

静电纺丝法制备聚间苯二甲酰间苯二胺/氧化石墨烯复合纳米纤维膜及其性能研究

毕银萍^{1,2} 田恩玲¹ 肖 萍¹ 任以伟^{1,2,3*}

(1.中国科学院重庆绿色智能技术研究院,重庆 400714;2.中国科学院大学,北京 100049;
3.重庆膜材料与膜技术装备环保产业技术创新研究院,重庆 402360)

摘 要 采用静电纺丝技术成功制备出聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)/氧化石墨烯(GO)复合纳米纤维膜(PMIA/GO 复合纳米纤维膜)。主要研究了 GO 的加入对 PMIA/GO 复合纳米纤维膜的结构、空气过滤性能和热稳定性的影响。实验结果表明,GO 成功掺杂于 PMIA/GO 复合纳米纤维膜中,在 GO 的添加量为 1.0%(wt,质量分数)时,PMIA/GO 复合纳米纤维膜的空气过滤效率为 97.79%,过滤压降为 85.45Pa,玻璃化转变温度为 299.8℃,具有较好的空气过滤性能和热稳定性。

关键词 静电纺丝,PMIA/GO,纳米纤维膜,空气过滤

Preparation and characterization of PMIA/GO composite nanofibrous membrane by electrospinning

Bi Yinping^{1,2} Tian Enling¹ Xiao Ping¹ Ren Yiwei^{1,2,3}

(1.Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology,Chinese Academy of Sciences,
Chongqing 400714;2.University of Chinese Academy of Sciences,Beijing 100049;
3.Chongqing Industrial Technology Innovation Institute of Environmental Protection Membrane
Materials and Equipment Technology,Chongqing 402360)

Abstract Poly (meta-phenylene isophthalamide)/Graphene oxide composite nanofibrous membranes were prepared by electrospinning technique. The effects of graphene oxide sheets on the morphology, thermostability and filtration performance of membranes were investigated. The results indicated that GO sheets were successfully incorporated in PMIA matrix. When the loading amount of GO was 1.0wt%, the air filtration efficiency of membrane was 97.79% and the pressure drop was 85.45Pa, the glass transition temperature was 299.8℃. The membranes exhibited better filtration performance and thermostability compared with the pure membrane.

Key words electrospinning, PMIA/GO, nanofibrous membrane, air filtration

静电纺丝技术是一种设备简单,易于操作的制备纳米到亚微米级纤维的方法。由于静电纺丝法制备的纳米纤维膜具有质量轻、比表面积大、孔隙率高等特点,因此被广泛应用于空气过滤领域^[1]。

有多种聚合物可以用静电纺丝法制备成纳米纤维膜。其中,聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)是一种芳香族聚酰亚胺,大分子主链上含有刚性的芳环结构和大量亲水性酰胺基团,具有高度规整的分子排列和结晶结构,同时纤维中存在大量的分子间及

分子内氢键,具有良好的热稳定性、化学稳定性、阻燃性和亲水性,因此 PMIA 在防护行业、膜分离技术及电气绝缘领域具有广阔的应用前景^[2]。以 PMIA 为原料,采用静电纺丝技术制备出 PMIA 纳米纤维膜^[3]在高温过滤领域的热稳定性较差,同时 PMIA 的特殊结构限制了对纤维表面的改性处理,因此 PMIA 纳米纤维膜在高温烟气过滤领域的应用受到限制。

纳米复合材料因其显著的性能受到广泛关注,

基金项目:国家自然科学基金(51478452)

作者简介:毕银萍(1989-),女,硕士,主要研究高温烟气净化。

联系人:任以伟(1982-),男,博士,研究员,主要研究膜材料制备与膜技术的环境工程应用。

常用的纳米添加材料包括碳纳米管^[4]、纳米二氧化硅^[5]、二氧化钛^[6]、纳米黏土^[7]和氧化石墨烯(GO)^[8]等。其中,GO 是石墨烯的一种衍生物,具有很好的亲水性、较高的比表面能以及机械性能。GO 含有丰富的含氧官能团,能稳定地分散在绝大多数极性有机溶剂中,因此可以与多种聚合物基体复合。GO 作为添加材料多用于提高聚合物基的机械强度、热稳定性和表面润湿性等,另外,均匀分散剥离的 GO 纳米片能提高复合材料的阻隔性能^[9]。

本研究以 GO 为填充物,利用静电纺丝法制备 PMIA/GO 复合纳米纤维膜。主要研究了 GO 的添加对 PMIA/GO 复合纳米纤维膜的形貌、空气过滤性能及热稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PMIA(短纤维),烟台泰和新材料股份有限公司;GO 粉末(质量分数 99%),南京先丰纳米材料科技有限公司;无水氯化锂(LiCl)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

超声波细胞粉碎机(JY98-ⅢN 型),上海净信实业发展有限公司;恒温磁力搅拌器(IKA RCT basic 型),上海泰坦科技股份有限公司;标准配置型静电纺装置,实验室配置。

1.2 静电纺丝法制备 PMIA/GO 复合纳米纤维膜

称取一定质量的 LiCl 粉末迅速加入到一定量的 DMAc 溶剂中(PMIA:DMAc:LiCl 质量配合比为 5:44:1)并加入不同量的 GO,在室温下搅拌 24h,再在相同功率下超声处理 90min,最后加入一定量的 PMIA 短纤维,80℃ 条件下加热 12h 制得纺丝溶液[GO 的质量占 PMIA 的质量分数分别为 0.0%、0.4%、1.0%、2.0%、3.0%(wt,质量分数,下同)并分别命名为 PG0、PG1、PG2、PG3、PG4],静置 24h,脱泡待用。

将上述溶液注入 10mL 的塑料注射器中(平口针头,长 30mm,内径 0.51mm),并将注射器夹在注射泵中,控制进液速度为 0.1mL/h,以硅油纸为接收材料,滚筒转速为 30r/min,纺丝电压为 25kV,接收距离为 20cm;纺丝过程控制温度为(25±1)℃,湿度为(50±1)%,在相同的条件下进行静电纺丝,控制纺丝时间为 12h。

1.3 样品表征

采用激光共聚焦拉曼光谱仪(Via Reflex 型,英

国 RENISHAW 公司)对样品进行测试,激光波长为 785nm;取 1cm×1cm×0.012mm 样品,经低电流喷铂金处理 60s。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,JSM-6700F 型,日本电子株式会社)在 10kV 条件下观察 PMIA/GO 复合纳米纤维膜的表面形貌,并用系统自带软件测量 50 根纤维的直径。采用自动滤料测试仪(TSI8130 型,美国 TSI 公司)表征空气过滤性能,在室温条件下,采用氯化钠(NaCl)气溶胶为测试对象,流速为 32L/min。采用热重及同步热分析仪(TGA/DSC 1 型,瑞士 Mettler-Toledo 公司)测试样品的热稳定性,称取 8~10mg 样品,在氮气保护下将试样从 50℃ 以 10℃/min 的速度升高到 800℃。采用差示扫描量热仪(DSC703 型,德国布鲁克公司)表征样品的玻璃化转变温度,取 5mg 左右的样品,在氮气条件下,从 25℃ 加热至 370℃,然后冷却至 150℃,再加热至 500℃,加热和冷却的速率均为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 拉曼光谱分析

PMIA/GO 复合纳米纤维膜的拉曼光谱图见图 1。从图可以看出,添加 GO 的 PMIA/GO 复合纳米纤维膜均出现 2 个特征拉曼峰:1350cm⁻¹ 处的 D 峰和 1593cm⁻¹ 处的 G 峰,高度有序的石墨的 D 峰是石墨中的缺陷造成的,G 峰则是石墨晶格的同相位振动引起的。GO 是石墨经过强氧化制得,无序化增强,D 峰和 G 峰变宽,且 D 峰强度变大,G 峰向大波数移动^[10]。而纯 PMIA 纳米纤维膜(PG0)则没有明显的 D 峰和 G 峰,PMIA/GO 复合纳米纤维膜中相应峰明显,即 GO 成功掺杂进 PMIA 纤维膜中。

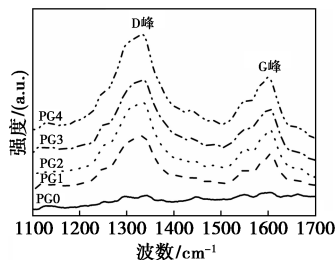


图 1 PMIA/GO 复合纳米纤维膜的拉曼光谱图

2.2 FE-SEM 分析

GO 添加量为 1.0% 的 PMIA/GO 复合纳米纤维膜的 FE-SEM 图见图 2。从图可以看出,纤维无规则地堆积在一起,粗细交替,层层铺展开来,呈三维立体网状结构,部分纤维粘结在一起且具有一定

的取向性,这是湿度影响相分离和电荷耗散过程导致的结果^[2]。同时,通过对纤维直径的统计发现,随着 GO 含量的增加,纤维直径分布呈先减小后增加的趋势,这是因为 GO 的含氧官能团与 PMIA 的酰胺键形成氢键, LiCl 与 GO 形成金属与氧的相互作用^[11]。氢键的形成增加了 PMIA 分子之间的缠结,限制了 PMIA 分子链的自由运动,并且 LiCl 与 GO 之间的相互作用,影响静电纺丝溶液的性质,最终导致纤维直径分布的不同^[12]。此外,GO 纳米片剥离的程度也影响纤维直径的分布。

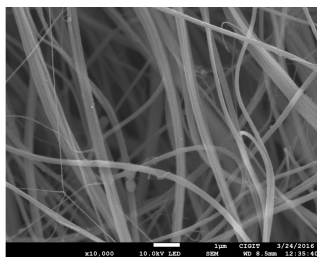


图 2 GO 添加量为 1.0% 的 PMIA/GO 复合纳米纤维膜的 FE-SEM 图

2.3 复合膜的空气过滤性能分析

PMIA/GO 复合纳米纤维膜的过滤效率与过滤压降图见图 3。从图可以看出,随着 GO 用量的增加,PMIA/GO 复合纳米纤维膜的过滤效率呈先增加后减小的态势,最大过滤效率为 98.99%;一方面当 GO 用量小于 0.4% 时,GO 的添加使纤维直径分布变窄,纤维直径小于纯 PMIA 纳米纤维直径,孔隙率变小,气体过滤的途径更加曲折^[9],从而提高了对细小颗粒的截留;另一方面,当 GO 的含量大于 0.4% 时,随着 GO 含量的增加,纳米纤维的直径向大尺寸分布,孔隙率变大^[13],且 GO 的用量越大,GO 越易发生团聚,形成缺陷造成复合纳米纤维膜结构疏松,截留率下降,阻力降低;当 GO 的添加量为 0.4% 时,虽然 PMIA/GO 复合纳米纤维膜的空气过滤效率高,但是过滤压降也较大;在 GO 用量为 1.0% 时,PMIA/GO 复合纳米纤维膜的空气过滤效率为 97.79%,过滤压降为 85.45Pa,具有较好的性能。

空气过滤膜需要高的过滤效率和低的过滤压降。因此,引入质量因子(QF)对 PMIA/GO 复合纳米纤维膜的空气过滤性能进行综合评估^[14],见式(1)。

$$QF = \frac{\ln(1-\eta)}{\Delta P} \times 100\% \quad (1)$$

式中,QF 为质量因子; η 表示过滤效率,%; ΔP

表示过滤压降,Pa。

由此得到 PG0、PG1、PG2、PG3、PG4 的质量因子(QF)分别为 0.038、0.039、0.045、0.039、0.040。因此,在实际应用中选用 PG2 较为经济。

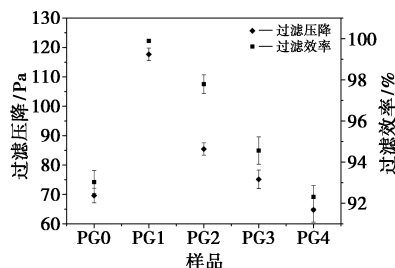


图 3 PMIA/GO 复合纳米纤维膜的过滤效率与过滤压降图

2.4 复合膜的热稳定性分析

PMIA/GO 复合纳米纤维膜的热失重曲线见图 4。从图可以看出,PMIA/GO 复合纳米纤维膜随温度升高显示 4 个失重阶段,第一阶段在 50~150℃范围内的失重可能为 PMIA/GO 复合纳米纤维膜吸附水份挥发所致;第二阶段在 200~400℃是因为氢键断裂产生 H₂O 和 GO 的热分解;而第三阶段 400~500℃的失重归因于 PMIA 发生水解、均裂生成 H₂O、HCN 和苯胺等小分子所引起的^[15];第四阶段在 500℃以上,芳香烃开始脱氢碳化;当 GO 用量为 0.4% 时,PMIA/GO 复合纳米纤维膜的质量损失与纯 PMIA 纳米纤维膜相似,当 GO 的用量为 1.0% 时,PMIA/GO 复合纳米纤维膜的热稳定性提高,当 GO 用量继续增加时,PMIA/GO 复合纳米纤维膜的热稳定性降低。其原因可能是在制备过程中 PMIA 结晶不完全,升温时重结晶,少量的 GO 起到成核作用,从而提高 PMIA/GO 复合纳米纤维膜的热稳定性,当 GO 用量增多时,GO 自身在 200℃分解,且 GO 易发生团聚,形成缺陷;此外,GO 与 PMIA 分子形成氢键的同时也破坏了 PMIA 分子间的氢键,导致 PMIA/GO 复合纳米纤维膜的热稳定性降低。

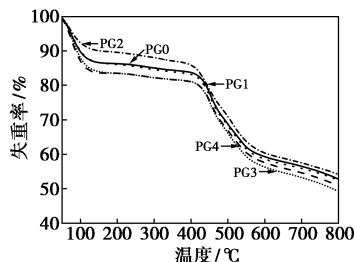


图 4 PMIA/GO 复合纳米纤维膜的热失重曲线图

PMIA/GO 复合纳米纤维膜的 DSC 谱图见

图 5。从图可以看出,PMIA/GO 复合材料的玻璃化转变温度(T_g)没有随着 GO 用量的增加而呈现单一的变化,而是当 GO 用量增加时, T_g 的值先减小后增加;当 GO 的用量为 1.0% 时,此时 T_g 最小为 299.8℃,随着 GO 用量的进一步增加, T_g 呈增加趋势,但是仍小于纯 PMIA 的 T_g 。造成这种现象的原因是 GO 的片层间距小于聚合物分子链发生松弛需要的距离,插入在片层间的 PMIA 分子快速松弛,导致 T_g 减小。 T_g 减小,复合纳米纤维膜的柔韧性相对增加。松弛不仅取决于 GO 纳米片在 PMIA 基体中的分散程度,也取决于 GO 与 PMIA 分子之间的相互作用;GO 与 PMIA 之间存在氢键相互作用的同时,导致 PMIA 分子间原有的氢键网络遭到破坏,降低了 PMIA 分子间的稳定性。随着 GO 用量的增加,GO 纳米片易发生团聚,分散程度及相互作用减弱,从而 T_g 呈增加趋势。

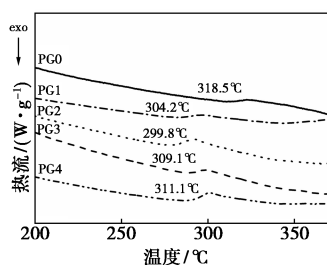


图 5 PMIA/GO 复合纳米纤维膜的 DSC 谱图

3 结论

采用静电纺丝的方法成功制备了 PMIA/GO 复合纳米纤维膜。实验结果表明 GO 成功混合于纳米纤维膜中,GO 的加入改变了纳米纤维直径的分布,提高了复合纳米纤维膜的空气过滤性能和热稳定性。同时,纯 PMIA 纤维膜对质量中值直径为 0.26 μm 的 NaCl 气溶胶的过滤效率为 93.03%,当 GO 添加量为 0.4% 时,复合纳米纤维膜的过滤效率提高到 98.99%,当 GO 的添加量为 1.0% 时,复合纳米纤维的质量因子最大,热稳定性最好,此时用于空气过滤最为经济。

参考文献

[1] 亚明,刘晓红,李甫,等.静电纺技术在耐高温纤维材料领域研究进展[J].材料导报(A:综述篇),2016,30(9):36-42.
[2] Lin J, Tian F, Ding B, et al. Facile synthesis of robust amphiphobic nanofibrous membranes[J]. Applied Surface Science, 2013, 276: 750-755.

[3] 康卫民,刘晓红,马晓敏,等.间位芳纶纳米纤维的静电纺工艺[J].天津工业大学学报,2016,35(1):6-11.
[4] Chen D, Wang R, Tjui W W, et al. High performance polyimide composite films prepared by homogeneity reinforcement of electrospun nanofibers[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(13): 1556-1562.
[5] Zhao F, Wang X, Ding B, et al. Nanoparticle decorated fibrous silica membranes exhibiting biomimetic superhydrophobicity and highly flexible properties[J]. RSC Advances, 2011, 1(8): 1482-1488.
[6] Sotto A, Boromand A, Zhang R, et al. Effect of nanoparticle aggregation at low concentrations of TiO_2 on the hydrophilicity, morphology, and fouling resistance of PES- TiO_2 membranes[J]. J Colloid Interface Sci, 2011, 363(2): 540-550.
[7] Maji P K, Das N K, Bhowmick A K. Preparation and properties of polyurethane nanocomposites of novel architecture as advanced barrier materials[J]. Polymer, 2010, 51(5): 1100-1110.
[8] Zinadini S, Zinatizadeh A A, Rahimi M, et al. Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 453: 292-301.
[9] Huang H D, Ren P G, Chen J, et al. High barrier graphene oxide nanosheet/poly(vinyl alcohol) nanocomposite films[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 409/410: 156-163.
[10] Kudin Konstantin N, Ozbas Bulent, Schniepp Hannes C, et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets[J]. Nano Letters, 2008, 8(1): 36-41.
[11] Kiran S Aditya, Thuyavan Y Lukka, Arthanareeswaran G, et al. Impact of graphene oxide embedded polyethersulfone membranes for the effective treatment of distillery effluent[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286: 528-537.
[12] Dotti F, Varesano A, Montarsolo A, et al. Electrospun porous mats for high efficiency filtration[J]. Journal of Industrial Textiles, 2007, 37(2): 151-162.
[13] 梁幸幸,杨颖,许德平.静电纺丝法制备空气过滤膜及应用[J].化学工业与工程,2015,32(3):59-67.
[14] Viswanathan Gunaranjan, Kane David B, Lipowicz P J. High efficiency fine particulate filtration using carbon nanotube coatings[J]. Advanced Materials, 2004, 16(22): 2045-2049.
[15] Lin J, Ding B, Yang J, et al. Mechanical robust and thermal tolerant nanofibrous membrane for nanoparticles removal from aqueous solution[J]. Materials Letters, 2012, 69: 82-85.

收稿日期:2016-11-18

修稿日期:2017-11-21