矿用 PET 基梯度复合纤维膜制备及滤尘-透湿性能研究

周　刚[1,2]，徐　卓[1,2]，姜力玮[1,2]，陈冠双[1,2]，马云龙[1,2]，柳茹林[1,2]，王勇梅[1,2]

(1. 山东科技大学 安全与环境工程学院, 山东 青岛　266590; 2. 山东科技大学 矿山灾害预防控制省部共建国家重点实验室培育基地, 山东 青岛　266590)

摘　要: 井下湿热高尘环境中粉尘颗粒物对作业人员的身心健康造成了巨大危害，其中细颗粒粉尘易吸入后到达呼吸道深部肺泡区，是诱发煤矿行业职业性尘肺病的主要原因。为此，基于静电纺丝技术调控微纳米纤维材料结构，层合纺丝制备一种兼具高效捕尘与强化透湿性能的复合材料，利用超亲水纤维增强高湿条件下对水分子的吸附，利用疏水纤维避免材料中产生毛细水，引入润湿性介于疏水和超亲水之间的多级导流层，构筑多层梯度润湿型聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基复合纤维滤料，解决现有滤料制备难度大，佩戴亲肤性较差及热舒适性不足的问题。实验以 PET 为基材，引入羟基化石墨烯增强扩散和静电吸附效应以捕获粉尘，选择聚乙烯吡咯烷酮调节亲水梯度，提高复合纤维滤料的润湿性。微观表征和性能测试结果表明：所制备纤维膜具有微纳米尺度的直径、良好的结构规整性和相对光滑的表面形貌，实现了纤维直径和形态的较好调控，各纳米纤维膜的表面元素和官能团分布与其特性相符。对比实验表明，多层复合膜具有较好的滤尘防护性能，品质因子高达 0.439 Pa^{-1}，孔径分布于 2.15～4.61 μm，同时接触角测试表明多层复合膜具有从超亲水 (0°) 到疏水 (135.2°) 渐变的润湿梯度，水蒸气透过量为 5 434.503 $g/m^2 \cdot 24$ h，比单独的亲水膜和疏水膜分别高出 1.37 倍和 2.04 倍。此外，通过太赫兹扫描成像分析的方法，开展纤维材料内部液态水的定量分析，阐明了纳米纤维膜对水分子的传输机制。因此，构筑的多层梯度润湿纤维滤料在工矿湿热高尘环境呼吸防护领域具有广阔的应用前景，同时为废弃物的资源化利用提供一种有效的途径。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 静电纺丝; 梯度式复合膜; 滤尘透湿; 太赫兹成像

中图分类号: TD714　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 0253−9993(2025)02−1017−17

Preparation of PET matrix gradient composite fiber membrane for coal mine and Study on the dust filtration-moisture permeability

ZHOU Gang[1,2], XU Zhuo[1,2], JIANG Liwei[1,2], CHEN Guanshuang[1,2], MA Yunlong[1,2], LIU Rulin[1,2], WANG Yongmei[1,2]

(1. *College of Safety and Environmental Engineering*, *Shandong University of Science and Technology*, *Qingdao*　266590, *China*; 2. *State Key Laboratory of Mining Disaster Prevention and Control Co-founded by Shandong Province and the Ministry of Science and Technology*, *Shandong University of Science and Technology*, *Qingdao*　266590, *China*)

Abstract: Dust particles in humid-hot-dusty underground mine environment pose a great harm to the physical and mental health of the operators. Among them, fine particulate dust is easy to be inhaled and can reach the deep alveolar area of the

收稿日期: 2024−07−02　　**策划编辑:** 王晓珍　　**责任编辑:** 黄小雨　　**DOI:** 10.13225/j.cnki.jccs.2024.0120

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52274215; 52304236); 山东省自然科学基金资助项目 (ZR2021QE076)

作者简介: 周刚 (1979—), 男, 安徽阜阳人, 教授, 博士生导师。E-mail: zhougang@sdust.edu.cn

通讯作者: 王勇梅 (1987—), 女, 山东潍坊人, 副教授, 硕士生导师。E-mail: yongmeiwang2011@163.com

引用格式: 周刚, 徐卓, 姜力玮, 等. 矿用 PET 基梯度复合纤维膜制备及滤尘−透湿性能研究[J]. 煤炭学报, 2025, 50(2): 1017−1033.

ZHOU Gang, XU Zhuo, JIANG Liwei, et al. Preparation of PET matrix gradient composite fiber membrane for coal mine and Study on the dust filtration-moisture permeability[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(2): 1017−1033.

移动阅读

respiratory tract, which is the main cause of occupational pneumoconiosis in coal mine industry. Herein, the electrospinning technology was used to regulate the structure of micro-nano fibrous medias. And a kind of composite medias with both highly efficient dust capture and enhanced moisture permeability were prepared by the layer upon layer of spinning method. Hydrophilic fibers were used to enhance the adsorption of water, hydrophobic fibers were used to avoid the production of capillary water in the medias. Meanwhile, the wettable diversion layers were added to construct the gradient polyethylene terephthalate (PET) based composite fibrous filter media, which might solve the difficult problems of preparation, poor skin affinity and insufficient comfort. In this study, using PET as substrate, hydroxylated graphene was added to enhance diffusion and electrostatic adsorption effects to capture dust. And polyvinyl pyrrolidone was selected to regulate the hydrophilic gradient and improve the moisture permeability. Microstructure characterization and performance detection showed that the fabricated fibrous membranes had micro-nano scale fiber diameter, excellent structural regularity and relatively smooth surface topography, exhibiting a good regulation of fiber diameter and morphology. Moreover, the distribution of surface elements and functional groups of each fiber membrane was consistent with its feature. Comparative experiments showed that the multi-layer composite membrane showed a better dust filtering performance, with a quality factor of 0.439 Pa^{-1}, and pore size distribution between 2.15 and 4.61 μm. Meanwhile, the contact angle test showed that the multi-layer composite membrane had a gradual wetting gradient variation from super-hydrophilic (0°) to hydrophobic (135.2°), and the water vapor transmission arrived at 5 434.325 $g/m^2 \cdot 24$ h, which was 1.37 and 2.04 times higher than that of the hydrophilic and hydrophobic membranes, respectively. In addition, the terahertz scanning imaging analysis method was used to carry out the quantitative analysis of liquid water inside of the fiber material. Moreover, based on the terahertz scanning imaging analysis method, the transport mechanism of water molecules in the fiber membrane was clarified. It could be concluded that the proposed multi-layer gradient fibrous filter medias will have broad application prospects in the area of respiratory protection in the humid-hot-dusty industrial/ mining environment, which could also provide a new approach for the resource utilization of wastes.

Key words: polyethylene terephthalate; electrospinning; gradient composite membrane; dust filtration and moisture permeability; terahertz imaging

0 引 言

我国是一个富煤、少气、缺油的国家，煤炭是我国的基础能源和重要工业原料，据国家发展和改革委员会统计，2022 年我国能源消费总量约为 54.1 亿 t 标准煤，其中煤炭消费占比约为 56.2%，到 2050 年以前煤炭仍是我国主要能源[1-2]。煤矿开采、运输以及燃煤使用等过程都会产生大量的粉尘颗粒物，随着煤矿智能化和自动化生产的发展，煤炭产量的不断上升，产尘量也成倍增加[3]，无防尘措施时，综采工作面粉尘质量浓度可达 3 500～4 000 mg/m^3，综掘工作面粉尘质量浓度为 1 500～2000 mg/m^3，其中呼吸性粉尘占比将近 40%[4]。针对井下工作面粉尘浓度居高不下的问题，当前采用井下通风排尘[5]、注水减尘[6]、喷雾降尘[7]、化学抑尘[8]及其它物理化学法[7,9]进行降尘，然而作业场所空气中粉尘浓度仍远超《煤矿安全规程》中粉尘最高容许浓度[10]。此时，粉尘个体防护呼吸装备成为保护煤矿工人生命安全的最后也是最重要的一道防线[11]。

煤矿井下粉尘个体防护呼吸装备主要采用含滤料的口罩/呼吸器[12]，重点关注粉尘过滤效率和呼吸阻力两个性能指标[13]。滤料主要是由多层功能纤维材料组成，通过惯性撞击、拦截、扩散、重力沉降和静电效应等作用实现粉尘的有效捕捉[13-14]。过滤材料主要包括棉质材料、无纺布材料、熔喷驻极体纤维材料和静电纺纤维材料等[15-17]。沈恒根团队对市售三类常用口罩滤料进行过滤测试发现，棉质、无纺布和普通含静电层口罩大多存在效率低或阻力高的问题，难以适用于井下高湿高粉尘环境[15]。熔喷驻极体纤维材料中电荷的注入方式使其易受环境条件干扰，导致所带电荷极易衰减[17]。近年来，研究发现静电纺纤维材料具有纤维直径细、纤维膜孔径小、孔隙率高等优点，电荷注入方式的改进使之同时具备高粉尘过滤效率和低空气阻力的特性，在空气中粉尘过滤领域具有广阔的应用前景[14, 17]。目前，国内外科研人员利用聚氨酯[18]、聚乙烯醇[19]、聚砜[20]、聚丙烯腈[21]和聚酰胺[22]等聚合物制备出系列静电纺空气过滤纤维材料，CANALLI BORTOLASSI 等[23]以纤维直径和聚集体孔径为出发点，采用静电纺丝技术构筑具有空气滑移效应的纳米纤维膜，实现空气中 PM2.5 的高效过滤。

NAKATA 等[24]研究了纤维直径对孔径分布的影响，发现纤维直径的大小会影响孔径尺寸，进而导致空气过滤膜的过滤性能的不均匀。LEUNG 等[25]研究了纤维膜堆积密度和复合方式对其过滤性能的影响。当纳米纤维的堆积密度一定时，层级叠放纤维膜，随着叠放厚度的增加其过滤效率逐渐提高。

除了滤尘效果，良好的透湿性能也是评价煤矿防尘呼吸装备的重要性能指标。煤矿采煤工作面环境湿度高达 90%，常见的煤矿防护口罩大多使用单一的防水透湿膜，呼吸出来的水汽易附着在口罩内层，大大增加呼吸阻力。而单一的亲水纤维易使毛细水在纤维搭接处凝结并不断富集，水汽凝结于纤维表面影响滤料内部的气流运动，导致压阻增大。赵兴雷[26]研究发现在疏水滤料中添加亲水性纳米粒子，可实现较强的透湿性能。受植物体内水传输方式的启发，MAO 等[27]仿生设计的双层纤维材料通过静电纺纤维与棉纤维表层间的毛细效应促进了水分子的快速传输。然而，湿热环境下亲水纤维因大量水蒸气的富集导致压阻急剧上升[28]。针对上述问题，国内外学者开展多层复合静电纺纤维滤料的研究，以实现滤料内水分子的快速透湿。VARSHNEY 等[29]对比了聚酯纤维的不同截面形状对纤维材料吸湿性能的影响并评估了织物的热、空气和湿气传递特性。发现纤维密度的增加增强了毛细效应，透湿性与纤维密度呈正相关。MIAO 等[30]采用静电纺三层纤维膜构建具有功能性吸湿排汗的纺织品，可输送液态水和水蒸气达到快速干燥的效果。可见，亲水纤维与疏水纤维的仿生结构优化组合，能够在降低空气阻力的同时促进水分子的单向快速扩散[31-32]。

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 作为纤维与工程塑料等领域的基础材料，具有良好的机械性能、热稳定性、成纤性能且价格低廉等优点[33]。据统计在 2016—2020 年期间，我国 PET 的产量和消费量逐年上升，2023 年国内 PET 产能达 7 442 万 t，主要应用于 PET 瓶片、PET 纤维和 PET 薄膜 3 个方向。其中高达 70% 的 PET 生产用于纤维[34]，但只有固体产品中的 PET 才被回收，PET 纺织品被“下循环”成价值较低的产品，甚至被填埋[35]。研究发现 PET 可制备空气过滤材料，回收实现再利用，能够产生更大的社会经济价值和绿色效应。GUO 等[36]采用静电纺丝技术制备的含 SiO_2 颗粒的 PET 纳米纤维膜 (PET/SiO_2) 滤料除尘效果好，但功能性较单一；制备的三维 PET/TPU 复合纳米纤维对 0.1～0.5 μm 的颗粒物最大过滤效率仅为 95.6%[37]。Zhou 等以 PET 为基材制备纳米纤维膜，研究其滤尘及抑菌性能，共混法制备的双层 PET/SiO_2/FPU 膜结构对油性和非油性气溶胶颗粒具有优异的滤尘效果，并探究了不同抑菌剂的加入对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制性，但未对其透湿性进行探究[38-39]。因此，基于静电纺丝技术的高性能空气过滤膜的制备仍面临巨大挑战。

本研究以 PET 为基材，采用一步静电纺丝法，层合纺丝制备一种兼具高效捕尘与强化透湿性能的多层梯度润湿型 PET 基复合纤维滤料 (图 1)。实验采用扫描电子显微镜 (SEM)、能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 和傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、孔径分布仪表征纳米纤维膜的微观与化学结构，通过滤料综合测试仪检测不同条件下多层复合膜的过滤效果，揭示其过滤机理。采用接触角测量仪、水蒸气透过量仪、液

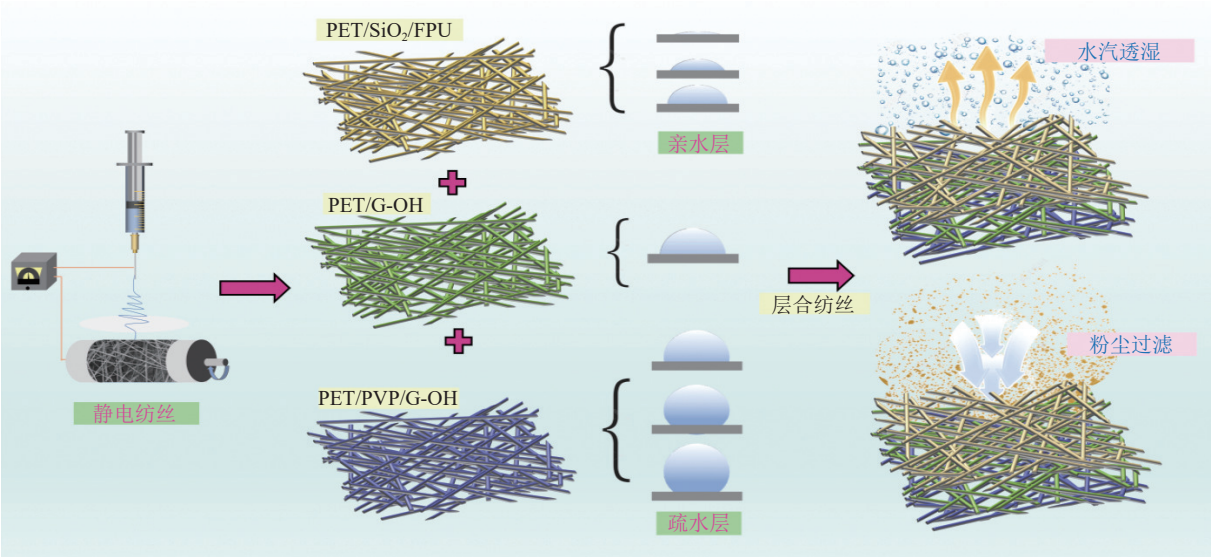


图 1　从亲水到疏水梯度过渡的多层复合微纳米纤维膜

Fig.1　Multilayer composite micro-nanofiber membrane with gradient transition from hydrophilic to hydrophobic

态水分管理测试仪和太赫兹光谱仪表征纤维膜的吸湿能力和透湿性，探究其强化透湿机理。提出的兼具高效低阻滤尘及强化吸湿透湿的多层梯度润湿型 PET 基复合纤维滤料在个体呼吸防护领域具有良好应用前景。

1 材料和方法

1.1 试验试剂

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET, 99%); 二氯甲烷 (DCM, 99.5%, 化学纯); 三氟乙酸 (TFA, 分析纯); N, N-二甲基甲酰胺 (DMF, 99.5%, 分析纯); 羟基化石墨烯 (G-OH, 98%, 0.5～3μm); 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, 分析纯); 4,4-亚甲基二苯基异氰酸 (MDI, 98%); 全氟辛基乙基醇 (TEOH-8, 97%); N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc, 分析纯); 聚四氢呋喃 (PTMEG, 分析纯); 三甘醇 (TEG, 分析纯); 甲醇溶液 (99.5%, 分析纯); 纳米二氧化硅 (99%, 分析纯)。

1.2 PET 基单层功能型纤维膜的制备

首先, PET/GOH 单层微纳米纤维膜的制备过程包括: 将 PET 添加到二氯甲烷和三氟乙酸混合溶液 (体积比为 4∶1) 中并在室温下水浴搅拌至完全溶解, 制备 5mL 的 10% PET 纺丝溶液。然后, 将 G-OH 分散在 DMF 中, 并对混合的分散液进行超声处理 30 min。将 0.25、0.5、2、5 mg 的 G-OH 分散液添加到 PET 溶液中制备 PET/G-OH-0.25、PET/G-OH-0.5、PET/G-OH-2、PET/G-OH-5 的纺丝溶液, 并在 45℃ 持续搅拌 4 h, 以形成均一溶液。使用 HZ-12 静电纺丝机制备纳米纤维。将四种纺丝溶液分别置于 5 mL 注射器中, 并使用注射泵分别以 1 mL/h 的速率推出, 电压设置为 15 kV, 时间为 30 min。纳米纤维收集在一个接地的覆盖着铝箔的滚筒收集器上。在静电纺丝过程中, 针头与收集器之间的距离保持在 15 cm, 滚筒转速为 150 r/min, 温度保持在 (23±3) ℃, 相对湿度为 30±5%, 通过对纤维膜的过滤性能进行测试分析, 从而选取最优 G-OH 含量的纳米纤维膜做进一步研究。

其次, PET/PVP/GOH 单层微纳米纤维膜的制备过程包括: 以 PET/G-OH 纺丝液为基础, 加入 PVP 调节亲水性, 通过改变 PET 和 PVP 比例来调节亲水梯度, 使纤维表现出超亲水性能, 直至对水的接触角为 0°。根据接触角预实验结果进行比例调整, 最终确定 PET 和 PVP 的质量比为 6∶1, 10∶1, 20∶1(所添加 PVP 质量分数分别为 0.14%、0.09%、0.05%)。将所制备纺丝液置于 5 mL 注射器中逐层静电纺丝, 每层时间为 20 min, 总时间为 1 h。注射泵以 1 mL/h 的速率推出, 电压设置为 15 kV, 针头与收集器之间的距离保持在 15 cm, 滚筒转速为 150 r/min, 温度保持在 (23±3) ℃, 相对湿度为 30±5%。

PET/SiO_2/FPU 疏水疏油纳米纤维膜的制备是基于我们以前的方法[38]。为了调节疏水梯度, 将 FPU 的添加量分别调整为 0.5%、1%、2%, 每层纳米纤维膜的纺丝时间为 20 min, 总时间为 1 h, 制备出系列 PET/SiO_2/FPU 纳米纤维膜。

1.3 多层梯度型复合 PET 基纳米纤维膜的制备

基于以上各单层纳米纤维膜的静电纺丝参数, 采用一步静电纺丝法, 使用 HZ-12 静电纺丝机进行微纳米纤维膜的制备。将具有不同配比的纺丝溶液分别置于注射器中 (比例设置见表 1) 制备多层梯度润湿型微纳米纤维粉尘防护滤料, 制备流程如图 2 所示。

表 1 不同纤维膜制备配比

Table 1 Different preparation ratio of fiber membrane

纤维膜名称	固定添加成分含量/%		调整添加成分含量/%		静电纺丝参数设置			
					推进速度/(mL·h^{-1})	纺丝电压/kV	接收距离/cm	纺丝时间/min
PET/SiO_2/FPU			FPU	2	1	18	15	8.5
PET/SiO_2/FPU	SiO_2	1	FPU	1	1	18	15	8.5
PET/SiO_2/FPU			FPU	0.5	1	18	15	8.5
PET/G-OH	—		G-OH	0.06	1	15	15	8.5
PET/PVP/G-OH			PVP	0.05	1	15	15	8.5
PET/PVP/G-OH	G-OH	0.06	PVP	0.09	1	15	15	8.5
PET/PVP/G-OH			PVP	0.14	1	15	15	8.5

1.4 结构表征与性能测试

采用冷场发射扫描电子显微镜 (SEM, Apreo S HiVac) 观察纳米纤维膜的形态。在 SEM 图像中选择 100 根纳米纤维, 使用图像处理软件 (Image-Pro Plus 6.0) 绘制纤维直径分布直方图, 并计算纳米纤维平均直径。通过能谱分析仪 (EDS, ESCALAB XI+) 对纤维膜表面元素进行分析。通过傅里叶变换红外光谱 (FT-IR, Nicolet-iS5 IR) 表征官能团变化。纳米

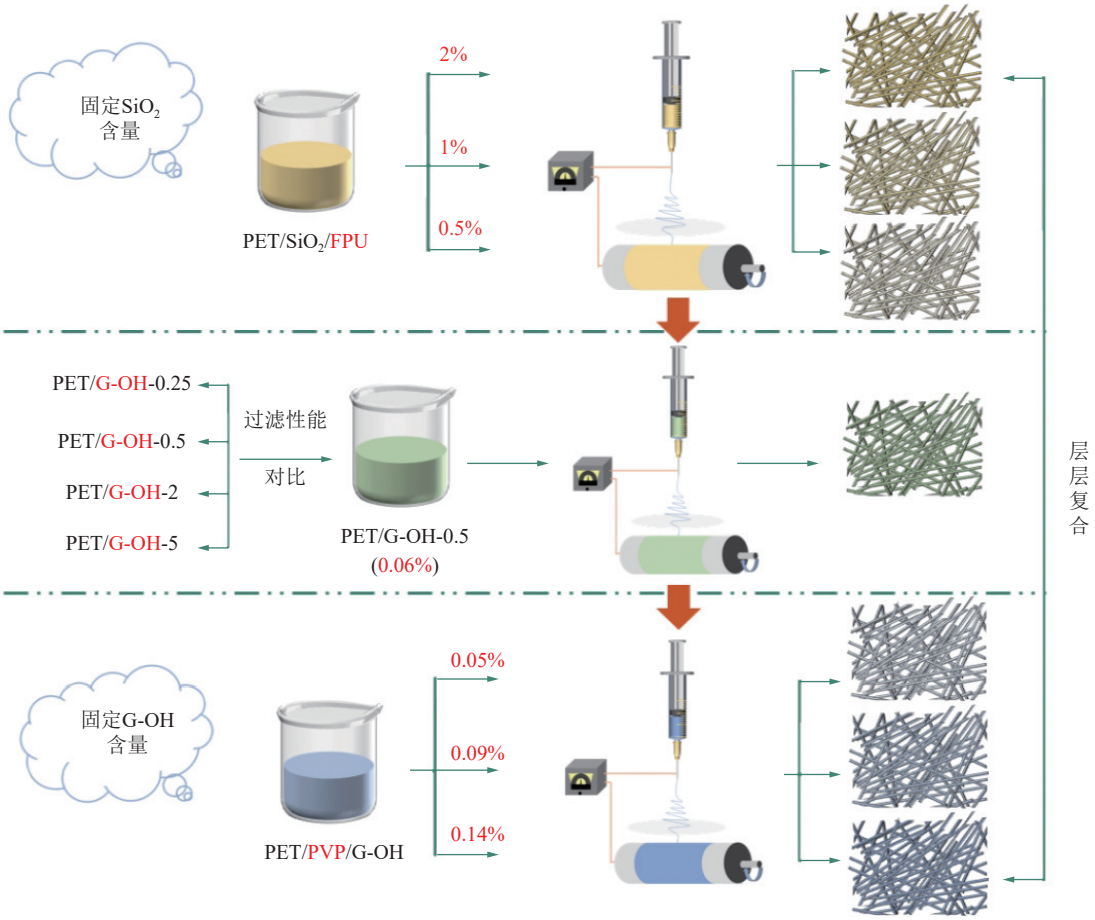


图 2　多层复合膜制备流程图

Fig.2　Multilayer composite membrane preparation flow chart

纤维膜的孔径及其分布由孔径分析仪 (3H-2000PB) 进行分析。

1.5　透湿性能测试

使用接触角测量仪 (KRUSS DSA25, 德国 Kruss) 在室温和 45% 湿度条件下测量纤维滤膜的水、油接触角。用微注射器将体积为 2 μL 的水滴 (或硅油) 固定在纳米纤维膜表面 1 min, 测量各纳米纤维膜的接触角。固定液体的流量为 0.1 μL/s。喷嘴到基板的距离测试为 (2±0.2) cm。

使用水蒸气透过量测试仪 (WPT-301, 中国赛成) 测量材料的透湿性。该仪器根据 GB/T 1 037 标准试验方法中的称重法测定, 符合标准要求的间歇式测量。将薄膜 (3 cm×3 cm) 密封在透湿杯中, 防止水蒸气泄漏, 在 38 ℃、20% RH 的条件下进行测试, 对每个样品进行 3 次重复测量。

使用液态水分管理测试仪 (SRT-F789, 中国赛锐特) 测量材料含水量变化情况, 该仪器将测试样品放置于设备的上下同心传感器之间, 将一定量的测试溶液滴到样品上, 溶液在样品上沿三维方向进行传递, 与测试面料紧密接触的传感器测量出电阻, 进而计算出面料内液态水的动态传递情况, 得出浸湿时间和含水量变化情况。

使用太赫兹时域光谱仪 (T-Ray 5000, 美国 TeraMetrix), 通过太赫兹扫描成像分析的方法, 开展纤维滤膜内部液态水的定量分析。其中, 太赫兹时域光谱探测实验装置及原理图, 如图 3 所示。首先, 通过加湿器对不同纳米纤维膜表面进行加湿处理使材料充分吸收水分, 加湿时间为 3 min。然后在室内静置 5 min 使水分与纤维滤膜充分结合。其次, 测量不同时间后 (5、10、15、30 min) 纤维滤膜表面所含水分的太赫兹成像。样品分别放置于光学二维扫描平台之上, 与太赫兹信号发射端和接收端垂直, 优化设置扫描参数 (测试面积为 10 mm×10mm, 像素尺寸 0.25 mm, 扫描速度 2 mm/s), 采用太赫兹逐点扫描法对系列样品扫描成像, 获取样品时间分辨率信号, 建立不同含水量梯度的纤维材料太赫兹成像, 比对系列纤维材料太赫兹成像结果随时间的变化, 分析液态水在纤维材料表面及内部的存在形态及输送特征。

1.6　过滤性能分析

采用滤料综合测试仪 (LZC-K1) 开展纤维膜材料

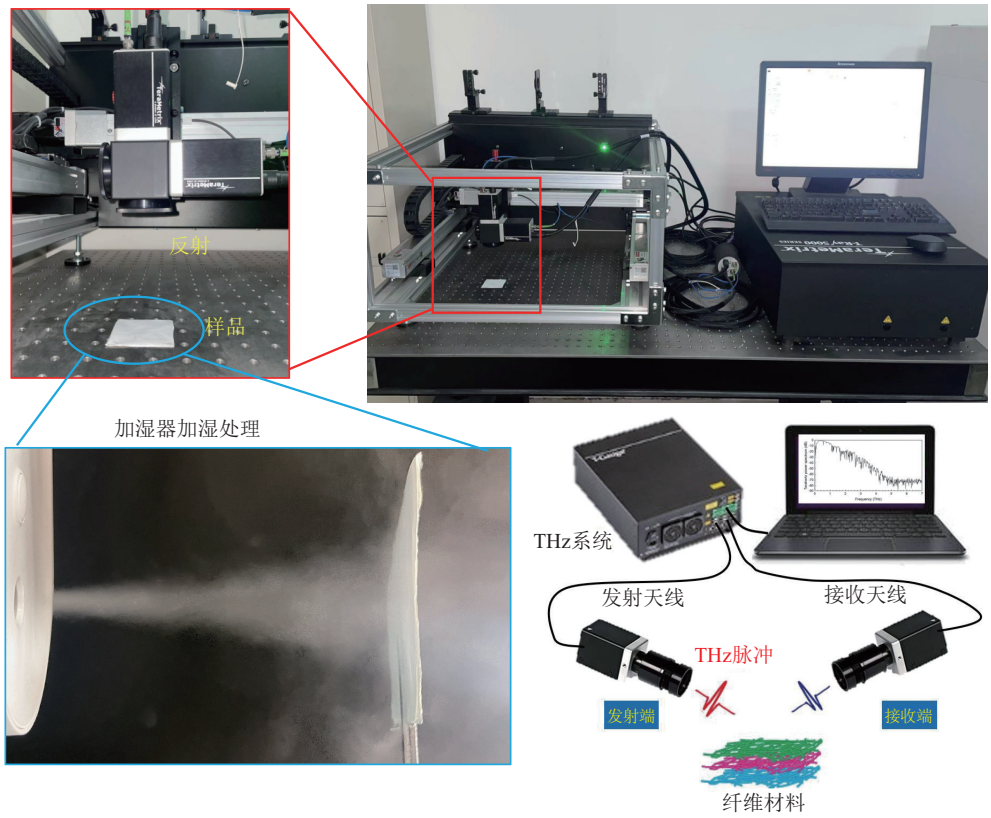


图 3 太赫兹时域光谱探测实验装置及原理

Fig.3 Time-domain THz Spectroscopy and Schematic diagram

的过滤性能测试。其中，待测试颗粒是通过雾化气泵产生的 NaCl 和 DEHS 气溶胶颗粒，平均直径分布在 0.3～10 μm 之间。通过统计纤维膜上下游的颗粒数差值，计算纤维膜材料的过滤效率 η，如式 (1) 所示[9]。同时，通过传感器示数得出不同气体流速时的阻力值。品质因子 F_Q 用来评估纤维膜材料过滤能力的综合性能，如式 (2) 所示[40]。本研究中以 10、32、65、85 L/min 的恒定流量作为待测气体流量。测试过程中所得数据皆经 3 次测量，计算其平均值和标准偏差。采用 SRT-034A 型织物测厚仪测量样品厚度，测试精度为 0.001 mm。

$$\eta = \frac{N_1 - N_2}{N_1} \times 100\% \tag{1}$$

$$F_Q = \frac{-\ln(1-\eta)}{\Delta p} \tag{2}$$

式中：N_1 和 N_2 为通过微纳米纤维滤膜之前和之后的气溶胶颗粒数量；ΔP为不同空气流量下的压阻值。

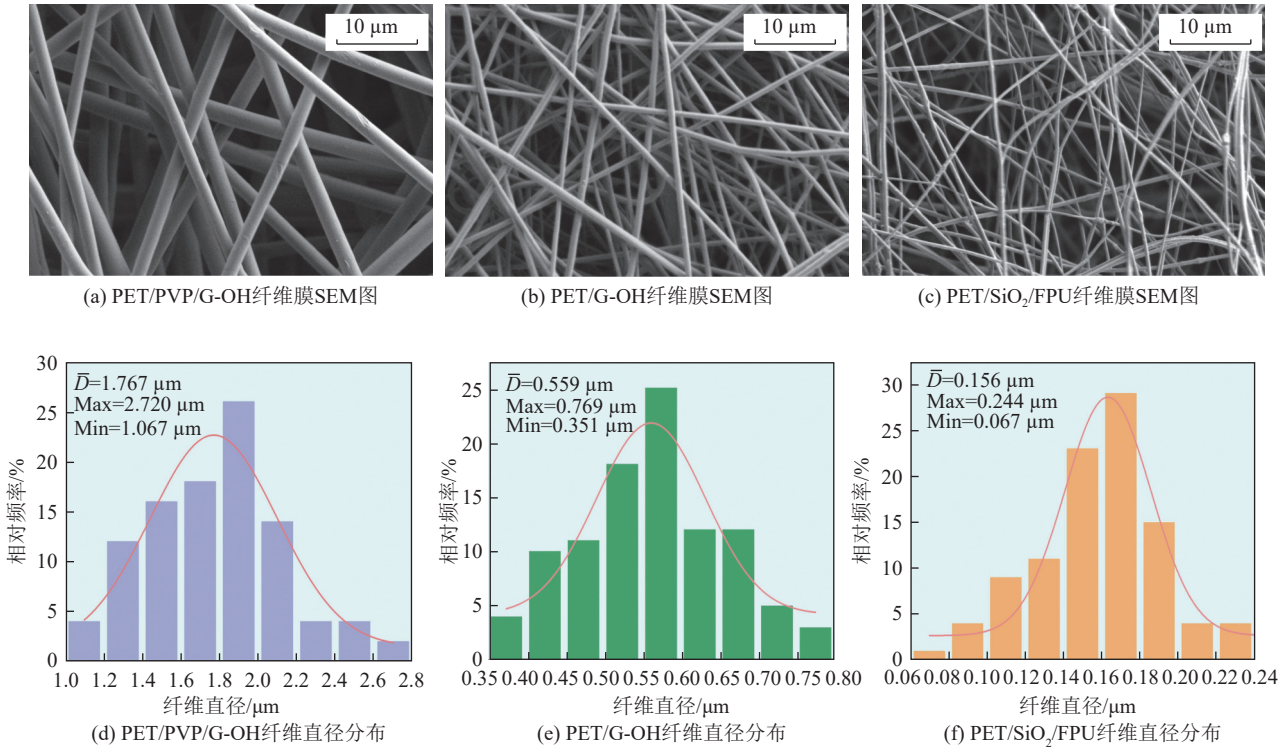
2 结果与讨论

2.1 微纳米纤维滤膜材料的表征分析

2.1.1 SEM 形貌表征和 EDS 元素分析

图 4 分别为 PET/PVP/G-OH(图 4a)、PET/G-OH (图 4b)、PET/SiO_2/FPU(图 4c) 单层微纳米纤维膜的 SEM 图像和纤维直径分布图。由图 4 可知，3 种微纳米纤维膜中纤维分布呈现出表面光滑且连续的特征。纤维直径呈现逐层递减趋势，PET/PVP/G-OH 纤维膜材料的直径在 1.0～2.8 μm 范围内，平均直径为 1.767 μm，该纤维材料表现出孔隙结构大的特点，作为多层复合纳米纤维膜的内层，可以起到较好的支撑作用。PET/G-OH 纤维膜材料的直径在 0.35～0.8 μm 范围内，平均直径为 0.559 μm。与 PET/PVP/G-OH 纤维相比，PET/G-OH 纤维材料的直径更细、孔隙结构小，因而将更有利于过滤细小的粉尘颗粒。此外，由图 4c 可知，PET/SiO_2/FPU 微纳米纤维膜的孔隙结构最紧密，平均直径为 0.156 μm，最细纤维直径为 0.067 μm，最接近平均空气分子自由程，有助于借助空气滑移效应减小呼吸阻力[41]，提高佩戴舒适性。因此，SEM 结果表明，利用静电纺丝技术制备出的纤维膜具有微纳米尺度的纤维直径、良好的结构规整性和相对光滑的表面形貌，实现了纤维直径和形态的较好调控。

EDS 分析检测 PET/PVP/G-OH、PET/G-OH、PET/SiO_2/FPU 纳米纤维膜的表面元素含量，如图 5 所示。从微纳米纤维中可以检测到均匀分布的各类元素。由于纳米纤维的主要成分是 PET，因此，碳 (C) 和氧 (O) 所占的比例最大，从 C 和 O 元素的分布可以明显



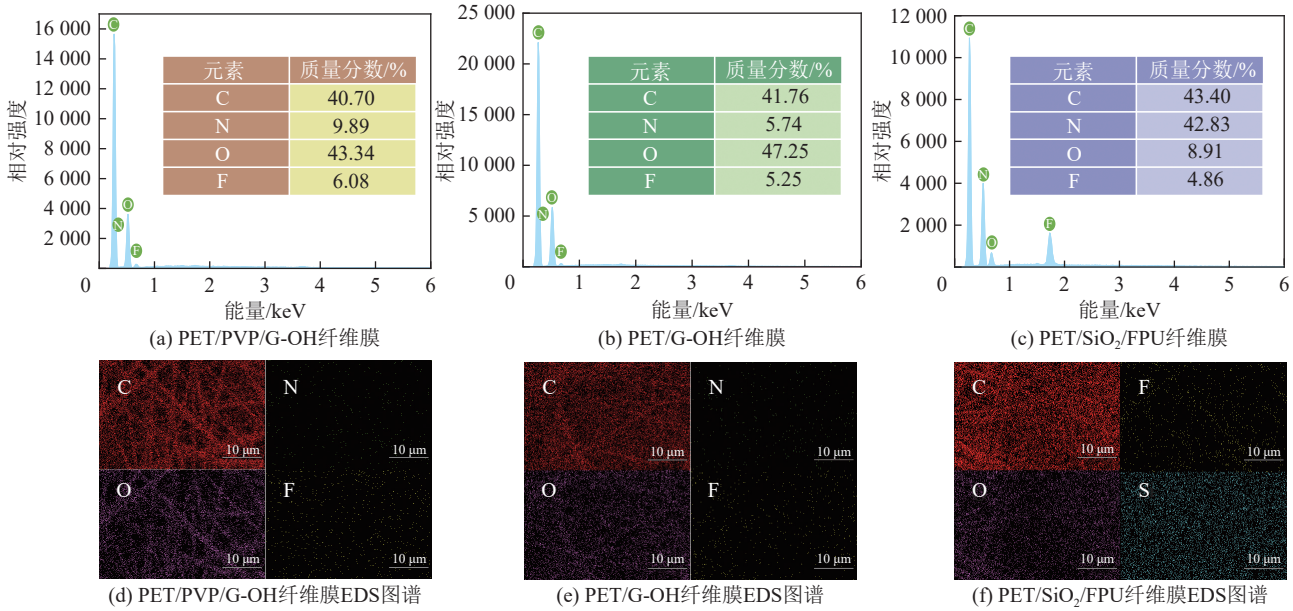
(a) PET/PVP/G-OH纤维膜SEM图　(b) PET/G-OH纤维膜SEM图　(c) PET/SiO_2/FPU纤维膜SEM图

(d) PET/PVP/G-OH纤维直径分布　(e) PET/G-OH纤维直径分布　(f) PET/SiO_2/FPU纤维直径分布

图 4　微纳米纤维滤膜 SEM 电镜图像和纤维直径分布图

Fig.4　SEM image and fiber diameter distribution of micro-nano fiber filter membrane

看出纤维骨架。PET/PVP/G-OH 膜中氮 (N) 元素来自于 PVP, 少量的氟 (F) 元素来自纺丝液中三氟乙酸的不完全挥发。PET/G-OH 膜中由于羟基化石墨烯的存在使 C−O 比重上升, PET/SiO_2/FPU 纳米光纤膜的表面 Si 元素和 F 元素含量明显上升, 改性后的纳米纤维膜 F 元素重量比为 8.91%, Si 元素重量比为 4.86%。EDS 结果表明各纳米纤维膜的表面元素分布与其特性相符 (图 5)。



(a) PET/PVP/G-OH纤维膜　(b) PET/G-OH纤维膜　(c) PET/SiO_2/FPU纤维膜

(d) PET/PVP/G-OH纤维膜EDS图谱　(e) PET/G-OH纤维膜EDS图谱　(f) PET/SiO_2/FPU纤维膜EDS图谱

图 5　PET/PVP/G-OH、PET/G-OH、PET/SiO_2/FPU 膜的 EDS 元素扫描分布

Fig.5　EDS element scanning distribution of PET/PVP/G-OH, PET/G-OH, and PET/SiO_2/FPU membranes

2.1.2　FTIR 分析

通过傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析样品的化学结构。图 6 为 PET/G-OH、PET/PVP/G-OH 以及 PET/SiO_2/FPU 纤维膜的红外光谱。在 3 种膜的红外光谱中, 波数 2 952 cm^{-1} 处左右为甲基中碳氢键 (C—H) 的伸缩振动, 1 612～1 420 cm^{-1} 左右有由 PET

的苯环振动引起的较弱而尖锐的谱带，波数 1715cm^{-1} 处是 PET 羰基 (C═O) 吸收峰[36-37]。PET/G-OH 和 PET/PVP/G-OH 膜的光谱中在 3 430 cm^{-1} 和 3 374 cm^{-1} 处对应于羟基 (OH) 的振动，表明了羟基官能团的存在。PET/PVP/G-OH 膜中 1 540 cm^{-1} 左右是 C—N 特征峰的伸缩振动，在 1 650 cm^{-1} 处可以看到 C═O 的拉伸振动峰，和 PET/G-OH 相比，PET/PVP/G-OH 羟基峰逐渐增强而甲基中 C—H 的伸缩振动逐渐减弱，这得益于 PVP 优异的亲水性能[42]。PET/SiO_2/FPU 中 465 cm^{-1} 处的峰为 Si—O 键的弯曲振动特征峰，657 cm^{-1} 处吸收峰对应着 C—F 摇摆振动峰，1 216 cm^{-1} 处为≡CF_1 伸缩振动吸收峰[38]，证实了氟元素的存在。

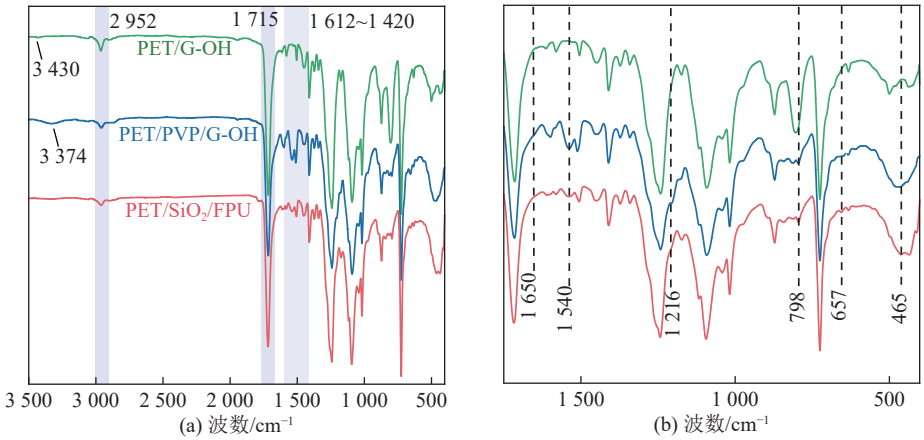


图 6 FT-IR 光谱图及 1 750～400 cm^{-1} 局部图

Fig.6 FT-IR spectral image and local image of 1 750～400 cm^{-1}

2.1.3 孔径分析

微纳米纤维膜的孔径主要受纤维直径和纤维堆积密度的影响。较小的孔径有助于提高惯性冲击和拦截作用来去除较大的污染物颗粒，但孔径减小和复杂的连通性会导致过滤效率和压阻同时增加，无法实现高效低阻的目标，较大的孔径有利于人体呼出的水蒸气通过气体的扩散对流自由地通过曲折的孔道，提高透湿性[26]。

图7 为PET/PVP/G-OH、PET/G-OH、PET/SiO_2/FPU 和多层复合纳米纤维膜的相关孔径分布曲线。PET/G-OH、PET/SiO_2/FPU 膜的孔径分布范围都比较窄，只有 1 个分布峰，说明膜的孔径分布较为均匀，孔径分布最高峰分别位于 2.7 μm 和 1.42 μm，这是因为纤维直径小，孔径分布密集。PET/PVP/G-OH 膜的孔径主要分布于 3.61～5.08 μm，由于纤维直径大，且纤维膜的厚度小不影响纤维的堆积密度，纳米纤维的间距大，孔径分布较宽，最高峰 4.07 μm。多层复合纳米纤维膜孔径分布范围最大，且有 3 个分布峰，分别为 2.15～2.43 μm，2.55～3.84 μm 和 4.16～4.61 μm，其中最高峰位于 2.55～3.84 μm 之间，占比约 66.9%。多分布峰的出现表明多层复合膜具有相对较大的孔径和松散的堆积结构，不同尺寸的纤维多层复合可以通过改变孔径分布由大到小增加比表面积，调节梯度孔道结构。

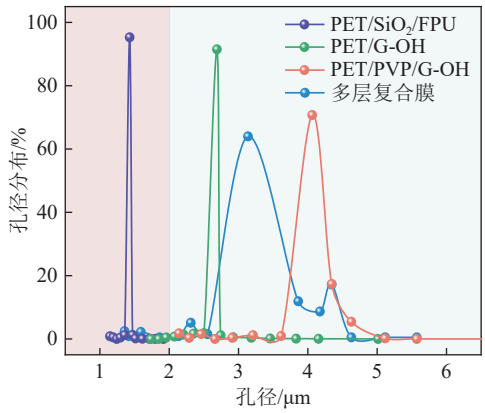


图 7 微纳米纤维滤膜的孔径分布

Fig.7 Pore size distribution of micro-nano fiber filter membranes

2.2 微纳米纤维滤膜的过滤性能分析

2.2.1 PET/G-OH 微纳米纤维滤膜的过滤性能

为了确定 G-OH 的最佳含量，测试 PET/G-OH-0.25、PET/G-OH-0.5、PET/G-OH-2、PET/G-OH-5 纳米纤维膜在 32 L/min 空气流量下对 0.3～10 μm 的 NaCl 气溶胶颗粒的过滤性能，如图 8 所示。

由图 8 可知，纳米纤维膜的过滤效率均随 G-OH 含量的增加先升高后下降，当 G-OH 添加量为 0.5 mg 时，纳米纤维膜的过滤性能具有更好的稳定性，此时过滤效率最高，品质因子为 0.041 Pa^{-1}。研究表明 G-OH 有助于提高表面电位，可以增强静电吸附效应以捕获颗粒物[43]。当添加量过高时，可能由于 G-OH 颗粒在纤维表面团聚影响孔隙结构，导致纤维膜的过滤性能降低。含 G-OH 的纳米纤维无规则堆积形成的

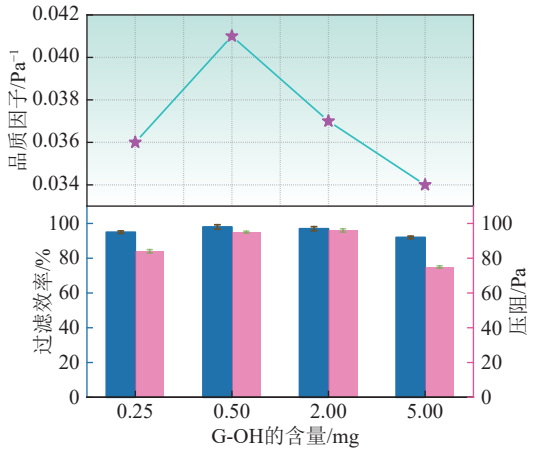


图 8　PET/G-OH 微纳米纤维膜的过滤性能

Fig.8　Filtration performance of PET/G-OH micro-nano fiber membrane

内部孔结构通过拦截、扩散、惯性沉积、静电吸附等作用实现对粉尘颗粒的相互作用，从而影响过滤效率。基于此，选择 PET/G-OH-0.5 作为多层复合纤维膜内层的最佳配比。

2.2.2　多层复合纤维膜的过滤性能

微纳米纤维膜的过滤效率取决于纤维直径、孔径分布以及空气流量[40]。测试 PET/SiO_2/FPU、PET/PVP/G-OH 和多层复合微纳米纤维膜在 15、32、65、85 L/min 流量下对 0.3～10 μm 的 NaCl(非油性) 和 DEHS(油性) 气溶胶颗粒的过滤性能，如图 8 所示。表 2 为 3 种纤维膜的制备时间及厚度情况。空气流量越低时，气溶胶颗粒与纤维在扩散作用下的碰撞越充分，过滤能力越强。随着空气流量增加，流速增大，3 种纤维膜对颗粒物的拦截、扩散作用减弱，纳米纤维膜的过滤效率逐渐降低。并且流速增强时压力差随之增大，压阻随之升高，品质因子也明显呈现降低趋势，综合性能随流量的增加表现得越来越差，即流量越大，口罩的防护性能均随流量增加而变差。

表 2　不同纤维膜厚度测试

Table 2　Testing of different fiber membrane thicknesses

纤维膜名称		添加成分含量/%		纺丝时间/min	纺丝总时间/min	厚度/mm			
						第一次测量	第二次测量	第三次测量	平均值
单层膜	PET/SiO_2/FPU	FPU	2	20	60	0.097	0.096	0.096	0.096 3
			1	20					
			0.5	20					
	PET/PVP/G-OH	PVP	0.05	20	60	0.174	0.174	0.174	0.174 0
			0.09	20					
			0.14	20					
多层复合膜		—			60	0.135	0.130	0.130	0.131 7

PET/SiO_2/FPU、PET/PVP/G-OH 和多层复合膜过滤效率均随空气流量的增加而下降，由图 9a 可知，PET/SiO_2/FPU 纤维膜对 NaCl 气溶胶的过滤效率最高，空气流量从 15 L/min 增加到 85 L/min，过滤效率降幅仅为 1.1%。考虑到其纤维直径小，孔径分布范围最窄，因此纤维网络更加密集，气流流通路径变长，提供了更多的颗粒和纤维之间的接触点，导致捕获气溶胶颗粒的惯性碰撞和拦截效应增强，大部分气溶胶颗粒被截留在膜的表面。但小孔径和复杂的连通性会导致压阻增加，因而 PET/SiO_2/FPU 膜的压阻增幅最高，在 85 L/min 下压阻达到 327 Pa。

纤维直径的增加会使过滤效率和压阻减小，与 PET/SiO_2/FPU 纤维膜相比，PET/PVP/G-OH 膜的大直径和较大的孔径分布范围使其压阻略小，但随着空气流量从 15 L/min 增加到 85 L/min，过滤效率从 99.89% 降为 97.95%，降幅为 1.9%。较大的孔径不易捕获微细颗粒物，因此其品质因子最低，在 85 L/min 下仅为 0.013 Pa^{-1}。与 NaCl 气溶胶相比，3 种微纳米纤维膜对油性 DEHS 气溶胶的过滤性能变化趋势相近 (图 9b)。其中较为明显的区别是 PET/PVP/G-OH 膜在不同空气流量下的过滤效率略微增加，压阻却明显增加，在 85 L/min 下过滤效率为 98.16%，压阻高达 368 Pa。这是因为亲水性纳米纤维不具备疏油特性，对油性颗粒的阻碍性弱，使其极易粘附在纤维上，导致孔隙率减小，压阻升高。亲水性纤维膜对油性颗粒物的过滤性能最差。在纺丝总时间相同的情况下，虽然多层复合膜的过滤效率总体上小于 PET/SiO_2/FPU 纤维膜，但相对应的小压阻使其在 15～85 L/min 气流下具有最高的品质因子。在 15 L/min 下对 NaCl 气溶胶过滤效率 99.99%，压阻仅 21 Pa，品质因子高达 0.439 Pa^{-1}。对 DEHS 气溶胶的品质因子也为 0.341 Pa^{-1}。多层复合膜在 85 L/min 连续过滤十次的效果如图 9c—图 9d

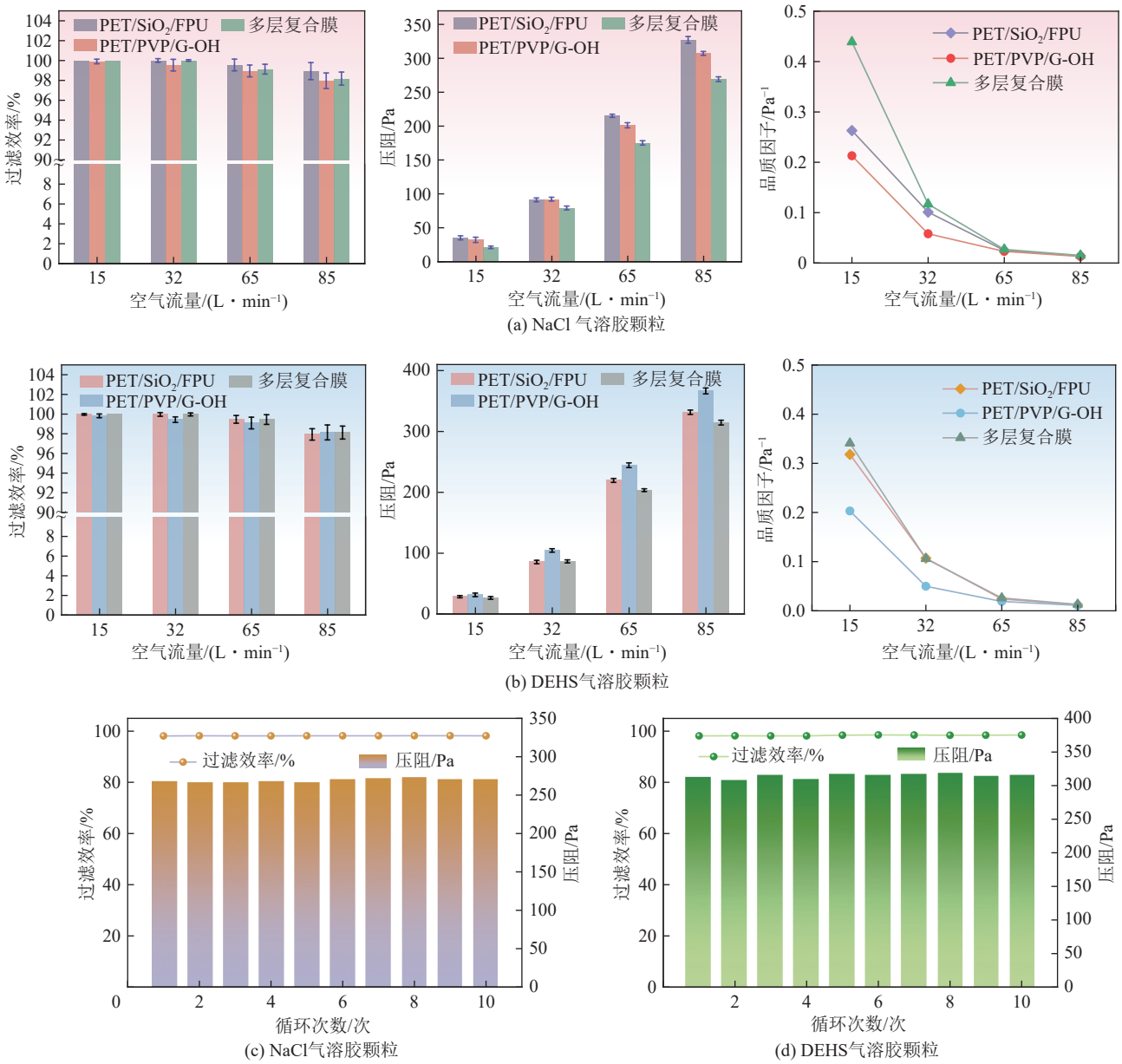


图 9 多层复合膜在不同空气流量及连续过滤条件下的过滤效率和压阻

Fig.9 The filtration efficiency and pressure drop of multi-layer composite membranes under different air flow and continuous filtration conditions

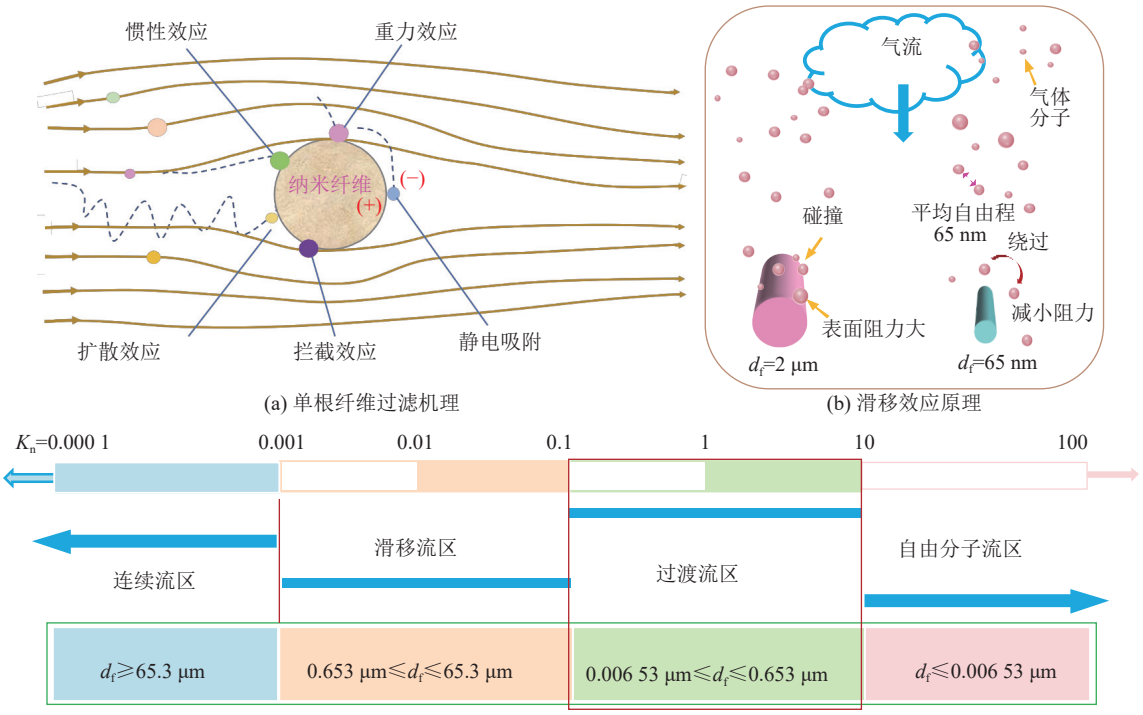
所示，在整个测试过程中复合滤膜对两种气溶胶颗粒的过滤效率基本保持不变，相应的压阻维持在一个稳定的数值，这得益于滤料内部复杂的孔径和稳定的结构。多层复合膜构造的多级直径和孔径分布为滤料的分级过滤提供了可能，进而可以有效缓解亚微米气溶胶过滤中的堵塞问题。

2.2.3 多层复合微纳米纤维膜的过滤机理。

所制备多层复合膜的纤维错综复杂，排列成无数的网格，孔径分布在 2.15～4.61 μm 之间，所使用测试颗粒物的直径范围为 0.3～10 μm。通过分析纤维的过滤机理可知，颗粒物通过纤维层时，较小的颗粒物会被纤维直径直接拦截，且会受到惯性影响脱离流线而与纤维发生碰撞。其中，直径大于 0.5 μm 的颗粒物会因重力而沉积在纤维上，而直径小于 0.5 μm 的颗粒物会因布朗扩散接触并沉积到纤维表面[42]。同时，G-OH 的存在可能使纤维带上电荷，从而增强静电吸附捕尘的效果。因此多层复合微纳米纤维膜的过滤机制主要受拦截、惯性、静电吸附以及布朗运动等的影响。

此外，在标准大气压条件下，通过调控纤维直径的大小，可影响单纤维附近的气体流动状态 4 种气体流动行为所对应的纤维直径和克努森数 K_n 范围[26]，如图 10 所示。由 SEM 和纤维直径分布情况可知，所制备的纳米纤维膜的纤维直径大部分处于过渡流区

所对应的范围内时, 此时的过滤机制与经典过滤机理相符。当纤维直径与空气分子平均自由程相当时, 其周围的空气流动状态处于滑移流区。多层复合膜最外层纤维的最小直径接近 65 nm, 此时空气分子在纤维表面的相对流动速度为 0, 从而产生滑移行为, 该行为可使纤维对气流的拖曳力显著降低, 能够有效降低压阻, 而单纯的 PET/SiO_2/FPU 纤维膜可能由于厚度原因, 产生的滑移效应不足以抵抗密集的纤维空隙, 有研究表明, 纤维间距可改变纤维附近的空气流动状态进而影响滑移效应[26, 41], 并将 3.5 μm 的孔径定义为空气滑移效应的临界孔径, PET/SiO_2/FPU 纤维膜的空气滑移效应已失效。总之, 在纤维直径、孔径、多种复合结构等多因素影响的共同作用下, 多层复合膜在不增加滤膜厚度和质量的同时, 实现理想的堆积密度和孔径, 提供了一种平衡过滤效率和空气阻力的途径, 从而获得更好的质量因子和使用寿命。



(a) 单根纤维过滤机理　(b) 滑移效应原理

(c) 克努森数表征的4种流区

图 10　微纳米纤维膜的过滤机理

Fig.10　Filtration mechanism of micro-nano fiber membrane

2.3　微纳米纤维膜的透湿性能分析

2.3.1　亲−疏水性能

液体在固体材料表面上的接触角, 是衡量液体对材料表面润湿性能的重要参数。接触角越大, 疏水性越强; 接触角越小, 亲水性越强[44]。图 11 为 PET/PVP/G-OH、PET/G-OH、PET/SiO_2/FPU 纤维膜的接触角测试结果, 表明多层复合微纳米纤维膜从内到外呈现出由亲水到疏水的梯度式润湿性。PVP 添加量对 PET/PVP/G-OH 纤维膜亲水性能的影响如图 11a—图 11c 所示。随着 PVP 含量的增加接触角呈递减规律, 当 PET/PVP 比例为 20∶1 时 (图 11c) 瞬时接触角为 54.5°, 在三秒内变为 21°, 且随着时间的延长接触角持续减小直到 0, 表现出亲水性能。PET/PVP 比例为 6∶1 时 (图 11a) 瞬时接触角接近 0, 表现出超亲水性。PET/PVP/G-OH 纤维的亲水表面含有大量的亲水基团, 提高了对水分子的吸收率, 增强了湿汽传导时亲水组分对水分子的拖拽力。PET/G-OH 膜 (图 11d) 的瞬时接触角大于 90°, 但由于少量羟基的存在, 接触角逐渐减小, 3 s 后接触角略小于 90°。PET/SiO_2/FPU 纤维膜的接触角随着 FPU 的含量增加而增大, 在其质量分数为 2% 时 (图 11g) 达到最大值 135.2°, 并在长时间内基本保持不变。接触角的升高, 证实了 FPU 的引入使纤维表面 C-F 基团富集, 纤维膜的表面自由能降低阻断了水分子的渗透, 对纤维表面起到疏水改性的作用。

接触角测试表明, 所制备的复合纤维材料具有从超亲水到疏水的梯度结构, 呈现为内表面超亲水, 外表面疏水的状态。水汽接触到内表面上时, 会在超亲水表面浸润, 由于接触角较小, 液体会铺展在表面。在接触超疏水表面后会形成小液珠, 水汽从液膜状凝结变为珠状, 使本来超亲水表面上的液膜转变为超疏水表面的液珠并促进其在表面蒸发。

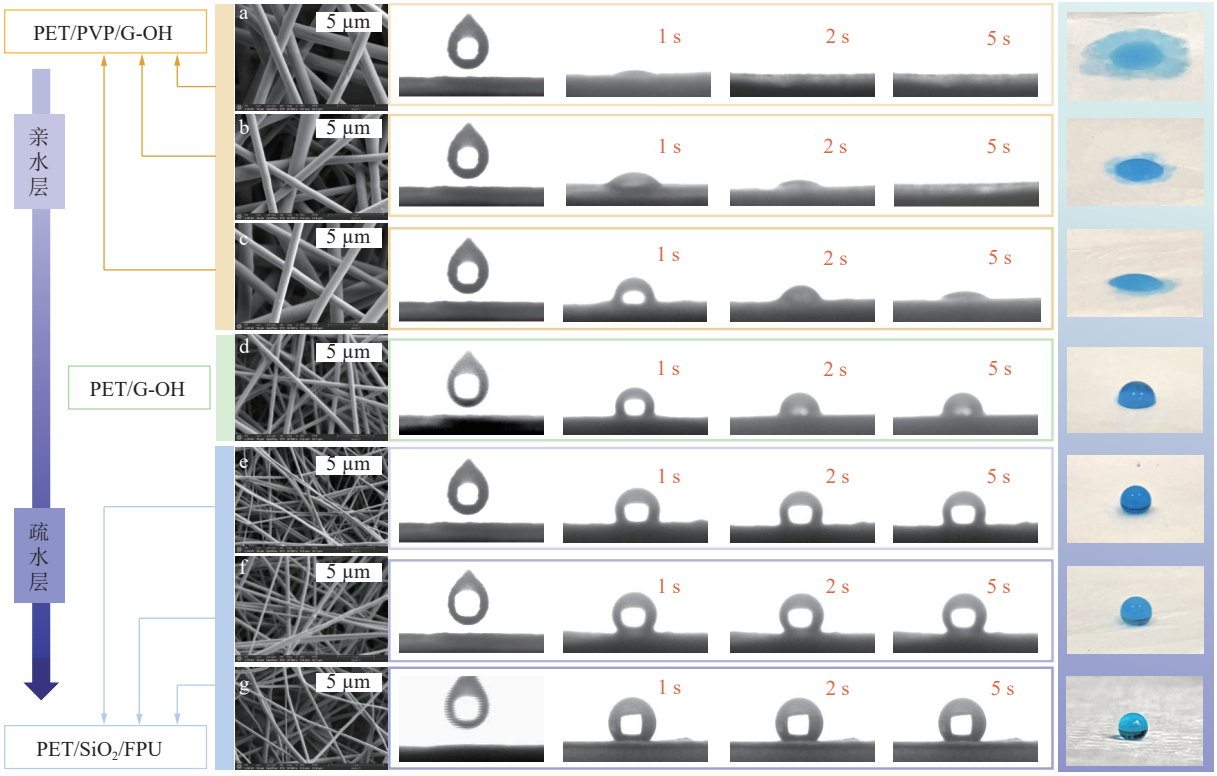


图 11 微纳米纤维膜的接触角变化

Fig.11 Change of contact angle of micro-nano fiber membranes

2.3.2 水蒸气透过量

透湿性是指在材料两侧有一定相对湿度差的条件下透过水蒸气的性能。实质是材料两侧在一定相对湿度差的条件下，水蒸气从高湿区透过纤维膜向低湿区发散的过程[28, 30]。图 12 为不同微纳米纤维膜 3 次测量的水蒸气透过量及平均值，测试结果表明，PET/SiO_2/FPU 纳米纤维膜的水蒸气透过量最低，主要是由于疏水性表面孔径小，水蒸气排出受阻外，纤维层的堆积密度大，孔隙被遮挡，影响了透湿性。PET/PVP/G-OH 膜的水蒸气透过量略高，纤维的强亲水性极易捕捉水汽，并且大直径和大孔径使膜的堆积密度小。此外，在空气相对湿度较高的情况下，纤维吸湿膨胀后使纤维间缝隙减小，扩散透湿的比例减小，

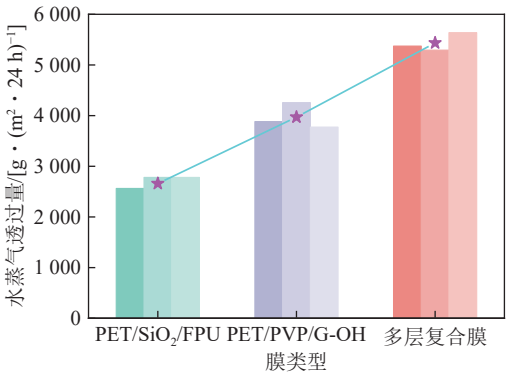


图 12 水蒸气透过量

Fig.12 Water vapor transmission

纤维内的毛细管透湿比例增大，毛细透湿增强，故具有非常好的水蒸气渗透性。从图 12 可以看出，纺丝时间相近情况下，多层复合膜的水蒸气透过量优于亲水膜和疏水膜，平均透湿量为 5 434.503 g/(m^2·24 h)，比单独的亲水膜和疏水膜分别高出 1.37 倍和 2.04 倍。结合孔径分布情况可知，亲水内层到疏水外层孔径逐渐减小，毛细作用下内外层形成附加压力差，能够使纤维内层水分自发地向外层移动，加快了水蒸气透过，实现快速传递湿气。

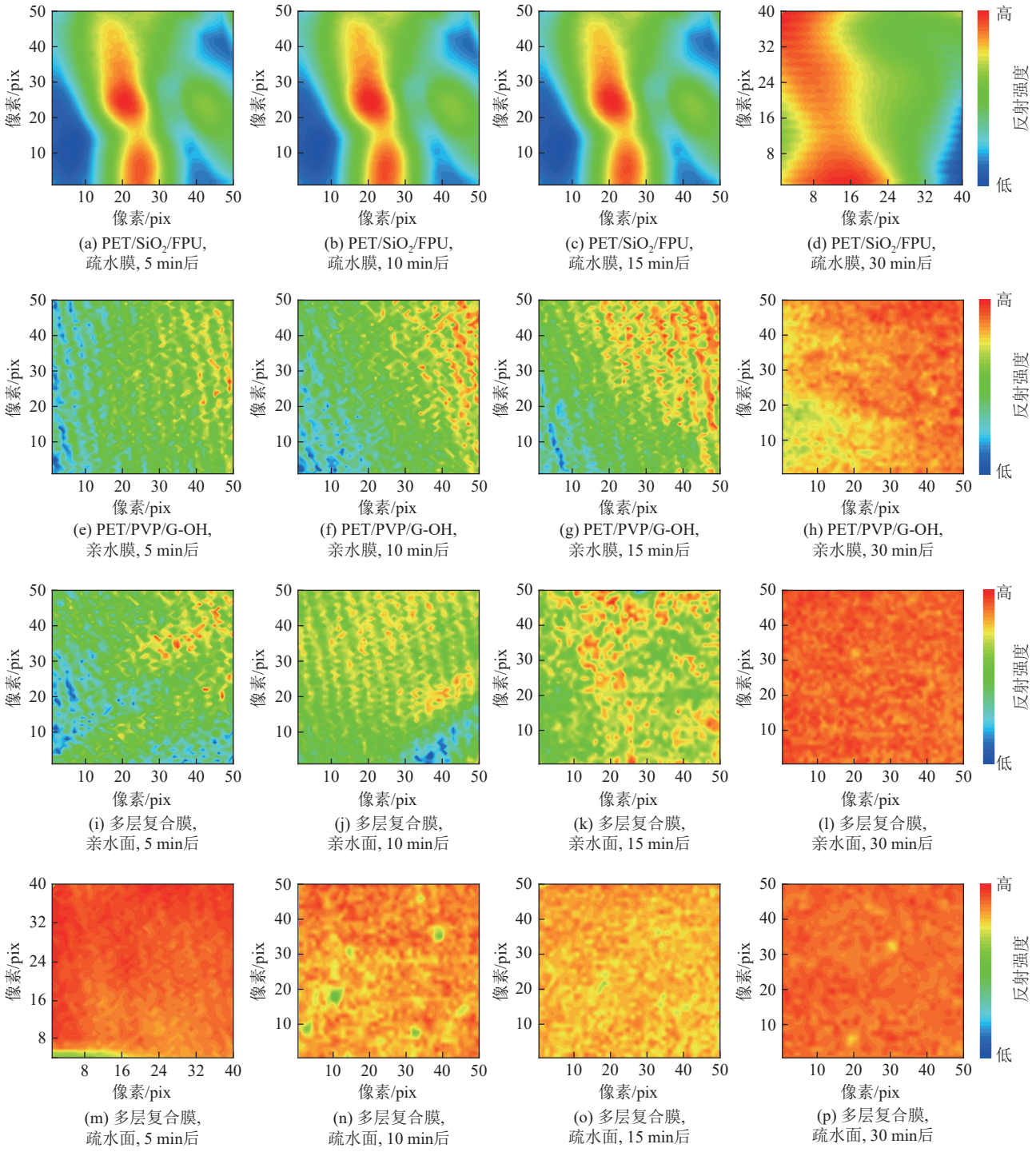
因此，多次复合膜基于差动毛细效应调节纤维膜内外层毛细管孔径形成孔径梯度，从而引导水分自发且具有方向性地移动，使人体呼出水分由内向外排出。由此可知多种直径不同的纤维在交错过程中构成了优异的透湿体系。

2.3.3 纤维膜材料中液态水太赫兹成像分析

利用太赫兹光谱技术探测湿度的变化对多层复合梯度润湿型微纳米纤维滤膜透湿性能的影响，进一步探究复合纤维滤料的透湿机理。由图 13 可知，未加湿处理 (干燥) 的微纳米纤维膜表面成像显示为红色，加湿后纤维膜表面由于水分含量不同呈现出蓝色向红色逐渐过渡的水痕。即水含量高时接近蓝色，水含量低接近红色。亲水膜与疏水膜表面水分子传输方式不同，通过接触角测试可知，液态水倾向于在疏水膜表面维持球状，且不易润湿，纤维导湿性差。加

湿处理后的疏水性 PET/SiO_2/FPU 膜表面水分布有明显的界限，说明在加湿过程中，水分附着在膜表面并不断累积形成大小不一的小水珠 (蓝色)，在 15 min 内，PET/SiO_2/FPU 膜表面含水量几乎无变化，30 min 后干燥区域 (红色) 面积明显变大。亲水性纤维具有很好的润湿性，可以产生更好的毛细作用，有助于水的传输，可以轻易在膜表面铺展开。加湿处理后的 PET/PVP/G-OH 膜表面水分布界限模糊，且具有方向传递性，说明在加湿过程中水接触到亲水纤维上并不断向干燥区域传输。与 PET/SiO_2/FPU 疏水膜相比，PET/PVP/G-OH 膜表面水分变化明显，含水区域 (蓝色) 随着时间的延长不断减小，30 min 后完全消失，红色几乎占据整个测试范围。

多层复合微纳米纤维滤膜兼具 2 种膜的特征，使用加湿器处理亲水一侧，可以发现亲水侧水分的太赫兹成像结果随时间的变化与亲水膜相近，30 min 后干



(a) PET/SiO_2/FPU, 疏水膜, 5 min后
(b) PET/SiO_2/FPU, 疏水膜, 10 min后
(c) PET/SiO_2/FPU, 疏水膜, 15 min后
(d) PET/SiO_2/FPU, 疏水膜, 30 min后
(e) PET/PVP/G-OH, 亲水膜, 5 min后
(f) PET/PVP/G-OH, 亲水膜, 10 min后
(g) PET/PVP/G-OH, 亲水膜, 15 min后
(h) PET/PVP/G-OH, 亲水膜, 30 min后
(i) 多层复合膜, 亲水面, 5 min后
(j) 多层复合膜, 亲水面, 10 min后
(k) 多层复合膜, 亲水面, 15 min后
(l) 多层复合膜, 亲水面, 30 min后
(m) 多层复合膜, 疏水面, 5 min后
(n) 多层复合膜, 疏水面, 10 min后
(o) 多层复合膜, 疏水面, 15 min后
(p) 多层复合膜, 疏水面, 30 min后

图 13　不同微纳米纤维滤膜表面液态水太赫兹成像分析

Fig.13　Terahertz imaging analysis of liquid water on the surface of different micro-nano fiber membranes

燥区域 (红色) 明显更大，水分干燥更快。同时，水分在亲水表面逐渐向内扩散，在接触疏水层后形成小液珠，使疏水侧表面探测到水信号，并且在 5～10 min 内水信号增强，疏水侧表面水分逐渐增多，液珠分布更均匀、直径更小。10～30 min 内水分逐渐减少，信号减弱，疏水表面逐渐干燥。这一现象与直接用加湿器处理的 PET/SiO_2/FPU 膜有明显区别。多层复合膜亲水侧水分干燥更快也是因为疏水侧分担了水分蒸发，使得复合膜干燥更快。

2.3.4 纤维膜材料中液态水动态传递情况

为了深入表征水分在纤维层的透湿情况，进一步分析透湿机理，使用液态水分管理测试仪对纤维膜表面含水量变化情况进行测试。图 14 为 PET/SiO_2/FPU 疏水膜 (图 14a)、PET/PVP/G-OH 亲水膜 (图 14b) 和多层复合膜 (图 14c) 上下表面含水量随时间变化情况。疏水材料的低表面能性使液态水持续累积在浸水面，在 50 s 左右达到最大含水量并保持稳定，渗水面未检测到水分含量。亲水膜由于亲水基团的存在，水分在浸水面快速吸附并扩散，并在渗水面检测到液态水，含水量变化曲线相似，几乎同时达到最大含水量并保持相对稳定。多层复合膜的液态水从 PET/PVP/G-OH 亲水层 (浸水面) 到 PET/SiO_2/FPU 疏水层 (渗水面) 传递时，亲水层先吸湿，随后传递到疏水层，上下 2 层含水量保持升高。随后，由于梯度导流层以及毛细作用，在 71 s 时，渗水面含水量开始高于浸水面，并同步增长。根据分析可知，复合膜中水分在亲水层中快速扩散，借助氢键和其他分子力吸附水，经过梯度润湿层后传递到疏水侧解吸，且在毛细作用下，内外层形成附加压力差，使纤维内层水分自发地向外层移动，最终实现水分传输。因此，水分可以从亲水层向疏水层传递，应用到个体防护滤料中，疏水外层可以避免高湿环境的水分向内渗透，梯度导湿性使得滤料避免人体呼出的水分在亲水内层积聚并顺利传输到外层，为新型个体防护滤料的制备以及在安全防护领域的应用提供可能。

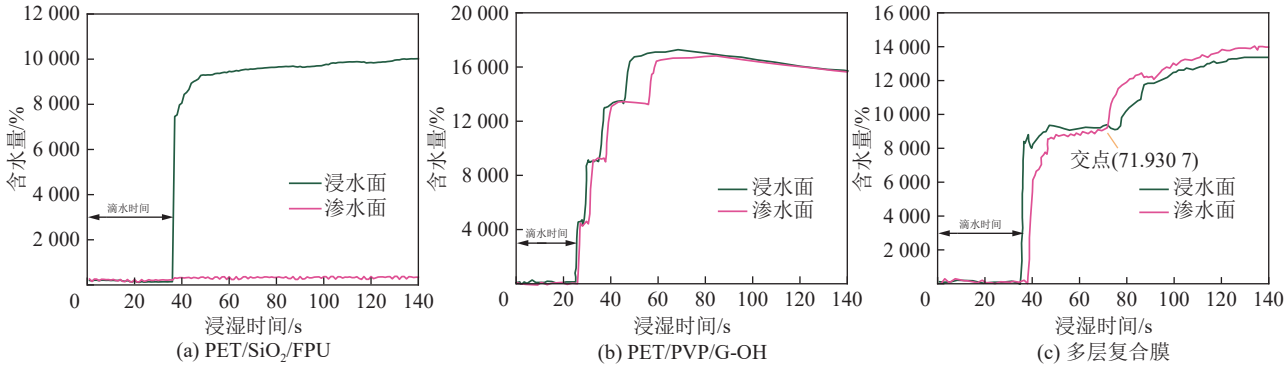


图 14 不同微纳米纤维滤膜表面液态水动态传递情况

Fig.14 Dynamic transfer of liquid water on the surface of different micro-nano fiber membranes

2.3.5 多层复合微纳米纤维滤膜透湿机理分析

通过亲−疏水性和孔径分析可知，PET/SiO_2/FPU 膜具有较高的水接触角，这一性能可以使其依靠内部孔隙对液态水和水蒸气进行选择性输运。PET/SiO_2/FPU 膜内部的孔径远小于水滴的直径 (100 μm) 且远大于水蒸气的直径 (0.3～0.4 nm) 时，可以在煤矿高湿环境下防止吸气时的水分和含水粉尘进入复合膜，并使呼气产生的水蒸气在气流作用下通过孔径向外部扩散如图 15a，从而实现兼具防水和透湿功能[28,44]。PET/PVP/G-OH 亲水纤维中亲水基团的存在增强了纤维对水分的捕集能力，并在气流作用下使湿气在纤维膜中快速扩散，借助氢键和其他分子力，在高湿度一侧吸附水分子，后传递到低湿度一侧解吸，从而实现湿气的快速运输[28]，如图 15b 所示。

自然界中，维管植物利用蒸腾作用实现了自驱动逆重力单向导液及超快蒸发散热，尤其对于一些在高温环境中生存的植物[44]。多层复合膜中，PET/PVP/G-OH 纤维直径较粗，孔径较大，可以形成利于水分传导的毛细管通道，PET/SiO_2/FPU 的单纤维较细，由于单纤维根数较大，纤维间的孔径较小，因此可以具有较大的表面积，利于水分的蒸发扩散。由于纤维细度相差较大，在厚度方向形成孔径梯度 (图 15c)，增强毛细效应，从而增强滤料的导湿性能，确保水分在内外层差动毛细效应下从内层 (大孔) 转移到外层 (小孔)。在多层复合膜的透湿机理中，水分子先吸附到 PET/PVP/G-OH 纤维表面，在纤维内部扩散并与纤维内大分子亲水基团结合。由于多层复合膜表面是梯度润湿表面并且亲水内层到疏水外层孔径逐渐减小，在毛细作用下内外层形成附加压力差，使纤维内层水分自发地向外层移动。水分在亲水表面逐渐向内扩

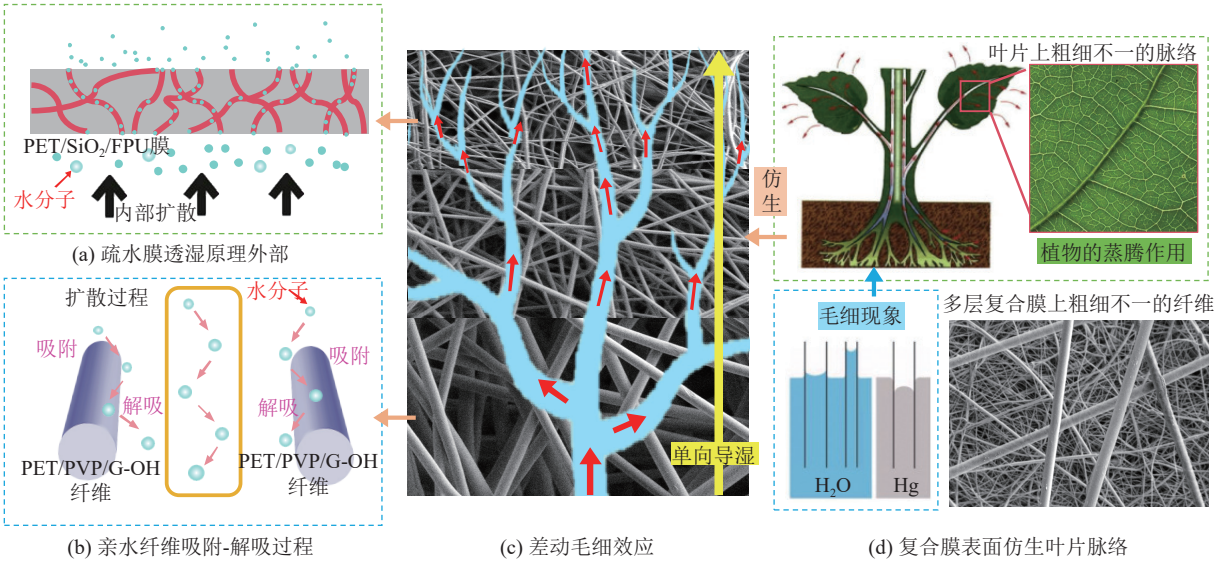


图 15　多层复合微纳米纤维滤膜透湿机理分析

Fig.15　Moisture permeability mechanism analysis of multilayer composite micro-nano fiber filter membrane

散，在接触疏水层后形成小液珠，即本来超亲水表面上的液膜转变为超疏水表面的小液珠，表面出现大量的液珠并蒸发，这一理论与多层复合微纳米纤维滤膜的太赫兹成像结果一致。由此可知，直径不同的纤维在交错过程中形成了优异的透湿体系，有助于人体呼出水分由内向外排出，以实现在有效捕获粉尘颗粒的同时快速传递湿气。

3　结　　论

1) 笔者以 PET 为基材，创新性地将超亲水 PET/PVP/G-OH 微纳米纤维膜与疏水性 PET/SiO_2/FPU 微纳米纤维膜相结合，引入润湿性介于疏水和超亲水之间的多级导流层，构筑多级润湿梯度。SEM 及纤维直径分布表明多层复合膜内外层纤维直径差距大，最外层纤维的最小直径接近 65 nm，孔径分布于 2.15～4.61 μm 之间，可以在不增加滤膜厚度和质量的同时，实现理想的堆积密度和孔径分布。

2) 多层复合膜在 15 L/min 下对 NaCl 气溶胶过滤效率 99.99%，压阻仅 21Pa，品质因子高达 0.439 Pa^{-1}。对 DEHS 气溶胶的品质因子也为 0.341 Pa^{-1}。多层复合膜构造的多级直径和孔径分布，提供了一种平衡过滤效率和空气阻力的途径为分级过滤提供了可能，有效缓解亚微米气溶胶过滤中的堵塞问题。

3) 多层复合膜具有从超亲水 (0°) 到疏水 (135.2°) 渐变的润湿梯度，水蒸气透过量为 5 434.503 $g/m^2 \cdot 24\ h$。通过太赫兹时域光谱仪探测出多层复合膜膜疏水侧分担了亲水侧的水分蒸发，使其干燥更快。结合液态水动态传递情况表明，多层复合膜基于多级润湿梯度和差动毛细效应实现了对水汽的快速传导，直径不同的纤维在交错过程中形成了优异的透湿体系，有望解决现有空气过滤材料热湿舒适性不足的问题。

参考文献(References):

[1] 许家林，鞠金峰，轩大洋，等. 煤矿全生命周期绿色开采研究展望[J]. 绿色矿山，2023，1(1): 79−90.
XU Jialin, JU Jinfeng, XUAN Dayang, et al. Prospects for green mining research of coal mine life cycle[J]. Journal of Green Mine, 2023, 1(1): 79−90.

[2] 王宜林. 统筹能源安全与绿色转型 加快推动新时代能源高质量发展[J]. 世界石油工业，2023，30 (6): 1−5.
WANG Yilin, Coordinate energy security and green transition Accelerate the high-quality development of energy in the new era[J]. world petroleum industry, 2023, 30 (6): 1−5.

[3] 朱金佗，蒋奇君，何新建，等. 自吸过滤式口罩的消毒净化及重复使用试验研究[J]. 中国安全科学学报，2023，33(3): 212−219.
ZHU Jintuo, JIANG Qijun, HE Xinjian, et al. Experimental study on disinfection and reuse of disposable masks[J]. China Safety Science Journal, 2023, 33(3): 212−219.

[4] 袁亮. 煤矿粉尘防控与职业安全健康科学构想[J]. 煤炭学报，2020，45(1): 1−7.
YUAN Liang. Scientific conception of coal mine dust control and occupational safety[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 1−7.

[5] LU Y Z, AKHTAR S, SASMITO A P, et al. Prediction of air flow, methane, and coal dust dispersion in a room and pillar mining face[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2017, 27(4): 657−662.

[6] DING J F, ZHOU G, LIU D, et al. Synthesis and performance of a novel high-efficiency coal dust suppressant based on self-healing gel[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(13): 7992−8000.

[7] 武强，刘宏磊，曾一凡，等. 我国绿色矿山建设现状与存在问题及对策建议[J]. 绿色矿山，2023，1(1): 25−32.

WU Qiang, LIU Honglei, ZENG Yifan, et al. Situation, challenges, and proposed strategies for green mine construction in China[J]. Journal of Green Mine, 2023, 1(1): 25−32.

[8] 程卫民, 周刚, 陈连军, 等. 我国煤矿粉尘防治理论与技术 20 年研究进展及展望[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(2): 1−20.
CHENG Weimin, ZHOU Gang, CHEN Lianjun, et al. Research progress and prospect of dust control theory and technology in China's coal mines in the past 20 years[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(2): 1−20.

[9] 朱金佗, 王亮, 何新建, 等. N95 级个体防尘呼吸器仿真试验研究[J]. 中国安全科学学报, 2020, 30(12): 165−172.
ZHU Jintuo, WANG Liang, HE Xinjian, et al. Analogue simulation and experimental study on N95 individual dust prevention respirator[J]. China Safety Science Journal, 2020, 30(12): 165−172.

[10] 谢和平, 任世华, 谢亚辰, 等. 碳中和目标下煤炭行业发展机遇[J]. 煤炭学报, 2021, 46(7): 2197−2211.
XIE Heping, REN Shihua, XIE Yachen, et al. Development opportunities of the coal industry towards the goal of carbon neutrality[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(7): 2197−2211.

[11] 王建国, 闫涛, 王康, 等. 不同影响因素下的矿工粉尘防治行为[J]. 西安科技大学学报, 2021, 41(1): 62−69.
WANG Jianguo, YAN Tao, WANG Kang, et al. Miners' dust control behaviors under different influencing factors[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2021, 41(1): 62−69.

[12] 张如雪. 深部高温−高湿−高尘环境强负荷作业状态下呼吸器捕尘实验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
ZHANG Ruxue. Dust Capturing Experimental Study of Respirators in Deep High Temperature-High Humidity-High Dust Environment under High Workload[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2022.

[13] TCHARKHTCHI A, ABBASNEZHAD N, ZARBINI SEYDANI M, et al. An overview of filtration efficiency through the masks: Mechanisms of the aerosols penetration[J]. Bioactive Materials, 2021, 6(1): 106−122.

[14] LIU R L, JI D X, ZHOU G, et al. Electrospun nanofibers for personal protection in mines[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 126558.

[15] 夏婵. 个体防护用口罩的过滤材料净化 $PM_{2.5}$ 特性的试验研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.
XIA Chan. Experimental Study on the Performance of Individual-Protection Mask Filter Materials for $PM_{2.5}$ Purification. Shanghai: Donghua University, 2014.

[16] 杜建华, 边素素, 林立深, 等. 煤中可溶性有机质变化对其表面疏水特性的影响研究[J]. 山东科技大学学报 (自然科学版), 2022, 41(6): 50−60.
DU Jianhua, BIAN Susu, LIN Lishen, et al. Influence of changes in soluble organic matter in coal on its surface hydrophobicity[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2022, 41(6): 50−60.

[17] MAHDAVI A, HAGHIGHAT F, BAHLOUL A, et al. Particle loading time and humidity effects on the efficiency of an N95 filtering facepiece respirator model under constant and inhalation cyclic flows[J]. The Annals of Occupational Hygiene, 2015, 59(5): 629−640.

[18] HIRSCH E, PANTEA E, VASS P, et al. Probiotic bacteria stabilized in orally dissolving nanofibers prepared by high-speed electrospinning[J]. Food and Bioproducts Processing, 2021, 128: 84−94.

[19] CUI J X, WANG Y L, LU T, 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.

[20] SAMBAER W, ZATLOUKAL M, KIMMER D. 3D modeling of filtration process *via* polyurethane nanofiber based nonwoven filters prepared by electrospinning process[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(4): 613−623.

[21] DAI H Z, LIU X, ZHANG C R, et al. Electrospinning Polyacrylonitrile/Graphene Oxide/Polyimide nanofibrous membranes for High-efficiency $PM_{2.5}$ filtration[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 276: 119243.

[22] ČERNOHORSKÝ P, PISARENKO T, PAPEŽ N, et al. Structure tuning and electrical properties of mixed PVDF and nylon nanofibers[J]. Materials, 2021, 14(20): 6096.

[23] CANALLI BORTOLASSI A C, GUERRA V G, AGUIAR M L, et al. Composites based on nanoparticle and pan electrospun nanofiber membranes for air filtration and bacterial removal[J]. Nanomaterials (Basel), 2019, 9(12): E1740.

[24] NAKATA K, HUN KIM S, OHKOSHI Y, et al. Electrospinning of poly (ether sulfone) and evaluation of the filtration efficiency[J]. Sen'i Gakkaishi, 2007, 63(12): 307−312.

[25] LEUNG W W, HUNG C H, YUEN P T. Effect of face velocity, nanofiber packing density and thickness on filtration performance of filters with nanofibers coated on a substrate[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 71(1): 30−37.

[26] 赵兴雷. 空气过滤用高效低阻纳米纤维材料的结构调控及构效关系研究[D]. 上海: 东华大学, 2017: 34-52.
ZHAO Xinglei. Structure control and structure-activity relationship of high efficiency and low resistance nanofiber materials for air filtration. Shanghai: Donghua University, 2017.

[27] MAO N, PENG H, QUAN Z Z, et al. Wettability control in tree structure-based 1D fiber assemblies for moisture wicking functionality[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(47): 44682−44690.

[28] ZHAO X L, LI Y Y, HUA T, et al. Cleanable air filter transferring moisture and effectively capturing $PM_{2.5}$[J]. Small, 2017, 13(11): 1603306.

[29] VARSHNEY R K, KOTHARI V K, DHAMIJA S. A study on thermophysiological comfort properties of fabrics in relation to constituent fibre fineness and cross-sectional shapes[J]. Journal of the Textile Institute, 2010, 101(6): 495−505.

[30] MIAO D Y, HUANG Z, WANG X F, et al. Continuous, spontaneous, and directional water transport in the trilayered fibrous membranes for functional moisture wicking textiles[J]. Small, 2018, 14(32): e1801527

[31] LASSEUGUETTE E, MALPASS-EVANS R, CASALINI S, et al. Optimization of the fabrication of amidoxime modified PIM-1 electrospun fibres for use as breathable and reactive materials[J]. Poly-

mer, 2021, 213: 123205.

[32] WANG X F, HUANG Z, MIAO D Y, et al. Biomimetic fibrous Murray membranes with ultrafast water transport and evaporation for smart moisture-wicking fabrics[J]. ACS Nano, 2019, 13(2): 1060−1070.

[33] SHUAI C J, LIU G F, YANG Y W, et al. A strawberry-like Ag-decorated barium titanate enhances piezoelectric and antibacterial activities of polymer scaffold[J]. Nano Energy, 2020, 74: 104825.

[34] CLARK J H. Textile waste–an opportunity as well as a threat[J]. Green Carbon, 2023, 1(2): 146−149.

[35] DE OLIVEIRA SANTOS R P, RAMOS L A, FROLLINI E. Bio-based electrospun mats composed of aligned and nonaligned fibers from cellulose nanocrystals, castor oil, and recycled PET[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 163: 878−887.

[36] GUO Y H, HE W D, LIU J X. Electrospinning polyethylene terephthalate/SiO_2 nanofiber composite needle felt for enhanced filtration performance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(2): 48282.

[37] GUO Y H, GUO Y C, HE W D, et al. PET/TPU nanofiber composite filters with high interfacial adhesion strength based on one-step co-electrospinning[J]. Powder Technology, 2021, 387: 136−145.

[38] ZHOU G, XU Z, CHEN G S, et al. Hydrophobic/oleophobic nanofibrous filter media with bead-on-string structure for efficient personal protection of dust in mines[J]. Environmental Research, 2023, 226: 115699.

[39] ZHOU G, XU Z, ZHANG Y L, et al. Effect of different antibacterial agents doping in PET-based electrospun nanofibrous membranes on air filtration and antibacterial performance[J]. Environmental Research, 2024, 243: 117877.

[40] 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: 苏州大学, 2017.
WANG Zhe. Structure regulation of herarchical micro/nano-scale fibers and their performance of air filtration[D]. Suzhou: Soochow University, 2017.

[41] MIKHEEV A Y, SHLYAPNIKOV Y M, KANEV I L, et al. Filtering and optical properties of free standing electrospun nanomats from nylon-4, 6[J]. European Polymer Journal, 2016, 75: 317−328.

[42] ZHOU G, LIU Y W, KONG Y, et al. Numerical analysis of dust pollution evolution law caused by ascensional/descensional ventilation in fully mechanized coal mining face based on DPM-DEM model[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107732.

[43] NAVIK R, DING X, TAN H J, et al. Fabrication of copper nanowire and hydroxylated graphene hybrid with high conductivity and excellent stability[J]. Applied Materials Today, 2020, 19: 100619.

[44] 缪东洋. 速干降温单向导液纤维材料的制备及协同热湿调节性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2023.
LIAO Dongyang. Integration of thermal and moisture regulation in directional water transport fibrous materials for personal cooling and drying[D]. Shanghai: Donghua University, 2023.