

文章编号 :0253-9721(2006)10-0006-04

静电纺纳米级纤维复合膜及其过滤性能

康卫民^{1,2},程博闻¹,庄旭品^{1,2},丁长坤¹

(1.天津工业大学 改性与功能纤维天津市重点实验室,天津 300160;

2.天津工业大学 纺织学院,天津 300160)

摘 要 采用 1,2-二氯乙烷和三氟乙酸共混物为溶剂(质量比 2:1),在室温下配制了质量分数为 13% 的聚己二酸己二醇酯纺丝液,通过静电纺制备了直径范围在 80~500 nm 之间的聚己二酸己二醇酯纳米级纤维和驻极体熔喷非织造布与纳米级纤维复合膜,借助扫描电子显微镜观察了纳米级纤维表面形貌结构,此外还探讨了驻极体熔喷非织造布与纳米级纤维复合膜的过滤性能。结果表明,在气流速度为 2.83 L/min 时,该复合膜对粒径为 0.3 μm 粉尘的过滤效率高达 99.9%。

关键词 静电纺;聚己二酸己二醇酯;纳米级纤维;过滤效率

中图分类号:TQ340.64 文献标识码:A

Electrospun nano-fiber composite membrane and its filtration properties

KANG Wei-min^{1,2},CHENG Bo-wen¹,ZHUANG Xu-pin^{1,2},DING Chang-kun¹

(1. Tianjin Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fiber, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China;

2. School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract Spinning solution of poly(hexamethylene adipate)(13%) was prepared using 2:1 (w/w) mixture of 1,2-dichloroethane and trifluoroacetic acid as solvent at room temperature. Poly(hexamethylene adipate) was electrospun into nano-fiber whose diameter in the range of 80~500 nm, and the nano-fiber composite membrane with electret melt-blowing nonwovens was also presented. The morphology of the nano-fiber was investigated by SEM, and the filtration property of the nano-fiber composite membrane with electret melt-blowing nonwovens was examined. The results showed that the filtration efficiency of nano-fiber composite membrane with electret melt-blowing nonwovens to the particles diameter about 0.3 μm at a flow rate of 2.83 L/min reaches 99.9%.

Key words electrospinning; poly(hexamethylene adipate); nano-fiber; filtration efficiency

静电纺丝是目前制造纳米级纤维的基本方法,它所纺制的纤维直径范围在 10 nm~10 μm 之间^[1]。静电纺丝过程是带电聚合物溶液或熔体在电场力的作用下流动变形,当电场力足够大时,聚合物液滴可克服表面张力形成喷射细流,喷射细流在外加电场中发生不稳定运动如“鞭动”并分裂,同时溶剂挥发或熔体固化形成超细纤维。之后纤维落在接收装置上,形成了非织造布。目前世界上已有几十种聚合物成功进行了静电纺丝加工^[2,3],所涉及的有传统化学纤维,也有高性能和液晶高分子、弹性体、生物大

分子和导电高分子等,如 DNA、胶原、丝蛋白^[4]等天然高分子以及聚对苯二甲酸乙二酯^[5]、聚氧乙烯^[6]、聚乙烯醇^[7]、聚对苯二甲酰对苯二胺、聚丙烯腈、聚氨酯、聚乳酸^[8]、聚己内酯^[9]、聚酰亚胺、聚苯胺等合成高分子。

由静电纺超细纤维构成的非织造布具有纤维细度极小的特点和良好的电荷保持能力,使其表面能和活性增大,有很强的阻隔性和静电吸附力,是一种优良的驻极体过滤材料^[10]。但由于受静电纺丝条件所限,所纺纤维强度较低,目前还很难单独将它作

收稿日期:2005-12-09 修回日期:2006-04-26

基金项目:中国石化集团资助项目(202026)

作者简介:康卫民(1979-),男,博士生。主要研究方向为功能高分子、非织造布等。

为过滤材料使用。本文主要采用1,2-二氯乙烷和三氟乙酸共混物为溶剂,通过静电纺丝法在室温下纺制出了直径在80~500 nm之间的聚己二酸己二醇酯纳米级纤维,并将其与自行研制的驻极体熔喷非织造布复合,制得一种高效的新型纳米级纤维复合膜过滤材料。

1 实验部分

1.1 原料及设备

聚己二酸己二醇酯,日本进口;1,2-二氯乙烷,分析纯,天津市博迪化工有限公司;三氟乙酸,分析纯,天津市科锐思精细化工有限公司;驻极体聚丙烯熔喷非织造布,自制;78 WH1 恒温磁力搅拌器,杭州仪表电机厂;静电纺丝机,自制。

1.2 纺丝液的制备

在室温下用磁力搅拌器搅拌,将聚己二酸己二醇酯溶解在1,2-二氯乙烷和三氟乙酸共混溶剂(质量比2:1)中,得到质量分数为13%的透明纺丝液,溶解时间1 h左右,经放置脱泡后即可用于纺丝。

1.3 纳米级纤维的纺制

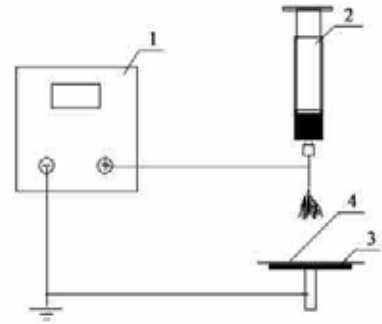
纺丝液质量分数为13%和溶液流量为2 mL/h保持不变,通过改变电压和接收距离进行静电纺丝,得到几组聚己二酸己二醇酯纳米级纤维非织造布。

1.4 驻极体熔喷非织造布及复合膜制备

将聚丙烯切片在螺杆挤压机中熔融挤出,通过高温高速气流喷吹,在成网网帘上形成纤网,然后对纤网进行电晕放电驻极,制得驻极体熔喷非织造布,其中驻极电压-5~-10 kV,驻极间距1~2 cm。在纺丝液质量分数为13%、溶液流量为2 mL/h,电压为22 kV和接收距离为23 cm时进行静电纺丝,得到聚己二酸己二醇酯纳米级纤维,直接将纳米级纤维喷洒在驻极体熔喷非织造布上,制得驻极体熔喷非织造布与纳米级纤维复合膜。纺丝装置如图1所示。

1.5 性能测试

采用FEI公司生产的QUANTA 200型扫描电子显微镜观察纳米级纤维非织造布的表面形态结构。采用温州市大荣纺织仪器有限公司生产的YG(B)141D型数字式织物厚度仪对非织造布厚度进行测试。采用宁波纺织仪器厂生产的YG461型织物中



1—高压电源;2—注射器;3—接收装置;

4—驻极体熔喷非织造布

图1 静电纺丝装置图

压透气量仪对非织造布透气性进行测试。采用苏州市洁净技术研究所生产的CLF-03A型激光尘埃粒子计数器对空气中不同粒径粉尘粒子的过滤性能进行测试,流量2.83 L/min。

2 结果与讨论

2.1 纳米级纤维膜的表面形态结构

图2为聚己二酸己二醇酯纳米级纤维膜扫描电镜照片。

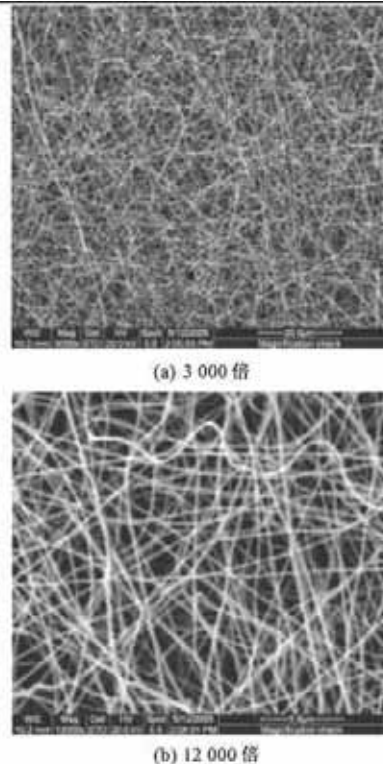


图2 聚己二酸己二醇酯纳米级纤维膜扫描电镜照片

从图2看出:聚己二酸己二醇酯纳米级纤维表面结构比较光滑,无明显缺陷,即无珠丝和条带等现

象;而且纳米级纤维膜具有较高的孔隙率,使其透气性优良,过滤阻力低,比较适合应用于过滤材料。

2.2 电压对纤维直径的影响

当纺丝液质量分数为13%,喷丝头与收集板间距离(即接收距离)为23 cm,喷丝孔孔径为0.8 mm,电压在17~26 kV间变化时,电压与纤维直径之间的关系曲线如图3所示。可以看出,电压的提高有利于纤维细度的降低。因为随着电压的增大,高分子溶液的喷射细流会产生更大的表面电荷密度,因而静电斥力增大,液滴的分裂能力相应增强;另外,在接收距离不变的情况下,电压增大会使电场强度相应增加,从而使射流获得更大的电场力,加速度就越大,导致射流及形成的纤维有更大的拉伸应力及更大的拉伸应变速率。

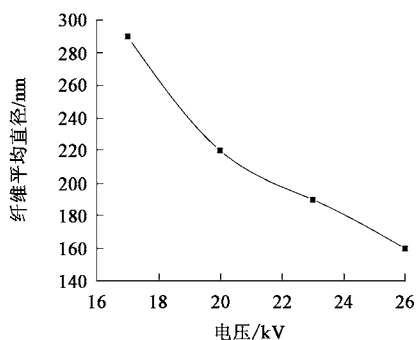


图3 电压与纤维直径关系曲线

2.3 接收距离对纤维直径的影响

当纺丝液质量分数为13%,电压为22 kV,喷丝孔孔径为0.8 mm,接收距离在17~26 cm间变化时,接收距离与纤维直径之间的关系曲线如图4所示。

由图4可知,在17~26 cm之间,随着接收距离的增加,纤维直径也减小。接收距离的增大虽然使

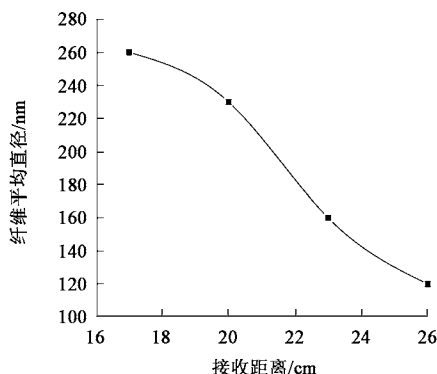


图4 接收距离与纤维直径关系曲线

电场的场强有一定降低,但高静电压下,并不足以引起较大变化。这样,接收距离的增大拉长了喷射距离,在一定程度上提高了喷射流的细化、分裂效果。

2.4 熔喷非织造布与纳米级纤维复合膜性能

表1列出了3种过滤材料的主要性能,可以看出,熔喷非织造布覆膜后其透气性能有所下降,但过滤效率大幅提高,未驻极熔喷非织造布对1 μm以下粒子的过滤效率很低,还不到50%,驻极熔喷非织造布过滤效率约达90%,而覆上纳米级纤维膜后,对0.3 μm左右的粒子过滤效率高达99.9%。这是因为未驻极熔喷非织造布过滤机理主要依靠直接拦截、布朗扩散、惯性碰撞和重力沉积等机械阻挡作用,而驻极熔喷非织造布由于驻极而产生的静电效应大大提高了其过滤性能;在驻极体熔喷非织造布覆上纳米级纤维膜,由于纤维细度极小导致其表面能和活性增大,有很强的阻隔性,同时由于静电纺丝过程中使纳米级纤维带上电荷,静电吸附力进一步增强,从而使得其过滤效率大大提高。

表1 过滤材料性能比较

样品	面密度/ (g·m ⁻²)	厚度/ mm	透气性/ (L·m ⁻² ·s ⁻¹)	过滤效率/%		
				0.3 μm	0.5 μm	1 μm
未驻极熔喷非织造布	30	0.72	475	32.65	39.82	48.36
驻极熔喷非织造布	30	0.73	486	81.90	86.35	92.15
驻极体熔喷非织造布与纳米级纤维复合膜	32	0.75	328	99.99	100	100

3 结论

1) 采用静电纺丝法,保持溶液流量为2 mL/h和喷丝孔孔径为0.8 mm,当电压在17~26 kV、接收距离在17~26 cm范围内变化时,可以纺制直径范围为80~500 nm的聚己二酸己二醇酯纳米级纤维。

2) 静电纺丝工艺参数的变化对聚己二酸己二醇酯纳米级纤维的直径有很大影响,纺丝电压升高、接收距离增大均可使纤维的直径变细。

3) 驻极熔喷非织造布覆纳米级纤维膜后,透气性有所下降,但其过滤效率显著提高,对0.3 μm左右的粒子过滤效率高达99.9%,可用作高效精密过滤材料,具有良好的应用前景。

FZXB

(下转第13页)

(上接第 8 页)

参考文献:

- [1] Reneker D H, Chun I. Nanometre diameter fibres of polymer produced by electrospinning [J]. Nanotechnology , 1996 , (7) : 216 - 223 .
- [2] Formhals A. Process and apparatus for preparing artificial threads [P]. US Patent ,1975 504 , 1934 .
- [3] Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, et al . A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites[J] . Composites Science and Technology , 2003 , 63 : 2223 - 2253 .
- [4] Won H P, Lim J, Dong I Y, et al . Effect of chitosan on morphology and conformation of electrospun silk fibroin nanofibers[J]. Polymer , 2004 ,45 : 7151 - 7157 .
- [5] Ma Z W, Kotaki M, Yong T, et al . Surface engineering of electrospun polyethylene terephthalate (PET) nanofibers towards development of a new material for blood vessel engineering[J]. Biomaterials , 2005 ,26 :252 - 2536 .
- [6] Deitzel J M, Kleinmeyer J D, Hirvonen J K. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers [J]. Polymer , 2001 ,42 :8163 - 8170 .
- [7] Koski A, Yim K, Shivkumar S. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning [J]. Materials Letters , 2004 , 58 : 493 - 497 .
- [8] Kim K, Yu M K, Zong X H, et al . Control of degradation rate and hydrophilicity in electrospun non-woven poly(d,l-lactide) nanofiber scaffolds for biomedical application[J]. Biomaterials , 2003 ,24 :4977 - 4985 .
- [9] Reneker D H, Kataphinan W, Theron A, et al . Nanofiber garlands of polycaprolactone by electrospinning [J]. Polymer , 2002 ,43 :6785 - 6794 .
- [10] Tsai P P, Schreuder-Gibson H, Gibson P. Different electrostatic methods for making electret filters[J]. Journal of Electrostatics , 2002 ,54 :333 - 341 .