

NaA 型分子筛掺杂 PAN/PES 复合纳米纤维膜制备及性能研究

赵树宇^{1,2} 王娇娜^{1,2*} 汪 滨^{1,2} 李从举^{1,2}

(1.北京服装学院材料科学与工程学院,北京 100029;
2.北京市服装材料研究开发与评价重点实验室,北京 100029)

摘 要 通过水热法合成 NaA 型分子筛颗粒,采用静电纺丝技术成功制备了 NaA 型分子筛掺杂聚丙烯腈(PAN)/聚醚砜(PES)复合纳米纤维膜。以扫描电子显微镜、X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱分析等手段对制备的 NaA 型分子筛以及 PAN/PES/NaA 复合纳米纤维膜进行表征及测试,同时探索了 NaA 型分子筛的掺杂量、纤维膜的面密度以及测试粒径、时间、气溶胶流速对空气过滤性能的影响。空气过滤测试结果表明:在 NaA 型分子筛掺杂量为 1.5%(质量分数),纤维膜面密度为 0.72g/m² 条件下,对粒径为 0.33μm 的邻苯二甲酸二辛酯气溶胶颗粒的过滤效率高达 96.525%,空气过滤压降仅为 65.337Pa,品质因数为 0.096Pa⁻¹。

关键词 静电纺丝,纳米纤维素膜,分子筛,空气过滤

Preparation and property of NaA zeolite doped PAN/PES composite nanofiber membrane

Zhao Shuyu^{1,2} Wang Jiaona^{1,2} Wang Bin^{1,2} Li Congju^{1,2}

(1.College of Material Science and Engineering,Beijing Institute of Fashion Technology,
Beijing 100029;2.Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment,
Beijing 100029)

Abstract NaA zeolite particles was synthesized by hydrothermal method, NaA zeolite doped PAN/PES composite nanofiber membrane was prepared by electrospinning. NaA zeolite particles and NaA zeolite doped PAN/PES membrane were characterized and tested by scanning electron microscopy (SEM), X ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectrum (FT-IR). At the same time, the effect of the doping amount of NaA zeolite, the density of film surface, the particle size, time and the aerosol flow rate on the air filtration performance were also investigated. Air filtration test results in that doped with 1.5% zeolite NaA, the surface density of membrane was 0.72g/m², the filtration efficiency for DOP aerosol particles with diameter of 0.33μm up to 96.525%, the air filter pressure drop was only 65.337Pa, the quality factor was 0.096Pa⁻¹.

Key words electrospinning, nanofiber membrane, NaA zeolite, air filtration

近年来,随着城市化和工业化的高速发展,空气污染作为一个亟待解决的环境污染问题,受到了全社会的广泛关注^[1],尤其是 PM2.5,已经成为影响人体健康的重要指标^[2]。目前空气过滤材料中应用比较广泛的是纤维过滤材料^[3],而影响纤维过滤精度的两个重要指标为堆密度与纤维直径,因此纳米

纤维过滤材料凭借其自身优势在空气过滤领域得到了广泛认可^[4]。静电纺丝技术是目前制备微纳纤维的新型加工技术,其制备的纳米纤维与常规纤维相比具有比表面积大、孔隙率高、内部连通性好等优势,在过滤、药物输送、防护服等领域受到广泛关注^[5-6]。

目前利用静电纺丝技术已成功制备出多种电纺

基金项目:国家自然科学基金项目(grant nos.51503005、2127400);北京市科协“金桥工程种子资金”;北京市教育委员会科技计划一般项目(SQKM201710012004);“北京服装学院高水平教师队伍建设专项资金”(BIFTQG201801);北京市科技北京百名领军人才工程(Z16111000490000);北京市百千万人才工程(110403000402);北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目-北京市长城学者培育计划(CIT&TCD20150306);北京服装学院校内重点项目(2016A-03)

作者简介:赵树宇(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为纳米技术与纤维材料。

联系人:王娇娜(1985-),女,讲师,主要研究方向为可穿戴纺织材料与纳米技术。

纳米纤维膜,其中,聚丙烯腈(PAN)作为一种碳纤维的前聚体,凭借其优良的物理性能受到了许多空气净化研究者的广泛关注^[7]。聚醚砜(PES)具有优良的化学稳定性及耐水解性能,机械强度高,已成为重要的膜材料之一^[8]。除了通过静电纺丝技术制备多种有机纳米纤维膜,向纺丝液中掺杂无机纳米粒子制备有机/无机复合纳米纤维膜也受到了广泛关注,因为无机纳米粒子的加入赋予了复合纤维膜特殊的功能,例如,聚酰胺薄膜上负载 Ag-SiO₂ 纳米粒子使其纤维膜具有抗菌性能^[9];在电纺 PAN 溶液中加入磁性 Fe₃O₄-POSS 纳米粒子,使其静电纺 PAN/Fe₃O₄-POSS 复合纳米纤维膜作为驻极体介质增强过滤性能^[10]。NaA 型分子筛呈八元环孔道结构,具有孔径小、比表面大及吸附能力强等优势,因此在分离领域受到了广泛关注^[10-11]。

本研究通过静电纺丝法制备 NaA 型分子筛掺杂 PAN/PES 复合纳米纤维膜。首先通过水热法合成微观形貌较好的 NaA 型分子筛,然后将其掺杂到 PAN/PES 纺丝液中,制备不同 NaA 型分子筛掺杂量及不同面密度的 PAN/PES/NaA 复合纳米纤维膜并进行空气过滤性能测试研究,探索了 NaA 型分子筛的掺杂量、纤维膜的面密度以及在时间模式下不同流速对空气过滤性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PAN,重均分子量(M_w)~60000,实验室提供;PES,实验室提供;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,北京化工厂;氢氧化钠(NaOH),分析纯,北京化工厂;九水硝酸铝[Al(NO₃)₃·9H₂O],分析纯,北京化工厂;九水硅酸钠(Na₂SiO₃·9H₂O),分析纯,北京化工厂;去离子水。

静电纺丝装置,自制;扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F);自动过滤效率测试仪(TSI3160);X射线衍射仪(XRD, PANalytical X'Pert³ Powder);傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, IRPrestige-21)。

1.2 NaA 型分子筛的制备

在 31mL 去离子水中加入 4g NaOH、7.5g Al(NO₃)₃·9H₂O 以及 5.7g Na₂SiO₃·9H₂O,室温磁力搅拌 4h,然后倒入反应釜中,在 90℃ 条件下水浴反应 12h,待充分反应后离心 3 次,最后在 80℃ 条件下干燥 12h,收集样品,待用。

1.3 NaA 型分子筛掺杂 PAN/PES 复合纳米纤维膜

在 20mL DMF 中分别加入一定量的 PAN、

PES 及 NaA,配制 NaA 质量分数为 0、0.5%、1%、1.5%、2%、2.0%、2.5%、3.0% 的纺丝液,在磁力搅拌下溶解 4~5h,直至形成均一稳定的溶液。分别取上述溶液进行静电纺丝,溶液流速控制在 0.6mL/h,滚筒转速为 60r/min,纺丝电压为 20kV。

1.4 表征与测试

利用 SEM 观察膜的表观形貌;在 SEM 图中随机选取 50 根纤维,利用 Smile View 软件测量直径,统计并分析数据;利用 PANalytical X'Pert³ Powder X 射线衍射仪对 NaA 型分子筛进行物相定性及定量分析;利用 FI-IR 对膜进行结构分析;利用 TSI3160 自动过滤效率测试仪进行空气过滤性能测试。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析及 XRD 表征

2.1.1 NaA 型分子筛颗粒微观形貌分析及 XRD 表征

图 1 为 NaA 型分子筛颗粒的 SEM 图。由图 1(a)和图 1(b)可知,NaA 型分子筛颗粒外形为球状结构,大多数球状微粒表面长有许多纳米棒,少许出现空心球现象。这是由于 NaA 型分子筛主要由方钠石和钙霞石组成,在水热过程中,方钠石在结晶过程中会伴随着反向生长的空腔出现,因此出现空心球的现象^[12]。由图 1(c)可知,NaA 型分子筛微观结构类似为削顶的正八面体,是一种硅铝酸盐化合物,其结构中分布的孔径均匀的孔道及比表面积较大的空穴能够对不同粒径的分子起到筛分作用,故而称作分子筛^[10],因此 NaA 型分子筛的加入能对邻苯二甲酸二辛酯(DOP)气溶胶颗粒起到一定的

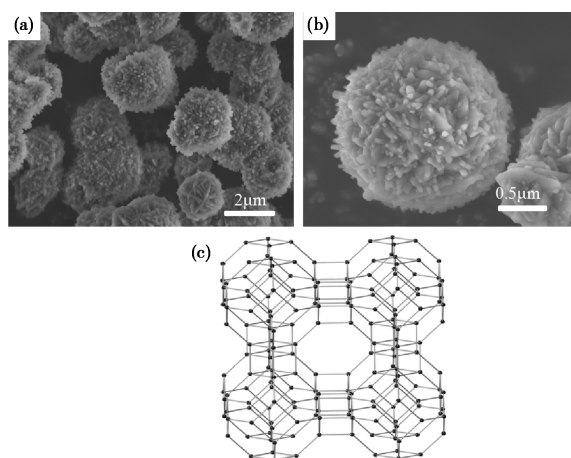


图 1 NaA 型分子筛 SEM 图及晶体结构图

[(a)、(b)均为 NaA 型分子筛 SEM 图;

(c)为 NaA 型分子筛晶体结构照片]

吸附及拦截作用,同时 NaA 型分子筛表面的纳米棒能够增大纤维间的距离,从而起到降低空气阻力的作用。

图 2 为 NaA 型分子筛颗粒的 XRD 谱图。由图 2 可知,分子筛主要由两相构成,分别为羟基方钠石 $[\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2]$, PDF no. 50-0248] 和羟基钙霞石 $[1.06\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.60\text{SiO}_2 \cdot 1.60\text{H}_2\text{O}]$, PDF no. 31-1272]^[12],与标准卡片中的成分相对应,说明成功制备了 NaA 型分子筛颗粒。

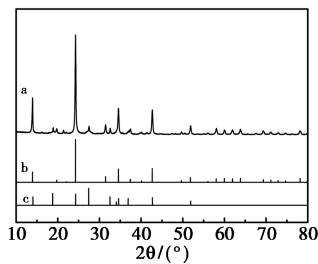


图 2 NaA 分子筛 XRD 谱图

[a: NaA; b: $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2$;
c: $1.06\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.60\text{SiO}_2 \cdot 1.60\text{H}_2\text{O}$]

2.1.2 NaA 型分子筛掺杂 PAN/PES 复合纳米纤维膜微观形貌分析

图 3 为 NaA 型分子筛掺杂 PAN/PES 复合纳米纤维膜 SEM 图及纯 PAN/PES 复合纳米纤维膜直径分布图。从图 3(a)可看出:纤维整体分布比较均匀,纤维表面比较光滑,无串珠产生;NaA 分子筛颗粒有的负载在纤维表面,有的夹杂在纤维之间,使纤维间距增大,有利于降低过滤压降。从图 3(b)可知,纤维平均直径为 152nm,标准差为 0.022。

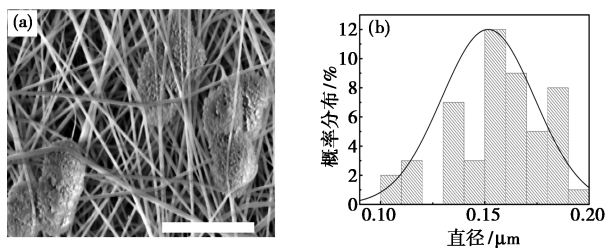


图 3 微观形貌图及直径分布图

[(a)NaA 型分子筛掺杂 PAN/PES 复合纳米纤维膜微观形貌图;
(b)纯 PAN/PES 复合纳米纤维膜直径分布图]

2.1.3 NaA 型分子筛掺杂 PAN/PES 复合纳米纤维膜 FT-IR 分析

图 4 为 NaA 型分子筛掺杂 PAN/PES 复合纳米纤维膜 FT-IR 谱图。由图 4 可以看出:在 2242.68cm^{-1} 处有一个吸收峰,这是 PAN 中的 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 吸收峰; 1322.66cm^{-1} 和 1299.14cm^{-1} 为

SO_2 反对称伸展振动峰,是砷基团存在的标志; 1239.51cm^{-1} 为芳醚的反对称伸展振动峰^[13]; 662.55cm^{-1} 为 $\text{T}-\text{O}$ (T 代表 Al 和 Si) 很弱的对称伸缩振动峰; 964.17cm^{-1} 为 $\text{T}-\text{O}$ 较强的反对称伸缩振动峰^[14-15],说明成功制备了 NaA 型分子筛掺杂 PAN/PES 复合纳米纤维膜。

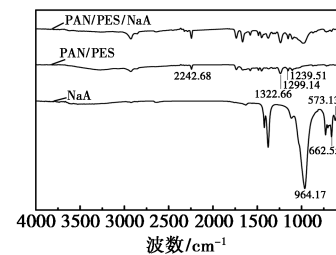


图 4 NaA 型分子筛掺杂 PAN/PES 复合纳米纤维膜 FT-IR 谱图

2.2 空气过滤性能研究

2.2.1 NaA 型分子筛含量对空气过滤性能的影响

图 5 为不同 NaA 型分子筛添加量对纤维膜过滤效率和过滤压降的影响曲线。由图 5 可知:过滤效率首先随着 NaA 型分子筛添加量的增加而增大,过滤压降随着 NaA 型分子筛添加量的增加而降低,原因是 NaA 型分子筛夹杂在纤维之间,使得纤维间距增大,从而达到降低阻力的效果;当 NaA 型分子筛添加量增加到 1.5% (wt, 质量分数, 下同) 时,空气过滤效率最高,达 75.465%,过滤压降为 14.677Pa;当 NaA 型分子筛添加量超过 1.5% 时,过滤效率随着添加量的增加而降低,过滤压降随着

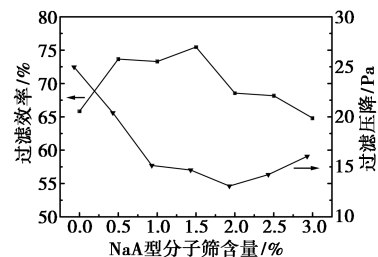


图 5 NaA 型分子筛添加量对纤维膜过滤效率和过滤压降的影响

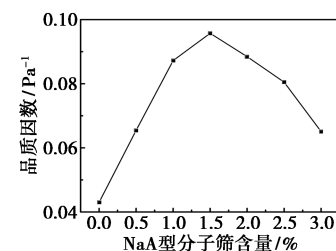


图 6 NaA 型分子筛添加量对纤维膜品质因数的影响

添加量的增加而上升。而纯 PAN/PES 纳米纤维膜的过滤效率为 65.839%，过滤压降为 24.977Pa，说明适当的 NaA 型分子筛的加入提高了空气过滤性能。图 6 为不同 NaA 型分子筛添加量对纤维膜品质因数的影响曲线。由图 6 可知，当 NaA 型分子筛质量分数为 1.5% 时，品质因数最大，说明过滤性能最佳，最终确定 1.5% 为最佳的 NaA 型分子筛添加量。

2.2.2 面密度对空气过滤性能的影响

图 7 为面密度对纤维膜过滤效率和过滤压降的影响曲线。由图 7 可知：在一定范围内，过滤效率随着纤维面密度的增加而升高；当面密度增加到 $0.72\text{g}/\text{m}^2$ 时，过滤效率最高，达 96.525%，过滤压降为 65.337Pa；纤维面密度超过 $0.72\text{g}/\text{m}^2$ 时，过滤效率随之降低。过滤效率随着纤维面密度增加而升高的原因是，随着电纺膜面密度的增大，促使复合纤维膜内部的连通性孔道增长，从而降低了细小颗粒的透过率，进而使过滤效率得到提升。同时由于复合膜的过滤通道变长，致使膜的压力增大，进而也说明了面密度对压降的影响。综合考虑过滤效率与压降，故选择 $0.72\text{g}/\text{m}^2$ 作为最佳面密度用于后续研究。

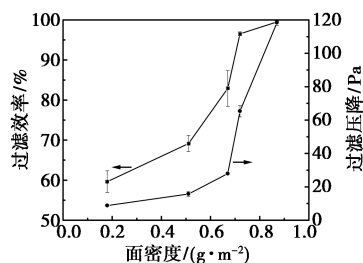


图 7 面密度对纤维膜过滤效率和过滤压降的影响

2.2.3 最佳面密度下的粒径效率压降测试

图 8 为不同粒径对纤维膜过滤效率和过滤压降的影响曲线。从图 8 可以看出：粒径在 $0.02\sim 0.10\mu\text{m}$ 范围内，过滤效率随过滤粒径的增大而降低，在 $0.02\mu\text{m}$ 处效率最高，达到 98.35%；而在 $0.1\sim 0.4\mu\text{m}$ 范围内，过滤效率随过滤粒径的增大

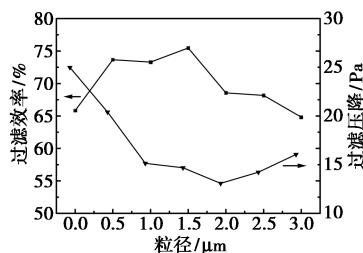


图 8 粒径对纤维膜过滤效率和过滤压降的影响

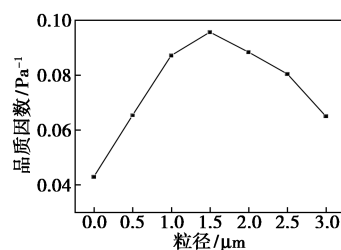


图 9 粒径对纤维膜品质因数的影响

而提高。这种变化可能是复合纤维内部不同孔径分布略有不均导致的，过滤压降在 $0.02\sim 0.4\mu\text{m}$ 之间没有明显变化，说明纤维膜的厚度比较均一。图 9 为不同粒径对纤维膜品质因数的影响曲线，从图 9 可以看出，其变化规律与图 8 保持一致。

2.2.4 不同流速下过滤时间对过滤性能的影响

粒径为 $0.33\mu\text{m}$ 时，时间模式下不同流速（15, 32, 60, 85 L/min）对纤维膜过滤效率和过滤压降的影响曲线见图 10。从单条时间-效率及时间-压降变化趋势图可以看出：随着时间的延长，过滤效率及压降没有明显变化；在相同流速条件下，过滤效率随着流速的增大而降低，过滤压降随着流速的增大而增加。这是因为过滤一段时间之后，气溶胶颗粒会将部分孔堵住，从而使阻力有略微的增加。

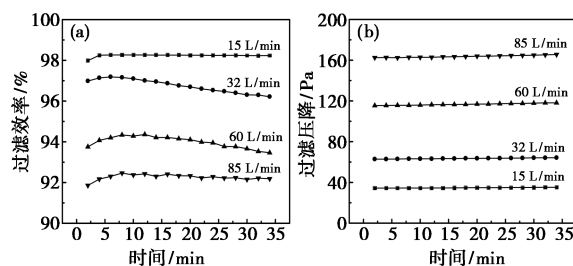


图 10 时间模式下不同流速对膜过滤效率和过滤压降的影响

[(a)过滤效率曲线图；(b)过滤压降曲线图]

3 结论

通过水热法合成 NaA 分子筛，采用静电纺丝技术，在 PP 无纺布上成功纺制出电纺 PAN/PES/NaA 复合纳米纤维膜，确定 NaA 的最佳添加量为 1.5%；电纺膜面密度为 $0.72\text{g}/\text{m}^2$ 时，对粒径为 $0.33\mu\text{m}$ 的 DOP 气溶胶的过滤效率高达 96.525%，空气过滤压降仅为 65.337Pa，品质因数为 0.096Pa^{-1} ，说明 NaA 的加入在一定程度上提高了纤维膜的过滤性能。

（下转第 74 页）