

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.12.002

静电纺丝法制备 PI/MOF-808 混合基质膜及性能

翟燕¹, 谢建新², 刘浩¹, 薛亚楠¹, 王鹏祥¹, 石浩楠¹, 王祥青¹

(1. 太原工业学院, 太原 030008; 2. 中北大学, 太原 030051)

摘要:以金属有机骨架材料(MOF-808)为填料,将其加入到均苯四甲酸二酐-4,4'-二氨基二苯醚(PMDA-ODA)型聚酰亚胺(PI)前驱体中,通过静电纺丝法制备出不同 MOF-808 添加量的 PI 混合基质膜。采用傅立叶变换红外光谱仪、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和拉伸试验机、热重分析仪对 MOF-808 晶体结构和 PI/MOF-808 混合基质膜的形貌、力学性能、孔隙率、吸液率及热稳定性进行表征。结果表明,在 PI 中添加 MOF-808, PI/MOF-808 混合基质膜有序度和交联程度增大,拉伸强度和热稳定性随晶体添加量的增加而增大,MOF-808 质量分数为 0.5% 的混合基质膜的拉伸强度是纯 PI 纤维膜的 1.5 倍;孔隙率和吸液率随着 MOF-808 添加量的增加而降低,MOF-808 质量分数为 0.7% 的混合基质膜的孔隙率和吸液率是常用聚烯烃隔膜的 1.6 倍和 7.4 倍。

关键词: MOF-808; 聚酰亚胺; 静电纺丝; 混合基质膜

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)12-0006-05

Preparation and Properties of PI/MOF-808 Mixed Matrix Membrane by Electrostatic Spinning

Zhai Yan¹, Xie Jianxin², Liu Hao¹, Xue Yanan¹, Wang Pengxiang¹, Shi Haonan¹, Wang Xiangqing¹

(1. Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China; 2. North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Adding metal organic framework material (MOF-808) into precursor of pyromellitic dianhydride and 4,4'-oxydianiline (PMDA-ODA) polyimide (PI) precursor, PI mixed matrix membrane with different amount of MOF-808 were prepared by electrospinning. The morphology, mechanical properties, porosity and liquid absorption and thermal stability of PI / MOF-808 mixed matrix membrane were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), tensile testing machine and thermogravimetric analyzer. The results show that the ordering degree and crosslinking degree of PI / MOF-808 mixed matrix membrane increase after MOF-808 is added into PI. The tensile strength and thermal stability of PI / MOF-808 mixed matrix membrane increase with the increase of crystal addition. When the addition amount of MOF-808 is 0.5%, the tensile strength of mixed matrix membrane is 1.5 times that of pure PI fiber membrane. Porosity and liquid absorption decrease with the increase of MOF-808 crystal addition. When the addition amount of MOF-808 is 0.7%, the porosity of PI is 1.6 times that of polyolefin diaphragm, and the liquid absorption rate is 7.4 times that of polyolefin diaphragm.

Keywords: MOF-808; polyimide; electrostatic spinning; mixed matrix membrane

目前,广泛应用于市场的锂离子电池隔膜是聚烯烃微孔膜,具有强度高、化学稳定性好、成本低的特点,但在高温条件下其热稳定性和孔隙率较差,不能有效隔离电池正负极,存在一定安全隐患^[1-3]。聚酰亚胺(PI)是一种极其优异的有机功能高分子材料,具有优异的热稳定性和力学性能,通过静电纺丝法制备的 PI 多孔膜可以有效解决聚烯烃隔膜热稳

定性差和孔隙率低的问题^[4-5]。但是,静电纺丝法制备的 PI 纤维膜常为无纺结构,纤维排列无序,体积蓬松,纤维之间相互作用较弱,所以 PI 纤维膜的力学性能较差,限制了其进一步的发展^[1,6]。研究人员为优化 PI 纤维膜的性能,将 PI 与有机填料或者无机填料共混,制备得到杂化纤维膜^[7-9],通过研究发现,通过填料改性后的 PI 纤维膜的热稳定性、力学

基金项目: 山西省“1331 工程”协同创新中心建设计划项目

通信作者: 翟燕,教授,主要从事耐热高分子材料和聚合物改性研究 E-mail: zha_yanh@163.com

收稿日期: 2020-09-29

引用格式: 翟燕,谢建新,刘浩,等. 静电纺丝法制备 PI/MOF-808 混合基质膜及性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(12): 6-10.

Zhai Yan, Xie Jianxin, Liu Hao, et al. Preparation and properties of PI / MOF-808 mixed matrix membrane by electrostatic spinning[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12): 6-10.

性能等得到有效提升。近年来,出现了一类新型的多孔材料——金属有机骨架材料,它以多齿有机配体与金属阳离子配位结合,形成特殊的骨架结构,其比表面积大,孔径可控,渗透性高,且有机配体可以提高聚合物基质与金属有机骨架材料粒子之间的亲和力和两者的相容性^[10-12]。因此可以选择金属骨架材料对聚合物进行改性。

笔者以金属有机骨架材料(MOF-808)为填料,利用静电纺丝法制备得到 PI/MOF-808 混合基质膜,利用傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪、广角 X 射线衍射(XRD)仪、扫描电子显微镜(SEM)和拉伸测试等对 MOF-808 晶体和混合基质膜进行分析,研究不同含量的 MOF-808 对混合基质膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

均苯三甲酸、八水氯化锆:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):99.5%,分析纯,成都化夏化学试剂有限公司;

甲酰胺、甲酸:分析纯,成都化夏化学试剂有限公司;

正丁醇:分析纯,国药集团化学有限公司;

4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、均苯四甲酸二酐(PMDA):分析纯,上海邦成化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电动搅拌器:ZLD-300 型,上海羌强实业发展有限公司;

静电纺丝仪:KH-1089 型,北京康森特科技有限责任公司;

FTIR 仪:Tensor 27 型,德国布鲁克公司;

SEM:JSM-7800F 型,日本电子株式会社;

XRD 仪:Smartlab(9kW) 型,日本 Rigaku 公司;

万能材料试验机:WES-5 型,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

热重(TG)分析仪:TA Q5000 型,美国 TA 仪器公司;

恒温烘箱:GZX-9140MBE 型,上海博迅有限公司;

马弗炉:SLW-1100-40 型,上海升利测试仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) MOF-808 的合成。

分别称取 0.55 g 的均苯三甲酸和 0.80 g 的八

水氯化锆,再分别量取 100 mL 的 DMF 和 100 mL 的甲酸加入水热反应釜中。在 135℃ 的条件下反应 48 h,然后以 10℃/h 降温至室温。将产物在 50 mL 甲酰胺中浸泡 3 d,然后在 100℃ 真空干燥 24 h,得到 MOF-808。

(2) 聚酰胺酸(PAA)溶液的合成。

量取 30 mL DMF 于三口烧瓶中,在冰浴条件下,先将 ODA 溶解于 DMF 中,再分批次加入 PMDA,待 PMDA 全部溶解后,继续搅拌 6 h,得到固含量为 20% 的 PAA 溶液。

(3) PI/MOF-808 混合基质膜的制备。

将制备好的 MOF-808 分别以质量分数 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7% 加入到固含量为 20% 的 PAA 溶液中,通过机械搅拌 4 h 使 MOF-808 粉末在溶液中均匀分散,制成 MOF-808 添加量不同的 PAA/MOF-808 纺丝液。将 PAA/MOF-808 纺丝液分别添加 5 mL 至两支注射器中,在注射器上安装针头。将组装好的注射器安装在静电纺丝仪器中,电压设置为 20 kV,接收辊速度设置为 200 r/min,纺丝距离为 16 cm,喷射速率为 0.8 mL/h,纺丝得到了 PAA/MOF-808 混合基质膜。将 PAA/MOF-808 混合基质膜放入马弗炉中阶梯升温至 300℃,并保温 30 min,冷却后将其取出,得到 PI/MOF-808 混合基质膜。

1.4 表征与测试

用 FTIR 仪表征 MOF-808 的化学结构,检测范围:600~4000 cm⁻¹。

用 XRD 仪表征 MOF-808 的晶体结构, X 光光源为 CuK_α(λ = 0.15418 nm), Ni 过滤,测试条件为室温,操作电压 40 kV,电流为 40 mA,测试范围为 2° < 2θ < 20°。

用 SEM 观察 MOF-808 晶体形貌及混合基质膜的表面形貌,样品喷金处理。

用称重方式测量 PI/MOF-808 混合基质膜的孔隙率和吸液率。试样规格为 30 mm × 30 mm,通过式(1)计算孔隙率(φ),式(2)计算吸液率(ψ)。

$$\varphi = \frac{\frac{w_b - w_a}{\rho_b}}{\frac{w_b - w_a}{\rho_b} + \frac{w_a}{\rho_p}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\psi = \frac{w_b - w_a}{w_a} \times 100\% \quad (2)$$

式中: w_a ——样品置于 60℃ 的烘箱中 2 h,取出所称质量;

w_b ——烘后的样品放在正丁醇中浸泡 2 h,取出,吸干表面多余液体,所称质量;

ρ_p ——PI/MOF-808 混合基质膜的密度;

ρ_b ——正丁醇密度。

用万能材料试验机测试 PI/MOF-808 混合基质膜的拉伸性能,试样规格为 50 mm×10 mm,试样标距 25 mm,拉伸速率为 5 mm/min。

用 TG 测试 PI/MOF-808 混合基质膜热分解温度,氮气气氛,由室温升温至 800℃,升温速率 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 MOF-808 晶体结构分析

MOF-808 的 FTIR 如图 1 所示。由图 1 可以看出,在 757 cm⁻¹ 处的特征峰属于苯环上 C—C 键的伸缩振动峰;在 1720 cm⁻¹ 处和 1381 cm⁻¹ 的特征峰归属于均苯三甲酸配体中—COOH 的伸缩振动峰和不对称伸缩振动峰;1628 cm⁻¹ 处的特征峰是由去质子化的—COOH 与中心离子 Zr 配位相连造成的,与文献 [13] 报道一致,说明生成了 MOF-808。

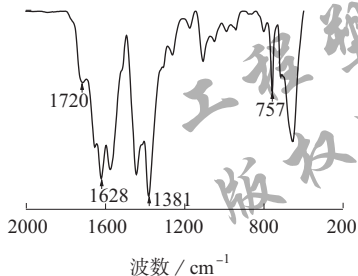


图 1 MOF-808 的 FTIR 图

MOF-808 的 XRD 图如图 2 所示。由图 2 可以看出,在 $2\theta=4.2^\circ, 8.2^\circ, 8.6^\circ$ 处出现比较尖锐的衍射峰,对应的晶面指数分别为 (111)、(311)、(222),与标准谱图 [12-13] 一致,表明 MOF-808 晶体自身结晶度很高,且进一步说明 MOF-808 晶体的生成。

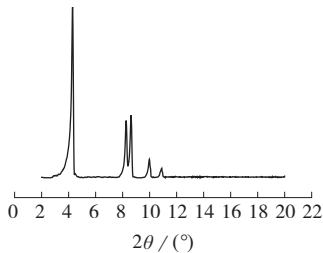


图 2 MOF-808 的 XRD 图

MOF-808 的 SEM 照片如图 3 所示。从图 3 可以看出,制备的晶体材料具有明显且规则的正八面体形状,结构规整,颗粒尺寸大小相同,在 0.25 μm 左右。

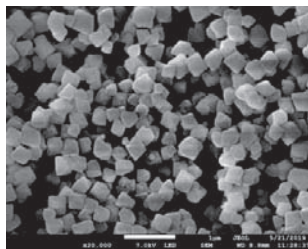


图 3 MOF-808 的 SEM 照片

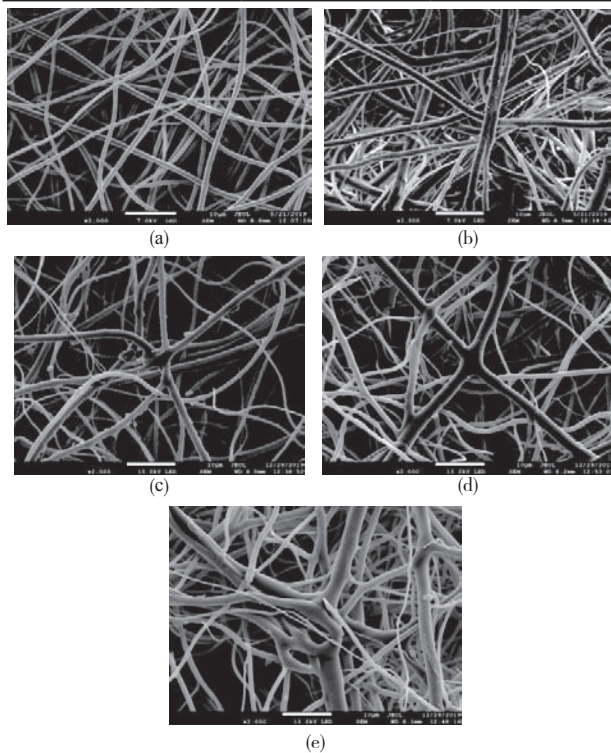
2.2 PI/MOF-808 混合基质膜性能分析

(1) 孔隙率和吸液率。

表 1 为不同晶体添加量的 PI/MOF-808 混合基质膜的孔隙率和吸液率。图 4 为不同晶体添加量的混合基质膜的表面形貌 SEM 照片。从表 1 可以看出,纯 PI 纤维膜的孔隙率高达 89.1%,吸液率达到 1260%。随着 MOF-808 的增加,PI/MOF-808 混合基质膜的孔隙率和吸液率逐渐降低。其主要原因是,通过静电纺丝法制备的纯 PI 纤维膜具有排列松散、体积蓬松的结构,纤维之间仅仅是物理搭接,如图 4a 所示。加入 MOF-808 后,由图 4b~图 4e 可见,原本松散的纤维之间产生交联,交联点占据了

表 1 不同晶体添加量的混合基质膜的孔隙率和吸液率 %

项目	晶体质量分数 / %				
	0	0.1	0.3	0.5	0.7
孔隙率	89.1	87.3	81.9	79.4	76.2
吸液率	1260	1167	1054	959	857



晶体质量分数: a—0%; b—0.1%; c—0.3%; d—0.5%; e—0.7%

图 4 不同晶体添加量的混合基质膜的表面形貌 SEM 照片

一部分孔隙体积,且随着晶体含量的增加,纤维之间交联更加明显,导致孔隙率和吸液率降低。当晶体质量分数为 0.7% 时,孔隙率和吸液率最低,但与文献^[14]报道的聚烯烃隔膜相比,孔隙率是聚烯烃隔膜的 1.6 倍,吸液率是聚烯烃隔膜的 7.4 倍。

(2) 力学性能。

表 2 是不同晶体添加量的混合基质膜的拉伸强度。由表 2 可知,随着 MOF-808 晶体添加量的增加,混合基质膜的拉伸强度增加。不同 MOF-808 添加量的混合基质膜的 XRD 谱图如图 5 所示。从图 5 可以看出,纯 PI 纤维膜的衍射峰较宽,为无定形结构,随着 MOF-808 添加量的增加,衍射峰逐渐变窄,且强度逐渐增加,说明加入 MOF-808 后,混合基质膜的无定形结构中出现局部有序,MOF-808 添加量增大,有序程度提高,导致混合基质膜的拉伸强度增加。另外,从图 4 看出,未添加 MOF-808 晶体的 PI 薄膜纤维排列无序,而加入 MOF-808 晶体后,纤维之间出现交联点,这是因为在未酰亚胺化之前,MOF-808 晶体中的有机配体与 PAA 可以产生较强的氢键作用,在纤维与纤维之间起到了桥连作用,从而产生交联点,形成网状结构,使其结构更加紧密,且交联点数目随着晶体含量的增加而增加,从而使混合基质膜的拉伸强度得到提高。当 MOF-808 质量分数达到 0.5%,混合基质膜的拉伸强度是纯 PI 纤维膜的 1.5 倍。当 MOF-808 质量分数达到 0.7%,晶体添加量的增多,分散情况会变差,此时的 MOF-808 晶体反而会作为一种缺陷存在,进而引起应力集中,导致混合基质膜的拉伸强度有所下降。

表 2 不同晶体添加量的 PI/MOF-808 混合基质膜的拉伸性能

晶体质量分数 / %	0	0.1	0.3	0.5	0.7
拉伸强度 / MPa	16.7	17.1	18.3	25.6	22.3

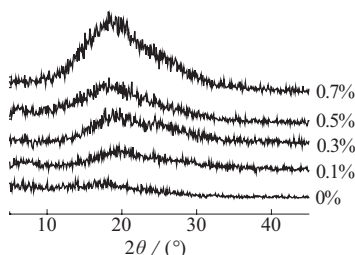


图 5 不同 MOF-808 添加量的混合基质膜 XRD 谱图

(3) 热稳定性。

图 6 是不同晶体添加量的 PI/MOF-808 混合基质膜的 TG 曲线。表 3 是 PI/MOF-808 混合基质膜失重 5% 的温度 ($T_{d5\%}$)。从 TG 曲线可以看出,随着 MOF-808 晶体添加量的增加,PI/MOF-808

混合基质膜的分解温度逐渐增加。在 100℃ 之前发生微小的失重现象,是由于 PI/MOF-808 混合基质膜中残存少量溶剂和水分蒸发造成的;在 500℃ 之前,PI/MOF-808 混合基质膜结构保持完整,原因在于 PI 分子链含有大量刚性苯环及酰亚胺环,赋予其耐高温性能;当温度达到 500℃ 后,PI 分子链开始断裂,分解生成 H_2O , CO_2 等小分子,其中未添加 MOF-808 的 PI 纤维膜 $T_{d5\%}$ 为 505℃,当 MOF-808 质量分数为 0.7% 时,混合基质膜的 $T_{d5\%}$ 为 537℃,说明 MOF-808 的加入使 PI 纤维膜的热稳定性增加,且远远大于常用的聚烯烃隔膜^[14],提高近 1 倍。由图 4 和图 5 可以看出,随着 MOF-808 添加量的增加,混合基质膜的无定形结构的有序程度和交联程度逐渐增加,说明 MOF-808 加入到 PI 后,诱导 PI 分子链规则排列,分子链间作用力增大,因此随着 MOF-808 添加量的增加,PI/MOF-808 混合基质膜的热稳定性逐渐增加。

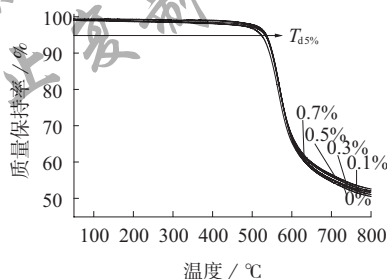


图 6 不同 MOF-808 添加量的混合基质膜 TG 曲线

表 3 不同晶体添加量的 PI/MOF-808 混合基质膜的热学性能

晶体质量分数 / %	0	0.1	0.3	0.5	0.7
$T_{d5\%}$ / °C	505	513	527	530	537

3 结论

(1) 添加 MOF-808 后,采用静电纺丝法制备的 PI/MOF-808 混合基质膜有序度提高,出现交联点,改善了纤维散搭的连接方式。

(2) PI/MOF-808 混合基质膜的孔隙率和吸液率随着 MOF-808 添加量的增加而降低,当 MOF-808 质量分数是 0.7% 时,孔隙率是聚烯烃隔膜的 1.6 倍,吸液率是聚烯烃隔膜的 7.4 倍。

(3) MOF-808 晶体的加入对混合基质膜的力学性能产生影响,当 MOF-808 质量分数为 0.5% 时,PI/MOF-808 混合基质膜的拉伸强度约为纯 PI 纤维膜的 1.5 倍。

(4) 随着 MOF-808 添加量的增加,PI/MOF-808 混合基质膜的热稳定性增加。当 MOF-808 质量分数为 0.7% 时,PI/MOF-808 混合基质膜的初始分解温度是聚烯烃隔膜的 2 倍左右。

参考文献

- [1] 林冬燕. 具有交联形貌的二氧化硅/聚酰亚胺复合纳米纤维膜的制备及其作为锂电池隔膜的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2017.
- Lin Dongyan. SiO₂/polyimide nanofiber mat with cross-linked morphology as separators for lithium batteries[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [2] Djian D, Alloin F, Martinet S, et al. Macroporous poly(vinylidene fluoride) membrane as a separator for lithium-ion batteries with high charge rate capacity[J]. Journal of Power Sources, 2009, 187:575-580.
- [3] Huang Xiaosong. Development and characterization of a bilayer separator for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(19):8 125-8 128.
- [4] 王岳,王爽,王爱萍. 聚酰亚胺基锂电隔膜的制备及性能[J]. 塑料工业, 2018, 46(1):138-141.
- Wang Yue, Wang Shuang, Wang Aiping. Preparation and performance of polyimide separator for lithium-ion batteries[J]. Plastic Industry, 2018, 46(1):138-141.
- [5] Miao Yue'e, Zhu Guannan, Hou Haoqing, et al. Electrospun polyimide nanofiber-based nonwoven separators for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 226:82-86.
- [6] 申莹,李大伟,刘庆生. 聚酰亚胺纳米纤维的制备及性能表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(1):44-49.
- Shen Ying, Li Dawei, Liu Qingsheng. Preparation and properties of polyimide nanofibers[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2020, 36(1):44-49.
- [7] 易波,赵运涛,李静. 电纺聚酰亚胺/氧化石墨烯复合纳米纤维膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(5):64-67.
- Yi Bo, Zhao Yuntao, Li Jing. Preparation and property of PI/GO electrospun composite nanofiber membrane[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(5):64-67.
- [8] 黄素菊. 聚酰亚胺纳米纤维膜的微交联及其作为锂离子电池隔膜的应用研究[D]. 北京:北京化工大学, 2016.
- Huang Suta. Fabrication of polyimide nonwovens with cross-linked morphology via electrospinning for lithium-ion battery separator application[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [9] 刘立柱,王凤春,杨智,等. Al₂O₃对聚酰亚胺纳米复合薄膜性能的影响研究[J]. 绝缘材料, 2014, 47(6):50-53.
- Liu Lizhu, Wang Fengchun, Yang Zhi, et al. Effect of Al₂O₃ on the properties of polyimide nanocomposite films[J]. Insulating Material, 2014, 47(6):50-53.
- [10] Lee Y, Lee H, Lee T, et al. Synergistic thermal stabilization of ceramic/co-polyimide coated polypropylene separators for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 294:537-544.
- [11] Cheng Si, Shen Dezhi, Zhu Xinsheng, et al. Preparation of nonwoven polyimide/silica hybrid nanofibrous fabrics by combining electrospinning and controlled in situ Sol-gel techniques[J]. European Polymer Journal, 2009, 45:2 767-2 778.
- [12] Perez E V, Balkus K J, Ferraris J P, et al. Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 328:165-173.
- [13] Devic T, Salles F, Bourrelly S, et al. Effect of the organic functionalization of flexible MOFs on the adsorption of CO₂[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22:10 266-10 273.
- [14] 吕晓丹. 孔缺陷 MOF-808 和 Cu-BTC-Pro 的制备及其催化性能的研究[D]. 南昌:南昌大学, 2019.
- Yan Xiaodan. Preparation of porous defects MOF-808 and Cu-BTC-Pro and study on catalytic properties[D]. Nanchang:Nanchang University, 2019.
- [15] Furukawa H, Gandara F, Zhang Y B, et al. Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(11):4 369-4 381.
- [16] 牟洪伟. 静电纺丝法制备聚酰亚胺/二氧化钛复合纳米纤维膜[D]. 北京:北京化工大学, 2015.
- Mu Hongwei. Preparation of polyimide/titania composite nano-fibrous membranes by electrospinning[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2015.

欢迎订阅 2021 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2021 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志, 订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 2021 年定价 20 元/期, 全年 240 元。《化学分析计量》为月刊, 大 16 开本, 每月 20 日出版, 2021 年定价 20 元/期, 全年 240 元。

电话: (0531)85878223 85878057 传真: (0531)85947355