mg(质量分数为 0.27%)时,力学性能提高最多,拉伸强度从 0.675



a: PCL 电纺膜; b: PCL/石墨烯复合材料电纺膜
(石墨烯用量为 10 mg)

图 10 PCL 电纺膜和 PCL/石墨烯复合材料电纺膜的 XRD 谱图

Fig. 10 XRD curve of electrospun nanofiber of neat PCL and PCL reinforced with graphene

MPa 增加到 1.003 MPa,增加幅度最大,为 48.6%,相应的杨氏模量从 1.799 MPa 增加到 2.986 MPa,增加 66.0%.

(II) 发现当 PCL 质量分数为 11%,电纺电压为 28 kV,接收距离为 35 cm 时,电纺效果最好;同时发现加入 10 mg 石墨烯后电纺膜的熔点和熔融焓均较纯 PCL 电纺膜的数据有所提高,分别为 58.28 °C 和 49.83 J/g;研究了 PCL 电纺膜和 PCL/石墨烯复合材料电纺膜中 PCL 结晶度的变化,结果表明:二者中 PCL 结晶度大小关系为 PCL/石墨烯复合材料电纺膜 > PCL 电纺膜.

参考文献 (References)

- [1] Dersch R, Steinhart M, Boudriot U, et al. Nanoprocessing of polymers: Applications in medicine,

(下转第 150 页)