

聚酰亚胺纳米纤维膜的制备和力学性能研究

王敏超^a, 熊 杰^{a,b}

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

摘 要: 利用静电纺丝制备聚酰亚胺纳米纤维膜。探讨纺丝温度和电纺液浓度对纤维形貌的影响及热处理对聚酰亚胺纳米纤维膜力学性能的影响。利用 FE-SEM、FT-IR、TG 和 XRD 对不同的聚酰亚胺纳米纤维的形貌及结构进行表征;利用单轴力学拉伸仪对电纺聚酰亚胺纳米纤维膜的力学性能进行测试。结果表明:纺丝温度为 $(65 \pm 3)^{\circ}\text{C}$, 电纺液质量分数为 18% 时, 所得的聚酰亚胺纳米纤维形貌较好;一定程度的高温热处理有利于聚酰亚胺纤维结晶结构的完善, 当热处理温度为 150°C 时, 纳米纤维膜的最大拉伸应力和最大拉伸应变较高, 分别为 17.6 MPa 和 76.0%。

关键词: 静电纺丝; 聚酰亚胺; 热处理; 力学性能

中图分类号: TQ342.8

文献标志码: A

0 引 言

聚酰亚胺(PI)是一种耐热的高分子材料,有热塑性聚酰亚胺和热固性聚酰亚胺两种。热塑性聚酰亚胺的长期使用温度一般可以在 $-240 \sim 260^{\circ}\text{C}$, 热固性聚酰亚胺一般可以在 300°C 以上^[1-2]。聚酰亚胺的力学性能、耐溶剂性能和耐热性能优异^[3-4], 广泛应用于渗透汽化和高温过滤方面^[5-7]。Ohya 等^[8]和 Okazaki^[9]等制备出一种聚酰亚胺不对称纳滤膜,同时具有耐高温、耐高压和耐有机溶剂等优点。晏荣华等^[10]以聚酰亚胺为基质,制备了纤维毡 P84,该复合材料具有较大的比表面积,可在 260°C 条件下连续运作,是一种高效的过滤高温废气材料。该文作者认为聚酰亚胺在高温过滤领域具有潜在的应用价值。但是,聚酰亚胺难熔难溶,可加工性差,使其被广泛应用受到了一定限制^[11-12]。

静电纺丝技术是一种简单有效地制备纳米纤维的方法,静电纺纳米纤维膜具有比表面积大和孔隙率高等优点,在过滤领域有潜在的应用价值^[13-14]。目前,静电纺丝制备聚酰亚胺通常采用两步法:首先

利用静电纺丝技术得到聚酰胺酸(PAA)纤维膜,接着利用热处理及化学处理使 PAA 脱水环化,将其亚胺化得到聚酰亚胺纤维膜^[15-16]。但两步法存在工艺复杂,亚胺化程度不完全等问题,如仲红玲等^[17]通过静电纺技术制备了 PAA 无纺布材料,结果表明:亚胺化的温度在 250°C 左右的时候,发生亚胺化作用的 PAA 含量为 67%,得到薄膜的拉伸强度约为 4.92 MPa,断裂伸长率约为 11.3%。然而静电纺丝一步法制备聚酰亚胺纳米纤维膜的报道则较为鲜见。本文利用静电纺丝直接制备聚酰亚胺纳米纤维膜,并探讨纺丝温度及电纺液浓度对纤维形貌的影响,及热处理温度与电纺聚酰亚胺纤维结构、力学性能的关系。

1 试 验

1.1 实验材料及仪器

热塑性聚酰亚胺(树脂牌号 PI-715,浙江鼎龙化工集团有限公司);N-甲基-2-吡咯烷酮(分析纯,杭州马克尔化工有限公司);高压电源(FC60P2, $0 \sim 60$ kV,美国 Glassman 公司);微量注射泵(KDS220 型,

收稿日期: 2014-02-24

基金项目: 国家自然科学基金(11272289)

作者简介: 王敏超(1989-),女,浙江丽水人,硕士研究生,研究方向为静电纺丝纳米纤维。

通信作者: 熊 杰, E-mail: jxiong@zstu.edu.cn

美国 KDS Scientific Inc);箱式高温气氛炉(SX2-12-11Q,宜兴市前锦炉业设备有限公司)。

1.2 聚酰亚胺纳米纤维膜的制备

1.2.1 纺丝温度的确定

称取 0.6 g 聚酰亚胺粉末加入到 3 mL N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,在常温下磁力搅拌 12 h,配成浓度为 16.3%的褐色 PI 纺丝溶液。利用 100 W 及 150 W 红外灯照射喷丝头,两者间距 5 cm,使纺丝温度分别为 $(40\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 及 $(65\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 。分别在室温 $(20\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 、 $(40\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 及 $(65\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 下进行静电纺丝,得到不同的聚酰亚胺纳米纤维膜。

1.2.2 纺丝液浓度的确定

确定纺丝温度后,配制质量分数分别为 15%、17%、18%的 PI 溶液,进行静电纺丝,控制纺丝电压为 12 kV,纺丝距离为 18 cm,纺丝速率为 0.01 mL/min,得到不同浓度的聚酰亚胺纳米纤维膜。

1.2.3 电纺纳米纤维膜后处理

确定纺丝温度和纺丝液浓度后,将静电纺得的聚酰亚胺纳米纤维膜置于烘箱中分别以 100、150、170 $^{\circ}\text{C}$ 和 200 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 1 h。

1.3 聚酰亚胺纳米纤维结构表征

用日立 S-4800 型场发射扫描电镜 FE-SEM 观察纳米纤维的形貌,用 Image-Pro Plus 图像分析软件测量纤维直径,样本数为 100。用 Thermo Nicolet-5700 傅里叶红外光谱仪对纳米纤维结构进行表征,波数范围 600~1 800 cm^{-1} 。采用美国 Thermo ARL-X'TRA 型 X 射线衍射仪进行结构分析,扫描角度范围 $2\theta=10\sim 50^{\circ}$,扫描速度 $3^{\circ}/\text{min}$ 。

1.4 聚酰亚胺纳米纤维膜性能测试

采用 Perkin Elmer PYRIS1 TGA 热重分析仪对电纺聚酰亚胺纳米纤维膜进行热性能测试,升温范围 50~1000 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。用日本 Kato-Tech 公司 KES-G1 型多功能拉伸试验仪对纳米纤维膜进行单轴拉伸测试,试样尺寸为 $6\text{ cm}\times 0.5\text{ cm}$,夹持距离 4 cm,拉伸速率 0.05 cm/s。

2 结果与讨论

2.1 纺丝参数对纤维形貌的影响

图 1 为 16.3%的 PI 溶液分别在 $(20\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 、 $(40\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 、 $(65\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 下纺得的纳米纤维的电镜照片。从图 1(a)、(b)和(c)可看出,纺丝温度升高,纤维中串珠减少。因为溶剂 NMP 不易挥发,提高纺丝温度可促使射流在拉伸过程中溶剂挥发,从而减少 NMP 在纤维中的残留。为制得形貌较好的 PI 纳

米纤维膜,本实验确定纺丝温度为 $(65\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 。

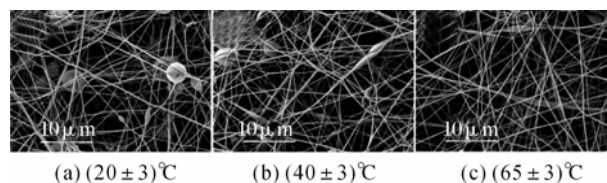


图 1 不同纺丝温度下的电纺 PI 纳米纤维的形貌

图 2 为浓度分别为 15%、17%、18%的 PI 纳米纤维的电镜照片。当浓度为 15%时,纤维间串珠较多,纤维直径较小;浓度提高到 17%时,直径明显变大,但纤维中仍存在少量串珠;浓度为 18%时,纤维间几乎不存在串珠,形貌相对较好,直径为 $(387\pm 61)\text{ nm}$ 。继续提高浓度,则 PI 粉末在 NMP 中不能完全溶解。

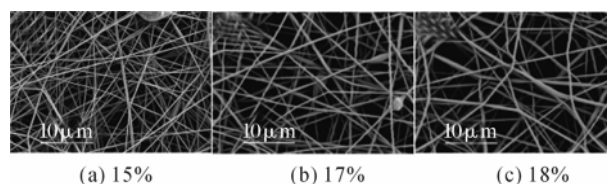


图 2 不同浓度的电纺 PI 纳米纤维的形貌

2.2 红外光谱分析

图 3 中曲线 a 为 PI 粉末的红外曲线,b、c、d 分别为未经热处理、经 100 $^{\circ}\text{C}$ 和 200 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的 PI 纳米纤维膜的红外光谱图。从图 3 曲线 a 可以观察到 PI 的特征峰:1 778 cm^{-1} 和 1 725 cm^{-1} 分别对应 C=O 的不对称和对称伸缩振动吸收峰;1 370 cm^{-1} 和 724 cm^{-1} 分别对应 C—NH 伸缩振动吸收峰和 C=O 弯曲振动吸收峰。曲线 b、c、d 中没有出现新的吸收峰,说明溶剂 NMP 与 PI 没有发生反应,并且热处理不会改变电纺 PI 纳米纤维内的分子结构。

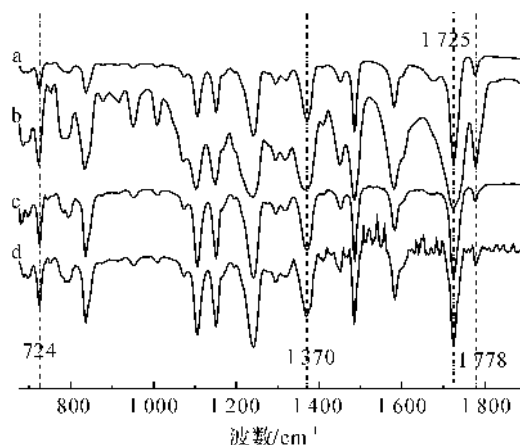
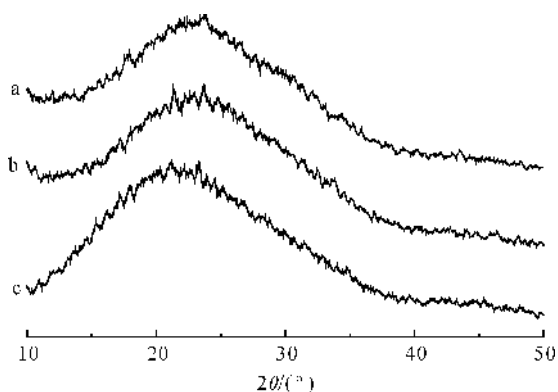


图 3 PI 粉末及不同的电纺 PI 纳米纤维膜的红外光谱

2.3 X 射线衍射分析

图 4 中曲线 a、b、c 分别为未经热处理、经 100 $^{\circ}\text{C}$

和 200℃热处理 1 h 的 PI 纳米纤维膜的 X 射线衍射图谱,从图 4 可以看出,100℃热处理后半结晶峰位置没有发生偏移,也没有出现新的衍射峰,说明低温热处理对电纺 PI 纳米纤维的结晶性影响不大;200℃热处理后,半结晶峰位置向低角度移动,说明高温热处理有利于 PI 纳米纤维结晶结构的完善^[18]。

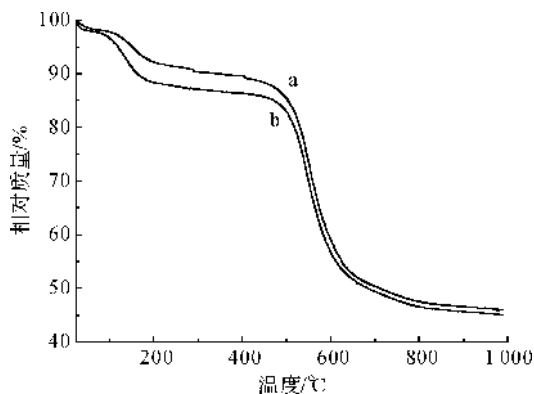


(a) 未经热处理, (b) 100℃热处理, (c) 200℃热处理

图 4 不同的电纺 PI 纳米纤维膜的 XRD 曲线

2.4 热重分析

图 5 中曲线 a、b 分别是未经热处理和经 100℃热处理的 PI 纳米纤维膜的 TG 曲线。由图 5 可见,两个试样都有三个质量损失阶段:在 50~100℃阶段中,试样质量损失约 2%,这是由于样品表面所吸附的水分挥发造成的;第二个阶段中,曲线 a 在 100~200℃质量损失约 6%,曲线 b 约 10%。这是因为溶剂 NMP 挥发性差,沸点为 203℃,热处理促使纤维膜中残留溶剂挥发,因此,经热处理的 b 试样中溶剂含量比 a 试样的低,质量损失较小。第三个质量损失阶段在 500~650℃之间,其中 a 和 b 质量分别损失了约 37%和约 40%,主要是 PI 侧链的分解。当温度超过 800℃时,几乎不再有质量损失。



(a) 未经热处理, (b) 100℃热处理

图 5 电纺 PI 纳米纤维膜的 TG 曲线

2.5 热处理温度对 PI 纳米纤维多孔膜力学性能的影响

图 6 为经不同温度热处理后 PI 纳米纤维膜的

应力—应变曲线,表 1 为其应力—应变特征曲线。从表 1 可知,热处理温度小于 150℃时,PI 纳米纤维膜的最大拉伸应力和最大拉伸应变随热处理温度的升高而增大,当热处理温度高于 150℃时,两者则明显减小。这是因为,电纺 PI 纤维膜内残余溶剂挥发可使纤维之间产生粘结,由 TG 结果可知,提高热处理温度,纤维膜内残余溶剂挥发程度越高,纤维间交连点数越多,粘结程度越高,变形能力越大,从而纤维膜的最大拉伸应力和最大拉伸应变则越大。当热处理温度升高到 170、200℃时,易使纤维膜变脆,此时纤维间交连点数量虽进一步增多,但纤维堆砌过于紧密,自由体积大量减小,从而使纳米纤维膜最大拉伸应力和最大拉伸应变均下降。

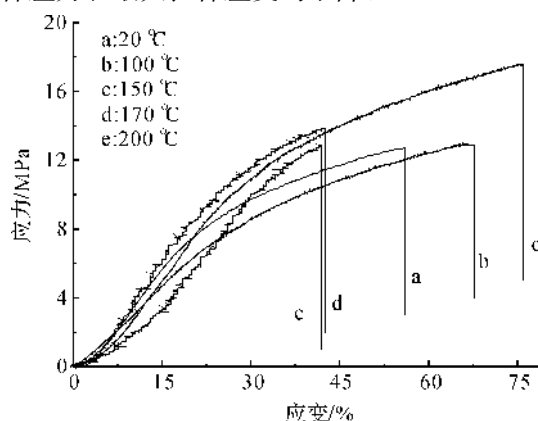


图 6 不同温度热处理的电纺 PI 纳米纤维膜的应力—应变曲线

表 1 不同温度热处理后的电纺 PI 纳米纤维膜的应力—应变

热处理温度/℃	最大拉伸应力/MPa	最大拉伸应变/%
20	12.7	56.0
100	12.9	67.8
150	17.6	76.0
170	13.9	42.5
200	12.9	42.0

3 结 论

在常温下以 N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂,聚酰亚胺浓度最大可达到 18%,在(65±3)℃的纺丝温度下静电纺丝得 PI 纳米纤维几乎不存在串珠,形貌较好。并对其进行不同温度的热处理,X 射线衍射分析表明,一定温度的热处理有利于 PI 纳米纤维结晶结构的完善。力学拉伸测试结果表明,电纺 PI 纳米纤维膜经 150℃处理后,最大拉伸应力和最大拉伸应变均较大,为 17.6 MPa 及 76.0%,热处理温度继续升高,则会使电纺 PI 纳米纤维膜的力学性能变差。

参考文献:

- [1] 丁孟贤. 聚酰亚胺: 化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 北京科学出版社, 2006: 37.
- [2] 王宇飞, 孙斓琿, 杨振国. 热固性耐磨聚合物及其复合材料的研究现状[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(4): 1-4.
- [3] 张清华, 陈大俊, 丁孟贤. 聚酰亚胺纤维[J]. 高分子通报, 2001(5): 66-73.
- [4] Kim Y H, Harris F W, Cheng S Z D. Crystal structure and mechanical properties of ODPA-DMB polyimide fibers[J]. Thermochim Acta, 1996, 282-283: 411-423.
- [5] O'Brien K C, Koros W J. Polyimide materials based on pyromellitic dianhydride for the separation of carbon dioxide and methane gas mixtures[J]. J Membr Sci, 1988, 35(2): 210-230.
- [6] 李悦生, 丁孟贤, 徐纪平. 聚酰亚胺气体分离膜材料的结构与性能[J]. 高分子通报, 1998(3): 1-8.
- [7] 裴江峰, 徐叶新, 孙本惠, 等. 不同小分子渗透物在聚酰亚胺膜中的吸附特性[J]. 膜科学与技术, 2009, 29(3): 15-17.
- [8] Ohya H, Okazaki I, Aihara M, et al. Study on molecular weight cut-off performance of asymmetric aromatic polyimide membrane[J]. J Membr Sci, 1997, 123(71): 143-147.
- [9] Okazaki I, Ohya H, Semenova S I, et al. Study on molecular weight cut-off performance of asymmetric aromatic polyimide membrane: effect of the additive agents[J]. J Membr Sci, 1998, 141(72): 277-282.
- [10] 晏荣华, 章勤华. 新型复合过滤材料: P84/Glass[J]. 产业用纺织品, 2006(3): 32-33.
- [11] 徐宏杰, 印杰, 张鹏. 可溶性聚酰亚胺溶剂体系的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(1): 84-86.
- [12] 王兆礼, 张明艳, 张玉军. 静电纺丝法制备聚酰亚胺纳米纤维[J]. 绝缘材料, 2006, 39(6): 7-12.
- [13] Mikawa M, Nagaoka S, Kawakami H. Gas permeation stability of asymmetric polyimide membrane with thin skin layer: effect of molecular weight of polyimide[J]. J Membr Sci, 2002, 208(1/2): 405-414.
- [14] 安林红, 壬越. 纳米纤维技术的开发及应用[J]. 当代石油石化, 2002, 10(1): 41-45.
- [15] Jung J C, Park S B. Synthesis and characterization of polyimides from imidazole-blocked 2, 5-bis[(n-alkyloxy)methyl]-1, 4-benzene diisocyanates and pyromellitic dianhydride[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1996, 34(3): 357-365.
- [16] Han E L, Wu D Z, Qi S L, et al. Incorporation of silver nanoparticles into the bulk of the electrospun ultrafine polyimide nanofibers via a direction exchange self-metallization process[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(5): 2583-2590.
- [17] 仲红玲, 张玉军, 张明艳, 等. 不同亚胺化温度对聚酰亚胺无纺布膜性能的影响[J]. 纤维复合材料, 2008, 41(3): 41-44.
- [18] 张敏, 赵桂艳, 王震, 等. 异构化对二苯醚二酐/二苯醚二胺聚酰亚胺结晶行为的影响[J]. 高分子学报, 2008(3): 251-258.

Study on Preparation and Mechanical Properties of Polyimide Nanofiber Membrane

WANG Min-chao, XIONG Jie

(a. School of Materials and Textiles; b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This study prepares polyimide nanofiber membrane with electro-spinning, discusses the influence of spinning temperature and concentration of electro-spinning liquid on fiber morphology and the influence of heat treatment on mechanical properties of polyimide nanofiber membrane, characterizes the morphology and structure of different polyimide nanofibers through FE-SEM, FT-IR, TG and XRD and tests mechanical properties of electro-spinning polyimide nanofiber membrane with single-shaft mechanical stretching tester. The result shows that polyimide nanofiber produced when spinning temperature is $(65 \pm 3)^\circ\text{C}$ and concentration of electro-spinning liquid is 18% has a good morphology; high temperature heat treatment to a certain extent is conducive to the improvement of crystal structure of polyimide fiber; when heat treatment temperature is 150°C , the maximum tensile stress and maximum tensile strain of nanofiber membrane are higher, respectively 17.6 MPa and 76.0% when heat treatment temperature is 150°C .

Key words: electro-spinning; polyimide; heat treatment; mechanical properties

(责任编辑: 张祖尧)