

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.08.002

PVDF/石墨烯复合纳米纤维的制备及防水透湿性能

廖喜林^{1,2,3}, 刘让同^{1,2,3}, 刘淑萍^{1,2,3}, 于媛媛¹, 耿长军^{1,2,3}, 胡泽栋^{1,2,3}

(1. 中原工学院服装学院, 郑州 450007; 2. 纺织服装河南省协同创新中心, 郑州 450007;

3. 河南省功能纺织材料重点实验室, 郑州 450007)

摘要: 为深入了解聚偏氟乙烯 (PVDF)/石墨烯纳米纤维复合膜的微观结构和防水透湿性能, 通过静电纺丝技术制备 PVDF/石墨烯纳米纤维复合膜。采用电镜扫描、水蒸气透湿仪、静态接触角测试仪和渗水性测试仪对纳米纤维复合膜的微观结构和防水透湿性能进行了表征及测试。结果表明, 当石墨烯浓度较低时通过超声波振荡以后能和 PVDF 纺丝液均匀混合, 且石墨烯的添加会使得复合膜的纳米纤维平均直径增大; 同时复合膜的孔隙率和透湿性得到提高, 其透湿量由纯 PVDF 膜的 $2915.92 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 提高到 $4415.37 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$, 其静态接触角和静水压出现下降, 接触角由纯 PVDF 膜的 143.5° 下降到 125.3° , 耐水压由纯 PVDF 膜的 23.4 MPa 下降到 13.7 MPa 。

关键词: 聚偏氟乙烯; 石墨烯; 静电纺丝; 纳米纤维; 防水透湿性能

中图分类号: TS131.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)08-0006-05

Preparation and Waterproof and Breathable Property of PVDF/Graphene Composite Membrane

Liao Xilin^{1, 2, 3}, Liu Rangtong^{1, 2, 3}, Liu Shuping^{1, 2, 3}, Yu Yuanyuan¹, Geng Changjun^{1, 2, 3}, Hu Zedong^{1, 2, 3}

(1. College of Garment, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;

2. Henan Province Collaborative Innovation Center of Textile and Clothing, Zhengzhou 450007, China;

3. Henan Provincial Key Laboratory of Functional Textile Materials, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: The graphene / PVDF nanofibers composite membranes were prepared by electrospun, the micro-structure and waterproof and breathable properties of composite membranes were studied. Field emission scanning electron microscopy, water vapor permeator, static contact angle tester and water permeability tester were used to characterize composite membranes, and the waterproof and breathable properties were tested to study the effect of graphene. Results state that when graphene concentration is low, it can be blended evenly with PVDF spinning solution by ultrasonic oscillation, and the addition of graphene increased the average diameter of nanofibers, and the porosity and moisture permeability of the composite membranes were improved. The moisture permeability of pure PVDF membranes increased from $2915.92 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ to $4415.37 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$. Static contact angle and hydrostatic pressure decrease, the contact angle decreases from 143.5° to 125.3° , and the hydrostatic pressure decreases from 23.4 MPa to 13.7 MPa .

Keywords: PVDF; graphene; electrospinning; nanofiber; waterproof and breathable

聚偏氟乙烯 (PVDF) 是目前最常用的膜材料之一, 其不仅具有良好的耐腐蚀性、抗老化性、耐摩擦性能、高力学性能、耐冲击性等性能, 本身还是超疏水性物质, 具有良好的拒水性^[1-2]。因此, 越来越多的研究人员开始研究 PVDF 静电纺纳米纤维膜在防水透湿方面的作用。但由于 PVDF 分子中含氟元素较多, 因此其疏水性非常强, 在实际应用中导致

出现膜污染, 进而使膜的通量急剧下降, 甚至通量变为零, 最终影响防水透湿膜的透湿性^[3-4]。近年来, 越来越多的研究者开始研究 PVDF 纳米纤维防水透湿膜的亲水性改性。目前为止, 对 PVDF 超滤膜亲水化改性的方法主要有溶液共混法、表面涂覆法、表面接枝改性法以及基体接枝改性的方法等。而溶液共混法是 PVDF 静电纺纳米纤维亲水性改性

基金项目: 国家科技部项目 (2017YFB0309100)

通讯作者: 刘让同, 教授, 博士, 主要从事新型纺织服装材料工作 E-mail: ranton@126.com

收稿日期: 2019-06-05

引用格式: 廖喜林, 刘让同, 刘淑萍, 等. PVDF/石墨烯复合纳米纤维的制备及防水透湿性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8):6-10.

Liao Xilin, Liu Rangtong, Liu Shuping, et al. Preparation and waterproof and breathable property of PVDF/graphene composite membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):6-10.

主要的方法之一,而用于溶液混纺法的物质主要分为亲水性聚合物和纳米级的亲水性无机氧化物,如乙酸纤维素、聚乙烯醇缩丁醛、二氧化钛、氧化锌、二氧化硅、氧化石墨烯(GO)等^[5-8]。GO是一种新型的无机纳米材料,化学性质稳定、力学强度高、含有丰富的含氧官能团、亲水性好,有着巨大的比表面积^[9]。目前已有报道将GO用于PVDF膜的改性,改善纳米纤维膜的亲水性,并有效缓解了PVDF膜的污染,提高了其在水处理中的使用性能。GO作为石墨烯功能化的派生物,其结构与石墨烯相似,而石墨烯对PVDF膜的改性稀有报道,因此笔者采用PVDF与石墨烯为原料,通过静电纺丝技术制备PVDF/石墨烯静电纺纳米纤维复合膜,并探索不同含量的石墨烯对复合膜的形貌结构和防水透湿性能的影响,以期对PVDF静电纺纳米纤维在防水透湿领域的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF:密度 $1.75 \sim 1.78 \text{ g/cm}^3$,广州市炬泓化工科技有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAC):分析纯,20℃下密度为 $0.940 \sim 0.944 \text{ g/mL}$,天津市风船化学试剂科技有限公司;

石墨烯纳米片:厚度 $5 \sim 10 \text{ nm}$,深圳市图灵进化科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

数显鼓风干燥箱:GZX-9070型,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;

电子天平:Scout SE型,奥豪斯仪器(常州)有限公司;

数显智能控温磁力搅拌器: SXCL-3型,巩义市予华仪器有限责任公司;

单针头静电纺丝仪:自组装;

光学接触角测量仪:OCA20型,德国Data physics公司;

水蒸气透过率测试仪:W3/031型,济南兰光机电技术有限公司;

渗水性测试仪:YG812F型,温州方圆仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):ZEISS EVO18型,德国卡尔蔡司公司。

1.3 PVDF/石墨烯复合膜的制备

首先将称量好的石墨烯粉末溶于DMAC中电

动搅拌器搅拌10 min,然后放入超声波仪器中震荡3 h,取出石墨烯溶液加入PVDF粉末再电动搅拌器搅拌10 h,制备出PVDF浓度为18%的纺丝液,其中石墨烯含量分别为0.05%,0.08%,0.10%,0.13%,0.15%。将制备得到的一系列的纺丝液通过静电纺丝设备进行纺丝,其具体纺丝工艺参数为:电压21.0 kV、纺距16.0 cm、纺速为0.6 mL/h;温度为 $(25 \pm 4)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(45 \pm 2)\%$ 。

1.4 性能测试

(1) 复合膜的结构表征。

采用FESEM,对不同浓度的石墨烯与PVDF纳米纤维复合膜进行了表面结构观察和拍摄,然后基于电镜图利用Nano Measurer软件测算纳米纤维直径数据,并正态拟合获得平均纤维直径(d)。

(2) 复合膜的性能测试。

透湿量测试:参照GB/T 12704-1991标准,采用水蒸气透过率测试仪测试静电纺纳米纤维膜的透湿性能。实验测试参数设置为温度 38°C ,相对湿度2%,气流 0.5 m/s ,每个样品测试三次,取平均值。

静态接触角测试:采用光学接触角测试仪对所纺得的纤维膜进行疏水性测试,针孔选择直接为0.5 mm,水滴大小为 $5 \mu\text{L}$ 。在保持水滴大小、水滴速度不变情况下,使纤维膜平铺在观察台表面且无阴影,测量水滴在不同纤维膜表面的接触角大小,多次测量取平均值。

耐水压测试:参照GB/T 4744-1997标准,采用渗水性测试仪,对所制备的纳米纤维膜进行耐水压测试,选择增压法,升压速度为 6.0 kPa/min ,加压到纤维膜不同区域上出现三个小水珠时,这时的压力值即为纤维膜的耐水压值,样品大小为 $15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$,每个样品测试三次,取其平均值。

孔隙率计算:纳米纤维膜的孔隙率采用密度法测试,选择一定面积(S)及厚度(t)的纳米纤维膜进行称重,取得质量记为 m ,然后根据公式(1)计算纳米纤维膜的孔隙率。

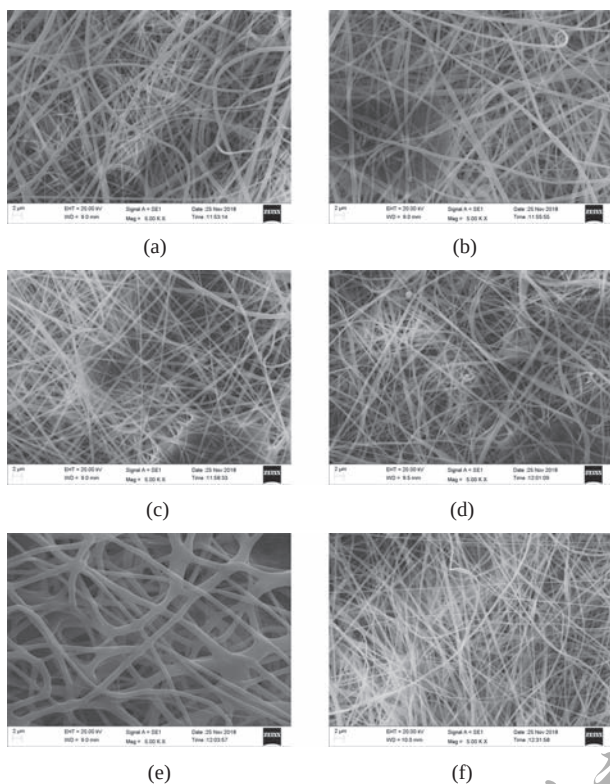
$$\text{孔隙率} = [1 - m / (t \times S \times \rho)] \times 100\% \quad (1)$$

式中: ρ 为聚合物本体密度(多组分时,由各组分的含量及密度计算得到)。

2 结果与讨论

2.1 复合膜的微观形貌分析

图1为不同浓含量石墨烯的PVDF纳米纤维复合膜的SEM微观形貌图。

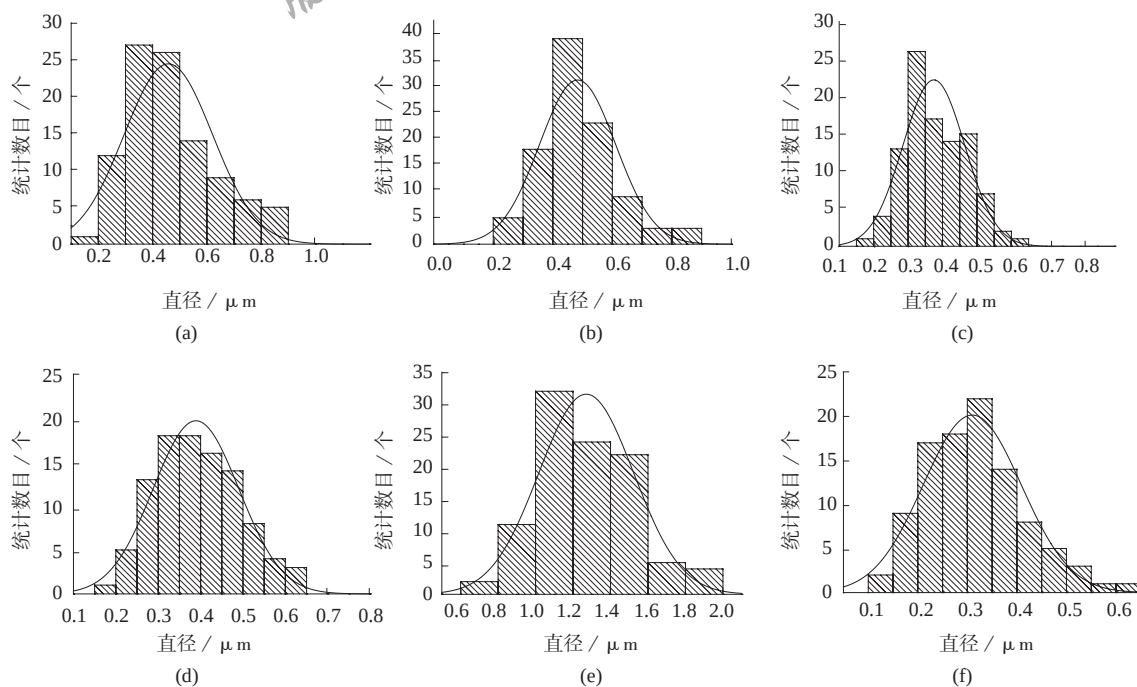


石墨烯含量: a—0.05%; b—0.08%; c—0.1%; d—0.13%;
e—0.15%; f—0.0%

图1 添加不同含量石墨烯的PVDF纳米纤维复合膜的SEM形貌图
从图1可以看出,在纺丝工艺相同的情况下,添加石墨烯后也能得到形貌良好的静电纺纳米纤维膜,同时可明显看出添加石墨烯的样品a, b, c, d, e

和没有添加石墨烯的样品f其纳米纤维粘结方式发生了一定改变, f样品中纳米纤维的粘结比较光滑、粘结出未出珠粒结构,而添加石墨烯的样品其粘结处出现了珠粒结构。石墨烯在纳米纤维中以多种形态存在,主要有包裹、搭接、黏附和伸展等四种形态。

图2为不同含量石墨烯的PVDF纳米纤维复合膜的直径分布图。从图2可以发现,添加石墨烯以后的复合纳米纤维的直径发生了改变,样品a (355 nm), b (484 nm), c (381 nm), d (386 nm), e (1268 nm)与样品f (317 nm)的平均直径对比变大了,不同石墨烯的纳米纤维直径变化趋势为先增大然后减少再增大。这主要是因为石墨烯本身是一种具有优异的光学、电学、力学等特性的纳米材料,纺丝液中添加石墨烯以后其电导率及黏度都得到提高,在静电纺过程中射流首先经过稳定运动,然后进入不稳定运动,最后到达收集装置并固化成纤维,在此过程中静电纺纳米纤维直径随着纺丝液黏度增加而增大^[10]。高电导率聚合物溶液形成射流,受到电场力作用较大,因此纺液电导率是影响纳米纤维形貌的主要因素之一;如果溶液电导率低,射流受到的拉伸作用就较弱,提高溶液电导率,增加了射流表明电荷密度,能够降低纳米纤维直径,使得纤维直径分布变宽^[11]。当纺液电导率过高时,射流速度过快,相同条件下射流被拉伸时间不够充分,使纳米纤维直径变大和生成一些不规则较粗纤维。



石墨烯含量: a—0.05%; b—0.08%; c—0.1%; d—0.13%; e—0.15%; f—0.0%

图2 不同含量石墨烯的PVDF纳米纤维复合膜的直径分布图

2.2 复合膜孔隙率分析

图3是不同含量石墨烯填充PVDF纳米纤维复合膜的孔隙率图。

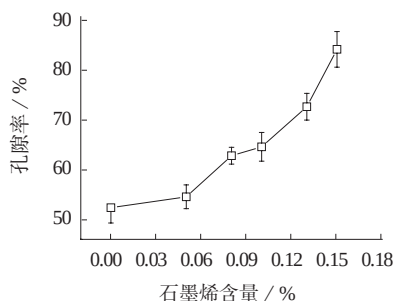


图3 不同含量石墨烯填充PVDF复合膜的孔隙率

从图3可以看出, PVDF/石墨烯复合膜随着石墨烯含量的增加,其孔隙率在石墨烯含量较低时,会随着石墨烯含量增大而增加,但当石墨烯达到0.08%以后孔隙率反而增加速度减缓,当石墨烯浓度达到0.15%时孔隙率突然大幅度增大。这是因为纤维膜孔隙率在其它条件(膜厚度、堆积密度等)不变的情况下会随着纳米纤维直径的增大而增加^[12-13]。从图2可知,添加石墨烯以后,复合膜纳米纤维的直径随着石墨烯含量的增加而变大。而图1和图2中显示的PVDF/石墨烯复合膜中纳米纤维的微观结构和平均直径变化和复合膜的孔隙率是相符合的。

2.3 复合膜的透湿性能分析

图4是不同含量石墨烯填充PVDF纳米纤维复合膜的透湿性能图。

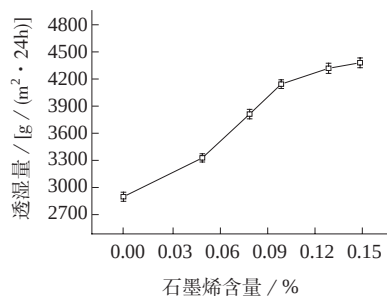


图4 不同含量石墨烯填充PVDF复合膜透湿性能

从图4可以看出,添加石墨烯以后复合膜的透湿量大于纯PVDF膜,透湿量提高了14%~51%,而且随着石墨烯含量的增加,其透湿量也在增加,但是当添加量超过0.1%以后,其透湿量增涨速率变慢。这是因为纳米纤维膜的透湿性主要受纤维膜孔隙率的影响,而添加石墨烯以后,复合膜的纳米纤维直径变大,现有研究表明纳米纤维膜随着其纳米纤维直径的变大,其纤维间堆砌的空隙也会变大,同时纤维

堆积密度变小。另一方面PVDF由于是一种含氟材料,其本身是一种拒水材料,而石墨烯的亲水性好于PVDF。因此PVDF/石墨烯复合膜的透湿量大于纯PVDF膜,且随着石墨烯含量增加而增加。

2.4 复合膜的防水性能分析

图5是不同含量石墨烯填充PVDF纳米纤维复合膜的疏水性分析图。

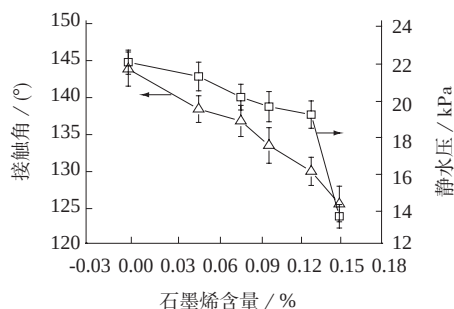


图5 不同含量石墨烯填充PVDF复合膜疏水性

从图5可以看出,添加石墨烯以后的复合膜,相比于纯PVDF膜,其接触角和耐水压都在减少,另一方面随着石墨烯含量的增加,复合膜的接触角逐渐变小,且变化速率逐渐增快,而静水压则随着石墨烯含量的增加呈现先缓慢减少再快速减少的变化趋势。接触角由纯PVDF的143.5°减少到0.15%时的125.3°,耐水压由纯PVDF的23.4 MPa减少到0.15%时的13.7 MPa。纳米纤维膜防水性能可以用杨氏-拉普拉斯方程来表示,其阐述了纳米纤维膜的耐水压和膜结构及液体性质之间的关系^[14-15]。其耐水压可以用公式(2)来表示:

$$\Delta P = -\frac{4\gamma}{\lambda_{\max}} \cos \theta \quad (2)$$

式中: γ 表示液体表面张力; $\lambda_{\max}$ 表示纳米膜的最大孔径; θ 表示纳米纤维膜的接触角。

拉普拉斯方程表明纳米纤维膜的耐水压是由液体的表面张力、膜孔径大小和膜接触角共同作用结果。从拉普拉斯方程可以看出,纳米纤维膜的表面接触角和孔径需要寻找一个合适的平衡点,以阻止液滴对纳米纤维膜的渗透。由前面纳米纤维膜微观形貌测试可知,添加石墨烯以后,纳米纤维直径变大,而现有研究表明纳米纤维膜随其纳米纤维直径的变大,其纤维间堆砌空隙也会变大,同时纤维堆积密度变小,并且纤维膜的粗糙程度也会变大。因此添加石墨烯以后其复合膜的接触角和耐水压变小。

3 结论

(1) 将石墨烯溶解在溶剂中经过超声波震动

3 h 打开以后,加入 PVDF 粉末制备成纺丝液,可以制备出不同浓度的石墨烯填充 PVDF 纳米纤维复合膜,且复合膜的纳米纤维直径大于纯 PVDF。

(2) 在防水透湿性能方面,复合膜的透湿性得到提高,透湿量由纯 PVDF 膜的 $2915.92 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 提高到 $4415.37 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ (石墨烯含量 0.15%)。但是复合膜的防水性能出现了下降,其接触角和耐水压出现下降现象,接触角由纯 PVDF 膜的 143.5° 下降到 125.3° (石墨烯含量为 0.15%),耐水压由纯 PVDF 膜的 23.4 MPa 下降到 13.7 MPa (石墨烯含量 0.15%)。

参考文献

- [1] 负延滨,刘丽英,马润宇.聚偏氟乙烯膜的研究进展[J].膜科学与技术,2003(2):57-61.
Yun Yanbin, Liu Liying, Ma Runyu. Development of polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2003(2):57-61.
- [2] 廖喜林,刘让同,耿长军,等.基于响应面法的静电纺 PVDF 膜工艺优化及疏水性[J].工程塑料应用,2018,46(12):75-82.
Liao Xilin, Liu Rangtong, Geng Changjun, et al. Process optimization and hydrophobicity of electrospun PVDF film based on response surface analysis[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):75-82.
- [3] Thompson C J, Chase G G, Yarin A L, et al. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model[J]. Polymer, 2007, 48:6913-6922.
- [4] 李蒙蒙,朱瑛,仰大勇,等.静电纺丝纳米纤维薄膜的应用进展[J].高分子通报,2010(9):42-51.
Li Mengmeng, Zhu Ying, Yang Dayong, et al. Progress in applications of electrospun nanofibrous membranes[J]. Polymer Bulletin, 2010(9):42-51.
- [5] 王玉.纳米 SiO_2 共混对 PVDF 超滤膜的结构及抗污染性能的影响[J].环境工程,2018,36(3):28-32.
Wang Yu. Effect of nano- SiO_2 blending on the structure and anti-fouling property of PVDF ultrafiltration membrane[J]. Environmental Engineering, 2018, 36(3):28-32.
- [6] 闫勇,赵长伟,曾楚怡,等. TiO_2 纳米粒子对 PVDF 超滤膜的结构与性能影响研究[J].水处理技术,2011,37(8):35-39.
Yan Yong, Zhao Changwei, Zen Chuyi, et al. Effect of TiO_2 sol on PVDF ultrafiltration membrane structure and Performance[J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(8):35-39.
- [7] 刘耀芳.无机添加剂 PVDF 共混膜的制备及其性能研究[D].上海:东华大学,2011.
Liu Yaofang. The Preparation of inorganic additives PVDF Blend membranes and the research of its properties[D]. Shanghai: Donghua University, 2011.
- [8] Abdel-Karim A, Luque-Alled J M, Leaper S, et al. PVDF membranes containing reduced graphene oxide: Effect of degree of reduction on membrane distillation performance[J]. Desalination, 2019, 452:196-207.
- [9] 胡雪敏,杨文秀,李腾.氧化石墨烯/聚偏二氟乙烯复合纤维过滤膜的制备及其过滤性能[J].纺织学报,2019,40(4):32-37.
Hu Xueming, Yang Wenxiu, Li Teng. Preparation of graphene oxide / polyvinylidene fluoride composite filtration membrane and its filtration performance[J]. Journal of Textile Research, 2019, 40(4):32-37.
- [10] 崔启征,董相廷,于伟利,等.静电纺丝技术制备无机物纳米纤维的最新研究进展[J].稀有金属材料与工程,2006, 35(7):1167-1171.
Cui Qizheng, Dong Xiangting, Yu Weili, et al. New developments of inorganic nanofibers fabricated by electrospinning[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(7):1167-1171.
- [11] 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.
Ding Bin, Yu Jianyong. Electrospinning and nanofibers[M]. Beijing: China Textile Publishing House, 2011.
- [12] Han S, Rutledge G C. Thermoregulated gas transport through electrospun nanofiber membranes [J]. Chemical Engineering Science, 2015, 123:557-563.
- [13] Sheng Junlu, Li Yang, Wang Xianfeng, et al. Thermal inter-fiber adhesion of the polyacrylonitrile / fluorinated polyurethane nanofibrous membranes with enhanced waterproof-breathable performance[J]. Separation & Purification Technology, 2016, 158:53-61.
- [14] Li Yang, Zhu Zhigao, Yu Jianyong, et al. Carbon nanotubes enhanced fluorinated polyurethane macroporous membranes for waterproof and breathable application [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 24(7):13 538-13 546.
- [15] Tang Xiaomin, Si Yang, Ge Jianlong, et al. In situ polymerized superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes for gravity driven oil-water separation[J]. Nanoscale, 2013, 23(5):11 657.