

生物质聚酰胺材料的增强改性研究

周孟娇¹ 杨思彤² 裴永富² 贾清秀^{1*}

(1.北京服装学院材料科学与工程学院,北京 100029;

2.服装材料研究开发与评价北京市重点实验室,北京 100029)

摘要 采用熔融缩聚的方法合成生物质聚酰胺(BDI),以氧化石墨烯(GO)和凹凸棒土(ATGO)为增强剂,通过静电纺丝制备了聚酰胺/氧化石墨烯(BDI/GO复合膜)、聚酰胺/凹凸棒土复合膜(BDI/AT复合膜)。采用黏度测试、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析(TG)、红外测试(FT-IR)、X射线(XRD)等测试方法对纤维膜的结构性能进行了分析比较研究。研究结果表明,在GO用量为0.5%制得的BDI/GO复合膜,具有形貌良好的纤维,最大失重温度达到447.9℃,热稳定性比纯BDI得到提高,但不明显,弹性模量达到6.48MPa,是纯BDI纤维膜0.14MPa的60倍左右,拉伸强度达到1.77MPa,是纯BDI纤维膜0.56MPa的4倍左右;在AT用量为5%制得的BDI/AT复合膜,具有形貌良好的纤维,最大失重温度达到447.7℃,热稳定性有所提高,但不明显,弹性模量达到0.52MPa是纯BDI纤维膜0.14MPa的8倍左右,拉伸强度达到1.88MPa是纯BDI纤维膜0.56MPa的4倍左右。

关键词 生物质聚酰胺,氧化石墨烯,凹凸棒土,拉伸性能

Study on modification of BDI material

Zhou Mengjiao¹ Yang Sitong² Pei Yongfu² Jia Qingxiu¹

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

Abstract Biomass polyamide (BDI) was synthesized by melt polycondensation.graphene and attapulgite (AT) were used as reinforcing agents.Polyamide/GO (BDI/GO) and polyamide/attapulgite (BDI/AT) composite membranes were prepared by electrospinning.The structure and properties of the membranes were analyzed and compared by means of viscosity test, scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TG), infrared measurement (FT-IR),X-ray (XRD).The results shown that the BDI/graphene composite film prepared with 0.5% graphene had good morphology, the maximum weight loss temperature was 447.9℃, and the thermal stability was improved compared with pure BDI.However, the modulus of elasticity was 6.48MPa,about 60 times of 0.14MPa,the tensile strength was 1.77MPa,and about 4 times of 0.56MPa.The BDI/AT composite film prepared with 5% AT had good morphology,the maximum weight loss temperature was 447.7℃ and the thermal stability was improved.However,the modulus of elasticity of 0.52MPa was about 8 times of 0.14MPa of pure BDI fiber membrane,and the tensile strength of 1.88MPa was about 4 times of 0.56MPa of pure BDI fiber membrane.

Key words BDI,GO,AT,tensile property

聚酰胺(PA)具有优异的力学性能、耐热性能和耐磨损性等,广泛应用于电子电器、汽车以及医药领域,随着聚酰胺的不断发展,应用范围将不断扩展^[1-3]。低能环保能耗低成为材料发展的主流趋势,生物质聚酰胺(BDI)的出现顺应时代主流,满足了

社会需求,而且BDI的商业开发以及工业化远早于其他生物基材料^[4]。

氧化石墨烯(GO)具有大的比表面积、优异的导电性、超高的机械强度以及超好的透光性^[5],是一种非常理想的基体材料,同时也是世界上最薄的材

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51273005);北京市教委市属高校创新能力提升计划项目(TJSHG201510012014);北京市教委科技发展计划重点项目暨北京自然科学基金资助重点项目(KZ201510012013);北京服装学院创新团队建设计划(BIFTTD201904)

作者简介:周孟娇(1993-),女,硕士,从事生物基功能纤维材料的研究。

联系人:贾清秀(1979-),女,博士,教授,主要从事功能纤维研究。

料^[6-7],被称为“新材料之王”^[8]。GO/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合纤维膜的机械性能得到提高,杨氏模量和屈服应力分别从 152MPa 和 5MPa 提高至 250MPa 和 14MPa^[9];GO/聚苯乙烯(PS)静电纺丝制备的纤维膜中的纤维直径减小至几百纳米,并且具有较高的电化活性和高导电性^[10]。凹凸棒土(AT)结构中存在大量羟基结构,可通过与其他高分子间形成氢键,以达到补强作用,是一种高性能纳米填料,常用作改性聚丙烯腈(PAN)、PMMA^[11]等高分子材料,拓宽材料的应用范围。

国内外许多学者对聚酰胺与 GO 制备的复合材料进行了广泛的研究,GO/PA6 复合纳米纤维平均直径从 500nm 减小到 338nm,拉伸强度和初始模量分别从 25.1MPa 和 78MPa 增加至 52.1MPa 和 216.8MPa^[12]。BDI 具有优异的亲水性、生物相容性和生物可降解的特性,通过静电纺丝技术制备的纤维膜,可用作传感器、过滤材料和生物医用材料等^[13],但其纤维膜存在吸水率大、强度较低等缺点,影响其制品的稳定性,限制了应用范围。

本研究主要以 BDI 为基体,GO、AT 为增强剂,采用静电纺丝技术制备 BDI 复合纤维膜,考察 GO、AT 对 BDI 复合膜的结构性能影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

衣康酸($\geq 99\%$)、丁二胺($\geq 99\%$),均为分析纯,Alfa-Aesa 公司;癸二胺($\geq 98\%$,分析纯),上海笛柏化学品技术公司;无水乙醇(99%,分析纯),北京化学试剂公司;GO(电导率 500~1000S/cm)、AT(纯度 99.99%,细度 325 目),常州鼎邦矿产品科技有限公司。

恒温油水浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有限公司;超声仪(SB2200-T 型),上海奥特赛恩斯仪器公司;磁力搅拌器(JB-3 型),江苏澳华有限公司;乌式粘度计(GB1632-79 型),上海越磁电子科技有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 BDI 的制备

以衣康酸、癸二胺和丁二胺为单体,采用熔融缩聚方法使酰胺盐聚合为高聚物,在氮气的保护条件下,采用恒温油水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)180℃将酰胺盐熔融 1h;然后将油浴温度升至 200℃,预缩聚 2h;继续加热至

210℃,反应 1h,关闭氮气;抽真空,终缩聚反应进行 1h 左右,待出现韦森堡效应,停止加热,继续通氮气至冷却,反应停止^[13]。反应体系中,衣康酸、癸二胺、丁二胺的摩尔配合比为 1:0.5:0.5,即制得 BDI 聚合物。

1.2.2 BDI 复合膜的制备

称取 0.3%(wt,质量分数,下同)、0.5%、0.7% 的石墨烯溶于一定量的乙醇配成溶液,称取 3%(wt,质量分数,下同)、5%、7% 的 AT 分别与 25%(wt,质量分数,下同)的 BDI 聚合物配制成 BDI 纺丝溶液,采用超声仪(SB2200-T 型,上海奥特赛恩斯仪器公司)超声震荡 1.5h,使溶液液分散均匀,然后将一定量的 BDI 加到溶液中,并将配好的溶液采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)搅拌至完全溶解,静置后溶液无析出物。在适当的工艺条件下采用静电纺丝技术制膜,即制得 BDI 复合膜,根据 GO 和 AT 用量的不同,制得的样品分别记为 BDI/0.3% GO、BDI/0.5% GO、BDI/0.7% GO、BDI/3% AT、BDI/5% AT、BDI/7% AT。

1.3 样品的测试

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-6366LV 型,日本电子株式会社)对样品的表面形貌进行观察,样品表面喷金法。采用差示扫描量热仪(TG/DTG 6300 型,日本精工株式会社)对样品进行热性能测试,10℃/min,30~700℃,N₂ 氛围。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, TENSOR 27 型,德国布鲁克公司)对样品降解前后的物质进行分析,测试范围 500~4000cm⁻¹。采用 X 射线衍射仪(XRD, Discover D8 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试,辐射源 Cu/K α ,工作电压 50kV,电流 1000 μ A,二维透射模式,扫描范围 5~35°。按照 GB/T 528—1998,采用万能电子拉力机[CMT6503 型,美特斯工业系统(中国)有限公司]对样品进行拉伸强度的测试。按照 GB12006.1—89 对样品的黏均分子量进行测试,以浓硫酸为溶剂,配置浓度为 5mg/mL 的生物质聚酰胺溶液,采用乌式粘度计(GB 1632—79 型,上海越磁电子科技有限公司)分别测定溶剂(浓硫酸)和 BDI 溶液的流经时间,通过已知溶液的浓度和测得的流经时间来计算黏度。根据一点法计算得到聚酰胺的特征黏度,根据 Mark-Howink 方程计算样品的黏均分子量^[14]。分子量可以按尼龙 1010 的 Mark-Howink 公式进行近似计算,见式(1)。

$$[\eta] = KM_{\eta}^{\alpha} \quad (1)$$

式中, $[\eta]$ 为特性黏度; K 为比例常数, $4.33 \times 10^{-4} \text{ mL/g}$; M 为高聚物相对分子质量的平均值; α 是与分子形状有关的经验参数为 0.73。

2 结果与讨论

2.1 FESEM 分析

GO 用量不同 BDI/GO 复合膜的 FESEM 图见图 1。从图可以看出, 不同 GO 用量制得的 BDI/GO 复合膜整体表面光滑, 有较少粗丝, 说明在 GO 不同用量条件下, 可以通过静电纺丝技术制备出纤维膜, 纤维膜表现出无规的连通的孔结构、无串珠形成、纤维直径分布均一的纳米纤维, 在 GO 用量为 0.3% 和 0.5% 条件下, 纤维表面光滑, 而 GO 用量为 0.7% 条件下, 纺丝液较为黏稠, 不易纺丝, 还会出现粗丝堵针头的现象, 纤维粗细不均, 这可能与 GO 密度小, 用量增多时纺丝液黏度变大, 溶剂不易挥发等原因有关, 在 GO 用量为 0.5% 条件下, 可以得到分散均匀纤维形貌好的 BDI/GO 复合膜。

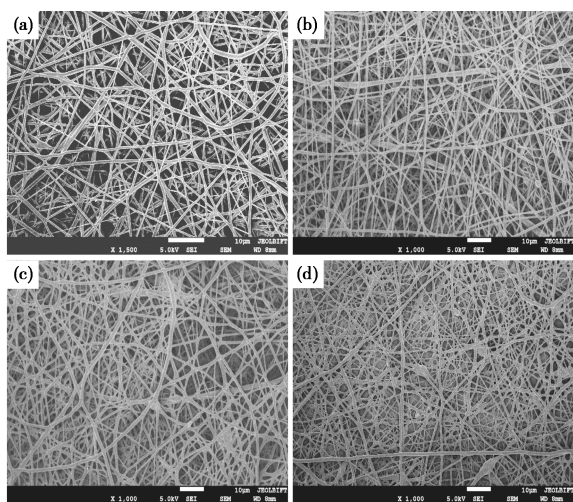


图 1 GO 用量不同 BDI/GO 复合膜的 FESEM 图
[(a)0% GO;(b)0.3% GO;(c)0.5% GO;(d)0.7% GO]

AT 用量不同 BDI/AT 复合膜的 FESEM 图见图 2。从图可以看出, AT 的添加并未影响 BDI/AT 复合膜整体光滑平整的样貌特征, 在 AT 用量较低条件下, 仍能得到直径较为均匀的纤维; 在 AT 用量为 7% 条件下, 纤维中出现较小的串珠, 可能是由于 AT 含量的增加使其不能均匀分散在溶液中, 发生部分团聚的现象, 在 AT 用量为 5% 条件下, 可以得到分散均匀纤维形貌较为良好的 BDI/AT 复合膜。

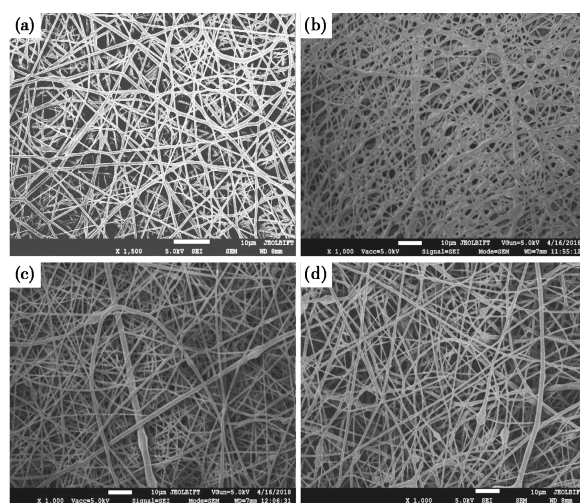


图 2 AT 用量不同 BDI/AT 复合膜的 FESEM 图
[(a)0% AT;(b)3% AT;(c)5% AT;(d)7% AT]

综上所述, 在 GO 用量为 0.5%, AT 用量为 5% 条件下, 可以制得形貌良好的 BDI 复合膜。

2.2 热性能分析

BDI 复合膜的热重曲线见图 3。从图 3(a)、图 3(b)可以看出, BDI/GO 复合膜和 BDI/AT 复合膜均在 120℃ 处出现了 1 个约 3% 的热失重台阶, 这个阶段为溶剂的挥发, 第二阶段为主失重阶段, 复合膜的起始热分解温度在 390~430℃ 范围内, 在温度升至 440℃ 以上条件下, 热失重速率迅速增大直至到达最大热分解速率温度, 复合纤维膜的最大热分解速率温度在 440~450℃ 范围内, 在温度高于 480℃ 条件下, BDI/GO 复合膜和 BDI/AT 复合膜均未表

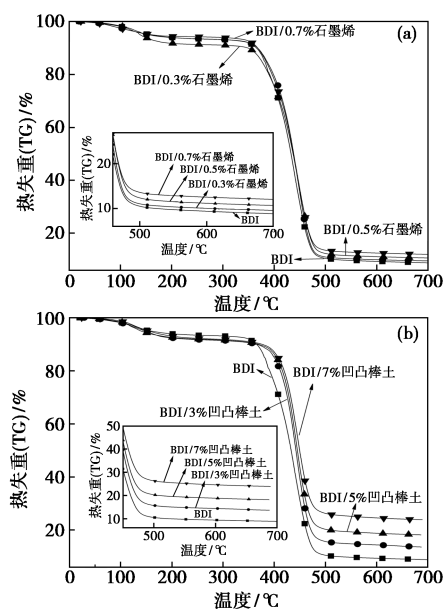


图 3 BDI 复合膜的热重曲线图
[(a)BDI/GO 复合膜;(b)BDI/AT 复合膜]

现出明显的热失重,热失重趋于平稳。

BDI 复合膜的主要热分解参数见表 1。从表 1 可知,随着复合材料中添加物含量的增加,BDI 复合膜的热稳定性呈上升趋势,GO 结构中富含含氧基团,与 BDI 形成氢键,限制了分子链的运动,从而提高了复合材料的热稳定性,在 GO 用量为 0.5% 制得的 BDI/0.5% GO 复合膜的失重 5% 温度为 138.5℃,最大失重率温度最高达到 447.9℃;AT 与 BDI 之间形成氢键作用,增强了分子结构的稳定性,在 AT 用量为 5% 制得的 BDI/5% AT 复合膜的失重 5% 温度为 139.8℃,最大失重率温度达到 445.3℃。

表 1 BDI 复合膜的主要热分解参数

样品	失重 5% 温度/℃	最大失重率 温度/℃	失重 90% 温度/℃	残余量/ %
BDI	159.1	444.3	523.8	8.8
BDI/0.3% GO	154.7	444.8	605.5	9.6
BDI/0.5% GO	138.5	447.9	—	10.2
BDI/0.7% GO	160.8	446.8	—	12.1
BDI/3% AT	147.0	444.5	—	13.9
BDI/5% AT	139.8	445.3	—	18.4
BDI/7% AT	155.2	447.7	—	24.1

2.3 FT-IR 分析

BDI 复合膜的 FT-IR 谱图见图 4。从图可以看出,在 3290cm⁻¹ 左右的吸收峰为 N—H 键的伸缩振动峰,3078cm⁻¹ 附近的吸收峰为 N—H 键的面外弯曲振动吸收峰,1545cm⁻¹ 附近的吸收峰为 C—N

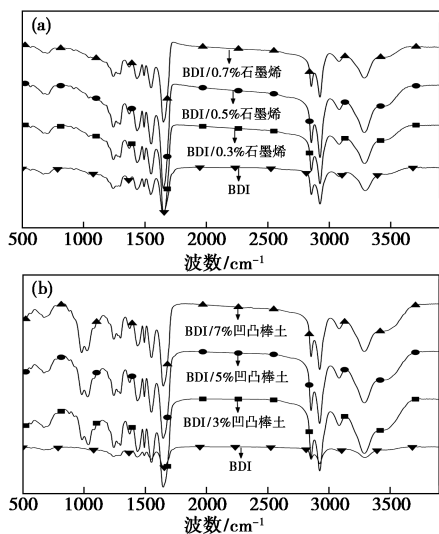


图 4 BDI 复合膜的 FT-IR 谱图

[(a)BDI/GO 复合膜;(b)BDI/AT 复合膜]

伸缩振动和 CO—NH 弯曲振动吸收峰,1625cm⁻¹ 附近的吸收峰为 C=O 的伸缩振动峰,纤维膜在 2850~3350cm⁻¹ 波数范围内的吸收峰明显增强,说明 GO 和 AT 均与 BDI 形成分子间氢键,并且 1625cm⁻¹ 附近的 C=O 吸收峰也明显增强,与 GO 分子结构中的 C=O 伸缩振动峰有关。

2.4 XRD 分析

BDI 复合膜的 XRD 谱图见图 5。从图可以看出,BDI 在 19~21° 出现了 1 个弱的结晶峰,接近于无定型峰,这主要是因为衣康酸的结构中含有侧链双键,复合材料在 19.4° 处的衍射峰有一定程度的加强,这是因为 GO 的加入对 BDI 的结晶有一定的诱导作用;AT 起到了晶核作用,进一步增大了 BDI 分子链的规整度,进而影响了 BDI 的结晶度,同时发现在 8.4° 处出现了新的结晶峰,可以认为 AT 的添加使得 BDI 的晶体结构发生了由 α 向 γ 的转变。研究结果表明,AT 的添加使得 BDI 复合膜的规整度以及晶体结构发生了明显变化,GO 的添加使得 BDI 复合膜结构中的单晶衍射峰增强,分子链结构更加规整完善。

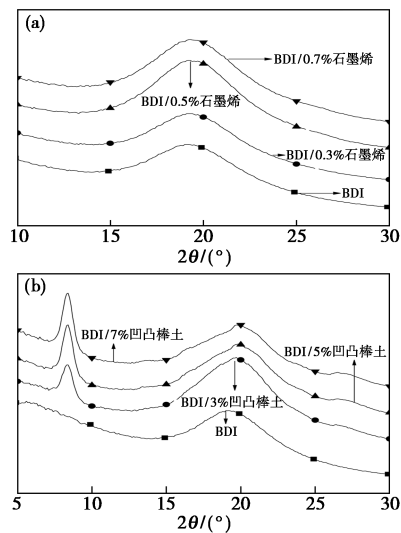


图 5 BDI 复合膜的 XRD 谱图

[(a)BDI/GO 复合膜;(b)BDI/AT 复合膜]

2.5 BDI 复合膜的弹性模量和拉伸强度分析

BDI 复合膜的弹性模量和拉伸强度见表 2。从表 2 可知,GO 和 AT 的加入均可以提高 BDI 基体的力学性能,随着 GO 和 AT 用量的增加,BDI/GO 复合膜和 BDI/AT 复合膜的拉伸强度逐渐增大,GO 和 AT 均与 BDI 形成分子间氢键,GO 结构中的 C=O 键与 BDI 中的 N—H 键形成氢键,AT 中的 O—H 键与 BDI 中的 N—H 键形成氢键,与 GO

相比较,AT 对 BDI 的增强效果不明显,GO 中的碳原子通过 σ 键连接,使得碳原子在同一平面内结合,比表面积大,增大了与 BDI 的接触面积,促进了氢键的形成,增强了界面作用力;AT 是棒状结构,长径比大,其表面分布大量羟基,易发生团聚现象,从数据中也可发现,在其添加量较高条件下,复合材料的拉伸强度并未发生明显变化,这是因为 AT 自身团聚在一起,使得复合材料中的氢键数量没有显著增加;在 GO 用量为 0.5% 制得的 BDI/GO 复合膜的弹性模量为 6.48MPa,拉伸强度为 1.77MPa;在 AT 用量为 5% 制得的 BDI/AT 复合膜的弹性模量为 0.52MPa,拉伸强度为 1.88MPa。研究结果表明,从拉伸强度数据可知,GO 对 BDI 的增强效果更好一些,可以更好拓宽材料的应用范围。

表 2 BDI 复合膜的弹性模量和拉伸强度

样品	弹性模量/MPa	拉伸强度/MPa
BDI	0.14	0.56
BDI/0.3% GO	4.73	0.98
BDI/0.5% GO	6.48	1.77
BDI/0.7% GO	6.88	2.02
BDI/3% AT	0.49	0.80
BDI/5% AT	0.52	1.88
BDI/7% AT	0.86	2.03

2.6 BDI 复合膜的黏均分子量

根据一点法计算得到聚酰胺的特征黏度,按照尼龙 1010 的 Mark-Howink 公式进行近似计算,BDI 复合膜的特性黏数为 0.581,黏均分子量为 19253。

3 结论

研究比较了 BDI 中添加增强填料后复合膜的结构性能变化,在 GO 用量为 0.5% 制得的 BDI/GO 复合膜,具有形貌良好的纤维,最大失重温度达到 447.9℃,热稳定性比纯 BDI 得到提高,但不明显,弹性模量达到 6.48MPa,是纯 BDI 纤维膜 0.14MPa 的 60 倍左右;拉伸强度达到 1.77MPa,是纯 BDI 纤维膜 0.56MPa 的 4 倍左右。在 AT 用量为 5% 制得的 BDI/AT 复合膜,具有形貌良好的纤维,最大失重温度达到 447.7℃,热稳定性有所提高,但不明显,弹性模量达到 0.52MPa 是纯 BDI 纤

维膜 0.14MPa 的 8 倍左右,拉伸强度达到 1.88MPa 是纯 BDI 纤维膜 0.56MPa 的 4 倍左右,复合膜 8.4° 处出现了新的结晶峰,AT 的添加使得 BDI 的晶体结构发生了由 α 向 γ 的转变。

总之,作为增强改性 BDI 的材料,GO 对复合材料的热稳定性、结晶性能以及力学性能等方面的改性效果都要高于 AT,拓宽了 BDI 的应用范围,可以更好在其他领域中发挥出优异的性能。

参考文献

- [1] Kohan M L. Nylon plastics handbook[M]. New York: Hanser, 1995, 37-40.
- [2] Penczek S, Grubbs R. Reference module in materials science and materials engineering[M]. Amsterdam: Elsevier, 2012, 331-333.
- [3] Brehmer B. Bio-based plastics: materials and applications[M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2014: 573-574.
- [4] 张龙贵, 计文希, 李娟. 生物质聚酰胺制备及应用研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2017, 32(4): 86-97.
- [5] 李聪. 石墨烯复合材料用于电化学传感器的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2017.
- [6] 周淑倩. 锦纶 GG 弹力丝纺丝工艺的探讨[J]. 山东纺织科技, 2006(1): 25-27.
- [7] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J]. Advanced Materials, 2010, 35(22): 3906-3924.
- [8] 黄伟九, 赵远, 王选伦. 石墨烯/聚酰胺复合材料的力学性能和摩擦学性能[J]. 功能材料, 2012, 43(24): 3484-3488.
- [9] Lamastra F R, Puglia D, Monti M, et al. Poly(ϵ -caprolactone) reinforced with fibers of poly (methyl methacrylate) loaded with multiwall carbon nanotubes or graphene nanoplatelets [J]. Chem Eng, 2012, 49: 195-196.
- [10] 庞月红, 李朝霞, 沈晓芳, 等. 静电纺丝技术制备聚苯乙烯/石墨烯复合纳米纤维[J]. 化学通报, 2012, 76(11): 1040-1043.
- [11] 郭杰, 蔡志江. 静电纺丝制备石墨烯基复合纳米纤维研究进展[J]. 高分子通报, 2014(11): 14-19.
- [12] Li B Y, Yuan H H, Zhang Y Z. Transparent pmma-based nanocomposite using electrospun graphene-incorporated Pa-6 nanofibers as the reinforcement [J]. Compos Sci Technol, 2013, 89: 134-141.
- [13] 危涛. 新型可交联生物质聚酰胺的分子设计、合成与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [14] 穆笛, 俞力为, 陈亮, 等. Mark-Houwink 方程中系数的意义及应用探索——K 值的意义及对高分子特性的评估[J]. 高分子学报, 2003(6): 789-793.

收稿日期: 2018-05-14

修稿日期: 2019-07-22