

溶剂溶胀对聚丙烯熔喷非织造布过滤性能的影响*

肖慧明¹ 陈钢进¹ 张树文²

1. 杭州电子科技大学材料物理研究所 杭州 310018

2. 浙江朝晖过滤技术股份有限公司 桐乡 314511

摘要 通过跟踪测试表面电位和过滤效率,研究了聚丙烯熔喷非织造布驻极体空气过滤材料经不同溶剂浸泡后过滤性能的变化及其与驻极体电场的相关性.结果表明:聚丙烯熔喷非织造布的高过滤效率主要源于驻极体电场产生的静电效应,而过滤阻力的大小则由其本身的结构所决定;驻极体电场的稳定性依赖于溶剂的溶胀作用.根据 Flory-Huggins 的溶剂溶胀理论探讨了溶剂浸泡对材料电荷存储能力和过滤效率的影响规律.

关键词 有机高分子材料, 溶剂溶胀作用, 过滤性能, 驻极体空气过滤材料, 聚丙烯熔喷非织造布

分类号 TB324

文章编号 1005-3093(2009)05-0513-05

Influence of solvent swelling effect on filtration efficiency of melt-blown polypropylene electret nonwoven web used as air filter

XIAO Huiming¹ CHEN Gangjin^{1**} ZHANG Shuwen²

1. Institute of Materials Physics, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018

2. Zhejiang Zhaohui Filter Technology Co. Ltd, Tongxiang, 314511

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.90406024 and Special Foundation for Science and Technology of Zhejiang Province No.2007C11155.

Manuscript received March 13, 2009; in revised form April 22, 2009.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0571)86878541, E-mail:cgjin@hdu.edu.cn

ABSTRACT The correlation between filtration efficiency and electret charge is investigated by means of measuring surface potential and filtration efficiency after solvent soakage in this paper. It is confirmed that the high filtration efficiency of melt-blown polypropylene nonwoven web is mainly originated from electret electrostatic effect and the filter resistance is determined by the fiber structure of nonwoven web. The stability of electret electrostatic field depends on solvent swelling effect on melt-blown polypropylene nonwoven web. Impact of solvent soakage on charge storage stability and filtration efficiency is thoroughly discussed according to the Flory-Huggins solvent swelling theory.

KEY WORDS organic polymer materials, solvent swelling effect, filtration efficiency, electret air filter material, melt-blown polypropylene nonwoven web

以聚丙烯熔喷非织造布为代表的驻极体空气过滤材料除了通过一般的惯性沉积、重力沉积、布朗扩散等机械阻挡作用对气体中流动粉尘进行拦截外,由于其纤维上存在着几百伏乃至上千伏电压的静电场,还可通过静电吸附作用实现空气净化目的^[1,2]. 此类材料具有低流阻、高效率、除尘灭菌多功能及对亚

微米级粒子突出的捕获能力,在医疗设施洁净、制药工业和生物制品洁净、高新科技产业洁净及旅馆酒店、家庭和公共场所洁净等方面的应用上具有独特的优势,越来越受到人们的关注^[3].

但是,驻极体空气过滤器所具有的高过滤效率在很大程度上依赖其所带的电荷^[4].当滤材暴露于特殊环境中时,例如潮湿的气氛或油雾等,其中的电荷会不同程度地衰减,致使过滤性能下降^[5].因此,过滤材料在应用过程中抗特殊环境的能力尤其是驻极体电荷稳定性是决定其能否实际应用的关键^[6,7]. 国际标准化组织 (ISO) 在其一般过滤器标准草案中

* 国家自然科学基金重大专项 90406024 和浙江省重大科技专项 2007C11155 资助项目.

2009 年 3 月 13 日收到初稿; 2009 年 4 月 22 日收到修改稿.

本文联系人: 陈钢进, 教授

明确提出,将异丙醇浸泡试验(IPA试验)列为规范性内容^[8,9].欧洲标准EN779中规定,产品报告中除给出正常情况下的过滤效率外,还要给出过滤器经IPA处理静电全部消除后的效率^[10].但是目前对过滤介质与材料相互作用的机理及其对带电性能影响的本质,仍不能给出一致的看法^[11].

针对上述问题,本文通过表面电位和过滤效率的跟踪测试,研究聚丙烯熔喷非织造布驻极体空气过滤材料经不同溶剂浸泡后过滤性能的变化及其与驻极体电场的相关性,借助扫描电镜和X射线衍射实验结果分析材料的微结构特征,并根据聚合物与溶剂相互作用的Flory-Huggins溶胀理论对结果进行解释.

1 实验方法

实验用原料聚丙烯熔喷非织造布驻极体空气过滤材料(样品1)来自浙江朝晖过滤技术股份有限公司,国内外对比试验材料(样品2和3)为市购产品.

采用EST201非接触式真空静电电位测量仪测试材料带电性能;在自行设计的试验台上用计数法测试过滤效率和过滤阻力,气溶胶为KCl,试验风速为5.3 cm/s,测试粒径为0.3–0.5 μm;用GDYW-4590型过滤效率测试仪进行油雾法测试,气溶胶为透平油.浸泡试验所用溶剂分别为水、甲醛、乙醇、异丙醇和丙酮,其中水为去离子水,其它溶剂等级均为分析纯.试验方法依据空气过滤器欧洲标准EN779:2002,具体过程:先测定截面为20 cm×80 cm的条状样品的初始效率、阻力和表面电位,然后将样品在溶剂中浸泡1 h后在常温自然条件下晾晒24 h,再次测定效率、阻力和表面电位.每种溶剂浸泡的样品同时测试4个点,取测量平均值.为保证样品性能的一致性,不同溶剂测试的样品取自同一批次.

用Hitachi S-4700 II型场发射扫描电子显微镜和TRL X'TRA型X射线粉末衍射仪进行材料的微

结构分析.

2 结果与讨论

2.1 溶剂浸泡对过滤效率的影响

由图1可见,溶剂浸泡后样品1(克重为 $4.0 \times 10^{-2} \text{kg/m}^2$)的过滤效率呈现不同程度的下降.用水浸泡时过滤效率基本不变,甲醛和乙醇浸泡时下降较少,而用异丙醇或丙酮浸泡时过滤效率几乎下降一半.为考察测试方法对过滤效率的影响,作为对比,图1b列出了采用油雾法测试的克重为 $4.0 \times 10^{-2} \text{kg/m}^2$ 的样品1在溶剂浸泡前后过滤效率的变化.结果显示其变化规律与计数法测试的相同.

比较图1a和图1b的结果,用两种方法测试的不同溶剂浸泡对过滤效率的影响规律完全相同,只是用油雾法测试的过滤效率初始值要比计数法低约10%–15%.其原因可能与测试机理不同有关^[2].计数法用的气溶胶是KCl,气溶胶粒子为带电的离子,除一般过滤机理外,驻极体过滤材料所产生的静电场直接与带电的气溶胶粒子发生静电吸附作用,过滤效率得到了提高.而油雾法测试时气溶胶为透平油,气溶胶粒子本身不带电,它们通过驻极体滤材时,与驻极体滤材之间无直接的静电吸附作用,而是受驻极体电场的影响发生极化后再产生静电吸附作用,因此,测试结果比计数法略低.

为了进一步证实溶剂浸泡对材料过滤效率的影响规律,表1、表2列出了克重为 $4.0 \times 10^{-2} \text{kg/m}^2$ 的聚丙烯熔喷非织造布驻极体空气过滤材料样品1、2和3经各种溶剂浸泡前后过滤效率的变化,其中表1为计数法测试结果,表2为油雾法测试结果.结果表明,虽然浸泡前后过滤效率的下降程度有一些差异,但是用油雾法和计数法测试的结果都呈现同样的规律,即水浸泡过滤效率基本没有变化;甲醛和乙醇浸泡变化较少;而异丙醇和丙酮浸泡时变化较大,但两者衰减幅度相差不大.

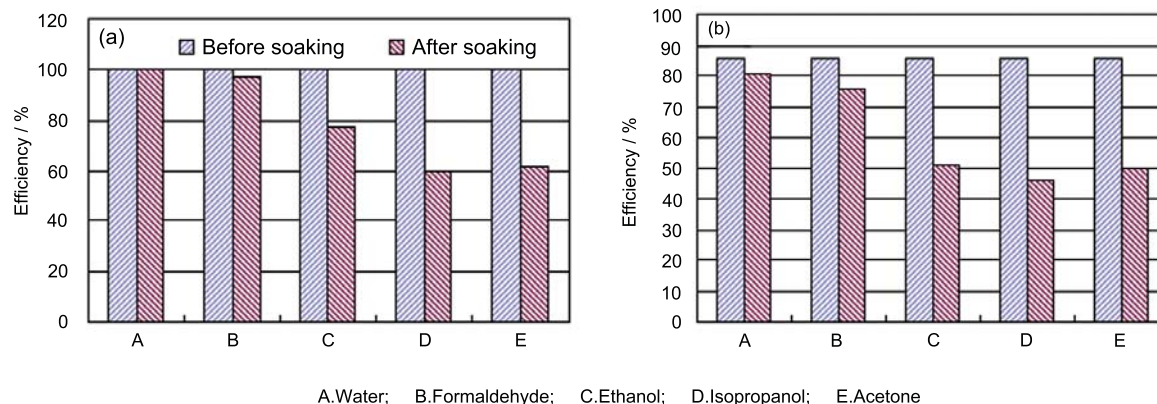


图1 溶剂浸泡前后的过滤效率

Fig.1 Effect of solvent soakage on the filtration efficiency, (a) partical count method; (b) oil fog method

2.2 溶剂浸泡对过滤阻力的影响

样品 1 在溶剂浸泡前后过滤阻力的变化结果列于表 3. 表 3 表明, 无论采用极性溶剂还是非极性溶剂, 浸泡对材料过滤阻力的影响都很小.

目前一般用达西 (Darcy) 定律研究过滤材料的阻力^[12]. 根据该定律, 过滤材料的阻力与其所具有的体积、密度、厚度、纤维细度、纤维排列方式等结构因素及过滤速率和流体动力学黏度等有关. 因此由表 3 中溶剂浸泡对材料过滤阻力影响很小的结果可得出结论: 溶剂浸泡并没有显著改变纤维的表观结构. 显然, 过滤效率的降低不是阻力的变化引起的.

2.3 溶剂浸泡过程的热力学分析

溶剂浸泡是溶剂分子与聚丙烯分子之间的相互作用过程. 本文试验中所用的水、甲醛、乙醇、异丙醇和丙酮等都不是聚丙烯的优良溶剂, 它们对聚丙烯材料的作用仅仅是通过扩散渗透到聚合物中, 使聚丙烯滤材发生溶胀. 其溶胀作用强弱可根据 Flory-Huggins 理论中的溶度参数近似原则给以说明^[13,14].

在聚合物与溶剂混合过程中能量的变化为

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (1)$$

其中 ΔG_m 为混合过程的 Gibbs 函数变, ΔH_m 为混合过程的焓变, ΔS_m 为混合过程的熵变. 根据热力学原理, 为了使混合过程自发进行, 必须满足条件 $\Delta G_m < 0$. 由于混合过程的 ΔS_m 大于零, 因此为了使 $\Delta G_m < 0$, ΔH_m 越小越好. 而

$$\Delta H_m = V_m \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

式中下标 1 表示聚合物, 下标 2 表示溶剂, V_m 为总体积, ϕ 为体积分数, δ 为溶度参数. 由式 (2) 可见, 聚合物与溶剂混合时其混合焓 ΔH_m 恒大于零, 而聚合物与溶剂的溶度参数 δ 越接近, ΔH_m 越小. 本试验涉及的有关物质的溶度参数列于表 4^[15]. 由表 4 可见, 聚丙烯与溶剂之间溶度参数差的绝对值 $|\delta_1 - \delta_2|$ 按照水、甲醛、乙醇、异丙醇和丙酮的顺序逐渐减小, 因而 ΔH_m 逐渐减少. 由式 (1), ΔG_m 负值逐渐增加, 溶剂

表 1 溶剂浸泡前后样品 ($4.0 \times 10^{-2} \text{kg/m}^2$) 过滤效率的变化 * (计数法)

Table 1 Difference of filtration efficiency measured by partical count method before and after solvent soakage for sample of $4.0 \times 10^{-2} \text{kg/m}^2$

Solvent	Water	Formaldehyde	Ethanol	Isopropanol	Acetone
Sample 1	0.1	3.0	22.5	40.1	38.8
Sample 2	-0.1	0.5	8.1	37.2	36.1
Sample 3	0.2	0.8	4.8	35.6	29.8

* 表中所列数据为浸泡前过滤效率 - 浸泡后过滤效率, 表 2 同

表 2 溶剂浸泡前后样品 ($4.0 \times 10^{-2} \text{kg/m}^2$) 过滤效率的变化 (油雾法)

Table 2 Difference of filtration efficiency measured by oil fog method before and after solvent soakage for sample of $4.0 \times 10^{-2} \text{kg/m}^2$

Solvent	Water	Formaldehyde	Ethanol	Isopropanol	Acetone
Sample 1	4.6	9.8	34.3	39.6	35.8
Sample 2	1.5	-2.1	39.7	41.0	38.0
Sample 3	2.3	0.3	30.3	39.3	34.6

表 3 溶剂浸泡对过滤阻力的影响

Table 3 Effect of solvent soakage on filtration resistance (P/Pa)

Solvent	Sample of $2.0 \times 10^{-2} \text{kg/m}^2$			Sample of $4.0 \times 10^{-2} \text{kg/m}^2$		
	before soaking	after soaking	difference	before soaking	after soaking	difference
Water	17.5	17.5	0	31.5	33.2	-1.7
Formaldehyde	17.5	17.0	0.5	31.5	28.5	3.0
Ethanol	17.5	16.8	0.7	31.5	32.2	-0.7
Isopropanol	17.5	16.7	0.8	31.5	27.0	4.5
Acetone	17.5	17.5	0.0	31.5	33.5	-2.0

表 4 相关物质的溶度参数

Table 4 Solubility parameter of correlated materials ($\delta/\text{J}^{1/2}\cdot\text{cm}^{-3/2}$)

Materials	Polypropylene	Water	Formaldehyde	Ethanol	Isopropanol	Acetone
δ	18.1	41.9	32.2	31.6	28.9	26.3
$ \delta_1 - \delta_2 $	0	23.8	14.1	13.5	10.8	8.2

表 5 注极前后样品 1 的过滤效率对比

Table 5 Comparison of filtration efficiency for charging and non-charging sample

	Sample of $2.0 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$		Sample of $4.0 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$	
	partical count	oil fog method	partical count	oil fog method
	method		method	
Charging	89.35	62.33	98.52	74.80
Non-charging	19.38	13.60	34.24	27.83

表 6 溶剂浸泡后样品 1 的表面电位平均值

Table 6 Effect of solvent soakage on surface potential (U/V)

Solvent	Non-soaking	Water	Formaldehyde	Ethanol	Isopropanol	Acetone
Surface potential	-96.2	-91.6	-99.3	-37.2	-10.6	-1.6

分子渗透到聚丙烯分子链内部的趋势增加,与聚丙烯分子之间的相互作用逐渐增强,使聚丙烯分子溶胀程度增加.因此可以认为,溶剂浸泡对过滤效率的影响主要是溶剂通过扩散作用渗透到聚合物中,从而使聚合物发生溶胀而引起的.

2.4 过滤性能与驻极体电场的相关性

为了说明聚丙烯熔喷非织造布过滤效率与驻极体电场的相关性,表 5 列出了样品 1 在注极和不注极时过滤效率的测定值.结果表明,在其它因素相同的情况下,注极使材料的过滤效率得到了大幅度提高,计数效率提高了近 70%,油雾效率提高了近 50%.另外,与油雾法相比,注极产品计数法的过滤效率高约 25%,而非注极产品只相差不到 7%.这一结果充分说明了聚丙烯熔喷非织造布的高过滤效率对材料所带驻极体电荷的依赖性.

为进一步验证驻极体电场对过滤效率的影响,跟踪测试了样品 1 的表面电位(表 6).为了消除因熔喷非织造布表面的不平整性所造成的误差,取每个样品 16 个测量点的平均值.由表 6 可见,水和甲醛浸泡对材料带电性影响很小;异丙醇和丙酮的浸泡影响较大,尤其是丙酮,浸泡 1 h 后材料中所带电荷几乎完全被消除.这一结果与前所述的溶剂浸泡前后材料过滤效率的变化规律一致.这表明,溶剂浸泡后聚丙烯熔喷非织造布过滤材料过滤效率的变化与材料中驻极体电场的变化密切相关^[16].

2.5 溶剂溶胀作用对材料过滤性能影响的机理分析

从图 2 可见,各衍射峰的 2θ 角分别为 14.16° 、

16.88° 、 18.44° 和 21.76° ,与聚丙烯 α 晶型的 (110)、(040)、(130) 和 (111) 晶面对应.样品的结晶度为 29.62%.不同溶剂浸泡前后的 XRD 衍射峰位置和峰形完全相同(为避免重复文中未列出),表明溶剂浸泡前后材料的晶相结构没有发生改变.

图 3 为聚丙烯熔喷非织造布样品不同放大倍数时的 SEM 图.图 3 表明,聚丙烯熔喷非织造布由直径为 $0.8\text{--}3.2 \mu\text{m}$ 粗细不等的纤维构成,纤维表面粗糙,界面明显.

驻极体空间电荷的捕获可以在三种结构层次上发生^[17]:第一,电荷被捕获在分子结构的特殊位置如强的极性键或聚合物链段中;第二,电荷束缚在相邻分子间的原子基团内,由这些基团的电子亲合势来约束捕获电荷.当电流通过结晶区与非结晶区交错在一起的介质时,由于电荷在微晶界面积聚产生 Maxwell-Wagner 效应,形成与取向极化类似的极化.这种极化可能生成同号电荷,也可能生成异号电荷,取决于结晶区与非结晶区两者电导的相对大小.

由于聚丙烯分子结构中 C—H 键的电子亲合势较低,极性较弱,第一结构层次并不是空间电荷好的陷阱来源,而第二结构层次的束缚能也不高.因此,不同晶相间的界面是空间电荷陷阱的主要来源.A.Baba 等对聚丙烯热刺激放电研究得出结晶度越高驻极体电荷稳定性越高的结论,也佐证了这一点^[18].

溶剂对聚丙烯的溶胀作用按水、甲醛、乙醇、异丙醇、丙酮的顺序逐渐增加,溶剂分子渗透到聚丙烯结晶区与非结晶区界面的趋势增加.显然,这种溶胀

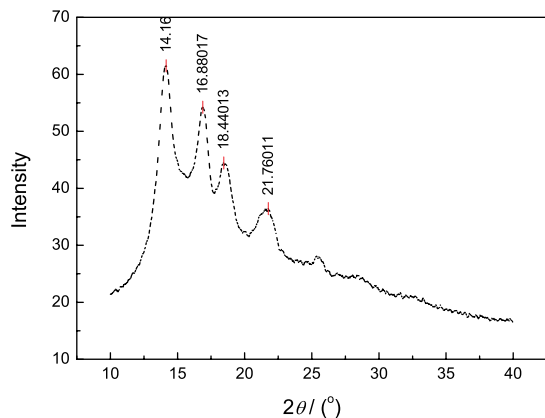


图2 聚丙烯熔喷非织造布样品1的XRD图

Fig.2 XRD patterns of PP melt-blown nonwoven web sample 1

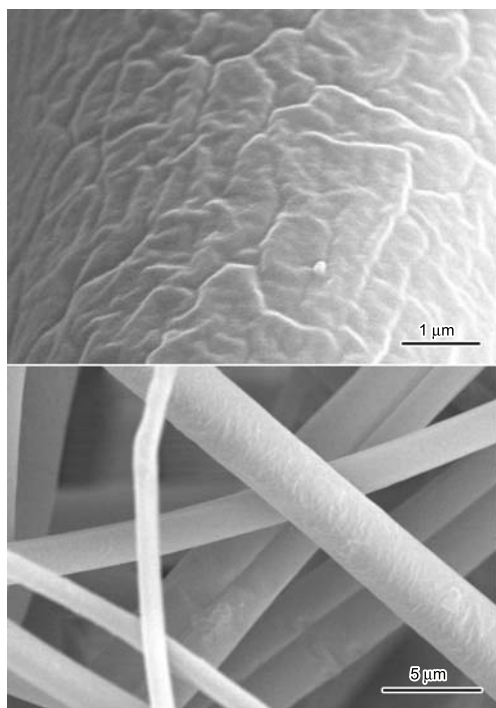


图3 聚丙烯熔喷非织造布的SEM图

Fig.3 SEM images of PP melt-blown nonwoven web

作用破坏晶粒间或结晶区与非结晶区之间的界面, 从而造成界面电荷陷阱的消失. 因此, 溶剂浸泡对过滤效率的影响主要是溶剂通过扩散作用渗透到聚丙烯结晶区与非结晶区界面, 使空间电荷发生衰减引起的.

3 结 论

聚丙烯熔喷非织造布的高过滤效率主要源于注极产生的静电效应, 而过滤阻力则由熔喷非织造布本身结构所决定. 溶剂或过滤介质将通过溶胀作用对材料的电荷存储能力产生影响, 进而影响其过滤效率.

溶剂与聚丙烯的溶度参数越接近, 溶剂的溶胀作用越大, 聚丙烯溶胀后电荷的衰减程度越大, 使过滤效率下降的幅度增大.

参 考 文 献

- 1 V.Kestelman, L.Pinchuk, V.Goldade, *Electrets in Engineering* (Boston, Kluwer Academic Publishers, 2000) p.186
- 2 H.Emi, C.Kanaoka, Y.Otani, T.Ishiguro, Collection mechanisms of electret filter, *Particulate Science and Technology*, **5**, 161(1987)
- 3 W.Sae-lim, W.Tanthapanichakoon, C.Kanaoka, Structural improvement to quadruple service life of a high-efficiency electret filter, *Science and Technology of Advanced Materials*, **6**, 307(2005)
- 4 C.Kanaoka, H.Emi, Y.Otani, T.Iiyama, Effect of charging state of particles on electret filtration, *Aerosol Science and Technology*, **7**, 1(1987)
- 5 W.Jasper, J.Hinestroza, A.Mohan, J.Kim, B.Shiels, M.Gunay, D.Thompson, R.Barker, Effect of xylene exposure on the performance of electret filter media, *Aerosol Science*, **37**, 903(2006)
- 6 CHEN Gangjin, XIAO Huiming, XIA Zhongfu, Charge storage characteristics in hybrid electret film consisting of porous PTFE and PP with negative corona charging, *Acta. Phys. Sin.*, **55**(5), 350(2006)
(陈钢进, 肖慧明, 夏钟福, 电晕充电多孔 PTFE/PP 复合驻极体过滤材料的电荷存储特性, *物理学报*, **55**(5), 350(2006))
- 7 G.M.Sessler, *Electrets* (New York, Springer-Verlag, 1987)
- 8 Metrology & Test Methods, ISO 14644-3(2005)
- 9 Nordtest, Test method for electrete material, determination of the electrostatic enhancement factors of filter media, NT VVS 117(1998)
- 10 Particulate air filters for general ventilation, requirements, testing, marking, BS EN 779(2002)
- 11 A.Ginestet, D.Pugnet, Final Report of Eurovent 2004 Round Robin Test on the Basis of EN 779 Annex A and Long Term Test in Real Life (2005)
- 12 CAI Jie, *Air Filtration ABC* (Beijing, China Architecture & Building Press, 2002) p.143
(蔡 杰, *空气过滤 ABC* (北京, 中国建筑工业出版社, 2002)) p.143
- 13 Y.Hiromi, *Mordern Theory of Polymer Solutions* (New York, Harper & Row, 1971)
- 14 U.Hisele, *Introduction to Polymer Physics* (New York, Springer-Verlag, 1990) p.161
- 15 K.D.W.Van, *Properties of Polymers* (Amsterdam, Elsevier, 1976) p.97
- 16 CHEN Gangjin, XIAO Huiming, WANG Yaoxiang, Charge characteristics and stability of non-woven polypropylene fabric eletrets, *J. of Textile Research*, **28**(9), 139(2007)
(陈钢进, 肖慧明, 王耀翔, 聚丙烯驻极体非织造布的电荷存储特性和稳定性, *纺织学报*, **28**(9), 139(2007))
- 17 H.Winstle, Introduction to electret, *J. of Acoust. Soc. Am.*, **52**, 1578(1973)
- 18 A.Baba, K.Ikezaki, Thermally stimulated currents from positively corona-charged polypropylene films, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 1027(1982)