

PTFE-PAI/PI 复合纳米纤维气凝胶的制备及性能研究

刘慧中^{1,2} 李大伟^{1,2} 申莹^{1,2} 邓炳耀^{1,2*}

(1.江南大学纺织服装学院非织造技术中心,无锡 214122;2.生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122)

摘要 将静电纺丝得到的聚酰胺酸(PAAs)、聚四氟乙烯-聚酰胺酰亚胺(PTFE-PAI)纳米纤维通过均质乳化、冷冻干燥、高温烧结过程,制备出结构良好、性能优异的 PTFE-PAI/聚酰亚胺(PI)复合纳米纤维气凝胶,有效地减少了 PTFE-PAI 纳米纤维气凝胶烧结过程中的收缩率。利用扫描电镜、热重分析仪、滤料综合性能试验台探究了不同纤维混合比例、纤维含量、烧结温度对气凝胶结构性能的影响。结果表明,当 PAAs 纤维与 PTFE-PAI 纤维质量比为 5:5、烧结温度为 350~400℃、纤维固含量在 1%~1.5%时,得到的 PTFE-PAI/PI 复合纳米纤维气凝胶具有较高的孔隙率(96.05%~98.95%)、良好的热稳定性(505℃以上)和过滤效率,显示了其在过滤领域的应用潜力。

关键词 纳米纤维气凝胶,聚四氟乙烯,聚酰胺酰亚胺,聚酰亚胺,过滤材料

中图分类号 TB35

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0102-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.023

Preparation and property of PTFE-PAI/PI nanofiber composite aerogel

Liu Huizhong^{1,2} Li Dawei^{1,2} Shen Ying^{1,2} Deng Bingyao^{1,2}

(1.College of Textile and Clothing,Jiangnan University,Wuxi 214122;

2.Laboratory for Nonwoven Technology,Jiangnan University,Wuxi 214122)

Abstract The polyamic acid (PAAs) and polytetrafluoroethylene-polyamideimide (PTFE-PAI) nanofibers obtained by electrostatic spinning were processed through homogenization, freeze-drying, and high-temperature sintering. Finally, the PTFE-PAI/PI composite nanofiber aerogel with good structure and excellent performance was prepared, which would effectively reduce the shrinkage during the sintering process of the simple PTFE-PAI nanofiber aerogel. The effect of the fiber mixing ratio, fiber content and sintering temperature on the structure of the aerogel were characterized by scanning electron microscope, thermogravimetric analyzer, and filtration material comprehensive performance test bench. The results showed that: the as-prepared PTFE-PAI/PI aerogel possessed high porosity (96.05%~98.95%), thermal stability (above 505℃) and good filtration efficiency, when the ratio of PAAs:PTFE-PAI was 5:5, the sintering temperature between 350~400℃, fiber solid content was 1%~1.5%, which indicated its potential in the application of filtration.

Key words nanofiber aerogel, polytetrafluoroethylene, polyamideimide, polyimide, filter material

气凝胶是在保持三维网络结构不变的情况下,通过特殊手段将其溶剂去除而形成的高孔隙率材料,具有高比表面积、高孔隙率和轻质等特点,被广泛应用于医疗工程、压力传感、吸音隔热、过滤分离等领域^[1-2]。区别于由互连颗粒构成的无机气凝胶的传统框架,纳米纤维气凝胶的内部结构支撑是由

纳米纤维通过化学交联或物理缠结形成的 3D 骨架,表现出优异的柔韧性。Duan 等^[3]通过均质化、冷冻干燥和 UV 交联制备了超轻聚合物海绵。除了由单一组分构成的气凝胶外,通过与特定组分结合,赋予气凝胶高机械强度、疏水性和催化等性能。Si 等^[4]通过静电纺丝、均质化、超临界/冷冻干燥,

收稿日期:2019-12-24;修回日期:2021-02-26

基金项目:国家自然科学基金项目(51908246);中央高校基本科研业务费(JUSRP51907A)

作者简介:刘慧中(1995-),女,硕士研究生,主要从事纳米纤维材料的研究。

通讯作者:邓炳耀,教授,主要从事非织造材料成型与应用的研究,E-mail:bydeng@jiangnan.edu.cn。

以及物理、化学键合的方法制得形态密度可控的聚丙烯腈/二氧化硅(PAN/SiO₂)基气凝胶。相较于纳米纤维膜,纳米纤维气凝胶独特的3D曲折通道、多级孔结构,使其可以在阻隔粉尘微粒的同时保持良好的透气性,避免了纳米纤维膜复合滤料强度低、易剥离、易破损、高滤阻等问题,在过滤除尘领域有着很大的应用潜力^[5-6]。例如,Deuber等^[7]制得支链淀粉/聚乙烯醇(Pul/PVA)超轻质纳米纤维气凝胶、Liu等^[8]制得聚乙烯醇-聚乙烯(PVA-co-PE)复合纳米纤维气凝胶皆展现出较好的过滤效率。

通过乳液静电纺丝^[9-11]得到的PTFE-PAI-聚氧化乙烯(PEO)复合纳米纤维,通过烧结使PEO分解、PTFE纳米粒子熔化,PAI组分穿插在PTFE组分中,最终形成表面有凹凸微孔的纳米纤维,具有耐高温、比表面积大、强度高等优点。但未烧结的PTFE-PAI-PEO纤维易碎脆,其气凝胶制品冷冻干燥过程时易塌陷,难以维持3D结构,严重限制了其应用。本研究以液态聚酰胺酸(PAAs)为前驱体制备的聚酰胺(PI)纳米纤维将提供机械支撑,与PTFE-PAI纤维混合,制备得到PTFE-PAI/PI复合纳米纤维气凝胶。并研究了PAAs与PTFE-PAI纤维的混合比例、纤维固含量和烧结温度对复合纳米纤维的形貌、孔隙率、收缩率和热学性质的影响,通过测试复合纳米纤维气凝胶的过滤性能证明其在高温过滤领域具有应用潜力。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PEO(相对分子质量 90×10^4),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;PTFE分散液(60%,质量分数),中豪晨光化工研究院;PAI(SI-206型),深圳市夸克纳米材料有限公司;PAAs,杭州塑盟特科技有限公司;叔丁醇(分析纯),阿拉丁生化技术有限公司。

推进泵(LSP01-1A型),保定迪创电子科技有限公司;高压电源(HB-Z303-1AC型),天津恒博仕宇科技发展有限公司;电子天平(PL403型),上海市菁海仪器有限公司;均质乳化机(FM200型),上海弗鲁克科技发展有限公司;冷冻干燥机(Biosater-10A型),赛飞(中国)有限公司;箱式电阻炉(SX-12-10型),北京中兴伟业仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,SU-1510型),日本日立株式会社;热重分析仪(TG,TA-Q500型),美国TA仪器公司;滤料综合性能试验台(LZC-H型),苏州华大仪器设备有

限公司。

1.2 PTFE-PEO-PAI和PAAs纳米纤维的制备

将PEO粉末、PTFE纳米颗粒、去离子水以1:10:19的质量比例搅拌均匀,再加入PAI水性分散液(PAI:PTFE=3:7)搅拌,最终获得均匀纺丝液;以流速0.8mL/h、电压18kV、接收距离18cm进行纺丝;最终得到直径为 402 ± 53 nm的PTFE-PEO-PAI纳米纤维。

以流速0.5mL/h、电压15kV、接收距离18cm,对PAAs进行静电纺丝,获得直径为 341 ± 54 nm的PAAs纳米纤维。

1.3 PTFE-PAI/PI复合纳米纤维气凝胶的制备

将静电纺丝的PTFE-PEO-PAI和PAAs纳米纤维均质化粉碎成短纤悬浮液,再冷冻干燥去除溶剂,最后高温烧结使PEO分解、PAAs转化为PI。同时,PTFE、PAI、PI三组分熔融粘结,最终制得形态优良的PTFE-PAI/PI复合纳米纤维气凝胶。

本研究中将PAAs:PTFE-PAI(质量比)控制在3:7~6:4,悬浮液中纳米纤维的质量分数为0.5%~2%,烧结温度为300~450℃。

1.4 性能表征

1.4.1 微观结构

使用SU-1510型扫描电子显微镜观察纤维膜及气凝胶的表观形貌,分析不同纤维比例、密度、烧结温度对气凝胶内部孔隙结构的影响。

1.4.2 孔隙率与收缩率

根据式(1)^[12]计算孔隙率(ϵ)与体积密度和骨架密度的关系。

$$\epsilon = (1 - \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\omega_{\text{PTFE-PAI}} \cdot \rho_{\text{PTFE-PAI}} + \omega_{\text{PI}} \cdot \rho_{\text{PI}}}) \times 100\% \quad (1)$$

式中, ϵ 为孔隙率,%; ρ_{bulk} 、 $\rho_{\text{PTFE-PAI}}$ 和 ρ_{PI} 分别为纳米纤维气凝胶的表观密度、PTFE-PAI的骨架密度(1.948g/cm^3)和PI的骨架密度(1.414g/cm^3); $\omega_{\text{PTFE-PAI}}$ 和 ω_{PI} 分别为复合气凝胶中PTFE-PAI和PI的比率。

收缩率(ν)与体积的关系见式(2)。

$$\nu = (\frac{V_0 - V_1}{V_0}) \times 100\% \quad (2)$$

式中, ν 为收缩率,%; V_0 为初生纳米纤维气凝胶的体积, cm^3 ; V_1 为烧结后纳米纤维气凝胶的体积, cm^3 。

1.4.3 热学性能

在N₂氛围下,利用TA-Q500型热重分析仪测试烧结后气凝胶的热稳定性,其中温度范围为30~

800℃, 升温速率 20℃/min, N₂ 流速为 50mL/min。

1.4.4 过滤性能

用 LZC-H 型滤料综合性能试验台, 以 84L/min 的流量测量不同纤维固含量纳米纤维气凝胶的过滤性能。

2 结果与讨论

2.1 形貌与孔隙结构分析

2.1.1 PAAs:PTFE-PAI 的影响分析

纤维固含量为 1%, 烧结温度为 400℃ 时, 不同 PAAs:PTFE-PAI 的复合纳米纤维气凝胶的 SEM 图, 以及收缩率和孔隙率如图 1 所示。由图可见, 当 PAAs:PTFE-PAI=3:7 时, 复合纳米纤维气凝胶中纤维黏连严重, 孔隙率低, 收缩率高; 随着 PAAs 含量逐渐提高, 复合纳米纤维气凝胶的成型改善, 孔隙率提高, 收缩减少; 但当 PAAs:PTFE-PAI=6:4 时 [图 1(d)], 气凝胶孔隙率降低。这是因为 PAAs 纤维含量低时, 对周围 PTFE-PAI 纳米纤维的支撑作用较弱, PTFE 纳米颗粒受热熔融进而团聚收缩严重, 孔结构遭到破坏; 随着 PAAs 纤维含量的进一步增加, 更多 PAAs 纳米纤维与 PTFE-PAI 纳米纤维缠结, 约束 PTFE-PAI 纤维在制备过程中的塌陷、收缩行为, 降低收缩率的同时提高孔隙率; 但当 PAAs:PTFE-PAI 超过 5:5 时, PTFE-PAI 纤维本身

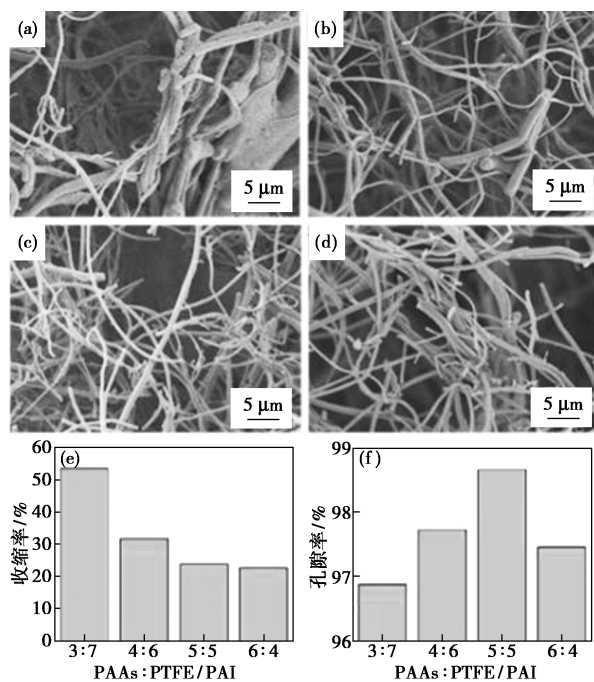


图 1 不同 PAAs:PTFE-PAI 的复合纳米纤维气凝胶的 SEM 图(a—d)和收缩率(e)、孔隙率(f)图
[(a)3:7; (b)4:6; (c)5:5; (d)6:4]

微孔结构对孔隙率的提升作用降低, 且此时 PAAs 本身对纳米纤维气凝胶形态维持作用逐渐减弱, 由于缠结作用大又使得次级网孔过于密实, 因此纳米纤维气凝胶收缩率变化不大, 但是孔隙率会进一步降低。当 PAAs:PTFE-PAI=5:5 时, 此时纳米纤维气凝胶收缩率小, 孔隙率大, 内部孔隙结构良好。

2.1.2 纤维含量影响分析

PAAs:PTFE-PAI=5:5、烧结温度 400℃ 时, 不同纤维含量的复合纳米纤维气凝胶的孔隙结构特征如图 2 所示。由图可见, 随着纤维含量从 0.5% 增加到 1.5%, 纳米纤维气凝胶的内部孔隙由疏松逐渐密实, 收缩率逐渐下降, 孔隙率先增大后减少。这是由于纤维含量增大时, 初级孔孔壁上的次级小孔数量逐渐增多, 排列更加紧密, 同时密实的骨架结构又避免了密度低、粘结作用低引起的结构塌陷, 因此收缩率降低, 孔隙率提高。然而当纤维含量达到 2% 时, 此时纤维含量对收缩率的作用不再明显, 且过于密实的网孔结构使得大量纤维粘连、孔隙堵塞, 最终使得孔隙率降低^[13]。因此, 纤维含量在 1%~1.5% 时, 复合纳米纤维气凝胶呈现出较好的孔隙结构。

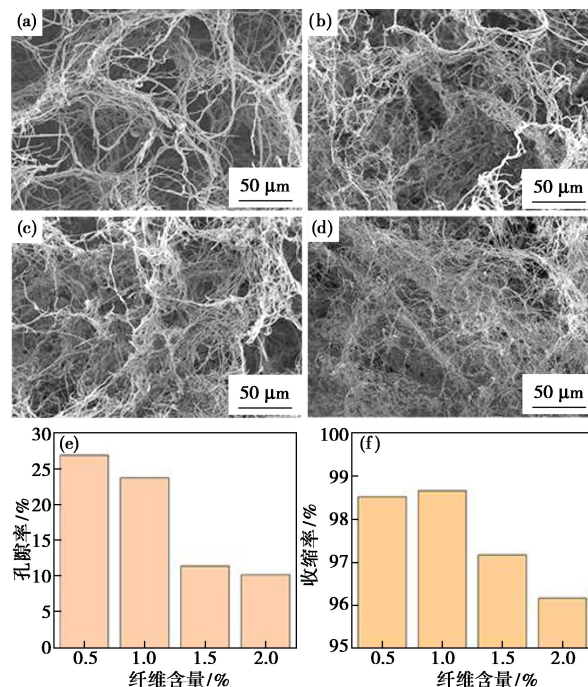


图 2 不同纤维含量的复合纳米纤维气凝胶的 SEM 图(a—d)和收缩率(e)、孔隙率(f)图
[(a)0.5%; (b)1%; (c)1.5%; (d)2%]

2.1.3 烧结温度影响分析

烧结温度的合理设定对纳米纤维气凝胶成型过程极为关键, 如果烧结温度太低, PEO 无法完全分

解,且无法实现 PAI、PAAAs 的脱水环合以及 PTFE 熔融;烧结温度过高,则会造成 PTFE、PAI、PI 三分的损失。在纤维含量为 1%,PAAAs:PTFE-PAI=5:5 时,经不同烧结温度烧结后复合纳米纤维气凝胶的 SEM 图如图 3 所示。由图可知,未烧结时[图 3(a)],复合纳米纤维气凝胶的表面粗糙,有微孔的 PTFE-PAI 纳米纤维与光滑的 PAAAs 纳米纤维随机交错堆叠。温度达到 300℃ 时[图 3(b)],PEO 分解,PI、PAI 熔融,PTFE 颗粒开始软化,复合纳米纤维气凝胶内部纤维间存在轻微粘结作用。温度升高至 350~400℃ 时[图 3(c)、(d)],交缠的纤维在粘结点附近因粘接力作用形成扭曲状,这是 PTFE 颗粒熔融,PI 与 PTFE-PAI 纤维间的粘结作用提高所致,此时纳米纤维气凝胶纤维间存在较强粘结作用的同时内部孔隙结构也成型良好。但当温度达 450℃ 时[图 3(e)],由于温度过高,纤维间黏连严重,复合纳米纤维气凝胶内部的孔隙结构被堵塞破坏^[14-15]。因此,在制备该气凝胶时,烧结温度宜选择 400℃。

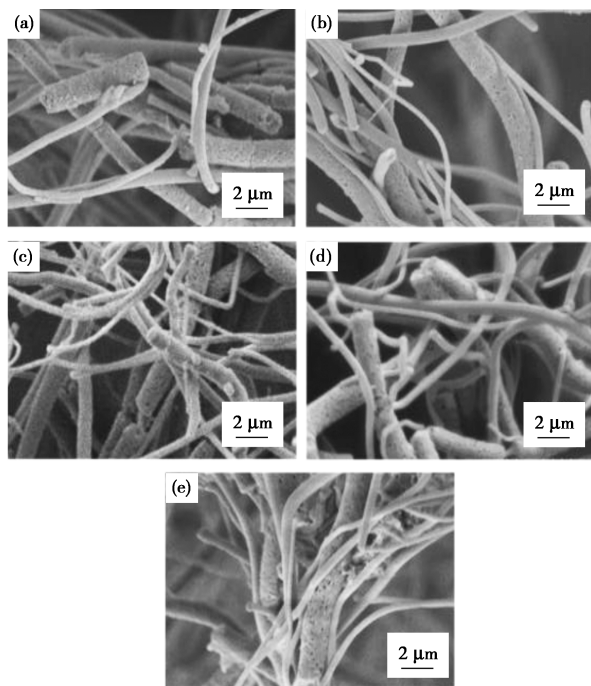


图 3 不同烧结温度下复合纳米纤维气凝胶的 SEM 图
[(a) 0℃; (b) 300℃; (c) 350℃; (d) 400℃; (e) 450℃]

2.2 热学性能分析

在纤维含量为 1%,PAAAs:PTFE-PAI=5:5,经 400℃ 烧结温后,复合纳米纤维气凝胶的 TG 曲线如图 4 所示。由图可知,复合纳米纤维气凝胶在 505℃ 之前有约 5% 的热失重,主要是样品水分的蒸发,以及 PAI 和 PI 中残余盐的分解和部分环合脱

水所致^[16-17]。此后,随着温度的升高,PTFE、PAI、PI 开始逐渐分解^[18-19],最终在 800℃ 时的残留率为 43% 左右,证明复合纳米纤维气凝胶在 505℃ 以下具有良好的热稳定性。

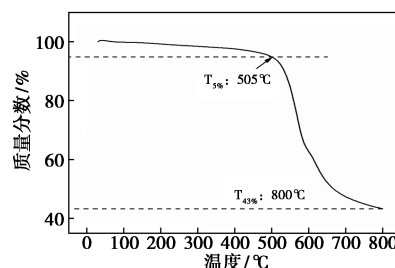


图 4 复合纳米纤维气凝胶的 TG 曲线

2.3 过滤性能分析

在 PAAAs:PTFE-PAI=5:5,烧结温度为 400℃ 时,不同纤维含量的复合纳米纤维气凝胶的过滤性能如图 5 所示。由图 5(a)所示,随着气溶胶粒径增大,不同纤维含量的复合纳米纤维气凝胶的过滤效率皆呈上升趋势,并最终趋于平缓;同粒径下,纤维含量提高,过滤效率随之提高,并在粒径小于 2μm 时较为明显。这是由于纤维含量提高使得复合纳米

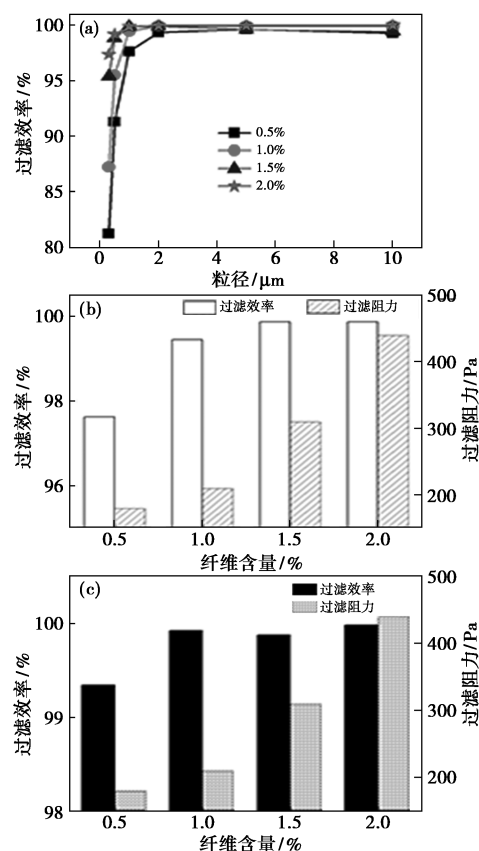


图 5 不同纤维含量的复合纳米纤维气凝胶过滤性能
[(a) 过滤效率; (b) PM1.0 级过滤效率和压降;
(c) PM2.0 级过滤效率和压降]

纤维气凝胶的孔结构趋于密实,内部空间减少,因此微小颗粒被纤维网拦截几率的增大^[20]。图 5(b)和(c)分别展现了不同纤维含量的复合纳米纤维气凝胶在 PM1.0 和 PM2.0 级的过滤效率和过滤阻力,由图可见,其过滤效率分别在 97.6% 和 99.3% 以上;并且纤维含量升高,过滤效率也提高,但由于复合纳米纤维气凝胶的孔隙率减少,透气率降低,过滤阻力也从 180Pa 增加到了 440Pa。

3 结论

(1)PAA 纳米纤维含量、纤维密度、烧结温度都是影响复合纳米纤维气凝胶孔隙结构的重要因素。通过参数调控,可从支撑缠结作用、骨架密度及纤维间粘结三方面改善纳米纤维气凝胶的结构,制得形态可控的纳米纤维气凝胶。

(2)PAA:PTFE-PAI 为 5:5,纤维固含量为 1%~1.5%,烧结温度为 350~400℃ 时,复合纳米纤维气凝胶具有良好的形貌结构,较低的收缩率及较高的孔隙率。

(3)制得的 PTFE-PAI/PI 纳米纤维气凝胶具有良好的热稳定性,505℃ 前失重在 5% 左右,在 800℃ 时仍有 43% 残余量。

(4)PAA:PTFE-PAI=5:5、烧结温度 400℃ 时,纤维固含量为 0.5%~2% 的纳米纤维气凝胶在 PM1.0 和 PM2.0 级过滤效率分别在 97.6% 和 99.3% 以上,过滤阻力为 180~440Pa。

参考文献

- [1] 史亚春,李铁虎,吕婧,等.气凝胶材料的研究进展[J].材料导报,2013(9):24-28.
- [2] Qian Z, Wang Z, Zhao N, et al. Aerogels derived from polymer nanofibers and their applications[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2018, 39(14): 1700724.
- [3] Duan G, Jiang S, Jérôme V, et al. Ultralight, soft polymer sponges by self-assembly of short electrospun fibers in colloidal dispersions[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(19): 2850-2856.
- [4] Si Y, Yu J, Tang X, et al. Ultralight nanofibre-assembled cellular aerogels with superelasticity and multifunctionality[J]. Nature Communications, 2014(5): 5802.
- [5] Duan G, Jiang S, Jerome V. Ultralight, soft polymer sponges by self-assembly of short electrospun fibers in colloidal dispersions[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(19): 2850-2856.
- [6] Burger T, Deuber F, Merk M, et al. Nanofiber-based aerogels[J]. Chimia International Journal for Chemistry, 2017, 71(5): 311-311.
- [7] Deuber F, Mousavi S, Federeer L, et al. Exploration of ultra-light nanofiber aerogels as particle filters: capacity and efficiency[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(10): 9069-9076.
- [8] Liu Q, Chen J, Mei T, et al. A facile route to the production of polymeric nanofibrous aerogels for environmentally sustainable applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(8): 3692-3704.
- [9] Huang Q L, Xiao C F, Hu X Y. A novel method to prepare hydrophobic poly(tetrafluoroethylene) membrane, and its properties[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(24): 6569-6573.
- [10] Feng Y, Xiong T, Xu H, et al. Polyamide-imide reinforced polytetrafluoroethylene nanofiber membranes with enhanced mechanical properties and thermal stabilities[J]. Materials Letters, 2016, 6(29): 24250-24256.
- [11] Zhao P, Soin N, Prashanthi K, et al. Emulsion electrospinning of polytetrafluoroethylene (PTFE) nanofibrous membranes for high-performance triboelectric nanogenerators[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(6): 5880-5891.
- [12] Sai H, Xing L, Xiang J, et al. Flexible aerogels with interpenetrating network structure of bacterial cellulose-silica composite from sodium silicate precursor via freeze drying process[J]. RSC Advances, 2014, 4(57): 30453.
- [13] Ding B, Cai J, Huang J, et al. Facile preparation of robust and biocompatible chitin aerogels[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(12): 5801.
- [14] Feng Y, Xiong T, Jiang S, et al. Mechanical properties and chemical resistance of electrospun polytetrafluoroethylene fibres[J]. RSC Advances, 2016, 6(29): 24250-24256.
- [15] Li J, Zhong Q, Yao Y, et al. Electrochemical performance and thermal stability of the electrospun PTFE nanofiber separator for lithium-ion batteries[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(29): 46508.
- [16] Xu X, Yang T, Yu Y, et al. Aqueous solution blending route for preparing low dielectric constant films of polyimide hybridized with polytetrafluoroethylene[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2017, 28(17): 1-7.
- [17] Jiang S, Hou H, Agarwal S, et al. Polyimide nanofibers by "green" electrospinning via aqueous solution for filtration applications[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(9): 4797-4804.
- [18] 徐细林. PI/PTFE 复合膜的制备及性能研究[D]. 江西: 江西师范大学, 2018.
- [19] Duan G, Liu S, Jiang S, et al. High-performance polyamide-imide films and electrospun aligned nanofibers from an amide-containing diamine[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54: 6719-6727.
- [20] Shen Y, Xia S, Yao P, et al. Structure regulation and properties of melt-electrospinning composite filter materials[J]. Fibers and Polymers, 2017, 18(8): 1568-1579.