

聚丙烯腈/氧化石墨烯复合纳米纤维的制备与性能研究

张 平, 张金宁, 王清清, 魏取福*

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要:以氧化石墨烯为添加物,采用静电纺丝的方法制备不同质量分数的聚丙烯腈/氧化石墨烯(PAN/GO)复合纳米纤维。使用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)对复合纳米纤维的微观结构进行观察;采用差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TGA)研究复合纳米纤维的热学性能随着氧化石墨烯添加量增加的变化;采用微机控制电子万能试验机对复合纳米纤维的力学性能进行研究。结果表明,加入氧化石墨烯后,纺制的PAN/GO纳米复合纤维会变细,但随着GO添加量的增多出现珠节现象,降低了纤维的粗细均匀度,同时加入GO后对PAN的氧化具有一定的抑制作用,而且GO的加入也使PAN的力学性能增加,当加入量为0.1%时断裂强力增加了一倍,但添加量为1%时,断裂强力又会降低,综合实验结果显示当加入氧化石墨烯的质量分数为0.1%时最适宜。

关键词:静电纺丝;纳米纤维;聚丙烯腈;氧化石墨烯

石墨烯是单原子厚度的 sp^2 的杂化碳原子层,它被认为是碳纳米管、石墨、富勒烯的基本结构单元^[1],最近,由于其显着的性质,如较高的机械特性^[2]、优越的热传导率^[3]和比表面积,以及优良电子输运性质^[4~8],石墨烯已经吸引了大量的关注,深受物理和材料学界的重视。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的一种衍生物,是由氧化石墨发生剥离而形成的单层或多层氧化石墨,具有典型的准二维空间结构^[9],它的片层上含有丰富的含氧基团,具有良好的亲水性、较高的比表面能以及机械性能,在绝大多数极性有机溶剂中具有很好的分散稳定性,且其表面的极性官能团易与一些极性有机分子和聚合物形成强的相互作用或化学键,有利于与其它材料复合并在光学、催化、电荷存储以及电极材料等领域得到广泛应用^[8,9],同时与昂贵的碳纳米管和富勒烯相比,氧化石墨烯还有价格低廉、原料易得的特点,近期已被证明是聚合物纳米复合材料的新型优质填料。制备氧化石墨烯的方法有很多,氧化石墨烯还原法工艺条件简便,原料易得而且产率高,而Hummers法较为安全,是目前实验室最常用的方法^[10,11]。近十年来,国内外已有大量石墨烯或氧化石墨烯与多种聚合物基体复合的报道^[12,13],通常聚合物纳米复合材料以块材或片状的形式存在,形成与聚合物的复合材料,而用它们作为增强材料纺制PAN一维纤维的研究却少见报道^[14]。

本文以氧化石墨烯为填充物,利用静电纺制备聚丙烯腈/氧化石墨烯(PAN/GO)纳米复合纤维材料,这种复合纤维材料将纳米纤维与氧化石墨烯的各自优点相结合,并研究了氧化石墨烯的添加量对PAN纳米纤维的形貌、热学以及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

氧化石墨烯粉(质量分数>99%),购自南京先丰纳米材料科技有限公司;聚丙烯腈(PAN)粉末,分子量为 $3.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^4$,美国诚信集团有限公司生产;N-N二甲基甲酰胺(DMF),分子量为73.09,密度为 $0.945 \sim 0.950 \text{ g/mL}$,国药集团化学试剂有限公司生产。以上药品均为分析纯。

收稿:2013-01-10;修回:2013-03-17;

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)资助项(2012AA030313);国家自然科学基金(51006046,51163014);江苏省2011年度普通高校研究生科研创新计划项目(CXZZ11_0471);

作者简介:张平(1987-),女,硕士研究生,研究方向为功能纳米纺织材料;

* 通讯联系人,E-mail:qfwei@jiangnan.edu.cn.

1.2 实验仪器

实验室自制静电纺丝简易装置;Quanta-200 型扫描电子显微镜(SEM),日本 HITACHI 公司生产;DSC-Q200 差示扫描量热仪(DSC),沃特世科技上海有限公司;TGA/SDTA851e 型热重分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司生产;KD II-0.05 型微机控制电子万能试验机,深圳市凯强利试验仪器有限公司生产;JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM),日本 JEOL 公司生产。

1.3 PAN/GO 复合纳米纤维的制备

称取一定量的 PAN 粉末加入到 DMF 溶液(PAN/DMF 的质量比为 1:9)中,并加入不同质量的氧化石墨烯,然后再置于磁力搅拌器上恒温搅拌 24h 制得透明纺丝液,再使用实验室自制简易静电纺丝装置于室温下进行纺丝,设置静电纺丝的工艺参数为:高压电源提供的电压为 18kV,针尖到滚筒接收器的距离为 15cm,纺丝流速(注射器推进速度)0.5mL/h。制得氧化石墨烯质量分数不同的 PAN/GO 复合纳米纤维,其中氧化石墨烯的质量分数分别为 0.05%、0.1%、0.5%和 1%。

1.4 测试与表征

利用日本 HITACHI 公司生产的 Quanta-200 型扫描电子显微镜观察复合纳米纤维的表面结构与形貌;利用日本 JEOL 公司生产的 EM-2100 型透射电子显微镜对复合纳米纤维的;采用沃特世科技上海有限公司的 DSC-Q200 差示扫描量热仪分析复合纳米纤维的;采用瑞士梅特勒-托利多公司的 TGA/SDTA851e 型热重分析仪测试复合纳米纤维的热稳定性;使用深圳市凯强利试验仪器有限公司生产的 KD II-0.05 型微机控制电子万能试验机测试复合纳米纤维的力学性能,测试参数设为:试样夹持距离 20mm,拉伸速度 2mm/min,初张力 0cN,并且每种样品重复测试 10 根求其平均值。

2 实验结果与分析

2.1 SEM 表征与分析

如图 1 为用扫描电子显微镜扫描 PAN/GO 复合纳米纤维膜微观形貌得到的照片,从图中可以很清晰地观察到添加氧化石墨烯前后纳米纤维膜表面结构的变化。正如图(a)所显示的,纯 PAN 纳米纤维表面光滑,粗细均匀,且呈无规则的排列。而从图(b)~(e)可以看出,加入氧化石墨烯后纳米纤维中出现珠节,并且随着氧化石墨烯添加量的增加,珠节现象越明显,尤其当氧化石墨烯的质量分数为 1%时,珠节现象最明显,这可能是因为氧化石墨烯的加入,影响了 PAN 大分子原有的连续性,同时氧化石墨烯的团聚也会产生珠节。同时,从图 2 纤维平均直径分布图中还可以看出加入氧化石墨烯后,纤维变细,由原来的 350nm 左右降到了 250nm,但加入氧化石墨烯的量并没有对纤维细度的变换产生太大影响,当氧化石墨烯添加量为 0.1%时,珠节不明显,此时为最宜添加量。

2.2 TEM 表征与分析

图 3 为添加氧化石墨烯前后 PAN 纳米纤维在透射电镜下观察到的照片,从图(a)中可以看到,纯 PAN 纳米纤维的表面光滑,从图(b)中可以明显看出纤维中有石墨烯的存在,并且纤维表面粗糙,而图(c)出现了珠节,这可能是因为氧化石墨烯的团聚导致的,说明氧化石墨烯过多会影响 PAN 的成纤性能,不宜多加。

2.3 热性能测试结果与分析

图 4 为不同纳米纤维在氧气下的吸放热 DSC 曲线。由图 4 可知,加入 GO 前,PAN 在 250~280℃ 之间出现一个较大的放热峰,这是 PAN 的热氧化降解所造成的,而加入 GO 后,放热峰向右偏移,说明加入 GO 对氧化阶段的反应有一定的抑制和阻碍作用,提高了 PAN 的热稳定;由于放热峰变宽,说明加入 GO 可缓解氧化过程中的集中放热与过热,可以有效地增加纤维的连续性,减少单丝之前的热熔现象。不过如图 4 中显示,PAN/GO 纳米纤维的放热峰随着 GO 的添加量的增加稍有偏移,但并不是很明显,所以当加入到一定程度的 GO 后,对提高 PAN 纳米纤维的热学性能并不明显。

图 5 为不同纳米纤维的 DTG 曲线,从图中可以看出,在 250~350℃ 之间纳米纤维有失重,这可能是一部分氰基未环化成梯形结构,在该温度下容易发生了裂解反应而造成失重;在 600~700℃ 随着氧化石

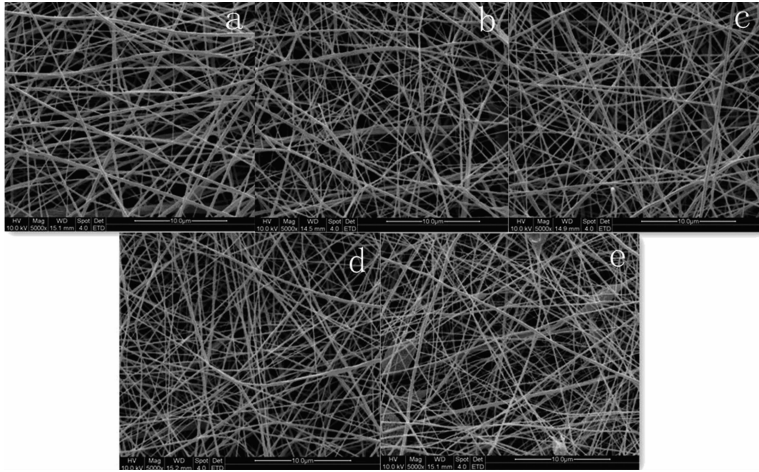


图 1 纳米纤维 SEM 图

(a)纯 PAN 纳米纤维;(b)PAN/GO(0.05%)纳米纤维;(c)PAN/GO(0.1%)纳米纤维;
(d)PAN/GO(0.15%)纳米纤维;(e)PAN/GO(1%)纳米纤维

Figure 1 SEM images of different nanofibers

(a) PAN nanaofiber; (b)PAN/GO(0.05%)nanofibei;(c) PAN/GO(0.1%)nanofiber;
(d) PAN/GO(0.15%) nanofiber;(e)PAN/GO(1%)nanofiber

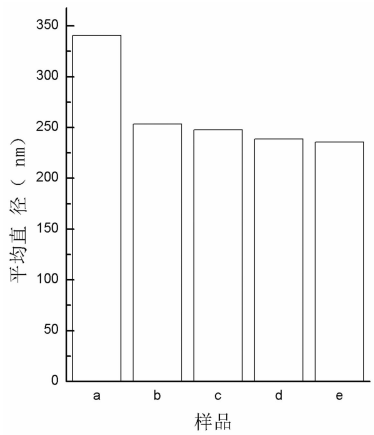


图 2 纳米纤维平均直径分布图

(a)纯 PAN 纳米纤维;(b)PAN/GO(0.05%)纳米纤维;(c)PAN/GO(0.1%)纳米纤维;
(d)PAN/GO(0.15%)纳米纤维;(e)PAN/GO(1%)纳米纤维

Figure 2 Average diameter of different nanofibers

(a) PAN nanaofiber; (b)PAN/GO(0.05%)nanofibei; (c) PAN/GO(0.1%)nanofiber;
(d) PAN/GO(0.15%) nanofiber;(e)PAN/GO(1%)nanofiber

表 1 纳米纤维的分解温度和分解焓值

Table 1 Decomposition temperature and decomposition enthalpies of different nanofibers

样品名称	$T_{yd}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{yd}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PAN	271	817
PAN/GO(0.05)	291	603
PAN/GO(0.1)	293	607
PAN/GO(0.5)	297	611

注: T_{yd} 为分解温度; ΔH_{yd} 为分解焓值。

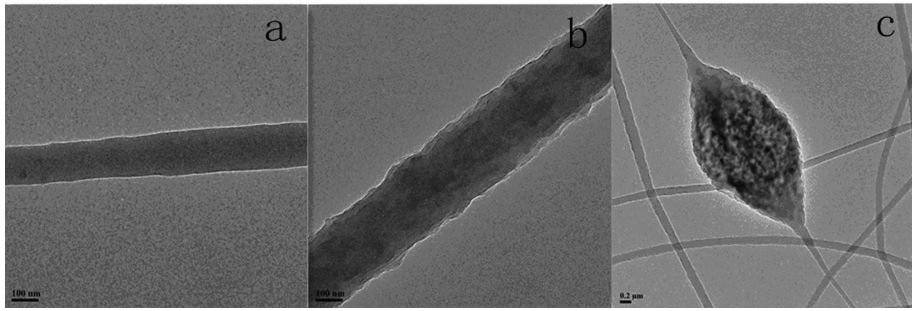


图 3 纳米纤维 TEM 图

(a)纯 PAN 纳米纤维;(b)PAN/GO(0.1%)纳米纤维;(c) 珠节现象

Figure 3 TEM images of different nanofibers

(a) PAN nanaofiber; (b)PAN/GO(0.1%)nanofiber;(c) Bead section

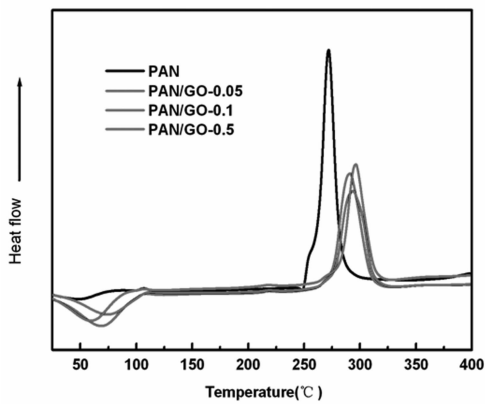


图 4 纳米纤维的 DSC 曲线

Figure 4 DSC curves of different nanofibers

墨烯的增加失重速率减小,说明氧化石墨烯的加入可能会增加羧基转化成耐热梯形结构的能力,从而抑制 PAN 的失重。同时可以看出加入 GO 后峰值向左偏移,这是因为 GO 与 PAN 在基团分子链间易发生交联氧化脱氢反应,形成较强的共轭作用,造成峰值变化。

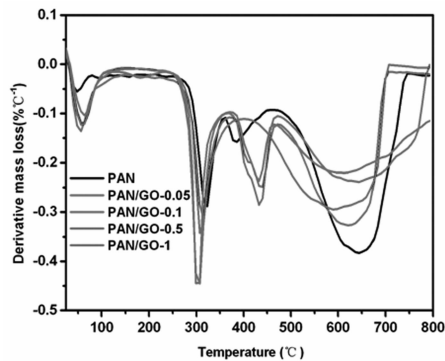


图 5 纳米纤维的 DTG 曲线

Figure 5 DTG curves of different nanofibers

2.4 拉伸性能测试结果与分析

表 2 所为加入质量分数 0.1%、0.5%和 1%氧化石墨烯后的 PAN 纳米纤维以及纯 PAN 纳米纤维的力学性能,其中每组实验做 10 次取其平均值。从表 2 和图 6 中我们可以看出随着氧化石墨烯添加量的

增加 PAN 纳米纤维的拉伸强力会增加,尤其是当增加到 0.1%时,断裂强力增加了一倍,这可能是氧化石墨烯的加入增强了 PAN 大分子链之间的连接性能使纤维强力增加;但当氧化石墨烯的添加量为 1%时,力学性能又有所下降,这可能是因为,氧化石墨烯加入过量,使得纤维中产生珠节,降低纤维的力学性能,从此可以看出,当氧化石墨烯加入 0.1%时,力学性能较好,为最佳添加量。

表 2 不同纳米纤维的力学性能

Table 2 The mechanical properties of different nanofibers

样品名称	最大力/N	拉伸强力/Mpa	断裂伸长率/%
PAN	1.04	2.71	24.27
PAN/GO(0.1%)	2.84	7.37	23.84
PAN/GO(0.5%)	2.70	7.49	24.08
PAN/GO(1%)	1.13	3.42	24.11

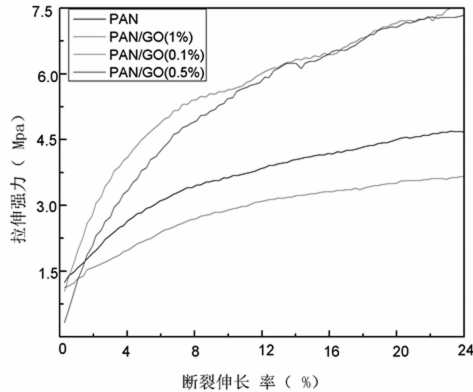


图 6 不同纤维的力学性能曲线

Figure 6 Mechanical property curves of different nanofibers

3 总结

(1)氧化石墨烯的加入会影响 PAN 纳米纤维的成纤性能,加入氧化石墨烯后 PAN 纳米纤维变细但粗细均匀度下降,而且加入的氧化石墨烯过多会使 PAN 纳米纤维出现珠节现象,直接降低其成纤性;

(2)加入氧化石墨烯后 PAN 纳米纤维的热氧化降解温度升高,热稳定性增强,说明氧化石墨烯对 PAN 热氧化降解的反应有一定的抑制和阻碍作用;

(3)PAN/GO 纳米复合纤维的力学性能优于 PAN 纳米纤维,氧化石墨烯加入后,PAN 纳米纤维的力学性能会增加,当加入量为 0.1%时,PAN 纳米纤维的断裂强力会增加一倍,但加入的氧化石墨烯过多影响了纤维之间的连续性,又会降低纤维的力学性能。

参考文献:

- [1] Geim A K, Novoselov K S. Nat Mater, 2007, 6(3): 183~191.
- [2] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J. Sci, 2008, 321(5887): 385~388.
- [3] Liu H, Hou L C, Peng W W, Zhang Q, Zhang X X. J Mate Sci, 2012, 47(23): 8052~8050.
- [4] Rourke J P, Pandey P A, Moore J J, Bates M, Kinloch L A, Young R J, Wilson N R. Angew Chem Int Ed, 2011, 50(14): 3173~3177.
- [5] 徐超,陈胜,汪信.应用化学,2011,28(1): 1~9.
- [6] 韩同伟,贺鹏飞,骆英,张小燕.力学进展,2011,41(3): 279~294.
- [7] Ji H Q, Li M G, Wang Y L, Gao F. Electrochem Commun, 2012, 24:17~20.
- [8] Bao Q L, Zhang H, Yang J X, Yang J X, Wang S, Tang D Y, Jose R, Ramakrishna S, Lim C T, Loh K P. Adv Funct Mater,

2010, 20(5):792~791.

- [9] 魏珊珊,杨军明,谢翔,许向阳,汪涛,黄春华. 矿冶工程, 2012, 32(3): 107~110.
- [10] 王湘,张晓红,乔金樑. 高分子通报, 2012, (3): 38~44.
- [11] 张帆,王波,满瑞林. 高分子通报, 2012, (10): 27~32.
- [12] 杨永岗,陈成猛,温月芳,杨全红,王茂章. 新型炭材料, 2008, 23(3): 193~200.
- [13] 杨建国,牛文新,李建设,吴承佩,丁延伟. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5): 55~59.
- [14] 孔庆强,杨芒果,陈成猛,杨永岗,温月芳,王茂章. 新型炭材料, 2012,27(3): 188~194.

Preparation and Properties of Polyacrylonitrile/Graphene Oxide Composite Nanofibers

ZHANG Ping, ZHANG Jin-ning, WANG Qing-qing, WEI Qu-fu*

(*Key Laboratory of Eco-Textile of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China*)

Abstract: Graphene oxide was obtained to prepare polyacrylonitrile/graphene oxide (PAN/GO) composite nanofibers by electrospinning method. A series of PAN/GO composite nanofibers was prepared with different mass fraction of graphene oxide. The scanning electron microscope (SEM) and the transmission electron microscopy (TEM) were used to observe the microstructure of the composite nanofibers. And then study the thermal performance of the composite nanofibers via the differential scanning calorimeter (DSC) and the thermal gravimetric analysis (DTA). Finally computer-controlled electronic universal testing machine was used to study the mechanical properties of the composite nanofibers. The results show that when the graphene oxide was added, the PAN/GO composite nanofibers become thin and the thickness uniformity of the nanofibers was affected. The oxidation of PAN was suppressed because of graphene oxide. The mechanical property of PAN was increased with graphene oxide added. The breaking strength of PAN was doubled when the mass fraction of oxide graphene was 0.1%, but the breaking strength was reduced when that was 1%. According to the experimental results the mass fraction of oxide graphene at 0.1% was better.

Key words: Electrospinning; Nanofiber; Polyacrylonitrile; Graphene oxid