



静电离心纺高效空气过滤超细纤维膜的制备

周 静, 陆一神, 侯 腾, 王安拓, 李祥龙, 杨 斌

(浙江理工大学纺织科学与工程学院(国际丝绸学院), 杭州 310018)

摘 要: 为有效隔离空气中的 $PM_{2.5}$ 颗粒, 利用静电离心纺丝技术, 以聚丙烯腈(PAN)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为原料制备具有一定蓬松度且纤维排列有序的超细纤维膜。研究 PAN 分子量、PAN/DMF 比例、针头尺寸、纺丝转速对超细纤维膜形貌及直径的影响, 分析纤维膜克重及过滤风速对超细纤维膜过滤效率及空气阻力的影响。结果表明: 当 PAN 分子量为 1.5×10^5 , PAN/DMF 质量比为 15/85, 针头规格为 27G, 转速为 2500 r/min 时, 制备的超细纤维膜纤维排列紧密, 没有明显串珠存在, 其形貌最佳; 所得超细纤维膜对 $PM_{2.5}$ 过滤性能达到 98% 以上, 空气压降低于 20 Pa, 可有效阻隔 $PM_{2.5}$ 颗粒, 将为新型空气过滤材料开发提供参考。

关键词: 静电离心纺丝; 超细纤维; 可纺性; 过滤效率

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)05-0618-07

Preparation of high-efficiency air filtration microfiber membrane for electrostatic centrifugal spinning

ZHOU Jing, LU Yishen, HOU Ten, WANG Antuo, LI Xianglong, YANG Bin

(College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to effectively isolate $PM_{2.5}$ in the air, we prepared microfiber membranes with electrostatic centrifugal spinning technology by using polyacrylonitrile (PAN) and N,N-dimethylformamide (DMF) as the raw materials. The prepared microfiber membranes are fluffy, with well-organized fiber arrangement. We studied the effects of PAN molecular weight, PAN/DMF ratio, needle size, and spinning speed on the morphology and diameter of microfiber membranes, and then analyzed the effects of fiber membrane weight and filtration wind speed on the filtration efficiency and air resistance of microfiber membranes. The results demonstrate that when the PAN molecular weight was 1.5×10^5 g/mol, the mass ratio of PAN/DMF was 15/85; the needle size was 27G, and the rotation speed was 2500 r/min; the microfiber membrane was arranged tightly, without obvious string of beads and with the best morphology. At the same time, the filtration performance was over 98%, and the air pressure was reduced to 20 Pa. The microfiber membrane could effectively block $PM_{2.5}$ particles. This study provides the reference for the development of new air filter materials.

Key words: electrostatic centrifugal spinning; microfiber; spinnability; filtration efficiency

0 引 言

随着全球工业化进程快速发展, 空气污染问题

日益突出。据数据统计, 空气污染问题已对人类的健康及生产生活造成了极其严重的影响, 每年约导致 300 万人的死亡^[1]。大气颗粒物污染是一种

收稿日期: 2019-11-18 网络出版日期: 2020-04-02

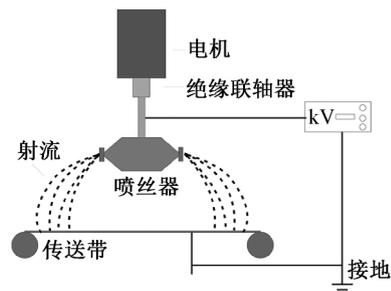
作者简介: 周 静(1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事离心纺丝、空气过滤方面的研究。

通信作者: 杨 斌, E-mail: yangbin5959@zstu.edu.cn

较为严重的空气污染,主要来源包括工业废气、汽车尾气、秸秆燃烧烟气及道路扬尘等^[2]。其中,直径小于等于 $2.5\ \mu\text{m}$ 的细颗粒物,其粒径小,含有大量重金属、无机物等毒性物质,且可通过呼吸道粘附在人体内部,可引发各种并发性疾病,如肺癌、心肌梗塞、畸形等。中国政府针对雾霾出台的一系列政策,如《环境空气质量标准》、《重点区域大气污染防治“十二五”规划》等,雾霾防治已逐渐成为当前大中型城市大气污染治理的首要目标^[3]。

目前空气过滤技术主要有核孔膜过滤、静电除尘过滤及纤维过滤三种类型^[4]。纤维过滤技术因过滤性能好、环境适应性强等优势,成为当今过滤技术主流^[5]。在纤维过滤中,超细纤维过滤表现出过滤效率高,阻力低等突出优势^[6-7]。制备超细纤维的技术主要有自组合法、静电纺丝、离心纺丝、熔喷技术等,其中静电纺丝和离心纺丝是制备超细纤维最常用的方法。静电纺丝在纺丝过程中需施加高压,且对溶液有极性要求,在多数产品的制备上受到限制^[8-9]。离心纺丝是近几年出现制备超细纤维的新技术^[10],其主要采用离心力拉伸射流形成纤维,该纺丝技术对溶液没有极性要求,制备的纤维集合体具有蓬松的结构^[11]。但由于离心纺丝中纤维的螺旋形轨迹特点,纤维难以收集^[12-13]。有关研究表明^[14]:结合静电纺丝与离心纺丝,可形成静电辅助收集、离心纺丝的纺丝体系,解决纤维难以收集问题的同时,可使制备的纤维集合体具有蓬松的结构,在提高超细纤维膜过滤效率同时,降低其空气压降。

聚丙烯腈(PAN)是一种常用的空气过滤材料。关于聚丙烯腈的研究最早开始于 20 世纪 30 年代,美国杜邦公司于 40 年代末首次将 PAN 纤维实现工业化发展^[15]。目前,国内天津工业大学、东华大学等^[16]都以 PAN 作为原料研究空气过滤材料,其主要有耐晒、耐老化等性能,用于窗纱、口罩、空气净化器空气过滤材料可保证产品的使用性能及寿命。



(a) 静电离心纺丝工艺原理

本文以具有良好的耐老化、耐有机溶剂性能的 PAN 为纺丝原料,以静电离心纺丝技术制备 PAN 超细纤维膜;通过研究 PAN 分子量、溶液浓度配比、工艺参数(针头型号、纺丝转速)分析对超细纤维膜纤维形态的影响,确定最佳纺丝参数;进而研究克重、气流速度等对超细纤维膜过滤性能的影响,为提高超细纤维膜过滤效率提供借鉴意义。

1 实验

1.1 实验试剂

PAN 粉末(工业级, $M_w = 8.0 \times 10^4$ 、 1.5×10^5 、 2.5×10^5 , 广东中联新材料科技有限公司);DMF(分析纯,阿拉丁试剂上海有限公司)。

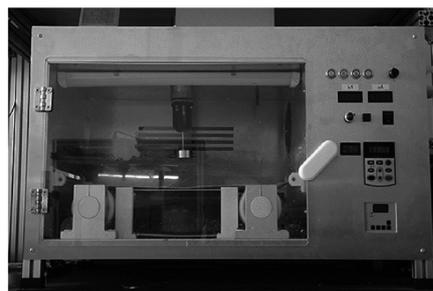
1.2 实验部分

1.2.1 纺丝液的制备

分别称量不同分子量的 PAN 粉末(8.0×10^4 、 1.5×10^5 、 2.5×10^5)放入规格为 25 mL 的烧杯中,根据实验的要求分别配制 PAN/DMF 质量比为 13/87、15/85、17/83 的纺丝溶液。将烧杯密封好放置在温度为 $50\ ^\circ\text{C}$ 的磁力搅拌水浴锅中匀速搅拌 12 h,制备得到均匀稳定的纺丝液。

1.2.2 静电离心纺超细纤维膜的制备

静电离心纺丝设备原理图及实物图如图 1 所示,该设备主要由静电系统、离心动力系统、纺丝系统和收集系统四部分构成。静电系统由变压器组成,电压可调整范围为 $0 \sim 10\ \text{kV}$ 之间;动力系统由高速电机组成,可实现 $0 \sim 10000\ \text{r/min}$ 间转速变化;纺丝系统由与电机连接的喷丝器构成;收集系统主要由收集帘构成。用针管取适量纺丝液放置于喷丝器中,根据实验要求分别选择 30G、27G 和 25G 型号针头置于喷丝孔处。打开设备静电系统,调节电压为 $9\ \text{kV}$;打开离心纺丝动力系统,按实验需求选择不同转速;在纺丝过程中,控制纺丝温度为 $25\ ^\circ\text{C}$,相对湿度低于 40% 。



(b) 静电离心纺丝设备

图 1 静电离心纺丝工艺原理图及实物图

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌与直径表征

裁剪样品放置于金属台上,利用离子溅射仪进行镀金处理,通过 ULTRA55 型号场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察纤维形貌和直径分布。利用 ImageJ2X 软件对纤维直径进行测量,随机选取不少于 100 根纤维进行直径测量并统计,通过 Origin 软件绘制直径分布图。裁剪样品放置在 3D 智能显微镜样品台上观察纤维形貌及纤维膜景深。

1.3.2 过滤性能测试

依据《GB/T 14295—2008 空气过滤器》标准,对材料的 $PM_{2.5}$ 过滤性能进行测试。将制备纤维膜剪裁为 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 大小的待测样品,将样品放

置在滤料综合性能试验台上,根据实验要求调至合适气流速度并进行测试,记录纤维膜过滤效率及空气阻力,通过 Origin 软件绘制折线图。

2 结果与讨论

2.1 纺丝液粘度对纤维形貌的影响

图 2 为不同分子量、不同 PAN/DMF 质量比例下纤维膜的 SEM 图,统一实验条件为:针头规格为 27G,纺丝转速为 2500 r/min。从图 1 可以看出,当 PAN 分子量为 8.0×10^4 时,低浓度纺丝液下制备的纤维膜形貌最差,随着纺丝液中 PAN 含量的增大,纤维形貌变好;PAN 分子量为 1.5×10^5 时,纤维膜形貌随着纺丝液浓度的增加先变好后变差;PAN 分子量为 2.5×10^5 时,纤维膜形貌变差。

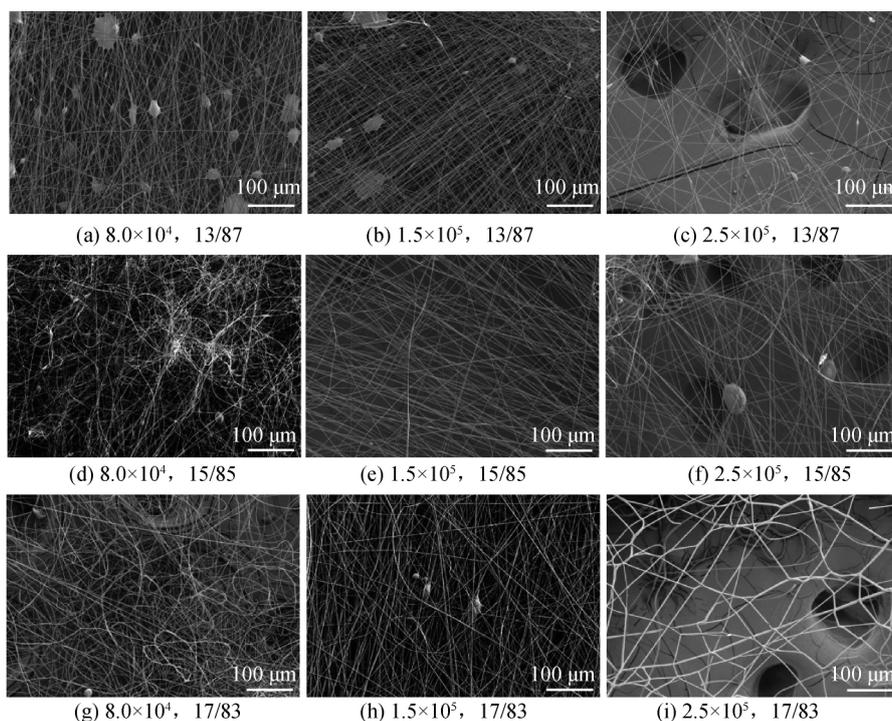


图 2 不同分子量 PAN、不同 PAN/DMF 比例下制备的纤维膜 SEM 图

PAN 分子量和纺丝液浓度共同影响纺丝液的粘度。纺丝液粘度小时,在纺丝过程中出现纤维断裂现象,纤维难以成形;纺丝液粘度增加,纤维直径增大,纤维形貌变好,但纺丝液粘度继续增加时,针头容易发生堵塞现象,纺丝过程困难。当 PAN 分子量低时,制备纺丝液粘度较其他分子量低,而提高 PAN 含量可有效提高纺丝液的粘度,制备出来的纤维形貌会变好。当 PAN 分子量过高时,纺丝液粘度会变大,因此减少 PAN 比例能够有效降低纺丝液的粘度,改善纤维形态。通过 SEM 观察纤维膜形貌,选择 PAN 分子量为 1.5×10^5 、PAN/DMF 比

例为 15/85 的纺丝溶液参数进行下一步实验。

2.2 纺丝工艺参数对纤维形貌的影响

针头型号(G 前面的数值越大,表示针头越细)和纺丝参数是影响纤维成形和形貌的主要因素,图 3 和图 4 分别为不同针头型号和转速条件下制备的 PAN 纤维膜 SEM 图。从图 3 中可以看出,当针头型号为 30G 和 25G 时,纤维形貌较差,尤其在 30G 时,纤维膜成杂乱粘结构形貌,纤维表面发生弯曲变形。由纤维直径分布图可知,分别采用 30G、27G 和 25G 规格针头制备纤维的直径呈增大趋势。这主要是因为针头直径的大小直接影响射流的形成,当针

头直径越小,射流容易拉伸细化,因此制备纤维越细,但针头直径越小极易造成针头的堵塞,纺丝液会以液滴的形式喷射出来,形成断裂短纤维,制备得到的纤维膜形貌较差。针头直径变大,能有效改善针

头堵塞现象,但直径过大,纺丝液在针头中无法充分得到拉伸,且形成的射流会受到泰勒不稳定性影响,形成较多的串珠,影响纤维形貌。因此选择最佳针头型号可制备出形貌更好的 PAN 超细纤维。

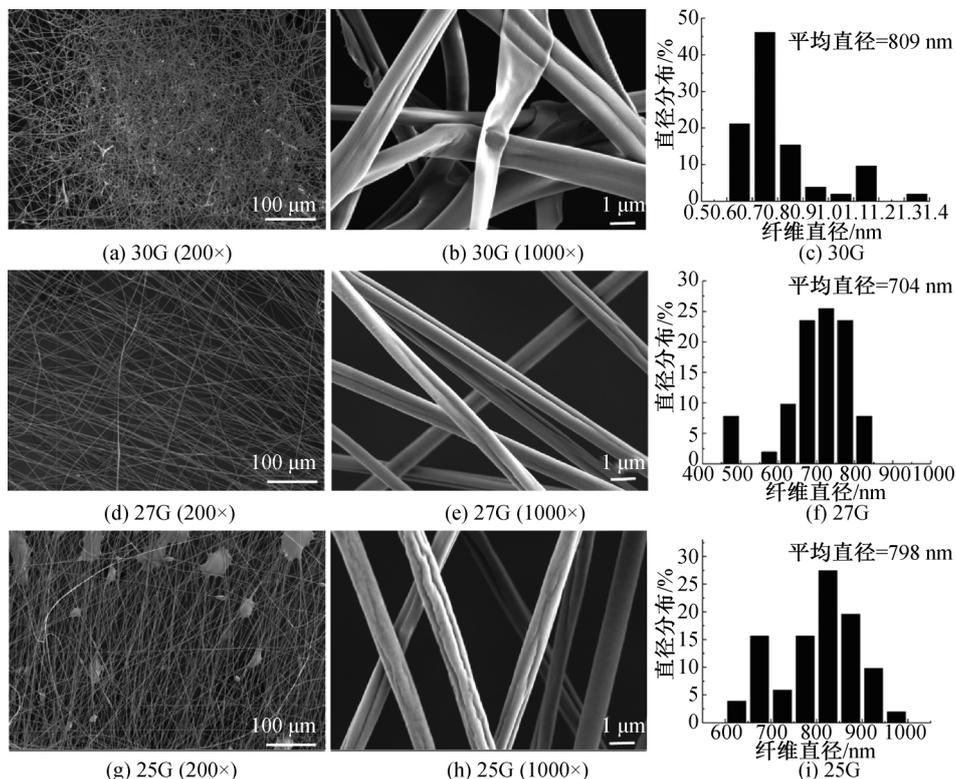


图 3 不同针头型号条件下制备 PAN 超细纤维 SEM 图和直径分布图

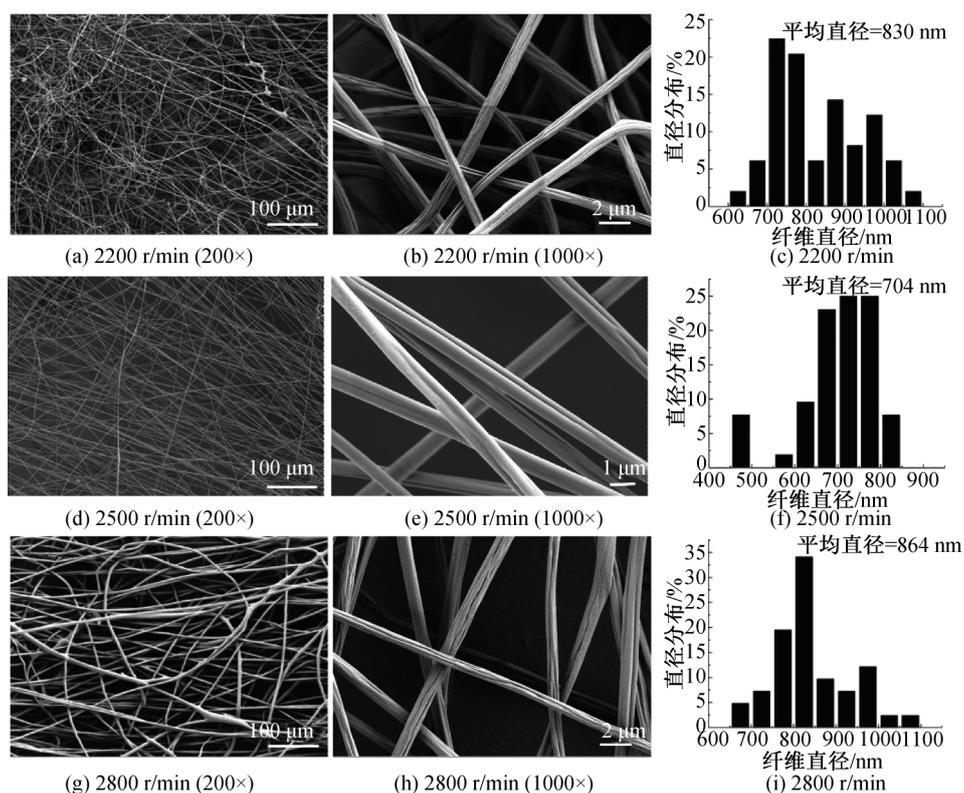


图 4 不同纺丝转速条件下制备 PAN 超细纤维 SEM 图和直径分布图

不同纺丝转速条件下制备 PAN 超细纤维 SEM 和直径分布如图 4 所示,分别采用 2200、2500 和 2800 r/min 的转速制备 PAN 超细纤维,所获得纤维平均直径分布为 831、704 和 863 nm,随着转速的提高,纤维直径先变小后变大。

根据式(1):

$$F = mR\omega^2 \quad (1)$$

其中: F 为离心力, N; m 为溶液质量, g; R 为喷丝器半径, m; ω 为转速, r/min。

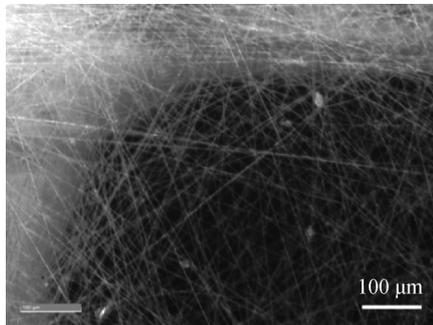
从式(1)中可知,纺丝速度增大,产生离心力越大,纺丝液越易克服自身表面张力、粘滞力以及与喷丝器产生的摩擦阻力。达到临界转速后,喷丝器转速变大,射流得到充分的拉伸,纤维直径越小。但随着转速继续增大,产生离心力增大,相同时间内达到喷头的纺丝液变多,射流在更短时间到达收集帘,这就使得射流无法得到充分的拉伸,使得纤维直径变大,同时转速增加会加剧纺丝过程中不稳定性,导致纤维形貌变差。综合纺丝参数对纤维形貌及直径的影

响,选择针头型号为 27G,纺丝转速为 2500 r/min。

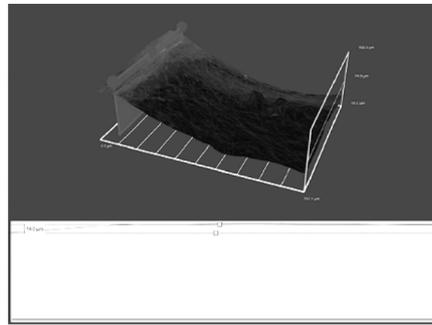
2.3 纤维膜蓬松结构表征

蓬松结构是影响纤维膜过滤性能的重要因素。实验通过 3D 智能显微镜拍摄纤维膜获得图 5(a),从图中可以看出,纤维交错重叠、相互搭接而非紧密堆积,使纤维膜具有一定的蓬松度。通过离心纺丝技术制备纤维膜,射流受到离心力及自身表面张力的作用,纤维成型后因重力作用自然垂落在收集帘上,因此制备的纤维膜具有蓬松结构,但由于纤维螺旋形轨迹而导致离心纺丝收集困难。

实验将静电纺丝与离心纺丝结合,其主要原理是在离心纺丝设备上集成静电装置,如图 1 所示,使纤维既受到了离心力作用,也受静电作用影响,按照离心转速轨迹被收集到收集帘上。通过静电纺丝与离心纺丝两种技术的结合,制备纤维膜既具有蓬松结构同时又保持良好有序的纤维形态,能有效实现高效低阻的过滤性能。通过 3D 智能显微镜获得图 5(b),纤维膜景深为 14 μm ,证明其具有高蓬松度,同时不影响纤维膜外观形态。



(a) 纤维膜 3D 显微镜结构图



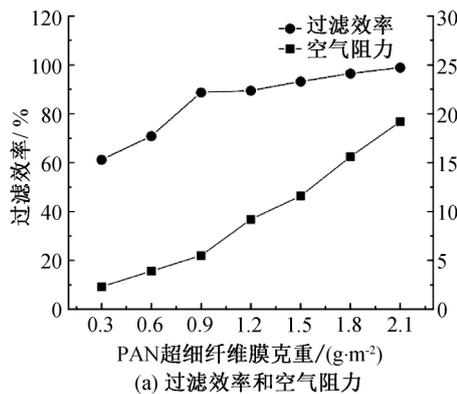
(b) 纤维膜 3D 显微镜景深图

图 5 PAN 超细纤维膜 3D 智能显微镜结构图

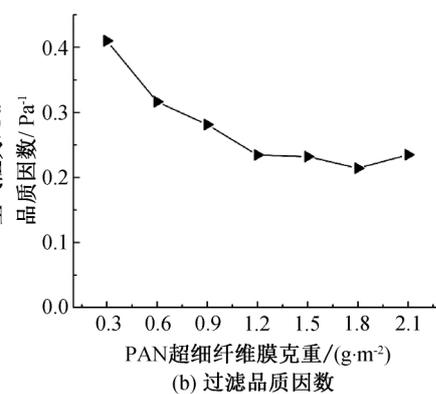
2.4 静电离心纺 PAN 超细纤维膜的过滤性能测试

当上游含尘气体经过过滤材料时,一部分气体颗粒被拦截,过滤材料拦截颗粒数量与上游含尘气体中颗粒总数的比值即为过滤效率。空气阻力是指在一定风速下,上游流入空气与下游流出空气的气

体压差。图 6 显示了不同克重条件下 PAN 超细纤维膜过滤性能的变化曲线。由图 6(a)知,在风速为 32 m/min 条件下,随着克重的增加, PAN 超细纤维膜过滤效率提高,空气阻力增大。当克重达到 2.1 g/m^2 时,过滤效率高达 99%,空气阻力低于 20 Pa。



(a) 过滤效率和空气阻力



(b) 过滤品质因数

图 6 不同克重条件 PAN 超细纤维膜过滤性能变化曲线

品质因数是表征过滤效率的平衡指标,其具体计算如公式(2)所示:

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

其中: QF 为品质因数, Pa^{-1} ; μ 为过滤效率,%; ΔP 为空气阻力, Pa 。

从式(2)中可知,纤维膜过滤品质因数越大,说明其过滤性能越好。综合考虑纤维膜强度等因素,从图6(b)中发现,当纤维膜克重为 0.3 g/m^2 时,纤维膜强度不高,当克重为 2.1 g/m^2 时,纤维膜过滤效率高达99%,而此刻空气阻力仅为20 Pa左右,远

低于市场商业过滤材料。

选购市场上静电纺商业过滤材料,通过称量选择克重在 $1.8\sim 2.2\text{ g/m}^2$ 范围静电纺商业过滤材料作性能测试对比。图7为实验制备PAN超细纤维膜与商业过滤材料过滤性能变化曲线,低风速条件下,两种材料都呈现高过滤效率。随着风速的增大,两种材料过滤效率都有所降低,但在空气压降上两者表现出明显差异。在低风速条件下,实验制备PAN超细纤维膜阻力只有5.6 Pa,而在高风速条件下,空气阻力也只有20 Pa左右。这表明实验制备PAN超细纤维膜在透气性能上远好于商业过滤材料。

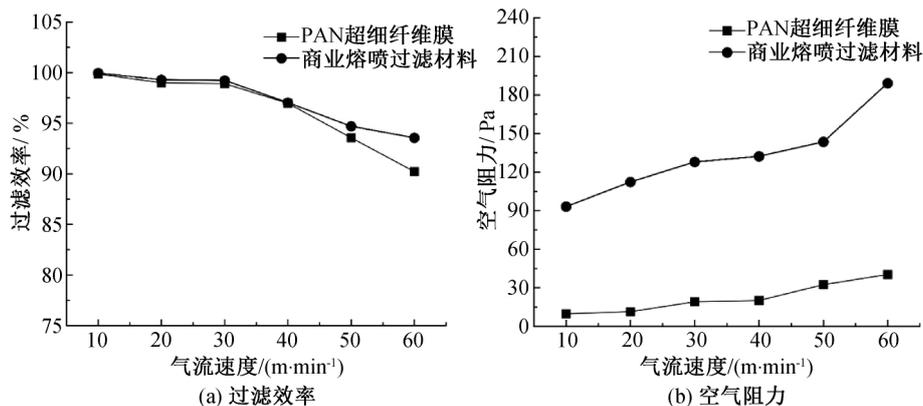


图7 不同气流速度条件下PAN超细纤维膜与商业熔喷过滤材料过滤性能变化曲线

实验制备PAN超细纤维膜具有高过滤效率,低空气阻力的特点,这主要与纺丝技术相关。静电纺丝有助于制备形貌好、直径细、排列有序的纤维,离心纺丝有助于实现纤维膜的蓬松结构,因此实验将静电纺丝与离心纺丝两种技术有机结合,获得蓬松且纤维品质好的纤维集合体,蓬松的结构能够拉长气流中颗粒的运动路线,使粒子被拦截的几率增大,从而提高纤维膜的过滤效率。同时得益于这种蓬松的结构,纤维膜孔隙率增大,气流容易从纤维之间孔隙穿过,从而使阻力降低。

3 结论

本文利用静电辅助离心纺丝成功制备PAN超细纤维膜。通过纺丝工艺参数分析研究纤维可纺性,并能过研究纤维膜克重及气流速度分析纤维膜过滤性能,获得以下主要结论:

a)当PAN分子量为 1.5×10^5 ,PAN/DMF质量比例为15/85,针头型号为27G,纺丝转速为2500 r/min时,通过静电离心纺丝技术所制备纤维的平均直径为704 nm,且纤维形貌较好,没有明显串珠存在,纤维膜均匀度更高。

b)通过改变克重及气流速度,纤维膜表现出突出的过滤性能(过滤效率不小于98%,空气压降小于20 Pa)。其过滤效率与商业过滤材料没有太大差异,但在空气阻力方面表现出明显的优势,这主要得益于静电纺丝与离心纺丝两种技术的结合,能够有效提高纤维膜蓬松度。

参考文献:

- [1] Fisher J E, Loft S, Ulrik C S, et al. Physical activity, air pollution, and the risk of asthma and chronic obstructive pulmonary disease[J]. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 2016, 194(7): 855-865.
- [2] 吴禹,周向东.不同来源可吸入颗粒物粒径分布特征[J].环境与职业医学,2007,24(5):528-529.
- [3] 魏巍贤,马喜立.能源结构调整与雾霾治理的最优政策选择[J].中国人口·资源与环境,2015,25(7):6-14.
- [4] Watanabe T, Tochikubo F, Koizumi Y, et al. Submicron particle agglomeration by an electrostatic agglomerator[J]. Journal of Electrostatics, 1995, 34(4): 367-383.
- [5] Zhu M, Han J, Wang F, et al. Electrospun nanofibers membranes for effective air filtration [J].

- Macromolecular Materials and Engineering, 2017, 302(1): 1600353.
- [6] Oak M, Saville D. The buildup of dendrite structures on fibers in the presence of strong electrostatic fields[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1980, 76(1): 259-262.
- [7] Nielsen K A, Hill J C. Particle chain formation in aerosol filtration with electrical forces [J]. AIChE Journal, 1980, 26(4): 678-680.
- [8] Xu Y, Zheng C, Liu Z, et al. Electrostatic precipitation of airborne bio-aerosols[J]. Journal of Electrostatics, 2013, 71(3): 204-207.
- [9] 邓伶俐, 张辉. 静电纺丝技术在食品领域的应用[J]. 食品科学, 2019, 10(29): 1-12.
- [10] 王进, 赵银桃, 朱士凤, 等. 离心纺丝技术的发展及应用[J]. 山东纺织科技, 2019, 60(2): 52-56.
- [11] Chen H H, Li X L, Li N, et al. Electrostatic-assisted centrifugal spinning for continuous collection of submicron fibers[J]. Textile Research Journal, 2017, 87(19): 2349-2357.
- [12] Xu H Z, Chen H H, Li X L, et al. A comparative study of jet formation in nozzle - and nozzle-less centrifugal spinning systems[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2014, 52(23): 1547-1559.
- [13] Golecki H M, Yuan H Y, Glavin C, et al. Effect of solvent evaporation on fiber morphology in rotary jet spinning[J]. Langmuir, 2014, 30(44): 13369-13374.
- [14] 侯腾. 离心纺乙基纤维素微/纳米纤维的制备及研究[D]. 浙江理工大学, 2017: 51-64.
- [15] Shou D H, Fan J T, Ye L, et al. Inverse problem of air filtration of nanoparticles: Optimal quality factors of fibrous filters[J]. Journal of Nanomaterials, 2015, 2015: 1-11.
- [16] Kanaoka C, Emi H, Otani Y, et al. Effect of charging state of particles on electret filtration [J]. Aerosol Science and Technology, 1987, 7(1): 1-13.
- [17] Ohkawa K, Cha D, Kin H, et al. Electrospinning of chitisan [J]. Macromolecular Rapid Communication, 2004, 25(18): 1600-1605.

(责任编辑:刘国金)