

改質氧化石墨烯對聚碳酸丙烯酯與纖維素奈米纖維複合材料分散行為與熱穩定性之影響

Influence of Modified Graphene Oxide on the Dispersion Behavior and Thermal Stability of Poly(propylene carbonate) and Cellulose Nanofiber Composites

鄭銘同、林晏羽、鄭有為

Ming-Tung Cheng, Yen-Yu Lin, Yu-Wei Cheng

明志科技大學化學工程系

摘要

本研究製備改質氧化石墨烯/聚碳酸丙烯酯 (PPC)/纖維素奈米纖維複合材料，針對 PPC 熱穩定性不足及氧化石墨烯 (GO) 易團聚之問題，透過胺化 (A-GO) 與磺酸化 (S-GO) 改質以提升分散性與界面相容性。結果顯示，未改質 GO 之添加會使材料熱穩定性下降，當 GO 含量為 0.7 wt% 時，其 5% 重量損失溫度 (T_d5) 由純 PPC 之 285°C 降至 234°C；相較之下，於相同含量下，A-GO 可提升 T_d5 至 284°C，幾乎恢復至純基材水準，而 S-GO 與 A-GO 於 0.5 wt% 時分別達 273°C 與 275°C，顯示改質有效抑制熱劣化行為。形貌分析指出，隨 GO 含量增加至 0.9 wt%，團聚區尺寸明顯增大，而 S-GO 因表面帶負電荷，可有效抑制片層堆疊，使纖維直徑分布更集中且平均直徑較小。此外，在親水性方面，S-GO 於 0.5 wt% 時展現最低水接觸角，顯示其磺酸基顯著提升材料表面親水性。綜合結果顯示，磺酸化改質有助於提升分散均勻性與製程穩定性，而胺化改質則在維持高填料濃度下有效提升熱穩定性，證實透過針對性的官能基修飾，可達成調控奈米纖維微觀結構與穩定物性之目的，為開發生物可降解複合材料提供參考路徑。

關鍵詞：聚碳酸丙烯酯、奈米纖維、靜電紡絲、氧化石墨烯、纖維素

Abstract

This study develops modified graphene oxide (GO)/poly(propylene carbonate) (PPC)/cellulose nanofiber composites to address the low thermal stability of PPC and the aggregation of GO. Amination (A-GO) and sulfonation (S-GO) were employed to improve dispersion and interfacial compatibility. Thermogravimetric analysis showed that unmodified GO reduced thermal stability, with the temperature at 5% weight loss (T_d5) decreasing from 285 °C to 234 °C at 0.7 wt%. In contrast, A-GO increased T_d5 to 284 °C at the same loading, while S-GO and A-GO exhibited T_d5 values of 273 °C and 275 °C at 0.5 wt%, respectively, indicating suppression of thermal degradation. Morphological analysis revealed that GO aggregation increased with loading up to 0.9 wt%, whereas S-GO, due to electrostatic repulsion, improved dispersion and produced more uniform fibers with smaller diameters. Furthermore, S-GO exhibited the lowest water contact angle at 0.5 wt%, indicating enhanced hydrophilicity. Overall, sulfonation improves dispersion and structural uniformity, while amination preserves thermal stability at higher loadings. These results demonstrate that targeted functionalization enables effective control of nanofiber structure and thermophysical properties, providing a viable strategy for biodegradable polymer composites.

Keywords: Poly(propylene carbonate), Nanofibers, Electrospinning, Graphene oxide, Cellulose

1. 緒論

隨著環保意識提升與全球永續發展趨勢，開發具備生物可降解性之綠色材料已成為高分子科學領域的研究焦點。其中，聚碳酸丙烯酯 (Poly(propylene carbonate), PPC) 因具備優異的二氧化碳固定能力與環境友善特性，展現出取代傳統石化材料的潛力[1, 2]。然而，PPC 本身存在機械強度不足與熱穩定性較差等缺點，限制其於高性能應用領域之發展。為改善其物性，結合奈米材料形成複合系統已被證實為有效策略之一。電紡絲 (Electrospinning) 技術可製備具高孔隙率與高比表面積之奈米纖維結構，不僅有助於提升材料與外界環境之交互作用，亦可透過纖維尺度效應改善材料性能[3-6]。在此基礎上，引入具高長徑比與優異力學特性之碳基奈米材料，如氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO)，被廣泛應用於高分子複合材料中，以提升結構強度與界面性能[7]。GO 之二維片層結構與高比表面積可在基體中形成有效的應力傳遞網絡，使外加應力得以由高分子鏈段傳遞至剛性填料，進而提升整體力學性質[7, 8]。此外，GO 表面富含羥基 (-OH)、羧基 (-COOH) 及環氧基等含氧官能基，能與高分子鏈段產生氫鍵或偶極作用，增強界面黏著性並改善應力傳遞效率[9, 10]，在電紡奈米纖維系統中，這些界面作用亦有助於調控纖維內部結構排列，使纖維結構更加緻密且穩定，進一步提升材料之力學性質與熱穩定性[11]。然而，GO 片層間強烈的凡得瓦力與 π - π 作用易導致其在高分子基體中發生團聚，進而降低分散均勻性，甚至形成缺陷區域，不僅削弱應力傳遞效率，亦可能干擾高分子鏈排列並促進熱降解反應，導致材料熱穩定性下降[9]，因此如何有效調控 GO 之分散狀態與界面交互作用，成為提升複合材料性能的關鍵課題。為解決上述問題，透過化學官能基修飾以改質 GO 已被廣泛研究，不同官能基可賦予 GO 差異化的界面特性與分散行為。另一方面，纖維素 (Cellulose) 具備良好的生物相容性與熱穩定性，其表面豐富的羥基可作為界面結合位點，進一步強化複合材料之結構穩定性[12-14]，其表面豐富的羥基 (-OH) 能提供與碳基材料結合的位點，有助於建構穩定的纖維骨架[15]。

本研究擬透過化學改質手段，製備出具備不同極性官能基之功能化氧化石墨烯：磺酸化氧化石墨烯 (sulfonated graphene oxide, S-GO) [16]與胺化氧化石墨烯 (amination graphene oxide, A-GO) [17]，並將其與纖維素共同導入 PPC 基材，由電紡絲製程開發複合奈米纖維材料。研究重點在於探討不同官能基 (如磺酸基與胺基) 之化學特性對補強材分散行為的影響，以及評估不同界面作用力 (如靜電作用與氫鍵結合) 對於維持複合材料熱穩定性的作用機制。透過此改質策略，期望在維持材料生物可降解性的前提下，達成調控複合材料微觀結構與熱物性之目的，為開發高性能生物可降解複合材料提供學理參考。

2. 研究方法

2.1 藥品及溶劑

Poly(propylene carbonate) (PPC, $M_n \approx 50,000$, GPC, Cas#25511-85-7)、1,3-丙烷磺內酯 (1,3-Propane sultone, Cas#1120-71-4)、石墨粉 (Graphite, Cas#7782-42-5)、硝酸鈉 (NaNO_3 , Cas#7631-99-4)、硫酸 (H_2SO_4 , Cas#7664-93-9)、高錳酸鉀 (KMnO_4 , Cas#7722-64-7)、氨水 ($\text{NH}_3(\text{aq})$, Cas#1336-21-6)、亞硫酸氫鈉 (NaHSO_3 , Cas#7631-90-5)、氫化鈉 (NaH , Cas#7646-69-7)、四氫呋喃 (THF, Cas#109-99-9)、丙酮 (Acetone, Cas#67-64-1)、N,N-二甲基甲醯胺 (DMF, Cas#68-12-2)、N,N-二甲基乙醯胺 (DMAC, Cas#127-19-5) 及薑黃素 (Curcumin, Cas#458-37-7)。除特別說明外，所有試劑皆購自 Macron、Honeywell、ECHO 及 TCI 等廠商，並直接使用未經進一步純化。

2.2 實驗儀器

- (1) 傅立葉紅外線光譜儀 (FT-IR, Bruker ALPH2)，以 KBr 鹽片製樣，掃描32次，用於材料官能基鑑定。
- (2) X光繞射分析儀 (XRD, Panalytical Empyrean)，用於分析氧化石墨烯及其改質材料之晶體結構。
- (3) 共軛拉曼顯微鏡 (Raman, Renishaw inViaTM RL633)，用於分析材料之分子結構與振動特性。
- (4) 同軸針電紡裝置 (集廣)，用於製備奈米纖維。
- (5) 掃描電子顯微鏡 (SEM, JSM-7610FPlus)，用

於觀察奈米纖維形貌與平均直徑。

(6) 熱重分析儀 (TGA, PerkinElmer TGA8000)，升溫速率為 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，以5%重量損失定義熱分解溫度 (Td)。

(7) 超純水製造機 (Milli-Q EQ7008)，提供電阻率 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 之超純水。

(8) 紫外-可見光分光光度儀 (UV-Vis, JASCO V-730)，用於量測溶液濃度。

(9) 冷凍乾燥機 (LABTECH Hyper-HC3110)，利用昇華乾燥樣品以維持其物化性。

2.3 氧化石墨烯製備

氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO) 的合成可追溯至1898年 Staudenmaier 提出之石墨氧化法 [18]，其後 Hummers 與 Offeman 於1958年發展出效率更高且操作較安全的 Hummers 法，並成為目前最廣泛應用之製備技術 [19]。該方法透過強氧化劑在酸性環境中將石墨氧化，使層間導入含氧官能基，形成具皺摺結構且具良好水分散性的 GO。本研究採用改良 Hummers 法製備 GO。首先將 1 g 石墨粉與 1.5 g NaNO_3 混合後加入 57 mL 濃硫酸，在冰浴 ($0\text{--}20^{\circ}\text{C}$) 下攪拌，隨後加入 7.5 g KMnO_4 反應 30 分鐘。接著加入 115 mL 去離子水並升溫至 98°C 反應 15 分鐘，再以 3 wt% H_2O_2 終止反應並控制溫度低於 10°C 。其後經水洗與離心至中性 ($\text{pH} \approx 7$)，最後冷凍乾燥得到 GO (如圖1所示)。

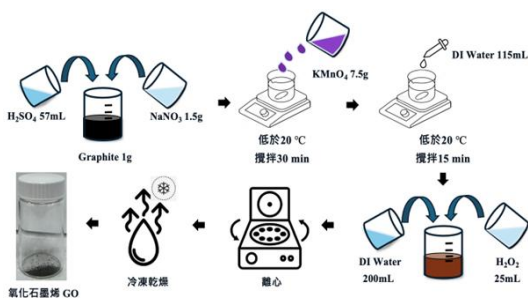


圖1 透過 Hummers 法製備氧化石墨烯之實驗步驟

2.4 磺酸化石墨烯製備

透過對氧化石墨烯 (GO) 進行磺酸基修飾，可顯著提升其水溶性與質子傳導能力，進而拓展於燃料電池膜、固體酸催化及重金屬吸附等領域之應用 [20]。相較於傳統濃硫酸磺化法，利用丙烷磺內酯 (1,3-Propane Sultone) 進行改質具備反

應條件溫和、產物穩定性高及環境友善等優勢 [21]。本研究以改良 Hummers 法合成 GO，並進一步進行磺酸化改質製備磺酸化氧化石墨烯 (S-GO)。首先，將 0.2 g GO 分散於 250 mL 無水四氫呋喃 (THF) 中，加入 1.5 g 氫化鈉 (NaH) 於 60°C 攪拌 6 小時以活化表面官能基。隨後滴加 2.0 g 丙烷磺內酯，並於 80°C 反應 24 小時，使磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 鍵結於 GO 表面。反應完成後，將產物過濾並於 3 wt% 鹽酸中處理 12 小時以去除殘餘試劑，經乙醇洗滌後於 80°C 真空乾燥 24 小時，最終獲得 S-GO (如圖2所示)。

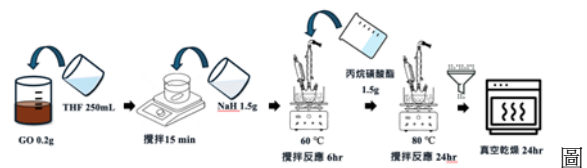


圖2 製備磺酸化石墨烯之實驗步驟

2.5 胺化石墨烯製備

胺化石墨烯 (A-GO) 係由氧化石墨烯經胺基化處理而得，可提升材料之親水性與分散性，其表面豐富的 $-\text{NH}_2$ 及 $-\text{C}-\text{N}$ 官能基亦提供良好的化學反應活性，使其能與金屬離子或功能分子形成較強鍵結，廣泛應用於電催化、生物感測及環境修復等領域 [22]。常見製備方式為將 GO 分散於溶劑中並經超音波震盪處理後，透過水熱法引入胺基官能團，以提升其界面相容性與反應活性 [17, 23]。本研究採用水熱法製備 A-GO。首先將 50 mg GO 分散於 70 mL 去離子水中，並轉移至水熱反應釜中，加入 0.85 g 胺水 (NH_3) 及 1.04 g 亞硫酸氫鈉 (NaHSO_3) 後充分混合。反應體系於 170°C 條件下反應 10 小時，以促進 GO 表面官能基改質。反應完成後冷卻至室溫，經過過濾並以去離子水洗滌 3 次去除殘留試劑，最後乾燥即可獲得胺化氧化石墨烯 (A-GO) (如圖3所示)。

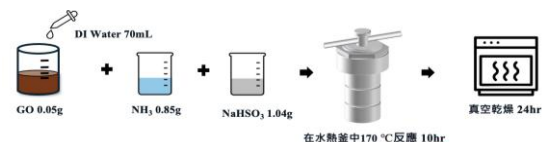


圖3 製備胺化石墨烯之實驗步驟

2.6 奈米纖維電紡絲之製備

將聚碳酸丙烯酯 (PPC) 與纖維素 (Cellulose) 分別溶解於 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc) 中，使其最終濃度為20 wt%。於室溫 (約25°C) 下磁力攪拌12小時，以確保材料完全溶解並形成均勻溶液。隨後將兩溶液混合，並持續攪拌24小時以促進 PPC 與纖維素之間的均勻分散與界面混合 (如圖4所示)。所得溶液進一步用於電紡製備奈米纖維膜，並比較不同含量 GO (表 1) 及改質 GO 對纖維形貌與性質之影響。



圖4 製備 PPC-Cellulose 及 GO PPC-Cellulose 溶液之實驗步驟

接著，將製備好的高分子溶液吸入針筒，並裝上合適尺寸的金屬針頭，將針筒垂直固定於靜電紡絲裝置上，針頭朝下，調整裝置的高壓電源，施加高電壓於針頭，並確保收集器接地，在高電場作用下，溶液從針頭噴出，形成纖維，並在靜電力的拉伸下逐漸細化，最後沉積在收集器上，相關參數如表2所示。

表1 奈米纖維複合材料之製備條件

| GO% | PPC(g) | Cellulose(g) | GO(g) | DMAc(g) |
|------|--------|--------------|-------|---------|
| 0% | 0.5 | 0.5 | 0 | 4 |
| 0.1% | 0.5 | 0.5 | 0.004 | 4 |
| 0.3% | 0.5 | 0.5 | 0.012 | 4 |
| 0.5% | 0.5 | 0.5 | 0.020 | 4 |
| 0.7% | 0.5 | 0.5 | 0.028 | 4 |
| 0.9% | 0.5 | 0.5 | 0.036 | 4 |

表2 透過靜電紡絲製備奈米纖維之參數

| 電壓 V | 溶液流速 mL/h | 紡絲結果 |
|-------|-----------|---------|
| 10000 | 0.4 | 無法紡絲 |
| 10500 | 0.4 | 無法紡絲 |
| 11000 | 0.4 | 無法紡絲 |
| 11500 | 0.4 | 無法紡絲 |
| 12000 | 0.4 | 水滴聚集於針頭 |
| 12500 | 0.4 | 紡絲線不連續 |
| 12000 | 0.3 | 水滴聚集於針頭 |
| 12000 | 0.2 | 水滴聚集於針頭 |
| 12000 | 0.1 | 正常紡絲 |

3. 結果與討論

3.1 氧化石墨烯與改質氧化石墨烯的結構鑑定

3.1.1 傅立葉轉換紅外光譜(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)分析

FT-IR 光譜結果如圖5所示，顯示石墨 (Graphite)、氧化石墨烯 (GO) 及其改質材料之官能基變化情形。石墨幾乎未出現明顯吸收峰，顯示其結構主要由 sp^2 碳原子所構成，缺乏極性官能基。相較之下，GO 於約 3320 cm^{-1} 處出現 O-H 伸縮振動峰， 1766 cm^{-1} 對應於 C=O 官能基， 1475 cm^{-1} 為 C=C 骨架振動，並於約 986 cm^{-1} 處觀察到 C-O-C 之吸收峰，顯示石墨經氧化後成功引入多種含氧官能基。經胺化處理之 A-GO 在 3378 cm^{-1} 及 1618 cm^{-1} 處分別出現 N-H 伸縮與彎曲振動峰，並於 1037 cm^{-1} 出現 C-N 特徵峰，證實胺基已成功引入至 GO 表面，且部分含氧官能基可能被取代或轉化。另一方面，S-GO 於 3405 cm^{-1} 與 1710 cm^{-1} 仍保有 O-H 與 C=O 訊號，並於約 1014 cm^{-1} 出現 S=O 特徵吸收峰，顯示含硫官能基已成功導入材料結構中。

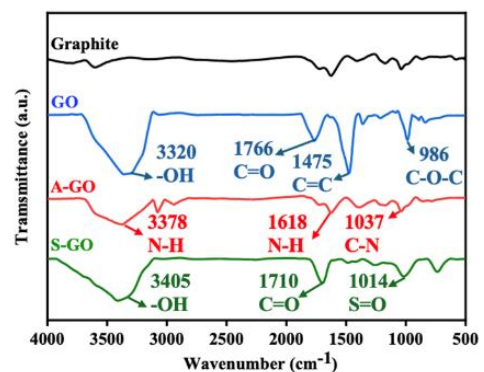


圖5 石墨、氧化石墨烯、胺化石墨烯以及磺酸氧化石墨烯的 FT-IR 光譜圖

3.1.2 X 光繞射 (X-ray diffraction, XRD) 分析

圖6顯示各樣本之 XRD 圖譜，再根據布拉格公式($d=\lambda/2\sin\theta$, $\lambda=1.5406\text{\AA}$)計算層間距 (表3)。石墨於 27.2° 具有強繞射峰 (層間距 0.328nm)；氧化後，GO 之特徵峰位移至 9.53° ，層間距大幅增至 0.927nm ，證實氧化過程中引入之含氧官能基 (如羥基、羧基及環氧基) 以及層間吸附水分子，使片層結構顯著膨脹。進一步經化學改質後，S-GO 與 A-GO 之層間距分別縮減至 0.386 nm 與 0.351 nm 。此現象主要源於改質過程中部分含氧官能基被取代或去除，並伴隨層間水分的減少，使原先撐開片層之作用降低；同時，新引入之官能基 (如胺基與磺酸基) 可與殘留官能基形成氫鍵作用，增強片層間之吸引力。此外，特別是在 A-GO 中，部分 sp^2 結構的恢復促進 $\pi-\pi$ 堆疊作用，使片層重新趨於緊密排列。雖然 A-GO 之層間距已接近石墨，但其繞射峰較為寬廣，顯示其結晶性與結構規則度仍明顯低於原始石墨。另一方面，S-GO 因磺酸基之空間位阻效應，使其結構趨於半無定形狀態。整體而言，層間距的縮減反映出材料由高度氧化膨脹狀態轉變為部分還原且重新堆疊之結構，此一變化將進一步影響其在後續靜電紡絲製程中的分散性與溶液流變行為。適度之改質有助於提升材料與高分子基材之相容性及導電性，促進纖維之形成；然而，若片層堆疊過於緊密，亦可能導致團聚現象，進而影響紡絲穩定性及最終纖維形貌之均勻性。

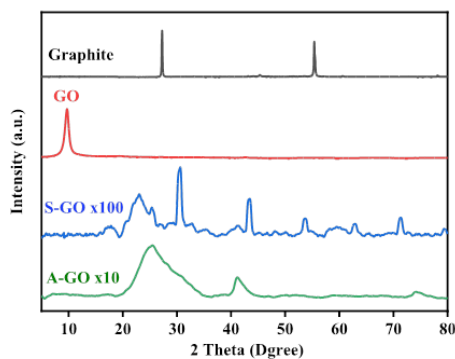


圖6 石墨、氧化石墨烯、磺酸化石墨烯及胺化石墨烯之 XRD 分析圖

表3 透過布拉格公式計算 XRD 分析圖的層間距

| 名稱 | 2 Theta (Degree) | 層間距 (nm) |
|----------|------------------|----------|
| Graphite | 27.20 | 0.328 |
| GO | 9.53 | 0.927 |
| S-GO | 23.03 | 0.386 |
| A-GO | 25.34 | 0.351 |

3.1.3 拉曼 (Raman) 光譜分析

石墨、GO、S-GO 與 A-GO 的拉曼光譜如圖7所示。碳基材料的拉曼光譜主要包含兩個特徵峰：D band (約 1350 cm^{-1}) 與 G band (約 1580 cm^{-1})。其中，D band 對應於 sp^3 缺陷結構、邊界及含氧官能基所誘導的無序振動；G band 則源自 sp^2 碳原子在六角晶格中的平面內伸縮振動。由於 I_D/I_G 強度比值反映了材料中缺陷密度與有序結構的相對比例，因此常用於評估碳材料的結構有序程度。原始石墨的光譜顯示其 I_D/I_G 值極低，證實其具有高度有序的 sp^2 結構與低缺陷密度。GO 經氧化處理後， I_D/I_G 值增加至 1.10，顯示強氧化過程在碳骨架中引入了大量含氧官能基，導致 sp^2 網絡受損並產生大量缺陷位點。在改質材料方面，S-GO 的 I_D/I_G 值為 1.02，較 GO 略微下降，這顯示磺酸化修飾過程並未對碳骨架造成額外損傷，其磺酸基可能傾向於修飾在原有的缺陷部位或官能基位點上。相較之下，A-GO 的 I_D/I_G 值顯著提升至 1.61，顯示其具有最高之缺陷密度與最低之結構有序性。這一劇烈變化除了源於胺化反應過程中，胺基與 GO 表面官能基 (如羧基、環氧基) 化學反應所引入的結構無序外，亦可能與改質後 sp^2 區域被分割成更細小的結構域 (Domains) 有關。高密度的化學修飾增加了結構的雜亂度，進而導致 D band 相對強度大幅提升，證實了胺化技術對 GO 表面性質的成功調控與高度修飾。

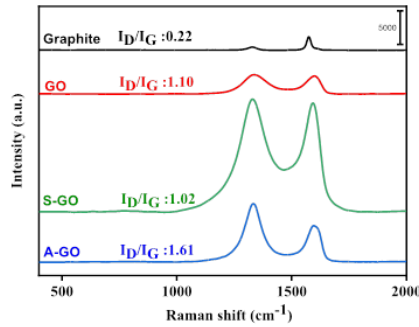


圖7 石墨、氧化石墨烯、磺酸化石墨烯及胺化石墨烯的拉曼光譜圖

3.1.4 穿透式電子顯微鏡(TEM)分析

圖8呈現了石墨及其衍生物之微觀形貌與晶體結構特徵。原始石墨在 TEM 下展現出均勻且緻密的層狀結構，其 SAED 圖像呈現清晰的點狀繞射圖案，證實其具備高度有序的六邊形晶格與優良結晶性。經氧化後，GO 片層出現明顯的褶皺與摺疊，此乃因含氧官能基的引入破壞了長程有序性並增大了層間距；其 SAED 圖案轉變為模糊的弧形或環狀，反映出氧化過程導致的結晶度下降與結構鬆散化。針對改質後的衍生物，S-GO 表現出更為膨脹且無序的片層結構，表面缺陷與孔洞顯著增多，SAED 之擴散環形繞射證實磺酸化處理進一步破壞了殘餘的結晶區，使其具備更高的表面活性與分散性。A-GO 則呈現極度褶皺與多孔特徵，顯示含氮基團的插入顯著改變了表面張力與層間交互作用；其 SAED 保留部分環狀繞射，說明在化學修飾過程中仍保有局部的結構規則性。綜上所述，從石墨的高結晶點狀繞射演變至改質後的多孔無序環狀繞射，證實了氧化與化學修飾成功賦予石墨烯衍生物更豐富的表面缺陷與化學活性位點。

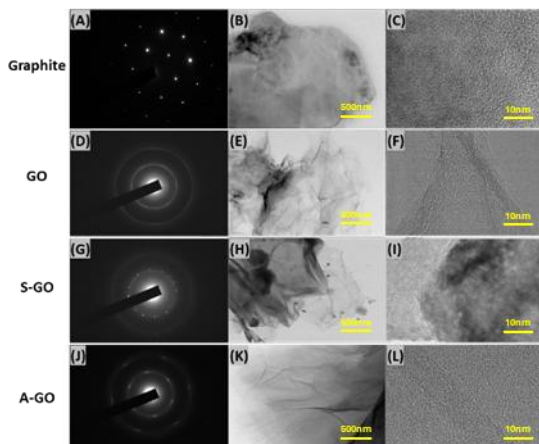


圖8 石墨、氧化石墨烯、磺酸化石墨烯及胺化石墨烯之微觀結構表徵。(A, D, G, J) 選區電子繞射圖案；(B, E, H, K) 10k 倍率 TEM 圖像；(C, F, I, L) 500k 倍率 TEM 圖像。

3.2 奈米複合材料之形貌與表面分析

圖9、圖10呈現了不同 GO 濃度對 PPC-Cellulose 奈米纖維形貌之影響。純基材纖維 (0% GO) 表面平滑且排列均勻；隨 GO 濃度由0.1%增加至0.9%，纖維中紅色圈選之 GO 聚集區數量與尺寸均顯著上升，證實 GO 已成功嵌入纖維結構中。根據直徑統計結果，團聚區域之平均直徑遠大於未團聚區域，反映出高濃度下 GO 片層的堆疊會直接導致纖維局部直徑增加。

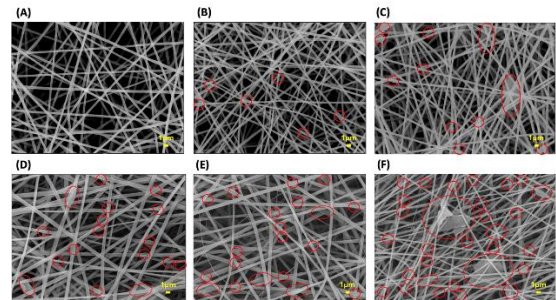


圖9 (A) 0%, (B) 0.1%, (C) 0.3%, (D) 0.5%, (E) 0.7%, (F) 0.9% GO PPC-Cellulose 之 SEM 圖

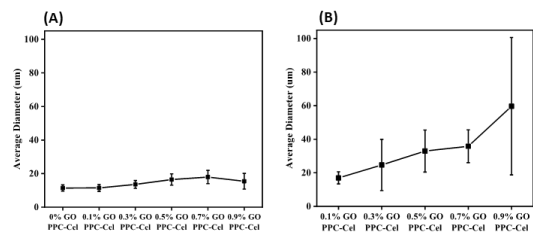


圖10 不同 GO 含量之 PPC-Cellulose 奈米纖維 (A)GO 未團聚部分的平均直徑 (B)GO 團聚部分的平均直徑

進一步比較不同改質 GO 對纖維分布之影響 (圖11、圖12)，結果顯示 S-GO 纖維之直徑顯著較細且分布最為集中。此現象主因於磺酸基 (-SO₃H) 在溶液中易解離並賦予片層高密度負電荷，藉由靜電排斥作用有效抑制 GO 堆疊，提升了溶液的穩定性與分散性，有利於電紡過程中紡絲流的均勻拉伸。相較之下，未改質 GO 與 A-GO 缺乏強大的電性屏障，易產生片層團聚，導致纖維直徑較粗且均一性較差。綜上所述，S-GO 的磺酸化修飾能有效優化電紡製程，使奈米纖維結構

更趨細緻與均一。

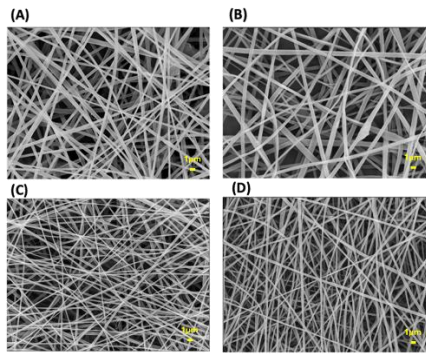


圖11 (A) 0.5% A-GO、(B)0.7% A-GO、(C)0.5% S-GO、(D)0.7% S-GO、PPC-Cellulose 之 SEM 圖

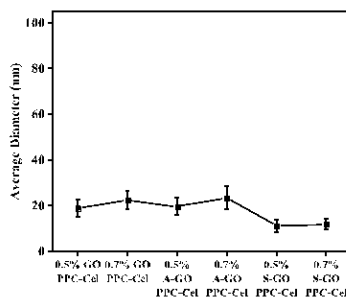


圖12 0.5% GO、0.7% GO、0.5% A-GO、0.7% A-GO、0.5% S-GO 及 0.7% S-GO PPC-Cellulose 之平均直徑

3.3 奈米纖維的親疏水性分析

圖13呈現了不同 GO 含量及改質衍生物對奈米纖維膜親水性的影響。實驗結果顯示，當 GO 含量由0%增至0.3%時，水接觸角略有下降，證實 GO 的親水官能基初期有助於提升纖維表面之親水特質。然而，隨含量進一步增至0.5%以上，接觸角並未持續線性遞減，此現象主因於電紡製程中，高濃度 GO 導致纖維直徑不均與表面粗糙度增加，物理形貌的改變抵銷了部分化學親水性的貢獻。在改質衍生物的對比中，S-GO 展現了最佳的親水表現（特別是在0.7%含量下水接觸角最低），反映出磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）的高極性能顯著強化纖維膜的表面親水力。相較之下，A-GO 雖然含有親水性胺基（ $-\text{NH}_2$ ），但其易與纖維素分子間形成氫鍵作用，限制了其與水分子的結合能力；且 A-GO 在0.7%高含量下接觸角顯著回升，顯示其在纖維表面的分散狀態對親水效果有更複雜的影響。綜上所述，纖維膜的親水性能是由官能基

極性與製程所致的表面形貌共同決定，其中 S-GO 的改質效果最為顯著。

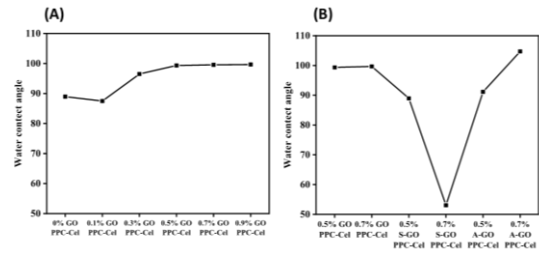


圖13 (A)不同 GO 含量之 GO PPC-Cellulose 的水接觸角。(B)0.5% GO、0.7% GO、0.5% S-GO、0.7% S-GO、0.5% A-GO 及 0.7% A-GO PPC-Cellulose 的水接觸角

3.4 奈米複合材料之熱穩定性

圖14與表4顯示了不同 GO 含量對 PPC-Cellulose 奈米纖維膜熱穩定性的影響。純基材之分解起始溫度（ T_{d5} ）為 285°C ，摻雜 GO 後 T_{d5} 隨濃度增加而下降，並於0.7%時降至最低（ 234°C ）。此趨勢反映出低含量 GO 會破壞纖維鏈間的結晶性與排列，導致熱分解提前；而在 0.7% 高濃度下，GO 片層因嚴重團聚形成結構薄弱環節，成為熱裂解的起始點。值得注意的是，當濃度增至0.9%時， T_{d5} 略微回升，推測是高含量片層形成了局部物理屏障，減緩了熱分解速率。

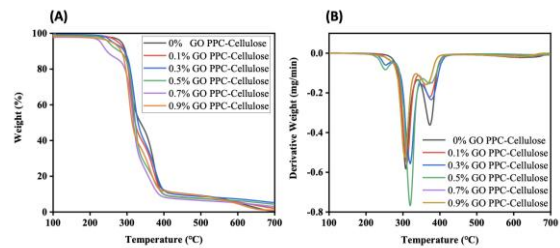


圖 14 不同 GO 含量之 GO PPC-Cellulose 的(A)TGA 圖;(B)DTG 圖

表 4 不同 GO 含量之 GO PPC-Cellulose 重量損失達 5% 時之分解起始溫度

| Sample | T_{d5} ($^\circ\text{C}$) |
|-----------------------|-------------------------------|
| 0% PPC-Cellulose | 285 |
| 0.1% GO PPC-Cellulose | 278 |
| 0.3% GO PPC-Cellulose | 262 |
| 0.5% GO PPC-Cellulose | 250 |
| 0.7% GO PPC-Cellulose | 234 |
| 0.9% GO PPC-Cellulose | 260 |

針對改質衍生物的對比（圖15、圖16與表

5), S-GO 與 A-GO 在相同濃度下均表現出優於未改質 GO 的熱穩定性。在 0.5% 含量時, S-GO 與 A-GO 之 T_{d5} 分別提升至 273°C 與 275°C; 當濃度升至 0.7% 時, A-GO 更展現出高達 284°C 的熱穩定性, 幾乎與純基材相當。這歸因於胺基 (A-GO) 與磺酸基 (S-GO) 能與纖維素鏈段形成強大的氫鍵或靜電作用, 改善界面相容性並抑制熱裂解。實驗結果證實, 透過化學改質能有效解決 GO 易團聚的問題, 使奈米纖維膜即使在高摻雜濃度下, 仍能藉由優異的分散性維持良好的熱性能。

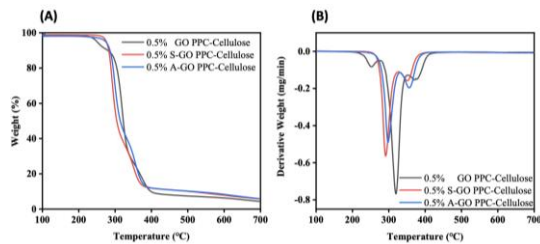


圖 15 0.5% GO、0.5% S-GO 及 0.5% A-GO PPC-Cellulose 的(A)TGA 圖與 (B)DTG 圖

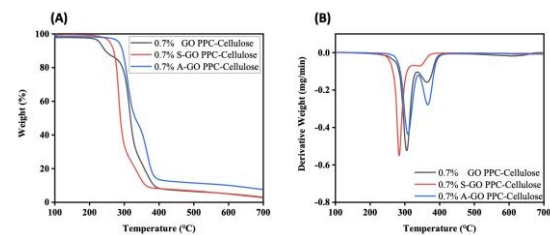


圖 16 0.7% GO、0.7% S-GO 及 0.7% A-GO PPC-Cellulose 的(A)TGA 圖;(B)DTG 圖

表5 GO、S-GO 及 A-GO PPC-Cellulose 在 0.5% 和 0.7% 的重量損失達 5% 時之分解起始溫度

| Sample | T_{d5} (°C) |
|-------------------------|---------------|
| 0.5% GO PPC-Cellulose | 250 |
| 0.5% S-GO PPC-Cellulose | 273 |
| 0.5% A-GO PPC-Cellulose | 275 |
| 0.7% GO PPC-Cellulose | 234 |
| 0.7% S-GO PPC-Cellulose | 259 |
| 0.7% A-GO PPC-Cellulose | 284 |

4. 結論

本研究成功開發出改質氧化石墨烯/聚碳酸丙烯酯/纖維素奈米纖維複合材料, 並證實不同官能基改質技術能針對性地優化複合材料之物性。聚碳酸丙烯酯雖具備環保優勢, 但其熱穩定性易

受填料團聚影響而大幅下降, 本研究透過磺酸化與胺化改質技術, 分別在製程形貌與熱性質穩定上取得了顯著進展。在微觀結構優化方面, 磺酸化氧化石墨烯憑藉其表面強極性官能基產生的靜電排斥作用, 顯著改善了原始氧化石墨烯易團聚的問題, 提升了分散均勻度與纖維均一性, 為材料提供了穩定的加工品質。而在熱穩定性調控方面, 胺化氧化石墨烯展現了良好的結構穩定效果, 其核心價值在於透過胺基與纖維素鏈段間的界面交互作用建立穩定平台, 有效緩解了碳基填料在高濃度下引發的熱劣化副作用。綜上所述, 磺酸化氧化石墨烯有助於提升製程的分散品質, 而胺化氧化石墨烯則提供了維持熱穩定性與未來進一步功能化應用的潛力, 兩者共同為開發高性能、多功能的生物可降解複合載體材料提供了具參考價值的改質經驗。未來可進一步結合不同官能基之協同改質策略, 或導入多功能奈米填料, 以同時強化材料之機械性質、導電性與環境穩定性。此外, 此類複合奈米纖維材料在綠色包裝材料、環境污染物吸附、感測元件及生物醫學支架等領域具有潛在應用價值。

5. 參考文獻

- [1] G. A. Luinstra and E. Borchardt, "Material properties of poly (propylene carbonates)," in *Synthetic biodegradable polymers*: Springer, 2011, pp. 29-48.
- [2] X. Li *et al.*, "Research and application of polypropylene carbonate composite materials: A review," *Polymers*, vol. 14, no. 11, p. 2159, 2022.
- [3] X. Jing, H.-Y. Mi, J. Peng, X.-F. Peng, and L.-S. Turng, "Electrospun aligned poly (propylene carbonate) microfibers with chitosan nanofibers as tissue engineering scaffolds," *Carbohydrate polymers*, vol. 117, pp. 941-949, 2015.
- [4] Y. Wang *et al.*, "Biocompatibility evaluation of electrospun aligned poly (propylene carbonate) nanofibrous scaffolds with peripheral nerve tissues and cells in vitro,"

- Chinese Medical Journal*, vol. 124, no. 15, pp. 2361-2366, 2011.
- [5] N. Bhardwaj and S. C. Kundu, "Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique," *Biotechnology advances*, vol. 28, no. 3, pp. 325-347, 2010.
- [6] T. J. Sill and H. A. Von Recum, "Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering," *Biomaterials*, vol. 29, no. 13, pp. 1989-2006, 2008.
- [7] H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, "Graphene/polymer nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 43, no. 16, pp. 6515-6530, 2010.
- [8] B. Li, P. Zhang, J. Shi, and Z. Shi, "Photocatalyzed Covalent Interfacial Modification of Sulfhydryl-Modified Graphene Oxide for Enhanced Mechanical and Anti-Aging Natural Rubber Composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 143, no. 4, p. e58065, 2026.
- [9] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, and J. H. Lee, "Recent advances in graphene based polymer composites," *Progress in polymer science*, vol. 35, no. 11, pp. 1350-1375, 2010.
- [10] M. Arefkhani, H. Jozemajidi, A. Babaei, and P. Dadashi, "Sustainable poly(lactic acid) nanocomposites with chitosan-functionalized graphene oxide: Enhanced interfacial bonding and material performance," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 330, p. 148258, 2025.
- [11] J. Reif, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, and N. Koratkar, "Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content," *ACS nano*, vol. 3, no. 12, pp. 3884-3890, 2009.
- [12] J. Phiri, L.-S. Johansson, P. Gane, and T. C. Maloney, "Co-exfoliation and fabrication of graphene based microfibrillated cellulose composites—mechanical and thermal stability and functional conductive properties," *Nanoscale*, vol. 10, no. 20, pp. 9569-9582, 2018.
- [13] H. Seddiqi *et al.*, "Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications," *Cellulose*, vol. 28, no. 4, pp. 1893-1931, 2021.
- [14] M. Guo, Y. Duan, Z. Li, R. Liu, C. Qin, and Q. Li, "Role of silane compatibilization on cellulose nanofiber reinforced poly (lactic acid) (PLA) composites with superior mechanical properties, thermal stability, and tunable degradation rates," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 297, p. 139836, 2025.
- [15] M. W. Frey, "Electrospinning cellulose and cellulose derivatives," *Polymer Reviews*, vol. 48, no. 2, pp. 378-391, 2008.
- [16] Y. Heo, H. Im, and J. Kim, "The effect of sulfonated graphene oxide on Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) membrane for direct methanol fuel cells," *Journal of membrane science*, vol. 425, pp. 11-22, 2013.
- [17] A. Navaee and A. Salimi, "Efficient amine functionalization of graphene oxide through the Bucherer reaction: an extraordinary metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction," *Rsc Advances*, vol. 5, no. 74, pp. 59874-59880, 2015.
- [18] L. Staudenmaier, "Verfahren zur darstellung der graphitsäure," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 31, no. 2, pp. 1481-1487, 1898.
- [19] W. S. Hummers Jr and R. E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide," *Journal of the american chemical society*, vol. 80, no. 6, pp. 1339-1339, 1958.
- [20] C. T. Lim, "Nanofiber technology: current status and emerging developments," *Progress in polymer science*, vol. 70, pp. 1-17, 2017.
- [21] Y. Xu, L. Zhao, H. Bai, W. Hong, C. Li, and

- G. Shi, "Chemically converted graphene induced molecular flattening of 5, 10, 15, 20-tetrakis (1-methyl-4-pyridinio) porphyrin and its application for optical detection of cadmium (II) ions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 37, pp. 13490-13497, 2009.
- [22] S. Park and R. S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes," *Nature nanotechnology*, vol. 5, no. 4, p. 309, 2010.
- [23] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, and P. M. Ajayan, "New insights into the structure and reduction of graphite oxide," *Nature chemistry*, vol. 1, no. 5, pp. 403-408, 2009.