http://pmse.scu.edu.cn

# 具备卷曲结构的聚偏二氟乙烯/二氧化钛纤维膜的制备与空气过滤性能

克力木•吐鲁干，张 鑫，赵 伟，李 翔，田 鹏
（新疆大学 智能制造现代产业学院，新疆 乌鲁木齐 830046）

**摘要：**文中通过静电纺丝技术制备了不同纳米二氧化钛（$TiO_2$）颗粒掺入量的卷曲结构聚偏二氟乙烯(PVDF)/$TiO_2$纳米纤维膜，探讨了其在空气过滤中的应用性能。通过调整纺丝过程中的相对湿度，成功制得了具有三维卷曲外观的纳米纤维。还探讨了$TiO_2$颗粒加入量对纤维膜微观结构、静电特性及其过滤性能的影响。研究发现，适当增加纳米$TiO_2$的比例能够有效增强纤维膜的静电吸附能力，特别是在过滤直径为0.3 μm的氯化钠气溶胶颗粒方面，显示出了卓越的拦截能力。掺入0.5%的纳米二氧化钛驻极增强剂时，卷曲结构PVDF/$TiO_2$纤维膜的纤维均匀，过滤效率最高达到99.995%，阻力压降为49.83 Pa，品质因子0.096。提升纤维膜克重后，过滤效率提升到国家标准KN100级别，高湿度环境中模拟实际使用8 h后，过滤效率仍能达到99.918%的水平，压阻约为60 Pa，对纤维膜进行长时间（30 d）过滤效率检测，过滤效率完全满足99.5%以上的水平。为设计和制备高效、低阻力的空气过滤材料提供了重要的理论依据和实践指导。

**关键词：**静电纺丝；卷曲结构；复合材料；空气过滤；纳米纤维
**中图分类号：**TQ051.8+93 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）05-0058-10

在过去的几十年里，随着全球工业化进程的加速，空气污染问题变得尤为突出，已经成为影响全球人类健康及环境质量的重大问题[1]。特别是在我国的西北地区，由于独特的自然环境条件，扬尘和沙尘暴天气频发，对空气质量和居民健康造成了严重影响[2]，以2024年2月新疆地区遭遇的强烈沙尘暴为例，这一事件再次凸显了颗粒物污染对人体健康和环境的潜在威胁。颗粒物中含有各种微粒（PM0.3，PM2.5等）和有害物质（细菌、病毒、花粉等），这些颗粒物被人体吸入后，可能会诱发或加剧各种呼吸系统疾病，例如哮喘、支气管炎等[3]。此外，沙尘还可能含有重金属和有机污染物，长期暴露于沙尘环境中可能对人体产生更深远的健康影响[4,5]。

在当前的市场上，熔喷纤维口罩虽然被广泛使用，但它们有效过滤PM0.3（即直径仅为0.3 μm的颗粒物）的能力十分有限。且这些口罩的呼吸阻力相对较高，长时间佩戴时，用户会感到明显的不适，进而影响口罩的佩戴效率和用户的舒适度。面临这一挑战，开发出既高效又具有低呼吸阻力的空气过滤材料成为环境科学和材料科学研究的前沿方向。

在探索高效空气过滤材料的过程中，纳米纤维膜因其独特的微观结构和优异的过滤性能受到广泛关注。越来越多的研究工作集中在静电纺丝空气过滤器的开发上。聚酰亚胺（PI）、聚氨酯（PU）、聚丙烯腈（PAN）、聚酰胺-66（PA-66）、聚砜（PSF）等多种高分子材料已成功静电纺成纳米纤维膜，应用于空气过滤领域。

聚偏氟乙烯（PVDF）纳米纤维，因其良好的化学稳定性、优异的力学性能和独特的电性能而成为理想的空气过滤材料[6]。传统的静电纺丝纳米纤维通

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0073
收稿日期：2025-04-25
基金项目：新疆维吾尔自治区自然科学基金项目（2021D01C101）
通讯联系人：克力木•吐鲁干，主要从事高压静电纺丝工艺和先进材料的研究，E-mail: kream0401@163.com

常为直线型结构,这种结构在实际应用中往往会面临较高的过滤压阻和有限的过滤效率等问题。近期研究发现,通过调控静电纺丝过程中的环境湿度,可以在高湿度环境中一步实现PVDF纳米纤维的卷曲结构[7]。这种卷曲结构的纤维不同于传统直线型纤维,其独特的三维形态能够在微观层面上提供更多的空隙,从而促进空气流动,有效降低过滤过程中的压阻[8]。

近年来,掺杂纳米颗粒以改善静电纺丝纤维膜的性能已成为研究热点。纳米$TiO_2$具有良好的化学稳定性和非毒性及高介电常数[9],对比其他常用驻极材料,$TiO_2$经济性高,且具备抑菌及病毒杀灭特性,成为一种理想的空气滤材的掺杂材料。同时,$TiO_2$纳米粒子可以与聚合物分子之间产生不同的分子间相互左右,形成良好的孔结构,在静电纺丝纤维膜中掺杂$TiO_2$纳米颗粒,可以有效提升纤维的驻极效应[10]。

本文通过静电纺丝技术,成功制备了掺杂不同浓度纳米$TiO_2$颗粒的PVDF卷曲结构纳米纤维膜,并深入研究了掺杂量对纤维膜卷曲形貌、驻极效应及空气过滤性能的影响。研究发现,适量的纳米$TiO_2$掺杂不会影响PVDF纤维的三维卷曲结构,能在保持卷曲结构纳米纤维膜低压阻的同时,显著提升纤维膜的过滤效率,实现较高的品质因子。这一研究将纳米二氧化钛颗粒和卷曲结构PVDF纤维结合,提升了卷曲结构PVDF纤维膜的过滤性能,为设计和制备新型高效、低阻力的空气过滤材料提供了理论依据和实践指导。

## 1　实验部分

### 1.1　试剂与仪器

聚偏氟乙烯(PVDF):$\overline{M}_w$ =5×10$^5$,Arkema;纳米二氧化钛颗粒($TiO_2$):50 nm,纯度99.9%,上海麦克林公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMF):纯度大于99.8%,上海阿拉丁生化科技有限公司;四氢呋喃(THF):纯度大于99%,上海阿拉丁生化科技有限公司。

静电纺丝实验设备:TL-BM300,中国通力微纳科技有限公司。

### 1.2　静电纺丝

首先将适宜量的PVDF粉末与纳米$TiO_2$颗粒分别放入电热恒温烘箱中,在80 ℃干燥1 h备用。用精密电子秤量取一定量经过干燥处理的纳米$TiO_2$颗粒,将其加入到一定量的质量比为1:1的DMF和THF混合溶剂中。然后在磁力搅拌器中搅拌60 min,随后使用超声波设备对其进行分散处理,时长为40 min。随后,量取一定量已干燥的PVDF粉末,加入超声分散好的$TiO_2$/DMF/THF溶液中,保持PVDF的质量分数13%,分别制备出不同$TiO_2$质量分数(0%,0.25%,0.5%,0.75%和1.0%)的聚合物混合溶液。用恒温磁力搅拌器搅拌8 h(室温环境),以制得适用于静电纺丝的前驱体溶液。在静电纺丝过程中,根据Tab.1所示的参数,选用规格为21G的针头(外径0.8 mm,内径0.5 mm),调节聚合物溶液的流量速度至1 mL/ h,设置滚筒收集器的转速为50 r/ min,利用多台小型加湿设备和湿度监测设备控制纺丝过程中的湿度在25~100 RH%,如Fig.1所示。所得PVDF/$TiO_2$纳米纤维膜在45 ℃的烘干箱中干燥2 h,以便进一步使用。

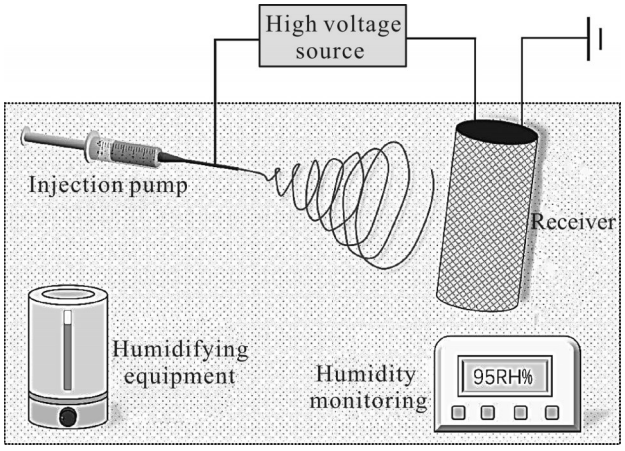



**Fig. 1 Schematic diagram of electrospinning**

### 1.3　测试与表征

**1.3.1**　*微观形貌表征*:利用JSM-7610F Plus型场发射扫描电镜(FESEM)观测纤维膜的表面结构,同时借助ImageJ软件通过线划法对纤维的直径进行精确测定。在FESEM的图像中,选取超过100条纤维进行详细分析,以保证所得数据的精准性。使用Horiba生产的能量色散光谱仪(EDS)对PVDF/$TiO_2$纳米纤维膜的表面检测碳、氟、氧、钛等元素的存在

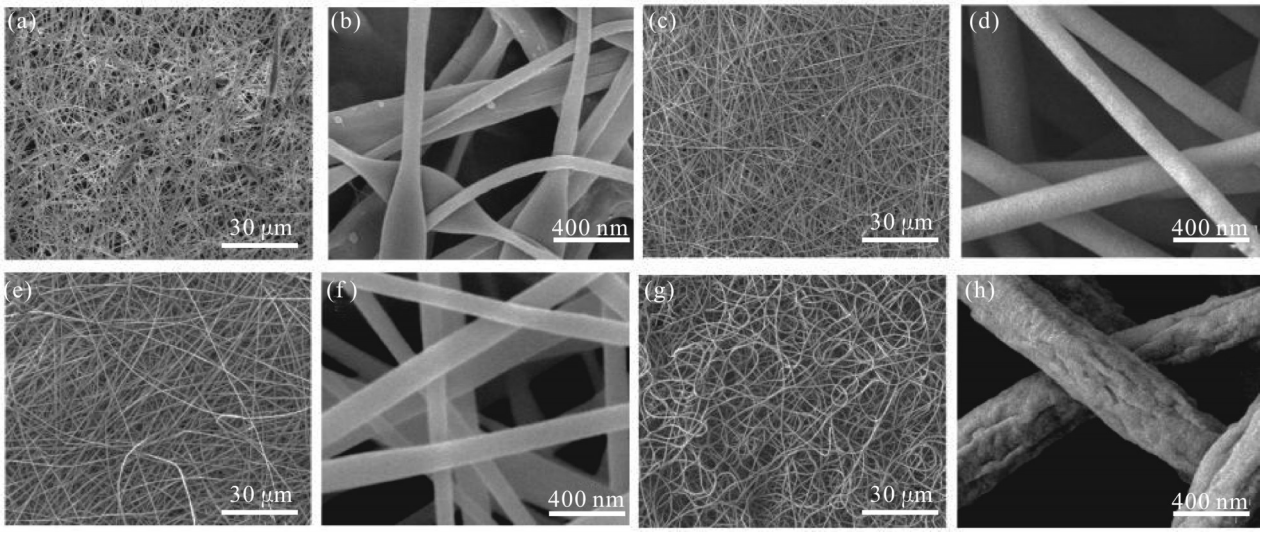



**Fig. 2 FESEM plots of PVDF fibre membranes at different ambient humidity: (a, b) 25 RH%; (c, d) 45 RH%; (e, f) 70 RH%; (g, h) 95 RH%**

**Tab. 1 Precursor solution and spinning parameters**

| *w*(PVDF)/% | *w*($TiO_2$)/% | *m*(DMF):*m*(THF) | Humidity /RH% | Voltage /kV |
|---|---|---|---|---|
| 13 | 0 | 1:1 | 90~100 | 20 |
| 13 | 0.25 | 1:1 | 90~100 | 20 |
| 13 | 0.5 | 1:1 | 90~100 | 20 |
| 13 | 0.75 | 1:1 | 90~100 | 20 |
| 13 | 1.0 | 1:1 | 90~100 | 20 |

及分布情况。

**1.3.2** 化学结构分析：通过Perkinelmer公司制造的TM900H傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR），对PVDF/$TiO_2$纳米复合纤维膜进行检测。波长范围从400 $cm^{-1}$至4000 $cm^{-1}$。

**1.3.3** 驻极效应测试：采用FMX-004型静电测试仪对PVDF/$TiO_2$纳米纤维膜表面的驻极效应进行评估。

**1.3.4** 孔隙率测试：纤维膜的孔隙率（*P*）可以通过式(1)获得

$$P = 1 - \frac{m}{\rho s h} \tag{1}$$

式中：*m*——膜的质量，由高精度电子秤测量；$\rho$——原材料的密度；*s*——样品膜的面积；*h*——基于侧视图的SEM图像获得的膜厚度。

**1.3.5** 过滤性能测试：在本文中，使用DR251XL型光度计测试仪（苏州检卓仪器科技有限公司）测试纤维膜对PM0.3的过滤效率。此分析设备专门设计用于对医疗及日用防护口罩和呼吸器中颗粒物过滤效率的快速、精确及稳定测量。过滤效率测量范围为0~99.999%，精度达到0.001%。压阻测量范围为0~1000 Pa，精度高达0.1 Pa，在本文的测试中设置流速为32 L/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌表征

通常情况下，静电纺丝技术得到的纳米纤维会展现出常规的直线形态。然而在本文中，引入了一种高湿度诱导纤维形成技术，即通过将纺丝过程中的环境湿度调整至20 ~100 RH%，可直接一步法制得具有三维卷曲外观的纳米纤维。

根据Fig.2(a)和Fig.2(b)可知，在25 RH%的低湿度环境中制备的纳米纤维很细，且有部分串珠存在，这是由于纺丝环境湿度过低，使得溶剂挥发速率慢，射流经过相同的飞行时间后聚合物富集相的分子链密度更低，也就是说分子链缠结程度在25%的湿度

下更低。由于部分分子链在剧烈扰动变形下发生断裂,从而不可避免地产生具有串珠结构的纤维,纤维形貌较差。

调节纺丝环境湿度,升高到45 RH%和70 RH%,大多数研究的纺丝环境湿度基于这2种湿度范围内,如Fig.2(c, d, e, f)所示,在45 RH%和70 RH%左右的环境湿度下制备的纳米纤维形貌结构类似,都是无限长圆柱形纳米纤维,且分布均匀,在微观层面,单纤维表面光滑。随着环境湿度继续增大到95 RH%的超高环境湿度时,纤维形貌发生了明显改变,PVDF纳米纤维由无限长的圆柱形变为了三维卷曲纳米纤维,纤维表面显示出不规则的沟壑和粗糙的纹理,这种粗糙将有利于增加纤维的表面积,在应用过程中可以提供更大的吸附表面。

Fig.3展示了卷曲结构PVDF/$TiO_2$纤维的微观形貌,结合Fig.2分析可以发现,相对湿度是影响静电纺丝纤维结构的核心要素。相对湿度是影响静电纺丝结构的关键因素,这得益于水和溶剂之间的良好相互作用。高浓度的水分子将增强射流表面的溶剂相分离,并能调节水分子和溶剂之间的交换速率,从而影响射流的轨迹,并因此影响沉积在接收基材上的纳米纤维的形态。在极高湿度条件下,聚合物射流在拉伸过程中由于表面溶剂的相分离而变成具有低电荷的富聚合物态射流,其受到的电场力相对较弱,形成较弱的电场拉伸作用,而较弱的电场拉伸作用使高分子网络结构产生残余应力,从而促使高度缠结的分子链发生回缩现象,因此高湿环境中纺丝时能观察到卷曲形态的纤维,在射流凝固为纤维的过程中,聚合物分子链高度纠缠并回缩,从而在极高湿度环境中形成具有卷曲特征的纤维[11,12]。

Fig.3(b)展示了纯PVDF卷曲纤维的表面微观结构,观察到其表面呈现明显的不平整性。对比Fig.2中在普通纺丝湿度(45 RH%和70 RH%)环境中制备的表面比较光滑的纤维,在超高湿度(95 RH%)环境中制备的PVDF纳米纤维的表面显示出不规则的沟壑和粗糙的纹理,这一现象可能是由于在高湿度环境中执行静电纺丝过程中,纺丝溶液内溶剂的蒸发引起的[13]。在纺丝的过程中,溶剂快速蒸发和热能的吸收导致喷射流温度下降,这种温度变化使得水汽在纤维表面凝结成水珠。同时,高湿度条件下,空气中的大量水蒸气也以细小的雾状纳米水珠形态广泛存在。这些在纤维表面和其周围空间形成的细小水珠占据了纤维表面,造成了其凹凸不平的外观[14]。随着膜表面逐渐干燥,这些水滴缓慢地从纤

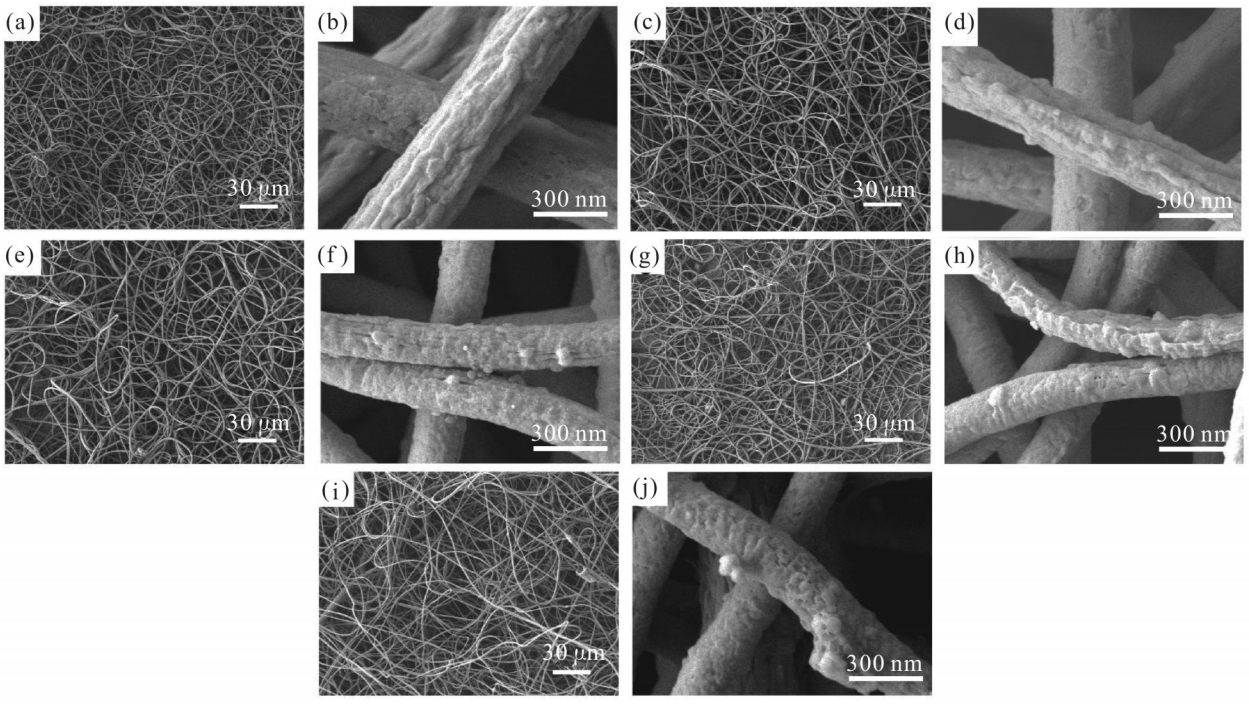



**Fig. 3 Microstructure of curly structured PVDF/$TiO_2$ fibre membranes with different $TiO_2$ mass fractions(95 RH%): (a ,b) 0%; (c, d) 0.25%; (e, f) 0.5%; (g, h) 0.75%; (i, j) 1.0%**

维表面蒸发至空气中，留下了原先由水滴占据的空间，从而形成了不规则的表面纹理（如Fig.4所示）。

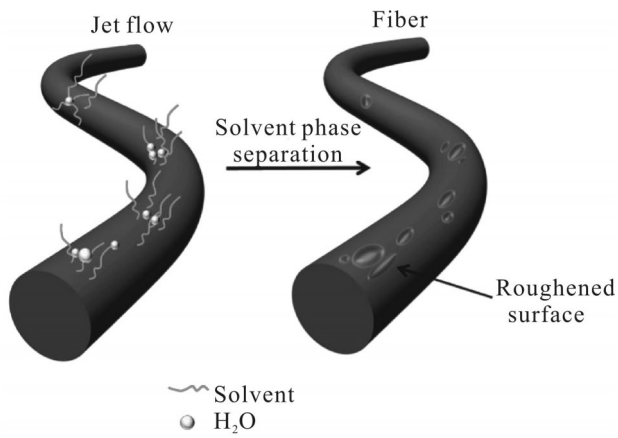



**Fig. 4 Rough surface formation mechanism analysis**

Fig.3(c, d, e, f)分别为添加了0.25%和0.5%纳米二氧化钛颗粒的PVDF/$TiO_2$纳米纤维的显微图像。从图像中可以明显看出，即使引入了这2种浓度的纳米二氧化钛颗粒，PVDF/$TiO_2$纳米纤维保持了其三维卷曲的结构特性，表明在较低浓度下加入纳米二氧化钛颗粒不会对纤维的卷曲形态产生影响。此外，这些纤维表面依旧保持了粗糙性，并且观察到纳米二氧化钛在纤维表面形成的微小凸起，这有利于增加纤维的表面积。

然而，根据Fig.3(g, h)的观察，当纳米二氧化钛颗粒的添加量增至0.75%时，复合纤维的结构开始出现变化，具有三维卷曲形态的纳米纤维数量有所减少，且纤维表面开始出现纳米颗粒的聚集。纳米二氧化钛颗粒的添加量进一步增加至1.0%时，复合纳米纤维的分布变得不均匀，卷曲纳米纤维的数量显著减少，甚至出现了大量直线形态的纳米纤维。这种结构变化可能会对纤维膜的孔洞分布造成影响，进而导致孔隙率下降。此外，纳米颗粒的明显聚集可能会导致纤维表面电荷分布不均匀，在过滤应用中存在颗粒脱落的风险。

Fig.5展示了含0.5%纳米二氧化钛的纤维膜在EDS元素分析下的分布特征。在图中，复合膜内的C（碳）、O（氧）、F（氟）、和Ti（钛）元素分别以红色、黄色、绿色和紫色呈现。C和F的含量占据主导地位，分别为42.6%和54.61%，揭示了纤维膜基础材料

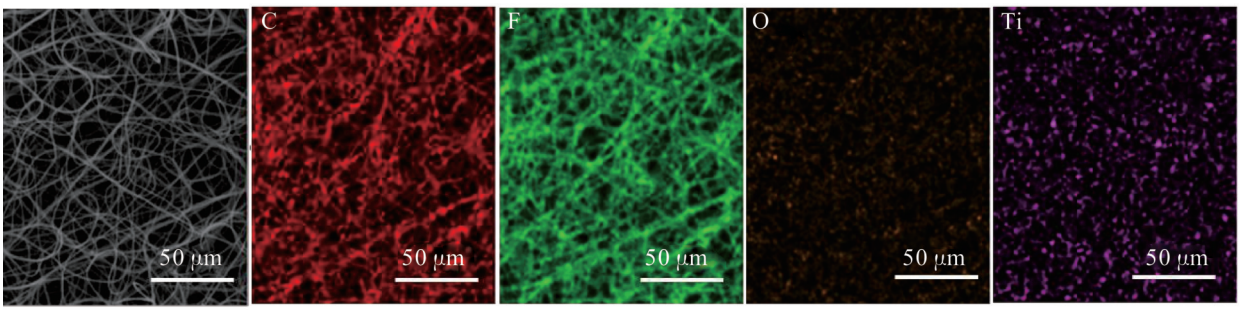



**Fig. 5 SEM image and elemental distribution of PVDF/$TiO_2$ fibers at 0.5 % $TiO_2$**

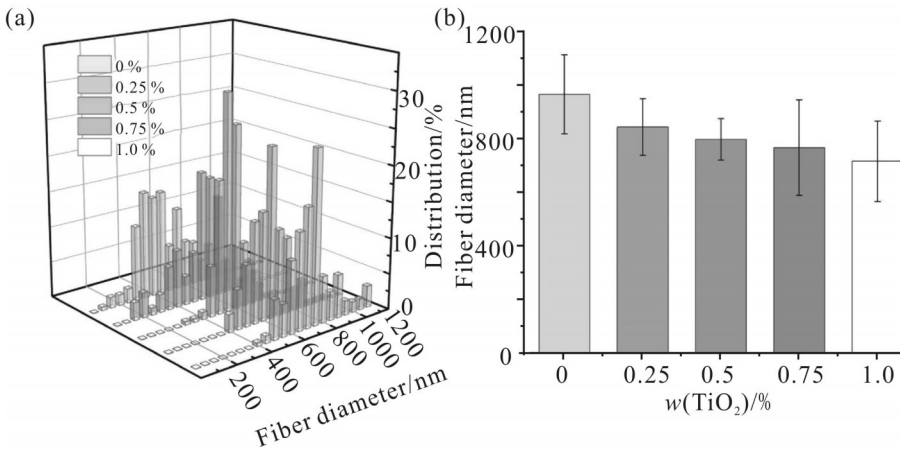



**Fig. 6 Curly structured PVDF/$TiO_2$ fibres: (a) diameter distribution; (b) average diameter**

PVDF主要由这2种元素构成。C和F的高含量也使得纤维的边缘轮廓轻微显现。相比之下,O元素的含量相对较少,为1.87%,而Ti元素的含量最低,仅为0.92%。虽然氧和钛的分布图较难直接反映出纳米纤维的轮廓,但观察到氧和钛在纤维中的分布相当均匀,这表示纳米二氧化钛颗粒有效地融入到了纤维膜的三维卷曲结构中。

Fig.6(a)展示了不同浓度纳米二氧化钛PVDF/$TiO_2$复合纳米纤维的直径分布情况。当纳米$TiO_2$颗粒的添加量达到0.5%时,纤维直径分布相对更为一致,主要集中在630 nm至850 nm的范围内。对于添加量为0.75%和1%的样品,纤维直径分布更加分散。随着纳米二氧化钛颗粒含量的增加,纤维的平均直径呈现下降趋势,这一现象可能与二氧化钛颗粒的加入使纺丝溶液带电量增加,从而提高了纺丝射流的导电性有关。在纺丝过程中,电场力的作用使得射流拉伸更细,导致纤维平均直径减小。

### 2.2　FT-IR分析

在Fig.7展示的FT-IR光谱图中,可以看到PVDF/$TiO_2$纳米纤维含不同纳米$TiO_2$颗粒质量分数的光谱特征。在1401 $cm^{-1}$的位置,观察到与$CH_2$伸缩振动相关的吸收峰[10]。此外,1274 $cm^{-1}$和1177 $cm^{-1}$的吸收峰分别对应于$CF_2$的对称和非对称伸缩振动,标志着PVDF的主要特征,反映了其氟化物组分[15]。1071 $cm^{-1}$处的吸收峰归因于$CF_2$振动,展示了氟基团的弯曲振动。而876 $cm^{-1}$处的峰值与PVDF中CH振动有关,是PVDF特有的吸收峰之一;836 $cm^{-1}$处的吸收峰代表CH键的弯曲振动[16]。

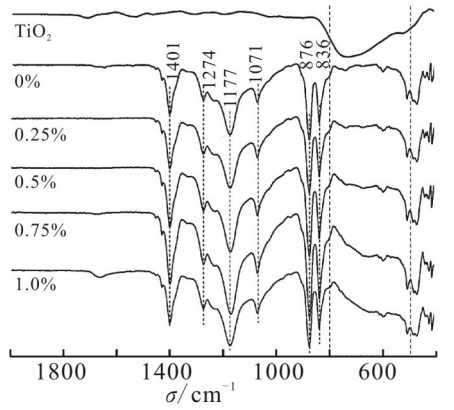



**Fig. 7　FT-IR of curly structured PVDF/$TiO_2$ fibres**

在500 $cm^{-1}$至800 $cm^{-1}$的区域内的宽泛特征峰发生改变,该峰主要由掺入的纳米二氧化钛中O—Ti—O键的伸缩振动引起[17]。随着$TiO_2$纳米颗粒质量分数的增加,该区域内的吸收峰出现显著的位移。峰位移与二氧化钛改性效果中观察到的特征吸收峰相对应,进一步说明掺入的$TiO_2$与PVDF整合在一起形成了PVDF/$TiO_2$复合纤维。

### 2.3　驻极效应

Fig.8(a)呈现了在PVDF/$TiO_2$纳米纤维膜中不同掺入量纳米$TiO_2$颗粒对其初始表面电势的影响。纯PVDF卷曲纤维膜的初始表面电势相对较低,大约为3.5 kV。这反映了在纺丝过程中,PVDF这类极性聚合物内部偶极电荷的优势,从而使得纤维膜呈现出了负电势。这表明PVDF纳米纤维具备一定的驻极性,尽管其强度相对较弱。纳米$TiO_2$掺入量为0.25%时,PVDF/$TiO_2$纳米纤维膜的初始表面电势显著提升,归因于纳米$TiO_2$的添加,结晶区和非结晶区间的

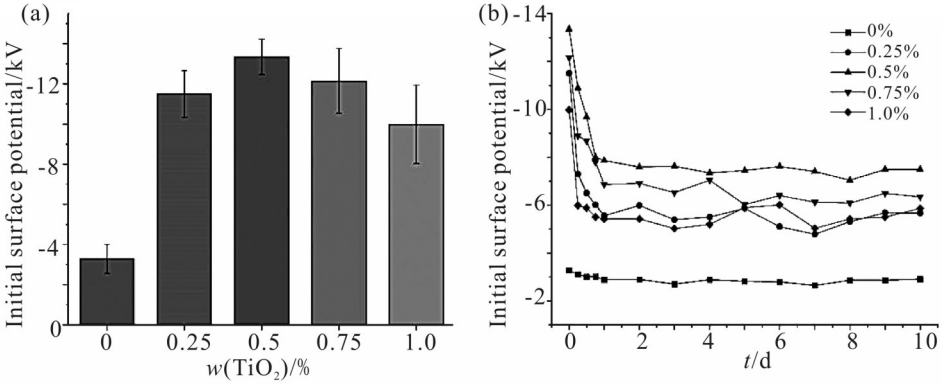



**Fig. 8　Surface potential of PVDF/$TiO_2$ fibre membrane with curly structure: (a) initial surface potential; (b) decay of surface potential**

增加导致膜表面电荷陷阱及深层陷阱的增加，还引入了额外的极性基团。纳米$TiO_2$在PVDF与$TiO_2$界面激发了界面极化效应[18]，形成的电荷势垒有效阻止了电荷的过度积累，进而增强了纤维膜的表面电势。掺入量为0.5%时的卷曲结构PVDF/$TiO_2$纳米纤维膜展现了其初始表面电势的最高值，表明达到了最优的驻极效应。然而，随着$TiO_2$含量的进一步增加，其驻极效应略有减弱，这可能是由于较高的纳米$TiO_2$含量导致其在纤维膜中聚集，形成了电荷流通道，这对于电荷的均匀分布与稳定保存是不利的。即便如此，添加$TiO_2$的纤维膜的性能依然明显优于未添加$TiO_2$的样本。

Fig.8(b)显示了10 d时间内不同掺入量的纳米$TiO_2$对PVDF/$TiO_2$纳米纤维膜表面电势的影响。纯PVDF卷曲结构纳米纤维膜在这段期间表现出了较低的电势衰减率和更好的稳定性。掺入了纳米$TiO_2$的纤维膜在最初一天发生了显著的电势降低，但从第2天开始直到第10天，其表面电势逐渐趋于稳定。特别是掺入量0.5%纳米$TiO_2$的复合纳米纤维膜在保持驻极效应方面展现了最佳的表现，其稳定性和效率明显优于未掺入纳米$TiO_2$的PVDF纳米纤维膜，这一结果强调了纳米$TiO_2$在增强PVDF基纳米纤维膜驻极效应方面的重要作用。

### 2.4 孔隙率

Fig.9为$TiO_2$颗粒掺入对PVDF/$TiO_2$纳米纤维膜孔隙结构的影响。最初，不含$TiO_2$的PVDF纳米纤维膜展示了最高的孔隙度，这是因为未掺入纳米二氧化钛的纤维直径更粗，导致纤维的三维支撑性更强，纤维布局更加松散。$TiO_2$含量为0.25%时，孔隙度略有减少，这可能是因为纳米$TiO_2$颗粒的添加导致纤维细化，尽管这提升了表面积，但更细的纤维可能降低了纤维间的空隙，压缩了孔隙体积。当$TiO_2$的掺入量增加到0.5%时，孔隙度出现了轻微的上升，这可能是因为适量的$TiO_2$改善了纤维的分布，促进了更一致的孔隙结构的生成。此外，纤维表面的静电效应得到了增强和均匀化，这增加了纤维间的相互排斥作用，进一步提高了孔隙度。但是，当$TiO_2$含量继续提升至0.75%和1.0%时，孔隙度再次下降。这可能是由于过多的$TiO_2$颗粒导致纤维间距变小，颗粒聚集增加，纤维直径的分布不均匀。观察电镜图像发现，1.0%掺入量的样本中卷曲结构大量减少，这也导致孔隙空间减少，从而孔隙率降低。

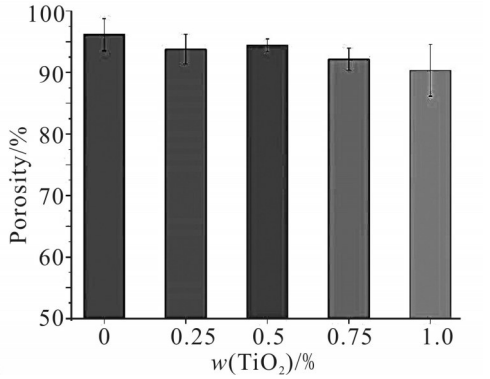



**Fig. 9 Porosity of PVDF/$TiO_2$ fibre membranes with curly structure**

总体来说，掺入适量的纳米$TiO_2$对纤维膜的孔隙率影响不大，与一般湿度制备的密集排列的电纺纤维膜相比（70%左右），掺入纤维膜仍展现出较高孔隙率。

### 2.5 过滤性能

Fig.10(a)呈现的数据展示了不同掺入量的纳米$TiO_2$驻极颗粒对卷曲结构PVDF/$TiO_2$纤维膜过滤效率和压阻的影响。未掺入纳米$TiO_2$的卷曲结构PVDF纤维膜对NaCl气溶胶颗粒（PM0.3）的过滤效率大约为70%，较低的效率与其卷曲结构造成的高孔隙结构有关，这种结构虽然在一定程度上降低了过滤时的阻力，但由于孔径相对较大，导致其对颗粒的物理拦截能力有限，因此过滤效率不高。通过向PVDF纳米纤维膜中掺入驻极增强剂纳米$TiO_2$，卷曲结构PVDF/$TiO_2$纤维膜的过滤效能显著增强。这种增强效应主要是因为加入纳米$TiO_2$后，纤维的驻极效应得到了提升，从而增强了纤维膜进行过滤作用时的静电捕获能力。

卷曲结构PVDF/$TiO_2$纤维膜通过物理拦截、布朗运动、重力作用、惯性碰撞及静电吸附等多种机制[19]，有效截留和吸附颗粒，大幅提高了过滤效率。随着纳米$TiO_2$的含量从0增加至0.5%，纤维膜的品质因子表现出上升趋势，其中含0.5%纳米$TiO_2$的样品质量因子达到约0.096。然而，随着纳米$TiO_2$的更多掺入，过滤效率开始呈现下降的趋势，这一现象可能与纳米$TiO_2$颗粒的过度聚集导致纤维膜静电吸附能力减弱有关。尤其是当纳米$TiO_2$的掺入量上升至1%时，纤维形态的显著改变以及纤维膜均匀性的降

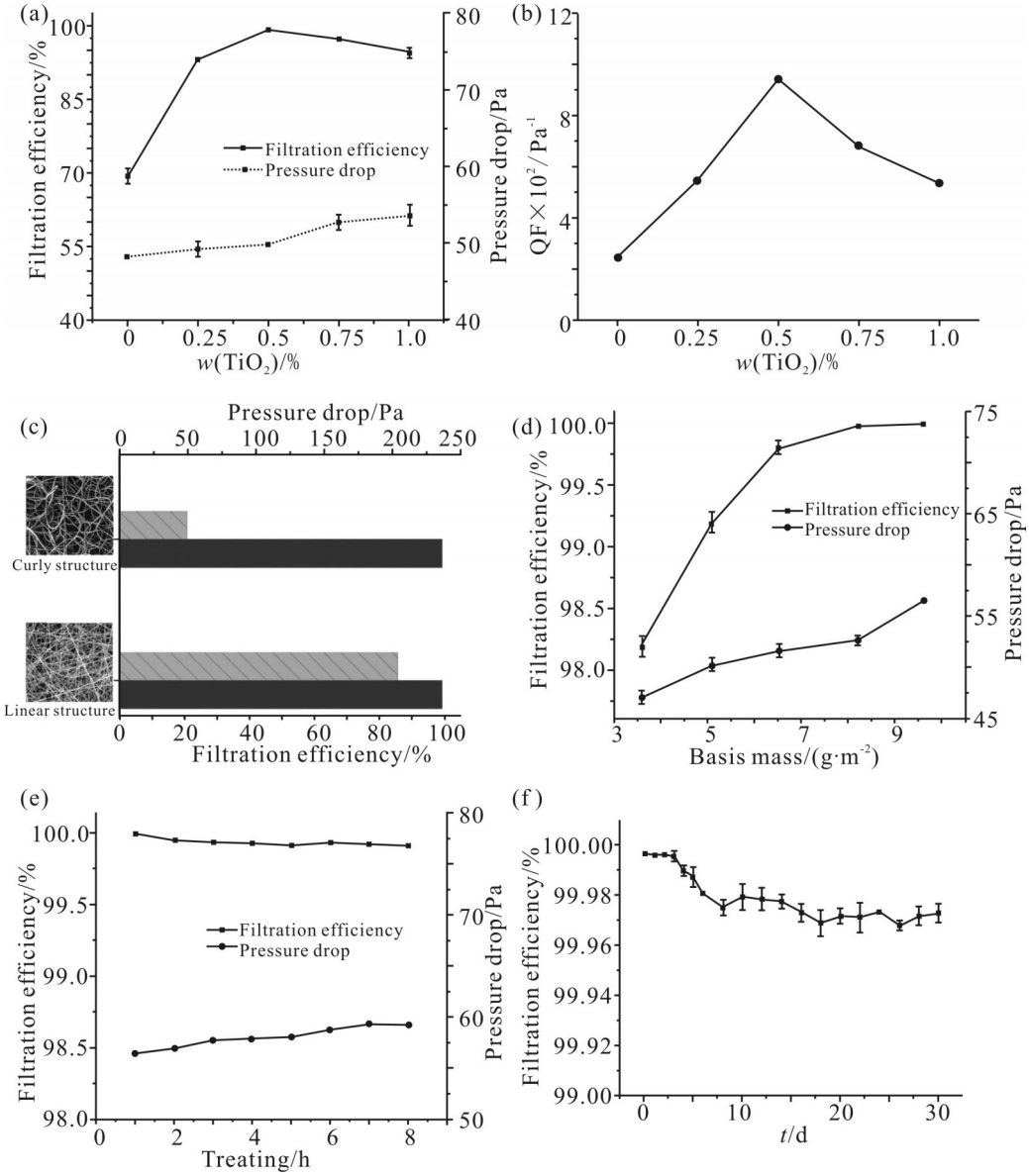



**Fig. 10 Filtration performance of PVDF/TiO2 fibre membranes with curly structure: (a) filtration efficiency and pressure drop; (b) quality factor; (c) comparison of filtration performance between linear and curly type; (d) filtration performance with different grammage weights; (e) filtration performance with simulated mask wear; (f) change in filtration efficiency over 30 d**

低,对过滤效能造成了进一步的负面影响。

Fig.10(c)为纳米$TiO_2$添加量同为0.5%的直线型PVDF/$TiO_2$纳米纤维膜和卷曲结构PVDF/$TiO_2$纤维膜的过滤效率和阻力压,发现卷曲结构的纳米纤维膜在过滤效率上几乎与直线型纳米纤维膜的过滤效率相同,而阻力压降得到明显改善。为探究膜厚度对过滤性能的影响,选择0.5%的卷曲结构PVDF/$TiO_2$纤维膜改变纺丝时间,得到不同克数的纤维膜,如Fig.10(d)所示,纤维膜克数分别为6.55 g/m²,8.23 g/m²及9.62 g/m²的样品过滤效率分别为99.800%,99.978%和99.996%,压降分别为49.83 Pa,52.57 Pa和55.84 Pa。其中8.23 g/m²和9.62 g/m²的样品超过国标(GB2626-2019)KN100级别(≥99.97%)。

为探究其作为个体防护使用时的效果,将9.62 g/m²的纤维膜样品放入90 RH%左右的高湿度环境中一段时间,模拟实际使用时的水汽,如Fig.10(e)所示,测试结果发现,该纤维膜在8 h内的过滤效率下降不明显,过滤效率仍能达到99.918%的水平,而压阻仅上升至60 Pa左右。

此外,为探究卷曲结构PVDF/$TiO_2$纤维膜的过滤

稳定性，继续选择纤维膜克数为9.62 g/m$^2$的纤维膜进行30 d过滤效率衰减检测，如Fig.10(f)所示，在前3天内过滤效率衰减不明显，随着时间的推移，过滤效率略有下降且趋于稳定，下降后过滤效率也大于99.5%，超过国家标准KN95级别（≥95.0%），符合欧洲标准H12级别（＞99.5%）的过滤效率要求。

## 3 结论

本文通过静电纺丝技术制备了PVDF/$TiO_2$卷曲结构纳米纤维膜，并研究了纳米$TiO_2$掺入对其空气过滤性能的影响。实验结果表明，通过在PVDF纳米纤维膜中掺入纳米$TiO_2$，可以有效提升纤维膜的驻极效应和过滤效率。适量的纳米$TiO_2$掺入有助于优化纤维膜的孔隙率，增强纤维膜的静电吸附能力，从而提高过滤效率。然而，纳米$TiO_2$含量过高时，会因颗粒聚集而降低纤维膜的静电吸附能力和过滤效率。当$TiO_2$驻极颗粒的掺入量达到0.5%，制得的卷曲结构纤维分布均匀，过滤效率最高可达99.995%，同时保持了较低的阻力压降。增加克重后过滤效率可达到国家标准KN100级别，该纤维膜在30 d内的过滤效率随时间衰减，下降后过滤效率也大于99.5%，超过国标KN95级别）。选取最高效率的纤维膜进行模拟佩戴口罩处理后，8 h内过滤效率仍能达到99.918%，压阻60 Pa左右。本文为设计和制备高效、低阻力的空气过滤材料提供了新思路，并为进一步探索静电纺丝技术在高性能过滤材料制备领域的应用提供了一定的基础。

**参考文献：**


[1] Zhao W, Tulugan K, Zhang X, *et al*. Electrospun 3D curly electret nanofiber air filters for particulate pollutants[J]. Sustainability, 2024, 16: 2808.

[2] 杨振. 气象因素对新疆南部一县一市肺结核发病的影响[D]. 乌鲁木齐: 新疆医科大学, 2023.
Yang Z. Effect of meteorological factors on the incidence of pulmonary tuberculosis in a county and city located in southern Xinjiang[D]. Urumchi: Xinjiang Medical University, 2023.

[3] Apte J S, Marshall J D, Cohen A J, *et al*. Addressing global mortality from ambient PM2.5[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49: 8057-66.

[4] 邓宇杰, 张更宇, 肖瑞. 环境工程中大气环境的危害与治理探讨——评《大气污染控制工程实验》[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(4): 122.
Deng Y J, Zhang G Y, Xiao R. Discussion on the harm and treatment of atmospheric environment in environmental engineering—comment on the experiment of air pollution control engineering[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022 (4): 122.

[5] Xin Z, Ziwei R, Yangjie S, *et al*. Recent advances in applications for air pollutants purification and perspectives of electrospun nanofibers[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 378: 134567.

[6] 厉宗洁, 王鑫慧, 王浩, 等. 静电纺树枝状聚偏氟乙烯纳米纤维膜的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(6): 71-77.
Li Z J, Wang X H, Wang H, *et al*. Preparation of electrospun tree-like polyvinylidene fluoride nanofiber membrane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(6): 71-77.

[7] Kim J I, Lee J C, Kim M J, *et al*. The impact of humidity on the generation and morphology of the 3D cotton- like nanofibrous piezoelectric scaffold via an electrospinning method[J]. Materials Letters, 2019, 236: 510-513.

[8] Li Y, Cao L, Yin X, *et al*. Ultrafine, self-crimp, and electret nano-wool for low- resistance and high- efficiency protective filter media against PM0.3[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 578: 565-73.

[9] Kum- Onsa P, Chanlek N, Thongbai P. Largely enhanced dielectric properties of $TiO_2$- nanorods/poly (vinylidene fluoride) nanocomposites driven by enhanced interfacial areas[J]. Nanocomposites, 2021, 7: 123-131.

[10] Gayatri R, Fizal A N S, Yuliwati E, *et al.* Preparation and characterization of PVDF – $TiO_2$ mixed- matrix membrane with PVP and PEG as pore- forming agents for BSA rejection[J]. Nanomaterials, 2023, 13: 1023.

[11] Li Y, Cao L, Yin X, *et al.* Ultrafine, self-crimp, and electret nano-wool for low- resistance and high- efficiency protective filter media against PM0.3[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 578: 565-573.

[12] 李玉瑶. 高孔隙率非织造纤维材料的制备及空气过滤应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2020.
Li Y Y. Preparation of fibrous nonwovens with high porosity and their application in air filtration[D]. Shanghai: Donghua

University, 2020.

[13] 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, 61: 72-82.

[14] 朱磊. 静电纺聚苯乙烯大孔超细纤维的制备、机理及表征[D]. 上海: 东华大学, 2020.
Zhu L. The fabrication, mechanism and characterization of electrospun polystyrene macroporous microfibers[D]. Shanghai: Donghua University, 2020.

[15] Boccaccio T, Bottino A, Capannelli G, *et al*. Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy[J]. Journal of Membrane Science, 2002, 210: 315-29.

[16] Rajendran S, Mahendran O, Kannan R. Lithium ion conduction in plasticized PMMA- PVDF polymer blend electrolytes[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 74: 52-57.

[17] Wang L, Li R, Wang C, *et al*. Surface grafting modification of titanium dioxide by silane coupler KH570 and its influences on the application of blue light curing ink[J]. Dyes and Pigments, 2019, 163: 232-7.

[18] Ko W C, Tseng C K, Wu W J, *et al*. Charge storage and mechanical properties of porous PTFE and composite PTFE/COC electrets[J]. e-Polymers, 2010, 10: 32.

[19] 陈江萍, 郭朝阳, 张琪骏, 等. 静电纺聚酰胺6/聚苯乙烯复合纳米纤维膜制备及其空气过滤性能[J]. 纺织学报, 2024, 45(1): 56-64.
Chen J P, Guo C Y, Zhang Q J, *et al*. Preparation and air filtration performance of electrospun polyamide 6/polystyrene composite membranes[J]. Journal of Textile Research, 2024, 45(1): 56-64.

# Preparation and Air Filtration Performance of Coiled Polyvinylidene Fluoride/$TiO_2$ Fiber Membrane

Kelimu Tulugan, Xin Zhang, Wei Zhao, Xiang Li, Peng Tian
(*College of Intelligent Manufacturing Modern Industry, Xinjiang University, Urumchi 830046, China*)

**ABSTRACT:** In this study, curly- structured polyvinylidene fluoride(PVDF)/$TiO_2$ nanofiber membranes with different doping amounts of titanium dioxide ($TiO_2$) nanoparticles were prepared by electrostatic spinning and their performance in air filtration was investigated. By adjusting the relative humidity during the spinning process, nanofibers with a three- dimensional curled appearance were successfully produced. The effects of $TiO_2$ particle incorporation on the microstructure, electrostatic properties, and filtration effect on airborne particles of the fiber membranes also were explored. It is found that an appropriate increase in the proportion of $TiO_2$ nanoparticles could effectively enhance the electrostatic adsorption capacity of the fiber membrane, especially in filtering the aerosol particles of sodium chloride with a diameter of 0.3 μm, which show excellent interception ability. When doped with 0.5% of nanometer titanium dioxide electret enhancer, the fibers of the curled structure PVDF/$TiO_2$ fiber membrane are uniform, the filtration efficiency reaches up to 99.995%, the resistance pressure drop is 49.83 Pa, and the quality factor is 0.096. After enhancing the grammage of the fiber membrane, the filtration efficiency is enhanced to the national standard KN100 level, and after simulating actual use in a high humidity environment for 8 h, the filtration efficiency can still reach the level of about 99.918%, while the pressure drop is about 60 Pa. The filtration efficiency of the fiber membrane was tested for a long period of time (30 d), and the filtration efficiency fully meets the level of over 99.5%. This study provides an important theoretical basis and practical guidance for the design and preparation of air filtration materials with high efficiency and low resistance.

**Keywords:** electrospinning; curl structure; composite materials; air filtration; nano fiber