

文章编号: 1671-0444(2014)06-0723-05

## 导电型静电纺纳米纤维的制备及其表征

宋 炜, 张建光, 莫秀梅

(东华大学 化学化工与生物工程学院, 上海 201620)

**摘要:** 以六氟异丙醇(HFIP)为溶剂, 乳酸己内酯共聚物(P(LLA-CL))掺杂聚苯胺(PANi)和樟脑磺酸(CPSA)作材料, 采用静电纺技术制备导电型纳米纤维膜, 并对其纤维的物理学特征进行表征. 通过控制导电材料的添加量, 探究纳米纤维直径和电导率的变化. 研究表明: P(LLA-CL)纳米纤维分布均匀表面光滑, 添加聚苯胺的纳米纤维直径变粗, 电导率增大.

**关键词:** 静电纺; 纳米纤维; 乳酸己内酯共聚物 P(LLA-CL); 聚苯胺; 导电材料

**中图分类号:** R 318.08

**文献标志码:** A

## Preparation and Characterization of Conductivity Type Electrospun Nanofibers

SONG Wei, ZHANG Jian-guang, MO Xiu-mei

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Poly(L-lactide-co-e-caprolactone) (P(LLA-CL)) doped polyaniline (PANi) and camphor sulfonic acid (CPSA) was electrospun in the hexafluoroisopropanol (HFIP). The physical features of nanofibers were investigated. By controlling the addition amount of the conductive material, the variation of nanofiber diameter and the conductivity was explored. Research showed that P(LLA-CL) nanofibers exhibited equal distribution and smooth structure. With the addition of the conductive material, the nanofibers diameter and conductivity increased.

**Key words:** electrospinning; nanofibers; poly(L-lactide-co-e-caprolactone) (P(LLA-CL)); polyaniline; conductive material

周围神经缺损的治疗一直是临床工作中的一个难题,也是神经外科领域的研究热点. 目前对于小范围的神经缺损, 治疗方法是直接进行神经断裂端无张力缝合, 而对于较大范围的缺损, 则应用自体神经移植方法, 但以上两种治疗结果并不理想, 且存在很大的缺陷<sup>[1]</sup>. 近年来, 随着社会工业生产机械化程度的提高和交通事业的发展, 人体周围神经损伤的发生率呈大幅度上升的趋势, 同时由于人们生活水平的提高, 对疾病治疗效果的要求也在提高, 因此, 对

周围神经缺损的修复治疗尤为急迫和重要. 随着生物工程技术的发展, 文献[2]已应用组织工程构建了人工神经导管, 许多新型材料的开发为修复长段神经缺损提供了新的思路和方法.

静电纺技术能够得到连续纳米纤维, 是能够工业化生产的有效方法之一, 静电纺纳米纤维具有优异的生物学性能. 乳酸己内酯共聚物(P(LLA-CL))具有良好的生物相容性和细胞相容性, 无毒无刺激, 具有很好的可控降解性. 用这种可降解生

收稿日期: 2014-09-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31271035)

作者简介: 宋 炜(1989—), 女, 山东烟台人, 硕士研究生, 研究方向为新型生物医用材料. E-mail: 2697346127@qq.com

莫秀梅(联系人), 女, 教授, E-mail: xmm@dhu.edu.cn

物材料制成的导管可在体内降解,无需二次手术取出<sup>[3]</sup>,同时避免了使用非生物降解导管时可能出现的神经压迫和长期异物反应等问题.将有机导体改造成具有导电性的神经导管,成为近期研究的热点之一.

有机导体包括聚苯胺(PANi)、聚吡咯、碳纳米管、石墨烯及其氧化物等.聚苯胺因具有较高的电导率、原料便宜、稳定性好等特点,是目前研究及应用意义最大的导电聚合物<sup>[4]</sup>.掺杂是赋予聚苯胺高电导率的有效方法,目前主要采用无机酸掺杂,但无机酸的稳定性差,掺杂后使聚苯胺的溶解性下降,不利于其进一步研究.而有机酸樟脑磺酸(CPSA)稳定性较好<sup>[5]</sup>,含有极性基团和非极性基团,可使聚苯胺获得较高的电导率的同时,溶解性得到改善.因此,本文以 P(LLA-CL)作为主要材料,掺杂聚苯胺和樟脑磺酸,构建导电型纳米纤维薄膜,并对其物理学特征进行表征.

## 1 材料和方法

### 1.1 试验材料及仪器

原料:P(LLA-CL),  $m(\text{LA}):m(\text{CL})=50:50$ ,分子质量为 300 kDa,日本 GUNZE 有限公司;PANi, Alfa Aesar 公司;CPSA, SIGMA-ALDRICH 公司.

试剂:六氟异丙醇(HFIP),上海达瑞精细化学品有限公司.

仪器:电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司);85-2 型恒温磁力搅拌器(上海禾汽仪器有限公司);光学显微镜(上海长方光学仪器有限公司);静电纺丝装置(自制);高压静电发生器(上海仰光电子科技有限公司);倒置荧光显微镜(Olympus);MK3 型酶标仪(热电仪器有限公司);单箱型二氧化碳培养箱;JSM-6360 型扫描电子显微镜(SEM,日本 JEOL 公司);电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);NEXUS-670 型傅里叶变换红外-拉曼光谱仪(美国 Nicolet 公司).

### 1.2 试验

#### 1.2.1 纺丝液的制备

将称量好的 P(LLA-CL)固体溶于 HFIP 溶液中,同时加入 PANi 和 CPSA,在室温条件下充分搅拌 12 h,充分溶解制得 P(LLA-CL)质量浓度为 80 mg/mL 的纺丝溶液.本试验设置试验对照组,通过添加不同质量的导电材料与不添加导电材料的 P(LLA-CL)进行比较,检测导电材料不同的添加量对材料物理性能的影响,每组配制溶液体积为 5 mL,分别添加不同质量的导电材料,其中每组中

PANi 和 CPSA 的添加量相等<sup>[6]</sup>,具体配比参数如表 1 所示.

表 1 静电纺丝液配比参数

Table 1 Parameters of electrospun spinning dope

样品编号	P(LLA-CL) 质量/mg	CPSA 质量/mg	PANi 质量/mg
1#	400	0	0
2#	400	20	20
3#	400	40	40
4#	400	60	60
5#	400	80	80

#### 1.2.2 静电纺纳米纤维的制备

高压静电纺丝装置主要由 3 部分组成:高压静电发生器、恒速微量注射系统、旋转收集系统.高压电源输出电压为 12 kV,恒速微量注射系统由推进器和注射器构成,试验使用针头孔径为  $d=12\text{ mm}$ ,纺丝液体积为 3 mL,注射器流速为 1 mL/h,旋转收集装置卷绕速度为 2 000 r/min,接收距离均为 12 cm,采用包有铝箔的滚轴收集纳米纤维.

### 1.3 扫描电子显微镜测试

选取纯 P(LLA-CL)溶液纺得的纳米纤维膜以及添加导电材料的 P(LLA-CL)溶液纺得的纳米纤维膜,制取样品,分别对 5 种样品进行喷金处理 30 s,采用扫描电子显微镜对纳米纤维膜的表面进行观察.

### 1.4 材料的导电性测试

取静电纺纳米纤维膜,制取长、宽各为 1 cm 的正方形样品,每组分别制取 3 个样品,用千分尺测得其厚度,用于电导率的计算.测试每组样品的电导率,记录得到的数据,分析其电导率与导电材料添加量的关系.

### 1.5 纳米纤维红外检测

选取制得的纳米纤维膜,测试其红外光线吸收情况,得到材料的特征吸收峰,而 P(LLA-CL)、聚苯胺和樟脑磺酸各自有其独特的吸收峰值,从而判断不同样品中是否含有聚苯胺,结合其他测试数据判断材料是否从非导电材料转变为导电材料.

## 2 结果与讨论

### 2.1 静电纺纳米纤维膜直观图和 SEM 图分析

图 1 和 2 分别为纳米纤维膜的直观图和纤维表面形态 SEM 图.由图 1(a)可知,纯 P(LLA-CL)静电纺的纳米纤维膜为白色膜片.聚苯胺的颜色为深蓝色,添加聚苯胺溶液静电纺出的纳米纤维颜色均

变暗(如图 1(b)~1(e)),随着聚苯胺添加量的增加,纳米纤维的颜色由浅绿色渐变为墨绿色,颜色越来越深.这表明 P(LLA-CL)/PANi 和 P(LLA-CL)溶于 HFIP,静电纺形成流畅的纳米纤维,没有明显的块状突起的粗糙表面,纳米纤维随机分布形成连通孔隙.由图 2 可知,添加了聚苯胺的试验组,其纳米纤维的直径明显比纯 P(LLA-CL)对照组的直径略粗一些.与图 2(a)~2(d)中散乱分布的纳米纤维不同,图 2(e)中纳米纤维具有一定的取向性,其原因可能是由于本组设置的收集装置接收纳米纤维的转速为 3 000 r/min,比其他组(2 000 r/min)快.

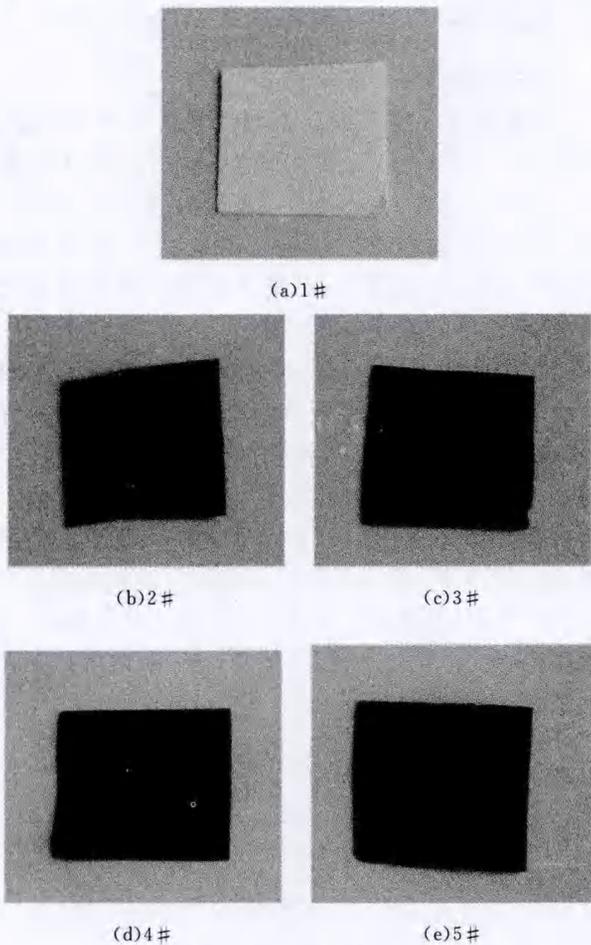
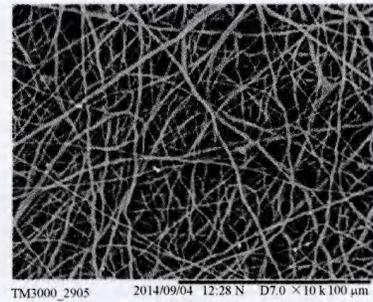
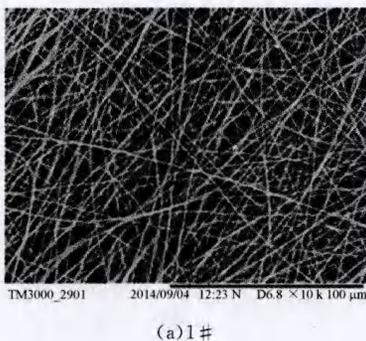
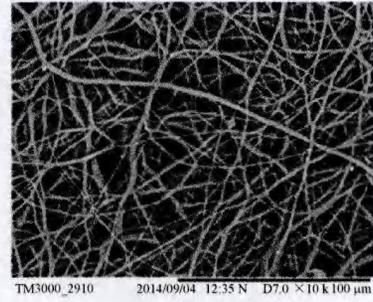


图 1 纳米纤维膜直观图

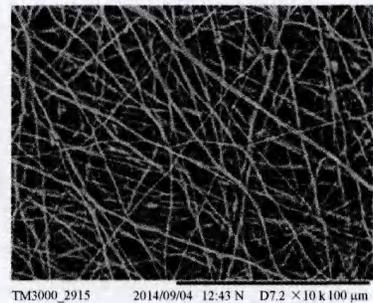
Fig. 1 Nanofiber membrane intuitive graph



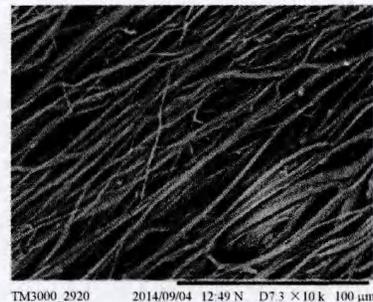
(b)2#



(c)3#



(d)4#



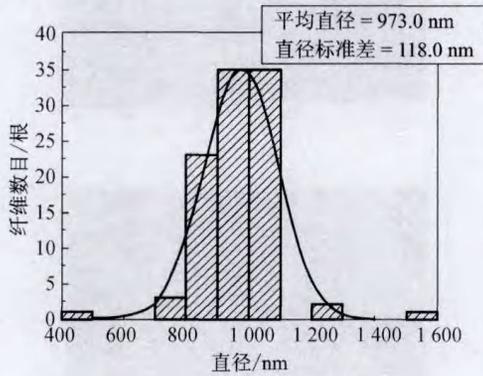
(e)5#

图 2 纤维表面形态电镜图(×1 000)

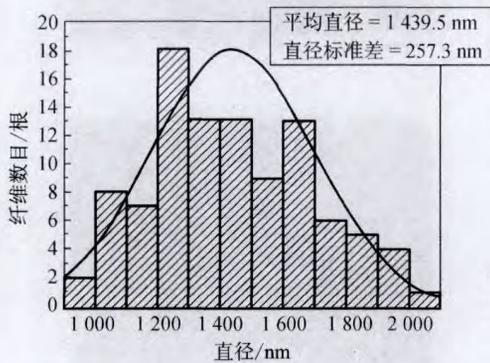
Fig. 2 Nanofiber surface morphology SEM image(×1 000)

随机测取 5 种样品中各 100 根纳米纤维的直径,分析纤维直径分布,如图 3 所示.由图 3 可知,5 种样品的纤维直径主要分布在(973.0±118.0), (1 439.5±257.3), (1 470.2±254.5), (1 360.4±203.5)和(1 389.8±359.2)nm,表明樟脑磺酸和聚苯胺的添加,明显增加了纳米纤维的直径;添加聚苯胺的 4 组样品平均纤维直径基本一致,说明聚苯胺

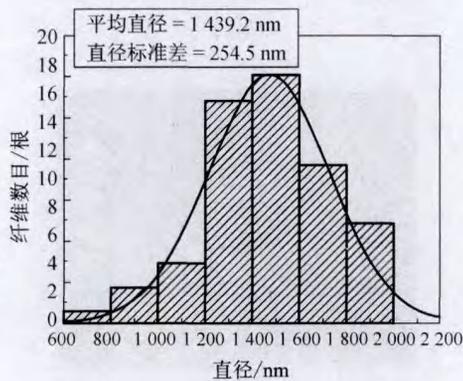
的添加量对纳米纤维直径的影响不大. 文献[7-9]研究表明, 控制聚苯胺添加量在 0~80 mg, 聚苯胺可以与 P(LLA-CL) 以及溶剂很好地融合, 纺出直径均匀的纳米纤维.



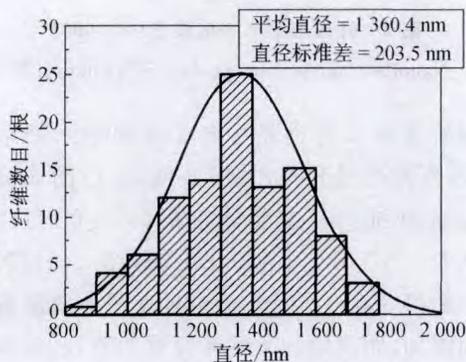
(a) 1#



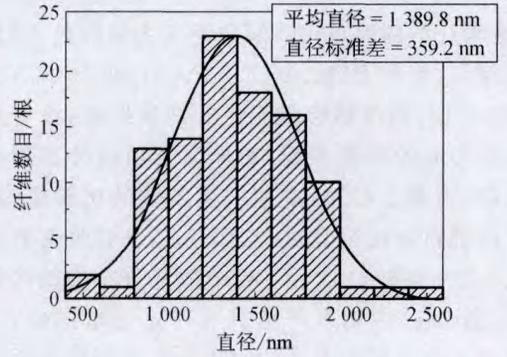
(b) 2#



(c) 3#



(d) 4#



(e) 5#

图 3 纳米纤维直径分布图

Fig. 3 Diameter distribution of electrospun nanofiber

## 2.2 纳米纤维导电性测试

5 种纳米纤维的电导率测试结果如表 2 所示, 其中纯 P(LLA-CL) 的纳米纤维材料电导率无法测出来, 2# 试样中  $m(\text{PANi}):m(\text{P}(\text{LLA-CL}))$  为 1:20, 添加聚苯胺微量, 导电性能增加很少, 也无法测到其电导率. 由表 2 可知, 随着聚苯胺添加量的增加, 纳米纤维的电导率逐渐增大.

聚苯胺本身具有微弱的导电性, 但是不稳定, 且溶解性差, 聚苯胺与樟脑磺酸混合后具有良好的导电性和溶解性. 由于有机酸樟脑磺酸稳定性较好, 含有极性基团和非极性基团, 分子尺寸较大的反离子镶嵌在聚苯胺分子链间, 减弱了聚苯胺分子链间的相互作用. 另外, 反离子的有机基团与溶剂具有强烈的极化作用, 使聚苯胺获得较高的电导率的同时, 溶解性得到改善, 与 P(LLA-CL) 一起混合纺出的纳米纤维具有一定的导电性.

表 2 纤维导电率测试

Table 2 Fiber conductivity test

样品	$m(\text{PANi}):m(\text{P}(\text{LLA-CL}))$	电导率/( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
1#	0	N/A
2#	1:20	N/A
3#	2:20	0.005 65
4#	3:20	0.426 95
5#	4:20	4.893 12

## 2.3 红外光谱图像分析

纳米纤维的红外光谱图如图 4 所示. 由图 4 可知, 5 组纳米纤维材料的红外光谱中都出现了 P(LLA-CL) 的特征伸缩峰, 即  $1757 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). 在掺杂了 CPSA-PANi 的 4 组试验组中, 其红外光谱中显示出 CPSA-PANi 的特征伸缩峰  $1581$  ( $\text{N}-\text{H}$ ) 和  $1610 \text{ cm}^{-1}$  处 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 聚苯胺整体分子骨架

振动的特征峰  $3\ 244\ \text{cm}^{-1}$  处(N—H). 红外光谱图中的特征峰很明显地反映出随着 CPSA-PANi 添加量的增加, 相应峰的强度呈现增强的现象, 说明 CPSA-PANi 能很好地溶解在 HFIP 中, 静电纺后均匀分布在纳米纤维中, 增加纳米纤维的导电性.

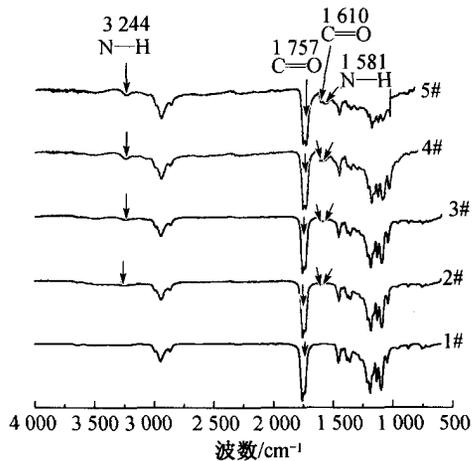


图4 纳米纤维红外光谱图  
Fig. 4 Infrared spectrum of nanofiber

### 3 结 语

本文以 P(LLA-CL) 掺杂聚苯胺和 CPSA 作材料, 采用静电纺技术成功制备导电型纳米纤维膜. SEM 结果表明复合纳米纤维呈现出光滑的纤维结构, 且随着聚苯胺添加量的增加, 纤维直径略有增加. 通过对纳米纤维膜导电性的检测发现, 随着聚苯胺添加量的增加, 纤维膜导电性能明显提高, 当添加量达到  $80\ \text{mg}$  时, 导电率高达  $4.893\ 12\ \text{S/cm}$ . 纳

米纤维红外光谱图结果中存在的 N—H 和 C=O 特征峰, 证明了聚苯胺存在复合纳米纤维膜中. 研究表明, 通过静电纺丝制备得到的复合纳米纤维具有很好的导电性, 在促进受损神经细胞的修复和生长方面具有一定的应用潜力.

### 参 考 文 献

- [1] 崔勇, 张成花, 岳伟杰, 等. 周围神经缺损的治疗进展[J]. 哈尔滨医科大学学报, 2011, 45(2): 192-194.
- [2] SHAO S, ZHOU S, LI L, et al. Osteoblast function on electrically conductive electrospun PLA/MWCNTs nanofibers[J]. Biomaterials, 2011, 32(11): 2821-2833.
- [3] SEAL B L, OTERO T C, PANITCH A. Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration[J]. Mater Sci Eng R Rep, 2001, 34: 147-230.
- [4] 袁程程, 吴广峰, 张会轩. 高电导率聚苯胺的合成[J]. 化工新型材料, 2010, 38(7): 129-132.
- [5] 刘少琼, 黄河, 熊予莹, 等. 樟脑磺酸掺杂聚苯胺的性能研究[J]. 功能材料, 2001, 32(5): 512-520.
- [6] LI M, GUO Y, WEI Y, et al. Electrospinning polyaniline-contained gelatin nanofibers for tissue engineering applications[J]. Biomaterials, 2006, 27(13): 2705-2715.
- [7] JUN I, JEONG S, SHIN H. The stimulation of myoblast differentiation by electrically conductive sub-micron fibers[J]. Biomaterials, 2009, 30(11): 2038-2047.
- [8] ZHU Y, ZHANG J, ZHENG Y, et al. Stable, superhydrophobic, and conductive polyaniline/polystyrene films for corrosive environments[J]. Advanced Functional Materials, 2006, 16(4): 568-574.
- [9] KAI D, MOLAMMA P, JINC G, et al. Biocompatibility evaluation of electrically conductive nanofibrous scaffolds for cardiac tissue engineering[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 17(1): 2305-2314.

(上接第 717 页)

- capacitive sensor for a wireless wearable breath monitoring system [C]//IEEE International Conference on Consumer Electronics, 2014: 232-233.
- [6] 刘站华. 聚苯胺/氨纶包缠纱复合导电织物的制备及其性能研究[D]. 上海: 东华大学纺织学院, 2005: 1-65.
  - [7] 郑奇标. 柔性压力感应导电织物的制备及感应性能研究[D]. 上海: 东华大学纺织学院, 2006: 1-87.
  - [8] ROSSI D D, SANTA A D, MAZZOLDI A. Dressware: Wearable piezo and thermo-resistive fabric for ergonomics and

rehabilitation [C]// Int Conf IEEE Eng Med Biol Soc. 1997: 1880-1883.

- [9] 王金凤, 龙海如. 基于导电纤维针织物的柔性传感器研究[J]. 纺织导报, 2011(5): 76-79.
- [10] RAGNAR H. Electric contacts[M]. 4th ed. Germany: Springer Verlag Berlin and Heidelberg, 1967: 7-19.
- [11] 张辉. 本征导电纤维集合体的电-力学性能及其作为应变、压力传感器的性能分析[D]. 上海: 东华大学纺织学院, 2006: 109.