

静电纺丝法制备聚醚酰亚胺纤维膜的结构和介电性能研究*

赵利洁 隋 刚** 杨小平

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室 北京 100029)

摘 要 采用静电纺丝法制备了聚醚酰亚胺(PEI)纤维膜,通过扫描电子显微镜(SEM)和偏振红外对 PEI 纤维膜的微观结构进行研究.实验结果显示纺丝液溶剂决定了 PEI 的可纺性,以 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂时,空气湿度显著地影响纺丝过程以及纤维的形态.在相同纺丝工艺条件下,随着纺丝液浓度的增加,所得 PEI 取向纤维沿辊筒收集方向的排列规整性提高,纤维平均直径由 405 nm 增加到 3.25 μm . PEI 纤维膜介电性能的研究表明,取向纤维膜的介电常数很小,最低可达到 1.1,其介电损耗也维持在较低的水平,纤维膜接收方式以及热牵伸处理会对 PEI 纤维膜的介电性能产生影响.

关键词 静电纺丝,聚醚酰亚胺,介电性能,微观结构

近年来,针对静电纺丝技术的研究不断深入,已成为制备微米和纳米级纤维最有效的方法之一,目前有上百种聚合物通过静电纺丝技术得到了纤维材料^[1-7],对于静电纺丝理论和工艺条件的探索也日趋成熟.聚醚酰亚胺是一种性能优异的热塑性聚合物材料,其不仅具有良好的力学强度和模量,抗蠕变尺寸稳定性好,并且阻燃、耐化学腐蚀、可在 180 $^{\circ}\text{C}$ 高温下长期使用^[8,9].此外聚醚酰亚胺还具有优良的电性能,其介电常数在很宽的温度和频率范围内可保持稳定^[10].当前,已有少量文献报道了应用静电纺丝技术制备 PEI 无纺毡和取向纤维^[11-13],但是还鲜见系统地研究静电纺丝工艺参数对纺丝过程的影响,尤其是很少有研究涉及到空气湿度对 PEI 静电纺丝纤维形态的影响.

在航空和集成电路工业领域,低介电常数($\epsilon < 3$)材料具有重要价值,可以实现更高的电路设计密度和更快的信号识别速度^[14-17].本实验利用静电纺丝技术制备了 PEI 纤维膜,考察了纺丝液溶剂、纺丝液浓度以及空气湿度对 PEI 纺丝过程及纤维形貌的影响,并对所制备 PEI 纤维膜的介电性能进行了研究.实验结果显示,PEI 纤维膜的介电常数和介电损耗都维持在很低的水平,可以作为低介电材料应用.

1 实验部分

1.1 原料

聚醚酰亚胺(PEI),牌号 Ultem1000,美国 GE 公司生产,密度 1.35 g/cm^3 .静电纺丝液溶剂包括二氯甲烷(DCM)、氯仿、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷(TCE)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),均为分析纯级市售产品.

1.2 样品制备

将聚醚酰亚胺(PEI)颗粒放置于 120 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中,加热烘干 4 h 以上备用.按照浓度配比准确称取 PEI,置于 50 mL 的锥形瓶中,分别缓慢加入二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、NMP 等溶剂.在室温条件下,用磁力搅拌器连续搅拌,直至 PEI 完全溶解,得到 PEI 静电纺丝液.实验中采用的 PEI 纤维膜接收方式有两种:一是辊筒接收,二是平板接收,分别得到取向纤维和无纺毡两种形式的纤维膜,厚度约为 30 μm .辊筒接收装置转速为 8 m/s,辊筒直径为 10 cm.

以 NMP 为溶剂,按照上述方式配成 PEI 溶液,用线棒涂膜器在干燥洁净的玻璃板上涂覆成 PEI 薄膜,待溶剂自然挥发,得到厚度为 30 μm 的涂覆膜样品,真空干燥后用于测试分析.

1.3 测试方法

采用上海倪润智能科技有限公司 SNB-1 型数字式旋转黏度计测试不同溶剂 PEI 纺丝液的剪

* 2012-03-21 收稿,2012-05-17 修稿;国家自然科学基金(基金号 51073019)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: suigang@mail.buct.edu.cn

切黏度值. 采用 Hitachi S4700 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察纤维膜的微观形态, 所有样品表面都经过喷金处理, 应用 Image-J 软件统计测量纤维直径. 采用美国 ASAP 2020 型程序升温物理吸附仪对 PEI 纤维膜进行 BET 测试. 采用美国 BIORAD-60V 型红外光谱仪对纤维膜进行偏振红外光谱分析, 测试波段为中红外区. 将薄膜样品裁剪为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$, 两面喷金保证与电极的紧密接触, 在室温条件下, 采用 Agilent 公司的 4294A 精密阻抗分析仪测试 PEI 纤维膜的介电性能.

2 结果与讨论

2.1 纺丝参数对 PEI 纤维膜微观形态的影响

在 PEI 静电纺丝过程中, 通过调节纺丝工艺参数和环境参数, 获得 PEI 静电纺丝最佳技术条件.

以二氯甲烷为溶剂时, 纺丝液在喷丝头喷出的瞬间就会凝结, 造成喷丝头堵塞, 纺丝液不具有可纺性, 而以氯仿、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷为溶剂的纺丝液都具有可纺性, 但是纺丝过程也会出现不同程度的喷丝头阻塞现象. 这与所用溶剂的挥发性密切相关, 在纺丝液喷出喷丝头的瞬间, 由于外加电压的作用会挥发掉大部分溶剂,

形成聚合物凝胶, 造成喷丝头堵塞, 从而导致纺丝过程无法连续进行. 此外, 纤维的可纺性还与纺丝液的黏度有很大的关联性. 当纺丝液浓度都是 0.26 g/mL 时, PEI 在二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷和 NMP 5 种溶剂中的黏度分别为 $945.5, 910.4, 932.4, 991.3, 289.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 可以发现 PEI 在低沸点有机溶剂中的黏度远高于其在 NMP 溶剂中的黏度, 而黏度高的纺丝液容易在表面形成凝胶层, 使喷丝头出现阻塞现象. 以 NMP 为溶剂进行静电纺丝, 在整个纺丝过程中, 没有喷丝头阻塞现象, 过程非常连续. 因此, 本文以 NMP 为溶剂进行 PEI 纤维膜的制备.

以 NMP 为溶剂, 采用辊筒接收装置收集 PEI 取向纤维膜. 在 10% 的空气湿度下, PEI 纺丝液浓度较低时, 纺丝液在电场的作用下分裂成若干小液滴, 直接喷射在接收装置上, 收集不到纤维. 直至纺丝液浓度达到 0.32 g/mL 才能得到带有串珠的纤维, 且有大量溶剂残留. 当浓度高达 0.40 g/mL 时, 可以得到形态均匀的 PEI 纤维, 如图 1 所示, 但此时纺丝液的黏度非常大, 溶液很难流动. 图 1 中 4 种浓度纺丝液所制备的纤维平均直径分别为 $94\text{ nm}, 113\text{ nm}, 330\text{ nm}$ 和 $1.024\text{ }\mu\text{m}$.

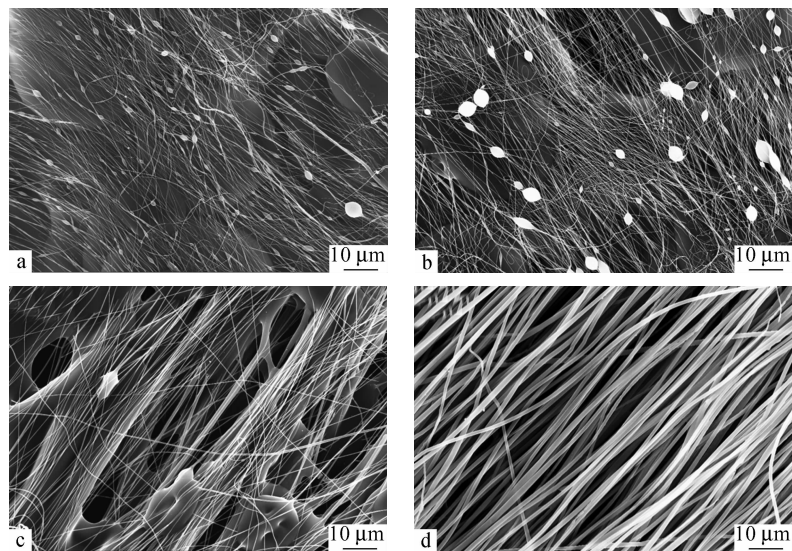


Fig. 1 SEM images of PEI fibers: (a) 0.32 g/mL , (b) 0.34 g/mL , (c) 0.36 g/mL and (d) 0.40 g/mL .

一般情况下, 纤维中出现串珠的原因可能是由于周围空气湿度较高. 为避免溶剂残留, 降低空气湿度、提高纺丝液浓度才能得到形态均匀的纤维. 随着纺丝液浓度的提高, 单位纺丝液中溶剂的含量逐渐降低, 空气湿度对纺丝过程的影响也逐

渐减小. 但本文纺丝实验中的现象却有所不同, 将空气湿度提高到 40% 的条件下进行纺丝, 在较低浓度下便可得到形态较好的 PEI 取向纤维膜, 如图 2 所示. 这可能与 NMP 本身性质有关, 由于 NMP 能够与水互溶, 尽管纺丝过程非常迅速, 从

喷丝头到接收过程中仍能发生一种类似于萃取的现象,空气中的水分将纤维中的 NMP 萃取出来,从而能够收集到微观形态较好的 PEI 纤维。

以 NMP 为溶剂,在 40% 的空气湿度下,调整工艺参数,确定最佳纺丝电压为 11 kV、纺丝液流速为 1 mL/h、接收距离为 20 cm。实验制备的 PEI 纤维平均直径随纺丝液浓度变化情况见表 1。可以看出,随着纺丝液浓度的提高,纤维直径逐渐增加。由图 2 可以看出,当纺丝液浓度为 0.24 g/mL 时,所得纤维含有一定数量的串珠。当浓度提高至 0.26 g/mL 时,串珠消失。当纺丝液浓度提高至

0.36 g/mL 时,纤维出现黏连现象,当纺丝液浓度高至 0.38 g/mL 时,黏连现象变得很明显,出现类似于树枝状的纤维。这是由于 PEI 浓度提高,纺丝液黏度增大,在相同电场作用下,离开喷丝头的液滴分裂能力逐渐减弱,致使纤维逐渐变粗,当纺丝液浓度增加至一定程度,喷丝头喷射出的细流的外表层会形成凝胶层,限制喷射细流进一步分裂,从而造成明显的黏连现象。图 3 是 PEI 纤维的直径分布图,随着纺丝液浓度的提高,PEI 纤维直径分布变得较为集中。

Table 1 The average diameters of PEI fibers under different solution concentrations

PEI/NMP solution concentration (g/mL)	0.24	0.26	0.30	0.32	0.36	0.38
Average diameter (μm)	0.405	0.811	1.242	1.374	2.529	3.250

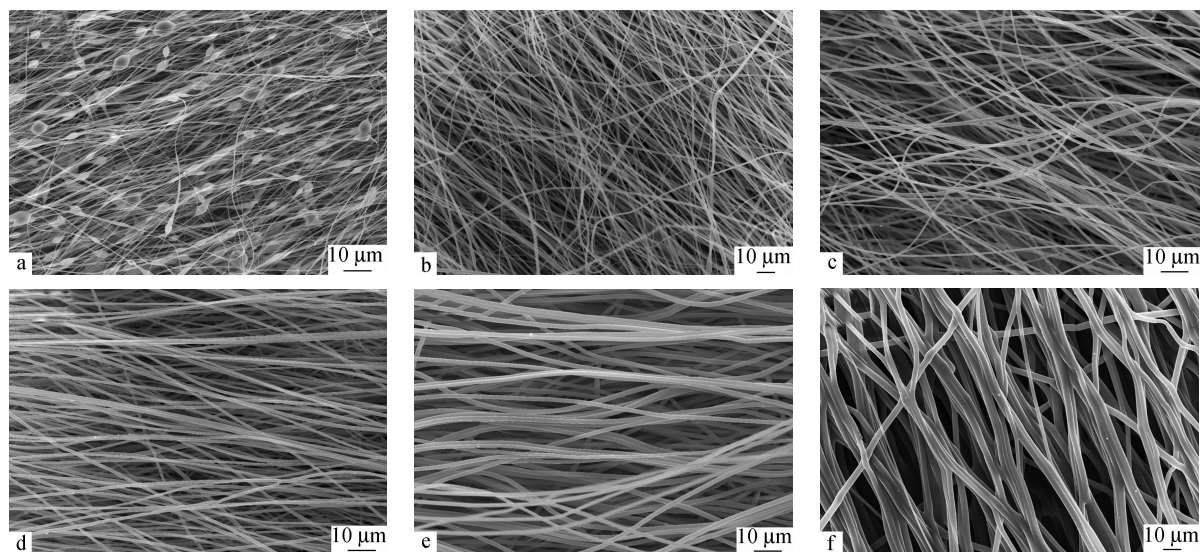


Fig. 2 SEM images of PEI fibers under different solution concentrations: (a) 0.24 g/mL, (b) 0.26 g/mL, (c) 0.30 g/mL, (d) 0.32 g/mL, (e) 0.36 g/mL and (f) 0.38 g/mL

表 2 为几种不同纺丝液浓度时,所得 PEI 取向纤维膜的比表面积、累积孔体积和平均孔径。可以看出,随着纺丝液浓度的增加,取向纤维膜中孔

隙含量和平均孔径也随之升高,但纺丝液浓度达到 0.36 g/mL 时,因纤维出现黏连现象,纤维膜的孔隙含量又有所降低。

Table 2 The BET testing data of PEI fibrous membranes

Solution concentration (g/mL)	BET surface area (m^2/g)	Cumulative volume of pores (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)
0.24	3.574	0.029	22.36
0.26	5.486	0.051	37.97
0.30	8.053	0.083	50.34
0.36	6.754	0.068	43.36

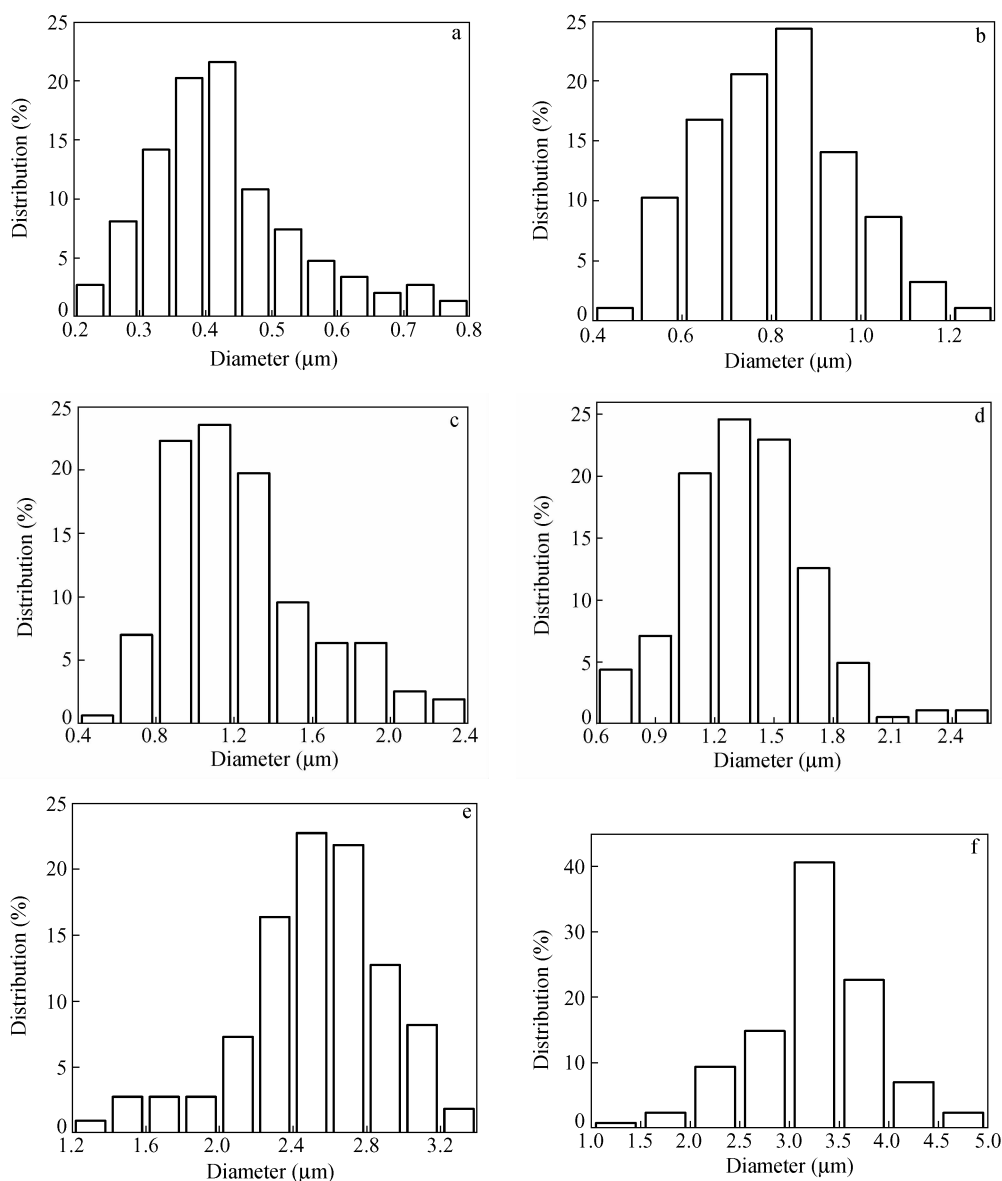


Fig. 3 Diameter distribution of PEI fibers under different solution concentrations: (a) 0.24 g/mL, (b) 0.26 g/mL, (c) 0.30 g/mL, (d) 0.32 g/mL, (e) 0.36 g/mL and (f) 0.38 g/mL.

2.2 介电性能

2.2.1 纺丝浓度对 PEI 纤维膜介电性能的影响

以 NMP 为溶剂, 对不同浓度纺丝液制备出的 PEI 取向纤维膜进行介电测试, 由图 4(a) 可以看出, 取向纤维膜的介电常数与涂覆膜比较起来有较大幅度的下降, 且随频率变化很小, 其范围基本上在 1.2 ~ 1.6 之间, 同时, 纤维膜的介电常数随着纺丝液浓度的升高呈现逐渐降低的趋势. 这是由于辊筒接收时的牵伸作用可以使聚合物分子链呈现一定的取向度, 其构象规整性提高, 降低了聚合物分子在电场下的各种极化和松弛作用, 根据表 2 中的数据, 纤维膜中孔隙含量随着纺丝液浓

度的提高而增加, 从而引起了材料介电常数的下降. 当纺丝液浓度提高至 0.36 g/mL 时, 纤维出现黏连现象, 纤维膜的孔隙含量也有所降低, 所得材料的介电常数不再继续降低. 由图 4(b) 可以看出, 当频率在 4×10^6 Hz 以下时, 静电纺丝制备的 PEI 纤维膜样品的介电损耗都维持在极低的水平. PEI 纤维膜的 AC 电导率显示出很强的频率依赖性, 随频率的提高而上升. 在相同频率下, PEI 纤维膜的 AC 电导率要低于涂覆膜, 且随着纺丝液浓度的增加, 纤维膜的 AC 电导率大体上呈现下降的趋势. 当纺丝液浓度增加至 0.30 g/mL 以上时, PEI 纤维膜的电导率会略有提高.

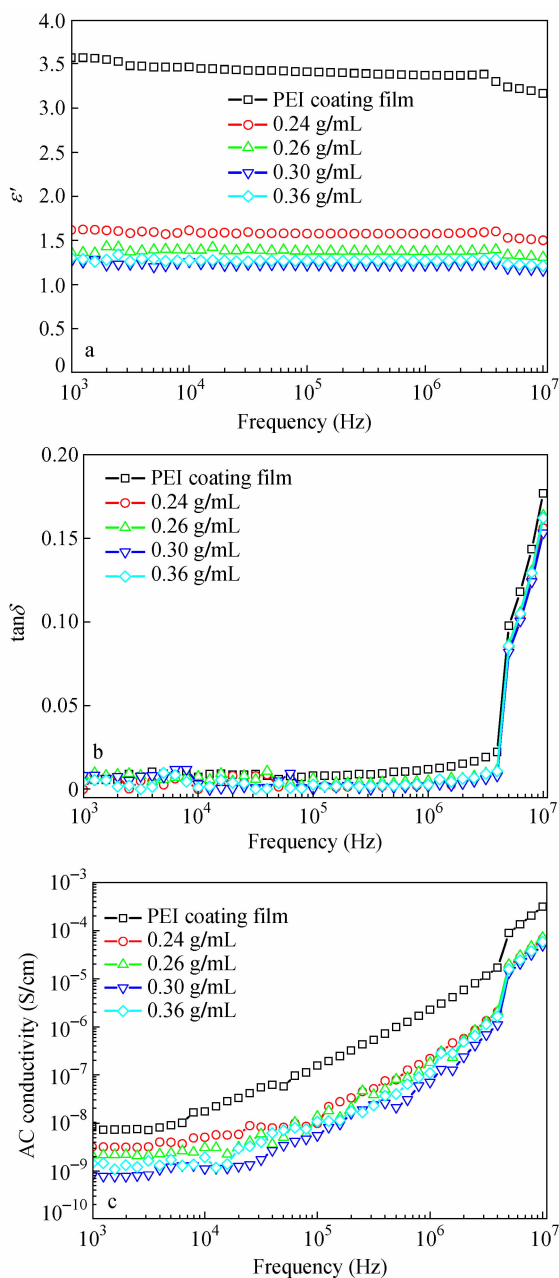


Fig. 4 The dielectric properties of PEI oriented fibers under different solution concentrations: (a) ϵ' , (b) $\tan\delta$ and (c) AC conductivity

2.2.2 接收方式和热牵伸对 PEI 纤维膜介电性能的影响

把纺丝液浓度定为 0.26 g/mL, 分别采用辊筒和平板接收装置得到 PEI 取向纤维膜和无纺毡. 图 5(a) 是 PEI 无纺毡的 SEM 照片, 在同样静电纺丝工艺条件下, 所得无纺毡的平均直径为 1.114 μm , 要明显高于取向纤维, 且直径分布变宽, 如图 6(a) 所示. 图 7 中对比 2 种样品的介电性能, 可以看出, PEI 无纺毡的介电常数要高于取

向纤维膜, 相同频率下的介电损耗和电导率也有所增加. 这主要是由于平板接收的 PEI 无纺毡中的纤维处于完全无规分布状态, 分子构象规整性较差, 易于聚合物分子实现各种极化、松弛作用, 以及电子的空穴跃迁和传递, 导致其介电常数和电导率有所提高.

将纺丝液浓度为 0.26 g/mL 时所制得的 PEI 取向纤维膜在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下沿纤维轴向进行热牵伸, 牵伸后的纤维宏观取向进一步提高 (见图 5(b)), 纤维的平均直径下降为 675 nm, 直径分布也变得更加集中 (见图 6(b)). 图 8 显示了热牵伸前后取向 PEI 纤维膜的偏振红外图, VV 方向指的是照射的偏振光与纤维的轴向平行, 而 VH 则是偏振光与轴向垂直. 其中 1780 和 1720 cm^{-1} 处是酰亚胺环上羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的非对称和对称伸缩振动吸收峰, 1230 和 1100 cm^{-1} 处是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的振动吸收峰. 由偏振红外光谱图可以看出, 热牵伸前后无论是 VV 方向还是 VH 方向, PEI 各基团吸收峰位置基本重合, 但是某些吸收峰的强度变化较大. 热牵伸前, 当红外偏振光平行于纤维方向照射时, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸收有强烈的响应, 而当红外偏振光垂直于纤维膜方向照射时, $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰有较强吸收, 表明 PEI 分子链优先沿着纤维方向排列, 即 PEI 纤维具有一定的取向度. 热牵伸之后, 当红外偏振光平行于纤维方向照射时, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 有了更强烈的吸收, 当红外偏振光垂直于纤维膜方向照射时, 酰亚胺环上的 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰有强烈的响应, 表明 PEI 分子链取向性得到提高. 二向色比函数 (DF) 可用来表征纤维的取向程度^[18, 19]: $\text{DF} = (R - 1) / (R + 2)$ (其中 $\text{DF} = 1$ 为完全取向), $R = A_{//} / A_{\perp}$ (其中 R 是二向色性比, $A_{//}$ 和 A_{\perp} 分别代表 VV 方向和 VH 方向的特征基团吸光度). 以 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰强度计算热牵伸前后 PEI 大分子链的取向程度, DF 分别为 0.244 和 0.292, 可知经过热牵伸 PEI 大分子链的取向程度有所提高. 由图 7 可以看出, 热牵伸过后 PEI 纤维膜的介电常数有一定程度的降低, 达到 1.1, 这也是由于热牵伸使得 PEI 分子构象规整性提高所致. 热牵伸对纤维膜样品的介电损耗影响不大, 始终保持在较低水平. 同时, 经过热牵伸的薄膜样品 AC 电导率仍然显示出较高的频率依赖性, 在相同频率下的电导率略有降低.

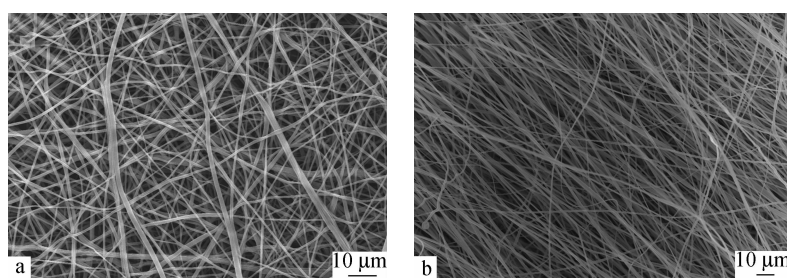


Fig. 5 SEM images and diameter distribution of PEI non-woven and hot-stretched oriented fibrous membranes: (a) non-woven and (b) hot-stretched membranes

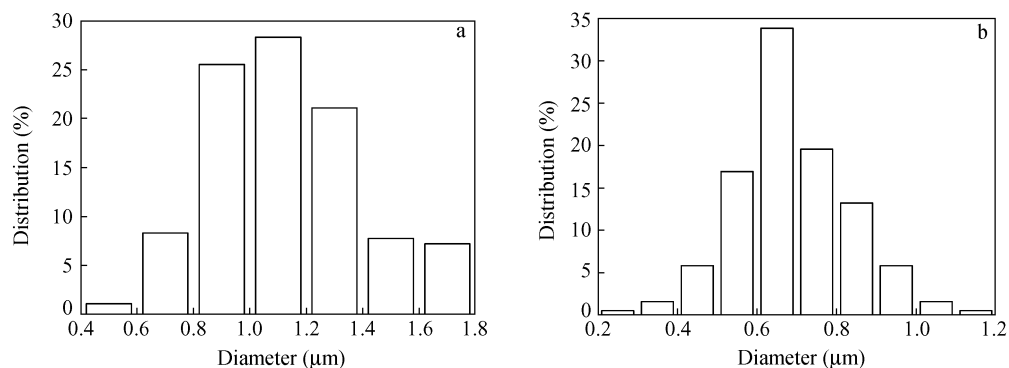


Fig. 6 SEM images and diameter distribution of PEI non-woven and hot-stretched oriented fibrous membranes: (a) non-woven and (b) hot-stretched membranes

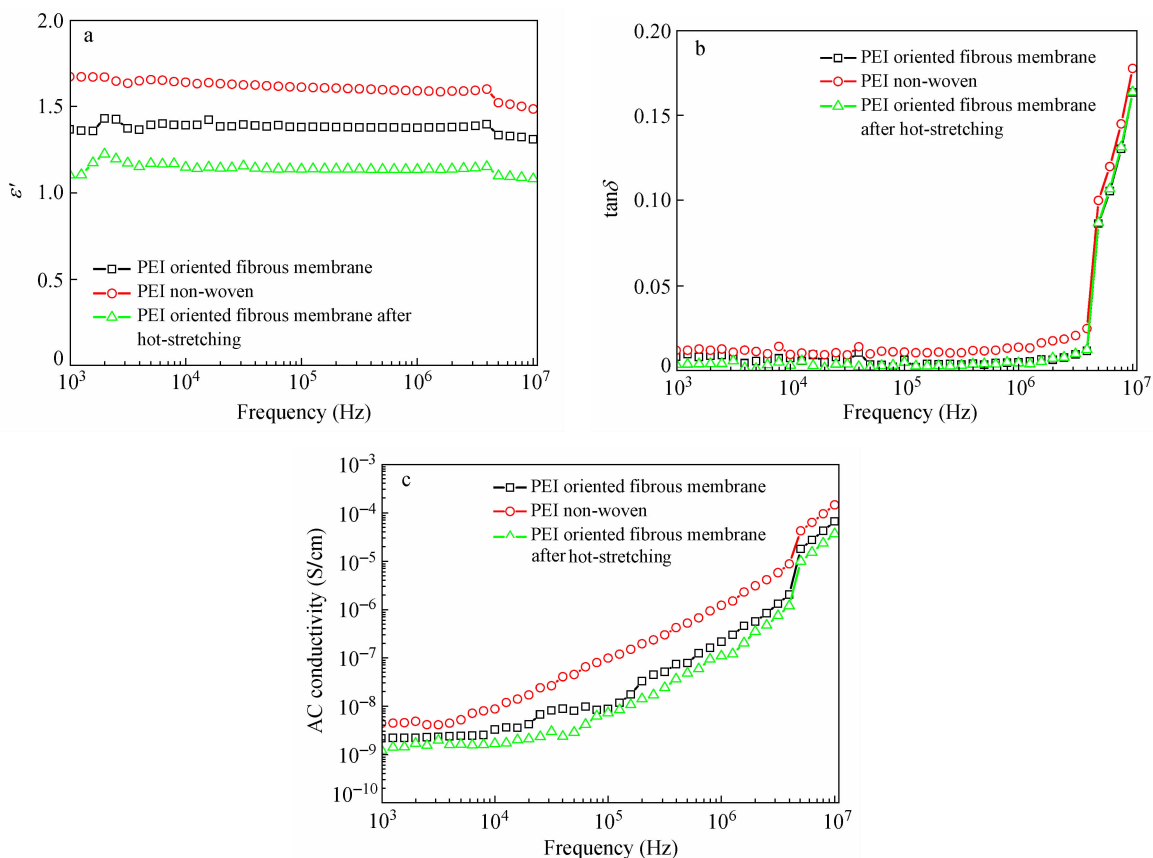


Fig. 7 The dielectric properties of PEI fibers under different receiving methods and hot-stretching: (a) ε' , (b) $\tan\delta$ and (c) AC conductivity

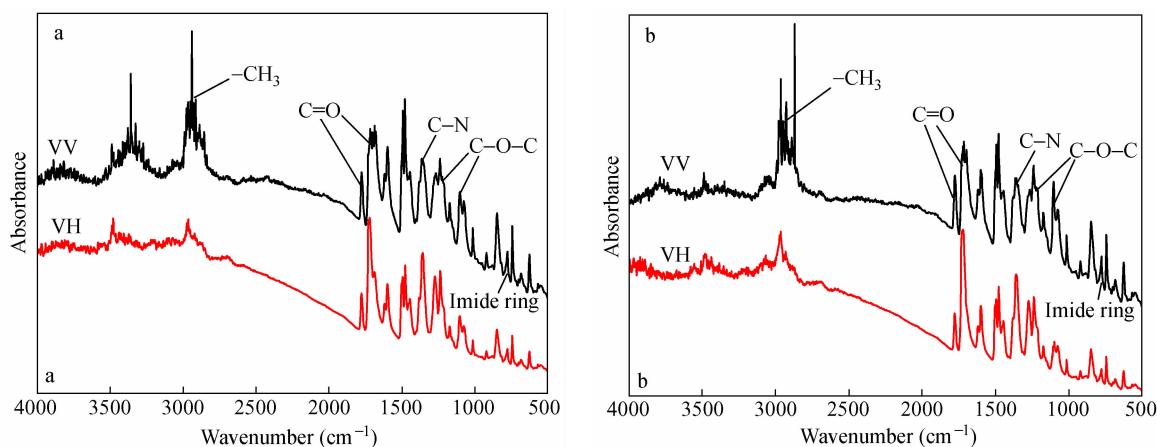


Fig. 8 Polarized infrared spectra of PEI oriented fibers before and after hot-stretching: (a) before hot-stretching and (b) after hot-stretching

3 结论

(1) 溶剂决定了 PEI 纺丝液的可纺性. 以 NMP 为溶剂, 当空气湿度为 40% 时可以得到形态均匀的 PEI 纤维膜. 随着纺丝液浓度的增加, PEI 纤维平均直径从纳米级增大至微米级.

(2) PEI 取向纤维膜样品的介电常数可以低至 1.1, 且随频率的变化保持基本稳定, 同时介电损耗也维持在极低的水平. 纺丝液浓度、纤维膜的接收方式以及热牵伸处理都会对 PEI 纤维膜的介电性能产生影响.

REFERENCES

- 1 Chuangchote S, Sgawa T, Yoshikawa S. *J Appl Polym Sci*, 2009, 114: 2777 ~ 2791
- 2 Li M M, Long Y Z, Tan J S, Yin H X, Sui W M, Zhang Z M. *Chin Phys B*, 2010, 19: 028102
- 3 Huang Rui (黄睿), Zhu Jing (朱静). *Materials Review (材料导报)*, 2010, 24(6): 1 ~ 4
- 4 Zhou Weitao (周伟涛), Shao Qiujuan (邵秋娟), He Jianxin (何建新), Cui Shizhong (崔世忠), Gao Weidong (高卫东). *Journal of Cellulose Science and Technology (纤维素科学与技术)*, 2010, 18(2): 22 ~ 26
- 5 Thompson C J, Chase G G, Yarin A L, Reneker D H. *Polymer*, 2007, 48: 6913 ~ 6922
- 6 Theron S A, Zussman E, Yarin A L. *Polymer*, 2004, 45: 2017 ~ 2030
- 7 Tang C Y, Chen W, Chen W Q, Fu Q, Du Z L, Ye Y, Onishi M, Abe N. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(4): 527 ~ 535
- 8 Wang Xinwei (王新威), Hu Zuming (胡祖明), Liu Zhaofeng (刘兆峰). *Materials Review (材料导报)*, 2007, 21: 408 ~ 412
- 9 Wang Xiaofei (王小飞), Xue Cong (薛聪), Huang Zhengming (黄争鸣). *The Chinese Journal of Process Engineering (过程工程学报)*, 2009, 9(1): 176 ~ 180
- 10 Sui G, Li B, Bratzel G, Baker L, Zhong W H, Yang X P. *Soft Matter*, 2009, 5: 3593 ~ 3598
- 11 Moon S, Choi J, Farris R J. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109: 691 ~ 694
- 12 Bagheri-Tar F, Sahimi M, Tsotsis T T. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46(10): 3349 ~ 3357
- 13 Choi S S, Lee S G, Joo C W, Im S S, Kim S H. *J Mater Sci*, 2004, 39: 1511 ~ 1513
- 14 Dagdeviren C, Papila M. *Polym Compos*, 2010, 10: 1001 ~ 1010
- 15 Sui G, Jana S, Zhong W H, Fuqua M A, Ulven C A. *Acta Materialia*, 2008, 56: 2381 ~ 2388
- 16 Li Y X, Lu X F, Liu X C, Zhang C C, Li X, Zhang W J, Wang C. *Appl Phys A*, 2010, 100: 207 ~ 212
- 17 Liu J Y, Min Y, Chen J Y, Zhou H W, Wang C. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 215 ~ 219
- 18 Fang Zhuangxi (方壮熙), Zhang Lu (张璐), Han Tao (韩涛), Hu Ping (胡平). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2004, (4): 500 ~ 505
- 19 Xiong Lei (熊磊), Yu Weidong (于伟东). *Shanghai Textile Science & Technology (上海纺织科技)*, 2003, 31(6): 55 ~ 62

STUDY ON STRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF ELECTROSPUN POLYETHERIMIDE FIBROUS MEMBRANES

Li-jie Zhao, Gang Sui, Xiao-ping Yang

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Electrospinning was applied to prepare PEI fibrous membranes. The micro-structure of PEI fibrous membranes was studied by scanning electron microscope (SEM) and polarization infrared spectrum. The experimental results show that under the same solution concentration of PEI, the viscosity of spinning solution in the low boiling point organic solvent is higher than the viscosity in the *N*-methyl pyrrole (NMP), the volatility of the solvent and the viscosity of spinning solution have a great effect on the spinnability of PEI. When NMP was used as a solvent, air humidity greatly influenced the process of electrospinning and the morphology of PEI fiber. Under the same electrospinning condition, with raising the concentration of spinning solution, the parallelism of the oriented PEI fibers shows an increasing trend, and the average diameter of PEI fibers is also increasing, ranging from 400 nm to 3.5 μm . The dielectric properties of PEI fibrous membranes were tested by a precision impedance analyzer (4294A, Agilent) in the frequency range of 10^3 Hz to 10^7 Hz at the room temperature and under ambient atmosphere. The results indicate that the dielectric constants of PEI oriented fibers are very low, can get to 1.1, meanwhile their dielectric loss are basically unchanged, maintaining at a very low level. The receiving methods of fibers and hot-stretching can influence the dielectric properties of PEI fibrous membranes.

Keywords Electrospinning, Polyetherimide (PEI), Dielectric property, Micro-structure