

浸渍整理对 PAN 预氧化纤维/芳纶复合滤料性能影响研究

漆东岳¹ 于 宾² 赵晓明^{2*}

(1.广州纤维产品检测研究院,广州 511447;2.天津工业大学纺织学院,天津 300387)

摘 要 通过以聚四氟乙烯(PTFE)乳液和三聚氰胺甲醛树脂(MF)为主的整理液对制备的针刺聚丙烯腈(PAN)预氧化纤维/芳纶复合滤料进行浸渍处理,提高其过滤性能。研究了浸渍处理对 PAN 预氧化纤维/芳纶复合滤料外观形态、透气性、拉伸性能、孔径和过滤性能的影响。结果表明,浸渍处理使复合滤料纤维表面形成膜状附着物,断裂强力有所提高,复合滤料透气性和孔径均有明显减小,孔径分布窄而集中;浸渍处理后的复合滤料对不同粒径微粒过滤效率均明显提高,其中对 0.3 μm 和 0.5 μm 微粒过滤效率分别达到 65.87% 和 68.63%,提高最为显著,提高率高达 98.94% 和 85.09%,对 2.5 μm 微粒过滤效率高达 98.66%。

关键词 PAN 预氧化纤维,浸渍处理,孔径,过滤性能

Influence of impregnation on filtration of pre-oxidized PAN/aramid composite

Qi Dongyue¹ Yu Bin² Zhao Xiaoming²

(1.Guangzhou Fibre Product Testing and Research Institute,Guangzhou 511447;

2.School of Textile,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387)

Abstract In order to enhance the filtration efficiency of pre-oxidized PAN fiber/aramid fiber composite filters prepared by needling, the filters were finished with PTFE and MF resin through impregnation. The effects of impregnation finishing on the morphology, air permeability, tensile properties, pore size and filtration properties of filters were investigated. The results showed that some attachments forming membrane appeared on the fiber surface after impregnation finishing. The tensile strength of filters increased, while the air permeability and pore size decreased significantly. The pore size distribution was narrow and concentrated. Impregnation finishing enhanced the filtration efficiency for particle with various diameters, among of them, the increase ratios of filtration efficiency for 0.3 μm and 0.5 μm particles were the most significant, as high as 98.94% and 85.09%, attained 65.87% and 68.63%, respectively. The filtration efficiency of filters for 2.5 μm particles was as high as 98.66%.

Key words pre-oxidized PAN fiber, impregnation finishing, pore size, filtration efficiency

随着社会的发展,工业废气、汽车尾气排放以及沙尘暴、建筑扬尘等原因,使空气污染成为全世界关注的重要问题^[1-2],尤其是空气中的悬浮颗粒(PM)对人体健康带来严重危害,美国环境保护署根据微粒尺寸将可吸入 PM 分为两类:PM_{2.5} 和 PM₁₀,其相应粒径分别小于 2.5 μm 和 10.0 μm 。在空气污染物中,PM_{2.5} 是其中最具危害的污染物之一,由于其较小的尺寸,其能够穿透人体血管和肺部。最近研究表明,PM_{2.5} 可引起动脉斑块沉积而导致血管

炎症和动脉粥样硬化,甚至导致心脏病和其他心血管疾病,长时间暴露于 PM_{2.5} 中会导致许多疾病^[3-5]。

具有成本低、效率高、能耗低和结构简单等性能的非织造纤维滤料广泛应用于各种空气过滤领域^[6]。与机织过滤材料相比,非织造过滤材料具有优良的透气性、多孔性和较高的过滤效率,针刺加固是常用的纤维过滤材料加工方式^[7]。用于制备高温过滤材料的纤维主要有聚苯硫醚纤维、聚四氟乙烯纤维、芳纶纤维、聚酰亚胺纤维、芳砜纶纤维、玄武岩

基金项目:广东省质量技术监督局科研项目(2017CZ39)

作者简介:漆东岳(1989-),男,硕士,工程师,研究方向为高性能过滤材料。

联系人:赵晓明(1963-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为柔性防护材料。

纤维、玻璃纤维和聚丙烯腈(PAN)预氧化纤维等^[8-11]。PAN 预氧化纤维为 PAN 纤维在预氧化过程中经氧化、脱氢及分子间环化等一系列物理化学变化制得,是制备 PAN 基碳纤维的中间体,在制备高性能碳纤维过程中有大量的 PAN 预氧化纤维被废弃,其具有价格低廉和耐高温等优点^[12-13],而有关其滤料应用的报道却很少。本研究对 PAN 预氧化纤维滤料的开发进行了一系列探究,主要通过聚四氟乙烯(PTFE)乳液浸渍整理的方法进一步提高 PAN 预氧化纤维/芳纶复合滤料性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

PAN 预氧化纤维(1.67dtex,51mm),常熟市翔熠特种纤维有限公司;芳纶纤维(1.67dtex,51mm),烟台泰和新材料股份有限公司;芳纶基布,潍坊市渤海湾纺织有限公司;PTFE 乳液(固含量 60%),广州松柏化工有限公司;三聚氰胺甲醛树脂(MF,固含量 50%),济南乾来环保技术有限公司;测试液体(Topor 型),德国 Topas 公司。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;焙烘机(DK-5E 型),日本大荣科学精器制作所;扫描电子显微镜(SEM, TM-3030 型),日本日立公司;透气性测试仪(YG461H 型),宁波纺织仪器有限公司;万能材料试验机(INSTRON 5969 型),美国英斯特朗公司;孔径测试仪(TOPAS PSM-165 型),德国布鲁克公司;滤料综合性能测试台(LZC-K1 型),苏州华达实验仪器有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 复合滤料制备

称取 PAN 预氧化纤维:芳纶纤维质量配合比为 60:40,经混合、开松、梳理和铺网制备成纤维网,在 2 层纤维网中间夹 1 层芳纶基布经预刺、主刺和轧光,即制得 PAN 预氧化纤维/芳纶复合滤料。

1.2.2 浸渍液配方

浸渍整理液主要有效成分为 PTFE 乳液,一定量的 MF 树脂能提高成膜均与性。称取 PTFE 乳液用量为 20%(wt,质量分数,下同),MF 树脂用量为 5%,其余为蒸馏水,将混合液置于烧杯中用玻璃棒充分搅拌使之混合均匀,并在搅拌过程中滴加一定量的冰醋酸调整整理液 pH 为 4~6,即制得浸渍整理液。

1.2.3 浸渍整理

将制得的 PAN 预氧化纤维/芳纶复合滤料经

清洗,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)烘干,然后经一浸一轧工艺后,采用焙烘机(DK-5E 型,日本大荣科学精器制作所)进行预烘和焙烘处理,轧余率约 95%,预烘温度为 90℃,时间为 5min,焙烘温度为 160℃,时间为 3min,即制得经浸渍整理液浸渍整理的 PAN 预氧化纤维/芳纶复合滤料(以下称复合滤料)。

1.3 样品测试

采用扫描电子显微镜(SEM, TM-3030 型,日本日立公司)对复合滤料的表观形貌进行观察。根据 GBT 5453 标准,采用透气性测试仪(YG461H 型,宁波纺织仪器有限公司)对复合滤料透气性进行测试,压差为 200Pa。根据 GB/T 24218.3—2010 标准,采用万能材料试验机(INSTRON 5969 型,美国英斯特朗公司)对复合滤料进行拉伸测试,试样尺寸为 200mm×50mm×3.64mm,夹持距为 100mm,拉伸速度为 100mm/min。采用孔径测试仪(TOPAS PSM-165 型,德国布鲁克公司),根据 ASTM F316 标准,测试复合滤料的孔径及其孔径分布,测试液体为 Topor,测试面积为 0.95cm²。采用滤料综合性能测试台(LZC-K1 型,苏州华达实验仪器有限公司)对复合滤料的过滤性能进行测试,测试面积为 100cm²,流量为 32L/min,主要考察了 0.3μm、0.5μm、1.0μm 和 2.5μm 4 种粒径过滤效率,过滤效率为上下游粒子数量差值与上游粒子数量的百分比。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

复合滤料浸渍前(a)后(b)的 SEM 图见图 1。从图可以看出,复合滤料的纤维间相互缠结,形成多孔结构,未经浸渍的复合滤料纤维间存在较大孔隙[见图 1(a)],经 PTFE 乳液浸渍整理后的复合滤料在纤维上以及纤维缠结处有附着物(PTFE 膜状物)形成^[14][见图 1(b)],使纤维间孔隙减小,这是因为在浸渍处理过程中,PTFE 乳液不断渗入复合滤料

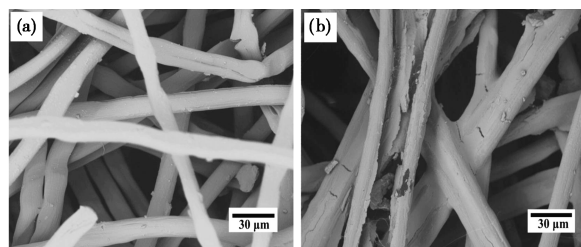


图1 复合滤料浸渍前(a)后(b)的 SEM 图

纤维间,在焙烘过程中凝固附着在纤维上或纤维之间,使滤料更加致密,对复合滤料的孔径结构和过滤性能有一定的影响。

2.2 复合滤料基本物理性能

复合滤料浸渍前后的厚度、透气性和拉伸性能见表 1。从表 1 可知,经 PTFE 乳液浸渍整理后复合滤料厚度无明显变化,而透气性却降低了 13.54%,这是由于浸渍处理后的复合滤料纤维上形成 PTFE 膜状物使孔隙变小阻碍了气流通过;另外,经浸渍处理后复合滤料纵向和横向断裂强力分别达到 1411.65N、1198.26N,比未浸渍处理的复合滤料提高了 160.52N 和 148.30N,但整体来说复合滤料断裂强力变化不明显。这是由于复合滤料强力主要由中间层基布提供,纤网强力占次要地位,PTFE 乳液处理后纤维表面附着物增加,提高了纤维间缠结性能,一定程度上改善了纤网强力,但对基布强力影响较小,因此复合滤料强力提高有限。复合滤料纵横向断裂伸长率有减小趋势,但变化不明显。

表 1 复合滤料浸渍前后的厚度、透气性和拉伸性能

试样	未浸渍复合滤料	浸渍复合滤料
厚度/mm	3.61	3.64
透气性/(mm·s ⁻¹)	386.30	334.00
纵向断裂强力/N	1251.13	1411.65
横向断裂强力/N	1049.96	1198.26
纵向断裂伸长率/%	30.59	28.48
横向断裂伸长率/%	28.92	28.59

2.3 复合滤料孔径分析

较小的孔径尺寸和较窄的孔径分布有利于对微粒的拦截,提高滤料的过滤效率。复合滤料浸渍前后的孔径尺寸见表 2。从表 2 可知,相比未浸渍处理的复合滤料,浸渍处理后的复合滤料最小孔径、最大孔径和平均孔径分别为 4.08 μ m、185.87 μ m 和 94.98 μ m,均明显减小,分别降低了 20.62%、21.74%和 21.71%。浸渍处理后的复合滤料纤维间部分孔隙被膜状附着物占据,滤料孔径减小。

表 2 复合滤料浸渍前后的孔径尺寸

试样	最小孔径/ μ m	最大孔径/ μ m	平均孔径/ μ m
未浸渍复合滤料	5.14	237.50	121.32
浸渍复合滤料	4.08	185.87	94.98

复合滤料浸渍前(a)后(b)的孔径分布图见图

2。从图 2(a)可以看出,未浸渍处理滤料孔径相对均匀分散在 5~180 μ m 范围内。PTFE 乳液浸渍整理的复合滤料孔径小,分布窄而集中,有利于复合滤料对微粒的截留,提高复合滤料的过滤效率。从图 2(b)可以看出,相比未浸渍处理的复合滤料,浸渍处理后的复合滤料孔径分布范围更小、更集中,浸渍处理的复合滤料孔径主要分布在 4~50 μ m 之间,该范围孔径占比高达 74.09%。PTFE 乳液浸渍整理的复合滤料孔径小,分布窄而集中,有利于复合滤料对微粒的截留,提高复合滤料的过滤效率。

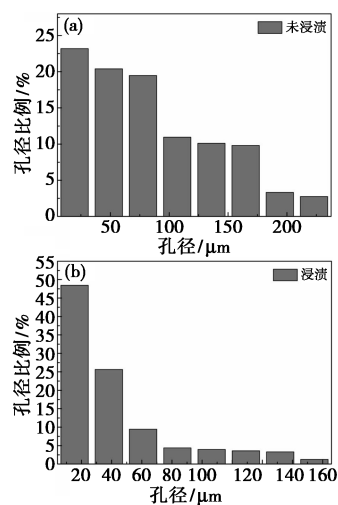


图 2 复合滤料浸渍前(a)后(b)的孔径分布图

2.4 过滤性能分析

过滤效率和过滤阻力是评价滤料过滤性能最重要的两个指标,复合滤料过滤效率见图 3。从图可以发现,复合滤料对不同粒径微粒过滤效率不同,未浸渍处理的复合滤料对 0.3 μ m 微粒过滤效率仅为 33.11%,而对 2.5 μ m 微粒过滤达到 90.51%;而浸渍处理的复合滤料对 0.3 μ m、0.5 μ m、1.0 μ m 和 2.5 μ m 微粒过滤效率分别比未浸渍处理的复合滤料过滤效率的 33.11%、37.08%、72.71% 和 90.51% 提高至 65.87%、68.63%、93.29% 和 98.66%;PTFE 乳液浸渍整理使复合滤料孔径减小,有助于提高对微粒的截留作用,过滤效率提高;另外还可以发现,相较于未浸渍处理的复合滤料,浸渍处理的复合滤料对较小粒径微粒的过滤效率提高显著,对 0.3 μ m 和 0.5 μ m 微粒过滤效率分别提高了 98.94% 和 85.09%,而对 2.5 μ m 微粒过滤效率仅提高了 9.00%,这是因为浸渍处理使滤料孔径分布窄而集中,较小孔径的比例明显增大,而小的孔径有助于滤料对小粒径微粒的过滤作用。研究结果还发现,相较于未浸渍处理的复合滤料,浸渍处理的复

合滤料的过滤阻力由 70.5Pa 提高到 95.3Pa,主要原因是处理后复合滤料透气性降低。

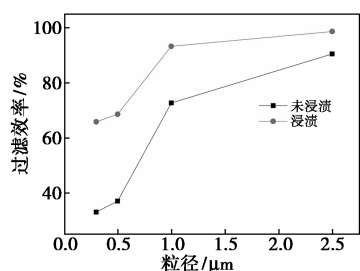


图 3 复合滤料过滤效率曲线图

3 结论

为了改善 PAN 预氧化纤维/芳纶复合滤料的过滤性能,采用以 PTFE 乳液和 MF 树脂为主要原料的整理液对复合滤料进行浸渍处理,结果表明,浸渍整理后在复合滤料纤维表面形成膜状附着物,复合滤料透气性有所降低,纵横向断裂强力有所提高,最大孔径、最小孔径和平均孔径均明显减小,孔径分布窄而集中,有 74.09% 的孔径分布在 4~50μm 范围内;浸渍处理后的复合滤料对不同粒径微粒过滤效率均明显提高,其中对 0.3μm 和 0.5μm 微粒的过滤效率达到 65.87% 和 68.63%,过滤效率提高最为显著,高达 98.94% 和 85.09%,对 2.5μm 微粒过滤效率高达 98.66%。研究结果为提高 PAN 预氧化纤维使用价值,以及高性能复合滤料的开发和应用推广奠定了一定基础。

参考文献

- [1] Wang N, Zhu Z, Sheng J, et al. Superamphiphobic nanofibrous membranes for effective filtration of fine particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 428: 41-48.
- [2] 杨柳青, 汤玉斐, 张恒, 等. 静电纺丝法制备聚苯乙烯微纳纤维膜及其过滤性能[J]. 化工新型材料, 2014, 42(6): 55-58.
- [3] Pyo J, Ock Y, Jeong D, et al. Development of filter-free particle filtration unit utilizing condensational growth: with special emphasis on high-concentration of ultrafine particles [J]. Building and Environment, 2017, 112: 200-208.
- [4] Liu X, Souzandeh H, Zheng Y, et al. Soy protein isolate/bacterial cellulose composite membranes for high efficiency particulate air filtration[J]. Composites Science and Technology, 2017, 138: 124-133.
- [5] Araj M T, Ray S D, Leung L. Pilot-study on airborne PM2.5 filtration with particle accelerated collision technology in office environments[J]. Sustainable Cities and Society, 2017, 28: 101-107.
- [6] 范静静, 周莉, 胡洁, 等. 复合结构防护口罩材料的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2015, 29(2): 50-54.
- [7] Jianyong F, Jianchun Z. Preparation and filtration property of hemp-based composite nonwoven [J]. Journal of Industrial Textiles, 2015, 45(2): 265-297.
- [8] Manzo G M, Wu Y, Chase G G, et al. Comparison of nonwoven glass and stainless steel microfiber media in aerosol coalescence filtration[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 162: 14-19.
- [9] Mukhopadhyay A, Pandit V, Dhawan K. Effect of high temperature on the performance of filter fabric[J]. Journal of Industrial Textiles, 2016, 45(6): 1587-1602.
- [10] 李素勤, 邓炳耀, 刘庆生, 等. 发泡涂层对 PPS 滤料表面性能的影响[J]. 化工新型材料, 2016, 44(5): 255-257.
- [11] Yu Bin, Zhao Xiaoming, Zeng Yuening, et al. The influence of process parameters on needle punched nonwovens investigated using image analysis[J]. RSC Advances, 2017, 7(9): 5183-5188.
- [12] Hameed N, Sharp J, Nunna S, et al. Structural transformation of polyacrylonitrile fibers during stabilization and low temperature carbonization[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 128: 39-45.
- [13] 杨玉蓉, 闫国民, 刘立, 等. PAN 基碳纤维制备过程中微孔结构的形成与转变[J]. 材料导报, 2014, 28(18): 74-78.
- [14] 周冠辰, 于斌, 韩建, 等. 玄武岩纤维/聚苯硫醚针刺复合滤料的聚四氟乙烯乳液处理[J]. 纺织学报, 2014, 35(8): 10-14.
- [6] Sayes C M, Marchione A A, Reed K L, et al. Comparative pulmonary toxicity assessments of C₆₀ water suspensions in rats: few differences in fullerene toxicity in vivo in contrast to in vitro profiles[J]. Nano Lett, 2007, 7(8): 2399-2406.
- [7] 李勇玺, 陈彥, 庄小东, 等. 石墨烯化学及潜在应用[J]. 上海第二工业大学学报, 2010, 27(4): 259-271.
- [8] Ali S S, Hardt J I, Quick K L, et al. A biologically effective fullerene (C₆₀) derivative with superoxide dismutase mimetic properties[J]. Free Radical Biology Medicine, 2004, 37(8): 1191-1202.
- [9] Takada H, Kokubo K, Matsubayashi K, et al. Antioxidant activity of supramolecular water-soluble fullerenes evaluated by β-carotene bleaching assay[J]. Bioscience Biotechnology Biochemistry, 2006, 70(12): 3088-3093.
- [10] Maggini M, Scorrano G. Addition of azomethine ylides to C₆₀: synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines[J]. J Am Chem Soc, 1993, 115(21): 9798-9799.
- [11] 黄飞. C₆₀ 吡咯烷衍生物微纳结构的控制合成与表征[D]. 芜湖: 安徽师范大学, 2010.
- [12] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006, 346-349.
- [13] Shin H S, Yoon S M, Tang Q, et al. Highly selective synthesis of C₆₀ disks on graphite substrate by a vapor-solid process[J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 47(4): 693-696.

收稿日期: 2017-08-13

修稿日期: 2018-10-11

(上接第 115 页)

- [6] Sayes C M, Marchione A A, Reed K L, et al. Comparative pulmonary toxicity assessments of C₆₀ water suspensions in rats: few differences in fullerene toxicity in vivo in contrast to in vitro profiles[J]. Nano Lett, 2007, 7(8): 2399-2406.
- [7] 李勇玺, 陈彥, 庄小东, 等. 石墨烯化学及潜在应用[J]. 上海第二工业大学学报, 2010, 27(4): 259-271.
- [8] Ali S S, Hardt J I, Quick K L, et al. A biologically effective fullerene (C₆₀) derivative with superoxide dismutase mimetic properties[J]. Free Radical Biology Medicine, 2004, 37(8): 1191-1202.
- [9] Takada H, Kokubo K, Matsubayashi K, et al. Antioxidant activity of supramolecular water-soluble fullerenes evaluated by

β-carotene bleaching assay[J]. Bioscience Biotechnology Biochemistry, 2006, 70(12): 3088-3093.

- [10] Maggini M, Scorrano G. Addition of azomethine ylides to C₆₀: synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines[J]. J Am Chem Soc, 1993, 115(21): 9798-9799.
- [11] 黄飞. C₆₀ 吡咯烷衍生物微纳结构的控制合成与表征[D]. 芜湖: 安徽师范大学, 2010.
- [12] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006, 346-349.
- [13] Shin H S, Yoon S M, Tang Q, et al. Highly selective synthesis of C₆₀ disks on graphite substrate by a vapor-solid process[J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 47(4): 693-696.

收稿日期: 2016-09-20