

改性麦饭石/聚乳酸复合纤维薄膜的制备 及其空气过滤性能研究

崔巍巍¹ 穆金龙¹ 刘立柱¹ 殷艳珍² 翁 凌¹ 胥焕岩¹ 景显彤¹

(1.哈尔滨理工大学材料科学与工程学院,哈尔滨 150040;
2.齐齐哈尔市碾子山区科技信息局,齐齐哈尔 161000)

摘 要 采用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)对麦饭石(MS)进行改性处理,通过静电纺丝法将改性后的麦饭石(KH550-MS)与聚乳酸(PLA)复合,制备了一种可降解 MS/PLA 复合纤维薄膜,并研究了其对空气中悬浮微粒的过滤行为,探讨了 KH-550 改性前后 MS 的表面特性、分散性、活化率及粒径分布情况。结果表明:经 KH-550 改性后,MS 的表面活化率从 5.5% 增至 91%,粉体表面每 nm^2 羟基数从 8.6 降至 3.2,比表面积从 $22213.78\text{m}^2/\text{kg}$ 增至 $23546.28\text{m}^2/\text{kg}$,颗粒平均直径由 $0.31\mu\text{m}$ 降至 $0.29\mu\text{m}$ 。对空气中悬浮微粒的过滤性能测试结果表明:KH550-MS/PLA 复合纤维膜对粒径在 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 、 $1\sim 2.5\mu\text{m}$ 、 $2.5\sim 5\mu\text{m}$ 以及 $5\sim 10\mu\text{m}$ 不同区间粒径的颗粒过滤效率分别为 91.32%、97.11%、99% 和 99%,高于 MS/PLA 复合纤维膜。复合纤维膜具有良好的透气性,初阻力维持在 $34\sim 37\text{Pa}$ 范围内。与 MS/PLA 复合纤维膜相比,KH550-MS/PLA 复合纤维膜过滤性能明显增强。

关键词 静电纺丝,过滤性能,聚乳酸,麦饭石, γ -氨丙基三乙氧基硅烷

Preparation and air filtration performance of modified medical stone/polylactic acid membrane

Cui Weiwei¹ Mu Jinlong¹ Liu Lizhu¹ Yin Yanzhen² Weng Ling¹
Xu Huanyan¹ Jing Xiantong¹

(1.College of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology,
Harbin 150040; 2.Science and Technology Information Bureau of Qiqihar Nianzishan District,
Qiqihar 161000)

Abstract 3-Aminopropyltriethoxysilane(KH-550) was adopted to modify the medical stone (MS), and a kind of degradable modified MS/poly-lactic acid(PLA) composite fiber membrane was prepared. The filtration behavior of membrane for suspended particles in air was investigated detailly. The surface characteristics, dispersion, activated rate and particle size distribution of MS was discussed before and after KH-550 modification. The results indicated that the surface activated rate increased from 5.5% to 91%, the hydroxyl number per nm^2 on the surface of MS powder declined from 8.6 to 3.2 by modification with KH550, specific surface area increased from $22213.78\text{m}^2/\text{kg}$ to $23546.28\text{m}^2/\text{kg}$, and particle average diameter decreased from $0.31\mu\text{m}$ to $0.29\mu\text{m}$. The results of filtration behavior test indicated that the filtration efficiency of membrane with modified powder for suspended particle with size in $0.5\sim 1\mu\text{m}$, $1\sim 2.5\mu\text{m}$, $2.5\sim 5\mu\text{m}$ and $5\sim 10\mu\text{m}$ were 91.32%, 97.11%, 99%, and 99%, respectively, which were obviously higher than membrane with unmodified powder. Moreover, the membrane with modified powder had good air permeability, and the initial resistance maintained in the range of $34\sim 37\text{Pa}$. Compared with unmodified MS/PLA, the filtration performance of modified MS/PLA membrane was obviously enhanced.

Key words electrospinning, filtration performance, PLA, medical stone, 3-Aminopropyltriethoxysilane (KH-550)

随着工业化进程的不断加快,过滤材料已在工业粉尘过滤、室内空气净化、机车空气过滤、水处理、

医疗卫生、个体防护以及食品加工等领域得到广泛应用。静电纺丝法制备的聚合物纤维过滤材料,纤维

基金项目:黑龙江省青年科学基金(QC2014C051);国家自然科学基金委员会青年科学基金(51603057)

作者简介:崔巍巍(1980-),女,博士,讲师,主要研究方向为高压静电纺丝技术、纤维聚合物电解质薄膜和智能材料。

维直径细,内部孔径连通性好,具有孔隙率高、比表面积大、过滤效率高、空气阻力低及低克重等优点^[1],成为当前过滤材料研究领域的热点。

Zhang 等^[2]采用静电纺丝法制备了聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)纳米纤维网,通过调节纺丝环境湿度,控制添加剂用量制得纳米纤维网。对空气中悬浮的氯化钠气溶胶颗粒进行过滤测试,过滤效率可达 99.999%,压力降为 92Pa。

Wan 等^[3]采用多喷丝头静电纺掺杂有 TiO₂ 纳米颗粒的聚砜(PSU)纺丝溶液,制备出具有多级结构的 PSU/TiO₂ 纳米纤维膜。其纤维表面带有纳米级突起,增加了表面的粗糙度,进而增加了颗粒与纤维之间的碰撞几率,提高了纤维膜的空气过滤性能。TiO₂ 添加量为 5%(wt,质量分数,下同)时,纤维膜对 0.3~0.5μm 气溶胶颗粒的过滤效率由未添加 TiO₂ 的 73% 提高到 86%。

但目前空气净化采用的滤材主要是聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)、PSU、聚乙烯(PP)和聚偏二氟乙烯(PVDF)等高分子材料,在使用废弃后,无法降解,会对环境产生严重的二次污染^[4]。

聚乳酸(PLA)由于具有突出的生物降解性、可塑性和易于加工成型性而被广泛应用于包装材料、医疗卫生和纺织等领域^[5]。天然麦饭石具有比表面积大、吸附性能强、抗菌性好等优点^[6-8]。本研究将这两种绿色环保材料通过静电纺丝工艺制成复合纤维薄膜,并考察其过滤性能。由于麦饭石粉体与有机溶剂相容性差,易产生分层沉淀现象,通过 γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)为改性剂对麦饭石进行改性处理,以改善其分散性进而提高薄膜的过滤效率。

1 实验部分

1.1 主要试剂

聚乳酸(PLA, 4032d, 相对分子质量 1.5×10^5), 美国 NatureWorks 公司; 麦饭石(MS), 齐齐哈尔碾子山区麦饭石研究所; 二氯甲烷(DCM)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、乙醇, 天津富宇精化工有限公司。

1.2 KH-550 改性 MS 的制备

按质量比 1:36:4, 将 KH550 缓慢滴入 70℃ 加热搅拌的无水乙醇和去离子水溶液中, 用 5% 盐酸水溶液调节 pH=4 进行水解, 按照质量分数 2% 加入 MS 颗粒, 90℃ 搅拌反应 20min 后, 过滤, 反复清洗, 烘干, 获得改性麦饭石颗粒(KH550-MS)。

1.3 KH550-MS/PLA 复合纤维膜的制备

将 0.5g PLA 加入到 6g DCM 中室温搅拌 8h, 再加入 4g DMF 搅拌 0.5h 制得质量分数为 6% 的 PLA 溶液。取改性前后 MS 颗粒各 0.4g 分别加入到 PLA 溶液中, 超声分散 0.5h, 再继续搅拌 0.5h 获得纺丝液。将纺丝液转移到 10mL 注射器中, 采用自制静电纺丝装置进行纺丝[图 1(a)]。环境温度控制在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$, 环境湿度为 $35\% \pm 10\%$, 推进速度为 0.5mL/h, 电压为 18kV, 喷口与接受屏距离为 18cm。采用滚筒收集装置进行收丝, 2h 后将纤维膜取下, 40℃ 烘干 5h, 待用。

1.4 表征

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, WQF-310 型, 美国布鲁克公司)检测经 KH550 改性后, MS 颗粒与偶联剂的作用情况; 采用冷场发射扫描电子显微镜(SEM, SU802 型, 日本 Hitachi 公司)观察 MS/PLA 复合纤维膜、KH550-MS/PLA 复合纤维薄膜中纤维的形态和 MS 分布情况。

1.5 性能测试

1.5.1 表面羟基数

称取 2g MS 和 KH550-MS 分别置于 400mL 烧杯中, 加入 250mL 20% NaCl 溶液, 搅拌均匀后, 用 0.1mol/L HCl 调节 pH = 4; 再用 0.1mol/L NaOH 水溶液以每秒 2—3 滴的速度滴定, 直到 pH=9, 保持 5min 不变。每 nm² 麦饭石表面积上的羟基数按式(1)计算。

$$N = CVN_A / (Sm) \quad (1)$$

式中, C 为 NaOH 水溶液浓度, 0.1mol/L; V 为所消耗的 NaOH 溶液体积, L; N_A 为阿伏伽德罗常数, $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; S 为样品比表面积, nm²/g; m 为样品质量, g。

1.5.2 活化率

将 0.5g 改性前后的 MS 粉末样品分别加入装有 6g DCM 和 4g DMF 混合溶剂的样品瓶中, 超声 30min, 再磁力搅拌 30min, 静置 4h; 吸取上清液, 并将样品瓶底部的沉淀物, 一起在 80℃ 鼓风干燥箱中干燥 4h, 称取样品瓶和干燥物的质量, 测定其活化率。活化率 C 按式(2)计算。

$$C = (A - B) / A \times 100\% \quad (2)$$

式中, A 为样品质量, g; B 为沉淀物烘干后质量, g。

1.5.3 过滤性能

采用香烟燃烧产生的烟气模拟空气中悬浮微粒^[9], 利用自制过滤性能测试装置测试复合纤维膜

对悬浮微粒的过滤能力[图 1(b)]。采取动态测试法,将薄膜固定测试端,进气口和出气口处采用两台激光 PM_{2.5} 检测仪(M1 型,微创联合科技有限公司)检测薄膜上、下风侧空气中粒径为 0.5~1 μm、1~2.5 μm、2.5~5 μm 和 5~10 μm 区间的粒子数。同时采用全压测试仪(HCK-200 型,上海雷诺仪表科技有限公司)测试过滤阻力。薄膜的过滤效率按式(3)计算。

$$\eta = \frac{n_1 - n_2}{n_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中,η 为过滤效率,%;n₁ 为上风侧某粒径粒子计数数值;n₂ 为下风侧某粒径粒子计数数值。

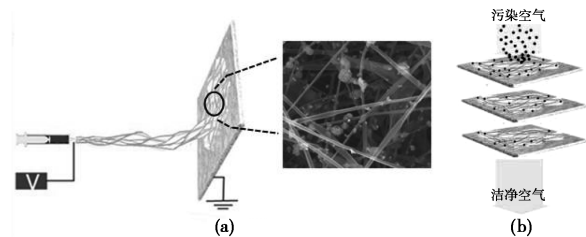


图 1 复合纤维膜制备过程(a)及过滤原理(b)示意图

2 结果与讨论

2.1 KH550-MS 结构表征与性能测试

2.1.1 FT-IR 分析

MS 和 KH550-MS 的 FT-IR 谱图见图 2。由图可知,MS 在 3566 和 3357 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为表面 Si—OH 伸缩振动和表面吸附水的 O—H 伸缩振动峰。KH550-MS 在 3436 cm⁻¹ 处形成了一个较大的吸收峰,这是由于 KH550 中 N—H 的伸缩振动和乙氧基水解后形成的 Si—OH 基团和 MS 表面的羟基反应不完全有剩余而发生叠加造成的。KH550-MS 粉体在 2925 和 2849 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰,这是改性基团—CH₂—的 C—H 伸缩振动产生的^[10]。上述结果表明:KH550 和 MS 表面的羟基发生了反应,产生了较强的化学键合^[11],改性粉体经反复洗涤后仍呈现出硅烷偶联剂的性质,并有新的化学键生成说明硅烷偶联剂对 MS 的改性是成功的。

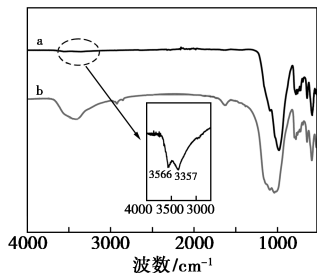


图 2 MS(a)和 KH550-MS(b)的 FT-IR 谱图

2.1.2 SEM 分析

MS 改性前后的 SEM 图见图 3。由图可知,改性前 MS 粉体呈不规则的几何形状,尺寸大小不一,有团聚现象;改性后 MS 颗粒形态没有明显变化,但分散性较改性前略有改善。

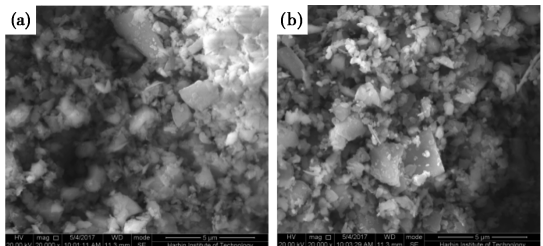


图 3 MS(a)和 KH550-MS(b)的 SEM 图

2.1.3 表面羟基数变化情况分析

NaOH 滴定 MS 的体积与粉体表面羟基数变化情况见表 1。由表可知,改性前 MS 粉体表面羟基数为 8.6 个/nm²,改性后 MS 粉体表面羟基数为 3.2 个/nm²。经改性的 MS 粉体表面羟基数大幅度减少,说明羟基在改性过程中发生反应消耗掉了。

表 1 NaOH 滴定 MS 的体积与粉体表面羟基数

样品	NaOH 滴定的体积/mL	表面羟基数/(个·nm ⁻²)
MS	2.3	8.6
KH-550MS	1.2	3.2

2.1.4 分散性及活化率分析

MS 和 KH550-MS 在 DCM/DMF 混合溶剂中的分散状态光学图见图 4。由图可知,经过超声搅拌后,MS 在混合溶剂中产生少许沉淀,有分层现象,KH550-MS 在混合溶剂中分散均匀,无沉淀现象。而静置 4h 后,大部分 MS 已沉淀,上层液体变清,而 KH550-MS 在混合溶剂中依然分散均匀,基本无沉淀现象。

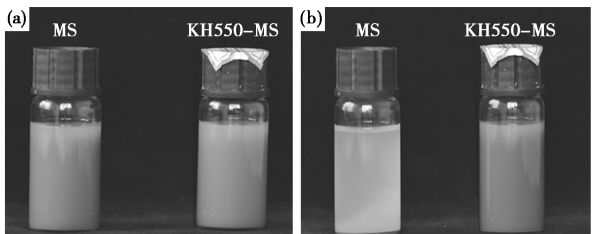


图 4 MS 和 KH550-MS 在 DCM/DMF 混合溶剂中的分散状态光学图

[(a)超声搅拌后;(b)静置 4h 后]

本实验测得 MS 活化率为 5.5%,KH550-MS 的活化率为 91%。这说明 KH550 与 MS 表面的—OH 进行反应,水解生成共价键,从而键合到 MS 表面生成亲油性的非极性表面^[12],使改性后 MS 在

有机溶剂中的分散性得到了大幅度提升。

2.1.5 粒度分布情况分析

对改性前后的 MS 粉体进行了激光粒度分析测试,结果显示改性前后 MS 的平均直径分别为 0.31 和 0.29 μm 。

改性前后 MS 的粒径分布曲线见图 5。由图可知,颗粒尺寸主要集中在 0.3~0.5 μm 之间。与 MS 相比,KH550-MS 粒径分布曲线峰宽变窄,峰顶变高且向小尺寸方向移动,说明改性后粉体在小粒径区间含量有所升高,尺寸分布更加均一,MS 和 KH550-MS 的比表面积分别为 22213.78 和 23546.28 m^2/kg 。一方面,这可能是由于改性过程中高速搅拌的作用^[13],致使部分 MS 断裂。另一方面,由于经 KH550 改性,KH550 发生水解形成的硅醇与溶液中的 OH^- 作用形成 $[\text{Si}-\text{O}]^-$ 官能团,使 MS 颗粒表面带电,同性电荷之间的排斥作用减少了颗粒之间的团聚,表现为 MS 颗粒排列松散、粒径减小,比表面积增大^[14]。

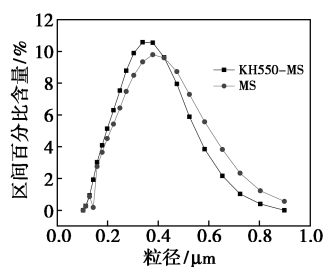


图 5 改性前后 MS 的粒径分布曲线图

2.2 复合纤维膜的 SEM 分析

MS/PLA 和 KH550-MS/PLA 的 SEM 图见图 6。由图可见,MS/PLA 的纤维结构上出现“扇贝状”结节,这可能是由于 MS 部分团聚造成纺丝液电纺过程中射流的质量分布不均匀,致使纺丝液在电场作用下拉伸程度不同,出现局部拉伸不完全,形成这种特殊的形貌。而 KH550-MS/PLA 的纤维直径分布更为均一,MS 分布更均匀,纤维形貌良好。

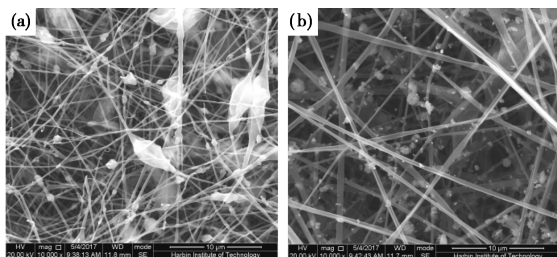


图 6 MS/PLA(a)和 KH550-MS/PLA(b)的 SEM 图

2.3 复合纤维膜的过滤性能分析

MS/PLA 和 KH550-MS/PLA 对不同粒径颗

粒物的平均过滤效率变化情况见图 7。由图可知,MS/PLA 对 0.5~1 μm 、1~2.5 μm 、2.5~5 μm 以及 5~10 μm 粒径的过滤效率分别 88.94%、95.41%、96.88%和 98.45%。由于电纺过程中溶剂挥发纤维表面形成多孔结构,使纤维膜具有较高的比表面积,同时纤维的无序搭接形成的微孔结构对微纳米粒子造成强吸附拦截能力,以此实现对微纳米级颗粒物的有效过滤去除。KH550-MS/PLA 对相应粒径的过滤效率分别提升至 91.32%、97.11%、99%和 99%,说明改性后的 MS 颗粒分散效果更好,使纤维上的突起分布更多,增大了纤维表面的粗糙度和纤维膜的比表面积,为复合纤维膜提供了更多的微粒捕捉吸附点,使纤维膜的过滤性能得到进一步的提升。

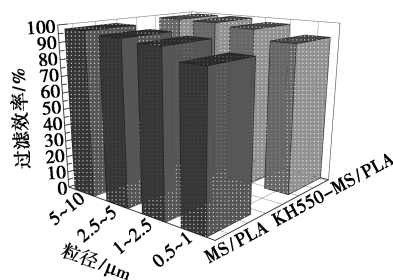


图 7 MS/PLA 和 KH550-MS/PLA 对不同粒径颗粒物的平均过滤效率变化情况图

MS/PLA 和 KH550-MS/PLA 在 1h 内的过滤阻力变化曲线见图 8。由图可知,在测试的 1h 时间内,MS/PLA 和 KH550-MS/PLA 的过滤阻力均较低,分别保持在 35—39Pa、34—37Pa。改性前 MS 部分团聚造成纤维结节形态,纤维间孔隙减小,而 KH550-MS/PLA 的纤维形态较为均一,且 MS 分布均匀,这就使 KH550-MS/PLA 在过滤过程中过滤阻力相对较小。

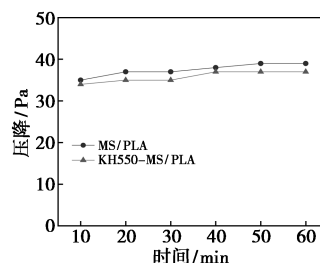


图 8 MS/PLA 和 KH550-MS/PLA 在 1h 内的过滤阻力变化曲线图

3 结论

(1)经 KH550 改性后 MS 的比表面积、粉体表面活化率都有所增加;粉体表面羟基数和粉体总体

粒径分布明显减小,说明 KH-550 改性后 MS 的亲油疏水性能有所提高。

(2)通过静电纺丝法制备的 KH550-MS/PLA 纤维直径分布更为均一,MS 分布更均匀,纤维形貌良好。

(3)通过过滤性能测试,KH550-MS/PLA 对 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 、 $1\sim 2.5\mu\text{m}$ 、 $2.5\sim 5\mu\text{m}$ 以及 $5\sim 10\mu\text{m}$ 粒径的颗粒过滤效率分别为 89.32%、97.11%、99% 和 99%,明显高于 MS/PLA,同时过滤初阻力维持在 34—37Pa 范围内。综上,通过改性 MS 制备的复合纤维膜是一种高效低阻的优质绿色无污染过滤滤材。

参考文献

- [1] Li X, Wang N, Fan G, et al. Electretted polyetherimide-silica fibrous membranes for enhanced filtration of fine particles[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2015, 439: 12-20.
- [2] Zhang S, Hui L, Xia Y, et al. Tailoring mechanically robust poly(m-phenylene isophthalamide) nanofiber/nets for ultrathin high-efficiency air filter[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 40550.
- [3] Wan H, Na W, Yang J, et al. Hierarchically structured polysulfone/titania fibrous membranes with enhanced air filtration performance[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2014, 417(3): 18-26.
- [4] 郭莉莉. 聚 L-乳酸基驻极体膜的制备及其性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
- [5] 李伟. 生物降解高分子纳米复合材料的制备与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [6] Wang W B, Xu J X, Wang A Q. A pH-, salt- and solvent-responsive carboxymethylcellulose-g-poly(sodium acrylate)/medical stone superabsorbent composite with enhanced swelling and responsive properties[J]. *Express Polymer Letters*, 2011, 5(5): 385-400.
- [7] 徐明双, 李青山, 周光举, 等. 聚丙烯-麦饭石功能纤维的性能[J]. *功能高分子学报*, 2009, 22(4): 427-430.
- [8] 王维清, 冯启明, 袁昌来. 一种新型无机抗菌剂载体——麦饭石[J]. *中国矿业*, 2005, 14(1): 45-48.
- [9] Mercante L A, Pavinatto A, Iwaki L E, et al. Electrospun polyamide 6/poly(allylamine hydrochloride) nanofibers functionalized with carbon nanotubes for electrochemical detection of dopamine[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(8): 4784.
- [10] 高正楠, 江小波, 郭楷. KH550 的水解工艺及其对 SiO_2 表面改性的研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2012, 39(2): 7-12.
- [11] 铁生年, 李星. 硅烷偶联剂对碳化硅粉体的表面改性[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(3): 409-413.
- [12] 陈慧娟, 朱建君, 韩培娟, 等. 固体核磁共振研究改性纳米 SiO_2 的表面结构[J]. *化学研究与应用*, 2013(7): 1030-1034.
- [13] 赖登旺, 杨军, 谭美军, 等. KH550 疏水改性埃洛石的表征与研究[J]. *包装学报*, 2010, 2(2): 18-20.
- [14] 王凡非, 冯启明, 王维清, 等. 硅烷偶联剂 KH550 对超细石英粉的改性[J]. *材料导报*, 2014, 28(18): 70-73, 98.

收稿日期: 2017-07-29

(上接第 232 页)

- [30] Chen L, Liu L, Guo Q, et al. Preparation of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoplatelet/electrospun carbon nanofiber hybrids for highly sensitive nonenzymatic glucose sensors[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(31): 19345-19352.
- [31] Li D, Luo L, Pang Z, et al. Novel phenolic biosensor based on a magnetic polydopamine-laccase-nickel nanoparticle loaded carbon nanofiber composite[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(7): 5144-5151.
- [32] Wang Q, Li C, Bai J, et al. Synthesis of Ag porous carbon nanofiber by electrospinning and their use as catalyst for styrene epoxidation[J]. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 2016, 46(12): 1773-1778.
- [33] Yu Y, Bu Y, Zhong Q, et al. Catalytic oxidation of NO by $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -assisted electrospun porous carbon nanofibers at room temperature: structure-activity relationship and mechanism study[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 87: 62-65.
- [34] Guo S J, Bai J, Liang H O, et al. The controllable preparation of electrospun carbon fibers supported Pd nanoparticles catalyst and its application in Suzuki and Heck reactions[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2016, 27(3): 459-463.
- [35] Gu H, Fan W, Liu T. Phosphorus-doped NiCo_2S_4 nanocrystals grown on electrospun carbon nanofibers as ultra-efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *Nanoscale Horizons*, 2017, 2(5): 277-283.
- [36] Xia G, Tan Y, Li D, et al. Hierarchical porous $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2@C$ nanowires with long cycle life towards stable hydrogen storage[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6599.
- [37] Nasouri K, Shoushtari A M. Designing, modeling and manufacturing of lightweight carbon nanotubes/polymer composite nanofibers for electromagnetic interference shielding application[J]. *Composites Science & Technology*, 2017, 145: 46-54.
- [38] Liu Y, Liang X, Wang S, et al. Electrospun poly(lactic-co-glycolic acid)/multiwalled carbon nanotube nanofibers for cardiac tissue engineering[J]. *Journal of Biomaterials & Tissue Engineering*, 2016, 6(9): 719-728.

收稿日期: 2017-08-02

修稿日期: 2017-09-18