

# 掺杂氧化石墨烯的复合纳米纤维纱的制备

南楠

(中原工学院 纺织学院, 河南 郑州 450007)

**摘要:** 利用静电纺丝技术制备了掺杂氧化石墨烯(GO)的聚丙烯腈(PAN)纳米纤维纱,然后通过原位液相沉积法在其表面接枝导电聚合物聚吡咯(PPy),获得 PAN/GO/PPy 复合纳米纤维纱。利用扫描电镜、红外光谱和数字源表表征了复合纳米纤维纱形貌结构和性能。结果表明,掺杂氧化石墨烯后,聚丙烯腈(PAN)纳米纤维直径显著减小,比表面积从  $6.744 \text{ m}^2/\text{g}$  增加至  $9.044 \text{ m}^2/\text{g}$ ,并显示了良好的力学性能。此外,当吡咯(Py)单体浓度为  $90 \text{ mmol/L}$  时,PAN/GO/PPy 复合纳米纤维纱显示出最佳的导电性能,其电导率为  $217.7 \text{ S/cm}$ 。

**关键词:** 静电纺丝; 氧化石墨烯; 聚丙烯腈; 接枝纤维; 导电性; 纳米纤维纱

中图分类号: TS104.7; TS101.922

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)10-0057-04

## Preparation of GO-doped composite nanofiber yarn

NAN Nan

(School of Textiles, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

**Abstract:** GO-doped PAN@ PPy composite nanofiber yarns are prepared by in situ liquid deposition of GO-doped PAN nanofiber yarns, which are obtained by electrospinning method. The morphology, structure and performance of GO-doped PAN@ PPy nanofiber yarns are characterized by SEM, FTIR Spectrometer and 2400 Series Digital Source-meter. The results show that the diameters of the fiber reduces significantly after doping graphene oxide and the specific surface area increases from  $6.744 \text{ m}^2/\text{g}$  to  $9.044 \text{ m}^2/\text{g}$ , and shows excellent mechanical properties. In addition, the GO-doped PAN@ PPy composite nanofiber yarn shows the best conductivity when the Py monomer concentration is  $90 \text{ mmol/L}$ , with electrical conductivity of  $217.7 \text{ S/cm}$ .

**Key words:** electrostatic spinning; graphene(GO); polyacrylonitrile; grafted fibre; electrical conductivity; nanofiber yarn

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.10.017

导电聚合物(CPs)是指通过掺杂等手段,使得电导率能处于半导体和导体范围内的聚合物,又称导电高分子。导电聚合物具有较高的电导率、稳定的机械性能及低价高效的优点<sup>[1]</sup>,在传感器、电子器件和电磁防护等领域具有广阔的应用前景。常见的导电聚合物有聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺和聚双炔等<sup>[2-3]</sup>。

聚吡咯(PPy)在电子、生物和医学等领域具有重大应用前景,但是由于聚吡咯的可加工性差,结构刚硬,难以用纯聚吡咯进行电纺。为了克服这一缺点,常将其与可纺性好的聚合物混合,或通过原位聚合的方法制备导电纳米材料。原位聚合制备聚吡咯具有操作过程简单,成本低廉等优势<sup>[4-5]</sup>。

静电纺丝是制备微纳米纤维最简单和有效的方法,因其自身奇特的结构特性,使其在过滤材料、医学、电池和传感器等领域具有广阔的应用前景<sup>[6-7]</sup>。但是,大部分纳米材料是随机排列的,较差的可加工性和力学性能限制了其在多个领域的应用。本文设计了一

种双重共轭静电纺丝装置<sup>[8-9]</sup>,可以获得连续取向有捻的纳米纤维纱,不仅保留了纳米纤维比表面积大、孔隙率高的优势,而且改善了纳米纤维力学性能差、不可二次加工的缺点。

氧化石墨烯(GO)是石墨烯的一种衍生物<sup>[10]</sup>,不仅具有石墨烯比表面积大、导电性好和力学性能优异的优势,而且因其表面含有丰富的-OH、C-O-C、-COOH等含氧官能团,弥补了石墨烯疏水和易团聚的缺陷,使其被广泛应用于传感器、药物载体、储能材料和催化等领域<sup>[11-12]</sup>。GO还具有价格低廉、原料易得的优点。据报道,GO的加入会降低静电纺纳米纤维的直径<sup>[10]</sup>。

本文利用静电纺丝技术连续制备了 PAN/GO 纳米纤维纱基体,然后在基体纤维表面通过原位液相沉积法聚合 PPy,获得 PPy/PAN/GO 复合纳米纤维纱,表征和测试了导电纳米纤维纱的结构、力学性能和电学性能。

## 1 试验

### 1.1 材料

聚丙烯腈粉末 PAN(分子量 5 万,购自浙江杭州湾腈纶有限公司),氧化石墨烯(GO,购自苏州碳丰科技),N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯,阿拉丁试剂),

收稿日期: 2018-04-01

基金项目: 河南省科技创新人才计划(174100510013)

作者简介: 南楠(1994—),女,硕士研究生,主要从事智能纳米纤维材料的研究。

吡咯单体(py,阿拉丁试剂)。无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

### 1.2 纺丝液的制备

先将氧化石墨烯溶于N-N二甲基甲酰胺中超声5 h,然后将聚丙烯腈(PAN)粉末溶于均匀的GO分散液中,再经磁力搅拌器搅拌溶解后得到质量分数为10%的掺杂氧化石墨烯的PAN纺丝液,温度为60℃,时间为3 h。

### 1.3 静电纺 PAN/GO 纳米纤维纱的制备

制备连续纳米纤维纱的双重共轭静电纺装置见图1,包括纺丝针头、供液装置、金属喇叭和卷绕装置等。两组针头对称排列在以喇叭为中心的两侧,分别与高压发生器的正负极相连,金属喇叭不接地。

储液装置中的溶液被匀速地输送到纺丝针头中,经电场力的拉伸形成纳米纤维。经绝缘棒的牵引,纳米纤维在喇叭处聚集成倒锥形中空纳米纤维网,并进一步牵伸取向成纤维束,经喇叭旋转加捻获得有捻的纳米纤维纱,并被连续地卷绕到卷绕装置上。

聚丙烯腈溶液质量分数10%,石墨烯占聚丙烯腈质量的0.5%,电压为16~18 kV,纺丝溶液总流量为2.0~4.4 mL/h,正负喷头溶液流量比1:3~3:1,正负针头间的距离14~20 cm,喷头距离喇叭口边缘的垂直距离为4 cm,针头内径0.41 mm,喇叭转速0~180 r/min,卷绕速度0~50 r/min<sup>[13]</sup>。

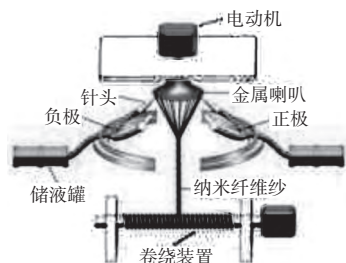


图1 双重共轭静电纺纳米纤维成纱装置示意图

### 1.4 PAN/GO/PPy 复合纳米纤维纱的制备

原位液相沉积法<sup>[6]</sup>的条件为先将PAN/GO纳米纤维纱线浸渍于90 mmol/L的FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O去离子水溶液中30 min,使纳米纤维纱中的纤维表面吸附大量氧化剂;然后将均匀吸附有氧化剂的纳米纤维纱悬挂于75 mmol/L的单体吡咯(Py)去离子水溶液中,在0℃冰浴条件下聚合反应;最后将纱线从溶液中取出,用无水乙醇冲洗后放入60℃真空烘箱中干燥2 h,即得到PAN/GO/PPy复合纳米纤维纱线。

## 2 测试方法

### 2.1 扫描电镜分析(SEM)

采用日本电子公司JSM-6360型扫描显微镜观察所制备纳米纤维纱的表面形貌。测试条件:恒温20℃,相对湿度65%,加速电压15 kV,测试前对样品进行镀金处理。利用测量系统测量统计纳米纤维的直径,每个试样测100个不同点。

### 2.2 红外光谱分析

为了进一步确定纳米纤维表面是否成功接枝了聚吡咯,先把所制备的纤维样品在50℃条件下干燥处理8 h后,再利用尼高力NEXUS670型红外-拉曼光谱仪进行测定。分辨率为2 cm<sup>-1</sup>,每个样品扫描100次。制备5 mg纤维粉末和200 mg溴化钾混合压片以用于红外光谱测试。

### 2.3 力学性能测试

利用美国Instron365型电子强力仪进行纱线的拉伸力学性能测试,用于测试的纱线样品长为25 mm、截面直径为1 mm,试样夹持长度10 mm,拉伸速度10 mm/min,初始张力为0.2 cN。每种试样测试10次,最后求平均值。测试条件:恒温20℃,相对湿度65%。

### 2.4 比表面积测试

利用美国ASIQM000000-6型全自动BET氮吸附法比表面积测定仪测试所制备样品的比表面积。制备0.2 g纤维粉末用于比表面积测试。

### 2.5 导电性能测试

在室温条件下,采用KEITHLEY2400型数字源表测试单位长度PPy/PAN/GO复合纳米纤维纱的电阻。电导率计算式见式(1):

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S} \quad (1)$$

式中: $\sigma$ ——电导率,S/cm;

$R$ ——纱线的电阻, $\Omega$ ;

$S$ ——纱线的横截面积,cm<sup>2</sup>;

$L$ ——纱线的长度,cm

## 3 测试结果分析

### 3.1 PPy/PAN/GO 复合纳米纤维纱的形貌分析

3种纤维纱的电镜图见图2。可见,纯PAN纳米纤维纱条干均匀,表面较为光滑,具有均匀的捻回分布,纱中纤维平行排列,取向度高,平均直径大约为412 nm。掺杂氧化石墨烯后,PAN/GO纳米纤维纱线中的纤维直径减小,平均直径大约为118 nm,PAN/GO纳米纤维束依然具有较高的取向和捻回分布,从而得

到更细更均匀的纳米纤维。而原位液相沉积聚吡咯 (PPy) 之后,纤维直径明显变大,平均直径从 115 nm 增加至 302 nm,且纤维表面的聚吡咯微粒并未破坏纤维的结构。PAN/GO/PPy 纳米纤维纱线表面较光滑,纤维表面较均匀且仍平行排列,维持着均匀的捻回分布,高倍场发射电镜显示原位接枝聚吡咯 (PPy) 后的纳米纤维呈现凹凸不平的表面形貌,纤维表面均匀地覆盖着聚吡咯 (PPy) 颗粒层。

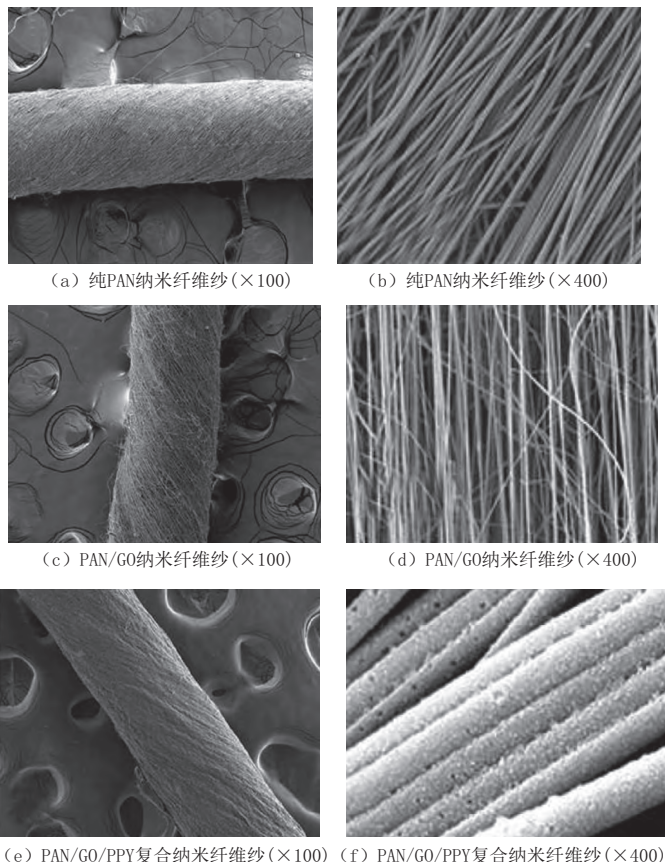


图2 静电纺纳米纤维纱

### 3.2 红外光谱分析

PAN/GO 纳米纤维和 PPy/PAN/GO 复合纳米纤维的红外光谱见图 3。

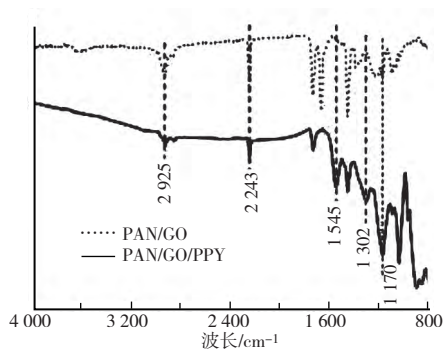


图3 PAN/GO 纳米纤维和 PPy/PAN/GO 复合纳米纤维的红外光谱

由图 3 可见,在 PAN/GO 纳米纤维中  $2\ 243\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 925\ \text{cm}^{-1}$  是聚丙烯腈中腈基 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) 的特征峰和亚甲基 ( $\text{CH}_2$ ) 的伸缩振动峰。而 PPy/PAN/GO 复合纳米纤维线在  $2\ 243\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 925\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰明显减弱,并且在  $1\ 545\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 302\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 170\ \text{cm}^{-1}$  处出现了分别归属于合成聚吡咯的吡咯环中的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动峰、 $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动峰、 $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动峰,说明在 PAN/GO 纳米纤维的表面成功合成了聚吡咯。

### 3.3 力学性能分析

为了进一步研究聚合 PPy 后复合纳米纤维纱的力学性能,对其进行了拉伸试验,结果见图 4。

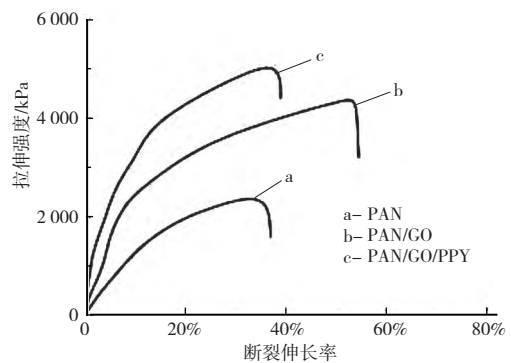


图4 3种复合纳米纤维纱的力学性能曲线

由图 4 可见,相比纯 PAN 纳米纤维纱,掺杂 GO 后的纱线拉伸强度和断裂伸长率得到显著提高,分别达到了  $4\ 400\ \text{kPa}$  和  $54.5\%$ 。此外,接枝 PPy 后,PPy/PAN/GO 复合纳米纤维纱拉伸强度升高,为  $5\ 200\ \text{kPa}$ ,但断裂伸长率有所降低。

### 3.4 氮吸附分析

为了研究掺杂 GO 对 PAN 纳米纤维纱结构变化的影响,进行了氮气吸附-脱吸附测试,测试其比表面积的变化。氮气等温吸附-脱吸附曲线见图 5。

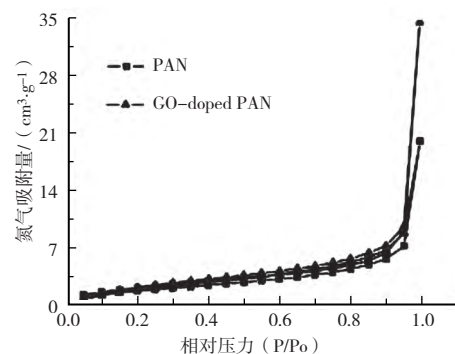


图5 氮气等温吸附-脱吸附曲线

由图 5 可见,两个样品均具有氮气滞后环的典型 IV 型等温线,表明 PAN 纳米纤维和 PAN/GO 纳米纤维具有介孔性。掺杂 GO 后的 PAN 纳米纤维 BET 比



表面积得到显著提高,由  $6.744 \text{ m}^2/\text{g}$  增加至  $9.044 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这种比表面积的变化可能有利于聚合物在其表面的接枝。

### 3.5 导电性分析

由于 Py 单体浓度对 PAN/GO 纳米纤维上的接枝率有重要影响,对不同浓度 (30、60、90、120 mmol/L) 下接枝的 PAN/GO 纳米纤维纱线进行测试,见图 6。

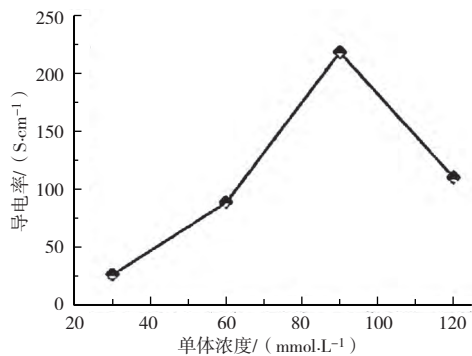


图 6 Py 单体浓度对复合纱线电导率的影响

从图 6 可以看出,当 Py 单体浓度较低时 (30 mmol/L 或 60 mmol/L),复合纱显示出较低的电导率,分别为  $28.3 \text{ S/cm}$  和  $89.8 \text{ S/cm}$ 。随着 Py 单体浓度的增加,电导率明显增加。当 Py 单体浓度为 90 mmol/L 时,电导率达到最大值,为  $217.7 \text{ S/cm}$ 。但是,随着 Py 单体浓度进一步增加,复合纱的电导率反而减小。这是因为当 Py 单体浓度较低时,单位体积 Py 分子数随着单体浓度的增加而逐渐增加,有利于 Py 的氧化和聚合。而 Py 单体浓度较高时,聚合速度过快,在纳米纤维表面生成的 PPy 纳米粒子涂层不均匀,导致电导率的降低。由此可见,Py 单体浓度为 90 mmol/L 时,PPy/PAN/GO 复合纳米纤维纱显示了最佳的导电性能。

## 4 结 语

本文通过静电纺丝技术和原位液相聚合法制备了 PPy/PAN/GO 复合纳米纤维纱,研究了其形貌结构,发现掺杂氧化石墨烯后,相比纯 PAN 纳米纤维其直径

更细,原位液相沉积聚吡咯后的复合纳米纤维纱线仍具有均匀的捻回分布,纤维直径增大,聚吡咯颗粒均匀包覆在 PAN/GO 纳米纤维的表面,显示了优秀的力学性能和导电性。这种导电纳米纤维复合纱在航空航天、建筑、电子和纺织等领域具有广阔的应用前景。



### 参考文献:

- [1] 卢亚楠,王国武,狄伶,等.导电聚合物的纳米结构及其在生物医学领域的应用[J].高分子通报,2012(1):37-47.
- [2] ZHANG L, DU W Y, AMIT N, et al. Recent progress on nanostructured conducting polymers and composites: Synthesis, application and future aspects[J]. Science China Materials, 2018, 61(3): 303-352.
- [3] LIAO C R, FENX X, XIAN J L I, et al. Progress in conductive polymers in fibrous energy devices[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2017.
- [4] LIU P, WU S, ZHANG Y, et al. A fast response ammonia sensor based on coaxial PPy-PAN nanofiber yarn[J]. Nanomaterials, 2016, 6(7): 121.
- [5] MÜLLER D, RAMBO C R, RECOUVREUX D O S, et al. Chemical in situ, polymerization of polypyrrole on bacterial cellulose nanofibers[J]. Synthetic Metals, 2011, 161(1-2): 106-111.
- [6] 柯蓓蓓,万灵书,徐志康.聚丙烯腈电纺纤维材料的研究进展[J].材料科学与工程学报,2006,24(5):783-786.
- [7] KUCHIBHATLA S V, KARAKOTI A S, BAER D R, et al. Influence of aging and environment on nanoparticle chemistry-implication to confinement effects in nanoceramics[J]. Journal of Physical Chemistry C Nanomaterials & Interfaces, 2012, 116(26): 14108-14114.
- [8] 齐琨,何建新,周玉嫚,等.多重共轭静电纺纳米纤维的成纱工艺[J].东华大学学报(自然科学版),2013,39(6):710-715.
- [9] 何建新,张明军,崔世忠,等.纳米纤维包芯纱的制备与表征[J].上海纺织科技,2014(8):54-56.
- [10] 朱宏文,段正康,张蕾,等.氧化石墨烯的制备及结构研究进展[J].材料科学与工艺,2017,25(6):82-88.
- [11] 孟竹,黄安平,张文学,等.氧化石墨烯的制备及应用研究进展[J].合成材料老化与应用,2017(6):95-99.
- [12] 张平,张金宁,王清清,等.聚丙烯腈/氧化石墨烯复合纳米纤维的制备与性能研究[J].高分子通报,2013(7):56-61.
- [13] 王利丹,周梦娟,靳雯雯,等.碳纳米纤维纱的制备及表征[J].上海纺织科技,2015(10):76-78.

(上接第 49 页)

- [5] 杨娟,曹叶青,胡娇.基于骑行动作分析的自行车骑行裤的优化设计[J].针织工业,2013(8):50-53.
- [6] 王露.运动装设计创新[M].北京:中国轻工业出版社,2008.
- [7] 肖红.服装卫生舒适与应用[M].上海:东华大学出版社,2009.

- [8] 张谦.滑雪服曲线设计研究[D].北京:北京服装学院,2010.
- [9] 张文斌,方方.服装人体工效学[M].上海:东华大学出版社,2015.
- [10] 张同会,冀艳波.紧身骑行服功能性设计研究进展[J].服装服饰,2017(6):51-54.