

# 溶剂对聚乳酸纳米纤维膜孔隙结构及性能的影响

齐 晔, 刘兆麟, 张 威

(河北科技大学 纺织服装学院, 河北 石家庄 050018)

**摘要:** 为了获得兼具高效低阻和良好透气、透湿性能的纳米纤维膜材料, 将聚乳酸(PLA)溶解在二氯甲烷(DCM)和N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)形成的混合溶剂中, 采用静电纺丝技术制备PLA多孔纳米纤维膜, 并系统研究了DCM/DMAC质量比对纤维膜形态结构、透气性能、透湿性能和空气过滤性能的影响。结果表明:“呼吸图案”效应和热致相分离是纤维表面形成孔洞的主要机制, 随着DCM含量的增加, 纤维表面孔隙覆盖率逐渐增大, 纤维膜的透气率先降低后升高, 透湿率略有提高, 过滤效率逐渐上升, 阻力压降则先增大后减小, 品质因子持续变大, 说明在纳米纤维中形成多孔结构有助于改善材料的透气、透湿性能, 并可以实现高效低阻的过滤效果, 在口罩用过滤材料领域具有广阔的应用前景。

**关键词:** 聚乳酸; 静电纺丝; 纳米纤维; 溶剂; 形态结构; 透气性能; 透湿性能; 空气过滤性能

中图分类号: TQ340.64

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)07-0050-04

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.07.016

## Effect of solvent on porous structure and properties of poly (lactic acid) nanofibrous membranes

QI Ye, LIU Zhaolin, ZHANG Wei

(College of Textile and Garment, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** In order to obtain nanofibrous membranes with high-filtration efficiency, low-resistance and good-air permeability and moisture permeability, porous nanofibrous membranes are prepared by dissolving poly (lactic acid) (PLA) particles in a mixed solvent of dichloromethane (DCM) and N, N-dimethyl acetamide (DMAC) through electrospinning. The influence of weight ratio of DCM/DMAC on morphology, air and moisture permeabilities and air filtration property of the PLA membranes are investigated. The results show that the breath figure and the thermally induced phase separation are the main mechanisms for pore formation. With the increase of DCM content, the pore coverage on fiber surface and the moisture permeability both increase, whereas the air permeability drops firstly and then rises. The filtration efficiency increases and the resistance increases initially and then decreases with the growing of DCM content. Furthermore, the quality factor keeps increasing. It can be inferred that nanofibrous membranes with porous structure are conducive to good air and moisture permeabilities, and can realize excellent comprehensive air filtration performance, which has a broad application prospect in protective masks.

**Key words:** PLA; electrostatic spinning; nanofiber; solvent; morphological structure; air permeability; moisture permeability; air filtration property

随着我国城镇化和工业化的快速发展, 空气污染问题日益严峻, 特别是近年来我国大部分地区频繁出现雾霾天气, 对民生健康和环境质量造成了严重危害, 因此, 开发可有效拦截PM<sub>2.5</sub>的口罩用过滤材料已经成为卫生防护领域迫切需要解决的关键问题。静电纺丝技术是制备纳米纤维最直接、最有效的方法之一, 制得的纳米纤维膜比表面积大、孔径小、孔隙率高, 是生产高性能滤布的理想材料<sup>[1]</sup>。如果能够在单根纳米纤维表面形成开放性孔洞结构, 则有助于进一步提高比表面积和孔隙率, 在空气过滤领域具有更大的优势。目前, 多孔结构纳米纤维的加工方法主要包括自发成孔和后处理成孔两大类<sup>[2]</sup>。自发成孔主要是采用具有高饱和蒸气压的单组分溶剂或挥发性不同的多组分溶剂, 在射流被电场力高速拉伸的过程中, 溶剂挥发促

使聚合物溶液发生相分离, 最终在纤维表面形成多孔结构。后处理成孔需要在溶液中加入无机盐、纳米颗粒或其他性能不同的高聚物, 并对成纤后的纳米纤维进行后处理以去除某些成分, 从而得到多孔纤维。常用的后处理方式包括热处理<sup>[3]</sup>、溶剂萃取<sup>[4]</sup>、紫外线照射等<sup>[5]</sup>。后处理成孔工艺流程较为复杂, 自发成孔则能较简便地获得静电纺多孔纳米纤维, 因此自发成孔工艺越来越受到研究人员的重视。

本文以聚乳酸(PLA)为高聚物原料, 二氯甲烷(DCM)和N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)为混合溶剂体系, 采用静电纺丝工艺制备出了多孔纳米纤维膜, 并研究了DCM/DMAC质量比对纤维膜形态结构、透气透湿性能和空气过滤性能的影响, 对探索多孔纳米纤维在防雾霾口罩用过滤材料中的应用具有一定推动意义。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料与仪器

收稿日期: 2017-10-10

作者简介: 齐晔(1997—), 女, 河北沧州人, 本科在读, 主要从事静电纺纳米纤维的制备与性能研究。

PLA 颗粒,重均相对分子质量为  $0.9 \times 10^5$ ,唐山中再生资源开发有限公司提供;DCM 及 DMAC,分析纯,均由济南恒瑞化工有限公司提供。

FA1104B 型精密电子天平,上海康路仪器设备有限公司生产;HJ-4A 型数显恒温多头磁力搅拌器,四川赛普瑞斯仪器有限公司生产;DT-1003 型静电纺丝机,大连鼎通科技有限公司生产;NDJ-79 型旋转式粘度计,上海人和科学仪器有限公司生产;TM3000 型扫描电子显微镜,日本日立株式会社生产;YG461E 型数字式透气量仪,西安研硕仪器设备有限公司生产;YG601-II 型电脑式织物透湿仪,宁波纺织仪器厂生产;TSI8530 型滤料综合性能测试系统,美国 TSI 集团中国公司生产。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 PLA 多孔纳米纤维膜的制备

用电子天平称取一定量的 PLA 颗粒,分别溶于质量比为 0:5、1:4、2:3、3:2、4:1 的 DCM/DMAC 溶剂中,使用磁力搅拌器在室温下搅拌至完全溶解,放置 1 h 使溶液消泡,得到质量分数为 8% 的 PLA 纺丝液。将 PLA 溶液注入带有金属针头的玻璃注射器内,固定注射器于静电纺丝机的注射泵上,用针头与高压电源正极相连。接收滚筒表面包覆一层铝箔纸并接地,调节纺丝电压为 16 kV,针头到接收滚筒距离为 14 cm,溶液注射速度为 1 mL/h,滚筒转速为 50 r/min,环境温度 25℃,相对湿度 45%。启动静电纺丝机,溶液射流在电场力作用下被拉细成丝并沉积在接收滚筒上。根据溶液质量分数精确控制纺丝时间,制备出面密度接近  $2 \text{ g/m}^2$  的 PLA 纳米纤维膜。

### 1.2.2 溶液性能和纤维结构测试

采用旋转式粘度计测量 PLA 溶液粘度,用扫描电镜拍摄纤维表面形态照片,并在照片中随机选取 50 根纤维用 Adobe Photoshop 图像分析软件测量其直径,取平均值。用 Adobe Photoshop 软件对电镜照片进行二值化处理,通过调整阈值色阶使处理后纤维表面孔隙的大小和数量与处理前相同,根据所设定的阈值计算孔隙面积占纤维表面积的百分比,得到孔隙覆盖率。

### 1.2.3 透气性能测试

根据 GB/T 5453—1997《纺织品 织物透气性的测定》,将纳米纤维膜夹持在数字式透气量仪的进气孔上,试样测试面积为  $20 \text{ cm}^2$ ,两侧压差为 100 Pa,在温度 20℃、相对湿度 65% 的环境条件下,测定纳米纤维

膜的透气率。

### 1.2.4 透湿性能测试

参照 GB/T 12704.2—2009《纺织品 织物透湿性试验方法》,在透湿杯内注入蒸馏水并用纳米膜试样加以密封,迅速对整个试验组合体进行称重,然后在织物透湿仪的试验箱中放置 1 h,记录质量差值,透湿率 (WVT) 计算公式见式(1):

$$WVT = \frac{\Delta m}{A \times t} \quad (1)$$

式中:WVT——透湿率,  $\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ ;

$\Delta m$ ——同一试验组合体 2 次称重之差, g;

A——有效试验面积,  $\text{m}^2$ ;

t——试验时间, h

### 1.2.5 空气过滤性能测试

依据 GB 2626—2006《呼吸防护用品 自吸过滤式防颗粒物呼吸器》,设定过滤风速为 85 L/min,利用滤料综合性能测试系统测试纳米纤维膜对质量中位直径为 300 nm 的 NaCl 气溶胶的过滤效率和阻力压降,并进一步计算品质因子,用于比较纤维膜的综合过滤性能,品质因子越大,纤维膜的过滤性能越好<sup>[6]</sup>。品质因子 (QF) 计算公式见式(2):

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

式中:QF——品质因子,  $\text{Pa}^{-1}$ ;

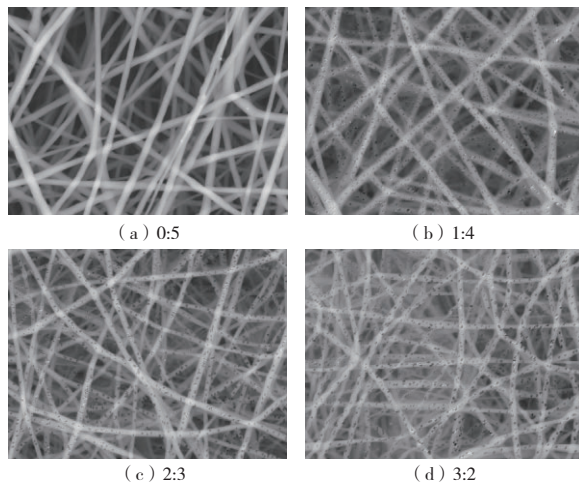
$\eta$ ——过滤效率, %;

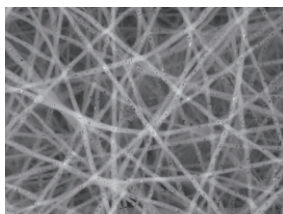
$\Delta P$ ——阻力压降, Pa

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂对 PLA 纳米纤维膜形态结构的影响

DCM/DMAC 质量比分别为 0:5、1:4、2:3、3:2、4:1 时,PLA 纳米纤维膜的扫描电镜图像见图 1。





(e) 4:1

图1 不同 DCM/DMAC 混合质量比条件下 PLA 纳米纤维膜的扫描电镜图像

从图1可以看出,当 DCM/DMAC 质量比为 0:5 时,得到的是光滑无孔洞的纳米纤维;随着 DCM 含量的增加,纤维表面出现粗糙的多孔结构。射流在静电纺丝过程中被高速拉伸,饱和蒸汽压较高的 DCM 快速挥发使射流表面温度下降,空气中的水蒸气凝结成液滴附着于射流表面,伴随着液滴蒸发和射流固化会在纤维表面留下凹孔,称为“呼吸图案”成孔效应<sup>[7]</sup>。此外,射流表面溶剂的减少会与内部溶剂产生浓度梯度差,推动溶剂由中心向表面扩散,射流处于热力学不稳定状态从而发生热致相分离,形成由聚合物富集区和溶剂富集区组成的双相结构,最终聚合物富集区固化成为纤维骨架,溶剂富集区则形成了孔洞<sup>[8]</sup>。

表1列出了不同 DCM/DMAC 质量比时溶液的粘度及所得 PLA 纤维膜的形态结构参数。

表1 不同 DCM/DMAC 混合质量比条件下的溶液粘度及 PLA 纤维膜结构参数

DCM/DMAC 质量比	溶液粘度/(mPa·s)	纤维直径/nm	孔隙覆盖率/%
0:5	262	783	—
1:4	225	757	9.3
2:3	183	732	13.4
3:2	137	723	24.1
4:1	106	704	25.3

由表1可见,纤维直径随 DCM 含量的增加而略微变细,这主要是因为添加 DCM 后溶液粘度降低,射流更易被电场力拉伸细化的缘故。DCM/DMAC 混合质量比对纤维表面的孔隙覆盖率有较大影响。DCM 含量较少时,溶剂挥发速度和射流表面温度的降低速度均较慢,导致依赖溶剂挥发和温度下降的“呼吸图案”效应和热致相分离成孔机制较为薄弱,孔隙覆盖率较低;当 DCM/DMAC 质量比达到 3:2 时,溶剂挥发速度加快,射流发生充分的相分离,因此孔隙覆盖率迅速增至 16.9%,较 DCM/DMAC 质量比为 2:3 时提高了 1.8 倍;继续增大 DCM/DMAC 质量比,由于 DCM 含量已占据主导,溶剂挥发速度提高有限,使得孔隙覆盖率增幅放缓。

## 2.2 透气性能

不同 DCM/DMAC 质量比条件下 PLA 纳米纤维膜的透气率测试结果见图2。

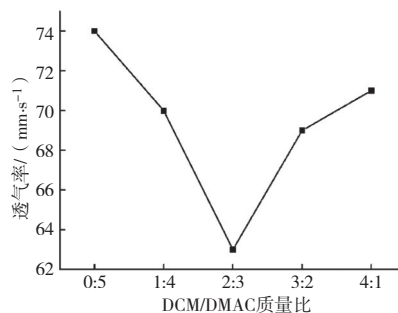


图2 不同 DCM/DMAC 混合质量比条件下 PLA 纳米纤维膜的透气率

由图2可见,透气率随着溶剂中 DCM 含量的增加而先降低后升高。当 DCM/DMAC 质量比由 0:5 逐渐增至 2:3 时,纤维直径的减小造成纤维与纤维之间排列紧密,纤维间相互堆积形成的孔隙尺寸逐渐变小;另一方面,DCM 含量较少时纤维表面的孔隙覆盖率也较低,因此,PLA 纳米纤维膜的透气率有所下降。随着 DCM/DMAC 质量比的进一步增加,纤维表面孔隙率大幅提高,有助于气流通过,且纤维直径变化幅度不大,故而 PLA 纳米纤维膜的透气率会得到改善。

## 2.3 透湿性能

不同 DCM/DMAC 质量比条件下 PLA 纳米纤维膜的透湿率测试结果见图3。

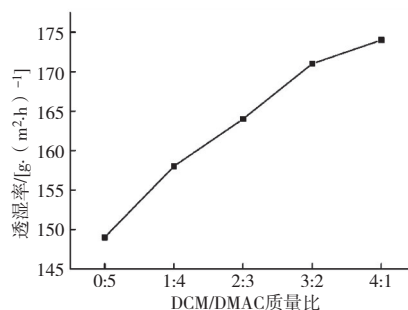


图3 不同 DCM/DMAC 混合质量比条件下 PLA 纳米纤维膜的透湿率

由图3可知,各个多孔纳米纤维膜的透湿率均高于无孔纤维膜,且透湿率随着 DCM 含量的增加呈现出逐渐增大的趋势,这与传统织物的透湿微孔扩散理论并不吻合。依据传统透湿理论,纤维直径变细和堆积紧密度提高会使水分子与纤维孔径内壁碰撞的几率增加,微孔膜的湿阻加大,透湿率降低。然而,由于随机排列的 PLA 纳米纤维之间形成了独特的三维互通曲孔空腔网络,且单根纤维表面还具有多孔结构,孔隙率



高且孔径尺寸小,利于水分子的运动和传递,因此PLA纳米纤维膜的透湿率反而有所增大。

#### 2.4 空气过滤性能

测试不同DCM/DMAC质量比条件下PLA纳米纤维膜的过滤效率和阻力压降,并计算过滤品质因子,结果见图4。

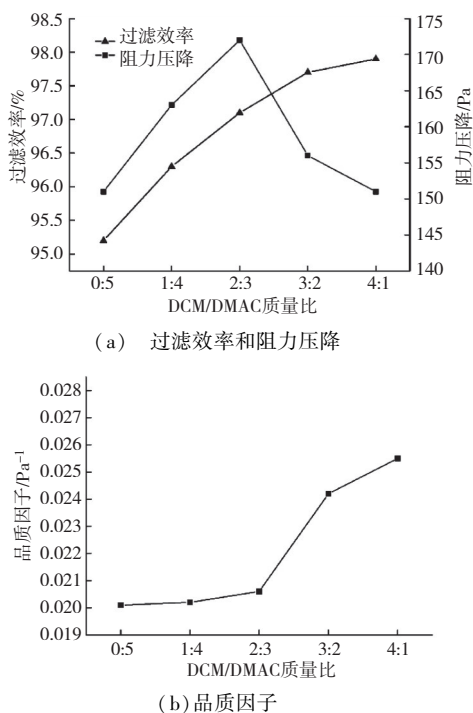


图4 不同DCM/DMAC混合质量比条件下PLA纳米纤维膜的空气过滤性能

可以看出,随着溶剂中DCM含量的增加,过滤效率从95.2%持续升高至98.1%。这主要归因于以下两方面原因:首先,纤维表面孔隙覆盖率随着DCM比例的增大而迅速提高,纤维表面能增加,进而提高了对NaCl气溶胶的吸附能力;另一方面,逐渐变细的纤维直径减小了纤维间孔隙的尺寸,气溶胶在扩散效应、拦截效应和惯性沉积过滤机理的协同作用下被捕获的机会增多,从而过滤效率逐渐上升。PLA纳米纤维膜的阻力压降随DCM含量的增加而先升高后降低。在DCM/DCMA质量比不超过2:3时,纤维直径越来越细,纤维间堆积紧密度增加,加剧了气流与纤维之间的摩擦,因此阻力压降呈上升趋势。当DCM/DCMA质量比达到3:2后,纤维直径没有明显变化,但孔隙覆盖率则显著提高,有助于气流通过,阻力压降减小。由图4(b)可见,品质因子随DCM含量的增加而逐渐变大,说明在纳米纤维中形成多孔结构可以改善材料的综合过滤性能,获得高效低阻的过滤效果。

### 3 结语

使用DCM和DMAC组成的混合溶剂制备出了PLA多孔纳米纤维膜,分析多孔结构形成机理,研究了PLA纤维膜的透气、透湿性能和空气过滤性能随DCM/DMAC质量比的变化规律,得出以下结论:

(1)由于DCM挥发速度快,在“呼吸图案”效应和热致相分离机制的共同作用下,聚合物富集相固化为纤维骨架,溶剂富集相形成孔洞,得到了PLA多孔纳米纤维。

(2)随着DCM含量的增加,纤维直径略有减小,纤维表面孔隙覆盖率越来越大,纤维膜的透气率先下降后上升。

(3)由于纳米纤维之间独特的三维互通曲孔空腔和单根纤维表面的多孔结构,纤维膜的透湿率随DCM含量的增加而逐渐增大,过滤效率单调上升,阻力压降则先升高后降低,品质因子持续变大。

结果表明,在纳米纤维中形成多孔结构有助于改善材料的透气、透湿性能,可以实现高效低阻的过滤效果。本研究为透气透湿性能良好且高效低阻的纳米纤维膜材料的开发提供了理论依据和试验支持。

#### 参考文献:

- [1] 丁彬, 俞建勇. 静电纺丝与纳米纤维[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2011.
- [2] 刘呈坤, 贺海军, 孙润军, 等. 静电纺制备多孔纳米纤维材料的研究进展[J]. 纺织学报, 2017, 38(3): 168-173.
- [3] YANG Y, CENTRONE A, CHEN L, et al. Highly porous electrospun poly(vinylidene fluoride) (PVDF)-based carbon fiber[J]. Carbon, 2011, 49(11): 3395-3403.
- [4] MA G P, YANG D Z, NIE J. Preparation of porous ultrafine polyacrylonitrile (PAN) fibers by electrospinning[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2009, 20(2): 147-150.
- [5] LYOO W S, YOUK J H, LEE S W, et al. Preparation of porous ultrafine poly(vinyl cinnamate) fibers[J]. Materials Letters, 2005, 59(28): 3558-3562.
- [6] YANG Y J, ZHANG S C, ZHAO X L, et al. Sandwich structured polyamide-6/polyacrylonitrile nanonets/bead-on-string composite membrane for effective air filtration[J]. Separation and Purification Technology, 2015(152): 14-22.
- [7] NEZARATI R M, EIFERT M B, COSGRIFF-HERNANDEZ E. Effects of humidity and solution viscosity on electrospun fiber morphology[J]. Tissue Engineering Part C: Methods, 2013, 19(10): 810-819.
- [8] LAOUNI A, KOUTROUMANIS K P, CHARCOSSET C, et al. PH-sensitive micelles for targeted drug delivery prepared using a novel membrane contactor method[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2013, 5(18): 8939-8947.