

PAN/插层高岭石复合材料 制备及静电纺丝性能

Preparation and Electrostatic Spinning
Performance of Polyacrylonitrile/
Intercalated Kaolinite Nnanocomposite

侯桂香, 谢建强, 姚少巍, 张翠云

(华北理工大学 材料科学与工程学院 河北省无机非金属材料重点实验室, 河北 唐山 063009)

HOU Gui-xiang, XIE Jian-qiang, YAO Shao-wei, ZHANG Cui-yun
(Hebei Province Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials,
College of Materials Science and Engineering, North China University
of Science and Technology, Tangshan 063009, Hebei, China)

摘要: 以二甲基亚砜为前驱体制备插层高岭石(K-DMSO), 通过原位聚合制备聚丙烯腈(PAN)与 K-DMSO 的复合物, 利用静电纺丝技术制备 PAN/K-DMSO 复合纤维膜。采用 XRD, FTIR, TEM 和 TGA 研究 PAN/K-DMSO 复合物的微观形态和热性能, 并采用 SEM, POM 和拉伸试验机对其纤维膜的形貌和拉伸强度进行测试表征。结果表明: PAN/K-DMSO 中含有高岭石的内外羟基峰, 表征层间距的 d_{001} 值随 PAN 进入高岭石的层间而增大, 部分高岭石被剥离形成厚度为 2~5nm 的片层结构分散在 PAN 基体中。K-DMSO 的加入使 PAN 的耐热性提高, PAN 纤维膜的直径减小, 拉伸强度增加。PAN 与 K-DMSO 的质量比为 8 : 1 时, PAN/K-DMSO 纤维膜的拉伸强度与 PAN 相比, 在未处理, 冷压和热处理的情况下分别提高了 0.92, 1.73MPa 和 1.96MPa。

关键词: 聚丙烯腈; 插层高岭石; 原位聚合; 静电纺丝

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.10.008

中图分类号: TQ342⁺.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)10-0049-06

Abstract: Intercalated kaolin was prepared with two dimethyl sulfoxide (DMSO) as precursor, polyacrylonitrile(PAN)/K-DMSO nanocomposites was prepared by *in situ* polymerization with PAN and intercalated kaolin, and the fiber membranes of PAN/K-DMSO composite were prepared through electrostatic spinning technology. The microstructure and thermal properties of intercalation composites PAN/K-DMSO were studied by using XRD, FTIR, TEM and TGA. The micro-morphology and tensile strength of fiber membranes were characterized by SEM, POM and tensile testing machine. The results show that PAN/K-DMSO containing hydroxyl group peak which belong to the kaolin. The d_{001} layer spacing value of kaolinite increases with PAN into interlayer, and part of kaolinite is peeled and forms lamellar structure with thickness of 2~5nm dispersed in a polymer matrix. The heat resistance of PAN/K-DMSO composite is increased with the addition of K-DMSO. The diameter of PAN fiber membranes decreases and the tensile strength increases with the increase of K-DMSO. When the mass ratio of the PAN and K-DMSO is 8 : 1, the tensile strength is increased by 0.92, 1.73MPa and 1.96MPa in untreated, cold pressing and heat treatment conditions, respectively, when compared with PAN.

Key words: polyacrylonitrile; intercalated kaolinite; *in situ* polymerization; electrospinning

高岭石^[1,2]是一类含水的铝硅酸盐黏土矿物, 其层间具有某种活性, 适宜作为化学反应的场所。但高岭石层间作用力较强, 可交换的阳离子少, 无膨胀性, 所以与其同系的蒙脱土相比, 较难与有机物发生插层

反应。到目前为止, 聚合物单体或聚合物都不能直接插入到高岭石层间, 仅有醋酸钾、尿素、胍、二甲基亚砜^[3-6]等少数化合物可以直接插入高岭石层间。然而高岭石的晶格结构较蒙脱土更为完美, 晶格中杂质更

少,层间很少存在吸附水和可交换离子,因而具有更好的结构稳定性,有利于制备得到高性能的无机/有机纳米复合材料,此外,层间的非对称结构又使插层复合物能作为性能优良的功能材料而得以应用^[7,8]。因此开展高岭石有机插层纳米复合材料的研究具有非常重大的现实意义。

将单体分子通过取代置换高岭石层间的极性小分子实现二次插层,并在原位发生聚合形成所谓的“嵌入纳米复合材料”或“层离纳米复合材料”已成为近年来的研究热点。Yin 等^[9]以 DMSO 和甲醇为前驱体通过原位聚合成功制备了聚二甲基苯胺的插层复合物;Vahabi 等^[10]研究了聚甲基丙烯酸甲酯的插层复合物的热降解和阻燃性;冯莉等^[11]利用超声法原位聚合制备了不饱和聚酯树脂/高岭石纳米复合材料;Sun 等^[12]以原位乳液聚合的方式制备了聚丙烯腈的插层复合物。其中丙烯腈作为重要的纤维及目前唯一可制得连续纳米级碳纤维的原丝,对聚丙烯腈进行改性的研究^[13-15],特别是通过静电纺丝方法制备无机物掺杂的聚丙烯腈纳米纤维的研究引起了人们的极大兴趣。本实验以二甲基亚砷插层高岭石为前驱体,用过硫酸铵为引发剂,使丙烯腈单体在插层高岭石的层间进行原位聚合,制备聚丙烯腈/高岭石插层纳米复合材料,通过 X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱、透射电镜和热重分析对聚丙烯腈/高岭石插层复合材料进行表征与分析,并对该复合材料的静电纺丝性能进行了研究。

1 实验材料与方法

1.1 主要原料

丙烯腈,N,N-二甲基甲酰胺(DMF),丙酮,甲醇,分析纯,由天津市科汇达化工有限公司提供;过硫酸铵,亚硫酸钠,分析纯,由天津市大茂化学试剂厂提供;高岭石,平均粒度为 $7.158\mu\text{m}$,粒度中值为 $5.035\mu\text{m}$,由苏州苏秀高岭石厂提供。

1.2 PAN/K-DMSO 复合物的制备

1.2.1 DMSO 插层高岭石(K-DMSO)的制备

称取 10g 高岭石悬浮于 100mL 二甲基亚砷(DMSO)和 9mL 蒸馏水的混合液中,在 120°C 下磁力搅拌,冷凝回流反应 3h,抽滤,用大量无水乙醇洗涤除去复合物外表面多余的 DMSO, 50°C 下烘干 8h,得到白色粉末状样品 K-DMSO。

1.2.2 PAN/K-DMSO 插层复合物的制备

在装有搅拌器、温度计、氮气管的 250mL 的四口烧瓶中加入 94mL 沸腾过的蒸馏水及 6g 丙烯腈,通入氮气,5min 后加入 0.88g 过硫酸铵及 0.07g 亚硫酸

钠,维持反应温度为 $70\sim 80^\circ\text{C}$,45min 反应完毕,取出沉淀过滤,用水洗后再用甲醇洗,最后放入 40°C 真空干燥箱中烘干恒重,得到白色粉末状样品聚丙烯腈。依照同样的方法,按质量比(下同)K-DMSO:AN 为 10:1,9:1 和 8:1 制备不同 K-DMSO 含量的 PAN/K-DMSO 插层复合物。

1.3 静电纺丝纤维膜的制备

以体积比为 7:3 的 DMF 与丙酮为溶剂,配置浓度为 0.125g/mL 的 PAN/K-DMSO 复合物纺丝液,利用 DW-P503-4ACCD 型高压电源和 78-9100C 型注射泵自制静电纺丝装置进行纺丝。电纺条件:电压 15kV,接收距离 15cm,速率 1.2mL/h 。

1.4 测试与表征

用 Nicolet-380 型傅里叶变换红外光谱仪对 K-DMSO、PAN 与 PAN/K-DMSO 复合物进行红外光谱分析;采用 D/MAX-6000 型 X 射线衍射仪对高岭石、K-DMSO 与 PAN/K-DMSO 进行 X 射线分析,测试条件:Cu 靶、 K_α 射线,管电压与管电流分别为 40kV 和 100mA, $\lambda=0.154056\text{nm}$,测试范围: $2\theta=5\sim 40^\circ$;采用 STA449C 型热分析仪对 PAN 及其插层复合物进行热性能分析,升温速率 10°C/min , $30\sim 800^\circ\text{C}$,氮气气氛;采用 JEM-2010 透射电子显微镜观察插层高岭石的形貌;采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜和 XPL-2 型光学显微镜观察纤维膜形貌;采用 AGS-X 型万能拉伸试验机测试纤维膜的拉伸强度,拉伸速率为 5mm/min 。

2 结果与分析

2.1 微观结构分析

图 1 为 K-DMSO(曲线 1)、PAN(曲线 2)和 PAN/K-DMSO(曲线 3)的红外光谱图。曲线 1 中的吸收峰 $3695, 3652\text{cm}^{-1}$ 和 3621cm^{-1} 属于高岭石的羟基伸缩振动峰,其中 3621cm^{-1} 归属于高岭石片层的内羟基伸缩振动峰。曲线 2 中, 2939cm^{-1} 处为 PAN 亚甲基的特征吸收峰,在 PAN/K-DMSO 曲线中红移至 2934cm^{-1} 处; 2250cm^{-1} 为 PAN 碳氮键伸缩振动。 1451cm^{-1} 为 PAN 中亚甲基的不对称弯曲振动峰,这些吸收峰在曲线 3 中同样存在。在高岭石层间改性过程中,外羟基受到环境影响会使伸缩峰产生偏移,而内羟基受到影响较小,一般不产生偏移,因此 3621cm^{-1} 峰可以作为高岭石存在的特征峰,在不含高岭石的 PAN(曲线 2)红外谱图中,没有任何的羟基伸缩振动峰,在 PAN/K-DMSO 纳米复合材料中,不仅含有内羟基的 3621cm^{-1} 峰,而且还有外羟基的 3695cm^{-1} 峰,

但与高岭石相比较强度都有所降低。而其他两个外羟基的伸缩振动峰强度降低或者偏移而淹没于 3621cm^{-1} 峰内。

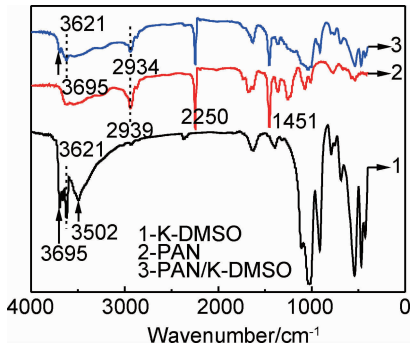


图 1 K-DMSO,PAN 与 PAN/K-DMSO(9 : 1) 复合物红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of K-DMSO, PAN and PAN/K-DMSO(9 : 1)

图 2 是高岭石、K-DMSO 和 PAN/K-DMSO (9 : 1)复合物的 X 射线衍射谱。从图 2 可以看出,高岭石(曲线 1)的 d_{001} 峰的 2θ 值出现在 12.394° ,二甲基亚砷插层高岭石(曲线 2)的 d_{001} 峰的 2θ 值出现在 7.837° ,根据 Bragg 方程可得,高岭石的 d_{001} 值为 0.713nm ,二甲基亚砷插层高岭石的 d_{001} 值为 1.127nm ,比原高岭石的层间距增大了 0.414nm ,根据插层前后 d_{001} 峰强度的相对变化,计算可得最大插层率为 71.3% 。聚丙烯腈与插层高岭石的复合物(曲线

3)在 17.0° 处出现了聚丙烯腈 d_{100} 晶面的特征衍射峰,复合物中代表高岭石片层结构的 d_{001} 晶面衍射峰成为弥散峰,表明经过丙烯腈原位聚合的插层反应后,聚丙烯腈分子贯穿于高岭石片层结构中,进一步增加了高岭石的片层间距,甚至使高岭石达到部分剥离结构。

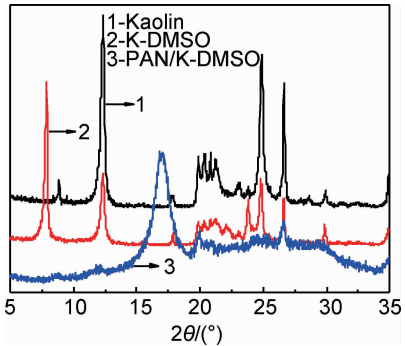


图 2 不同样品的 XRD 图

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of different samples

这也可以通过 PAN/K-DMSO(9 : 1)的透射电镜图片(见图 3)得到证明。从图 3 来看,高岭石已经被部分剥离分散于 PAN 高聚物的基体中,图中黑色片状物和条状物为高岭石的片层,其中有一些高岭石还保持原来的片层取向(图 3(a)),但大多数已经变为无序的结构。从图 3(b)中还可以看出,剥离的高岭石厚度约为 $2\sim5\text{nm}$ 。结合 XRD 谱图分析,结果表明 PAN 的高分子链已经进入了高岭石的层间,并使之剥离分散于 PAN 基体中。

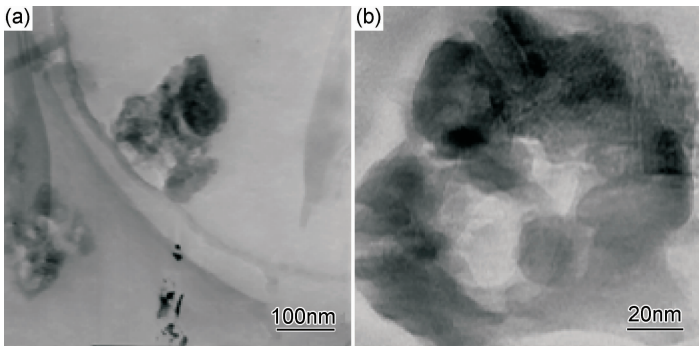


图 3 样品的 TEM 图片 (a)PAN/K-DMSO (9 : 1);(b)图 3(a)的放大

Fig. 3 TEM images of the sample (a)PAN/K-DMSO (9 : 1);(b)magnification of fig. 3(a)

2.2 PAN/插层高岭石复合材料热性能分析

图 4 为 PAN 与 PAN/K-DMSO(8 : 1)的热分析曲线,由图 4 可知,聚丙烯腈的起始热失重温度为 300°C ,在 $300\sim460^\circ\text{C}$ 之间,失重急剧增加,这是因为聚丙烯腈大分子上的不饱和腈基发生以加成环化为主的反应,由线性分子链转化为梯形结构,分子链中的 N,H,O 等元素开始脱除。聚合物的质量不断减小。

因此,TG 曲线急剧下降。 460°C 之后,主要以聚丙烯腈的分解为主,N,H,O 等元素继续脱除。PAN/插层高岭石复合材料在 240°C 时开始出现失重, 305°C 时失重率为 3% 。这是残余的插层剂二甲基亚砷随温度升高脱除造成的。 600°C 时 PAN 和 PAN/K-DMSO 复合材料失重率分别为 51% 和 45% ,因此在高温时 PAN/K-DMSO 复合材料的耐热性比 PAN 好。这是

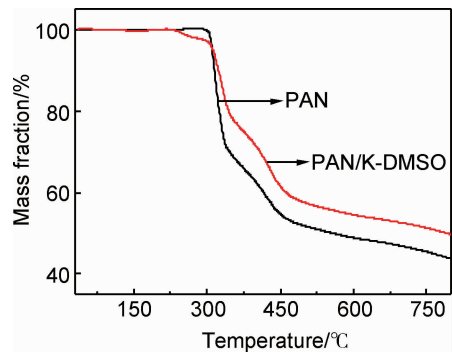


图 4 PAN 与 PAN/K-DMSO(8 : 1)的热分析曲线
Fig. 4 TG curves of PAN and PAN/K-DMSO(8 : 1)

因为高岭石的片层结构有很好的阻隔作用,使热降解的自由基难以扩散,阻止了氧气和热量向复合材料内部传递,同时,高岭石的片层结构部分限制了PAN大

分子的自由热运动,抑制和延缓了热分解作用的发生,从而提高了复合材料的热稳定性能。

2.3 PAN/K-DMSO 纤维膜形貌分析

图 5 为 PAN/K-DMSO 的插层复合物进行静电纺丝形成纤维膜的偏光显微镜图片。从图 5 可以看出高岭石的加入,使 PAN 纤维直径变小。这是因为随着插层高岭石含量的增多,基体 PAN 的含量减少,分子链间缠结降低。液滴表面势能减小,纺丝时液滴也就易被静电作用分裂,所形成的纤维直径较细。在质量比 PAN/K-DMSO 为 10 : 1 和 9 : 1 时,可纺性良好。而 PAN/K-DMSO 为 8 : 1 时,纤维膜中出现了少量高岭石颗粒,这可能是因为纺丝时高岭石与聚丙烯腈受电场力有不同的运动能力,在高岭石含量较高时出现了少量与聚丙烯腈分离的现象。

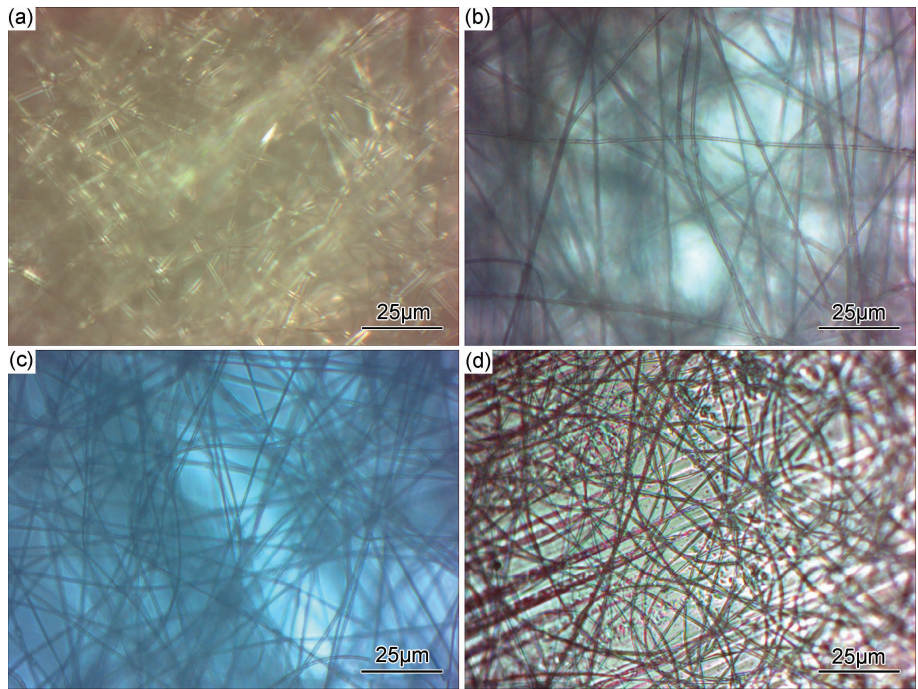


图 5 纤维膜的偏光显微镜图片
(a)PAN;(b)PAN/K-DMSO(10 : 1);(c)PAN/K-DMSO(9 : 1);(d)PAN/K-DMSO(8 : 1)
Fig. 5 Optical microscope photographs of fiber membranes
(a)PAN;(b)PAN/K-DMSO(10 : 1);(c)PAN/K-DMSO(9 : 1);(d)PAN/K-DMSO(8 : 1)

对 PAN 和 PAN/K-DMSO 纤维膜喷金后通过扫描电镜观察表面形貌如图 6 所示。从图 6 可以看出含有 K-DMSO 的纤维直径比纯 PAN 的小,与偏光显微镜所示结果相符合,PAN 的平均直径约为 600nm, PAN/K-DMSO(9 : 1)的平均直径约为 350nm。由于高岭石在纺丝时与聚丙烯腈受电场力有不同的运动能力,从而出现裂分不均的情况,因此 PAN/K-DMSO 纤维直径的分布也出现粗细不均的情况。

2.4 PAN/K-DMSO 电纺膜力学性能

图 7 为 PAN 经过 50℃ 热压,室温冷压处理和未处理的电纺膜的应力-应变曲线。表 1 为不同纤维膜的拉伸强度数据。由图 7 可知:从未处理,冷压处理到 50℃ 热压处理纤维的最大应力值明显增大。经冷、热压处理后,电纺膜纤维间变得紧密,分子间作用力增大,拉伸时纤维不易形变,导致所承受的拉伸应力升高;热压处理使得纤维分子在高温下通过链段运动调

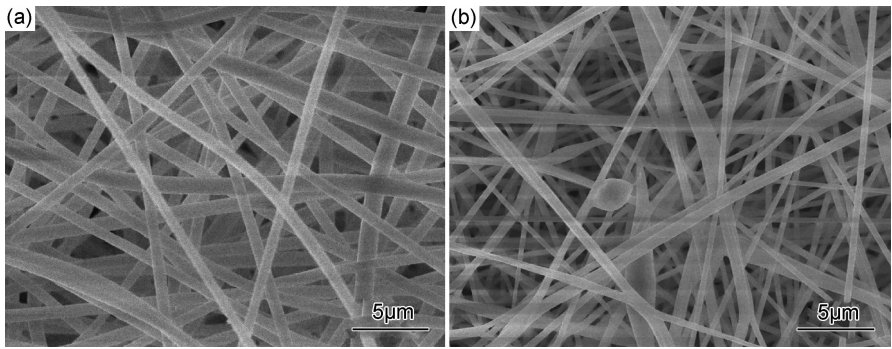


图 6 不同纤维膜扫描电镜图 (a)PAN;(b)PAN/K-DMSO(9 : 1)

Fig. 6 SEM images of different fiber membranes (a)PAN;(b)PAN/K-DMSO(9 : 1)

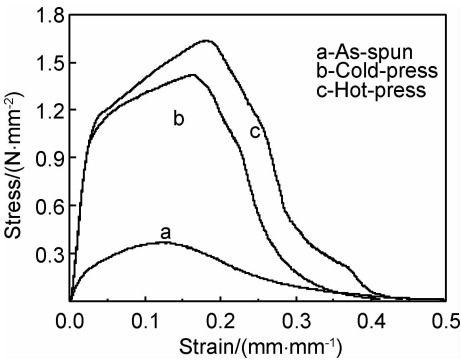


图 7 PAN 电纺膜应力-应变曲线

Fig. 7 Tensile stress-strain curves of PAN membranes

表 1 插层复合物纤维膜拉伸强度

Table 1 Tensile strength of electrospun membranes of different samples

PAN : K-DMSO (mass ratio)	Thermal treatment/ MPa	Cold treatment/ MPa	Untreated/ MPa
8 : 1	2.17	1.91	1.09
9 : 1	1.43	1.28	0.62
10 : 1	1.34	0.53	0.32
PAN	0.21	0.18	0.17

整构象,消除静电纺丝时的内应力,使纺丝膜更加紧实,导致所能承受的拉伸应力进一步增加。

从表 1 可以看出纤维膜的拉伸强度随着插层高岭石含量的增加而增大,这是因为制备聚丙烯腈/插层高岭石复合物时,丙烯腈分子扩散至增大了的片层结构中,通过原位聚合的方式形成了聚丙烯腈在高岭石片层间贯穿的网络结构,而分散在聚丙烯腈分子链间的片层高岭石起到了固定纤维膜的类似物理交联点的作用,在受力时,无机材料高岭石本身强度较高,而且纳米片状结构还可以产生界面效应,有利于应力的传播与分散,所以能够增加纤维膜的拉伸强度。

3 结论

(1)用二甲基亚砷对高岭石进行有机化改性,层间距增大了 0.414nm,插层率为 71.3%。通过原位聚合使聚丙烯腈大分子插入到了高岭石片层结构之间,FTIR,XRD 和 TEM 分析表明 PAN/K-DMSO 插层纳米复合材料已经形成,并有部分高岭石剥离形成厚度为 2~5nm 的片层结构。

(2) K-DMSO 的加入使 PAN 的热稳定性提高,600℃时 PAN/K-DMSO(8 : 1)复合材料的质量保留率比纯 PAN 增加了 6%。

(3)在本实验配比范围内 PAN/K-DMSO 具有良好的可纺性。当 PAN/K-DMSO 质量比为 8 : 1 时,纤维膜中出现微量高岭石颗粒。纤维直径随着高岭石含量增加而减小,K-DMSO 的加入使 PAN 纤维膜的拉伸强度提高。

参考文献

[1] 程宏飞,刘钦甫,王陆军,等. 我国高岭石的研究进展[J]. 化工矿产地质, 2008, 30(2): 125—128.
CHENG H F, LIU Q F, WANG L J, et al. The research progress of kaolin in china[J]. Geology of Chemical Minerals, 2008, 30(2): 125—128.

[2] 漆宗能, 尚文宇. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
QI Z N, SHANG W Y. Theory and Practice of Polymer / Layered Silicate Nanocomposites [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.

[3] 刘钦甫,程宏飞,杜小满,等. 高岭石/醋酸钾插层复合物的制备及其影响因素[J]. 矿物学报, 2010, 30(2): 153—159.
LIU Q P, CHENG H F, DU X M, et al. The preparation and influencing factors of kaolinite/potassium acetate intercalation composites[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2010, 30(2): 153—159.

[4] 张超,王幸,宋西亮,等. 水合肼在高岭石层间插层行为的量子化学研究[J]. 化学学报, 2013, 71(11): 1553—1562.
ZHANG C, WANG X, SONG X L, et al. Quantum chemical

- study of intercalation of hydrazine hydrate in kaolinite[J]. Acta Chimica Sinica, 2013, 71(11): 1553—1562.
- [5] ZHANG Y, LIU Q, WU Z, et al. Thermal behavior analysis of kaolinite-dimethylsulfoxide intercalation complex[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 110(3): 1167—1172.
- [6] LI Y, SUN D, PAN X, et al. Kaolinite intercalation precursors[J]. Clays and Clay Minerals, 2009, 57(6): 779—786.
- [7] GUERRA D L, OLIVEIRA S P, SILVA R A S, et al. Dielectric properties of organofunctionalized kaolinite clay and application in adsorption mercury cation[J]. Ceramics International, 2012, 38(2): 1687—1696.
- [8] ZHAO S, QIU S, ZHENG Y, et al. Synthesis and characterization of kaolin with polystyrene *via in-situ* polymerization and their application on polypropylene[J]. Materials & Design, 2011, 32(2): 957—963.
- [9] YIN H, MA L, GAN M, et al. Preparation and properties of poly (2, 3-dimethylaniline)/organic-kaolinite nanocomposites *via in situ* intercalative polymerization [J]. Composites Science and Technology, 2014, 94(4): 139—146.
- [10] VAHABI H, BATISTELLA M A, OTAZAGHINE B, et al. Influence of a treated kaolinite on the thermal degradation and flame retardancy of poly (methyl methacrylate) [J]. Applied Clay Science, 2012, 70(12): 58—66.
- [11] 冯莉, 刘炯天, 宋所讲, 等. 原位聚合制备不饱和聚酯树脂/高岭石纳米复合材料及性能表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(3): 78—81.
- FENG L, LIU J T, SONG S J, et al. Preparation and characterization of unsaturated polyester resin/kaolinite intercalation nanocomposites by *in situ* polymerization[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(3): 78—81.
- [12] SUN D, LI Y, ZHANG B, et al. Preparation and characterization of novel nanocomposites based on polyacrylonitrile/kaolinite [J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(6): 981—988.
- [13] 李亮, 肖长发, 黄庆林, 等. PTFE/PAN 共混中空纤维膜的制备与性能[J]. 材料工程, 2013, (1): 12—20.
- LI L, XIAO C F, HUANG Q L, et al. Preparation and properties of PTFE/PAN blend hollow fiber membrane[J]. Journal of Materials Engineering, 2013, (1): 12—20.
- [14] 陈宜波, 陈友汜, 欧阳琴, 等. 聚丙烯腈/石墨烯纳米复合物的制备、表征及其热性能[J]. 功能材料, 2012, 43(17): 2312—2316.
- CHEN Y B, CHEN Y S, OUYANG Q, et al. Preparation, characterization and thermal property of polyacrylonitrile/graphene nanocomposites[J]. Functional Materials, 2012, 43(17): 2312—2316.
- [15] 贾翌, 杨彦功. 高岭石/聚丙烯腈插层共混体系的结构及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(2): 111—114.
- JIA Z, YANG Y G. Structure and property blending of polyacrylonitrile and dimethyl formamide intercalated kaolinite [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(2): 111—114.

基金项目: 河北省自然科学基金项目(B2013209248); 唐山市科技计划项目(14130273a)

收稿日期: 2014-05-27; 修订日期: 2014-11-06

通讯作者: 侯桂香(1981—), 女, 讲师, 硕士, 主要从事聚合物改性方面研究, 联系地址: 河北省唐山市新华西道 46 号华北理工大学材料科学与工程学院(063009), E-mail: hougx@heuu.edu.cn