

静电纺 PA6/PET 复合膜的制备及其空气过滤性能*

李丽^{1,2} 王娇娜^{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 主要研究静电纺纳米/微米纤维复合膜(PA6/PET)的制备及其空气过滤性能, 电纺了几种不同密集度的复合膜, 研究了其对氯化钠粒子在特定条件下的过滤能力, 进行了加载过滤测试, 并通过扫描电子显微镜(SEM)对过滤前后纤维膜的表面形态进行观察. 结果表明, 对于多分散的 NaCl 粒子来说, 过滤材料的过滤效率随着过滤时间的增加而增加. 当增大过滤粒子流量时, 过滤阻力与流量呈现线性增长关系, 但是过滤效率变化不大. 本实验中复合膜的最低过滤效率为 99.990%.

关键词 静电纺丝, 复合膜, 空气过滤, 氯化钠.

随着科学技术和现代化工业的不断发展, 空气过滤材料在环境治理、工业生产以及日常生活中担任着日益重要的角色. 刘庆阳等^[1-2]研究表明, 灰霾天气对空气中羰基化合物浓度具有聚集的趋势, 空气中羰基化合物来源于人类的人为活动, 如汽车尾气排放和化石燃料的不完全燃烧等, 同时室内装修也会增加低分子量羰基化合物浓度. 空气中有害物质的检测和过滤去除成为人们关注的焦点. 空气滤料必须具有将空气中的固体有害物质截留或是吸附等作用, 才能达到净化空气, 保证人类健康的目的. 目前空气过滤材料大体上可以分为纤维过滤材料、复合过滤材料以及功能性过滤材料这几类. 其中纤维过滤材料是目前世界上主要应用的过滤器的原材料. 常用的纤维过滤材料有玻璃纤维、陶瓷纤维、碳纤维以及静电纺纳米纤维等^[3-4].

纳米技术是一种新型技术, 在许多行业具有很大的作用和开发潜力, 静电纺丝技术是目前制备纳米纤维最重要的方法, 静电纺纳米纤维作为一种发展日益成熟的新型纤维材料, 与传统的纤维材料相比具有高比表面积, 直径小, 质量轻, 孔隙率高以及很强的吸附力等优点, 使其具有良好的过滤性能. 静电纺纳米纤维对于颗粒过滤显著的直接拦截效应和惯性冲击效应, 以及很好的空隙内部连通性, 有利于提高纤维膜的过滤效率. 电纺纳米纤维在空气颗粒过滤中的优势, 将逐步取代传统纤维薄膜应用于各种高效空气过滤装置中. 然而, 由于纳米纤维层力学性能较差, 不能够单独做成过滤材料, 需要与基布复合以提高纤维膜的力学性能^[5-6].

本文主要为在 PET 微米静电纺纤维膜上电纺一层 PA6 纳米纤维, 研究其对空气过滤性能的影响. PP 无纺布为基底支撑层, 起到增加力学性能的作用. 在不同条件下电纺了不同 PA6 密集度的复合膜, 利用 SEM 对其纤维表面的形貌进行表征, 并对氯化钠粒子的过滤效率进行加载测量以及在不同流量下的过滤性能变化进行了研究.

1 材料与方法

1.1 实验材料

原料: 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET): 特性粘度: $(0.8 \pm 0.02) \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$, 上海远纺; 聚酰胺 6(PA6): 相对分子质量 $(1.5-2) \times 10^4$, 岳阳巴陵石化化工化纤有限公司.

试剂: 三氟乙酸(TFA): 化学纯, 北京市兴津化工厂; 二氯甲烷(DCM): 分析纯, 北京市通广精细化

2011年12月15日收稿.

* 国家自然科学基金项目(51073005, 21274006); 北京市自然科学基金项目(2112013); 北京市教委科技发展计划重点项目(KZ201010012012); 北京市属高等学校人才强教深化计划(IHLB); 国家973项目(2010CB933501), 北京市科技计划项目(课题)资助(Z111103066611004); 纺织之光青年基金资助.

** 通讯联系人, Tel: 010-64288192; E-mail: congjuli@gmail.com

工公司;甲酸:分析纯,天津市福晨化学试剂厂.

1.2 实验仪器与设备

日本 JSM-6360LV 扫描电子显微镜;TSI8310 自动空气过滤仪;自制静电纺丝机等.

1.3 实验方法

1.3.1 纤维复合膜的制备

将 PET 切片溶解于三氟乙酸和二氯甲烷的混合溶剂中(TFA:DCM=4:1),体积分数为 20%,在室温下搅拌溶解成均一溶液.将配制好的溶液加到静电纺丝注射器中,调整参数,接受距离为 15 cm,加高压至 18 kV,进行纺丝得到 PET 纤维膜.将 PA6 切片溶解在甲酸溶液中(13%,质量比),室温下搅拌均匀,同上方法用静电纺丝机在 PET 纤维膜上电纺一层 PA6,接受距离为 13 cm,电压为 20 kV.控制不同的 PA6 纺丝时间(0、10、20、30、40 min)得到 5 种不同的复合纤维膜(下文中均以 PET、10 min、20 min、30 min、40 min 表示).

1.3.2 SEM 观察纤维膜表面形态

将待测样品用导电胶带黏在样品台上,经喷金处理后放入扫描电镜样品室,在加速电压为 10 kV 的条件下,对纤维膜的表面进行观察.

1.3.3 过滤性能的测试

用 TSI 8130 自控空气过滤仪对不同条件的纤维膜进行了加载 NaCl 的过滤性能测试,测试中氯化钠颗粒的质量平均粒径为 0.2 μm ,计数平均粒径为 0.07 μm .在 85 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (14.2 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) 的流量下对纤维膜进行加载过滤测试,即研究随着过滤时间的增加,纤维膜过滤效率的变化情况.同时在不同的气溶胶流量(32、45、72、85 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)下,测定了纤维膜对氯化钠粒子的过滤情况.测试面积为 100 cm^2 .

2 结果与讨论

2.1 纤维复合膜的主要参数

所用复合膜具有三层结构,其中最底层是 PP 无纺布,起支撑作用,对于粒径小于 0.33 μm 的粒子来说,几乎可以完全通过,不起过滤作用^[7].在无纺布上电纺一层亚微米的 PET 纤维膜,主要性能参数见表 1.复合膜的最上面一层是 PA6 纳米纤维膜,通过控制电纺时间来得到不同密集度的 PA6 纤维,纤维直径在 80—150 nm 之间.

表 1 PET 电纺膜主要性能参数

Table 1 The main performance parameters of PET

参数	面密度/($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	孔隙率/%	纤维平均直径/nm
PET	15—17	89.90	700—900

图 1 是不同 PA6 密集度的复合膜的表面形貌,由图 1 可以看出,随着 PA6 电纺时间的增加,PET 纤维膜表面的一层 PA6 纤维膜明显增多.

2.2 复合膜过滤测试

2.2.1 过滤时间对过滤性能的影响

在加载测量过程中过滤效率会随着过滤时间的增加而增加,但是有一定的波动.如图 2 所示.静电纺纳米纤维膜的过滤效率随着过滤时间的增加而呈现明显的波动增长,这些波动是由于测试仪器本身的不稳定性导致的.图中过滤效率随着加载时间的延长而增加,这是由于 NaCl 粒子具有一定的导电性,在过滤过程中,氯化钠纳米粒子在纤维膜表面覆盖,增加了纤维膜表面的导电性,有助于进一步吸附氯化钠粒子.

2.2.2 过滤粒子流量对过滤性能的影响

研究了随着过滤粒子流量的增加,PA6 纺丝时间为 10、20、30 min 以及 40 min 纤维复合膜的初始过滤效率和过滤压降的变化情况,如图 3 所示.

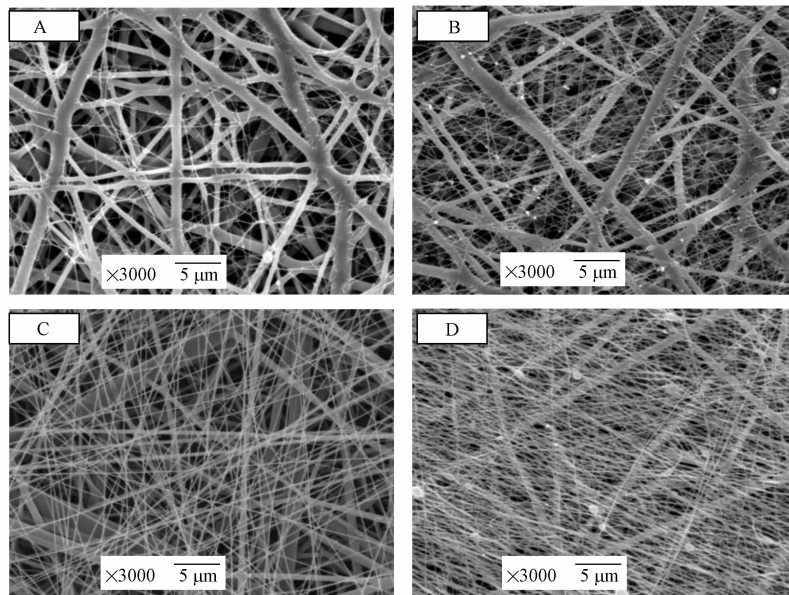


图 1 不同 PA6 密集度复合膜的 SEM 表面形貌图
(A、B、C、D 分别代表 PA6 纺丝时间为 10 min、20 min、30 min、40 min)
Fig. 1 SEM images of different PA6 density on composite membranes

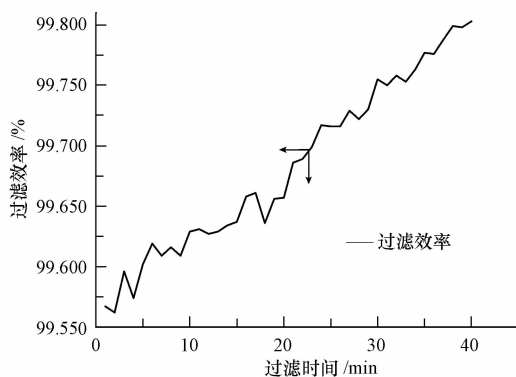


图 2 纤维膜过滤效率随时间的变化曲线
Fig. 2 Time dependence of filtration efficiency and press drop of the composite membrane

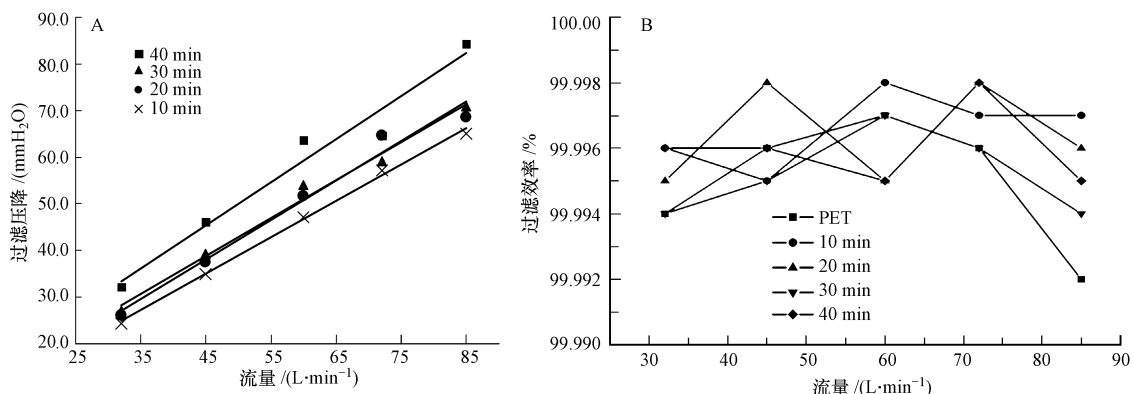


图 3 复合膜过滤阻力(A)和过滤效率(B)随流量的变化曲线
Fig. 3 The relation between the pressure drop (A) and the filtration efficiency (B) and particle velocity of the membranes

对于同一种纤维膜,在一定的流量范围内,过滤速率与过滤阻力间几乎呈线性关系^[8-9].图 3A 是随着过滤粒子流量的增加,过滤阻力的变化情况,图中显示随着过滤流量的增加,过滤压降呈正比线性增

加. 过滤压降随着过滤流量增加的原因是, 流量加大时, 纤维膜的过滤能力下降, 而单位时间内需过滤的粒子数增多, 过滤面积不变同时粒子流速加快, 所以氯化钠粒子在纤维膜表面的堆积量增加, 导致阻力变大. 由于实验误差, 实验数据点出现一定的波动. 由图 3A 可以看出, 当气溶胶流量一定时, 在所测试的 4 种试样中, 过滤压降随着表层 PA6 电纺时间的延长而增加, 40 min 的复合膜试样过滤阻力最大, 而 10 min 的试样过滤阻力最小. 这也说明了在纤维膜 PET 上电纺 PA6 纤维时, PA6 纤维膜的密集度越大, 氯化钠粒子越难通过纤维膜, 导致在过滤过程中所受的阻力也越大. 此外, 由图 3A 可以看出 30 min 和 20 min 的样品过滤阻力出现一定程度的重合, 这是由于实验误差以及操作误差导致的.

图 3B 是本实验所制得的 5 种试样的过滤效率随流量的变化曲线. 对于过滤氯化钠粒子而言, 本实验制备的复合空气过滤膜, 过滤效率随过滤流量的变化不是很明显, 且对于不同 PA6 密集度的纤维复合膜, 由于各种膜过滤效率相对较大(均高于 99.99%), 过滤效率随着表面 PA6 密集度的增加没有呈现规律性的变化. 图中纤维膜的过滤效率随着粒子流量的增加呈现出波动的变化. 没有出现明显的规律^[9]. 这可能是由于测试机器的不稳定性以及纤维膜之间本身存在误差决定的. 虽然图中各复合膜的过滤效率波动较大, 但是即使是在 $85 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氯化钠粒子流量下, 过滤效率仍然大于 99.990%.

图 4A 是 20 min 纤维膜加载 NaCl 后的 SEM 图. 由图 4 可以看出, NaCl 粒子在纤维表面堆积, 最后形成滤饼层, 从而使过滤效率升高, 但是同时过滤压降也会随之增加^[10]. 图 4B 是纤维膜测定初始效率后的表面形貌图, 由于上面堆积的氯化钠粒子较少, 可以清楚地看到氯化钠粒子沉积在纤维的表面, 被纤维阻挡, 后沉积的颗粒除了被纤维阻挡外还可以被先前捕捉到的颗粒物阻拦. 于是, 纤维表面的颗粒以“树枝”状结构松散地堆积, 纤维是“干”, 氯化钠颗粒是“枝”, 颗粒物越多, 在纤维上能形成的枝状结构也就越多^[11-12]. 因此随着过滤时间的增加, 氯化钠颗粒物在纤维表面沉积也越多, 所以过滤效率也越高^[13].

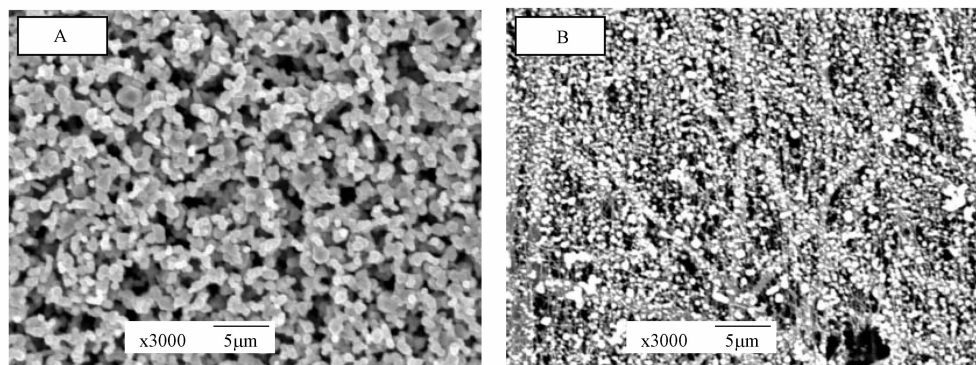


图 4 过滤氯化钠粒子后纤维膜的表面形貌图

(A 为 20 min 纤维膜加载过滤后的表面 SEM 图, B 为 20 min 纤维膜测定初始过滤效率后的 SEM 表面图)

Fig. 4 SEM image of the composite membranes after sodium chloride filtration

3 结论

本文制备的静电纺微/纳米纤维复合膜, 对 NaCl 粒子的过滤效率较高, 且过滤效率随着加载时间的增加而增加. 即使在 $85 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流量下, 所制备的纤维复合膜对多分散的氯化钠粒子的初始过滤效率仍可大于 99.990%. 同时通过实验证明增加静电纺 PET 表面 PA6 纤维的密集度可以明显增加复合膜的过滤效率, 但同时会导致过滤阻力的升高. 当增加氯化钠流量时, 过滤压降随流量基本呈现线性增长的关系.

参 考 文 献

- [1] 刘庆阳, 蒲科, 刘艳菊, 等. 灰霾天气对北京市三环空气中羰基化合物浓度和来源的影响[J]. 环境化学, 2010, 29(2): 333-334
- [2] 刘庆阳, 刘艳菊, 王欣欣, 等. 北京市西城区居民室内空气低分子量羰基化合物污染调查[J]. 环境化学, 2011, 30(7): 1280-1283
- [3] 贾哲昆, 杨银英, 王进美. 纳米技术在空气过滤材料中的应用与研究[J]. 河北纺织, 2010, 1: 28-31

- [4] 高晓艳,潘志娟. 静电纺纤维/非织造布复合过滤材料的结构性能与模拟[D]. 兰州:兰州大学硕士学位论文,2009
- [5] 康卫民,程博闻,庄旭品,等. 静电纺纳米级纤维复合膜及其过滤性能[J]. 纺织学报,2006,10,27(10):6-13
- [6] 王兴雪,王海涛,钟伟,等. 静电纺纳米纤维的方法与应用现状[J]. 非织造布,2007,15(2):14-20
- [7] Petrik S, Maly M, Rubacek L, et al. The tiny layers that add great value to nonwovens cope[J]. International Nonwovens Symposium, 2009, 6:3-8
- [8] Ahn Y C, Park S K, Kim G T, et al. Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers[J]. Current Applied Physics, 2006, (6):1030-1035
- [9] Albert Podgórski, Anna Bafiazy, Leon Gradoń. Application of nanofibers to improve the filtration efficiency of the most penetrating aerosol particles in fibrous filters[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61:6804 -6815
- [10] 覃小红,赵从涛,杨恩龙,等. 静电纺丝中基布的静电性能对纺丝的影响研究[J]. 产业用纺织品,2007, (10):21-26
- [11] Schaefer J W, McDonald B, Gogins M. Nanofibers in Aerosol Filtration//Nanotechnology for the Soldier System Conference[C]. Cambridge: MA, 1998
- [12] 罗国华,梁云,郑焱嵩,等. 纤维材料过滤理论的研究进展[J]. 过滤与分离,2006,16(4):20-24
- [13] Jing Wang, Seong Chan Kim, David Y H Pui. Investigation of the figure of merit for filters with a single nanofiber layer on a substrate[J]. Aerosol Science, 2008, 39 :323-334

Preparation of electrospun PA6/PET composite membranes and their air filtration properties

LI Li^{1,2} WANG Jiaona^{1,2} LI Congju^{1,2*}

(1 College of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing, 100029, China;

2 Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment, Beijing, 100029, China)

ABSTRACT

In this study, we investigate the preparation of electrospun filters composed of a layer of nanofibers on a substrate made of micrometer fibers and their air filtration performance. Four different samples were prepared, and the filtration performance of electrospun filters was evaluated by measuring the penetration of monodisperse NaCl nanoparticles through the filters. Scanning electron microscope (SEM) was used to observe the differences of the surface of the fiber membranes before and after filtration. The results show that, the efficiency of the filters increased with the filtration time of the monodisperse NaCl nanoparticles. The pressure drop increased linearly with filtration velocity, but the efficiency of the filters did not change. The lowest efficiency of the composite filters is 99.990%.

Keywords: electrospinning, composite membrane, air filtration, NaCl.