

交叉静电纺聚氨酯/聚丙烯腈高效低阻 空气过滤膜的制备研究

张金宁¹ 宋明玉¹ 陈 昀² 曹建华² 杨占平² 徐 阳¹ 魏取福^{1*}

(1.生态纺织教育部重点实验室(江南大学),无锡 214122;

2.南通醋酸纤维有限公司技术中心,南通 226008)

摘 要 采用多喷头静电纺丝技术,将聚氨酯(PU)和聚丙烯腈(PAN)纺丝喷头交叉排列,制备了 PU/PAN 复合空气过滤膜。通过改变 PU/PAN 喷头比例来调控复合膜结构,探究了 PU/PAN 喷头比例对复合膜形貌、过滤性能和力学性能的影响。结果表明:当 PU/PAN 喷头比例为 2:2 时,PU 和 PAN 纳米纤维呈交错排列,复合膜过滤效率高达 96.29%,过滤阻力仅为 93Pa;断裂强度为纯 PAN 膜的两倍。

关键词 静电纺丝,过滤效率,过滤阻力,力学性能

Preparation of polyurethane/polyacrylonitrile composite fibrous membrane for air filtration

Zhang Jinning¹ Song Mingyu¹ Chen Yun² Cao Jianhua² Yang Zhanping²
Xu Yang¹ Wei Qufu¹

(1.Key Laboratory of Eco-Textile of Ministry of Education,Jiangnan University,Wuxi 214122;

2.Technical Center,Nantong Cellulose Fiber Company,Nantong 226008)

Abstract Cross structured polyurethane/polyacrylonitrile (PU/PAN) composite fibrous membranes with excellent air filtration performance were prepared via a multi-jet electrospinning technology. The structure of membranes was adjusted by changing the ratio of jets, which can influence the mass of PU and PAN. And the morphology,filtration performance and mechanical property of fibrous composite were measured. The results showed that when the number of jets with PU and PAN of 2:2,cross structured PU/PAN possessed higher filtration efficiency (96.29%) and lower filtration drop (93Pa).The breaking strength of membrane was twice of PAN membrane.

Key words electrospinning,filtration efficiency,filtration drop,mechanical property

近年来,由于工农业高速发展,空气污染问题引起了大家的广泛关注^[1]。空气中的污染物颗粒直径大约在 0.001~100 μm 之间,由悬浮颗粒物、SO₂、氮氧化物和细菌等多种成分构成。过滤是一种净化空气的有效方法,纤维过滤材料由于具有结构简单、成本低和过滤效率高等优点被广泛应用于空气净化装置^[2]。传统的非织造材料对于尺寸在亚微米级、纳米级的颗粒物过滤性能较差^[3],但研究表明,这些细小颗粒物对人体有极大的损伤。

静电纺丝技术是制备纳米纤维的有效方法之一^[4],所制备的纤维制品具有极高的长径比和极大的比表面积^[5],其独特的网状结构较传统的纤维过滤器具有更高的过滤效率^[6]。根据过滤理论,纤维直径的减少可以有效提升过滤效率^[7],但是对于单一的静电纺丝膜来说,纤维直径的降低也伴随着纤维机械强度的变差^[8],为了满足实际使用需求,就必须纺制较厚的静电纺丝膜,这又增加了纤维膜的过滤阻力。

基金项目:江苏省产学研联合创新资金前瞻性研究项目(BY2014023-06);江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(KYLX15-1183);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

作者简介:张金宁(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为复合纳米过滤材料。

联系人:魏取福(1964-),男,教授,主要从事纳米纤维功能材料的研究。

为了使滤料在具有良好过滤效率的同时,尽可能的降低过滤阻力,保证纤维膜的机械强力,本研究利用实验室自制的多喷头静电纺丝设备,采用 PU 喷头和 PAN 喷头交叉排列的方式,制备了不同结构的 PU/PAN 空气过滤膜。并考察了 PU 与 PAN 喷头比例对纤维膜的形貌、力学性能以及空气过滤性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚丙烯腈粉末(PAN, 分子量为 $3.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^4$), 美国诚信集团有限公司; 聚氨酯颗粒(PU2013-80AE), 美国陶氏化学公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯, 分子量为 73.09, 密度为 $0.945 \sim 0.950 \text{g/mL}$), 国药集团化学试剂有限公司。

高压直流电源(DW-P503-1ACDF 型), 东文高压电源(天津)有限公司; 注射泵(JZB-1800D 型), 费森尤斯卡比健源(长沙)医疗科技有限公司; 真空干燥箱(DZF-6050 型), 上海精宏实验设备有限公司; 扫描电镜(SEM, SU-1510 型), 日本 HITACHI 公司; 涂层测厚仪(Fischer DUALSCOPE MPO 型, 德国), 上海秀中电子设备有限公司; 微机控制电子万能试验机(KDII-0.05 型), 深圳凯强利实验仪器有限公司; 滤料综合性能测试台(LZC-H 型), 苏州华仪仪器设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 聚合物溶液的制备

首先, 将一定量的 PAN 粉末和 PU 颗粒分别溶解于 DMF 溶剂中, 配制成质量分数分别为 10% 和 20% 的溶液。随后, 常温下经磁力搅拌器分别搅拌 6h, 使溶质完全溶解, 形成 PAN 纺丝液和 PU 纺丝液。

1.2.2 PU/PAN 高效低阻空气过滤膜的制备

多喷头制备 PU/PAN 复合空气过滤膜的示意图如图 1 所示。将配制好的 PAN 纺丝液和 PU 纺丝溶液分别装入 20mL 的注射器中, 将注射器固定于注射泵, 喷头比例如表 1 所示。高压电源正电极与注射器针头(外径 0.7mm)相连, 负电极接于滚筒接收装置上。纺丝溶液由注射泵从针头处推出, 并在针头尖端处形成泰勒锥, 纺丝液在高压电场的作用下被牵拉成丝, 多喷头纺丝设备在纺丝的过程中做匀速水平往复运动。喷头与接收装置距离 15cm, 纺丝电压 18kV, 纺丝速度 0.5mL/h, 滚筒转速 5m/min。其后, 将制得 PU/PAN 复合空气过滤膜

置于 65℃ 真空烘箱中干燥 6h, 最后, 将 PU/PAN 复合空气过滤膜置于干燥器中待用。

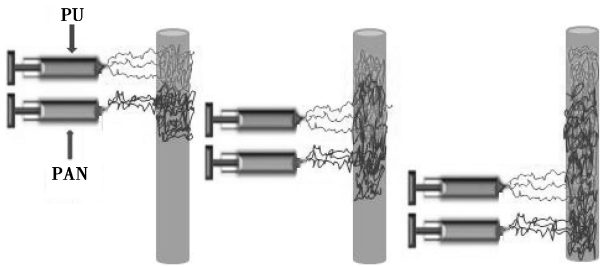


图 1 多喷头制备 PAN/PU 复合空气过滤膜示意图

表 1 纺丝过程中 PU/PAN 喷头数目

序号	A	B	C	D
20% PU 针头数/个	0	1	2	3
10% PAN 针头数/个	4	3	2	1

1.2.3 纤维形貌与力学性能测试

采用 SEM 观察纤维膜表面形貌, 样品在形貌表征前都经喷金处理, 并借助 Nano Measurer 软件, 对每个样品随机选取 50 根纤维进行直径测量; 借助微机控制电子万能试验机测试纳米纤维制品的力学性能。

1.2.4 空气过滤性能的测试

采用滤料综合性能测试台测试复合滤料的过滤性能。其中, 测试粒径为 $0.5 \mu\text{m}$, 过滤效率($\eta, \%$)按式(1)计算。

$$\eta = (1 - p) \times 100\%$$
 (1)

式中, p 为复合滤料对颗粒的透过率, %。

另外, 品质因数(QF)^[9]也是评价过滤材料过滤性能的重要参数, 可按式(2)计算。

$$QF = \frac{-\ln(1 - \eta)}{\Delta p}$$
 (2)

式中, Δp 为压降, Pa。

2 结果与讨论

2.1 PU/PAN 喷头比例对纤维膜形貌的影响

图 2(a)~(d) 为试样的 SEM 图。由图可知, 不同喷头比例的复合膜都呈现三维网状结构。从图 2(a)可以看出, 单独纺制 10% PAN 纤维膜时, 纤维间无粘连现象, 从相对应的纤维直径分布图可以看出, 纤维平均直径为 $0.16 \mu\text{m}$, 且纤维直径分布均匀。从图 2(b)~(d)可以看出, 随着 PU 纤维喷头比例的提高, SEM 图中出现相互粘连的结构, 且随着 PU 喷头比例的提高粘连点逐渐增多, 这是因为 PU 的软段和硬段具有良好的相容性, 静电纺丝过

程中 DMF 不易挥发,纤维间出现自粘结的现象^[10]。而图 2(d)中,因为 PU 比例过高且 PU 纤维较粗,在 SEN 图中很难看到 PAN 纤维。当加入 PU 后纤维膜宏观形貌也发生了明显变化,纤维膜由蓬松变得紧密。从相对应的直径分布图 2(b')—(d')可以看出,PAN 纤维平均直径为 $0.15\sim 0.18\mu\text{m}$ 左右,PU 纤维平均直径在 $0.83\sim 0.86\mu\text{m}$ 之间,混合交叉纺丝对 PAN 和 PU 纤维粗细的影响并不明显,PAN、PU 纳米纤维还保持原有的纤维形貌,这有利于在复合膜中充分发挥两种纤维自身的优势。

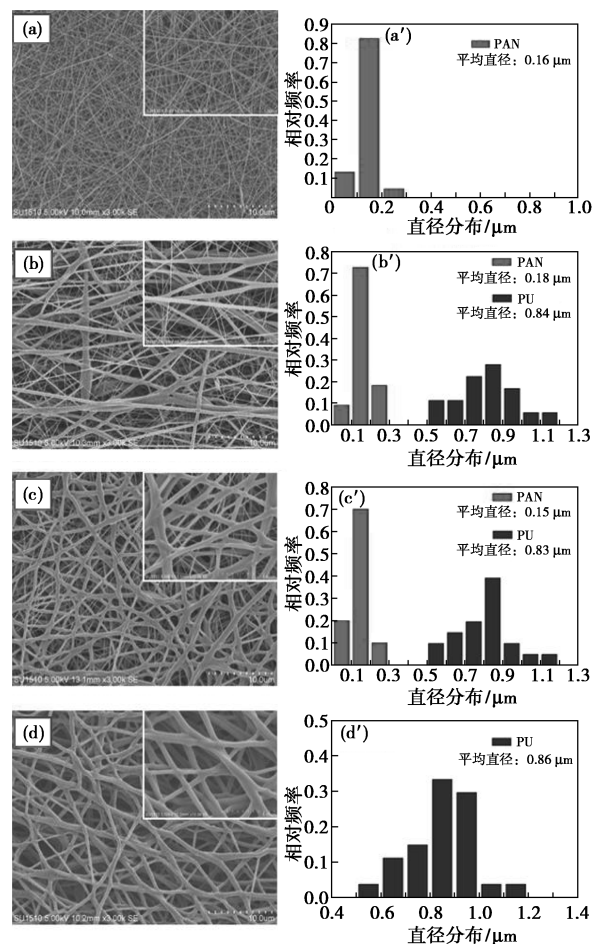


图 2 试样的 SEM(a—d)及相应的纤维直径分布(a'—d')图

[(a)0:4;(b)1:3;(c)2:2;(d)3:1;SEM 图的右上角插图为相对应的高倍放大图;(a')(b')(c')(d')分别为相对应的纤维直径分布图]

2.2 PU/PAN 喷头比例对复合膜空气过滤性能的影响

不同纺丝时间下,PU/PAN 喷头比例(0:4、1:3、2:2和 3:1)对所纺复合膜过滤性能的影响如图 3 所示。由图可知,随着纺丝时间的增加,复合空气过滤膜的过滤效率和过滤阻力都呈增加的趋势。

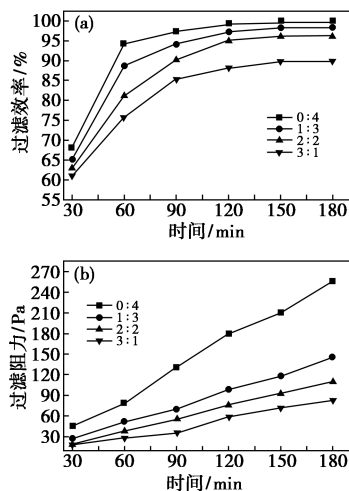


图 3 纺丝时间对不同试样过滤性能的影响
[(a)过滤效率;(b)过滤阻力]

从图 3(a)可知,随着纺丝时间从 30min 增加到 90min,过滤效率迅速增加,纺丝时间从 90min 增加到 180min,纤维膜的过滤效率增加缓慢,在纺丝时间为 150min 时过滤效率都达到最大值,而纺丝时间从 150min 增加到 180min,过滤效率基本不变。出现这种现象是因为,在初始纺丝阶段,静电纺纤维分布很难调控,纤维膜中存在未被纤维覆盖的大孔隙,因此初始阶段影响过滤效率的主要因素是复合纤维膜的堆积密度;随着纺丝时间的增加,复合过滤膜堆积紧密,孔径趋于稳定,纤维膜厚度的增加对过滤效率的影响很小,复合纤维膜的过滤效率基本稳定在一个数值,这时影响纤维膜过滤效率的主要因素是复合膜的纤维性能和结构。

纺丝时间为 150min 后,不同喷头比例下所纺复合膜的过滤效率均达到最大值,分别为 99.97%、98.30%、96.29% 和 89.82%,可以看出此时随着 PU 喷头比例的增加,复合膜的过滤效率呈现下降的趋势。根据过滤理论可知,纤维直径的减小可有效增加纤维膜的过滤效率,而所纺 PU 的平均直径为 $0.85\mu\text{m}$ 左右,PAN 的平均直径只有 $0.15\mu\text{m}$ 左右,随着 PU 喷头比例的增加,复合膜中较粗的 PU 纤维含量增加,纤维膜的平均直径增加,纤维间的间隔变大,复合膜过滤效率下降。

由图 3(b)可知,随着纺丝时间的增加,复合膜过滤阻力持续增加;随着 PU 喷头比例的增加,相同纺丝时间内,过滤阻力呈下降趋势。这是由于随着纺丝时间的增加,复合膜厚度随之增加,纤维间的气体通道变得更加复杂,粒子在复合膜中运动的时间更长,受到的阻力更大;而 PU 喷头比例的增加使得

复合膜中 PU 纤维的比例增大,纤维间隙变大,粒子在滤料中穿行时所受到的阻碍作用减弱,过滤阻力减少。

滤料在实际使用中要平衡过滤阻力和过滤效率两个因素,最理想的过滤材料是具有很高的过滤效率的同时,过滤阻力尽可能小。为了综合评价材料的过滤性能,引入品质因数(QF),其值越大,材料的过滤性能越好。从图 3(a)可知,几种不同喷头比例所纺纤维膜过滤效率都在纺丝时间为 150min 时达到最大值,但此时纤维层相对较薄,过滤阻力相对较小,所对应的 QF 值分别为:0.0263、0.0345、0.0352 和 0.0317,可以看出 PU/PAN 复合膜的品质因数都要大于纯 PAN 膜,当 PU/PAN 喷头比例为 2:2 时,复合膜的 QF 值最大,PU/PAN 复合纳米纤维膜过滤性能最好,对应的过滤效率为 96.29%,过滤阻力仅为 93Pa。

2.3 PU/PAN 复合膜的力学性能

PU/PAN 不同喷头比例(0:4、1:3、2:2 和 3:1)所纺复合膜的应力-应变曲线如图 4 所示。由图可知,4 种比例对应的断裂强度分别为 7.04 ± 0.52 MPa、 11.16 ± 0.36 MPa、 14.76 ± 0.38 MPa 和 16.89 ± 0.44 MPa;对应的断裂伸长率分别为 $(80.97 \pm 0.23)\%$ 、 $(88.56 \pm 0.73)\%$ 、 $(98.49 \pm 0.57)\%$ 、 $(290.46 \pm 0.78)\%$ 。随着 PU 含量的增加,PU/PAN 复合膜的断裂强度逐渐增加,含 PU 的复合膜的断裂强度为纯 PAN 膜的两倍左右,断裂强度与纯 PAN 纤维膜相比明显增大,但断裂伸长率却与纯 PAN 膜类似,仅为纯 PU 膜的 1/3 左右。这是因为,随着 PU 喷头比例的增加,复合膜中 PU 的含量也随之增加。一方面,因为 PU 自身具有良好的机械强力;另一方面,从 SEM 图中也可以看出,纤维间的粘合点也逐渐增加,这种粘结结构会加强纤维间的相互作用力,从而提高纤维膜的力学性能,而当 PU/PAN 喷头比为 3:1 时,PU 含量过高,PAN 纤维在复合膜中不能形成网状结构,复合膜主要呈现 PU 纤维的力学性能。

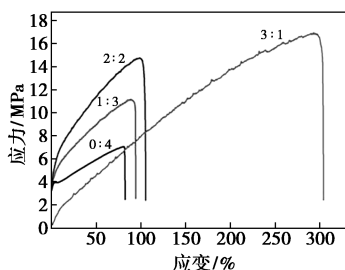


图 4 试样的应力-应变曲线图

3 结论

本课题利用多喷头静电纺丝设备制备了 PU/PAN 复合空气过滤膜,PU/PAN 喷头比例对复合膜过滤性能和力学性能的影响如下:复合膜过滤效率随着 PAN 纤维比例的增多而增大;过滤阻力随着 PU 纤维比例的增大而减小;适中的 PU/PAN 纤维比例可以在保证纤维膜过滤效率的情况下显著降低其过滤阻力。随着 PU 纤维含量的增加,复合膜强度显著提高,但 PU 含量过高时纤维膜形变过大,过滤材料保形性差。

参考文献

- [1] Liu Bowen, Zhang Shichao, Wang Xueli, et al. Efficient and reusable polyamide-56 nanofiber/nets membrane with bimodal structures for air filtration[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 457: 203-211.
- [2] Shi L, Zhuang X P, Tao X X, et al. Solution blowing nylon 6 nanofiber mats for air filtration[J]. Fibers and Polymers, 2013, 14(9): 1485-1490.
- [3] 曹鼎,付志峰,李从举.静电纺丝技术在过滤中的应用进展[J].化工新型材料,2011,39(8):15-18.
- [4] 李小虎,李好义,张有忱,等.静电纺丝制备纳米纤维的最新进展[J].化工新型材料,2014,42(10):10-13.
- [5] Li Xiaoqi, Wang Na, Fan Gang, et al. Electrospun polyetherimide-silica fibrous membranes for enhanced filtration of fine particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 439: 12-20.
- [6] Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(15): 2223-2253.
- [7] Yun K M, Suryamas A B, Iskandar F, et al. Morphology optimization of polymer nanofiber for applications in aerosol particle filtration[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 75(3): 340-345.
- [8] Majchrzycka K. Evaluation of a new bioactive nonwoven fabric for respiratory protection[J]. Fibers & Textiles in Eastern Europe, 2014, 22(1): 81-88.
- [9] Wang N, Raza A, Si Y, et al. Tortuously structured polyvinyl chloride/polyurethane fibrous membranes for high-efficiency fine particulate filtration[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 398: 240-246.
- [10] 葛建峰.氟化双疏性聚氨酯纤维膜的制备及防水透湿性能的研究[D].上海:东华大学,2013.