

文章编号: 1671-0444(2018)06-0851-08

低阻化静电纺 PAN/TiO₂ 梯度 复合纳米纤维膜的制备

杨雨琼, 高涵超, 陈 薇, 覃小红, 张弘楠

(东华大学 纺织学院, 上海 201620)

摘要: 采用两步法制备低阻化静电纺聚丙烯腈/二氧化钛(PAN/TiO₂)梯度复合纳米纤维膜: 先制备 10% PAN-DMF (N,N-二甲基甲酰胺)-1.5% TiO₂ (简称 10% PAN/TiO₂) 静电纺纳米纤维膜; 再制备 10% PAN/TiO₂ 纤维膜与 14% PAN-DMF-1.5% TiO₂ (简称 14% PAN/TiO₂) 的不同质量配比组合的梯度复合纳米纤维膜。利用扫描电子显微镜、比表面积分析仪、自动滤料测试仪等仪器进行纳米纤维膜的测试表征。研究结果表明, 当 10% PAN/TiO₂ 与 14% PAN/TiO₂ 质量配比为 1:2 时, 梯度复合纳米纤维膜的过滤阻力降低为 110 Pa, 过滤效率为 95.68%, 影响因子达到 0.028 56 Pa⁻¹, 且复合纳米纤维膜的断裂强度明显增加, 最高达到 (1.002±0.236) MPa。

关键词: 静电纺; 纳米纤维膜; 二氧化钛; 比表面积; 梯度结构; 过滤性能

中图分类号: TQ 342.69

文献标志码: A

Preparation of Gradient Composite Nanofiber Membranes of PAN/TiO₂ under Lower-Resistance by Electrospinning

YANG Yuqiong, GAO Hanchao, CHEN Wei, QIN Xiaohong, ZHANG Hongnan

(College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Polyacrylonitrile/titanium dioxide(PAN/TiO₂) composite nanofiber membranes were prepared by two-step method. PAN/TiO₂ nanofiber membranes were prepared firstly by electrospinning with the mass fraction of 10% PAN-DMF(dimethylformamide) and 1.5% TiO₂ which was called 10% PAN/TiO₂. On the basis of 1.5% TiO₂, the 10% PAN/TiO₂ were composited to 14% PAN-DMF-DMF-1.5% TiO₂ which was called 14% PAN/TiO₂ by electrospinning under different blend ratios. The properties of composite nanofiber membranes were investigated by scanning electron microscopy, specific surface area analyzer and automatic filter material tester, etc. It was obtained that when the blend ratios was 1:2, the quality factor of composite nanofiber membrane was up to 0.028 56 Pa⁻¹. The pressure drop was decreased to 110 Pa while the filtration efficiency was 95.68%. The tensile strength of the composite nanofiber membranes could reach (1.002±0.236) MPa.

Key words: electrospinning; nanofiber membrane; titanium dioxide; specific surface area; gradient structure; filtration

收稿日期: 2017-06-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11172064); 长江学者(青年学者)计划资助项目(51373033); 教育部重点支持资助项目(113027A); 上海市科委“扬帆计划”资助项目(14Y1405100)

作者简介: 杨雨琼(1993—), 女, 天津人, 硕士研究生, 研究方向为静电纺丝, E-mail: yangyuqiongmb@163.com

覃小红(联系人), 女, 教授, E-mail: xhqin@dhu.edu.cn

PM_{2.5} 是近几年来人们非常受关注的话题^[1], 防 PM_{2.5} 口罩和空气净化器等空气过滤产品也慢慢受到大多数人的关注。目前市场上大部分滤材基本只能过滤微米级颗粒, 其纳米以及亚微米级颗粒的过滤能力有限。而静电纺丝纳米纤维^[2-3] 的直径处于亚微米与纳米级别之间, 因此具有较大的表面积、较高的孔隙率和较小的孔径, 对不同类型的颗粒物均有非常好的过滤效果。但传统的单针头静电纺丝装置存在明显的问题, 首先是其所制备纳米纤维的量非常少(大约只有 0.1~1.0 g/h), 而且针头直径较小使得溶液容易堵塞, 所以利用此技术实现规模化制备纳米纤维是比较困难的。为了解决产量这一问题, 越来越多的研究者开始关注无针式静电纺丝装置的设计与研究^[4-7], 但制备的纳米纤维直径分布较大、细度均匀性较差。东华大学覃小红课题组设计了一种伞状无针式静电纺丝喷头^[8], 其优势在于极大地提高纳米纤维产量的同时, 可以使得纤维直径小且分布集中均匀, 可实现纳米纤维批量化和优质化制备。

静电纺丝制备空气过滤材料也存在一些问题, 例如: 过滤效率较高意味着过滤阻力较大, 易导致材料的佩戴舒适度不佳。因此, 在增强过滤效率、强度的同时优化过滤阻力显得尤为重要, 国内外主要采用以下两种方法: 一是驻极法^[9], 二是结构调控法(加入粒子法^[10] 或者复合膜方式^[11] 等)。驻极法的原理是: 静电纺丝是在高压条件下进行的, 在静电纺丝之前, 将性能良好的无机驻极体或者有机驻极体加入纺丝溶液中, 使纤维膜的表面电荷变多, 表面电势增大, 从而增强静电效应, 提升过滤效果。但驻极法制备滤芯最大的缺点是一段时期后静电作用出现衰减^[12-13], 导致过滤效率下降。加入粒子法可通过二氧化钛(TiO₂) 粒子^[14-16] 或银粒子^[17] 的引入, 但加入无机粒子的劣势在于纳米纤维膜力学性能的减弱。Wan 等^[18] 曾制备聚砜-TiO₂ 混纺静电纤维膜, 通过添加 TiO₂ 颗粒实现纤维比表面积和纤维膜表面粗糙度的增大, 从而保证在过滤效率增加的基础上优化过滤阻力至 45.3 Pa, 由此实现纳米级高效低阻纤维膜的制备。复合膜方式则包括层层纺^[19]、静电纺-非织造复合膜^[20-22] 与静电纺-织物复合膜^[23], 复合纳米纤维膜的优势在于在降低过滤阻力的前提下, 一定程度上可以提高纳米纤维膜的力学性能, 因此采用复合膜方式能最大限度地实现纤维膜低阻化并且使其保持较好的强度。

聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN) 作为静电纺

的常用原料, 制得的纳米级纤维具有纤维较均匀且孔隙率较高的优点, 因而适合过滤材料的制备^[24]。本文采用两步法制备低阻化的静电纺丝纳米纤维膜。第一步采用单因素试验法, 探究 TiO₂ 浓度对于 PAN/TiO₂ 纤维膜的形貌结构、力学性能和过滤性能的影响; 第二步采用梯度结构, 探究 10% PAN-DMF(N, N-二甲基甲酰胺)-1.5% TiO₂ (简称为 10% PAN/TiO₂) 纤维膜与 14% PAN-DMF-1.5% TiO₂ (简称为 14% PAN/TiO₂) 纤维膜不同质量配比组合的复合纤维膜, 构建一种多层次的纳米梯度结构 PAN/TiO₂ 纤维膜。PAN/TiO₂ 梯度复合纳米纤维膜过滤原理如图 1 所示, 采用粗纤维与细纤维梯度设置的方式, 最终实现微纳米纤维空气过滤材料的批量化制备。

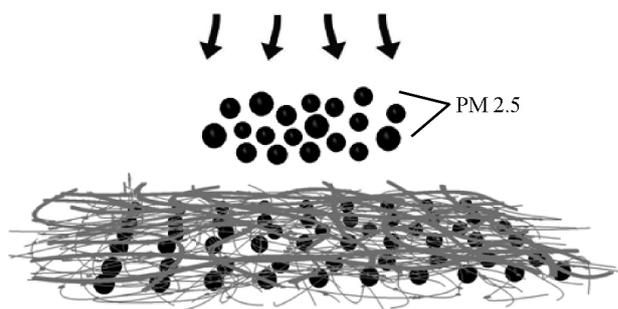


图 1 PAN/TiO₂ 梯度复合纳米纤维膜过滤原理图

Fig 1 Filter principle of composite fibrous membranes of PAN/TiO₂

1 试验部分

1.1 试验仪器与试验材料

主要试验仪器: YB302 型电子天平; 03-2 型恒温磁力搅拌器; EST804A 型电子高压发生器。

主要试验材料: PAN 粉末, 相对分子质量为 75 000, 上海金山石化有限公司; DMF, 未提纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; TiO₂ 粉末, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 聚丙烯(polypropylene, PP) 非织布, 南通华杰塑料制品有限公司, 可忽略 1% 过滤效率与 3 Pa 的过滤阻力。

1.2 试验方案

采用两步法制备高效低阻的静电纺丝纳米纤维膜。第一步采用单因素试验法, 探究 TiO₂ 浓度对于 PAN/TiO₂ 纤维膜的形貌结构、过滤性能、力学性能的影响; 第二步采用梯度结构, 探究 10% PAN/TiO₂ 纤维膜与 14% PAN/TiO₂ 纤维膜不同质量配比组合的复合纤维膜, 构建一种多层次的纳米梯度

结构 PAN/TiO₂ 纤维膜,并测试其形貌结构、过滤性能与力学性能。

1.3 PAN/TiO₂ 梯度复合纳米纤维膜的制备

1.3.1 聚合物溶液的制备

本文采用 10% PAN-DMF 溶液作为静电纺丝溶液。将一定质量的 TiO₂ 粉末按质量分数为 0、0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 置于 DMF 中,磁力搅拌 8 h 后,再采用超声波振荡 1 h,然后加入 PAN 配制质量分数为 10% 的 PAN-DMF 溶液,并搅拌 6 h 至溶液混合均匀。

1.3.2 PAN/TiO₂ 纳米纤维膜的制备

采用笔者课题组自制的无针式自由液面静电纺丝装置进行静电纺丝,该装置主要是由 6 个部分组成:金字塔状铜质针头、接收辊筒、供液装置、连接线、可移动导管以及高压发生器。PAN 溶液可以通过供液装置不断填满金字塔状铜质针头表面,喷头与高压发生器相连。当高压发生器的电压达到一定数值时,溶液克服自身表面张力产生射流。接收装置接地后接收不断产生的纤维,设置其与金字塔状铜质针头距离为 20 cm,纺丝电压为 60 kV。

1.3.3 PAN/TiO₂ 梯度复合纳米纤维膜的制备

本文以质量分数为 1.5% 的 TiO₂ 粉末为基础,将 10% PAN-DMF 溶液与 14% PAN-DMF 溶液按照不同质量配比(1:3、1:2、1:1、2:1、3:1),先制备 10% PAN/TiO₂ 的纳米级别纤维膜,再涂覆一层 14% PAN/TiO₂ 的亚微米级别纤维,以此构造纳米梯度结构纤维膜。静电纺丝方法同 1.3.2 节。

1.4 测试仪器及测试方法

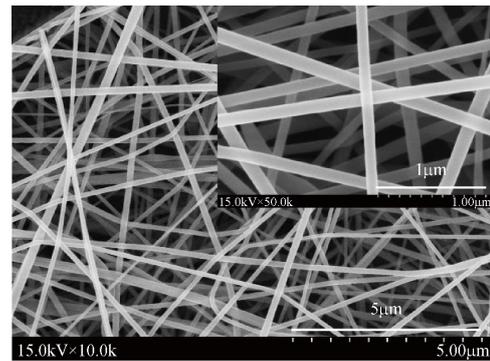
采用 BROOKFIELD DV3T 型黏度测试仪测量溶液的黏度;METTLER TOLEDO 型电导率仪测量溶液的电导率;采用 TM-3000 型扫描电子显微镜对纳米纤维膜的表面形貌进行观察,扫描电压为 15 kV;采用 Nova2000e 型比表面积分析表征静电纺纳米纤维膜比表面积;采用 Porometer3G 型孔径分析仪对纳米纤维膜进行孔径测试,得到孔径的平均值以及孔径分布情况;采用 TSI-8130 型自动滤料测试仪对静电纺纳米纤维膜的过滤性能进行表征,气溶胶颗粒直径约为 75 nm,气体流速为 85 L/min;采用 XQ-2 型纤维强力伸度仪测试静电纺纳米纤维膜的拉伸断裂强度及断裂伸长率。

2 结果与讨论

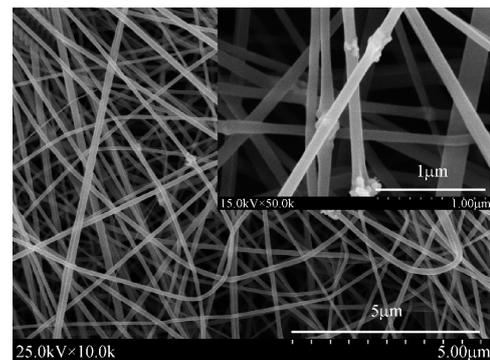
2.1 PAN/TiO₂ 纳米纤维膜的性能分析

2.1.1 形貌结构分析

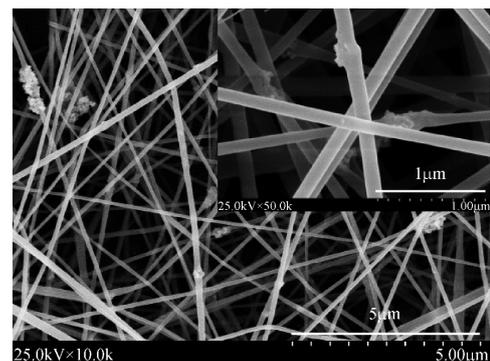
5 块不同 TiO₂ 质量分数的 PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜的扫描电子显微镜图如图 2 所示。



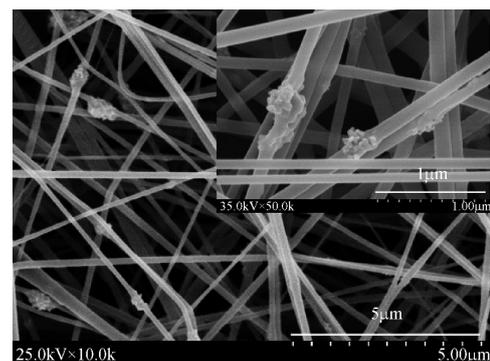
(a) 0



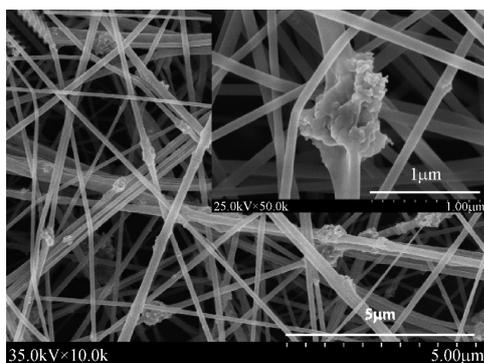
(b) 0.5%



(c) 1.0%



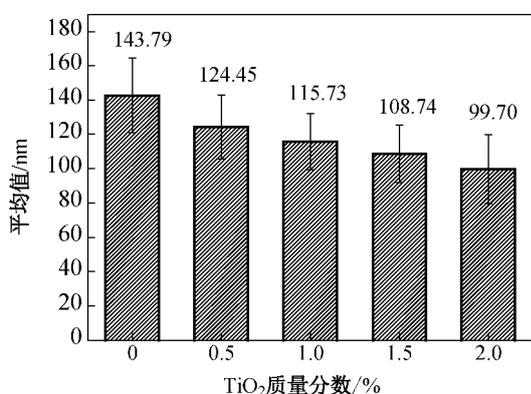
(d) 1.5%



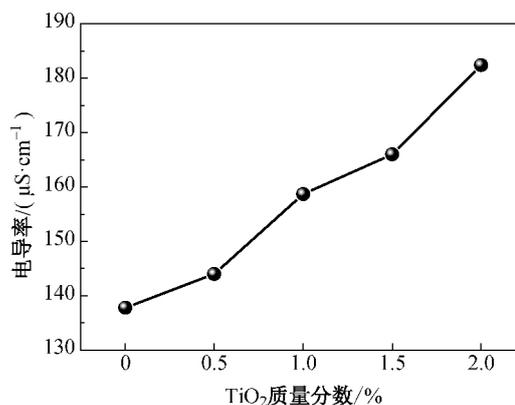
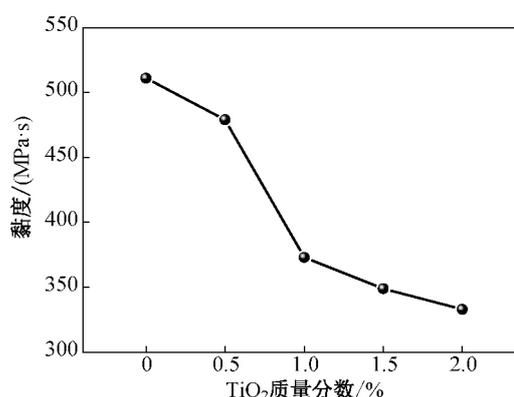
(e) 2.0%

图 2 不同 TiO₂ 质量分数的 PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维形貌结构Fig. 2 Morphology of PAN/TiO₂ nanofiber membranes under different mass fraction of TiO₂

由图 2 可知, TiO₂ 加入没有改变 PAN 纳米纤维的形态结构且其可以均匀分布在纳米纤维膜中, 随着 TiO₂ 质量分数的增加, 纳米纤维膜中的 TiO₂ 含量依次增加。不同 TiO₂ 质量分数的 PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维的直径变化趋势如图 3 所示, 随着 TiO₂ 质量分数的增加, 纤维直径逐渐变细。图 4 和 5 分别为 PAN/TiO₂ 静电纺丝溶液的电导率与黏度随 TiO₂ 质量分数变化的趋势。随着 TiO₂ 质量分数的增加, 导致纺丝液电导率的升高(如图 4 所示), 纤维更容易得到牵伸, 同时纺丝液的黏度下降(如图 5 所示)导致其黏滞阻力的下降, 射流具有比较大的牵伸比^[25], 因此纤维直径变小。但当 TiO₂ 质量分数达 2.0% 时, 纤维表面出现明显的 TiO₂ 颗粒团聚现象。

图 3 不同 TiO₂ 质量分数的 PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维的直径变化趋势Fig. 3 Diameter tendency of PAN/TiO₂ nanofibers under different mass fraction of TiO₂

不同 TiO₂ 质量分数的 PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜的比表面积的测试结果如表 1 所示。

图 4 不同 TiO₂ 质量分数的 PAN/TiO₂ 静电纺丝溶液的电导率变化趋势Fig. 4 Conductivity tendency of PAN/TiO₂ solutions under different mass fraction of TiO₂图 5 不同 TiO₂ 质量分数的 PAN/TiO₂ 静电纺丝溶液的黏度变化趋势Fig. 5 Viscosity tendency of PAN/TiO₂ solutions under different mass fraction of TiO₂表 1 不同 TiO₂ 质量分数的 PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜的比表面积Table 1 Specific surface area of PAN/TiO₂ nanofiber membranes under different mass fraction of TiO₂

样品	TiO ₂ 质量分数/%	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
PAN	0	6.035 2
PAN/TiO ₂ -0.5	0.5	8.962 1
PAN/TiO ₂ -1.0	1.0	11.725 8
PAN/TiO ₂ -1.5	1.5	19.005 4
PAN/TiO ₂ -2.0	2.0	12.473 1

由表 1 可知, TiO₂ 颗粒的加入对纤维膜的比表面积有非常大的影响。当 TiO₂ 质量分数为 1.5% 时, 该溶液纺制的纳米纤维膜比表面积是纯 PAN 纳米纤维膜的 3 倍多, 达到 19.005 4 m²/g。但当 TiO₂ 质量分

数继续增加至 2.0%,由于 TiO₂ 颗粒的团聚现象,纤维膜的比表面积则呈现下降趋势。不同 TiO₂ 质量分数的 PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜的吸附-脱附等温曲线如图 6 所示。由图 6 可知,PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜具有介孔和大孔共存的曲线特征。当相对压力为 0.3~0.8 时吸附量呈现平稳上升,这是因为多孔表面的多层吸附作用;当相对压力为 0.9~1.0 时吸附量增加速度加快,这归因于大孔表面的毛细凝聚作用^[26]。

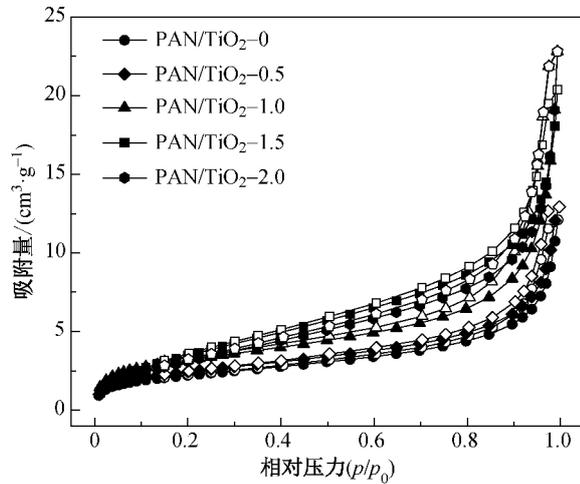
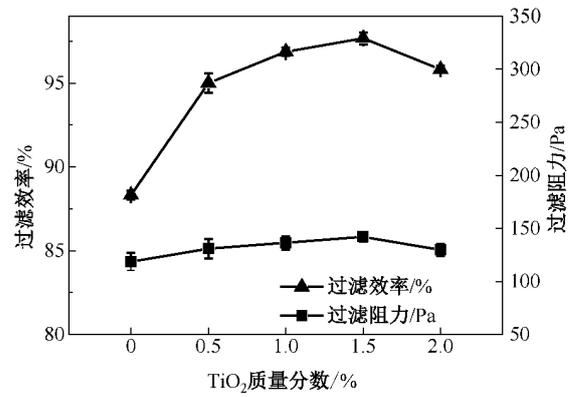


图 6 不同 TiO₂ 质量分数的 PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜的吸附-脱附等温曲线
Fig 6 Adsorption and desorption isotherms of PAN/TiO₂ nanofiber membranes under different mass fraction of TiO₂

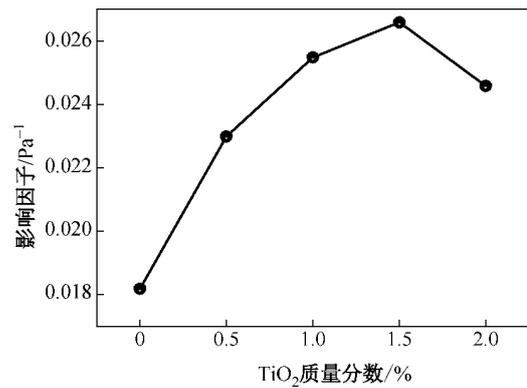
2.1.2 过滤性能分析

不同 TiO₂ 质量分数的 PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜的过滤性能和孔径测试结果分别如图 7 和 8 所示。由图 7(a)可以看出,PAN/TiO₂ 纳米纤维膜的过滤效率随着 TiO₂ 质量分数的增加呈现先增大后减小的趋势。这是因为随着 TiO₂ 加入,纤维表面出现大量凸起和褶皱,且纤维膜有效比表面积呈现明显上升趋势,从而使微粒更易被纤维接触和吸附,使得纳米纤维膜过滤效率明显提升。而纳米纤维膜的过滤效率在 TiO₂ 质量分数为 2.0%时降低至 95.83%,这是因为 TiO₂ 颗粒过于集中从而出现堵塞部分孔隙的情况,反而使纤维膜比表面积下降。

由图 7(a)可知,不同 TiO₂ 质量分数的 PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜的滤阻变化不大。随着 TiO₂ 质量分数从 0 增加到 2.0%,虽纤维膜孔径从 1.363 μm 下降至 1.148 μm(如图 8 所示),但加入 TiO₂ 后,纳米纤维膜的比表面积提升,在空气通过



(a) 过滤效率和过滤阻力



(b) 影响因子

图 7 不同质量分数 TiO₂ 的 PAN/TiO₂ 静电纺的纳米纤维膜的过滤性能

Fig 7 The filtration of PAN/TiO₂ nanofiber membranes under different mass fraction of TiO₂

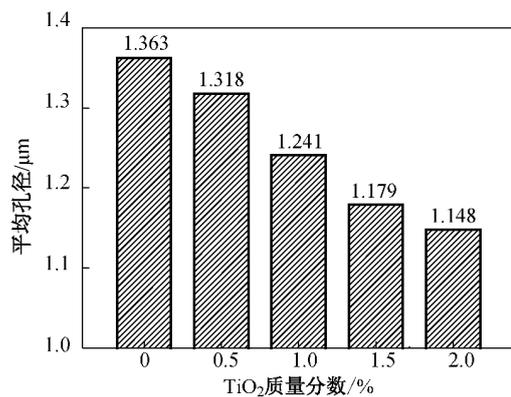


图 8 不同 TiO₂ 质量分数的 PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜的孔径

Fig 8 Pore size of PAN/TiO₂ nanofiber membranes under different mass fraction of TiO₂

纤维时,纤维表面形成的边界起到了一定的减阻作用,因而纳米纤维膜的过滤阻力得到优化^[18]。由图 7(b)可以看出,在 TiO₂ 质量分数为 1.5%时影响因子达到最高,为 0.026 51 Pa⁻¹,此时纳米纤维膜的过滤效率为 97.68%,过滤阻力为 142 Pa,相比而

言, PAN/TiO₂-0 的影响因子为 0.018 11 Pa⁻¹。综上所述, 本文认为纤维表面的粗糙度对于优化过滤性能有正向作用。

2.1.3 PAN/TiO₂ 纳米纤维膜的力学性能分析

不同 TiO₂ 质量分数的 PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜的力学性能测试结果如图 9 所示。由图 9 可知, 随着 TiO₂ 质量分数的增加, 由于纤维间存在弱节, 所以纤维膜的断裂强度逐渐下降, 其断裂伸长率也呈现下降趋势。

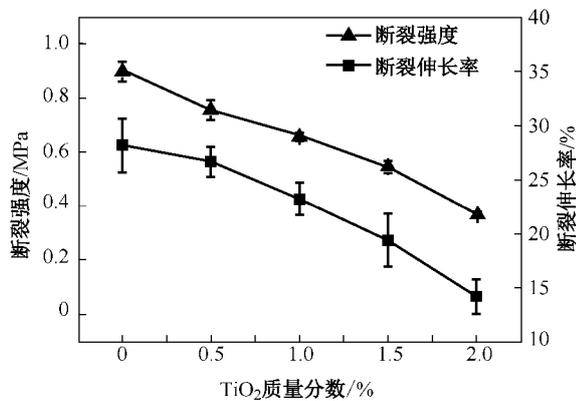


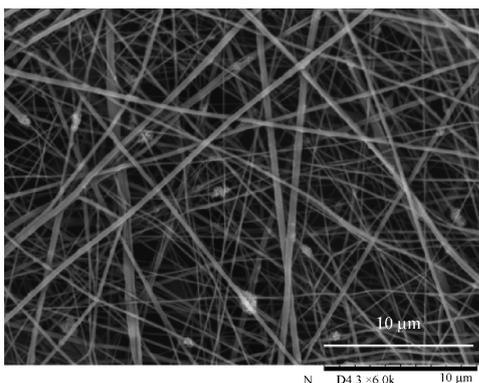
图 9 不同 TiO₂ 质量分数的 PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜的力学性能

Fig 9 Mechanical performance of PAN/TiO₂ nanofiber membranes under different mass fraction of TiO₂

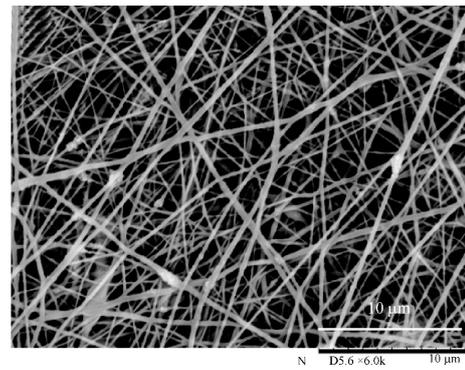
2.2 PAN/TiO₂ 梯度复合纳米纤维膜的性能分析

2.2.1 形貌结构分析

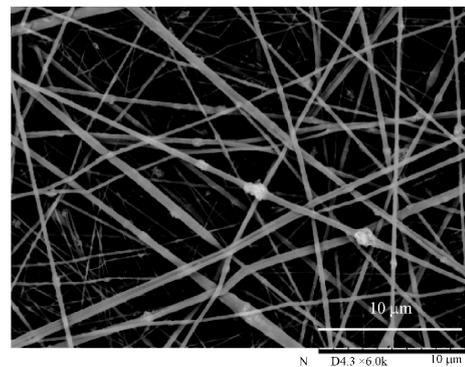
不同质量配比的 10% 与 14% PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜形态如图 10 所示。从图 10 可以看出, 10% PAN/TiO₂ 纤维与 14% PAN/TiO₂ 纤维明显分为两层, 其中上层为较粗的 14% PAN/TiO₂ 纤维, 下层为较细的 10% PAN/TiO₂ 纤维。随着 14% PAN/TiO₂ 质量配比的增加, 粗纤维含量逐渐增加。



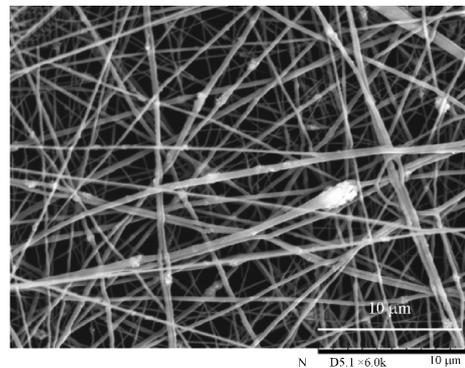
(a) 3 : 1



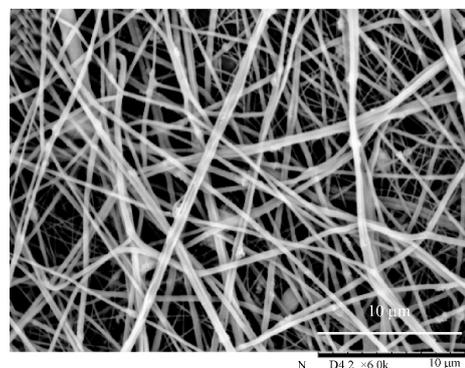
(b) 2 : 1



(c) 1 : 1



(d) 1 : 2



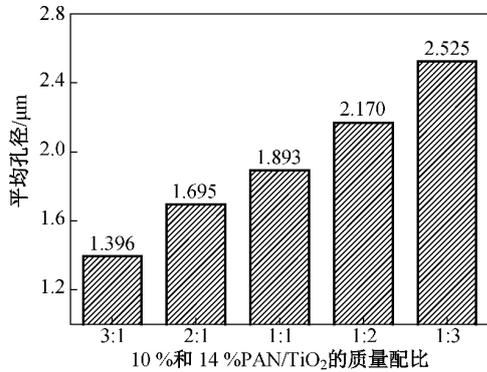
(e) 1 : 3

图 10 不同质量配比的 10% 与 14% PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜形态

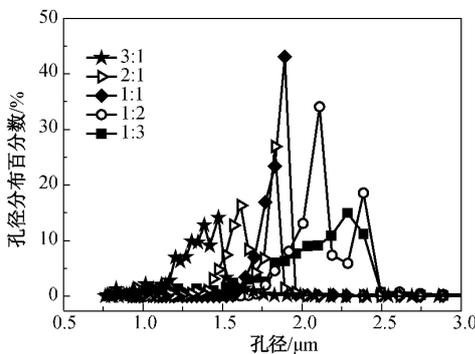
Fig 10 Morphology of 10% and 14% PAN/TiO₂ nanofiber membranes under different blend ratios

2.2.2 过滤性能分析

不同质量配比的 10% 与 14% PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜的孔径及孔径分布测试结果如图 11 所示。由图 11 可以看出,随着 14% PAN/TiO₂ 质量配比的增加,粗纤维比例增大,纤维膜的蓬松度随之增大,纤维的孔径变大。



(a) 平均孔径

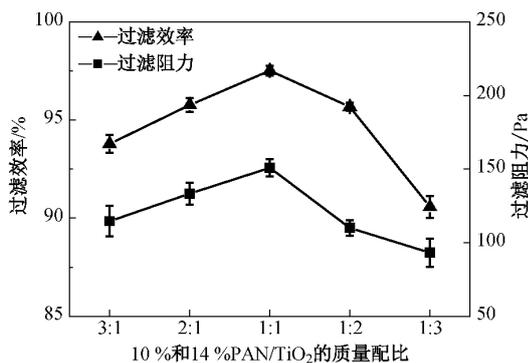


(b) 孔径分布

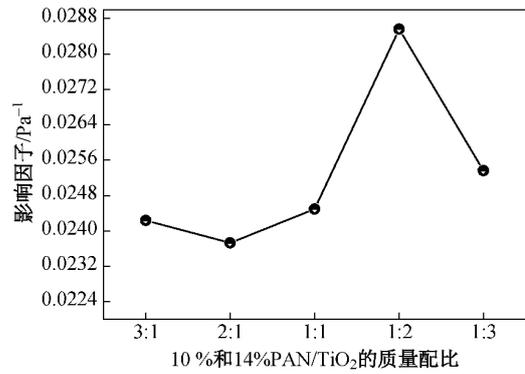
图 11 不同质量配比的 10% 与 14% PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜的孔径及孔径分布

Fig 11 Pore size and distribution of 10% and 14% PAN/TiO₂ nanofiber membranes under different blend ratios

不同质量配比的 10% 与 14% PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜的过滤性能测试结果如图 12 所示。



(a) 过滤效率和过滤阻力



(b) 影响因子

图 12 不同质量配比的 10% 与 14% PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜的过滤性能

Fig 12 Filtration of 10% and 14% PAN/TiO₂ nanofiber membranes under different blend ratios

由图 12(a) 可以看出,随着 14% PAN/TiO₂ 质量配比的增加,梯度复合纳米纤维膜的过滤效率先增大后减小。这是因为,相比 10% PAN/TiO₂ 溶液纺出的纤维较粗,导致较小的纤维膜孔径,较粗的纤维直径会增加纤维膜堆积密度,使得固体颗粒物在纤维膜中停留的时间增加,纤维膜对其捕获的能力也有所增加^[27]。但随着粗纤维比例的增加,纤维膜的孔径变大,所以过滤效率降低。随着 14% PAN/TiO₂ 质量配比的增加,梯度复合纳米纤维膜的过滤阻力呈先增大再减小的趋势。这是因为粗纤维比例刚刚增加时,粗细纤维之间会出现粘连现象,使堆积密度增大,同时使过滤阻力增大^[27];而当粗纤维比例继续增加时,纤维膜孔径不断增大,气流更易通过,从而降低过滤阻力。

从图 12(b) 可以看出,影响因子在 10% 与 14% PAN/TiO₂ 的质量配比为 1 : 2 时达到最高,为 0.028 56 Pa⁻¹,此时纳米纤维膜的过滤性能最佳,过滤效率为 95.68%,过滤阻力降为 110 Pa,梯度结构的质量配比实现了过滤效率与过滤阻力的有效平衡。

2.2.3 力学性能分析

不同质量配比的 10% 与 14% PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜的力学性能测试结果如图 13 所示。由图 13 可以看出,随着 14% PAN/TiO₂ 质量配比的增加,PAN/TiO₂ 梯度复合纳米纤维膜的断裂强度和断裂伸长率逐渐增加。这是由于 PAN/TiO₂ 质量配比的增加使得纤维直径越来越粗,从而导致纤维膜断裂强度和断裂伸长率增加,断裂强度最高达到(1.002±0.236)MPa。

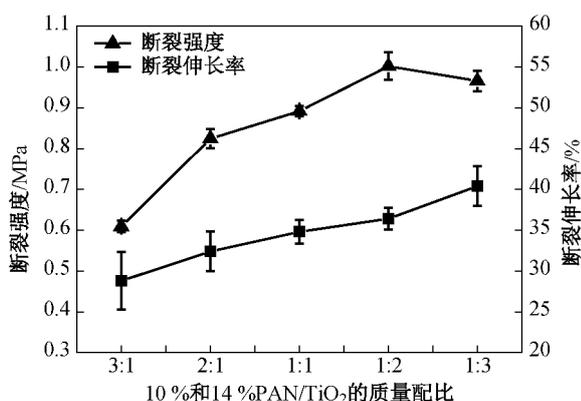


图 13 不同质量配比的 10%与 14% PAN/TiO₂ 静电纺纳米纤维膜的力学性能

Fig 13 Mechanical performance of 10% and 14% PAN/TiO₂ nanofiber membranes under different blend ratios

3 结 语

本文采用两步法制备一种低阻化静电纺丝纳米纤维膜,成功制备出具有良好过滤性能、力学强度和透气性的 PAN/TiO₂ 梯度复合纳米纤维膜。当 TiO₂ 质量分数为 1.5% 时,纳米纤维膜的表面形貌及过滤性能较好,影响因子达到最高为 0.026 51 Pa⁻¹。在此基础上制备梯度复合纳米纤维膜,由于 14% PAN/TiO₂ 粗纤维的引入,复合纳米纤维膜的过滤阻力降低为 110 Pa,过滤效率为 95.68%,影响因子达到 0.028 56 Pa⁻¹,且复合纳米纤维膜的断裂强度明显增加,最高达到(1.00 2±0.236) MPa。

参 考 文 献

[1] 王华英. 过滤材料对 PM₁₀ 的过滤性能研究[D]. 上海: 东华大学环境科学与工程学院, 2004.

[2] 马贵平, 方大为, 刘洋, 等. 电纺丝制备纳米纤维及其应用[J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(2): 312-323.

[3] ZHANG S, SHIM W S, KIM J. Design of ultra-fine nonwovens via electrospinning of nylon 6: Spinning parameters and filtration efficiency[J]. Materials & Design, 2009, 30(9): 3659-3666.

[4] YARIN A L, ZUSSMAN E. Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers[J]. Polymer, 2004, 45(9): 2977-2980.

[5] DOSUNMU O O, CHASE G G, KATAPHINAN W, et al. Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface[J]. Nanotechnology, 2006, 17(4): 1123-1127.

[6] LUKAS D, SARKAR A, POKORNY P. Self-organization of jets in electrospinning from free liquid surface: A generalized approach[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(8): 504.

[7] JIRSAK O, SYSEL P, SANETRIK F, et al. Polyamic acid nanofibers produced by needleless electrospinning[J]. Journal

of Nanomaterials, 2010(1): 49.

- [8] JIANG G, ZHANG S, QIN X. High throughput of quality nanofibers via one stepped pyramid-shaped spinneret [J]. Materials Letters, 2013, 106: 56-58.
- [9] LEUNG W F, HUNG C H. Skin effect in nanofiber filtration of submicron aerosols [J]. Separation & Purification Technology, 2012, 92(1): 174-180.
- [10] 覃小红. 纳米技术与纳米纺织品[M]. 上海: 东华大学出版社, 2011: 197-205.
- [11] WANG N, SI Y, WANG N, et al. Multilevel structured polyacrylonitrile/silica nanofibrous membranes for high-performance air filtration [J]. Separation & Purification Technology, 2014, 126(15): 44-51.
- [12] 王丹飞, 刘雷良, 潘志娟. 静电纺粗细复合纤维形态与膜的结构及性能[J]. 纺织学报, 2013, 34(8): 1-5.
- [13] PATANAIAK A, JACOBS V, ANANDJIWALA R D. Performance evaluation of electrospun nanofibrous membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 352(1/2): 136-142.
- [14] MAO X, SI Y, CHEN Y, et al. Silica nanofibrous membranes with robust flexibility and thermal stability for high-efficiency fine particulate filtration [J]. RSC Advances, 2012, 2(32): 12216-12223.
- [15] WANG N, WANG X, DING B, et al. Tunable fabrication of three-dimensional polyamide-66 nano-fiber/nets for high efficiency fine particulate filtration [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 22(4): 1445-1452.
- [16] WANG N, RAZA A, SI Y, et al. Tortuously structured polyvinyl chloride/polyurethane fibrous membranes for high-efficiency fine particulate filtration [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2013, 398(19): 240-246.
- [17] 姚春梅, 黄锋林, 魏取福, 等. 静电纺聚乳酸纳米纤维复合滤料的过滤性能研究[J]. 化工新型材料, 2012, 40(4): 122-124.
- [18] WAN H G, WANG N, YANG J, et al. Hierarchically structured polysulfone/titania fibrous membranes with enhanced air filtration performance [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2014, 417(3): 18-26.
- [19] 李丽, 王娇娜, 李从举. 静电纺 PA6/PET 复合膜的制备及其空气过滤性能[J]. 环境化学, 2012, 31(10): 1575-1579.
- [20] 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: 苏州大学纺织与服装工程学院, 2009.
- [21] 高晓艳, 张露, 潘志娟. 静电纺聚酰胺 6 纤维复合材料的孔隙特征及其过滤性能[J]. 纺织学报, 2010, 31(1): 5-10.
- [22] LI J. Needleless electro-spun nanofibers used for filtration of small particles [J]. Express Polymer Letters, 2013, 7(8): 683-689.
- [23] VITCHULI N, SHI Q, NOWAK J, et al. Electrospun ultrathin nylon fibers for protective applications [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(4): 2181-2187.
- [24] 娄莉华. 高效低阻 PAN 静电纺微纳米滤膜制备与性能研究 [D]. 上海: 东华大学纺织学院, 2016.
- [25] FONG H, CHUN I, RENEKER D H. Beaded nanofibers formed during electrospinning [J]. Polymer, 1999, 40(16):

(下转第 867 页)

- [14] ANDERSSON D I, HUGHES D. Microbiological effects of sublethal levels of antibiotics [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2014, 12 (7): 465-478
- [15] BISHT G S, RAWAT D S, KUMAR A, et al. Antimicrobial activity of rationally designed amino terminal modified peptides [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2007, 17 (15): 4343-4346
- [16] RAMESH S, GOVENDER T, KRUGER H G, et al. Short antimicrobial peptides (SAMPs) as a class of extraordinary promising therapeutic agents[J]. *Journal of Peptide Science*, 2016, 22(7): 438-451
- [17] LEE S, BAI H W, LIU Z Y, et al. Optimization and an insightful properties-Activity study of electrospun TiO₂/CuO composite nanofibers for efficient photocatalytic H₂ generation [J]. *Applied Catalysis BL* 2013, 140/141:68-81.
- [18] NISCHALA K, RAO T N, HEBALLAR N. Silica-silver core-shell particles for antibacterial textile application[J]. *Colloids and Surfaces B: Bio-interfaces*, 2011, 82(1):203-208.
- [19] MA R, LEVARD C, JUDY J D, et al. Fate of zinc oxide and silver nanoparticles in a pilot wastewater treatment plant and in processed biosolids[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 48(1): 104-112.
- [20] SON W K, YOUK J H, LEE T S, et al. Preparation of antimicrobial ultrafine cellulose acetate fibers with silver nanoparticles [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, 25 (18):1632-1637
- [21] ANITHA S, BRABU B, THIRUVADIGAL, D J, et al. Optical, bactericidal and water repellent properties of electrospun nano-composite membranes of cellulose acetate and ZnO[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97(2): 856-863
- [22] LESNIEWICZ A, WROZ A, WOJCIK A, et al. Mineral and nutritional analysis of polish infant formulas[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2010, 23(5): 424-431
- [23] DAWSON T L. Nanomaterials for textile processing and photonic applications[J]. *Coloration Technology*, 2008, 124 (5): 261-272
- [24] MURR L E. Nano-particulate materials in antiquity: the good, the bad and the ugly[J]. *Materials Characterization*, 2009, 60 (4):261-270
- [25] LIU H Q, HSIEH Y L. Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate[J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2002, 40(18): 2119-2129
- [26] MARENGO-ROWE A J. Rapid electrophoresis and quantitation of haemoglobins on cellulose acetate[J]. *Journal of clinical pathology*, 1965, 18(6): 790-792

(责任编辑: 杜 佳)

(上接第 858 页)

4585-4592.

- [26] KRUK M, VALENTYN ANTOCHSHUK A, JARONIEC M, et al. New approach to evaluate pore size distributions and surface areas for hydrophobic mesoporous solids[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(48):10670-10678.

- [27] 刘学洋. PVDF/PSU 复合抗菌纳米纤维空气过滤材料的制备及其在口罩中的应用研究[D]. 上海: 东华大学纺织学院, 2016.

(责任编辑: 徐惠华)