

电活性聚乳酸纳纤膜的形态调控及 高效捕集PM_{0.3}性能

黄荣廷¹, 朱桂英², 李欣雨¹, 唐道远³, 张勇³, 王斌³,
朱金佗¹, 何新建¹, 徐欢²

(1. 中国矿业大学安全工程学院, 2. 材料与物理学院, 徐州 221116;
3. 安徽森泰木塑集团股份有限公司, 广德 242299)

摘要 通过静电喷雾沸石咪唑框架-8(ZIF-8)分散液对同步电纺聚乳酸(PLA)纳米纤维进行表面功能化, 以增强PLA/ZIF-8纳米纤维膜(简称纳纤膜)表面的电荷俘获及储存能力, 从而提高静电吸附效果和过滤性能. 通过在分散液中添加不同量的ZIF-8来调控锚定于纤维表面的ZIF-8负载量, 探究ZIF-8含量与纤维膜形态和性能演变之间关系. 采用扫描电子显微镜(SEM)对纤维膜的微观形态进行表征, 并结合傅里叶变换红外光谱(FTIR)和X射线衍射谱(XRD)分析了纤维膜的化学性质、界面相互作用和晶体结构的演变机理. 采用静电测试仪、电介质测试仪和静电计分别评价表面电势、相对介电常数和输出电压, 表征纤维膜的电活性和摩擦电输出性能. 通过万能试验机测试聚乳酸纳米纤维膜的力学性能, 并使用自主搭建的空气过滤测试平台探究纤维膜高效过滤机理. 结果表明, PLA/ZIF-8纳纤膜具有高电活性、高过滤效率、低空气阻力和优异的力学性能: 其表面电势和最大开路输出电压分别可达5.9 kV和30.9 V, 与纯PLA对比样相比分别提升5.6倍和5.3倍, 同时拉伸强度和拉伸韧性增幅分别高达78%和111%. 更重要的是, PLA/ZIF-8纳纤膜的PM_{0.3}过滤性能得到大幅提升(增幅可达12.6%), 且空气阻力有所降低(40 Pa, 65 L/min). 所制备的环境友好型PLA/ZIF-8纳纤膜在滤除超细颗粒物和阻断病毒气溶胶传播等领域具有广阔应用前景.

关键词 聚乳酸; 纳纤膜; 金属-有机骨架功能化; 电活性; 空气过滤

中图分类号 O631 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20230353

Morphological Manipulation of Highly Electroactive Poly(lactic acid) Nanofibrous Membranes for Efficient Removal of Airborne PM_{0.3}

HUANG Rongting¹, ZHU Guiying², LI Xinyu¹, TANG Daoyuan³, ZHANG Yong³,
WANG Bin³, ZHU Jintuo¹, HE Xinjian¹, XU Huan^{2*}

(1. School of Safety Engineering, 2. School of Materials Science and Physics, China University of
Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;
3. Anhui Sentai WPC Group Share Co., Ltd., Guangde 242299, China)

Abstract The surface functionalization of poly(lactic acid) (PLA) nanofibers was carried out by electrospaying zeolite imidazolium framework-8 (ZIF-8) dispersion to enhance the surface charge capture and storage capacity of

收稿日期: 2023-08-01. 网络首发日期: 2023-10-07.

联系人简介: 徐欢, 男, 博士, 副教授, 主要从事可降解高分子材料形态与性能调控的理论基础和加工方法研究.

E-mail: hihuan@cumt.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52003292, 52174222)、江苏省自然科学基金(批准号: BK20221143, BK20200661)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2021QN1115)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.52003292, 52174222), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China(Nos.BK20221143, BK20200661) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China(No.2021QN1115).

PLA/ZIF-8 nanofibrous membranes (NFMs), thus improving the electrostatic adsorption effect and filtration performance. By adding different contents of ZIF-8 to the dispersion to regulate the load of ZIF-8 anchored to the fiber surface, the relationship between the content of ZIF-8 and the evolution of the NFMs morphology and properties was explored. Scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize the microstructure of the NFMs, and the chemical properties, interface interaction and crystal structure evolution mechanism were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction XRD analyses. To characterize the electroactivity and triboelectric output performance of the membranes, the surface potential, dielectric constant and open-circuit voltage were evaluated by electrostatic tester, dielectric tester and electrometer, respectively. The mechanical properties of PLA/ZIF-8 NFMs were tested by universal testing machine, and a homemade air filtration test platform was used to explore the high-efficiency filtration mechanisms of the membranes. The results showed that the PLA/ZIF-8 NFMs had high electrical activity, high filtration efficiency, low air resistance, and excellent mechanical properties. The surface potential and maximum open-circuit voltage of the NFMs reached 5.9 kV and 30.9 V, which were 5.6 times and 5.3 times higher than those of the comparative samples, Pure PLA, respectively. Meanwhile, the tensile strength and tensile toughness were increased by 78% and 111%, respectively. More importantly, the $PM_{0.3}$ filtration performance of PLA/ZIF-8 NFMs was greatly improved (up to 12.6% increase), and the air resistance was reduced (40 Pa, 65 L/min). The proposed environmentally friendly PLA/ZIF-8 NFMs have broad application prospects in the fields of filtering ultrafine particles and blocking the transmission of viral aerosols.

Keywords Poly(lactic acid); Nanofibrous membrane; Metal-organic framework functionalization; Electroactivity; Air filtration

大气细微颗粒物(PM)污染会对公众健康和社会发展造成严重损害^[1-3]. 尤其是一些超细颗粒物可穿透肺泡和血管,引起呼吸障碍和心脏病^[4]. 为阻断颗粒物污染及病毒传播,空气净化器和口罩被广泛应用^[5,6]. 熔喷聚合物纤维膜具有高孔隙率和超细纤维直径,常被用作口罩的核心部分^[7]. 然而,目前使用的熔喷非织造布的主要成分是聚丙烯(PP),不仅难以降解,还会产生微塑料污染^[8]. 因此,研究对细微颗粒物具有高效吸附能力且可生物降解的过滤材料具有重要意义. 静电纺丝技术可生产出高表面积和高孔隙率的纳米纤维,是空气过滤材料所需要的^[9]. 其中,纳纤膜是由纳米尺度的纤维构成的薄膜,具有良好的内部连通性且对污染物拥有较好的拦截效果,已成为制备高性能空气过滤器的候选者^[10]. 将静电喷雾和静电纺丝工艺相结合有助于纳米复合材料结构的设计与实现,功能相通过电喷雾被锚定在纤维表面和纳米纤维网络之间,从而实现纳米材料对纤维表面的功能化^[11]. Wang等^[12]通过静电纺丝和静电喷雾相结合的方式将PVDF纳米纤维和PVDF/二氧化硅(SiO_2)微/纳米球同时沉积在PVDF编织物的外表面上,制备了一种新型的增强型中空纤维膜. 通过调节电喷雾溶液中 SiO_2 的含量,可获得不同形貌的微/纳米球,且所制备的纤维膜具有高渗透性和优异的力学性能. Cai等^[13]通过静电纺丝-电喷雾技术相结合的策略将含有碳纳米管(CNTs)的活性层与多孔壳聚糖(CS)/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)/聚乙烯醇(PVA)纳米纤维支撑层相结合,制备了双层纳米纤维膜,可高效去除金属和有机污染物. 另外,国外也有学者使用相似的方法制备了一系列静电纺丝膜,如Hwang等^[14]将AgNW($\phi 115\text{ nm} \times 4\sim 50\text{ }\mu\text{m}$)电喷涂在通过静电纺丝获得的聚丙烯腈(PAN)纤维表面上,得到的纤维膜不仅对污染物具有较高的过滤效率,且具有优异的抗菌效率. 但传统高分子材料无法自然降解,易造成严重的塑料污染和微塑料危害. 因此,研究和发展面向高效空气过滤应用的聚乳酸(PLA)基可降解纤维已成为当前热点^[15-18]. 利用多孔纳米结构修饰PLA纤维,不仅可有效调控纤维表面微结构,而且可赋予材料多重PM捕获机制. 由金属离子和有机配体组成的金属-有机框架(MOFs)具有多孔和高度有序的晶体结构,常被用于吸附、催化和抗菌等方面^[19]. 其中,ZIF-8是一类典型的MOFs材料,具有高比表面积、高吸附能力及高热稳定性等特点^[20]. ZIF-8表面不平衡的金属离子和缺陷可提供正电荷,使PM表面极化,从而改善MOFs和颗粒物之间的静电相互作用^[21]. 基于以上特性,ZIF-8在空气过滤领域极具发展潜力. 目前主要通过静电纺丝或原位生长的方式将使MOF纳米颗粒与聚合物纳米纤维复合. Bian等^[22]提出将静电纺纳米纤维膜浸入MOF溶液中,使MOF晶体在纤维表面原位生长的方法,所制备的基于金属有机

框架的过滤器对PM_{2.5}和甲醛均具有较好的去除效果。这种生长方式虽然条件温和,制备工艺简单,但生长不可控,对PM_{0.3}在高空气流速下过滤效率较低^[23]。另外,传统的静电纺丝技术常使ZIF-8晶体包裹在聚合物纤维中,导致ZIF-8中的孔隙和反应位点无法得以充分利用^[24]。

本文使用静电纺丝-静电喷雾相结合的技术,将具有高比表面积的ZIF-8颗粒锚定于聚乳酸纤维表面,实现了MOF材料对聚乳酸纤维表面的功能化。得到的复合材料具有高电活性、高PM_{0.3}过滤性能和优异的力学性能。这种基于表面功能化的聚乳酸纳纤膜可为可降解空气过滤材料的设计提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚L-乳酸(PLA),商品名为Luminy LX175, Total Corbion PLA(泰国)有限公司,平均分子量(M_w)为 1.63×10^5 , L-乳酸单体的光学纯度为96%;二水合乙酸锌[Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, 纯度 > 98.0%]、2-甲基咪唑(2-MIM, 纯度 > 98.0%)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯)、二氯甲烷(DCM, 分析纯)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。去离子水,南京维奥化工有限公司。

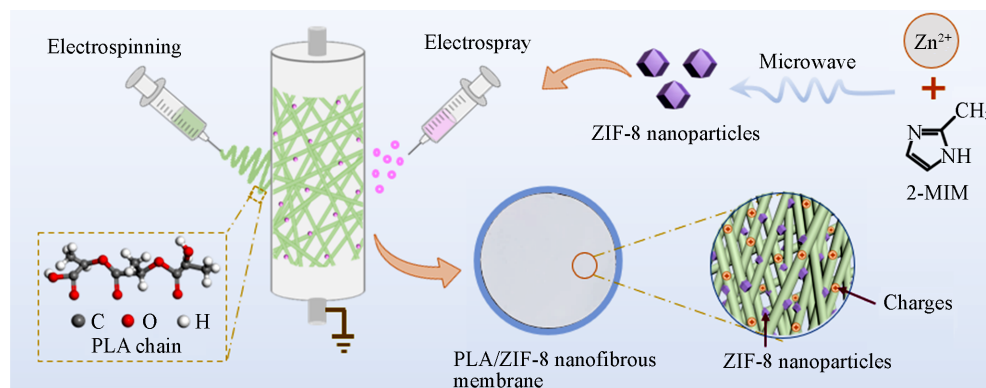
SU8220型扫描电子显微镜(SEM),配备有能量色散X射线光谱仪(EDS),日本Hitachi公司; Nano ZSE型Zeta电位分析仪,英国Malvern公司; D8-Advance型广角X射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司; Spectrum 3型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国PerkinElmer公司; SIMCO FMX-003型非接触式静电场测量仪,深圳斯泰科微科技有限公司; WK-6500B型介电测试仪,英国Wayne Kerr Electronic公司; TL-Pro-BM型静电纺丝设备,深圳通力公司; MCE-3G型微型滑台电缸,深圳市大寰机器人科技有限公司; Keithley 6514型静电计,美国Tektronix公司; Model 8026型粒子发生器、Model AP800型微压计和Model 3910型纳米颗粒粒径谱仪,美国TSI公司。

1.2 实验过程

1.2.1 ZIF-8纳米颗粒的制备 采用微波辅助法制备ZIF-8纳米颗粒。首先,将0.55 g Zn(CH₃COO)₂·2H₂O和4.1 g 2-MIM分别溶解在60 mL去离子水中,然后向2-MIM溶液中滴加2 mL浓度为0.01 mol/L的CTAB溶液;将Zn(CH₃COO)₂·2H₂O溶液加入2-MIM溶液中并充分搅拌,使其混合均匀;将混合液置于微波反应釜中反应10 min,温度和功率分别设置为140 °C和800 W,得到悬浮液。最后将悬浮液以8000 r/min的速度离心10 min,于70 °C真空干燥8 h后获得ZIF-8纳米颗粒。

1.2.2 PLA/ZIF-8纳纤膜的制备 将0.8 g PLA溶解于10 mL DMF/DCM(体积比3/7)混合液中,得到均匀的PLA纺丝液(0.08 g/mL);将不同质量(PLA质量的2%、4%和6%)的ZIF-8纳米颗粒加入10 mL去离子水中,并分别添加0.008, 0.016和0.024 g CTAB,随后将混合物超声处理15 min,并在室温下以400 r/min的速度搅拌12 h,制备不同质量分数的ZIF-8分散液,分别记为ZIF-8-2, ZIF-8-4和ZIF-8-6。

使用静电纺丝装置,通过静电纺丝-静电喷雾法制备PLA/ZIF-8纳纤膜(Scheme 1)。将1.5 mL PLA



Scheme 1 Schematic diagram describing the synthetic approach and structural features of PLA/ZIF-8 nanofibrous membranes

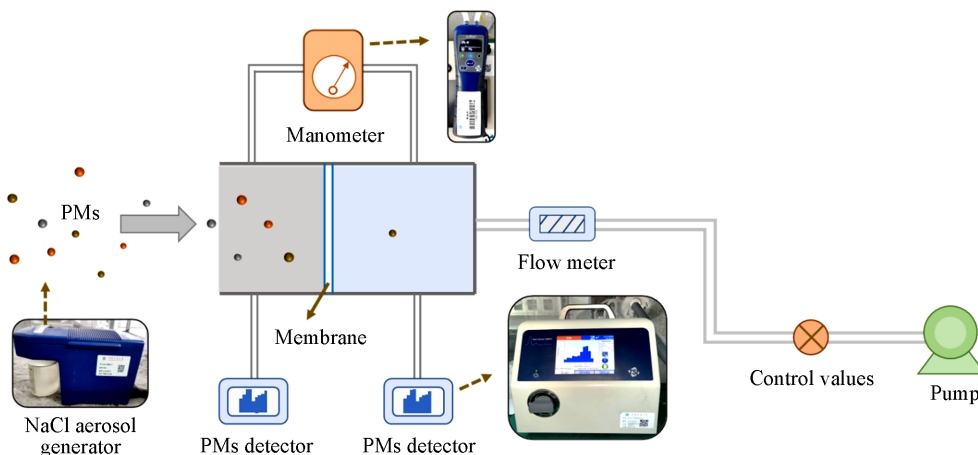
纺丝液和0.75 mL ZIF-8分散液分别装入两个装有23 G金属针头的10 mL注射器中,流速分别设置为1 mL/h和0.5 mL/h,针尖到收集器的距离均保持在15 cm,施加的静电场为30 kV.所得纤维沉积在覆盖有无纺布基底的金属旋转滚筒(接收速度为300 r/min)上.实验中的环境温度和相对湿度分别控制在(25±3) °C和(35±5)%.最后,将所制备的PLA/ZIF-8纳纤膜(根据静电喷雾溶液中ZIF-8的含量,将所得电纺膜分别记为Pure PLA, PLA/ZIF-8-2, PLA/ZIF-8-4和PLA/ZIF-8-6)于40 °C干燥12 h,以充分去除残留的溶剂.

1.2.3 摩擦电器件的组装及性能测试 将所制备的纳纤膜作为中间层,即摩擦层.将聚乳酸无纺布(60 g/m²)浸渍在碳纳米管水分散液(2%,质量分数)中,制备两端电极膜,并利用静电计测量电纺膜的输出电压.

1.2.4 PLA/ZIF-8纳纤膜的过滤性能测试 采用自建空气过滤测试平台(Scheme 2)评价纳纤膜对PM_{0.3}的过滤性能,运用NaCl气溶胶发生器生成0~300 nm的超细PM,预设气体流速为10, 32, 65和85 L/min.采用压力计测量空气阻力(ΔP, Pa).使用纳米颗粒粒径谱仪测量纳纤膜上下游的氯化钠气溶胶浓度,从而根据下式计算出对不同粒径PM的过滤效率(η, %):

$$\eta = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\%$$

式中: c_0 (个/cm³)和 c_1 (个/cm³)分别表示过滤器上游和下游的气溶胶浓度.



Scheme 2 Schematic diagram of homemade setup for air filtration tests

2 结果与讨论

2.1 纤维膜的表征分析

2.1.1 SEM分析 由图1可以看出,微波辅助合成的ZIF-8纳米颗粒具有十二面体轮廓,其平均粒径(\bar{D})为217 nm,结构完整,尺寸均匀[图1(A)~(C)].由于Zeta电位值是表征分散液的稳定性的重要参数,较高的Zeta绝对势值会增加颗粒之间的排斥力,并稳定分散液.通过获得的Zeta电位值(70.5, 68.5和48.6 mV)可知,制备的ZIF-8分散液稳定性较好,不会在短时间内发生沉降[图1(D)].另外,分散液在静置2 h后并未出现分层现象也印证了以上结论.

图2(A)为Pure PLA纤维膜的SEM照片.可以看出,Pure PLA纤维膜是由光滑的纳米纤维随机堆积形成的三维结构.通过静电喷雾将ZIF-8纳米颗粒锚定于纤维表面后,能清楚地看到纤维表面开始出现具有十二面体轮廓的纳米颗粒,并且其数量随着ZIF-8分散液浓度的增大而逐渐增多,分布在整个纤维膜中[图2(B)~(D)].另外,通过ImageJ软件测量至少100根纤维,以得到平均纤维直径.从得到的纤维直径分布图中可以明显看出,静电喷雾ZIF-8分散液后,纤维的平均直径(\bar{d})从548 nm减小到414 nm[图2(E)~(G)].这可能是由于静电喷雾水分散液使纺丝过程中的相对湿度增加,从而使增压射流的蒸发速率和凝固过程变慢,最终延长了带电射流的伸长时间所致^[25].当进一步增加分散液中ZIF-8

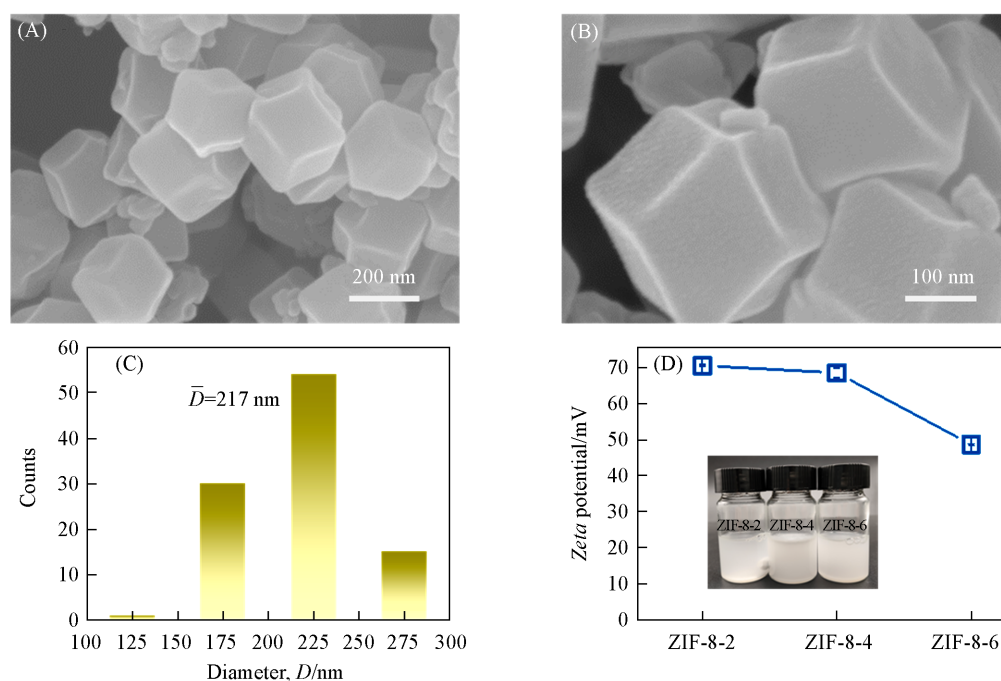


Fig. 1 SEM images(A, B) and particle size distribution(C) of ZIF-8 nanoparticles and Zeta potential of ZIF-8 aqueous dispersions(D)

Inset of (D): a digital photo of the dispersion after standing for 2 h.

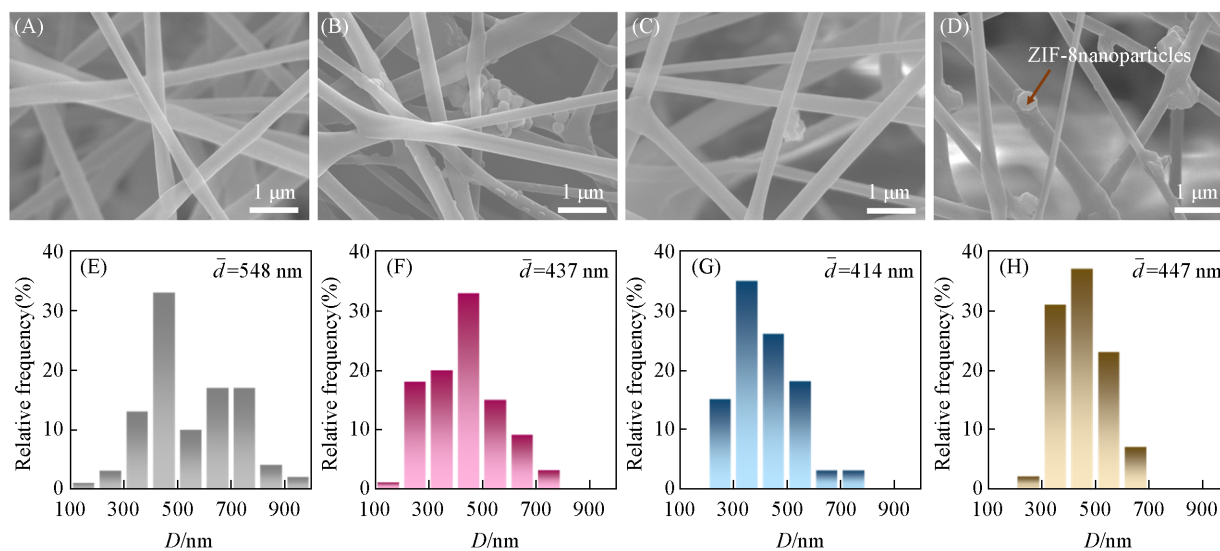


Fig. 2 SEM images(A—D) and fiber diameter distribution(E—H) of pure PLA(A, E), PLA/ZIF-8-2(B, F), PLA/ZIF-8-4(C, G) and PLA/ZIF-8-6(D, H)

含量时, 纤维直径又会略微上升[图2(H)]. 整体来看, 所制备的PLA/ZIF-8纳纤膜具有比Pure PLA更细的纤维直径和更高的表面粗糙度.

2.1.2 XRD与FTIR分析 通过XRD和FTIR分析对纳纤膜的化学结构和两者之间的相互作用进行了探究(图3), 进一步证实了电纺膜上存在ZIF-8颗粒. Pure PLA和PLA/ZIF-8纳纤膜的XRD谱图如图3(A)所示. 首先, 在 2θ 值为 $5^\circ \sim 40^\circ$ 范围内观察到PLA/ZIF-8纳纤膜中ZIF-8的XRD特征峰与原始ZIF-8相比没有出现移位, 表明纤维表面的ZIF-8的晶体结构保持相对完整^[26]. 另外, PLA/ZIF-8-2, PLA/ZIF-8-4和PLA/ZIF-8-6的XRD谱图中均出现了ZIF-8的特征衍射峰. 随着ZIF-8负载量的增加, 相应衍射峰的数量增多且逐渐变得明显. 例如, PLA/ZIF-8-2在 $2\theta=18.4^\circ$ 处出现衍射峰, 对应ZIF-8的

(114)晶面; PLA/ZIF-8-4在 $2\theta=20.5^\circ$ 和 $2\theta=24.3^\circ$ 处出现衍射峰,分别对应ZIF-8的(233)和(044)晶面. XRD结果表明,静电纺丝-静电喷雾策略成功将两种材料结合在一起.

图3(B)示出了电纺膜在全波数范围($4000\sim 650\text{ cm}^{-1}$)内的FTIR光谱,局部放大谱图见图3(C)~(E).可以看出,PLA/ZIF-8在 758 cm^{-1} 处均出现了ZIF-8的特征峰,该特征峰主要归因于ZIF-8中咪唑环的弯曲振动^[27],进一步证实ZIF-8颗粒被成功锚定于PLA纤维表面.另外,纯PLA在1183和 1087 cm^{-1} 处的特征峰对应于C—O的拉伸振动,电喷ZIF-8分散液后,C—O的拉伸振动峰分别红移到1179和 1082 cm^{-1} ,同时C=O的吸收峰从 1753 cm^{-1} 逐渐红移到 1749 cm^{-1} .这些特征峰的红移是PLA与ZIF-8之间相互作用的结果^[28],表明PLA基质与ZIF-8存在较强的相互作用.

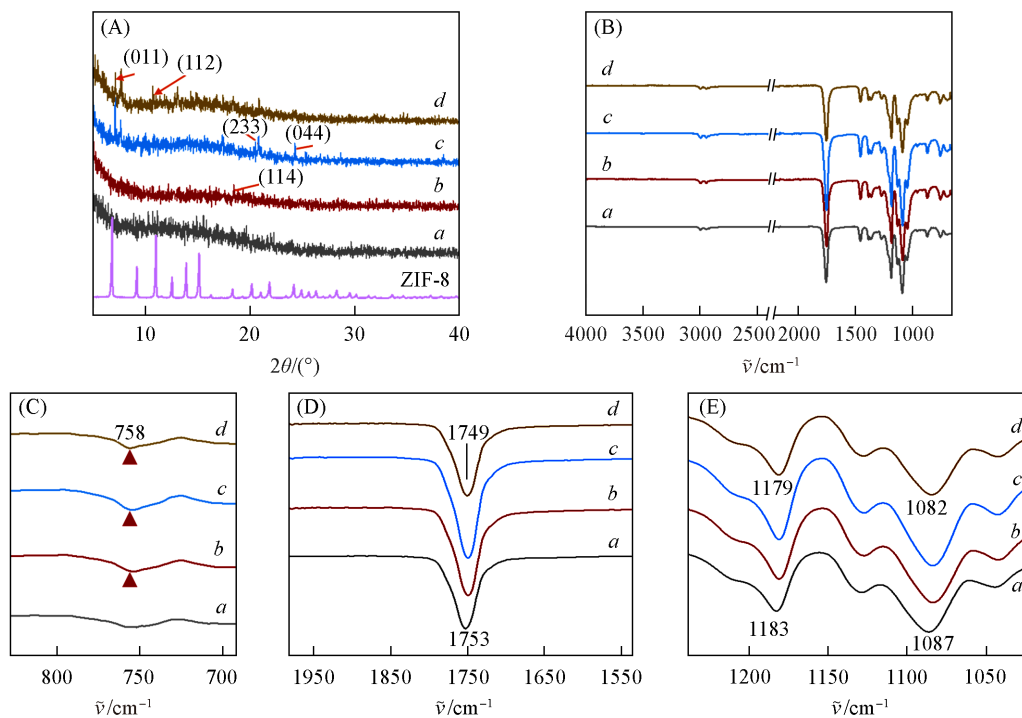


Fig. 3 XRD patterns(A) and full-range FTIR spectra(B) and corresponding local amplified spectra(C—E) of Pure PLA and PLA/ZIF-8 nanofibrous membranes
a. Pure PLA; b. PLA/ZIF-8-2; c. PLA/ZIF-8-4; d. PLA/ZIF-8-6.

2.1.3 纤维膜电活性表征与分析 细微颗粒物的捕获主要依赖于静电吸附^[29],因此纤维的高表面电势对于捕获空气中的颗粒物尤为重要.为了探明静电喷雾不同浓度的ZIF-8分散液对纤维膜表面电势产生的影响,测量了各个电纺膜在烘干后的表面电势.由图4(A)可知,Pure PLA在干燥后表面电势仅为 0.9 kV ,而PLA/ZIF-8的表面电势随着分散液中ZIF-8含量的增加而增加. PLA/ZIF-8-2, PLA/ZIF-8-4和PLA/ZIF-8-6的表面电势分别达到 2.5 , 4.4 和 5.9 kV .其中,PLA/ZIF-8-6的表面电势是Pure PLA的近 6.6 倍.因此,静电喷雾不同质量分数的ZIF-8分散液可以显著提升纤维的表面电势,这对于高效捕获空气中的微粒具有重要意义.

图4(B)比较了所得纳纤膜的介电常数. Pure PLA具有较低的介电常数(0.61),而将ZIF-8锚定于PLA纤维表面后,介电常数迅速提高.其中,PLA/ZIF-8-6纳纤膜的介电常数高达 1.84 .这可能是由于ZIF-8具有高的比表面积和优异的孔隙率,使表面功能化的聚乳酸纳纤膜的介电常数得到极大提升^[30].同时,ZIF-8中的高Zeta电位和极性官能团的存在也为介电常数的提高做出了贡献^[31].由于介电常数的提高能够实现高电荷密度输出^[32]和更大的偶极电荷存储电容^[29].因此,通过静电计测试了PLA/ZIF-8纳纤膜的摩擦电输出电压[图4(C)].结果显示,经ZIF-8表面功能化的聚乳酸纳纤膜可以提供优越的摩擦电性能.随着分散液中ZIF-8含量的增加,膜的输出电压随之增高,其中PLA/ZIF-8-6的输出电压

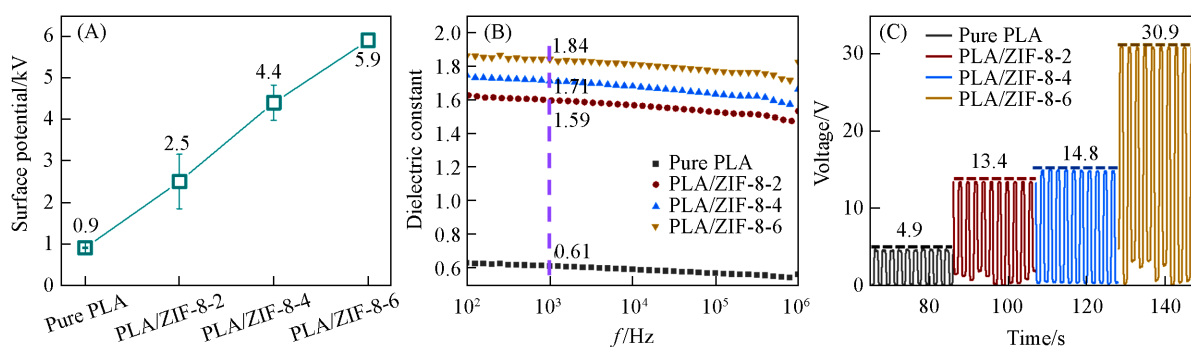


Fig. 4 Surface potential(A), dielectric constant(B) and open-circuit voltage(C) of Pure PLA and PLA/ZIF-8 nanofibrous membranes

达到30.9 V, 与Pure PLA纤维膜相比提高了近5.3倍. PLA/ZIF-8纳纤膜的电输出性能提高主要归因于纤维表面粗糙度和有效接触面积的增加^[33]. 以上现象均表明所制备的PLA/ZIF-8纳纤膜具有高电活性.

2.1.4 力学性能分析 通过测试所得纳纤膜的拉伸强度、断裂韧性、杨氏模量及最大拉伸力延伸率等参数来表征PLA/ZIF-8纳纤膜的力学性能. 由应力-应变曲线[图5(A)]可以看出, 所有电纺膜在拉伸过程中的形变过程基本相似. 当ZIF-8被锚定在纤维表面后, 纳纤膜的力学性能均得到了不同程度的提高. 其中PLA/ZIF-8-6的拉伸强度和杨氏模量分别为27.6 MPa和692 MPa[图5(B)], 与Pure PLA(拉伸强度和杨氏模量分别为15.5 MPa和274 MPa)相比增幅分别达到78%和153%. 另外, PLA/ZIF-8纳纤膜的拉伸韧性和最大拉伸力延伸率均优于Pure PLA纤维膜[图5(C)]. 强度的增加说明PLA与ZIF-8之间具有良好的界面粘附性, 可以有效地将载荷从PLA基质转移到ZIF-8上, 从而提升了静电纺丝膜的综合力学性能^[34].

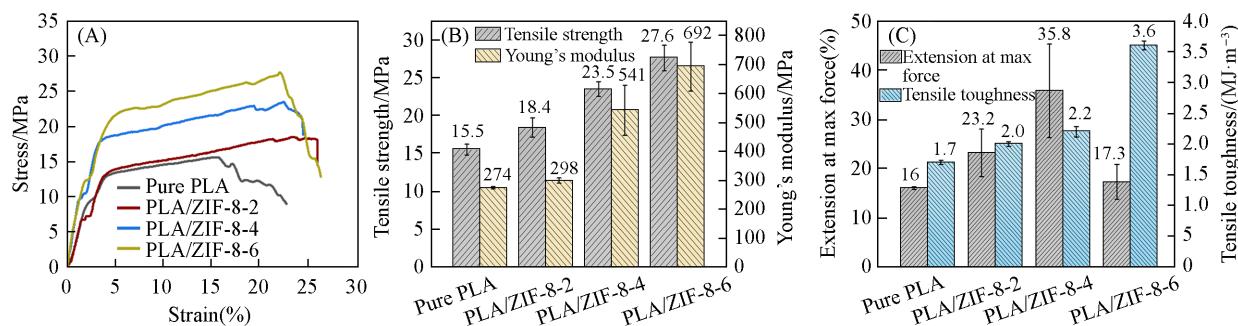


Fig. 5 Mechanical properties of Pure PLA and PLA/ZIF-8 nanofibrous membranes

Typical stress-strain curves(A) indicate the samples tensile behavior, which yield the plots of tensile strength and Young's modulus(B), extension at max force and tensile toughness(C).

2.2 纤维膜的过滤性能

2.2.1 过滤效率及空气阻力 $PM_{0.3}$ 通常被认为是最具穿透力的颗粒^[35]. 因此, 为了探究在纺丝过程中同时静电喷雾不同质量分数的ZIF-8分散液对纳纤膜空气过滤性能可能造成的影响, 在预设气体流速为10, 32, 65和85 L/min时对纳纤膜的 $PM_{0.3}$ 过滤性能进行了测试, 以证明PLA/ZIF-8纳纤膜对细微颗粒物具有高效过滤效率.

图6示出了Pure PLA及PLA/ZIF-8纳纤膜在不同流速下的过滤效率和空气阻力. 可以看出, 与Pure PLA相比, PLA/ZIF-8纳纤膜对 $PM_{0.3}$ 的过滤效率均有了不同程度的提升, 其中PLA/ZIF-8-6的提升效果最明显, 这与图4(A)中表面电势的变化规律一致. 过滤效率的提升是由于高比表面积的ZIF-8嵌入PLA纤维后, 纤维表面的粗糙度增大, 使纤维与颗粒物间的有效接触面积增加^[36], 从而增加了颗粒沉积的可能性^[37]. 同时, ZIF-8引入后增强了纤维的静电力, 使纤维对细微颗粒物的静电吸附能力提

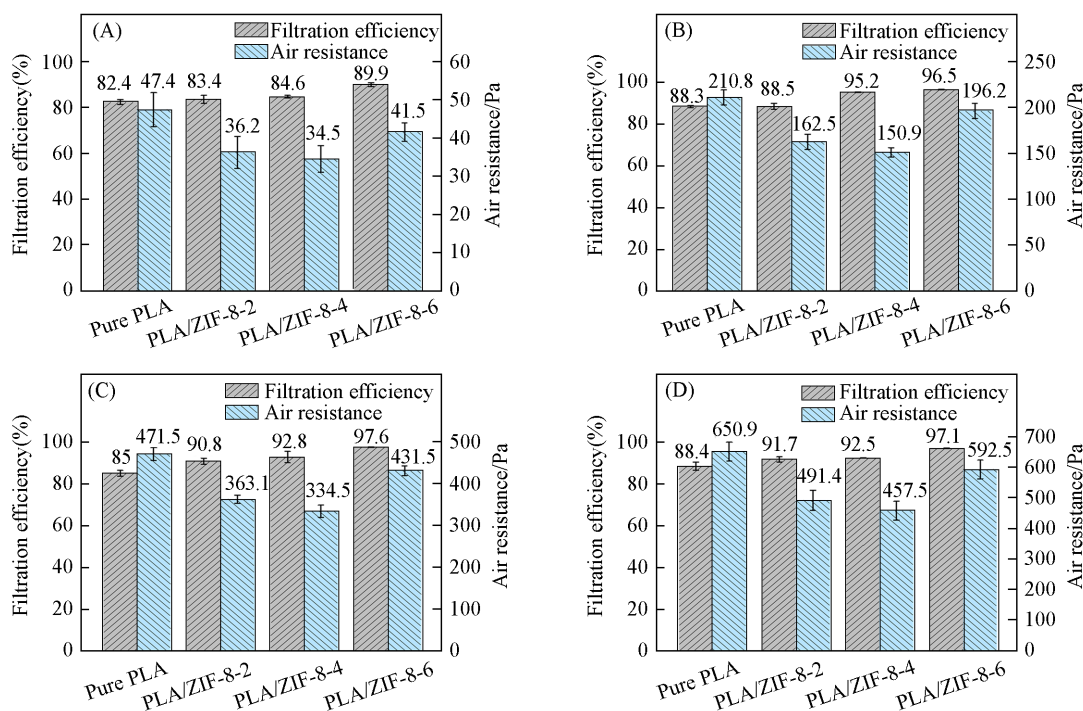


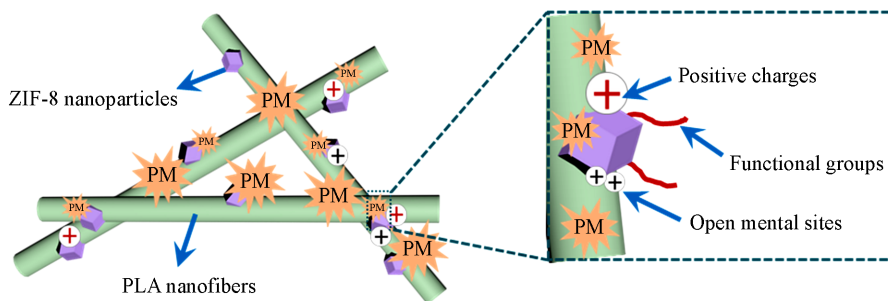
Fig. 6 Filtration efficiency and air resistance of Pure PLA and PLA/ZIF-8 nanofibrous membranes for $PM_{0.3}$. The filtration efficiency and air resistance of each sample were obtained at airflow rates of 10 L/min(A), 32 L/min(B), 65 L/min(C) and 85 L/min(D), respectively.

升。此外，PLA/ZIF-8 纳纤膜的过滤效率还会随气流速度的增加而增加。其中，在气流速度为 10 L/min 时，PLA/ZIF-8-6 纳纤膜的过滤效率为 89.9%，当气体流速增加到 65 L/min 时，PLA/ZIF-8-6 纳纤膜的过滤效率上升到 97.6%。PLA/ZIF-8-2 和 PLA/ZIF-8-4 纳纤膜的结果也具有类似的规律。这可能是由于在过滤过程中的摩擦起电效应使 PLA/ZIF-8 纳纤膜表面产生更多电荷所致。但随后进一步增加气体流速到 85 L/min 时，过滤效率又略微降低(97.1%)，这可能是由于随着分散液中 ZIF-8 含量进一步增加，纤维表面出现严重局部团聚现象，从而导致过滤效率降低^[38]。

压降是评价空气过滤器性能的一个综合参数。所有电纺膜的空气阻力都随着气体流速的增加而呈线性增长，这与之前的研究结果相吻合^[39]。在相对高气体流速下(85 L/min)，Pure PLA 具有较高的空气阻力(650.9 Pa)，这会极大地影响佩戴的舒适性。相比较而言，PLA/ZIF-8 电纺膜的空气阻力较低，这可能是因为在纤维表面的纳米颗粒改善了纳米纤维的内部孔隙结构，从而在一定程度上改善了空气阻力。但当 ZIF-8 含量进一步增加时，纤维之间的孔隙有可能被堵塞，此时空气阻力又会上升。

以上结果表明，与 Pure PLA 相比，所制备的 PLA/ZIF-8 纳纤膜具有高效低阻的性能。

2.2.2 过滤机理 进一步分析了 PLA/ZIF-8 纳纤膜对细微颗粒物的截流机理(Scheme 3)。Pure PLA 纤维膜主要依靠机械过滤机制捕获 PM，常见的机械过滤机制包括拦截作用、惯性沉积和扩散效应等^[40]，过滤效率提高十分有限。相比较而言，PLA/ZIF-8 纳纤膜除机械过滤机制之外可能还具有以下多重过



Scheme 3 Filtration mechanisms of PLA/ZIF-8 nanofibrous membranes

滤机制：(1) ZIF-8 晶体含有大量官能团和未覆盖的金属吸附位点^[41,42]，将 ZIF-8 锚定在纤维表面后能使 PLA/ZIF-8 纳纤膜对 PM_s 具有优异的吸附能力；(2) ZIF-8 表面不平衡的金属离子和缺陷会提供正电荷，使 PM 表面极化，增强静电相互作用，从而增强 PM_{0.3} 在 PLA 纤维表面的粘附力^[43]。

3 结 论

首先利用微波辅助法合成尺寸均一的 ZIF-8 纳米颗粒，该方法具有效率高和能耗低等显著特点。进一步通过静电纺丝-静电喷雾相结合的策略将 ZIF-8 纳米颗粒锚定于 PLA 纤维表面，实现了 ZIF-8 对 PLA 纤维的表面功能化。所得 PLA/ZIF-8 纳纤膜具有高表面活性，且力学性能和过滤性能均获得不同程度的提升。其中，PLA/ZIF-8-6 纳纤膜的性能提升最显著，表面电势可达 5.9 kV，相对介电常数 (1.84) 是 Pure PLA 纤维膜的近 3 倍。更重要的是，在不影响空气阻力的前提下，对 PM_{0.3} 过滤效率明显提高 (增幅可达 12.6%)。这是由于将 ZIF-8 锚定于 PLA 纤维表面后提高了纤维表面粗糙度，且 ZIF-8 具有丰富的官能团和金属吸附位点，兼具高 Zeta 电位和高比表面积，因此能充分发挥 ZIF-8 自身特性，从而显著提升纳纤膜对 PM_{0.3} 的过滤性能。

参 考 文 献

- [1] Bai Y., Han C. B., He C., Gu G. Q., Nie J. H., Shao J. J., Xiao T. X., Deng C. R., Wang Z. L., *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(15), 1706680
- [2] Chen Y., Shao S., Hsu C., Wu I., Hung M., Chen Y., *Crit. Care*, **2020**, 24(1), 346
- [3] Shi L., Steenland K., Li H., Liu P., Zhang Y., Lyles R. H., Requia W. J., Ilango S. D., Chang H. H., Wingo T., Weber R. J., Schwartz J., *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), 6754
- [4] Xiao J., Liang J., Zhang C., Tao Y., Ling G., Yang Q., *Small Methods*, **2018**, 2(7), 1800012
- [5] Cheek E., Guercio V., Shrubsole C., Dimitroulopoulou S., *Sci. Total Environ.*, **2021**, 766, 142585
- [6] Chua M. H., Cheng W., Goh S. S., Kong J., Li B., Lim J. Y. C., Mao L., Wang S., Xue K., Yang L., Ye E., Zhang K., Cheong W. C. D., Tan B. H., Li Z., Tan B. H., Loh X. J., *Research*, **2020**, 2020, 7286735
- [7] Gao H., Liu G., Guan J., Wang X., Yu J., Ding B., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 458, 141412
- [8] Law K. L., Starr N., Siegler T. R., Jambeck J. R., Mallos N. J., Leonard G. H., *Sci. Adv.*, **2020**, 6(44), eabd288
- [9] Wu L. H., Wang B., Wang J. N., Li C. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(12), 2306—2314 (武凌辉, 汪滨, 王娇娜, 李从举. 高等学校化学学报, **2016**, 37(12), 2306—2314)
- [10] Deng Y., Lu T., Cui J., Ma W., Qu Q., Zhang X., Zhang Y., Zhu M., Xiong R., Huang C., *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, 294, 121093
- [11] Nazari M., Majidi H., Gholizadeh P., Kafil H. S., Hamishehkar H., Zarchi A. A. K., Khoddami A., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 235, 123885
- [12] Yan J., Xiao C., Wang C., *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, 298, 121593
- [13] Wu S., Li K., Shi W., Cai J., *Carbohydr. Polym.*, **2022**, 294, 119756
- [14] Park K., Kang S., Park J., Hwang J., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 411, 125043
- [15] Tang M., Xu K., Shang H., Li X., He X., Ke L., Xie M., Zhou Z., Liu C., Du S., Wang Y., Gao J., Xu H., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 226, 1273—1283
- [16] Xu H., Zhong G., Fu Q., Lei J., Jiang W., Hsiao B. S., Li Z., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4(12), 6774—6784
- [17] Ke L., Shang H., Tang M., Li X., Jiang L., Lu S., Tang D., Huang D., Zhu J., Liu C., Xu H., He X., Gao J., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2022**, 220, 827—836
- [18] Tang M. K., Jiang L., Xu W. X., Zhang Z. L., Tang D. Y., Huang D. H., Yang H. R., Gao J. F., Ji X., Wang Y. Q., Xu H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(4), 20220601 (唐梦珂, 江亮, 徐文轩, 张子林, 唐道远, 黄东辉, 杨皓然, 高杰峰, 吉祥, 王延庆, 徐欢. 高等学校化学学报, **2023**, 44(4), 20220601)
- [19] Kumar A., Sharma A., Chen Y., Jones M. M., Vanyo S. T., Li C., Visser M. B., Mahajan S. D., Sharma R. K., Swihart M. T., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(10), 2008054
- [20] Hao Z., Wu J., Wang C., Liu J., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(12), 11904—11909
- [21] Chen Y., Zhang S., Cao S., Li S., Chen F., Yuan S., Xu C., Zhou J., Feng X., Ma X., Wang B., *Adv. Mater.*, **2017**, 29(15), 1606221
- [22] Bian Y., Wang R., Wang S., Yao C., Ren W., Chen C., Zhang L., *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(32), 15807—15814
- [23] Lim Q. F., Yap R. C. C., Teng C. P., Yeo J. C. C., Tan M. Y., Toh J. P. W., Zhu Q., Thitsartarn W., He C., Liu S., Kong J., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2023**, 6(3), 1828—1838
- [24] Hungerford J., Bhattacharyya S., Tumuluri U., Nair S., Wu Z., Walton K. S., *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122(41), 23493—23500

- [25] Tripatanasuwan S., Zhong Z., Reneker D. H., *Polymer*, **2007**, 48(19), 5742—5746
- [26] Guo J., Hanif A., Shang J., Deka B. J., Zhi N., An A. K., *Chem. Eng. J.*, **2021**, 405, 126584
- [27] Modi A., Jiang Z., Kasher R., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 434, 133513
- [28] Wang N., Zhang X., Ma X., Fang J., *Polym. Degrad. Stabil.*, **2008**, 93(6), 1044—1052
- [29] Tang M., Jiang L., Wang C., Li X., He X., Li Y., Liu C., Wang Y., Gao J., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(21), 25919—25931
- [30] Rahman M. T., Rana S. S., Zahed M. A., Lee S., Yoon E., Park J. Y., *Nano Energy*, **2022**, 94, 106921
- [31] Yoo D. K., Woo H. C., Jhung S. H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(29), 35214—35222
- [32] Xi B., Wang L., Yang B., Xia Y., Chen D., Wang X., *Nano Energy*, **2023**, 110, 108385
- [33] Li Y., Xiao S., Zhang X., Jia P., Tian S., Pan C., Zeng F., Chen D., Chen Y., Tang J., Xiong J., *Nano Energy*, **2022**, 98, 107347
- [34] Zheng F., Wang S., Wen S., Shen M., Zhu M., Shi X., *Biomaterials*, **2013**, 34(4), 1402—1412
- [35] Zhao Y., Low Z., Feng S., Zhong Z., Wang Y., Yao Z., *Nanoscale*, **2017**, 9(17), 5433—5444
- [36] Geng Q., Pu Y., Li Y., Yang X., Wu H., Dong S., Yuan D., Ning X., *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 422, 126835
- [37] Bian Y., Niu Z., Wang S., Pan Y., Zhang L., Chen C., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(20), 23570—23576
- [38] Li Y., Lin Z., Wang X., Duan Z., Lu P., Li S., Ji D., Wang Z., Li G., Yu D., Liu W., *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 270, 118794
- [39] Zhu M., Hua D., Pan H., Wang F., Manshian B., Soenen S. J., Xiong R., Huang C., *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**, 511, 411—423
- [40] Cheng Y., Wang C., Zhong J., Lin S., Xiao Y., Zhong Q., Jiang H., Wu N., Li W., Chen S., Wang B., Zhang Y., Zhou J., *Nano Energy*, **2017**, 34, 562—569
- [41] Dai X., Li X., Wang X., *Chem. Eng. J.*, **2018**, 338, 82—91
- [42] Ma S., Zhang M., Nie J., Tan J., Song S., Luo Y., *Carbohydr. Polym.*, **2019**, 208, 328—335
- [43] Zhang Y., Yuan S., Feng X., Li H., Zhou J., Wang B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(18), 5785—5788

(Ed.: W, K, M)