

凹凸棒石-聚丙烯腈复合静电纺丝膜的制备与表征

狐竣梅¹, 刘佳琪¹, 汪 滨^{1,2}, 孙志明³, 郑水林³

(1. 北京服装学院 材料设计与工程学院, 北京 100029; 2. 北京服装学院 服装材料研究开发与评价北京市重点实验室, 北京市纺织纳米纤维工程技术研究中心, 北京 100029; 3. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:采用3种改性剂对凹凸棒石进行表面改性,然后通过静电纺丝技术制备凹凸棒石-聚丙烯腈(ATP-PAN)复合纳米纤维膜,研究改性剂对复合膜结构和空气过滤性能的影响,优化ATP-PAN复合膜材料的静电纺丝制备工艺。结果表明,经十八烷基三甲基溴化铵和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷联用改性后的凹凸棒石纳米棒在复合纳米纤维膜中的分布较优。以邻苯二甲酸二辛酯(DOP)气溶胶颗粒为目标过滤物,发现凹凸棒石使复合膜的空气过滤效率达到98.670%,压降仅为106.7 Pa,品质因数为 0.4073 Pa^{-1} ,表明以凹凸棒石为功能添加剂的复合纳米纤维膜材料在空气过滤领域具有良好的应用前景。

关键词: 静电纺丝;凹凸棒石;纳米纤维膜;空气过滤

中图分类号:TD985

文献标志码:A

Study on electrospinning fabrication of attapulgite-polyacrylonitrile composite nanofiber membrane

HU Junmei¹, LIU Jiaqi¹, WANG Bin^{1,2}, SUN Zhiming³, ZHENG Shuilin³

(1. School of Materials Design and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China;
2. Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R & D and Assessment, Beijing Engineering Research Center of Textile Nanofiber, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China; 3. School of Chemistry and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The attapulgite-polyacrylonitrile (ATP-PAN) composite nanofiber membrane was prepared via electrospinning technology, in which the attapulgite was modified firstly by using three different modifying agents. In order to optimize the electrospinning fabrication condition, the influence of modifying agent on the structure and air filtration property of composite membrane was investigated. The results show that the attapulgite nanorods modified by combination of octadecyl trimethylammonium bromide and methallyl propyl trimethoxysilane have better distribution in composite nanofiber membrane, and the diameter of the fibers is 40 ~ 120 nm. In addition, the successful preparation of ATP-PAN composite nanofiber membrane was further proved by using infrared spectrometer, thermogravimetric analyzer and X-ray diffractometer. Taking phthalate dioctyl (DOP) aerosol particles as target, it is found that adding attapulgite led air filtration performance of composite membrane improves significantly, the filtration efficiency reaches 98.670% and the pressure drop is only 106.7 Pa and quality factor is 0.4073 Pa^{-1} . This indicates that taking attapulgite as functional additive of composite nanofiber membranes has a good application prospect in air filtration field.

Keywords: electrospinning; attapulgite; nanofiber membrane; air filtration

收稿日期: 2018-11-27, 修回日期: 2019-01-08。

基金项目:北京市优秀人才项目,编号:2017000020124G089;北京服装学院高水平教师队伍建设专项资金资助项目,编号:BIFTQC201807;北京服装学院2018年国家级大学生创新创业训练项目。

第一作者简介:狐竣梅(1997—),女,硕士研究生,研究方向为高分子纳米纤维膜材料。E-mail:18811651933@163.com。

通信作者简介:汪滨(1987—),男,讲师,博士,研究方向为纳米纤维膜与智能可穿戴器件。E-mail:20150010@bift.edu.cn。

近年来,空气污染已经严重影响国民健康,其中,PM_{2.5}是主要的污染物。PM_{2.5}进入人体后会干扰肺部的气体交换,引发呼吸道疾病,其中含有的有毒有害物质会进入血液循环,损害血红蛋白携带氧的能力,可能引发冠状动脉等多种疾病^[1],因此防治PM_{2.5}对人体的危害已经刻不容缓。目前,主要采用过滤的方法防止PM_{2.5}通过呼吸进入人体^[2],所以开发对PM_{2.5}具有高效低阻过滤效果的新型空气过滤材料越来越受到关注。

与常规纤维滤材相比,纳米纤维膜拥有大比表面积、高孔隙率且孔径可控,使其具有更好的空气过滤性能^[3],因此纳米纤维膜已经成为高效低阻空气过滤材料的研究热点。随着科技的发展,人们对纳米纤维过滤材料的研究更加深入,静电纺丝技术因能够直接、连续制备聚合物亚微米及纳米纤维而被广泛研究^[4]。然而,简单的多层堆叠方式虽然会增加过滤效率,但过滤阻力也会随之成倍增长,给持续过滤带来阻碍^[5]。为改善这一现状,多采用混纺或添加客体材料的方式制备复合纳米纤维膜,以求扩大纤维的比表面积且不增加厚度,达到高效低阻过滤的目的^[6-7]。

黏土矿物材料由于具有良好的可塑性、离子交换性等,可作为添加剂与有机质形成复合体,大大改善橡胶、纤维等的性能。凹凸棒石(ATP)是一种链层状结构的含水富镁铝酸盐黏土矿物,经解离后,能够得到具有纤维状形貌的ATP纳米棒^[8]。ATP独特的纳米棒晶结构,赋予了ATP胶体性能好、比表面积大、吸附能力强和耐盐碱等理化性质,使其在脱色、功能复合材料、催化或药物载体材料、废水处理等领域有广泛应用^[9]。由于ATP纳米棒团聚比较严重,在聚合物纺丝溶液中的分散性差,因此需要对其进行表面改性,使其能够均匀地分散在聚合物纺丝溶液中,提高纳米纤维膜中ATP纳米棒的含量并改善其分布状态。ATP的表面改性方法通常包括表面活性剂改性^[10]、硅烷偶联剂改性^[11]、表面接枝改性^[12]等。

本文中以改性ATP纳米棒为添加剂,使用十八烷基三甲基溴化铵为改性剂,采用共混静电纺丝技术制备O-ATP-PAN复合纳米纤维膜。通过扫描电子显微镜、红外光谱、热重分析和X射线衍射等对ATP-PAN复合纳米纤维膜进行表征与分析,优化ATP掺杂聚丙烯腈复合纳米纤维膜的静电纺丝制备工艺,并对该复合膜的空气过滤性能进行研究。

1 实验

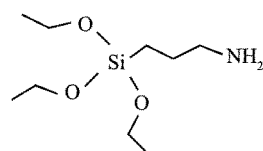
1.1 试剂

聚丙烯腈、ATP、聚丙烯腈、硫酸(98%质量分数,下同)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇、3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、甲苯、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)、十八烷基三甲基溴化铵(OTAC)、去离子水。

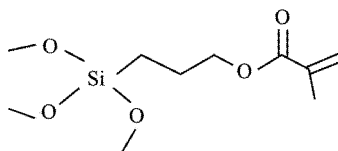
1.2 静电纺丝 ATP-PAN 复合纳米纤维膜的制备

1.2.1 凹凸棒石的表面改性处理

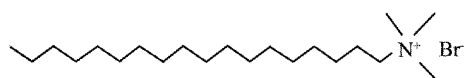
酸化后的ATP仍然具有纳米结构,使ATP内部结构中的八面体变得松散,离子负载率、比表面积增加,有利于改性,因此采用硫酸将ATP粉末进行酸化处理。酸化后的凹凸棒石粉未经去离子水反复洗涤、抽滤、烘干,再进行充分研磨。取酸化后的凹凸棒石粉体2 g加入100 mL去离子水中,使用超声波细胞粉碎机分散15 min,分别采用3-氨丙基三乙氧基硅烷(结构如图1a所示)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(结构如图1b所示)、十八烷基三甲基溴化铵(结构如图1c所示)和KH-570联用等3种改性剂配方,对酸化后的凹凸棒石粉末进行表面有机改性。改性反应条件为水浴90℃,冷凝回流4 h。反应结束后,进行洗涤、抽滤、烘干、研磨等步骤得到3种改性凹凸棒石,A-ATP、T-ATP、O-ATP,备用。



a KH-550



b KH-570



c OTAC

图1 3种有机改性剂的化学结构式

Fig. 1 Chemical formulas of three organic modifiers

1.2.2 ATP-PAN 复合纳米纤维膜的制备

分别称取 0.24 g 的 A-ATP、T-ATP、O-ATP 加入到 20 mL 的 DMF 溶剂中,超声波细胞粉碎机超声处理 15 min,然后加入 2.4 g PAN,恒温磁力搅拌使 PAN 完全溶解得到 3 份静电纺丝溶液。

纺丝过程:裁取 30 cm × 32 cm 无纺布,贴合在纺丝机接收辊筒上,将纺丝溶液注入到注射器中并安装在纺丝机上,纺丝电压为 20 kV,针头到辊筒的距离为 20 cm,溶液推进速度为 1.0 mL/h,纺丝针头扫描速度为 30 mm/s,辊筒转速为 60 r/min,纺丝温度为 50 ~ 60 ℃。将得到的纤维膜置于真空干燥箱中 60 ℃ 干燥 2 h,分别将所得复合纳米纤维膜标记为 A-ATP-PAN、T-ATP-PAN、O-ATP-PAN。

1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜(JEM-7500F,日本 Hitachi 公司)观察纳米纤维膜的微观形貌;采用 Smile View 软件测量纤维直径并统计其直径分布;采用傅里叶变换红外光谱仪(IR-Prestige-21 型,日本岛津公司)和 TG-DTA 6300 型热重差热综合热分析仪研究酸化 ATP 和 3 种改性 ATP;采用 X 射线衍射仪(X'pert Powder 型)对复合纳米纤维膜进行组成分析;采用自动滤料检测仪(TSI 3160 型,美国 TSI 公司)测试复合纳米纤维膜的空气过滤效率 η 和压降 ΔP ,再根据公式(1)计算品质因数 Q_F ,评价复合纳米纤维膜的空气过滤性能。

$$Q_F = -\frac{\ln(1-\eta)}{\Delta P} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 改性凹凸棒石的表征

酸化凹凸棒石和不同改性剂所得凹凸棒石的红外光谱和热失重曲线分别如图 2 和图 3 所示。如图 2 所示,改性后的样品在 1 560、1 000 cm^{-1} 左右表现出的吸收峰并未消失,代表 Si—O—Si、Al—O—Si 键未断裂,凹凸棒石晶体四面体结构完好,没有发生坍塌^[13]。3 580 cm^{-1} 处的吸收峰明显增强,这是由于酸洗后,凹凸棒石表面羟基增加, Mg—Al—O—OH—OH₂ 八面体结构随着酸的作用逐渐溶解,裸露的 Mg 原子与—OH 形成了新的 Mg—OH 键^[14]。此外,3 种改性后凹凸棒石的红外谱图中都出现了位于 2 910 cm^{-1} 附近的亚甲基伸缩振动峰^[15],制备 T-ATP 和 O-ATP 使用的硅烷偶联剂为 KH-570,所以在 1 670 ~ 1 620 cm^{-1} 处还出现了 C=C 的特征吸收峰和位于 1 750 ~ 1 680 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩

振动峰^[13],表明硅烷偶联剂已成功接枝到凹凸棒石表面。

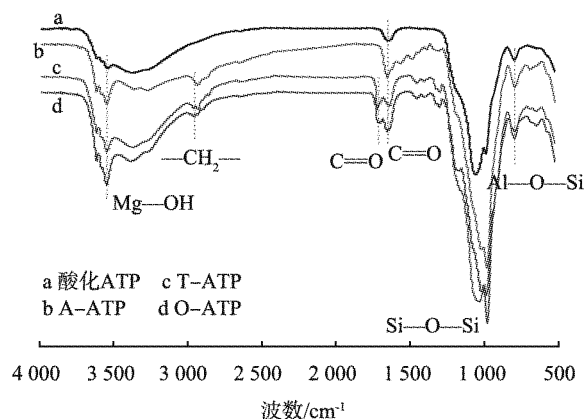


图2 酸化 ATP 和 3 种改性剂所得改性 ATP 的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectroscopy image of ATP by acidizing and modifying

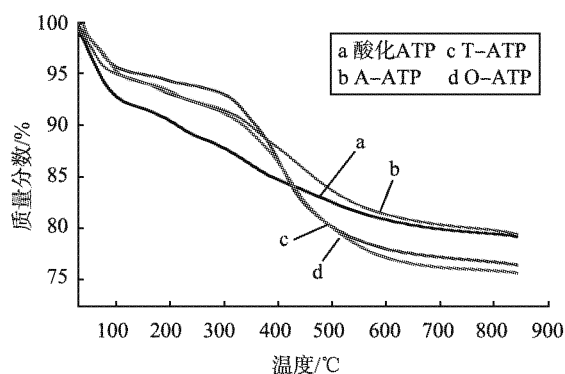


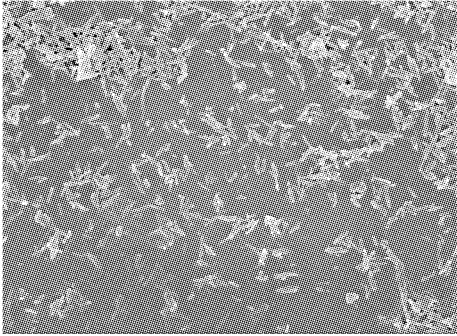
图3 酸化 ATP 与不同方案改性 ATP 的 TG 曲线

Fig. 3 TG image of ATP by acidizing and modifying

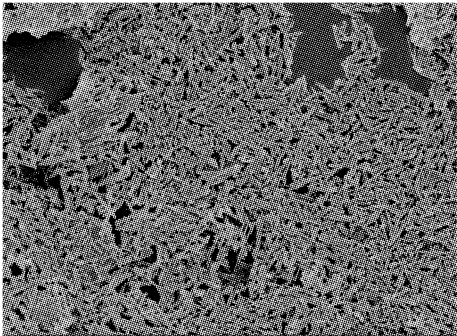
另一方面,酸化 ATP 和 3 种改性 ATP 的热失重行为中可以看出:当温度为 30 ~ 150 ℃ 时,酸化 ATP 比 3 种改性 ATP 失质量分数大,此温度范围内失质量原因为 ATP 表面吸附水的消失,3 种改性 ATP 失质量分数约为 4%,酸化 ATP 失质量分数为 7%,说明相比于酸化 ATP,改性 ATP 由于表面接枝了有机官能团,疏水性更好。在 350 ~ 550 ℃ 范围内,失质量台阶尤为明显,T-ATP 和 O-ATP 失质量分数分别为 11% 和 15%,是由于 ATP 表面的有机改性剂在高温下分解^[16],表明本实验中凹凸棒石改性成功。因为制备 T-ATP 和 O-ATP 使用的硅烷偶联剂相同,所以失重台阶出现位置也相同。

此外,采用扫描电子显微镜对不同改性剂改性的凹凸棒石粉末颗粒进行表征,如图 4 所示。从图

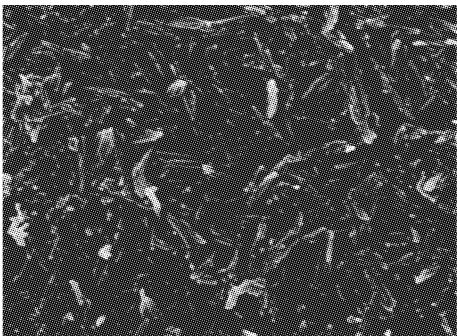
中可以看出, 改性后凹凸棒石颗粒的分散性有所改善, 长度约 1 μm , 长径比大; 比较而言, 经 OTAC 和 KH-570 联用改性后, 凹凸棒石颗粒的分散性较优。



a A-ATP



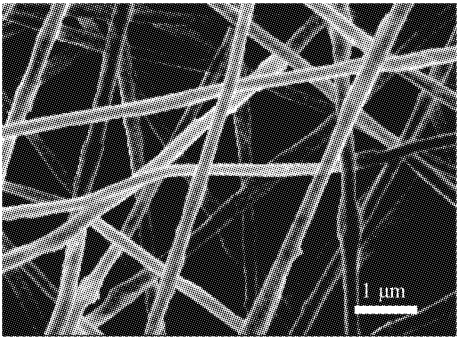
b T-ATP



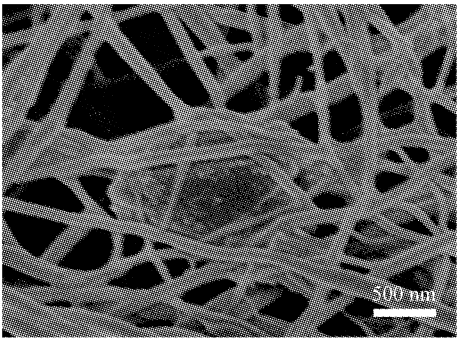
c O-ATP

图 4 不同改性剂改性的凹凸棒石的扫描电镜图像
Fig. 4 SEM images of attapulgite modified by different modifiers

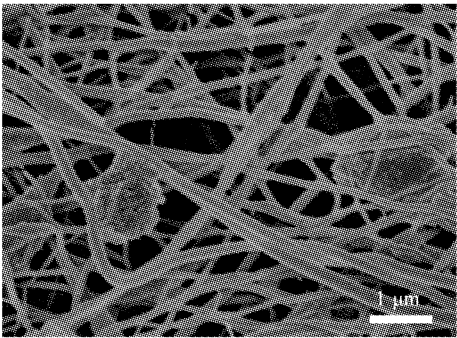
2.2 ATP-PAN 复合纳米纤维膜的微观形貌及组成
分别以不同改性剂制备的 ATP 掺入到 PAN 纺丝液中, 制备出的 ATP 为 10% (质量分数, 下同) 的 A-ATP-PAN、PAN-T-ATP、O-ATP-PAN 复合纳米纤维膜, 以及同一纺丝条件所得的纯 PAN 纳米纤维膜的 SEM 图像如图 5 所示。



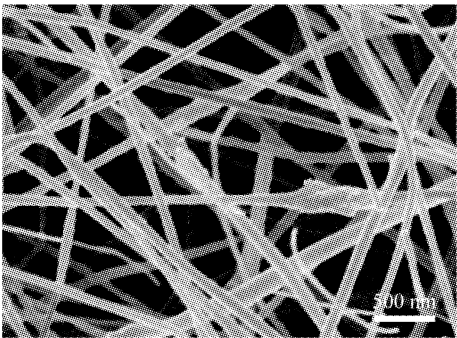
a PAN 纳米纤维膜



b A-ATP-PAN



c T-ATP-PAN



d O-ATP-PAN

图 5 复合纳米纤维膜 SEM 图像
Fig. 5 SEM images of composite nanofiber membrane

纯 PAN 纳米纤维膜的表面光滑,纤维直径比较均匀(图 5a);从图 5b 中可以观察到,ATP 粉末在纤维表面附着,但附着的形态是大块聚集状、不分散,且含量少;与图 5b 情况相同,PAN-T-ATP 复合膜中凹凸棒石粉体的存在形式仍是大块聚集,少量分散在 PAN 纤维上(图 5c)。这表明分别用 KH-550 和 KH-570 对凹凸棒石的改性效果都不理想。图 5d 为 O-ATP-PAN 复合膜形貌,粉体的团聚情况相比前 2 种改性剂配方中的情况有所改善,并且粉末在纤维分布更均匀,含量较多,说明 OTAC 和 KH-570 联用时的改性效果较好。同样的,吴凤芹等^[17]也发

现凹凸棒石先经 OTAC 改性后,再使用硅烷偶联剂 KH-570 进行改性时的效果最佳,凹凸棒石表面疏水,硬脂酸根最大附着量可达到 7.3%。

使用 Smile View 软件测量并统计 4 种纤维膜的直径分布图如图 6 所示。样品中纤维的直径均在 40~120 nm 左右,掺入 ATP 粉体没有对纤维直径产生显著影响。但是,纤维直径的分布是不同的,图 6d 的纤维直径分布较为集中,即由 O-ATP 掺杂制得的复合纳米纤维膜更加均匀,且纤维直径在纳米级,表面有凹凸棒石纳米棒,更有利于提高其空气过滤性能。

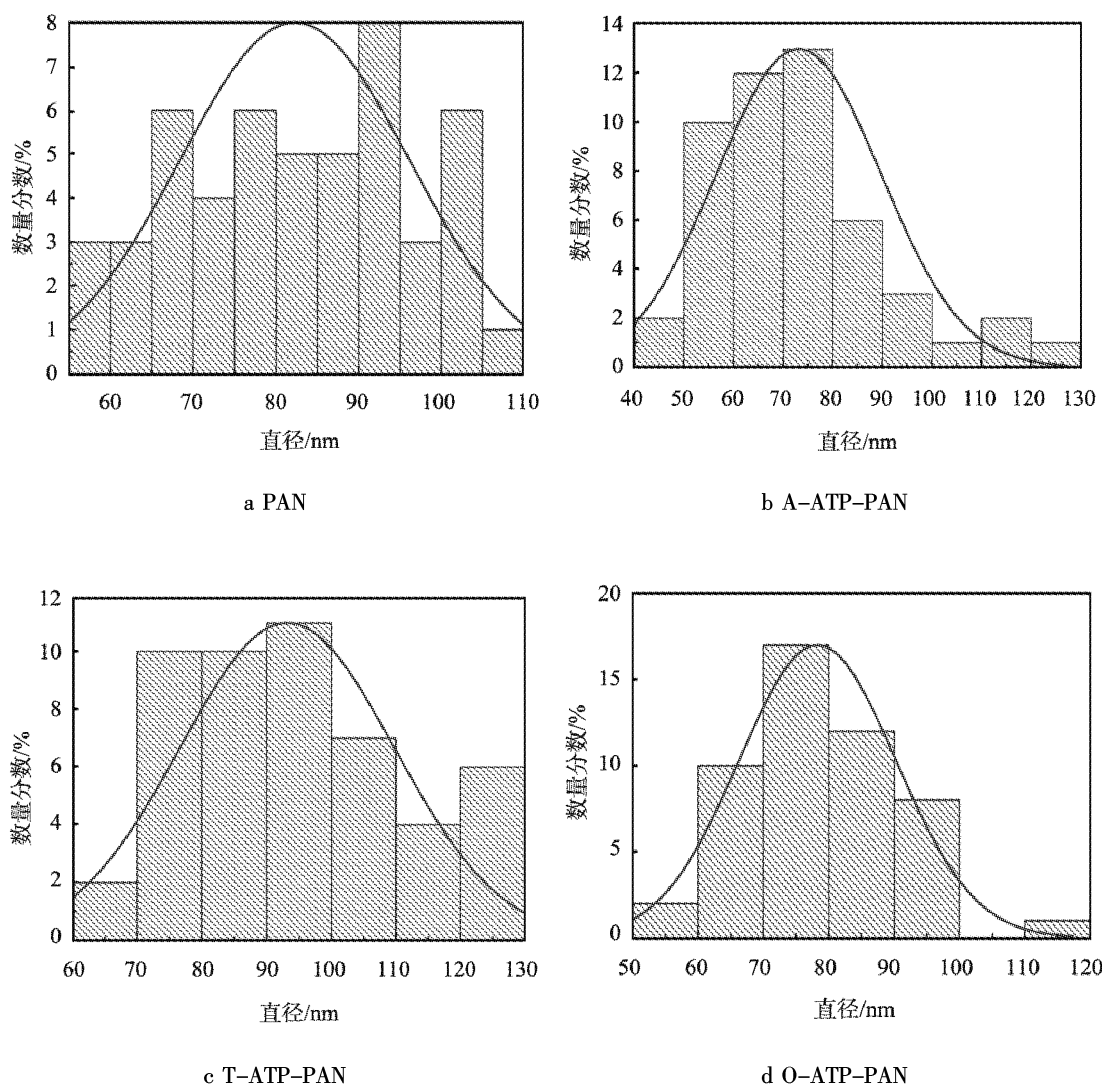


图 6 复合纳米纤维膜的纤维直径分布图

Fig. 6 Fiber diameter distribution diagram of composite nanofiber membrane

为了进一步验证凹凸棒石纳米棒已成功掺入到聚合物纳米纤维膜中,我们对 O-ATP-PAN 复合纳米纤维膜进行 X 射线衍射(XRD)测试,结果如图 7

所示。

图 7 中的曲线 b 出现了凹凸棒石特征峰,分别在 8.34、19.7、27.5、35.22°处^[18],对应的晶面分别

为(110)、(200)、(040)和(400)^[19],与标准卡片(JCPDS No. 21-0958)对比基本一致;曲线c中在 $2\theta = 20^\circ$ 附近出现PAN的特征衍射峰,相对应的晶面为(001);曲线a代表O-ATP-PAN复合膜的XRD谱图,其特征峰包含了二者的特征峰,可证明PAN与O-ATP成功混纺。

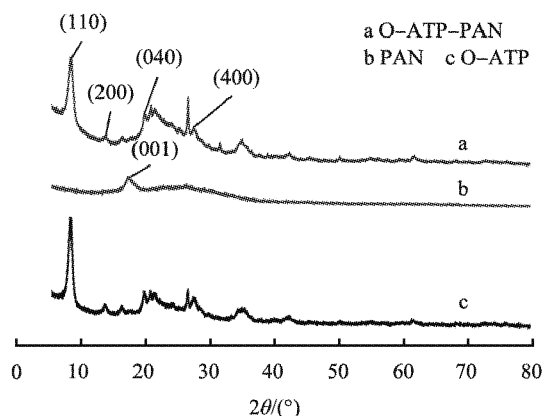


图7 3种纳米纤维膜的XRD谱图

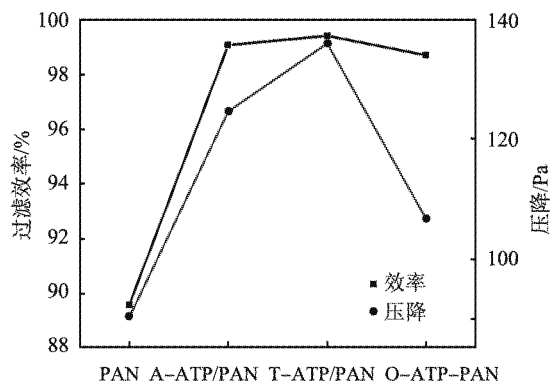
Fig.7 XRD patterns of composite nanofiber membrane

2.3 空气过滤性能的测试

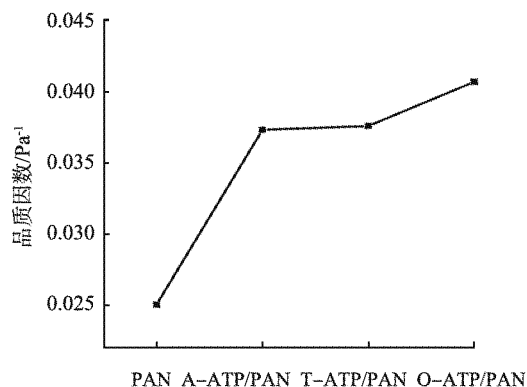
为了研究不同改性方案所制备的ATP对复合膜空气过滤性能的影响,将不同改性方案得到的ATP,10%(质量分数,下同)与90%的PAN纺丝液共混纺丝,纺丝时间为60 min,采用双头纺丝。将得到的A-ATP-PAN、T-ATP-PAN、O-ATP-PAN 3种复合膜分别进行空气过滤性能测试,气体流速为32 L·min, DOP气溶胶粒径为0.33 μm ,分别测试复合膜在不同粒径下的过滤效率 η 和压降 ΔP ,结果如图8a所示,并通过公式(1)计算出品质因数 Q_F ,如图8b所示。

图8a为3种复合膜的过滤效率与压降的对比图,从图中可以看出,3种复合膜的过滤效率都在95%~98%之间,效率较高,尤其是经过联用OTAC和KH-570改性的O-ATP掺杂后,取得了更好的效果,过滤效率已经达到了98.670%。同时压降仅为106.7 Pa,与复合膜A-ATP-PAN($\Delta P = 124.6$ Pa)和复合膜T-ATP-PAN($\Delta P = 136.0$ Pa)相比,优势明显。

图8b为纯PAN膜和3种复合膜的品质因数对比图,综合过滤效率和压降2种因素,复合膜O-ATP-PAN的综合空气过滤性能更佳。



a 过滤效率与压降



b 品质因数

图8 3种ATP-PAN复合膜的空气过滤性能对比图

Fig.8 Comparison of air filtration performance of three ATP-PAN composite membranes

3 结论

通过扫描电子显微镜、红外光谱、热重分析、X射线衍射等分析方法,分别比较3种不同改性条件制得的凹凸棒石及其掺杂后凹凸棒石-聚丙烯腈复合纳米纤维膜的形貌及结构特征,确定以十八烷基三甲基溴化铵和硅烷偶联剂KH-570联用改性的凹凸棒石作为静电纺丝法制备O-ATP-PAN复合纳米纤维膜的功能添加剂,所得复合膜的空气过滤性能提升明显,过滤效率由纯PAN膜的89.598%增加到98.670%,压降从90.3 Pa增加至106.7 Pa,品质因数从0.025 07 Pa^{-1} 增加至0.407 3 Pa^{-1} 。改性后凹凸棒石纳米棒在PAN纳米纤维表面分布更加分散,所以制备的复合纳米纤维膜综合过滤效果更好。

参考文献(References):

- [1] ZHANG R, JING J, TAO J, et al. Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective[J]. Atmos Chem Phys, 2013, 13: 7053–7074.
- [2] YU L D, WANG G F, ZHANG R J, et al. Characterization and source apportionment of PM_{2.5} in an urban environment in Beijing [J]. Aerosol Air Qual Res, 2013, 13: 574–583.
- [3] XIE Y, ZHAO B, ZHANG L, et al. Spatiotemporal variations of PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations between 31 Chinese cities and their relationships with SO₂, NO₂, CO and O₃ [J]. Particuology, 2015, 20(3): 141–149.
- [4] 高阳, 蔡志江. 静电纺丝纳米纤维在过滤材料中的应用研究进展[J]. 高分子通报, 2013(12): 15–20.
- [5] ZHANG S C, TANG N, CAO L T, et al. Highly integrated polysulfone-polyacrylonitrile-polyamide-6 air filter for multilevel physical sieving airborne particles [J]. ACS Appl Mater Interf, 2016, 8: 29062–29072.
- [6] 梁幸幸, 杨颖, 许德平. 静电纺丝法制备空气过滤膜及应用[J]. 化学工业与工程, 2015, 32(3): 59–67.
- [7] 张青. 改性石墨烯-碳纳米管-聚羟基丁酸酯复合纳米纤维膜的制备与性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2018.
- [8] 侯桂香, 谢建强, 姚少巍, 等. PAN-插层高岭石复合材料制备及静电纺丝性能[J]. 材料工程, 2015, 43(10): 49–54.
- [9] WANG N, SI Y, WANG N, et al. Multilevel structured polyacrylonitrile-silica nanofibrous membranes for high-performance air filtration [J]. Sep Purif Technol, 2014, 126(15): 44–51.
- [10] LIU C, HSU P C, LEE H W, et al. Transparent air filter for high-efficiency PM_{2.5} capture [J]. Nature Commun, 2015, 6: 6205.
- [11] 姚超, 李锦春, 丁永红, 等. 纳米凹凸棒石表面硅烷偶联剂改性研究[J]. 非金属矿, 2007(6): 1–3, 7.
- [12] 王冰鑫, 雷西萍. 有机改性凹凸棒石及其应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(3): 738–743.
- [13] 关媛, 王少莽, 易广, 等. 酸化凹凸棒石的制备及其对苯胺的吸附性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2017, 29(6): 15–25.
- [14] XI X G, ZHANG J L, JIANG R Y, et al. Application of modified attapulgite clay as the adsorbent in gasoline desulfurization [J]. China Pet Process Pe, 2014, 16(3): 63–68.
- [15] 胡盛. CTAB与KH550改性凹凸棒石的改性效果对比[J]. 非金属矿, 2009, 32(6): 50–52.
- [16] 孙洪秀, 曹青华, 庄韦, 等. 无皂乳液法制备聚甲基丙烯酸甲酯/改性凹凸棒土复合微球及其性能研究[J]. 精细石油化工, 2011, 28(5): 36–41.
- [17] 姚超, 张国庆, 吴凤芹, 等. 硬脂酸钠对凹凸棒土有机表面改性的研究[J]. 非金属矿, 2008, 31(6): 1–3.
- [18] 张婕, 蔡丽, 王景涛, 等. 改性凹凸棒石对水溶液中Pb(II)吸附性能研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2017, 38(6): 83–86.