

静电纺丝纳米纤维材料在膜分离领域中的应用研究进展

王淑瑶 卢 瑞 刘耀文*

(四川农业大学食品学院,雅安 625014)

摘 要 介绍了电纺技术和膜分离技术,综述了近年来国内外不同种类静电纺丝材料在膜分离领域的部分研究成果及使用现状,简单介绍了不同电纺材料在使用过程中的性能和优势及今后的发展前景与研究方向。

关键词 静电纺丝,膜分离,电纺材料

Research on application of electrostatic spinning nanofiber in membrane separation

Wang Shuyao Lu Rui Liu Yaowen

(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Yaan 625014)

Abstract The electrospinning and membrane separation technology were introduced, and summarized the research results and application status of different types of electrospinning materials in the field of membrane separation at home and abroad in recent years. And the performance and advantages of different electrospinning materials in the using process was briefly introduced. The future development prospects and research direction were forecasted.

Key words electrostatic spinning, membrane separation, electrospinning material

静电纺丝法能够制备从亚微米到纳米级别的纤维,与传统制膜方法不同,其原理是通过将聚合物溶液或熔体施加高压静电从而使带电液滴克服表面张力,在静电场中喷射成丝,同时在流动过程中,液滴溶液或溶剂蒸发固化成型,通过接收装置接收,制得纳米纤维膜。目前电纺制品在生物医学^[1-2]、动力电池^[3]、传感器^[4-6]、组织支架^[7]以及膜过滤技术中都有广泛的应用。

静电纺丝技术所制备的材料具有可以以多种有机或无机物质为原料,选材广泛;制备单位纤维直径小、比表面积大,制备的成膜孔隙率高、孔径小且分布均匀,连通性好;所产纤维膜过滤介质具有操作简单、能耗低且分离效率高等优点,被广泛应用于不同的过滤领域。静电纺丝技术是制备超滤膜纤维的一种简单有效的方法,也是目前唯一能够直接连续制备聚合物纳米纤维的方法^[8-14]。综述了近年来国内外不同种类的静电纺丝材料在膜分离领域的部分研

究成果及使用现状,指出了今后的发展前景。

1 电纺纤维材料及其在膜分离领域的应用

1.1 电纺聚对苯二甲酸乙二酯材料及其应用

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)树脂具有一系列优良性能,如较高的初始模量和断裂强度、适中的回弹性、较好的热稳定性与耐热性、耐光性等,应用广泛^[15]。

刘燕君等^[16]以 PET 无纺布为支撑层, PET/聚乙烯醇(PVA)复合纳米纤维膜为分离层,再用丙酮和水为混合溶剂将其进行处理得到致密分离层。采用多喷头静电纺丝技术制备出 PET/PVA 复合超滤膜。采用扫描电镜法(SEM)与红外光谱法(FT-IR)对复合膜进行了表征分析,确定了混合溶剂的最佳比例及交联剂戊二醛(GA)的最佳加入量,此外还测试了复合超滤膜的抗水解性能。实验结果表明,复合膜交联后具有较好的抗水解性能,且交联

基金项目:四川省教育厅项目(16ZB0044);四川省大学生创新训练计划项目(201610626007)

作者简介:王淑瑶(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为纤维新材料的加工及应用。

联系人:刘耀文。

使膜表面的一OH 大大减少,提高了耐水性能,一定程度上改善了复合超滤膜的力学性能。马利婵等^[17]以 PET 为主要原料,同时与改性后的壳聚糖(CTS)混合,通过静电纺丝法制备了 PET/CTS 复合纳米纤维膜。在纺丝时间为 7h 时,膜的力学性能、透气性能以及空气过滤性能等较好。将纳米 Ag 吸附于 PET/CTS 复合纳米纤维膜表面,发现纤维膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌有良好的抗菌性,可应用于空气过滤中。顾广东等^[18]以 PET 为原料,通过调整电纺时间,制备了 6 种不同厚度的 PET 纳米纤维膜,并且对各种膜的微观形貌和透气性进行了分析。结果表明,静电场喷射所产生的纤维细丝随着纺丝时间的延长而逐渐聚集,而纤维密集度的不断增加,使纤维膜的直径和孔径减小,提高了过滤性能,提升了其对空气中颗粒物的过滤效果。

1.2 电纺聚偏氟乙烯材料及其应用

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种具有良好耐化学腐蚀性、耐高温性、抗氧化性、耐候性的高分子材料,在室温下不被酸、碱、强氧化剂、卤素腐蚀,同时还具有强度高的优点,卫生安全性能符合美国 NSF 标准要求,是首选的超滤膜材料之一^[19]。

王北福等^[20]将 PVDF、聚乙二醇(PEG)、PVA、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和碳纳米管按比例进行混合,通过静电纺丝技术电纺成膜。实验结果表明,该膜具有强度高、亲水性较好的特点,并且因其具有较高的孔隙率,降低了膜的阻力,提高了水通量,延长了膜的使用寿命,在超滤方面得到较好应用。Zhao 等^[21]采用电纺丝法将 PVDF 与被 GA 和对苯二甲酰氯(TPC)交联改性过的 CTS 结合构成新型超滤膜。因为 CTS 被交联改性过,增强了超滤膜的耐水性和表面性质,使得 CTS 作为电纺 PVDF 纳米纤维支架上的顶部阻挡层,可为超滤膜在水-蛋白液体中的过滤提供优异性能。赵文敏等^[22]以 PVDF 为主要原料,同时混合一定比例的聚丙烯腈(PAN),利用静电纺丝技术制备了 PDVF/PAN 纳米纤维膜,并且对不同共混比纤维膜的表面形态、亲水性、孔径、过滤效率等进行了分析。在 PVDF 与 PAN 质量比为 7:3 条件下,纤维膜的过滤性能达到最优,可应用于含油污水的过滤。Zhou 等^[23]将一定比例的 PVDF 与二甲基甲酰胺(DMF)混合,再添加一定量的丙酮,通过实验确定了三者之间的最适比例,并采用静电纺丝法制备成膜,通过调节电纺期间注射速度、电流大小、电压值、接收距离等参数,使成膜性

能达到最优。该膜可以实现油水低成本且高效率分离。

1.3 电纺聚砜材料及其应用

聚砜(PSU)是以双酚 A 和 4,4'-二氯二苯砜为原料,通过缩聚反应制备的热塑性工程塑料。PSU 具有优良的刚性、韧性和抗蠕变的性能,并且可以加工成型^[24]。

Gopal 等^[25]选择 PSU 作为膜材料,并将其与 DMF 按一定比例混合制得 PSU 纳米纤维膜。由于该纳米纤维膜具有非常高的孔隙率与高比表面积,因此可以用来生产具有更高负载容量的高通量预过滤器。这样的预过滤器可以用于去除废水中的微量颗粒。在超滤膜或纳米过滤膜前使用该膜对废水进行初过滤,可以大大延长超滤膜和纳米过滤膜的使用寿命。刘东等^[26]以 PSU 为原料,通过静电纺丝技术,制备出了具有多孔性和高比表面积的 PSU 纳米纤维膜,并且通过对不同直径的颗粒溶液进行过滤测试,发现该电纺膜可除去那些大于膜临界孔径的微粒,可用作深度过滤膜、超滤膜和纳滤膜的预过滤膜。Obaid 等^[27]利用 PSU 为原料,通过静电纺丝法制备了改性 PSU 纳米纤维膜,通过氢氧化钠的处理,使得该膜在原有基础上,具备更好的过滤性能和可重复利用性,并在油水分离中有较好的利用价值。

1.4 电纺 PVA 材料及其应用

PVA 具有高度的亲水性、优良的化学与热稳定性,是用于制备耐污染超滤膜的潜在优良基材^[28]。

李从举等^[29]以 PVA 为原料,将纺丝用的高分子聚合物包括对苯二甲酸乙二醇酯、聚氨酯、聚苯乙烯中的一种或几种溶解在四氢呋喃、三氟乙酸、二氯甲烷、三氯甲烷、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、甲苯、浓度为 50%~90%(wt,质量分数,下同)的二氯甲烷 N,N-二甲基甲酰胺溶液、浓度为 60%~85%的三氟乙酸二氯甲烷溶液、浓度为 40%~60%的四氢呋喃 N,N-二甲基甲酰胺溶液中的一种和/或几种的任意比例的混合物溶剂中,得浓度为 10%~30%的纺丝液 A;分别配制 7%~10%的 PVA 纺丝液和 1%~6%的 PVA 水溶液,再用 GA、对苯二甲醛或羟基丁二酸等进行处理得到 PVA 涂覆液;纺丝液 A 与 PVA 纺丝液进行复合式静电纺丝,得到 PET、聚氨酯或聚苯乙烯/PVA 纳米纤维复合膜;水蒸汽下将 PET、聚氨酯或聚苯乙烯/PVA 纳米纤维复合膜进行处

理,并采用交联浴浸泡,再用 PVA 涂覆液通过匀胶机进行涂覆;在室温下密封反应,用去离子水浸泡,悬空晾干,最终得到 PET、聚氨酯或聚苯乙烯/PVA 纳米纤维复合超滤膜。该膜表面含有大量的亲水性基团和活性基团,具有很好的力学性能和耐污染性能,特别适合低压力下甚至无动力下的超滤,在低压下具有很高的通量和截留率,可以应用于过滤领域。膨润土是蒙脱石的一种,在水中具有良好的溶胀行为,可以均匀的分散在水溶液中。刘伟等^[30]以 PVA 为基材,添加膨润土,采用静电纺丝法制备出纳米级别的 PVA/膨润土纤维膜。实验研究表明,膨润土分散负载在 PVA 上的浓度为 16% 时,膜的拉伸性能和截留率达到最佳,可应用于超滤领域。

1.5 电纺聚苯乙烯材料及其应用

聚苯乙烯(PS)具有良好的刚性、透明性、耐久性,且 PS 本身无毒,应用广泛^[31]。

Lee 等^[32]以 PS 为原料,采用静电纺丝法制备了 PS 纳米纤维膜。实验结果表明,该膜可用于表面张力较低的石油、汽油及柴油等的分离,不仅具有很高的分离效率,而且还具有一定的选择性,在修复石油泄漏中具有较好的应用潜力。Tingting 等^[33]将 PS 作为原料之一,通过静电纺丝法制备了多金属氧酸盐(磷钼酸)/PS/PVA 复合纤维膜,并利用红外光谱、扫描电镜等对膜的结构、形貌、光催化性能、力学性能等进行了测试,确定了使膜性能达到最优时各物质的最佳质量比。实验结果表明,所制纤维膜具有表面光滑、孔径小而均匀等特性,并且能够重复利用,这在一定程度上减少了膜污染,节约了资源,提高了膜的利用率。

1.6 其他电纺材料及应用

除上述材料外,目前还有部分学者研究了其他静电纺丝在膜分离领域中的应用。

张海源等^[34]研发了一种多层复合结构的超滤膜,在无纺布支撑层基底上依次为通过静电纺丝方法制备的化学抗性强的聚合物静电纺丝纳米纤维膜层、亲水性聚合物超薄分离层、及表面改性功能层。实验结果显示,多层复合结构的超滤膜拥有高水通量、高截留率,并且化学性能稳定,可用于生活用水、饮用水或特殊条件用水的生产,适用于医药、食品、环保等领域。Wang 等^[35]将交联的 PEG 基质和超细纤维素纳米纤维(CN)电纺制成纳米复合材料,通过过滤试验,水接触角测量法测量了这些纳米复合

材料的性质,发现交联的 PEG/CN 阻挡层具有高亲水性和优异的防污性,在超滤方面有较好的应用。Aussawasathien 等^[36]以尼龙-6 为原料,采用静电纺丝法,制备了纤维直径为 30~110nm 的电纺尼龙-6 纳米纤维网。实验过程中发现,该纤维网可分离尺寸在 10~1 μ m 内的所有颗粒,而尺寸在 0.5 μ m 内的颗粒分离率约为 90%。由于其优异的耐化学性和耐热性以及高润湿性可用作水过滤的膜材料。陈艳等^[37]采用静电纺丝技术制备了纺丝液(二醋酸纤维素、二甲基乙酰胺和丙酮的混合溶液)分别为 11%、13%、15% 的醋酸纳米纤维膜,利用原子力显微镜、扫描电镜及相关分析软件分析了该膜的形态及相关性能。结果表明,该膜具有良好的均匀性以及较好的可纺性。纺丝液为 11% 的醋酸纳米纤维膜具有最好的吸水及滤菌性能。杨柳青等^[38]以 PS 为原料,采用静电纺丝法制备了 PS 微纳米纤维膜,同时研究了纺丝电压、接收距离、推进速率等对纤维膜的微观形貌、纤维直径、孔径以及过滤性能等方面的影响,结果表明,该纤维膜在过滤方面具有很好的应用前景。

2 结语与展望

静电纺丝纳米纤维材料在膜分离领域的应用越来越广泛,很多学者对此做出了研究,并取得了一定的研究成果。虽然静电纺丝纳米纤维材料以其优异的性能在油水分离、空气过滤、预过滤等方面获得应用,但其在膜分离领域的使用中依然受到不少的限制,如分离物种类、膜的制备材料都较少,膜的重复使用率较低、膜污染较严重等。因此,今后应该尝试拓宽纳米纤维材料的应用范围,增加分离物种类;在保证膜性能的同时,尝试使用新材料制备纳米纤维膜,提升其环境友好性及重复使用率,以较少膜污染问题的发生。

参考文献

- [1] 薛海波,冯瑞,庞杰.魔芋葡甘聚糖静电纺丝及其在生物医学上应用研究进展[J].粮食与油脂,2014(4):1-5.
- [2] 蔡晴,隋刚,于运花,等.功能性纳米纤维的静电纺丝制备及其生物医学应用研究[J].高分子通报,2013(4):18-35.
- [3] 龚雪,杨金龙,姜玉林,等.静电纺丝技术在锂离子电池中的应用[J].化学进展,2014,26(1):41-47.
- [4] 孙凡.电纺聚苯胺纳米纤维传感器的制备及其气敏性研究[D].杭州:浙江大学,2014.

- [5] 曹菲.电纺微/纳米纤维修饰电极在电化学传感器中的应用研究[D].长春:东北师范大学,2012.
- [6] Paillat T, Morin G, Touchard G G, et al. Electrostatic hazard in high-power transformers: results of ten years of experience with p'capacitive sensor[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2013, 49(4): 1751-1757.
- [7] 郭洪峰.静电纺丝制备 PU/PVDF 压电性细胞支架及其应用于创伤愈合领域的研究[D].重庆:第三军医大学,2012.
- [8] 李洪春,王娇娜,李从举.静电纺丝纳米纤维超滤膜在水过滤中应用的研究进展[J].材料导报,2013,27(23):76-80.
- [9] 王宗花,于海容,夏建飞,等.基于纳米材料有机-无机复合超滤膜的研究进展[J].工程塑料应用,2012,40(1):86-90.
- [10] 康卫民,程博闻,庄旭品,等.静电纺纳米级纤维复合膜及其过滤性能[J].纺织学报,2006,27(10):6-8.
- [11] Ma H, Burger C, Hsiao B S, et al. Ultra-fine cellulose nanofibers: new nano-scale materials for water purification[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(21): 7507-7510.
- [12] 李山山,何素文,胡祖明,等.静电纺丝的研究进展[J].合成纤维工业,2009,32(4):44-47.
- [13] 刘东,缪洁,朱新生.静电纺聚砜纳米纤维预过滤膜[J].现代丝绸科学与技术,2008,23(6):10-12.
- [14] 曹鼎,付志峰,李从举.静电纺丝技术在过滤中的应用进展[J].化工新型材料,2011,39(8):15-18.
- [15] 何晓东,廖学明,姜胜斌,等.PEN与PET的性能和应用比较研究[J].化工中间体,2011,8(3):36-39.
- [16] 刘燕君,王娇娜,李从举.基于静电纺丝技术的PET/PVA复合超滤膜制备条件的探索[J].高分子学报,2013(9):1137-1142.
- [17] 马利婵,王娇娜,李丽,等.静电纺空气过滤用PET/CTS抗菌复合纳米纤维膜的制备[J].高分子学报,2015(2):221-227.
- [18] 顾广东,李秀艳,贾彬彬.静电纺PET纤维膜对空气的过滤性能研究[J].化工新型材料,2016,44(2):237-239.
- [19] 李明亚,毛彦霞,王旭东.PVDF超滤膜的改性研究进展[J].广州化工,2013,41(17):11-12.
- [20] 王北福,聂立宏,竺柏康,等.高强度纳米改性超滤膜及其制备方法:CN103464004A[P].2013-06-21.
- [21] Zhao Z, Zheng J, Wang M, et al. High performance ultrafiltration membrane based on modified chitosan coating and electrospun nanofibrous PVDF scaffolds[J]. Journal of Membrane Science, 2012, s394-395(394): 209-217.
- [22] 赵文敏,蒋国军,李方,等.静电纺PVDF/PAN共混纳米纤维膜对含油污水的过滤性能[J].东华大学学报(自然科学版),2015,41(5):565-571.
- [23] Zhou Z, Wu X F. Electrospinning superhydrophobic-superoleophilic fibrous PVDF membranes for high-efficiency water-oil separation[J]. Materials Letters, 2015, 160: 423-427.
- [24] 张甲敏,郭红霞.聚砜碱性蓄电池壳的研制[J].工程塑料应用,2006,34(6):36-38.
- [25] Gopal R, Kaur S, Feng C Y, et al. Electrospun nanofibrous polysulfone membranes as pre-filters: particulate removal[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 289(1/2): 210-219.
- [26] 刘东,缪洁,朱新生.静电纺聚砜纳米纤维预过滤膜[J].现代丝绸科学与技术,2008,23(6):10-12.
- [27] Obaid M, Barakat N A M, Fadali O A, et al. Effective and reusable oil/water separation membranes based on modified polysulfone electrospun nanofiber mats[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259(1): 449-456.
- [28] 魏华,黄征青.聚乙烯醇为基材的超滤膜研究进展[J].膜科学与技术,2012,32(1):116-121.
- [29] 李从举,王娇娜,刘燕君.一种基于静电纺丝技术的纳米纤维复合超滤膜的制备方法:CN 201210140415.X[P].2012-05-08.
- [30] 刘伟,程志强,康立娟,等.电纺聚乙烯醇/膨润土超滤膜的制备及表征[J].化工新型材料,2015,43(3):146-148.
- [31] 郑力行.低温等离子体对聚苯乙烯微孔板表面改性的研究[D].天津:天津科技大学,2012.
- [32] Lee M W, An S, Latthe S S, et al. Electrospun polystyrene nanofiber membrane with superhydrophobicity and superoleophilicity for selective separation of water and low viscous oil[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(21): 10597-10604.
- [33] Tingting L I, Liu C, Zhang Z, et al. Preparation and performance of POMs/PS/PVA electrospinning fiber membranes[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(2): 389-395.
- [34] 张海源,郑建芬,赵志国,等.多层复合结构的超滤膜或纳滤膜及其制备方法:CN 201010102769.6[P].2010-01-28.
- [35] Wang Z, Ma H, Hsiao B S, et al. Nanofibrous ultrafiltration membranes containing cross-linked poly(ethylene glycol) and cellulose nanofiber composite barrier layer[J]. Polymer, 2013, 55(1): 366-372.
- [36] Aussawasathien D, Teerawattananon C, Vongachariya A. Separation of micron to sub-micron particles from water: electrospun nylon-6 nanofibrous membranes as pre-filters[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 315(1): 11-19.
- [37] 陈艳,费燕娜,王银利,等.醋酸纳米纤维膜的制备及性能表征[J].材料导报,2010,24(s1):97-99.
- [38] 杨柳青,汤玉斐,张恒,等.静电纺丝法制备聚苯乙烯微纳米纤维膜及其过滤性能[J].化工新型材料,2014,42(6):55-58.