

静电纺多孔/无孔二醋酸纤复合膜的制备及过滤性能研究

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 采用静电纺丝技术,借助高挥发溶剂的制孔性,制备了多孔超细二醋酸纤维。通过调控纺丝过程中多孔超细二醋酸纤维和无孔纳米二醋酸纤维的比例,制备了不同交叉结构的多孔超细/无孔纳米二醋酸纤复合膜。通过扫描电镜观察纤维膜的形貌,利用电导率仪测试纺丝液电导率,运用黏度计测试纺丝液的黏度,利用多孔材料孔径分析仪测试复合膜的孔径分布,通过滤料综合性能测试台测试不同空气流量下复合膜的过滤性能。结果表明:随着无孔纳米纤维在复合膜中比例的增加,复合膜的孔径分布范围变窄,孔径减小,堆积密度增加;过滤效率和过滤阻力都呈增大的趋势;当纺丝过程中,多孔超细纤维与无孔纳米纤维纺丝针管数目比例为 1:2 时,所制备的复合膜具有最好的品质因数,在空气流量为 80L/min 时,其过滤阻力仅为 280Pa,过滤效率可达 99.472%。

关键词 静电纺丝,交叉结构,多孔纤维,过滤性能

Preparation of porous/nonporous cellulose acetate composite 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 Cellulose acetate porous ultrafine fibers were produced from highly volatile solvent system by electro-spinning. Different kinds of porous fibers/nonporous fibers interlaced structure composite membranes were prepared by adjusting the ratio of porous and nonporous fibers in the composite membranes. The surface morphology of membrane was studied by scanning electron microscopy (SEM), the conductivity of spinning solution was measured by a conductivity meter. The solution viscosity was measured with viscometer, the pore size distribution of membrane was measured by pore size analyzer and filtration performance of composite membrane with different air flow was measured. The results showed that, with the increasing of content of nano-sized nonporous fiber, the pore size distribution became narrower, the pore size decreased, the packing density of membrane increased, the filtration efficiency and pressure drop increased. And when the spinning jets ratio of ultrafine porous fiber and nano-sized nonporous fiber was 1:2, the composite membranes had the best filtration performance. The pressure drop was 280Pa, the filtration efficiency was 99.472% when the air flow was 80L/min.

Key words electro-spinning, hierarchical structure, porous fiber, filtration performance

近年来,随着我国现代工业迅速发展,空气中颗粒物污染问题引起了人们的广泛关注,PM 2.5 已成为当今社会人们最为关注的环境指标之一^[1-2]。

随着人们对环境洁净度要求的提高,能够捕捉细小颗粒的过滤材料成为当今的研究热点。纤维过滤材料以大比表面积、高孔隙率、一定的强度及较低的价格

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);江苏省产学研联合创新基金前瞻性研究项目(BY2016022-03)

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。

格,在过滤材料中占据主导地位,应用最为广泛^[3-4]。

多孔纤维具有更高的比表面积和更大的粗糙度,这将有利于提高材料的扩散性和存储能力,在过滤领域引起了国内外学者的广泛关注^[5-7]。但是,这些多孔纤维过滤材料直径较粗,纤维间孔隙较大,因此对亚微米粒子过滤效果不理想。只有当过滤材料十分紧密时才能高效地捕捉微小颗粒,这导致过滤材料空气阻力增大,耗能增加。因此研制过滤效率高、工作能耗低且具有特殊捕集功能的高效低阻过滤材料具有重要意义。

纤维直径的降低,能有效提高过滤材料的过滤性能^[8-9]。纳米纤维具有极细的纤维直径、较高的比表面积及较高的表面活性和表面能,对细微颗粒具有良好的捕捉能力,在过滤领域得到了广泛研究^[10]。但单一的纳米纤维滤料的堆积密度较大,过滤阻力较高。因此,为了更好的结合多孔超细纤维与纳米纤维的优点,本研究采用静电纺丝技术,制备了交叉结构多孔超细/无孔纳米二醋纤复合膜,通过改变纺丝针头数目来改变多孔超细二醋酸纤维和纳米二醋酸纤维的比例,并探究了两者比例对复合膜形貌、孔径分布和过滤性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与设备

二醋酸纤维素(特性黏度 I_v 为 1.45,数均分子量 8.4×10^4),南通醋酸纤维有限公司;丙酮、二氯甲烷(DCM)、 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚酯非织造基材(40 g/m^2),江阴海月纺织有限公司。

数字电导率仪(DDS-11C型),上海伟业仪器厂;旋转式黏度计(三色牌,NDJ-79型),广州沪瑞明仪器有限公司;注射泵(JZB-1800D型),费森尤斯卡比健源(长沙)医疗科技有限公司;高压直流电源(DW-P503-1ACDF型),东文高压电源(天津)有限公司;真空干燥箱(DZF-6050型),上海精宏实验设备有限公司;涂层测厚仪(Fischer DUALSCOPE MPO型),上海秀中电子设备有限公司;扫描电镜(SEM,SU-1510型),日本HITACHI公司;多孔材料孔径分析仪(CFP-1100A型),美国PMI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 二醋纤聚合物溶液的制备

将一定量的二醋酸纤维溶解在DCM/丙酮

(4:1,体积比,下同)的混合溶剂中,配制成4.5%(wt,质量分数,下同)的溶液。其后常温下经磁力搅拌器搅拌6h,使醋酸纤维完全溶解,形成多孔超细纤维纺丝液。

另外,将一定量的二醋酸纤维溶解在DMAc/丙酮(3:2)的混合溶剂中,配制成16.0%的溶液。其后在常温下将溶液置于搅拌器上搅拌6h,待混合均匀后,形成无孔纳米纤维纺丝液。

1.2.2 交叉结构多孔超细/纳米二醋纤复合膜的制备

交叉结构多孔超细/纳米二醋纤复合膜的制备装置图见图1。由图可见,制备多孔超细纤维和无孔纳米纤维的纺丝针管分别置于滚筒两边,纺丝速度均为1mL/h,纺丝电压均为18kV,针头距离滚筒的距离均为15cm。多孔纤维与无孔纤维的比例通过改变两者纺丝的针管数目来调控。在本实验中,所制备的纤维膜,均包含交叉结构的多孔超细纤维和无孔纳米纤维。多孔超细纤维与无孔纳米纤维针头数比值分别采用1:1、1:2、1:3和1:4。

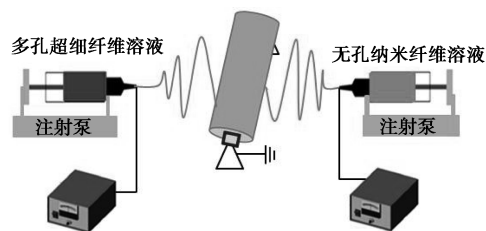


图1 交叉结构多孔超细/纳米二醋纤复合膜的制备装置图

1.2.3 纺丝液性能及纤维形貌表征

使用数字电导率仪测试纺丝聚合物溶液的电导率;利用旋转式黏度计测量纺丝溶液的黏度;采用SEM观察纤维膜表面形貌,其中,样品在形貌表征前都要经过喷金处理。

1.2.4 纤维膜性能测试

利用孔径分布仪探究纤维膜的孔径分布;通过滤料综合性能测试台对复合滤料进行过滤性能测试;通过激光尘埃粒子计数器测量复合材料上下游的数目可得到各样品的过滤效率和过滤阻力;通过天平称量和测厚仪测量计算纤维膜的堆积密度,接式(1)计算堆积密度。

$$A = \frac{W}{p \cdot z} \quad (1)$$

式中, A 为纤维膜的堆积密度, g/cm^3 ; W 为单位面积纤维膜的基本质量, g/m^2 ; p 为醋酸纤维原料的密度, g/m^3 ; z 为纤维膜的厚度, μm 。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

多孔醋酸纤维与无孔醋酸纤维在不同纺丝针管数目比例下所制复合膜的 SEM 图见图 2。由图可见,多孔醋酸纤维与无孔醋酸纤维直径相差明显,多孔超细纤维直径在微米级,而无孔醋酸纤维直径在纳米级;另外,纺丝针管数目比例的变化,会导致纤维膜的整体形貌发生明显变化。随着无孔醋酸纤维纺丝针管数目比例的增加,无孔纳米纤维数量增加,纤维膜的纤维间孔隙减小。

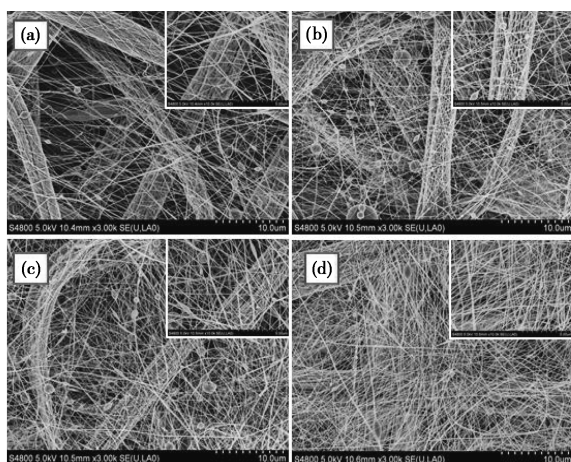


图 2 多孔醋酸纤维与无孔醋酸纤维在不同纺丝针管数目比例下所制复合膜的 SEM 图

[(a) 1:1; (b) 1:2; (c) 1:3; (d) 1:4; 右上角插图为放大图]

由相应的高放大倍数图可见,多孔醋酸纤维直径均匀无珠节,纤维表面存在大量的孔洞,孔洞大小不一,但多呈椭圆形,沿着纤维轴向分布。而超细纤维,表面光滑无孔洞出现,但存在少量的珠节,纤维直径在 100~200nm 之间。这是由于纺丝液的溶液性能是影响纤维形貌的重要因素^[11](见表 1)。多孔超细纤维的纺丝溶剂中存在大量的 DCM,其沸点低(39.8℃),在空气中极易挥发,会造成射流表面温度降低,从而使得纺丝射流发生相分离,形成溶剂的富集相和溶质的富集相;此外,由于 DCM 的快速挥发,使得空气中的水蒸汽集聚成小液滴附着于纺丝射流的表面。溶质的富集相形成纤维的骨架,而溶剂的富集相和小液滴形成纤维的孔洞。且孔洞呈椭圆状沿纤维轴向分布,这是由于纺丝射流在高压电场中被牵伸造成的。此外,由于 DCM 的快速挥发,使得纺丝射流快速凝固,在高压电场中不能充分牵伸,所以,多孔醋酸纤维的直径要远远大于无孔醋酸纤维的直径。

表 1 多孔超细醋酸纤维与无孔纳米醋酸纤维纺丝液性能

纤维种类	多孔超细醋酸纤维	无孔纳米醋酸纤维
溶剂配比	DCM/丙酮(4:1)	DMAc/丙酮(3:2)
溶液浓度/%	4.5	16.0
电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	0.37	3.18
黏度/($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	176.0	1820.0

2.2 孔径分布情况分析

图 3 为多孔醋酸纤维与无孔醋酸纤维在不同纺丝针管数目比例下所制交叉结构复合膜的孔径分布图。由图可知,在纺丝过程中,随着无孔纳米醋酸纤维纺丝针管数目的增加,复合膜的孔径分布范围逐渐变窄,且孔径呈减小的趋势,但复合膜的堆积密度增加。对于多孔醋酸纤维与无孔醋酸纤维纺丝针管数目比为 1:1、1:2、1:3 和 1:4 复合膜,主要孔径分别为 3.82、2.88、2.25 和 1.39 μm ,但堆积密度分别为 0.07、0.09、0.13 和 0.18 kg/m^3 (根据公式 1 算出,见表 2)。这是由于无孔纳米纤维直径小,纤维间孔隙小,多孔超细纤维间的孔隙被无孔纳米纤维分隔为小孔隙,所以,复合纤维膜的孔径减小。但是由于无孔纳米纤维表面平整,纤维直径小,纤维堆积紧密,因此,随着无孔纳米纤维的增加,复合膜的堆积密度增加。

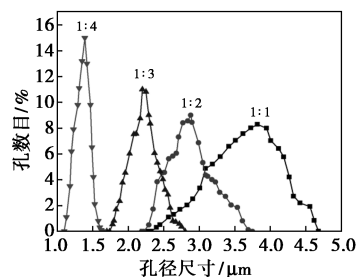


图 3 多孔醋酸纤维与无孔醋酸纤维在不同纺丝针管数目比例下交叉结构复合膜的孔径分布图

表 2 不同纺丝针管数目比例下多孔醋酸纤维/无孔醋酸纤维交叉结构复合膜的性能

纤维膜种类(多孔醋酸纤维/ 无孔醋酸纤维针管数目比)	平方米克重/ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	主要孔径 尺寸/ μm	堆积密度/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
1:1	7.31	3.82	0.07
1:2	7.28	2.88	0.09
1:3	7.45	2.25	0.13
1:4	7.36	1.39	0.18

2.3 过滤性能分析

不同比例的多孔超细二醋酸纤维与无孔纳米二

醋酸纤维的交叉结构复合膜在不同空气流量下的过滤性能见图4。由图4(a)和(b)可见,复合膜的组成比例和过滤时的空气流量都会对其过滤效率和过滤阻力造成较大影响。

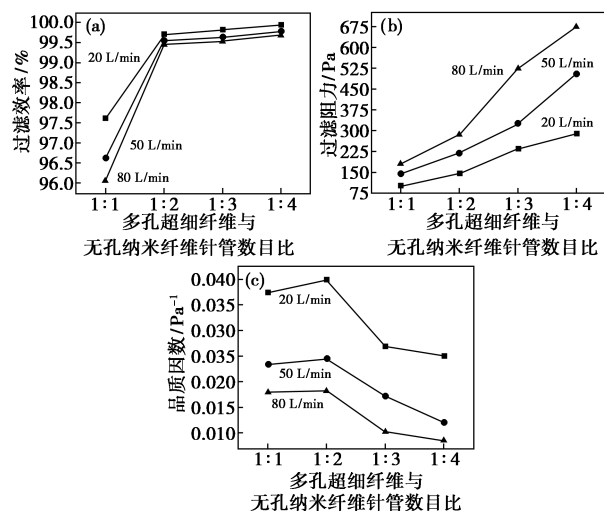


图4 空气流量对试样过滤效率(a)、过滤阻力(b)和品质因数(c)的影响

随着复合膜中无孔纳米纤维比例的增加,复合膜的过滤效率和过滤阻力都呈增大的趋势。这是因为无孔纳米纤维直径小,纤维间孔隙小且纤维堆积紧密,有利于复合膜通过拦截等作用将粒子截留于复合膜表面,但较大的堆积密度和较小的纤维间孔径,也会增加复合膜的过滤阻力。此外,随着空气流量的增加,复合膜的过滤效率略有降低,过滤阻力有所提高。这是由于空气流量大,气流中的颗粒所具备的动能大,容易将纤维膜击穿,且穿越纤维膜时所需时间较短,不利于纤维膜对颗粒的吸附等作用,所以纤维膜的过滤效率略有降低;而由于气流在纤维膜中急速转变方向时需要更多的能耗,因此复合膜的过滤阻力增加。

此外,品质因数(QF)也是评价过滤材料过滤性能的重要参数。为了进一步表征复合滤料的性能,对其品质因数进行了评估。品质因数的值越大,表明复合膜的过滤性能越好。品质因数的计算公式见式(2),数据见图4(c)。

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

式中, η 为复合膜的过滤效率,%; Δp 为复合膜的过滤阻力,Pa。

由图4(c)可知,随着空气流量的增加,复合膜的品质因数降低,而纺丝过程中,多孔超细纤维与无孔纳米纤维纺丝针管数目比例为1:2时,所制备的

复合膜具有最好的品质因数,在空气流量为80L/min时,其过滤阻力仅为280Pa,过滤效率可达99.472%。这是因为太低的堆积密度会造成过滤效率的降低,而太高的堆积密度会增加过滤阻力,这都不利于复合膜过滤性能的提高。

3 结论

(1)利用静电纺丝技术,通过调控纺丝过程中多孔醋酸纤维与无孔醋酸纤维纺丝针管数目比例,成功制备出不同的多孔超细/无孔纳米二醋纤交叉结构复合膜。

(2)随着无孔纳米醋酸纤维在多孔超细/无孔纳米二醋纤交叉结构复合膜中所占比例的增加,复合膜的孔径分布范围逐渐变窄,孔径减小,但堆积密度增加。

(3)随着复合膜中无孔纳米纤维比例的增加,复合膜的过滤效率和过滤阻力都呈增大的趋势。所制备的4种复合膜中,多孔超细纤维与无孔纳米纤维纺丝针管比例为1:2时,所制备的复合膜具有最好的品质因数,在空气流量为80L/min时,其过滤阻力仅为280Pa,过滤效率可达99.472%。

参考文献

- [1] Yoon K H, Hsiao B S, Chu B. Functional nanofibers for environmental applications[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18: 5326-5334.
- [2] Liu C, Hsu P C, Lee H W, et al. Transparent air filter for high-efficiency PM_{2.5} capture[J]. Nature Communications, 2015, DOI:10.1038/ncomms7205.
- [3] Hung C H, Leung W W F. Filtration of nano-aerosol using nanofiber filter under low peclet number and transitional flow regime[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 79: 34-42.
- [4] Wang Na, Yang Yinjing, Al-Deyab Salem S, et al. Ultra-light 3D nanofibre-nets binary structured nylon 6-polyacrylonitrile membranes for efficient filtration of fine particulate matter[J]. Journal of Material Chemistry A, 2015, DOI: 10.1039/c5ta06543g.
- [5] Liu Yanan, Park Mira, Ding Bin, et al. Facile electrospun polyacrylonitrile/poly(acrylic acid) nanofibrous membranes for high efficiency particulate air filtration[J]. Fibers and Polymer, 2015, 16: 629-633.
- [6] Wang Zhe, Pan Zhijuan. Preparation of hierarchical structured nano-sized/porous poly(lactic acid) composite fibrous membranes for air filtration[J]. Applied Surface Science, 2015, 356: 1168-1179.

(下转第63页)