

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.12.002

熔体静电纺 PET 复合过滤材料的制备及性能研究^{*}

李莘¹, 徐阳¹, 王爱民², 王肖娜¹, 杜远之¹

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏无锡 214122; 2. 江苏菲特滤料有限公司, 江苏盐城 224000)

摘要: 采用熔体静电纺技术在传统聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 非织造基材表面构建超细纤维膜, 制备熔体静电纺 PET 复合过滤材料。运用差示扫描量热仪对熔体静电纺 PET 超细纤维的热学性能进行表征分析, 借助扫描电子显微镜对复合过滤材料的结构及表面形貌进行表征, 并探讨复合时间与熔体静电纺复合过滤材料过滤性能之间的关系。结果显示, 熔体静电纺 PET 超细纤维层良好贴附于非织造基材表层, 其具有一定的结晶度, 结晶能力和晶体的完整性均高于 PET 母料; 随着复合时间的增加, 复合过滤材料的过滤性能得到显著提高, 复合 12 min 后对粒径 2 μm 以上粒子的过滤效率达到 90% 以上。

关键词: 熔体静电纺; 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 复合过滤材料; 过滤性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)12-0008-04

Preparation and Properties of PET Melt Electrospinning Composite Filter Material

Li Shen¹, Xu Yang¹, Wang Aimin², Wang Xiaona¹, Du Yuanzhi¹

(1. Key Laboratory of Eco-textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Jiangsu Filer Filtering Materials Co. Ltd., Yancheng 224000, China)

Abstract: Microfiber membrane was produced on the surface of traditional PET non-woven fabric using melt electrospinning technique, and PET melt electrospinning composite filter material was prepared. The thermal properties of melt electrospinning PET microfiber were analyzed by DSC. The composite structure and surface morphology of composite filter material were characterized by SEM. Further the relationship of complex time and filtration performance of composite filter material was explored. The results show that the melt electrospinning PET microfiber is attached to the surface of non-woven fabric material and it has a degree of crystallinity, the crystal capacity and integrity of the crystals are higher than those of PET materials. With the increase of complex time, the filtration performance of composite filter material is significantly improved, after 12 min compounding, the filtration efficiency to the particle whose diameters is 2 μm or more achieves more than 90%.

Keywords: melt electrospinning; PET; composite filter material; filter performance

随着现代工业的迅速发展和人们环保意识的提高, 对空气洁净度的要求越来越高, 要达到良好的空气洁净度, 就需要高性能的空气过滤材料。静电纺丝法制备的超细或纳米纤维膜具有高比表面积、高表面活性和高孔隙率等优点, 因而具有非常高的过滤效率^[1], 且过滤阻力小; 将其与传统纤维过滤材料复合而成的新型复合空气过滤材料具有高效低阻的特性^[2], 已成为广大学者研究的热点^[3]。

静电纺丝法根据原料纺丝状态的不同可以分为溶液静电纺和熔体静电纺。溶液静电纺需使用溶剂, 但溶剂的挥发会对环境产生污染, 而且存在溶剂残留、纺丝产率低等问题。相比之下, 熔体静电纺过程不需要使用溶剂, 不会对环境产生污染, 在空气过滤领域有很好的发展前景^[4-6], 被认为是一种更经

济、环保、安全的静电纺丝方法^[7]。

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 纤维是过滤领域广泛应用的纤维之一^[8], 其具有力学性能好、耐磨、抗蠕变、电绝缘等特点, 且原料丰富^[9]。笔者采用熔体静电纺技术在传统 PET 非织造织物表面直接构建超细纤维膜, 在线制备熔体静电纺 PET 复合过滤材料, 运用差示扫描量热 (DSC) 仪对超细纤维的热学性能进行了分析, 借助扫描电子显微镜 (SEM) 对复合过滤材料的结构及表面形貌进行了表征, 并探讨了复合时间与熔体静电纺复合过滤材料过滤效率与

^{*} 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (2012AA030313)、江苏省科技支持计划 (工业) 项目 (SBE201201094)

联系人: 徐阳, 副教授, 博士, 主要研究方向为功能纺织材料

收稿日期: 2013-09-15

过滤阻力之间的关系。

1 实验部分

1.1 原材料

熔体静电纺 PET 母料: 熔体流动速率 (MFR) 为 8.46 g/10 min (温度 260℃, 负荷 2.16 kg), 龙口华大塑业有限公司;

PET 非织造基材 (无纺布): 40 g/m², 江阴海月纺织有限公司。

1.2 主要仪器及设备

熔体静电纺装置: 如图 1 所示, 自制;

DSC 仪: DSC-Q200 型, 沃特世科技上海有限公司;

SEM: SU-1510 型, 日本 Hitachi 公司;

滤料综合性能测试台: LZC-H 型, 苏州华仪仪器设备有限公司。

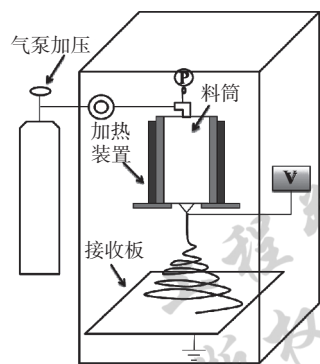


图 1 熔体静电纺装置示意图

1.3 试样制备

采用自制熔体静电纺装置, 将 PET 母料放置在料筒中, 加热至熔融状态, 料筒上方由气泵加压, 实验过程中高压电源正极接在喷丝头处, 负极与接收板相连并接地, PET 非织造基材和铝箔纸固定在接收板上, 熔体静电纺纤维直接纺在 PET 非织造基材上。纺丝条件: 熔体温度 260℃, 纺丝电压 22 kV, 纺丝距离 7 cm, 气压推动 2 kPa, 喷丝孔直径 0.4 mm。通过改变纺丝时间, 得到负载不同厚度熔体静电纺纤维的复合过滤材料。

1.4 性能测试与表征

(1) 热性能。

采用 DSC 仪分析熔体静电纺 PET 超细纤维的热学性能, 并与 PET 母料的热学性能进行对比, 测试样品的质量约为 6 mg, 扫描温度为 20~300℃, 扫描速度为 10℃/min, 氮气流量为 50 mL/min。

(2) 复合滤材形貌。

采用 SEM 对制备的熔体静电纺 PET 复合过滤

材料形貌进行表征分析, 观察熔体静电纺 PET 超细纤维与非织造基材的复合结构, 扫描前样品表面经离子溅射仪喷金处理。

(3) 过滤效率及过滤阻力。

采用滤料综合性能测试台和激光尘埃粒子计数器测试各样品的过滤效率和过滤阻力, 测试气体流量为 32 L/min, 滤速为 5.33 cm/s。

2 结果与讨论

2.1 熔体静电纺 PET 超细纤维的热学性能

纤维的热学性能在一定程度上反映出其力学性能、稳定性等的好坏。采用 DSC 仪对熔体静电纺 PET 超细纤维和 PET 母料进行扫描, 升温曲线如图 2 所示。

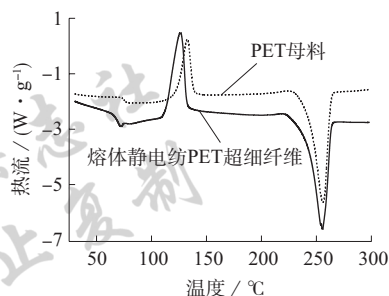


图 2 熔体静电纺 PET 超细纤维和母料的 DSC 升温曲线

纤维和母料的玻璃化转变温度 (T_g)、冷结晶温度 (T_c)、熔融温度 (T_m)、结晶热焓 (ΔH_c)、熔融热焓 (ΔH_m)、结晶度 (X_c) 等热力学参数见表 1。其中 X_c 按式 (1)^[10] 计算:

$$X_c = (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_0 \quad (1)$$

式中: ΔH_0 为 100% 结晶材料的理论熔融热焓, 取 115 J/g。

表 1 熔体静电纺 PET 超细纤维和母料热力学参数比较

项目	PET 母料	熔体静电纺 PET 超细纤维
$T_g / ^\circ\text{C}$	75.02	69.60
$T_c / ^\circ\text{C}$	132.16	125.97
$T_m / ^\circ\text{C}$	255.91	255.51
$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	21.20	34.30
$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	52.73	61.88
$X_c / \%$	27.42	23.98

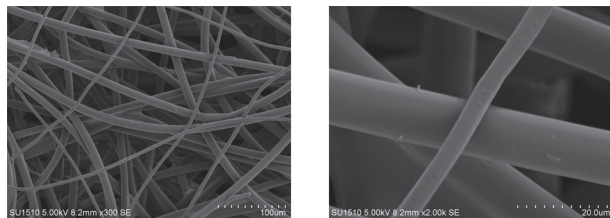
从图 2 可以看出, 在 DSC 升温曲线中, 熔体静电纺 PET 超细纤维和 PET 母料在 70℃左右出现向吸热方向的特征偏移, 这是一个典型的玻璃化转变过程。相对于 PET 母料, 熔体静电纺 PET 超细纤维的 T_g 更低, 表明其大分子链段开始运动所需能量更小, 运动能力更强; 同时可以发现熔体静电纺 PET 超细纤维升温曲线出现一个很小的吸热松弛峰, 这主要由于样品在 T_g 以下贮存了一段时间所致

[11]。熔体静电纺 PET 超细纤维和对照样品都出现了冷结晶放热峰,但前者的峰更加高而尖锐,而且冷结晶温度更低,说明熔体静电纺 PET 超细纤维的晶体完整性更好^[9],大分子链段运动能力更强,并且相同条件下结晶速率更快。但是在最终结晶度方面,由于熔体静电纺的牵伸作用相对柔和,得到纤维的结晶度不是很高;而 PET 母料由于纺丝的需要,在 140℃ 下进行了长时间真空干燥,致使其结晶度得到了增加,高于熔体静电纺 PET 超细纤维。

熔体静电纺 PET 超细纤维的结晶能力较高,具有一定的结晶度,而且晶体的完整性也很好,这些优点更有利于熔体静电纺 PET 超细纤维力学性能的保持,使其在使用环境中具有更好的耐久性和稳定性。

2.2 复合过滤材料的形貌

图 3 示出复合 3 min 后的熔体静电纺 PET 复合过滤材料分别放大 300 倍和 2 000 倍的 SEM 照片。从图 3 可以看出,在基材的表层贴附了一层熔体静电纺 PET 超细纤维,其表面光滑均匀,并且熔体静电纺 PET 超细纤维比非织造基材中的纤维具有更细的直径。超细纤维与非织造基材贴附良好,减小了原非织造基材的孔隙直径,增加了孔隙率。经测量可知熔体静电纺 PET 超细纤维的平均直径约为 2.54 μm ,而原 PET 非织造基材中纤维的平均直径约为 12.25 μm 。



(a) (b)

a—放大 300 倍; b—放大 2 000 倍

图 3 熔体静电纺复合过滤材料的 SEM 照片

2.3 复合过滤材料的过滤性能

过滤材料的结构与物理性能对其过滤效果起着决定性的作用,结构与性能参数包括:纤维直径、孔隙率、孔径及孔径分布、过滤效率、压力降等^[12]。笔者主要通过复合时间的不同来改变复合过滤材料的直径分布、孔隙率、孔径及孔径分布等结构参数,进而影响其最终的过滤效率和过滤阻力。

不同复合时间熔体静电纺 PET 复合过滤材料的过滤效率见表 2。从表 2 可以看出,熔体静电

纺 PET 复合过滤材料与非织造基材相比,对不同粒径粒子的过滤效率都有所提高,而且随着复合时间的增加过滤效率提高得更加显著,特别对于粒径 1 μm 以上的粒子,效果更为明显。经过 12 min 复合,对粒径 2 μm 以上粒子的过滤效率均达到 90 % 以上,特别是对粒径 10 μm 以上粒子的过滤效率由基材的 41.15% 提高到了复合 12 min 后的 96.71%; 对粒径 1 μm 以下粒子的过滤效率提高不是特别明显,但也由基材的 10% 左右提高到了复合 12 min 后的 30% 左右。

表 2 不同复合时间复合过滤材料的过滤效率 %

复合时间 / min	粒子粒径 / μm					
	≥ 0.3	≥ 0.5	≥ 1	≥ 2	≥ 5	≥ 10
0	12.75	13.30	20.01	34.13	33.59	41.15
3	15.45	17.12	29.42	55.68	61.99	67.55
6	21.55	24.42	44.09	79.11	86.14	88.53
9	24.40	27.92	50.57	84.46	90.74	92.81
12	27.87	32.91	61.29	91.99	95.82	96.71

熔体静电纺 PET 纤维直径较细,复合在非织造基材表层,不仅增加了基材的孔隙率和比表面积,还减小了孔径,经初步测量,非织造基材的孔径主要分布在 100 ~ 150 μm ,而复合 12 min 的复合过滤材料的孔径主要分布在 20 μm 左右,这些都有利于过滤效率的提高,可见熔体静电纺纤维的复合对提高过滤性能起到了重要的作用,但这也会造成过滤阻力的增加。图 4 示出过滤阻力与复合时间的关系。从图 4 可以看出,过滤阻力随着复合时间的增加而逐渐提高,复合 12 min 后过滤阻力提升到 9 Pa 左右,接近非织造基材的 5 倍,但与孔隙面积缩小到 1 / 25 相比,压力降提高得并不多,可见熔体静电纺 PET 复合过滤材料具有一定的高效低阻特性。

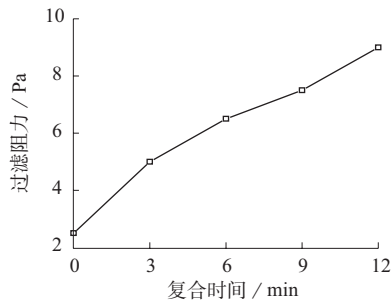


图 4 过滤阻力与复合时间的关系曲线

熔体静电纺 PET 复合过滤材料的过滤性能比基材有了很大提高,但是对粒径 1 μm 以下粒子的过滤效果还不是很理想,主要原因如下: (1) 所选用非织造基材本身的过滤性能不高,对小粒径粒子的过滤效果仅为 10% 左右; (2) 复合时间还可进一步

增加,复合 12 min 后的过滤阻力才为 9 Pa 左右,与其它复合过滤材料 20~30 Pa 的过滤阻力^[3]相比还有很大提升空间;(3)后续可通过调整纺丝工艺减小纤维直径,进一步发挥微纳米纤维的优势。虽然对粒径 1 μm 以下粒子的过滤效果还不是很理想,但经复合 12 min 的熔体静电纺 PET 复合过滤材料已能初步满足环境空气质量 PM2.5 的过滤效果要求。

3 结论

采用熔体静电纺技术在传统 PET 非织造基材表面构建超细纤维膜,制备熔体静电纺 PET 复合过滤材料。实验中发现,熔体静电纺 PET 超细纤维层良好贴附在非织造基材表层,其 T_g 和 T_c 低于母料,大分子链段运动能力更强,具有一定的结晶度,结晶能力和晶体的完整性均高于母料;而且随着复合时间的增加,复合过滤材料的过滤性能得到显著提高,复合 12 min 后对粒径 2 μm 以上粒子的过滤效率达到 90% 以上。特别是对粒径 10 μm 以上粒子的过滤效率由基材的 41.15% 提高到 96.71%,对粒径 1 μm 以下粒子的过滤效率则由基材的 10% 左右提高到 30% 左右。

参考文献

- [1] Yin Guibo, Zhao Qing, Zhao Yahong, et al. The electrospun polyamide 6 nanofiber membranes used as high efficiency filter materials:Filtration potential, thermal treatment, and their continuous production[J]. Applied Polymer, 2013, 128(2):1 061–1 069.
- [2] 姚春梅,黄锋林,魏取福,等. 静电纺聚乳酸纳米纤维复合滤料的过滤性能研究 [J]. 化工新型材料, 2012, 40(4):122–124.
Yao Chunmei, Huang Fenglin, Wei Qufu, et al. Filtration properties of electrospun PLA nano-fiber composite membrane[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(4):122–124.
- [3] 高晓艳,张露,潘志娟. 静电纺聚酰胺 6 纤维复合材料的孔隙特征及其过滤性能 [J]. 纺织学报, 2010, 31(1):5–10.
Gao Xiaoyan, Zhang Lu, Pan Zhijuan. Porous characteristics and filtration properties of electrospun PA6 fiber composite[J]. Journal of Textile Research, 2010, 31(1):5–10.
- [4] Bhardwaj N, Kundu S C. Electrospinning:A fascinating fiber fabrication technique[J]. Biotechnology Advances, 2010, 28(3):325–347.
- [5] Hutmacher D W, Dalton P D. Melt electrospinning[J]. Chemistry, 2011(6):44–56.
- [6] Zhou Huajun, Green T B, Joo Y L. The thermal effect on electrospinning of polylactic acid melts[J]. Polymer, 2006, 47(21):7 497–7 505.
- [7] Nayak R, Kyratzis I L, Truong Y B, et al. Melt-electrospinning of polypropylene with conductive additives[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(17):6 387–6 396.
- [8] Rajabinejad H, Khajavi R, Rashidi A, et al. Recycling of used bottle grade polyethyleneterephthalate to nanofibers by melt-electrospinning method[J]. International Journal of Environmental Research, 2009, 3(4):663–670.
- [9] 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.
Xu Yang, Wang Xiaona, Du Yuanzhi, et al. Effects of electrospinning and melt spinning on surfacestructure of PET fibers[J]. Journal of Textile Research, 2012, 33(9):1–5.
- [10] 王秀华,潘立洁. 不同聚酯切片的 DSC 分析及应用 [J]. 聚酯工业, 2006, 19(3):13–16.
Wang Xiuhua, Pan Lijie. DSC analysis and application of different polyester chips[J]. Polyester Industry, 2006, 19(3):13–16.
- [11] 陆立明. 热分析应用 [M]. 上海: 东华大学出版社, 2011:57.
Lu Liming. Thermal analysis in practice[M]. Shanghai:Donghua University Press, 2011:57.
- [12] 康卫民,程博闻,庄旭品,等. 静电纺纳米级纤维复合膜及其过滤性能 [J]. 纺织学报, 2006, 27(10):6–8.
Kang Weimin, Cheng Bowen, Zhong Xupin, et al. Electrospun nano-fiber composite membrane and its filtration properties[J]. Journal of Textile Research, 2006, 27(10):6–8.

阿科玛公司获得新款聚氨酯泡沫发泡剂专利

近日,阿科玛公司宣布获得新款聚氨酯泡沫发泡剂 Forane®1233zd 的专利。美国专利号为 8314159,欧洲专利号为 2129709。相比目前的 HCFC, HFC 和碳氢化合物,这款发泡剂具有超高的能源性能和环境效益。

作为国际领先的氟化物生产商,阿科玛公司承诺不断推进技术发展、方案创新和产品投资来支持它的广大客户。实现此项承诺的基石就是阿科玛公司行之有效的将下一代低全球变暖风险值的技术推向市场的策略。除了研发 Forane®1233zd 发泡剂,阿科玛公司最近还宣布将生产下一

代制冷剂 HFO-1234yf。

Forane®1233zd 发泡剂是液态的、不损害臭氧层的、不易燃的高性能发泡剂。阿科玛公司在一家生产家用冰箱冰柜的工厂做了实验,结果显示使用 Forane®1233zd 发泡剂的节能效果比使用 HFC245fa 的高出 3%。阿科玛还进行了一些其它的实验,结果表明 Forane®1233zd 发泡剂的保温值比 HFC245fa 高出 6%,比 HCFC141b 高出 7%,比碳氢化合物高出 16%。Forane®1233zd 发泡剂的目标市场包括家用冰箱冰柜、商用冰箱、喷涂泡沫、商住用的聚氨酯板材和它的建筑应用等。
(慧聪网)