

文章编号:0253-9721(2011)08-0007-05

多壁碳纳米管调控聚乳酸-乙醇酸共聚物 超细纤维的结构与性能

肖红伟¹, 李 妮¹, 谢军军², 熊 杰¹

(1. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018;

2. 杭州师范大学附属医院, 浙江 杭州 310036)

摘 要 通过超声处理,将改性后的多壁碳纳米管与聚乳酸-乙醇酸共聚物制成共混纺丝液。将该纺丝液进行静电纺丝即可制备多壁碳纳米管/聚乳酸-乙醇酸共聚物复合超细纤维,并用场发射扫描电镜(FE-SEM)、差热分析(DSC)、热重分析(TGA)、多功能拉伸仪和透射电镜(TEM)对超细纤维的表面形貌、热性能、力学性能和多壁碳纳米管的分散及取向进行测试。结果表明:多壁碳纳米管的加入能够使纤维直径减小,热稳定性提高;当多壁碳纳米管质量分数为 0.5% 时,其在纤维内部分散、取向及增强效果均达到最佳。

关键词 多壁碳纳米管; 聚乳酸-乙醇酸共聚物; 静电纺丝; 超细纤维

中图分类号:TB 332 文献标志码:A

Structure and properties of poly(lactide-co-glycolide) ultrafine fibers adjusted and controlled by multi-walled carbon nanotubes

XIAO Hongwei¹, LI Ni¹, XIE Junjun², XIONG Jie¹

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China; 2. Affiliated Hospital of

Hangzhou Normal University, Hangzhou, Zhejiang 310036, China)

Abstract The blend solutions consisted of modified multi-walled carbon nanotubes(MWNTs) and poly(lactide-co-glycolide)(PLGA) were prepared by ultrasonic processing. MWNTs/PLGA composite ultrafine fibers were prepared by electrospinning the blend solutions. The surface morphology, thermal properties, mechanical properties of the fibers and the dispersion and orientation of MWNTs were examined by field emission scanning electron microscope(FE-SEM), differential scanning calorimetry(DSC), thermogravimetry analysis(TGA), multi-purpose tensile tester and transmission electron microscopy(TEM). The results show that the fiber diameter decreases and the thermal stability improves significantly with the addition of MWNTs, and when MWNTs mass fraction is 0.5%, the dispersion, orientation and reinforcing effect of MWNTs in fibers are optimum.

Key words MWNTs; PLGA; electrospinning; ultrafine fiber

组织工程支架能够为细胞提供一个生存的三维空间,有利于细胞获得充足的养分进行气体交换,并且能排除废物使细胞按照预先设计的三维支架生长

与分化,进而形成细胞与三维支架的复合体。聚乳酸-乙醇酸共聚物(PLGA)由于具有良好的生物相容性和生物降解性,已广泛应用于外科缝线、移植材

收稿日期:2010-08-28 修回日期:2010-11-09

基金项目:973 计划前期研究课题(2008CB617506);浙江省自然科学基金重点项目(Z4100798);长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0654);杭州市卫生科技计划项目(2009A013)

作者简介:肖红伟(1985—),男,硕士生。研究方向为纳米纤维及其复合材料。熊杰,通信作者,E-mail:jxiong@zstu.edu.cn。

料、药物载体与组织工程支架材料,但与天然细胞外基质(ECM)相比力学性能较弱,表面亲水性差,细胞吸附能力较弱,缺少细胞识别位点^[1-2]。

多壁碳纳米管(MWNTs)由于具有极大的比表面积,质轻、高强度、高模量、导电性、热稳定性好,这些优异的特性使有关它的研究越来越广泛,其中最主要的一项就是将它做为增强填料复合到聚合物基质中以构建高强度复合材料。为达到碳纳米管在聚合物基质中好的取向效果,通常采用的方法有机械拉伸、磁场诱导、液晶诱导和静电纺丝法等^[3]。其中,静电纺丝法简便易行,能很好地引导碳纳米管沿纤维轴向排列。

本文利用静电纺丝法将表面功能化的 MWNTs 复合到 PLGA 超细纤维中,并对 MWNTs/PLGA 超细纤维进行结构与性能表征,旨在找出 MWNTs 的最佳质量分数以提高 PLGA 聚合物在组织工程学上的潜在应用价值。

1 实验部分

1.1 实验原料

PLGA(LA与GA共聚比例为75:25)分子质量为10万,黏度范围为0.15~3.0 dL/g(济南岱罡生物材料有限公司);六氟异丙醇(HFIP,盐城冬阳生物制品有限公司,分析纯);MWNTs(Arkema公司,法国)。

1.2 试样制备

1.2.1 MWNTs的表面功能化处理

为提高 MWNTs 与 PLGA 之间的界面结合力,通常对 MWNTs 进行功能化处理使其表面接枝功能性基团。本文为在 MWNTs 表面引入羟基和羧基,首先将 MWNTs 加入体积比为 1:1 的浓硫酸与浓硝酸混合溶液中,加热油浴至沸腾,连续反应 10 min,冷却,再反复用去离子水洗涤直到 pH 值达到 7 为止,然后进行超速离心处理,在 80 °C 下烘干备用。

1.2.2 MWNTs/PLGA 超细纤维的制备

将定量的功能化 MWNTs 加入六氟异丙醇溶剂中,超声处理 2 h 形成 MWNTs 悬浮液,再将 PLGA 溶入含有 MWNTs 的六氟异丙醇溶剂中以配成质量分数为 10% 的纺丝液,其中 MWNTs 所占聚合物基质的质量分数控制为 0、0.1%、0.5%、1.0% 和 1.5%。磁力搅拌 12 h,随后将 MWNTs/PLGA 混合液再超声处理 2 h。在纺丝电压为 15 kV、纺丝速率为 0.6 mL/h、纺丝距离为 12 cm 的条件下制备复合超细纤维,随后在真空干燥箱中干燥 24 h 备用。

1.3 结构与性能测试

用日立 S4800 场发射扫描电镜(FE-SEM)对 MWNTs/PLGA 超细纤维的表面形貌进行分析并用 Image-Pro Plus 图像分析软件测量超细纤维的平均直径;在 200 kV 测试电压条件下用 JEM2100 透射电镜(TEM)分析 MWNTs 在纤维内部的分布情况;用 Pyris Diamond DSC 和 TGA(Perkin Elmer,美国)测定膜状试样的热性能,氮气氛围下的测试温度范围分别为 40~80 °C 和 30~600 °C,升温速率为 2 °C/min 和 10 °C/min;用 KES-G1 型多功能拉伸仪(日本 Kato-Tech 公司)测定复合纤维膜的力学性能,其中拉伸试样制成 0.5 cm × 4 cm 大小,夹持距离、拉伸速率分别控制在 2 cm 和 0.1 cm/s。

2 结果与讨论

2.1 MWNTs/PLGA 表面形貌与直径分析

图 1 为静电纺 MWNTs/PLGA 超细纤维的 FE-SEM 照片。可以看出 MWNTs 的加入对纤维形貌产生明显影响,具体表现为纤维直径减小。用 Image-Pro Plus 图像分析软件测得,与纯 PLGA 纳米纤维相比,当加入 0.1% 的 MWNTs 后平均直径由 1 043 nm 降到 596 nm,如图 2 所示。这是由于表面功能化的 MWNTs 极性较高,当它添加到 PLGA 纺丝液中时能够提高纺丝液的电导率,增加喷射流的电荷密度,在外加电场中会使单位长度的流体束受到的电场力增大而减小纤维直径。文献^[4-5]报道中也有类似的研究结果。继续增加 MWNTs 用量,纤维直径减小趋势减弱,这可能由于 MWNTs 加入会引起溶液黏度增加所致。

对比图 1(a)、(e) 可以发现,加入 MWNTs 的纤维表面光洁度降低。由于 MWNTs 本身的特殊性,使得分散在纤维表面的 MWNTs 在纤维成型过程中并不会完全沿纤维轴向伸展排列,而是在其端部产生弯曲卷绕形成突起,分散在纤维表面的弯曲型 MWNTs 就会影响到纤维的表面形貌;MWNTs 的团聚现象也是纤维表面突起形成的原因之一,如图 1(d)、(e) 所示。

2.2 PLGA 纤维内 MWNTs 的分散及排列

由透射电镜图(见图 3)可以看出,利用静电纺丝法能很好地将 MWNTs 包裹在纤维内部。从图 3(a)、(b) 看出,当 MWNTs 质量分数小时,在纤维成型过程中能很好地分散并沿纤维轴向排列。这可能是由于:静电纺丝时在高压电场作用下纺丝液在喷丝口处形成泰勒锥,借助于“汇流”作用

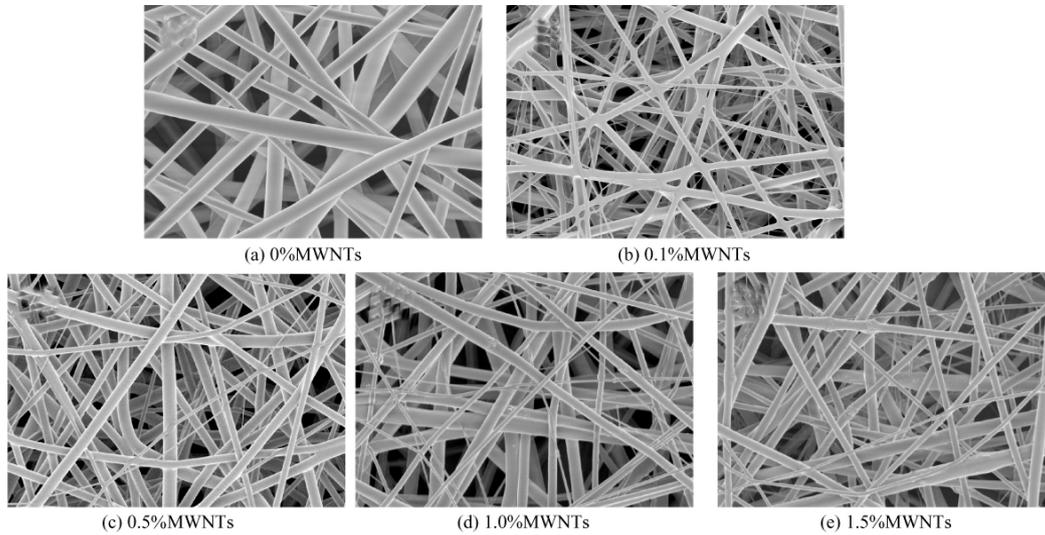


图 1 静电纺 MWNTs/PLGA 超细纤维的 FE-SEM 照片 (× 5 000)

Fig. 1 FE-SEM images of electrospun MWNTs/PLGA ultrafine fibers

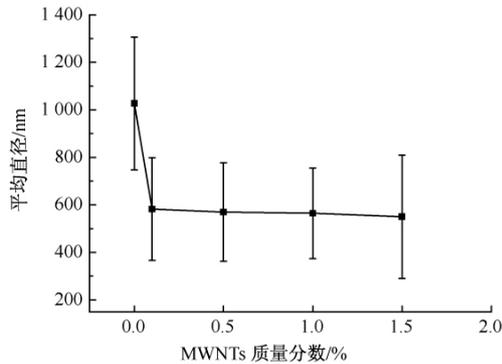


图 2 不同质量分数 MWNTs/PLGA 超细纤维的平均直径

Fig. 2 Average diameters of PLGA ultrafine fibers with different MWNTs contents

MWNTs 在纤维中沿纤维轴向取向,即“流驱动取向”;在纤维成型阶段,复合喷射流会受到外加电场牵伸力,这种力传递到 MWNTs 就会使其沿纤维轴向一起被拉伸。Salalhaetal 等^[6]通过模型解释了利用静电纺丝技术制备 CNTs/聚合物复合纳米纤维的原理。研究表明,无规分散在纺丝液中的 SWNTs 在静电纺丝过程中能够在液流喷嘴处沿射流方向进行取向。继续提高 MWNTs 质量分数到 1% 时发现, MWNTs 由于分散变得困难,相互之间会通过范德华力发生缠绕聚集。当 MWNTs 质量分数达到 1.5% 时聚集现象更为明显,如图 3 (c)、(d) (标注区域) 所示。

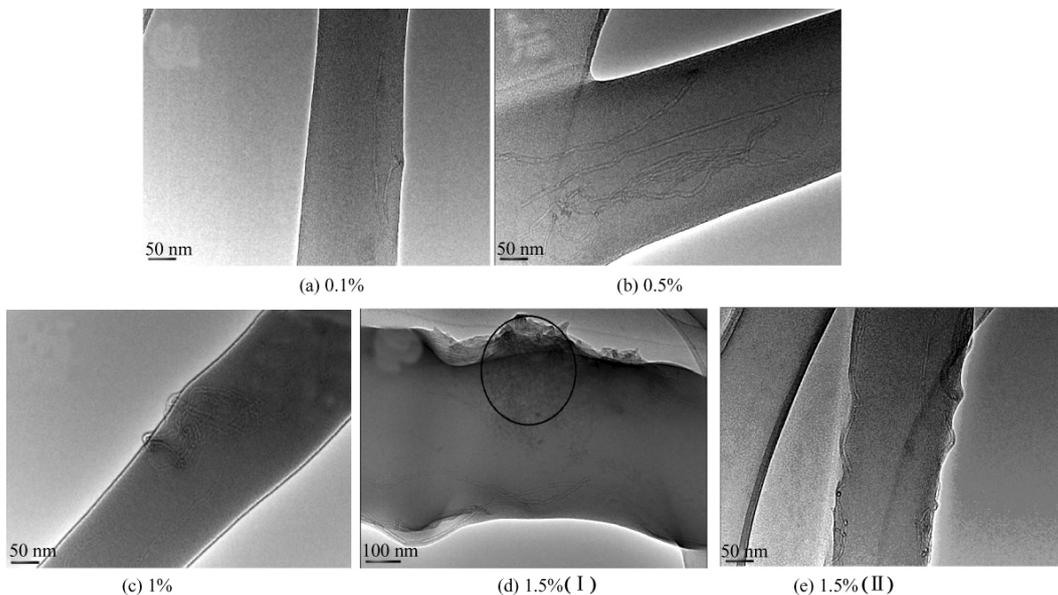
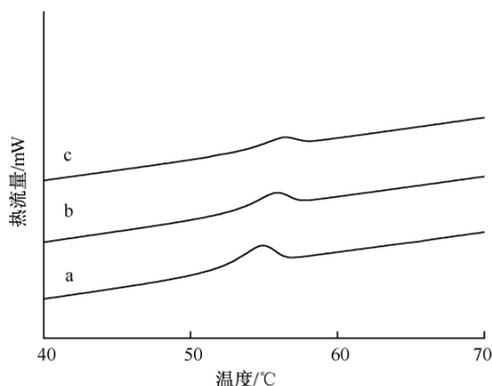


图 3 静电纺 MWNTs/PLGA 超细纤维的透射电镜照片

Fig. 3 TEM images of electrospun MWNTs/PLGA ultrafine fibers

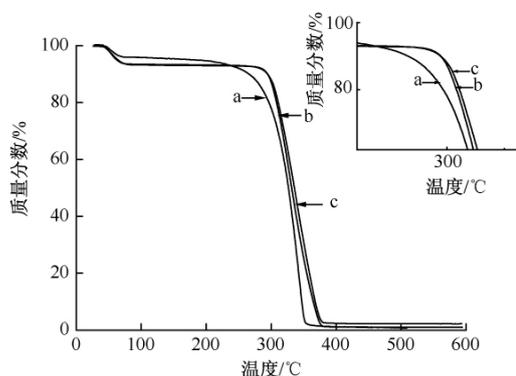
2.3 MWNTs/PLGA 超细纤维的热性能

图 4 示出不同质量分数 MWNTs/PLGA 超细纤维的 DSC 曲线。其中 a 是纯 PLGA 曲线,相应的玻璃化温度为 54.8 °C,当在纤维中加入质量分数分别为 0.5% 和 1.0% 的 MWNTs 时相应的玻璃化温度分别提高到 55.9 °C 和 56.4 °C,如曲线 b、c 所示。结果表明 MWNTs 的加入能够提高静电纺 PLGA 超细纤维的玻璃化温度。这是由于功能化的 MWNTs 表面存在大量的羟基和羧基,这些基团将会与 PLGA 分子发生相互作用形成化学键,这样就会在聚合物内部出现大量的交联点从而限制了分子链的运动,导致 MWNTs/PLGA 超细纤维玻璃化温度提高。



注: a、b、c 中 MWNTs 质量分数分别为 0、0.5%、1.0%。
图 4 静电纺 MWNTs/PLGA 超细纤维的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC thermograms of electrospun MWNTs/PLGA ultrafine fibers

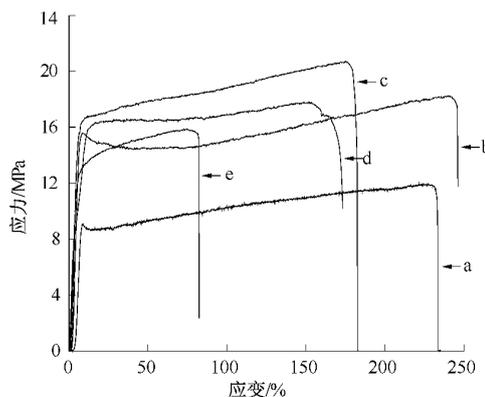
PLGA 和 MWNTs/PLGA 超细纤维的热分解曲线如图 5 所示。分析 TGA 曲线可知,当 MWNTs 质量分数分别为 0%、0.1% 和 1.0% 时复合纤维膜的起始分解温度相应为 234、287 和 296 °C;残余量为 80% 时对应的分解温度分别为 296、308 和 311 °C,这些结果表明 MWNTs 的加入可以提高超细纤维的热稳定性。导致纤维热稳定性提高的原因包括以下几个方面: 1) 导热性好的 MWNTs 复合到聚合物中能提高 MWNTs/PLGA 超细纤维的热传导效率,有利于热量的扩散,避免因局部过热导致聚合物提前分解^[7]; 2) “栅栏效应”,MWNTs 能够吸收大量的热并能阻碍 PLGA 分解产物的传输,在一定程度上推迟分解过程^[8]; 3) MWNTs 表面羟基和羧基等活性基团的存在能够在热降解过程中捕获自由基从而延缓分解过程^[9]。此外,从热重分析数据上还可以发现,向 PLGA 中加入微量的 MWNTs 即可显著提高聚合物的热稳定性。



注: a、b、c 中 MWNTs 质量分数分别为 0、0.1%、1.0%。
图 5 静电纺 MWNTs/PLGA 超细纤维的 TGA 曲线
Fig. 5 TGA curves of electrospun MWNTs/PLGA ultrafine fibers

2.4 MWNTs/PLGA 超细纤维膜的力学性能

图 6 示出 MWNTs 增强 PLGA 的应力-应变曲线。由曲线 a、b 及表 1 数据对比发现,当 MWNTs 加入量极少时即可起到明显的增强效果,继续增加质量分数到 0.5% 时断裂应力可达 21.5 MPa,弹性模量也由 110.3 MPa 提高到 399.6 MPa。这主要是由于当 MWNTs 质量分数较小时,通过超声振荡可达到良好的分散效果,在静电纺丝过程中 MWNTs 被包裹在纤维内部并沿轴向排列起到增强作用;另外, MWNTs 的酸化处理使其表面接枝功能性基团,提高了 MWNTs 与聚合物之间的界面结合力,这对增强效果的实施也起到积极作用。



注: a、b、c、d、e 中 MWNTs 质量分数分别为 0、0.1%、0.5%、1.0%、1.5%。
图 6 静电纺 MWNTs/PLGA 超细纤维膜的应力-应变曲线
Fig. 6 Stress-strain curves of electrospun MWNTs/PLGA ultrafine fibrous membranes

MWNTs 的增强行为可分 2 个阶段实施,首先聚合物基体在拉伸初期会产生许多银纹承载能量,如果银纹扩展过快就会导致裂缝产生,不利于材料承

受更大的应力。虽然 MWNTs 的存在不会阻止银纹的发展,但线性排列在银纹区的 MWNTs 可以吸收额外的能量从而使基体银纹扩展受钝化,更有利于基体承受更大的拉伸强度。其次随拉伸强度的进一步提高,一旦银纹区的微纤断裂,MWNTs 就会取代其位置承受能量,MWNTs 通过与聚合物产生界面结合进一步会将能量转移至 MWNTs-聚合物界面^[10]。因此,聚合物基体中 MWNTs 的分散、取向及与基体的界面结合对其增强作用的发挥起着至关重要的作用。

继续增加 MWNTs 的质量分数至 1% 和 1.5% 时,复合纤维膜的应力与弹性模量连续降低,这主要是由 MWNTs 分散变得困难所致。因为 MWNTs 间的相互缠绕集聚会造成其与聚合物基质间的界面缺陷增多,应力集中现象明显,微裂纹更易发展为宏观开裂,导致复合材料力学性能降低^[11]。加入 MWNTs 会降低复合材料的断裂伸长率,主要是由于被包裹在聚合物基质中的 MWNTs 与聚合物大分子发生相互作用,在拉伸过程中这种相互作用将会限制聚合物分子链的运动。

表 1 静电纺 MWNTs/PLGA 超细纤维膜的力学性能($n=5$)

Tab.1 Mechanical properties of electrospun MWNTs/PLGA ultrafine fibrous membranes($n=5$)

MWNTs 质量分数 / %	断裂强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弹性模量 / MPa
0	11.9	234	110.3
0.1	18.2	240	270.1
0.5	21.5	182	399.6
1.0	16.9	143	380.0
1.5	15.7	83	259.7

3 结 论

采用静电纺丝法成功制备了 MWNTs/PLGA 超细纤维,并可以使包裹在纤维内部的 MWNTs 沿纤维轴向排列。添加 MWNTs 后纤维表面光滑度降低,直径减小。热性能分析结果表明,MWNTs 的加入可提高超细纤维的玻璃化温度及热稳定性。当 MWNTs 质量分数为 0.5% 时其在超细纤维中的增强效果达到最佳。 FZXB

参考文献:

- [1] LU L C, YASZEMSKI M J, MIKOS A G. Poly(lactide-co-glycolide)/hydroxyapatite delivery of BMP-2-producing cells: a regional gene therapy approach to bone regeneration [J]. *Biomaterials*, 2001, 22: 1271-1277.
- [2] WEN F, CHANG S, TOH Y C, et al. Development of poly(lactic-co-glycolic acid)-collagen scaffolds for tissue engineering [J]. *Mater Sci Eng C*, 2007, 27: 285-292.
- [3] XIE X L, MAI Y W, ZHOU X P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review [J]. *Materials Science and Engineering*, 2005, 49: 89-112.
- [4] CHEN H P, LIU Z, CEBE P. Chain confinement in electrospun nanofibers of PET with carbon nanotubes [J]. *Polymer*, 2009, 50: 872-880.
- [5] LEE B H J, YOON O J, KIM D H, et al. Neurite outgrowth on nanocomposite scaffolds synthesized from PLGA and carboxylated carbon [J]. *Advanced Biomaterials*, 2009, 11: 261-266.
- [6] SALALHA W, DROR Y, KHALFIN R L, et al. Single-walled carbon nanotubes embedded in oriented polymeric nanofibers by electrospinning [J]. *Langmuir*, 2004, 20: 9852-9855.
- [7] MONIRUZZAMAN M, WINEY K I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes [J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 5194-5205.
- [8] WU D F, WU L, ZHANG M, et al. Viscoelasticity and thermal stability of polylactide composites with various functionalized carbon nanotubes [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93: 1577-1584.
- [9] BARUS S, ZANETTI M, BRACCO P, et al. Influence of MWCNT morphology on dispersion and thermal properties of polyethylene nanocomposites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(5): 756-762.
- [10] YE H H, LAM H, TITCHENAL N, et al. Reinforcement and rupture behavior of carbon nanotubes-polymer nanofibers [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(10): 1775-1777.
- [11] SALVETAT J P, BRIGGS A D, BONARD J M, et al. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes [J]. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 944-947.