

# 含氟聚乳酸的合成及其驻极性能研究

石慧子<sup>1</sup> 王学利<sup>1b</sup> 马博谋<sup>1b,2</sup>

1. 东华大学 a. 纺织学院, b. 纺织科技创新中心, 上海 201620;
2. 江南大学 纤维工程与装备技术学院, 江苏 无锡 214122

**摘要:**随着石油资源短缺和环境污染问题日益严重,生物基可降解材料在过滤领域的应用备受关注。为提升聚乳酸(PLA)的驻极性能,采用化学合成法在其分子链中引入氟元素,以增强电荷储存和保持能力。以八氟-1,6-己二醇为引发剂(添加量分别为丙交酯质量的 0.05%、0.10%、0.30%、0.50%),通过丙交酯开环聚合合成不同含氟 PLA,并利用静电纺丝技术制备纳米纤维膜,以验证其驻极性能。结果表明:相较于纯 PLA,氟添加量为 0.30% 时,PLA 的结晶度由 21.0% 提升至 36.8%,熔融温度由 163.2 °C 升高至 174.1 °C,纤维直径由 850 nm 减小至 730 nm,比表面积提高,这有助于进一步改善过滤性能;纳米纤维膜初始表面电势可达 4 200 V,72 h 后仅衰减 6.0%,显著优于纯 PLA 纳米纤维膜 72 h 电势衰减率(25.3%);纳米纤维膜在 32 L/min 和 85 L/min 的流速下仍能保持 97.3% 和 96.3% 的过滤效率,显著高于纯 PLA 纳米纤维膜。氟元素的引入显著增强了 PLA 的驻极性能和长期稳定性,其中氟添加量为 0.30% 时表现最佳。研究结果可为高效过滤材料的开发提供新思路。

**关键词:**氟化改性;聚乳酸;静电纺丝;电荷存储;驻极性能;生物基可降解;过滤材料

中图分类号:TQ325;TB383

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2025)09-0001-09

## Synthesis of fluorinated polylactic acid and investigation of its electret performance

Shi Huizi<sup>1</sup>, Wang Xueli<sup>1b</sup>, Ma Bomou<sup>1b,2</sup>

1. a. College of Textiles, b. Innovation Center for Textile Science and Technology, Donghua University, Shanghai 201620, China;
2. School of Fiber Engineering and Equipment Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China

**Abstract:** With the increasing shortage of petroleum resources and the worsening environmental pollution, the application of bio-based degradable materials in the filtration field has gained much attention. To improve the electret performance of polylactic acid (PLA), fluorine elements were introduced into its molecular chain by chemical synthesis to enhance the charge storage and retention capacity. Using octafluoro-1,6-hexanediol as the initiator (with addition amounts of 0.05%, 0.10%, 0.30%, and 0.50% of the mass of lactide respectively), different fluorinated PLA materials were synthesized through the ring-opening polymerization of lactide. Nanofiber membranes

基金项目:魏桥教研创新基金(H2872305)

收稿日期:2025-02-28

作者简介:石慧子,女,1999年生,在读硕士研究生,主要研究方向为含氟聚乳酸的合成及其驻极性能研究

通信作者:王学利,教授级高级工程师,wxl@dhu.edu.cn;马博谋,讲师,mabomou@dhu.edu.cn

were prepared with electrospinning technology to verify their electret performance. The results showed that compared with pure PLA, when the fluoride addition amount was 0.30%, the crystallinity of PLA increased from 21.0% to 36.8%, the melting temperature rose from 163.2 °C to 174.1 °C, the fiber diameter decreased from 850 nm to 730 nm, the specific surface area increased, which was conducive to further improving the filtration performance; the initial surface potential of the nanofiber membrane could reach 4 200 V, and it only decayed by 6.0% after 72 h, which was significantly better than the 72 h potential decay rate of 25.3% of the pure PLA nanofiber membrane; the nanofiber membrane could still maintain a filtration efficiency of 97.3% and 96.3% at flow rates of 32 L/min and 85 L/min, which was significantly higher than that of the pure PLA nanofiber membrane. The introduction of fluorine significantly enhanced the electret performance and long-term stability of PLA. Among them, the best performance was achieved when the fluorine addition rate was 0.30%. The research results can provide new ideas for the development of high-efficiency filtration materials.

**Keywords:** fluorination modification; polylactic acid; electrospinning; charge storage; electret performance; bio-based degradable; filtration material

近年来,受石油资源短缺、环境问题加剧,以及经济快速发展、城市化进程加快的影响,空气中颗粒物(PM)污染的问题日益突出,其对环境与健康的影响已不容忽视<sup>[1]</sup>。在此背景下,生物可降解过滤材料凭借其优良的环保特性而备受关注。

过滤材料通过拦截、惯性碰撞、重力或静电吸附等机制捕获颗粒物<sup>[2]</sup>。传统机械过滤对微小颗粒物(如PM<sub>2.5</sub>、病毒)的过滤效率有限。为提升过滤效率,可引入驻极效应,利用静电力增强对带电颗粒物的吸附能力。常见驻极方法包括电晕驻极、水驻极和静电纺丝等,采用这些方法可显著提升材料的过滤效率并降低过滤阻力<sup>[3]</sup>。

聚乳酸(PLA)是从玉米淀粉或甘蔗中提取的一种生物可降解材料,其因生物相容性优异和低毒而备受关注<sup>[4]</sup>,但其力学强度、热稳定性和电荷储存能力较弱,尤其在高湿度环境下难以维持稳定的过滤效率,这限制了其在过滤领域的应用。为提升PLA的驻极性能,研究者们提出了多种改性策略。例如,蔡诚等<sup>[5]</sup>将纳米SiO<sub>2</sub>作为无机驻极添加剂,与PLA共混制备熔喷非织造布。与纯PLA熔喷非织造布制成的口罩相比,加入驻极体后的PLA口罩的过滤效率提高至99.69%。杨奇等<sup>[6]</sup>将聚偏氟乙烯(PVDF)作为有机驻极添加剂与PLA共混制得PLA/PVDF熔喷非织造布,其相较于未添加PVDF的电晕驻极PLA熔喷非织造布,过滤效率提升了

20%以上。Tang等<sup>[7]</sup>通过在PLA中引入骨状纳米羟基磷灰石(HABE)获得生物驻极体,并利用静电纺丝技术制备双峰纤维膜,发现HABE的引入显著增强了膜的介电性能和过滤效率(过滤效率从纯PLA的59.38%增至94.38%),并降低了空气阻力。这些方法都在一定程度上提升了PLA的驻极性能,但也存在一些共性问题,如添加剂与PLA的界面相容性差、分散不均、制备工艺复杂、长期稳定性不足等。

针对上述问题,本研究通过化学合成的方法在PLA结构中引入氟元素,以期提升其驻极性能。氟的高电负性可显著增强聚合物的极性和静电排斥能力,使材料具备更强的电荷捕获和保持能力<sup>[8]</sup>。此外,相较于一般的物理改性,化学合成能够确保氟元素在PLA链中均匀分布,进而提高材料的结构稳定性和长期使用性能的可靠性。静电纺丝通过强电场向纤维注入电荷,再通过纤维快速固化,以“电荷陷阱”固定电荷,实现驻极。为验证含氟PLA的驻极性能,本研究利用相同的静电纺丝工艺制备不同氟添加量的PLA静电纺丝膜,通过比较电纺膜的初始表面电势,和72 h后的表面电势的减退情况,分析氟元素的加入对电荷稳定性的影响,进而评价其驻极性能。该技术将非织造布制备与驻极过程相结合,简化了生产流程,同时赋予了材料高孔隙率和良好的气流通道,能够高效捕获颗粒并降低过滤

阻力<sup>[9]</sup>。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

丙交酯(L-LA), 山东朗净新材料科技有限公司; 八氟-1,6-己二醇(纯度 99.7%), 上海赛可锐生物科技有限公司; 1,6-己二醇(HDO), 上海麦克林生化科技股份有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、辛酸亚锡[Sn(Oct)<sub>2</sub>]、氢氧化钾, 上海泰坦科技股份有限公司; 二氯甲烷(DCM)、浓硝酸、无水乙醇, 国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 含氟 PLA 的合成

氮气氛围下, 将密封干燥保存的丙交酯加至

250 mL 三颈烧瓶中, 并添加丙交酯质量 0.10% 的辛酸亚锡作为催化剂, 先后在 145 °C、175 °C 下分别开环聚合反应 3 h、4 h, 然后以八氟-1,6-己二醇为引发剂, 设计试验。加入丙交酯质量 0.05%、0.10%、0.30% 和 0.50% 的八氟-1,6-己二醇, 合成氟添加量分别为 0.05%、0.10%、0.30% 和 0.50% 的 4 种含氟 PLA(分别简记为 0.05% 含氟 PLA、0.10% 含氟 PLA、0.30% 含氟 PLA、0.50% 含氟 PLA), 合成路线如图 1 所示。且为探究氟添加量对 PLA 性能的影响, 本研究设置了对照组, 即在相同反应条件下用 1,6-己二醇替代八氟-1,6-己二醇作为引发剂, 制备纯 PLA。反应完成后, 将合成的 PLA 样品迅速转移至干燥环境中冷却, 并密封保存, 以确保样品的稳定性, 防止吸湿或降解。

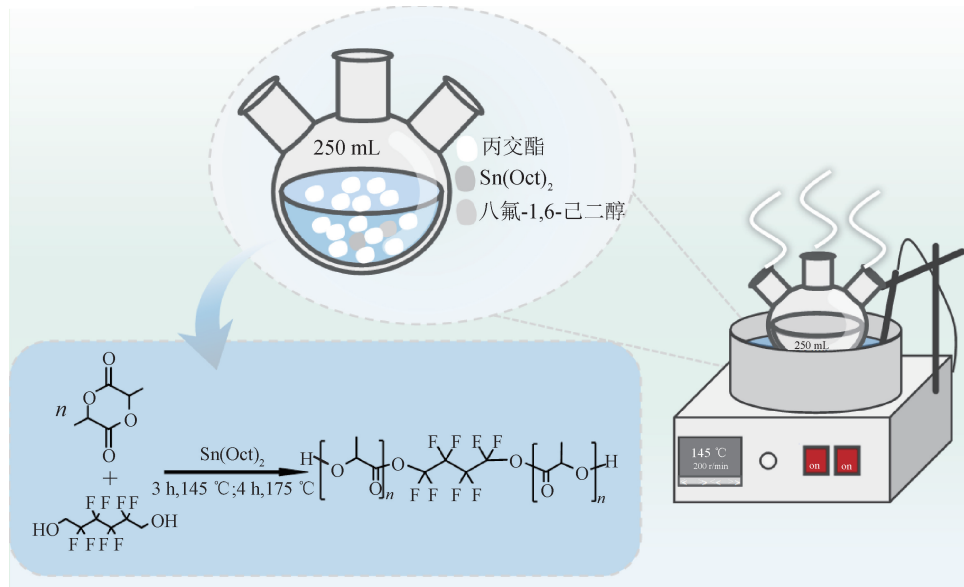


图 1 含氟 PLA 的合成及其聚合反应方程式示意

Fig. 1 Schematic of fluorinated PLA synthesis and its polymerization reaction equation

### 1.3 静电纺 PLA 纳米纤维膜的制备

首先, 将合成的 4 种氟添加量的 PLA 及纯 PLA 样品分别溶解在体积比为 4:1 的 DCM 和 DMF 的混合溶液中; 然后, 将溶液置于转速为 200 r/min 的磁力搅拌器中搅拌 6 h, 再静置 2 h 以消除气泡, 制得纺丝溶液; 最后, 在室温条件下通过静电纺丝设备制备纳米纤维膜, 设定电压为 18 kV、针头与接收板距离为 15 cm、推注速度为 0.5 mL/h、纺丝时间为 8 h, 结束后将所得纳米纤维膜置于干燥环境中静置 12 h, 以确保溶剂完全挥发, 随后密封保存, 待用。

### 1.4 测试与表征

#### 1.4.1 化学结构

采用 Spectrum Two 型傅里叶变换红外光谱仪, 通过衰减全反射(ATR)技术, 对 PLA 样品在 3 500~500 cm<sup>-1</sup> 的波数范围内进行红外光谱分析, 扫描次数为 32。

采用 AVANCE III HD 600MHz 型全数字化核磁共振谱仪(瑞士 BRUKER 公司)对 PLA 样品进行测试。取适量粉末状 PLA 样品加入氘代氯仿(CDCl<sub>3</sub>)试剂中, 通过超声处理使其溶解。然后将样品溶液注入核磁管底部区域进行测试, 记录其<sup>19</sup>F 核磁共振

(NMR)波谱并进行分析。

#### 1.4.2 氟元素

采用 CIC-D100 型离子色谱仪(青岛盛瀚)对 PLA 样品进行氟元素定量分析。测试时,样品经过湿法消解处理后,定容至 20 mL,随后利用氢氧化钾调节溶液至碱性,以确保氟元素的有效提取。

#### 1.4.3 相对分子质量

采用 GPC/SEC 型凝胶渗透色谱仪(Agilent 公司)对 PLA 样品进行相对分子质量分析。样品使用四氢呋喃(THF)作为流动相,流速为 1.0 mL/min,柱温控制在 35 ℃。测试过程中,样品注入量为 100 μL。

#### 1.4.4 热性能测试

采用 DSC4000 型差示扫描量热仪对 PLA 样品进行热转变行为研究。称取 5~8 mg 样品,置于氮气氛围中。先以 20 ℃/min 的速率从 20 ℃升温至 200 ℃,保持 2 min 以消除热历史;然后以 10 ℃/min 的速率降温至 20 ℃,保持 2 min;最后以 10 ℃/min 的速率升温至 200 ℃。

根据 DSC 曲线所得数据计算结晶度( $X_c$ )<sup>[10]</sup>:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\Delta H_m$  为 PLA 样品的熔融焓; $\Delta H_{cc}$  为 PLA 样品的冷结晶焓; $\Delta H_f$  为完全结晶时 PLA 的熔融焓,数值为 93.6 J/g。

#### 1.4.5 晶型

使用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(Bruker 公司)对 PLA 样品进行晶型分析。测试样为磨碎后的 PLA 样品,体积约为 1 元硬币大小。为获取 PLA 样品的 XRD 衍射谱图,采用铜靶( $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$ )作为 X 射线源,扫描范围设置在 5°~40°。

#### 1.4.6 表面形貌

采用 SU8010 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对静电纺丝 PLA 纳米纤维膜样品的表面形貌进行观察。待测样品被切割成 1 cm×1 cm 的小块,固定在样品台上,经喷金处理后,放入显微镜样品仓内进行观察。

#### 1.4.7 表面电势

选取 PLA 纳米纤维膜样品中心区域(10 cm×10 cm),使用 EFM-022 型非接触式静电测试仪(德国 Kleinwachter 公司)进行样品表面电势测试。保

持样品表面测试距离 2 cm,测试点间隔 2 cm,共测试 25 个数据点。

#### 1.4.8 过滤效率

采用 TSI 8130 型过滤测试仪(美国 TSI 公司)测量 PLA 纳米纤维膜样品的过滤效率和阻力压降。测试选用 PM<sub>0.3</sub> 气溶胶,设定气流速度分别为 32 L/min 和 85 L/min。每组测试均重复进行,结果取平均值以确保数据可靠,并分析气流速度对过滤性能的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 含氟 PLA 的结构与组成

图 2 的红外光谱显示:3 520 cm<sup>-1</sup> 处的宽峰归属于末端羟基(—OH)的伸缩振动;2 999 cm<sup>-1</sup> 和 2 950 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰分别对应—CH<sub>3</sub> 和—CH<sub>2</sub> 的 C—H 伸缩振动;1 754 cm<sup>-1</sup> 处为酯基 C=O 的伸缩振动;1 096 cm<sup>-1</sup> 处为 C—O—C 的伸缩振动。这些特征峰的位置与文献[11]中 PLA 的特征峰一致,表明成功合成了 PLA。然而,C—F 键的振动特征峰与 PLA 中的 C—O—C 键的特征峰存在重叠,很难在红外光谱上对二者进行辨别,故为了进一步确认氟基团的引入,对样品进行氟核磁共振(<sup>19</sup>F-NMR)测试,结果如图 3 所示:在化学位移-115 和-122 处观察到的特征峰归属于亚甲基—CF<sub>2</sub> 基团中氟原子的化学位移信号<sup>[12-13]</sup>;随着氟含量的增加,-115 和-122 处特征峰的强度显著增强,结合红外光谱结果可认定不同含氟梯度的 PLA 已成功合成。

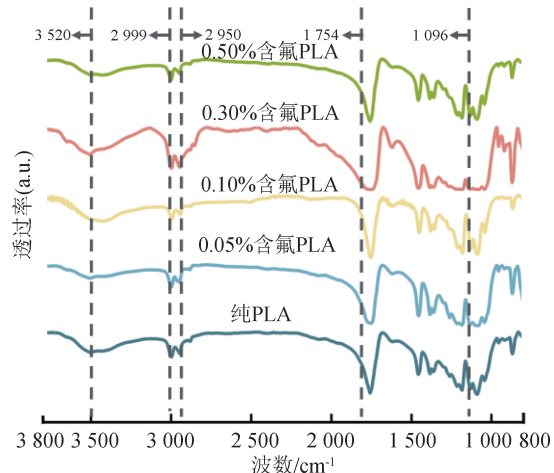


图 2 纯 PLA 及含氟 PLA 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of pure PLA and fluorinated PLAs

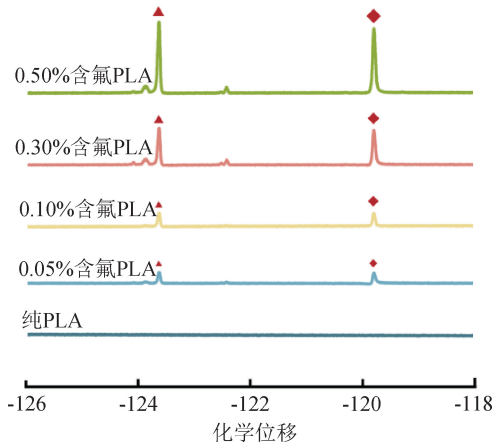


图 3 纯 PLA 及含氟 PLA 的  $^{19}\text{F}$ -NMR 谱  
Fig. 3  $^{19}\text{F}$ -NMR spectra of pure PLA and fluorinated PLAs

表 1 纯 PLA 及含氟 PLA 的实际含氟率及相关分子量

Tab. 1 Actual fluoride content and related molecular weight of pure PLA and fluorinated PLAs

项目	纯 PLA	含氟 PLA			
		氟添加量 0.05%	氟添加量 0.10%	氟添加量 0.30%	氟添加量 0.50%
实际含氟率/%	0	0.020	0.042	0.137	0.214
$M_n / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$2.6 \times 10^4$	$2.7 \times 10^4$	$2.3 \times 10^4$	$3.3 \times 10^4$	$2.6 \times 10^4$
$M_w / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$5.6 \times 10^4$	$6.1 \times 10^4$	$6.5 \times 10^4$	$7.1 \times 10^4$	$5.8 \times 10^4$
PDI	2.17	2.20	2.85	2.13	2.18

## 2.2 热性能

为探究氟元素的引入对 PLA 热性能的影响,通过 DSC 对 PLA 样品进行测试,结果如图 4 和表 2 所示。数据显示,氟添加量为 0.30% 时,PLA 样品的结晶度 ( $X_c$ ) 显著提高(由纯 PLA 的 21.0% 升至 36.8%),冷结晶温度 ( $t_c$ ) 和熔融温度 ( $t_m$ ) 也分别从 91.3  $^{\circ}\text{C}$ 、163.2  $^{\circ}\text{C}$  提升至 97.3  $^{\circ}\text{C}$ 、174.1  $^{\circ}\text{C}$ ,提升的原因可能与 C—F 键的高电负性相关。C—F 键通过增强分子链段间的极性相互作用,促进局部链段

表 1 给出了 PLA 样品的实际含氟率。发现,随着含氟二醇添加量的增加,PLA 的含氟率呈上升趋势,这与理论预期一致;但引发剂的挥发以及试验条件的严苛性导致实际测得的含氟率略低于理论值。此外,表 1 还给出了 PLA 样品的数均分子量 ( $M_n$ )、重均分子量 ( $M_w$ ) 以及相对分子质量分布 (PDI)。其中,纯 PLA 的数均分子量约为  $2.6 \times 10^4 \text{ g/mol}$ ,而含氟 PLA 的数均分子量大都集中在  $2.3 \times 10^4 \sim 2.7 \times 10^4 \text{ g/mol}$ ,表明少量氟元素的引入对整体相对分子质量的影响有限。其中,0.30% 含氟 PLA 的数均分子量(约  $3.3 \times 10^4 \text{ g/mol}$ ) 最高,PDI 值为 2.13,表明其相对分子质量分布较窄,聚合物链均匀性良好。

有序排列,进而为晶核的形成提供有利条件。此外,氟基团的引入可能进一步优化了分子链的微观堆砌方式,改善了晶体生长的环境,从而协同提升了 PLA 的结晶能力。文献[14]中提到,在特定氟含量条件下,氟化共聚物展现出独特的晶体行为,这可能与氟基团的高电负性及其对链段间相互作用的调控有关。本研究中,氟元素的引入可能起到了类似的成核促进作用,增强了分子链段的极性相互作用,从而加速了晶体的成核和生长,最终提高了 PLA 的结晶度。

表 2 纯 PLA 及含氟 PLA 的相关 DSC 数据

Tab. 2 Relevant DSC data of pure PLA and fluorinated PLAs

项目	纯 PLA	含氟 PLA			
		氟添加量 0.05%	氟添加量 0.10%	氟添加量 0.30%	氟添加量 0.50%
$t_c / ^{\circ}\text{C}$	91.3	98.1	92.5	97.3	93.8
$t_m / ^{\circ}\text{C}$	163.2	172.6	172.7	174.1	179.7
$X_c / \%$	21.0	25.6	29.6	36.8	29.9

## 2.3 晶型

利用 XRD 探究氟元素的引入对 PLA 晶相结构的影响,结果如图 5 所示;随着氟元素的引入,图谱中初始较宽的“馒头峰”逐渐变得尖锐,表明无定形区

减少,晶体有序度提升。 $2\theta$  在  $16.4^{\circ}$  附近出现了一个衍射峰,对应 PLA 的典型晶面 (200)/(010)<sup>[15-16]</sup>。随着氟含量的增加,衍射峰强度增大,峰位出现轻微右移,这可能与 C—F 键的高电负性和稳定性有关。

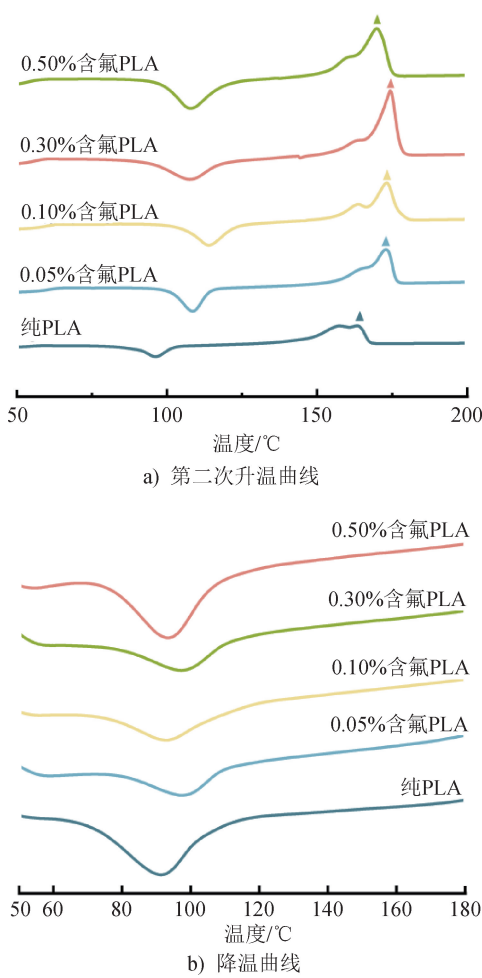


图4 纯PLA及含氟PLA的第二次升温 and 降温DSC曲线  
Fig. 4 Second heating and cooling DSC curves of pure PLA and fluorinated PLAs

C—F键的引入增强了分子链之间的相互作用,抑制了链段的自由移动,同时可能增加了成核点的数量,促进了分子链的有序排列,进而提升了PLA的结晶性能。

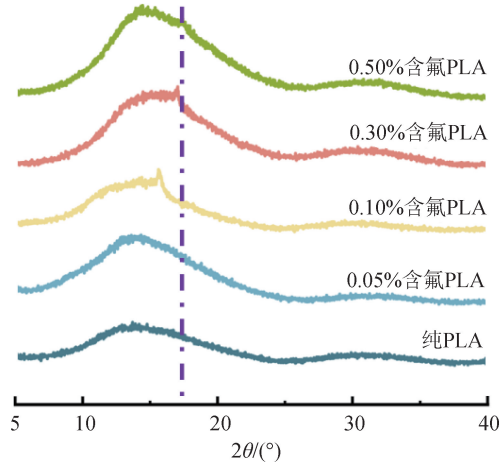


图5 纯PLA及含氟PLA的XRD图谱  
Fig. 5 XRD patterns of pure PLA and fluorinated PLAs

#### 2.4 表观形貌

根据图6的SEM照片可以看出,含氟PLA纳米纤维膜与纯PLA纳米纤维膜在形貌上具有相似性。所有样品表面均较为光滑,没有明显的缺陷或珠状结构,这一特征说明纤维成形过程稳定,不同含氟PLA纤维在结构上均保持了良好的完整性,从而确保了纤维膜的一致性。

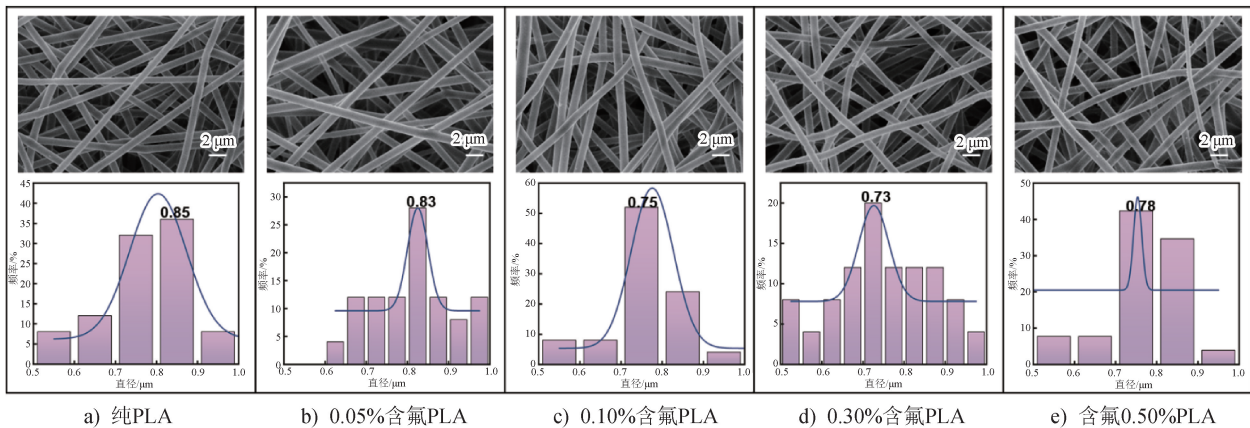


图6 纯PLA及含氟PLA纳米纤维膜的SEM照片及直径分布  
Fig. 6 SEM photos and diameter distribution of pure PLA and fluorinated PLA nanofiber membranes

进一步分析纤维直径发现,氟的引入对纤维直径产生了一定的影响。纯PLA纳米纤维的平均直径为850 nm,而含氟PLA纳米纤维的直径开始

随氟添加量的增加逐渐减小,并在氟添加量为0.30%时PLA纳米纤维平均直径达到最小(为730 nm),这可能是因为氟元素的引入增强了聚合

物的电负性,进而提高了电场强度,使得纤维在静电纺丝过程中受到的拉伸力增大,最终导致了纤维进一步的细化<sup>[17]</sup>。但当氟添加量增加至 0.50%时,纺丝液表面张力的最优调控区间被突破,致使电场力对射流的拉伸作用减弱,纤维直径随之呈现增大趋势。

纤维直径的减小对材料过滤性能而言具有重要意义。较细的纤维具备更高的比表面积,这有利于提高过滤膜捕捉微小颗粒物的能力;与此同时,氟元素带来的电负性使得纤维具备一定的静电排斥作用,这有助于捕捉带电或极性颗粒物。

### 2.5 表面电势

本研究基于 PLA 纳米纤维膜的表面电势评估其静电吸附性能。表面电势的初始值和衰减情况可直接反映材料的电荷储存能力与保持能力,进而揭示材料在过滤领域的应用潜力。

图 7 展示了不同 PLA 纳米纤维膜样品初始表面电势分布状况,图 8 为各样品放置 72 h 后的表面

电势变化情况,可以看出:含氟 PLA 纳米纤维膜的初始表面电势较纯 PLA 纳米纤维膜提升显著,且电势保持方面也显著优于纯 PLA 纳米纤维膜。纯 PLA 纳米纤维膜的初始表面电势为 2 650 V,72 h 后衰减至 1 980 V,衰减率为 25.3%;氟添加量 0.05% 的 PLA 纳米纤维膜的初始电势为 3 170 V,72 h 后衰减至 2 830 V,衰减率为 10.7%;氟添加量 0.10% 的 PLA 纳米纤维膜的初始电势为 2 970 V,72 h 后衰减率为 14.8%;氟添加量 0.30% 的 PLA 纳米纤维膜,初始电势达到 4 200 V,72 h 后仅衰减至 3 950 V,衰减率为 6.0%,表现最为优异;氟添加量 0.50% 的 PLA 纳米纤维膜初始电势为 3 420 V,72 h 后衰减率为 10.1%。氟元素的高电负性和极化效应使得纤维内部形成了稳定的偶极和极化电荷。这些深层嵌入的电荷与传统的表面吸附电荷不同,前者更为稳定,且不易受环境(如湿度、温度)变化影响,这有效减缓了电荷的逸散,延长了静电吸附时间,提高了过滤效率<sup>[18]</sup>。

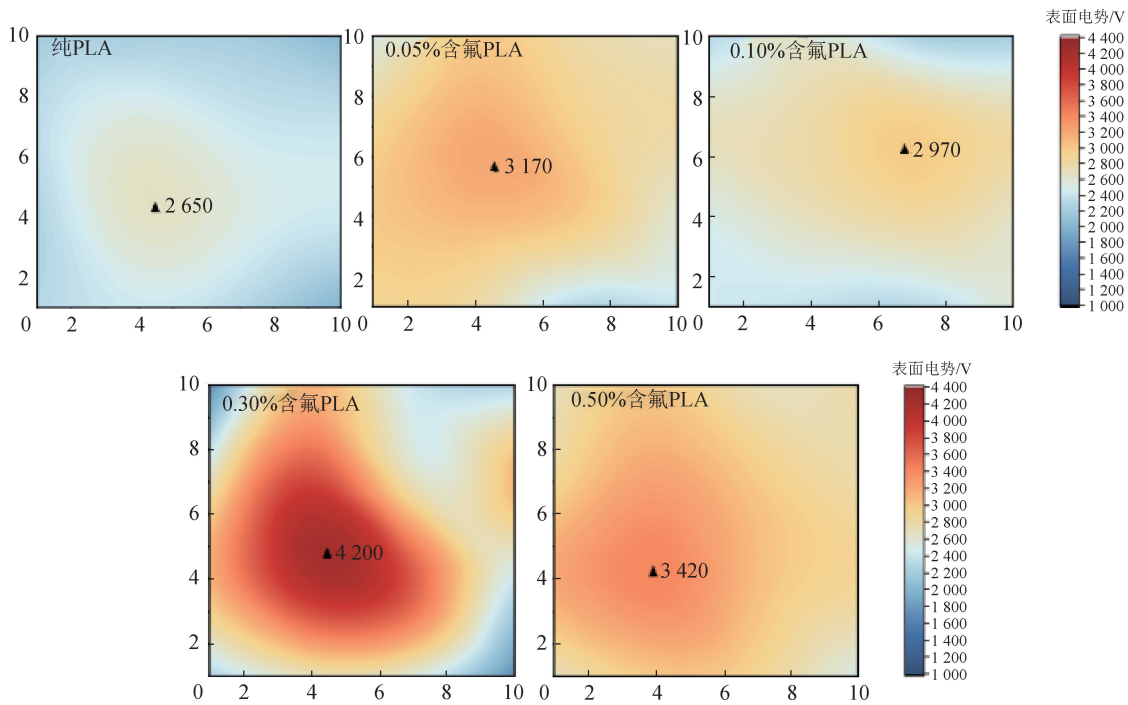


图 7 纯 PLA 及含氟 PLA 纳米纤维膜初始表面电势

Fig. 7 Initial surface potential of pure PLA and fluorinated PLA nanofiber membranes

### 2.6 过滤性能

图 9 和图 10 反映了不同 PLA 纳米纤维膜在 32 L/min 和 85 L/min 流速下对 PM<sub>0.3</sub> 气溶胶的过滤效率和阻力压降。含氟 PLA 纳米纤维膜的过滤

效率高于纯 PLA 纳米纤维膜,且氟添加量 0.30% 的 PLA 纳米纤维膜过滤性能表现最佳。在 32 L/min 流速下,纯 PLA 纳米纤维膜的过滤效率为 93.7%,而氟添加量 0.30% 的 PLA 纳米纤维膜的过滤效率

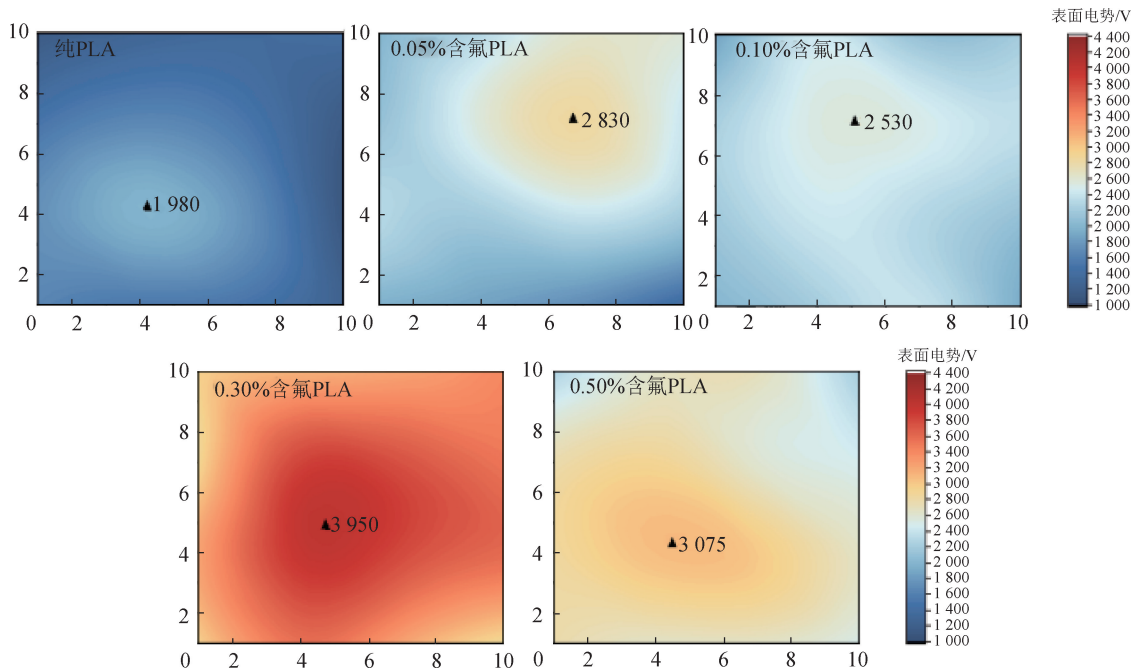


图8 纯PLA及含氟PLA纳米纤维膜72 h后表面电势

Fig. 8 Surface potential of pure PLA and fluorinated PLA nanofiber membranes after 72 h

则提升至 97.3%，表明氟元素的引入显著增强了 PLA 纳米纤维膜的静电吸附能力，提升了材料对亚微米级颗粒物的过滤效率。另外，在 85 L/min 流速下，纯 PLA 纳米纤维膜的过滤效率下降至 90.9%，而氟添加量 0.30% 的 PLA 纳米纤维膜的过滤效率仍保持在 96.3%，表明含氟 PLA 纳米纤维膜在高流速下依旧具备较高的过滤效率。

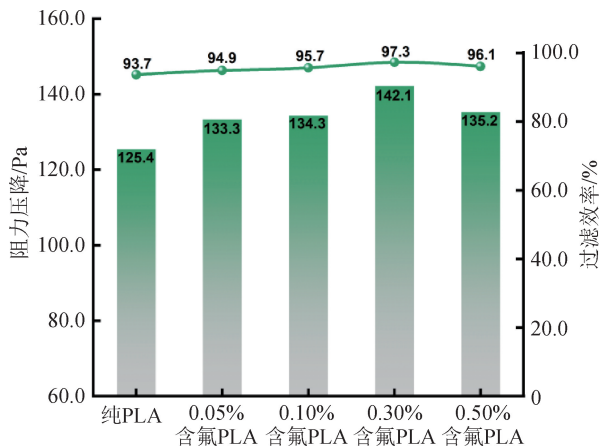


图9 PLA 纳米纤维膜在 32 L/min 流速下的过滤效率与阻力压降

Fig. 9 Filtration efficiency and pressure drop of PLA nanofiber membranes at a flow rate of 32 L/min

另外，由图 9 和图 10 可知，阻力压降和过滤效

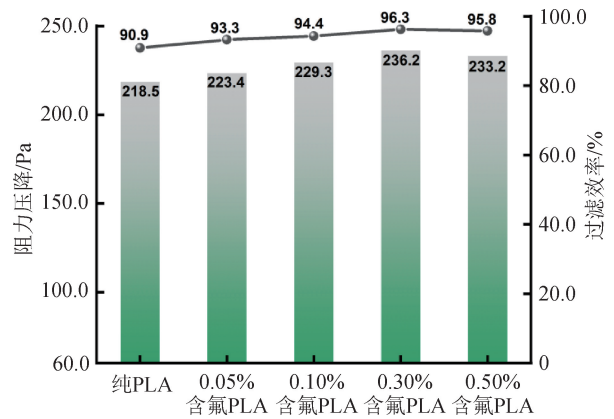


图10 PLA 纳米纤维膜在 85 L/min 流速下的过滤效率与阻力压降

Fig. 10 Filtration efficiency and pressure drop of PLA nanofiber membranes at a flow rate of 85 L/min

率展现出一致的变化趋势。随着氟添加量的增加，PLA 纳米纤维膜的阻力压降均先稍有所上升，并在氟添加量为 0.30% 时达到最高，32 L/min 流速下阻力压降为 142.1 Pa，85 L/min 流速下阻力压降为 236.2 Pa，较纯 PLA 纳米纤维膜分别增加约 13.3% 和 8.1%。这可能是由于氟元素的引入增强了 PLA 的电负性，导致电场强度增加，进而在静电纺丝过程中进一步拉细了纤维，形成了更致密的网络结构，空气流动阻力增加。但当氟添加量为 0.50% 时，静电

纺丝纤维直径有所增加,纤维膜内部孔隙排列也稍显松散,故气流穿过滤膜的阻力减小,压降随之降低,此变化规律与 SEM 观察结果(图 6)相符。

### 3 结论

本研究在丙交酯开环聚合中以含氟二元醇为引发剂,成功合成了含氟 PLA,然后利用静电纺丝技术制备了 PLA 纳米纤维膜,并验证了其驻极性能。主要结论如下:

(1)氟元素的引入显著提升了 PLA 的热性能,尤其在氟添加量为 0.30% 时,其结晶性能得到明显增强。相比纯 PLA,氟添加量为 0.30% 的 PLA 的结晶度从 21.0% 提升至 36.8%,冷结晶温度从 91.3 °C 升至 97.3 °C,熔融温度从 163.2 °C 升至 174.1 °C。XRD 图谱显示,含氟 PLA 的衍射峰强度显著增强,晶体有序度提高,表明氟元素通过增强分子链相互作用有效改善了 PLA 的结晶性和热稳定性。

(2)氟元素的引入增强了 PLA 的驻极性能,有效减缓了电荷的逸散,延长了静电吸附时间。氟添加量为 0.30% 的 PLA 纳米纤维膜初始表面电势可达 4 200 V,72 h 后仅衰减 6.0%,而纯 PLA 纳米纤维膜衰减率为 25.3%。

(3)测试静电纺 PLA 纳米纤维膜的驻极性能发现,氟元素的引入增强了聚合物的电负性,提高了电场强度,促使纤维在静电纺丝过程中被进一步拉伸,所得纤维直径更细、更均匀。在氟添加量为 0.30% 时,PLA 纳米纤维平均直径由纯 PLA 纳米纤维的 850 nm 减小至 730 nm,所得纤网结构更致密,越有利于制造出更多的“电荷陷阱”。

(4)氟元素的引入增强了 PLA 纳米纤维膜的过滤效率。其中,氟添加量 0.30% 的 PLA 纳米纤维膜的表现最佳,在 32 L/min 和 85 L/min 流速下的过滤效率分别达 97.3% 和 96.3%,过滤效率相比纯 PLA 纳米纤维膜提升约 3.8% 和 5.9%,阻力压降分别是 142.1 Pa 和 236.2 Pa。



期刊采编平台



中国知网下载

### 参考文献

- [1] 孔德慧, 范中杰. 慢性阻塞性肺疾病与空气污染相关性研究进展[J]. 中国公共卫生, 2021, 37(9): 1438-1442.
- [2] LIU G L, XIAO M X, ZHANG X X, et al. A review of air filtration technologies for sustainable and healthy building ventilation[J]. Sustainable Cities and Society, 2017, 32: 375-396.
- [3] LARSEN G S, CHENG Y Q, DAEMEN L L, et al. Polymer, additives, and processing effects on N95 filter performance [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3(2): 1022-1031.
- [4] 郑海燕, 韩丽娜, 封严, 等. 聚乳酸卫生材料的研究进展及应用[J]. 产业用纺织品, 2024, 42(12): 1-7.
- [5] 蔡诚, 唐国翌, 宋国林, 等. 纳米 SiO<sub>2</sub> 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.
- [6] 杨奇, 刘高慧, 黄琪玮, 等. 熔喷聚乳酸/聚偏氟乙烯电晕驻极空气过滤材料电荷存储与过滤性能相关性研究[J]. 纺织学报, 2024, 45(1): 12-22.
- [7] TANG M K, JIANG L, WANG C M, et al. Bioelectrets in electrospun bimodal poly (lactic acid) fibers: realization of multiple mechanisms for efficient and long-term filtration of fine PMs[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(21): 25919-25931.
- [8] LAVOIE J, ROJAS O J, KHAN S A, et al. Charge protection in electret air filtration nonwoven materials [J]. Advanced Materials Technologies, 2024, 9(12): 2301670.
- [9] 丁彬. 功能微纳米聚合物纤维材料[J]. 高分子学报, 2019, 50(8): 764-774.
- [10] 张显勇, 王忠, 贾仕奎, 等. GNP/PEG 对聚乳酸材料结晶及力学性能的影响[J]. 塑料, 2019, 48(1): 16-20.
- [11] 欧阳春平, 姚逸, 董学腾, 等. 高分子量聚 L-乳酸制备及性能研究[J]. 广东化工, 2021, 48(5): 33-34.
- [12] TANG X X, LI A, ZUO C C, et al. Water-soluble chemically precise fluorinated molecular clusters for interference-free multiplex <sup>19</sup>F MRI in living mice [J]. ACS Nano, 2023, 17(5): 5014-5024.
- [13] REN W X, HAN J Y, PRADHAN T, et al. A fluorescent probe to detect thiol-containing amino acids in solid tumors [J]. Biomaterials, 2014, 35(13): 4157-4167.

(下转第 19 页)