

分类号：O636.9

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2210610117

题目： 生物基多功能纳米复合纤维的制备
及性能研究

Title: Preparation and properties of bio-based
multifunctional nanocomposite fibers

学生姓名： 闫昕

指导教师： 张翠歌（副教授）

专 业： 化学

研究方向： 功能高分子材料合成与应用

论文答辩日期：2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名： 闫昕

日期：2024 年 5 月 28 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名： 闫昕

日期：2024 年 5 月 28 日

指导教师签名： 张翠歌

日期：2024 年 5 月 28 日

生物基多功能纳米复合纤维的制备及性能研究

摘要

近些年来，工业化进程突飞猛进，带来了经济的高速发展的同时，也带来了空气质量问题，特别是以 $\text{PM}_{2.5}$ 为主要成分的微小颗粒物污染已经引起人们的广泛关注。研发能够有效过滤空气中微细颗粒物的过滤材料，对于改善人类居住环境、提高生活品质和保护健康都具有重大意义。

自组装纳米粒子具有较大的比表面积，且其结构可以设计，赋予其功能性，在众多领域被广泛应用。静电纺丝纳米纤维具有极高的比表面积，能够作为空气过滤材料有效地捕获微米甚至纳米级别的颗粒物。纤维表面吸附纳米粒子可以增加纤维的机械性能，也可以增加与空气中有毒颗粒物的接触面积，提高过滤效率。

本课题结合大分子自组装技术及静电纺丝技术制备多功能纳米复合纤维，将其应用于空气过滤。首先，以生物基材料为原料，利用大分子自组装技术制备多功能纳米粒子；其次，利用静电纺丝技术制备生物基纳米纤维，再将其与纳米粒子结合，制备含有多功能纳米粒子的复合纤维；最后，研究了复合纤维作为空气过滤膜的相关性能。

具体研究内容分为以下几个部分：

（1）基于 CS/Gel/GA 纳米复合纤维膜的制备

利用大分子自组装技术制备 γ -聚谷氨酸/苯乙烯吡啶盐/硝酸银（ γ -PGA/SbQ/Ag）纳米粒子，研究 γ -PGA 浓度、SbQ 浓度和光交联对纳米粒子性质的影响；利用静电纺丝技术制备壳聚糖/明胶（CS/Gel）纳米纤维，经戊二醛（GA）交联后得到 CS/Gel/GA 纳米纤维，研究纺丝参数对纤维及性能的影响；将纳米粒子与纳米纤维复合制备纳米复合纤维，研究纳米粒子与纳米纤维的吸附时间对纤维形貌的影响；研究纤维的结构对空气过滤性能的影响。实验结果表明： γ -PGA、SbQ 和 AgNO_3 三者通过静电自组装形成纳米粒子， γ -PGA 和 SbQ 的浓度以及光交联强度影响纳米粒子的形貌及粒径大小；戊二醛交联及纺丝参数影响 CS/Gel 纳米纤维的形貌；将 CS/Gel 纳米纤维浸泡在 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子溶液中制备的纳米复合纤维具有一定的空气过滤性能；由于浸泡后的纳米复合纤维发生溶胀，孔隙率降低，导致空气过滤性能不佳。

（2）基于 CS/Gel/TA 纳米复合纤维膜的制备

利用静电纺丝技术制备壳聚糖/明胶（CS/Gel）纳米纤维，经单宁酸（TA）交联后得到 CS/Gel/TA 纳米纤维，研究单宁酸浓度对纤维形貌的影响；将纳米粒子溶液纺丝在 CS/Gel/TA 纳米纤维上制备纳米复合纤维，研究助纺剂用量对纤维形貌的影响，研究纳米粒子溶液的纺丝时间对复合纤维形貌的影响；研究纤维的结构及纺丝液的体积对空气过滤性能的影响；对纤维的纺丝空间进行 Comsol 电场模拟，分析电场强度对静电纺丝纳米纤维的形貌影响。结果表明：经单宁酸交联的纳米纤维形貌可控；助纺剂用量及纳米粒子溶液的纺丝时间对纳米复合纤维形貌具有重要的影响；通过调控纳米复合纤维的形貌及纺丝液的体积可以调控空气过滤效率及阻力的大小；制备的纳米复合纤维具有较好的空气过滤性能。

（3）基于 CNF/Gel/TA 纳米复合纤维膜的制备

利用静电纺丝技术制备碳纳米纤维/明胶（CNF/Gel）纳米纤维，研究 CNF 和 Gel 浓度对纤维形貌的影响；经单宁酸（TA）交联后得到 CNF/Gel/TA 纳米纤维，研究单宁酸浓度和纺丝参数对纤维形貌的影响；将纳米粒子与纳米纤维复合制备纳米复合纤维，研究助纺剂用量对纤维形貌的影响，研究纳米粒子的纺丝时间对复合纤维形貌及空气过滤性能的影响；研究纤维的结构及纺丝液的体积对空气过滤性能的影响；对纤维的纺丝空间进行 Comsol 电场模拟，分析电场强度对静电纺丝纳米纤维的形貌影响。结果表明：用 CNF 为原料制备的纳米复合纤维膜具有较高的过滤效率、较低的过滤阻力以及较好的机械性能，是理想的空气过滤材料。

关键词：大分子自组装，纳米粒子，静电纺丝，空气过滤，生物大分子，comsol 有限元模拟

Preparation and properties of bio-based multifunctional nanocomposite fibers

Abstract

In recent years, the rapid progress of industrialization has brought about the rapid development of economy, but also brought about the problem of air pollution, especially the fine particle pollution with PM_{2.5} as the main feature has become the focus of attention. The preparation of filter materials for effective filtration of fine particles in the air is an important subject to improve human living environment, improve quality of life and protect human health.

Self-assembled nanoparticles have a large specific surface area, and their structures can be designed to give them functionality, so they are widely used in many fields. Electrospun nanofibers have a very high specific surface area and can be used as air filtration materials to effectively capture particles at the micron or even nanometer level. The adsorption of nanoparticles on the fiber surface can increase the mechanical properties of the fiber, but also increase the contact area with toxic particles in the air, and improve the filtration efficiency.

This paper combines macromolecular self-assembly technology and electrospinning technology to prepare multifunctional nanocomposite fibers and apply them to air filtration. Firstly, multifunctional nanoparticles were prepared by macromolecular self-assembly technology using bio-based materials as raw materials. Secondly, biobased nanofibers are prepared by electrospinning technology, and then combined with nanoparticles to prepare composite fibers containing multifunctional nanoparticles. Finally, the properties of composite fiber as air filter membrane were studied.

The specific research content is divided into the following parts:

(1) Preparation of CS/Gel/GA nanocomposite fiber membrane

γ -polyglutamic acid/styrylpyridine /silver nitrate (γ -PGA/SbQ/Ag) nanoparticles were prepared by macromolecular self-assembly technology, and the effects of γ -PGA concentration, SbQ concentration and photocrosslinking on the properties of

nanoparticles were investigated. Chitosan/gelatin (CS/Gel) nanofibers were prepared by electrospinning and crosslinked with glutaraldehyde (GA) to obtain CS/Gel/GA nanofibers. The effects of spinning parameters on the morphology and properties of fibers were studied. Nanocomposite fibers were prepared by the composite of nanoparticles and nanofibers, and the effect of adsorption time on the morphology of the fibers was studied. The effect of fiber structure on air filtration performance was studied. The experimental results show that γ -PGA, SbQ and AgNO_3 form nanoparticles through electrostatic self-assembly, and the concentration of γ -PGA and SbQ and the intensity of optical crosslinking affect the morphology and particle size of nanoparticles. Glutaraldehyde crosslinking and spinning parameters affect the morphology of CS/Gel nanofibers. The nano-composite fibers prepared by CS/Gel nanofibers immersed in γ -PGA/SbQ/Ag nanoparticle solution have certain air filtration performance. Due to the swelling of nano-composite fiber after soaking, the porosity decreases, resulting in poor air filtration performance.

(2) Preparation of CS/Gel/TA nanocomposite fiber membrane

Chitosan/gelatin (CS/Gel) nanofibers were prepared by electrospinning and crosslinked with tannic acid (TA) to obtain CS/Gel/TA nanofibers. The effect of tannic acid concentration on the morphology of the fibers was studied. Nanocomposite fibers were prepared by spinning nanoparticle solution on CS/Gel/TA nanofibers. The effects of the amount of spinning aid on the morphology of the fibers and the spinning time of nanoparticle solution on the morphology of the composite fibers were studied. The effects of fiber structure and volume of spinning solution on air filtration performance were studied. The effect of electric field intensity on the morphology of electrospun nanofibers was analyzed by Comsol electric field simulation in the spinning space. The results show that the morphology of tannic acid crosslinked nanofibers is controllable; The amount of spinning aid and the spinning time of nanoparticle solution have important effects on the morphology of nanocomposite fibers. The air filtration efficiency and resistance can be controlled by adjusting the shape of nanocomposite fibers and the volume of spinning solution. The prepared nanocomposite fibers have good air filtration performance.

(3) Preparation of nanocomposite fiber membrane based on CNF/Gel/TA

Carbon nanofibers/gelatin (CNF/Gel) nanofibers were prepared by electrospinning, and the effects of the concentrations of CNF and Gel on the morphology of the fibers were studied. CNF/Gel/TA nanofibers were obtained by tannic acid (TA) crosslinking. The effects of tannic acid concentration and spinning parameters on the morphology of the fibers were studied. Nanocomposite fibers were prepared by the composite of nanoparticles and nanofibers. The effects of the amount of spinning aid on the morphology of the fibers and the spinning time of the nanoparticles on the morphology and air filtration performance of the composite fibers were studied. The effects of fiber structure and volume of spinning solution on air filtration performance were studied. The effect of electric field intensity on the morphology of electrospun nanofibers was analyzed by Comsol electric field simulation in the spinning space. The results show that the nano-composite fiber membrane prepared from CNF has higher filtration efficiency, lower filtration resistance and better mechanical properties, and is an ideal air filtration material.

Keywords: macromolecular self-assembly, nanoparticles, electrospinning, air filtration, biomacromolecules, comsol finite element simulation

目录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 常见空气过滤材料	1
1.3 空气过滤机理	5
1.3.1 拦截作用	5
1.3.2 布朗扩散	6
1.3.3 惯性沉积	6
1.3.4 静电效应	6
1.3.5 重力作用	6
1.4 空气过滤性能评价	6
1.4.1 过滤效率	7
1.4.2 压力降	7
1.4.3 品质因子	7
1.5 静电纺丝技术	8
1.5.1 静电纺丝发展历史及技术原理	8
1.5.2 影响静电纺丝纳米纤维形貌的因素	8
1.6 微凸起纳米粒子-纳米纤维复合膜	11
1.6.1 纳米微粒种类	14
1.6.2 微凸起纳米粒子-纳米纤维复合膜的制备	12
1.7 大分子自组装	16
1.8 本文的研究意义和主要研究内容	18
1.8.1 本文的研究意义	18
1.8.2 研究思路及内容	19
第二章 基于 CS/Gel/GA 纳米复合纤维膜的制备及性能研究	20
2.1 引言	20
2.2 实验部分	21
2.2.1 实验原料及试剂	21
2.2.2 实验仪器及设备	21
2.2.3 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子的制备	22
2.2.4 CS/Gel 纤维膜的制备	23
2.2.5 CS/Gel/GA 纳米复合纤维膜的制备	23
2.2.6 复合纤维膜的表征与性能测试	23
2.3 结果与讨论	24
2.3.1 γ -PGA/SbQ/AgNO ₃ 自组装纳米粒子的表征	24
2.3.2 CS/Gel 纳米纤维的表征	28
2.3.3 CS/Gel/GA 纳米复合纤维的表征	32
2.3.4 纳米复合纤维化学结构分析	34
2.3.5 纳米复合纤维的热稳定性分析	35
2.3.6 纳米复合纤维的孔径分析	35
2.3.7 纳米复合纤维的过滤性能分析	36
2.3.8 品质因子	37
2.4 本章小结	37

第三章 基于 CS/Gel/TA 纳米复合纤维膜的制备及性能研究	39
3.1 引言	39
3.2 实验部分	40
3.2.1 实验原料及试剂	40
3.2.2 实验仪器及设备	40
3.2.3 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子的制备	41
3.2.4 CS/Gel/TA 纺丝液的制备	41
3.2.5 CS/Gel/TA 纳米复合纤维膜的制备	41
3.2.6 有限元分析方法	42
3.2.7 复合纤维膜的表征与性能测试	46
3.3 结果与讨论	46
3.3.1 CS/Gel/TA 纳米纤维的表征	46
3.3.2 comsol 模拟结果分析	47
3.3.3 纳米复合纤维的化学结构分析	51
3.3.4 纳米复合纤维的热稳定性和结构分析	52
3.3.5 纳米复合纤维的孔径分析	53
3.3.6 纳米复合纤维的过滤性能分析	54
3.3.7 品质因子	55
3.4 本章小结	56
第四章 CNF/Gel/TA 纳米复合纤维的制备及性能研究	58
4.1 引言	58
4.2 实验部分	58
4.2.1 实验原料及试剂	58
4.2.2 实验仪器及设备	59
4.2.3 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子的制备	59
4.2.4 CNF/Gel/TA 纺丝液的制备	59
4.2.5 CNF/Gel/TA 纳米复合纤维的制备	59
4.2.6 comsol 模拟	60
4.2.7 复合纤维膜的表征与性能测试	60
4.3 结果与讨论	61
4.3.1 CNF/Gel/TA 纳米纤维的表征	61
4.3.2 comsol 模拟结果分析	66
4.3.3 纳米复合纤维的形态和结构分析	67
4.3.4 纳米复合纤维的热稳定性及力学分析	68
4.3.5 纳米复合纤维的孔径分析	79
4.3.6 纳米复合纤维的力学性能分析	70
4.3.7 纳米复合纤维的过滤性能分析	71
4.3.8 品质因子	72
4.4 本章小结	73
第五章 总结和展望	75
5.1 总结与结论	75
5.2 创新点	75
5.3 展望	76
参考文献	77

攻读学位期间发表的学术论文、专利	88
致谢	89

第一章 绪论

1.1 引言

随着时代的变迁,经济发展日新月异,发展中国家工业化和城市化的不断推进,环境污染问题逐渐显露在人们视野,其中空气污染问题引起了大家的广泛关注^[1-2]。可入肺颗粒物 $PM_{2.5}$ (指空气动力学直径小于 $2.5\ \mu m$) 表面易吸附空气中的硫化物、胺类物质、细菌和病毒等,在自然条件下不能被降解,不仅会引起雾霾天气,更会随着呼吸进入人体,给人体造成一定的危害^[3]。总而言之,开发出能高效过滤大气中微细杂质颗粒物的过滤材料是改善环境、提升生活品质和维持健康的重大课题。然而,常见的过滤材料对微细杂质纳米颗粒物存在着过滤精密度低、难达到高效低阻等问题。理想的气体过滤材料要具有过滤效率高、压力降低、机械性能好、均匀性好和功能性多样等优点^[4-6]。

1.2 常见空气过滤材料

随着传统纺织纤维的发展,新型过滤材料也随之产生,普通非织造纤维的出现得到了前所未有的关注。一般使用针刺、水刺、纺粘、熔喷等技术手段获得。与传统常见织物纤维比较而言,非织造过滤材料类因其内部富含错综堆积的纤维结构,形成了三维空间通道,形成了无数微小孔隙,增加了含尘气流的通过途径,提高了过滤效率降低了压力降^[7]。

空气过滤材料是由不同加工手段制得,所以获得的材料具有不同的产品特征及优劣势,我们平时能接触到的非制造纤维空气过滤材料主要有以下几个种类^[8]。

(1) 天然纤维过滤材料

天然纤维通常从动植物中获得。动物主要是动物毛类;例如,羊毛,鹅毛,蚕丝等^[9]。棉布滤料属植物短纤维类,其有价格低廉的特点,但只能用于常温过滤的场所,且耐酸性差。蚕丝滤料属动物长纤维类,其表面光滑,透气性好,空气过滤阻力低,容尘量较小,而且空气流量大时过滤效率低。毛织滤布属动物类短纤维,其具有透气性好容尘量大,过滤效率高,易于清灰,耐酸碱性好,但对温度有要求^[10]。综上所述,天然纤维过滤效率很难作为高效过滤器,一般混合其他组分来提高过滤效率,应用在过滤方面。如图 1-1 所示,胡永^[11]利用还原法从

鸭毛中提取角蛋白冷冻干燥得到角蛋白纳纤（KNF），和双组分微纤（亲水性聚丙烯/聚乙烯双组分微米纤维）制备 KNF/BMF 材料，通过探究 KNF 在基材中的生长方向和角蛋白溶液浓度对滤材的过滤效率的影响，确定最佳角蛋白溶液浓度，发现加入 KNF 后滤材的过滤效率提升了 138 %，滤材在过滤 PM 的同时对甲醛也有较好的吸收作用。

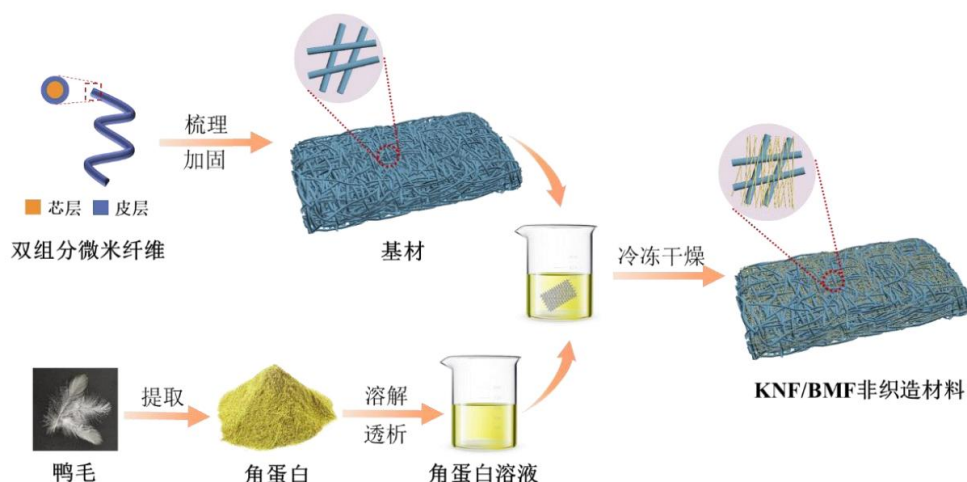
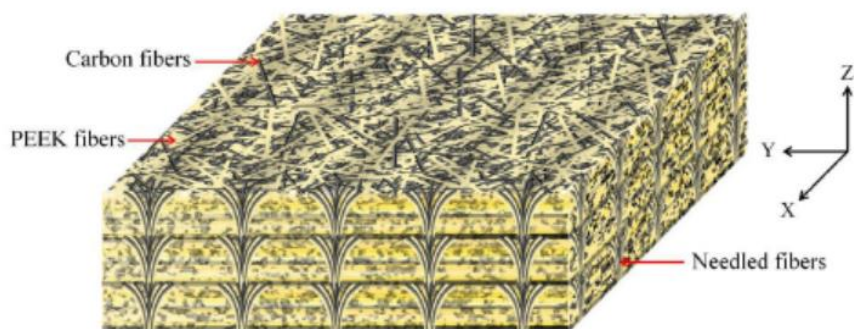


图 1-1 KNF/BMF 非织造材料的制备流程示意图^[11]

Fig.1-1 Schematic diagram of preparation process of KNF/BMF nonwovens^[11]

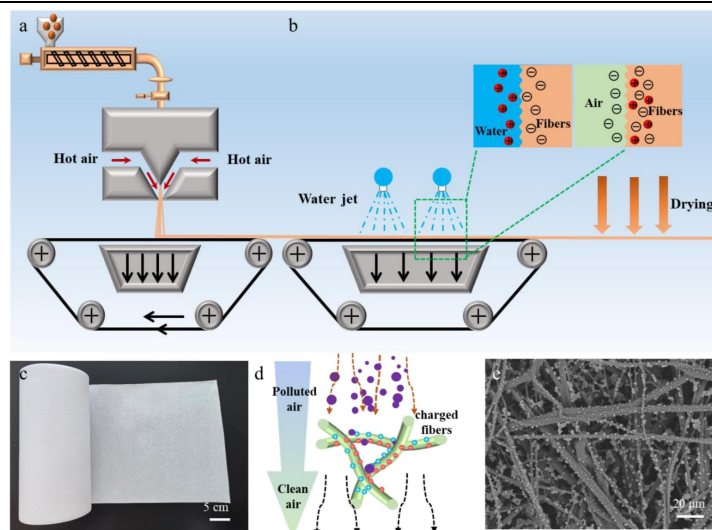
（2）针刺纤维材料

针刺过滤材料直径多为数十微米，过滤阻力较低，过滤效率难以，一般通过增加厚度来增加过滤效率。所以针刺过滤材料具有一定的厚度，从而增加了材料的强度。但针刺过程会让纤维上留下空隙较大的针孔，对微小颗粒物的过滤效果不理想，所以通常向其中加入其他材料从而提高材料的过滤性能。王玉婕^[14]利用羊毛纤维针刺毡滤料探究了羊毛长纤维通过针刺滤料原样和经过光催化处理样品，对可吸入颗粒物的过滤性能的影响。王丹^[15]利用了玄武岩纤维及聚苯硫醚纤维制备玄武岩复合纤维滤料并通过分析性能探究其适用性。李艳^[16]等人制备了聚丙烯/聚酰亚胺纤维针刺过滤材料通过测试纤维比例、针刺密度等因素得到最优条件下的针刺材料。赵文砚^[17]将碳纤维（CF）和聚醚醚酮纤维（peek）控制比例制成 CF/peek 三维针刺毡预制体，在哑膜成型，制成 CF/PEEK 三维针刺复合纤维。如图 1-2 所示，对模压成型的工艺参数对复合材料的拉伸强度和弯曲强度进行评估，发现在碳纤维含量在研究范围内具有出色的力学性能和热性能。

图 1-2 三维针刺 CF/PEEK 示意图^[17]Fig.1-2 3D acupuncture CF/PEEK diagram^[17]

（3）熔喷驻极纤维材料

螺杆加热聚合物形成流体，在高温高速气流的作用下被拉伸，变细成丝。在成网帘表面形成纤维网状结构，利用自身黏性形成非织造材料。与其他种类相比其具有材料纤维直径细，孔径相对较小，高过滤效率，低空气阻力^[20]且工艺流程快等优点，比其他过滤材料相比具有较高的过滤效率，这是因为纤维和颗粒物之间存在着库仑相互作用力^[18]。通常在原料中加入化学材料添加剂，可以优化过滤材料的结构和过滤综合性能。丁敏^[22]等人利用低分子量聚乳酸树脂 PLA 制备了可降解 PLA 熔喷非织造材料，探究了加工成型和工艺参数对纤维形貌及过滤性能的影响。陈卓^[23]利用熔喷技术制备了含卤胺结构的抗菌聚丙烯非织造材料。Zhang 等^[24]提出了一种生产具有高过滤效率、低压降和出色过滤稳定性的熔喷过滤材料的简单策略。这些材料适用于热环境和长期存储应用。我们通过利用水力充电技术和加入光稳定剂 UV3346 来实现这一目标。水和空气分子与熔喷纤维的相互作用产生了丰富的正负电荷，从而放大了静电吸引效应。同时，UV3346 减轻了活性自由基的形成，最大限度地减少了电荷交换，从而增强了电荷储存的稳定性。研究了 UV3346 对聚丙烯（PP）熔喷非织造布过滤性能和电荷储存能力的影响，并解释了其机理。此外，系统地研究了 UV3346/PP 熔喷无纺布的综合过滤性能，包括高温高湿条件下的过滤稳定性，以及长时间储存期间的过滤稳定性。

图 1-3 UV3346/PP 熔喷无纺布纤维制备流程及应用^[24]Fig.1-3 Preparation process and application of UV3346/PP melt-blown non-woven fiber^[24]

(4) 超细玻璃纤维材料

玻璃纤维是传统工业过滤材料，以火焰喷吹工艺制备的玻璃纤维具有耐高温、耐腐蚀、机械性能好、耐尘量大等特点，但是存在过滤效率低、过滤阻力大、对皮肤有刺激性的缺点。由于制备流程和工艺参数的差异性，玻璃纤维从亚微米到数十微米的直径范围都有所涉及，最细直径可以达到 500 nm。不同直径的纤维对不同粒径的颗粒物有着差异性过滤效率和压降，所以不同直径的玻璃纤维有着不同的用途^[25-27]。陈欣^[28]等利用低表面能改性剂及 SiO₂ 纳米颗粒对传统玻纤材料进行改性，改善其疏水效果，并对其过滤效率进行研究。熊晨^[29]制备了油滤用玻纤材料，并对其性能进行研究。谢子杰^[30]玻纤滤材进行表面化学改性以获得不同润湿性能的玻纤滤材。

(5) 静电纺丝纳米材料

静电纺丝纳米纤维拥有亚微米甚至纳米级的纤维直径，其特有的孔通道和堆积结构赋予其众多优秀的特性，在生活中各行各业都有所涉及，在空气过滤领域尤为突出。传统非织造空气过滤材料在实际生活得到了广泛应用，但他们对大气中亚微米细小颗粒物过滤效果是有上限的。通过研究发现，纤维的细化有利于提升纤维类空气过滤材料的过滤综合性能^[1]，静电纺丝纳米纤维的特点是具有纳米尺度的直径、大的比表面积和优秀的长径比、孔隙率高还有高效低阻等优点^[31-34]。静电纺纤维空气过滤材料与常见空气过滤材料相比主要有以下几个突出优势^[35]：

①纤维直径的均匀性影响到材料的孔径分布以及堆积类型，从而影响过滤材料的过滤效率和压力降，制备直径均匀性好的纳米纤维是及其关键的，静电纺丝纳米纤维其纺丝工艺参数可以进行调控，和其他制备方式相比，其电场分布均匀性好会使其纺丝过程纳米纤维尺寸分布更均匀。

② 纳米纤维是具有基重低^[4]、表面附着力好、孔隙率低、圆形截面、光滑表面和极细的直径，高表面/体积比的过滤材料，更好的满足空气过滤材料的高效过滤需求^[36]。

所以，静电纺丝纳米纤维在空气过滤材料中理想候选材料^[18]。

1.3 空气过滤机理

纤维去除颗粒物主要分为五种分别是拦截作用，布朗扩散，惯性碰撞，静电沉积和重力作用。图 1-4 为经典过滤机理，微小颗粒物的直径是影响纳米纤维复合材料对气溶胶颗粒物过滤机理的主要影响因素之一^[37-39]。根据纤维和颗粒物之间是否存在强制相互作用力，可分为被动捕获和主动捕获^[19]。物理拦截，惯性沉积，布朗扩散和重力作用都属于被动捕获。

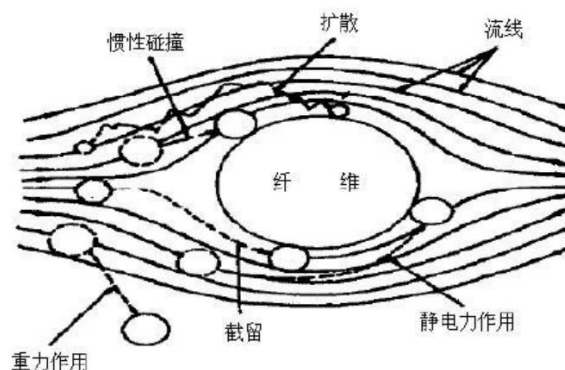


图 1-4 经典过滤机理^[14]

Fig. 1-4 Classical filtration mechanism^[14]

1.3.1 拦截作用

孔径与颗粒物直径大小的关系会对纤维滤材的过滤效率产生影响^[39]。含尘气流即将触碰到纤维时，部分颗粒物在范德华力的作用下沉积在纤维表面，拦截到一部分的颗粒物^[41]。

1.3.2 布朗扩散

悬浮颗粒在空气中随着气流做不规则冲撞运动。运动导致颗粒的运动方向不

断改变，从而发生布朗运动。实验证明，越小的颗粒运动幅度越明显。因此，当颗粒的直径较小时，纳米纤维可以依靠布朗扩散原理来捕获含尘气流中的颗粒物^[42]。

1.3.3 惯性沉积

惯性沉积是由于纤维的尺寸、质量和较高的惯性而将较大的颗粒收集在纤维上的机制，拦截适用于较大的颗粒，它们靠近纤维并被捕获。颗粒物越大质量越大，惯性作用力越大，惯性沉积机理对其影响越明显。直径低于 300 nm 的颗粒物质量太小，受到的惯性作用很小，太小的颗粒物惯性沉积贡献的过滤效率近似为零^[43]。

1.3.4 静电效应

主动捕获是指通过静电或化学力等强制相互作用主动吸附颗粒物。根据纤维和颗粒物的带电状态，静电力可分为库仑力和极化力。静电吸引机制是尺寸为 0.1–1 μm 的颗粒捕获的首选，尤其是 <0.3 μm 的颗粒。

在静电作用下，颗粒可以更加牢固的粘附到纤维上，从而提高滤材的过滤效率^[38]。可通过摩擦纤维使其带电或负载带电物质，提高纤维对空气中带相反电荷的颗粒物的捕获效率^[45]。与化学力相比，静电力有助于产生更强的吸引力和更大的有效吸引力距离，从而可以显著提高过滤器收集效率^[19]。

1.3.5 重力作用

当含尘气流经过滤材时，质量大的颗粒物在重力的作用下直接沉积到纤维表面，从而实现颗粒物的过滤^[46,47]。颗粒物的质量是重力机制影响较大因素。将不同的理论机制和实际情况相结合，综合考虑多种因素的协同作用来制备优异的空气过滤材料^[48]。

1.4 空气过滤性能评价

我们想要的理想过滤材料需要具备高过滤效率，低空气阻力，可循环，环境友好，廉价易得等特点。

通过探究空气过滤的机理可以有效的将过滤效率和压力降间的关系协调统一起来，从而获得性能优异的空气过滤材料^[32]。过滤效率、压力降、品质因子是评价过滤材料的最常见的三个评价标准^[49]。下面我们分别阐述这些指标的计算过程。

1.4.1 过滤效率

空气中的污染颗粒物尺寸存在差异性，当含尘气流通过滤材时，气流中比滤材孔结构大的颗粒物会被滤材所捕获，所以过滤效率的定义是被滤材捕获的颗粒物数目与原本含尘气流中颗粒物数目的比值^[21]，计算公式如下所示：

$$\eta = (1 - \frac{N_{下游}}{N_{上游}}) \times 100\% \quad (1-1)$$

η 是滤材的过滤效率， $N_{上游}$ 和 $N_{下游}$ 是指未经过滤材的颗粒物数目和未被滤材捕获的颗粒物数目。过滤效率作为评价过滤性能的最重要指标，直接决定着滤材是否满足要求。

1.4.2 压力降

压力降源于施加在通过它的空气上的每根纤维阻力的综合效应，决定了过滤器的透气性。一般来说，高过滤效率通常会导致高压力降。过滤器厚度和基重是直接影响过滤效率的两个关键因素。较大的厚度或基重使过滤器的过滤效率高，而过滤过程中的压降也会随着过滤器厚度和基重的增加而增加。因此，仅追求具有高过滤效率或低压降的过滤器是没有意义的。在这方面，应实现去除效率和透气性之间的平衡或折中。计算压力降的公式如下：

$$\Delta P = P_0 - P_1 \quad (1-2)$$

ΔP 即为过滤材料的压力降。 P_0 和 P_1 是指气流未经过滤材时的压力和气流经过滤材后的压力。压力降越大则表示过滤材料阻力越大，气流穿过滤材所需的能量越高。因此，材料需要较小的过滤阻力，压力降需要保持在特定的范围内，以减少整个过程能量的损耗。

1.4.3 品质因子

现在面临的问题是：我们想要提高过滤效率，通过减小纤维直径增加过滤效率，会使滤材的机械强度变差，而增加膜的厚度会使过滤阻力增大。为了对滤材综合性能进行权衡，为了给出一个准确的方法来全面评估过滤器的过滤性能，定义了一个固定的参数 QF ，该参数集成了过滤效率和压降，如下所示：

$$QF = -\frac{\ln(1-\eta)}{\Delta P} \quad (1-3)$$

η 是指滤材的过滤效率， ΔP 是指滤材的压力降。只有当过滤效率高、压降低时，才能获得高 QF 值。 QF 值越高，过滤性能越好。同时，过滤器性能还有

其他一些评价参数,包括光学透明度、抗菌性能、清洗能力、可重复使用能力等,在过滤领域应该制定更标准^[19]。

前已述及,静电纺丝纳米纤维有望成为理想的纤维类空气过滤材料。静电纺丝技术也是本论文研究的重点,故下面着重阐述静电纺丝技术及其研究进展。

1.5 静电纺丝技术

1.5.1 静电纺丝发展历史及技术原理

1934 年 Formhals 首次在专利中提到利用静电力获得超细纤维的概念,这种技术于 20 世纪 30 年代起步,往后数十年有关的理论和工艺逐渐走向成熟,步入 21 世纪,被用来制备纳米纤维的无机物和高分子种类数目逐渐被拓展,电纺纤维工艺被看做是实现纳米纤维工业化的最理想方式。如图 1-5 所示,通常静电纺丝装置分为三个部分:工作电源、纺丝装置和接收装置,通过向装满溶液的针头施加电压,与接收装置迅速产生电势差,纺丝液受电场力的作用克服自身表面张力,液滴慢慢的拉伸分裂形成临界状态的泰勒锥形状,当施加电压足够大,电场力也随着增大,液滴便克服表面张力加速形成射流,在接收装置上形成亚微米甚至纳米级的纤维^[50-54]。

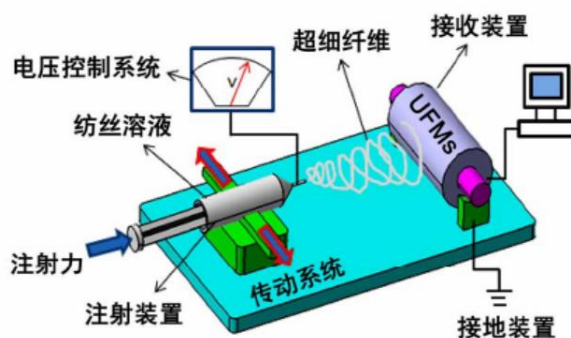


图 1-5 静电纺丝装置图^[31]

Fig.1-5 Electrospinning device diagram^[31]

1.5.2 影响静电纺丝纳米纤维形貌的因素

(1) 纺丝电压

纺丝电压是静电纺丝纳米纤维非常关键的工艺参数。在纺丝电压范围内,所制备的纳米纤维直径均匀且连续,表面光滑。纺丝电压较低会使电场力较小,纺丝液难以克服自身的表面张力,所以得到的纳米纤维直径较粗;电场力也逐渐变

大, 纺丝液射流更易拉伸和分裂, 得到直径较细的纳米纤维, 纺丝电压过大会引起每一次纺丝液的射流量加大, 射流速度加快, 不利于射流的拉伸与分裂, 从而使纤维直径增加, 直径变得不均匀, 进一步会出现球状或串珠型纳米纤维^[55]。

(2) 纺丝距离

纺丝针头前端与接收装置的距离会影响到电场力的大小和纺丝液溶剂的挥发效果, 从而影响纳米纤维的直径^[56]。在经典的静电纺丝装置中, 距离范围在 10 cm 至 15 cm 之间, 溶剂蒸发有足够的时间, 从而沉积干燥的纤维束。如果距离太短会使溶剂不完全挥发, 则可能形成熔合纤维。

(3) 纺丝速度

在静电纺丝过程中, 纺丝的速率是由注射器推料速度决定的, 调控纺丝速度的快慢影响针头前端液滴的稳定性和纤维直径的粗细^[57]。纺丝速度的增加, 制备得到纳米纤维的直径会逐渐增加, 甚至导致珠状纤维的形成。这主要是由于纳米纤维射流在针尖和接收装置之间的飞行过程中不完全干燥造成的。

(4) 聚合物溶液参数

纺丝液的溶质和溶剂对纺丝过程都有影响, 纺丝液要达到一定黏度才能进行纺丝。聚合物相对分子质量对流变学和电学特性有重要影响, 如黏度、表面张力、导电性和介电强度。

相对分子质量越大的聚合物, 分子链间越容易发生缠绕, 相应的宏观表现为黏度越大^[58]。纺丝液浓度存在阈值, 当溶液的黏度低于阈值时, 会得到串珠或球形结构; 随着溶液黏度的增加, 串珠结构会逐渐消失, 最终形成纤维结构^[54]。为了制备纳米纤维, 聚合物的缠结必须具有足够的黏度以产生均匀射流, 否则会产生颗粒和珠形^[59]。

纤维的形成需要溶剂的挥发。溶剂沸点过低会导致挥发速度过快, 泰勒锥难维持稳定, 纺丝过程难以平稳进行; 而当溶剂沸点过高、挥发速度过慢时, 溶剂来不及挥发, 收集装置上便会得到大片的液滴, 影响纳米纤维的形貌不完整^[60]。因此, 透过选择合适的溶剂来调节挥发速度, 可以实现对纤维形态的可控设计, 从而获得特殊的结构。另外, 在静电纺丝过程中, 静电斥力和表面张力相互竞争, 表面张力会使纺丝液倾向于收缩成球形, 从而不利于纤维的拉伸形成。所以, 要使溶液自身的表面张力小于所受到的静电斥力, 纺丝过程才能够顺利进行^[61-68]。

(5) 纺丝温度

纺丝过程中的温度和湿度可以通过影响纺丝液的表面张力、黏度以及溶剂的挥发速度来影响纳米纤维的形貌。温度的升高可以使纳米纤维的直径降低，湿度的增加导致纳米纤维的直径增加，并且会产生串珠结构从而影响纤维的形貌^[68]。

综上所述，是静电纺丝过程中纤维形貌影响较大的因素。尽管许多研究探索了这些参数对纳米纤维形貌和结构的影响，但还需要进一步探究不同纺丝参数之间存在的协同作用，这对于可控制备具有更复杂结构和特定性能的纳米纤维具有决定性的意义^[71]。

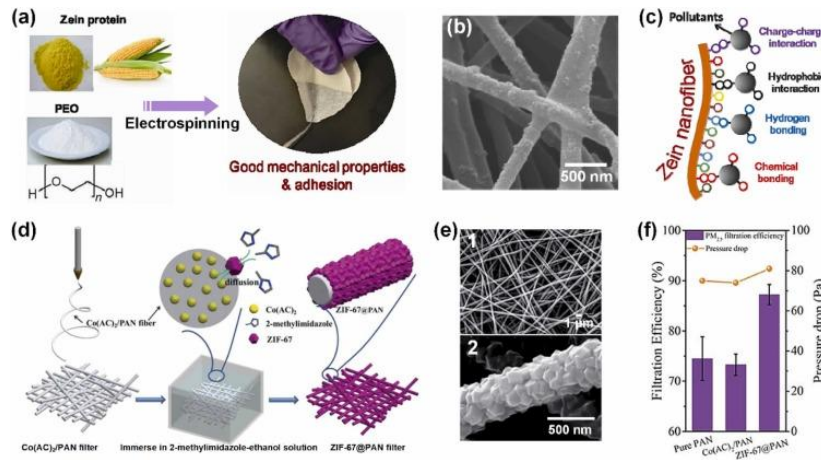


图 1-6 zein/PEO 纳米纤维的制备及表征^[72]

Fig.1-6 Preparation and characterization of zein/PEO nanofibers^[72]

近些年来，研究向聚合物中掺杂 MOF、石墨烯和蛋白等材料制成改性纳米纤维，可以提高过滤效率。蛋白的掺杂是一种有效的办法，可以让纤维膜有更大的比表面积和多孔结构，从而增加与颗粒物的相互作用，同时蛋白类含有大量官能团，可以利用静电作用捕获颗粒物^[66]。Zhong 等^[72]首先在溶液中使玉米醇溶蛋白变性以暴露官能团，然后将玉米醇溶蛋白溶液与聚环氧乙烷 (PEO) 溶液混合，以减轻蛋白质的脆性并调整所得纳米纤维的形态。玉米醇溶蛋白纳米纤维通过将混合溶液静电纺丝到纸巾上沉积，如图 1-6 (a) 所示。过滤后，远小于过滤器孔径的纳米级污染物被紧密吸附在纳米纤维表面，形成污染物层涂层 (图 1-6 (b))。作者将这种现象归因于纤维的大量官能团和高表面积。颗粒物表面通常存在许多 O-H、C=O 和 C-O 基团，这些基团通过静电相互作用、疏水作用、氢键甚至化学键与玉米醇溶蛋白过滤器中的官能团相互作用 (图 1-6 (c))。因此，即使在 90% 的高相对湿度下，所获得的纤维对 0.3-10 μm 范围内的颗粒物的去除效

率>95%，但压降为 200 Pa。然而，具有内在丰富官能团的聚合物可以静电纺丝是有限的。

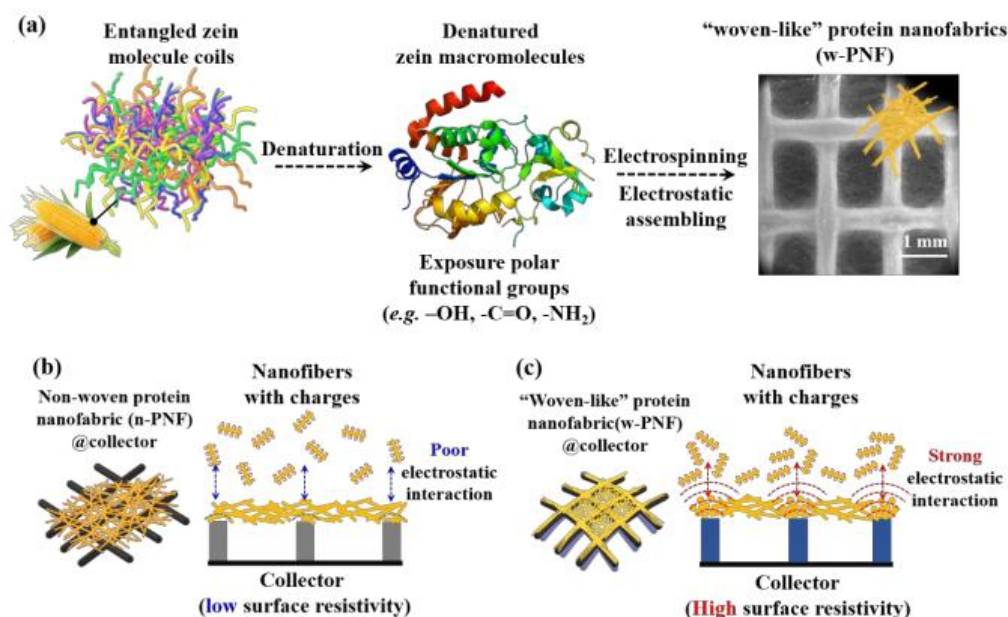


图 1-7 制备玉米醇溶蛋白纤维膜流程图^[73]

Fig.1-7 Flow chart of preparation of zein fiber membrane Flow chart of preparation of zein fiber membrane^[73]

Ding^[73]等人发现玉米醇溶蛋白在空间结构上具有高致密的特点，如图 1-7 所示，玉米蛋白大量活性官能团包埋在蛋白内部，“官能团效应”减弱，而在醋酸溶液中溶解更易暴露活性官能团，将溶于醋酸溶液的玉米蛋白溶液静电纺丝得到纳米纤维，发现比普通的纤维，静电作用更强，更易吸附甲醛分子与蛋白的活性位点接触的概率增加，从而提高化学吸附，提高过滤效率。

1.6 微凸起纳米粒子-纳米纤维复合膜

应用不同制备手段，让纳米微粒附着在纳米纤维上，纤维膜上出现微凸起结构。研究发现增加纳米粒子不仅可以增加纤维比表面积，更易捕获空气中的微粒，还可以增加纤维的机械性能。同时因为纳米微粒具有不同特性，可以赋予纳米纤维各不相同的性能。与普通的过滤膜相比，带有纳米微凸起结构的纳米纤维膜具有更高的空气过滤效率及更多的附加功能^[5]。Wang 等^[77]通过调整纺丝液粘度和静电纺丝参数，构建了一种具有串珠结构的疏水性聚氯乙烯（PVC）纳米纤维过滤器。如图（a）所示，具有微粒径（1.5-3 μm ）的纺锤形珠子沿纤维轴分布。这

些珠子有效地增加了纤维之间的空腔数量，增强了过滤纤维的透气性，从而实现了 45.08 Pa 的低压降，同时保持了 82.3%的相对较高的过滤效率和 0.0384 Pa^{-1} 的 QF 值。此外，这种串珠结构类似湿润蜘蛛丝中的纺锤结，在水接触角为 141° 时表现出良好的疏水性（图 b）。水流流畅地通过用串珠纳米纤维制备的过滤器（图 c），因此，在 90%-95%的高相对湿度下，通过过滤纤维的低压降没有显著增加。在该方法中，带电射流在拉伸过程中自发产生串珠纳米纤维，对溶液性质、纺丝参数甚至周围环境条件都很敏感，限制了其大规模生产和进一步发展。

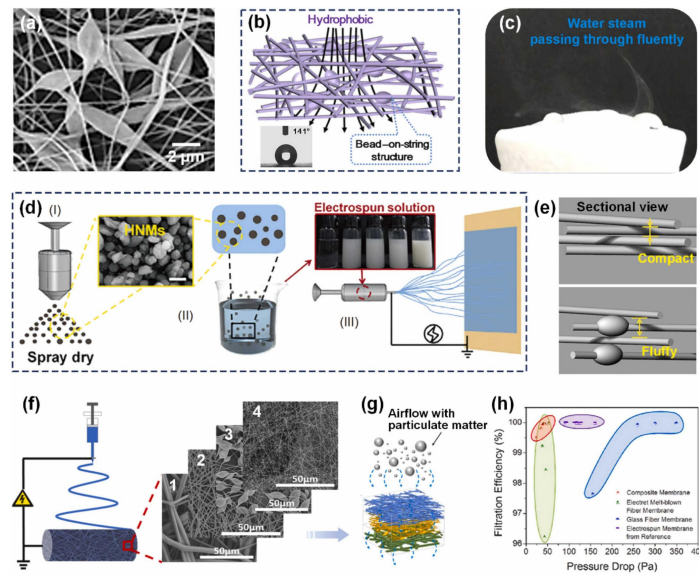
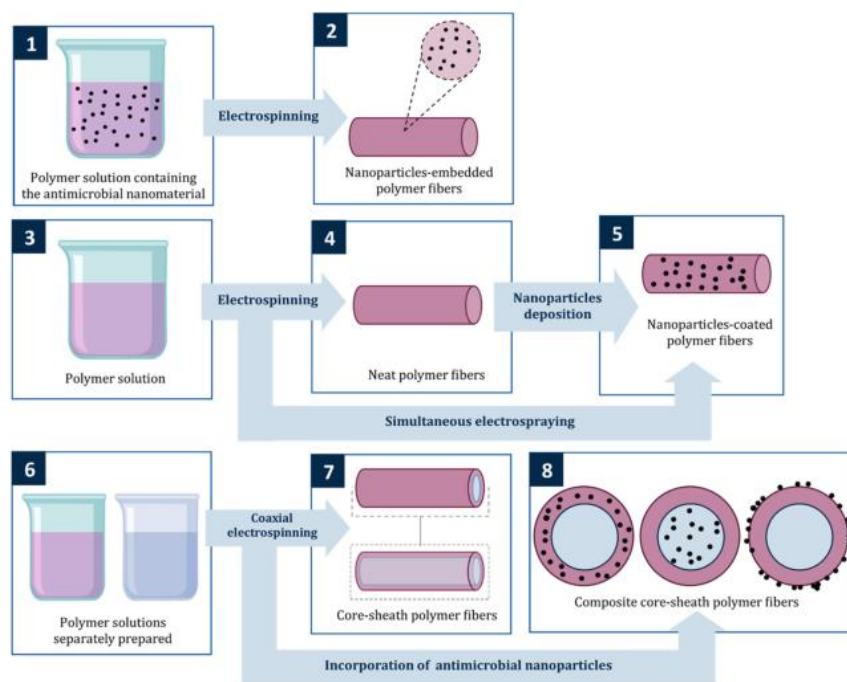


图 1-8 串珠型水性聚氯乙烯（PVC）纳米纤维过滤器制备及表征^[77]

Fig. 1-8 Preparation and characterization of beaded water-based polyvinyl chloride (PVC) nanofiber filters^[77]

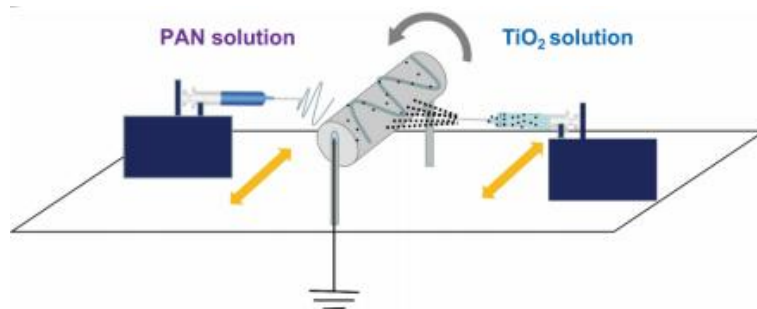
1.6.1 微凸起纳米粒子-纳米纤维复合膜的制备

通过静电纺丝制备微凸起纳米粒子-纳米纤维复合膜方式有三种方式，如图 1-8 所示。

图 1-8 制备纳米复合纤维的不同方式^[82]Fig.1-8 Different ways of preparing nanocomposite fibers ^[82]

(1) 将纳米颗粒与纺丝液进行混合，搅拌至均匀后进行纺丝，得到纳米复合纤维膜。这种制备流程简单，但存在的问题是，纳米微粒会包埋在纤维内部，不利于纳米颗粒发挥作用；且无机纳米颗粒不易溶解于纺丝液。

(2) 第二种方式是分布进行静电纺丝和经典喷雾的过程。首先制备纳米纤维后再向纳米纤维上用静电喷雾的方式将纳米颗粒沉积在纳米纤维上，获得纳米复合纤维。Su J^[83]等人在静电纺丝聚丙烯腈纳米纤维膜（PAN）过程同时利用静电喷雾二氧化钛悬浮液，成功制备了具有微凸起结构的纳米粒子-纳米纤维复合膜，示意图如图 1-9 所示。结果表明：成功制备了层次化纳米复合纤维。发现不仅赋予了复合纤维 TiO_2 光催化活性还进一步提高了复合膜的过滤效率。

图 1-9 无机纳米粒子和聚合物不同针头同时纺丝^[83]Fig.1-9 Inorganic nanoparticles and polymers spin simultaneously with different needles ^[83]

(3) 第三种方式是同轴静电纺丝。将纺丝液和纳米颗粒分别放置在两个针管中同时进行纺丝,可获得多种形貌的核壳结构纤维,其优点是形貌可控,可经过设计获得理想纤维,缺点是工艺实际纺丝过程相对复杂。Fan X^[84]等人用蛋白纳米粒子、功能化细菌纳米粒子和微纤维素纤维制备具有纳米凸起结构的蛋白质功能化纳米纤维素,研究表明其暴露在表面的官能团提高了污染粒子的捕获效率,并作为复合纤维膜之间的黏合剂,提高了复合纤维膜的机械性能。

综上所述,纳米颗粒和纤维进行复合形成的纳米纤维膜存在着相容性不好,纳米颗粒容易包埋在纤维里,合成生物材料步骤繁琐,同轴静电纺丝需要特定仪器,操作复杂等缺点。所以简易制备出微凸起纳米粒子-纳米纤维复合膜引起大家广泛关注和探究。

1.6.2 纳米微粒种类

(1) 无机纳米微粒

与普通的过滤膜相比,带有纳米微凸起结构的纳米纤维膜具有更高的空气过滤效率及更多的附加功能。纳米颗粒凸起的结构使纤维膜的孔道复杂化,其表面积也随之增加。优化过滤性能的有效途径之一是使纳米颗粒的均匀分布在纤维膜上,选择能与纤维更匹配的溶剂、更适合纤维的纳米颗粒也是需要继续研究的重点^[74,75]。王继真^[76]向制备的醋酸纤维素/热塑性聚氨酯(CA/TPU)纳米纤维中加入 LiCl,发现加入后的力学性能得到提升,过滤效率达到 99.8%,压力降仅为 52 Pa。

(2) 有机纳米微粒

相比于无机纳米颗粒,有机纳米颗粒与纺丝液的相容性更好,种类数量更多。刘星辰^[77]利用胶原蛋白肽和普鲁兰探究最佳质量比制备纳米纤维膜,胶原蛋白肽含量对溶液电导率影响显著,纤维膜的热稳定性得到了改善。庄泽钊^[79]等制备了聚己内酯负载萘酚衍生物纳米纤维膜,用于工作场所中甲醛浓度范围的可视化检测。Zhu 等人^[4]研究一种具有高度蓬松结构的摩擦电荷增强纤维素基可生物降解纳米纤维膜(TCB NFMs)用于高性能空气过滤。图 1-10 根据高度蓬松的结构,所制备的 TCB NFM 表现出明显较低的压降相比,密集聚乳酸(PLA) NFM。当过滤效率几乎相等时,所制备的 TCB 纳米纤维的压降仅为 PLA 纳米纤维的 25.6%。此外,由于增强了摩擦荷的静电吸附效应,TCB NFM 对不同粒径的颗粒污染物

保持了良好的过滤性能。研究还证明, 所制备的 TCB NFM 与导电聚乳酸/聚苯胺(PLA/PANi) NFM 和绝缘 PLA NFM 衬底结合时, 能够进行呼吸传感。此外, 所构建的自供电呼吸监测系统具有生物相容性和可降解性, 有利于实际应用。因此, 为制备纤维素基生物可降解呼吸传感系统和高性能空气过滤纳米纤维膜提供了一条全新的可行途径。

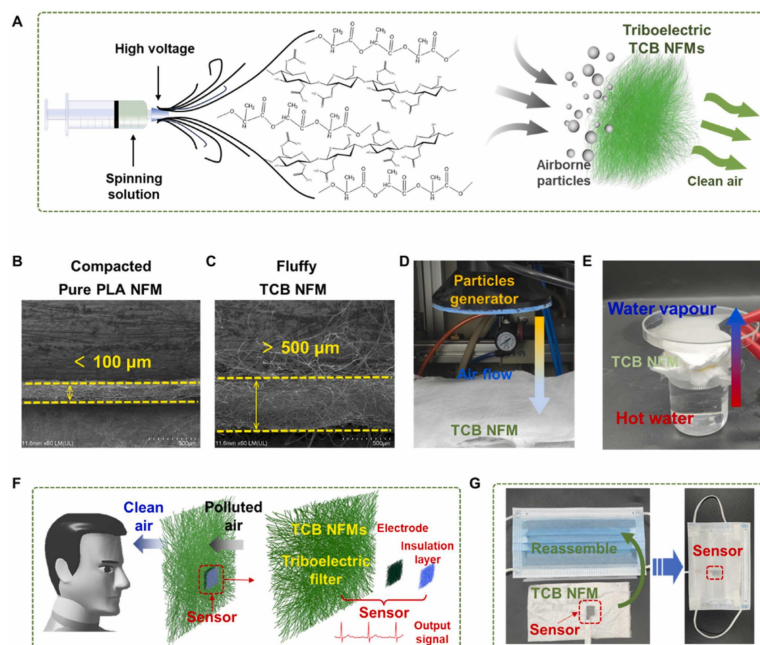
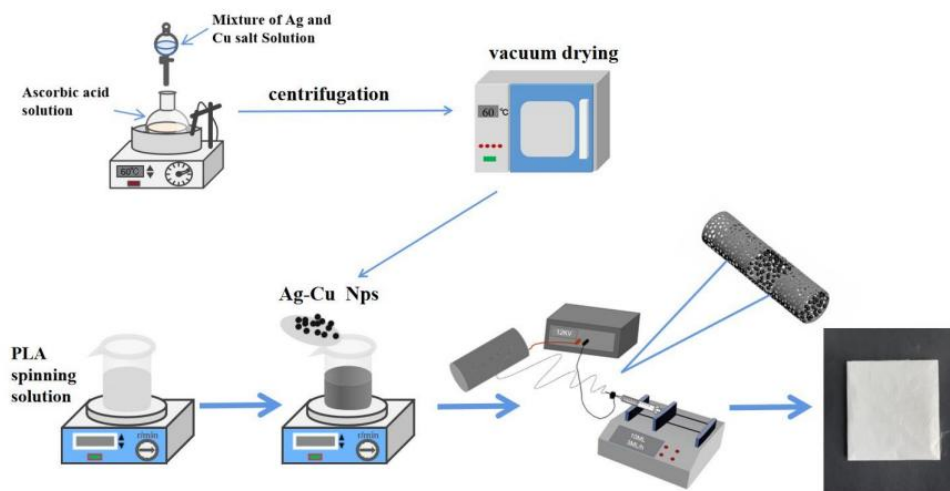


图 1-10 TCB NFMs 制备流程及实际应用^[4]

Fig.1-10 TCB NFMs Preparation process and practical application^[4]

(3) 生物活性添加剂纳米微粒

将具有生物活性的大分子或生物分子(包括活性细胞、维生素、生物药物等)通过静电纺丝或静电喷雾方式引入纳米纤维膜, 可以用于创面修复。戎成宝^[80]利用绿色还原法制备银-铜双金属纳米粒子(Ag-Cu NPs), 再与聚乙烯醇(PVA)纺丝原液共混制备复合纳米静电纤维膜, 具体流程如图 1-11 所示, 其研究了不同物质浓度对纤维形貌的影响及其抗菌性能。结果表明: 在纳米粒子浓度为 5 % 时, 纳米复合纤维对金黄葡萄球菌和大肠杆菌均有优良的抗菌性。黄张君^[81]在前期工作中制备了基于氨基酸酯的聚磷腈生物材料, 后续与 PVP 进行共混静电纺丝, 首次成功制备了 PPZ-Cys M 环基聚磷腈静电纺丝纤维膜。

图 1-11 Ag-Cu NPs 及复合纳米静电纺丝膜制备流程图^[80]Fig.1-11 Flow chart of preparation of Ag-Cu NPs and composite nanoelectrospinning film^[80]

1.7 大分子自组装

生物大分子是指从动植物等有机生物体中提取的天然物质^[101]，具有良好的生物相容性和生物可降解性^[94]，大分子自组装是指大分子在静电作用力、氢键作用力等弱相互作用力下自发形成有序聚集体的过程^[85,86]。自组装纳米粒子在催化剂^[87,88]、药物医学^[89-92]、传感涂层^[93-97]、纳米反应器^[98]等领域被广泛应用。随着大分子自组装技术的发展，生物大分子自组装引起了研究者的关注，在食品、生物、医疗等领域具有广泛的应用。例如，杜沛东^[99]研究了仿生组装构建模拟酶，帮助人们通过简单的方式获得高效的仿生物催化剂，制备流程如图 1-12 所示。李淑坤^[100]利用免疫活性药物与光热分子吲哚菁绿形成纤维状纳米药物，实现了胰腺癌的光热免疫联合治疗。

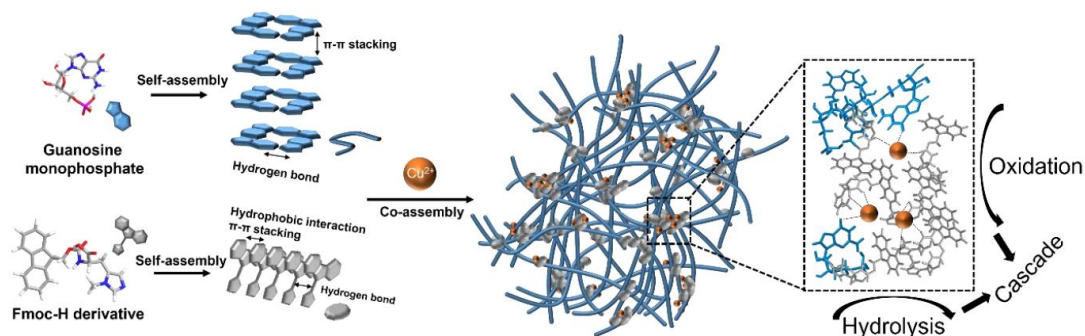


图 1-12 组氨酸衍生物、核苷酸与 Cu^{2+} 共组装构建水解-氧化双功能模拟酶的示意图^[91]

Fig.1-12 Schematic diagram of the hydrolyzation-oxidation bifunctional enzyme co-assembled by histidine derivatives, nucleotides and Cu^{2+} ^[91]

具有特殊结构（如带有相反电荷）的生物大分子^[103-105]可通过范德华作用力、氢键作用力、 π - π 相互作用、疏水相互作用、金属配位键等非共价键相互作用^[106-110]自发形成复合组装体，得到自组装纳米粒子。杨李梅^[111]以乙酸丁酯为有机溶剂、利用阴离子表面活性剂脂肪酸甲酯磺酸（MES）为乳化分散剂，通过 MES 与壳聚糖（CS）的静电相互作用在温和的工艺条件下获得稳定的纳米颗粒，负载典型三唑类杀菌剂己唑醇（HAZ）制备了载药纳米悬浮液，市售 HAZ 悬浮剂相比，纳米悬浮液通过载体与细菌胞膜相互作用增强了农药透膜性和生物利用度，显著增强 HAZ 抗菌活性。崔婉颖^[112]结合大分子自组装技术，将生物大分子壳聚糖及其衍生物自组装胶体粒子组装在水-水界面，作为空间屏障，稳定聚乙二醇-葡聚糖全水相乳液。如图 1-13 所示，将活性分子封装于水-水界面，为全水相乳液实现界面封装活性分子提供理论指导，丰富了全水相乳液应用封装中可用活性物质的种类。

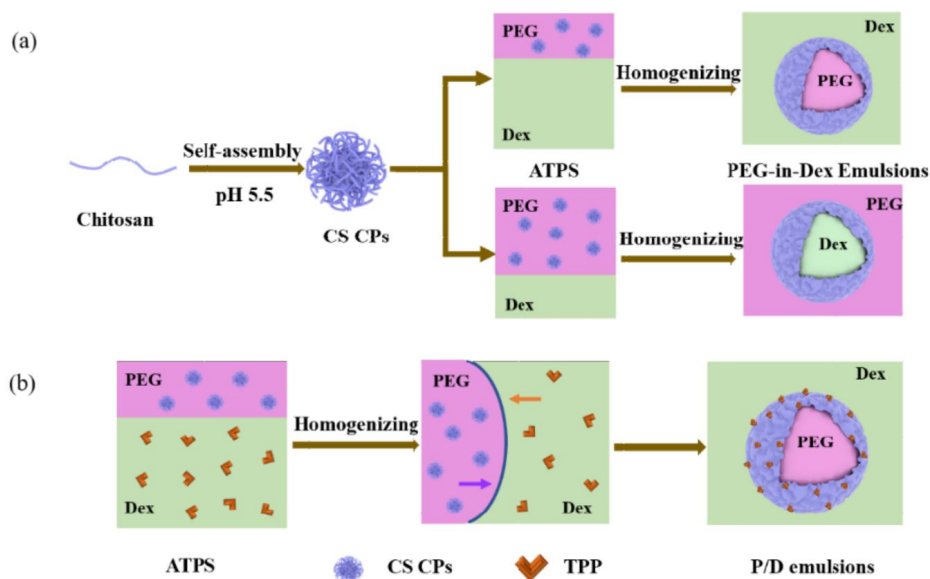


图 1-13 CS CPs 的制备及其稳定全水相乳液界面的示意图^[104]

Fig. 1-13 Preparation of CS CPs and schematic diagram of its stable all-aqueous emulsion interface^[104]

1.8 本文的研究意义和主要研究内容

1.8.1 本文的研究意义

综上所述，空气污染对生态环境和公众健康构成了潜在的危害，开发高效低阻、性能优异的纳米纤维过滤材料迫在眉睫。静电纺丝技术应用范围广，其中因其纺丝纤维直径可以达到亚微米甚至纳米级尺寸，纺丝过程可控等优点而被广泛研究。自组装纳米粒子具有较大的比表面积，且其结构可以设计，赋予其功能性，在众多领域被广泛应用。前已述及，纤维表面吸附纳米粒子可以增加纤维的机械性能，可以增加与空气中有毒颗粒物的接触面积，提高过滤效率。因此，本课题结合大分子自组装技术及静电纺丝技术制备多功能纳米复合纤维，将其应用于空气过滤。首先，以生物基材料为原料，利用大分子自组装技术制备多功能纳米粒子；其次，利用静电纺丝技术制备生物基纳米纤维，再将其与纳米粒子结合，制备含有多功能纳米粒子的复合纤维；最后，研究了复合纤维作为空气过滤膜的相关性能。着重研究了自组装纳米粒子的制备及性能；纺丝液浓度、纺丝参数和交联剂种类等对纤维结构与性能的影响；纤维的结构与性能与空气过滤阻力和效率的关系。该工作对制备多功能高效低阻多功能的空气过滤膜提供了新的思路，具有一定的理论和现实意义。

1.8.2 研究思路及内容

本文主要研究利用大分子自组装及静电纺丝技术制纳米复合纤维膜及其在空气过滤上的应用，具体如下：

第一部分：利用大分子自组装技术制备 γ -聚谷氨酸/苯乙烯吡啶盐/硝酸银（ γ -PGA/SbQ/Ag）纳米粒子，研究 γ -PGA 浓度、SbQ 浓度和光交联对纳米粒子性质的影响；利用静电纺丝技术制备壳聚糖/明胶（CS/Gel）纳米纤维，经戊二醛（GA）交联后得到 CS/Gel/GA 纳米纤维，研究纺丝参数对纤维形貌及性能的影响；将纳米粒子与纳米纤维复合制备纳米复合纤维，研究纳米粒子与纳米纤维的吸附时间对纤维形貌的影响；研究纤维的结构对空气过滤性能的影响。

第二部分：利用静电纺丝技术制备壳聚糖/明胶（CS/Gel）纳米纤维，经单宁酸（TA）交联后得到 CS/Gel/TA 纳米纤维，研究单宁酸浓度对纤维形貌的影响；将纳米粒子与纳米纤维复合制备纳米复合纤维，研究助纺剂用量对纤维形貌的影响，研究纳米粒子的纺丝时间对复合纤维形貌的影响；研究纤维的结构及纺丝液的体积对空气过滤性能的影响；对纤维的纺丝空间进行 Comsol 电场模拟，分析电场强度对静电纺丝纳米纤维的形貌影响。

第三部分：利用静电纺丝技术制备碳纳米纤维/明胶（CNF/Gel）纳米纤维，研究 CNF 和 Gel 浓度对纤维形貌的影响；经单宁酸（TA）交联后得到 CNF/Gel/TA 纳米纤维，研究单宁酸浓度和纺丝参数对纤维形貌的影响；将纳米粒子与纳米纤维复合制备纳米复合纤维，研究助纺剂用量对纤维形貌的影响，研究纳米粒子的纺丝时间对复合纤维形貌及空气过滤性能的影响；研究纤维的结构及纺丝液的体积对空气过滤性能的影响；对纤维的纺丝空间进行 Comsol 电场模拟，分析电场强度对静电纺丝纳米纤维的形貌影响。

第二章 基于 CS/Gel/GA 纳米复合纤维膜的制备及性能研究

2.1 引言

随着工业化和城市化的不断推进,带来的空气污染对公众健康构成了潜在的危害,面对环境污染带来的挑战,迫切需要开发高过滤效率低空气阻力的过滤材料。

本章通过静电纺丝技术和大分子自组装技术制备多功能纳米复合纤维膜,应用于空气过滤材料。 γ -聚谷氨酸(γ -PGA)是 D-谷氨酸和/或 L-谷氨酸 γ -酰胺键连接而成的聚合物,主要由芽孢杆菌产生,是一种新型多功能生物制品,具有可生物降解无毒环保无免疫原性等优点被广泛应用于农业医药化妆品食品和环保等领域^[118]。苯乙烯吡啶盐(SbQ)是乙烯吡啶盐系列中一种具有光敏性的双亲性感光剂,可通过吸收紫外,达到防晒效果^[112],纳米银(Ag NPs)能广泛杀菌^[112],光化学还原法制备纳米银受到广泛应用。明胶(Gel)从生物体内提取,具有良好的生物相容性和生物可降解性。壳聚糖(Chitosan)是甲壳素 N-脱乙酰基的产物,具有无毒、可降解、生物多功能性及生物相容性等特点^[122]。本文首先用 γ -PGA, SbQ 和 AgNO₃ 在静电,氢键等弱相互作用下自组装形成纳米粒子,紫外光照交联后得到 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子, γ -PGA 和 SbQ 的相互作用及 SbQ 的光二聚机理如图 2-1 所示。

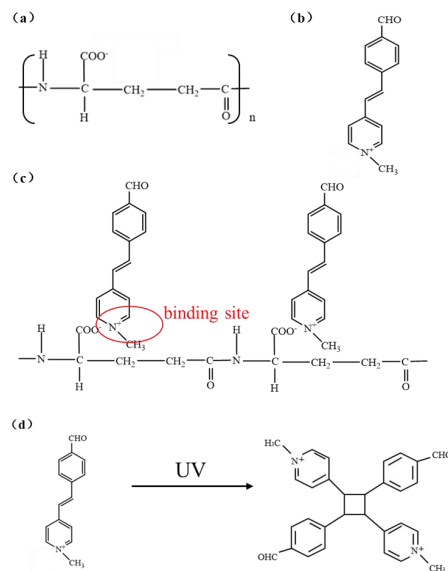


图 2-1 γ -PGA 和 SbQ 的相互作用及 SbQ 的光二聚机理示意图

Fig. 2-1 The interaction between γ -PGA and SbQ and the mechanism of photodimerization of

制备的纳米粒子具有抗菌和防紫外线的功能；然后利用静电纺丝技术制备 CS/Gel 纳米纤维。经戊二醛（GA）交联改性后，将改性后纳米纤维浸泡在 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子溶液中，此时，纳米粒子将吸附在纤维表面，最终得到基于壳聚糖的多功能纳米复合纤维。研究了纺丝液中组分浓度，纺丝电压、接收距离等参数对纤维形貌的影响；研究了多功能纳米复合纤维的空气过滤性能。研究思路如图 2-2 所示。

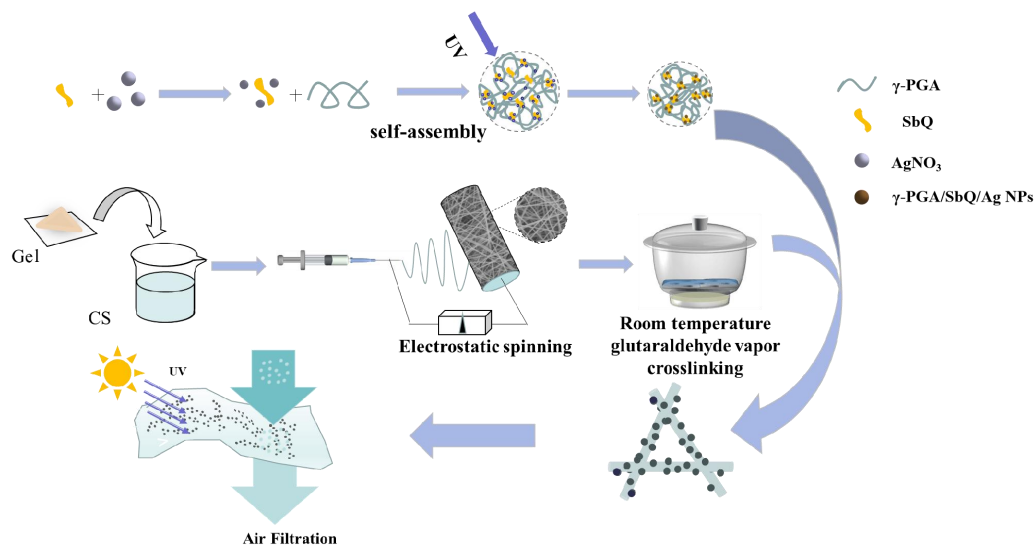


图 2-2 CS/Gel/GA 纳米复合纤维膜制备示意图

Fig.2-2 Preparation diagram of CS/Gel/GA nanocomposite fiber film

2.2 实验部分

2.2.1 实验原料及试剂

表 2-1 实验试剂

Table 2-1 Laboratory reagents

试剂名称	规格	生产厂家
γ -聚谷氨酸（ γ -PGA）	AR	凡科维化学
苯乙烯吡啶盐（SbQ）	AR	上海贺康
硝酸银	AR	国药集团化学试剂有限公司
醋酸	AR	阿拉丁试剂上海有限公司
明胶	AR	阿拉丁试剂上海有限公司
壳聚糖（脱酰度 $\geq 95\%$ ）	AR	阿拉丁试剂上海有限公司
戊二醛	AR	阿拉丁试剂上海有限公司

2.2.2 实验仪器及设备

表 2-2 实验仪器

Table2-2 Experimental instrument

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	FA2204B	上海佑科仪器仪表有限公司
纳米粒度/Zeta电位分析仪	90Plus Particle size analyzer	美国布鲁克海仪器公司
静电纺丝机	DP30-S	云帆科技
鼓风干燥箱	DF-101Z	邦西仪器科技（上海）有限公司
磁力搅拌器	84-1A	上海司乐仪器有限公司
紫外分光光度计	UV2700	岛津企业管理（中国）有限公司
x-射线衍射仪	D8 Advance	布鲁克衍射荧光事业部
比表面及孔径分析仪	ASAP-2460	麦克默瑞提克（上海）仪器有限公司
电导率仪	DDSJ-3	上海仪天科学仪器有限公司
拉伸试验机	AGS-X	岛津企业管理（中国）有限公司
自动滤料测试仪	YS-706YY	西安研硕仪器设备有限公司
UV固化箱	UVCURING8.0	固狗官方企业店（淘宝）
扫描电子显微镜	Hitachi S-4800	日本日立公司

2.2.3 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子的制备

（1） γ -聚谷氨酸（ γ -PGA）浓度对纳米粒子性质的影响

分别称取 0、2、4、6、8、10 mg γ -PGA 溶于 2 mL 超纯水配制浓度 1-5 mg/mL 的 γ -PGA 溶液，搅拌 4 h。分别配制 3 mg/mL 的 SbQ 溶液和 3mg/mL 的 AgNO_3 溶液，取 2 mL 的 SbQ 溶液和 0.5 mL 的 AgNO_3 溶液混合均匀，再将 2 mL 不同浓度的 γ -PGA 溶液逐滴加入到 SbQ/ AgNO_3 的混合溶液中，搅拌 4 h 后得到纳米粒子溶液，待表征。

（2）SbQ 浓度对纳米粒子性质的影响

分别称取 2、4、6、8、10 mg SbQ 溶于 2 mL 超纯水配制浓度 1-5 mg/mL 的 SbQ 溶液。分别配制 1 mg/mL 的 γ -PGA 溶液和 3mg/mL 的 AgNO_3 溶液，向 2 mL 不同浓度的 SbQ 溶液中加入 0.5 mL AgNO_3 溶液，混合均匀后，再将 2 mL 不同浓度的 γ -PGA 溶液逐滴加入到 SbQ/ AgNO_3 的混合溶液中，搅拌 4 h 后得到纳米粒子，待表征。

（3） γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子的制备

将纳米粒子在紫外箱中紫外光照，测量不同光照时间下样品的粒径和紫外吸

收光谱。

2.2.4 CS/Gel 纤维膜的制备

准确称取一定质量的壳聚糖并将其溶解于 HAc 含量 20% 的 HAc 水溶液中, 40 °C 下磁力搅 4 h, 得到浓度为 0.5 %、1 %、3 %、5 % 和 7 % (w/v) 的壳聚糖溶液; 将浓度为 25 % (w/v) 明胶溶液加到壳聚糖溶液, 得到 CS/Gel 混合溶液, 40 °C 下搅拌均匀测其 pH 并备用。将 CS/Gel 纺丝液装入 5mL 注射器中, 注射器与 20# 一次性平头针头相连, 将注射器中的空气排空, 针头前端擦拭至无液滴溢出, 将注射器固定在注射泵上, 连接电源, 调整针头与接收滚筒的距离为 5-20 cm, 设置纺丝液推料速度为 0.0001-0.01 mm/s, 纺丝电压为 10-25 kV, 温度 60 °C, 纺丝液总体积为 4 mL。纺丝结束后, 将得到的 CS/Gel 纤维膜置于 40 °C 干燥器中干燥待用。

2.2.5 CS/Gel/GA 纳米复合纤维膜的制备

(1) CS/Gel/GA 纤维膜的制备

将制备的 CS/Gel 纳米纤维放置于含有 10 mL 25 % 戊二醛溶液的干燥器中进行蒸汽交联, 交联 8 h, 得到 CS/Gel/GA 纤维膜, 在鼓风烘箱中烘干, 温度 40 °C, 置于干燥器中待用。

(2) CS/Gel/GA 纳米复合纤维膜的制备

将 CS/Gel/GA 纤维膜置于纳米粒子溶液中静置 5-25 h, 得到不同吸附时间的 CS/Gel/GA 纳米复合纤维膜, 在鼓风烘箱中 40 °C 干燥 4 h 后待用。

2.2.6 复合纤维膜的表征与性能测试

(1) 复合纤维膜 SEM 表征

利用扫描电子显微镜 (SEM) 对纳米复合纤维膜的形貌进行表征: 取一定量的纤维, 用导电胶固定在扫描电镜样品台上, 真空下喷金 30 s 后, 在 5 kV 加速电压下, 对纤维膜表面形貌进行观察, 利用 Image J 软件统计纤维直径。

(2) 复合纤维膜 FTIR 表征

利用溴化钾压片法对样品进行处理: 取适量的溴化钾固体放入研钵进行研磨, 向其中加入微量样品, 充分研磨, 将样品压片后, 使用红外光谱仪以 1 cm^{-1} 的分辨率在范围 $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ 内测量样品的傅里叶变换红外谱图。

(3) 复合纤维膜 BET 表征

利用比表面及孔径分布仪对所制备的纳米复合纤维材料在氮气下进行等温吸脱附的测试，本文利用 BJH 法得到纳米复合纤维材料的比表面积、孔容和平均孔径等参数。

(4) 复合纤维膜 TGA/DTG 表征

在氮气氛围，10 °C/min 的升温速度下，用热重分析仪分析样品的热稳定性。

(5) 空气过滤试验

将纳米复合纤维膜(12×12 cm²)放到过滤装置台的夹具上。模拟过程中的颗粒物是由氯化钠 (NaCl)颗粒和癸二酸二异辛酯(DEHS)组成，在模拟过程中可对模拟颗粒组成成分进行选择。大概三十万至五十万个模拟颗粒物在工作泵的推动下通过样品。通过测试得到对 PM_{0.3} 的过滤效率及压差值，后续可以通过公式 (1-3) 进行计算品质因子(QF)，对纤维膜的综合过滤性能进行评价。

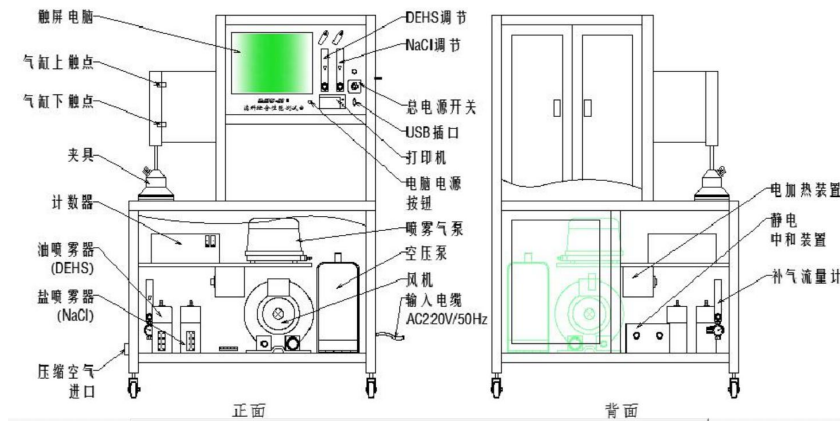


图 2-3 滤料综合性能测试台外形示意图^[113]

Fig.2-3 Filter material comprehensive performance test bench outline diagram^[113]

2.3 结果与讨论

2.3.1 γ -PGA/SbQ/AgNO₃ 自组装纳米粒子的表征

(1) γ -PGA 浓度对自组装纳米粒子性质的影响

探究了不同浓度的 γ -PGA 对自组装纳米粒子性质的影响，分别使用不同浓度 γ -PGA 与 2.5 mL SbQ/AgNO₃ 混合溶液进行组装，不同的 γ -PGA 浓度下纳米粒子的平均粒径和 Zeta 电位如图 2-4 所示，随着 γ -PGA 浓度增加，纳米粒子粒径先减小后增大，当 γ -PGA 浓度小于 1mg/mL， γ -PGA 浓度较小导致与 SbQ 和 AgNO₃ 的相互作用较弱，不能自行组装成稳定的纳米粒子。而当 γ -PGA 浓度增加时，形成的纳米粒子粒径过大导致纳米粒子不稳定而沉淀。当 γ -PGA 浓度为 1 mg/mL

的时候，形成的纳米粒子最稳定，粒径为 158.4 nm。 γ -PGA 浓度在 0 mg/mL-5 mg/mL 范围内，纳米粒子的 Zeta 电位在 -37 mV 至 -22 mV 内波动。

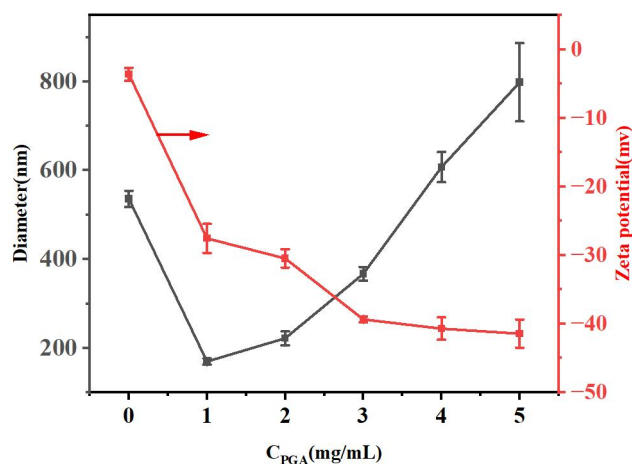


图 2-4 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子粒径和电位随 γ -PGA 浓度变化，SbQ 浓度 3 mg/mL， $AgNO_3$ 浓度 3 mg/mL

Fig. 2-4 The particle size and potential of γ -PGA/SbQ/Ag nanoparticles change with the concentration of γ -PGA, SbQ concentration is 3 mg/mL, $AgNO_3$ concentration is 3 mg/mL

(2) SbQ 浓度对自组装纳米粒子性质的影响

探究了不同浓度的 SbQ 对自组装纳米粒子性质的影响，分别在 2mL 1mg/mL-5 mg/mL SbQ 中加入 0.5mL 3mg/mL $AgNO_3$ （总体积 2.5 mL），向其中滴加 γ -PGA 进行组装，不同的 SbQ 浓度下纳米粒子的平均粒径和 Zeta 电位如图 2-5 所示，随着 SbQ 浓度增加，纳米粒子的粒径先减小后增大，当浓度小于 3mg/mL，SbQ 浓度较小导致与 γ -PGA 的相互作用较弱，不能自行组装成稳定的纳米粒子。而当 SbQ 浓度增加时，形成的纳米粒子粒径过大导致纳米粒子不稳定而沉淀。当 SbQ 浓度为 3mg/mL 的时候，形成的纳米粒子最稳定，粒径为 158.4 nm。SbQ 浓度在 1mg/mL-5mg/mL 范围内，纳米粒子的 Zeta 电位在 -55 mV 至 -22 mV 内波动。

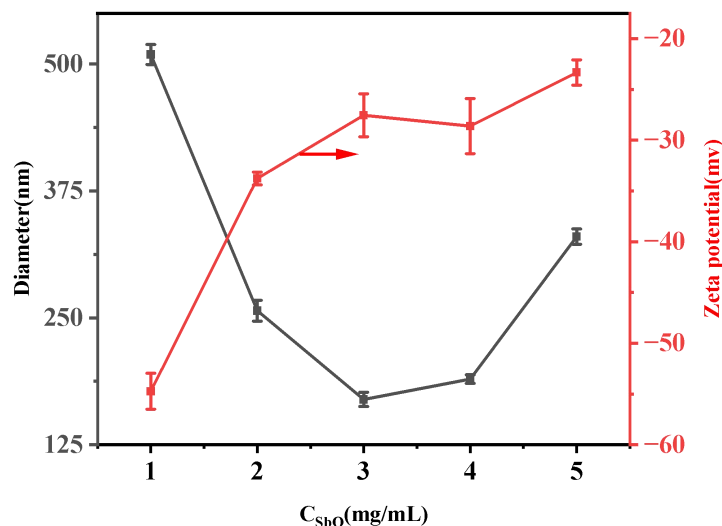


图 2-5 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子粒径和电位随 SbQ 浓度变化, γ -PGA 浓度 3 mg/mL, $AgNO_3$ 浓度 3 mg/mL

Fig. 2-5 Size and potential of γ -PGA/SbQ/Ag nanoparticles change with SbQ concentration, γ -PGA concentration is 3 mg/mL, $AgNO_3$ concentration is 3 mg/mL

在最佳条件下对 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子的粒径分布、丁达尔现象和 SEM 表征如图 2-6 所示。图 (a) 说明, 制备的纳米粒子有明显的丁达尔现象, 且粒径分布为单分布, 说明纳米粒子制备成功。图 (b) 的 SEM 表征显示, 制备的纳米粒子为球形结构。在 γ -PGA 浓度为 1 mg/mL, SbQ 浓度为 3 mg/mL, $AgNO_3$ 浓度为 3 mg/mL, 得到纳米粒子粒径最小值, 粒径为 158.4 nm。后续研究无特别说明, 表征及应用研究均是在此最佳条件下探究。

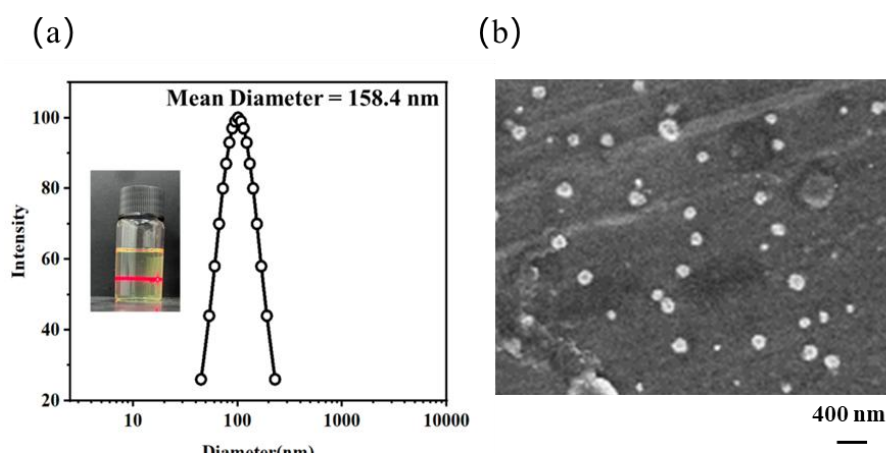


图 2-6 γ -PGA/SbQ/Ag 自组装纳米粒子的粒径分布、丁达尔现象(a)和 SEM 图(b)

Fig. 2-6 Size distribution of γ -PGA/SbQ/Ag self-assembled nanoparticles, Tyndall phenomenon (a) and SEM (b)

(3) 光交联程度对自组装纳米粒子性质的影响

将 γ -PGA/SbQ/AgNO₃纳米粒子在 365 nm 处紫外光下进行光照,测不同光照时间纳米粒子溶液的粒径和紫外吸收光谱。

图 2-7 (a) 是紫外全谱,局部放大后,从图 2-7 (b) 中可以看出,纳米银的特征吸收峰出现在 410 nm 左右且位置基本不发生变化,说明纳米银粒径大小基本不变。纳米银的特征吸收峰面积随着紫外光照的时间增长而增加,峰面积在 120 min 时达到最大值,之后特征吸收峰面积变小。说明反应开始时,溶液中银离子含量较多,反应速率快。随着时间的增加,硝酸银中的银离子逐渐被还原,数量不断减少,Ag NPs 的量逐渐增加。120 min 时,溶液中的银离子基本被还原。从图 2-9 (c) 中得出, SbQ 的特征吸收峰出现在 340 nm 左右, SbQ 有紫外吸收。随着紫外光照时间的增长,特征吸收峰面积逐渐变小,在约 120 min 时 SbQ 几乎全部交联^[112]。

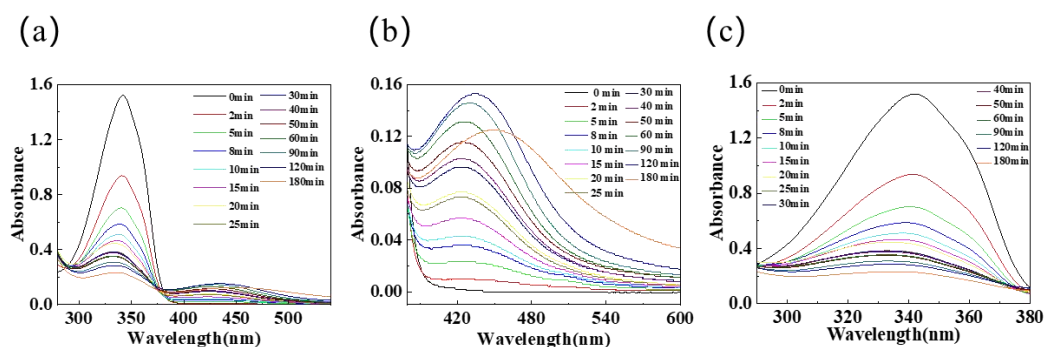


图 2-7 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子溶液经紫外光照不同时间的紫外光谱(a)特征吸收全谱, (b)纳米银的紫外特征吸收峰, (c)SbQ 的紫外特征吸收峰

Fig. 2-7 Ultraviolet spectra of γ -PGA/SbQ/Ag nanoparticle solution exposed to ultraviolet light at different times (a) characteristic absorption full spectrum, (b) ultraviolet characteristic absorption front of silver nanoparticles, (c) ultraviolet characteristic absorption front of SbQ

不同光照时间的纳米粒子溶液的粒径,如图 2-8 (a) 图所示,粒子的粒径随光照时间先减小后增大,初期经过光照的纳米粒子粒径会收缩减小,随时间增长,纳米粒子聚集在一起导致纳米粒子粒径变大。在光照 1h 时,纳米粒子的粒径达到最小值,为 100.2 nm。(c) 图和 (d) 图是对最佳紫外光照下的纳米粒子拍摄的 SEM 图和 TEM 图,表征证明了成功制备了 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子,光照 1 h 后是接近球状的小球。光照前的直径 158.4 nm 的纳米粒子经过光照后收缩,直

径到 100.2 nm。

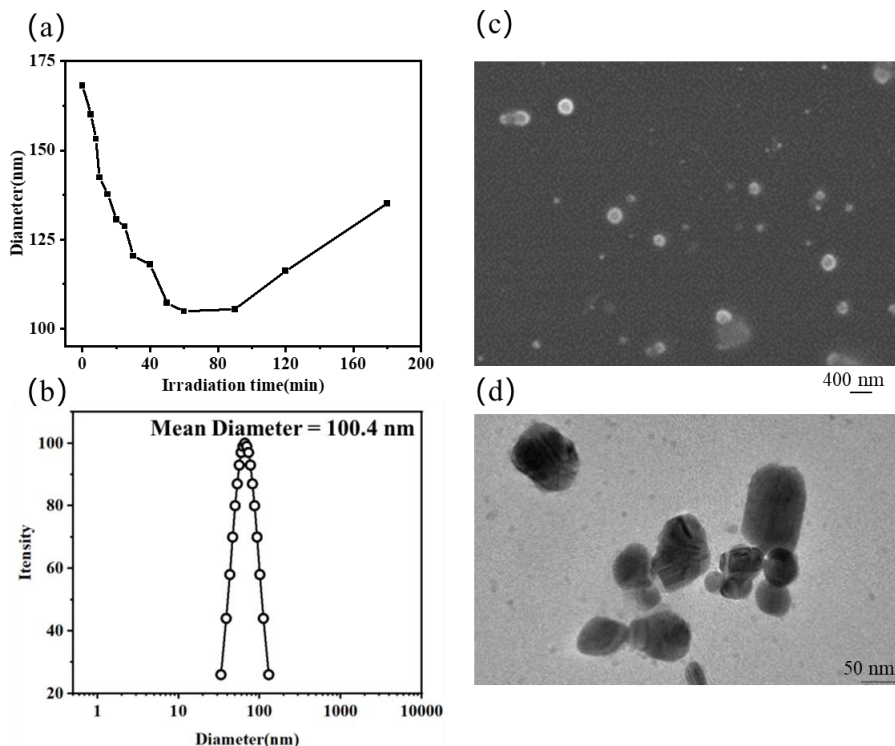


图 2-8 (a) γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子粒径随紫外光照时间变化曲线图;

最佳光照条件下 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子, (b)粒径分布, (c)SEM 图, (d)TEM 图

Figure 2-8 (a) The variation of particle size of γ -PGA/SbQ/Ag nanoparticles with UV illumination time; γ -PGA/SbQ/Ag nanoparticles under optimal illumination conditions, (b) particle size distribution, (c)SEM, (d)TEM

2.3.2 CS/Gel 纳米纤维的表征

配制好的 CS/Gel 溶液进行 pH 测试及电位测试, 其 pH 为 2.1, 电位为 25.52 mV。在酸性条件下, 蛋白类更易变性, 将极性官能团暴露在外, 提高化学活性。利用静电纺丝将纺丝液拉伸成丝, 利用静电作用, 粒子更易吸附在纤维上^[68]。

(1) 壳聚糖浓度对纤维形貌的影响

在明胶浓度 25% (w/v)、纺丝电压 25 kV、纺丝距离 5 cm、纺丝速度 0.0001 mm/s、针头型号 20 #下, 探究了不同壳聚糖浓度 (0.5 -7% (w/v)) 对纳米纤维形貌的影响。图 2-9 是不同壳聚糖浓度下 CS/Gel 纳米纤维膜的 SEM 图和纤维的直径分布图。从图中可以看到, 随着壳聚糖浓度增加, 纳米纤维的直径增加从 191 nm 增加到 410 nm; 当壳聚糖浓度为 7 %时, 从电镜图中看出没有形成纤维, 这是因为壳聚糖浓度过高, 溶液黏度太大, 分裂能力降低, 外加电压不能使其形

成纤维。在后续的研究中，选择壳聚糖浓度 3 %。

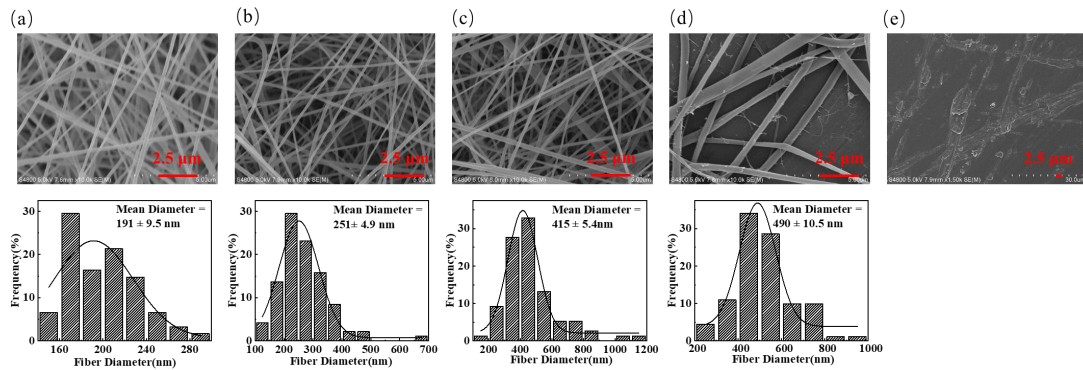


图 2-9 壳聚糖浓度对纤维形貌及平均直径的影响(a)0.5 % (w/v), (b)1 % (w/v), (c)3 % (w/v), (d)5 % (w/v), (e) 7 % (w/v)

Figure 2-9 chitosan concentration on the fiber morphology and the influence of average diameter

(a) 0.5% (w/v), 1% (w/v), (b) (c) 3% (w/v), (d) 5% (w/v), (e) 7% (w/v)

(2) 纺丝电压对纤维形貌的影响

在明胶浓度 25%(w/v)、壳聚糖浓度 3 % (w/v)、纺丝距离 5 cm、纺丝速度 0.0001 mm/s、针头型号 20 #下，探究了不同纺丝电压(10-25 kV) 对纳米纤维形貌的影响。纺丝电压决定喷头至接收器间电场强度，从而会影响拉伸力的大小，电场强度对射流的拉伸作用影响更大，纤维进一步拉伸使直径减小。图 2-10 为不同纺丝电压下 CS/Gel 纤维膜的 SEM 图和纤维直径分布图。从图中可以看到，纺丝电压在 15 -25 kV 这一范围内得到的纤维均是满足过滤要求的。10 kV 升至 25 kV 的过程，纤维的直径平均值随电压的增大而逐渐减小，在电压为 10 kV 时，电压小导致电场强度太小，纺丝溶液无法克服自身的表面张力拉伸成纤维；增大电压可提高电场强度，针管前端的液滴得到较好的拉伸力，更易获得直径较细的纳米纤维。选择 25 kV 作为最佳纺丝电压参数。

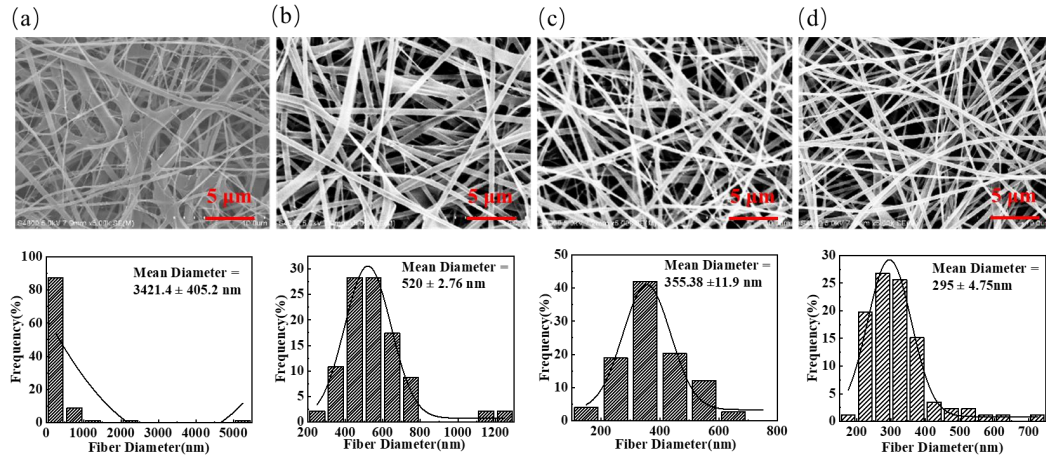


图 2-10 纺丝电压对纤维形貌及平均直径的影响(a)10 kV, (b)15 kV, (c)20 kV,

Fig. 2-10 Effects of spinning voltage on fiber morphology and average diameter (a) 10 kV, (b)15 kV, (c)20 kV,(d)25 kV

(3) 纺丝距离对纤维形貌的影响

在明胶浓度 25%(w/v)、壳聚糖含量 3 %(w/v)、纺丝电压 20 kV、纺丝速度 0.0001 mm/s、针头型号 20 #条件下, 探究了不同纺丝距离 (5 -20 cm) 对纳米纤维形貌的影响。图 2-11 为不同纺丝距离下溶液静电纺丝 CS/Gel 纤维膜的扫描电镜图和纤维直径分布图, 由图可知, 纺丝距离变大, 纤维直径平均值先减小后增加, 在纺丝距离 10 cm 时, 得到的纳米纤维形貌最好, 直径平均值为 287 nm。

通常情况下, 纤维直径随着接收距离的增加, 纤维直径会减小, 这是因为喷射流在电场中可以被充分拉伸。当纺丝距离从 5 厘米增加到 7.5 厘米时, 纤维直径的平均值变化符合此规律; 但当接收距离增加到 10 厘米时, 纤维的平均直径比 7.5 厘米时增加了。从图 (e) 中可以看到, 纺丝之间存在粘连现象, 出现了许多 x 和 y 型的纺丝形态。这种现象的产生原因可能是纺丝液溶剂挥发不充分, 导致纤维之间产生粘连, 接收器上纤维直径变大; 其次就是随着接收距离变大, 电场强度会减小。当电场强度变小时, 喷射流不能充分细化, 导致射流分裂不充分, 导致纤维直径变粗。

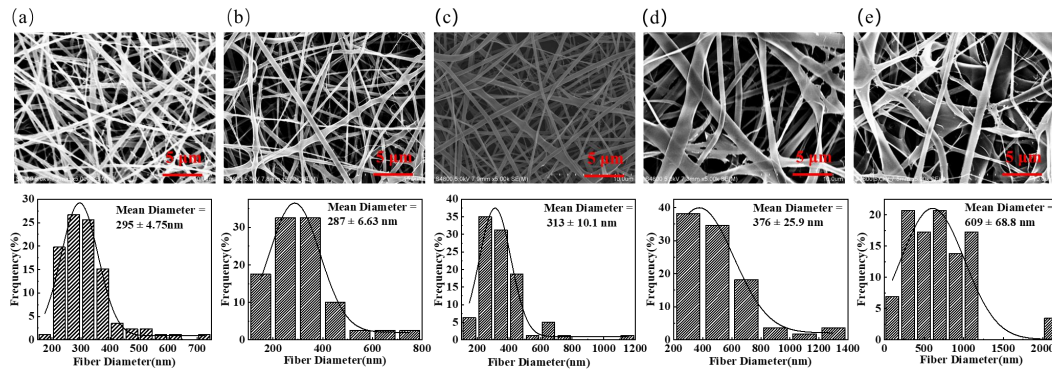


图 2-11 不同纺丝距离对纤维形貌及平均直径的影响(a)5 cm, (b)10 cm, (c)12.5 cm, (d)15 cm, (e)20 cm

Fig. 2-11 Effects of different spinning distances on fiber morphology and average diameter

(a)5 cm, (b)10 cm, (c)12.5 cm, (d)15 cm, (e)20 cm

(4) 纺丝速度对纤维形貌的影响

在明胶浓度 25%、壳聚糖含量 3 %、纺丝电压 25 kV、纺丝距离 10 cm、针头型号 20 #条件下，探究了不同纺丝速度（0.0001- 0.01 mm/s）对纳米纤维形貌的影响。图 2-12 为不同纺丝速度下溶液静电纺丝 CS/Gel 纤维膜的 SEM 图和纤维直径分布图，随着纺丝的速度变大，纳米纤维直径减小后增加，在纺丝速度为 0.003 mm/s 时，得到的纳米纤维直径最小为 285 nm。

纺丝速度慢时喷射流较稳定，直径的均匀性较好。纺丝速度太快时，纺丝液流量的增加易导致纤维直径较粗或是串珠形貌的形成，纺丝过程需要挥发的纺丝液溶剂量增加，但速度增加又会让溶剂挥发的时间减少，容易形成串珠。

通常来说，低纺丝速度则有利于形成形态均匀的更小直径的纤维。从图中(a) - (d) 四张图中可以看出，纺丝速度范围在 0.0001 mm/s-0.003 mm/s 时得到的纺丝纤维的直径反而较大。其原因可能在于纺丝速度过小，对较高浓度蛋白溶液的流变学特性产生了一定的影响，从而影响了纤维的形貌。

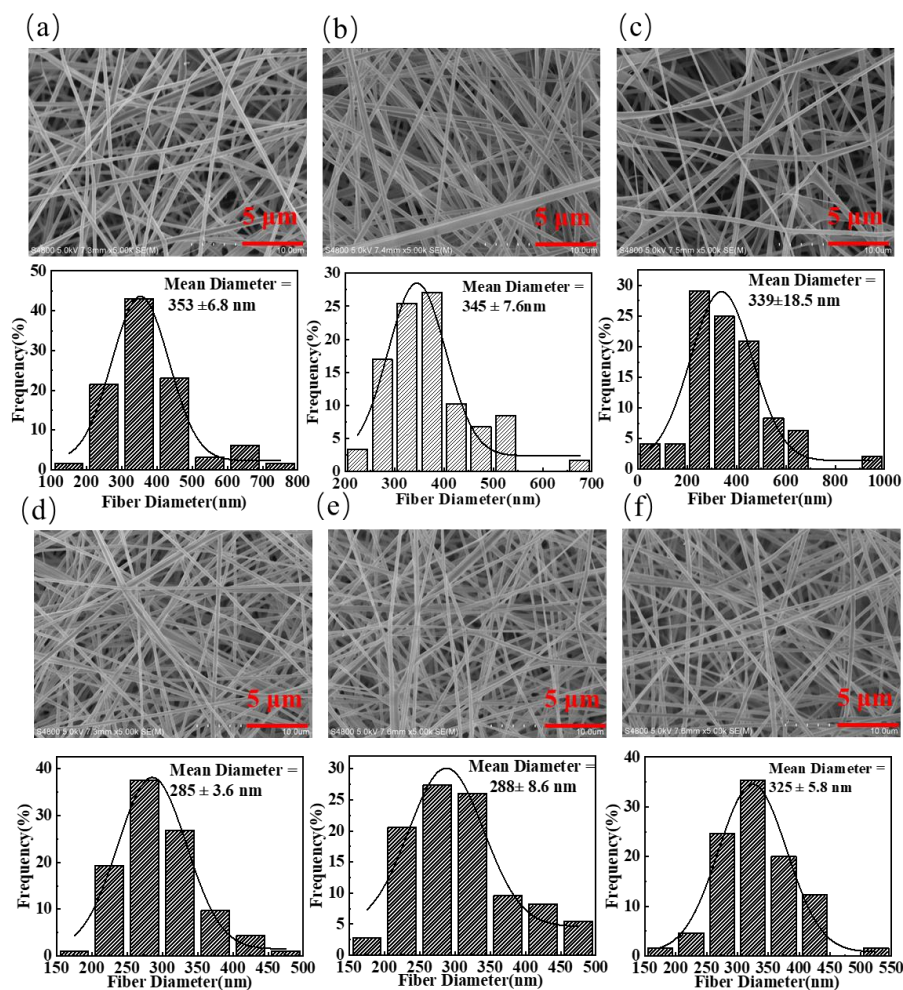


图 2-12 不同纺丝速度对纤维形貌及平均直径的影响(a)0.0001 mm/s,

(b)0.0005 mm/s, (c)0.001 mm/s, (d)0.003 mm/s, (e)0.007 mm/s, (f) 0.01 mm/s

Fig.2-12 Effect of different spinning speed on morphology and average diameter of fibers

(a)0.0001 mm/s,(b)0.0005 mm/s, (c)0.001 mm/s, (d)0.003 mm/s, (e)0.007 mm/s, (f) 0.01 mm/s

2.3.3 CS/Gel/GA 纳米复合纤维的表征

(1) 戊二醛交联对纤维形貌的影响

图 2-13 (b) 是明胶浓度 25%、壳聚糖含量 3 %、纺丝电压 25 kV、纺丝距离 10 cm、针头型号 20 #和纺丝速度 0.003 mm/s 条件下的 CS/Gel 纳米纤维膜经戊二醛交联 8 h 后的形貌, 可以看出, 经戊二醛交联后纤维的直径增加, 堆叠在一起的纤维会黏连, 使孔径变小, 形成网络结构。

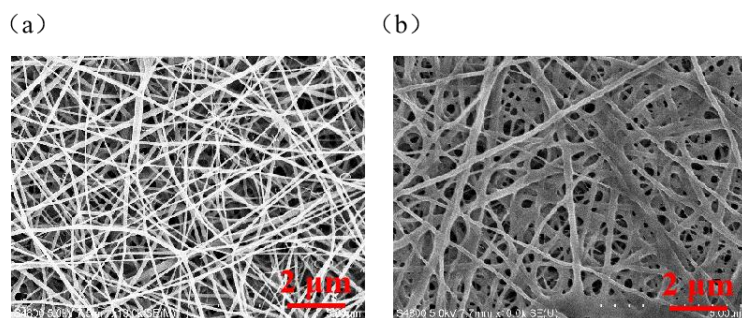


图 2-13 戊二醛交联对纤维形貌的影响(a)交联前的 CS/Gel 纳米纤维膜 SEM 图, (b)交联 8 h 后的 CS/Gel/GA 纳米纤维膜 SEM 图

Fig. 2-13 Effect of glutaraldehyde cross-linking on fiber morphology (a) SEM of CS/Gel nanofiber membrane before cross-linking, (b) SEM of CS/Gel/GA nanofiber membrane after cross-linking for 8 h

(2) 纳米复合纤维的表征

将 CS/Gel/GA 纤维膜在纳米粒子溶液中静置不同时间, 得到纳米复合纤维, 纤维形貌如图 2-14 所示。由图可知, 静置时间越长, 纤维膜上吸附的纳米粒子数量越多。可能因为纳米粒子带负电而纤维膜呈正电, 两者通过静电、氢键等弱相互作用结合在一起。利用 SEM 观察复合纤维的表面形貌, 可以看到粒子附着在 CS/Gel/GA 纤维上, 证明复合纤维成功制备。选取静置 25 h 的纳米复合纤维作为最佳参数, 对制备的复合纤维进行性能测试。

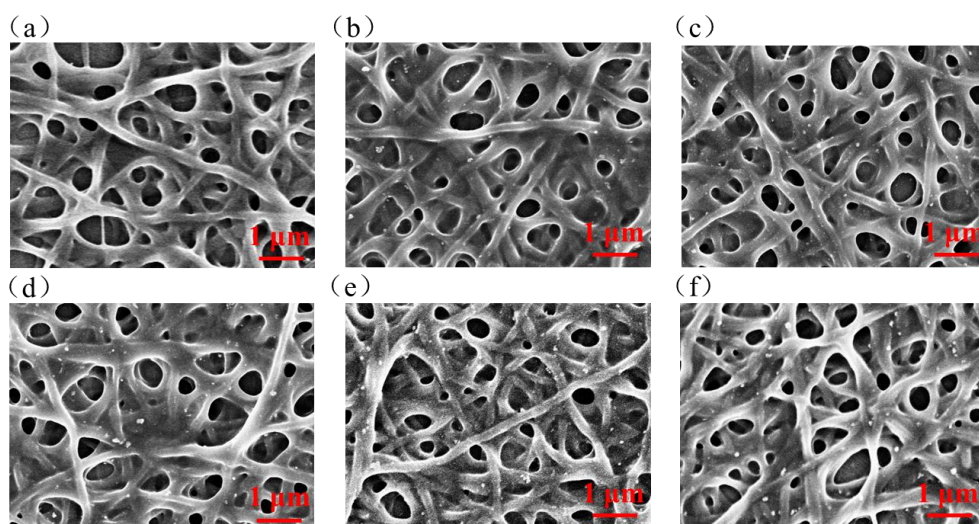


图 2-14 不同静置时间 CS/Gel/GA 纳米复合纤维的 SEM 图, 静置时间: (a)0 h, (b)5 h, (c)10 h, (d)15 h, (e)20 h, (f)25 h

Fig. 2-14 SEM images of CS/Gel/GA nanocomposite fibers with different resting time, resting time: (a)0 h, (b)5 h, (c)10 h, (d)15 h, (e)20 h, (f)25 h

2.3.4 纳米复合纤维化学结构分析

使用傅里叶变换红外吸收光谱仪 (FTIR) 分析组成复合纳米纤维的各个成分及其化学结构, 如图 2-15 所示, 明胶的特征吸收峰主要在 $3430/1661/1530/1232\text{ cm}^{-1}$, 在 CS/Gel 曲线中, $3290\sim 3350\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰属于 N-H 的伸缩振动峰; 2800 cm^{-1} 处的吸收峰是甲基的伸缩振动峰。 1650 cm^{-1} 的吸收峰为酰胺 I 带伸缩振动峰, 1550 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺 II 带的伸缩振动峰, 1250 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺 III 带的伸缩振动峰, 以上这些吸收峰都是明胶和壳聚糖的特征峰。 1020 cm^{-1} 处的吸收峰是壳聚糖分子中 C-O-C 对称和不对称伸缩导致的。纳米纤维膜在 1700 cm^{-1} 显示出了一个很强的谱带, 可能是明胶和壳聚糖之间通过氢键发生了相互作用。醋酸处理后的 CS/Gel 由更多的官能团暴露在外。CS/Gel 纳米纤维膜的吸收峰较单壳聚糖和明胶相比吸收峰的位置基本一致, 说明静电纺丝后并没有生成新的物质^[114]。

经戊二醛蒸汽交联后, 2880 cm^{-1} 处的顽疾伸缩振动峰发生变化。 1720 cm^{-1} 出现了醛基 C=O 伸缩振动峰, 因为戊二醛中存在两个醛基, 交联时发生单点结合和双点结合, 单点结合是只有一个醛基参加反应, 此时会引入另一个游离醛基, 会出现此峰, 通过红外光谱图可以印证 Gel/CS 与戊二醛结构上发生氢键作用, 表明 Gel/CS 与戊二醛之间存在交联反应。

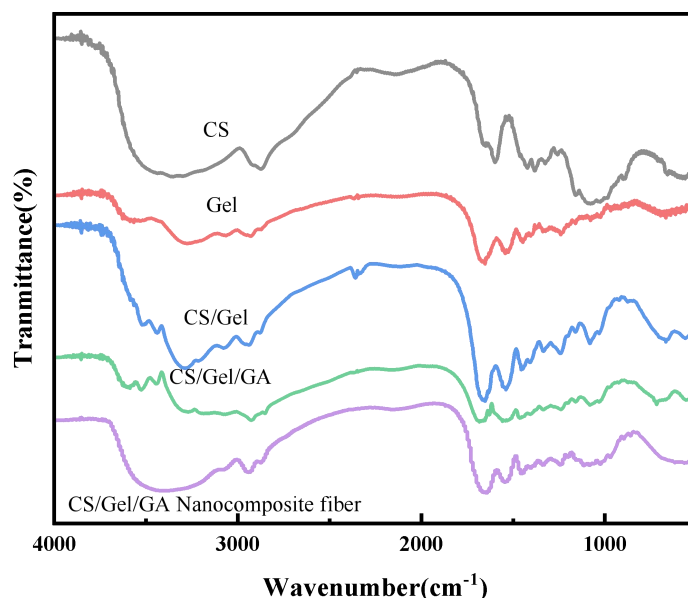


图 2-15 纳米纤维各成分相关红外表征, 静置时间 25 h

Fig. 2-15 Relevant infrared characterization of each component of nanofibers with a standing time of 25 h

2.3.5 纳米复合纤维的热稳定性分析

图 2-16(a)显示了纳米纤维经过交联前后和复合纤维的热重曲线。结果如图所示纤维膜的分解主要分为俩步：在室温至 100°C 时有一个重量的大幅度下降，主要由物质中水分流失造成。220-400°C 时有一个大幅下降是由于纤维膜中的壳聚糖的分解，在 400°C 以上的温度，可以看到 CS/Gel 纤维的剩余重量和经戊二醛交联后的残留量相差不大，交联对热重影响不大，没有改变纤维的性质^[122]。

在图 2-18(b)DTG 曲线中可以看到，所有纳米膜都有相似的吸热峰。在 210-390°C 时出现了明显吸收峰，与 TGA 显示了相同的结果。

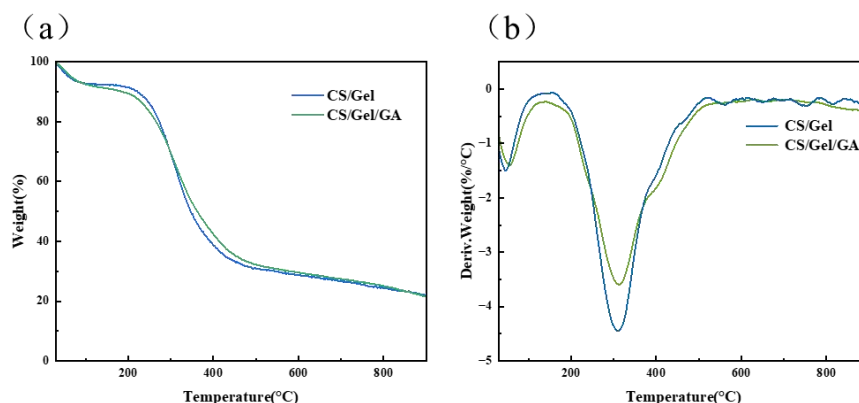


图 2-16 纳米复合纤维的热力学表征(a)TGA, (b)DTG

Fig. 2-16 Thermodynamic characterization of nanocomposite fibers (a)TGA, (b)DTG

2.3.6 纳米复合纤维的孔径分析

纳米纤维的孔径分布如图 2-17 所示，可以从(a)图看到，纤维没有经过 GA 交联，存在微孔，介孔和大孔分布，(b)图纤维经 GA 交联后，孔径主要分布在 1-5 nm 和 42 -60 nm，而和纳米粒子复合后，孔径分布只有 2 nm。原因可能是纤维交联时直径变粗，孔变少，孔径降低。(c)图是将纤维浸泡在纳米粒子溶液中，纤维吸附纳米粒子后，纤维发生溶胀，导致纤维的部分孔消失，只有部分微孔存在。说明了戊二醛交联和纳米粒子吸附对纤维孔径和形貌有较大的影响。

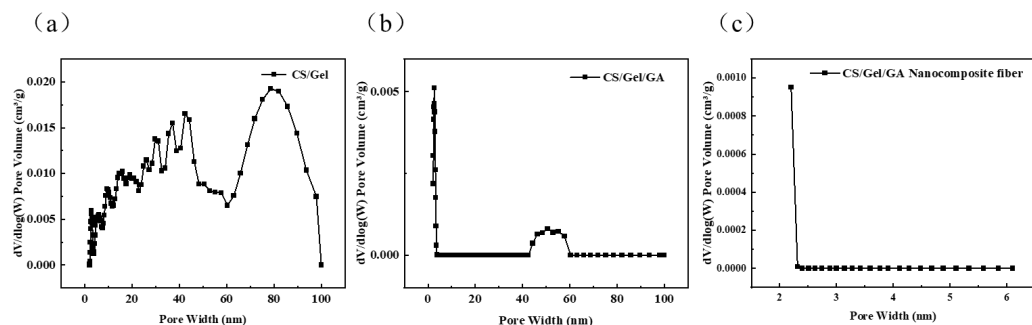


图2-17 不同纳米纤维的孔径分布图(a) CS/Gel, (b) CS/Gel/ GA, (c) CS/Gel/ GA 纳米复合纤维

Fig.2-17 Pore size distribution of different nanofibers (a) CS/Gel, (b) CS/Gel/ GA, (c) CS/Gel/ GA nanocomposite fibers

2.3.7 纳米复合纤维的过滤性能分析

图 2-18 显示了纺丝液 4 mL 进行静电纺丝得到的纳米纤维、经戊二醛交联后的纤维膜和复合纤维膜的压降及过滤效率。过滤效率指静电纺丝得到的纳米纤维膜对直径为 $0.3\mu\text{m}$ 颗粒的压降和过滤效率。在气流量 32 L/min 时, CS/Gel 和 CS/Gel/GA 纳米纤维膜的过滤效率分别为 96.2% 和 97.2% , CS/Gel/GA 纳米复合纤维的过滤效率只有 57.2% 。结果表明, 纳米纤维膜的压降经戊二醛交联变化不大, 而吸附过纳米粒子的复合纤维膜的压降直线上升, 过滤效率急剧下降。说明纤维膜浸泡在纳米粒子溶液中, 纤维过度溶胀, 使纤维膜的孔堵塞, 导致压降上升, 拦截效率降低。

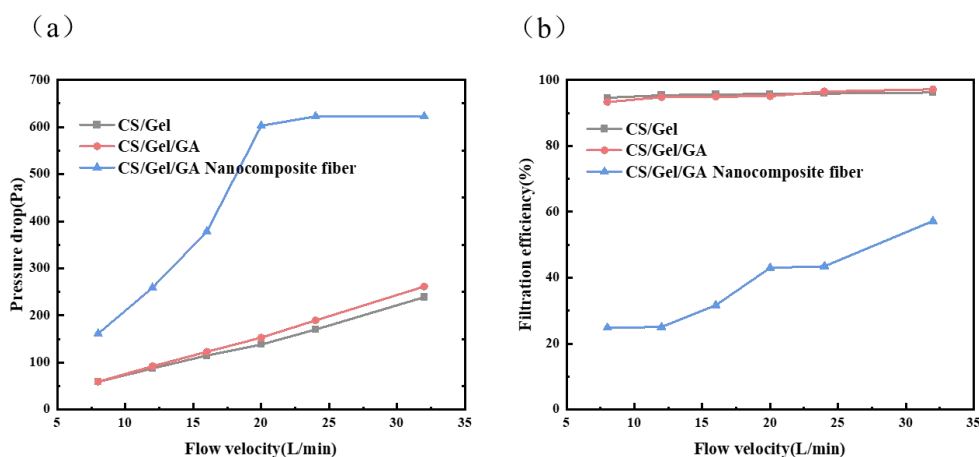


图 2-18 4mL 纺丝液对过滤效率及压降的影响 (a) 压降, (b) 过滤效率

Fig. 2-18 Effects of 4mL spinning solution on filtration efficiency and pressure drop (a) pressure drop, (b) filtration efficiency

2.3.8 品质因子

复合纤维经过过滤效率测试，得到过滤效率及压力降，通过（1-3）公式计算，得到品质因子 QF。结果如图 2-19 所示，随着含尘气流的流量增加，品质因子先下降后上升。品质因子最大值在 8 L/min 处，为 0.002 Pa⁻¹。复合纤维的 QF 值呈现增加的趋势原因是 24 L/min 和 32 L/min 的压力降相同，32 L/min 的过滤效率比 24 L/min 的高，所以品质因子增加。

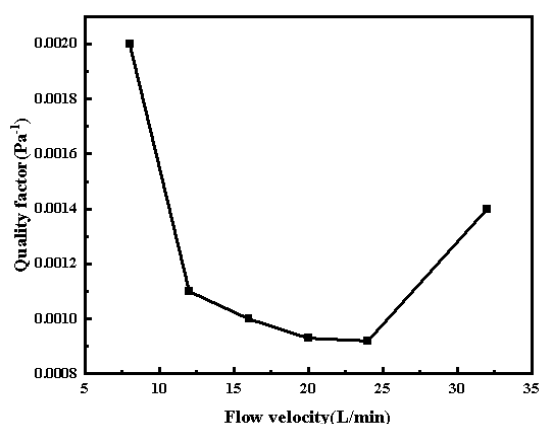


图 2-19 不同纺丝时间纳米复合纤维的品质因子

Fig. 2-19 Quality factors of nanocomposite fibers at different spinning times

2.4 本章小结

本章首先用 γ -PGA, SbQ 和 AgNO₃ 在静电, 氢键等弱相互作用下自组装形成纳米粒子, 紫外光照交联后得到 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子; 然后利用静电纺丝技术制备戊二醛 (GA) 交联的 CS/Gel/GA 纳米纤维, 吸附纳米粒子后得到纳米复合纤维。基于壳聚糖的多功能纳米复合纤维, 研究了纳米复合纤维对空气的过滤性能。具体研究内容如下:

(1) 本章首先探究了 γ -PGA、SbQ 和 AgNO₃ 自组装的最佳条件, 得到 γ -PGA 浓度为 1 mg/mL, SbQ 浓度为 3 mg/mL, AgNO₃ 浓度为 3 mg/mL 时, 得到纳米粒子粒径最小值, 粒径为 158.4 nm, 其纳米粒子表面电位为 -27.5 mV。经紫外光照 1 h 后纳米粒子粒径最小为 100.2 nm。

(2) 本章以 Gel/CS 做纤维基底, 系统探究了壳聚糖浓度纳米纤维膜的形貌影响。结果表明, 随着壳聚糖的浓度增加, 纤维直径增大。最佳参数为壳聚糖浓

度 3 % (w/v)。

(3) 研究了纺丝电压、纺丝距离、纺丝速度对 Gel/CS 纳米纤维膜的形貌影响。最终得到最佳纺丝参数：纺丝电压 25 kV，纺丝距离 10 cm，纺丝速度 0.003 mm/s。

(4) 探究了纳米粒子吸附时间对纤维膜形貌的影响。研究表明，吸附时间越久，纤维膜上纳米粒子越多。最终选择吸附 25 h 作为最佳吸附时间。

(5) 探究了不同纳米纤的过滤效率及压差的影响。并通过测试得到的过滤效率及压力降计算品质因子，发现制备的纳米纤维膜的效果需要改善，最大过滤效率在 32 L/min 时为 57.2 %，压力降为 623 Pa。经过吸附粒子后纳米复合纤维膜的过滤效率下降，压力降升高，不满足空气过滤材料的特点。

第三章 基于 CS/Gel/TA 纳米复合纤维膜的制备及性能研究

3.1 引言

在第二章中采用交联剂戊二醛交联纳米纤维，从结果看戊二醛蒸汽交联过程可控程度较差；且蒸汽交联温度较高，对纤维形貌影响较大，导致纤维溶胀，孔隙率降低。另外，纳米复合纤维的制备是将纤维浸泡在纳米粒子溶液中进行的，浸泡后的纤维形貌变化较大，从而进一步影响过滤效率。鉴于以上原因，本章采用单宁酸交联。单宁酸（TA）是从植物和微生物中提取的天然多酚化合物，在每个分支数具有多个酚羟基^[1]。单宁酸交联用量可控，交联程度可控，对纤维形貌和孔隙率影响较小，有利于提高过滤效率。本章纳米复合纤维的制备是将纳米粒子溶液用静电纺丝的方式喷在纤维的表面，在很大程度上抑制了纤维的溶胀，有可能会提高纳米复合纤维的空气过滤性能。

本章具体研究内容如下。 γ -PGA/SbQ/Ag 自组装纳米粒的制备子同第二章。单宁酸（TA）交联的 CS/Gel/TA 纳米纤维是将一定量的 TA 加入到 CS/Gel 纺丝液中，得到的混合液进行静电纺丝制备 CS/Gel/TA 纳米纤维，制备过程可控。在制备好的纳米纤维上，进一步利用静电纺丝技术，以明胶为助纺剂，将 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子电纺在 CS/Gel/TA 纤维上，最终得到基于壳聚糖的多功能纳米复合纤维，期望改善空气过滤性能。具体研究了纺丝液浓度，纺丝电压、距离等参数对纤维形貌的影响；并用 Comsol 软件对静电纺丝过程中电场强大小和分布进行模拟；最后研究了制备的多功能纳米复合纤维的空气过滤性能。研究思路如图 3-1 所示。

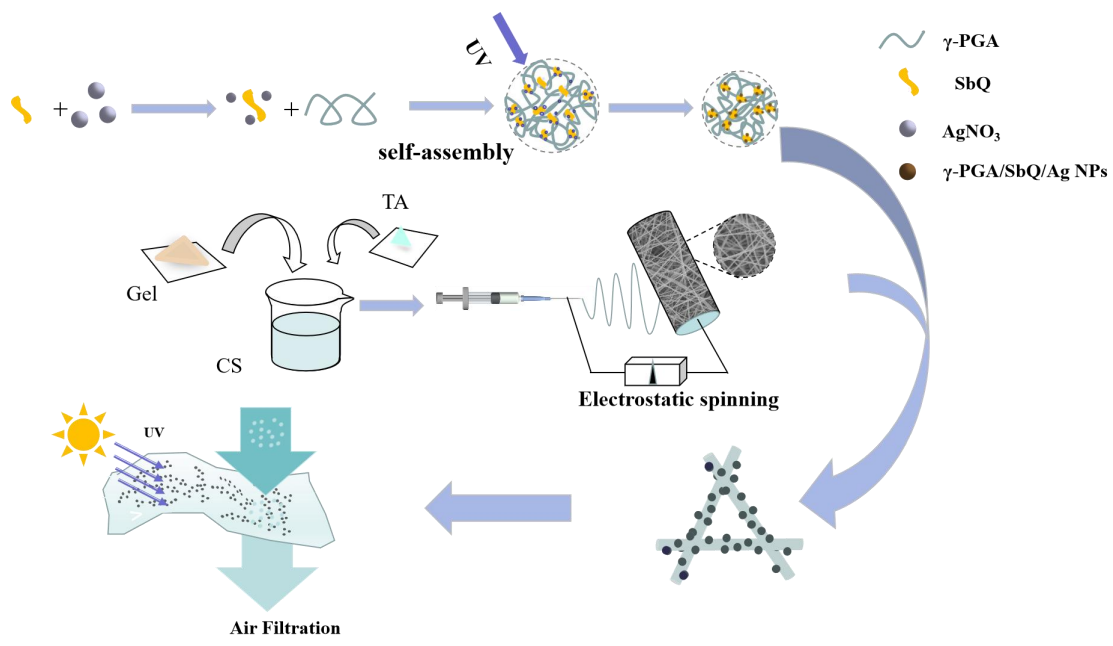


图 3-1 CS/Gel/TA 纳米复合纤维膜制备示意图

Fig. 3-1 Schematic diagram of CS/Gel/TA nanocomposite fiber film preparation

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料及试剂

表 3-1 实验试剂

Table3-1 Laboratory reagents

试剂名称	规格	生产厂家
γ -聚谷氨酸 (γ -PGA)	AR	凡科维化学
苯乙烯吡啶盐 (SbQ)	AR	上海贺康
硝酸银	AR	国药集团化学试剂有限公司
醋酸	AR	阿拉丁试剂上海有限公司
明胶	AR	阿拉丁试剂上海有限公司
壳聚糖 (脱酰度 $\geq 95\%$)	AR	阿拉丁试剂上海有限公司
单宁酸	AR	阿拉丁试剂上海有限公司

3.2.2 实验仪器及设备

表 3-2 实验仪器

Table 3-2 Experimental instrument

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	FA2204B	上海佑科仪器仪表有限公司
纳米粒度/Zeta电位分析仪	90Plus Particle size analyzer	美国布鲁克海仪器公司
静电纺丝机	DP30-S	云帆科技
鼓风干燥箱	DF-101Z	邦西仪器科技（上海）有限公司
磁力搅拌器	84-1A	上海司乐仪器有限公司
紫外分光光度计	UV2700	岛津企业管理（中国）有限公司
x-射线衍射仪	D8 Advance	布鲁克衍射荧光事业部
比表面及孔径分析仪	ASAP-2460	麦克默瑞提克（上海）仪器有限公司
电导率仪	DDSJ-3	上海仪天科学仪器有限公司
拉伸试验机	AGS-X	岛津企业管理（中国）有限公司
自动滤料测试仪	YS-706YY	西安研硕仪器设备有限公司
UV固化箱	UVCURING8.0	固狗官方企业店（淘宝）
扫描电子显微镜	Hitachi S-4800	日本日立公司

3.2.3 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子的制备

同 2.2.3。

3.2.4 CS/Gel/TA 纺丝液的制备

（1）CS/Gel 纺丝液的制备

同 2.2.4。

（2）CS/Gel/TA 纺丝液的制备

在 5 mL CS/Gel 溶液中加入不同质量的 TA，使其浓度为 1 %、2 %、3 %、5%(w/v)得到 TA 交联的 CS/Gel 混合液，40°C 下搅拌均匀备用。

3.2.5 CS/Gel/TA 纳米复合纤维膜的制备

（1）CS/Gel/TA 纤维膜的制备

将 CS/Gel/TA 纺丝液装入 5mL 注射器中，注射器与 20#一次性平头针头相连，将注射器中的空气排空，针头前端擦拭至无液滴溢出，将注射器固定在注射泵上，连接电源，调整针头与接收滚筒的距离为 5-20 cm，设置纺丝液推料速度为 0.0001-0.01 mm/s，纺丝电压为 10-25 kV，温度 60°C，纺丝液总体积为 4 mL。纺丝结束后，将得到的 CS/Gel/TA 纤维膜置于 40°C 干燥器中干燥待用。

(2) CS/Gel/TA 纳米复合纤维膜的制备

在 4 mL γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子溶液中加入 0.1-0.4 g 的明胶作为助纺剂,搅拌均匀后装入 5 mL 注射器中,注射器与 22#一次性平头针头相连,将注射器中空气排出,针头前端擦拭至无液滴溢出。将制备的 CS/Gel/TA 纤维固定在接收滚筒上,作为接收器。将注射器固定在注射泵上,连接电源,调整针头与接收滚筒的距离为 20 cm,纺丝液推料速度为 0.0001 mm/s,纺丝电压为 25 kV,温度为 40°C,在以上条件下将纳米粒子电纺在 CS/Gel/TA 纤维上,得到不同纺丝时间的 CS/Gel/TA 纳米复合纤维膜,置于干燥器中干燥待表征。

3.2.6 有限元分析方法

大量研究从理论与实际两个方面对静电纺丝的机理进行了探讨,COMSOL Multiphysics 有限元工具软件已广泛应用于静电纺丝装置电场分布的仿真分析。计算过程本质就是求解方程组。在 Comsol 多物理场中,通过选择或规划不同的偏微分方程,可以直观得到多物理场的耦合分析,且可以在图形界面上方便、自由地定义专业偏微分方程。该方法是将整体求解部分分成若干部分,每个部分分别用较简单的公式进行计算,计算出一个恰当的近似值,再倒推得到整个部分复杂方程满足的恰当条件。得到的值不是一个准确结果,需要通过不断细化网格划分,得到的值的准确度会接近真实值。它不仅具备优秀的网格形成功能,同时还支持多个网格的生成和转移网格的能力。除此之外,它还有多种后处理功能,可以根据实际需要生成各项数据、曲线、图片、动画输出分析^[114]。通过 Comsol 模拟可以获得实际实验过程中电场形式,更利于分析实验结果。

(1) 静电纺丝电场模拟建立

①静电纺丝模型简化

本次探究将用传统的方式对静电纺丝装置工作电场进行有限元分析与模拟,对实验中纺丝的静电纺丝装置电场、电势分布等行模拟研究^[115]。

在模拟分析中,维数可以是二维或三维。三维和二维相比,需要计算的模型节点个数和单元多,在满足电场分布呈现对称结构的模型条件下,可以选择建立二维模型。在分析中有静态场,瞬态场和时谐,静电纺丝装置的电压是可以调控的,但当其开始稳定运行时,其内部电场保持不变,所以可以将其看作静态场。

静电纺丝电场有限元分析流程如图 3-2 所示。

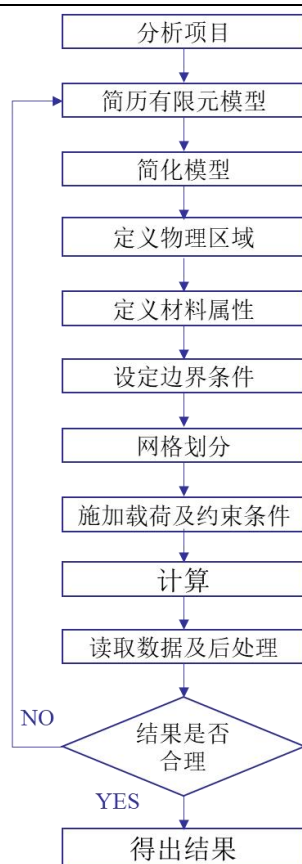


图 3-2 静电纺丝有限元分析流程图

Fig.3-2 Flow chart of electrospinning finite element analysis

②静电纺丝条件假设

对静电纺丝中使用的静电纺丝装置进行电场模拟,由于实际实验过程中纺丝液滴在静电电场中的运动轨迹是十分繁琐的,在设置模拟场时不可能做到和实际情况完全一致的电场分析。

对纺丝装置的实际结构进行模拟时简化,建立一个简单的、与实际情况接近的电场模型,在此基础上对该静电纺丝装置进行电场分析^[119]。

(2) 静电纺丝参数的设定

①集合参数的设定

在模拟场中喷丝管和接收器间形成的电场分布是主要研究对象。静电纺丝模型的构成有金属喷丝管、负极金属板和屏蔽网。其他对静电纺丝过程影响较小的组分进行屏蔽忽略。加有高压静电的喷丝管是产生电场力的主要因素,由于模拟场具有轴对称性,所以其产生的静电场具有空间对称性。为了使模拟结果与真实情况更接近,需要对实际喷丝管、负极板和屏蔽网的尺寸进行确定^[117]。内置溶

液直径和长度分别为 0.062cm 和 2.5 cm；内置溶液左右两边分别添加宽度和长度分别为 0.032 cm 和 2.5 cm。负极板的长度取 32 cm，厚度取 0.5 cm；纺丝距离取值为 5 cm；屏蔽网的长度和宽度分别为 60cm 和 55cm。得到静电纺丝装置的几何简化模型如图 3-3 所示：

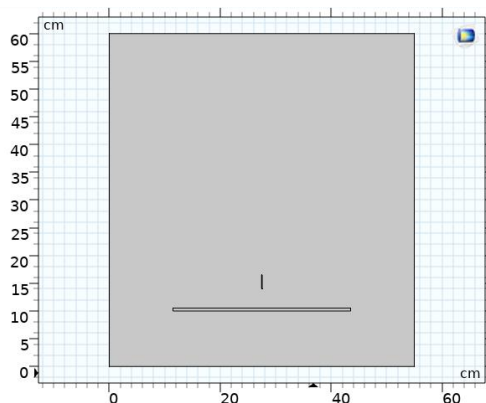


图 3-3 静电纺丝装置简化模型图

Fig.3-3 Simplified model diagram of electrostatic spinning device

②材料设定

实验中的物体进行材料设定喷丝管和负极板都采用 304 钢材料，屏蔽网内充满空气介质^[118]。

③溶液参数的测定

分别配制壳聚糖浓度为 0.5 %、1 %、3 %、5 %和 7 %(w/v)的 Gel/CS 溶液，分别测各溶液的黏度，密度，电导率及相对介电常数，结果如表 3-3 所示。

表 3-3 不同壳聚糖浓度纺丝液的性质参数

Table3-3 Properties parameters of spinning solution with different chitosan concentration

不同壳聚糖浓度纺丝液	电导率 (ms/cm)	黏度 (mpa·s)	介电常数	密度 (kg/m ³)
0.5%	1.182	335	37.2	1079
1%	1.27	604	42.4	1080
3%	1.814	878	47.2	1085
5%	2.2	1945	47.7	1090
7%	2.21	5552	48.5	1090

④介电常数设置

国际单位制中 ϵ_0 真空介电常数，通常是 1。用来衡量真空中电场的强度和电荷量的关系。 ϵ 是相对介电常数，无量纲值。参考过往研究，初步设定针管介电

常数为 8，空气介质的介电常数为 1，屏蔽网介电常数为 5^[117]。表 3-4 至 3-6 分别是喷丝管、负极管参数设置，空气参数设置和纺丝液参数设置。

表 3-4 喷丝管、负极管参数设置

Table3-4 Setting parameters of spinneret and negative plate

属性	变量	值	单位	属性组
比热率	gamma	1	1	基本
泊松比	nu	0.29	1	基本
导热系数	k_iso ; kii = ...	12.2e-6	W/(m·K)	基本
电导率	sigma_iso ; ...	1.12e7 [MS/m]	S/m	基本
电阻率	res_iso ; resi...	0	Ω·m	基本
恒压热容	Cp	440	J/(kg·K)	基本
密度	rho	7870	kg/m ³	基本
热导率补充	b_iso ; bii = ...	1	1	基本
相对介电常数	epsilon_r_iso...	8	1	基本
杨氏模量	E	200e9	Pa	基本

表 3-5 空气参数设置

Table3-5 Air parameter setting

属性	变量	值	单位	属性组
相对介电常数	epsilon_r_iso...	1	1	基本
热膨胀系数	alpha_iso ; a...	alpha_p(pA,T)	1/K	基本
平均摩尔质量	Mn	0.02897[kg/mol]	kg/mol	基本
本体黏度	muB	muB(T)	Pa·s	基本
相对磁导率	mur_iso ; m...	1	1	基本
动力黏度	mu	eta(T)	Pa·s	基本
比热率	gamma	1.4	1	基本
电导率	sigma_iso ; ...	0[S/m]	S/m	基本
恒压热容	Cp	Cp(T)	J/(kg·K)	基本
密度	rho	rho(pA,T)	kg/m ³	基本
导热系数	k_iso ; kii = ...	k(T)	W/(m·K)	基本
声速	c	cs(T)	m/s	基本
折射率，实部	n_iso ; nii = ...	1	1	折射率
折射率，虚部	ki_iso ; kiii = ...	0	1	折射率
非线性参数	BA	(def.gamma+1...	1	非线性模型
比气体常数	Rs	R_const/Mn	J/(kg·K)	理想气体
恒压热容	Cp	Cp(T)	J/(kg·K)	理想气体
比热率	gamma	1.4	1	理想气体
平均摩尔质量	Mn	0.02897	kg/mol	理想气体

表 3-6 纺丝液参数设置

Table3-6 Spinning fluid parameter setting

属性	变量	值	单位	属性组
相对介电常数	epsilon_r_iso...	47.2	1	基本
电导率	sigma_iso ; ...	0.1814	S/m	基本
相对磁导率	mur_iso ; m...	1	1	基本
密度	rho	1301.2	kg/m ³	基本
本体黏度	muB	0.878	Pa·s	黏滞模型

(3) 边界条件设置

需要确定边界的条件：喷丝管、负极板以及屏蔽网上分为加上 +10000V、+25000V、0V 和 0V 电压，接收板接地^[118]。

(4) 网格划分

使用 Comsol Multiphysics 有限元中网格划分功能，对简化的静电纺丝模型进行划分。网格划分可以选择网格的数量、密度和质量，单元大小选择极细化，建立准确的模型，这在一定程度上影响之后的分析结果。划分结果如图 3-4 所示^[119]。

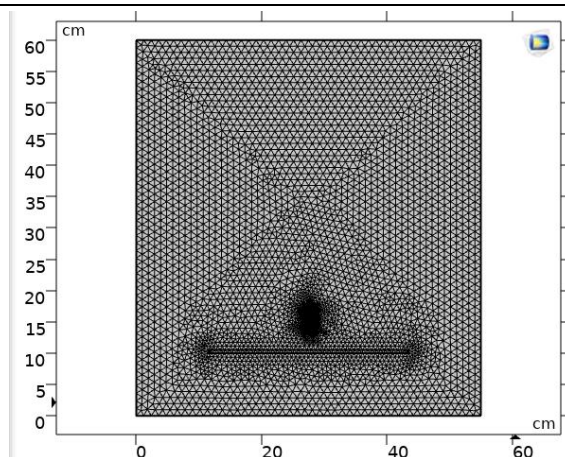


图 3-4 网格划分

Fig3-4 Mesh partition

3.2.7 复合纤维膜的表征与性能测试

(1) 复合纤维膜 SEM 表征

同 2.2.6 中 (1)。

(2) 复合纤维膜 FTIR 表征

同 2.2.6 中 (2)。

(3) 复合纤维膜 XRD 表征

采用 X 射线衍射仪对样品进行光脚 X 射线衍射测试，扫描范围 $5^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 。

(4) 复合纤维膜 BET 表征

同 2.2.6 中 (3)。

(5) 复合纤维膜 TGA/DTG 表征

同 2.2.6 中 (4)。

(6) 空气过滤试验

同 2.2.6 中 (5)。

3.3 结果与讨论

3.3.1 CS/Gel/TA 纳米纤维的表征

(1) 单宁酸浓度对纤维形貌的影响

在上一章探究的纺丝参数基础上（壳聚糖浓度 3 %、明胶浓度 25%、纺丝电压 25 kV、纺丝距离 5 cm、纺丝速度 0.003 mm/s、针头型号 20 #），探究单宁酸浓度(1 %、2 %、3 %和 5 % (w/v))对纳米纤维形貌的影响。图 3-5 为不同单宁酸浓度下溶液静电纺丝 CS/Gel 纤维膜的扫描电镜图和纤维直径分布图，

由图可知，随着单宁酸浓度增加，纳米纤维的直径增加，由于单宁酸通过席夫碱反应与壳聚糖氧化交联，单宁酸与明胶和壳聚糖之间的氢键和静电作用，产生内聚结构，使纺丝液的黏度增加，当单宁酸浓度太大，在纺丝过程纺丝液难以形成稳定的泰勒锥，纺丝液不能轻易的拉伸成丝，形带状结构。

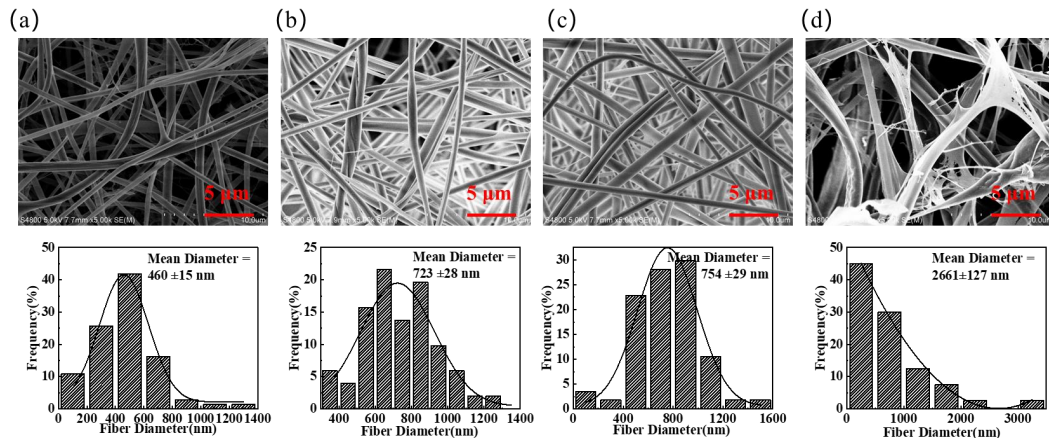


图 3-5 不同单宁酸浓度对纤维形貌及平均直径的影响(a)1 % (w/v), (b)2 % (w/v), (c)3 % (w/v), (d)5 % (w/v)

Fig. 3-5 different concentration of tannic acid on the fiber morphology and the influence of average diameter (a) 1% (w/v), 2% (w/v), (b) (c) 3% (w/v), (d) to 5% (w/v)

(2) 助纺剂浓度对纤维形貌的影响

分别向四份 4 mL 的 γ -PGA/SbQ/Ag 溶液中分别添加 0.05 g、0.1 g、0.2 g 和 0.3g 明胶作为助纺剂，在电压 25 kV，距离 20 cm，纺丝速度 0.001 mm/s 的条件下进行纺丝，研究助纺剂浓度对纤维形貌的影响，从图 3-6 可以看出，在电场的作用下，随着明胶用量增加，纳米粒子的形貌发生了变形，不再是球形结构。且明胶用量越多，纺丝效果越好。最终选择明胶用量 0.3 g 进行后续探究。

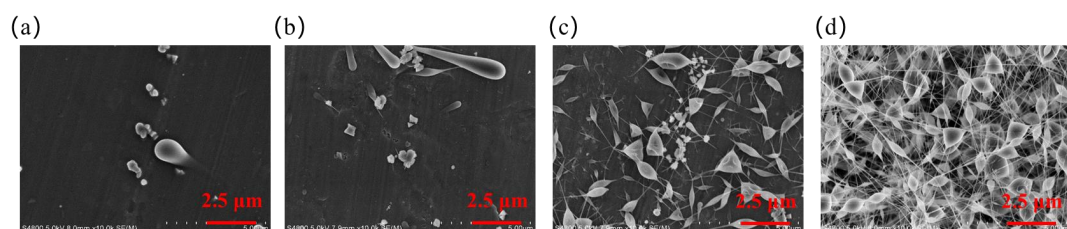


图 3-6 助纺剂浓度对纤维形貌的影响(a)0.05 g, (b)0.1 g, (c)0.2 g, (d)0.3 g

Fig. 3-6 Effect of spinning aid concentration on fiber morphology (a) 0.05g, (b) 0.1g, (c) 0.2g, (d) 0.3g

3.3.2 comsol 模拟结果分析

(1) 静电场模拟结果

通过模拟计算可知，静电纺丝设备的电场强度分布具有如下特点：从图 3-7 (a) 中可以看到，喷丝管周围是深红色，电势的范围是 8-10 kV；接收板周围颜色为深蓝黑色，电势的范围是 0-0.2 kV。电势电场强度呈轴对称分布，最大场强值出现在喷丝口处，从喷丝头到接收板的直线方向，随着距离边缘，电势逐渐减小。

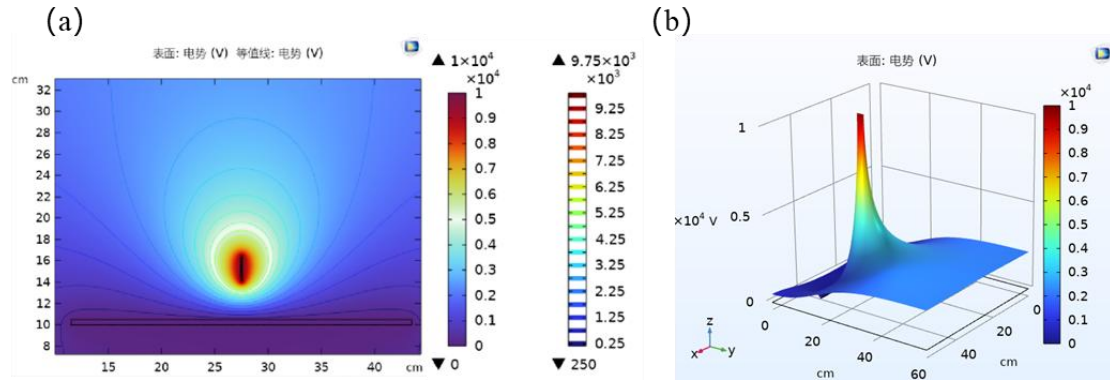


图 3-7 电势模拟结果图(a)静电纺丝电势等势面, (b)静电纺丝电势高度分布图

Fig. 3-7 Potential simulation results (a) electrospinning potential equipotential surface, (b) electrospinning potential height distribution diagram

由图 3-8(a)可知，电场强度最大值出现在喷丝管的出口处为红色部分，其中 5.59×10^6 是电场强度达到的最大值，第二高峰和第三高峰分别出现在喷丝管入口处和负极板处。红色部分面积是较小的，只出现在喷丝管的出口，其他部分电场强度较小，占了较大部分的面积。由图 3-8(b)可知电场由喷头向外扩散最后指向接收极板，从等势面可以看出，针头处的电场强度高并以很快的速度减弱，在靠近接收板的位置电场强度较低且电场分布比较均匀^[115]。

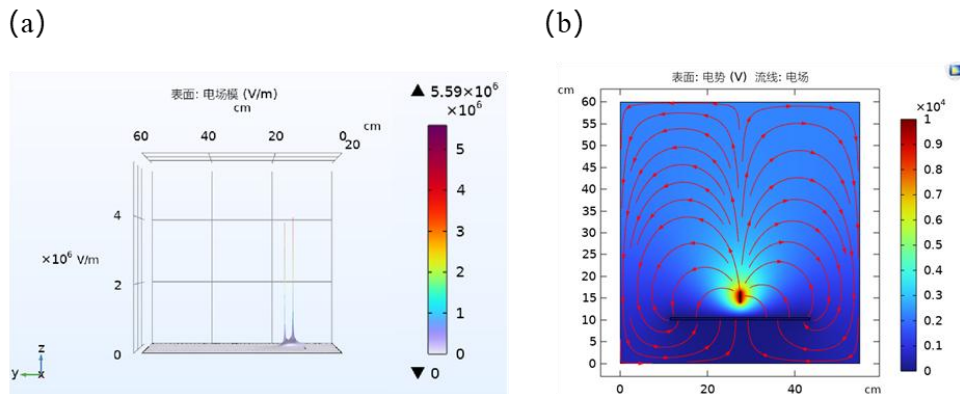


图 3-8 模拟结果图(a)静电纺丝电场高度分布图, (b)静电纺丝电势电场线分布

Fig. 3-8 Simulation results (a) Height distribution of electrospinning electric field, (b) field line distribution of electrospinning potential

(2) 纺丝电压对电场强度的影响

通过改变实验中所施加的电压值,这里指的是喷丝管处的正电压,其他条件维持不变。得到的场强最大值与电压变化关系如图 3-9 所示,由图可知,场强最大值随电压的增加而增大,这符合电压与电场成正比的关系。尽管场强峰值在电压值增大的同时会线性增加,但实际实验中电压过大并不能纺制出直径较细的纤维。因此,每一种纺丝液存在一个最佳的纺丝电压值。当电压适度时,电荷密度的差异表现得不明显,电场拉伸力基本相当,所以得到的纤维的直径比较均匀。

[116]

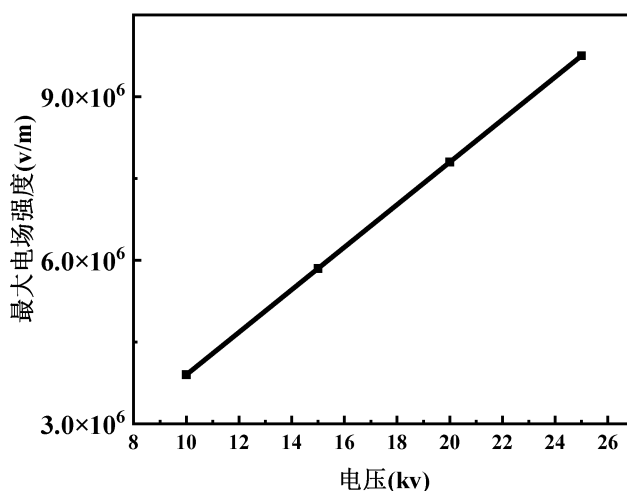


图 3-9 电压对电场强度的影响模拟结果曲线

Fig. 3-9 Simulation result curve of voltage influence on electric field strength

(3) 纺丝距离对电场强度的影响

运用软件改变实验中喷丝管到接收板距离,施加的电压保持实验中最佳纺丝电压 25 kV,其他条件不变。在静电纺丝过程中增加接收距离也就是增大了纺针针尖处点电荷与接收板上点电荷间的距离,因此,在接收距离增加的同时电场强度降低。

纺丝距离是影响纤维的形成形貌的重要因素之一,在该电场结构下,随着纺丝接收距离的增加,所得纺丝纤维直径逐渐变小,但同时随着接收距离的增加,电场强度变小,电场力减小,分裂能力相对变小,所以纤维直径会变粗。因此存在一个最佳纺丝接收距离^[119]。

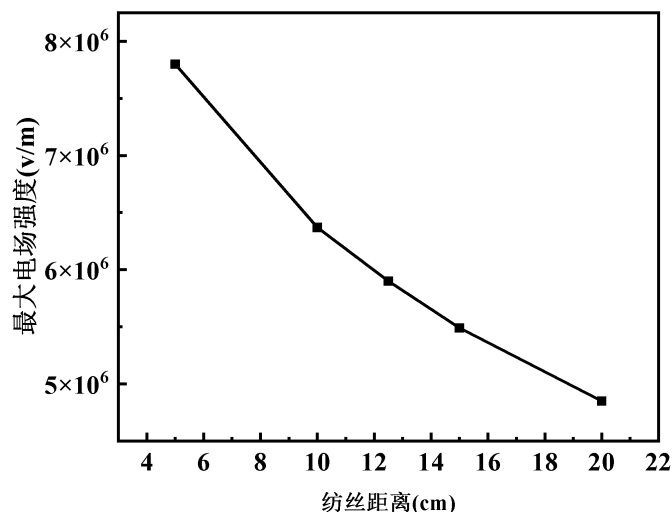


图 3-10 距离对电场强度的影响模拟结果曲线

Fig. 3-10 Simulation result curve of distance influence on electric field strength

(4) 不同纺丝液参数对电场强度的影响

模拟了不同壳聚糖浓度的纺丝液对电场的影响, 设置距离 10 cm, 纺丝电压 25 kV, 在相同的距离和纺丝电压的条件下, 电场强度的变化曲线如图 3-11 所示。结果表明, 溶液对电场强度影响微弱, 溶液中壳聚糖浓度为 0.5 % 时电场强度最大, 溶液中壳聚糖浓度增加使电场强度降低, 综上所述, 静电纺丝模型中电场强度主要影响因素是纺丝电压及纺丝距离^[119]。

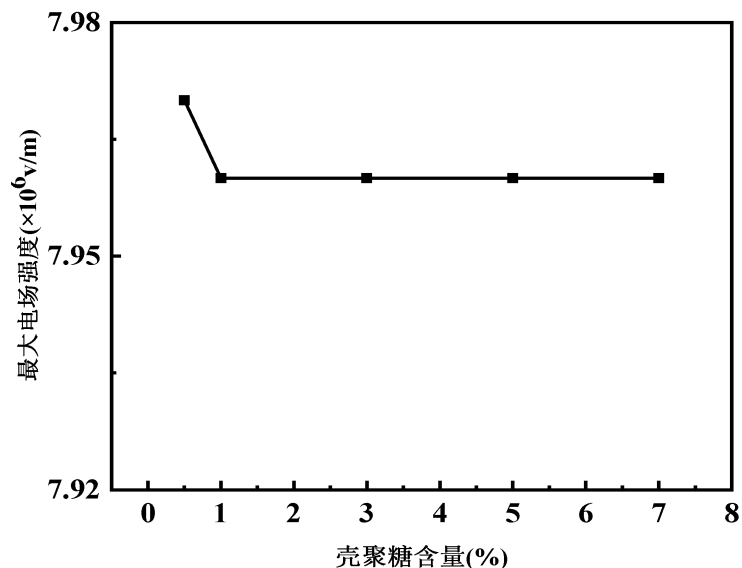


图 3-11 不同纺丝液浓度对电场强度的影响模拟结果曲线

Fig. 3-11 Simulation result curve of influence of different spinning solution concentration on electric field strength

3.3.3 纳米复合纤维化学结构分析

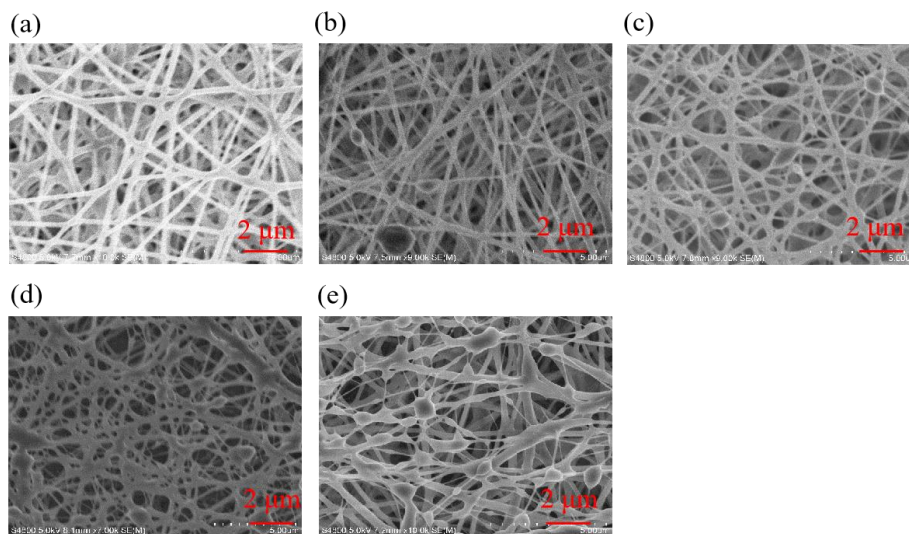


图 3-12 纳米粒子不同纺丝时间 SEM 图(a)1 h, (b)2 h, (c)3 h, (d)4 h, (e)5 h

Figure 3-12 SEM images of nanoparticles with different spinning times (a)1 h, (b)2 h, (c)3 h, (d)4 h, (e)5 h

在 CS/Gel/TA 纳米纤维上静电纺丝纳米粒子层, 不同时间 SEM 图如图 3-12 所示, 由图可知, 随着纺丝时间增加, 复合纳米纤维的纳米粒子颗粒越多, 5 h 的粒子是最多的。采用傅里叶变换红外吸收光谱仪 (FTIR) 分析纳米纤维膜及其组成的化学结构, 如图 3-13 所示, 检测了各个组成成分及复合纤维的结构特征, 在 CS/Gel 曲线中, $3290\sim 3350\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰属于 N-H 的伸缩振动峰; 2800 cm^{-1} 处的吸收峰是甲基的伸缩振动峰。 1650 cm^{-1} 的吸收峰为酰胺 I 带伸缩振动峰, 1550 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺 II 带的伸缩振动峰, 1250 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺 III 带的伸缩振动峰, 1020 cm^{-1} 处的吸收峰是壳聚糖分子中 C-O-C 对称和不对称伸缩导致的。纳米纤维膜在 1700 cm^{-1} 显示出了一个很强的谱带, 可能是明胶和壳聚糖之间通过氢键发生了相互作用。醋酸处理后的 CS/Gel 由更多的官能团暴露在外。复合材料的吸收峰较壳聚糖和明胶相比吸收峰的位置基本一致, 说明静电纺丝后并没有新的物质产生^[121]。

经过单宁酸交联改性处理后的纤维膜具有原纤维膜的骨架吸收峰, 主体无显著变化, TA 与 CS/Gel 交联之后, 明胶在 3307 cm^{-1} 处的特征峰蓝移至 3298 cm^{-1} 可知 CS/Gel 的 N-H 键参与了交联反应, 酰胺 A 带偏移至低波数表明单宁酸与明胶之间产生氢键作用, 且吸收峰强度增强, 氢键作用较强^[62]。明胶在 2945 cm^{-1} 处的吸收峰与单宁酸作用后减小, 原因可能是 CS/Gel 中的羰基与单宁酸中的酚

羟基之间形成氢键而发生反应^[121], 在 1651cm^{-1} 处的吸收峰红移至 1660cm^{-1} 和 1530cm^{-1} 处的吸收峰蓝移至 1527cm^{-1} 表明了氢键作用的存在, 吸收峰强度增大, 氢键作用增强。 1456cm^{-1} 处的吸收峰蓝移至 1437cm^{-1} , 这可能是因为单宁酸中的苯环与 CS/Gel 中的 -COO- 发生反应所引起的, 1333cm^{-1} 处的吸收峰蓝移至 1321cm^{-1} 可能是因为苯环中的 C-H 键与 Gel/CS 反应所引起的, 在 1244cm^{-1} 处的吸收峰蓝移至 1192cm^{-1} , 证明 CS/Gel 的酰胺 III 带 C-H 的伸缩振动参与交联反应中^[120], 在 1076cm^{-1} 处的吸收峰红移至 1083cm^{-1} 是因为 CS/Gel 中的 C-N 共价键与单宁酸发生反应所产生的。通过红外光谱图可以印证 CS/Gel 与单宁酸二者结构上发生氢键作用, 表明 CS/Gel 与单宁酸之间存在交联反应^[123]。

在 2360 和 2340cm^{-1} 处 CS/Gel 和 Gel/Ag 都出现了吸收峰, 说明存在双键。 2360cm^{-1} 是羰基的特征吸收峰, 加入纳米粒子后 2360cm^{-1} 和 2340cm^{-1} 出现明显吸收峰, 是由其他官能团叠加震动引起的, 说明自组装纳米粒子在纤维表面, 没有被包埋在纤维中。其他特征吸收峰与没加粒子的纤维膜没有出现明显差别, 没有生成其他物质。

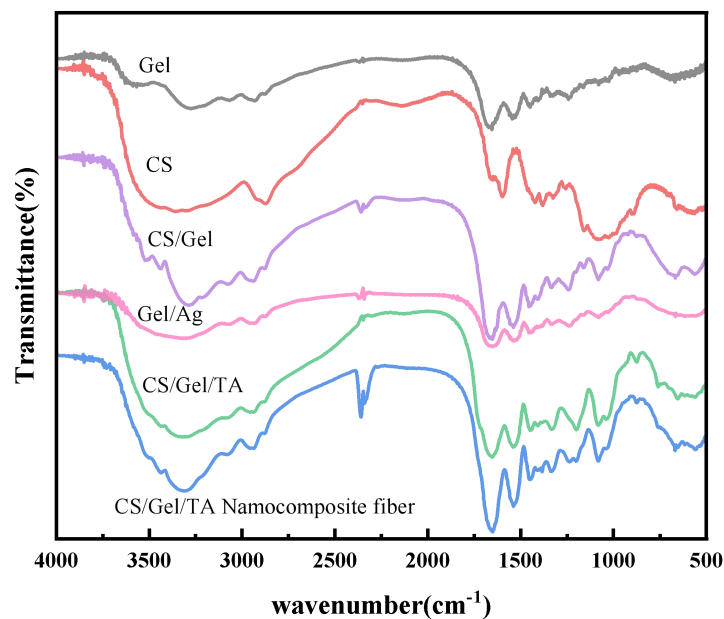


图 3-13 原料及纳米纤维的 FTIR 表征, 单宁酸含量 3 %, 助纺剂用量 0.3 g, 纺丝时间 2

h

Fig.3-13 FTIR characterization of raw materials and nanofibers, tannic acid content 3%,
spinning aid dosage 0.3g, spinning time 2 h

3.3.4 纳米复合纤维的热稳定性和结构分析

纳米纤维经过交联前后和复合纤维的热重曲线结果如图 3-14 (a) 所示。纤维膜的分解主要分为俩步：在室温至 100°C 时有一个重量的大幅度下降，主要由物质中水分流失造成。240-380°C 时有一个大幅下降是由于纤维膜中的壳聚糖的分解，在 400°C 以上的温度，可以看到复合纤维的剩余重量比经单宁酸交联后的残留量多，这是因为加了粒子层的复合纤维比单纤维的稳定性和耐热性都有显著提高^[114]。

DTG 曲线中可以看到，所有纳米膜都有相似的吸热峰。在图 3-14 (b) 在 210-390°C 时出现了明显吸收峰，与 TGA 显示了相同的结果。CS /Gel/ TA 复合纳米纤维的转变温度高于没有加粒子层的纤维，表明纤维膜中的纳米粒子和纤维之间的物理键使其耐热性增加。

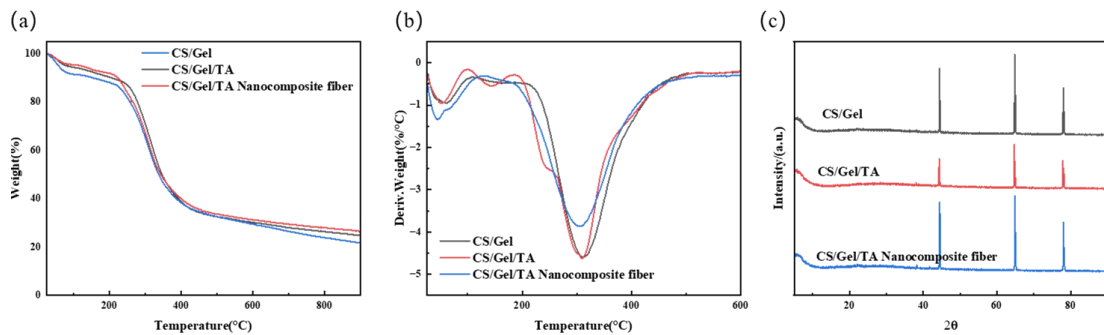


图 3-14 纳米复合纤维的热力学表征(a)TGA, (b)DTG, (c)XRD

Fig. 3-14 Thermodynamic characterization of nanocomposite fibers (a)TGA, (b)DTG, (c)XRD

从 XRD 谱图可以看到,三条曲线形状基本是一致的, 图 3-14 (c) 说明没有产生其他物质。衍射峰的强度存在区别, 但是都是尖锐峰, 说明结晶度好, 形成的结构致密化。最高分出现在 65°左右, 随着单宁酸交联及纳米粒子的加入, 位置细微向左偏移, 说明纳米纤维与单宁酸交联和纳米粒子复合过程是有效果的, 改变了出峰位置。综上所述, 得到的纳米复合纤维具有致密的结构和高结晶度且无其他物质生成。

3.3.5 纳米复合纤维的孔径分析

纳米纤维的孔径分布如图 3-15 所示, 纤维经交联、以及和纳米粒子复合后, 孔径分布变化不大, 孔径在 20-60 nm 均有分布, 说明单宁酸交联对纤维形貌影响不大。与纳米粒子复合后的纤维出现了 18 nm 左右的孔径, 原因可能是纳米粒子在附着纤维表面的过程, 使孔的直径略有降低。

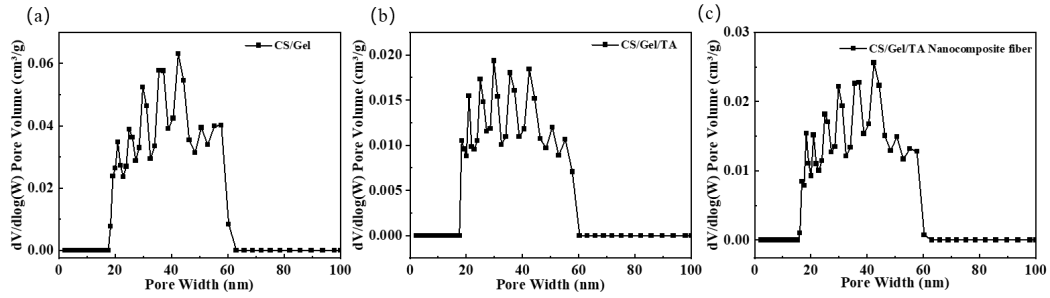


图 3-15 不同纳米纤维的孔径分布图(a)CS/ Gel, (b)CS/ Gel/TA, (c)CS/Gel/ TA 纳米复合纤维

Fig. 3-15 Pore size distribution of different nanofibers (a)CS/ Gel, (b)CS/ Gel/TA, (c)CS/Gel/ TA nanocomposite fibers

3.3.6 纳米复合纤维的过滤性能分析

纺丝液体积和纺丝时间会影响纤维膜的厚度和性能,从而影响纤维的过滤效率。本节内容研究了纺丝液体积和纺丝时间对空气过滤性能的影响。

(1) CS/Gel/ TA 纺丝液体积对纳米纤维过滤性能的影响

图 3-16 显示了不同体积 CS/Gel/ TA 的纺丝液进行静电纺丝得到的纳米纤维膜对直径为 $0.3\mu\text{m}$ 颗粒的压力降和过滤效率。结果表明,纳米纤维膜的压力降随着纺丝液体积增加而增加,过滤效率随着空气流量的增加而增大,2 mL 的纤维膜由于厚度和强度不够,导致过滤效率低,不能有效拦截含尘气流的颗粒。由图 (a) 可知 2 mL 和 4 mL 的压力降差别很小, (b) 图中看到 6 mL 纺丝液得到的纤维膜过滤效率优于 2 mL 和 4 mL 纺丝液得到的纤维膜,但是压力降过大,不适合后续增加纳米粒子层。选择纺丝液体积 4 mL 得到的纳米纤维膜做后续研究。

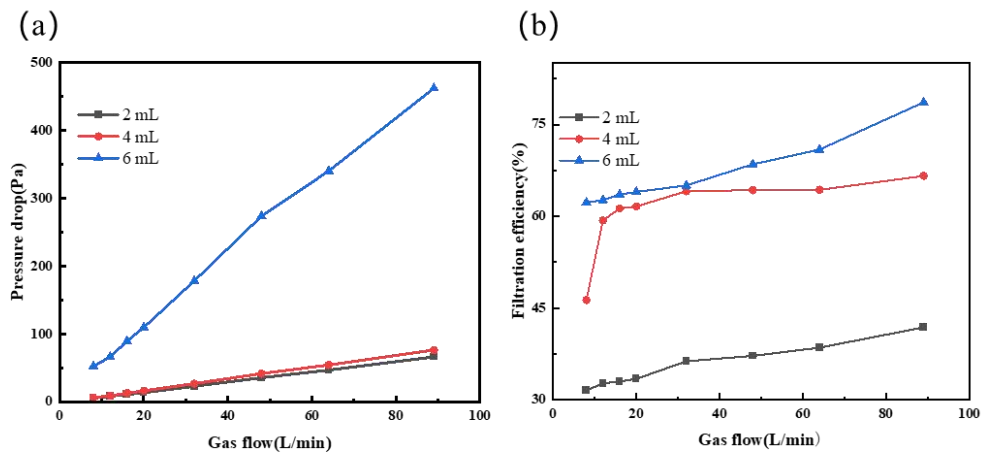


图 3-16 不同体积纺丝液对过滤效率及压力降的影响(a)压力降, (b)过滤效率

Fig.3-16 Influence of different volumes of spinning solution on filtration efficiency and pressure drop (a) pressure drop, (b) filtration efficiency

(2) γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子溶液纺丝时间对纳米复合纤维膜过滤性能的影响

分别在 CS/Gel/TA 纤维膜上静电纺丝 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子溶液, 不同时间分别测其压力降及过滤效率, 得到图 3-17。由图可知, CS/Gel/TA 纳米纤维在 89 L/min 时的过滤效率为 66.6 %, CS/Gel/TA 纳米复合纤维纺丝时间 1 h、2 h、3 h、4 h 和 5 h 的过滤效率分别为 68.3 %、78.2 %、81.2 %、95.3 %和 92.3 %。纳米复合纤维的经过不同时间的复合过程, 纳米纤维的过滤效率都得到了提升, 4 h 和 5 h 的压力降相同, 但 4 h 的过滤效率要略高于 5 h, 可能由于纺丝时间过久, 内层纤维干燥不及时, 导致纤维黏连, 引起过滤效率降低。我们可以同分析纳米复合纤维的 QF 值来选择最佳纺丝时长。

与第二章的结果相比, 在 32 L/min 时, CS/Gel/GA 纳米复合纤维的过滤效率为 57.2 %, CS/Gel/TA 的过滤效率为 86 %。过滤效率有所提高, 说明单宁酸交联比戊二醛交联纤维堵塞孔径的状况有所减少。

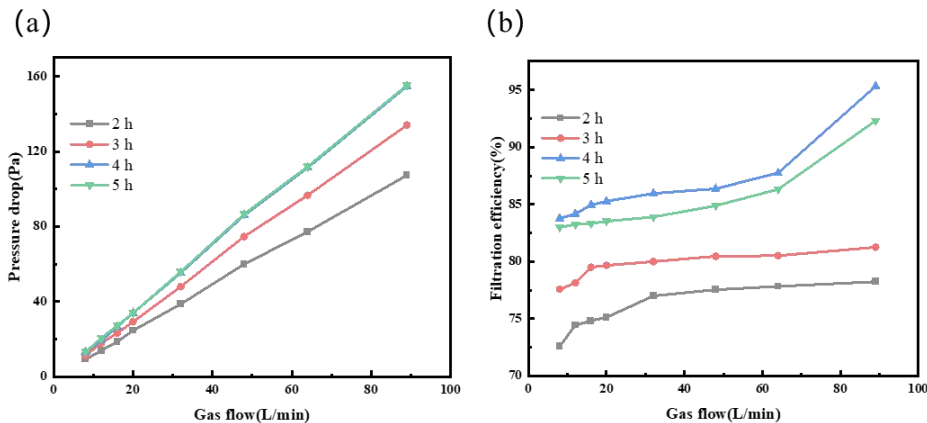


图 3-17 不同纺丝时间对复合纤维的过滤效率及压力降的影响(a)压力降, (b)过滤效率

Fig.3-17 Effects of different spinning time on filtration efficiency and pressure drop of composite fibers (a) pressure drop, (b) filtration efficiency

3.3.7 品质因子

复合纤维经过过滤效率测试, 得到过滤效率及压力降, 通过 (1-3) 公式计算, 得到品质因子。分别对不同纺丝时间的样品进行计算, 得到结果如图 3-18 所示, 随着含尘气流的流量增加, 品质因子下降。相同流量下, 复合纤维随着纺丝时间的增加, 纤维膜的 QF 值呈现增加的趋势。这是因为纤维膜的过滤效率增加, 压力降较小, 随着纺丝时间增加, 压力降上升, 导致品质因子下降, 当纳米

粒子溶液纺丝时间为 4 h 时，复合纤维膜是最大 QF 值为 0.14 Pa^{-1} ，品质因子最优。

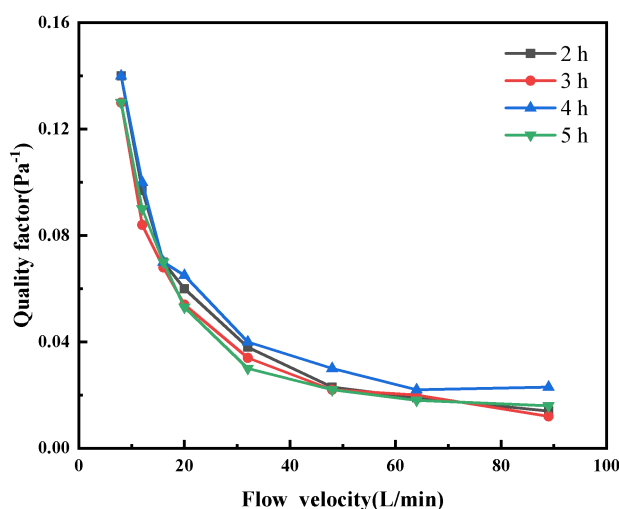


图 3-18 不同纺丝时间复合纤维的品质因子

Fig. 3-18 Quality factors of composite fibers at different spinning times

3.4 本章小结

本章首先用 γ -PGA, SbQ 和 AgNO_3 在静电, 氢键等弱相互作用下自组装形成纳米粒子, 紫外光照交联后得到 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子; 然后利用静电纺丝技术制备单宁酸 (TA) 交联的 CS/Gel/TA 纳米纤维。在制备好的纳米纤维上, 进一步利用静电纺丝技术, 以明胶为助纺剂, 将 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子电纺在 CS/Gel/TA 纤维上, 最终得到基于壳聚糖的多功能纳米复合纤维, 研究了纳米复合纤维对空气的过滤性能。具体研究内容如下:

(1) 本章以 Gel/CS 做纤维基底, 探究了单宁酸浓度对纳米纤维膜的形貌影响。结果表明, 随着单宁酸的浓度增加, 纤维直径增大。最佳参数为单宁酸浓度 3 % (w/v)。

(2) 探究了基底 Gel/CS 纳米纤维的纺丝液体积对过滤效率及压差的影响。研究表明, 通气流量一定的条件下, 体积越多, 过滤效率越高, 压力降越大。最终选择纺丝液体积 4 mL 作为最佳基底纺丝体积。

(4) 探究了明胶作助纺剂的最佳用量, 最终确认每 4 mL 纳米粒子溶液中含有 0.3 g 明胶纺丝效果最好。

(5) 探究了纳米粒子的纺丝时间对过滤效率及压差的影响。并通过测试得

到的过滤效率及压力降计算品质因子,通过品质因子确认纳米粒子层最佳纺丝时间为 4 h。

(6)与第二章的结果相比,在 32 L/min 时,CS/Gel/GA 纳米复合纤维对 $PM_{0.3}$ 的过滤效率为 57.2 %, CS/Gel/TA 对 $PM_{0.3}$ 的过滤效率为 86 %。过滤效率有所提高,说明单宁酸交联比戊二醛交联纤维堵塞孔径的状况有所减少。

第四章 CNF/Gel/TA 纳米复合纤维的制备及性能研究

4.1 引言

在第三章中通过大分子自组装技术结合静电纺丝技术制备了高效低阻的纳米复合纤维膜。但是，作为过滤材料，不仅需要有较高的过滤性能，还需要有较好的机械强度，以满足实际应用的需要。

本章在第三章的基础上，以机械性能较好的碳纳米纤维 CNF 代替壳聚糖 CS，成功制备了基于 CNF/Gel/TA 的纳米复合纤维膜。CNF 的加入不仅让复合纤维膜具有了更好的力学性能，而且形成了直径更细的纳米纤维。结果表明，CNF/Gel/TA 纳米复合纤维膜的过滤性能亦高于 CS/Gel/TA 纳米纤维膜。因此，本章制备的基于 CNF/Gel/TA 纳米复合纤维膜是一种理想的，性能优异的空气过滤材料。其制备过程如图 4-1 所示。

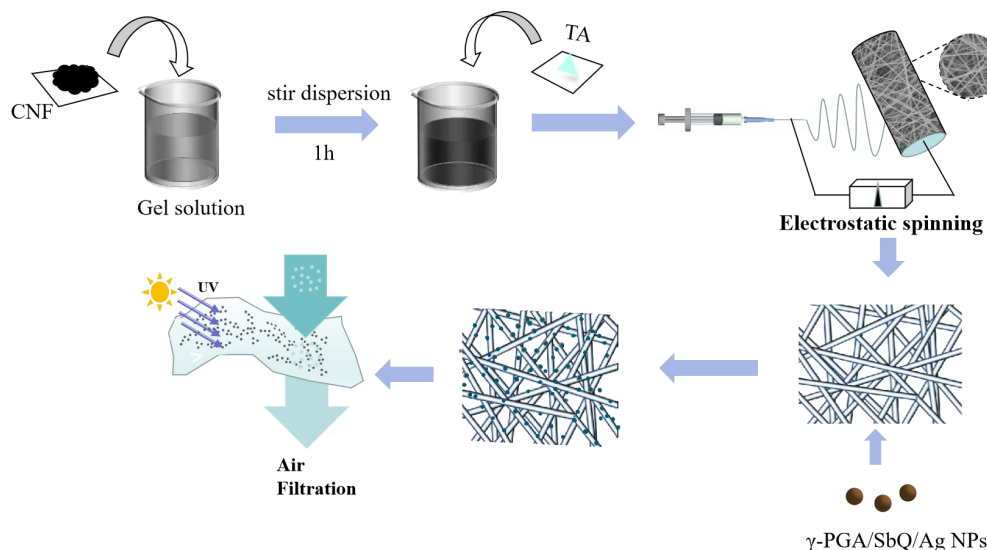


图 4-1 CNF/Gel/TA 基纳米复合纤维膜的制备流程

Fig. 4-1 Preparation process of CNF/Gel/TA based nanocomposite fiber film

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料及试剂

表 4-1 实验试剂

Table4-1 Laboratory reagents

试剂名称	规格	生产厂家
γ -聚谷氨酸 (γ -PGA)	AR	凡科维化学
苯乙烯吡啶盐 (SbQ)	AR	上海贺康
硝酸银	AR	国药集团化学试剂有限公司
醋酸	AR	阿拉丁试剂上海有限公司
明胶	AR	阿拉丁试剂上海有限公司
碳纳米纤维 (CNF)	AR	西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司
单宁酸	AR	阿拉丁试剂上海有限公司

4.2.2 实验仪器及设备

同 2.2.2

4.2.3 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子的制备

同 2.2.3

4.2.4 CNF/Gel/TA 纺丝液的制备

(1) CNF/Gel 纺丝液的制备

分别在 HAc 含量为 20 % (w/v) 的 HAc 水溶液中加入一定量明胶配制浓度分别为 5% (w/v)、10% (w/v)、15% (w/v)、20% (w/v)、25% (w/v) 和 30% (w/v) 的明胶溶液, 40 °C 下搅拌 4 h, 得到完全溶解的明胶溶液, 分别称取不同质量的碳纳米纤维配制浓度分别为 0.2% (w/v), 0.6% (w/v) 和 1% (w/v) 的 CNF/Gel 纺丝液。

(2) CNF/Gel/TA 纺丝液的制备

以单宁酸为交联剂, 将一定量的单宁酸加入到 4 mL CNF/Gel 纺丝液中, 得到浓度 1 % (w/v)、3 % (w/v)、5 % (w/v) 和 7 % (w/v) 的 CNF/Gel/TA 纺丝液, 40 °C 下搅拌 4 h 充分溶解后备用。

4.2.5 CNF/Gel/TA 纳米复合纤维的制备

(1) CNF/Gel/TA 纤维膜的制备

将 CNF/Gel/TA 纺丝液装入 5mL 注射器中, 注射器与 22# 一次性平头针头相连, 将注射器中的空气排空, 针头前端擦拭至无液滴溢出, 将注射器固定在注射泵上, 连接电源, 调整针头与接收滚筒的距离为 5 cm-20 cm, 设置纺丝液推料速度为 0.0001 mm/s-0.001 mm/s, 设置纺丝电压为 5 kV-30 kV。纺丝过程保持室温, 纺丝液总体积为 4 mL, 纺丝结束过后, 收集 CNF/Gel/TA 纤维膜放入 40 °C 的鼓风干燥器中干燥备用。

(2) 基于 CNF/Gel/TA 复合纤维膜的制备

以明胶为助纺剂，在 4 mL γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子中加入一定量的明胶，搅拌均匀后装入 5 mL 注射器中，注射器与 22# 一次性平头针头相连，将注射器中空气排出，针头前端擦拭至无液滴溢出。将 CNF/Gel/TA 纤维膜固定在接收滚筒上，作为接收器。将注射器固定在注射泵上，连接电源，调整针头与接收滚筒的距离为 20 cm，设置纺丝液推料速度为 0.0001 mm/s，设置纺丝电压为 25 kV，纺丝过程保持 40 °C，纺丝体积 1 mL-4 mL，纺丝结束后关闭电源，收集的纳米复合纤维膜将其置入 40 °C 的鼓风干燥器干燥待用。

4.2.6 comsol 模拟

(1) 集合参数的设定

同 3.2.6。

(2) 材料设定

同 3.2.6。

(3) 溶液参数的测定

配制明胶浓度 15 % (w/v)，碳纳米纤维用量 0.3 g，单宁酸浓度 3 % 的纺丝液，纺丝液相关物性参数如表 4-2。

表 4-2 纺丝液参数设置

Table4-2 Parameters of spinning solution

属性	变量	值	单位	属性组
☒ 相对介电常数	epsilon_iso...	15.8	1	基本
电导率	sigma_iso ;...	0.00024	S/m	基本
相对磁导率	mur_iso ; m...	1	1	基本
密度	rho	1301.2	kg/m ³	基本
本体黏度	muB	0.102	Pa·s	黏滞模型

(4) 介电常数设定

同 3.2.6 中 (2) ④。

(5) 边界条件设定

同 3.2.6 中 (3)。

(6) 网格划分

同 3.2.6 中 (4)。

4.2.7 复合纤维膜的表征与性能测试

(1) 复合纤维膜 SEM 表征

同 2.2.6 中 (1)。

(2) 复合纤维膜 FTIR 表征

同 2.2.6 中 (2)。

(3) 复合纤维膜 XRD 表征

同 3.2.7 中 (3)。

(4) 复合纤维膜 BET 表征

同 2.2.6 中 (3)。

(5) 复合纤维膜 TGA/DTG 表征

同 2.2.6 中 (4)。

(6) 复合纤维膜力学性能表征

利用电子万能试验机对纳米纤维膜的力学性能进行评估。将样品裁成长度为 5 cm，宽度为 1.5 cm 进行测试^[1]。

(7) 空气过滤测试

同 2.2.6 中 (5)。

4.3 结果与讨论

4.3.1 CNF/Gel/TA 纳米纤维的表征

(1) CNF 浓度对纤维形貌的影响

在明胶浓度 25%、纺丝电压 25 kV、纺丝距离 5 cm、纺丝速度 0.0001 mm/s、针头型号 22 #条件下探究了 0.2 % (w/v)、0.6 % (w/v)、1 % (w/v)三个 CNF 浓度对纳米纤维形貌的影响。图 4-2 为不同 CNF 浓度静电纺丝 CNF/Gel 纤维膜的扫描电镜图和纤维直径分布图。由图(a)可知，随着 CNF 的量增加，纳米纤维的直径逐渐增加，当 CNF 浓度的浓度为 1% (w/v)时，纺丝效果变差，能看到接收基底，出丝情况会影响纤维膜的厚度，浓度为 0.6 % (w/v)的实际纺丝过程会出现纺丝针头阻塞不能进行正常纺丝的情况。综上所述，浓度为 0.2% (w/v)时纤维平均直径最小，直径越小，孔隙率越小，过滤效率越高，故选择此浓度。

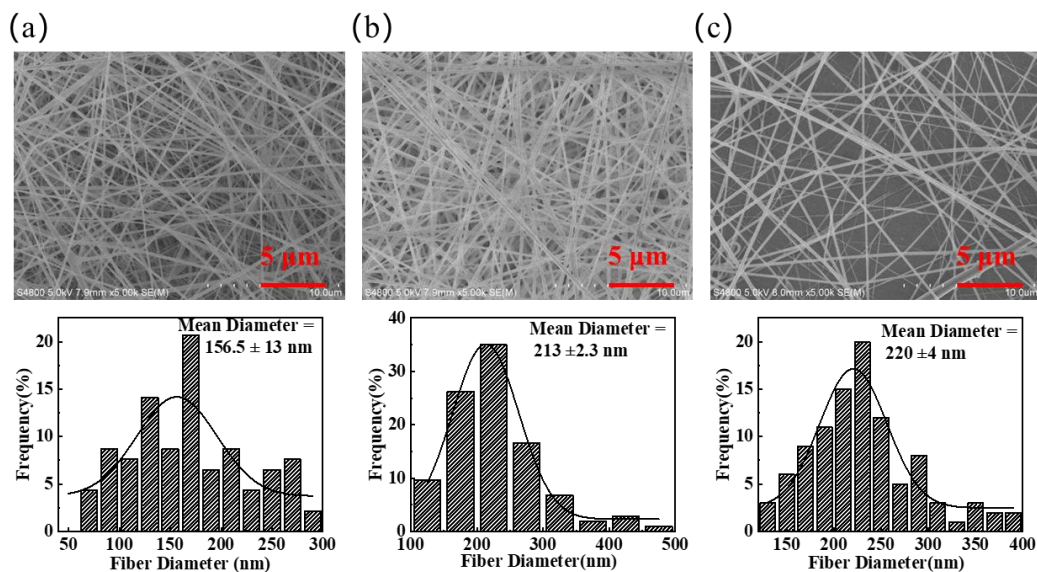


图 4-2 CNF 浓度对纤维形貌及平均直径的影响(a)0.2 %, (b)0.6 %, (c) 1 %

Fig. 4-2 Effects of CNF concentration on fiber morphology and average diameter (a) 0.2%, (b) 0.6%, (c) 1%

(2) 明胶浓度对纤维形貌的影响

在 CNF 浓度 0.2 % (w/v)、纺丝电压 25 kV、纺丝距离 5 cm、纺丝速度 0.0001 mm/s、针头型号 22 # 条件下，探究了明胶浓度 (5-30 % (w/v)) 对纳米纤维形貌的影响。图 4-3 为不同明胶浓度下溶液静电纺丝 CNF/Gel 纤维膜的扫描电镜图和纤维直径分布图。由图可知，明胶浓度 15 % (w/v) 时，纤维平均直径最小，为 101.2 nm。明胶浓度过小时，不能形成粗细均匀的纳米纤维，只能形成球状液滴堆积在一起。这是由于纺丝液中聚合物浓度过低，黏度较低，无法形成连续纤维，也和静电纺丝过程中分子链纠缠不足和难以形成稳定射流有关。随着明胶浓度增加，纤维直径逐渐增加，当浓度过大导致针头堵塞，射流不稳定，对纤维形貌造成影响。明胶浓度为 15 % (w/v) 时纤维平均直径最小，故选择此浓度。

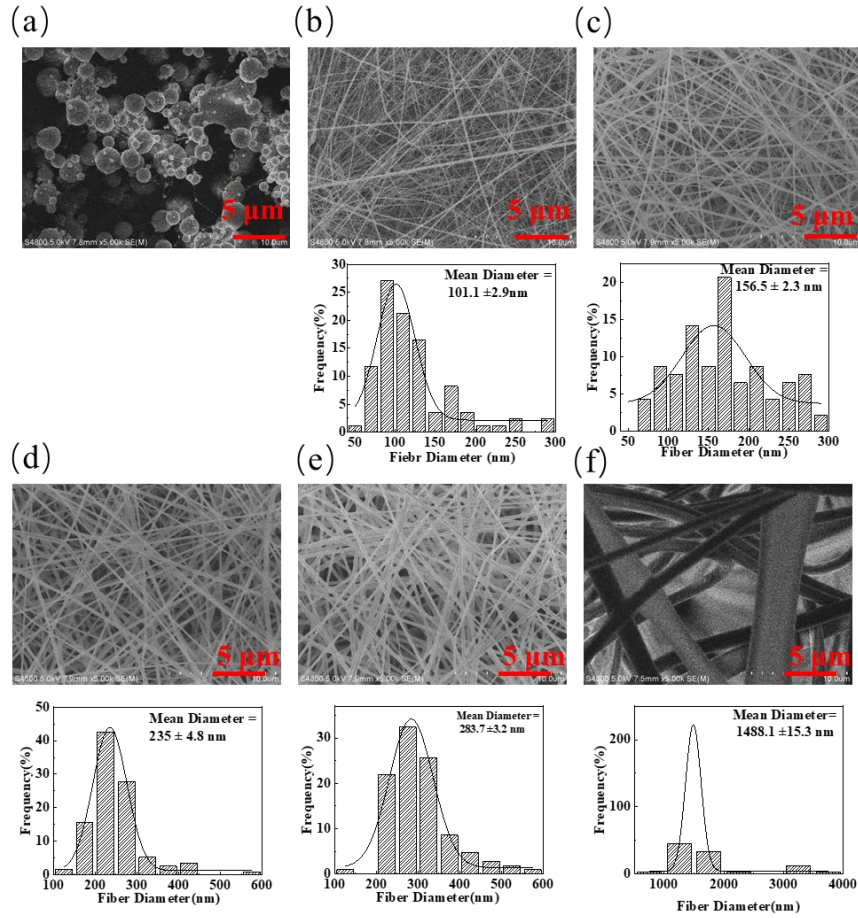


图 4-3 明胶浓度对纤维形貌及平均直径的影响(a)5 % (w/v), (b)10 % (w/v), (c)15 % (w/v), (d)20 % (w/v), (e)25 % (w/v), (f)30 % (w/v)

Fig.4-3 gelatin concentration on the fiber morphology and the influence of average diameter

(a) 5% (w/v), 10% (w/v), (b) (c) 15% (w/v), (d) 20% (w/v), (e) 25% (w/v), (f) 30% (w/v)

(3) 纺丝电压对纤维形貌的影响

在 CNF 浓度 0.2 % (w/v)、明胶浓度 15 % (w/v)、纺丝距离 5 cm、纺丝速度 0.0001 mm/s、针头型号 22 # 条件下，探究了纺丝电压 (5-30 kV) 对纳米纤维形貌的影响。图 4-4 为不同电压下溶液静电纺丝 CNF/Gel 纤维膜的扫描电镜图和纤维直径分布图。由图可知，纺丝电压越大，纤维平均直径越小，这说明施加的静电电压对纤维丝的直径有影响。当电压较小时，电场力也相对较小，这时表面张力和粘滞力对纤维直径的影响就是主要因素，当纺丝电压增大，电场力和电场强度同时也增大，表面张力和粘滞力的存在不能忽略，但电场力占主要因素。纤维平均直径变化趋势符合规律，在 15 kV 得到直径平均值最小，为 91.6 nm。

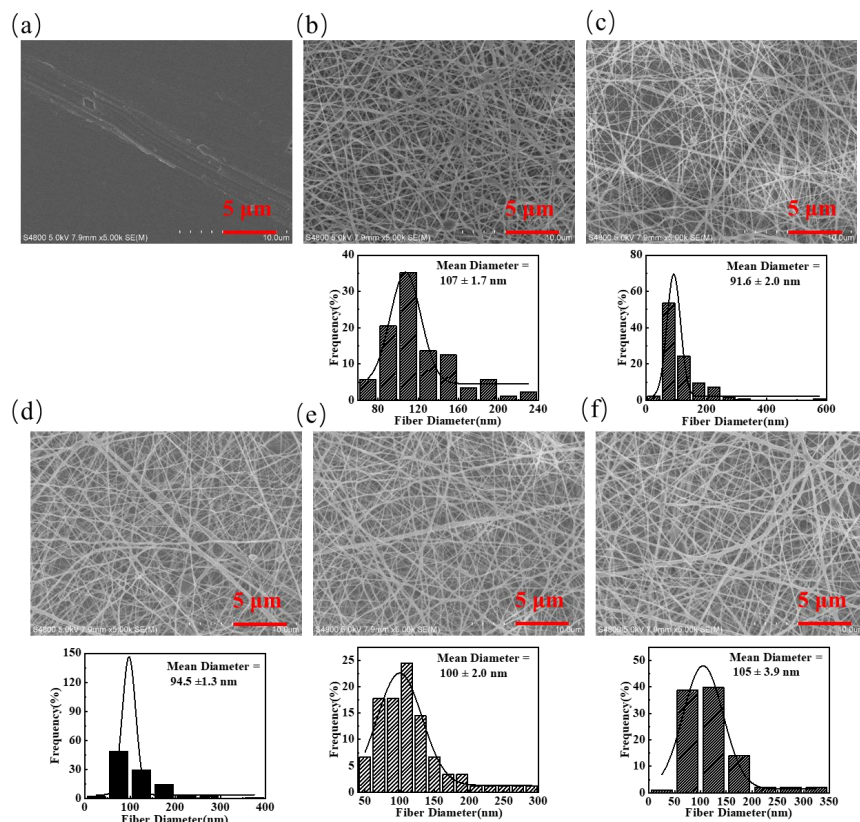


图 4-4 纺丝电压对纤维形貌及平均直径的影响(a)5 kV, (b) 10 kV, (c) 15 kV, (d) 20 kV, (e)25 kV, (f) 30 kV

Fig.4-4 Effects of spinning voltage on fiber morphology and average diameter (a)5 kV, (b) 10 kV, (c) 15 kV, (d) 20 kV, (e)25 kV, (f) 30 kV

(4) 纺丝距离对纤维形貌的影响

在 CNF 浓度 0.2 %、明胶浓度 15 %、纺丝电压 15 kV、纺丝速度 0.0001 mm/s、针头型号 22 #条件下, 探究纺丝距离(5-20 cm)对纳米纤维形貌的影响。图 4-5 是纺丝液通过静电纺丝得到 CNF/Gel 纤维膜的不同接收距离 SEM 图和纳米纤维直径的分布图。依据纺丝液本身性质以及加的纺丝电压等条件, 通过减小纺丝距离获得较强的电场强度的同时要考虑纺丝射流的情况, 如果纺丝距离过小, 纺丝时溶剂无法完全挥发, 纤维不能完美的固化成形。此外, 接收距离的降低也意味着“鞭动”。不稳定区域的缩小, 而鞭动过程是纺丝射流发生分裂而减小纤维直径的主要阶段, 因此, 接收距离过大时生产的纤维容易断开, 纤维质量下降。由图可知, 最佳纺丝距离为 10 cm, 得到的纤维平均直径最小。

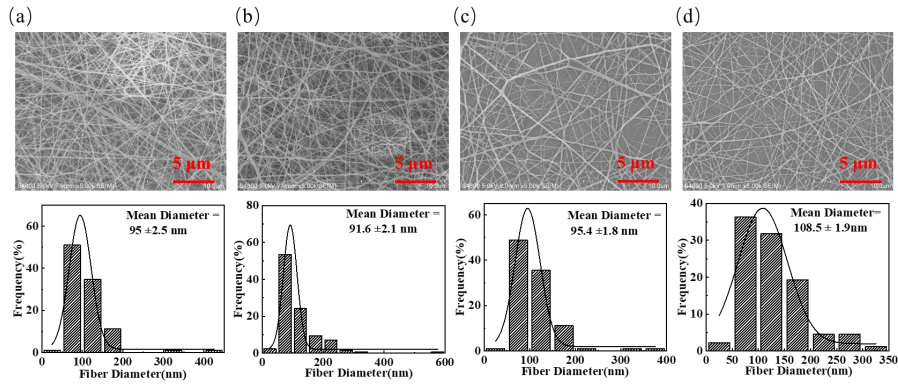


图 4-5 纺丝距离对纤维形貌及平均直径的影响(a)5 cm, (b)10 cm, (c)15 cm, (d)20 cm
Fig.4-5 Influence of spinning distance on fiber morphology and average diameter (a)5 cm, (b)10 cm, (c)15 cm, (d)20 cm

(5) 推料速度对纤维形貌的影响

CNF 浓度 0.2 % (w/v)、明胶浓度 15% (w/v)、纺丝电压 15 kV、纺丝距离 10 cm、针头型号 22 #条件下，探究纺丝速度(0.0001- 0.01 mm/s)对纳米纤维形貌的影响。纤维的直径平均值逐渐增加，推速在 0.0001 mm/s 时最小，为 85 nm。随着纺丝速度增加，产生球状液滴，这是由于推速增大，溶液来不及分裂拉丝成纤维就已经到达接收板，所以纺丝速度 0.0001 mm/s 比较合适。

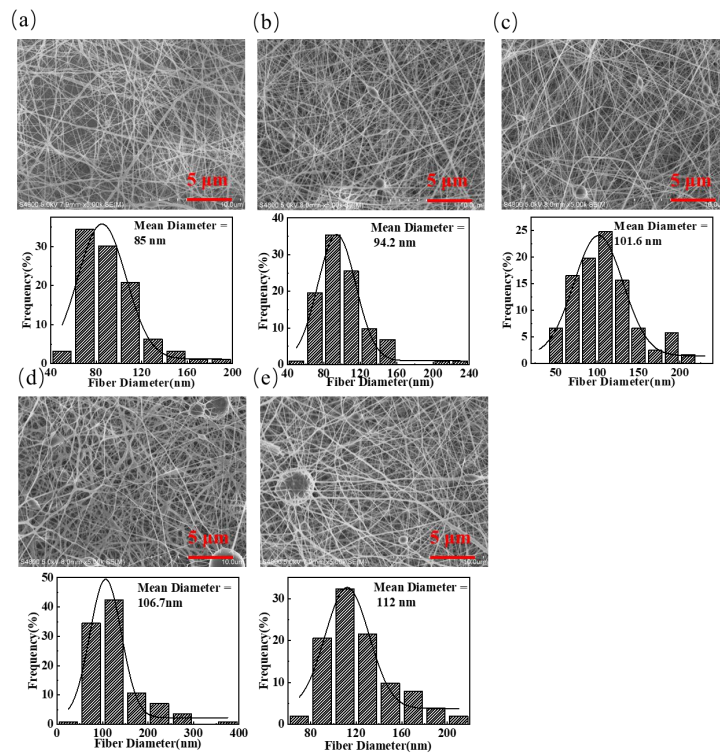


图 4-6 纺丝速度对纤维形貌及平均直径的影响(a)0.0001 mm/s, (b)0.0005 mm/s, (c) 0.001 mm/s, (d)0.005 mm/s, (e) 0.01 mm/s

Fig.4-6 Effects of spinning speed on fiber morphology and average diameter (a)0.0001 mm/s, (b)0.0005 mm/s, (c) 0.001 mm/s, (d)0.005 mm/s, (e) 0.01 mm/s

(6) 单宁酸浓度对纤维形貌的影响

CNF 浓度 0.2 % (w/v)、明胶浓度 15 % (w/v)、纺丝电压 15 kV、纺丝距离 10 cm、纺丝速度 0.0001 mm/s、针头型号 22 #条件下, 探究单宁酸浓度 (1 % (w/v) -7 % (w/v)) 对纺丝形貌的影响。图 4-7 为静电纺丝 Gel/CNF/TA 纳米纤维膜的 SEM 图和纳米纤维直径分布图, 当单宁酸浓度为 1 %时, 纤维直径为 223 nm, 单宁酸浓度为 3 %时, 纤维直径为 289 nm, 单宁酸浓度为 5 %, 纤维直径为 344 nm, 单宁酸浓度为 7 %时, 直径为 2146 nm。随着单宁酸浓度的增加, 纳米纤维的直径也逐渐增加。最佳单宁酸浓度选择 3 %做后续探究。

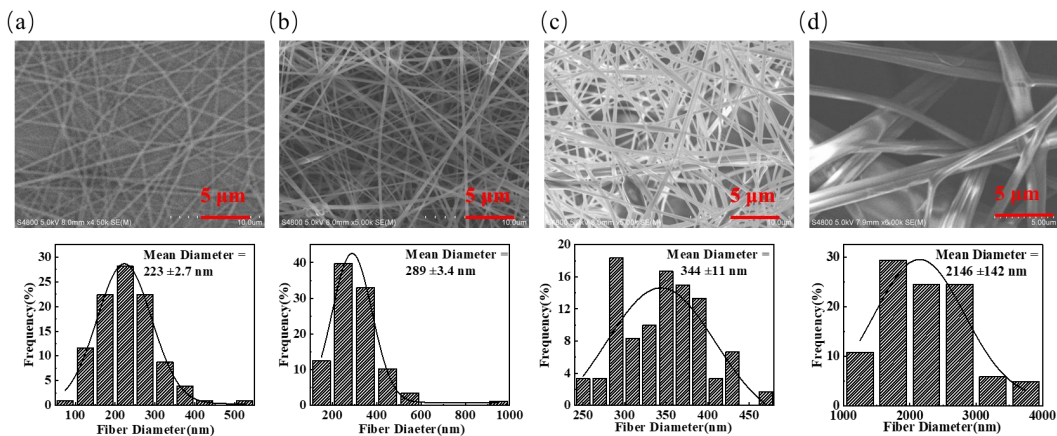


图 4-7 单宁酸浓度对纤维形貌及平均直径的影响(a)1 % (w/v), (b)3 % (w/v), (c)5 % (w/v), (d)7 % (w/v)

Fig.4-7 tannin acid concentration on the fiber morphology and the influence of average diameter

(a) 1% (w/v), 3% (w/v), (b) (c) 5% (w/v), (d) 7% (w/v)

4.3.2 comsol 模拟结果分析

(1) 纺丝电压对电场强度的影响

运用软件改变实验中所施加的电压值这里指的是喷丝管处的正电压, 其他条件不变, 纺丝距离设置为 5 cm。所得场强最大值与电压变化关系如图 4-8 所示, 由图可知, 场强最大值随电压的增大而增大, 此结果符合电压与电场成正比的关系。实际纺丝过程在纺丝电压 15 kV 时得到最细纤维直径, 造成差别的原因是实际纺丝的温度, 空气湿度对纺丝形貌都有影响。

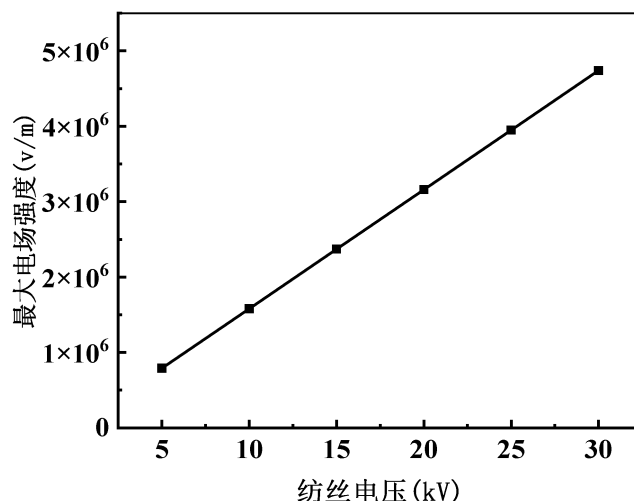


图 4-8 纺丝电压对电场强度的影响模拟结果曲线

Fig.4-8 Simulation result curve of influence of spinning voltage on electric field strength

(2) 纺丝距离对电场强度的影响

运用软件改变实验中喷丝管到接收板距离，施加的电压保持 15 kV，其他条件不变。结果表明，距离越远电场强度越小，在实际纺丝过程中，最佳纺丝距离是 10 cm，因此实际纺丝过程存在一个最佳纺丝接收距离。

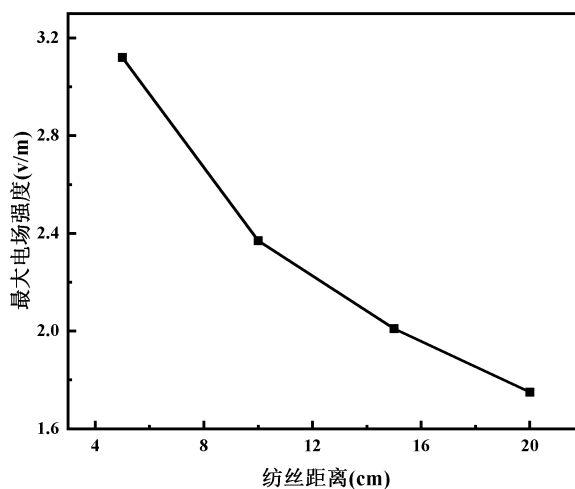


图 4-9 纺丝距离对电场强度的影响模拟结果曲线

Fig. 4-9 Simulation result curve of influence of spinning distance on electric field strength

4.3.3 纳米复合纤维的形貌和结构分析

纳米复合纤维的形貌如图 4-10 所示。由图可见，在 CNF/Gel/TA 纳米纤维上出现了梭形的纤维。这是添加助纺剂明胶后，纳米粒子在电场中拉伸变形的结果。

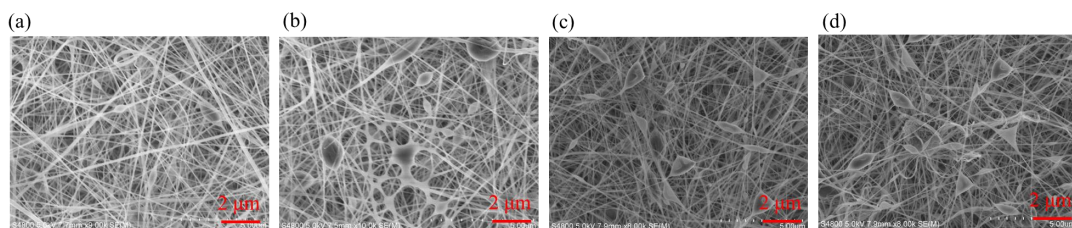


图 4-10 复合纤维 SEM 图（明胶浓度 15 % (w/v)，碳纳米纤维浓度 0.6 % (w/v)，单宁酸浓度 3 % (w/v)）(a)0.5 h, (b)1 h, (c)2.5 h, (d)4 h

Fig.4-10 SEM image of composite fiber (gelatin concentration 15% (w/v), carbon nanofiber concentration 0.6% (w/v), tannic acid concentration 3% (w/v)) (a) 0.5h, (b) 1h, (c) 2.5h, (d) 4h

纳米复合纤维膜相关的红外谱图如图 4-11 所示。从图中可以看出，在谱图中， 3400 cm^{-1} 出现的吸收峰是明胶中的羟基伸缩振动， 1644 cm^{-1} 处为明胶酰胺 I 带特征吸收， 1556 cm^{-1} 处是明胶酰胺 II 带特征吸收峰， 1240 cm^{-1} 左右处出现的是明胶酰胺 III 的特征吸收峰。另外，添加 TA 后，TA 和 Gel 存在氢键作用，在 1000 cm^{-1} 和 815 cm^{-1} 处出现特征吸收。两处的吸收峰在 CNF/Gel/TA 复合纳米纤维曲线中蓝移，证明 AgNPs 与 CNF/Gel/TA 纤维膜存在氢键作用力，没有产生其他吸收峰，表明没有生成其他物质^[123]。

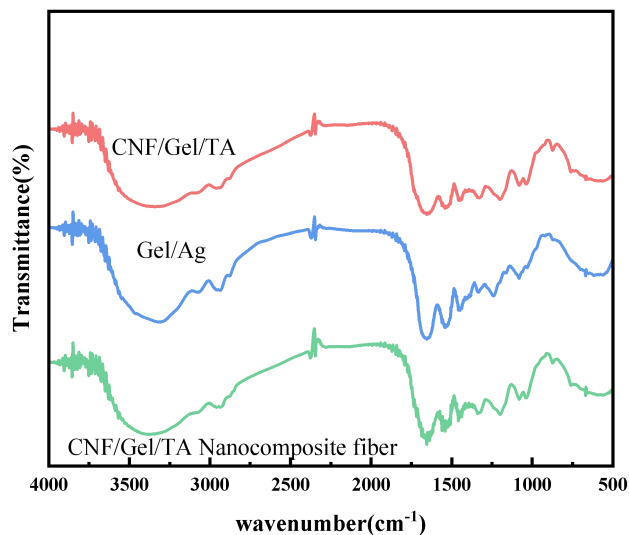


图 4-11 原料及纳米纤维的 FTIR 表征（单宁酸含量 3 % (w/v)，碳纳米纤维 0.6 % (w/v)，明胶浓度 15 % (w/v)，纺丝时间 2 h）

Fig. 4-11 FTIR characterization of raw materials and nanofibers (tannic acid content 3% (w/v), carbon nanofibers 0.6% (w/v), gelatin concentration 15% (w/v), spinning time 2 h)

4.3.4 纳米复合纤维的热稳定性分析

通过 TGA 和 DTG 表征研究纳米纤维膜的热稳定性，如图 4-12 所示。(a)图

是复合纤维相关的热重表征,从图中可以看出随着温度不断上升,纤维膜有两个明显的失重阶段,大约在 100°C 左右出现第一个重量损失,可能是纳米纤维膜中的水分流失的过程,当温度继续提升至 240°C ,曲线呈现迅速下降的趋势,纳米纤维经 TA 交联和纳米粒子复合后,纳米复合纤维膜的失重率降低,归因于明胶上的羟基与 TA 上的羟基之间存在氢键作用力,有效的遏制了纤维膜的降解,让纳米复合纤维膜的热稳定性得到了改善,这与(b)图是吻合的。

(c)图 XRD 谱图显示,谱线上出现三组尖锐峰,峰值最大值出现在 2θ 为 45° 左右,与纳米粒子复合后,峰位置向低角度偏移,表明实现了复合过程,谱线没有产生其他杂乱谱线,说明没有形成其他物质,表明纳米复合纤维膜结晶度好,说明表面结构致密,是良好的过滤材料。

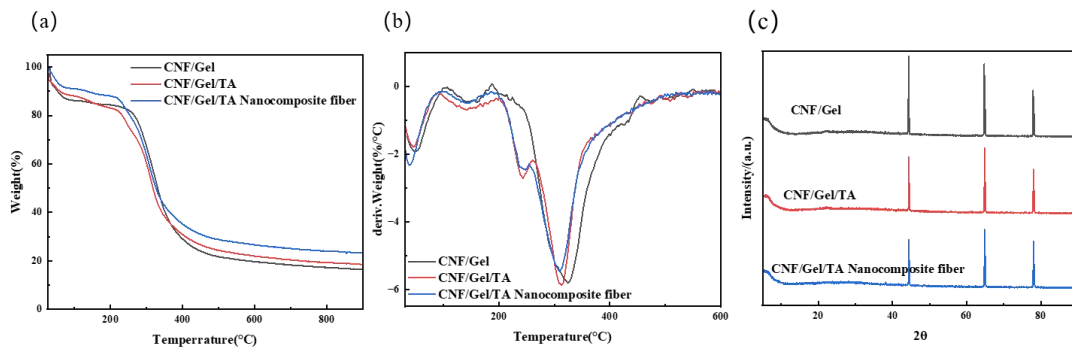


图 4-12 纳米复合纤维的热力学表征(a)TGA 曲线, (b)DTG 曲线, (c)XRD 谱图

Fig. 4-12 Thermodynamic characterization of nanocomposite fibers (a)TGA, (b)DTG, (c)XRD

4.3.5 纳米复合纤维的孔径分析

不同参数纳米纤维的孔径分布如图 4-13 所示。由图可见, (a)图没有交联的 Gel/CNF 纳米纤维, 在 $8-60\text{ nm}$ 均有分布, 存在着介孔与大孔, 介孔存在较多, (b)图能看出, 当经过单宁酸交联后, 孔径分布的范围变大。可以看到出现了 2 nm 左右的微孔, 原因是单宁酸与纺丝液中的明胶交联后, 纺丝液黏度增加, 纺丝液分裂拉丝的纤维直径增加, 形成了孔径更小的微孔。通过(c)图可以看到, 经过与纳米粒子复合后的形成了更多的微孔形貌, 纳米粒子层附着在纤维形成的孔径之上与拍摄的 SEM 图是一致的。微孔可以直接拦截含尘气流中的颗粒物, 提高过滤效率。

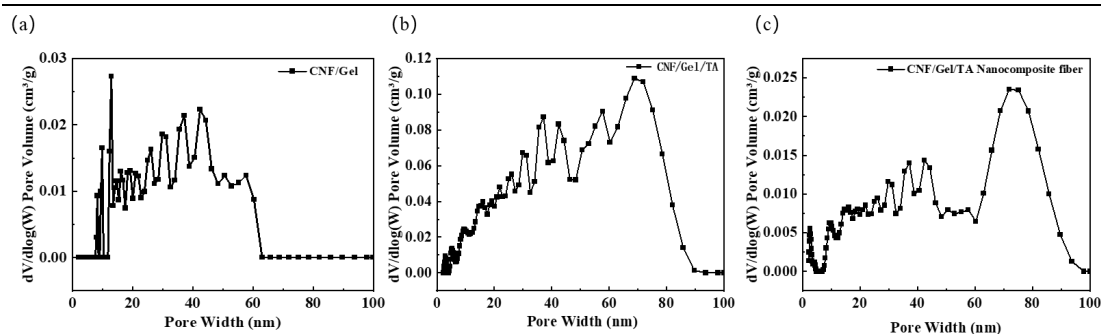


图 4-13 纳米复合纤维的孔径分布图(a)CNF/Gel, (b)CNF/Gel/TA, (c)CNF/Gel/TA 纳米复合纤维

Fig. 4-13 Pore size distribution of nanocomposite fibers (a)CNF/Gel, (b)CNF/Gel/TA, (c)CNF/Gel/TA nanocomposite fibers

4.3.6 纳米复合纤维的力学性能分析

纤维滤材的机械性能会影响实际应用，图 3-14 是纳米粒子复合不同时间得到的应力-应变曲线。

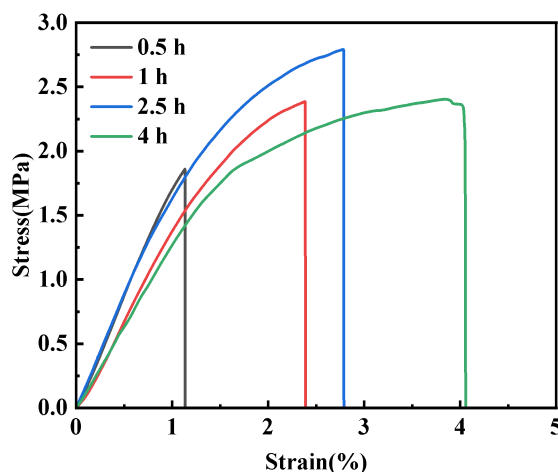


图 4-14 纳米粒子不同复合时间应力-应变曲线

Fig. 4-14 Stress-strain curves of nanoparticles at different recombination times

由图 4-14 可知，0.5 h、1 h、2.5 h、4 h 的拉伸强度分别为 1.13 MPa、2.38 MPa、2.78 MPa 和 3.85 MPa。随着纳米粒子纺丝时间增加，纳米纤维的拉伸强度逐渐增加，机械性能得到了改善，杨氏模量是纤维力学的主要因素，2.5 h 时杨氏模量为 179.8 MPa 这是因为纳米粒子在拉伸过程中进行受力，提升了纳米纤维膜的整体力学性能。由表 4-2 可知，4 h 时弹性模量为 131.3 MPa，可能由于纺丝时间过久，内部的纤维来不及干燥，导致纤维黏连在一起，纳米粒子聚集在一起，使纤维更脆，弹性模量降低。

表 4-2 纳米粒子不同纺丝时间相关数值

Table 4-2 The correlation values of different spinning time of nanoparticles

时间	拉断伸长率	弹性模量MPa	拉伸强度MPa
0.5	0.02	188.9	1.13
1	0.2	151.1	2.38
2.5	0.24	179.8	2.78
4	0.44	131.3	3.85

4.3.7 纳米复合纤维的过滤性能分析

(1) 不同体积 CNF/Gel/ TA 纺丝液的过滤效率及压差

图 4-15 显示了不同体积 CNF/Gel/TA 的纺丝液进行静电纺丝得到的纳米纤维膜对直径为 $0.3\ \mu\text{m}$ 颗粒的压力降和过滤效率。结果表明，纳米纤维膜的压力降随着纺丝液体积增加而增加，过滤效率随着空气流量的增加而增大。从(a)图中可得出：1 mL 的纤维膜由于厚度和强度不够，导致过滤效率低，相较于其他纺丝液体积得到的过滤效率较差。2 mL 静电纺丝的纤维膜的过滤效率随气流量增加而增大，对应(b)图的过滤效率，过滤效率在 $89\ \text{L/min}$ 达到 90.2% 最大值。最高 3 mL 的过滤效率是所有参数中最高的，最高在 $24\ \text{L/min}$ 达到了 98.9% ，在流量 $89\ \text{L/min}$ 时过滤效率下降至 90.7% ，压力降 $493\ \text{Pa}$ 。4 mL 纺丝液纺丝得到的纤维膜在流量 $24\ \text{L/min}$ 时被气体冲破，后续的过滤效率呈下降趋势。3 mL 纺丝液静电纺丝的纳米纤维膜已经达到了 90% 的过滤效果，向其沉积纳米粒子，提高过滤效率的意义不大，选择纺丝液体积 2 mL 得到的纳米纤维膜做后续研究。

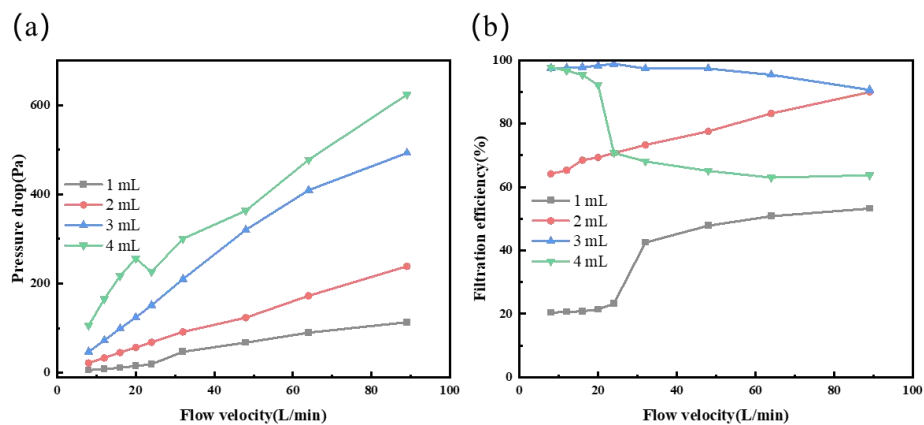


图 4-15 不同体积纺丝液对过滤效率及压力降的影响(a)压力降, (b)过滤效率

Fig. 4-15 Influence of different volumes of spinning fluid on filtration efficiency and pressure

drop (a) pressure drop, (b) filtration efficiency

(2) 纳米粒子溶液纺丝时间对过滤效率和压力降的影响

将纳米粒子溶液纺在 Gel/CNF/TA 纤维膜上得到纳米复合纤维, 不同纺丝时间分别测其压力降及对 $PM_{0.3}$ 的过滤效率, 结果如图 4-16 所示。(a) 图可以得出随着空气流量的增加, 压力降逐渐增大。由 4-15 (b) 和 4-16 (b) 图可知, CNF/Gel/TA 纤维膜在 64 L/min 时的过滤效率为 83.3 %, 复合纳米粒子纺丝时间 0.5 h、1 h、2.5 h 和 4 h 的过滤效率为 95.6 %、95.1 %、95.6 % 和 90.8 %。CNF/Gel/TA 纤维膜上覆盖纳米粒子层后, 纳米复合纤维的过滤效率都得到了提升。纺丝 4 h 的纤维膜由于时间久, 导致复合纤维膜厚度过大, 是压力降成倍增加。过滤几次循环和气流量的增加都会让过滤效率略微下降, 经过分析纳米复合纤维的 QF 值来选择最佳纺丝时长。

与第三章的过滤效率相比, 在流量 89 L/min 时, 复合 1 h 纳米粒子层后 CS/Gel/TA 纳米复合纤维膜的过滤效率为 68.6 %, CNF/Gel/TA 纳米复合纤维膜复合 1 h 后的过滤效率为 94.1 %。证明了 CNF/Gel/TA 纳米复合纤维膜的过滤效率有所提升。

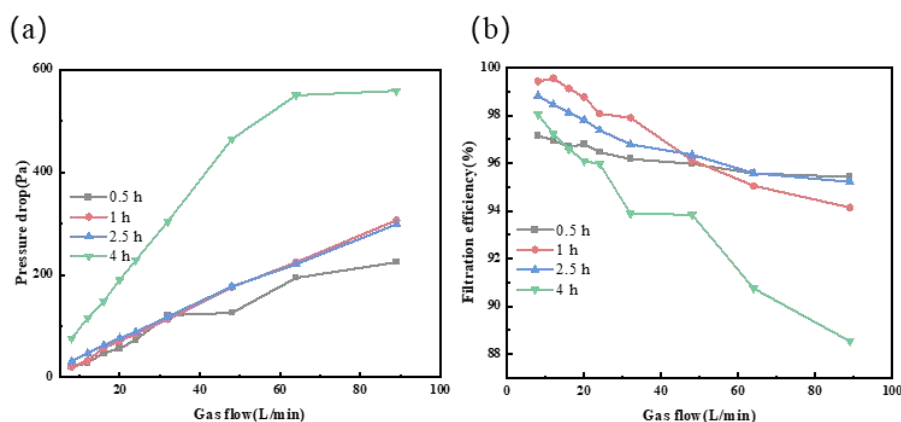


图 4-16 不同纺丝时间对复合纤维的过滤效率及压力降的影响(a)压力降, (b)过滤效率 (明胶浓度 15 % (w/v), 单宁酸浓度 3 % (w/v), 碳纳米纤维浓度 0.6 %)

Fig. 4-16 Effects of spinning time on filtration efficiency and pressure drop of composite fibers (a) pressure drop, (b) filtration efficiency (gelatin concentration 15% (w/v), tannic acid concentration 3% (w/v), carbon nanofiber concentration 0.6%)

4.3.8 品质因子

根据公式 1-3, 计算不同纺丝时间对应的纳米复合纤维在不同气流量下的品质因子, 如图 4-17 所示。由图可知, 随着气流量的增加, 所以样品的品质因子

均下降。纳米粒子纺丝时间 1 h 的纳米纤维品质因子最大品质因子是 0.25 Pa^{-1} ，较第三章的品质因子 QF 为 0.14 Pa^{-1} 而言，品质因子提升，其综合过滤效率优异。

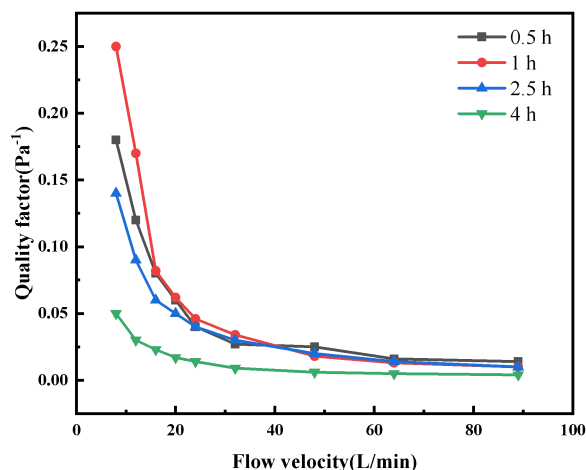


图 4-17 气流量对纳米复合纤维膜品质因子的影响

Fig.4-17 Effect of air flow on quality factors of nanocomposite fiber films

为了进一步对 CNF/Gel/TA 纳米复合纤维膜衡量综合过滤性能评价，比较了 CNF/Gel/TA 纳米复合纤维膜和其他相关文献^[1,6,7,35,119,120]空气过滤纤维膜的 QF 值。如图 4-18 所示，CNF/Gel/TA 纳米复合纤维膜的 QF 值远远高于已报道的一些纳米纤维过滤膜，体现了更优异的综合过滤性能。

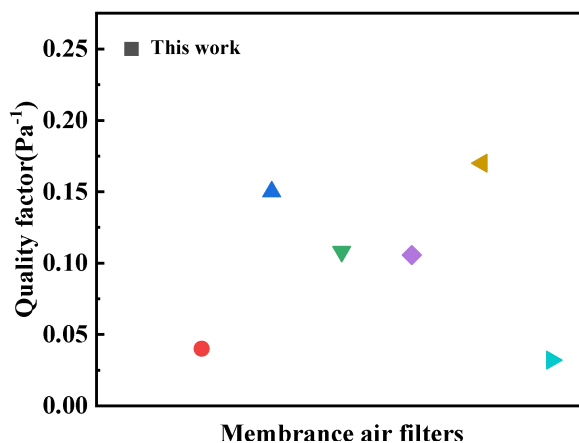


图 4-18 纳米纤维膜的品质因子

Figure 4-18 Quality factors of nanofiber films

4.4 本章小结

本章在第三章的基础上，将壳聚糖替换为 CNF 碳纳米纤维。具体研究内容如下：

(1) 系统研究了碳纳米纤维浓度、明胶浓度、单宁酸浓度纳米纤维形貌和纤维直径分布的影响。研究表明随着碳纳米纤维浓度, 明胶浓度, 单宁酸浓度的增加, 纳米纤维的直径增加。最终得到最终纺丝液参数: 明胶浓度 15 % (w/v), 单宁酸浓度 3 % (w/v), 碳纳米纤维浓度 0.6 % (w/v)。

(2) 研究了纺丝电压、纺丝距离和纺丝速度对纳米纤维形貌和纤维直径分布的影响, 最终得到最佳纺丝参数: 纺丝电压 15 kV、纺丝距离 10 cm、纺丝速度 0.0001 mm/s。

(3) 探究了 CNF/Gel/ TA 纳米纤维的纺丝体积对过滤效率及压差的影响。研究表明, 通气流量一定的条件下, 体积越多, 过滤效率越高, 压力降越大。最终选择纺丝液体积 2 mL 作为最佳纺丝液体积。

(4) 探究了纳米粒子纺丝时间对过滤效率及压差的影响, 并通过计算得到品质因子。研究表明, 纳米粒子溶液纺丝 1 h 的效果最好。过滤效率和压力降分别为 99.7 % 和 20.7 Pa。品质因子达到 0.25 Pa^{-1} , 说明得到的纳米复合纤维具有优异的性能。

(5) 与第三章的结果相比, 在 32 L/min 时, CS/Gel/TA 纳米复合纤维对 $\text{PM}_{0.3}$ 的过滤效率为 86 %, CNF/Gel/TA 的过滤效率为 97.9 %。过滤效率提高。

第五章 总结和展望

5.1 总结与结论

本文结合大分子自组装技术和静电纺丝技术制备了多功能纳米复合纤维，将其应用于空气过滤膜。主要结论分为以下几个部分：

(1) 基于 CS/Gel/GA 纳米复合纤维膜的制备

通过 γ -PGA 和 SbQ、AgNO₃ 自组装在紫外光照交联后得到 γ -PGA/SbQ/AgNO₃ 纳米粒子，其最佳组装条件为 γ -PGA 浓度为 1 mg/mL，SbQ 浓度为 3 mg/mL，AgNO₃ 浓度为 3 mg/mL 时，得到纳米粒子粒径最小值，粒径为 158.4 nm，粒子表面电位为-28 mv。紫外光照 1 h，得到稳定 γ -PGA/SbQ/Ag 纳米粒子，粒径为 100.2 nm。配制 CS/Gel 纺丝液制备纳米纤维，结果表明 CS 浓度为 3 % (w/v)，Gel 浓度为 25 % (w/v) 得到直径较细且均匀的纳米纤维。经过戊二醛室温蒸汽交联 8 h 后，得到 CS/Gel/GA 纳米纤维；将纳米纤维浸泡在纳米粒子溶液中，得到基于 CS/Gel/GA 的纳米复合纤维膜。空气过滤效率测试证明，纺丝体积 4 mL，32 L/min 气流量下，空气过滤效率及压差分别为 57.2 % 和 622.7 Pa，QF 值在 8 L/min 最大为 0.002 Pa⁻¹。

(2) 基于 CS/Gel/TA 纳米复合纤维膜的制备

在第一部分研究的基础上将戊二醛换成单宁酸，配制 CS/Gel/TA 纺丝液制备纳米纤维，结果表明 CS 浓度为 3% (w/v)，Gel 浓度为 25 % (w/v)，TA 浓度为 3 % (w/v)，得到直径较细且均匀的纳米纤维。空气过滤性能研究结果表明，纺丝体积 4 mL，纳米粒子层纺丝时间 4 h 时，空气过滤效率及压差分别为 95.3 % 和 154.7 Pa。QF 值为 0.14 Pa⁻¹，表明基于 CS/Gel/TA 的复合纤维膜具有良好的过滤性能。

(3) 基于 CNF/Gel/TA 纳米复合纤维膜的制备

在第二部分研究的基础上，用 CNF 代替壳聚糖，制备 CNF/Gel/TA 纳米纤维。结果表明，CNF 浓度为 0.2 % (w/v)，Gel 浓度 15 % (w/v)，单宁酸浓度为 3 % (w/v) 时制得的纤维形貌最好；空气过滤性能结果表明，纺丝液体积 2 mL，纳米粒子复合 1h 时，过滤效率及压差分别为 99.4 % 和 20.7 Pa，QF 值为 0.25 Pa⁻¹。结果表明基于 CNF/Gel/TA 纳米复合纤维膜具有优异的过滤性能，符合理想空气过滤材料的特点。

5.2 创新点

(1) 将大分子自组装技术应用于制备纳米复合纤维膜，制备的纳米复合纤维膜具有过滤效率高，空气阻力低，机械性能好的优点。

(2) 给出了一种理想空气过滤材料制备的新方法。

5.3 展望

(1) 基于静电纺丝技术和大分子自组装技术，制备出抗菌防紫外的生物基多功能纳米复合纤维。通过调控原料组成，原料浓度，纺丝参数等得到最佳的制备条件。将制备的纳米复合纤维应用于空气过滤膜，此膜具有过滤效率高，空气阻力低，机械性能好的优点，是一种理想的空气过滤材料。

(2) 纳米复合纤维膜制备方法简单，可控，可用于规模化生产。

参考文献

- [1] Jiaxin C, Yulin W, Tao L, et al. High performance, environmentally friendly and sustainable nanofiber membrane filter for removal of particulate matter 1.0[J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2021, 597:48-55.
- [2] 杨梅. 静电纺壳聚糖/聚乙烯醇纳米纤维膜的制备及性能研究[D]. 西安工程大学硕士学位论文, 2019.
- [3] 周长哲. 电纺 PEI/ZIF 纳米纤维膜的制备及空气过滤性能的研究[D]. 北京化工大学硕士学位论文, 2021.
- [4] Zhu M, Deng Y, Zheng Y, et al. Tribo-charge enhanced and cellulose based biodegradable nanofibrous membranes with highly fluffy structure for air filtration and self-powered respiration monitoring systems.[J]. Journal of hazardous materials, 2024.
- [5] 王西贤, 孙明楷, 路志洁等. PAN/MgO 纳米复合纤维滤膜的制备与性能分析[J]. 棉纺织技术, 2022, 50(10):31-36.
- [6] 郝天煦, 张林, 王新亚等. 静电纺微结构纳米纤维空气过滤膜研究进展[J]. 棉纺织技术, 2022, 50(02):78-84.
- [7] Xinglei Z, et al. Cleanable Air Filter Transferring Moisture and Effectively Capturing PMsub2.5/sub. [J]. 2017, 13(11).
- [8] 郭朝阳. 静电纺丝纳米纤维高效空气过滤材料的制备与性能研究[D]. 福建农林大学, 2022.
- [9] 杨其亮. 丝素蛋白纳米纤维气凝胶的制备、功能化及性能研究[D]. 安徽工程大学硕士学位论文, 2023.
- [10] 郭瑞雪. 生物质材料的功能化及其在环境污染物去除领域的应用研究[D]. 兰州大学硕士学位论文, 2020.
- [11] 胡永. 角蛋白非织造过滤材料的制备及性能研究[D]. 东华大学硕士学位论文, 2022.
- [12] 刘宇升, 路玉琢, 张田等. 芳纶滤料的粉尘过滤性能[J]. 纺织高校基础科学学报, 2023, 36(05):16-22.
- [13] 陈曙光. 丙纶针刺非织造材料的制备与过滤性能评价[D]. 东华大学硕士

学位论文, 2017.

[14] 王玉婕. 羊毛滤料净化室内空气颗粒物的性能及实验研究[D]. 西安工程大学硕士学位论文, 2012.

[15] 王丹. 玄武岩纤维针刺复合滤料的制备及其性能研究[D]. 西安工程大学硕士学位论文, 2017.

[16] 李艳, 张得昆, 徐自超等. 聚丙烯/聚酰亚胺纤维针刺非织造过滤材料的制备[J]. 合成纤维, 2020, 49(10):29-33.

[17] 赵文砚. 聚醚醚酮纤维/碳纤维针刺毡及复合材料的制备与性能研究[D]. 吉林大学硕士学位论文, 2019.

[18] Wang F, Wang S, Liu Y, et al. Cellulose Nanofiber-Based Triboelectric Nanogenerators for Efficient Air Filtration in Harsh Environments. [J]. Nano letters, 2024.

[19] Liu H, Zhu Y, Zhang C, et al. Electrospun nanofiber as building blocks for high-performance air filter: A review[J]. Nano Today, 2024.

[20] 钱么, 赵宝宝, 邓辉等. 摩擦驻极对聚四氟乙烯纤维非织造布过滤性能的影响[J]. 纺织学报, 2017, 38(11):22-26.

[21] Jin Z, Huipeng W , Chunliang C, et al. Analysis of microstructure and protective performance of melt-blown materials for medical protective masks[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2022, 2194(1):

[22] 丁敏, 周日敏, 丁超等. 可降解熔喷 PLA 非织造材料制备及其过滤性能研究[J]. 化工新型材料, 2023, 51(S2):402-406+413.

[23] 陈卓. 含卤胺结构的抗菌聚丙烯非织造材料制备及性能研究[D]. 武汉纺织大学硕士学位论文, 2023.

[24] Zhang H, Zeng Q, Liu N, et al. Light stabilizer-modified hydrocharging melt-blown nonwovens with superior charge stability for air filtration[J]. Separation and Purification Technology, 2024.

[25] 郑茜璞, 张威. 石墨烯/PAN 静电纺/PP 纤维针刺复合空气过滤材料的制备[J]. 产业用纺织品, 2020, 38(05):14-18.

[26] 王仙, 赵连英, 赵树超. 用于耐温除尘滤料的新型玻璃纤维增强涤纶纤维

的力学性能测试分析[J]. 现代纺织技术,2017,25(05):10-14.

[27] 王小兵, 朱平. 玻璃纤维过滤材料在冶金、水泥、化工等行业中的应用[J]. 产业用纺织品,2001,(09):29-32+43.

[28] 陈欣, 俞杰, 李永国等. 玻璃纤维滤材的疏水改性及过滤性能研究[J/OL]. 材料工程,1-10[2024-03-03].

[29] 熊晨. 玻纤基复合非织造过滤材料的制备与性能研究[D]. 东华大学硕士学位论文, 2022.

[30] 谢子杰. 玻纤滤材表面化学改性及其在油水分离中的应用[D]. 华南理工大学硕士学位论文, 2022.

[31] 郭晨雨. 高白度耐热聚酰亚胺超细纤维的分子设计及其电纺研究[D]. 中国地质大学硕士学位论文, 2020.

[32] 胡倩. 间位芳纶纳米纤维空气过滤材料的制备及性能研究[D]. 河北科技大学硕士学位论文,2022.

[33] 杨海贞, 朱湘妮, 李旭茹等. 静电纺丝纳米纤维膜在过滤材料中的应用研究[J]. 印染,2024,50(02):89-93.

[34] Matthew L, Anita E, J. S E. Investigating electrospun oil sorbents derived from cigarette filters[J]. Materials Letters, 2023, 337.

[35] 马文龙, 陈明星, 王新亚等. 非织造空气过滤材料制备及功能化研究进展[J/OL]. 棉纺织技术, 1-9[2024-01-31].

[36] Wang Z, Zhao C, Pan Z. Porous bead-on-string poly(lactic acid) fibrous membranes for air filtration[J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2015, 441121-129.

[37] Chueachot R, Promarak V, Saengsuwan S. Enhancing antibacterial activity and air filtration performance in electrospun hybrid air filters of chitosan (CS)/AgNPs/PVA/cellulose acetate: Effect of CS/AgNPs ratio[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 338126515-.

[38] 胡倩. 间位芳纶纳米纤维空气过滤材料的制备及性能研究[D]. 河北科技大学硕士学位论文, 2022.

[39] Jubair A, Anthony H, Mohan E. COVID-19: Facemasks, healthcare policies and risk factors in the crucial initial months of a global pandemic[J]. Medical Devices

Sensors, 2020.

[40] Abdolghader P, Brochot C, Haghighat F, et al. Airborne nanoparticles filtration performance of fibrous media: A review[J]. Science and Technology for the Built Environment, 2018, 24(6): 648-672.

[41] 李钰. 静电纺丝聚酰亚胺基纳米纤维膜的制备及空气过滤性能研究[D]. 齐鲁工业大学硕士学位论文, 2022.

[42] 王哲. 多级结构微纳米纤维的结构调控及其空气过滤性能[D]. 苏州大学硕士学位论文, 2017.

[43] 张世超. 超细纳米蛛网材料的成型机理及高效空气过滤应用研究[D]. 东华大学硕士学位论文, 2017.

[44] 王玉伟, 肖润祥, 张宏凯等. 纳米纤维基空气过滤材料的研究进展[J]. 中国塑料, 2023, 37(09):115-124.

[45] Zeng Z, Ma D Y X, Zhang Y, et al. Robust Lignin-Based Aerogel Filters: High-Efficiency Capture of Ultrafine Airborne Particulates and the Mechanism[J]. ACS Sustainable Chem. Eng, 2019, 7(7):6959-6968.

[46] Su W, Chang Z, YuyuE,etal.Electrospinning and electrospun polysaccharide-based nanofiber membranes: A review. [J]. International journal of biological macromolecules, 2024, 130335-130335.

[47] 范雨佳. 电荷自恢复熔喷静电纺空气过滤膜的制备及性能研究[D]. 天津工业大学硕士学位论文, 2022.

[48] 易志兵. 基于 PVA-co-PE 纳米纤维高效空气过滤材料的结构调控及性能研究[D]. 武汉纺织大学硕士学位论文, 2018.

[49] 周川, 杨小兵, 颜晓珊等. 空气过滤用纳米复合纤维材料研究进展[J]. 功能材料, 2018, 49(05):5056-5060+5069.

[50] Lijuan Y, Cheng N, Xiaoyin C, et al. Mechanically robust conjugated microporous polymer membranes prepared using polyvinylpyrrolidone (PVP) electrospun nanofibers as a template for efficient PM capture[J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2023, 637305-316.

[51] Parnian K, Roberta B, Bruno A, et al. Electrospinning of Fluorinated Polymers: Current State of the Art on Processes and Applications[J]. Polymer Reviews, 2023,

63(1):127-199.

- [52] Yingying Z, Runjun S, Ruining W. Improvement of mechanical property for BNNSs/PAN composite films via electro-spinning with high filtration performance[J]. Journal of Industrial Textiles, 2022, 52
- [53] Jihwan L, Sejin C, Seong H K. Behavior of melt electrospinning/blowing for polypropylene fiber fabrication[J]. Polymer International, 2022, 72(1):120-125.
- [54] Han W, Yiliang B, Xiuding Y, et al. Study on Filtration Performance of PVDF/PUL Composite Air Filtration Membrane Based on Far-Field Electrospinning [J]. Polymers, 2022, 14(16):3294-3294.
- [55] 徐波. 基于乳液静电纺丝载药纳米纤维膜的制备及药物释放性能研究[D]. 安徽工程大学硕士学位论文, 2023.
- [56] 司佳琪. 高性能纳米材料的制备及其电化学研究[D]. 哈尔滨师范大学硕士学位论文, 2023.
- [57] 贾翔. 静电纺丝制备丝素蛋白纳米复合纤维膜及其抗菌性能研究[D]. 燕山大学硕士学位论文, 2023.
- [58] 李珂. 静电纺制备多功能耐高温空气过滤材料及其性能研究[D]. 东华大学硕士学位论文, 2023.
- [59] Wan Tae K, et al. Effects of Electrospinning Parameters on the Microstructure of PVP/TiO₂ Nanofibers[J]. Nanomaterials, 2021, 11(6):1616-1616.
- [60] 杜汶骏. 静电纺丝制备口罩用抗菌空气过滤材料的研究[D]. 东华大学硕士学位论文, 2023.
- [61] 李兰. 静电纺丝制备 NBC 纳米纤维及其性能研究[D]. 西南科技大学, 2023.
- [62] Hekmati H A, et al. Effect of needle length, electrospinning distance, and solution concentration on morphological properties of polyamide-6 electrospun nanowebs[J]. Textile Research Journal, 2013, 83(14):1452-1466.
- [63] N.H.A. N, et al. Effect of Electrospinning Parameters Setting towards Fiber Diameter[J]. Advanced Materials Research, 2013, 845(845-845):985-988.
- [64] Jiyuan L, Jie Y, Weiguo C, et al. Preparation of Coaxial-Line and Hollow Mn₂O₃ Nanofibers by Single-Nozzle Electrospinning and Their Catalytic

Performances for Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. [J]. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2015, 15(9):7229-34.

[65] Nanofibers; Findings from Romanian Inventors Forum Yields New Data on Nanofibers (Mathematical Model of the Electrospinning Process I. Effect of the distance between electrodes on the electrospun fibers diameter)[J]. Nanotechnology Weekly, 2016.

[66] Wu Z, Bai Y, Wu S, et al. Electrospun sludge extract-based nanofiber filters for enhanced indoor air quality control[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 687133504-.

[67] J. H K, et al. Prepared poly admide nanofibers reinrorced with ZnO nanoparticles using electrospinning technique [J]. Digest journal of nanomaterials and biostructures, 2019, 14(3):637-640.

[68] Liang T, Parhizkar M, Edirisinghe M, et al. Effect of humidity on the generation and control of the morphology of honeycomb-like polymeric structures by electrospinning[J]. European Polymer Journal, 2014, 6172-82.

[69] 李亢悔. 多尺度生物基电纺纳米纤维膜的合成及分离吸附性能研究[D]. 江苏大学硕士学位论文, 2022.

[70] Katarzyna O, et al. Incorporation of Ethylcellulose Microparticles Containing a Model Drug with a Bitter Taste into Nanofibrous Mats by the Electrospinning Technique—Preliminary Studies[J]. Materials, 2022, 15(15):5286-5286.

[71] Science - Membrane Science; Investigators at University of Bourgogne Franche-Comte Report Findings in Membrane Science [J]. Journal of Technology, 2020,

[72] Tian H, Fu X, Zheng M, et al. Natural polypeptides treat pollution complex: Moisture-resistant multi-functional protein nanofabrics for sustainable air filtration[J]. Nano Research, 2018, 11(8):4265-4277.

[73] DingC, GuoY, Liu J, et al. A Super-breathable “Woven-like” Protein Nanofabric [J]. ACS Applied Bio Materials, 2020, 3(5):2958-2964.

[74] 毛颜波. 口罩对纳米级颗粒物防护性能的实验研究[D]. 东北大学硕士学

位论文, 2021.

[75] 王燕. 空气过滤系统性能实验研究[D]. 东北大学硕士学位论文, 2020.

[76] 王继真. 基于静电纺丝技术的纤维素基可降解空气过滤材料的制备及其在口罩中的应用研究[D]. 青岛大学硕士学位论文, 2021.

[77] Gao X, Wen S, Yang B, et al. Enhanced air filtration performance under high-humidity condition through electrospun membranes with optimized structure[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28(7):1788-1795.

[78] 刘星辰, 钱永芳, 吕丽华等. 静电纺丝制备胶原蛋白肽/普鲁兰共混纳米纤维膜[J]. 上海纺织科技, 2024, 52(01):52-55.

[79] 庄泽钊, 郑楠, 林管铮等. 聚己内酯负载萘酐衍生物纳米纤维膜的制备及性能研究[J]. 化学研究与应用, 2024, 36(01):163-169.

[80] 戎成宝. 基于银—铜双金属纳米粒子的生物可降解复合纳米静电纺丝膜的制备及其抗菌性能研究[D]. 浙江理工大学硕士学位论文, 2023.

[81] 黄张君. 基于氨基酸酯的聚磷腈生物材料的制备及其性能[D]. 上海交通大学硕士学位论文, 2016.

[82] Rodríguez-Tobías H, Morales G, Grande D. Comprehensive review on electrospinning techniques as versatile approaches toward antimicrobial biopolymeric composite fibers[J]. Materials Science Engineering C, 2019, 101306-322.

[83] SU J, et al. Hierarchically Structured TiO₂/PAN Nanofibrous Membranes for High-efficiency Air Filtration and Toluene Degradation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 507: 386-396.

[84] FAN X, WANG Y, KONG L, et al. A Nanoprotein-Functionalized Hierarchical Composite Air Filter [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6 (9) :11606-11613.

[85] 李雪梅, 贺继东. 两亲性聚合物分子自组装的研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(10):2665-2675+2699.

[86] Cuige Zhang, Rongli Zhang, Ye zhu, Wei Wei, Yao Gu, Xiaoya Liu, Polymer vesicles prepared from the (L-Phenylalanine ethyl ester)-modified hyaluronic acid, Materials Letters, 2016, 164, 15-18.

[87] Qingxuan T, et al. Bioinspired Self-Assembly of Metalloporphyrins and

Polyelectrolytes into Hierarchical Supramolecular Nanostructures for Enhanced Photocatalytic H₂ Production in Water.[J].*Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2024.

[88] Cong G, et al. Self-Assembled Metal-Coordination Nanohelices as Efficient and Robust Chiral Supramolecular Catalysts for Enantioselective Reactions.[J].*Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*,2023.

[89] Li-Jung K, et al. Self-assembled hyaluronic acid nanoparticles for osteoarthritis treatment[J]. *Biomaterials*, 2021.

[90] Guo Y X, et al. Self-assembly of peptide nanomaterials at biointerfaces: molecular design and biomedical applications. [J]. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2024.

[91] Kashif H, et al. Investigating the self-assembling of nicotinic hydrazide-based amphiphile into nano-range vesicles and its amphotericin B loading applications. [J]. *Drug delivery*, 2023, 30(1): 2174205-2174205

[92] Jialei H, et al. Biomedical Application of Porphyrin-Based Amphiphiles and Their Self-Assembled Nanomaterials. [J]. *Bioconjugate chemistry*, 2023.

[93] Yucun L, et al. Advanced naphthalimide-based supramolecular fluorescent self-assembly approach for Fe³⁺ detection and applications[J]. *Dyes and Pigments*, 2023.

[94] Biradar R M, et al. Fabrication of Mesoporous Materials Based on Supramolecular Self-Assembly of Guanosine Monophosphate-Nickel Chloride (GMP-Ni) for High-Performance Hybrid Supercapacitors. [J]. *ACS applied materials interfaces*, 2024.

[95] Amit T, et al. Stability of thiol-based self-assembled monolayer functionalized electrodes in EG-OFET-based applications[J]. *FlatChem*, 2023.

[96] Min L, et al. Rational design of supramolecular self-assembly sensor for living cell imaging of HDAC1 and its application in high-throughput screening. [J]. *Biosensors bioelectronics*, 2023.

[97] Eun J K, Hyun W K, et al. Self-assembling biomolecules for biosensor applications[J]. *Biomaterials Research*, 2023, 27(1):127-127.

-
- [98] Adrian M, et al. Assembling Complex Macromolecules and Self-Organizations of Biological Relevance with Cu(I)-Catalyzed Azide-Alkyne, Thio-Bromo, and TERMINI Double “Click” Reactions[J]. *Polymers*, 2023, 15(5):1075-1075.
- [99] 杜沛东. 基于生物分子自组装的仿氧化酶催化体系的构建及应用研究[D]. 北京化工大学, 2023.
- [100] 李淑坤. 寡肽调控光敏分子自组装及肿瘤光诊疗应用[D]. 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2021.
- [101] Jennifer C, et al. Self-assembled monolayers of amphiphilic macromolecules as bioactive cardiovascular stent coatings[J]. *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 2015.
- [102] Yue S, et al. Zwitterionic dendrimer self-assembled nanodrugs with high drug loading for enhanced anti-tumor ability[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2023.
- [103] Chunqiang J, Guohe X, Jianping G. Stimuli-Responsive Macromolecular Self-Assembly[J]. *Sustainability*, 2022, 14(18):11738-11738.
- [104] Fengjuan X, Rongxin L, Weikang S, et al. Self-assembly of Peptide dendrimers and their bio-applications in theranostics[J]. *Materials Today Bio*, 2022, 14(prepublish):100239-.
- [105] Zhengmin T, et al. Anchorage-Dependent Living Supramolecular Self-Assembly of Polymeric Micelles. [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021.
- [106] Lisa R, et al. Patterning of preceramic polymers via macromolecular self-assembly[J]. *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 2018.
- [107] 刘雨婷, 王悦全, 张申武等. 小分子自组装纳米递药系统研究进展[J]. *药学报*, 2023, 58(03):516-529.
- [108] 周春隆. 有机颜料衍生物超分子自组装及应用[J]. *染料与染色*, 2022, 59(02):1-13.

-
- [109] 张燕, 陈建, 甘喜武等. 生命大分子自组装[J]. 黄冈师范学院学报, 2021, 41(03):77-80.
- [110] 赵广华, 张晓荣. 蛋白质自组装研究进展[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2022, 45(03):744-759.
- [111] 杨李梅, 谢兰蝶, 张梦东等.壳聚糖与脂肪酸甲酯磺酸钠自组装制备己唑醇纳米缓释颗粒[J/OL]. 农药学学报, 2024. 0013.
- [112] Wanying C, Chunmiao X, Sheng X, et al. Water-in-water emulsions stabilized by self-assembled chitosan colloidal particles[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 303120466-120466.
- [113] 成沙. P84/超细玻璃纤维复合针刺过滤材料的结构与性能研究[D]. 东华大学硕士学位论文, 2017.
- [114] 刘正华, 王兢, 杜海英. 基于 COMSOL Multiphysics 的静电纺丝电场分析[J]. 郑州大学学报(工学版), 2016, 37(03):44-47.
- [115] 王文. 单针头静电纺丝过程的数值模拟[D]. 东华大学硕士学位论文, 2015.
- [116] 仇洪涛. 乳液静电纺丝核壳纳米纤维模型的研究[D]. 2020. 天津科技大学硕士学位论文, MA thesis.
- [117] 麦仁标. 基于多针静电纺丝的速溶型纳米纤维面膜的制备研究[D]. 广东工业大学, 2022.
- [118] 宿磊磊, 吴宇珂, 彭伟, 李清清, 方嘉勤.辅助电极位置对场强分布的模拟研究[J]. 机电工程技术, 2022, 51(07):175-178.
- [119] 汪俊. 辅助电磁场对静电纺丝成丝质量的影响研究[D]. 东华大学硕士学位论文, 2021.
- [120] 崔静, 王清清, 魏取福. 光交联 SbQ/蒙脱土插层复合材料的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(07):159-162.
- [121] 王春来,关静,田丰.海藻酸钠光化学还原法制备纳米银[J].材料导报, 2015, 29(16):36-39+66.
- [122] 刘旖旎, 许晓曦, 刘芳等. 静电纺明胶/壳聚糖可食用纳米纤维膜的制备、表征及其抑菌特性研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(24):180-185+209.

-
- [123] 段茹雪. 单宁酸对纺织材料的亲/疏水改性及性能研究[D]. 广西科技大学硕士学位论文, 2023.
- [124] 李学佳, 董震, 李大伟. 纺丝液配制对 PI/TiO₂ 活性碳纳米纤维膜吸附性能的影响[J/OL]. 化工新型材料, 2024.
- [125] 吴双. 碳纳米管-聚己内酯/明胶电纺纤维膜的制备及药物释放的研究[D]. 哈尔滨工程大学硕士学位论文, 2019.
- [126] 陈晓飞, 赵俊强, 张立恒等. 一种富含 γ -聚谷氨酸的发酵饲料对蛋鸡产蛋后期生产性能、蛋品质、血清生化指标及脂代谢的影响[J/OL]. 中国饲料, 2024.
- [127] 孙琳, 许慧君, 蒙冉菊等. SS/PEO 纳米纤维空气过滤膜的制备及性能的研究[J]. 江苏丝绸, 2021, (05):21-25.
- [128] 贾琳, 王西贤, 李环宇等. 聚丙烯腈/BaTiO₃ 复合纳米纤维过滤膜的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2021, 42(12):34-41.

攻读学位期间发表的学术论文、专利及获奖

学术论文:

1. **Xin Yan**, Bo Xu, Chunmiao Xia, Maodong Xu, Bo Zeng, Rongli Zhang, Longbao Zhu, Cuige Zhang, Dual drug-loaded core-shell nanofibers membranes via emulsion electrospinning and their controllable sustained release property, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 88, 2023, 104909.
2. 范欣怡, 闫昕, 杨晗, 林慧婷, 许茂东, 张翠歌. 基于透明质酸自组装胶体粒子功能乳液的制备及缓释性能. *复合材料学报*. 2023, 40(10): 5803-5810.
3. Bo Xu , **Xin Yan**, Chunmiao Xia, Maodong Xu, Rongli Zhang, Cuige Zhang, Preparation and properties of functional emulsion based on bio-macromolecules self-assembled colloidal particles, *Journal of applied polymer*, DOI: 10.1002/app.54109
4. Chunmiao Xia, Zihui Xu, Maodong Xu, Cuige Zhang, Bo Xu, Benhai Liu, **Xin Yan**, Zhenan Zheng, Rongli Zhang. Body temperature responsive capsules templated from Pickering emulsion for thermally triggered release of β -carotene, *International Journal of Biological Macromolecules*, 266, 2024, 130940.

专利:

1. 张翠歌, 闫昕, 徐波, 张荣莉, 一种三载药核壳结构纳米纤维及其制备方法和应用 (实审), 申请号: 202310417497.6

致谢

在论文即将完稿之际，心中不禁感叹时光荏苒。思绪与情感如同潮水般涌来撞击着疲惫的心灵，此时百感交集。这一路走来的点滴片断，此时此刻如同影像般在心底回放，无论快乐、忧伤、收获还是挫败，都是那样的珍贵与温暖，整个论文的写作过程得到了许多指导、教诲、关怀和帮助，谨以此页表达我最真挚的谢意。

借此机会，我先表达对我的导师张翠歌副教授的感谢。在我的研究生生涯中给予了我可以不断成长进步的平台，从进入实验室到顺利毕业都伴随着老师的悉心指导和耐心解惑，实验进展不顺利的结果分析，每次实验方案的改善，老师带领我探究实验的可行性。老师对科研的严谨认真和实验结果不理想时找到关键问题并解决的态度培养了我气不馁，不轻言放弃的良好科研思维和学术习惯。科研迷茫过程中是老师给予了我更多勇气和信心让我勇敢的走下去。在将近半年的论文撰写过程中，导师给予了我耐心的指导。在撰写论文过程，导师指导我解决了诸多困难，正是因为有了导师的帮助，我才能每次迎难而上，顺利解决各种问题，从而完成此次论文写作。在导师身上，我学习到了无私奉献的精神，同时导师一丝不苟的治学态度，也深深地影响着我，是我的学习榜样。我在此，我想对导师说一句：导师，您辛苦了！

然后，感谢课题组的张荣莉老师、夏春苗老师、刘欢老师以及指导帮助过我的所有老师们。我的进步离不开他们在组会汇报和日常生活中的指导与帮助。让我在这两年里收获颇多，正是因为有了您们严格、无私和高质量的教导，我才能在这两年的学习过程中充分汲取专业知识迅速提升学术能力。诚挚的祝福各位老师工作顺利，万事胜意！

人生海海，有幸相遇。感谢我的室友殷庆阳、孟幸幸和于梦云的朝夕相伴和包容照顾，让我拥有了属于我们的美好回忆；感谢课题组的徐波师姐、崔婉颖师姐、孙静茹师姐，邓光宇以及冯颖师妹和朱刘燕师妹，感谢过去三年有她（他）们的并肩同行；感谢我的“情绪小熨斗”于跃、冯馨叶、王瑜等在我实验进展缓慢时对我的鼓励和安慰；感谢陈一童学妹，让我获得了可以珍藏一生的人生瞬间。感谢在过去三年内对实验提供帮助的所有同学们。祝愿以上提到的朋友们未来前程似锦，快乐如愿。

树高千尺不忘根深沃土。是父母的爱给我底气和勇气，让我觉得我无论做什么事情都可以一往无前，因为无论成功或者失败，他们都会坚定地站在我的身后，就像是那句话一样，被爱好似有靠山，这里特别感谢彭爱春女士，让我能肆无忌惮做最真实的自己。也感谢我的亲人长辈们，一想到您的关心与在乎就会给我前进的动力。

人生不是轨迹，是原野，不要用外界单一的标准来定义自己，只要往前走，就能走出自己的路。感谢一路走下来的自己，无论年岁几何，都要永远生猛下去，什么都槌不了我。

最后，感谢所有相遇！祝你我永远纯粹，永远明亮！

闫昕

2024年5月24日