

Spot Your Favorite Contents (季刊 Vol. 24)

Progress in Electrospinning

Seasonal Newsletter

Provided by Espun



易丝帮 www.espun.cn

北京永康乐业科技发展有限公司荣誉出品

A Family of Electro-Spinner Fibers or Particles Producer in Nano-to-Micro Scale

MedSpun系列

产业化纳米纤维生产设备,具有生 产连续化,工艺一体化,控制自动 化,安全性高,订制灵活等特点, 已服务于上海微创、广州弘健、四 川迪康、烟台隽秀等多家企业。

Elite精英系列

针对追求完美的用户精心设计,凝聚12项 创新科技,历经50多次功能改进,新增显 微摄录系统、激光校准、3D细胞培养板制 备组件等高端配置。将成为您实验室中的 明星级研发平台,极具展示性。



纳米静电纺丝设备

十余年清华技术积累,卓越品质保障 全系列设备满足您从科研到产业的全面需求



设备、材料、服务一体化 初步沟通 9 —专注静电纺丝技术 客户需求确认 2 制作样品(小样/成卷) 3 合 样品规格确认 作 (注:) 量产方案设计: 3 🚺 流 设备选型 可以邀请客户参与完成 生产环境及实施方案 程 产品检测技术 5 设备选型包括第三方设备供应商的设备 6 🚽 签约与履行 7 后期服务: _____ 人员培训 上下游行业信息 生产升级 产品迭代前期研发

上海微创合作案例



● MicroPort → 属于医生和病人的品牌 微创医疗
合作特点
3 设备服从产品工艺

SS通用系列	
--------	--

超高性价比,满足静电纺丝常规实验操作, 兼具组织工程支架、取向纤维、核壳纤维、 复合微球制备等更多丰富功能,五个型号 总有一款适合您。







Handy轻便系列 灵活且实用,可以与已有高压电源或注射泵 联用,更能充分利用实验室的有限空间。 出大成果不拘小节。

数秒之内, 创造纳米微观世界

1	北京				T	主要	客户	广东	
	清华大学	"千.	人计划"	化学系危岩老师课题	齟			华南理工大学 轻工与食品学	院杨晓泉老师课题组
	清华大学		化	工系郭宝华老师课题	1015月18			中山大学 化工	学院张艺老师课题组
2	清华大学		材	料系王晓慧老师课题	鲜白 详情请答	§询 400-82:		中山大学 3	二学院张超老师课题组 利 表達認 本店课题组
-	清华大学	汽车工程系	"百人计 物医学工	划"张剑波老师课题 段系算子编老师课题	制調	t		用方医科大学 神经外	·科奈建强老师课题组
	北京大学口開	空医院	MAT I	魏世成老师课题	函相 武汉理工;	大学 材料学	科首席教授麦立强老师课题组		
	北京航空航子	天大学 生物	安学工程	学院李晓光老师课题	1 华中科技:	大学光电	国家实验室沈国震老师课题组	吉林大学 化学学	学院学俊峰老师 课题组
	北京理工大学	*	#	料系ス増用表価運用	101 华中科技:	大学	"千人计划"郭新老师课题组	吉林大字 超分子结构	与材料国家重点头验室
	北方化工大学	\$	10	代からな国宅が保護	前日 华中科技:	大学 "青年	千人计划"翟天佑老师课题组	吉林大学 "唐敖庆特聘朝	败授"张彤老师课题组
	北方师恭十分	- -	本製作品	字机术子 (老师味) 应验百俟修老师课题	64日 华中科技	大学化学	学与化工学院夏朝老师课题组	黑龙江大学 化学化工与材料	科学院赵辉老师课题组
	山和時計程度	г	"工134	和" 这些艺术师课		1. 10	7 710m 717000110717070000	哈尔滨师范大学 化工作	学院曲凤玉老师课题组
	中和抗议和自	WIIISTOEC.	ТЛИ	*2両本語調整	84日 安衛			哈尔滨理工大学 电气工程	呈学院王暄老师课题组
	北京約本肥富	彩研究(川 ※ (川) (二)		物业老师味道	四日秋学	****	材料系全杂来师课题组	东北林业大学 材料	学院韩广萍老师课题组
	中国地质大学	手(北京) ※(北京)	40.64	材料条头影	至 中国科学	**+学	市於描述词文书师课题组	大连理工 化工作	学院王治宇老师课题组
	中国石油大学	字(北京) (北京)	机械	字院姬忠礼老师课题	111 中国科学	2个人子	功能候你词义老则味题组	大连理工工程力的	学系阮诗伦老师课题组
	国家纳米科学	字中心 中科院	"白人计	划"将兴宇老帅课题	館目 中国科子1	又不入子	物理子阮工中十老卿诛遐纽	内蒙古科技大学 材料与冶金等	学院郝喜红老师课题组
	上海				四川	&重庆		中国石油大学(华东)理学	学院薛庆忠老师课题组
	东华大学	生物科学	5技术研	究所莫秀梅老师课题	组 四川大学	中国	工程院院士王玉忠老师课题组	山东大学材料等	学院范润华老师课题组
亡安	东华大学		纺	织学院王璐老师课题	组 四川大学		化工系褚良银老师课题组	企业客户	
刀米	东华大学		材料	学院刘天西老师课题	组 四川大学	轻纺	与食品学院但卫华老师课题组		PB () =
	复旦大学			高分子科学研究	组 华西医科;	大学	医学院林云峰老师课题组	上海似初医疗器械(集团)有	限公司
	复日大学		高分	子系邵正中老师课题	组 重庆大学		化学化工系陈四国老师课题组	武汉华威生物材料工程有限公	司
	上海交通大	学		药学院会拓老师课题	细 中国工程	如理研究院化	工材料研究所	厂州市弘健生物医用制品科技	有限公司
	上海大学		中職	中心路委孩老师课题		27-22-1919 GF901G		烟台隽秀生物科技有限公司	
	上海工程技	***	(IT)	学院阵用浩夫师课题	117	\$&浙江		江阴瑞康健生物医学科技	
	中科院上海	有机化学研究	if	李维实老师课题	细 浙江大学	3	求是特聘教授王立老师课题组	其他	
	110,000.94			7 10 2 2 7 1 1 1 2	浙江大学		高分子系徐志康老师课题组	承进十些	
	西北				浙江大学		高分子系金桥老师课题组	目泡八子 禾进言笑利林教育举院	
	西北工业大	学	理	学院陈立新老师课题	細 苏州大学		材料系路建美老师课题组	首港向守仲仅找月子院	
	西北丁业大	学	应用化	学系妹军在老师课题	细 苏州大学		高分子系陈红老师课题组	Wanyang Technological Univer	sity
	西北丁业大	¥	4	物系尹大川老师课题	阳 苏州大学		物理学院李亮老师课题组	University of Uttawa	
	西北农林大	*	18	学院王讲文书师课题	細 南京理丁-	大学	化工学院朱俊武老师课题组		
rt	西安交诵大:	学	生物	医学家保林老师课题	細 南京理丁-	大学	环生学院李建生老师课题组		
品牌	西安交大由	子系	- 1/2	唐教授汪史老师课题	田 南京航空	后天大学 材料	和学生技术学院研究副表示	要早前公日	
-	第四宏医士	¥	10	苏受烈更迭老师课题	99 南方丁业-	100(子 10)	44字与这个字优点仅用电师 少工学院陈小孺老师课题组	AD KO-11	
3	新疆大学	Ŧ (レビタイ	当于即负援老师保留 学院曹野腾老师课题	M 扬州大学	AF	理学院薛怀国老师课题组		
	01150023		0.7-10.4.	7-755-5600-B-6577 MNR2	Per L WARKEN		AE FROM IT BEE PRIMAL-		
V-				学校		用户	刊物名称		影响因子
IL.		设在	2 9	高 四川大	学	王玉忠阳	完士 ACS Nano		12.881
P.		备 AC	not	水			Journal of Mat	erials Chemistry A	5.099
1		目所。	tio	玊			Macromolecular	Rapid Communication	ns 4.941
		前至百	nal	荟 华中科	技大学	翟天佑教	女授 Advanced Funct	ional Materials	11.805
P	रेन	当春、	N A	➡ 武汉理	工大学	麦立强教	女授 Nature Communi	cations	11.470
	出	副 无 Ma	ate	新疆大	;学	贾殿赠教	友授 Journal of Mate	erials Chemistry A	7.443
	1	当论 H	r i	四川大	;学	夏和生教	女授 Journal of Mate	erials Chemistry A	7.443
	75	遍在。	als	中国科	学技术大学	余彦教持	Nanoscale		7.394
	学	在 型 om) e	中科院	过程所	杨传芳孝	女授 Carbohydrate Pe	olymers	4.074
- 12	in	唐 素 f	の音	吉林大	学	李俊峰	好授 RSC Advances		3.840
	不	各是。	na 岗	东北林	小大学	韩广萍者	好授 RSC Advances		3.840
-	Et?	上 唇 ff.	二知	复日大	一学	刘天西老	校授 RSC Advances		3.840
Sec. 1	1X	高里的	of 名	夏三八 西北丁	业大学	姚军恭教	标题 RSC Advances		3.840
先	果	松 稿、	Ma 期	在北井	山大学	航中流来 韩广荡来	を授 Polymer		3. 562
		殺居 d	ter 1	エーレコ	山大学	410 / HA	标题 Materials		2 651
_		研全的	2 5	「「「「「」」「「」」「「」」「」」「「」」」「「」」」」」「「」」」」」」」	・エハナ	ポリノイモ	加速 Materialslette	rs	2 489
#		院具の	。频	友旦入	·子	护止于 第 送自组制	h四 lournal of Mat	arials Science	2 371
Z		所從	发	四川入 連化士	·子 - 谷	相反報知	tig Journal of Ass	Lied Polymer Science	1 768
2			表	周至人		羽又出升	Alk obuinar of App	i log i orymor ocrence	1. 700

Journal of Materials Science Journal of Applied Polymer Science 2. 371 仍在增加……

PROGRESS IN Electrospining

日 录



 电纺纳米纤维膜构建高效透明空气过滤器
 01

 Research Highlights

 用于海水直接接触式膜蒸馏的金属-有机骨架纳米纤维
 04

 Statistics
 04

 2018 年 "静电纺丝" SCI 期刊影响因子更新
 06

 Research
 09

 纳米纤维在空气过滤应用方向上的进展
 09

 静电纺丝花动动的应用最新进展
 17

2018年6月第2期(总第24期)

季 刊 2012 年创刊

主办单位:易丝帮

学术委员会成员 (姓氏拼音首字母升序)

常 江	陈学思	陈义旺	冯增国	郭宝华	何吉欢	黄争鸣
金昌显	李从举	李广涛	刘天西	刘延波	龙云泽	莫秀梅
潘 伟	任 杰	邵长路	王 策	危岩	杨卫民	袁晓燕
赵勇	朱美芳	朱静				

编辑部成员

名誉主编:危岩 胡平 主 编:蔡云屾 副主编:戚妙

电子邮箱: journal@espun.cn

版权声明:本刊所登载的文字和图片版权归主办单位(易丝帮)所有,未经书面许可不得转载。本刊保留一切法律追究的权利。

电纺纳米纤维膜构建高效透明空气过滤器

空气中 PM2.5 污染已经成为最严重的 环境问题之一,对公共健康构成了很大的威 胁。PM2.5 由于其较小的尺寸可以穿透人的 肺部并进入人体循环系统,长期接触污染会 导致心脏疾病,中风和肺部疾病,包括癌症。 过滤膜是除尘技术中必不可少的部分,在现 有的过滤膜中,与比非极性聚丙烯纤维相 比,极性聚合物纳米纤维如聚-丙烯腈(PAN) 对 PM 具有更强的亲和力和高捕获效率。极

Editors'

Choice

性聚合物纳米纤维膜可以使用薄的纳米纤 维膜,并具有良好的光学透明度和低气流阻 力。这样的高效率的纳米纤维膜不仅用于个 人防护和建筑通风过滤,也可以作为透明窗 口下的自然屏幕通风。因此,来自斯坦福大 学材料与能源科学研究所的崔屹教授课题 组通过电纺纳米纤维膜构建了高效透明空 气过滤器,相关研究发表在 Nano Letters 上。



Figure 1. (a, b) Schematic showing the fabrication of transparent air filter by direct-spinning on a conductive mesh, and OM image of corresponding filter. Scale bar in b is 200 μ m. (c, d) Schematic showing the fabrication of transparent air filter by transferring electrospun nanofiber film onto a plastic mesh and OM image of corresponding filter. Scale bar in c is 200 μ m. (e, f) Schematic showing the transfer of freestanding electrospun nanofiber film and photograph of corresponding film. Scale bar in e is 5 cm.

图 la 是直接将电纺聚合物纤维纺到导 电网格上,但是导电网格高度不均匀的电场 分布导致聚合物纳米纤维沉积不均匀,这种 不均匀的聚合物电纺纤维膜不利于作为空 气过滤器。因此,研究者通过用粗糙金属箔 代替金属网作为收集器,然后将聚合物纳米 纤维从金属箔上剥离后置于网格上(图 c)。 与将纳米纤维直接纺到到电网上相比,剥离 的纤维分布更均匀,独立的纳米纤维网络可 以进一步传输到非平面或复杂几何形状的 基底上,提高了膜的过滤效率。 通过保护连接点来保持转移电纺纳米 纤维膜的完整性是一个挑战。如图 2a 和 c 所示,由于高的界面面积,纤维之间的接触 比纤维和平面基底之间的接触弱得多。在转 移过程中,纳米纤维与基板的较高接触面积 将失去与其他纤维接触连接点而断裂。所以 要防止纤维网从转移过程中的断裂,关键是 要降低纤维与基材之间的界面能。所以我们 选择电沉积表面具有微结构的铜箔作为基 材以尽量减少纳米纤维和基材之间的接触, 如图 2b 和 d 所示 此外,选择聚合物也是至关重要的。 Choice 如图 2e 所示,在尼龙-6 中重复单元的偶极 矩是 3.67,以确保纳米纤维和 PM 颗粒之间

Editors'

的强结合,因此,其展现优异的过滤效率。 此外,图 2f 表明尼龙-6 纳米纤维膜具有优 异的机械性能。



Figure 2. (a, c) Schematic and SEM image showing electrospun nanofibers on smooth copper foil. Scale bar in c is 2 μ m. (b, d) Schematic and SEM image showing electrospun nanofibers on rough copper foil. Scale bar in d is 2 μ m. (e) Molecular model and formula of Nylon-6 with calculated dipole moment. (f) Tensile tests of Nylon-6 and PAN electrospun nanofiber film, insets are photographs of two films at fracture point.



Figure 3. (a) Transmittance of filters of the same size (25 cm 2) fabricated by transfer method and direct-spin method at different electrospinning time. (b) Time required to obtain circular freestanding nanofiber films of 70% transmittance at different diameters through two methods. (c) PM 2.5 removal efficiencies of transparent filters from two methods at different transmittances. (d) PM 10–2.5 removal efficiencies of transparent filters from two methods at different transmittances. The error bar represents the standard deviation of three replicate measurements. (e, f) SEM images of Nylon-6 nanofibers before and after filtration. Scale bars in e and f are 2 μ m. (g) Flow velocity field in the vicinity of an inhomogeneous nanofiber filter. Black spots represent for nanofibers with diameter of 100 nm. The air flow (0.2 m/s) comes from the bottom, and the top boundary is the outlet (1 atm). The spacing between nanofibers is sparse at the central and dense at the edge. (h) Flux at different spacing between nanofibers. Large spacing results in high flux and therefore high penetration of PM.

Editors'

研究者将转移法和直接电纺的纤维构 Choice 建空气过滤器进行对比,转移法制备的纳米 纤维更均匀,且转移法制备的电纺纤维表现 出更好的过滤效果,且过滤器透光率更高 (图 3c 和 d)。对于采用转移法构建的透明 滤镜,PM 2.5 捕获效率极高,可以实现各种



Figure 4. (a) Photograph of a roll-to-roll process to transfer electrospun nanofiber film onto plastic mesh. (b) Photograph of a roll-to-roll produced transparent air filter. The scale bar is 5 cm. (c) Photograph showing that freestanding nanofiber film can be easily transferred onto a facemask. The scale bar is 3 cm.

光学透过率: PM 2.5 捕获率,在~99%透光 率下> 95.00%去除率,在~82%的透光率下 去除率> 99.56%,在~73%透光率的去除> 99.97%和对于 PM 10-2.5 去除率,~99%透 光率下> 99.50%去除率。

转移方法的快速和均匀性允许透明空 气过滤器适用于卷对卷工艺。如图 4a 所 示,纳米纤维膜是不断转移到塑料网筛上。 图 4b 显示了卷对卷制造的透明空气过滤 器,长为 50 厘米,宽 10 厘米,可以在住 宅中充当窗户屏幕过滤器。同时,转移方 法也可以用于获得自支撑膜。 如图 4c 所 示,自支撑膜可以转移到不平坦的基片上 提高面罩的过滤效率。除了空气过滤,自 支撑膜也用于其他领域如透明电极、锂离 子电池、超级电容器、表面增强拉曼散射 等等。

因此,研究者提出了一个可快速、大 规模的制备电纺纳米纤维膜的方法,基于 此方法,实现了卷到卷生产具有较强的过 滤性能并获得自支撑的纳米纤维薄膜,可 用于商业过滤产品。这种大规模的转移方 式不仅会加快透明空气过滤器的商业化, 也会促进静电纺丝的其他应用。

本文发表时间:2016 年 1 月 20 号。 由自斯坦福大学材料与能源科学研究所的 崔屹教授课题组完成,并发表在Nano Letters上。 用于海水直接接触式膜蒸馏的金属-有机骨架纳米纤维

在大多数国家中,水已经是稀缺资源,虽然现有地下 水的使用有助于缓解饮用水的压力,但是海水淡化逐 渐成为经济潮流。静电纺丝作为一种纳米技术,可以 制备高多孔性,疏水性/亲水性膜用来改善表面特性和 膜蒸馏(MD)长期脱盐膜系统的防污性能。金属有机 骨架作混合基质膜中的填料有利于吸附和分离,但是, 因为大多数 MOF 都是热液态的不稳定,只有少数,特



Figure 2. SEM images of the membrane surface, (a) PVDF, (b) PV-1,(c) PV-3, and (d) PV-5. The small scale bar shown on the bottom is $1\mu m$ corresponding to single fiber, and the larger scale bar is 5 μm .

别是那些锆和铁金属离子簇,在水中足够稳定以用于水应用。因此,来自渥太华大学化学与生物化学工程系工业膜研究所的 Johnson E. Efome 课题组通过电纺 MOF[Fe-BTC,含有PVDF的1,3,5-苯三甲酸铁(F300)构建了新颖的电纺纤维膜,用于直接接触式膜蒸馏,相关研究发表在《应用材料与界面》期刊上。

从图 2 中可以看出膜表面是光滑的,单独的 PVDF 纳米纤维也具有光滑表面,而加入 MOF 粒子的纤维表 面粗糙, PV-1 到 PV-5 粗糙度逐渐增加,表明纤维表面 负载 MOF 颗粒。从图 3 可以看出 PVDF 纳米纤维直径 分布为 202.72 ± 134.80 nm,加入 MOF 改善纤维的微观 形貌,使其表面多孔、具有褶皱。直径分布图(图 3)中 PV-1 的直径为 375.04 ± 154.74 nm, PV-5 的直径为增加 到 445.58± 166.92 nm,这主要归因于在静电纺丝过程中 MOF 负载量的增加使聚合物射流更稳定。





RESEARCH HIGHLIGHTS



Figure 4. SEM images of cross section, (a) PVDF, (b) PV-1, (c) PV-3,

横截面图像(图4)表明纳米纤维和支撑材料 之间的附着,该"溶剂"增强了支撑材料和纳米纤维 垫的相容性和稳定性。MOF通常在结构上是中孔 结晶,但是 XRD 证实分析(图6B)MOF-F300作 为一种无序的构型材料。N₂等温线(图6A)表明 MOF 表面积为1200-1350m²/g。



area of the MOF. (B) PXRD pattern of the pristine MOF.

图 10 表明随着 MOF 负载量增加, 孔隙率 也随之增加。由于孔隙率的增加, 从 PVDF 到 PV-5 的 CA 逐渐增加。图 11 总结了所有测试 膜的 DCMD 实验数据, 从图中可以看出由于 驱动力的增强, 渗透通量随着进料温度的增加 而增加。



PVDF, (b) PV-1,(c) PV-3, and (d) PV-5.

通过静电纺丝将含有 MOF 的 PVDF 纺丝原 液涂布到非织造支撑物上材料制备的新型 MD 膜表现出 DCMD 性能。加入 MOF 后增加了膜 的 CA,纤维直径,孔径和孔隙率。在 99.99% NaCl 时排斥进料和渗透温度分别为 48 和 16℃ 时,负载 MOF 膜的最佳膜性能为 3.26kg/m²·h, 且高渗透质量可以保持 5 小时。

Johnson E. Efome 课题组于 2018 年 3 月 8 号发表在《ACS Applied Materials & Interfaces》 期刊上。



2018年"静电纺丝"SCI期刊影响因子更新

2018年6月26日,最新SCI期刊影响因子新鲜出炉。 编者整理了"静电纺丝"与"纳米纤维"中科研人员投稿频次较高的SCI期刊 最新影响因子,供大家收藏,同时也方便大家查询。 温馨提醒,IF虽在科研界一直被奉为圭臬,但不能盲信或过于盲从。投稿时 需要综合考虑IF、自己工作是否符合期刊收录文章的主题、在相关领域中的 声望、审稿速度、上线速度、是否开源以及同行认可度等各种因素。

静电纺丝和纳米纤维领域:

期刊名称	2017 年度 IF		
Nature Materials	39.235	INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES	3.909
Nature Nanotechnology	37.49	INTERNATIONAL JOURNAL OF PHARMACEUTICS	3.862
ADVANCED MATERIALS	21.95	LANGMUIR	3.789
Journal of the American Chemical Society	14.357	JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS	3.779
ACS Nano	13.709	EUROPEAN POLYMER JOURNAL	3.741
ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS	13.325	JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY	3.662
Materials Horizons	13.183	APPLIED PHYSICS LETTERS	3.495
Nature Communications	12.353	POLYMER	3.483
Angewandte Chemie International Edition	12.102	NANOTECHNOLOGY	3.404
NANO LETTERS	12.08	MACROMOLECULAR BIOSCIENCE	3.392
JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A	9.931	JOURNAL OF BIOMEDICAL MATERIALS RESEARCH PART B APPLIED BIOMATERIALS	3.373



SMALL	9.598	JOURNAL OF BIOMEDICAL MATERIALS RESEARCH PART A	3.231
BIOMATERIALS	8.806	CERAMICS INTERNATIONAL	3.057
ACS APPLIED MATERIALS INTERFACES	8.097	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE	2.993
Nano Research	7.994	JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY	2.956
JOURNAL OF CONTROLLED RELEASE	7.877	RSC ADVANCES	2.936
NANOSCALE	7.233	BIOMEDICAL MATERIALS	2.897
CARBON	7.082	MATERIALS RESEARCH BULLETIN	2.873
JOURNAL OF POWER SOURCES	6.945	COLLOIDS AND SURFACES A PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS	2.829
CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL	6.735	MACROMOLECULAR MATERIALS AND ENGINEERING	2.69
JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE	6.578	MATERIALS LETTERS	2.687
Journal of Hazardous Materials	6.434	SYNTHETIC METALS	2.526
ACTA BIOMATERIALIA	6.383	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B POLYMER PHYSICS	2.499
CHEMICAL COMMUNICATIONS	6.29	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE MATERIALS IN MEDICINE	2.448
ACS Macro Letter	6.131	POLYMER INTERNATIONAL	2.352
Journal of Materials Chemistry C	5.976	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE MATERIALS IN ELECTRONICS	2.324
MACROMOLECULES	5.914	MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS	2.21
BIOMACROMOLECULES	5.738	JOURNAL OF NANOMATERIALS	2.207
SENSORS AND ACTUATORS B CHEMICAL	5.667	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS	2.176
Advanced Healthcare Materials	5.609	POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES	2.137
COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY	5.16	JOURNAL OF BIOMATERIALS SCIENCE POLYMER EDITION	1.911
CARBOHYDRATE POLYMERS	5.158	JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE	1.901



ELECTROCHIMICA ACTA	5.116	MACROMOLECULAR RESEARCH	1.767
JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE	5.091	Journal of Sol-Gel Science and Technology	1.745
MATERIALS SCIENCE ENGINEERING C MATERIALS FOR BIOLOGICAL APPLICATIONS	5.08	APPLIED PHYSICS A MATERIALS SCIENCE PROCESSING	1.604
JOURNAL OF BIOMEDICAL NANOTECHNOLOGY	5.068	POLYMER BULLETIN	1.589
Polymer Chemistry	4.927	POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE	1.551
JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY B	4.776	TEXTILE RESEARCH JOURNAL	1.54
ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS	4.66	JOURNAL OF POLYMER RESEARCH	1.434
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C	4.484	THERMAL SCIENCE	1.431
MACROMOLECULAR RAPID COMMUNICATIONS	4.441	JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY	1.354
APPLIED SURFACE SCIENCE	4.439	FIBERS AND POLYMERS	1.353
INTERNATIONAL JOURNAL OF NANOMEDICINE	4.37	INTERNATIONAL JOURNAL OF ARTIFICIAL ORGANS	1.133
INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY	4.229	CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES CHINESE	0.695
JOURNAL OF TISSUE ENGINEERING AND REGENERATIVE MEDICINE	4.089	ACTA POLYMERICA SINICA	0.656
COLLOIDS AND SURFACES B BIOINTERFACES	3.997	INDIAN JOURNAL OF FIBRE & TEXTILE RESEARCH	0.366

摘要:具有纳米直径的纤维结构提供了许多吸引人的特性,例如它的高孔隙率,小孔 径和大比表面积。这些优秀的性能使纳米纤维结构在过滤行业有着相当大的优势。而 在生产纳米纤维的众多技术中,静电纺丝具有简易,低能耗的优势。并且与传统的膜 制备工艺相比较,静电纺丝技术可以形成具有均匀孔径和孔隙率超过 90%的纳米纤维 膜。因此静电纺丝膜越来越多的应用在空气净化领域。然而回顾近年来静电纺丝在空 气领域当中的实验研究与工业生产,其也暴露出了一些问题,包括纤维丝间以及纤维 丝与基底间较小的粘接强度和较高的过滤阻力。这篇文章就上面所提的两个问题给出 了一些探讨。

关键词:静电纺丝,纳米纤维,驻极,空气过滤

由于空气污染的不利影响,全球范围内的空气污染日益受到关注。在美国[1],日本[2] 和中国[3]等国家每年都有成千上万的生命由于颗粒物(PM)和气态污染物造成的空气污染 导致哮喘,恶心,皮肤刺激,高血压,癌症,出生欠缺[4,5]和呼吸系统,心血管疾病[3,6,7]。 静电纺丝所制造的微纳米级纤维膜因为其低能耗,高孔隙率,小孔径等优点在空气过滤上有 着突出的优势。到目前为止,一系列的静电纺丝纳米纤维膜已经被成功的应用在空气滤芯上, 比如,聚丙烯腈 (PAN)[8],尼龙 (PA-6)[9],聚氨酯 (PU)[10]等。虽然高过滤效率能够 通过无限增加纤维层厚度来实现,但是会产生巨大的压力降[11]。在这篇文章中,我们分享 了一种利用静电纺丝制备驻极体纤维膜的便捷方法,其具有更高和更稳定的表面电荷[12]。 纤维膜是由聚偏二氟乙烯来构成纤维基体,由聚四氟乙烯纳米粒子作为提高电荷的添加剂来 组成的。两者都具有大量的氟原子和极强的吸电子诱导效应。得益于改性驻极体的特性,由 其加工成的膜具有高过滤效率,低压降和超长服务时间的优点。

另外,一般来说,在大部分情况下,纳米纤维结构因为其易于坍塌的孔洞结构,以及易于与基底分离的特征,使纳米纤维滤芯在实际的工业应用上不稳定。在这篇文章中,我们分享了一种稳定的,低能耗的使用静电纺丝来制备 PEO@PAN/PSU 的二元结构用于空气滤芯的方法[13]。该研发的关键是基于 PEO 粘合剂制成的蓬松的,稳定的膜。

<u>1.1 采用聚四氟乙烯纳米颗粒进行高效空气过滤的驻极聚偏二氟乙烯</u> 纳米纤维[27]

常用的空气过滤材料中,有靠驻极材料对颗粒物进行静电吸附的(比如 PP 熔喷),有 靠具有小孔径的材料对颗粒物进行物理拦截的(比如玻璃纤维,静电纺丝纳米纤维膜)。在 相同的过滤效率下(例如 99.97%),依靠静电吸附的空气过滤材料(PP 熔喷的压降为 35Pa), 远小于其他过滤材料(玻璃纤维的压力降为343Pa,静电纺丝纳米纤维膜的压力降为179Pa)。 因此, 许多驻极纤维材料, 比如聚丙烯(PP) [14, 15], 聚酰亚胺(PI) [16], 聚乙烯(PE) [17] 等, 已经通过各种不同的驻极工艺,比如电晕放电和低能电子束轰击等方法,加工成了过滤膜。 但是这些膜都有着一个重要的缺陷, 驻极的过滤膜上携带者少量的偶极电荷和大量的不稳定 的空间电荷,导致电荷消散很快,最终导致过滤效率的降低。静电纺丝技术作为一种新兴的 纳米纤维制造技术,在用于制造纳米纤维之前就被应用于驻极上,可以有效的解决普通驻极 技术的瓶颈问题 [18, 19]。静电纺丝可以使空间电荷具有更大的能级 [20],并且静电纺丝所 制造的纳米直径的多孔的纤维膜能有效的提高机械过滤效率。Shan Wang 和他的团队[27] 以 PVDF 为基体, 以 PTFE 纳米颗粒作为一种强力的电荷增强剂, 通过静电纺丝技术来制造 具有众多稳定电荷的新型纳米纤维膜。更为重要的是,通过表面电位衰减和热激发放电证实 了随 PTFE 纳米颗粒浓度和注入能量的增加,能级深度和偶极电荷比例的变化。由于采用了 PTFE 纳米颗粒以及优化了驻极方式,所形成的静电纺丝纳米纤维膜具有较高的表面电位和 长期使用的性能, 其表面电位从 0.42 到 3.63 Kv, 并且减少了 75.4% 到 17.5% 的电荷衰减速 率。这有助于提高过滤效率的稳定性和减少过滤阻力。最终,合成纤维膜的过滤效率为 99.972%, 压力降为 57Pa。

在静电纺丝过程中,一个高压电场被加在了高分子溶液上,同时产生了大量的正电荷并 且被注入进了多组分的溶液中,并且在溶剂蒸发后形成纳米纤维后形成了体积电荷和表面电 荷,如图 Figure 1(a),(b)所示[21]。更重要的是得益于 PVDF 和 PTFE 中大量的氟碳段,在高 压电场的影响下,产生了大量的极化偶极子,如图 Figure 1(c)所示[22]。另外,如图 Figure 1(d) 所示,大量的电荷积累还可能发生在 PVDF 与 PTFE NP 的界面上从而导致大量的界面极化电 荷[23]。

10

研究进展 / 纳米纤维在空气过滤应用方向上的进展



该文章研究了 PTFE NP 浓度对纤维膜结构(纤维直径,孔径和孔隙率)和物理性能(拉 伸强度)的影响,指出含有 0.05wt% 的 PTFE NP 浓度的 PVDF 纤维膜具有最小的纤维直径, 最小的孔径,最小的孔隙率,以及最大的拉伸强度。由于驻极的作用,含有 PTFE NP 的纤 维膜相较于没有含 PTFE NP 的纤维膜过滤效率有着明显的提升。检测显示出含有 0.05wt%的 PTFE NP 浓度的 PVDF 纤维膜具有最大的过滤效率以及最大的过滤阻力。相较于没有含 PTFE NP 的纤维膜,过滤效率提高了 22%,过滤阻力提高了 6%。可见 PTFE NP 能有效的提高纤维 膜的过滤效率。

该文章还研究了 PTFE NP 浓度对驻极 PVDF 纤维膜上所带电荷持续时间的影响。研究指 出含有 0.05wt%的 PTFE NP 浓度的 PVDF 纤维膜表面电荷衰减的最慢。对 PVDF/PTFE 纤维膜 来说,表面电荷在静电纺丝后的 25min 钟内有着明显的衰减,这主要是受存在于浅层中的 电荷逃逸现象,以及易受相反电荷重组产生的中和效应影响[24]。其后一个相对小的衰减发 生在纺丝完后的 25-240min 内,该阶段的表面电荷衰减主要来源于分子热动力学引起的定 向偶极的分段去极化[25]。之后 PVDF/PTFE 纤维膜所带电荷进入了稳定时期,深能级的空间 电荷和稳定的偶极子电荷将维持相关膜中电荷的稳定性[26]。

同时,该文章也研究了静电纺丝所用电场强度对表面电荷稳定性的影响。文章指出高的 静电纺丝电场能够有效提高纤维丝所带电荷的能级深度。经过试验发现,40Kv的静电纺丝 电压为最佳的纺丝电压,其能提供相对较细的纤维直径和较小的孔径,同时还能提供较好的 表面电荷稳定性。

最后该文章在最佳的 PTFE NP 浓度(0.05wt%)和最佳的纺丝电压(40Kv)条件下探索 了 PVDF/PTFE 滤膜过滤效率与纺丝克重比的关系。该文指出随着克重比的增加,过滤效率 与压降都在增加。在 9g/m²时得到最佳的过滤效率为 99.972%,压力降为 57Pa。相较于纯纳 米纤维膜和玻璃纤维膜,PVDF/PTFE 复合膜具有压力降小的优点。相较于传统的熔喷膜, PVDF/PTFE 复合膜具有长时效性的优点。

1.2 Anti-deformed Polyacrylonitrile/ Polysulfone Composite Membrane with Binary Structures for Effective Air Filtration [28]

虽然时至今日,许多高分子已成功的通过静电纺丝加工成了纳米纤维膜,或者复合纳米 纤维膜,被应用在了空气过滤方面。但是,在大多数情况下,由于纤维组成的空腔结不稳定, 纳米纤维膜的组织结构的强度未能达到实际应用的要求。在实际应用中对抗高空气流速带来 的应力,保持纳米纤维结构是确保纳米纤维膜功能有效的基本要求但也是非常难有挑战性 的。

Shichao Zhang 和他的团队[28]展示了一种稳定的,低能耗的使用静电纺丝来制备 PEO@PAN/PSU 的二元结构用于空气滤芯的方法。该研发是使用蓬松的 PSU 微米纤维和极 细的 PAN 纳米纤维来作为纤维过滤膜的结构,同时在结构中使用 PEO 形成粘结结构来装配 成一种小孔径,小密度的稳定的纳米纤维过滤材料。合成的 PEO@PAN/PSU 复合膜具有孔 径小,孔隙率高,力学性能好 (8.2MPa)的综合特点,过滤效率高达 99.992%,低压降 95Pa。 更重要的是,它成功的消除了在高流速空气过滤的压力下以外结构崩溃所造成的的潜在安全 隐患。PEO@PAN/PSU 的过滤材料不仅使其成为 PM₂₅ 治理的一个有潜力的候选者,而且为 设计和开发适用于各种应用的稳定多孔膜提供了一个通用策略。

首先将 PAN 与 PEO 溶于水中在 40℃下搅拌合成 9wt%PAN/1.5wt%PEO 水溶液。另外将 PSU 在室温下溶于 DMF 中搅拌合成 22wt% PSU/DMF 溶液。Figure 2 展示了通过多喷嘴混合 静电纺丝制备 PEO@PAN/PSU 复合纤维过滤材料的典型过程。对于 PEO@PAN/PSU 的复合

12

· 研究进展 · 纳米纤维在空气过滤应用方向上的进展

膜,PAN/PSU 射流比保持为 3/1。此外,还在针头上安装了电子屏蔽装置,以确保喷射流向前飞行。因此复合纤维均匀沉积在收集板上。所有样品均在 100℃ 真空条件下干燥 1 小时用于除去残余溶剂和电荷。特别是 PEO@PAN/PSU 膜在加热过程中,PEO 的物理熔化和凝固形成了粘粘结构来提高结构强度。所制备的 PEO@PAN/PSU 复合纤维膜具备以下 3 个优点:(1)膜的纤维直径和孔径足够小来有效的过滤微小颗粒;(2)复合膜具有高孔隙率,小密度的特性;(3)复合膜的纤维必须组成成均匀的未定的 3D 结构来长期对抗高空气流速下的变形应力。前两个要求通过精细的控制多喷头的静电纺丝工艺来满足,使得细直径的PAN 纳米纤维和多孔的 PSU 微米纤维能够均匀的组装成孔径小,填料密度低的膜。为了满足第三个条件,他们采用了低熔点的 PEO 作为一种新型的粘结剂,制备出了具有良好物理学性能的多孔结构。



在 PEO 熔融凝固过程中,相邻纤维间形成粘结结构。随着 PEO 浓度的增加(从 0.5wt% -1.5wt%),点形粘结结构的数量急剧增加,而纤维直径几乎保持不变。进一步将 PEO 浓度提 高到 2wt%,形成了带状粘结结构。这种变化可能是粘结剂含量过高的结果,当加热 PEO 到 熔融点时,PEO 可以沿着纤维流动,并在凝固过程中把相邻的平行的纳米纤维拉在一起。 与预期一样,用于构建稳定蓬松结构的纤维结合策略也大大提高了 PEO@PAN/PSU 复合膜 的力学性能。

纵观空气过滤材料,如玻璃纤维,熔喷材料,静电纺丝纳米纤维等高性能的纤维材料已

🐙 🖄 研究进展 | 纳米纤维在空气过滤应用方向上的进展

经广泛的在生产和实验中引起了重视,尤其是前两种材料是实际空气过滤材料的主流[29]。 将 PEO@PAN/PSU 复合纤维膜在 90L/min 的空气流速下与其他的过滤材料性能相比较, 玻 璃纤维具有高过滤阻力的缺点,熔喷材料有着过滤效率随着表面电荷流失衰减快的缺点。

在这些主流过滤材料中,新型的 PEO@PAN/PSU 复合材料性能脱颖而出,因其超轻的重量 3.5 g/m²,具有优秀的抗变形能力,在 90 L/min 气流下具有优异的稳定过滤性能,包括 9.9986%的高过滤效率和 290Pa 的压降。另外 PEO@PAN/PSU 复合纤维膜相对于玻璃纤维(28 g/m²) 还具有 42 g/m²的较高的容尘量[30]。

1 结论

在今天,静电纺丝所制造的纳米纤维空气过滤膜已经在工业界与学术界引起了广泛的关 注,并且也做了大量的研究。而起还不能代替传统过滤材料如玻纤,熔喷等的原因主要在于: (1)相比熔喷材料,虽然静电纺丝纳米纤维膜有着长时效性,但是其过滤阻力却远远高于 熔喷材料; (2)相比于玻璃纤维,虽然静电纺丝纤维膜的阻力小,但是其稳定性却不如玻 璃纤维。如果我们能像 Shan Wang 课题组一样将驻极材料引进到静电纺丝中从而极大的降 低其过滤阻力,同时像 Shichao Zhang 课题组一样使用一些类似于 PEO 的胶黏体来增加纤 维膜的结构稳定性,那么静电纺丝纳米纤维膜将极有可能在未来代替传统的空气过滤材料成 为新兴的空气过滤材料。不过在此之上静电纺丝高效空气过滤膜还面临着如何增大产量进行 大规模生产的难题。



- Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris Jr, B.G. and Speizer, F.E., 1993. An association between air pollution and mortality in six US cities. New England journal of medicine, 329(24), pp.1753-1759.
- [2] Pope III, C.A. and Dockery, D.W., 2006. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. Journal of the air & waste management association, 56(6), pp.709-742.
- [3] Dai, J., Chen, R., Meng, X., Yang, C., Zhao,

Z. and Kan, H., 2015. Ambient air pollution, temperature and out-of-hospital coronary deaths in Shanghai, China. Environmental pollution, 203, pp.116-121.

- [4] Jones, A.P., 1999. Indoor air quality and health. Atmospheric environment, 33(28), pp.4535-4564.
- [5] Kampa, M. and Castanas, E.,2008. Human health effects of air pollution. Environmental pollution, 151(2), pp.362-367.
- [6] Qiu, H., Tian, L., Ho, K.F., Pun, V.C., Wang,

X. and Ignatius, T.S., 2015. Air pollution and mortality: effect modification by personal characteristics and specific cause of death in a case-only study. Environmental pollution, 199, pp.192-197.

- [7] Wang, Y., Ying, Q., Hu, J. and Zhang, H., 2014. Spatial and temporal variations of six criteria air pollutants in 31 provincial capital cities in China during 2013–2014.Environment international, 73, pp.413-422.
- [8] Yang, Y., Zhang, S., Zhao, X., Yu, J. and Ding, B., 2015. Sandwich structured polyamide-6/polyacrylonitrile nanonets/bead-on-string composite membrane for effective air filtration. Separation and Purification Technology, 152, pp.14-22.
- [9] Yeom, B.Y., Shim, E. and Pourdeyhimi, B., 2010. Boehmite nanoparticles incorporated electrospun nylon-6 nanofiber web for new electret filter media. Macromolecular research, 18(9), pp.884-890.
- [10] Choi, H.J., Kim, S.B., Kim, S.H. and Lee, M.H., 2014. Preparation of electrospun filter polyurethane media and their mechanisms collection for ultrafine particles. Journal of the Air & Waste Association, Management 64(3),pp.322-329.
- [11] Liu, B., Zhang, S., Wang, X., Yu, J. and Ding, B., 2015. Efficient and reusable polyamide-56 nanofiber/nets membrane with bimodal structures for air filtration. Journal of colloid and interface science, 457, pp.203-211.
- [12] Wang, S., Zhao, X., Yin, X., Yu, J. and Ding, B., 2016. Electret polyvinylidene fluoride nanofibers hybridized by polytetrafluoroethylene nanoparticles for high-efficiency air filtration. ACS applied materials & interfaces, 8(36), pp.23985-23994.

- [13] Zhang, S., Liu, H., Yin, X., Yu, J. and Ding, 2016. Anti-deformed B., polyacrylonitrile/polysulfone composite membrane with binary structures for effective air filtration. ACS applied & materials interfaces, 8(12), pp.8086-8095.
- [14] Behrendt, N., Mohmeyer, N., Hillenbrand, J., Klaiber, M., Zhang, X., Sessler, G.M., Schmidt, H.W. and Altstädt, V., 2006. Charge storage behavior of isotropic and biaxially-oriented polypropylene films containing α-and β-nucleating agents. Journal of applied polymer science, 99(3), pp.650-658.
- [15] Mohmeyer, N., Behrendt, N., Zhang, X., Smith, P., Altstädt, V., Sessler, G.M. and Schmidt, H.W., 2007. Additives to improve the electret properties of isotactic polypropylene. *Polymer*, 48(6), pp.1612-1619.
- [16] Min, D., Cho, M., Khan, A.R. and Li, S., 2012. Surface and volume charge transport properties of polyimide revealed by surface potential decay with genetic algorithm. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 19(2).
- [17] Rychkov, D., Kuznetsov, A. and Rychkov, A., 2011. Electret properties of polyethylene and polytetrafluoroethylene films with chemically modified surface. *IEEE Transactions on Dielectrics* and Electrical Insulation, 18(1).
- [18] Si, Y., Yu, J., Tang, X., Ge, J. and Ding, B., 2014. Ultralight nanofibre-assembled cellular aerogels with superelasticity and multifunctionality. *Nature communications*, 5, p.5802.
- [19] Lovera, D., Bilbao, C., Schreier, P., Kador, L., Schmidt, H.W. and Altstädt, V., 2009. Charge storage of electrospun fiber mats of poly (phenylene ether)/polystyrene blends. *Polymer Engineering & Science*, 49(12), pp.2430-2439.

- [20] Ignatova, M., Yovcheva, T., Viraneva, A., Mekishev, G., Manolova, N. and Rashkov, I., 2008. Study of charge storage in the nanofibrous poly (ethylene terephthalate) electrets prepared by electrospinning or by corona discharge method. *European Polymer Journal*, 44(7), pp.1962-1967.
- [21] Mohmeyer, N., Schmidt, H.W., Kristiansen, P.M. and Altstädt, V., 2006. Influence of chemical structure and solubility of bisamide additives on the nucleation of isotactic polypropylene and the improvement of its charge storage properties. Macromolecules, 39(17), pp.5760-5767.
- [22] Catalani, L.H., Collins, G. and Jaffe, M., 2007. Evidence for molecular orientation and residual charge in the electrospinning of poly (butylene terephthalate) nanofibers. *Macromolecules*, 40(5), pp.1693-1697.
- [23] Liu, L., Lv, F., Li, P., Ding, L., Tong, W., Chu, P.K. and Zhang, Y., 2016. Preparation of ultra-low dielectric constant silica/polyimide nanofiber membranes by electrospinning. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 84, pp.292-298.
- [24] Catalani, L.H., Collins, G. and Jaffe, M., 2007. Evidence for molecular orientation and residual charge in the electrospinning of poly (butylene terephthalate) nanofibers. *Macromolecules*, 40(5), pp.1693-1697.

- [25] Eisenmenger, W., Schmidt, H. and Dehlen, B., 1999. Space charge and dipoles in polyvinylidenefluoride. *Brazilian journal of physics*, 29(2), pp.295-305.
- [26] Lovera, D., Ruckdäschel, H., Altstädt, V. and Schmidt, H.W., 2009. Charge storage of ternary polymer blends based on poly (phenylene ether). *Polymer International*, 58(11), pp.1260-1266.
- [27] Wang, S., Zhao, X., Yin, X., Yu, J. and Ding, B., 2016. Electret polyvinylidene fluoride nanofibers hybridized by polytetrafluoroethylene nanoparticles for high-efficiency air filtration. ACS applied materials & interfaces, 8(36), pp.23985-23994.
- [28] Zhang, S., Liu, H., Yin, X., Yu, J. and Ding, В., 2016. Anti-deformed polyacrylonitrile/polysulfone composite membrane with binary structures for filtration. ACS effective air applied materials & interfaces, 8(12), pp.8086-8095.
- [29] Hollingsworth & Vose. Global Manufacturer of Advanced Materials for Filtration, Battery, and Industrial Applications.
- [30] Liu, B., Zhang, S., Wang, X., Yu, J. and Ding, B., 2015. Efficient and reusable polyamide-56 nanofiber/nets membrane with bimodal structures for air filtration. Journal of colloid and interface science, 457, pp.203-211.



王毅,清华大学摩擦学国家重点实验室

摘要静电纺丝技术制备的纳米纤维膜,具有高比表面积、大孔隙率和三维互通 孔道,被认为是一种前景优良的过滤分离介质。本文将从静电纺丝纤维膜在空气 过滤和液体过滤两方面的研究进行讨论,其中用于空气过滤的膜分为无针与有针 纺丝膜普通过滤、具有和特殊结构膜和绿色环保过滤膜。 **关键词** 过滤;纳米纤维;静电纺丝技术

前言

过去的近几十年来,空气质量的降低已成为最严重的环境问题之一[1],并 对人类健康构成重大威胁。空气污染的主要原因之一在于颗粒物(PM)的存在 日益增加,PM 是液滴和小颗粒的复杂混合物,其可以由无机(例如硅酸盐,硫 酸盐和硝酸盐)和有机物质(如有机碳和元素碳)组成。由于车辆和工业排放, 导致中国每年有数百万人死亡。其中,空气动力学颗粒污染物尤其是空气动力学 直径小于 2.5 微米 (PM2.5[2])的污染物已被证明是造成不良健康问题的主要原 因。

空气过滤是低成本净化空气的最有前景和有效的方法。传统纤维过滤材料应 用较多的是机织物滤料、纤维束、三向织物滤料和编织物滤料等织造滤料,孔隙 率一般只有 30%~40%,且是直通的。传统纤维过滤材料生产工艺流程长、速 度慢,滤料本身的阻力较大。静电纺丝纳米纤维具有很高的比面积、孔隙率和良 好的通透性,表面易功能化处理,更容易过滤亚微米级粒子,且产量高。作为过 滤材料能够对直径 0.3 um 以下的颗粒具有 99.97%以上的过滤效率。但纯纳米纤 维膜在相同过滤效率下,过滤阻力比玻璃纤维阻力较小,却远远大于熔喷阻力。 因此纳米纤维膜与传统滤料相复合可能是一个出路,在电子、生物、医药和防护 等领域有广泛的应用前景。

随着人们生活水平不断的提高,对静电纺丝的原料也有了更高的要求。在现

17

有的空气过滤膜中,用于制备空气过滤膜的大多数聚合物都溶解在有机溶剂中, 例如聚酰胺-66 (PA-66),聚酰亚胺 (PI),聚酰胺-56 (PA-56),聚砜 (PSF) 等,这意味着制造过程涉及使用高度危险的溶剂危害。暴露于这些溶剂中,无论 是在制造、实验室研究过程中的高浓度,还是在最终产品中长时间暴露于低浓度 的溶剂中都可能引起环境和人体伤害。这些促进了"绿色静电纺丝"技术[4]的发展, 减少使用有害有机溶剂,可以减轻对安全、环境问题和毒理学的担忧。

静电纺丝纤维构成的无纺织物具有大的比表面积、高孔隙率、以及纤维孔隙 之间形成互通网络等特殊形态,因此静电纺丝纤维膜在废水中重金属离子和有机 物的去除及油水分离中有广泛的应用前景。且近年来,由于纤维吸附剂吸附速率 更高,灵活性更好,分离过程简单,引起了人们的极大兴趣。吸附过滤模型(即 "化学过滤")具有几个优点,包括足够的吸附剂—污染物接触,很少的纺丝纤维 损失和低能量消耗[液体过滤中除了将液体与特定离子分离,过滤粒子以外还有 液体分离,比如油水分离,也是一大类]。

1 纤维膜在气体过滤应用方面研究

无针静电纺丝由于喷射流在溶液表面自发形成,无需毛细作用力影响,相比 于有针静电纺丝可以获得极高的产量。在 Guilong Yan 等[5]中,使用无针静电纺 丝可以大规模生产纳米纤维,且使用溶液温度作为静电纺丝的重要参数。在研究 中,使用弯曲槽作为无针静电纺丝喷丝头和添加钛络合物增强剂的 PVA[这是水 溶性高分子,作为空滤材料不怕被空气中的水蒸气破坏掉结构?原文有没写出对 应问题答案?如没有应当在此文中提出]作为材料模型,结果表明,溶液温度对 溶液粘度,表面张力和电导率有很大影响,影响纳米纤维生产率,纳米纤维直径, 纳米纤维无纺布的多孔结构以及空气过滤性能。当溶液温度从 20℃变化到 60℃ 时,静电纺丝生产率提高,纳米纤维变得更薄,纤维堆积密度更高。当氯化钠粒 径为 0.26um,气体通量为 32L / min,过滤效率从 62.5%增加到 90.1%,且压降 从 19.5 增加到 61.5 Pa[过滤效率的检测与检测环境息息相关,所用粒子大小,空 气流速等。此处应给出]。提高溶液温度可能会形成提高纳米纤维生产率并同时



提高纳米纤维质量的新思路。图 1[5]为纤维的过滤参数影响。

在 J. Li 等[6]研究中,通过无针静电纺丝,当 PVA 浓度不低于 8wt%时,可 获得均匀和连续的纤维。将 PVA 纳米纤维垫收集在无纺 PP 织物上以形成复合过 滤膜。当气体通量为 32L / min 时,通过过滤器测量氯化钠纳米颗粒 (75±20nm) 的过滤来评估过滤性能。发现复合过滤介质对纳米颗粒的过滤效率随着静电纺丝 过程中收集时间的控制而增加。多层纳米纤维对纳米粒子表现出高过滤效率

(99.95%), 降压为 28pa, QF为 0.055pa-1, 但比商业高效空气过滤器 (HEPA)[7] 低得多的压降和更高的品质因子。图 2[6]为纺丝的不同浓度聚乙烯醇纳米纤维在 聚丙烯基材上的 SEM 图及粒径分布。



图 2 不同浓度纺丝的聚乙烯醇纳米纤维在聚丙烯基材上的 SEM 照片: (a) 6wt%; (b) 7wt%; (c) 8wt%; (d) 9wt%; (e) 10wt%。 8wt%; 9wt%; 10wt%的 PVA 浓度对直径分布的影响。

在 Shichao Zhang 等[8]研究中,首次通过结合 ESN 和嵌入工艺制造了微波 结构的 PA-6 / PMIA NFN 膜,用于有效的空气过滤。通过调节 PA-6 浓度,构建 了含有最佳一维纳米粒子和广泛分布的二维纳米粒子的二元结构 PA-6 NFN 膜, 通过将 PMIA 短纤维嵌入 PA-6NFN 膜中,由于主链纤维的支撑作用,所得的膜 表现出微波波动和高低压结构。由于微纳米结构具有很小的二维纳米孔径(~ 0.32 mm),高孔隙度(91.3%)和扩展的表面积,因此 PA-6 / PMIA NFN 膜用 物理筛分法,在气体通量为 32L / min,可以有效地过滤 300-500 纳米大气颗粒, 具有 99.995%的高过滤效率,101Pa 的低压降和 0.1Pa-1 的理想 QF。更重要的 是,这种具有微波结构的 PA-6 / PMIA NFN 膜具有 10.7 MPa 的强大拉伸强度 和>50 g·m-2 的大容尘量。预计 PA-6 / PMIA NFN 膜将成为降低 PM2.5 负面影 响有潜力的新型候选者,包括呼吸器,医疗设备,电器,发动机进气口和洁净室 在内的过滤应用。图 3[8]为纤维膜的在不同条件下的过滤性能。



在 Jing Li 等[9]研究中,通过静电纺丝工艺可控地制造具有低过滤阻力、橄 榄状珠串结构和高孔隙率的新型氧化石墨烯/聚丙烯腈(GOPAN)复合纳米纤维 膜。纤维无纺布可以收集空气中大量传播的颗粒并确保分级过滤性能,同时不影 响过滤效率。橄榄状珠状结构增加了纤维间的距离并增强了滑动流动性,从而导 致低过滤阻力。同时,纳米纤维的橄榄状珠粒结构有助于形成高比表面积和表面

官能团,从而提高过滤效率。复合膜 05GOPAN 对 PM2.5 的过滤效率为 99.97%, 压降为 8 Pa,明显低于具有其他可比性膜的过滤效率。将来将研究 GOPAN 纳米 纤维膜捕获亚微米颗粒的过滤性能。具有低过滤阻力的 GOPAN 复合膜不仅对实 验室研究有效,而且还可以应用于各种工业和商业目的。图 4[9]为 05GOPAN 复 合膜与其它类型的过滤效率、OF 和降压对比图。





在 Jinshan Cao 等[10]的研究中,通过静电纺丝技术成功制备了一种新型聚 醚砜/聚酰胺 66 (PES / PA66)过滤介质。PES / PA66 复合纳米纤维的形貌光滑

均匀,平均纤维直径约 520 nm。此外,PES / PA66 复合膜的亲水性和能力以及 截留能力比单一材料均有所提高,且复合膜的拉伸强度极好。TGA 和 DSC 分析 的结果表明在 PA66 改性 PES 过程中没有相分离。此外,复合纳米纤维对 PM 0.3-5 显示出优异的过滤效率,在气体流速为 0.42m/s,对 0.3 微米颗粒的过滤效率为 99.999%,压降为 510pa,。

在 Kai Zhang 等[11]研究中, 一种新型的树状纤维素纳米纤维膜可通过静电纺 丝方法可控地将一定量的四丁基氯化铵(TBAC)加入乙酸(CA)溶液中然后进 行脱乙酰化处理过程来制造。制备 CA(0.1mol/L)/TBAC 树状纳米纤维膜的 最佳参数为电压 35kV, 尖端至收集器距离 15cm, 旋转速率 1.0mL/h。通过这 种方法将树状结构和天然材料的优点结合起来。最终的纤维素树状纳米纤维膜具 有优异的亲水性、良好的耐溶剂性、高空气渗透效率和机械性能。特别是当基重 为 0.81g/cm2, 气体通量为 32L/min 时, 空气过滤效率可达 98.37%, 压降为 115Pa。这显然比普通的纤维素纳米纤维膜好。更重要的是, 由树状结构引起的 纤维直径和平均孔径的减小使其成为未来各种应用的潜在候选者, 包括分离, 组 织工程, 传感器和催化等。图 5[11]为不同基准重量的纳米纤维膜的过滤效率和 压降图。



在 Xin Chen 等[12]研究中, 通过简单的静电纺丝方法开发出具有蜂窝状纹理 和带电的聚砜/聚氨酯(PSU/PU)纳米纤维膜过滤器。检验过滤器对有机和无机 气载污染物的过滤性能。在气体通量 32L/min, 蜂窝状无纺布具有更高的过滤效

率(~99.939%),更好的机械强度(~105.24 N.g-1)和改善的品质因子(~ 0.04 Pa-1)。无机和有机气溶胶的过滤效率通过纳米纤维表面几何形状和聚砜 的固有电荷保留能力得到保证。由于这种纳米纤维过滤器的生产不需要多步骤程 序,并且可以在无针静电纺丝设备上轻松扩展。这种过滤器的生产不涉及昂贵的 原材料或复杂的设备,其在工业和家庭过滤方面具有巨大的应用潜力。图 6、7[12] 为纤维膜的形状示意图及 PSU / PU 纳米纤维无纺布的特性及其对固体颗粒的过 滤性能。



在 Zhiqiang Cheng 等[13]研究中,通过采用静电纺丝成功制备了新型透明纳 米图案窗纱材料。电纺 PA66 透明纳米图案窗纱材料由于其纤维直径小和纳米图 案化的表面,可以是高效透明 PM 过滤器。且力学测试结果表明,PA66 透明纳 米图案膜的力学性能优于 PA66 随机取向膜的力学性能。此外,PA66 透明纳米 图案窗纱对 PM0.3-5 显示出优异的过滤效率,0.3 um 颗粒的过滤效率为 99.99%。 透明的空气过滤器可以用于独立的过滤系统,实现更健康的生活环境。图 8[13] 为纤维的合成示意图。



在 Xiaochao Gao 等[14]研究中,通过静电纺丝制造的纤维空气过滤器已被 证明是 PM2.5 去除的各种策略中的有效方法,基于丝素蛋白用于高性能过滤介 质的环保型膜,已经通过使用水作为溶剂的绿色静电纺丝工艺成功制造。这种纳 米级空气过滤器由于其丰富的官能团和对污染物的良好润湿性而显示出比现有 技术更优越的过滤性能。所得到的丝素蛋白纤维过滤介质能够改善 0.3 至 10mm 范围内的颗粒物质的过滤效率(99.99%),同时降低压降(75Pa),并具有生 物可降解性的优点。预计,绿色制造工艺和可持续材料的使用将为下一代空气过 滤系统铺平道路,该系统展现出强大的过滤性能,优异的生物降解性和成本效益。 图 9[14]为膜的合成过程图,图 10[14]为膜的酶促降解图。



在 Miaomiao Zhu 等[15]研究中, 通过绿色静电纺丝法制备的聚乙烯醇/柠檬酸 (PVA/CA) 电纺纳米纤维膜。开发了一种绿色方法来制造多功能水溶液电纺 空气过滤纳米纤维膜。同时,还将疏水性二氧化硅纳米粒子 (SiO2 纳米粒子) 纳入 PVA-CA 纳米纤维膜中,会在纳米纤维表面产生分层粗糙度并增强过滤效 率。此外,我们通过将 Ag 纳米颗粒 (Ag NPs) 滴入 PVA-CA-SiO2 NPs 空气过 滤介质中来制造抗菌空气过滤膜。重要的是,PVA-CA-SiO2 NPs-Ag NP 纳米纤 维膜看起来非常人性化,通过细胞毒性研究没有毒性。由于 Ag 纳米粒子功能纳 米粒子的进一步纳入使原始 PVA-CA-SiO2 纳米纤维膜具有抗金黄色葡萄球菌和 大肠杆菌的抗菌活性,这种新设计的具有许多优异特性 (例如较高渗透效率,低 压力平衡,抗菌和生物兼容性) 的 PVACA-SiO2 NPs-Ag NPs 纳米纤维膜可能成

为用于抵御污染空气有前景的环保材料,特别是用于个人防护。图 11[15]为纤维膜的合成示意图。



2 纤维膜在液体过滤方面研究

在 Zhiang Hou[16]等研究中,基于内分泌干扰物(EDC),如双酚 A(BPA) 和重金属离子 Cd 2+等有害物质在环境中很常见,对生态系统和人类健康构成严 重威胁的研究背景,通过双极静电纺丝制备了新型双功能纳米纤维膜。这种新型 静电纺丝纤维膜与传统纳米纤维相比有很大差异。由于介孔二氧化硅基纳米纤维

(CS / PVA)和螯合纤维(APAN)的氨基基团的中孔结构,可以构建具有中孔和官能团的双功能纳米纤维膜(APAN / CS / PVA-NM),它可以同时或有顺地去除 BPA和 Cd 2+。同时,由于双极性射流使静电纺 CS / PVA和 APAN 纤维具有相反的电荷,CS / PVA和 APAN 纤维可以很好地相互缠绕以形成具有高机械强度和抗应力的纤维膜。因此,APAN / CS / PVA-NM 可用作有效过滤 BPA和 Cd2+的膜。图 12[16]为纤维的合成图。



在 Zhengyang Li[17]等研究中,通过静电纺丝技术制备了新型壳聚糖/ PMMA 复合纳米纤维膜。壳聚糖与 PMMA 之间形成氢键增强了复合纳米纤维膜 的机械强度和耐酸性。Cr (VI) 在复合纳米纤维膜上的静态吸附遵循 Langmuir 模型和伪二次动力学模型。膜压缩后复合纳米纤维膜的孔隙率为 55.5%,这大大 增加了过滤吸附膜与 Cr (VI) 溶液在过滤过程中的接触时间。Cr (VI) 通过过滤 的吸附能力远高于静态吸附,其中在 pH3.0 的溶液中获得最大值 92.5mg·g-1。 即使使用 pH 2.0 的溶液,复合纳米纤维膜也可以再生和重复使用三次,而吸附 能力没有显着的损失。XPS 结果表明氨基在 Cr (VI) 吸附过程中起着重要作用。 由于壳聚糖和聚甲基丙烯酸甲酯的低成本,简单的制备方法和优异的吸附能力, 壳聚糖/聚甲基丙烯酸甲酯复合纳米纤维膜有望成为滤除有毒金属离子的滤纸。 图 13[17]为壳聚糖/ PMMA 纤维膜的过滤吸附性能图。



图 13. (a) L929 细胞与 PAN1-SiO2-Ag NPs 一起培养。(b) 将 L929 细胞与 PAN2-SiO2-Ag NPs 一起培养。(C) 将 L929 细胞与通过绿色静电纺丝制造的交联 PVA-PAASiO2-Ag NPs 一起培养。(d) 用任何膜培养 L929 细胞。(蓝色部分是被台盼蓝染色的死 L929 细胞)。

在 Shaohua Jiang 等[18]研究中,在存在充分饱和的氨水的情况下避免使用 DMF 等有害溶剂,通过 PAA 水溶液的静电纺丝聚酰亚胺(PI)前体。氨的存在 导致盐形成,其固有地增加了溶液的电导率。为了实现稳定的静电纺丝过程,电 导率必须与溶液的粘度保持相对平衡。尽管如此,为了提供足够的粘弹性,需要 少量的水溶性聚合物。从水溶液中获得的 PAA-盐纤维可以通过热诱导的酰亚胺 化转化为遵循标准的 PI 纳米纤维。与通过 DMF 溶液静电纺丝获得的 PI 纳米纤 维非织造织物相比,所得到的 PI 纳米纤维非织造织物显示出稍低的机械性能。

使用通过水溶液获得的 PI 纳米纤维非织造材料的过滤测试显示出与从 DMF 溶液获得的 PI 纳米纤维非织造材料相当的性能。100℃以上的高温液体过滤实验表明,通过水溶液获得的 PI 纳米纤维非织造材料的热机械稳定性足以实现定量过滤氧化铁微粒,这可能对发动机中的油过滤具有未来的兴趣。总之,"绿色"静电纺丝现在也可应用于聚酰亚胺等高性能聚合物,这对静电纺丝其他高性能聚合物体系具有先导作用。

3 总结与展望

静电纺丝技术制得的纳米纤维膜由于其较大表面积,多功能性和可调节的孔 隙率,作为过滤材料在气、液过滤方面有广阔的应用空间。纺丝过程中通过对溶 液温度、收集时间和喷板间距等参数的设置,能够控制纳米纤维的孔径、直径和 形状等,进而在过滤领域对不同的目标物设置不同的参数,使过滤效率达到最优 值。静电纺丝技术可以制得具有较高机械性能的特殊结构纤维膜,且制备的绿色 环保纤维膜,具有优异的生物降解性,无毒性。

空气过滤器、饮用水过滤器等使用一段时间后须更换失效滤芯。但在现有研 究中只注重一次性试验研究而很少关注过滤纤维的持续和反复使用,那么研究具 有可持续过滤性、反复使用性、自清洁性的静电纺丝技术具有广大前景。

参考文献

- [1]Kong Shaofei, Yan Qin,Zheng Huang,Liu Haibiao, Wang Wei,Zheng Shurui, Yang Guowei, Zheng Mingming,Wu Jian,Qi Shihua, Shen Guofeng, Tang Lili, Yin Yan, Zhao Tianliang, Yu Huan,Liu Dantong, Zhao Delong, Zhang Tao, Ruan Jujun, Huang Mingzhi. Substantial reductions in ambient PAHs pollution and lives saved as a co-benefit of effective long-term PM2.5 pollution controls.[J]. Environment international, 2018, 114.
- [2]M. Zavala,H. Barrera,J. Morante,L.T. Molina. Analysis of model-based PM2.5 emission factors for on-road mobile sources in Mexico[J].

Atmósfera,2013,26(1).

- [3]Kadam, Vinod V.; Wang, Lijing; Padhye, Rajiv.Electrospun Nanofibers Membranes for Effective Air Filtration[J].JOURNAL OF INDUSTRIAL TEXTILES.2018,47(8).
- [4]Peng Li,Chunya Wang,Yingying Zhang,Fei Wei. Air Filtration in the Free Molecular Flow Regime: A Review of High-Efficiency Particulate Air Filters Based on Carbon Nanotubes[J]. Small,2014,10(22).
- [5] Guilong Yan, Haitao Niu, Xueting Zhao, Hao Shao, Hongxia Wang, Hua Zhou, and Tong Lin.Improving Nanofiber Production and

ApplicationPerformanceby Electrospinning atElevatedTemperatures[J].Industrial&Engineering Chemistry Research, 2017,10(56).

- [6]J.Li, F.Gao, L.Q.Liu, Z.Zhang.Needleless electro-spun nanofibers used for filtration of small particles[J].eXPRESS Polymer Letters ,2013 No.8(683–689).
- [7]Macromolecular Research; Reports on Macromolecular Research from University of Bayreuth Provide New Insights (Wet-Laid Meets Electrospinning: Nonwovens for Filtration Applications from Short Electrospun Polymer Nanofiber Dispersions)[J]. Science Letter,2016.
- [8]Shichao Zhang,Hui Liu,Jianyong Yu,Wenjing Luo ,Bin Ding.Microwave structured polyamide-6 nanofiber/net membrane with embedded poly(m-phenylene isophthalamide) staple fibers for effective ultrafine particle filtration[J].JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A.2016,4(16).
- [9]Jing Li, Danzhen Zhang, Tingting Yang , Shen Yang , Xudong Yang, Hongwei Zhu.Nanofibrous membrane of graphene oxide-in-polyacrylonitrile composite with low filtration resistance for the effective capture of PM 2.5[J].JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE.2018, 551(85-92).
- [10]Jinshan Cao,Zhiqiang Cheng, Lijuan Kang, Yingying Zhang, Xiaodong Zhao, Shengzhe Zhao, Bo Gao.Novel anti-fouling polyethersulfone/polyamide 66 membrane for filtration preparation air by electrospinning[J].2017,12(16).
- [11]Kai Zhang,Zongjie Li,Weimin Kang,Nanping Deng,Jing Yan,Jingge Ju,Yong Liu,Bowen Cheng. Preparation and characterization of tree-like cellulose nanofiber membranes via the electrospinning method[J]. Carbohydrate Polymers,2017.
- [12]Xin Chen,Yang Xu,Meimei Liang, Qinfei Ke,Yuanyuan Fang,He Xu,Xiangyu Jin,Chen Huang.Honeycomb-like

polysulphone/polyurethane nanofiber filter for the removal of organic/inorganic species from air streams[J].Journal of Hazardous Materials.2018,347.

- [13]Zhiqiang Cheng,Jinshan Cao,Lijuan Kang,Yunqing Luo,Tingting Li,Wencong Liu. Novel transparent nano-pattern window screen for effective air filtration by electrospinning[J]. Materials Letters.2018,221.
- [14]Xiaochao Gao, Jing Gou, Ling Zhang,Shasha Duan and Chunzhong Li.A silk fibroin based green nano-filter for air filtration[J].RSC ADVANCES.2018,15.
- [15]Miaomiao Zhu,Dawei Hua,Ming Zhong,Lingfeng Zhang,Fang Wang,Buhong Gao,Ranhua Xiong,Chaobo Huang. Antibacterial and Effective Air Filtration Membranes by "Green" Electrospinning and Citric Acid Crosslinking[J]. Colloid and Interface Science Communications,2018,23.
- [16]Zhiang Hou,Zhibin Wen,Dadao Wang,Jinnan Wang, Corvini Philippe François-Xavier, Thomas Wintgens. Bipolar jet electrospinning bi-functional nanofibrous membrane for simultaneous and sequential filtration of Cd2+ and BPA from water: Competition and effect[J]. Chemical Engineering synergistic Journal,2018,332.
- [17]Zhengyang Li,Tingting Li,Libao An,Pengfei Fu,Cangjian Gao,Zhiming Zhang. Highly efficient chromium(VI) adsorption with nanofibrous filter paper prepared through electrospinning chitosan/polymethylmethacrylate composite[J]. Carbohydrate Polymers,2016,137.
- [18]Shaohua Jiang, Haoqing Hou, Seema Agarwal, and Andreas Greiner.Polyimide Nanofibers by "Green"Electrospinning via Aqueous Solution for Filtration Applications[J].ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING.2016,4(9).

期刊征稿

《静电纺丝进展》是一本专业的囊括电纺行业前沿、会议、资讯、数据等全 方位的电子杂志。从杂志开办到现在得到了广大读者的一致好评,同时也得到了 老师和同学们的大力支持和鼓励。

为了更加丰富杂志内容,促进交流学习,《静电纺丝进展》现向老师和同学 们公开征集稿件,希望有志的老师同学踊跃投稿,为我们的《静电纺丝进展》注 入新鲜的血液,稿件一经采用,我们将给予您相应的稿酬,期待各位的来稿。

投稿须知:

1.资料可靠 , 数据准确 , 具有理论性 、科学性 、实用性

 2. 文稿内容格式包括论文题目、作者姓名、作者单位、摘要、关键词、正文、 参考文献、作者简介等。文章篇幅不限。

3.投递方式来稿请将文章发送至 journal@espun.com ,以附件形式发送并请注 明文章投稿 。稿件中请注明所属单位 、姓名 、联系电话 ,以便本刊编辑联 系相关事宜 。同时也可扫描下方二维码,关注公众号"电纺进展"进行投稿。

4.本刊网址 http://www.espun.cn



关注"电纺进展"公众号



扫码进入易丝帮网站