

静电纺纳米纤维空气过滤材料研究进展

张丽, 蒙冉菊*, 高慧英, 朱小凤, 汤子舟, 陈建

(嘉兴职业技术学院 纺织与艺术设计分院, 浙江 嘉兴 314036)

摘要:分析了静电纺纳米纤维空气过滤材料的过滤机理, 综述了该纤维用作空气过滤材料的研究现状, 并展望了其发展前景。

关键词:静电纺; 纳米纤维; 空气过滤

中图分类号: TS102.5

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2016)06-0018-05

近年来随着我国雾霾天气的增加, 大气污染特别是大气中悬浮颗粒物的增加, 破坏了生态平衡, 威胁人们的健康, 影响着企业的生产。研究表明空气中直径范围为 $0.001 \sim 100 \mu\text{m}$ 的尘埃粒会持续地悬浮在空气中很长的时间, 小于 $10 \mu\text{m}$ 的粉尘颗粒能被人体吸入, 其中大于 $5 \mu\text{m}$ 的粉尘颗粒会从人的鼻腔或咽喉到呼吸通道, 被器官中的纤毛和分泌液粘住, 通过咳嗽、喷嚏等保护性反应而排出, 小于 $5 \mu\text{m}$ 的尘埃颗粒则可渗入人的内脏, 加重人体的呼吸系统疾病和老年脑血管病患者的症状, 引发心力衰竭和中风等疾病^[1]。颗粒、粉尘混入工业原料、机电产品、精密仪器等会降低工业产品的质量, 减少精密仪器、高端设备的寿命^[2]。因此空气中颗粒物总量的控制特别是 PM2.5 的治理已成为环境领域研究的热点问题。空气过滤就是捕抓、分离悬浮在空气中细微颗粒的一种方法。纤维空气过滤材料是由许多排列复杂的纤维搭建而成, 传统的纤维空气过滤材料的孔径较大, 即使是过滤性较好的非织造布过滤材料的孔径在十至几十微米, 过滤细小颗粒的效果并不良好。静电纺丝技术是一个制备纳米级别聚合物纤维的简便、高效的方法。通过静电纺丝技术可以获得直径为纳米级的多种不同聚合物纳米纤维^[3], 对空气中直径为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 的悬浮微粒有极高的过滤效果, 几乎 100% 截留^[4]。静电纺技术将是制作高效空气过滤材料的发展方向。

1 静电纺纳米纤维过滤机理

纤维过滤器的过滤系统中, 纤维是阻截颗粒的主要障碍物, 除了本身把颗粒阻挡在外, 还可以把前期捕

捉住的颗粒阻拦后流入的颗粒, 纤维表面的颗粒以“树枝状结构”堆积在一起, 纤维是“干”, 颗粒是“枝”^[5]。单位面积内的纤维根数越多, 纤维间孔隙就越小, 容纳的颗粒相应增多, 过滤效率就越高, 且由颗粒形成的枝状结构就越坚固, 颗粒被吹散而引起的二次污染的机率就变低, 其示意图如图 1 所示^[6]。纤维阻碍气流通过的能力为过滤材料对气流的阻力。过滤效果相同的两块材料, 纤维粗的过滤阻力大, 纤维细的过滤阻力小。静电纺纳米纤维具备直径小、孔径细、比表面积大、吸附性高等优点, 非常适合应用于空气过滤材料。

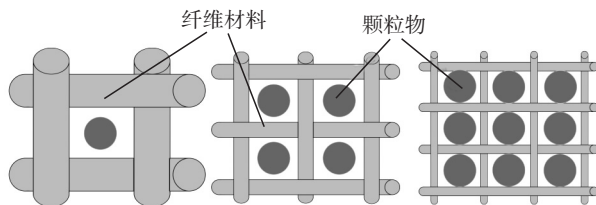


图 1 过滤效率与纤维直径的关系

纳米纤维空气过滤的过程主要是稳定的过滤过程, 纳米纤维过滤材料的过滤机理如图 2 所示。主要的过滤捕集微粒作用有以下几种^[7]:

(1) 拦截效应 当空气中的颗粒通过过滤材料接触到排列错综复杂的纤维表面时, 由于范德华力的作用使颗粒粘附在过滤材料上。

(2) 惯性沉积 气流通过交错排列的空气滤料纤维时, 受到纤维的障碍发生转折, 由于惯性, 空气中的颗粒脱离气流碰撞到纤维表面并沉积下来。惯性力随着颗粒直径的增大而变大, 因此颗粒直径越大越容易被滤料纤维阻碍, 滤料的过滤效果就越高。

(3) 扩散效应 微小颗粒与气体分子碰撞而产生无规则的布朗运动, 随机地与滤料纤维发生碰撞而被纤维吸附。颗粒直径越小布朗运动越强烈, 碰撞到滤料纤维的机率就越多, 过滤效果也越好。

收稿日期: 2016-04-02

作者简介: 张丽 (1995-), 女, 大专在读, 研究方向: 静电纺和纳米纤维。

* 通信作者: 蒙冉菊, 女, 讲师, 研究方向: 纺织材料与技术, E-mail: 33452145@qq.com。

(4)重力沉积 一些较重的颗粒通过滤料纤维时,在重力作用下颗粒脱离气体流动方向而沉降下来。一般情况下,对于直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 及以下的颗粒,重力沉积作用可以忽略。

(5)静电吸附 颗粒由于静电作用脱离气体流动方向而沉降下来,或是紧紧地吸附在过滤材料的纤维表面上。因此,在不增加过滤阻力的情况下,静电吸附作用可以有效地增强过滤材料的过滤效果^[8]。

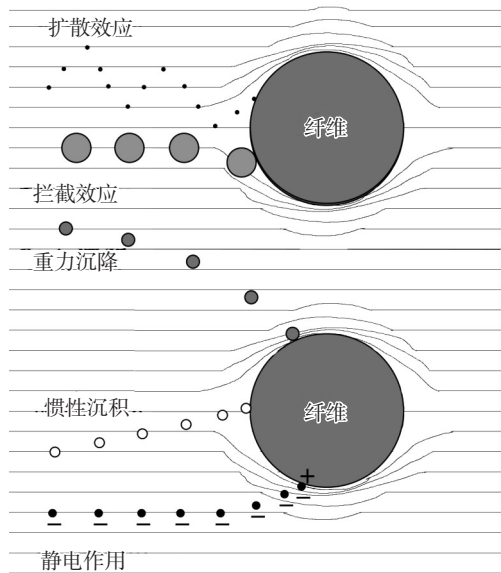


图2 纤维的过滤机理

由于纤维滤料对颗粒的捕集是以上几种机理共同作用的结果,总的过滤效果是以上几种作用的叠加。从原理上可算出在每一种捕捉机理下单纤维的捕捉效率,但是总捕捉效率并不是各捕集效率的简单相加,各种捕集机理之间存在着相互作用^[9-10]。

2 纳米纤维空气过滤材料的现状

通过静电纺丝技术可将高聚物的溶液在电压的作用下连续喷出直径为纳米级的纤维,使其具有超细的孔径,超高比表面积、孔隙率和表面吸附性,细微颗粒极易被纤维阻挡和吸附,在同等压力下较传统滤料有更好的过滤性能。且纳米纤维的直径非常细小,气体在纳米纤维上流过时所产生的阻力会减小。由于静电纺纳米纤维这些独特的特性,受到许多研究者的重视。

2.1 纳米纤维空气过滤毡

Ahn^[11]用聚酰胺 PA6 制备了直径 $80\sim 200\ \text{nm}$ 静电纺纳米纤维毡,并与高效空气过滤毡(HEPA)进行过滤粒径为 $300\ \text{nm}$ 的微粒的效果对比,发现 PA6 纳米纤维毡的过滤效率微高于 HEPA,达到了

99.993%。Gopal 等^[12]用静电纺丝制备最大孔径为 $4.6\ \mu\text{m}$ 聚砜(PS)纳米纤维膜,对直径为 $7\sim 10\ \mu\text{m}$ 的颗粒过滤效果高达 99%,且不会产生污染,而对 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的颗粒过滤时会污染纳米纤维膜。Wang^[13]制备了平均直径 $500\ \text{nm}$ 的聚乙烯醇(PVA)纳米纤维毡,并与平均直径为 $200\ \text{nm}$ 的聚氧乙烯(PEO)纳米纤维毡进行了过滤效果的实验,结果显示,其过滤效果比传统空气过滤介质要好。PVA 纳米纤维毡孔径在 $0.5\sim 8\ \mu\text{m}$,比 PEO 纳米纤维毡的孔径($1\sim 10\ \mu\text{m}$)小,渗透性较弱。Yun^[14]纺制了 5 个直径 $270\ \text{nm}$ 、体积分数相近、厚度不一的和 1 个直径为 $400\ \text{nm}$ 的聚丙烯腈(PAN)静电纺纳米纤维毡,并用这 6 个样与聚烯烃 HEPA 毡、玻璃纤维超高效过滤(ULPA)毡进行过滤性能比较。结果显示,PAN 纤维毡的厚度越小微粒渗透性就越好,质量小的静电纺纤维毡的纳米微粒渗透性与聚烯烃 HEPA 毡、玻璃纤维 ULPA 毡相同。Nakata^[15]制备了 13 种聚醚砜(PES)纳米纤维毡,当滤料的孔径大于 $3\ \mu\text{m}$ 时,过滤效率和压力降都快速下降;不同试样的过滤效率可分别满足 ULPA 和 HEPA 的标准。王伟媛^[16]用聚酯(PET)溶液制备具有 90% 以上孔隙率的纳米过滤膜,过滤膜孔隙率会随着纤维膜厚度、纤维直径的增大而稍有增多;过滤效果随着纤维膜厚度的增大、纤维直径的减小而提高,对微米级煤粉的过滤效果好。

2.2 纳米纤维复合过滤材料

静电纺纳米纤维毡具有高效的过滤性能,但纳米纤维非常脆且强度低,耐久性极差,极容易损害,纳米纤维毡难以单独使用。因此,为了能够将纳米纤维应用到空气过滤中,把纳米纤维与其他强度较高的纤维材料复合从而增加其机械强度。许多研究者发现静电纺纳米纤维毡与其他纤维材料复合时不但可提高过滤材料的机械性能,且其过滤效果也得到一定的提高。

Timothy Grafe 等^[17]介绍了以涤纶、玻璃、尼龙和纤维素纤维作为基布的静电纺纳米纤维复合过滤材料的研究,其效果如图 3 所示,a 显示的是静电纺 PA6 纺在纺黏基布上的横截面图,b 显示的是静电纺聚乳酸(PLA)纺在纺黏 PLA 非织造布上的形貌。

刘亚^[18]制备熔喷-静电纺复合 PLA 非织造布,研究表明纤维直径逐渐变细,熔喷-静电纺复合聚乳酸非织造布的过滤效率增大,透气性能下降。康卫民等^[19]通过把直径为 $80\sim 500\ \text{nm}$ 的聚己二酸己二醇酯(PEGA)纳米纤维与驻极体熔喷非织造布复合在

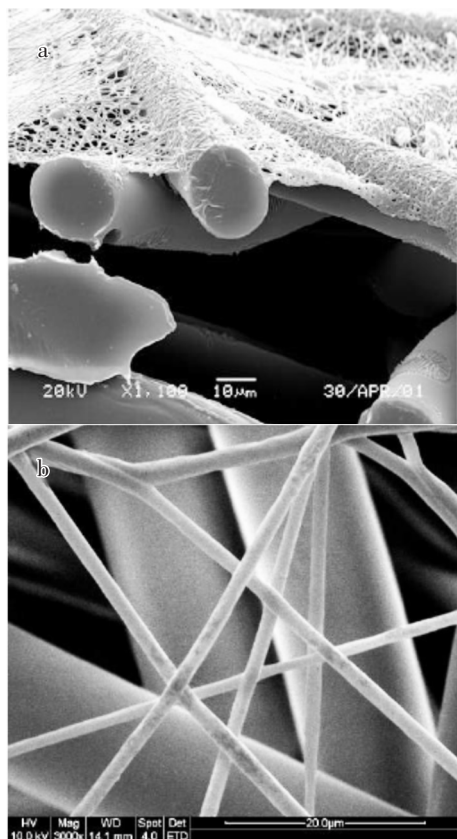


图3 纳米纤维网在纺粘非织造布上的效果

一起制作成过滤材料,该材料对粒径为 $0.3 \mu\text{m}$ 粉尘颗粒过滤效果达到 99.9%。Heikkilä^[20] 研究了不同链结构的 PA 的纤维形态和可纺性, 以及其不同面密度的空气过滤性能, 实验表明面密度最小的纳米纤维覆盖也有利于提升基布的过滤性能, 并随着面密度的增加对 160 nm 微粒过滤效果也不断的提高, 当面密度超过 0.5 g/m^2 时, 面密度增加不再提升过滤效果, 而压力却降急剧加大。高晓艳等^[21] 也采用了静电纺丝技术制备在 3 种不同基布上纺制 PA6 纳米复合材料, 并研究了纳米纤维层含量、孔隙结构及其与基布之间的关系。研究发现静电纺丝时间的增加, 粘在基布上的纳米纤维也增多, 复合材料中平均空隙面积、孔隙率和透气率则下降。Li^[22] 把直径小于 500 nm 的 PA6 纳米纤维纺在传统空气过滤材料上, 分析了不同密度纳米纤维层其复合材料的过滤性能, 研究表明纳米纤维层密度的增加和尼龙 6 纳米纤维直径的减少都有利于提高过滤效果。

Qin 等^[23] 将 PVA 纺在熔喷及纺粘非织造布上, PVA 纤维的平均直径是 200 nm , 熔喷非织造布和纺粘非织造布的直径分别为 $4 \mu\text{m}$ 和 $13 \mu\text{m}$, 纳米纤维膜

和纺粘非织造布的平均孔径分别为 $0.74 \mu\text{m}$ 和 $41.99 \mu\text{m}$ 。另外, 纳米纤维和基布纤维直径的分散系数分别为 35% 和 55%。由此可见, 纳米纤维直径分散系数小于基布的分散系数, 说明纳米纤维膜的过滤性能卓越。Desai^[24] 制备了壳聚糖/PEO(90/10) 纳米复合纤维毡, 且测试了直径范围在 $65 \sim 115 \text{ nm}$ 、面密度为 1 g/m^2 的纤维毡的过滤效果, 结果显示纤维直径的增加, 过滤效果变弱, 得出最大孔径和气体渗透性增加导致过滤效果变差的结论。

Leung 等^[25] 同样采用静电纺丝技术把直径为 $50 \sim 480 \text{ nm}$ 的 PEO 纳米纤维纺在微米级纤维的基布上, 发现能够通过纤维毡的颗粒最大粒径(MPPS)随纳米纤维沉积密度的增加而减小, 过滤效率随风速的增加而减小, 且对于越小的颗粒, 减小的越剧烈, 纳米纤维层厚度对 MPPS 的影响不及纳米纤维沉积密度显著。最终得出以下结论: 通过折叠的方法减小纤维密度从而达到降低压力降的目的, 也可以认为一个多层的纳米纤维过滤器和单层纳米纤维过滤器拥有相同压力降, 但对亚微米级的气溶胶的捕获能力多层次的要高的多。

Patanai 等^[26] 制备了中间层为纳米纤维, 上下层为非织造基布的三层复合纤维过滤材料, 并测试了纳米纤维层的耐用性。实验证明, 在循环的压缩空气的压力下, 双层复合纳米过滤材料中的纳米纤维层孔径变大, 过滤效果变弱, 压力降也发生了改变; 而三层纤维复合过滤材料的孔径、过滤效率、压力降基本不变, 说明了三层复合介质中纳米纤维层的结构保持完好, 具有优良的持久性和耐用性。

Zhang 等^[27] 分析了单层纳米纤维和多层纳米纤维复合材料的过滤性能, 制备了一个中间层为电纺 PAN 纳米纤维的三明治结构的复合过滤材料, 在电纺时间相等的前提下, 比较了单层纳米纤维和三明治结构中纳米纤维的压力降和过滤品质因数。实验表明, 由于三明治结构的纳米纤维过滤材料的压力降没有升高, 因此在相同厚度下三明治结构的要比单层结构的过滤品质因数要高的多。

周明^[28] 制备 PAN 和醋酸纤维素(CA)复合纳米纤维并负载在非织造基布上, 对 $5.0 \mu\text{m}$ 粒子的过滤效率达到了 99.65%, 对 $2.0 \mu\text{m}$ 粒子的过滤效率达到了 98.98%。

2.3 功能性纳米纤维过滤材料

空气过滤材料在应用的过程中容易受到许多漂浮

在空气中的微生物的污染。当微生物随灰尘颗粒吸附在过滤材料上且生存繁殖,不仅会降低过滤材料的使用寿命,还会严重影响过滤材料的过滤效果。过滤材料上经常出现的微生物有葡萄糖状球菌、沙雷氏菌属、克雷伯氏菌属、枝孢菌属和曲霉菌等^[29]。为这个问题,已经有研究者尝试将含有抗菌基团的聚合物溶液,通过静电纺丝的方法制备出具有抗菌性能的纳米纤维过滤材料,并利用纤维直径小、孔径小、比表面积大等特点来改善抗菌性能。

Kim等^[30]在聚碳酸酯(PC)溶液中加入苜三乙基氯化铵成功地纺制出具有抗菌性能的聚碳酸酯(PC)纳米纤维,并进行了抗菌性能测试和过滤性能测试,发现抗菌性能高达99.9%,过滤性能也优于传统的HEPA材料相。

Tan等^[31]将二甲基乙内酰胺衍生物加入PA6纺丝液中,成功纺制了直径为100~500 nm的纳米纤维膜,并对革兰氏阴性和阳性菌进场抗菌测试,40 min后发现细菌被全部杀死,纳米纤维膜的抗菌性能随着二甲基乙内酰胺衍生物含量的增加而提高,而其力学性质和过滤效率基本不会受到影响。

姚春梅^[32]在PLA纺丝液中加入不同质量的硝酸银进行静电纺丝,并将制得的纤维通过紫外光照作用将AgNO₃还原成Ag,所制备PLA/Ag复合纳米纤维对0.3 μm以上的粒子过滤效率达到了99%以上,且过滤阻力较低,抗菌性能好,可以达到99%以上。

3 结语

与传统纤维相比,静电纺纳米纤维具有纤维直径小、孔径小、孔隙率高、比表面积大等优点,在空气过滤方面具有很好的应用价值,已经引起许多研究者的关注。通过静电纺纳米纤维空气过滤机理的分析,静电纺纳米纤维在过滤空气颗粒的过程中,在直接拦截效应和惯性冲击效应上更有优势,有利于提高过滤效率。但静电纺丝纳米纤维存在结构排列无序、强度不够等问题,今后仍需在这一方法做进一步的研究,提高静电纺丝纳米纤维的强度。其次,过滤材料在不同环境中的应用,对过滤材料的功能性需求越来越多,随着功能性静电纺纳米纤维的进一步研究和开发,其发展和应用将会在未来有极大的空间。

参考文献:

[1] 殷挺凯.雾霾灾害的成因分析机防治措施[J].经济研究导

刊,2013,(13):259-260.

- [2] 孙俊科,李彦,姜秀溪,等.高效环保过滤材料的开发研制[J].非织造布,2005,13(2):45-46.
- [3] 梁斌,王建强,潘凯,等.静电纺丝纳米纤维在膜分离中的研究进展[J].高分子通报,2013,(4):99-108.
- [4] Nandana B, Subhas C K. Electrospinning. a fascinating fiber fabrication technique [J]. *Biotechnology Advances*, 2010,28(3):325-347.
- [5] Daniel E Rosner, Pushkar Tandon, A G Konstandopoulos. Local size distribution of particles deposited by inertial impaction on cylindrical target in dust-laden streams [J]. *Journal of Aerosol Science*,1995,26(8):1 257-1 279.
- [6] 覃小红,王善元.静电纺纳米纤维的过滤机理及性能[J].东华大学学报(自然科学版),2007,33(1):52-56.
- [7] 克莱德·奥尔.过滤理论与实践[M].邵启祥,译.北京:国防工业出版社,1982.1-86.
- [8] Hoflinger W. Fundamentals of the compression behavior of dust filter cakes [J]. *Advance in Aerosol Filtration*, 1997,(18):349-360.
- [9] 高晓艳,潘志娟.用作过滤材料的静电纺纳米纤维的研究现状[J].产业用纺织品,2008,(3):6-11.
- [10] 高晓艳.静电纺纤维/非织造布复合过滤材料的结构性能与模拟[D].苏州:苏州大学,2009.
- [11] Ahn Y C, Park S K, Kim G T, *et al.* Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers [J]. *Curr Appl Phys*,2006,6(6):1 030-1 035.
- [12] Gopal R, Kaur S, Feng C Y, *et al.* Electrospun nanofibrous polysulfone membranes as pre-filters: particulate removal [J]. *Journal of Membrane Science*,2007,289(1-2):210-219.
- [13] Wang Han, Zheng Gaofeng, Sun Daoheng. Electrospun nanofibrous membrane for air filtration [A]. *Proceedings of the 7th IEEE International Conference on Nanotechnology [C]*. Hong Kong,2007.1 244-1 247.
- [14] Yun K M, Hogan C J, Matsubayashi Y, *et al.* Nanoparticle filtration by electrospun polymer fibers [J]. *Chemical Engineering Science*,2007,62(17):4 751-4 759.
- [15] Nakata K, Kim S H, Ohkoahi Y, *et al.* Electrospinning of poly(ether sulfone) and evaluation of the filtration efficiency [J]. *Sen I Gakkaishi*,2007,63(12):307-312.
- [16] 王伟媛.过滤用电纺丝基纳米材料的制备及其性能研究 [D].北京:北京服装学院,2009.
- [17] Grafe T, Graham K. Polymeric nanofibers and nanofiber webs: a new class of nonwovens [J]. *NTC*,2002.
- [18] 刘亚,程博闻,韦媛辉.纳米银 PP 抗菌纺粘布的开发 [J]. *纺织学报*,2007,(2):78-80.
- [19] 康卫民,程博闻,庄旭品.静电纺纳米级纤维复合膜及其