



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104480560 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 01

(21) 申请号 201410669025. 0

(22) 申请日 2014. 11. 17

(71) 申请人 天津工业大学

地址 300160 天津市河东区成林道 63 号

(72) 发明人 程博闻 厉宗洁 康卫民 焦晓宁

庄旭品 李磊 赵义侠 乔春梅

胡敏 李甫

(51) Int. Cl.

D01F 6/48(2006. 01)

D01F 1/10(2006. 01)

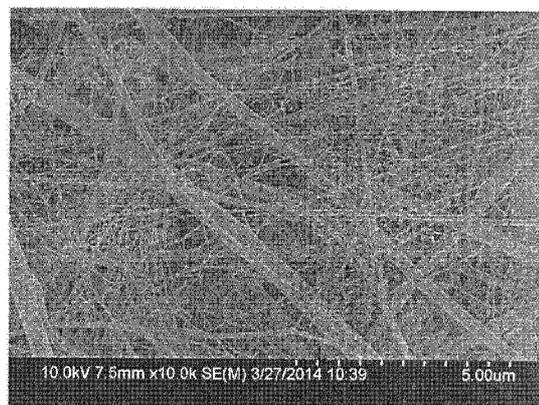
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种聚偏氟乙烯的静电纺丝液及其配制方法

(57) 摘要

本发明涉及一种聚偏氟乙烯的静电纺丝液,其特征是可用于生产树枝状聚偏氟乙烯纳米纤维膜,由聚偏氟乙烯、有机支化盐、增塑剂和溶剂组成。其配制方法包括聚偏氟乙烯的溶解和有机支化盐的分散。采用本发明纺丝液制备的树枝状纳米纤维膜具有优异的阻隔、吸附性能,克重为 $1\text{g}/\text{m}^2$ 的树枝状聚偏氟乙烯纳米纤维膜对空气中 $0.26\ \mu\text{m}$ 氯化钠粒子和水溶液中 $0.3\ \mu\text{m}$ 聚苯乙烯微粒的过滤效率均在99%以上,在过滤、防护领域具有广阔的应用前景。



1. 一种聚偏氟乙烯 (PVDF) 的静电纺丝液,其特征是可用于生产树枝状 PVDF 纳米纤维膜,由 PVDF、有机支化盐、增塑剂和溶剂组成;

所述有机支化盐分子量范围在 200 ~ 400 之间,占所述纺丝液质量百分比为 2% ~ 5%;所述增塑剂占所述纺丝液质量百分比为 0.5% ~ 2%。

2. 一种根据权利要求 1 所述静电纺丝液的配制方法,包括如下步骤:

(1) 将一定量 PVDF 和少量增塑剂加入到溶剂比为 1 : 3 丙酮和 N,N- 二甲基甲酰胺的混合溶剂中,不断搅拌至完全溶解,配制出一定浓度 PVDF 溶液;

(2) 在上述溶液中加入一定量有机支化盐,控制搅拌时间在 10min 至 30min 之间。

一种聚偏氟乙烯的静电纺丝液及其配制方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚偏氟乙烯 (PVDF) 的静电纺丝液,特别是提供一种可生产树枝状 PVDF 纳米纤维膜的静电纺丝液,属于纺织技术领域。

技术背景

[0002] 纳米纤维由于其直径达到纳米级,纤维的长径比、比表面积相对传统纤维高几个数量级。随着时代的发展,越来越多的领域需要直径更小的纳米纤维,许多研究人员开展了大量的研究工作。

[0003] PVDF 具有优异的力学性能,耐热性、耐腐蚀性好,机械强度高,还具有压电性、介电性和热电性等特殊性能。PVDF 化学稳定性良好,在室温下不被酸、碱等强氧化剂和卤素所腐蚀,对脂肪烃、芳香烃、醇和醛等有机溶剂很稳定,在盐酸、硝酸、硫酸和碱液中以及高达 1000℃ 温度下,其性能基本不变。PVDF 具有优异的抗 γ 射线、紫外线辐射和耐老化性能,其薄膜长期置于室外不变脆,不龟裂。由于具有以上优异性能,PVDF 广泛应用于各个领域。

[0004] 静电纺丝作为一种生产纳微尺度纤维膜的通用技术受到越来越广泛的关注,由于纳米纤维膜具有较大的比表面积,较高的孔隙率和透过滤在过滤领域应用十分广泛。关于静电纺 PVDF 纳米纤维膜也有相关报道,如 Renuga Gopal 等人采用静电纺丝工艺制备了 PVDF 纳米纤维膜,并采用热处理工艺来增加纤维膜的结构完整性,制得的纤维直径为 380nm 左右。该纤维膜对粒径为 1 μ m 的聚苯乙烯微粒的截留率高达 98% (Gopal R, Kaur S, Ma Z, et al. Electrospun nanofibrous filtration membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 281(1) :581-586.) ;Zhe-Qin Dong 等人通过静电纺丝方法制备 PVDF-PTFE 纳米纤维膜,通过膜蒸馏方法淡化海水,制得的纳米纤维直径为 500nm 左右 (Dong Z Q, Ma X, Xu Z L, et al. Super hydrophobic PVDF-PTFE electrospun nanofibrous membranes for desalination by vacuum membrane distillation[J]. Desalination, 2014, 347 : 175-183.) ;操建华等人采用静电纺工艺制备了 PVDF 和聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物共混纳米纤维聚合物电解质膜,制得的纳米纤维直径分布在 300-700nm (中国专利号 :CN 101805454A) ;袁晓燕等人将 PVDF 溶于 N, N- 二甲基甲酰胺与丙酮混合溶剂中,配成纺丝液,经静电纺丝、真空干燥和连续热合处理等工序制得到力学性能优良的 PVDF 常规超细纤维膜,纤维直径为 50-500nm (中国专利号 :CN 100450598C),她们还制备了一种芯-壳结构的 PVDF/ 聚碳酸酯 (PC) 超细纤维,具体是通过向 PVDF/PC 电纺液中加入第三组分 (PMMA 或 BTEAC),对 PVDF/PC 多组分聚合物电解液改性,使改性后的 PVDF/PC 电纺液能够在电纺中形成具有均一的纤维形貌及完善芯/壳结构的超细纤维,制得的纤维直径为 300-500nm (中国专利号 :CN 101586268A)。涉及静电纺制备 PVDF 及其复合物纳米纤维膜专利还有 :中国专利 201310688683、200710056878、201110165813 等。然而现有文献和专利报道的静电纺 PVDF 纳米纤维大都以直径分布在数十至数百纳米的规整圆形结构纳米纤维为主,鲜有树枝结构的报道。

发明内容

[0005] 本发明涉及一种 PVDF 静电纺丝液,采用本发明的纺丝液,配合一定的静电纺丝工艺能够生产出树枝状结构的 PVDF 纳米纤维膜,该树枝状纳米纤维由主干纤维和分支纤维组成。与常规圆形静电纺纤维相比,本发明树枝状纳米纤维中分支纤维直径极细,达到纳米级别(100nm 以下),赋予 PVDF 纳米纤维膜更为优异的阻隔、吸附性能,在过滤、防护领域具有更加广阔的应用前景。

[0006] 本发明所述聚偏氟乙烯的静电纺丝液,其特征是可用于生产树枝状聚偏氟乙烯纳米纤维膜,由 PVDF、有机支化盐、增塑剂和溶剂组成。

[0007] 所述有机支化盐分子量范围在 200-400 之间,占所述纺丝液质量百分比为 2% -5%;所述增塑剂占所述纺丝液质量百分比为 0.5% -2%。

[0008] 本发明所述 PVDF 为纺丝级,与现有文献和专利报道通用,无特殊要求,其溶剂为丙酮和 N,N-二甲基甲酰胺的混合溶剂,溶剂比优选为 1 : 3,所述纺丝液 PVDF 浓度优选为 10% -20%。

[0009] 本发明所提供的一种可生产树枝状 PVDF 纳米纤维膜的静电纺丝液的配制方法,包括如下步骤:

[0010] (1)PVDF 溶解:将一定量 PVDF 和少量增塑剂加入到溶剂比为 1 : 3 丙酮和 N,N-二甲基甲酰胺的混合溶剂中,不断搅拌至完全溶解,配制出一定浓度 PVDF 溶液;

[0011] (2) 有机支化盐分散:在上述溶液中加入一定量有机支化盐,控制搅拌时间在 10min 至 30min 之间。

[0012] 本发明所述纺丝液中,有机支化盐的使用是树枝状纤维形成的关键因素。有机支化盐特点在于其结构中带有相对较长烷烃链,在合适的搅拌时间下,可控制其在纺丝液中一定程度上的分散不均,形成如示意图 1 所示有机支化盐含量较少区域(下称富聚合物区 1)和有机支化盐含量较高的区域(下称富盐区 2)的纺丝液,该纺丝液在静电纺丝作用下,富盐区由于其较大的电导率使得其受到更大的电场力而劈裂成树枝部分,即分支纤维,富聚合物区受到电场力牵伸细化后形成的树枝主干,即主干纤维,整体表现一种树枝状结构的纳米纤维。有机支化盐分子量大小对纺丝效果影响显著,分子量过大或过小均难以得到树枝状纳米纤维。本发明所述有机支化盐分子量范围最好控制在 200-400 之间,优选为 N,N,N-三丁基-1-丁铵溴化物、四正丙基氯化铵、N,N,N-三丁基-1-丁铵氯化物、四戊基氯化铵中的任意一种。

[0013] 增塑剂在本发明中能够降低 PVDF 大分子间作用力,促进纤维的拉伸细化,使得分支部分纤维直径达到纳米级。本发明所述增塑剂为邻苯二甲酸二丁酯、环丁砜、三乙酸甘油酯、碳酸丙烯酯中的一种。

[0014] 本发明纺丝液配制过程中需要注意的是,有机支化盐在纺丝液中的搅拌时间,搅拌时间过短,支化盐出现大面积的分布不均,不利于纺丝;搅拌时间过长,支化盐分布过于均匀,无法形成富聚合物区和富盐区纺丝液。

[0015] 利用本发明纺丝液,采用静电纺丝方法生产出的树枝状纳米纤维膜,其中主干纤维直径分布在 100-500nm 之间,分支纤维直径分布在 5-50nm 之间。该纳米纤维膜克重仅为 1g/m²时,对空气中 0.26 μm 氯化钠粒子和水溶液中 0.3 μm 聚苯乙烯微粒的过滤效率均在 99% 以上,表现出优异的固-气和固-液过滤性能。

[0016] 图文简单描述

[0017] 图 1 是本发明纺丝液有机支化盐分布示意图

[0018] 图 2 是利用本发明实施例 1 纺丝液制备的树枝状 PVDF 纳米纤维的扫描电镜示意图。

[0019] 图 3 是利用本发明实施例 5 纺丝液制备的 PVDF 纳米纤维的扫描电镜示意图。

具体实施方式

[0020] 实施例 1

[0021] 取 1.2g 分子量 50 万的 PVDF 和 0.06g 邻苯二甲酸二丁酯加入到溶剂比为 1 : 3 丙酮和 N,N-二甲基甲酰胺的混合溶剂中,不断搅拌至其完全溶解,配制出浓度为 10% 的 PVDF 纺丝液;然后向上述溶液中加入 0.25g 四正丙基氯化铵,搅拌 10min,制得纺丝液。

[0022] 将上述纺丝液加入到静电纺丝装置中,在纺丝电压 25kV,接收距离 15cm,挤出速率 1mL/h 的工艺参数下,纺制一定时间制备出面密度为 1g/m²树枝状 PVDF 纳米纤维膜,其结构形貌参见图 2。

[0023] 通过 SEM 电镜照片测得主干纤维直径为 100-300nm,分支纤维直径为 10-50nm;利用 TSI8130 过滤测试台,在气流速度 32L/min 下测试该树枝状纤维膜对 0.26 μm 氯化钠粒子过滤效率为 99.6%,;在 0.05MPa 压力下,该纳米纤维膜对水溶液中 0.3 μm 聚苯乙烯粒子的截留率为 99.2%。

[0024] 实施例 2

[0025] 取 1.8g 分子量 30 万的 PVDF 和 1.2g 三乙酸甘油酯加入到溶剂比为 1 : 3 丙酮和 N,N-二甲基甲酰胺的混合溶剂中,不断搅拌至其完全溶解,配制出浓度为 15% 的 PVDF 纺丝液;向上述溶液中加入 0.38gN,N,N-三丁基-1-丁铵氯化物,搅拌 20min,制得纺丝液。

[0026] 将上述纺丝液加入到静电纺丝装置中,纺丝工艺参数为:纺丝电压 25kV,接收距离 15cm,挤出速率 1mL/h,纺制一定时间制备出面密度为 1g/m²树枝状 PVDF 纳米纤维。

[0027] 通过 SEM 电镜照片测得主干纤维直径为 100-380nm,分支纤维直径为 5-50nm;利用 TSI8130 过滤测试台,在气流速度 32L/min 下测试该树枝状纤维膜对 0.26 μm 氯化钠粒子过滤效率为 99.9%;在 0.05MPa 压力下,该纳米纤维膜对水溶液中 0.3 μm 聚苯乙烯粒子的截留率为 99.7%。

[0028] 实施例 3

[0029] 取 2.4g 分子量 35 万的 PVDF 和 2g 碳酸丙烯酯加入到溶剂比为 1 : 3 丙酮和 N,N-二甲基甲酰胺的混合溶剂中,不断搅拌至其完全溶解,配制出浓度为 20% 的 PVDF 纺丝液;向上述溶液中加入 0.5g 四戊基氯化铵,搅拌 25min,制得纺丝液。

[0030] 将上述纺丝液加入到静电纺丝装置中,纺丝工艺参数为:纺丝电压 30kV,接收距离 15cm,挤出速率 1.2mL/h,纺制一定时间制备出面密度为 1g/m²树枝状 PVDF 纳米纤维。

[0031] 通过 SEM 电镜照片测得主干纤维直径为 100-500nm,分支纤维直径为 5-50nm;利用 TSI8130 过滤测试台,在气流速度 32L/min 下测试该树枝状纤维膜对 0.26 μm 氯化钠粒子过滤效率为 99.7%,气流速度 32L/min;在 0.05MPa 压力下,该纳米纤维膜对水溶液中 0.3 μm 聚苯乙烯粒子的截留率为 99.3%。

[0032] 实施例 4

[0033] 取 2g 分子量 40 万的 PVDF 和 2g 环丁砜加入到溶剂比为 1 : 3 丙酮和 N, N- 二甲基甲酰胺的混合溶剂中, 不断搅拌至其完全溶解, 配制出浓度为 17% 的 PVDF 纺丝液; 向上述溶液中加入 0.5g N, N, N- 三丁基 -1- 丁铵溴化物, 搅拌 30min, 制得纺丝液。

[0034] 将上述纺丝液加入到静电纺丝装置中, 纺丝工艺参数为: 纺丝电压 30kV, 接收距离 15cm, 挤出速率 1.5mL/h, 纺制一定时间制备出面密度为 $1\text{g}/\text{m}^2$ 树枝状 PVDF 纳米纤维。

[0035] 通过 SEM 电镜照片测得主干纤维直径为 100-500nm, 分支纤维直径为 5-50nm; 利用 TSI8130 过滤测试台, 在气流速度 32L/min 下测试该树枝状纤维膜对 $0.26\ \mu\text{m}$ 氯化钠粒子过滤效率为 99.5%, 气流速度 32L/min; 在 0.05MPa 压力下, 该纳米纤维膜对水溶液中 $0.3\ \mu\text{m}$ 聚苯乙烯粒子的截留率为 99.0%。

[0036] 实施例 5

[0037] 参照实施例 1 配制出浓度为 10% 的 PVDF 纺丝液; 然后向上述溶液中加入 0.25g 四正丙基氯化铵, 搅拌 60min, 制得纺丝液。

[0038] 参照实施例 1 纺制一定时间制备出 $1\text{g}/\text{m}^2$ PVDF 纳米纤维膜, 其形貌结构参见图 3。

[0039] 通过 SEM 电镜照片测得该纳米纤维膜未出现树枝状结构, 纤维平均直径为 250nm; 利用 TSI8130 过滤测试台, 在气流速度 32L/min 下测试该树枝状纤维膜对 $0.26\ \mu\text{m}$ 氯化钠粒子过滤效率为 60.2%; 在 0.05MPa 压力下, 该纳米纤维膜对水溶液中 $0.3\ \mu\text{m}$ 聚苯乙烯粒子的截留率为 48.5%。

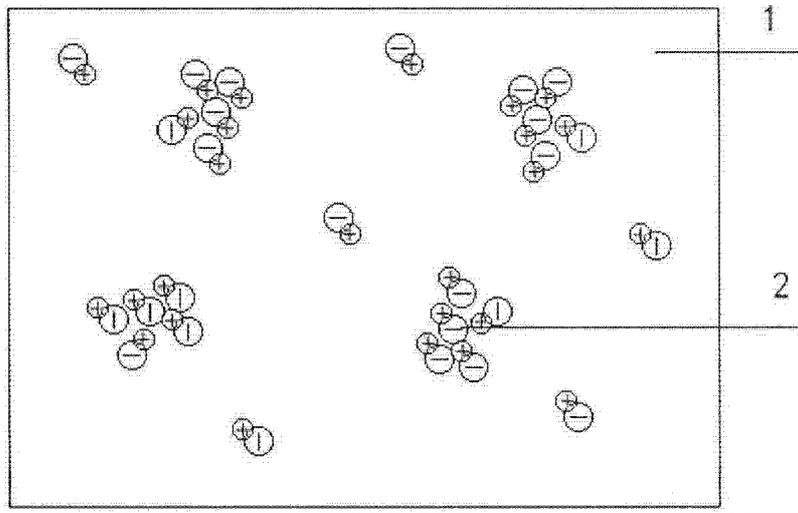


图 1

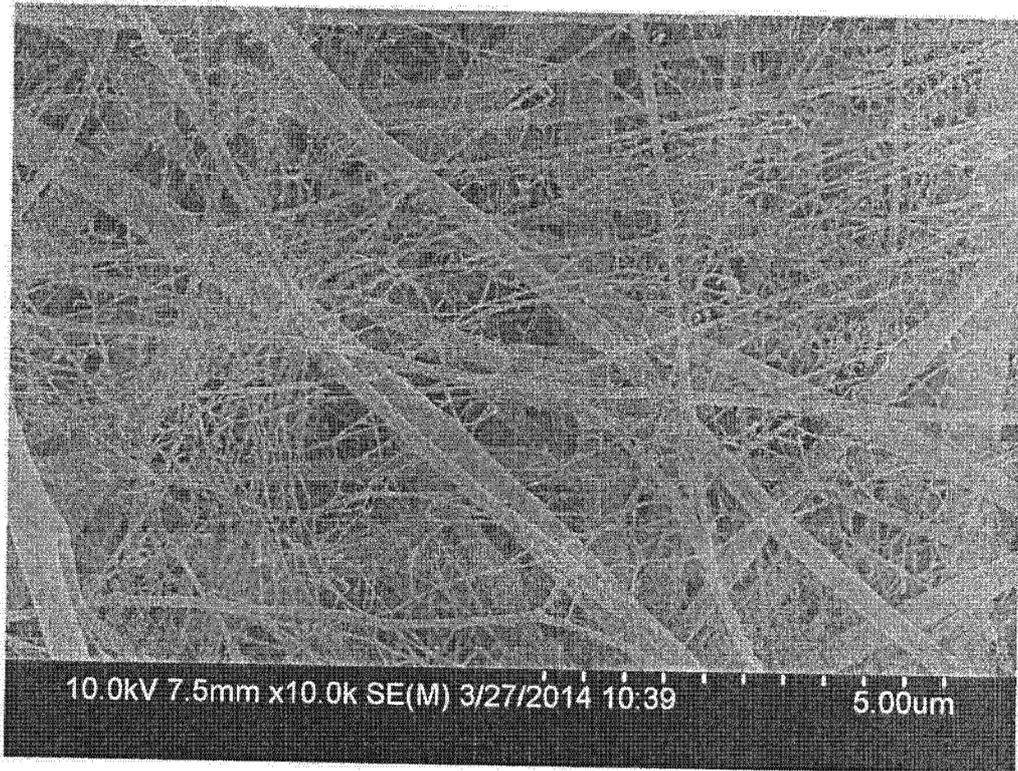


图 2

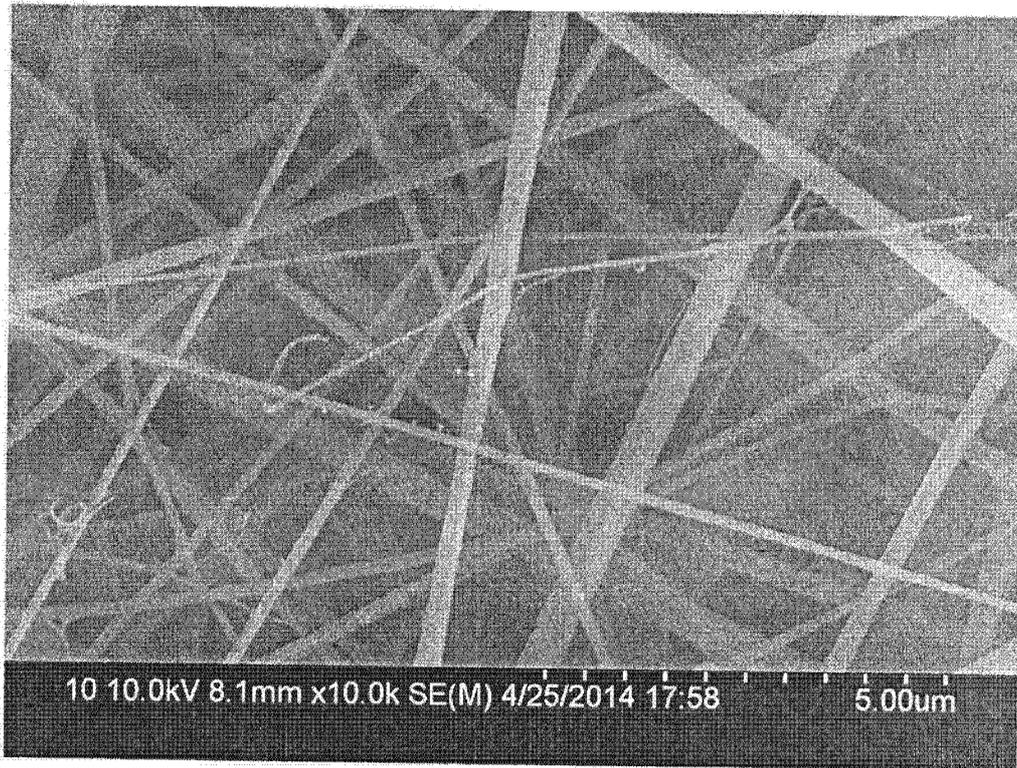


图 3