

梯度孔隙结构二醋酸纤维复合滤料的制备及过滤性能

陈亚君, 汪 帝, 李大伟, 魏取福*

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要:采用静电纺丝技术制备了多孔和无孔二醋酸纳米纤维,并将其按照不同比例先后沉积于聚丙烯(PP)纺粘非织造布上,制备出具有梯度孔隙结构的复合滤料。通过改变多孔二醋酸纤维的纺丝时间调控 2 种纤维的比例,探究了不同纤维比例下滤料的过滤性能。当无孔/多孔纤维液体积比为 1/1 时,复合滤料的品质因数最高,达到 0.084 Pa^{-1} ,此时对 $2 \mu\text{m}$ 及以上粒子的过滤效率达到 99.57%,过滤阻力仅为 65 Pa,达到了一级 PM2.5 防护口罩的标准。

关键词:静电纺丝;二醋酸纤维;梯度孔隙;过滤性能

中图分类号:TQ341⁺.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)02-0136-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.02.030

Fabrication of cellulose diacetate composite filter material with pore diameter gradient structure and filtration performance

CHEN Ya-jun, WANG Di, LI Da-wei, WEI Qu-fu*

(Key Laboratory of Eco-Textiles of the Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Porous and nonporous cellulose diacetate fibers are prepared in different spinning solution system by electro-spinning. They are in turn deposited in accordance with different proportions onto a layer of PP spun-bond non-woven to make composite filter materials with pore diameter gradient structure. The different ratio between porous and nonporous fibers in filter materials are adjusted by changing spinning time of cellulose porous fibers and therefore the filtration performance of filter materials with different ratios are explored. It is shown that the quality factor of composite filter materials has the maximum value, 0.084 Pa^{-1} when the ratio between porous and nonporous spinning solution dosage is 1:1. Besides, the filtration efficiency of such filter materials can reach 99.57% against the particles with a diameter not less than $2 \mu\text{m}$ while the filtering resistance is 65 Pa only, meeting the demand for grade first PM2.5 protecting mask.

Key words: electro-spinning; cellulose diacetate fiber; pore diameter gradient; filtration performance

近年来,随着我国工业的快速发展,空气污染问题日益突出^[1]。雾霾天气的频发已经严重影响人们的日常生活,PM2.5能够在大气中长时间停留,且难以被呼吸道过滤,严重威胁着人体的健康,因此对过滤材料的性能提出了更高的要求,开发研究高效低阻的过滤材料具有重要的意义。纤维过滤材料具有过滤吸附性能优异、成本低廉等特点,已经成为空气过滤领域的主要过滤材料之一。

静电纺丝技术制备的纳米纤维过滤材料具有比表面积大、孔隙率高、柔软易弯曲等特点,有着广阔的应用前景^[2-3]。但单一的纳米纤维毡主要通过增加纤维层的堆积密度来提高过滤效率,过滤阻力也会随之增加,降低了滤料的使用寿命^[4]。梯度结构过滤材料通过将不同种类或不同直径的纤维层层复合,使得滤料的孔径在剖面方向呈上窄下宽的喇叭状,有利于过滤阻力的降低,并且通过给予反向气流可以轻松去除滤料上的吸附颗粒,延长滤料的使用

寿命^[5-6]。

笔者选用生态环保的二醋酸纤维素作为静电纺丝原料,利用不同的纺丝液体体系调控纤维形貌,将多孔二醋酸纤维和无孔二醋酸纤维先后沉积在 PP 纺粘非织造布表面,成功制备出具有梯度孔隙结构的无孔二醋酸纤维/多孔二醋酸纤维/PP 纺粘非织造布复合滤料,通过控制静电纺丝的时间来改变 2 种纤维的比例,探究不同比例下复合滤料的结构和过滤性能。

1 实验部分

1.1 原料

二醋酸纤维素,特性黏度 $lv = 1.45 \text{ dL/g}$,南通醋酸纤维有限公司生产;丙酮,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;二氯甲烷(DCM),分析纯,国药集团化学试剂有

收稿日期:2018-05-17;修回日期:2018-12-10

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政办发[2014]37号);江苏省产学研联合创新基金前瞻性研究项目(BY2016022-03)

作者简介:陈亚君(1995-),女,硕士研究生,研究方向为功能纳米材料,m18861824955@163.com;魏取福(1964-),男,博士,教授,研究方向为功能纳米材料,通讯联系人,qfwei@jiangnan.edu.cn。

限公司生产;聚丙烯(PP)纺粘非织造布,面密度为 25 g/m^2 ,东莞市欣美纺织品有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 静电纺丝液的配制

将一定质量的二醋酸纤维素溶解于 $V(\text{丙酮})/V(N,N\text{-二甲基乙酰胺})=3:2$ 的混合溶液中,配制质量分数为15%的二醋酸纤维纺丝液(NO.1)。另外,将一定质量的二醋酸纤维素溶解于 $V(\text{二氯甲烷})/V(\text{丙酮})=4:1$ 的混合溶液中,配制质量分数为4.5%的二醋酸纤维纺丝液(NO.2)。纺丝液均置于磁力搅拌器上搅拌6 h后取下备用。

1.2.2 梯度孔隙结构复合滤料的制备

将纺丝液注入规格为20 mL的注射器中,安装在注射泵上。注射器针头(外径7 mm)与高压直流电源正极相连,用于接收纤维的滚筒与负极相连,滚筒上贴有PP纺粘非织造布。首先使用纺丝液2号进行静电纺丝,相应的工艺参数为:纺丝速度为2 mL/h,纺丝电压为18 kV,接收距离为15 cm,纺丝时间分别为15、30 min和60 min。完成后立即用纺丝液1号进行静电纺丝,工艺参数为:纺丝速度为1 mL/h,纺丝电压为18 kV,接收距离为15 cm,复合时间为60 min。得到的滤料置于 65°C 真空干燥箱中干燥6 h后备用。

1.3 测试与表征

1.3.1 纺丝液性质测试

利用上海方瑞仪器有限公司生产的NDJ-1S型数显黏度计测试纺丝液的黏度;利用上海伟业仪器厂生产的DDS-11C型数字电导率仪测试纺丝液的电导率;利用DCAT-21型表/界面张力仪(德国Dataphysics公司生产)测试纺丝液的表面张力。

1.3.2 纤维膜外观形貌测试

利用日本HITACHI公司生产的SU-1510型扫描电子显微镜对纳米纤维膜的形貌进行观察。

1.3.3 纤维膜比表面积测试

利用美国Micromeritics公司生产的TriStar 3020型全自动比表面积分析仪测试纤维膜的比表面积。

1.3.4 滤料孔隙率测试

采用正丁醇吸收法测试滤料的孔隙率。将尺寸为 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的样品浸入正丁醇溶液中,1 h后取出,用滤纸吸干表面多余的溶液称其质量为 m_2 (初始质量为 m_1)。计算滤料孔隙率:

$$\varepsilon(\%) = [(m_2 - m_1)/(m_2 - m_1 + SZ\rho)] \times 100\% \quad (1)$$

其中: S 为样品的面积, cm^2 ; Z 为样品的厚度, cm ; ρ 为正丁醇的密度, 0.809 g/cm^3 。

1.3.5 滤料孔径分布测试

利用美国施多威尔有限公司的GFP-1100A型多孔材料孔径分析仪测试滤料的孔径分布。

1.3.6 滤料过滤性能测试

将无孔醋酸纤维层作为迎尘面,利用苏州华达仪器设备有限公司的LZC-H型滤料综合性能测试台测试滤料的过滤效率和过滤阻力,测试空气流量为 84 L/min 。

2 结果与讨论

2.1 纺丝液体系对纤维形貌的影响

不同纺丝液体系下得到的纤维的表面形貌与直径分布如图1所示。由图1可以看出,纺丝液的性质会对纤维形貌造成重要的影响。由图1(a)中可以看出,纤维表面光滑、没有孔洞,平均直径为 450 nm ;由图1(b)中可以看出,纤维表面出现沿纤维轴向分布的细长椭圆形孔洞,孔洞沿纤维轴向的长度可达 $100\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$,孔洞大小深浅不一,纤维平均直径为 $2.95\text{ }\mu\text{m}$ 。同时,比表面积测试数据显示,多孔醋酸纤维的比表面积为 $15.130\text{ m}^2/\text{g}$,远大于无孔醋酸纤维的比表面积($2.226\text{ m}^2/\text{g}$)。

(上接第135页)

[24] Beginn C, Gražulevičius J V, Strohriegl P, *et al.* Synthesis of poly(9-hexyl-3,6-carbazolyleneethynylene) and its model compounds[J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2010, 195(7): 236-239.

[25] Freeman A W, Urvoy M, Criswell M E. Triphenylphosphine-mediated reductive cyclization of 2-nitrobiphenyls: A practical and convenient synthesis of carbazoles[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2005, 70(13): 5014-5019.

[26] Dierschke F, Grimsdale A C, Muellen K. Efficient synthesis of 2,7-dibromocarbazoles as components for electroactive materials[J]. *Cheminform*, 2004, 35(10): 2470-2472.

[27] Newman H. Facile syntheses of 1,3-diphenyl, 1,3,5-triphenyl, and

1,3,5,7-tetraphenyladamantane from 1-bromoadamantane[J]. *Synthesis*, 1972, 1972(12): 692-693.

[28] Rathore R, Burns C, Guzei I. Synthesis and isolation of polytrityl cations by utilizing hexaphenylbenzene and tetraphenylmethane scaffolds[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2004, 69(5): 1524-1530.

[29] Harris R, Newman R. Effect of solvents on carbon-13 spin-lattice relaxation in 1-phenyladamantane[J]. *Molecular Physics*, 1981, 43(5): 1069-1081.

[30] Kobayashi S, Matsuzawa T, Matsuoka S, *et al.* Living anionic polymerizations of 4-(1-adamantyl) styrene and 3-(4-vinylphenyl)-1,1'-biadamantane[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(18): 5979-5986. ■

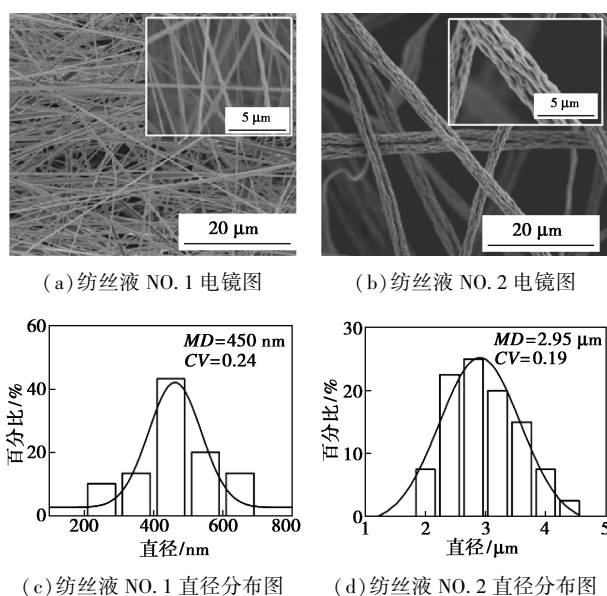


图 1 静电纺纤维膜的扫描电镜图和直径分布图

不同纺丝液体系的性质如表 1 所示。由表 1 可以看出,2 号纺丝液的黏度明显低于 1 号纺丝液。理论上,纺丝液的黏度越小,分子链间相互作用力越弱,在静电拉伸力的作用下有利于形成直径较细的纤维。由于 2 号纺丝液的电导率极低,静电纺丝过程中受到的电场牵伸力不足,加之 DCM 快速挥发使得纤维快速凝固,纤维得不到足够的牵伸,纤维直径相较于无孔纤维直径较粗,直径为微米级。纤维表面结构的差异则是由于溶剂的挥发性不同造成的。由于 DCM(沸点 39.8℃)有很强的挥发性,在静电纺丝过程中其快速挥发,使得射流表面温度急剧下降,引发热致相分离,体系出现相互连接的富溶质相和富溶剂相,富溶质相处形成纤维骨架,富溶剂相处形成孔洞^[8];另外,温度的下降使得空气中水蒸气液化成小水珠附着在射流表面,水是 CA 的凝固剂,聚合物在水珠周围凝固,水珠蒸发后形成孔洞。

表 1 不同纺丝液的性质参数

纺丝液	黏度/ (mPa·s)	表面张力/ (mN·m ⁻¹)	电导率/ (μs·cm ⁻¹)
NO. 1	2985	28.347±0.025	4.15
NO. 2	169	26.335±0.030	0.45

2.2 梯度孔隙结构滤料的结构

梯度结构滤料的孔径分布如表 2 所示。由表 2 可以看出,多孔醋酸纤维的引入使滤料的平均孔径、最小孔径和最多分布孔径变小,最大孔径变大。这是由于多孔醋酸纤维的加入使得单位体积内纤维数量增加,纤维间的孔隙变小。但由于多孔醋酸纤维

直径较粗,纤维间会形成较大的孔隙,在进一步沉积无孔醋酸纤维时,其与无孔醋酸纤维之间依靠静电吸附作用使得无孔醋酸纤维优先沿着多孔醋酸纤维的走向沉积^[9],无孔醋酸纤维层的表面结构发生变化,最大孔径变大,但随着多孔醋酸纤维量的增加,纤维的填充密度越来越大,最大孔径开始下降,但总体上仍高于没有多孔醋酸纤维的滤料。

表 2 梯度孔隙结构二醋酸纤维复合滤料的孔径分布

纺丝时间/ min	平均孔径/ μm	最小孔径/ μm	最大孔径/ μm	最多分布 孔径/μm
0	7.20	6.68	11.40	7.23
15	6.34	6.20	73.82	7.25
30	5.37	5.46	34.81	7.13
60	3.50	3.28	16.05	3.35

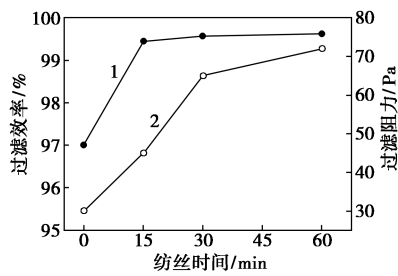
梯度结构滤料的结构参数如表 3 所示。由表 3 可以看出,随着复合时间的增加,非织造布上沉积的纤维量越来越多,滤料厚度逐渐增加。分析表 3 中的孔隙率数据发现,多孔醋酸纤维的加入使滤料的孔隙率略有提升,这是因为纤维间的静电吸附作用使得无孔醋酸纤维沉积时没有完全覆盖多孔醋酸纤维间较大的原生孔,这与孔径分布结果中最大孔径分布结果相印证。另外,由于多孔醋酸纤维的直径是微米级,且表面存在孔洞,随着纺丝时间的增加,滤料中的孔洞体积变大,孔隙率略有上升。

表 3 梯度孔隙结构二醋酸纤维复合滤料的结构参数

纺丝时间/ min	孔隙率/ %	平方米克重/ (g·m ⁻²)	平均厚度/ μm	不匀率/ %
0	60.29	31.29	158	4.63
15	62.04	31.50	204	5.19
30	63.23	33.88	221	1.60
60	64.13	34.75	247	2.23

2.3 梯度孔隙结构滤料的过滤性能

梯度结构滤料的过滤效率及过滤阻力如图 2 所示。由图 2 可以看出,多孔醋酸纤维的加入提高了滤料的过滤效率,主要有以下 2 个原因:一是由于滤料的厚度增加,使平均孔径减小,气流中的颗粒与纤维碰撞,被拦截的概率提高;二是由于多孔纤维本身比表面积较大,与气流接触的面积变大,粒子更容易沉积到纤维表面,另外纤维上的孔洞会吸附部分细小颗粒,使得过滤效率提高。同时由于滤料厚度增加,纤维之间排列紧密,气流通过滤料时要不断地急转变向,路径增长,滤料的过滤阻力也从最初的 30 Pa 升至 72 Pa。



1—过滤效率;2—过滤阻力

图2 不同纺丝时间下梯度孔隙结构二醋酸纤维复合滤料的过滤性能

梯度结构滤料的过滤性能如表4所示。由表4可以看出,高比表面积的多孔醋酸纤维的加入能提高过滤效率,其中对粒径 0.3 、 $0.5\ \mu\text{m}$ 和 $1.0\ \mu\text{m}$ 的小颗粒的过滤效率提高明显大于粒径 2.0 、 $5.0\ \mu\text{m}$ 和 $10.0\ \mu\text{m}$ 的颗粒。一方面滤料厚度的增加使得气流中更多的细小颗粒由于拦截作用被捕获;另一方面多孔醋酸纤维的多孔结构对细小颗粒具有一定的吸附能力。气流通过致密的无孔醋酸纤维层时,仅有少量的细小颗粒随气流进入滤料,被纳米级的无孔醋酸纤维拦截、捕获,加之多孔醋酸纤维多孔结构的吸附,过滤效率提高。但随着多孔纤维添加量的增多,对小粒径颗粒的过滤效率增加幅度逐渐变小,表明滤料厚度的增加并不是提高对细小颗粒过滤效率的主要原因,多孔纤维表面的多孔结构对细小颗粒的吸附对过滤效率提高贡献较大。而由于其表面的孔洞数量一定,其对细小颗粒的吸附能力也有一定的限度,故多孔/无孔为 $2/1$ 时与多孔/无孔为 $1/1$ 时过滤效率相差不大。

表4 梯度孔隙结构二醋酸纤维复合滤料的过滤性能

多孔/无孔	0/1	1/2	0/2	1/1	2/1
粒径/ μm					
0.3~0.5	42.937	60.584	59.471	65.091	62.473
0.5~1.0	57.795	78.329	76.998	82.132	80.516
1.0~2.0	85.997	96.180	95.807	97.228	96.833
2.0~5.0	97.007	99.451	99.436	99.574	99.631
5.0~10.0	97.819	99.332	99.255	99.532	99.679
≥ 10.0	96.984	99.204	99.197	99.021	99.787
平方米克重/ $(\text{g}\cdot\text{m}^{-2})$	31.29	31.50	34.86	33.88	34.75
过滤阻力/Pa	30	45	85	65	72

注:多孔/无孔代表纺丝液 NO.1 与 NO.2 的体积比。

对于过滤阻力,理论上由于多孔醋酸纤维的加入,滤料的孔隙率变大,滤料的孔径分布呈喇叭状,过滤阻力会有所下降,但同时滤料的厚度也由于多孔醋酸纤维的加入而变大,不利于过滤阻力的降低。由表4可以看出,当平方米克重约为 $31\ \text{g}/\text{m}^2$ 时,过

滤阻力随着多孔醋酸纤维比例的增加略有提升,当平方米克重约为 $34\ \text{g}/\text{m}^2$ 时,过滤阻力随多孔醋酸纤维质量分数的增加略有下降,说明此时随着多孔醋酸纤维在滤料中所占比例的提高,孔隙率的提高对降低过滤阻力的积极影响超过了厚度增加对降低过滤阻力的消极影响。

另外,品质因数(QF)也是衡量滤料过滤性能的一项重要指标,其计算式为:

$$QF = -\ln(1 - \eta) / \Delta P \quad (2)$$

其中: η 和 ΔP 分别为过滤效率和过滤阻力。通过计算各组梯度结构滤料的品质因数发现,当多孔/无孔为 $1/2$ 时,与 $0/1$ 时相比滤料的品质因数基本不变,多孔/无孔为 $2/1$ 与多孔/无孔为 $0/2$ 相比,品质因数从 $0.064\ \text{Pa}^{-1}$ 提高至 $0.076\ \text{Pa}^{-1}$ 。当多孔/无孔为 $1/1$ 时,品质因数提高至 $0.084\ \text{Pa}^{-1}$,此时对 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 粒子的过滤效率达到 99.57% ,过滤阻力仅为 $65\ \text{Pa}$,达到一级PM2.5防护口罩的标准。

3 结论

采用静电纺丝技术成功制备出不同形貌的二醋酸纤维,并将其与非织造布原位复合制备梯度孔隙结构复合滤料。梯度孔隙结构复合滤料解决了传统过滤材料过滤效率高的同时过滤阻力较大的问题,具有较为优异的高效低阻性能。

参考文献

- [1] Zhang R J, Jing J, Tao J, et al. Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: Seasonal perspective[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13(4): 7053-7074.
- [2] 高阳, 蔡志江. 静电纺丝纳米纤维在过滤材料中的应用研究进展[J]. 高分子通报, 2013(12): 15-20.
- [3] 张丽, 蒙冉菊, 高慧英, 等. 静电纺纳米纤维空气过滤材料研究进展[J]. 纺织科技进展, 2016(6): 18-22.
- [4] Sambaer W, Zatloukal M, Kimmmer D. 3D modeling of filtration process via polyurethane nanofiber based nonwoven filters prepared by electrospinning process[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(4): 613-623.
- [5] Li P, Wang C, Li Z, et al. Hierarchical carbon-nanotube/quartz-fiber films with gradient nanostructures for high efficiency and long service life air filters[J]. Rsc Advances, 2014, 4(96): 54115-54121.
- [6] 张恒, 甄琪, 王俊南, 等. 梯度结构耐高温纤维过滤材料的结构与性能[J]. 纺织学报, 2016, 37(5): 17-22.
- [7] 朱平平, 杨海洋, 何平笙. 如何理解混合溶剂的良、劣性[J]. 高分子通报, 2004(5): 93-98.
- [8] 张金宁, 宋明玉, 何慢, 等. 多孔超细醋酸纤维/涤纶非织造布复合滤材的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(2): 117-122.
- [9] Nicosia A, Keppler T, Mueller F A. Cellulose acetate nanofiber electrospun on nylon substrate as novel composite matrix for efficient, heat-resistant, air filters[J]. Chemical Engineering Science, 2016, 153: 284-294. ■