

细菌纤维素/间隔织物复合材料的制备 及过滤性能研究

张 蒙 徐 阳*

(江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122)

摘 要 对木醋杆菌产细菌纤维素原位复合间隔织物的结构进行了研究,以自生长的方法将细菌纤维素填充在间隔织物内部制备细菌纤维素/间隔织物复合材料。利用紫外-分光光度计测定菌种浓度,采用扫描电子显微镜、毛细管流动孔径分析仪和滤料综合性能测试等技术分别对复合材料的形貌、孔结构及过滤性能进行了表征和研究。结果表明,木醋杆菌产细菌纤维素可以有效地填充在间隔织物中间层的空隙部分,并保持其原有的纳米网状结构,细菌纤维素与间隔丝之间具有良好的包覆作用,能够形成稳定的立体结构。分析结果表明:细菌纤维素/间隔织物复合材料的孔径分布均匀,平均孔径为 377nm;复合材料对粒径 $\geq 2.0\mu\text{m}$ 的微尘颗粒的过滤效率达 99.681%,是具有应用潜能的过滤分离材料。

关键词 细菌纤维素,间隔织物,自生长,原位复合,过滤

Preparation and filtration performance of bacterial cellulose/spacer fabric composite

Zhang Meng Xu Yang

(Key Laboratory of Eco-textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract The structure of bacterial cellulose nanofiber with xylinum in-situ composite spacer fabric was studied. Three-dimensional integral composite filter materials were prepared by self-organized growth method with nanofiber. The spacer monofilament was wrapped in nanofibers as scaffold. The strain concentration was determined by using UV spectrophotometer. Analytic techniques of scanning electron microscopy (SEM), porous materials analysis and test-board were utilized for characterizing the interface morphology, pore size and filtration property. The results showed that network of nanofiber was filled with middle layer of spacer fabric, and monofilament was kindly enclosed. Pore analysis results indicated that the composites had uniform pore distribution with 377nm average diameter. The filtration results showed that filter efficiency to the particles larger than $2.0\mu\text{m}$ was 99.681%. The method to compound was innovative to prepare composites with excellent structure for filtration. The presented study indicated that microorganism self-grow to composite had a great application potential in the field of separation and filtration.

Key words bacterial cellulose, spacer fabric, self-growing, in-situ composite, filter

随着科技的不断发展,工业技术的日益进步,工业废气和粉尘颗粒对空气质量造成了严重的影响。更严重的是直径小于 $2.5\mu\text{m}$ 的细小颗粒能长时间地悬浮在空气中,很容易随着人体的呼吸进入体内,对人类健康造成极大的危害。因此对颗粒过滤材料的研究具有重要意义。

纤维材料价廉易得、舒适性好,这些优点使其在

过滤领域占据重要地位。目前纤维滤料的研究成果比较显著,生产细度低、比表面积大的纳米纤维逐渐成为近年来的热点^[1]。研究表明,通过静电纺丝法制备的直径约 100nm 的尼龙 6 纤维对粒径小于 $0.3\mu\text{m}$ 的颗粒过滤效率达到 99.97%^[2-3]。细菌纤维素是平均细度约 90nm 的天然纤维,其超精细的网状结构和较大的比表面积为提高过滤效率奠定了

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政办发[2014]37号)

作者简介:张蒙(1994-),女,硕士研究生,研究方向为功能纳米材料。

联系人:徐阳(1964-),男,博士,教授,主要从事功能纺织材料研究。

基础^[4]。除此之外,细菌纤维素的绿色环保和生物友好性也引起了人们的广泛关注。

细菌纤维素是由菌体自身生长组装形成,具有天然纳米蛛网结构,但是纯细菌纤维素具有质脆、易撕破等缺陷,因此考虑将其与间隔织物进行复合^[5-6],利用织物结构特点扩大细菌纤维素的应用范围。目前关于木醋杆菌产细菌纤维素的研究较为成熟,Liu 等^[7]采用物理粉碎的方法使大豆蛋白与细菌纤维素形成均质溶液,然后铺膜用作空气过滤材料。王静^[8]采用原位复合的方法将姜黄素与细菌纤维素复合作为组织工程材料。张瑜等^[8]报道了一种采用原位复合法制备非织造布的方法。但是关于原位复合法制备三维复合材料的研究较少,基于此,本研究采用不同于传统细菌纤维素二维复合材料的制备方法^[9],将具有三维立体结构的间隔织物与细菌纤维素原位发酵复合,利用立体织物间隔丝的抗压缩性能和良好的强力^[10-11],将细菌纤维素复合在间隔织物内部与纤维之间形成缠绕^[12],而不是传统的表面复合,克服了覆膜滤料在使用过程中易剥离损坏的缺陷。微观形貌分析和孔径测试表明,绿色环保的天然细菌纤维素能够填充在间隔织物空隙,达到良好的整体复合效果,在过滤方面具有应用潜能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

细菌纤维素种子醪液(实验菌种为 *K. xylinus*, 在波长 570nm 处吸光度为 0.564),实验室自制;三维间隔织物(涤棉,8 字形结构),实验室自制;氢氧化钠(分析纯)、乙醇(分析纯)、冰醋酸,均购自国药集团化学试剂有限公司;去离子水,江南大学后勤集团提供。

紫外-可见分光光度计(UV-1200 型),上海美谱达仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, SU-1510 型),日本日立公司;毛细管流动孔径分析仪(CFP-1100A 型),美国 PMI;滤料综合性能测试台(LZC-H 型),苏州华达仪器设备有限公司。

1.2 细菌纤维素/间隔织物复合材料的制备

将间隔织物放入乙醇与蒸馏水的混合溶液(两者体积比为 1:1)中超声洗涤 20min,除去织物表面的灰尘和有机溶剂等杂质,再用清水反复漂洗干净,接着放入灭菌锅(GR60DA 型)中进行灭菌处理,以减少杂菌污染。将织物浸入适量木醋杆菌产细菌纤

维素种子醪液中^[13-14],观察液面高度与织物上表面之间的距离,通过加液或吸液将液面高度控制在织物上表层以下的位置,然后封口防止液体蒸发散失。将间隔织物和种子醪液一同置于 30℃ 培养箱中静态培养 7d,得到细菌纤维素/间隔织物复合材料。

取相同体积的种子醪液在 30℃ 培养箱中静态培养 7d,所得种子液产物即纯细菌纤维素,将纯细菌纤维素作为对照。取纯细菌纤维素样品,将其放入质量分数 4% 的 NaOH 溶液中,在 80℃ 水浴锅中加热 6h,去除样品内部残留的营养物质和菌液,然后用大量去离子水冲洗后加入适量的盐酸中和,调节样品 pH,最后进行冷冻干燥。

1.3 测试与表征

采用紫外-可见分光光度计测定菌种吸光度;采用扫描电子显微镜观察所制细菌纤维素/间隔织物复合材料的表面形貌以及复合情况,测试前将材料的表面剪开取出间隔丝与细菌纤维素复合部分进行观察;利用毛细管流动孔径分析仪分析介质连通孔孔径分布以及突破压力时泡点孔径的大小及分布。参照 GB 19083—2010《医用防护口罩技术要求》,利用滤料综合性能测试台对材料的过滤效率及压力降进行分析,并对比过滤效果。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

采用木醋杆菌自生长的方法制备出细菌纤维素/间隔织物复合材料,实现了细菌纤维素与间隔织

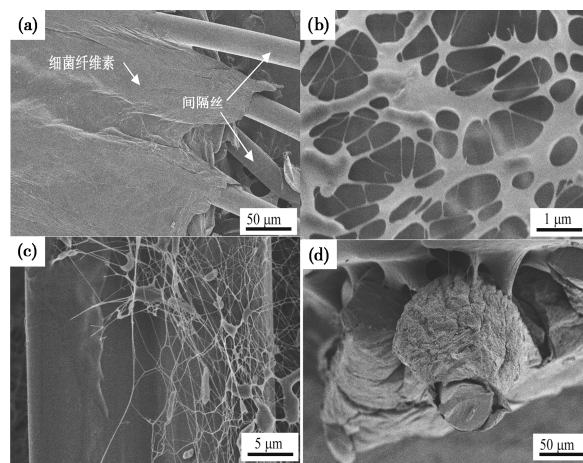


图 1 细菌纤维素膜、细菌纤维素/间隔织物复合材料的形貌图

[(a) 细菌纤维素/间隔织物复合材料; (b) 细菌纤维素膜; (c) 细菌纤维素与单根间隔丝复合形貌; (d) 细菌纤维素与单根间隔丝复合的截面图]

物在空间结构上的复合。图 1(a)为细菌纤维素/间隔织物复合材料的 SEM 图。由图可知,细菌纤维素对中间层的间隔丝包覆效果良好,说明细菌纤维素成功地填充在间隔织物的空隙中。图 1(b)为放大 3000 倍的细菌纤维素膜 SEM 图。由图可以看出细菌纤维素中仍残留部分培养基,细菌纤维素单根纤维直径约 100nm,保持纳米纤维的网状结构^[15-16]。图 1(c)为细菌纤维素与单根间隔丝复合的 SEM 图,该图明显反映出细菌纤维素对间隔丝具有良好的包覆作用。图 1(d)为细菌纤维素与单根间隔丝复合的截面图,截面图可辅助说明细菌纤维素膜对间隔丝的缠绕包覆效果。这说明利用木醋杆菌自生长的方法可以有效地复合间隔织物。由于纤维的聚集方向和细菌的运动方向相反,因此可推测出细菌纤维素首先是沿着间隔丝进行缠绕,然后再通过细菌纤维素连通间隔丝,从而进一步充满整个三维空间。

2.2 孔径分析

材料的孔径及分布情况是表征其过滤性能的重要参数,通过孔径分布图可以清晰直观地反映某一孔径在一定范围内所占的百分比,从而影响材料对粒子的捕捉效率。表 1 为间隔织物、细菌纤维素/间隔织物复合材料的孔径对比,图 2 为间隔织物、细菌纤维素/间隔织物复合材料孔径分布图。由图可知:间隔织物复合前后孔径分布的变化非常明显;复合之前间隔织物的孔径分布范围较广,其中孔径分布在 700~750 μm 之间的间隔织物占 51.57%;复合之后细菌纤维素/间隔织物复合材料的孔径分布相对更为紧凑,孔径分布在 0.22~2 μm 之间的复合材料占 78.58%,这说明复合对改善间隔织物孔径分布有显著效果。从图还可以看出:间隔织物、细菌纤维素/间隔织物复合材料均呈现半正态分布的趋势,这是因为所测材料的孔径是确定的。复合之后细菌纤维素/间隔织物复合材料的平均孔径明显缩小,由 738.65 μm 降低到 377nm(见表 1)。根据纤维过滤理论^[17]可知,平均孔径缩小表明材料的拦截和筛分作用将会更加明显,对直径更小的微尘颗粒具有明

表 1 间隔织物、细菌纤维素/间隔织物复合材料孔径对比

样品	最大孔径/	最小孔径/	平均孔径/
	μm	μm	μm
间隔织物	764.82	13.87	738.65
细菌纤维素/间隔织物复合材料	28.455	0.2203	0.377

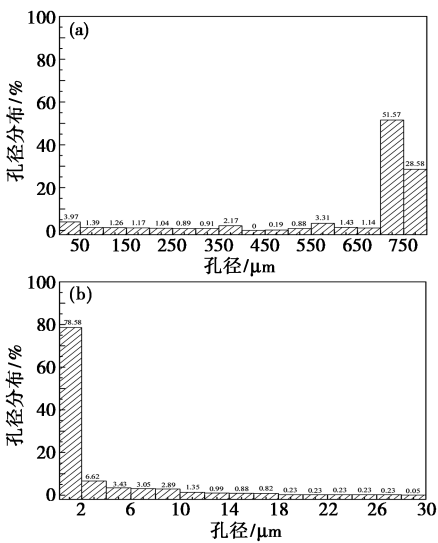


图 2 间隔织物(a)、细菌纤维素/间隔织物复合材料(b) 孔径分布图

显的捕捉作用,更容易形成深层过滤。最大孔径是影响材料过滤效率的重要因素,而均匀的孔径分布更容易使材料的整体过滤效率达到最优状态^[18]。所以细菌纤维素/间隔织物复合材料孔径均匀度的提高以及最大孔径的缩小对提高过滤效率具有重要作用。

2.3 过滤性能分析

在流量 84L/min 条件下,通过滤料综合性能测试台采用气溶胶法测试间隔织物、细菌纤维素/间隔织物复合材料的过滤效率和过滤阻力,结果见表 2。由表可知:对不同粒径的微尘颗粒而言,细菌纤维素/间隔织物复合材料的过滤效率显著提高;复合材料对粒径 $\geq 0.5\mu\text{m}$ 的微尘颗粒的过滤效率由 36.746% 提高到 96.718%,说明细菌纤维素在提高小粒径微尘颗粒的过滤精度方面作用突出。这是因为小粒径微尘的布朗扩散作用较强,在相同条件下,通过降低纤维的细度,可以增加纤维的根数,一方面可提高单位面积内空隙的增强拦截作用,另一方面可提高纤维对微尘颗粒的捕捉作用,从而实现对微尘颗粒的有效过滤。但是复合纳米纤维层的存在也使得材料的过滤阻力大幅度增加^[19-20],这可能是由于纤维层相互交缠、相互补充导致的。也就是说细

表 2 间隔织物、细菌纤维素/间隔织物复合材料过滤性能对比

样品	过滤效率/%				过滤阻力/Pa
	$\geq 0.3\mu\text{m}$	$\geq 0.5\mu\text{m}$	$\geq 1.0\mu\text{m}$	$\geq 2.0\mu\text{m}$	
间隔织物	30.623	36.746	58.307	69.976	10
细菌纤维素/间隔织物复合材料	84.267	96.718	99.293	99.681	300

菌纤维素除了会缠结间隔丝外,还会在其内部交错。扫描电子显微镜分析也证实了这一猜测。

3 结论

(1)采用生物原位复合法成功制备了细菌纤维素/间隔织物复合材料。从结构表征结果来看,细菌纤维素和织物的间隔丝之间具有良好的包覆和交缠作用,间隔丝与间隔丝之间通过纳米纤维网连接形成整体,从而成为一种稳定的三明治结构。

(2)细菌纤维素/间隔织物复合材料平均孔径为 377nm,远小于间隔织物的平均孔径 738.65 μm ;复合材料孔径分布集中在 0.22~2 μm 之间,在其他范围所占比例较小,说明该复合材料孔径分布较为集中均匀,复合效果好。

(3)与间隔织物相比,复合材料的过滤效率提升显著;对粒径 $\geq 0.5\mu\text{m}$ 的微尘颗粒,其过滤效率由 36.746%提高到 96.718%;对粒径 $\geq 2.0\mu\text{m}$ 的微尘颗粒,其过滤效率达 99.681%,是间隔织物过滤效率的 1.4 倍。由于细菌纤维素之间的缠结作用,使复合材料过滤阻力过高,达 300Pa。细菌纤维素/间隔织物复合材料在过滤领域具有重要的应用价值。

参考文献

- [1] Nemoto J, Soyama T, Saito T, et al. Improvement of air filters by nanocelluloses[J]. Japan TAPPI Journal, 2017, 70(10): 1072-1078.
- [2] Liu C, Hsu P C, Lee H W, et al. Transparent air filter for high-efficiency PM_{2.5} capture[J]. Nature Communications, 2015, 6(6205): 1-9.
- [3] Ahn Y C, Park S K, Kim G T, et al. Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers[J]. Current Applied Physics, 2006, 6(6): 1030-1035.
- [4] Pandey L K, Saxena C, Dubey V. Studies on pervaporative characteristics of bacterial cel-lulose membrane[J]. Separation and Purification Technology, 2005, 42(3): 213-218.
- [5] Mizuno M, Kamiya Y, Katsuta T, et al. Creation of bacterial cellulose-fabric complexed material[J]. Fiber, 2012, 68(2): 42-47.
- [6] Takai M, Nonomura F, Inukai T, et al. Filtration and permeation characteristics of bacterial cellulose composite[J]. Seni Gakkaishi, 2008, 47(3): 119-129.
- [7] Liu X, Souzandeh H, Zheng Y, et al. Soy protein isolate/bacterial cellulose composite membranes for high efficiency particulate air filtration[J]. Composites Science & Technology, 2017, 138: 124-133.
- [8] 王静.一种细菌纤维素/姜黄素复合材料的制备及表征[J].复合材料学报, 2018, 35(7): 1897-1902.
- [9] 张瑜,朱翠玲,段得振.一种含有细菌纤维素纤维的空气过滤纸材料:中国,201611208828.1[P].2017-04-26.
- [10] Wu S Q, Li M Y, Fang B S, et al. Reinforcement of vulnerable historic silk fabrics with bacterial cellulose film and its light aging behavior[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(2): 496-501.
- [11] Wang Q, Bai Y, Xie J, et al. Synthesis and filtration properties of polyimide nanofiber membrane/carbon woven fabric sandwiched hot gas filters for removal of PM_{2.5} particles[J]. Powder Technology, 2016, 292: 54-63.
- [12] Li W, Shen S, Li H. Study and optimization of the filtration performance of multifiber filter[J]. Advanced Powder Technology, 2016, 27(2): 638-645.
- [13] 任力,王迎军,张雪婷,等.一种细菌纤维素/织物层状复合材料及其制备方法:中国,201410165246.4[P].2016-01-20.
- [14] Bayon Y, Ladet S, Lefranc O, et al. Composite mesh including a 3D mesh and a non porous film of oxidized cellulose from bacterial cellulose origin: US, 9510928B2[P]. 2015-02-24.
- [15] Juntaro J, Pommet M, Kalinka G, et al. Creating hierarchical structures in renewable composites by attaching bacterial cellulose onto sisal fibers[J]. Advanced Materials, 2010, 20(16): 3122-3126.
- [16] Tsalagkas D, Lagana R, Poljansek I, et al. Fabrication of bacterial cellulose thin films self-assembled from sonochemically prepared nanofibrils and its characterization[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 28: 36-143.
- [17] 罗国华,梁云,郑焜嵩,等.纤维材料过滤理论的研究进展[J].过滤与分离, 2006, 16(4): 20-24.
- [18] Wang Z, Pan Z. Preparation of hierarchical structured nano-sized/porous poly(lactic acid) composite fibrous membranes for air filtration[J]. Applied Surface Science, 2015, 356: 1168-1179.
- [19] Dayal M S, Catchmark J M. Mechanical and structural property analysis of bacterial cellulose composites[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 144: 447-453.
- [20] Gao H, Yang Y, Akampumuza O, et al. A low filtration resistance three-dimensional composite membrane fabricated via free surface electrospinning for effective PM_{2.5} capture[J]. Environmental Science Nano, 2017, 4(4): 864-875.

收稿日期:2018-03-22

修稿日期:2019-04-11