电纺聚酰亚胺/氧化石墨烯复合纳米纤维膜的制备及性能研究

易 波[1,2] 赵运涛[1,2] 李 静[1] 田恩玲[1] 任以伟[1,3*]

(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创新研究院,重庆 408400)

摘 要 采用静电纺丝技术制备了氧化石墨烯(GO)不同含量的聚酰亚胺/氧化石墨烯(PI/GO)复合纳米纤维膜,并研究其结构、表面润湿性、热氧化特性、力学性能和过滤性能。结果表明,添加 GO 有利于纳米纤维的直径分布趋于均匀,在 GO 用量为 0.5%(wt,质量分数)条件下,PI/GO 复合纳米纤维膜平均纤维直径最小为(231±36)nm,孔隙率高达 89.61%,拉伸强度为 14.43MPa,杨氏模量为 1.36GPa,断裂伸长率为 10.84%,热氧化稳定性较纯 PI 纳米纤维膜提高了 15℃,过滤效率最高达到 96.5%,较纯 PI 纳米纤维膜提高了 8%。添加 GO 能有效提高 PI/GO 复合纳米纤维膜的疏水性、力学性能及热氧化稳定性。

关键词 聚酰亚胺,静电纺丝,纳米纤维膜,高热稳定性,热气过滤

Preparation and property of PI/GO electrospun composite nanofiber membrane

Yi Bo[1,2] Zhao Yuntao[1,2] Li Jing[1] Tian Enling[1] Ren Yiwei[1,3]

(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 408400)

Abstract Polyimide/graphene oxide (PI/GO) composite nanofiber membranes with different GO contents were prepared by electrospinning. The structure, thermal oxidation behavior, surface wettability, mechanical properties and filtration performance were studied. The results showed that addition of GO made for the diameter distribution of nanofibers to the uniform. The average fiber diameter of nanofiber with the condition of 0.5% (wt, mass fraction) of GO was (231±36) nm and the porosity was as high as 89.61%. Moreover, the membrane possessed good mechanical properties with the tensile strength of 14.43MPa, the Young's modulus of 1.36GPa and the breaking elongation of 10.84%. The thermal oxidation stability was 15℃ higher than that of pure PI nanofiber membrane, and the filtration efficiency reached up to 96.5%, which increased by 8% compared with pure PI nanofibers. In summary, the mechanical properties and thermal oxidative stability of PI/GO membranes were effectively improved due to the addition of GO.

Key words polyimide, electrospinning, nanofiber membrane, high thermostability, hot-gas filtration

聚酰亚胺(PI)纤维是一种高耐温性及高化学稳定性的聚合物材料[1-2],制备 PI 纤维的工艺主要有湿法纺丝、干喷湿纺、熔融纺丝以及静电纺丝。静电纺丝是一种低成本、高效灵活制备连续超细纤维的技术;电纺纳米纤维的直径分布在 3～500nm 范围内,表现出小孔径、高表面积和可控多维结构等[3-4]独特性能,因而具有广泛的应用潜力。

静电纺丝制备 PI 纳米纤维膜主要采用两步法,即以聚酰胺酸(PAA)溶液为纺丝溶液,先制备 PAA 纤维,再进一步酰亚胺化转化为 PI 纤维。PAA 纤维在酰亚胺化过程中会产生裂纹、孔洞等缺陷而导致 PI 纤维存在力学性能差等缺点[5-6]。提高 PI 纳

基金项目:国家自然科学基金(51478452)

作者简介:易波(1989-),男,硕士,主要从事电纺纳米纤维材料及其应用研究。

联 系 人:任以伟(1982-),男,博士,研究员,主要从事高性能膜材料开发及其应用研究。

米纤维性能的途径通常有 2 种,(1)掺杂或复合高性能纳米材料来增强 PI 纳米纤维的性能[7];(2)采用一步法,即直接以 PI 溶液为纺丝溶液制备 PI 纤维,无需经过酰亚胺化。由于可溶于低毒溶剂的 PI 较少,故 PI 纤维的一步法制备很少。随着 PI 合成技术的不断发展,近年来有多种可溶性 PI 被成功合成[8],这为一步法制备 PI 纤维提供了新的契机。

本研究选用一种可溶性芳香族 PI,溶解于低毒易去除的 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,通过添加氧化石墨烯(GO),采用一步法静电纺丝制备 PI/GO 复合纳米纤维薄膜,并研究 GO 的添加对其结构、表面润湿性、热学性能、力学性能及过滤性能的影响,以期为高性能 PI 纳米纤维膜材料的制备及其应用提供依据。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

PI(M_w=1.1×10^{5}g/mol),常州市尚科特种高分子材料有限公司;氧化石墨烯粉末(GO,片径为 0.5～5μm,厚度为 0.8～1.2nm),南京先丰纳米材料科技有限公司;NMP、无水氯化铝(LiCl)、邻苯二甲酸二辛酯溶液(DOP),均为分析纯,成都科龙化工试剂厂。

磁力加热搅拌器(791 型),上海南汇电讯器材厂;超声波仪(VGT-1990QT 型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;油浴锅(HH-WO 型),金坛市科杰仪器厂;一次性塑料注射器(10ML 型),岳阳民康医用材料有限公司;高压静电纺丝装置,实验室自组装;场发射扫描电子显微镜(FESEM,JSM-7800F 型),日本电子株式会社;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Agilent Cary 630 型),美国安捷伦公司;动态接触角测量仪(DCA,DSA 100 型),德国克吕士公司;热重及同步热分析仪(TGA/DSC,Mettler-Toledo 型),瑞士梅特勒-托利多公司;拉力试验机(HD-609A 型),中国东莞市海达仪器有限公司;自动空气过滤滤料检测仪(TSI3160,TSI 型),美国特塞公司。

1.2　样品的制备

1.2.1　PI/GO 纺丝溶液的制备

称取少量 LiCl 迅速加入到一定质量 NMP 中,采用磁力加热搅拌器(791 型,上海南汇电讯器材厂)室温磁力搅拌,待 LiCl 完全溶解后加入不同量的 GO,加入量为 PI 的 0.25%(wt,质量分数,下同)、0.50%、0.75%、1.00%和未添加,再采用超声波仪(VGT-1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声处理 1.5h,最后加入 10%的 PI 粉末[PI 粉末采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)120℃干燥 24h],采用油浴锅(HH-WO 型,金坛市科杰仪器厂)105℃,搅拌 24h,即制得 PI/GO 纺丝溶液,静置 12h,脱泡待用。

1.2.2　PI/GO 复合纳米纤维薄膜的制备

称取上述制得的 PI/GO 纺丝溶液 10mL,无气泡注入一次性塑料注射器(平尖金属针头,0.41mm 内径)中,然后将注射器固定于高压静电纺丝装置(实验室自组装)上,金属针头与高压电源正极相连,设置纺丝电压为 18.00kV,纺丝溶液注射速度为 0.5mL/min,接收距离为 18cm,滚筒转速为 300r/min,采用单面硅油纸(65g)作为接收材料,在室温环境下连续纺丝 12h。将所得纤维膜于室温下放置 36h,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)85℃干燥处理 12h,即制得电纺 PI/GO 复合纳米纤维膜。

1.3　样品的测试

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM,JSM-7800F 型,日本电子株式会社)观察样品的形貌结构,加速电压为 10.00kV。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Agilent Cary 630 型,美国安捷伦公司)分析样品的分子结构,扫描范围 50～4000cm^{-1}。采用 X 射线衍射仪(XRD,X' Pert3 Powder 型,荷兰帕纳科公司)对样品的结晶性进行测试,扫描范围 2θ=5～60°,扫描速率 0.02r/s。采用动态接触角测量仪(DCA,DSA 100 型,德国克吕士公司)对样品表面的润湿性进行测试。采用热重及同步热分析仪(TGA/DSC,Mettler-Toledo 型,瑞士梅特勒-托利多公司)对样品的热氧化稳定性进行测试,在空气气氛条件下将试样从室温以 10.00℃/min 的速度升高至 800℃。采用拉力试验机(HD-609A 型,中国东莞市海达仪器有限公司)对样品的力学性能进行测试,拉伸方向为其取向方向,夹持长度为 50mm,拉伸速度为 50mm/min。采用自动空气过滤滤料检测仪(TSI3160,TSI 型,美国特塞公司)测试样品的过滤性能,室温,采用 DOP 为测试对象,流速为 30L/min。

PI/GO 复合纳米纤维膜的孔隙率(P)计算见式(1)。

$$P=\frac{1-\rho_V}{\rho}\times 100\% \tag{1}$$

式中，P 为孔隙率，%；ρ 为 PI 密度，g/cm^3；ρ_V 为 PI/GO 复合纳米纤维膜的密度，g/cm^3。

PI/GO 复合纳米纤维膜的耐热指数（T_{HRI}[9]）计算见式(2)。

$$T_{HRI} = 0.49 \times [T_5 + 0.60 \times (T_{30} - T_5)] \quad (2)$$

式中，T_{HRI}为耐热指数，℃；T_5 为复合纳米纤维膜的初始热分解温度（T_d），℃；T_{30}为质量损失为 30%条件下复合纳米纤维膜的热分解温度，℃。

为了综合评价 PI/GO 复合纳米纤维膜的过滤性能，其质量因子（Q_F）[10]计算见式(3)。

$$Q_F = -\frac{\ln(1-\eta)}{\Delta P} \quad (3)$$

式中，Q_F 为质量因子；η 为过滤效率，%；ΔP 为压力损失，Pa。

2 结果与讨论

2.1 FESEM 分析

在 GO 添加量为 0.50%条件下，电纺 PI/GO 复合纳米纤维膜的 FESEM 图见图 1。从图可以看出，电纺 PI/GO 复合纳米纤维膜纤维呈无规则堆积，粗细交错，孔隙大小不一，纤维整体具有一定的取向性并呈现三维立体网状结构，纤维直径为(231±36)nm，厚度为(28.44±0.01)μm，孔隙率为(89.61±4.79)%，水接触角为(116.8±3.49)°，水接触角超过 110°，具有良好的疏水性。添加较少 GO 的复合纳米纤维的直径分布较纯 PI 纳米纤维的相对要窄，可能是因为 GO 的含氧官能团与 PI 的酰亚胺键形成氢键以及 LiCl-GO 相互作用导致纤维直径分布的不同[11-12]。

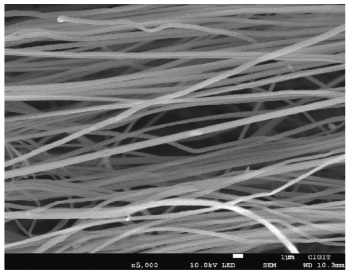

图 1 电纺 PI/GO 复合纳米纤维膜的 FESEM 图

2.2 FT-IR 分析

在 GO 添加量为 0.50%条件下，制得的电纺 PI/GO 复合纳米纤维膜的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出，0.50% GO 制得的电纺 PI/GO 复合纳米纤维膜位于 1780cm^{-1}的 C═O 键、1720cm^{-1}的 C═O 键、1373cm^{-1}的 C—N 键的吸收峰强度显著增强，主要是受到 GO 表面分子与 PI 分子间的成键作用诱导而产生的，研究结果表明，较少 GO 添加量在 PI 纺丝溶液中分散较好，GO 与 PI 分子间有较显著的分子间作用，这对提高电纺 PI/GO 复合纳米纤维膜的力学性能有重要的作用。

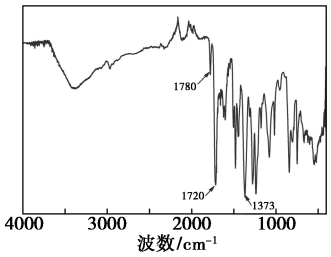

图 2 电纺 PI/GO 复合纳米纤维膜的 FT-IR 谱图

2.3 XRD 分析

在 GO 添加量为 0.50%条件下，制得的电纺 PI/GO 复合纳米纤维膜的 XRD 谱图见图 3。从图可以看出，GO 在 2θ=11.2°处出现特征衍射峰，对应于 0.82nm 层间距；在 2θ=23.6°处出现相似的宽特征衍射峰(002)，说明 PI 是无定型结构材料，并且在 2θ=11.2°处没有 GO 的特征峰出现，表明 GO 的加入对 PI 纳米纤维的晶形及其堆积顺序无影响。

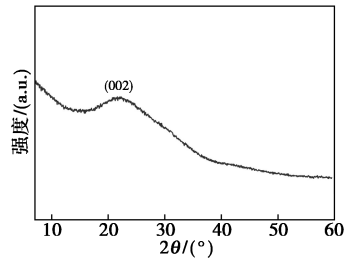

图 3 PI/GO 复合纳米纤维膜的 XRD 谱图

2.4 热稳定性分析

PI/GO 复合纳米纤维膜的 TGA 曲线见图 4。从图可以看出，PI/GO 复合纳米纤维膜随着温度升高表现为 4 个失重阶段，第一阶段在 25～100℃范围内的失重可能因吸附水分的挥发所致；第二阶段在 100～500℃的质量损失是因为溶剂挥发或氢键断裂产生 H_2O 和 GO 的热分解；而在第三阶段 500～630℃范围内的失重则是由 PI 发生水解、均裂生成 H_2O、CO、CO_2、HCN 等[2]小分子所引起的；第四阶段在 630℃以上，PI 开始脱氢碳化，在 GO 用量为 0.50%条件下，PI/GO 复合纳米纤维膜的初始热分解温度从纯 PI 纳米纤维膜的 537.45℃提高至 551.78℃，热稳定性能提高了近 15℃，耐热指数达到 276.85℃。可能原因是在 GO 添加量较低条件下，GO 能较均匀分散于 PI 纳米纤维中，其层状分布能有效阻隔分解反应的深入[13]，从而延缓其反应

的进行。这也表明 PI/GO 复合纳米纤维膜比聚苯硫醚(PPS)、聚四氟乙烯(PTFE)等[14]其他聚合物纤维材料具有更好的耐温性能。因此,电纺 PI/GO 复合纳米纤维膜在高温气体过滤领域具有重要的应用优势。

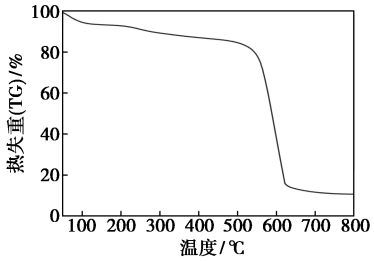

图 4　PI/GO 复合纳米纤维膜的 TGA 曲线图

2.5　力学性能分析

PI/GO 复合纳米纤维膜的力学性能图见图 5。从图可以看出,GO 的添加对复合纳米纤维膜的力学性能有所提高,在 GO 用量为 0.50%条件下,相较于纯 PI 纳米纤维膜,PI/GO 复合纳米纤维膜的拉伸强度、杨氏模量、断裂伸长率分别从 10.46MPa、927.33MPa、7.57%提高至 14.43MPa、1.36GPa、10.84%。研究结果表明,少量 GO 加入后在 PI 纺丝溶液中分散较为均匀,与之形成了粘结强度复合物,高强度的 GO 可以传递应力,防止裂纹过快增长,从而起到增强增韧的作用[15];而 GO 用量再继续增加条件下,由于 GO 易团聚特性,GO 在 PI 纺丝溶液中分散均匀性和粘结饱和度变差,故而对复合膜的力学性能的增强幅度有所减弱。

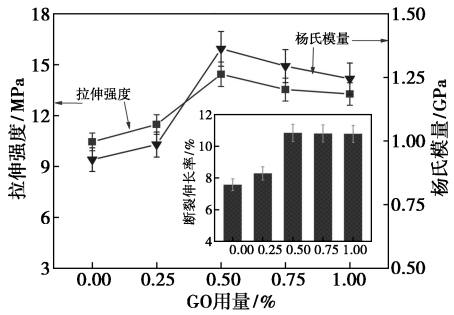

图 5　PI/GO 复合纳米纤维膜的力学性能图

2.6　过滤性能分析

PI/GO 复合纳米纤维膜的过滤性能图见图 6。从图可以看出,随着 GO 用量的增加,PI/GO 复合纳米纤维膜的过滤性能呈先增加后减小的趋势,在 GO 用量为 0.5%条件下,PI/GO 复合纳米纤维膜的过滤效率最大达到 96.5%,相比于纯 PI 纳米纤维膜提高了 8%,质量因子为 0.0258,但同时其压力损失也达到最大为 129.6Pa,这可能是由于一些聚集颗粒在过滤的过程中更易被捕捉而获得较高的过滤效率;但附着的颗粒物堵塞了纤维膜,使其透气性变差,表现出较高的过滤压力损失。

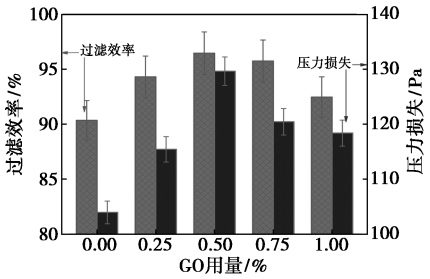

图 6　PI/GO 复合纳米纤维膜的过滤性能图

3　结论

采用一步法静电纺丝成功制得 PI/GO 复合纳米纤维膜。GO 的添加改善了 PI 纳米纤维的直径分布均匀性。在 GO 用量为 0.5%条件下,PI/GO 复合纳米纤维膜平均纤维直径为(231±36)nm,孔隙率为 89.61%,拉伸强度为 14.43MPa,杨氏模量为 1.36GPa,断裂伸长率为 10.84%,热氧化稳定性较纯 PI 纳米纤维膜提高了 15℃,过滤效率最高达到 96.5%,较纯 PI 纳米纤维膜提高了 8%。GO 的添加能有效改善静电纺纳米纤维膜的热稳定性、力学性能,同时也提高了其过滤性能,这为高热稳定性的 PI/GO 复合纳米纤维膜在高温气体过滤领域的应用提供了依据。

参考文献

[1] Ding Y C, Hou H Q, Zhao Y, et al. Electrospun polyimide nanofibers and their applications[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 61: 67-103.

[2] 丁孟贤. 聚酰亚胺——化学、结构与性能的关系及材料(第二版)[M]. 北京:科学出版社, 2011, 525-530.

[3] Subbiah T, Bhat G S, Tock R W, et al. Electrospinning of nanofibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96(2): 557-569.

[4] 乜广弟,力尚昆,卢晓峰,等. 静电纺丝技术制备无机纳米纤维材料的应用[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(1): 15-29.

[5] 张清华,陈大俊,丁孟贤. 聚酰亚胺纤维[J]. 高分子通报, 2001(5): 66-72.

[6] 李学佳,王欣,魏取福. 静电纺丝法制备聚酰亚胺纳米纤维及其表征[J]. 化工新型材料, 2014, 42(5): 81-98.

[7] Xu W H, Ding Y C, Jiang S H, et al. High permittivity nanocomposites fabricated from electrospun polyimide/$BaTiO_3$ hybrid nanofibers[J]. Polymer Composites, 2016, 37(3): 794-801.

(下转第 72 页)