

静电纺 PA56 纳米纤维膜的制备及力学性能研究

刘玥波^{1,2} 王娇娜^{1,2*} 汪 滨^{1,2} 李从举^{1,2*}

(1.北京服装学院材料科学与工程学院,北京 100029;
2.北京市服装材料研究开发与评价重点实验室,北京 100029)

摘 要 配制不同浓度的 PA56(锦纶 56)纺丝液,采用静电纺丝技术制备 PA56 纳米纤维膜。通过扫描电子显微镜观察膜表面的微观形貌,探究纺丝液浓度对纤维形貌和直径的影响。结果表明:当纺丝液浓度为 2.0g PA56/10mL HCOOH,推进速度为 0.5mL/h,纺丝温度为 45℃时,纺丝效果最佳,此时纤维直径为 0.155μm。采用电子万能试验机对制得的 PA56 纳米纤维膜的力学性能进行测试,在最佳条件下所制膜的弹性模量为 142.43MPa,断裂伸长率为 19.9%,拉伸断裂应力为 15.02MPa,拉伸强度为 15.02MPa,具有较好的力学强度。

关键词 锦纶 56(PA56),静电纺丝,纳米纤维膜

Preparation and mechanical property of electrospun polyamide 56 nanofiber membrane

Liu Yuebo^{1,2} Wang Jiaona^{1,2} Wang Bin^{1,2} Li Congju^{1,2}

(1.College of Material Science and Engineering,Beijing Institute of Fashion Technology,
Beijing 100029;2.Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment,
Beijing 100029)

Abstract Polyamide56 (PA56) nanofibers were prepared by electrospinning. The concentration of spinning solution had an impact on the morphology and diameter, which was observed by scanning electron microscopy (SEM). The optimum PA56 nanofiber membrane was prepared by electrospinning 2.0g PA56/10mL HCOOH spinning solution with 0.5mL/h and 45℃, at that time fiber average diameter was 0.155μm. The mechanical properties of prepared PA56 membrane were tested by electro-mechanical universal testing machines. The results showed that the elastic modulus of the film was 142.43MPa, the elongation at break was 19.9%, the tensile stress 15.02MPa, tensile strength of 15.02MPa, good mechanical strength.

Key words polyamide56(PA56),electrospinning,nanofiber membrane

锦纶纤维(尼龙,PA)是分子主链上含有重复酰胺基团—NHCO—的热塑性树脂的总称。锦纶属于人工合成的第一种纤维,在 1950 年 Flory 等^[1]就测定出了锦纶中酰胺基团的结构,主要包括脂肪族锦纶、脂肪-芳香族锦纶和芳香族锦纶,是目前五大工程塑料中以塑代钢、用于结构件的最重要产品^[2]。锦纶类材料的基本组成是酰胺基团,酰胺基团是蛋白质的组成成分,所以其普遍存在于自然界中。

锦纶分子是通过酰胺基团将许多重复的结构单

元连接在一起的线型大分子。亚甲基键在酰胺键间有规律的分布为均聚酰胺,亚甲基数目的多少影响着聚酰胺的性能。若亚甲基增加,则锦纶的熔点会下降^[3]。由于锦纶链中的酰胺键间存在很大的凝聚力并且可以形成氢键,所以锦纶分子链排列的相对规整。此外,氢键的上升又会导致熔点的提高。

锦纶是现代工业最重要的材料之一,具有强度高、耐磨性好、悬垂性好和透气吸湿等优点,是一种高附加值的纤维^[4]。目前在锦纶中应用最普遍的品

基金项目:国家自然科学基金(51503005);北京市自然科学基金(2182014);北京市教育委员会科技计划一般项目(SQKM201710012004);“北京服装学院高水平教师队伍建设专项资金”(BIFTQG201801);北京市科协“金桥工程种子资金”(2017-42);北京市科技北京百名领军人才工程(Z161100004916168);北京市百万人才工程(110403000402);北京市优秀人才(2017000020124G089)

作者简介:刘玥波(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为纳米纤维材料及应用。

联系人:王娇娜(1985-),女,讲师,主要研究方向为纳米纤维与静电纺丝技术。

李从举(1972-),男,教授,博士研究生导师,主要研究方向为纳米技术与智能纺织材料。

种为 PA66 和 PA6,但是它们的原材料主要依赖于石油化工产品。而随着社会进一步发展,我们将面临着化石资源日趋匮乏和环境污染愈加严重两个问题。用生物质资源来代替化石原料是我们主要关心的一个问题^[3],而新型的生物基 PA56,其合成单体戊二胺由生物法制备,具有绿色、可再生的优点^[5-8],它与 PA6 和 PA66 相比,在原料来源上具有很大的优势。此外,锦纶不随受热温度的升高而逐软化,而是在一个靠近熔点的窄的温度范围内软化,因此适用的温度范围比较好。

锦纶薄膜是一类高强韧性塑料膜,具有较高的拉伸强度、伸长率和撕裂强度,因此用途十分广泛,可广泛用于空气过滤^[9-10]、水处理^[11-13]等方面。静电纺丝技术是一种公认的简便高效、工艺可控的制备纤维膜的方法,通过对聚合物溶液或熔体施以高压电场,纺丝液喷射形成射流,溶剂挥发,则可得到微米或纳米纤维^[14-16]。用这种方法制备的纤维膜比表面积大,孔道贯通和孔隙率等性能都有很大提升^[17]。目前静电纺丝纳米纤维薄膜由于其优异性能受到广泛关注,而其力学性能是判定优劣的重要指标。

本研究以甲酸为溶剂,配制 PA56 纺丝液,采用静电纺丝技术制备 PA56 纳米纤维膜,探究了纺丝液浓度对 PA56 膜表观形貌与力学性能的影响,确定了静电纺丝法制备 PA56 纳米纤维膜的最佳纺丝条件。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

锦纶 66 切片(PA66)、锦纶 56 切片(PA56),辽宁优纤科技(丹东)有限公司;甲酸(HCOOH,分析纯),北京市通广精细化工公司。

傅里叶变换红外光谱测试仪(FT-IR, 670 型), Nicolet Nexus 公司;差示扫描量热仪(DSC, EXSTAR DSC 6200 型),日本 Seiko Instruments 公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360LV 型),日本电子公司;静电纺丝机,自制;微机控制电子万能试验机(CMT8501 型),深圳市新三思新材料检测有限公司;测厚仪(CHY-CB 型),济南兰光机电技术有限公司。

1.2 静电纺 PA56 纳米纤维膜的制备

分别将 1.8、2.0、2.5 和 3.0 g 的 PA56 切片溶于 10 mL HCOOH 中,搅拌 8 h 后得到不同浓度的纺丝液。将纺丝针头接正电,设为 $+(24 \pm 0.5)$ kV;

滚筒连接为负电,设为 -0.25 kV。滚筒上粘贴铝箔作为接收基材。转速为 60 r/min,接收距离为 5 cm,纺丝时间为 6 h,推进速度为 0.5 mL/h,纺丝设定温度为 45℃。观察各组纤维的纺丝状态并且记录,从而获得最佳纺丝条件。

1.3 测试与表征

采用 FT-IR 对锦纶切片的化学结构进行测试,测试方式:衰减全反射(ATR),波长范围为 4000~500 cm^{-1} ;采用 DSC 测定锦纶切片的 DSC 曲线,其中氮气流率 20 mL/min,PA66 切片和 PA56 切片是以 20℃/min 的升温速率从室温升至 300℃,将样品坩埚拿出后放置在冰上迅速降至 0℃以消除热历史,之后再将坩埚放回仪器中以 20℃/min 的升温速率升至 300℃,得两种锦纶的 DSC 曲线;使用 SEM 观察膜的表观形貌,在 SEM 图中随机选取 100 根纤维,利用 Smile View 软件测量直径,统计并分析数据;利用微机控制电子万能试验机测试 PA56 膜的力学性能,设定试样宽度为 5 mm,标距长度为 30 mm,试样厚度由测厚仪量取。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 PA56 与 PA66 的 FT-IR 谱图。由于 PA56 与 PA66 的主要官能团为酰胺,酰胺的特征峰主要由 $\nu_{\text{C=O}}$ 、 $\nu_{\text{N-H}}$ 、 $\delta_{\text{面内 N-H}}$ 和 $\nu_{\text{C-N}}$ 产生。由图可知,1630 cm^{-1} 附近为酰胺 I 中 C=O 的伸缩振动峰;3300 cm^{-1} 处为 N-H 的伸缩振动峰;1530 cm^{-1} 处为酰胺 II C-N 的伸缩振动峰和 N-H 的弯曲振动峰;1270 cm^{-1} 处为酰胺 III C-N 的伸缩振动峰和 $-\text{C}(\text{O})-\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动峰。因此,PA56 谱峰出现的位置与 PA66 基本相同,只是峰的大小不一样,说明 PA56 与 PA66 所含的官能团相同。

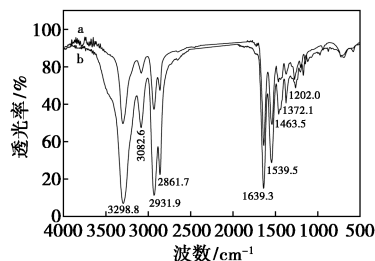


图 1 PA56(a)与 PA66(b)的 FT-IR 谱图

2.2 DSC 分析

PA56 与 PA66 的 DSC 曲线见图 2。由图可知,PA56 切片熔融温度接近 PA66。纤维熔点的大小主要受氢键和亚甲基数目的影响,而氢键的存在会

使 PA 的内聚能增大,从而使其具有较高的熔点,亚甲基数目的增加则会导致其熔点有下降的趋势。Morales-Gómez 等^[18-19]的研究表明由于 PA56 是一种典型的奇-偶聚酰胺,当分子链有全反构象时不能产生所有可能的分子间氢键作用。因此,PA56 氢键比 PA66 少,但 PA56 的亚甲基数目略低于 PA66,综合的结果使得 PA56 和 PA66 的熔点大小相当。

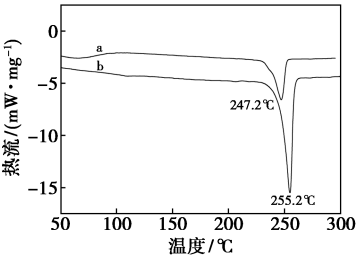


图 2 PA56(a)与 PA66(b)的 DSC 曲线图

2.3 纺丝液浓度对膜表观形貌的影响

图 3 为不同浓度溶液静电纺丝所得纤维膜的 SEM 图。由图可知,随着纺丝液浓度的增大,纺锤状结构变少,且纤维均匀度上升。这是因为纺丝液浓度较低时,溶剂挥发不完全,在纤维固化之后,未完全挥发的溶剂包裹于纤维之中,形成纺锤状结构。纺丝液浓度增加后,这一结构逐渐减少。

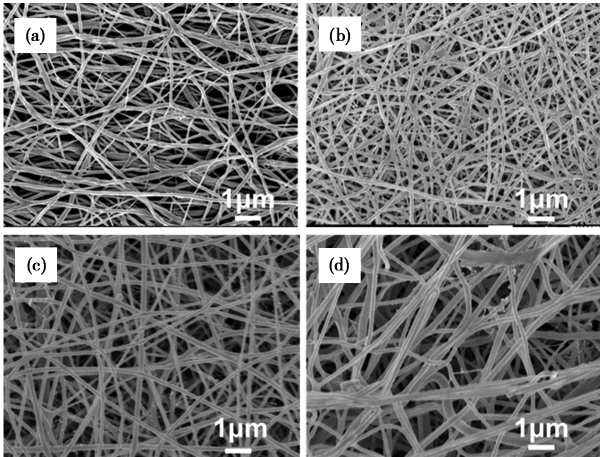


图 3 不同浓度溶液静电纺丝所得纤维膜的 SEM 图
[(a)1.8g/10mL;(b)2.0g/10mL;(c)2.5g/10mL;
(d)3.0g/10mL]

利用 Smile View 软件测量 SEM 图中纤维的直径和均匀性,结果见表 1。由表可知,随着纺丝液浓度的进一步增加,纤维平均直径增大,均匀性变差。这与 SEM 结果一致。这是由于纺丝液浓度升高,劈裂射流所需的电场力增大,在纺丝电压不变的情况下,射流劈裂不均匀,无法分裂成更细的纤维,因此纤维直径变大,且容易出现粗细不均的现象。

表 1 纺丝液浓度对纤维直径的影响

	每 10mL 纺丝液中溶质含量/g			
	1.8	2.0	2.5	3.0
最大值/ μm	0.380	0.330	0.550	0.480
最小值/ μm	0.800	0.100	0.110	0.101
平均直径/ μm	0.1640	0.1550	0.1769	0.2098
标准差/(S. D.)	0.0570	0.0320	0.0536	0.0645

2.4 纺丝液浓度对膜力学性能的影响

纺丝液浓度对膜力学性能的影响见图 4。由图可知,均匀度最好的 2.0g PA56/10mL HCOOH 纤维膜的力学强度也是最高的,而均匀程度相近且纤维平均直径也接近的两条纤维膜强度也类似。平均直径最大的 3.0g PA56/10mL HCOOH 纤维膜的强度最差。

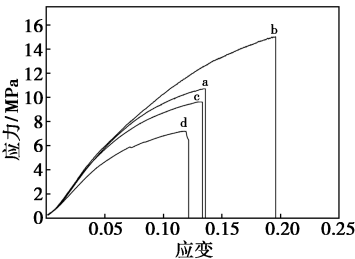


图 4 纺丝液浓度对膜力学性能的影响
[(a)1.8g/10mL;(b)2.0g/10mL;(c)2.5g/10mL;
(d)3.0g/10mL]

由表 1 和图 4 可知,纤维均匀程度是影响 PA56 静电纺丝膜强度的重要因素。当纤维不均匀即标准差较大时,在拉伸过程中较细的纤维容易先崩断;随后在未断的较粗纤维上应力集中导致纤维膜迅速断裂。而纤维较为均匀的纤维膜由于受力比较均匀,因此断裂的也较晚,能够承受更大的拉力。

均匀度最好的 2.0g PA56/10mL HCOOH 纤维膜的弹性模量为 142.43MPa,断裂伸长率为 19.9%,拉伸断裂应力为 15.02MPa,拉伸强度为 15.02MPa,具有较好的力学强度。

3 结论

本方法经 FT-IR 和 DSC 分析表明:PA56 与 PA66 的官能团相同且两者的熔点接近,因此适用的条件类似。

利用静电纺丝技术制备 PA56 纳米纤维膜,探究了纺丝液浓度对纤维膜表观形貌及力学性能的影响。研究发现随着纺丝液浓度的增大,纺锤状结构减少,纤维变均匀。当纺丝液浓度为 2.0g PA56/10mL HCOOH 时所制纤维膜最均匀。当纺丝液浓

度进一步增加,纤维膜又开始不均匀。随着标准差的减小,纤维膜变得均匀,纤维膜达到最均匀时也是纤维膜力学性能最佳的时候,此时纤维膜的弹性模量为 142.43MPa,断裂伸长率为 19.9%,拉伸断裂应力为 15.02MPa,拉伸强度为 15.02MPa,具有较好的力学强度。

(致谢:感谢后勤保障部军需装备研究所郝新敏高工提供聚合物样品)

参考文献

- [1] Schaeffgen J R, Flory P J. Multilinked polyamides[J]. Journal of the American Chemical Society, 1950(2): 689-701.
- [2] 李鹏陶, 尼龙 69 的合成与表征[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2012.
- [3] Hablot E, Donnio B, Bouquey M, et al. Dimer acid-based thermoplastic bio-polyamides: reaction kinetics, properties and structure[J]. Polymer, 2010, 51(25): 5895-5902.
- [4] 李志群, 王铭芳, 陈国平. 锦纶 66 的活性染料染色工艺[J]. 纺织工业, 2007(8): 51-53.
- [5] 钱明娟, 邓伟, 刘弛, 等. 一种尼龙纤维: CN 103147152A[P]. 2013-06-12.
- [6] 郑毅, 邓伟, 刘弛, 等. 一种尼龙及其制备方法: CN 103145979A[P]. 2013-06-12.
- [7] 钱明娟, 邓伟, 刘弛, 等. 一种尼龙改性塑料: CN 103146189A[P]. 2013-06-12.
- [8] 钱明娟, 邓伟, 刘弛, 等. 一种尼龙薄膜: CN 103146190A[P]. 2013-06-12.
- [9] Liu B, Zhang S, Wang X, et al. Efficient and reusable polyamide-56 nanofiber/nets membrane with bimodal structures for air filtration[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 457: 203-211.
- [10] 李丽, 王娇娜, 李从举. 静电纺 PA6/PET 复合膜的制备及其空气过滤性能[J]. 环境化学, 2012, 31(10): 1576-1579.
- [11] 张丽, 王娇娜, 李从举. 电纺膜夹层防水透湿层压织物的研究进展[J]. 产业用纺织品, 2012(7): 1-4.
- [12] Jia B B, Wang J N, Wu J, et al. "Flower-like" PA6@ Mg(OH)₂ electrospun nanofibers with Cr(VI)-removal capacity[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254: 98-105.
- [13] Li C J, Li Y J, Wang J N, et al. PA6@ Fe₃O₄ nanofibrous membrane preparation and its strong Cr(VI)-removal performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 220: 294-301.
- [14] 李山山, 何素文, 胡祖明, 等. 静电纺丝的研究进展[J]. 合成纤维工业, 2009, 32(4): 44-47.
- [15] Kriegl C, Kit K M, McClements D J, et al. Influence of surfactant type and concentration on electrospinning of chitosan-poly(ethylene oxide) blend nanofibers[J]. Food Biophysics, 2009, 4(3): 213-228.
- [16] 马利婵, 王娇娜, 李丽, 等. 静电纺空气过滤用 PET/CTS 抗菌复合纳米纤维膜的制备[J]. 高分子学报, 2015(2): 221-227.
- [17] 李永建. 功能性纳米纤维膜的制备及其在环境方面的应用[D]. 北京: 北京服装学院, 2012.
- [18] Morales-Gómez Laura, Soto David, Franco Lourdes, et al. Brill transition and melt crystallization of nylon 56: an odd-even polyamide with two hydrogen-bonding directions[J]. Polymer, 2010, 51(24): 5788-5798.
- [19] Puiggali J, Franco L, Alemañ C, et al. Crystal structures of nylon 5,6, a model with two hydrogen bond directions for nylons derived from odd diamines[J]. Macromolecules, 1998, 31(24): 8540-8548.
- [1] Schaeffgen J R, Flory P J. Multilinked polyamides[J]. Journal of the American Chemical Society, 1950(2): 689-701.
- [2] 李鹏陶, 尼龙 69 的合成与表征[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2012.
- [3] Hablot E, Donnio B, Bouquey M, et al. Dimer acid-based thermoplastic bio-polyamides: reaction kinetics, properties and structure[J]. Polymer, 2010, 51(25): 5895-5902.
- [4] 李志群, 王铭芳, 陈国平. 锦纶 66 的活性染料染色工艺[J]. 纺织工业, 2007(8): 51-53.
- [5] 钱明娟, 邓伟, 刘弛, 等. 一种尼龙纤维: CN 103147152A[P]. 2013-06-12.
- [6] 郑毅, 邓伟, 刘弛, 等. 一种尼龙及其制备方法: CN 103145979A[P]. 2013-06-12.
- [7] 钱明娟, 邓伟, 刘弛, 等. 一种尼龙改性塑料: CN 103146189A[P]. 2013-06-12.
- [8] 钱明娟, 邓伟, 刘弛, 等. 一种尼龙薄膜: CN 103146190A[P]. 2013-06-12.
- [9] Liu B, Zhang S, Wang X, et al. Efficient and reusable polyamide-56 nanofiber/nets membrane with bimodal structures for air filtration[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 457: 203-211.
- [10] 李丽, 王娇娜, 李从举. 静电纺 PA6/PET 复合膜的制备及其空气过滤性能[J]. 环境化学, 2012, 31(10): 1576-1579.
- [11] 张丽, 王娇娜, 李从举. 电纺膜夹层防水透湿层压织物的研究进展[J]. 产业用纺织品, 2012(7): 1-4.
- [12] Jia B B, Wang J N, Wu J, et al. "Flower-like" PA6@ Mg(OH)₂ electrospun nanofibers with Cr(VI)-removal capacity[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254: 98-105.
- [13] Li C J, Li Y J, Wang J N, et al. PA6@ Fe₃O₄ nanofibrous membrane preparation and its strong Cr(VI)-removal performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 220: 294-301.
- [14] 李山山, 何素文, 胡祖明, 等. 静电纺丝的研究进展[J]. 合成纤维工业, 2009, 32(4): 44-47.
- [15] Kriegl C, Kit K M, McClements D J, et al. Influence of surfactant type and concentration on electrospinning of chitosan-poly(ethylene oxide) blend nanofibers[J]. Food Biophysics, 2009, 4(3): 213-228.
- [16] 马利婵, 王娇娜, 李丽, 等. 静电纺空气过滤用 PET/CTS 抗菌复合纳米纤维膜的制备[J]. 高分子学报, 2015(2): 221-227.
- [17] 李永建. 功能性纳米纤维膜的制备及其在环境方面的应用[D]. 北京: 北京服装学院, 2012.
- [18] Morales-Gómez Laura, Soto David, Franco Lourdes, et al. Brill transition and melt crystallization of nylon 56: an odd-even polyamide with two hydrogen-bonding directions[J]. Polymer, 2010, 51(24): 5788-5798.
- [19] Puiggali J, Franco L, Alemañ C, et al. Crystal structures of nylon 5,6, a model with two hydrogen bond directions for nylons derived from odd diamines[J]. Macromolecules, 1998, 31(24): 8540-8548.

收稿日期: 2017-03-31

(上接第 148 页)

- [4] 池永庆, 孙彦平. 锂离子动力电池负极材料研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(21): 20-24.
- [5] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N. Zero-strain insertion material of Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}O₁₂]O₄ for rechargeable lithium cells[J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(5): 1431-1435.
- [6] 董红玉. 动力锂离子电池钛酸锂负极材料的制备及改性研究[D]. 开封: 河南大学, 2012.
- [7] Chen X, Guan X, Li L, et al. Defective mesoporous Li₄Ti₅O_{12-y}: an advanced anode material with anomalous capacity and cycling stability at a high rate of 20C[J]. Journal of Power Sources, 2012, 210(4): 297-302.
- [8] Shen L, Zhang X, Uchaker E, et al. Li₄Ti₅O₁₂ nanoparticles embedded in a mesoporous carbon matrix as a superior anode material for high rate lithium ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(6): 699-699.
- [9] 张秀云, 徐华蕊. 纳米絮状 Li₄Ti₅O₁₂ 的水热法合成及性能的研究[J]. 桂林电子科技大学学报, 2014, 34(3): 249-253.
- [10] Kubiak P, Garcia A, Womes M, et al. Phase transition in the spinel Li₄Ti₅O₁₂, induced by lithium insertion; influence of the substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119/121(6): 626-630.
- [11] Ge H, Li N, Li D, et al. Study on the effect of Li doping in spinel Li_{4+x}Ti_{5-x}O₁₂ materials for lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(7): 1031-1034.
- [12] Xia Y, Sakai T, Fujieda T, et al. Correlating capacity fading and structural changes in Li_{1+y}Mn_{2-y}O_{4-δ} spinel cathode materials: a systematic study on the effects of Li/Mn ratio and oxygen deficiency[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(7): A723-A729.
- [13] Chen W, Liang H, Ren W, et al. Complex spinel titanate as an advanced anode material for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 611(34): 65-73.
- [14] Yi T F, Yang S Y, Tao M, et al. Synthesis and application of a novel Li₄Ti₅O₁₂ composite as anode material with enhanced fast charge-discharge performance for lithium-ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2014, 134(21): 377-383.
- [15] Liu H, Bi S, Wen G, et al. Synthesis and electrochemical performance of Sn-doped Li₃V₂(PO₄)₃/C cathode material for lithium ion battery by microwave solid-state technique[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2012, 543(51): 99-104.
- [16] Guo Z P, Zhong S, Wang G X, et al. Structure and electrochemical characteristics of LiMn_{0.7}Mo_{0.3}O₂ (M: Ti, V, Zn, Mo, Co, Mg, Cr)[J]. Cheminform, 2003, 34(14): 231-235.
- [17] 刘春英, 柳云骐, 张珂, 等. 溶胶-凝胶法合成钛酸锂及石墨烯的掺杂改性[J]. 电源技术, 2013, 37(1): 28-31.

收稿日期: 2017-03-20

修稿日期: 2018-05-17