

研究简报

静电纺丝聚酰胺 6/离子液体复合膜的制备和性能研究

田银彩*, 梁欠倩, 林秋虎

(河南工程学院材料与化学工程学院, 郑州 450007)

摘要:以甲酸为溶剂,通过采用静电纺丝法制备聚酰胺 6(PA6)/离子液体复合膜。用旋转粘度计、电导率仪测定了溶液的黏度、电导率;用扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热仪(DSC)、纤维强度仪和表面电阻测试研究不同离子液体含量对 PA6/离子液体复合膜的形貌、热性能、力学性能和导电性能的影响。实验结果表明:随着离子液体含量的增加,溶液的黏度变化不显著,而电导率急剧增大;PA6 纤维的直径随着离子液体含量的增加逐渐增大,且纤维有定向排列的趋势,当离子液体含量为 9%(wt)时,纤维之间有集束的现象;随着离子液体含量的增加,PA6 熔点和结晶度均逐渐降低;PA6/离子液体复合膜的拉伸强度随着离子液体含量的增加逐渐降低,而断裂伸长率逐渐增加;离子液体的添加大幅度降低 PA6/离子液体复合膜的表面电阻。

关键词:PA6; 离子液体; 静电纺丝; 定向排列

引言

静电纺丝是通过静电力制备亚微米级纤维的一种有效途径,由于所得的纤维具有高的比表面积、孔隙率可控、直径可调等优势,所以电纺纤维有望在纳米催化、过滤、组织工程支架、生物技术、光电产品等方面得到应用。

PA6 是一种重要的工程塑料,由于具有机械强度高、耐磨和耐化学性等优越的综合性能,被广泛用于纤维、塑料和薄膜的生产^[1]。但是,PA6 塑料是一种绝缘材料,具有较高的表面电阻,表面电荷的积累没法泄漏从而产生静电,由于静电放电会给人身和财产造成安全隐患^[2]。因此,提高 PA6 材料的抗静电性成为一个重要的研究方向。最常用的提高材料抗静电的方法主要有外涂覆和内加表面活性剂或导电介质^[3]。

离子液体是由无机阴离子和有机阳离子组成的盐,根据阳离子的不同,主要分为四类:咪唑类、吡啶类、季铵盐类和季磷盐类。其中,咪唑类由于易合成和性质稳定而成为最流行的一种离子液体。离子液体由于具有蒸汽压低不易挥发、热稳定性好、溶解能力优良、导电性良好、可设计等一系列优点,在材料加工方面引起广泛关注^[4~6]。

目前,离子液体在静电纺丝方面的应用包括作为聚合物的溶剂或者共溶剂、将离子液体聚合然后直接纺丝、采用离子液体对静电纺纤维进行后处理^[7],其中,作为溶剂或共溶剂是最主要应用。在静电纺丝方面,离子液体作为共溶剂主要用于聚偏氟乙烯^[8,9]、聚丙烯腈^[10]、聚乙烯醇/壳聚糖复合膜^[11]、苯乙烯-丙烯腈共聚物^[12]、聚氨酯^[13]等的研究,而关于 PA6 采用离子液体作为共溶剂进行静电纺的研究鲜少见报道。

本文采用甲酸为溶剂,离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐为共溶剂配置 PA6 溶液,然后采用静电纺丝

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.12.005

收稿:2017-04-27; 修回:2017-11-10;

基金项目:河南工程学院博士基金(D2014017),“纺织新产品开发”河南省工程实验室 2016 年度开放基金(GCSYS201610);

作者简介:田银彩(1988—),女,河南许昌人,博士,讲师,研究方向为功能高分子材料及高性能纤维;

* 通讯联系人,E-mail:tianyincai@126.com.

法制备 PA6/离子液体复合膜,最后对静电纺 PA6 复合膜进行结构和性能的分析,期望为静电纺丝法制备抗静电 PA6 复合膜提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6 粉末:牌号 B500F,南京鸿瑞塑料制品有限公司;甲酸:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIM]Cl):分析纯,上海成捷化学有限公司。

1.2 纺丝溶液的制备

将一定质量的 PA6 粉末和甲酸加入到锥形瓶中,在 50℃下加热搅拌至完全溶解,然后加入一定质量的[BMIM]Cl 于溶解好的甲酸溶液中搅拌至混合均匀,配置的溶液中 PA6 质量分数为 15%, [BMIM]Cl 的质量分数分别为 0.3%、6%、9%。

1.3 纳米纤维的制备

对配置好的溶液进行静电纺丝,工艺条件为:喷头与接收转鼓间距离为 15cm,纺丝正压为 20kV,接收负压为 3kV,溶液流量为 0.2mL/h,接收转鼓速度为 400rpm。

1.4 性能测试及表征

1.4.1 溶液黏度和电导率的测定 室温下采用美国博勒飞公司的 RVDVII 型旋转粘度计和上海精密科学仪器有限公司的 DDS-307A 型电导率仪对配置好的溶液进行表观黏度和电导率的测试,每个待测溶液分别测量三次,取平均值。

1.4.2 SEM 表征 对 PA6/离子液体复合膜进行喷金处理,然后采用捷克 FEI 公司的 Quanta 250 型扫描电子显微镜对样品进行微观结构表征,测试电压为 15kV,放大倍数为 5000 倍。采用 digimizer 软件随机选 100 纤维进行直径测量,然后获得纤维直径的统计平均值及标准偏差(SD)。

1.4.3 FTIR 表征 采用美国 Thermo Fisher 公司的 Nicolet Nexus 670 红外光谱仪中金刚石衰减全反射(SMART ATR)采样附件对样品进行红外光谱测试,扫描范围为 4000~400cm⁻¹,扫描次数为 64 次。

1.4.4 DSC 表征 采用美国 TA 公司的 Q20 差示扫描量热仪对样品进行热性能测试,称取 5~10mg 样品放置到铝质坩埚中,采用空的铝质坩埚作参比物,为了消除热历史,在氮气氛围下进行两次升降温扫描,升降温程序为以 10℃/min 的升温速率从 40℃升到 250℃,再以 10℃/min 的降温速率降到 40℃,采用第二次的升温数据作为样品的 DSC 熔融曲线。采用如下公式计算其结晶度:

$$X_c = \Delta H_m / (\omega \cdot \Delta H_0)$$

式中: X_c 表示 PA6 结晶度,%; ΔH_m 表示 PA6 熔融热焓,J/g; ω 表示样品中 PA6 占的质量分数; ΔH_0 表示 PA6 完全结晶的熔融热焓,J/g,计算时采用 TA 公司提供的热焓值 230.1J/g。

1.4.5 力学性能表征 将 PA6/离子液体复合膜裁成 2mm 宽的样条,采用 XQ-1 型纤维强伸度仪以 20mm/min 拉伸速率对样品的机械性能进行测试,每个样品测试 5 次取平均值。

1.4.6 表面电阻表征 采用优利德 UT151A 型数字万用表对 PA6/离子液体复合膜的表面电阻进行测量,量程为 $2 \times 10^2 \sim 2 \times 10^8 \Omega$,每个试样测量 10 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 静电纺丝溶液的性质

离子液体对 PA6 甲酸溶液的黏度和电导率的影响见表 1,由表 1 可知,随着离子液体含量的增加,溶液的电导率急剧增大,而黏度变化不显著。这主要是由于随着离子液体含量的增加,离子液体电离形成的自由离子浓度增加,使得溶液的电导率急剧增加。而溶液黏度随着离子液体含量的增加而缓慢增加,主要是因为离子液体和甲酸都是 PA6 的良溶剂,PA6 分子链在溶液中处于伸展状态,而离子液体的黏

度要大于甲酸的黏度。因此,随着离子液体加入量的增加,PA6 分子链运动时相互摩擦所产生的黏度逐渐增大。

表 1 静电纺溶液的黏度和电导率
Table 1 Viscosity and electrical conductivity of electrospinning solution

离子液体含量 / % (wt)	黏度 / (mPa·s ⁻¹)	电导率 / (mS·cm ⁻¹)
0	620	3.85
3	685	7.28
6	720	11.57
9	758	19.85

2.2 不同离子液体含量 PA6 纤维的形态

图 1 为不同离子液体含量的 PA6 纤维的 SEM 照片及纤维的平均直径,从图 1 可以看出,不添加离子液体的 PA6 纤维交叉无规排列,而添加离子液体后 PA6 纤维具有一定的定向排列倾向,这可能有两方面的原因:一是最简单的制备取向纤维的方法通常采用转轴法^[14,15],但是实验过程中对于不同比例的样品,我们采用了相同的转鼓速度,而未添加离子液体的样品没有定向排列的现象,说明所用转速不足够高;二是由于离子液体的导电率比较高,向溶液中添加离子液体后增大了溶液的导电率,使得喷射细流上带有更多的电荷,电荷的增加提高了细流的可拉伸能力,使得喷射细流喷射距离增加,有利于形成规整的纤维^[16]。

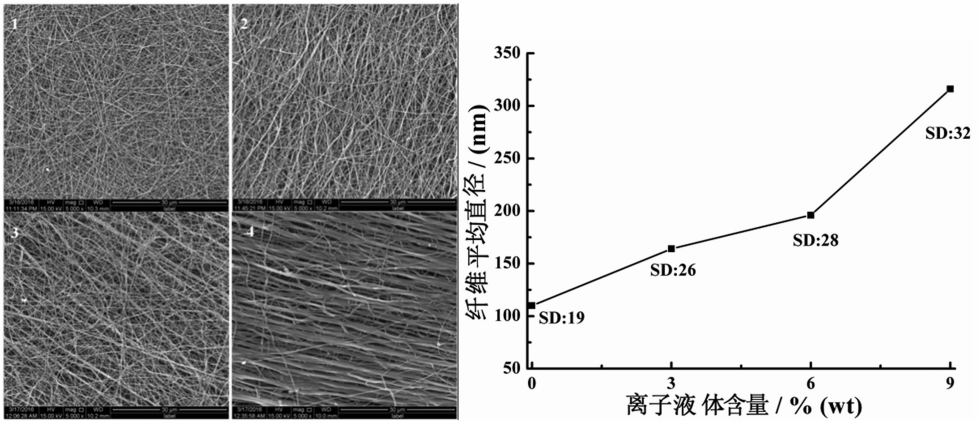


图 1 不同离子液体含量 PA6/离子液体复合膜的表面形貌及纤维平均直径
1. 0; 2. 3 % (wt); 3. 6 % (wt); 4. 9 % (wt)

Figure 1 Surface morphology and mean fiber diameter of PA6/ionic liquids composite membranes with different contents of ionic liquids
1. 0; 2. 3 % (wt); 3. 6 % (wt); 4. 9 % (wt)

从图 1 还发现,随着离子液体含量的增加,PA6 纤维的平均直径及直径标准偏差均逐渐增大,这主要由两方面作用引起的:一是离子液体的加入提高了溶液的导电率,导电率的增加使得射流在强静电场中拉伸过程的延长会使得纤维的直径减小;二是不挥发的离子液体限制了纤维固化成为直径较小的纤维,且离子液体的添加量越大,第二个原因越突出。随着离子液体含量的增加,纤维间出现了集束现象,尤其是当离子液体的含量为 9 % (wt) 时,集束现象尤其明显,这主要是因为不添加导电物时,带同种正电荷的纤维相互排斥,使得纤维彼此分开;当添加导电的离子液体后,负电荷由于正电荷的吸引而停留在纤维中,导致过剩的负电荷的存在,针头处带过剩正电荷的纤维会在接触收集滚筒前与带负电的纤维接触粘连^[17,18]。

2.3 不同离子液体含量复合膜的红外图谱

图 2 为不同离子液体浓度的 PA6 复合膜的红外图谱,从图 2(1)可知,3297cm⁻¹为归属于氢键化氨基的伸缩振动峰,3090cm⁻¹为酰胺 II 带氨基伸缩振动峰,1641cm⁻¹为 C=O 伸缩振动峰,1543cm⁻¹为酰胺 II 带 C—N 键伸缩振动峰^[19]。从图 2(5)可知,1570cm⁻¹为归属于咪唑环上 C—N 键的伸缩振动特征峰,1470cm⁻¹为咪唑环上 C=C 的特征吸收峰,1170cm⁻¹处为咪唑环上 C—H 键的弯曲振动峰,621cm⁻¹处为 C—Cl 键的特征振动峰^[20]。2~4 三条曲线属于离子液体含量不同的静电纺 PA6 复合膜的红外谱图,从图上可以看出,代表离子液体[BMIM]Cl 的特征峰在这三条曲线上都有出现,这说明离子液体存在于复合膜中。

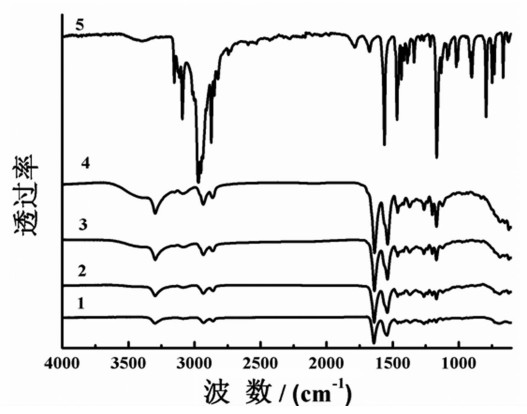


图 2 不同离子液体含量的 PA6/离子液体复合膜的红外图谱

1. 0; 2. 3% (wt); 3. 6% (wt); 4. 9% (wt); 5. [BMIM]Cl

Figure 2 FTIR spectra of PA6/ionic liquids composite membranes with different contents of ionic liquids
1. 0; 2. 3% (wt); 3. 6% (wt); 4. 9% (wt); 5. [BMIM]Cl

2.4 不同离子液体含量复合膜的热分析

表 2 为 PA6/离子液体复合膜的结晶参数,从表中数据可知,随着离子液体含量的增加,PA6 的熔点逐渐向低温偏移,当离子液体含量为 9% (wt) 时,熔点从 217.2℃ 降为 181.4℃,而且 PA6 的结晶度随离子液体含量增加也逐渐降低。一方面说明复合膜中离子液体的存在,与红外数据相一致;另一方面说明离子液体的加入起到增塑作用,减弱了 PA6 分子间的相互作用,使得 PA6 纤维的结晶完善程度降低,导致熔点和结晶度降低。

表 2 PA6/离子液体复合膜的结晶参数
Table 2 Crystal parameters of PA6/ionic liquids composite membranes

离子液体含量/% (wt)	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
0	217.2	57.8	25.1
3	201.6	37.6	16.9
6	193.3	32.4	15.0
9	181.4	26.9	12.8

2.5 不同离子液体含量复合膜的力学性能

表 3 为不同离子液体含量的 PA6/离子液体复合膜的力学性能数据,从表中可以看出,随着离子液体含量的增加,PA6/离子液体复合膜的拉伸强度逐渐降低,而断裂伸长率逐渐增加,这可能是由于离子液体作为小分子添加剂,减弱了 PA6 分子链间的氢键相互作用力,起到“润滑”的作用,而且离子液体的添加使得纤维的直径增加,对 PA6/离子液体复合膜进行力学测试时导致纤维的数量减少,所以也会导致

PA6/离子液体复合膜的拉伸强度降低。

表 3 离子液体含量对 PA6/离子液体复合膜的机械性能影响

Table 3 The effect of ionic liquids content on the mechanical property of PA6/ionic liquids composite membranes				
离子液体含量/(%) (wt)	0	3	6	9
拉伸强度/MPa	4.12	3.83	3.22	2.57
断裂伸长率/(%)	27.72	28.05	34.2	52.24

2.6 不同离子液体含量复合膜的导电性能

纯电纺 PA6 薄膜具有较高的表面电阻,所以容易产生静电。表 4 为不同离子液体含量的 PA6/离子液体复合膜的表面电阻,从表 4 可知,离子液体的添加降低 PA6/离子液体复合膜的表面电阻,这主要是因为离子液体具有优异的离子导电性,可作为一种特殊的抗静电剂^[21]。

表 4 离子液体含量对 PA6/离子液体复合膜表面电阻的影响

Table 4 The effect of ionic liquids content on the surface resistance of PA6/ionic liquids composite membranes				
离子液体含量/(%) (wt)	0	3	6	9
表面电阻/ Ω	绝缘	6.5×10^7	1.4×10^7	3.4×10^6

3 结论

- (1)随着离子液体含量的增加,PA6 纤维的直径逐渐增大,且添加离子液体后 PA6 纤维出现了定向排列的趋势,当离子液体含量为 9%(wt)时,纤维间出现集束现象;
- (2)PA6/离子液体复合膜的熔点、结晶度随着离子液体含量的增加逐渐降低;
- (3)随着离子液体含量的增加 PA6/离子液体复合膜拉伸强度逐渐降低,而断裂伸长率逐渐增大;
- (4)添加离子液体后 PA6/离子液体复合膜的表面电阻大幅降低。

参考文献:

[1] 章于川,张芳,刘为民,张少庸. 合肥工业大学学报, 2000, 23(2): 284~288.

[2] 刘罡. 塑料工业, 2011, 39(9): 52~56.

[3] 王勇,黄锐. 工程塑料应用, 2003, 31(3): 63~65.

[4] Muhammad N, Man Z, Elsheikh Y A. J Chem Eng Data, 2014, 59: 579~584.

[5] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D. J Amer Chem Soc, 2002, 124: 4974~4975.

[6] Kosan B, Michels V, Meister F. Cellulose, 2008, 15: 59~66.

[7] 喻祺,邱志明,程慰,严玉蓉. 材料导报 A: 综述篇, 2011, 25(11): 24~28.

[8] Dias J C, Correia D C, Lopes A C, Ribeiro S, Ribeiro C, Sencadas V, Botelho G, Esperanca J M S S, Laza J M, Vilas J L. J Mater Sci, 2016, 51: 4442~4450.

[9] Xing C Y, Guan J P, Li Y J, Li J Y. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6: 4447~4457.

[10] Cheng W, Yu Q, Qiu Z M, Yan Y R. J Appl Polym Sci, 2013, 130(4): 2359~2368.

[11] Datta R S, Said S M, Shahrir S R, Abdullah N, Sabri M F M, Balamurugan S, Miyazaki Y, Hayashi K, Hashim N A, Habiba U, Afifi A M. RSC Adv, 2015, 5: 48217~48223.

[12] Kim M, Kang E, Park D W, Shim B S, Shim S E. Bull Korean Chem Soc, 2012, 33(9): 2867~2872.

[13] Xing C Y, Guan J P,Chen Z L, Zhu Y, Zhang B W, Li Y J, Li J Y. Nanotechnology, 2015, 26: 1~13.

[14] 杨科,杨庆,沈新元,陈璐,邵梅玲. 合成纤维工业, 2011, 34(2): 18~22.

[15] 贾琳,张海霞,王西贤. 纺织学报, 2016, 37(1): 159~166.

[16] Choi J, Lee S, Jeong L. Int J Biol Macromol, 2004, 34: 249~256.

[17] Jeong M, Ganesh K. Macromol Mater Eng, 2009, 294(1): 35~44.

- [18] Chen H, Yossef A. *Macromolecules*, 2009, 42: 3368~3373.
- [19] 鲁圣军, 李飞, 于杰, 何敏. *工程塑料应用*, 2011, 39(9): 71~74.
- [20] 梁润娟, 王文燕, 周理龙, 吴廷华, 吴瑛. *浙江师范大学学报(自然科学版)*, 2013, 36(3): 315~320.
- [21] 夏延秋, 韩钰, 冯欣. *摩擦学学报*, 2016, 36(6): 794~802.

Preparation and Study of Polyamide 6/Ionic Liquids Composite Membrane by Electrospinning

TIAN Yin-cai^{*}, LIANG Qian-qian, LIN Qiu-hu

(*Department of Material and Chemical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 450007, China*)

Abstract: Polyamide 6(PA6)/ionic liquids composite membranes were prepared by electrospinning with formic acid as solvent. The viscosity and conductivity of the solution were characterized by using rotational viscometer and the conductivity meter, and the effect of different ionic liquids content on the morphology, thermal, mechanical property and electrical properties of PA6/ionic liquids composite membranes was investigated by using scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), fiber tensile tester and surface resistance testing. The results showed that the change of the solution viscosity was not obvious, while the conductivity of the solution increased rapidly with increasing the content of ionic liquids; The diameters of PA6 fibers increased gradually with increasing the content of ionic liquids. Moreover, PA6 fibers had an alignment trend. When the amount of ionic liquids was 9% (wt), the cluster phenomenon appeared; The melting point, crystallinity and tensile strength of PA6/ionic liquids composite membranes all decreased with increasing the content of ionic liquids. However, the elongation at break increased with increasing the content of ionic liquids. The surface resistance of PA6/ionic liquids composite membranes was significantly reduced by adding ionic liquids.

Key words: PA6; Ionic liquids; Electrospinning; Alignment