复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 36 卷 第 3 期 3 月 2019 年
Vol. 36 No. 3 Mar 2019

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20180621.001

驻极体-增塑剂复合改性聚乳酸熔喷非织造材料的制备及性能

黄海超[1,2]，宋国林[*1]，唐国翌[*1,2]，陈丽杰[1]，洪阳阳[1,2]
（1. 清华大学深圳研究生院 新材料所，深圳 518055；2. 清华大学 材料科学与工程学院，北京 100084）

摘　要： 分别采用无机纳米 SiO_2 或一种商用有机助剂(O-electret)作为驻极体改性剂，并通过引入环氧大豆油(ESO)和聚乙二醇(PEG)作为增塑剂对聚乳酸(PLA)进行了复合改性，在传统工业熔喷生产线上制备了具有可生物降解特性的驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料。利用转矩流变仪和熔融指数仪测试了复合改性 PLA 切片的流动性，发现加入 ESO 和 PEG 能使熔融指数提高到 110 g/10 min。利用 DMA 测试了驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料的力学性能，发现采用增塑剂改性后能显著提高材料的拉伸强度和塑性。利用滤料综合性能测试台测试了的驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料的过滤性能，结果显示，驻极改性能够使其过滤 PM2.5 的效率提高至 86%及以上。利用 SEM 研究了驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料表面的微观形貌，结果表明，采用驻极体改性后，细纤维的比例显著增加；采用增塑剂改性使纤维更细更长，纤维间交错更加复杂。

关键词： 聚乳酸；驻极体；增塑改性；熔喷非织造复合材料；加工性能；过滤性能

中图分类号： TB332　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2019)03-0563-09

Preparation and characterization of poly(lactic acid) meltblown nonwovens modified by electrets and co-plasticizers

HUANG Haichao[1,2], SONG Guolin[*1], TANG Guoyi[*1,2], CHEN Lijie[1], HONG Yangyang[1,2]
(2. Advanced Materials Institute, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China;
1. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The Compound modifications of poly(lactic acid)(PLA) were conducted by using nano SiO_2 or one organic matter as the electrets (O-electret), and using epoxy soybean oil (ESO) and poly(ethylene) (PEG) as the combined plasticizers, respectively. Then the biodegradable electret-plasticizer/PLA meltblown nonwoven composites were manufactured on a commercial meltblown production line. The melt flowability of modified PLA chips was tested by using a torque rheometer and a melt flow index (MFI) instrument. It is found that addition of ESO and PEG improves the MFI to 110 g/10 min. The mechanical properties of meltblown nonwoven composite were tested by DMA. The relevant results indicate that the strength and plasticity of meltblown nonwoven composites can be remarkably enhanced after being modified by plasticizers. Filter media testing platform was used to evaluate the filtration performance of electret-plasticizer/PLA meltblown nonwoven composites. It is found that introduction of electret could improve the PM2.5 filtration efficiency of that to 86% or more. SEM observations were eventually employed to study the micromorphology of the nonwoven composites, the result shows that the ratio of fine fibers within the PLA meltblown nonwoven has been increased notably after electret modification, and with the help of plasticizers such microscale fibers became relatively longer and finer, hence the interlacement of these fibers turned

收稿日期： 2018-03-26；**录用日期：** 2018-06-06；**网络出版时间：** 2018-06-26　16:00
网络出版地址： https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180621.001
基金项目： 深圳科技项目(JCYJ20160331185322137；JSKF20150831193118543)；深圳改革发展计划(SDRC 2015-1033)
通讯作者： 宋国林，博士，副教授，研究方向为功能高分子材料　E-mail：song.guolin@sz.tsinghua.edu.cn
唐国翌，博士，硕士生/博士生导师，研究方向为金属及功能高分子材料　E-mail：tanggy@mail.tsinghua.edu.cn

引用格式： 黄海超，宋国林，唐国翌，等. 驻极体-增塑剂复合改性聚乳酸熔喷非织造材料的制备及性能[J]. 复合材料学报，2019，36(3)：563-571.
HUANG Haichao, SONG Guolin, TANG Guoyi, et al. Preparation and characterization of poly(lactic acid) meltblown nonwovens modified by electrets and co-plasticizers[J]. Acta Materiae Commpositae Sinica, 2019, 36(3): 563-571 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

more complex.

Keywords: poly(lactic acid); electret; plastic; meltblown nonwoven; processability; filtration performance

熔喷法是一种高效制备非织造材料的一步(法)生产工艺，其主要步骤是先将树脂粒料进行熔融，然后使用高速热空气对熔体细流进行牵引得到拉伸后的超细纤维，最后纤维铺网冷却得到非织造材料。采用这种方式得到的纤维直径小，且结构蓬松，孔隙率高，并且纤网中的纤维取向随机，纤维间存在大量微小空隙，因此熔喷非织造材料被广泛应用于空气净化和对细菌的过滤[1]。传统的熔喷原料主要为石油基的聚丙烯(PP)、聚酰胺(PA)、聚乙烯(PE)等[2]，大量的熔喷非织造材料在使用后常被随意丢弃，由于它们难于降解的特性会导致二次污染，对环境造成巨大压力。因此，从环保角度，可降解熔喷非织造材料具有深远的应用前景。

20 世纪 30 年代，聚乳酸(PLA)被美国科学家 Carothers 证明是一种性能优良、且具有生物相容性和可降解性的聚合物。PLA 是由丙交酯开环聚合而得，但却存在对热和水较为敏感的问题。60 年代，科学家们却发现其水解性的优势，并利用其取代了胶原，应用于手术缝线领域[3]。随后，科学家们发现 PLA 可以在人体内降解，并引发了其作为医用材料的热潮。到了 90 年代，美国卡吉尔公司以玉米为原料，制备了乳酸、PLA，并生产出 PLA 纤维及其包装材料等产品。由此开始，PLA 逐渐被应用于传统纺织领域。2001 年，德国不莱梅大学的 Müller 等[4]对 PLA 熔喷工艺进行了初步研究，并认为 PLA 可以应用于熔喷工艺，但由于所用原料和工艺方面的问题，实验结果不理想，形成的纤网基本没有应用价值。同年美国田纳西大学进行的熔喷实验证明了 PLA 在熔喷工艺上应用的可行性，但 PLA 自身的流变性能使其在熔喷工艺上的应用受到很多限制，结果也不是非常理想，值得进一步研究和探讨[5]。2009 年，在国际非织造布技术会议(INTC)上，NatureWorks 公司宣布两种新型 Ingeo™生物基切片(6252D 和 6201D)正式投产[6]，由此 PLA 在熔喷工业上的应用得到突破式发展。东华大学[7]最先在国内对 PLA 的熔喷应用进行研究，天津大学[8]、浙江理工大学[9]等都相继对 PLA 基熔喷非织造复合材料进行了大量的研究探索。然而，多数有关 PLA 熔喷非织造材料的研究仍处于实验阶段，未见规模化制备的公开报道[10]，其中很重要的一个制约因素是 PLA 脆而硬的特点限制了其后续加工[11-12]。目前大多数研究都仅限于将 PLA 非织造材料制备出来，且重点关心其过滤性，而忽略其加工性。本文将针对 PLA 熔喷非织造材料的过滤性能和加工性能，研究驻极体和增塑剂对 PLA 进行复合改性生产熔喷非织造材料的效果。

驻极体是指在外界不存在电场的情况下，能保持电极化并在其周围永久连续地形成电场的物质[13]。驻极体改性剂可以是有机的高分子、聚合物等，也可以是无机的电气石、SiO_2 等，它们各自有着不同的特点与用途。驻极体过滤材料，是指通过一定的方法使纤维表面携带电荷的过滤材料。纤维携带电荷的最大优势在于，利用电荷的静电作用捕集颗粒物的同时不会对过滤阻力造成较大影响，进而达到对过滤效率大幅提升的效果[14]。研究人员先后研究了驻极处理对熔喷非织造材料过滤性能等方面的影响[1, 9, 15-16]。然而，国内对于加入不同驻极体的 PLA 原料熔体流动性影响的研究还有所缺乏，同时对产物加工性能也缺少必要的研究，产物驻极效果与过滤性能之间的关系也缺乏研究。

本文通过在 PLA 基体中引入无机 nano SiO_2 与某特定型号的有机驻极体改性剂(O-electret)，研究了不同驻极体对熔喷生产 PLA 基非织造复合材料的影响，同时还研究了采用环氧大豆油(ESO)[17]和聚乙二醇(PEG)[18]组成的二元增塑剂改性 PLA 对产物性能的影响，该二元增塑体系的配比是在前期工作[19]基础上所制定的。主要目的是获得一种过滤性能优良，同时可后续加工的驻极体/增塑剂/PLA 熔喷非织造过滤材料，并探索其在规模化生产的应用潜力。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

聚乳酸(PLA)，6252D，熔融指数(MFI)70～85 g/10 min，美国 NatureWorks 公司；nano SiO_2，平均粒径为 18 nm，南京天行新材料有限公司；某特种型号有机驻极体改性剂(O-electret)，由深圳中纺滤材科技公司提供；环氧大豆油(ESO)，HY-B-20，环氧值为 6.2，河北金谷有限公司；聚乙二醇(PEG)，质均分子质量(M_w)为1 800～2 200 g/mol，天津大茂化学试剂工厂。

http://fcxb.buaa.edu.cn

1.2 PLA 复合切片及其非织造材料的制备

将 PLA 母粒、nano SiO_2 等原料置于 80℃电热鼓风干燥箱内烘干 8 h，然后将各原料按照表 1 的组成加入到高速混合机中充分搅拌共混 10 min，接着将共混后的原料投入南京科亚化工成套设备公司 AK20 同向双螺杆挤出机中进行切割造粒，得到复合熔喷切片。将切片在 80℃下干燥 8 h 后，投入到用于传统生产 PP 非织造材料的熔喷机中，调节相关参数，经熔喷、驻极处理、卷绕获得驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料，并按照组成进行编号。其中驻极处理电压为 20 kV，驻极时间为 1 s。

表 1 驻极体-增塑剂/聚乳酸(PLA)熔喷非织造复合材料配方设计

Table 1 Material prescriptions for meltblown nonwovens of electret-plasticizer/poly(lactic acid)(PLA) composite

wt%

Sample	nano SiO_2	O-electret	ESO	PEG	PLA
1#	—	—	—	—	100.0
2#	0.2	—	—	—	99.8
3#	—	0.2	—	—	99.8
4#	—	—	5	3	92.0
5#	0.2	—	5	3	91.8
6#	—	0.2	5	3	91.8

Notes: O-electret—Organic electret; ESO—Epoxy soybean oil; PEG—Poly(ethylene).

1.3 性能测试与形貌表征

流变性测试：(1)将 70 g 改性 PLA 熔喷切片加入到 RM-200B 型哈普转矩流变仪内，在 180℃下，设定转速为 60 r/min，稳定 10 min，得到平衡扭矩；(2)切片的熔融指数(MFI)由熔融指数仪 XNR-400 按照 ASTM D1238—13[20] 标准在 180℃、2.16 kg 载荷下测得。

热力学性能测试：采用梅特勒-托利多仪器有限公司 832e 型差示扫描量热仪进行 DSC 分析，保护气为 Ar(60 mL/min)。炉体控温程序设置为先以 10℃/min 的速率从 25℃升至 200℃，恒温 5 min 以消除热历史，再以 50℃/min 的速率降温至 0℃，随后以 10℃/min 升温至 200℃，记录第二次升温曲线，最后再以 10℃/min 降温至 0℃，记录第二次降温曲线。通过 DSC 曲线研究材料的熔融和结晶行为。PLA 的结晶度计算公式为

$$X = \Delta H/(\Delta H_m^0 W) \times 100\%$$

式中：ΔH 为测试得到的 PLA 熔融焓；ΔH_m^0 为理想状态 100%结晶 PLA 的熔融焓，取常数93.7 J/g[21]；W 为样片中 PLA 的质量分数。

采用梅特勒-托利多 TGA/DSC 1 型热重分析仪进行热稳定性分析，保护气为 Ar(20 mL/min)，炉体控温程序为 10℃/min 从 25℃升至 600℃。

采用 TA 公司的 Q800 型 DMA 对 PLA 基熔喷非织造复合材料的力学性能进行测试，得到非织造材料的应力-应变曲线。实验模式为 Control Force 模式，Stress/Strain 方法，夹具为薄膜型夹具，控制温度为 25℃，样品尺寸为 25 mm×6 mm。

孔隙率计算：将熔喷非织造材料裁成 50 mm×50 mm 大小，称量质量 M，并测出其厚度 h，计算纤维密度 ρ 和孔隙率 n，计算公式为

$$\rho = M/(Sh)$$

$$n = (1/\rho - 1/\rho_0)/(1/\rho)$$

式中：S 为样品面积；ρ_0 为纯 PLA 的密度。

过滤性能测试采用苏州华达仪器设备有限公司的 LZC-H 型滤材综合性能测试台，根据 EN 1822-3—2009 标准[22]，对所制备的熔喷非织造材料进行过滤效率及过滤阻力测试，控制流量为 32 L/min，滤速为 5.33 cm/s，对颗粒尺寸为 0.3 μm 以上的 NaCl 气溶胶过滤效率可通过下式计算得到：

$$E = (N_u - N_d)/N_u \times 100\%$$

式中：E 为熔喷非织造材料过滤效率；N_u 为仪器测定气溶胶上游颗粒数；N_d 为仪器测定气溶胶下游颗粒数。

驻极性能测试：将驻极改性后的熔喷非织造复合材料裁成 50 mm×50 mm 大小，采用万用电表测量该样品中心点与未经驻极改性的纯 PLA 熔喷非织造复合材料中心点之间的电势差；选取两个时间点进行测量，分别取为驻极改性后 1 min 和 1 个月，控制相同实验条件。

微观结构及形貌观察：采用日本 HITACHI S-4800 场发射扫描电子显微镜观察 PLA 熔喷非织造复合材料微观形貌和结构。

2 结果与讨论

2.1 复合改性对 PLA 切片流动性的影响

在 PLA 熔喷生产非织造材料的过程中，首先要解决的难点是 PLA 热流动性不佳的问题。传统的熔喷原料 PP 通常具有较为优良的流动性，能够在熔喷机上顺畅生产；然而 PLA 的流动性较差，工程上通常采用提高熔体温度的方式来改善流动性，但这样常会引起 PLA 的热降解，进而恶化产

http://fhclxb.buaa.edu.cn

品的力学和服役性能[23]。因此，本文首先研究了添加不同驻极体改性剂及二元复合增塑剂对 PLA 基体流动性能的影响规律。

图 1 为经过复合改性及未改性的 PLA 熔喷切片在转矩流变仪中的平衡扭矩及相对应的熔融指数(MFI)值。可知，平衡扭矩和 MFI 值反应出了类似的影响规律，即加入 nano SiO_2 驻极体改性剂在一定程度上降低了体系的流动性，表现为平衡扭矩的增加和 MFI 值的下降，5# 样品的 MFI 值为 80.2 g/10 min。而相比之下，加入有机驻极体改性剂则对体系流动性的影响很小，甚至还略有提高(6# 样品)。这可能是由于 nano SiO_2 作为无机驻极体改性助剂，与 PLA 基体的相容性不佳，分散性不好和易团聚阻碍 PLA 分子链的运动所导致。另外，虽然两种驻极体改性剂加入的质量分数相同，但由于 nano SiO_2 的纳米尺度原因，其所占的体积分数远超有机驻极体改性剂，这也可能是造成添加后基体流动性降低的原因。另一方面，从表 1 中的数据可知，引入 ESO 和 PEG 二元增塑剂能够有效改善 PLA 体系的流动性，特别是熔融指数最高可提高 3～4 倍，4# 样品的 MFI 值为 110 g/10 min。说明 ESO 和 PEG 组成的复合增塑剂有效降低 PLA 分子链之间的作用力，提高体系流动性[24]。

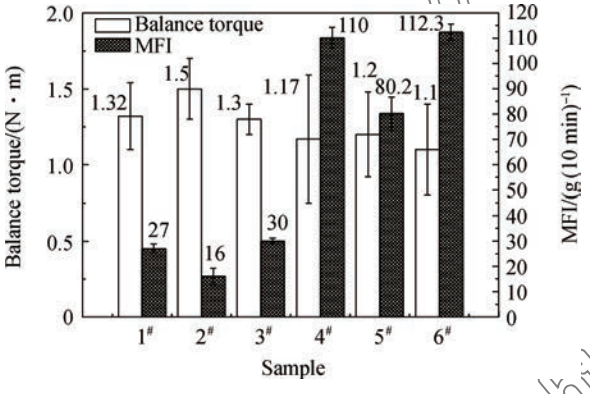

图 1　复合改性和未改性 PLA 切片的平衡扭矩和熔融指数(MFI)值

Fig. 1　Balance torque in torque rheometer and flow index(MFI) of modified PLA and neat PLA

2.2　PLA 基熔喷非织造复合材料热性能

熔喷生产非织造材料的基本原理是将聚合物切片熔融后，在高速热空气牵引力的作用下，拉伸得到超细纤维，最后在接收板上快速冷却成型得到堆叠起来的非织造材料[25]。整个过程中包含了原料的熔融和结晶过程，同时也可能出现少量的热分解现象，因此研究 PLA 基熔喷非织造复合材料的热力学性能对于加工工艺和服役性能的优化具有重要的指导意义。

图 2 为驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料消除热历史的 DSC 曲线，同时表 2 列出了主要的热性能参数。玻璃化转变温度 T_g 能够在一定程度上反应材料变形的能力，通常 T_g 越低，材料越易发生软化变形[2]，由表 2 可以看出，加入驻极体改性剂后，驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料的 T_g 略有提高，这可能是由于第二相引入对 PLA 分子运动的阻碍作用所致。

另一方面，加入增塑剂后，PLA 基复合材料的 T_g 显著降低，这要归因于增塑剂良好的增塑效果。在对结晶性能的影响上，改性剂的加入对 PLA 结晶度的影响很小，但是 nano SiO_2 的加入会降低 PLA 的结晶速率，表现为冷结晶峰的左移和冷却过程中结晶峰的消失；而 O-electret 则对结晶速率

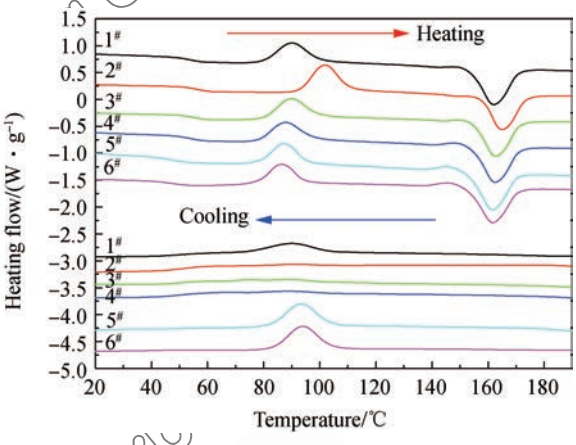

图 2　经 50℃/min 冷却后的驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料的二次升温和降温的 DSC 曲线

Fig. 2　Reheating and flowing cooling DSC curves of nonwoven composites after cooling at 50℃/min rate

表 2　驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料的热性能参数

Table 2　Thermodynamic parameters of electret-plasticizer/PLA meltblown nonwoven composites

Sample	T_g/℃	T_{cc}/℃	T_m/℃	T_c/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	X_m
1#	53.50	89.96	162.02	90.15	41.90	0.45
2#	56.13	101.89	165.08	90.64	37.55	0.40
3#	55.56	90.05	162.62	89.87	41.69	0.45
4#	54.04	87.80	162.41	89.26	43.02	0.49
5#	47.47	87.29	161.52	93.29	46.41	0.53
6#	48.85	86.40	161.63	94.00	43.77	0.50

Notes: T_g—Glass transition temperature; T_{cc}—Cold crystallization temperature; T_m—Melt temperature; T_c—Crystallization temperature; ΔH_m—Melting enthalpy; X_m—Degree of crystallinity.

影响很小，ESO 和 PEG 二元增塑剂能显著提高驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料的结晶速率，表现为冷结晶峰的左移和降温结晶峰的增强；其中只添加二元增塑剂，在冷却过程中未发现明显的结晶峰，这可能是由于增塑剂对晶核的溶解作用[26]，再加上没有形核剂，进而结晶过程受到抑制。

在熔喷生产过程中，热降解的影响是不可忽视的，如热分解温度过低，将会使 PLA 分子链受到不同程度的破坏，材料的强度和塑性等严重恶化[27]，同时分子量的分布太广也可能使熔体变得黏稠，流动性变差。图 3 为驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料的 TG 和 DTG 曲线，同时表 3 列出了热分解质量分数为 5%、95% 时的温度（$T_{5\%}$、$T_{95\%}$）和最大热失重温度 T_{max}。由图 3 可以看出，驻极体改性剂的加入提高了初始热分解温度，其中 nano SiO_2 的影响最为显著，增加了约 26℃左右；但其对最大热分解温度和最终热分解温度的影响较小。而在材料体系中引入增塑剂后，最大热分解温度有一个较大的降幅，这可能是由于降解产物更易于在增塑后的熔体内迁移，进而促进降解，而较高的 $T_{95\%}$ 则归因于加入增塑剂和驻极体后，在热分解末期（约 370℃）出现一个热分解小台阶。

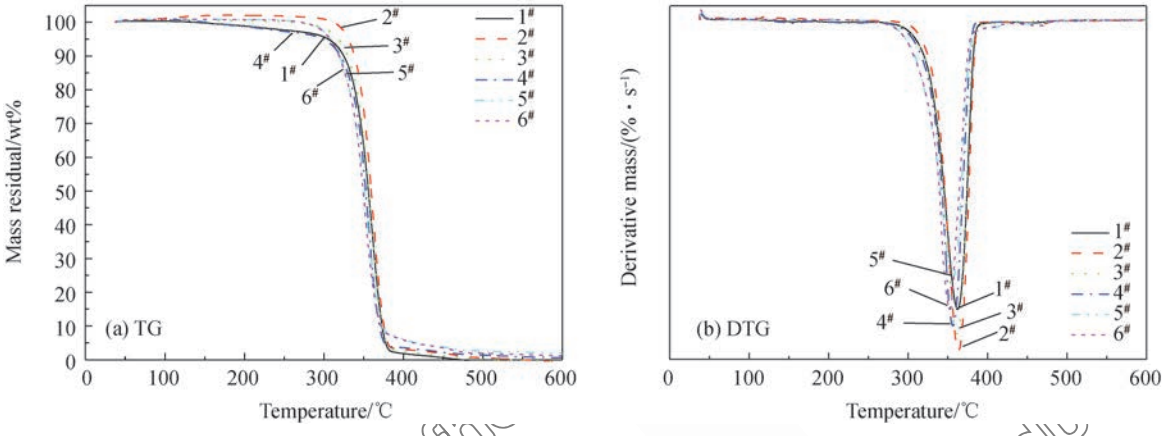

图 3　驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 3　TG and DTG curves of electret-plasticizer/PLA meltblown nonwoven composites

表 3　驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料的热稳定性

Table 3　Thermal stability of electret-plasticizer/PLA meltblown nonwoven composites

Sample	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃	$T_{95\%}$/℃
1#	305.67	362.32	377.84
2#	331.12	363.46	379.89
3#	318.46	361.28	377.79
4#	299.50	356.54	376.57
5#	309.08	356.10	415.56
6#	308.02	352.52	412.94

Notes：$T_{5\%}$，$T_{95\%}$—Decomposition temperature when the mass loss ratio reaches 5% and 95%；T_{max}—Maximum decomposition temperature.

2.3　PLA 基熔喷非织造复合材料力学性能

熔喷生产获得的非织造材料往往需要进行后续打褶加工才能获得商品化的过滤滤芯，因此熔喷生产出来的非织造材料需要具备一定的强度，且具有一定柔韧性，以便于后续加工。如果只使用纯 PLA 原料进行熔喷生产，得到的非织造材料强度低、脆性大，无法完成后续加工。因此本文采用了添加复合增塑剂 ESO 和 PEG 的方法来改善其塑性，并且研究了添加 nano SiO_2 和一种商用有机驻极体试剂 O-electreat 对产品力学性能的影响。

图 4 为熔喷得到的驻极体-增塑剂/PLA 非织造复合材料的应力-应变曲线，同时图 5 对比了样品的最大拉伸强度和断裂伸长率。通过对比 1#、2# 和 3# 试样可以看出，驻极体改性剂的加入显著提高了复合材料的拉伸强度，同时复合材料的断裂伸长率也获得小幅提升。其中 nano SiO_2 的强化效果最为突出，使最大拉伸强度由 0.12 MPa 提高到 0.40 MPa；而有机驻极体改性剂则对断裂伸长率提高更为显著，由 6.23% 提高到 8.87%。

对比 1# 和 4# 试样，增塑剂的引入显著提高了驻极体-增塑剂/PLA 非织造复合材料的拉伸强度和断裂伸长率，特别是拉伸强度提高了约 3 倍，同时断裂伸长率提高了约 50%。这应当与增塑剂提高熔体流动性和降低分子链间作用力有关，流动

http://hdxb.bucea.edu.cn

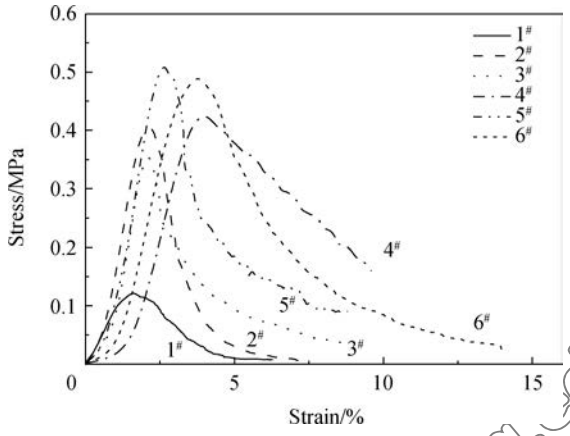

图 4　驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料的应力-应变曲线

Fig. 4　Strain-stress curves of electret-plasticizer/PLA meltblown nonwoven composites

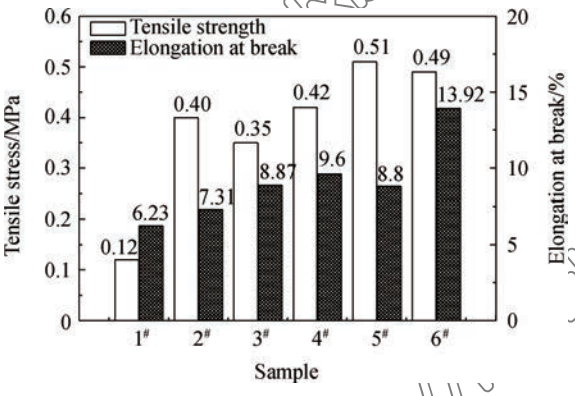

图 5　驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料的拉伸强度与断裂伸长率

Fig. 5　Tensile strength and elongation at break of electret-plasticizer/PLA meltblown nonwoven composites

性的提高有利于细长纤维的形成，同时分子链间作用力的降低有利于分子链打开缠结，发生取向变形[28]。对比 5# 和 6# 试样可见，增塑剂的加入更好的促进了驻极体改性剂在 PLA 基体内分散性能，使驻极体改性剂的增强增韧效果更佳显著，其中添加有机驻极体改性剂的样品断裂伸长率可达到 13.92%，与纯 PLA 相比提高了 1 倍多；而添加了无机 nano SiO_2 驻极体改性剂的样品的拉伸强度达到 0.51 MPa，与纯 PLA 相比提高了 3 倍多。

2.4　PLA 基熔喷非织造复合材料过滤性能

表 4 为 PLA 熔喷非织造材料的主要过滤性能参数。由于熔喷非织造材料的孔隙率会极大地影响产品的过滤性能，因此本实验通过控制加工参数使非织造材料的孔隙率相当，控制在 0.70 左右，以便更好地比较不同驻极体改性剂和增塑剂的添加对产品过滤性能的影响。

通过对比 1#、2# 和 3# 样品可知，驻极体改性剂的添加显著提升了 PLA 基熔喷非织造复合材料的过滤效率，且添加了有机驻极体改性剂样品的过滤效率优于添加无机驻极体改性剂的样品，2# 样品过滤效率可达 86%，3# 样品的过滤效率达到了 97%。这主要是由于驻极体改性剂的加入，使 PLA 基熔喷非织造复合材料在经过驻极处理后，能够贮存一定数量的电荷，进而在非织造材料表面形成电场，使其对空气中微小粒子的捕获能力显著提升[29]。同时，驻极体改性剂的添加使样品的过滤风阻提高了约 2 倍，这可能与改性后纤维直径和分布发生改变有关，后文将通过微观形貌检测进一步分析。另外，经过增塑改性后，PLA 非织造复合材料整体的过滤效率获得了进一步提升，这可能是由于增塑剂的引入有效提升了 PLA 基体分子链的运动能力，更利于驻极体改性剂的分散所致；同时增塑剂的添加也能够改善体系的加工性能，进而获得更加纤细和均匀的纤维结构，对空气中微小粒子达到更佳的拦挡和捕获效果。

2.5　PLA 基熔喷非织造复合材料驻极性能

在熔喷非织造材料中添加驻极体改性剂的目的是为了使材料表面形成长期有效的电场，能够对空气中的带电粒子产生库仑引力并对其进行吸附，进而起到过滤空气的作用[29]。目前相关行业并没用一种统一、规范的测量标准和方法，通常只是由过滤效率来侧面反映驻极效果，而过滤效率往往是由

表 4　驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料的过滤性能

Table 4　Filtration performances of electret-plasticizer/PLA meltblown nonwoven composites

Sample	Fiber density/(g·cm^3)	Porosity/%	Filtration resistance/Pa	Filtration efficiency/%
1#	0.445	65	8	13.56
2#	0.340	73	25	86.24
3#	0.334	74	24	97.05
4#	0.331	74	7	32.99
5#	0.351	72	16	95.38
6#	0.375	70	52	98.93

多方面因素共同影响所致，它并不能直观地反应驻极效果。据此，本文采用测量经驻极改性后 PLA 基熔喷非织造复合材料中心点与未经驻极改性纯 PLA 非织造材料中心点之间的电势差来定性反映驻极改性效果，并讨论了过滤效果与测量结果之间的关系。

图 6 为驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料在驻极改性处理后 1 min 和 1 个月后所测得的电势差数据对比。其中驻极改性 1 min 后的电势侧面反映了材料能够存储的电荷量，而驻极改性 1 个月后的电势反应了材料维持电荷的能力，即抵抗电荷衰减的能力。可知，即便是未添加驻极体改性剂，材料表面也能形成一定的电势，约为60.3 mV，这是由于在驻极过程中，外加的高压电场能够对 PLA 分子产生一定的极化效果；而加入驻极体改性剂后，电势显著提高，这是由于驻极体能够将电离产生的电荷进行捕捉并固定，其中 nano SiO_2 的效果优于商用有机驻极体改性剂，电势分别为 171.1 mV 和 130.1 mV，这也很好地证实了 2# 和 3# 试样的过滤效果明显优于 1# 样品的原因。引入增塑剂后，电势进一步获得提升，且过滤效率也有所提高，5# 与 2# 样品相比，电势提高了约56 mV，过滤效率提高了约 9%，这可能是由于增塑剂的加入使 PLA 基体分子间作用力被削弱，分子链运动能力获得提升，取向极化也更易发生[30]，同时也使驻极体改性剂的分散性更好。另一方面，虽然在驻极处理后，各样品均能形成一定的电势，但是它们随时间衰减的情况却有所不同。其中，纯 PLA 非织造材料的电势在一个月后基本归零，而添加驻极体改性剂和增塑剂能使材料保持一定的电势，其中商用有机驻极体的效果要优于添加无机 nano SiO_2，且在加入增塑剂后，材料驻极固定电荷的效果更佳，1 个月后 6# 样品的表面电势仍能够维持在 28.4 mV。

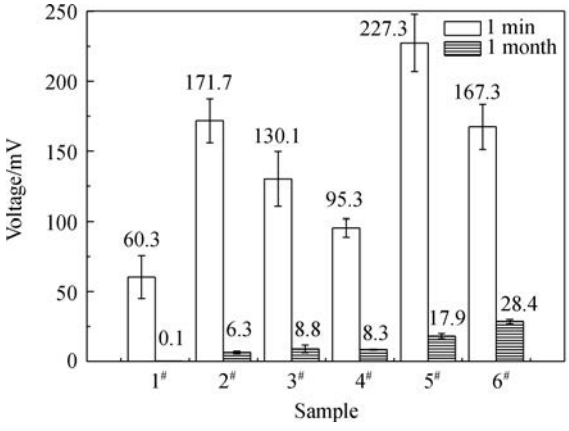

图 6 驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料经驻极改性处理后 1 min 和 1 个月后的电势

Fig. 6 Voltage of electret-plasticizer/PLA meltblown nonwoven composite at 1 min and 1 month later after charging

2.6 PLA 基熔喷非织造复合材料微观形貌

图 7 为熔喷制备 PLA 基非织造复合材料的表面形貌 SEM 图像。由图 7(a)可见，纯 PLA 熔喷非织造材料纤维直径较大，且纤维完整性差，存在大量的断口，因此宏观上表现出较差的力学性能。这是由于流动性差的 PLA 切片在熔喷过程中不易被高速空气拉伸，且较大的黏性使纤维容易回缩，很难形成长纤维；另一方面，PLA 本身的脆性也使纤维即便是冷却成型后也容易在外力干扰下发生断裂。由图 7(b)和 7(c)可见，加入驻极体改性剂后，样品中细纤维的比例显著增加，小孔径纤网分布更加密集，这也解释了过滤过程中空气阻力增大的原因。此外，通过对比图 7(a)和图 7(d)可知，加入增塑剂改性后的样品，其纤维的完整性和表面光滑性明显优于未采用增塑剂复合改性的样品。非织造材料中长纤维的比例增加，纤维进一步细化，纤维间交错更加复杂(图 7(e)和图 7(f))。这是由于增塑剂的加入有效改善了熔体流动性和 PLA 分子链运动的能力，熔体更易被拉伸，拉伸出的纤维也具有一定的变形能力。结合来看，有机与无机驻极改性剂对纤维微观形貌和结构的影响区别不大，均能使纤维变细，纤网缠结节点变多，小孔径纤网密度增加，进而使空气过滤效率显著增加。

3 结 论

(1) 驻极体改性剂的添加可以有效提高聚乳酸(PLA)熔喷非织造过滤材料净化空气中微小粒子的能力，其中纳米 SiO_2(nano SiO_2)可以使滤网过滤 PM2.5 的滤效提高到 86%，而有机的驻极体改性剂(O-electret)可以使滤效提高到 97%。其原因可能是由于 nano SiO_2、O-electret 有效提高了 PLA 基熔喷非织造复合材料贮存电荷的能力。

(2) 两种驻极体改性剂均可以有效提高滤网的滤效，但是 nano SiO_2 的加入会恶化 PLA 切片的熔体流动性，影响加工性能。而采用二元增塑剂环氧大豆油(ESO)和聚乙二醇(PEG)进行复合改性后，PLA 切片的熔体流动性获得显著提高，其中 nano SiO_2-ESO-PEG/PLA 切片熔融指数可达

http://mchb.buaa.edu.cn
http://mclxb.buaa.edu.cn

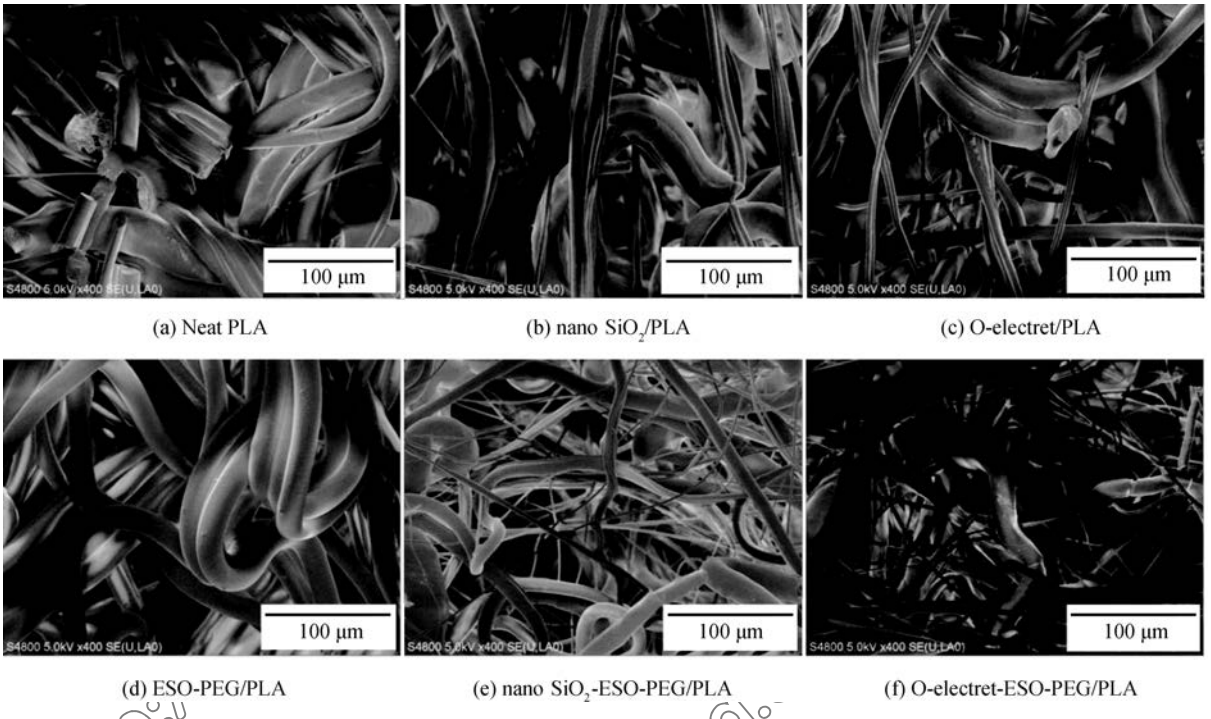

图 7　驻极体-增塑剂/PLA 熔喷非织造复合材料的微观形貌 SEM 图像

Fig. 7　SEM images of electret-plasticizer/PLA meltblown nonwoven composite

80.2 g/10 min。

(3) 虽然采用驻极体改性剂改性后 PLA 基熔喷非织造复合材料的过滤性能能基本满足工业要求，但是其力学性能仍无法完全满足加工需求，而采用二元增塑剂进一步改性后，PLA 基熔喷非织造复合材料的强度和塑性都将获得大幅提升，这主要是由于增塑剂对 PLA 分子链的增塑效果降低了切片的熔体流动性，并使非织造材料的滤网孔隙结构更加复杂，纤维更加完整。

(4) 结合驻极体改性剂与增塑剂改性的共同效果，最终获得过滤性能和力学性能等均十分优良的 PLA 基熔喷非织造材料，其中 nano SiO_2-ESO-PEG/PLA 熔喷非织造复合材料和 O-electret-ESO-PEG/PLA 熔喷非织造复合材料产品性能最佳。

参考文献：

[1] 于斌，韩建，余鹏程. 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 B，HAN J，YU P C. Effect of electret particles on thermal properties and spinnability of PLA meltblown materials [J]. Journal of Textile Research，2013，34(2)：82-85 (in Chinese).

[2] RASAL R M，JANORKAR A V，HIRT D E. Poly(lactic acid) modifications[J]. Progress in Polymer Science，2015，35(3)：338-356.

[3] 魏淳，李光. 聚乳酸纤维的发展过程及现状[J]. 产业用纺织品，2005(7)：8-11.
WEI C，LI G. The development and current situation of polylactic acid fibers[J]. Techniacal Textiles，2005(7)：8-11 (in Chinese).

[4] DIETER H M，ANDREAS K. Meltblown fabrics from biodegradable polymers[J]. International Nonwoven Journal，2001，10(1)：11-16.

[5] JIM L. PLA for nonwoven applications[J]. Technical Textiles，2006，24(1)：18-22.

[6] Chemical Fibers International Group. PLA for meltblown nonwovens[J]. Melliand International，2009，15(5-6)：176.

[7] 渠叶红，柯勤飞，靳向煜. 熔喷聚乳酸非织造材料工艺与过滤性能研究[J]. 产业用纺织品，2005(5)：19-22.
QU Y H，KE Q F，JIN X Y. Study on the meltblown PLA nonwoven process and filtration property[J]. Technical Textiles，2005(5)：19-22 (in Chinese).

[8] 刘亚. 熔喷静电纺复合法聚乳酸非织造的制备及过滤性能研究[D]. 天津：天津大学，2009.
LIU Y. Study on preparation and filtration property of PLA nonwovens via meltblown/eletro-spinning [D]. Tianjin：Tianjin University，2009 (in Chinese).

[9] 张琦. 驻极体聚乳酸熔喷非织造材料的制备及性能研究[D]. 杭州：浙江理工大学，2012.
ZHANG Q. The preparation and study on properties of elec-

http://fzcxb.buaa.edu.cn

tret polylactic acid meltblown nonwovens[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2012 (in Chinese).

[10] 彭鹏，张瑜，张伟. 聚乳酸熔喷非织造材料的研究现状及应用领域[J]. 产业用纺织品，2014(5)：1-5.
PENG P, ZHANG Y, ZHANG W. The present research situation and application fields of polylactic acid melt-blown nonwovens[J]. Technical Textiles, 2014(5): 1-5 (in Chinese).

[11] RASAL R M, HIRT D E. Toughness decrease of PLA-PHB-HHx blend films upon surface-confined photo polymerization [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2008, 88A: 1079-1086.

[12] HILJANEN-VAINIO M, VARPOMAA P, SEPPÄLÄ J, et al. Modification of poly(L-lactides) by blending: Mechanical and hydrolytic behavior[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1996, 197(4): 1503-1523.

[13] 夏钟福. 聚合物驻极体气体和空气过滤材料在环境净化工程中的研究及进展[J]. 材料导报，2011，15(8)：57-58.
XIA Z F. Development of polymeric electret air/gas filter materials applied in environmental clean-up engineering[J]. Materials Review, 2011, 15(8): 57-58 (in Chinese).

[14] 杨荆泉，田涛. 驻极体过滤材料及其在空气净化领域的应用[J]. 环境与健康杂志，2009，26(8)：743-745.
YANG J Q, TIAN T. Application of electret filtration material in air purification [J]. Journal of Environment and Health, 2009, 26(8): 743-745 (in Chinese).

[15] 任煜，李猛，尤祥银. 驻极体对聚乳酸熔喷材料性能的影响[J]. 纺织学报，2015，36(9)：13-16.
REN Y, LI M, YOU X Y. Influence of corona eletret treatment on melt-blow PLA nonwovens material [J]. Journal of Textile Research, 2015, 36(9): 13-16 (in Chinese).

[16] 蔡诚，唐国翌，宋国林，等. 纳米 SiO_2 驻极体/聚乳酸复合熔喷非织造材料的制备及性能[J]. 复合材料学报，2017，34(3)：486-493.
CAI C, TANG G Y, SONG G L, et al. Preparation and properties of nano-SiO_2 electret/PLA composite meltblown nonwovens[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(3): 486-493 (in Chinese).

[17] DAI X, XIONG Z, NA H, et al. How does epoxidized soybean oil improve the toughness of microcrystalline cellulose filled polylactide acid[J]. Comosites Science and Technology, 2014, 90: 9-15.

[18] ZHANG J, WANG S, ZHAO D, et al. Improved processability and performance of biomedical devices with poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(33): 45194.

[19] HUANG H, CHEN L, SONG G, et al. An efficient plasticization method for poly(lactic acid) by combination use of liquid-state and solid-state plasticizers[J]. Journal of Applied Polymer Science, doi: 10.1002/app.46669.

[20] ASTM International. Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer: ASTM D1238—13[S]. ASTM International, 2013.

[21] 沈兆宏，王锐兰，吴东亮. 单轴取向聚乳酸制品的结晶行为研究[J]. 中国塑料，2008，22(8)：13-16.
SHEN Z H, WANG R L, WU D L. Crystallization behavior of uniaxially oriented poly(lactic acid)[J]. China Plastic, 2008, 22(8): 13-16 (in Chinese).

[22] European Committee for Standardization. High efficiency air filters (EPA, HEPA and ULPA) Part 3: Testing flat sheet filter media: EN 1822-3—2009[S]. London: British Standards Institution, 2009.

[23] 沈志明. 非织造布在产业领域的发展前景广阔[J]. 非织造布，2003，11(2)：3-8.
SHEN Z M. Broad development prospect of nonwovens in the industry field[J]. Nonwovens 2003, 11(2): 3-8 (in Chinese).

[24] SAEIDLOU S, HUNEAULT M A, LI H, et al. Poly(lactic acid) crystallization[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(12): 1657-1677.

[25] 赵永霞. 纺粘和熔喷技术的发展与应用[J]. 纺织导报，2008(10)：40-52.
ZHAO Y X. Development and application of spunbond and meltblown technology[J]. China Textile Leader, 2008(10): 40-52 (in Chinese).

[26] KULINSKI Z, PIORKOWSKA E. Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-lactide)[J]. Polymer, 2005, 46(23): 10290-10300.

[27] WANG S, MA P, WANG R, et al. Mechanical, thermal and degradation properties of poly(d, l-lactide)/poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/poly(ethylene glycol) blend[J]. Polymer Degradation & Stability, 2008, 93(7): 1364-1369.

[28] FANG Q, HANNA M A. Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers[J]. Industrial Crops and Products, 1999, 10(1): 47-53.

[29] 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.
TANG M. Study of filtration characteristics of electret filter media against PM2.5[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016 (in Chinese).

[30] 李景德. 极性材料进展述评[J]. 材料导报，1992(4)：1-6.
LI J D. Progress review of polar material[J]. Materials Review, 1992(4): 1-6 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn