

熔体微分电纺 PLA/ATBC 空气滤膜的制备及性能

杜琳 李好义 王紫行 王循 杨卫民 张有忱*

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要 为了获得高效低阻、绿色环保的空气滤膜,采用熔体微分静电纺丝技术制备聚乳酸(PLA)/乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)(PLA/ATBC)空气滤膜,通过加入增塑剂 ATBC 改善熔体流动性,制得直径均匀的纳米纤维,并重点研究了空气过滤性能。研究表明:随着 ATBC 用量的增加,纤维膜结构由松散趋于紧实,纤维直径呈先减小后小幅度增加的趋势;ATBC 用量为 10%(wt,质量分数)条件下,纤维平均直径为 0.42 μm ,制得的 PLA/ATBC 空气滤膜对粒径大于等于 0.3 μm 的颗粒的稳态过滤效率最高达 99.95%,过滤阻力为 195.2Pa,具有较好的应用前景。

关键词 熔体微分静电纺丝,纳米纤维,空气过滤,绿色环保

Preparation and air filtering performance of PLA/ATBC nanofiber film by melt differential electrospinning

Du Lin Li Haoyi Wang Zihang Wang Xun Yang Weimin Zhang Youchen

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract In order to obtain a high-efficiency, low-resistance, environmentally-friendly air filter membrane, PLA/ATBC air filter membrane was prepared by melt differential electrospinning technology, and the melt fluidity was improved by adding a plasticizer ATBC to obtain a nanofiber having a uniform diameter. The air filtration performance was mainly studied. The results shown that with the increase of ATBC mass fraction, the membrane structure was tend to be loose and firm, and the fiber diameter decreased first and then increased slightly. When the ATBC mass fraction was 10%, the average fiber diameter was 0.42 μm . The steady-state filtration efficiency of particles with particle size greater than or equal to 0.3 μm was up to 99.95%. The filter with ATBC mass fraction of 15% had lower steady-state pressure drop and higher steady-state filtration efficiency. The filter had a good application prospect.

Key words melt differential electrospinning, nanofiber, air filtration, green environmental protection

随着经济的发展,工业生产和日常生活中不可避免要产生有害有毒颗粒物,给人类生产生活造成了严重影响。纤维过滤是解决空气净化问题最直接有效的方法,静电纺丝法作为高效制备纳米纤维的方法,具有高比表面积、高孔隙率以及特殊物化性能等特点,是未来空气滤材的重点开发方向^[1]。李莘等^[2-3]均采用在非织造基布表面沉积一层溶液静电纺丝纤维膜的方式制备空气滤材,过滤效率低。皇甫晨晨等^[4]将聚丙烯腈粉末加入到 N,N-二甲基甲酰胺中制备纤维滤材的过滤效率有大幅度提高,但存在有毒溶剂挥发和产量低等问题。静电纺丝采用聚乳酸、聚酰亚胺、醋酸纤维素和聚丙烯腈等原材

料。科研人员对电纺工艺和滤材制备等进行了很多研究,而对滤材的环保可降解方面的研究则相对较少,而且石油化纤的大量应用造成其废弃物在自然界大量积聚会导致自然生态问题^[5-7]。因此,研究高性能、低成本和绿色环保的过滤材料,对解决空气净化具有重要意义^[8]。

聚乳酸(PLA)作为生物可降解材料,来源广泛且不会造成二次污染,在制备环保高效的空气滤材方面具有广阔的应用前景^[9]。在聚乳酸纳米纤维制备方面,“零溶剂”的熔体静电纺丝成为纳米纤维绿色制造的发展方向^[10],但是必须破解 PLA 黏度高,导致纤维难以细化等技术难题,而且纯 PLA 脆性

基金项目:国家自然科学基金(51603009);国家重点研发计划(2016YFB0302000)

作者简介:杜琳(1992-),女,硕士,研究方向为聚合物微分电纺多级结构滤材设计及高效空气过滤应用。

联系人:张有忱,教授,博士生导师。

高、韧性差,难以满足以压力为驱动力的空气过滤材料对其力学性能的需求。为解决上述难题,本研究采用自主设计的熔体微分静电纺丝装置进行纺丝,研究了不同增塑剂乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)用量对改性 PLA 空气滤膜形貌特征、拉伸性能和过滤性能的影响,从而为制备绿色环保、工艺简单和过滤性能优良的高效低阻空气滤膜提供依据。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PLA(牌号为 3251D,熔融指数 48.11g/10min,熔融温度为 160℃),孝感市易生新材料有限公司;ATBC,东营市维艾恩化工有限公司。

熔体微分静电纺丝装置(实验室自制),北京化工大学;扫描电子显微镜(SEM,MITACHI S7800 型),日本东丽公司;微机控制电子万能试验机(WDT-W-20A 型),承德精密试验机有限公司;涂层测厚仪(THM600 型),上海精密仪器有限公司;毛细管流动测试仪(3h-2000PD 型),贝士德仪器科技(北京)有限公司;过滤效率测试仪(TSI8130 型),美国 TSI 公司。

1.2 样品的制备

采用熔体微分静电纺丝装置(实验室自制,北京化工大学,见图 1)制备样品。熔体微分静电纺丝装置主要包括:料筒、微型挤出机、分流板、加热圈、熔体电纺微分喷头、电极板、高压静电发生器、旋风气流辅助装置、空气压缩机和接收辊。设定喷头与电极板垂直距离为 50mm,电极板与接收辊垂直距离为 150mm,纺丝温度 240℃,纺丝电压 35kV。将物料 PLA 和 ATBC 不同用量(wt,质量分数,下同)加入到料筒中,并开启微型挤出机,挤出机转速设定为 60r/min;待喷头处挤出物料均匀后,启动旋风气流辅助装置通入高速气流,气流速度 25m/s,在高压静电和高速气流的共同作用下得到充分拉伸^[11-12],用接收辊对纤维进行收集。设定接收辊转速为

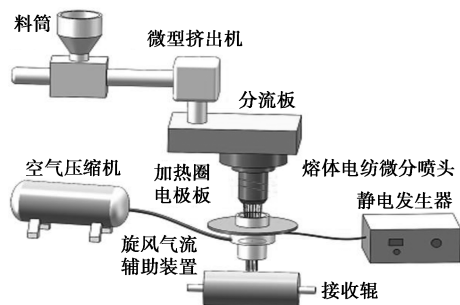


图 1 熔体微分静电纺丝装置

800r/min,纺丝时间为 5min,即制得 PLA/ATBC 空气滤膜。

1.3 样品的测试

1.3.1 纤维形貌及直径测试

纤维经过喷金处理后,采用扫描电子显微镜(SEM,MITACHI S7800 型,日本东丽公司)观察纤维的表面特征,并采用 Image J 2X 软件对每个试样随机选取 100 根纤维进行直径测量并统计,分析纤维直径均匀性。

1.3.2 拉伸性能测试

采用涂层测厚仪(THM600 型,上海精密仪器有限公司)分别测试每个试样条的厚度,样条尺寸长 80mm、宽 8mm、厚 32μm。参照 GB/T 24218.18—2014 非织造布测试标准,采用微机控制电子万能试验机(WDT-W-20A 型,承德精密试验机有限公司)对样品进行拉伸性能测试,夹持距离 40mm,拉伸速度 5mm/min。

1.3.3 孔隙率测试

采用毛细管流动测试仪[3h-2000PD 型,贝士德仪器科技(北京)有限公司]对样品的孔径及孔径分布进行测试。根据式(1)计算样品的孔隙率^[13]。

$$\eta = (1 - \frac{\omega}{\delta \times \rho \times 10^3}) \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为滤材的孔隙率,%; ω 为滤材的面密度,g/m²; ρ 为纤维密度,0.9g/cm³; δ 为滤材的厚度,mm。

1.3.4 过滤性能测试

参照 GB/T 6165—2008《高效空气过滤器性能试验方法 过滤效率和阻力》,采用激光尘埃粒子计数器(CSJ-E 型,苏州自动化仪表研究所)对样品进行测试,选择其中 0.3μm 粒径通道的测试数据进行过滤效率评价,流量 2.83L/min,采样面积尺寸 20mm×20mm,采样点数 2 个,采样次数 2 次。

采用过滤效率测试仪(TSI8130 型,美国 TSI 公司)对样品进行测试,在容尘量为 0mg、10mg、20mg、30mg、40mg 条件下,测试样品的过滤阻力,试样尺寸 20cm×15cm×32μm,测试流量为 30 L/min,测试环境温度 21℃,相对湿度 31%。

1.3.5 品质因数评价

滤材过滤性能主要由压降和效率两个参数进行评价。通常效率较高的滤材其压降也较高,为比较不同结构滤材的综合过滤性能,采用稳态品质因子(QF)对样品进行评价^[14]。QF 的计算公式见式(2)。

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

式中, η 为过滤效率, %; ΔP 为稳态压降, Pa。

2 结果与讨论

2.1 PLA/ATBC 纤维分析

2.1.1 形貌分析

熔体电纺微分喷头纺丝及成纤效果图见图 2。从图可以看出, 喷头周向通过自组织过程形成数十根射流, 在内锥面微分喷头嘴内表面呈伞状均匀分布^[15]。



图 2 熔体电纺微分喷头纺丝及成纤效果图

ATBC 不同用量 PLA/ATBC 纤维的 SEM 图见图 3。从图可以看出, 随着 ATBC 用量增加, PLA/ATBC 纤维的结构由松散趋于紧实, 纤维表面光滑柔顺且连续, 纤维之间无规则交叉排列, 纤维致密, 孔隙率大幅度提高, 形成的多孔网状结构有利于改善和提高 PLA/ATBC 空气滤膜的过滤性能。

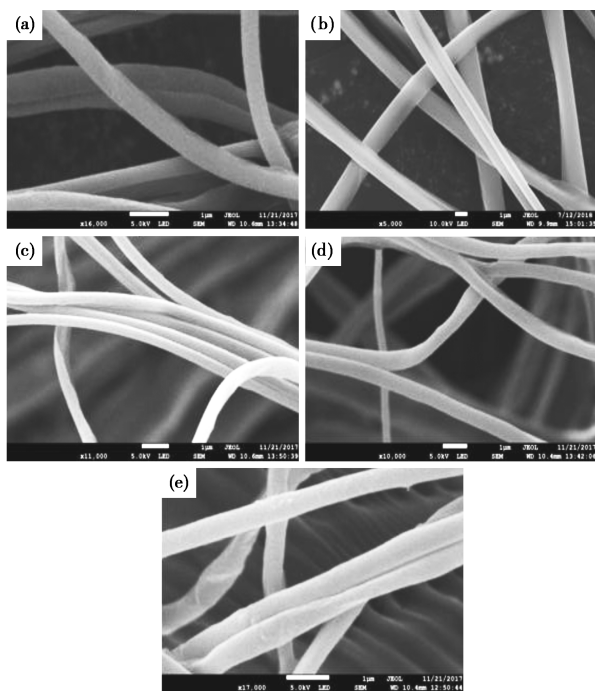


图 3 ATBC 不同用量 PLA/ATBC 纤维的 SEM 图
[(a) $\omega=0\%$; (b) $\omega=5\%$; (c) $\omega=10\%$; (d) $\omega=15\%$; (e) $\omega=20\%$]

2.1.2 直径分析

ATBC 不同用量 PLA/ATBC 纤维的直径分布图见图 4。从图可以看出, 随着增塑剂 ATBC 用量的增加, PLA/ATBC 纤维的平均直径呈先下降后小幅度上升的趋势, 且纤维直径的均匀性较好, 由于纯 PLA 黏度较大, 纤维未能得到充分拉伸, 平均直径较粗为 $2.11\mu\text{m}$, 随着 ATBC 用量的增加, 纤维平均直径从 $2.11\mu\text{m}$ 逐渐降低, 在 ATBC 用量为 10% (wt, 质量分数, 下同) 条件下, 纤维平均直径基本趋于稳定, 平均直径为 $0.42\mu\text{m}$, 继续增大 ATBC 用量, 纤维平均直径小幅度增大, 在 ATBC 用量为 20% 条件下, 纤维平均直径上升至 $0.59\mu\text{m}$, 且纤维明显呈粘结、集束等情况。因此, 控制增塑剂 ATBC 用量在 10% 条件下效果最佳, 有利于制备直径小且分布更均匀的纤维。

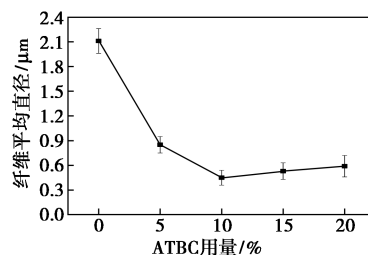


图 4 ATBC 不同用量 PLA/ATBC 纤维的直径分布图

2.1.3 拉伸性能分析

ATBC 不同用量 PLA/ATBC 纤维的拉伸性能曲线见图 5。从图可以看出, 随着增塑剂 ATBC 用量的增加, PLA/ATBC 纤维的断裂伸长率有不同程度的增大, 在增塑剂 ATBC 用量为 20% 条件下, PLA/ATBC 纤维的断裂伸长率最高可达 372.5% , 由此可见增塑剂 ATBC 的加入可以较好改善 PLA 的柔韧性, 同时增塑剂的加入也会使其拉伸屈服强度有不同程度的降低。这是由于在大分子 PLA 中添加了一定量的增塑剂 ATBC 后, ATBC 的润滑作用减少了 PLA 大分子之间的内部作用力, 增加了分子链的柔性, 延长了分子链的松弛过程, 同时增塑剂使 PLA 大分子中的连接点溶剂化后分开, 减少大分子间的次价力, 使得 PLA 的拉伸屈服强度逐渐降低。因此, 在采用增塑剂改善 PLA 的韧性时, 不能一味考虑断裂伸长率的增加, 还应该考虑材料的拉伸强度, 在 ATBC 用量为 $5\% \sim 15\%$ 条件下, 增塑改性效果最好, 有利于解决纯 PLA 脆性较高、韧性较差难以抵抗气流的阻力而限制其在空气过滤应用的问题, 其综合力学性能可以满足一般空气滤材的性能要求。

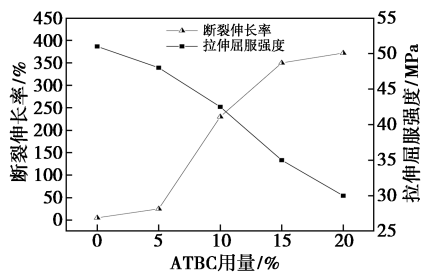


图 5 PLA/ATBC 纤维的拉伸性能曲线图

2.2 PLA/ATBC 空气滤膜的过滤性能分析

2.2.1 稳态过滤性能分析

PLA/ATBC 空气滤膜的稳态过滤性能图见图 6。从图 6(a)、图 6(b)可以看出,随着颗粒物加载量的增大,不同 ATBC 用量制得的 5 种 PLA/ATBC 空气滤膜的过滤效率和过滤阻力呈快速上升至稳定点,然后缓慢达到完全饱和,内部颗粒物饱和度保持动态不变,ATBC 用量分别为 10%、15%、20% 的 PLA/ATBC 空气滤膜的效率和压降均保持在较高的水平,变化较为平缓,这是因为纤维柔韧性适中,捕获的颗粒物可以透过纤维间空隙而不至于堵塞孔隙,达到内部颗粒物的动态平衡,在加载量接近 35mg 条件下过滤效率出现快速上升趋势,这是由于运移进入纤维间空隙的颗粒物在滤膜内部形成一层封闭的膜,导致颗粒物难以透过而压降上升,在 ATBC 用量为 0%、5% 的 PLA/ATBC 空气滤膜的压降曲线没有明显拐点,其原因是滤膜孔径较大且效率较低,大部分颗粒物未被捕集而直接随气流透过纤维孔隙通道。

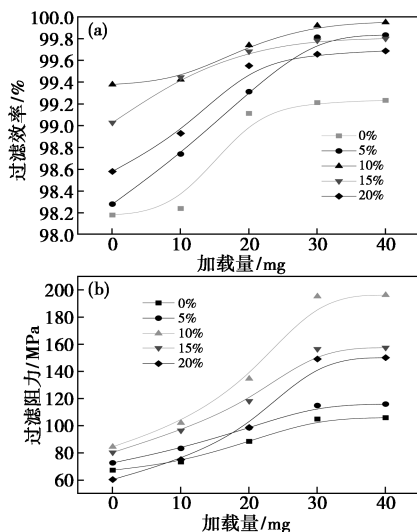


图 6 PLA/ATBC 空气滤膜的稳态过滤性能图

[(a) 稳态过滤效率; (b) 稳态过滤阻力]

PLA/ATBC 空气滤膜的孔隙率图见图 7。从

图可以看出,ATBC 用量为 10% 条件下的 PLA/ATBC 空气滤膜的孔隙率最大为 88.67%,ATBC 用量为 0% 条件下的 PLA/ATBC 空气滤膜的孔隙率最小为 73.33%,根据气体流量恒定,滤膜孔径小,孔隙率越大,形成大量的微小气流通道而导致纤维间隙速度最大,故 ATBC 用量为 10% 条件下的 PLA/ATBC 空气滤膜具有最高的惯性捕集效率,同时颗粒物穿过通道传递要克服阻力,即 ATBC 用量为 10% 条件下制得的 PLA/ATBC 空气滤膜具有较多的孔隙通道用于颗粒物运移,从而导致过滤阻力增大,对粒径大于等于 $0.3\mu\text{m}$ 的颗粒的过滤效率最高达 99.95%,达到欧标 EN779 中高效滤膜的过滤等级 H13,过滤阻力为 195.2Pa,相比国家标准 GB/T 14295—93《空气过滤器》及 GB 13554—92《高效空气过滤器》规定的高效过滤器终阻力 600Pa,过滤阻力下降 67.5%。

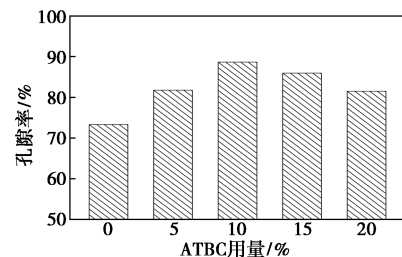


图 7 PLA/ATBC 空气滤膜的孔隙率图

2.2.2 品质因数分析

为了分析 PLA/ATBC 空气滤膜的综合过滤性能,根据公式(2)分别对不同增塑剂 ATBC 用量制得的 PLA/ATBC 空气滤膜的品质因数(QF)进行计算,颗粒物浓度和压降值均选取稳态值,结果见图 8。从图可以看出,ATBC 用量为 15% 的 PLA/ATBC 空气滤膜的稳态品质因数最高为 0.056,ATBC 用量为 10% 的 PLA/ATBC 空气滤膜的稳态品质因数为 0.052。

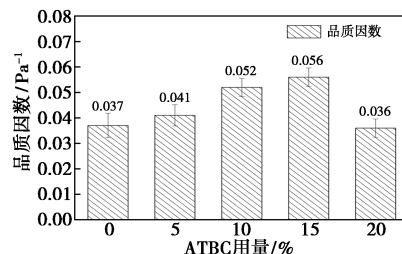


图 8 ATBC 不同用量 PLA/ATBC 空气滤膜的品质因数图

3 结论

(1)在相同的熔体微分静电纺丝工艺条件下,增

塑剂 ATBC 对熔体电纺纤维结构有明显影响。随着 ATBC 用量增大, PLA/ATBC 空气滤膜的纤维结构由松散趋于紧实, 纤维直径呈先减小后小幅度增加的趋势, ATBC 用量为 10% 条件下, 纤维平均直径为 $0.42\mu\text{m}$ 。

(2) 增塑剂 ATBC 有效改善了 PLA 的柔韧性, 有利于解决纯 PLA 脆性较高、韧性较差难以抵抗气流的阻力而限制其在空气过滤领域应用的问题, 控制增塑剂用量为 10% 效果最佳。

(3) 增塑剂 ATBC 用量为 10% 条件下制得的 PLA/ATBC 空气滤膜的孔隙率最大, 过滤效率最高达 99.95%, 达到欧标 EN779 中高效滤膜的过滤等级 H13, 过滤阻力为 195.2Pa, 相比国家标准 GB/T 14295—93《空气过滤器》及 GB 13554—92《高效空气过滤器》规定的高效过滤器终阻力 600Pa, 过滤阻力下降 67.5%。

(4) ATBC 用量为 15% 条件下制得的 PLA/ATBC 空气滤膜制具有较低的稳态压降和较高的稳态过滤效率, 综合分析其稳态品质因数最高为 0.056, ATBC 用量为 10% 的 PLA/ATBC 空气滤膜的稳态品质因数为 0.052, 在实现高效低阻、绿色环保的空气滤膜设计中具有优势。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 李莘, 徐阳, 王爱民, 等. 熔体静电纺 PET 复合过滤材料的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(12): 8-11.
- [3] 徐浩, 陈龙, 孙俊芬, 等. PSA 纳米纤维毡的制备和性能[J]. 合

成纤维工业, 2017, 40(2): 42-45.

- [4] 皇甫晨晨, 邓炳耀, 刘庆生. 静电纺聚丙烯腈复合滤料的制备与性能[J]. 化工新型材料, 2016, 44(12): 226-228.
- [5] Nayak R, Kyratzis I L, Truong Y B, et al. Melt-electrospinning of polypropylene with conductive additives[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(17): 6387-6396.
- [6] Kenawy E R, Bowlin G L, Mansfield K, et al. Release of tetracycline hydrochloride from electrospun poly(ethylene-co-vinylacetate), poly(lactic acid), and a blend[J]. Journal of Controlled Release, 2015, 81(1): 57-64.
- [7] 倪冰选, 杨欣卉, 张鹏. 静电纺纳米纤维复合梯度型空气过滤材料的研究进展[J]. 合成纤维工业, 2017, 40(6): 47-52.
- [8] 丁彬, 斯阳, 俞建勇. 静电纺纳米纤维材料在环境领域中的应用研究进展[J]. 中国材料进展, 2013, 32(8): 492-512.
- [9] 余承涛, 韩理理, 包建娜, 等. 不同构型聚乳酸共混体系的立构复合结晶研究进展[J]. 化工学报, 2016, 67(2): 390-396.
- [10] Li H, Chen H, Zhong X, et al. Interjet distance in needleless melt differential electrospinning with umbellate nozzles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(15): 338-347.
- [11] Ma X, Zhang L, Tan J, et al. Continuous manufacturing of nanofiber yarn with the assistance of suction wind and rotating collection via needleless melt electrospinning[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(20): 44820-44824.
- [12] Chen H, Li H, Ma X, et al. Large scaled fabrication of microfibers by air-suction assisted needleless melt electrospinning[J]. Fibers & Polymers, 2016, 17(4): 576-581.
- [13] 简小平. 非织造布空气过滤材料过滤性能的研究[D]. 上海: 东华大学, 2013.
- [14] 王珊. 聚偏氟乙烯/聚四氟乙烯复合驻极纳米纤维膜的制备及其空气过滤性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [15] 杨卫民. 高分子材料先进制造的微积分思想[J]. 中国塑料, 2010, 24(7): 1-6.

收稿日期: 2018-07-18

修稿日期: 2019-09-30

(上接第 81 页)

参考文献

- [1] 徐征, 赵漫玲, 彭小波, 等. 单分散球形 $\text{CaWO}_4:\text{Re}^{3+}(\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+})$ 红色荧光粉的制备及其发光性能[J]. 光谱学与分析光谱, 2017, 37(5): 1363-1367.
- [2] 何晓燕, 张涛, 王静, 等. $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 白色荧光粉的制备及其发光性能[J]. 化工新型材料, 2017, 45(8): 118-120.
- [3] 郝敏如, 李桂芳, 贺文文. 白光 LED 用红色荧光粉的制备及发光性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(12): 1730-1734.
- [4] 王夏, 何燕, 彭桂花, 等. $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^{+}$ 红色荧光粉空心球的制备和发光性能[J]. 材料研究学报, 2012, 26(6): 615-620.
- [5] 王林香. $\text{Na}^{+}, \text{Li}^{+}, \text{Bi}^{3+}$ 掺杂 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的制备及发光特性[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(1): 25-31.
- [6] 曹静, 王永锋, 李兆. $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的微波合成及性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(10): 109-111.
- [7] 姜国庆, 刘连利, 潘婷婷, 等. 反应时间对 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶形貌及发光性能影响[J]. 化工新型材料, 2017, 45(4): 154-

155, 158.

- [8] 欧阳艳, 张晓蓉, 王静, 等. 微波法合成 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉及其发光性能的研究[J]. 材料导报 B: 研究篇, 2016, 30(5): 33-37.
- [9] 刘运, 温时瑜, 李晋阳, 等. 中空球形 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉体的水热合成及发光性能[J]. 发光学报, 2014, 35(10): 1201-1204.
- [10] Chen Yeqing, Yang Guotao, Luo Jianyi, et al. Surfactant effect on formation of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ crystals with distinguished morphologies in hydrothermal ambient[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016, 16: 3930-3934.
- [11] 高杨, 董默, 于广浩, 等. Dy^{3+} 替位敏化 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光材料及其发光性能[J]. 稀土, 2018, 39(4): 110-118.
- [12] 关荣锋, 孙倩, 李勤勤, 等. $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Li}^{+}$ 红色荧光粉的共沉淀制备与表征[J]. 发光学报, 2013, 34(8): 1000-1005.
- [13] 孟晓燕, 彭思艳, 王学军, 等. $\text{YPO}_4:\text{Ln}^{3+}(\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb})$ 球形荧光粉的合成及其发光性能优化[J]. 光电子·激光, 2018, 29(11): 1187-1193.

收稿日期: 2019-06-27