

静电纺 PAN 纤维膜的制备及其过滤性能研究

齐瑞岭¹, 曹伟杰², 陈 灏¹, 刘慧娟¹, 张显华¹, 普丹丹¹

(1.河南工程学院 纺织学院, 河南 郑州 450007; 2.河南工程学院 安全工程学院, 河南 郑州 451191)

摘要: 静电纺丝滤膜具有良好的过滤性能,但是要纺制具有可控性的过滤材料,需了解纺丝参数及溶液性能与过滤性能之间的关系。首先,利用静电纺丝法制备了静电纺 PAN 纳米纤维膜,研究纺丝时间和纺丝液浓度对纤维膜结构和过滤性能的影响。通过扫描电子显微镜和自动滤料检测仪对 PAN 纳米纤维膜的形貌、过滤效率和滤阻进行了测试分析。之后研究了溶液放置时间对滤膜过滤性能的影响。研究表明:随纺丝时间的延长,纤维的直径变化不大,过滤效率和滤阻增加;随着纺丝液浓度的增加,纤维的直径变大,过滤效率和滤阻先增加后降低;纺丝液质量分数为 10%时,滤阻较小,过滤效率高;溶液放置一定时间后,制得纤维的直径变粗,不同纺丝时间、纺丝液浓度条件下的滤膜过滤效率、滤阻均下降。

关键词: 静电纺丝; 纳米纤维膜; 纺丝液浓度; 纺丝时间; 过滤性能; 放置时间

中图分类号: TS104.2

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2019)02-0049-04

Preparation and filtration properties of electrospun PAN fiber membrane

QI Ruiling¹, CAO Weijie², CHEN Hao¹, LIU Huijuan¹, ZHANG Xianhua¹, PU Dandan¹

(1.College of Textile, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 450007, China)

(2.College of Safety Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China)

Abstract: The electrospinning membrane has good filtration performance, but it is necessary to understand the relationship between spinning parameters, solution properties and the filtration performance in order to spin the controllable filter material. Firstly, electrospun PAN nanofiber membranes are prepared by electrospinning, the effects of spinning time and spinning solution concentration on the membrane structure and filtration performance are studied. The morphology, filtration efficiency and filter resistance of PAN nanofiber membranes are tested by scanning electron microscopy and automatic filter media. Afterwards, the effect of solution residence time on filtration performance of membrane is studied. The results show that with the increase of spinning time, the fiber diameter dose not change significantly, and the filtration efficiency and filter resistance increase. With the increase of the spinning solution concentration, the diameter of the fiber becomes coarser, and the filtration efficiency and the filtration resistance increase first and then decrease. When the concentration is 10%, the filtration resistance is small and the filtration efficiency is high. After the solution is left for a certain period of time, the fiber diameter becomes coarser, and the filtration efficiency and the filter resistance of the filter membrane under different spinning time and spinning solution concentration decrease.

Key words: electrospinning; nanofiber membrane; spinning solution concentration; spinning time; filtration property; residence time

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2019.02.015

近年来,随着工业化的高速发展和汽车拥有量的急剧增加,空气质量恶化严重,雾霾天气对人们的身体健康和日常生活造成严重影响,PM2.5 已经成为当今社会最为关注的空气质量指标之一^[1-2]。然而普通的纤维过滤材料主要依靠布朗扩散、截留、惯性碰撞、重力沉降等机械阻挡作用来过滤空气中的微粒,因此对亚微米粒子过滤效果不理想^[3]。

纤维过滤材料的纤维直径、纤维表面状态、纤维结合体的孔隙结构是影响纤维过滤材料过滤精度和效率的主要因素,较小的纤维直径具有较高的过滤精度和过滤效率^[4]。目前,静电纺纤维过滤材料以其比表

面积大、孔隙率高、具有一定的强度以及价格较低的优势,在过滤材料中占据了主导地位,应用最为广泛^[5]。静电纺丝技术是连续制备亚微米和纳米纤维的一种简单有效的方法,且所制备的纳米纤维表面光洁,纤维膜的孔隙率、孔径和孔径分布可随纤维直径、纤维膜的层次与厚度进行调整,其在精细化过滤方面有着十分重要的研究前景^[6]。要纺制可控的、高效低阻的过滤材料,必须了解纺丝溶液、工艺参数与滤膜结构及过滤性能之间的关系,本文的研究为纺制可控、高效低阻的过滤材料提供了理论依据。

1 试验部分

1.1 试验材料

PAN(聚丙烯腈)粉末,分子量 90 000;N,N-二甲基甲酰胺,DMF,天津市盛奥化学试剂有限公司产;无纺布基布,30 g/m²,PP 纺粘布。

1.2 试验设备

收稿日期: 2018-10-30

基金项目: 河南省科技攻关计划项目(172102210211); 河南省教育厅科学技术研究重点项目(13B540937)

作者简介: 齐瑞岭(1981—),女,讲师,主要从事静电纺纳米纤维的开发与应用研究。

DT1003型静电纺丝机(大连鼎通科技发展有限公司);电子天平(沈阳龙腾电子有限公司);磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司);TSI8130型自动滤料检测仪(美国TSI集团);Sigma500型场发射扫描电子显微镜(德国卡尔蔡司公司)。

1.3 静电纺 PAN 纳米纤维膜的制备

称取一定质量的 PAN 粉末加入试剂瓶中,并放入适量的 DMF 溶剂,配制出质量分数分别为 6%、8%、10%、12%和 14%的纺丝液。将配制好的纺丝液置于磁力搅拌器内,在室温条件下搅拌 8 h 以上至纺丝液混合均匀、透明。

通过静电纺丝法制备纳米纤维膜,实验室静电纺装置示意图见图 1。喷丝头固定在喷丝板上,连接高压,接收辊接地。纺丝条件为:纺丝速度 0.5 mL/h,针头横移速度 10 mm/s,纺丝电压 18 kV,接收辊转速 200 r/min,喷丝头和接收辊的距离为 15.5 cm。

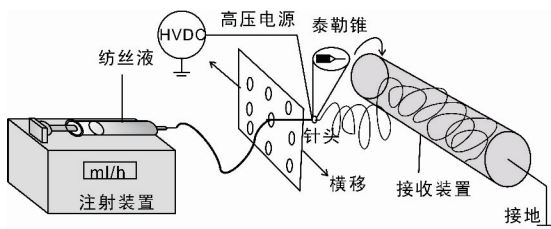


图 1 静电纺丝装置示意图

纺制质量分数分别为 6%、8%、10%、12%和 14%的纤维膜,保持制得纤维膜的质量一定,比较质量分数对纤维直径及过滤性能的影响。纺丝参数及纤维膜质量一定时,5 个质量分数所对应的纺丝时间分别为 33.3、25、20、16.7、14.3 min。此外,选取质量分数为 10%的溶液,改变纺丝时间分别为 3、5、7、10、15、20、30、40 min,纺制 PAN 纤维膜。

1.4 PAN 纤维膜的表征

采用 Sigma500 型场发射扫描电子显微镜对不同条件下制得的滤膜形貌进行表征。采用 ImageJ 测量软件测试不同质量分数、不同纺丝时间的纤维直径(测量 100 根)。使用 TSI8130 型自动滤料检测仪对不同条件下制得的滤膜过滤效率和滤阻进行测试,分析溶液及工艺参数对纤维形貌及过滤性能的影响。品质因子是反映过滤材料过滤性能的综合指标,品质因子越大表示过滤材料的综合过滤性能越好^[7]。根据测试的过滤效率和滤阻来计算滤膜的品质因子 Q_f ,计算式见式(1):

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

式中: Q_f ——品质因子, Pa^{-1} ;

η ——过滤效率, %;

ΔP ——滤阻, Pa

2 结果与讨论

2.1 纺丝液质量分数对纤维形貌的影响

不同质量分数条件下静电纺 PAN 纳米纤维的扫描电镜照片见图 2。

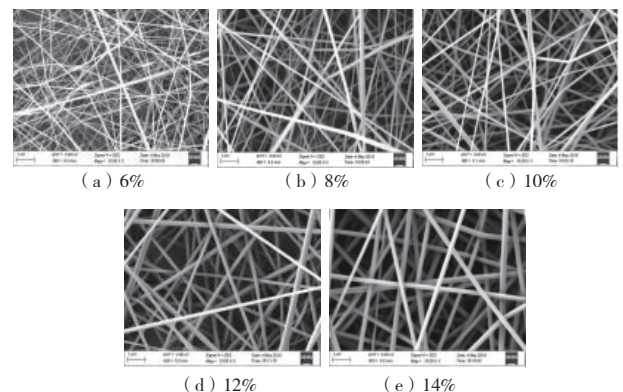


图 2 不同质量分数条件下静电纺 PAN 纳米纤维的 SEM 照片

由图 2 可以看出,不同浓度的 PAN 纤维膜在相同放大倍数下,纤维直径随着纺丝液质量分数的增加而显著增加。根据软件测得,质量分数为 6%、8%、10%、12%和 14%时,纤维的平均直径分别为 85.97、136.66、149.48、210.66、276.39 nm。

2.2 纺丝液质量分数对过滤性能的影响

不同质量分数下 PAN 纳米纤维膜的过滤效率、滤阻和品质因子见表 1。

表 1 不同质量分数下 PAN 纳米纤维膜的过滤性能

质量分数/%	过滤效率/%	滤阻/ mmH_2O	品质因子/ Pa^{-1}
6	95.080	20.9	0.014 4
8	98.960	23.2	0.019 7
10	99.623	19.3	0.028 9
12	97.880	16.5	0.023 4
14	89.900	12.8	0.017 9

由表 1 可以看出,当纤维膜质量一定,纺丝液质量分数在 6%~14%变化时,过滤效率和滤阻均先增大后减小,质量分数为 10%时过滤效率最高,8%时滤阻最大。由品质因子可以看出,纺丝液质量分数为 10%时,品质因子最大,滤膜的综合过滤性能最好。

2.3 纺丝时间对纤维形貌的影响

理论上讲,在相同浓度的情况下,在一定范围内增

加纺丝时间不会影响纤维的直径。纺丝液质量分数为10%时,不同纺丝时间的静电纺 PAN 纳米纤维膜的扫描电镜图见图3。

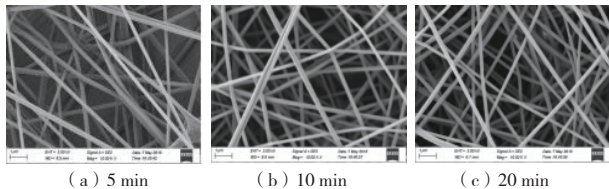


图3 质量分数10%时不同纺丝时间的静电纺 PAN 纳米纤维膜的 SEM 照片

由图3可见,纺丝时间为5、10、20 min时,纤维的平均直径分别为152.56、146.48、149.48 nm。可以看出,随着纺丝时间的延长纤维的直径基本没有变化,但纤维的堆积密度增加,厚度增加,滤膜中纤维间孔径变小。

2.4 纺丝时间对过滤性能的影响

当纺丝液质量分数为10%时,不同纺丝时间下 PAN 纳米纤维膜的过滤效率、滤阻和品质因子见表2。

表2 质量分数为10%时不同纺丝时间下滤膜的过滤性能

时间/min	过滤效率/%	滤阻/mmH ₂ O	品质因子/Pa ⁻¹
3	55.500	3.4	0.023 8
5	72.300	5.8	0.022 1
7	76.800	6.7	0.021 8
10	82.600	8.0	0.021 8
15	94.780	10.2	0.028 9
20	98.650	18.7	0.023 0
30	99.673	34.8	0.016 4
40	99.966	44.2	0.018 1

由表2可以看出,当纺丝液质量分数为10%时,随着纺丝时间的延长,静电纺纳米纤维滤膜的过滤效率和滤阻都在增大。这是因为随着纺丝时间的延长,滤膜厚度加大,纤维堆积密度增大,纤维间的孔径变小,过滤效率、滤阻增大^[2]。从变化趋势看,纺丝时间在3~20 min时,过滤膜的过滤效率增加比较显著;纺丝时间在20~40 min时,过滤效率增加缓慢,趋于稳定;滤阻在3~15 min时增加缓慢,在15~40 min时明显增加。因此,在转折点即纺丝时间为15 min时的品质因子最大,滤膜的综合过滤性能最好。

2.5 溶液放置时间对 PAN 纤维膜性能的影响

在试验中发现,配制好的 PAN 溶液放置一段时间后会变黄的现象。对同种浓度的纤维膜进行过滤性能测试时发现,使用放置时间长的纺丝液制备的纤维膜的过滤效率和滤阻有所下降。这可能是由于纺丝液存放时间对纤维膜的结构及过滤性能存在一定的影

响,因此,对放置5 d后与现配纺丝液所制备的纤维膜性能进行对比分析。

2.5.1 不同质量分数下两种溶液纺制纤维膜的形貌

不同浓度溶液放置5 d后,静电纺 PAN 纤维膜的扫描电镜照片见图4。不同质量分数下,现配溶液和放置5 d的溶液纺制滤膜的纤维平均直径见表3。其中A代表现配溶液,B代表放置5 d的溶液。

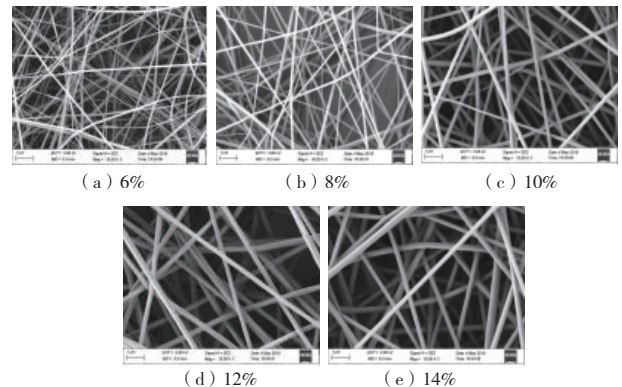


图4 不同质量分数溶液放置5 d后静电纺 PAN 纤维膜的 SEM 照片

表3 不同质量分数下两种溶液纺制纤维的平均直径 nm

质量分数/%	A	B
6	85.97	101.91
8	136.66	151.34
10	149.48	208.65
12	210.66	274.80
14	276.39	292.57

由表3和图4可以看出,纤维的直径随着纺丝液质量分数的增大而有所增大,放置5 d的溶液比现配溶液纺制纤维的平均直径大。

2.5.2 不同质量分数溶液纺制纤维膜的过滤性能

不同质量分数下,两种溶液纺制滤膜的过滤效率、滤阻及品质因子见表4。

表4 在不同质量分数时两种溶液纺制滤膜的过滤性能

质量分数/%	过滤效率/%		滤阻/mmH ₂ O		品质因子/Pa ⁻¹	
	A	B	A	B	A	B
6	95.08	94.23	20.9	19.9	0.014 4	0.014 3
8	98.96	98.06	23.2	22.9	0.019 6	0.017 2
10	99.62	99.43	19.3	18.0	0.028 9	0.028 7
12	97.88	96.78	16.5	15.3	0.023 3	0.022 4
14	89.90	89.40	12.8	11.7	0.017 9	0.019 1

由表4可以看出,与现配溶液相比,在各个质量分数下放置5 d的溶液纺制滤膜的过滤效率和滤阻均有所减小。从品质因子可以看出,纺丝液质量分数为10%时,两种溶液纺制滤膜的品质因子都是最高的,滤

膜的综合过滤性能最好。

2.5.3 不同纺丝时间下两种溶液纺制纤维膜的形貌

质量分数为10%的纺丝液放置5 d后,不同纺丝时间下的静电纺 PAN 纳米纤维膜 SEM 照片见图5。不同纺丝时间下两种溶液纺制滤膜的纤维平均直径见表5。

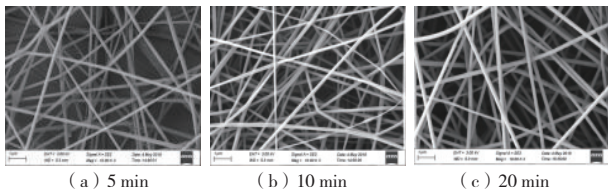


图5 不同纺丝时间下静电纺 PAN 纳米纤维膜 SEM 照片

表5 两种溶液在质量分数为10%时不同纺丝时间的纤维平均直径 mm

项目	纺丝时间		
	5 min	10 min	20 min
A	152.564	146.480	149.481
B	192.491	201.884	208.659

由表5和图5可以看出,溶液质量分数为10%时,A溶液所纺纤维直径不会随着纺丝时间的增加而增大;放置5 d的溶液与现配溶液相比,纺制滤膜的纤维平均直径明显增大。

2.5.4 不同纺丝时间下两种溶液纺制纤维膜的过滤性能

纺丝液质量分数为10%时,不同纺丝时间下两种溶液纺制滤膜的过滤效率、滤阻及品质因子见表6。

表6 纺丝液质量分数为10%时不同纺丝时间下两种溶液纺制滤膜的过滤性能

时间/min	过滤效率/%		滤阻/mmH ₂ O		品质因子/Pa ⁻¹	
	A	B	A	B	A	B
3	55.500	36.600	3.4	1.9	0.023 8	0.024 0
5	72.300	49.000	5.8	2.6	0.022 1	0.025 9
7	76.800	55.600	6.7	3.3	0.021 8	0.024 6
10	82.600	62.700	8.0	4.1	0.021 9	0.024 1
15	94.780	85.700	10.2	9.5	0.028 9	0.020 5
20	98.650	98.431	18.7	18.0	0.023 0	0.023 1
30	99.673	99.570	34.8	26.5	0.016 4	0.020 6
40	99.966	99.941	44.2	34.9	0.018 1	0.021 3

由表6可以看出,纺丝液质量分数为10%时,两种溶液所纺制滤膜的过滤效率和滤阻都随纺丝时间的增加而增加;放置5 d的溶液与现配溶液相比,在不同纺丝时间下纺制出滤膜的过滤效率和滤阻均有所减小;但纺丝时间超过20 min之后,两种溶液纺制滤膜的过

滤效率差异较小,而放置溶液纺制滤膜的滤阻比现配溶液的降低较多,因此,纺丝时间在20 min后放置溶液纺制滤膜的品质因子比现配溶液的大。

综上所述,溶液放置一定时间后,即使溶液密封良好,溶液的粘度也会变大,纤维的直径、孔径变大,过滤效率、滤阻下降,文献中有相似现象的记载^[11]。

3 结 语

通过分析纺丝液浓度、纺丝时间对纤维结构、过滤性能的影响,以及对现配溶液和放置5 d的纺丝液纺制的纤维膜结构和过滤性能的对比分析,可以得出以下结论:

(1)随着纺丝液质量分数的升高,纺制出的滤膜中纤维的直径增加。纺丝液质量分数在6%~10%时,随质量分数的增加滤膜过滤效率增大;纺丝液质量分数在10%~14%时,随质量分数的增加滤膜过滤效率减小;纺丝液质量分数为10%时滤膜的综合过滤性能最好。

(2)纺丝液质量分数为10%时,增加纺丝时间,纤维的直径没有明显改变。随着纺丝时间的增加,滤膜的过滤效率和滤阻增加,纺制15 min时滤膜的品质因子最大,综合过滤性能最好。

(3)放置5 d的溶液与现配溶液相比,在不同纺丝液浓度和不同纺丝时间的条件下,所纺制滤膜的纤维直径均有所增大,滤膜的过滤效率和滤阻均有所减小,20 min后两者过滤效率差异小而滤阻差异大,放置溶液纺制滤膜的品质因子比现配溶液的大。



参考文献:

- [1] 严小妹.静电纺纤维材料在空气过滤中的研究进展[J].山东化工,2016,45(15):47-49.
- [2] 梁幸幸,杨颖,许德平.静电纺丝法制备空气过滤膜及应用[J].化学工业与工程,2015,32(3):59-67.
- [3] 李莘,徐阳,宋明玉.熔体静电纺热压PET复合过滤材料的制备工艺研究[J].工程塑料应用,2014,42(10):51-54.
- [4] 肖龙辉,雷静文,晏霁昱,等.静电纺 PAN 纳米纤维膜的微观结构与过滤性能研究[J].轻纺工业与技术,2017,46(5):4-6,17.
- [5] WANG Y, XIA L. Multiwavelength generation based on a mode-locked fiber laser using carbon nanotube and fiber Fabry-Perot filter[J]. Applied Optics, 2013, 52(26): 6618-6619.
- [6] 陈程,陈响.静电纺纳米纤维/串珠纤维在低阻力过滤材料中的应用[J].工程塑料应用,2015,43(10):18-19.
- [7] WANG J, KIM S C. Investigation of the figure of merit for filters with a single nanofiber layer on a substrate[J]. Journal of Aerosol Science, 2008, 39(4): 323-334.