DOI: 10. 13475/j. fzxb. 20171202906

熔体微分静电纺聚丙烯空气驻极体滤膜的 制备及其性能

杜 琳,张有忱,杨卫民,丁玉梅,谭 晶,李好义

(北京化工大学 机电工程学院,北京 100029)

摘 要 为解决空气滤膜过滤效率和过滤阻力之间的矛盾 采用熔体微分静电纺丝方法结合驻极技术制备了不同 工艺条件下的聚丙烯复合驻极体纤维膜,并对其形貌特征、荷电能力、过滤性能进行表征与分析。结果表明:随着 电气石可质量分数的增加 纤维膜由白色趋于灰色,颜色逐渐加深;纤维带同种电荷相互排斥,使得纤维呈开放型 疏松结构,纤维形貌出现轻微隆起,有效降低过滤阻力;添加电气石可有效提高纤维膜的荷电能力和过滤性能,当 电气石质量分数为 2.0% 时综合效果最佳,电荷储存稳定性好,对粒径大于或等于 0.3 μm 颗粒的过滤效率高达 99.23% 过滤阻力为 8.6 Pa。

Preparation and properties of polypropylene air filter membrane by melt differential electrospinning

DU Lin , ZHANG Youchen , YANG Weimin , DING Yumei , TAN Jing , LI Haoyi (College of Mechanical and Electrical Engineering , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

Abstract In order to solve the contradiction between the filtration efficiency and the filtration resistance of the air filter membrane , the polypropylene composite electret fiber membranes under different process conditions were prepared by melt differential electrospinning combined with electret technology , and the morphology characteristics , charging capacity and filtration performance thereof were characterized. The results show that with the increase of tournaline content , the fiber membrane tends to be gray from white , and the color of fiber membrane is gradually deepened. The same kind of electric charges repel each other , enduing the fiber with open and loose structure , appearing slight projection in the fiber morphology to effectively reduce filtration resistance. The added tournaline effectively improves the charging capacity and filtration performance of the fiber. When the tournaline content is 2.0% , the comprehensive effect is the best , and the charge storage stability is good. The filtration efficiency of particle size smaller than 0.3 μ m is 99.23% , and the filtration resistance is 8.6 Pa.

Keywords polypropylene fiber membrane; electrospinning; electret; melt differential; charge capacity; filtration performance

随着工业化的快速发展,空气中颗粒污染物已 经严重影响人类健康以及生产过程的高效运行,因此,亟需开发一种高效低阻、经济环保、能耗低的空 气过滤材料^[1]。传统过滤材料(如玻璃纤维和非织 造布)依靠纤维机械捕获作用进行过滤,仅限于将 纤维细化以提高过滤效率,阻力大能耗高^[2]。静电 除尘技术是利用高压静电场使气体电离从而使颗粒 带电进行过滤,易产生臭氧,形成二次污染。驻极体 过滤材料是一种新型空气过滤材料^[3],将纤维过滤 和静电吸附作用相结合,主要依靠静电效应对颗粒

收稿日期: 2017 - 12 - 15 修回日期: 2018 - 07 - 12

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFB0302000);国家自然科学基金项目(51603009)

第一作者简介: 杜琳(1992—), 女.硕士生。主要研究方向为聚合物微分静电纺多级结构滤材设计及应用。

通信作者: 李好义 E-mail: lhy@ mail. buct. edu. cn。

• 13 •

物进行吸引并捕获 即使相对稀疏的纤维构造也可 以保证较高的过滤效率,具有低阻力、高效率、高集 尘能力等优点 在空气过滤方面具有广泛的应用前 景。驻极体用作过滤材料最初是 1976 年由 Intra 等[4]将切割成小条状的聚丙烯薄膜加工成折皱状 态,即形成驻极体纤维;陈钢进等^[5]研究发现聚丙 烯非织造布驻极体存在常温充电带电不持久的问 题;程博闻等^[6]研制了一种复合驻极体熔喷非织造 布 其过滤效果提高到驻极后的 93.4% 但是熔喷 驻极体非织造布电荷稳定性易受环境影响,且短纤 维不易形成搭接缠绕的网状结构 限制了其在空气 过滤方面的应用^[7-9]。静电纺纳米纤维在纤维成形 过程中将电荷注入到纤维内部 使电荷的储存更稳 定^[10]。已有研究中:李小崎^[11]采用溶液静电纺丝 法在聚醚酰亚胺溶液中分别加入二氧化硅、勃姆石、 氮化硅、碳酸钡等不同驻极体 均无法实现永久驻极 的效果; Wan 等^[12]制备了静电纺聚砜/二氧化钛复 合驻极过滤膜 发现由于膜的力学性能差无法实现 自支撑。溶液静电纺丝制备过程使用溶剂部分具有 毒性 不利于其实际应用。

为克服上述问题,采用不使用溶剂的熔体微分 静电纺丝技术,可以实现孔隙率高、结构调控性和电 荷稳定性好的连续均匀纳米纤维的批量制备。同时 采用永久极性的驻极体矿物电气石^[13],其极化矢量 不受外部电场的影响^[14],保证电荷存在的稳定性和 持久性。这对研究带电稳定、绿色环保、高效低阻的 空气滤材具有重要意义。本文将不同质量分数的电 气石粉加入含硬脂酸的聚丙烯中作为熔体静电纺原 料,并对该静电纺纤维膜进行电晕充电,制备系列驻 极体熔体静电纺纤维膜,并对纤维膜的形貌特征、荷 电能力、过滤性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚丙烯(PP) ,熔融指数为2000g/(10min),上 海伊士通新材料发展有限公司;硬脂酸,汽巴精细化 工公司;电气石粉,粒径为1.6μm,河北灵寿县鹏显 矿产品加工厂。

1.2 熔体静电纺纤维膜的制备

将质量分数为 0、0.5%、1.0%、2.0%、4.0% 的 电气石粉分别与含有硬脂酸(质量分数为 2%) 的聚 丙烯颗粒加入密炼机中熔融共混。共混温度为 180 ℃ 密炼机转速设定为 100 r/min,共混时间为 15 min,充分混合均匀后取出备用,作为熔体静电纺 丝用料。 实验装置是基于高分子材料先进制造微积分思 想^[15]提出的熔体静电纺丝装置,采用自有专利设计 的熔体微分静电纺丝喷头,喷头环向通过自组织过 程形成数十根射流,具有效率高、无堵塞和温控精确 的特点^[16],装置示意图如图1所示。设置纺丝温度 为210℃,纺丝距离为10 cm,纺丝电压为50 kV,其 中喷头接地,接收板连接高压静电发生器正极,将上 述原料加入熔体入口加热形成熔融状态,经熔体流 道 在内锥面微分喷头嘴内表面呈伞状均匀分布形 成多射流。射流经过电场力拉伸成丝,均匀落在接 收板上形成纤维膜,纺丝时间为5 min。



图 1 熔体微分静电纺丝装置示意图 Fig. 1 Schematic diagram of melt differential electrostatic spinning device

1.3 驻极处理

采用电晕充电方式对熔体静电纺空气滤膜进行 驻极处理。在电晕充电过程中,放电击穿发生在纳 秒量级,在上下极板间形成微放电,当电荷到达电极 时,即可对材料均匀充电^[17]。将绝缘介质插入放电 空间一侧,绝缘介质主要起到2个关键作用:一方面 是在微放电过程中限制了电荷从一个电极向另一个 电极传输;另一方面是使得微放电在整个电极区域 里均匀分布^[18]。将1.2节收集到的纤维膜放到连 接零线的铜板上,然后对纤维膜依次进行电晕充电 介质阻,制得驻极体熔体静电纺空气滤膜。驻极装 置原理图如图2所示,其中驻极电压为18 kV,驻极 间距为1.8 cm 驻极时间为10 min。





型扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司)观察纤维 的整体状况,分析纤维膜的电气石粉分布特征和纤 维直径均匀性。并用 Image J 2X 软件对每个试样随 机选取 50 根纤维进行直径测量并统计,计算纤维的 平均直径。

1.5 孔隙率测试

用电子天平称量纤维膜质量,游标卡尺测量纤 维膜尺寸。根据下式^[19]计算空气滤材的孔隙率

$$\eta = \left(1 - \frac{\omega}{\delta \times \rho \times 10^3}\right) \times 100\%$$

式中: η 为滤材的孔隙率,%; ω 为滤材的面密度, g/m²; ρ 为纤维密度,其值为 0.9 g/cm³; δ 为滤材的 厚度,mm。

1.6 表面电位测试

采用表面电位测量法评估电晕充电后驻极体表 面电位的分布情况,测量范围以纤维膜中心为圆心, 半径为35 mm的圆环上平均选取9个点,包括纤维 膜中心共10个测试位点,垂直采样距离为25 mm, 水平采样距离为35 mm。对熔体静电纺纤维膜进行 电晕充电后,间隔24 h用 FMX-003 型静电测试 仪(思沃维科技术有限公司)检测纤维膜表面电位。 1.7 过滤性能测试

参照 GB/T 6165—2008《高效空气过滤器性能 试验方法 过滤效率和阻力》,采用 CSJ-E 型激光尘 埃粒子计数器(苏州自动化仪表研究所),对空气中 不同粒径粉尘粒子的过滤性能进行测试,选择其中 0.3 μm 粒径通道的测试数据进行过滤效率评价,流 量为2.83 L/min。对每个纤维膜单次测试规格设置 为:采样尺寸20 mm×20 mm,采样点数2 个,采样2 次。采用 TSI8130 型过滤效率测试仪检测过滤阻 力 测试流量为 30 L/min。

2 结果与讨论

2.1 纤维直径分析

图 3 示出不同质量分数电气石对纤维直径分布 的影响。可以看出 随着电气石质量分数的增大 ,纤 维平均直径越大 ,直径分布范围也越宽。这是因为 电气石粉的加入影响静电纺丝过程中喷头和电极板 之间的电场分布 ,从而导致纤维射流不均 ,电气石质 量分数越大 ,纤维所受的电场力越不均匀 ,纤维直径 分布不均程度也越大。

2.2 纤维形貌分析

电气石化学通式: XY₃Z₆ [Si₆O₁₈](BO₃)₃(OH)₄。 其中: X 的位置主要被 Na、Ca、K 占据; Y 的位置主



图3 纤维的直径分布图

Fig. 3 Distribution of fiber diameter

要被 Mg、Fe、A1、Li 占据; Z 位置主要被 A1 占据。 本文采用铁电气石 ,即 Y 以 Fe²⁺ 为主 ,电气石呈 黑色。

从宏观层面来看,不同质量分数电气石的熔体 静电纺纤维膜形貌照片如图4所示。



图 4 不同质量分数电气石的熔体静电纺纤维膜形貌照片 Fig. 4 Morphologies of melt electrospun fiber membranes with different tourmaline content

由图 4 可看出,不含电气石的纤维膜呈白色,含 有电气石的纤维膜呈灰色,并且随着电气石质量分 数的增加,纤维膜颜色逐渐变深。纤维膜结构参数 如表1所示。

Tab.1 Structure parameters of fiber membrane

电气石的质量	面密度/	厚度/	孔隙率/
分数/%	(g•m ⁻²)	mm	%
0.0	32.62	0.20	81.88
0.5	28.48	0.21	84.93
1.0	27.32	0.23	86.80
2.0	26.83	0.25	88.08
4.0	28.15	0.30	89.57

分析可知 随着电气石质量分数的增大 纤维膜 孔隙率逐渐增大。不含电气石的纤维膜中纤维细并 且密实 加入电气石之后纤维变粗且排列比较疏松, 纤维表面形态呈轻微隆起的开放型结构,这是由于 电晕放电产生大量带电粒子,带电粒子使带同种空 间电荷的纤维之间相互排斥产生轻微隆起,孔隙变 大,纤维膜的透气性提高。

从微观层面来看,经电晕充电后的不同电气石 质量分数的熔体静电纺空气滤膜扫描电镜照片如 图 5所示。可看出,纤维无规则地交织在一起,随着 电气石质量分数逐渐增大,熔体静电纺空气滤膜形 貌变化较明显。不含电气石的纤维膜中无纺锤体结 构出现,纤维粗细均匀。随着电气石的加入,可看到 有部分纺锤体出现(见图 5(b)~(e)),这是由于电 气石粉的粒径在 1.6 μm 左右,而纤维直径在几微 米到十几微米,静电纺丝过程中电气石粉随熔融态 的聚丙烯在电场作用下拉伸成纤维,并且嵌入纤维 中,形成了纺锤体。此外,还有少部分电气石裸露在 纤维表面产生凸起,极少部分电气石散落在纤维之 间,纤维交错的同时夹杂电气石颗粒,使纤维层之间 发生分离,纤维的有效表面积增加,有利于改善过滤 性能。



(a) 0



(b) 0.5%



(d) 2.0%

(e) 4.0%

(c) 1.0%

图 5 不同电气石质量分数的熔体静电纺空气 滤膜扫描电镜照片(×250)

Fig. 5 SEM images of melt electrospinning fiber membrane with different mass fraction of tourmaline(×250)

 着电性能及电荷储存稳定性分析 通常能实现驻极态的电介质都有偶极电荷和空间电荷的存在 驻极体中电荷的储存情况是评价驻极体性能的重要指标,采用表面电位衰减法研究驻极体熔体静电纺空气滤膜的电荷稳定性,其电位衰







从图 6 可以看出 5 种不同电气石质量分数的 熔体静电纺空气滤膜的表面电位在存储周期内都呈 先下降后趋于平缓的趋势 电气石质量分数越高 纤 维膜表面电位越高,荷电性能越强。电气石质量分 数为4.0%时、纤维膜电位衰减速率较大、其他不同 质量分数电气石的纤维膜电位衰减速率基本一致。 当电气石质量分数为 4.0% 时,纤维膜的初始表面 电位最大为 - 5.9 kV 经过 120 h 后 纤维膜的表面 电位稳定在 - 2.1 kV 左右; 当电气石质量分数为 2.0% 时 纤维膜的初始表面电位为 - 3.2 kV ,经过 120 h 后 纤维膜的表面电位稳定在 - 2.3 kV 左右; 这2种纤维膜电荷衰减后稳定的水平明显高于其他 纤维膜。电气石质量分数为2.0%的纤维膜比质量 分数为4.0%的纤维膜表面电位衰减速率小,由此 可以得出,当电气石质量分数为2.0%时,纤维膜的 电荷储存稳定性较好。

图 7 为空间电荷形成过程示意图。由此可以分 析聚合物驻极体聚丙烯的荷电性能。驻极后的纤维 滤膜能够保持荷电能力,这是由于聚丙烯中难免存 在位错、晶格空位、杂质中心等缺陷,造成这些点或 线能量很高,在晶体迁移过程中这些缺陷很容易捕



获一些带电小单元,如电子、离子等,因而可以储存 空间电荷,但是这些空间电荷并不能稳定存在。

图 8 为偶极电荷形成过程示意图。可知: 电气 石未极化时其内部的极性分子取向杂乱无章但处于 平衡状态,当对其进行驻极处理后内部的平衡发生 变化时,偶极子将沿着某个方向取向,其中偶极电荷 是通过冻结取向偶极子而形成的,这种电荷被束缚 在分子内,不能脱离分子转移到其他部位。



图 8 偶极电荷形成过程示意图 Fig. 8 Formation process of dipole charge

2.4 过滤性能分析

图9示出驻极处理前后熔体静电纺空气滤膜的 过滤效率和过滤阻力。其中直方图黑色部分代表驻 极处理前熔体静电纺空气滤膜的过滤效率,白色部 分代表驻极处理后熔体静电纺空气滤膜的过滤 效率。







从图9可以看出 经过驻极处理后 熔体静电纺 纤维膜的过滤效率均有进一步提高 ,且相比未添加 电气石的纤维膜 ,添加电气石的纤维膜过滤效率提 高比例较高 ,这说明添加电气石可有效提高驻极体 空气滤膜的过滤效率。这是由于驻极体熔体静电纺 空气滤膜在空气过滤过程中除原有的直接拦截、布 朗扩散、惯性碰撞和重力沉积等机械捕获作用外 ,还 可依靠纤维间隙的长程静电力作用直接吸引气相中 的带电微粒或诱导中性微粒带电再将其捕获 ,进而 有效提高过滤效率。驻极处理前后熔体静电纺纤维 膜的过滤阻力并未提高,这是由于添加电气石的熔 体静电纺纤维膜由于静电排斥作用呈疏松的开放型 结构,使得过滤阻力降低,当电气石质量分数为2% 时,过滤阻力为8.6 Pa。在保证较高过滤效率的同 时,保持较低的过滤阻力在7.5~10 Pa之间,相比 GB/T 14295—2008《空气过滤器》规定的高效过滤 器初阻力(220 Pa),过滤阻力下降95%。

过滤效率在室温下的衰减曲线如图 10 所示。 可以看出 5 种不同电气石质量分数的熔体静电纺 空气滤膜的过滤效率呈先下降后趋于平缓的趋势, 与表面电位的下降趋势基本一致。对于初始过滤效 率 不含电气石的纤维膜高于其他纤维膜 这是由于 未添加电气石的纤维膜中纤维直径较细,机械拦截 作用较强,过滤效率较高。随着时间的延长,静电吸 附作用凸显,当电气石质量分数为 2.0% 时其纤维 膜带电持久,过滤效率达到 99.23%,优于其他纤维 膜且保持较高水平。



at room temperature

3 结 论

1) 在相同的熔体微分静电纺丝工艺下,电气石 对熔体静电纺纤维结构有明显影响。随着电气石质 量分数的增大,纤维平均直径越大,直径分布范围也 越大;纤维膜由白色趋于灰色,颜色逐渐加深。

2)由于纤维带同种电荷相互排斥使得纤维呈 开放型疏松结构、纤维形态出现轻微隆起,有效降低 了过滤阻力;电气石嵌入纤维中可形成纺锤体增强 纤维荷电能力,同时散落在纤维表面的电气石使纤 维层之间发生分离,纤维的有效表面积增加,有利于 改善过滤性能。熔体静电纺空气滤膜所带静电荷量 以及电荷储存稳定性对过滤性能产生很大影响。 3) 添加电气石可有效提高熔体静电纺空气滤 膜的荷电能力,静电效应显著。驻极后的熔体静电 纺空气滤膜的过滤性能优于未充电的纤维滤膜,并 且压降较小;静电纺空气滤膜的表面电位随着时间 的推移呈先下降后趋于平缓的趋势。当电气石质量 分数为2.0%时综合效果最佳,电荷储存稳定性好, 对粒径大于等于 0.3 μm 颗粒的过滤效率高达 99.23%,过滤阻力为8.6 Pa。 FZXB

参考文献:

- [1] 丁彬,斯阳,俞建勇.静电纺纳米纤维材料在环境领域中的应用研究进展[J].中国材料进展,2013(8): 492-502.
 DING Bin,SI Yang,YU Jianyong. Progress in the research of electrospun nanofibers for environmental applications[J]. Materials China, 2013(8):492-502.
- [2] YAN Xiaomei. Progress in the research of electrospun fiber for air filtration [J]. Shandong Chemical Industry, 2016, 15(3):46-49.
- [3] RASHMI T, DIPAYAN D, APURBA D. Electret air filters [J]. Separation & Purification Methods, 2012, 42(2):87-129.
- [4] INTRA P. Corona discharge in a cylindrical triode charger for unipolar diffusion aerosol charging [J]. Journal of Electrostatics, 2012, 70(1):136 - 143.
- [5] 陈钢进,肖慧明,王耀翔. 聚丙烯非织造布的驻极体
 电荷存储特性和稳定性[J]. 纺织学报 2007 28(9):
 125-128.

CHEN Gangjin , XIAO Huiming , WANG Yaoxiang. Charge characteristics and stability of non-woven polypropylene fabric electrets [J]. Journal of Textile Research 2007 28(9):125 – 128.

- [6] 程博闻,康卫民,焦晓宁.复合驻极体聚丙烯熔喷非 织造布的研究[J].纺织学报 2005 26(5):8-13.
 CHENG Bowen,KANG Weimin ,JIAO Xiaoning. Studies on melt-blown polypropylene composite fabric containing electret [J]. Journal of Textile Research, 2005 26(5): 8-13.
- [7] XIE Xiaojun ,HUANG Xiang ,DI Yuhui. Disussion of electret air filtration material utilizing electrostatic electret [J]. Contamination Control & Air-Conditioning Technology , 2005(2):41-44.
- [8] 于斌,韩建,余鹏程,等. 驻极体对熔喷用 PLA 材料 热性能及可纺性的影响[J]. 纺织学报,2013, 34(2):82-85.

YU Bin , HAN Jian , YU Pengcheng ,et al. Effect of electret particles on thermal properties and spinnability of PLA meltblown materials [J]. Journal of Textile Research , 2013 , 34(2) : 82 – 85.

[9] LI J , WANG Z , DENG G , et al. The discharging

experimental study of electret filtration material [J]. Contamination Control & Air-Conditioning Technology, 2014, 14(10):951-957.

[10] 王珊. 聚偏氟乙烯/聚四氟乙烯复合驻极纳米纤维膜的制备及其空气过滤性能研究[D]. 上海:东华大学,2017:19-30.
 WANG Shan. Electret polyvinylidene fluoride

nanofibers/polytetrafluoroethylene composite fibrous membrane for air filtration [D]. Shanghai: Donghua University, 2017: 19 – 30.

- [11] 李小崎. 驻极聚醚酰亚胺 二氧化硅纳米纤维膜在空 气过滤中的应用[D]. 上海:东华大学 2015:12 - 21.
 LI Xiaoqi. Electreted polyetherimide-silica nanofibrous membranes for air filtration [D]. Shanghai: Donghua University 2015:12 - 21.
- [12] WAN H, WANG N, YANG J, et al. Hierarchically structured polysulfone/titania fibrous membranes with enhanced air filtration performance [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 417: 18-26.
- [13] 唐敏. 驻极体过滤材料对 PM_{2.5} 过滤性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学 2016:8 12.
 TANG Min. Study of filtration characteristics of electret filter media against PM_{2.5} [D]. Guangzhou: South China University of Technology 2016:8 12.
- [14] SUZUKI Y. Recent progress in MEMS electret generator for energy harvesting [J]. IEEJ Transactions on Electrical & Electronic Engineering, 2011, 6 (2): 101 – 111.
- [15] 杨卫民. 高分子材料先进制造的微积分思想 [J]. 中国塑料,2010,24(7):1-6
 YANG Weimin. A concept of differential and integral method in advanced processing of polymer materials [J]. China Plastics,2010,24(7):1-6.
- [16] 杨卫民,钟祥烽,李好义,等. 一种熔体微分静电纺 丝喷头: 201310159570.0[P]. 2013-07-31.
 YANG Weimin, ZHONG Xiangfeng, LI Haoyi et al. A kind of melt differential electrospun nozzle: 201310159570.0[P]. 2013-07-31.
- [17] 周霞. 充电技术与驻极体性能相关性研究 [D]. 杭州: 杭州电子科技大学 2012:5-17.
 ZHOU Xia. Electret charging technology and performance-related research [D]. Hangzhou: Hangzhou Dianzi University 2012:5-17.
- [18] SHAO T, LIU F, HAI B, et al. Surface modification of epoxy using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge to accelerate surface charge dissipation [J].
 IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2017, 24(3):1557-1565.
- [19] 简小平. 非织造布空气过滤材料过滤性能的研究[D]. 上海:东华大学 2013:27.
 JIAN Xiaoping. Study on filtration performance of nonwoven air filtering material [D]. Shanghai: Donghua University 2013:27.