

氧化石墨烯改性聚醚砜纤维膜的制备及性能研究

郭翠宝 李海阔 张天骄*

(北京服装学院, 北京 100029)

摘要 以聚醚砜(PES)为原料,1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶剂,氧化石墨烯(GO)为填充剂,采用静电纺丝技术成功制备 GO/PES 复合纤维膜。结果表明,当 GO 添加量为 0.2%(质量分数)时,复合纤维膜拉伸强度为 2.55MPa,弹性模量为 23.88MPa,断裂伸长率为 49.78%,电导率达到 $2.74 \times 10^{-7} \text{ S/m}$,比未添加 GO 的纤维膜提高了 4 个数量级。

关键词 聚醚砜,氧化石墨烯,静电纺丝

Study on graphene oxide modified polyethersulfone fiber membrane

Guo Cuibao Li Haikuo Zhang Tianjiao

(Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029)

Abstract The graphene oxide/polyethersulfone fiber membrane was successfully prepared by electrospinning with 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) as solvent. When graphene oxide content was 0.2%, the tensile strength of membrane was 2.55MPa, the elasticity modulus was 23.88MPa, the elongation at break was 49.78%, electrical conductivity was $2.74 \times 10^{-7} \text{ S/m}$ which was 4 orders higher than that of pure polyethersulfone fiber membrane.

Key words polyether sulfone, graphene oxide, electrospinning

静电纺丝技术是借助高压静电场使聚合物溶液带电并产生形变,使液滴表面的电荷斥力超过表面张力形成射流,溶剂挥发后固化形成聚合物纤维^[1]。该技术广泛应用于纳米纤维制备。聚醚砜(PES)是一种综合性能优良的热塑性高分子材料,其玻璃化转变温度可以达到 225℃,具有良好的化学稳定性、耐热性、耐压性以及较高的拉伸强度^[2-3],广泛应用于中水回用、污水处理、海水淡化^[4-5]和机械领域^[6-7]。虽然 PES 具有优异的物理化学性能,但在应用中仍然存在膜材料亲水性差、导电性差等缺陷。

石墨烯及氧化石墨烯(GO)具有优异的导电性能、极大的比表面积^[8-10],容易在聚合物基体中形成良好的导电网络,成为极具潜力的导电填充物^[11-13]。本研究以 GO 为填充物,利用静电纺丝技术制备 GO/PES 复合纤维膜,研究了 GO 添加量对 GO/PES 复合纤维膜形貌、力学性能以及导电性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;PES,德国 BASF;GO 分散液,厦门凯纳石墨烯技术股份有限公司。

高压静电纺丝机,北京富友马公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6360LV 型),日本电子株式会社;电子万能材料强力测试仪(5969 型),美国 Instron 公司;数字超高电阻、微电流测量仪(EST121 型),北京劳动保护科学研究所。

1.2 GO/PES 复合纤维膜的制备

以 NMP 为溶剂配制质量分数为 38% 的 PES 纺丝溶液,GO 添加量分别为 0.10%、0.20%、0.30%(wt,质量分数,下同),在电压 25kV、注射速度 2.0mL/h 条件下进行静电纺丝,制备出 GO/PES 复合纤维膜。

作者简介:郭翠宝(1992-),男,研究生,主要研究方向为高性能纤维。

联系人:张天骄(1972-),女,副教授,主要研究方向为高性能纤维。

1.3 分析与测试

(1)微观形貌观测:采用扫描电子显微镜观测GO添加量不同条件下制备的复合纤维膜的形貌,并且采用 Smile View 软件对纤维直径进行统计。

(2)力学性能测试:将纤维膜剪成 $1\text{cm} \times 5\text{cm}$ 样条,采用电子万能材料强力测试仪,在标准条件下(20°C 、相对湿度 65%)进行拉伸测试,夹具间距为 15mm ,拉伸速度为 $10\text{mm}/\text{min}$ 。

(3)导电性能测试:制备直径 100mm 左右的圆形试样,采用数字超高电阻、微电流测量仪对纤维膜的导电性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 GO 添加量对复合纤维膜形貌和纤维直径分布的影响

在 PES 质量分数为 38% 、电压为 25kV 、注射速度为 $2.0\text{mL}/\text{h}$ 、接收距离为 25cm 条件下,GO 添加量不同的 GO/PES 复合纤维膜 SEM 图见图 1。图 2 为相同条件下 GO 添加量不同的 GO/PES 复合纤维膜纤维直径分布图。结合图 1 和图 2 可以看出,未添加 GO 的 PES 纤维直径比较均匀,随着 GO 添加量的增加,出现个别较粗的纤维,并且纤维的分布变得不均匀。

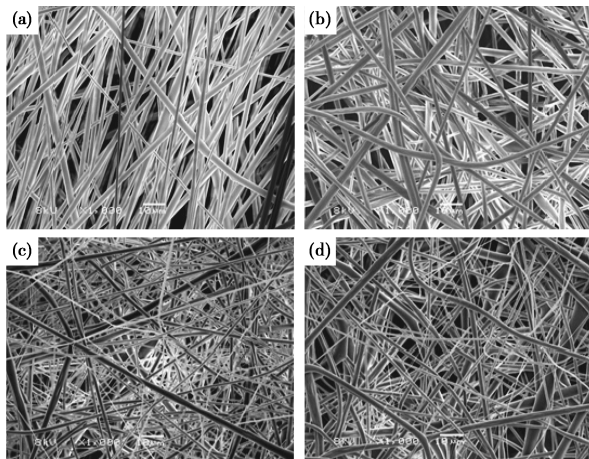


图 1 GO 添加量不同的 GO/PES 复合纤维膜 SEM 图

[(a)添加量 0%;(b)添加量 0.1%;(c)添加量 0.2%;
(d)添加量 0.3%]

表 1 为 GO 添加量不同的 GO/PES 复合纤维膜纤维平均直径。从表 1 可以看出,随着 GO 添加量的增加,PES 纤维平均直径逐渐变小,GO 添加量为 0.2% 时,纤维直径最小。原因可能是 GO 的加入可以使纺丝射流具有较高的电荷密度,从而使聚合物溶液在外加电场作用下受到更充分的拉伸,进

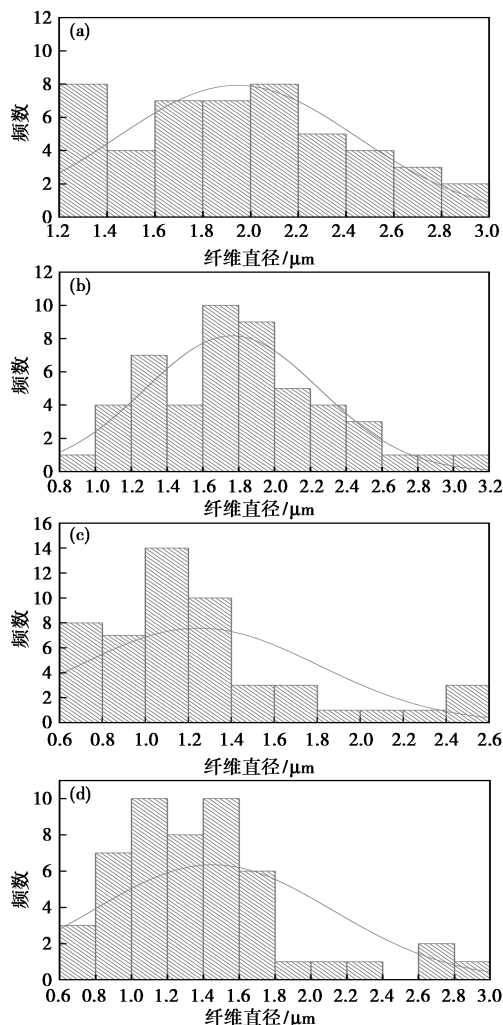


图 2 GO 添加量不同的 GO/PES 复合纤维膜纤维直径分布图

[(a)添加量 0%;(b)添加量 0.1%;(c)添加量 0.2%;
(d)添加量 0.3%]

表 1 GO 添加量不同的 GO/PES 复合纤维膜纤维平均直径

GO 添加量/%	0	0.1	0.2	0.3
纤维平均直径/ μm	1.9	1.7	1.2	1.4

而使纤维直径明显减小。而随着 GO 添加量的进一步增大,GO 在 PES 溶液中的均匀分散变得困难,还可能出现团聚现象,从而使纤维内部结构不均匀,造成纤维直径分布变宽,平均直径增大。

2.2 GO 添加量对复合纤维膜力学性能的影响

GO 添加量对 GO/PES 复合纤维膜拉伸强度、弹性模量以及断裂伸长率的影响见表 2。由表可以看出:随着 GO 添加量的增加,复合纤维膜的拉伸强度、弹性模量以及断裂伸长率均呈现先增大后减小的趋势,当 GO 添加量为 0.2% 时拉伸强度达 2.55MPa ,弹性模量为 23.88MPa ,与未添加 GO 的

纤维膜相比分别提高了 63.5%、50.2%。这是因为当 GO 添加量为 0.1% 时,纤维的平均直径减小(见表 1),单位面积内的纤维交叉点更多,纤维网状结构更加密集。同时 GO 的加入对 PES 纤维本身起到了增强的作用。综合这两方面的因素,导致添加 GO 后复合纤维膜的拉伸强度、弹性模量有所增加。随着 GO 添加量提高到 0.2%,复合纤维膜的拉伸强度、弹性模量均达到最大值。此时纤维平均直径($1.2\mu\text{m}$)较 GO 添加量为 0.1% 时($1.7\mu\text{m}$)缩小,导致相同面积下纤维网状结构相对稀疏,但随着 GO 添加量的增加,纤维本身的物理机械性能得到进一步增强,而这种增强作用在对纤维膜拉伸性能的影响中占主导地位,导致纤维膜拉伸强度、弹性模量增大。GO 添加量提高到 0.3% 时,纤维膜的拉伸强度、弹性模量都有所下降,纤维膜的拉伸强度和断裂伸长率甚至低于未添加 GO 时的拉伸强度和断裂伸长率。这可能是由于 GO 分散性变差,颗粒团聚使得纤维内部的结构均匀性受到严重影响,导致纤维膜的拉伸性能明显下降。

表 2 GO 添加量不同时 GO/PES 复合纤维膜的力学性能

GO 添加量/ %	拉伸 强度/ MPa	变异 系数/ %	弹性 模量/ MPa	变异 系数/ %	断裂 伸长率/ %	变异 系数/ %
0	1.56	10.26	15.90	16.32	33.3	41.43
0.1	1.66	9.04	20.29	41.50	39.3	7.60
0.2	2.55	12.94	23.88	49.54	49.7	13.82
0.3	1.27	5.98	22.80	13.11	12.7	9.60

2.3 GO 添加量对复合纤维膜导电性能的影响

表 3 为 GO 添加量不同的 GO/PES 复合纤维膜的导电性能。由表 3 可以看出,当 GO 添加量为 0.2% 时,GO/PES 复合纤维膜的电导率达到 $2.74 \times 10^{-7} \text{ S/m}$ 。与未添加 GO 的纤维膜相比,复合纤维膜的电导率提高了 4 个数量级,纤维膜的导电性能得到明显的改善。这是因为当 GO 在纤维膜中连续且均匀分散时,由于其自身良好的导电性,可

表 3 GO 添加量不同的 GO/PES 复合纤维膜导电性能

GO 添加量/ %	表面电阻率/ Ω	体积电阻率/ $(\Omega \cdot \text{m})$	电导率/ $(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$
0	4.16×10^{13}	9.50×10^{10}	1.05×10^{-11}
0.1	3.26×10^{13}	2.25×10^{13}	9.10×10^{-14}
0.2	9.40×10^6	9.62×10^6	2.74×10^{-7}
0.3	2.09×10^{14}	1.93×10^{13}	1.29×10^{-14}

明显改善共混纤维膜的导电性能,使其电导率增大。而随着 GO 添加量的提高,产生团聚时 GO 在纤维内部呈不规则、不连续的分散状态,无法形成连续的电通路,则无法有效改善纤维膜的导电性能。

3 结论

(1)利用静电纺丝技术成功制备出 GO/PES 复合纤维膜,SEM 分析表明复合纤维膜的形貌均匀。

(2)GO 添加量为 0.2% 时,复合纤维膜的力学性能明显提高,拉伸强度增加 63.5%,弹性模量增加 50.2%;复合纤维膜电导率从 $1.05 \times 10^{-11} \text{ S/m}$ 提高到 $2.74 \times 10^{-7} \text{ S/m}$,提高了 4 个数量级,导电性能得到明显改善。

参考文献

- [1] 师奇松,于建香,顾克壮,等.静电纺丝技术及其应用[J].化学世界,2005,46(5):313-316.
- [2] 王德禧.聚苯硫醚的特性及应用[J].塑料,2002,31(2):34-38.
- [3] 张马亮,李振环,张磊,等.聚苯硫醚合成技术及其应用[J].合成纤维工业,2012,35(3):40-43.
- [4] 于焱,王海涛,杜启云,等.聚醚砜中空纤维膜工艺研究的进展[J].天津工业大学学报,2008,27(3):100-104.
- [5] 李冰冰,许振良,郑忠生,等.PDMS/PES 中空纤维渗透汽化复合膜的制备[J].膜科学与技术,2009,29(5):29-33.
- [6] 刘金刚,范琳,杨士勇.特种工程塑料市场与应用[J].合成树脂及塑料,2005,22(6):67-70.
- [7] 马海松.聚醚砜材料的性能及其在汽车上的应用[J].汽车工艺与材料,2005(11):38-40.
- [8] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696):666-669.
- [9] Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites[J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(26):3842-3844.
- [10] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene[J]. Nature, 2005, 438(7065):197-200.
- [11] 陈建剑,俞科静,钱坤,等.石墨烯改性环氧树脂/碳纤维复合材料拉伸性能的研究[J].化工新材料,2012,40(9):63-65.
- [12] 尹尚兵.石墨烯/聚醚砜导电复合材料的制备及性能研究[D].长春:吉林大学,2012.
- [13] 陈智明,林起浪,蔡秋红,等.氧化石墨烯/双马来酰亚胺树脂纳米复合材料的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2012,28(11):169-171.

收稿日期:2017-09-24

修稿日期:2018-10-21