

静电纺 PA66 纳米纤维的制备与工艺研究

聂孙建, 梁 燕, 周冠辰, 杨 东

(安徽元琛环保科技股份有限公司, 安徽 合肥 230012)

摘要:利用静电纺丝技术制备了 PA66、PVA 纳米纤维。通过 SEM、滤料过滤性能检测平台研究了纺丝液的浓度对纤维直径、表面形貌的影响, 以及不同纺丝基材所制备的过滤材料过滤性能的差别。结果显示: PA66 纤维直径随着纺丝液浓度的增大而增加, 以熔喷布为基材进行纺丝的复合过滤材料的过滤效率比以无纺布为基材的高, 在纺丝液 PA66 浓度为 11% 时所纺纤维的效果最好, 过滤效率最优。

关键词:静电纺丝; PA66; PVA; 过滤材料; 过滤性能

中图分类号: TQ340.64

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2021)03-0014-04

PP 熔喷材料由于其蓬松的三维结构被大量用作空气过滤材料, 一般能过滤掉空气中粒径在 $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ 之间的颗粒物^[1], 而对更高层次的要求难以达到^[2]。静电纺丝作为近年来研究最深最广的纺丝技术, 所制备的纳米纤维膜的直径比用熔喷的纤维直径小, 能过滤掉空气中更小粒径的气溶胶^[3-7]。静电纺丝主要利用静电高压对纺丝溶液或溶体进行“充电”处理后, 在静电力作用下, 克服液体表面张力进行喷射拉伸成纳米纤维。通过静电纺丝制备的纳米纤维, 其表面积大、纤维直径小、孔隙率低、吸附性能好, 且具有良好的机械性能以及可变的表面性能等特点, 这些性能使得静电纺丝制备的纳米纤维的应用领域不仅局限于空气过滤材料领域^[8-12], 还可用于组织工程、医药载体等医学领域^[13-14]。目前针对过滤效率改善方式较少, 亟需寻找一种成本低、方便的改进方式。

采用 PA66 为纺丝原料, 以聚乙烯醇为辅料, 采用不同的基材作为对比, 通过调整纺丝工艺参数, 以此来研究不同纺丝液、不同基材对过滤效率的影响。

1 试验部分

1.1 主要原料与仪器

原料: PA66(辽宁优纤科技有限公司)、PVA1799(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、DMF(南通润丰石油化工有限公司)、去离子水(自制)、熔喷布(自制)、无纺布(云南佳特布业制造有限公司)。

仪器: 搅拌器、烧杯、自制的带有针头的静电纺丝机器、滤料综合性能测试平台(LZC-K1)。

1.2 试验步骤

(1) 配制不同浓度的 PA66 纺丝液。称取一定量的 PA66 粉末置于干燥烧杯内, 然后加入适量的 DMF 溶液, 在常温下搅拌 6 h, 得到不同浓度的 PA66 纺丝液, 备用。

(2) 配制不同浓度的 PVA 纺丝液。称取一定量的 PVA1799 置于干燥烧杯内, 加入去离子水, 用搅拌器在 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 2 h, 搅拌器频率 80 r/min , 得到不同浓度的 PVA 纺丝液, 备用。

(3) 静电纺丝。分别将配置好的 2 种纺丝液取 10 ml 置于静电纺丝设备上纺丝, 如图 1 所示, 并设置纺丝电压、纺丝速度、纺丝浓度, 见表 1 和表 2。将 PA66 或 PVA 纺丝在熔喷布或无纺布上得到静电纺丝复合材料。

表 1 各组分配比

PA66 纺丝液			PVA 纺丝液		
PA66 质量分数/%	DMF /g	PA66 /g	PVA 质量分数/%	去离子水 /g	PVA /g
10	45.0	5.0	10	45.0	5.0
11	44.5	5.5	11	44.5	5.5
12	44.0	6.0	12	44.0	6.0
13	43.5	6.5	13	43.5	6.5
14	43.0	7.0	14	43.0	7.0
15	42.5	7.5	15	42.5	7.5

表 2 纺丝工艺参数

基 材	纺丝电压 /kV	纺丝速度 / $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	接收距离 /cm
熔喷布	40	0.02	200
无纺布	40	0.02	200

收稿日期: 2020-10-13; 修回日期: 2020-10-19

作者简介: 聂孙建(1992-), 男, 助理工程师, 硕士, 主要研究方向为高分子复合材料, E-mail: 1364413948@qq.com。

1.3 测试及表征

(1)扫描电镜 采用扫描电镜对所制备的复合材料进行检测,观察静电纺丝出的纳米纤维。随机截取符合检测要求的试样进行观察,得到纳米纤维的 SEM 图。

(2)过滤效率 采用 LZC-K1 滤料综合性能测试平台,介质为 NaCl 和 DEHS,粒径范围是 0.33~0.36 μm 。

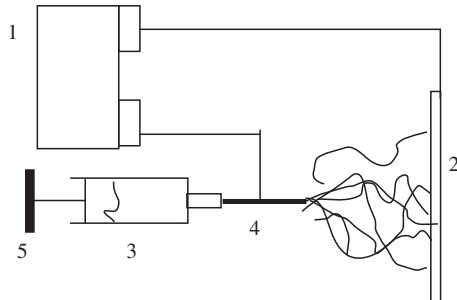


图1 静电纺丝装置示意图

1.高压直流电;2.接收装置;3.溶液存储器;4.针头;5.推进器

2 结果与讨论

2.1 纺丝液浓度对纤维形貌的影响

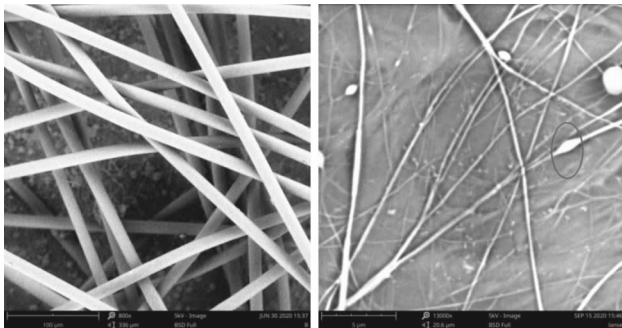
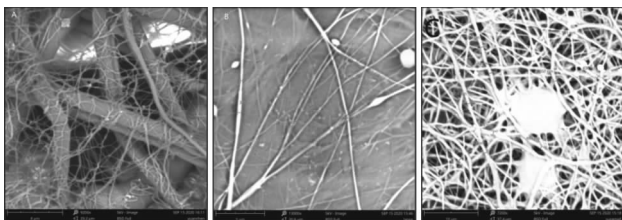


图2 PA66 纺丝纤维



(a)11% (b)13% (c)14%

图3 不同浓度下纺丝纤维的直径

图2和图3为不同浓度下进行纺丝后的SEM图。可以看出,不同浓度的纺丝液所制备纤维的直径光滑且分布较为均匀^[15]。图3为不同浓度下纺丝纤维的直径,可以看出,随着纺丝液浓度的增大,其直径也随之增加。当纺丝液浓度为10%时,所制备的纤维很细,

在纺丝过程中发现,部分出现串珠现象,导致所制备的纳米纤维出现不同程度的“小疙瘩”,如图2所示。其原因在于当纺丝液浓度较小时,溶液黏度相对较低,使得拉伸纤维的拉伸力小,另外,因为溶液质量分数低,DMF或去离子水在拉伸过程中大量挥发,同样使得纤维直径变细。随着纺丝液浓度的增大,纺丝出来的纤维紧密连接在一起,同时出现一些直径较大的纤维,原因在于随着纺丝液浓度的增加,溶液黏度加大,表面张力增大,克服静电场拉力的能力提升,纤维自身的分裂能力减弱;另外,纺丝液浓度增大,溶剂含量相对较少,当溶剂挥发后,溶质来不及得到充分牵伸,使得纤维直径增大,且出现未拉伸的纺丝液固化后的块状物;当纺丝液浓度达到15%时,2种纺丝液均不能完好进行纺丝,因为纺丝液浓度过高,黏度很大,静电场力不足以克服液体表面张力,出现滴液现象,不能进行纺丝。

2.2 纺丝液浓度对纤维孔径分布的影响

图4为不同浓度下纺丝纤维的孔隙率分布。由图4可知,随着纺丝液浓度的提升,纤维之间的孔隙分布有所不同。当纺丝液浓度增加时,孔隙率也在增大,从1.83~1.74 μm 之间占比72.8%升到9.45~9.56 μm 之间占比96.98%。其原因在于随着纺丝液浓度的增加,纺丝液的黏度增大,不足以克服静电场力做拉伸运动,且在浓度较高时,溶剂含量少,挥发后溶质没有足够时间在纺丝板与针头之间做拉伸,两种情况共同作用,导致纤维直径大,纤维之间空隙大,比表面积小。

2.3 纺丝液浓度对复合过滤材料过滤效率的影响

表3为纺丝液浓度对复合材料过滤性能的影响,从表3可以看出:随着纺丝液浓度的增加,复合材料的过滤效率也在增加,但当PA66浓度超过11%时,过滤效率呈现下降趋势。原因在于浓度小于11%时,随着纺丝液浓度的增加,液体被拉伸成细小纤维,直径小,表面积大,所以能拦截较多微小颗粒;当纺丝液浓度超过11%时,一方面纺丝液浓度过大,黏度大,表面张力增大,纺丝液的分裂能力减小,会出现纤维直径较大;另一方面,纺丝液浓度增大,即溶液内的溶剂含量减少,溶剂在高温下挥发后,溶质没有充分时间在静电场力的作用下进行拉伸,同样会使纤维直径变大。综合以上原因,在溶液浓度高时,纤维直径大,比表面积减少,空隙变大,导致拦截颗粒物的能力下降,过滤效果呈下降趋势。

2.4 不同基材复合材料的过滤效率

为探讨纺丝液浓度及基材种类对复合材料过滤性

能的影响,纺丝液通过静电纺丝在自制的熔喷布基材上和无纺布上。表4为不同种类及不同质量分数的纺

丝液所制备的复合过滤材料对NaCl及DEHS颗粒的过滤效率及阻力的测试结果。

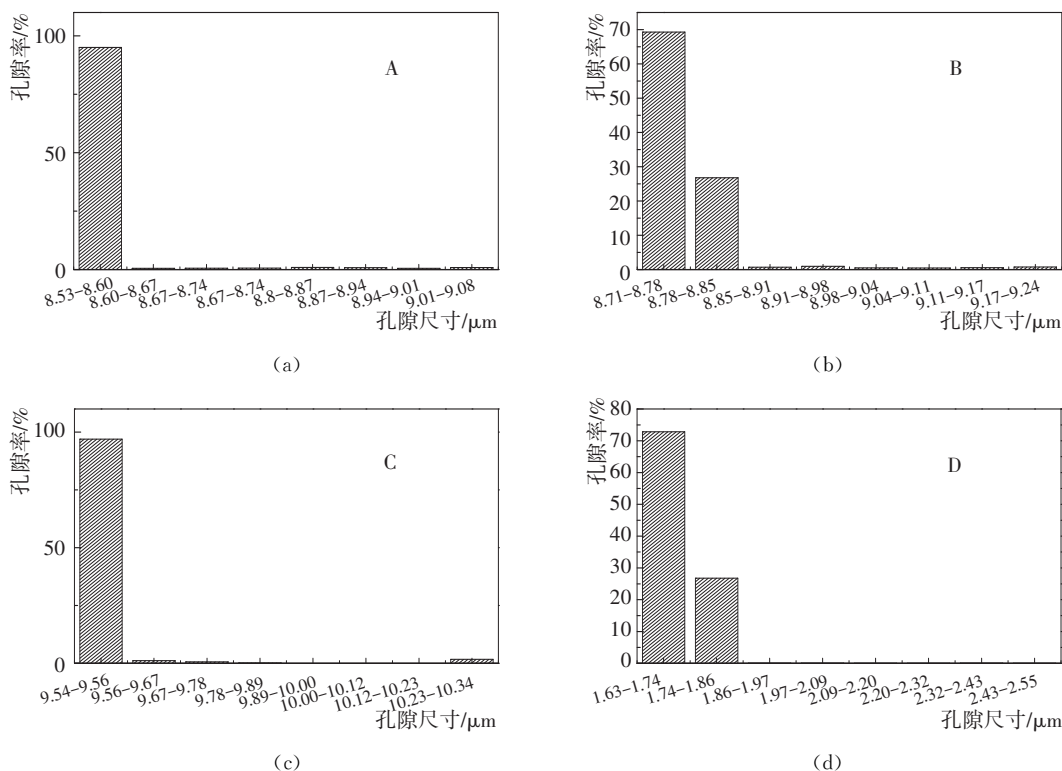


图4 不同浓度纺丝液所纺丝纤维孔隙率分布

表3 纺丝液浓度对复合材料过滤效率的影响

熔喷布	类别	PA66		PVA		
		浓度/%	盐性效率(%) / 阻力(Pa)	油性效率(%) / 阻力(Pa)	盐性效率(%) / 阻力(Pa)	油性效率(%) / 阻力(Pa)
	0		85/79.5	61/65.2	85/79.5	61/65.2
	10		99.63/134	99.48/203.8	94/130.49	98.9/267
	11		99.81/185.2	99.59/170.3	95.27/141.56	98.5/296
	12		99.67/145.8	99.36/138.6	95.87/138.41	98.7/286
	13		98.73/117.0	99.95/234.4	94.91/142	98.2/260
	14		90.02/80.1	99.63/162.8	93.98/140.58	99/276
	15		无法纺丝	无法纺丝	无法纺丝	无法纺丝

从表4可以看出,不同质量分数的纺丝液所制备出的复合过滤材料,其过滤效率有差异。其中,同种原料在不同的基材上进行纺丝,过滤效率及阻力均有所不同,原因有两个方面:

(1)基材自身的过滤效率及阻力不相同,无纺布的过滤效率比熔喷布低,因为无纺布自身纤维之间空隙大,过滤效率和阻力要比熔喷布低,所以用无纺布为基材进行纺丝,所得复合过滤材料的过滤效率和阻力要比以熔喷布为基材的低。

(2)由于不同浓度的纺丝液,所得到纤维的直径不

同,纤维之间的连接紧密度不同,导致纺丝纤维层与层之间的孔隙大,使得粒径稍小的微粒直接通过纺丝纤维之间的孔隙逸出而未被拦截。

此外从表4可以看出,不同纺丝液在同种基材上的过滤效率同样有所不同。PA66与PVA两种纺丝液在熔喷布(无纺布)上纺丝后的过滤效率不一样,原因在于两者纺丝液黏度不一样,PVA纺丝液黏度较大,所以克服静电场力拉伸的难度相对于PA66的高,导致最终所制备的复合过滤材料的过滤效率有差别。

表4 不同种类及浓度对复合材料过滤效率的影响

基 材	浓度/%	纺丝液			
		PA66		PVA	
		过滤效率			
		盐性效率(%) / 阻力(Pa)	油性效率(%) / 阻力(Pa)	盐性效率(%) / 阻力(Pa)	油性效率(%) / 阻力(Pa)
无纺布	0	5	4	5	4
	10	94.02/180.1	97.72/340.7	87.90/107.7	97.7/340.7
	11	95.26/191.5	98.77/352	90.31/119.8	98.7/352
	12	90.45/167	98.40/347.5	95.15/140.8	98.4/347.5
	13	91.56/183.0	98.26/343	94.77/128.1	98.0/343
	14	94.39/182.1	97.51/341.9	94.65/139.8	98.57/345.36
熔喷布	15	无法纺丝	无法纺丝	无法纺丝	无法纺丝
	0	85/79.5	61/65.2	85/79.5	61/65.2
	10	99.63/134	99.48/203.8	94/130.49	98.9/267
	11	99.81/185.2	99.59/170.3	95.27/141.56	98.5/296
	12	99.67/145.8	99.36/138.6	95.87/138.41	98.7/286
	13	98.73/117.0	99.95/234.4	94.91/142	98.2/260
	14	90.02/80.1	99.63/162.8	93.98/140.58	99/276
	15	无法纺丝	无法纺丝	无法纺丝	无法纺丝

3 结语

以 PA66、PVA 为原料,熔喷布、无纺布为基材,通过静电纺丝技术制备复合过滤材料。根据 SEM 图可以看出,纤维直径受纺丝液浓度的影响,当纺丝液 PA66 浓度为 11% 时,效果最好,纤维分布均匀,孔隙率在 8.53~8.60 之间;另外,不同纺丝基材所制备的复合过滤材料,过滤效率有所不同,其中以熔喷布为基材的复合过滤材料的过滤效率最优,过滤效率达到 99.81%;与此同时,纺丝后的复合过滤材料的阻力达到 180~190 Pa,在保证过滤效率的同时如何降低阻力,是此种复合过滤材料亟需解决的关键问题。

参考文献:

- [1] YU B, HAN J, HE X B, *et al.* Effects of tourmaline particles on structure and properties of polypropylene filtration melt-blown nonwoven electrets[J]. *Macromolecular Science Part B: Physics*, 2012, 51: 619-629.
- [2] 欧璐, 韩建, 朱裴超, 等. 二氧化硅气凝胶/聚丙烯熔喷非织造材料的制备及性能研究[J]. *现代纺织技术*, 2018, 26(3): 8-12.
- [3] 梁列峰, 李代洋, 杨婷, 等. 静电纺丝技术的研究进展[J]. *成都纺织高等专科学校学报*, 2016, 33(4): 126-131.
- [4] AHMED F E, LALIA B S, HASHAIKEH R. A Review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications[J]. *Desalination*, 2015, 356: 15-30.
- [5] 刘玥波, 王娇娜, 汪滨, 等. 静电纺 PA65 纳米纤维膜的制备及力学性能的研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(8): 149-152.
- [6] 李琦娴, 杨建忠. PP 熔喷/PU 静电纺复合材料的制备及其过滤性能的研究[J]. *西安工程大学学报*, 2019, 33(1): 8-12.
- [7] 刘雷良, 沈忠安, 洪剑寒. 静电纺高效防尘复合滤料的制备及其性能[J]. *纺织学报*, 2015, 36(7): 12-16.
- [8] HEIKKILA P, TAIPALE A, LEHTIMAKI M, *et al.* Electrospinning of polyamides with different chain compositions for filtration application[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2008, 48(6): 1168-1176.
- [9] 王丹, 单小红, 裴要果. 壳聚糖/聚乙烯醇纳米纤维膜的制备及表征[J]. *标准与测试*, 2016, 44(9): 47-50.
- [10] 尹桂波, 臧传峰. 聚丙烯腈静电纺/聚丙烯熔喷复合材料的制备及过滤性能研究[J]. *纺织科技进展*, 2017, (11): 17-21.
- [11] 李学佳, 王欣, 魏取福. 静电纺丝法制备聚酰亚胺纳米纤维及其表征[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(5): 81-82.
- [12] 徐阳, 王肖娜, 杜远之, 等. 静电和熔融纺丝法对 PET 纤维表面结构的影响[J]. *纺织学报*, 2012, 33(9): 1-5.
- [13] 杜江, 李罡, 蓝彩娟. 聚乙烯醇纳米纤维的制备与静电纺丝工艺研究[J]. *中外医学研究*, 2014, 12(8): 149-151.
- [14] JO E, LEE S, KIM K T, *et al.* Coresheath nanofibers containing colloidal arrays in the core for programmable multi-agent delivery[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(9): 968-972.
- [15] ERDEM R, USTA I, AKALINM, *et al.* The impact of solvent type and mixing ratios of solvents on the properties of polyurethane based electrospun nanofibers[J]. *Applien Surface Science*, 2015, 334: 227-230.

(下转第 25 页)