

文章编号:0253-9721(2010)07-0001-05

## 醇处理对静电纺 MWNTs/丝素/聚酰胺 复合纤维性能的影响

徐安长, 张露, 潘志娟

(苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215021)

**摘要** 醇蒸汽对改善静电纺纤维的结构与性能具有重要作用。采用静电纺丝的方法制备了 MWNTs/丝素/聚酰胺 6/66 复合纤维毡,并用无水乙醇蒸汽对其处理。研究发现,碳纳米管质量分数较少的试样中,纤维发生了溶胀,并粘连在一起,随着碳纳米管质量分数的增加,纤维只是发生了径向膨胀。乙醇蒸汽处理使纤维毡的结晶结构、热稳定性以及力学性能都得到了显著的提高。碳纳米管质量分数为 0.1% 时,结晶度从 55.8% 增加到 63.9%,断裂强度、初始模量以及断裂伸长分别增加了 45%、103% 和 134%。

**关键词** 多壁碳纳米管; 静电纺丝; 再生丝素; 聚酰胺 6/66; 微观结构; 力学性能  
中图分类号:TS 102.6 文献标志码:A

## Effect of ethanol vapor treatment on properties of electrospun MWNTs/silk fibroin/polyamine 6/66 fibers

XU Anchang, ZHANG Lu, PAN Zhijuan

(College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China)

**Abstract** Alcohol vapor treatment is a useful way in improving the structure and properties of electrospun nanofibers. Electrospinning was employed to produce MWNTs/silk fibroin/polyamine 6/66 composite nanofiber mat which was then treated by ethanol vapor. The results indicated that the samples with less mass fraction of MWNTs exhibited swelling and conglutination, and the fiber with greater mass fraction presented only radial expansion. The ethanol vapor treatment evidently improved the degree of crystallinity, thermal stability and mechanical properties of the electrospun nanofiber mats. After alcohol vapor treatment, the degree of crystallinity of the sample increased from 55.8% to 63.9%, and the breaking strength, initial modulus and breaking elongation increased by 45%, 103% and 134% respectively when the MWNTs mass fraction was 0.1%.

**Key words** MWNTs; electrospinning; regenerated fibroin; polyamine 6/66 copolymer; microstructure; mechanical property

静电纺丝方法是制备纳米级纤维的重要方法,适用于天然与合成高聚物。用静电纺丝方法制备的再生丝素纤维(ERS)具有良好的生物相容性和生物降解性,可作为组织工程支架、伤口包扎材料和药物释放的载体,是生物医学、电子和纺织领域中很好的代用材料。多壁碳纳米管(MWNTs)因其优异的结构、力学、化学、热学、光学以及电学性质引起了科学

家的广泛关注。当碳纳米管均匀分散于聚合物基体中时,可以达到增强聚合物基体的目的。碳纳米管对静电纺纳米纤维的力学性能以及生物相容性也具有改善作用<sup>[1-3]</sup>。

静电纺再生丝素纤维结构稳定性差,在水中会发生溶解或部分溶解,并且产生强烈的收缩<sup>[4]</sup>。在前期的研究中发现,与聚酰胺 6/66 的共混纺丝使静

收稿日期:2009-06-03 修回日期:2010-03-04

基金项目:教育部科学技术研究重点项目(2006056);江苏省自然科学基金资助项目(BK2008151)

作者简介:徐安长(1984—),男,硕士生。主要研究方向为静电纺丝技术。潘志娟,通讯作者,E-mail:zhjpan@suda.edu.cn。

电纺丝素纤维的结晶度、纤维毡的力学性能和结构稳定性都得到了很大改善<sup>[5]</sup>。有研究者通过醇溶液或醇蒸汽对试样进行处理<sup>[6-7]</sup>,以提高纤维毡的稳定性。对醇处理静电纺丝素/聚酰胺纤维毡的研究发现,乙醇的处理效果比甲醇好<sup>[5]</sup>。

本文采用静电纺丝的方法制备了 MWNTs/丝素/聚酰胺 6/66 复合纤维毡,并用无水乙醇蒸汽对其处理。研究了处理前后纤维形态、结晶度和热稳定性以及纤维毡力学性能的变化,及其与 MWNTs 质量分数的关系。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

按照文献[8]的方法自制再生丝素膜;多壁碳纳米管直径为 10~20 nm,长度为 5~15 nm,纯度大于 95%,比表面积为 40~300 m<sup>2</sup>/g;聚酰胺 6/66;88% 甲酸,65%~68% 硝酸,95%~98% 硫酸。

### 1.2 试样制备

#### 1.2.1 多壁碳纳米管的表面功能化处理

首先将 65% 硝酸和 95% 硫酸按体积比为 1:3 进行混合,然后将一定量的 MWNTs 放入其中,并进行超声波处理 4 h<sup>[9]</sup>,超声处理过的溶液用离心机沉淀<sup>[10]</sup>,使 MWNTs 从溶液中分离,最后用去离子水反复清洗 MWNTs,直到清洗液的 pH 值为 7。将经过上述表面功能化处理的 MWNTs 烘干备用。

#### 1.2.2 静电纺丝工艺

以甲酸为溶剂制备质量分数分别为 9% 和 12% 的丝素溶液、聚酰胺 6/66 溶液,并将 2 种溶液等体积混合,然后加入处理过的 MWNTs,并先用磁力搅拌器搅拌 1.5 h,再超声处理 2 h,最后再经磁力搅拌 12 h,制得 MWNTs/丝素/聚酰胺 6/66 复合纺丝液。将上述溶液在电压为 16 kV、纺丝距离为 8 cm 的条件下进行静电纺丝。

#### 1.2.3 乙醇蒸汽处理

将静电纺纳米纤维毡裁剪成 5 cm × 5 cm 的试样,放置在底部盛有无水乙醇的密闭容器中,挥发的乙醇蒸汽逐渐渗入纤维毡中。每天测量试样的尺寸,直到尺寸基本稳定后取出试样,并在空气中放置一段时间,使试样中的乙醇完全挥发后再进行结构与性能的测试。

### 1.3 结构与性能的测定

#### 1.3.1 纤维形态结构的测定

用日立 S-4700 型扫描电子显微镜观察并记录

经过喷金处理的纤维毡中纳米纤维的形态,用图像处理软件计算约 100 根纤维的直径,并计算得到平均值。

#### 1.3.2 纤维结晶度的测定

使用 X 射线衍射仪(荷兰 PANalytical 公司, X'Pert Pro MPD System)测定纤维的衍射强度曲线,衍射角范围为 10°~45°。用 Peakfit 4.1 软件对曲线进行高斯-劳伦兹峰形拟合并使  $R^2$  大于 0.998,依据结晶衍射峰的面积与拟合区面积的百分比计算得到纤维的结晶度<sup>[11]</sup>。

#### 1.3.3 纤维热学性能的测定

使用美国 PE 公司的 TG-DTA(PE-S II)在氮气流量为 20 mL/min,测试温度为 50~600 °C,升温速率为 10 °C/min 的条件下测定粉末状试样的热学性能。

#### 1.3.4 纤维毡力学性能的测定

试样在标准大气条件下平衡 24 h,用美国 Instron 3365 型电子强力仪测定其拉伸力学性能,试样尺寸为 1 mm × 10 mm,拉伸速度为 10 mm/min,初加张力为 0.1 cN,力和伸长的精度分别为 0.01 cN 和 0.01 mm,根据测定结果按下式计算断裂强度。每个试样测定 10 次,并进行统计分析。

$$\text{断裂强度} = \frac{\text{断裂强力}}{10 \times \text{面密度} \times \text{试样宽度}}$$

## 2 结果与分析

### 2.1 纤维毡的收缩性

图 1 为 MWNTs/丝素/聚酰胺复合纤维毡的外观图,颜色的变化直观地说明了 MWNTs 已经融合到复合纤维中。经过乙醇蒸汽处理之后,纤维毡的颜色没有发生显著的变化,尺寸收缩率如表 1 所示。

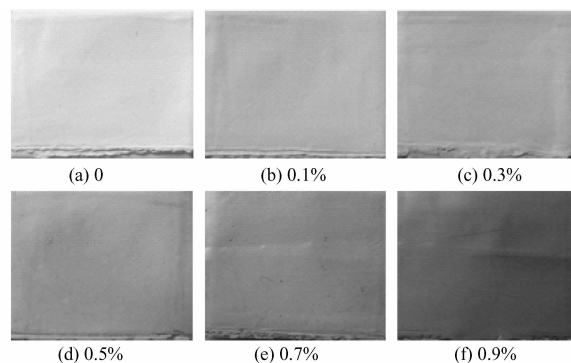


图 1 不同 MWNTs 质量分数下复合纤维毡的外观图

Fig. 1 Photos of blended fiber mats under different weight fraction of MWNTs

表 1 乙醇处理后复合纤维毡的收缩率

Tab.1 Shrinkage percentage of blended fiber mats after ethanol vapor treatment %

MWNTs 质量分数	收缩率	MWNTs 质量分数	收缩率
0.0	14	0.5	12
0.1	20	0.7	8
0.3	16	0.9	6

结果表明,少量的碳纳米管不能改善丝素/聚酰胺复合纤维的结构稳定性,只有当纺丝液中 MWNTs 的质量分数达到 0.5% 时,碳纳米管对纤维结构稳定性的作用才得到体现,并且随着 MWNTs 质量分数的增加,作用渐趋显著。

### 2.2 纤维的形态

图 2 为乙醇蒸汽处理前后 MWNTs/丝素/聚酰胺复合纤维的电镜照片。从处理后试样的电镜照片中可以看出,碳纳米管质量分数小时,纤维溶胀比较厉害,并发生了严重的粘连,当碳纳米管质量分数达到 0.3% 时,粘连现象有所缓解,当添加的碳纳米管达到 0.7% 时,纤维只是发生了膨胀,基本没有粘连现象,但是纤维的直径不均匀性增加(处理前后的纤维直径见表 2),这一结果与纤维毡的收缩情况是一致的。由此可见,一定质量分数的 MWNTs 对提高 MWNTs/丝素/聚酰胺复合纤维毡在醇蒸汽中的稳定性具有重要作用。

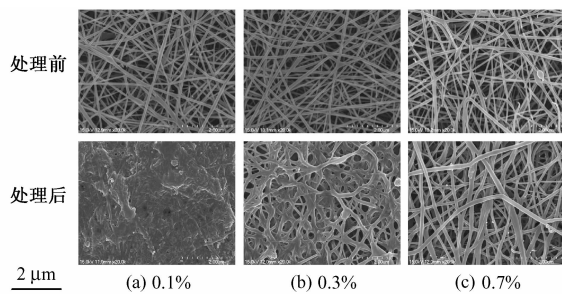


图 2 乙醇蒸汽处理前后试样的电镜照片

Fig.2 SEM photos of experimental samples before and after ethanol vapor treatment

表 2 乙醇蒸汽处理前后复合纤维的直径

Tab.2 Diameters of blended fibers before and after ethanol vapor treatment

MWNTs 质量分数/%	处理前直径/nm	处理后直径/nm
0.0	125.7 ± 32.1	
0.1	83.9 ± 18.5	
0.3	75.4 ± 15.2	
0.5	67.6 ± 15.3	83.1 ± 35.2
0.7	67.3 ± 14.2	90.2 ± 21.4
0.9	61.7 ± 12.3	95.2 ± 20.6

### 2.3 纤维的结晶结构

图 3 为乙醇蒸汽处理后 MWNTs/丝素/聚酰胺复合纤维的 X 射线衍射强度曲线图。图中显示,处理前后衍射峰的位置没有变化,在 20° 和 23° 左右有明显的结晶衍射峰,说明晶格类型没有发生改变。从图 4 所示的处理前后纤维结晶度的变化曲线中可以看出,乙醇分子使 MWNTs/丝素/聚酰胺复合纤维的结晶度有大幅度的提高,尤其是添加了碳纳米管后,提高幅度更大。碳纳米管质量分数为 0.1% 时,乙醇分子以及 MWNTs 的双重作用使纤维结构趋于完善,因而结晶度从 55.8% 增加到 63.9%。

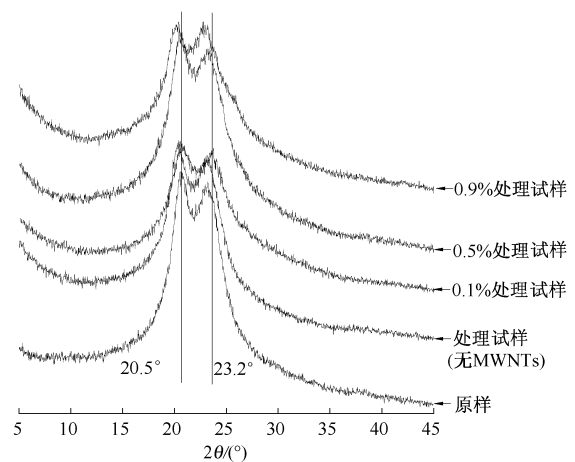


图 3 乙醇处理前后试样的 X 射线衍射强度曲线

Fig.3 X-ray diffraction intensity curves of experimental samples before and after ethanol vapor treatment

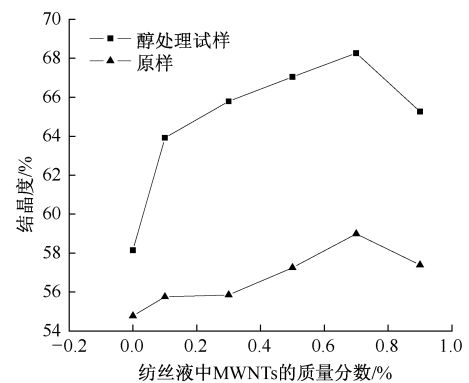


图 4 乙醇蒸汽处理前后复合纤维结晶度变化曲线

Fig.4 Crystallinity of blended fibers before and after ethanol vapor treatment

### 2.4 纤维的热学性质

表 3 示出乙醇蒸汽处理前后复合纤维的热学性能参数。

表中数据显示,乙醇蒸汽处理前后,纤维的分解

表 3 乙醇蒸汽处理前后试样的热学性能参数

Tab.3 Thermal property parameters of experimental samples before and after ethanol vapor treatment

℃

MWNTs/ %	处理 方式	第 1 分解阶段			第 2 分解阶段		
		$T_i$	$T_p$	$T_f$	$T_i$	$T_p$	$T_f$
0.0	无	270.3	298.2	347.9	347.9	397.2	462.6
0.3	无	275.4	298.3	350.9	350.9	412.3	461.7
0.7	无	276.8	306.7	349.8	349.8	418.7	461.7
0.0	乙醇处理	280.2	318.5	357.5	357.5	414.8	492.3
0.3	乙醇处理	280.7	321.7	359.3	359.3	419.8	497.5
0.7	乙醇处理	279.5	323.2	359.8	359.8	419.5	500.7

注:  $T_i$ 、 $T_p$ 、 $T_f$  分别为分解起始温度、分解速率最高时的温度和分解结束温度。

分 2 个阶段进行,但是处理后试样的分解起始温度、分解速率最大时的温度都有提高,说明乙醇蒸汽有利于提高纤维毡的热稳定性,这与结晶度的变化规律一致。

### 2.5 纤维毡的力学性能

从以上的研究中发现,乙醇蒸汽处理后,纤维发生膨胀,纤维毡结构变得紧密,纤维结晶度与热稳定性也有提高,这些结构的变化必然引起纤维毡力学性能的改变。其断裂强度变化见图 5。

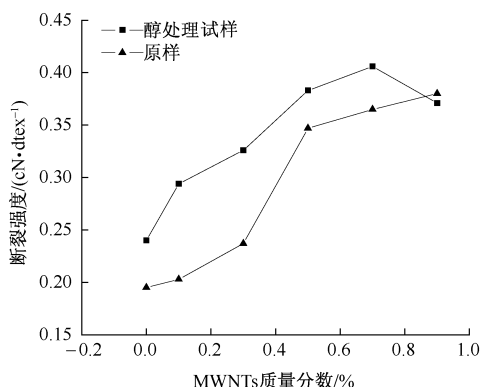


图 5 乙醇处理前后复合纤维毡的断裂强度

Fig.5 Breaking strength of blended fiber mats before and after ethanol vapor treatment

图 5 的结果表明,乙醇处理大大地提高了纤维毡的断裂强度。这是因为:一方面,处理后纤维的结晶度有明显的提高,纤维结构趋于更加稳定的状态;另一方面,处理后的纤维发生了溶胀,纤维排列的紧密度提高,并且纤维之间有粘连。这些因素都有利于增强纤维毡承受负荷的能力。在碳纳米管质量分数为 0.9% 处,断裂强度下降。这是因为碳纳米管质量分数较高而有部分团聚,造成纤维中的缺陷增多,乙醇处理又使纤维的粗细不匀率提高,另外,该试样中纤维之间的粘结较少,故纤维毡的承载能力有所下降。

图 6、7 分别示出乙醇处理前后复合纤维毡的初

始模量和断裂伸长率。可以看到,含碳纳米管的复合纤维毡的初始模量因为乙醇蒸汽处理而增大,这主要是纤维结晶度的增加、纤维膨胀、纤维排列紧密度的提高,以及纤维之间的粘结而造成的。不含 MWNTs 的纯丝素/聚酰胺复合纤维毡的初始模量反而小于原样,这可能是由丝素纤维的溶失所引起的。

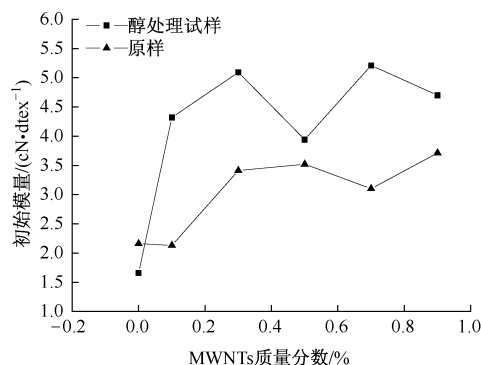


图 6 乙醇处理前后复合纤维毡的初始模量

Fig.6 Initial module of fiber mats before and after ethanol vapor treatment

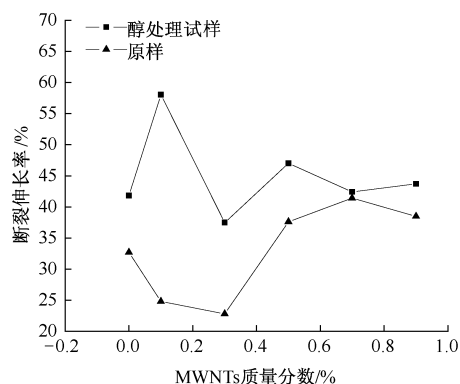


图 7 乙醇处理前后复合纤维毡的断裂伸长率

Fig.7 Breaking elongation of blended fiber mats before and after ethanol vapor treatment

乙醇处理后,试样的断裂伸长率相比于原样有增加的趋势,在 MWNTs 质量分数为 0.1% 处增加最多,0.7% 处增加最少,所有试样的断裂伸长率都在

40%以上。可见,乙醇蒸汽处理对 MWNTs/丝素/聚酰胺复合纤维毡起到了显著的增韧作用,而通常情况下,静电纺丝素纤维毡经过醇溶液处理后均会出现脆化的现象<sup>[12]</sup>。

### 3 结 论

随着碳纳米管质量分数的增加,乙醇蒸汽处理后的 MWNTs/丝素/聚酰胺复合纤维的溶胀程度和收缩程度下降;乙醇蒸汽处理后 MWNTs/丝素/聚酰胺复合纤维的结晶度和热稳定性提高,纤维毡的断裂强度、初始模量提高,断裂伸长率增大,试样的韧性显著增强。 **FZXB**

#### 参考文献:

- [ 1 ] PAN Chao, GE Liqin, GU Zhongze. Fabrication of multi-walled carbon nanotube reinforced polyelectrolyte hollow nanofibers by electrospinning [ J ]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67: 3271 - 3277.
- [ 2 ] KANG Minsung, CHEN Peng, JIN Hyoung Joon. Preparation of multiwalled carbon nanotubes incorporated silk fibroin nanofibers by electrospinning [ J ]. *Current Applied Physics*, 2009, 9: S95 - S97.
- [ 3 ] HAN Z Z, KONG H, MENG J, et al. Biological responses of endothelial cells to aligned nanofibers of MWNT/PU by electrospinning [ J ]. *IFMBE Proceeding*, 2008, 19: 194 - 197.
- [ 4 ] MIN Byungmoo, JEONG Lim, LEE Kuen Yong, et al. Regenerated silk fibroin nanofibers: water vapor-induced structural changes and their effects on the behavior of normal human cells [ J ]. *Macromol Biosci*, 2006, 6: 285 - 292.
- [ 5 ] 潘志娟,徐安长,夏艳杰. 聚酰胺含量对静电纺丝素纤维结构和性能的影响 [ J ]. *纺织学报*, 2007, 28(6): 23 - 27.
- PAN Zhijuan, XU Anchang, XIA Yanjie. Effect of polyamide on the structure and property of electrospun fibroin fiber [ J ]. *Journal of Textile Research*, 2007, 28(6): 23 - 27.
- [ 6 ] JEONG Lim, LEE Kuen Yong, LIU Ju Whan, et al. Time resolved structural investigation of regenerated silk fibroin nanofibers treated with solvent vapor [ J ]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2006, 38: 140 - 144.
- [ 7 ] 邱芯薇. 静电纺再生丝素制品的结构与性能 [ D ]. 苏州: 苏州大学, 2006: 58 - 70.
- QIU Xinwei. The structure and properties of regenerated silk products by electrospinning [ D ]. Suzhou: Soochow University, 2006: 58 - 70.
- [ 8 ] 邱芯薇,潘志娟,夏艳杰,等. 再生丝素纤维非织造织物的孔隙结构与性能 [ J ]. *丝绸*, 2007(12): 40 - 43.
- QIU Xinwei, PAN Zhijuan, XIA Yanjie, et al. Porous structure and properties of regenerated silk fibroin nonwovens [ J ]. *Silk Monthly*, 2007(12): 40 - 43.
- [ 9 ] JEONG J S, JEON S Y, LEE T Y, et al. Fabrication of MWNTs/nylon conductive composite nanofibers by electrospinning [ J ]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15: 1839 - 1843.
- [ 10 ] SHI Zujin, LIAN Yongfu, LIAO Fuhui, et al. Purification of single-wall carbon nanotubes [ J ]. *Solid State Communications*, 1999, 112: 35 - 37.
- [ 11 ] FORNES T D, PAUL D R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites [ J ]. *Polymer*, 2003, 44: 3945 - 3961.
- [ 12 ] PAN Zhijuan, QIU Xinwei, LI Chunping, et al. Electrospun regenerated silk fibroin nanofibers: the fiber diameter distributions and mechanical properties [ J ]. *Journal of Material Science and Engineering*, 2006, 24: 187 - 191.