

文章编号:0253-9721(2007)11-0001-04

# 锦纶 6/有机蒙脱土复合纳米纤维的制备与表征

李琪,魏取福,汪莹莹,王德娟,高卫东

(江南大学 生态纺织教育部重点实验室,江苏 无锡 214122)

**摘要** 通过高压静电纺丝制备锦纶 6/有机蒙脱土复合纳米纤维。采用二步插层复合法对有机蒙脱土进行分散和剥离:先在 N,N-二甲基甲酰胺中插层复合,然后在锦纶 6 溶液中深层复合。应用纳米粒度分析仪分析有机蒙脱土片层相对粒径大小和分布范围;利用扫描电镜观察并分析纳米纤维的直径、外观;运用轻敲模式下的原子力显微镜表征和分析纳米纤维的表面微观结构。结果表明有机蒙脱土加入量对纤维的形态和结构有影响。

**关键词** 锦纶 6;有机蒙脱土;复合纳米纤维;形态;结构

中图分类号:TQ340.649 文献标识码:A

## Preparation and characterization of PA 6/organic montmorillonite composite nanofibers

LI Qi, WEI Qifu, WANG Yingying, WANG Dejuan, GAO Weidong

(Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

**Abstract** Composite nanofibers of PA 6 and organically modified montmorillonite (O-MMT), DK-5, were prepared by electrospinning. The dispersion and exfoliation of O-MMT were obtained by two steps: the primary exfoliation in DMF and the further exfoliation in PA 6 solution. The size distribution of O-MMT layers was measured in a particle size analyzer and the fibrous structures of the composite nanofiber were examined using SEM. An AFM in tapping mode was employed to investigate the surface morphology of the electrospun nanofibers. The study has revealed that the dosage of O-MMT has impact on the morphology and structure of the composite nanofiber.

**Key words** PA 6; O-MMT; composite nanofibers; morphology; structure

锦纶 6 具有很高的强度,优良的耐热性、自润滑性、吸震性以及较好的电绝缘性,但也存在吸水性过大,尺寸稳定性较差等缺点,因此对锦纶 6 进行改性处理具有一定的现实意义。近年来,以改性后的蒙脱土为分散相,锦纶 6 为基体进行插层复合制备锦纶 6/有机蒙脱土纳米复合材料,已经引起材料学家的广泛关注。文献[1]应用熔融切片法制成了锦纶 6/有机蒙脱土复合纳米纤维,并且分析了蒙脱土对锦纶 6 的结晶性能和力学性能的影响。这些文献多数是研究锦纶 6/有机蒙脱土复合材料的制备及其性能<sup>[2-6]</sup>,对于使用上述材料制备复合纳米纤维的研究却很少。本文采用二步插层复合法来分散剥离有机蒙脱土,用高压静电纺丝法来制备锦纶 6/蒙

脱土复合纳米纤维。通过纳米粒度分析仪对有机蒙脱土的相对粒径大小和分布范围进行了分析;使用扫描电子显微镜、扫描探针显微镜对复合纳米纤维的形态和表面微观结构进行了表征。通过分析发现,有机蒙脱土加入量的增加会导致纤维直径下降并且出现珠状纤维,同时分叉纤维的数量会减少,另外,还影响着纳米纤维的表面微观结构。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

锦纶 6,特性黏度(2.8 ± 0.02) dL/g;有机蒙脱土(O-MMT),牌号为 Nanolin DK5,采用季铵盐改性,平

收稿日期:2006-12-18 修回日期:2007-03-24

基金项目:教育部科学技术研究重点项目基金资助(106089);高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20060295005)

作者简介:李琪(1984—),女,硕士生。主要研究方向为静电纺纳米纤维。魏取福,通讯作者,E-mail: qfwei@sytu.edu.cn。

均片层厚度小于25 nm,浙江丰虹黏土化工有限公司生产;甲酸,分析纯,质量分数为 88 %;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),质量分数 99.5 %。

### 1.2 复合纺丝液的制备

采用二步插层复合法制成复合纺丝液。首先将有机蒙脱土分散于 DMF 中进行预先插层复合,然后将其按照一定的配比加入到锦纶 6 纺丝液中,从而制得锦纶 6/有机蒙脱土的复合纺丝液。实验中纺丝液的制备分为以下 3 个步骤。

1) 有机蒙脱土的预先插层复合:将经过有机改性的蒙脱土在80 °C的烘箱内干燥5 h,然后按照一定的质量分数分散于 DMF 中;为了取得更好的插层分散效果先用磁力搅拌器搅拌0.5 h,再使用高频率(49 kHz)的超声波振荡器激烈振荡1 h。

2) 锦纶 6 溶液的配制:锦纶 6 切片预先干燥(80 °C,5 h),配制质量分数为 18 %甲酸溶液 3 份。

3) 复合纺丝液的制备:分别将质量分数为 0 %、1 %、2 %的有机蒙脱土溶液加到 18 %锦纶 6 溶液中,制得试样 a、b、c。

### 1.3 复合纳米纤维的制备

用自制的高压静电纺丝设备制取锦纶 6/有机蒙脱土复合纳米纤维,示意图见图 1。利用15 kV的高压电源使被挤出针管的复合纺丝液带上高压静电(挤出速率为0.2 mL/h),在高压电场的作用下,纺丝溶液表面会产生电荷。因电荷相互排斥和相反电荷电极对表面电荷的压缩均会直接产生与纺丝液表面张力相反的力,可最终克服纺丝液的表面张力,使得被挤出针管的复合纺丝液加速喷射至收集载体——铝箔上,其中收集距离为12 cm。

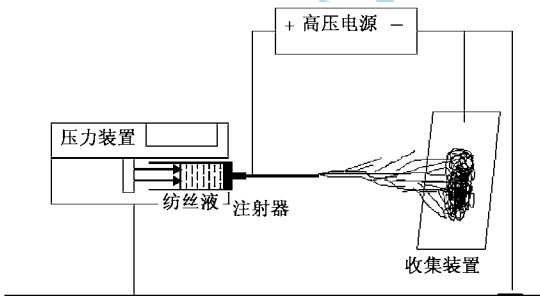


图 1 静电纺丝简易装置示意图

Fig. 1 Sketch map of electrospinning set-up

### 1.4 粒径分析

采用英国 Malvern 公司的 ZS-90 型纳米粒度分析仪测试有机蒙脱土在 DMF 中分散的相对粒径大小、均匀性以及分布范围。

### 1.5 纤维外观及微观结构表征

应用荷兰 FEI 公司的 Quanta 200 扫描电子显微镜观察静电纺纳米纤维的直径大小、分布范围和纤维的形状,放大倍数为5 000。采用分辨率较高的 CSPM4400 原子力显微镜观察纤维表面的微观结构,分辨率横向为0.26 nm、垂直为0.1 nm,扫描范围是 1 000 nm,扫描频率为1.5 Hz,扫描模式为轻敲模式。

## 2 结果与分析

### 2.1 DMF 中有机蒙脱土的相对粒径分析

天然蒙脱土属于 2 1 型的 3 层结构硅酸盐矿物质,如图 2<sup>[7]</sup>所示,具有独特的层状一维纳米结构,每个单位晶胞由 2 层硅氧四面体之间夹着 1 层铝(镁)氧(氢氧)八面体构成,每层的厚度约为 1 nm,具有超大的比表面积和高达 200 以上的径厚比。蒙脱土的片层之间通常吸附有可交换的钙、钠、钾等离子,为了增加天然黏土与有机聚合物的相容性,可用阳离子型表面活性剂(如季铵盐等)与这些离子进行交换,使其由亲水性变为亲油性,并扩大层间距,为聚合物/黏土纳米复合材料的制备奠定基础。

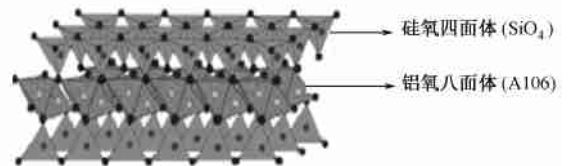


图 2 钠基蒙脱土的 2 1 型晶体结构

Fig. 2 Crystal 2 1 structure of Na-MMT

本文所用蒙脱土经季铵盐改性后,叠层厚度平均低于25 nm,层间距为1.5 nm。根据其径厚比高达 200,可以得出有机蒙脱土的相对粒径低于5 μm。有机蒙脱土经在 DMF 预先插层复合后,其相对粒径集中在 600 ~ 1 020 nm之间,76 %的蒙脱土相对粒径集中在828 nm,并且分散较为均匀(仅有 1 个峰值),如图 3 所示。由实验结果可以看出,有机蒙脱土经过初步的分散剥离后,其相对粒径下降了 20 %,有利于在锦纶 6 溶液中的进一步插层复合。

### 2.2 复合纳米纤维的扫描电镜分析

采用相同的静电纺丝工艺,只改变有机蒙脱土的加入量,从 SEM 照片(见图 4)所显示的结果可以看出,图 4(a)中纤维直径分布在 50 ~ 300 nm之间,有少数纤维直径超过1 μm,存在较多的分叉纤维(图中箭头所示);而图 4(b)中纤维的直径分布较为均

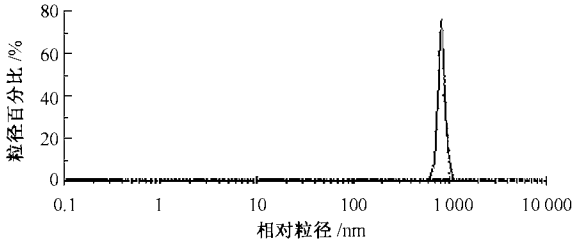


图 3 DMF 中有机蒙脱土的相对粒径分布  
Fig. 3 Size distribution of O-MMT in DMF

匀,集中在 200 nm 左右,没有出现分叉纤维;在图 4 (c) 中纤维直径分布均匀性低于前两者,产生了珠状纤维。在相同的纺丝工艺条件下产生这种差异的根本原因是纺丝液中成分配比的变化,在锦纶 6/有机蒙脱土复合纺丝液中影响其黏度的主要是锦纶 6 的质量分数和有机蒙脱土的加入量。随着有机蒙脱土加入量的增加,溶液的黏度下降,导致纺丝液表面张力降低,那么纺丝液表面的静电力就容易克服其表面张力,所制备的纤维直径就越细。

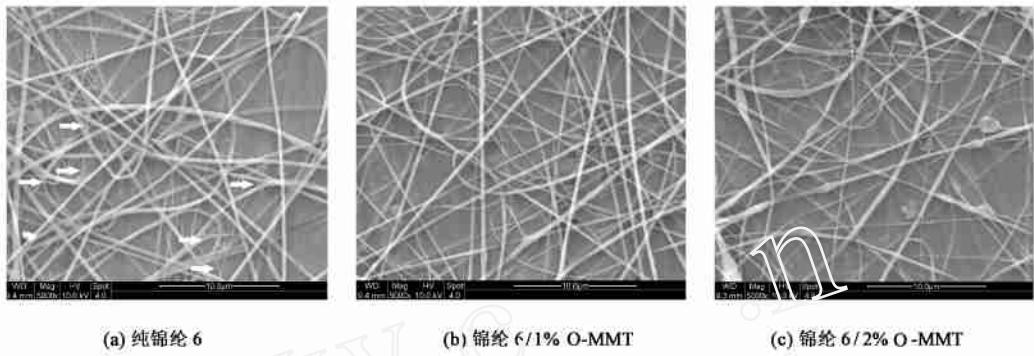


图 4 锦纶 6/有机蒙脱土复合纳米纤维的 SEM 表征

Fig. 4 SEM images of PA 6/O-MMT composite nanofibers. (a) PA 6; (b) PA 6/1 % O-MMT; (c) PA 6/2 %O-MMT

图 4(a) 中分叉纤维的产生是由于纯锦纶 6 纺丝液的表面张力较大,所纺出的纤维较粗,静电力从较粗纤维的头端抽拉出更细的纤维,而又不能够使其脱离,就形成了分叉纤维。图 4(c) 中珠状纤维的产生是因为纺丝液表面的静电力远大于其表面张力,使得微小液滴在高压电场下加速收集在接收屏上形成珠状纤维。

### 2.3 复合纳米纤维 AFM 分析

研究有机蒙脱土对锦纶 6 纳米纤维表面微观结

构的影响,最重要的就是对纤维表面信息进行采集。图 5 所示的表面形貌图是利用探针与样品表面间原子吸引力的变化而产生样品表面轮廓的轻敲模式图,这种非接触式的扫描对样品完全没有损害,能够最原始地反映样品的表面形貌信息。可以看出,图 5(a) 中纤维的表面较为平滑,纤维结构比较圆润,并且在纤维的表面呈现出深浅程度不一但很长的沟槽;而图 5(b) 和(c) 中的纤维表面比较粗糙,显示出很多细小的横向和纵向条纹。

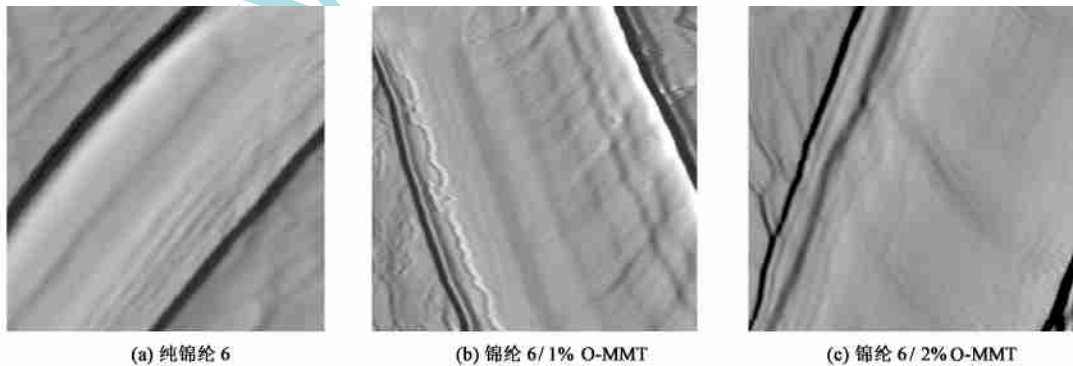


图 5 锦纶 6/有机蒙脱土复合纳米纤维 AFM 表征

Fig. 5 AFM images of PA 6/O-MMT composite nanofiber. (a) PA 6; (b) PA 6/1 %O-MMT; (c) PA 6/2 %O-MMT

在纳米纤维形成的过程中,留在纤维表面的有机溶剂率先迅速蒸发,会在纤维的表面留下纵向或

横向的沟槽或细纹,但是,纺丝液黏度是影响沟槽或细纹的主要因素,溶液黏度越低,表面张力越小,溶

剂越容易挥发,生成的细纹也就越多。

### 3 结 论

通过高压静电纺丝法成功地制备了锦纶 6/有机蒙脱土复合纳米纤维。有机蒙脱土在 DMF 预先插层复合后,其片层已经能够初步地分散剥离,相对粒径下降了 20%。所得的复合纳米纤维直径集中在 300 nm 左右,这是由于有机蒙脱土通过在锦纶 6 溶液中进一步的分层剥离和纺丝中高压静电的拉伸牵引,使得蒙脱土的片层结构尺寸小于或远小于纳米纤维直径。随着有机蒙脱土加入量的增加,纳米纤维的直径下降,表面粗糙度增加,并且出现有很多纵向或者横向的沟槽;同时分叉纤维的数量下降,但是,当纳米纤维中有机蒙脱土的加入量超过一定值时,珠状纤维的数量会增加。 FZXB

#### 参考文献:

[ 1 ] Li Lei, Bellan Leon M, Craighead Harold G, et al. Formation and properties of nylon6 and nylon6/

montmorillonite composite nanofibers [ J ]. Polymer, 2006, 47: 1 - 10.

[ 2 ] Hasegawa Naoki, Okamoto Hiroataka, Kato Makoto, et al. Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding nylon 6 with Na-montmorillonite slurry [ J ]. Polymer, 2003, 44: 2933 - 2937.

[ 3 ] Fong Hao, Liu Weidong, Wang Chyr-shan, et al. Generation of electrospun fibers of nylon 6 and nylon 6 montmorillonite nanocomposite [ J ]. Polymer, 2002, 43: 775 - 780.

[ 4 ] Chavarria F, Paul D R. Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66 [ J ]. Polymer, 2004, 45: 8501 - 8515.

[ 5 ] 李跃文, 苏胜培, 李小芳. 尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料及其在纤维领域的应用 [ J ]. 合成纤维工业, 2006, 29(2): 50 - 52.

[ 6 ] 钟明强, 孙莉, 罗炜. PA 6/蒙脱土熔融插层复合材料的结构与性能分析 [ J ]. 合成树脂及塑料, 2003, 20(3): 28 - 31.

[ 7 ] Kim Neung Hyun, Malhotra Sabjay V, Marino Xanthos. Modification of cationic nanoclyls with ionic liquids [ J ]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 96: 29 - 35.

### 《丝绸》征订启事

《丝绸》1956 年创刊,中国丝绸协会、中国纺织信息中心、浙江省丝绸集团有限公司主办。月刊,大 16 开本,56 页,每月 20 日出版。国际标准刊号:ISSN1001 - 7003,国内统一刊号:CN33 - 1122/ TS。主要专栏设有:改革与管理、设计与产品、研究与技术、标准与测试、历史与文化、综述与译介等;副栏目有:行业动态、技术问答、经验杂谈、简讯报道等。《丝绸》是丝绸行业内发行量大而具权威的技术类期刊,被列入全国中文核心期刊和中国科技论文统计源期刊,多次荣获国家纺织工业局优秀报刊奖和浙江省科技期刊一等奖。刊出的文章技术水平高,实用性强,信息量大,可读性强,近 50 年来一直深受国内外订户的欢迎。订阅办法:浙江省内读者请向当地邮局订阅,邮发代号:32 - 28,其他省市读者请直接向本社发行部订阅,全年 12 期,定价人民币 20 元/本,共计 240 元/年,如需挂号,再加挂号费 36 元/年。

地址:浙江杭州市莫干山路 741 号  
 邮编:310011 联系人:柳跃美  
 电话:0571 - 88081769  
 传真:0571 - 88839613  
 E-mail:zgsilk@mail.hz.zj.cn

银行户名:《丝绸》杂志社  
 开户银行:工行杭州湖墅支行  
 账号:1202020609014408895  
 http://www.cnsilk.cn