



(12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 206597379 U

(45)授权公告日 2017. 10. 31

(21)申请号 201620722627.2

B32B 9/04(2006.01)

(22)申请日 2016.07.08

(ESM)同样的发明创造已同日申请发明专利

(66)本国优先权数据

201510491096.0 2015.08.11 CN

(73)专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园1号

(72)发明人 张莹莹 王春雅 郑泉水

(74)专利代理机构 北京华睿卓成知识产权代理
事务所(普通合伙) 11436

代理人 程淼

(51)Int.Cl.

B01D 39/14(2006.01)

B01D 46/10(2006.01)

A41D 13/11(2006.01)

B32B 9/02(2006.01)

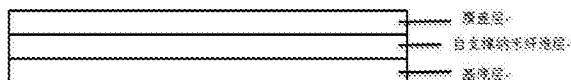
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)实用新型名称

基于蚕丝纳米纤维的空气过滤设备

(57)摘要

本新型提供了一种基于蚕丝纳米纤维的空气过滤设备,包括自支撑蚕丝纳米纤维层,还包括基底层和/或覆盖层,其中,所述自支撑蚕丝纳米纤维层的基重为1.7-50g/m²。在本实用新型特别优选的实施方式中,所述空气过滤设备为口罩,并具有轻薄舒适以及过滤效率高等优点。



1. 一种空气过滤设备,其特征在于,包括自支撑蚕丝纳米纤维层,还包括基底层和/或覆盖层,其中,所述自支撑蚕丝纳米纤维层的基重为 $1.7-50\text{g}/\text{m}^2$ 。
2. 权利要求1所述的空气过滤设备,其特征在于,所述自支撑蚕丝纳米纤维层的基重为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下。
3. 权利要求2所述的空气过滤设备,其特征在于,所述自支撑蚕丝纳米纤维层的基重为 $3.4\text{g}/\text{m}^2$ 以上。
4. 权利要求2所述的空气过滤设备,其特征在于,所述自支撑蚕丝纳米纤维层的基重为 $5.4\text{g}/\text{m}^2$ 以上。
5. 权利要求1所述的空气过滤设备,其特征在于,所述基底层或覆盖层的基重为 $20-60\text{g}/\text{m}^2$ 。
6. 权利要求1所述的空气过滤设备,其特征在于,所述空气过滤设备的质量因子QF为 0.024 以上,其中 $QF = -\ln(1-E) / \Delta p$,E为过滤效率, Δp 为过滤阻力。
7. 权利要求1所述的空气过滤设备,其特征在于,所述自支撑蚕丝纳米纤维层的纤维直径在 $100-800\text{nm}$ 范围内。
8. 权利要求1所述的空气过滤设备,其特征在于,所述空气过滤设备的过滤效率为 78.5% 以上。
9. 权利要求1所述的空气过滤设备,其特征在于,所述空气过滤设备为口罩、空调、民用空气净化器或工业用空气过滤器。

基于蚕丝纳米纤维的空气过滤设备

技术领域

[0001] 本实用新型涉及蚕茧丝及茧丝废料的利用,具体而言,涉及基于蚕丝纳米纤维的空气过滤设备。

背景技术

[0002] 近年来,空气污染尤其是颗粒物空气污染(雾霾)已经成为一个重要问题。雾霾天气中分散的颗粒物大小一般在几纳米到几十微米。其中直径小于2.5微米的颗粒物PM_{2.5}由于不能被人体直接拦截可以进入人体呼吸系统,而比PM_{2.5}更细小的颗粒物,能进入肺泡,甚至穿过细胞膜进入其他器官。长期暴露在高浓度PM_{2.5}或更细小颗粒物环境下将引起呼吸道甚至心脏等疾病发病率增加。根据中国环境空气质量标准GB 3095-2012,24小时平均的PM_{2.5}颗粒物二级浓度限值为75微克/立方米。当环境中PM_{2.5}浓度超过该限值时,人们应当佩戴口罩及其他空气过滤设备以避免颗粒物的危害。市场上应用比较广泛的空气过滤材料为纤维过滤材料,纤维的直径在微米级范围,且纤维多为化学合成聚合物纤维和棉纤维。但是由于其微米级纤维直径,现有的空气过滤材料存在一些缺陷,例如(i) 高效率的同时往往具有很大的空气阻力及厚重的结构;(ii) 对比PM_{2.5}更细小的颗粒物的过滤效率较低;(iii) 缺乏多功能性(如抗菌性等)等。因此,发展具有人类友好、轻薄、透气、高效、多功能的空气过滤材料是新一代空气过滤设备的趋势。

[0003] 相比于传统的微米纤维,纳米纤维具有比表面积大,吸附能力强等特点;另外,纳米纤维由于其纳米尺度,存在“滑移效应”,对气流的阻力较小。现在研究中的用于空气过滤材料的纳米纤维主要包括碳纳米管和一些利用静电纺丝技术制备的化学合成聚合物纳米纤维,但是这些纳米纤维存在着毒性不确定、制备过程对环境造成污染或对人体有害的问题。

[0004] 而蚕丝是一种具有优良特性的天然蛋白质,由丝胶和丝素组成,其中丝素是主要成分,占蚕丝蛋白质重量的70—80%。近些年,对丝素蛋白在膜领域的研究也逐渐增多。如现有技术公开的一种丝蛋白纳米纤维膜,以蚕丝为主要原料,经过一系列工序配置成纺丝液,经静电纺丝制备成丝素蛋白基纳米纤维膜,最后经过醇溶液浸泡获得成品,膜结构稳定可控、生物相容性好,可用作医用生物材料,但是所获得的膜强度低,支撑性能差,不能直接用于空气过滤。如现有技术公开了一种丝蛋白纳米纤维空气防护产品,以蚕丝为原料,通过静电纺丝技术,在纺织面料上沉积丝蛋白纤维膜,对污染的空气具有防护功能,但是丝蛋白纳米纤维层不能自支撑,还需要复合在其他的纺织面料上,使得过滤材料变重,佩戴的舒适性降低。又如现有技术公开了一种纳米过滤膜,通过在丝素蛋白液中加入碳纳米球或者碳纳米管,增加膜的强度。但是碳纳米管毒性不确定,长期使用会导致健康问题。而通常认为,蚕丝纳米纤维的强度较低,难以单独作为过滤材料使用,且单独的纳米纤维材料如果厚度太大,作为空气过滤材料,透气性欠佳。

[0005] 因此,需要实用新型一种基于丝素蛋白的空气过滤设备,其能够自支撑,重量轻,透气性好,佩戴舒适,对污染的空气提供高效的防护。

实用新型内容

[0006] 本实用新型的目的是提供一种空气过滤设备。

[0007] 为了达到上述目的,本实用新型采用的技术方案如下,一种空气过滤设备,包括:任选的基底层,自支撑蚕丝纳米纤维层,以及任选的覆盖层,形成至少两层结构,其中,所述自支撑蚕丝纳米纤维层的基重为 $1.7\text{--}50\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0008] 此处所述的覆盖层是指覆盖在自支撑蚕丝纳米纤维层之上的结构,可以由本领域已知的各种材料制成,例如棉布、纱布、各种合成纤维布料、无机非金属材料或者金属网格、无纺布或塑料,还可以是蚕丝制品。

[0009] 纳米蚕丝纤维纳米级的直径使得其具有较大的比表面积,更高效的对颗粒物的捕获,使得其独立支撑的状态下,或者与其他透气的材料,如纺织面料、纱窗或其他过滤材料结合时,可获得对 $\text{PM}_{2.5}$ 或者更细小颗粒物,例如 $\text{PM}_{0.3}$,很高的过效率,同时具有很低的空气阻力,另外其对颗粒物的过滤效率随着环境相对湿度的增加而增大,而且在高湿度环境下其能够保持结构的完整性,使得其具有在较高湿度环境下应用的优势。并且功能性纳米材料的引入可以向蚕丝纳米纤维空气过滤设备中引入多功能性。

[0010] 作为优选,所述自支撑蚕丝纳米纤维层的基重 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下,使得蚕丝纳米纤维层比较轻薄,佩戴舒适。

[0011] 作为优选,所述自支撑蚕丝纳米纤维层的基重为 $3.4\text{g}/\text{m}^2$ 以上。

[0012] 作为优选,所述自支撑蚕丝纳米纤维层的基重为 $5.4\text{g}/\text{m}^2$ 以上。

[0013] 作为优选,所述基底层和/或覆盖层的基重为 $20\text{--}60\text{g}/\text{m}^2$,纤维直径为微米级。

[0014] 作为优选,所述空气过滤设备的压降小于 120Pa 。

[0015] 作为优选,所述空气过滤设备的压降小于 100Pa 。

[0016] 作为优选,所述空气过滤设备的质量因子 QF 为 0.024 以上,其中

[0017] $\text{QF} = -\ln(1-E) / \Delta p$ (E 为过滤效率, Δp 为过滤阻力)。

[0018] 作为优选,所述空气过滤设备的质量因子 QF 为 0.03 以上。

[0019] 作为优选,所述空气过滤设备的质量因子 QF 为 0.039 以上。

[0020] 作为优选,所述自支撑蚕丝纳米纤维层的纤维直径在 $100\text{--}800\text{nm}$ 范围内。

[0021] 作为优选,所述自支撑蚕丝纳米纤维层的纤维直径在 $120\text{--}780\text{nm}$ 范围内。

[0022] 作为优选,所述基底层以及覆盖层为一体的袋状,自支撑蚕丝纳米纤维层可以替换。

[0023] 作为优选,自支撑蚕丝纳米纤维层通过在线复合的形式结合在所述基底层上。

[0024] 作为优选,所述空气过滤设备的过滤效率为 78.5% 以上,更优选为 98.8% 以上。

[0025] 作为优选,所述自支撑蚕丝纳米纤维层或者基底层或者覆盖层包含功能性物质,例如,所述自支撑蚕丝纳米纤维层或者基底层或者覆盖层包含功能性物质,例如抗菌剂、除甲醛材料、防辐射材料、抗紫外线材料、护肤材料、变色材料、美容材料、染色剂,优选通过浸渍或者微胶囊或功能圆点的形式添加,更优选所述空气过滤设备还经过静电处理。

[0026] 作为优选,所述空气过滤设备为口罩、空调、民用空气净化器或工业用空气过滤器,所述基底层或覆盖层为蚕丝制品。

[0027] 通过实施上述技术方案,本新型提供了一种基于蚕丝纳米纤维的轻薄、透气、高

效、多功能的空气过滤设备。

[0028] 在本新型优选的实施方式中,所述空气过滤设备可以具有以下优点:

[0029] (1) 生物相容性高,人类友好,具有很好透气性、湿度调节性、热稳定性且很强的力学强度和柔顺性的优势;

[0030] (2) 获得的蚕丝纳米纤维层能够自支撑,但是重量小,而且虽然其纤维直径小,其透气性非常好,整体的过滤质量也非常好。

[0031] (3) 蚕丝纳米纤维具有非常大的比表面积,其制备得到的过滤材料具有非常高的过滤效率;

[0032] (4) 通过调节静电纺丝过程中的工作电压、工作距离、纺丝液浓度等参数,可以实现对蚕丝纳米纤维过滤材料直径分布、厚度、孔隙率等参数的调控,从而实现蚕丝纳米纤维材料宏观性能,如过滤效率、压降、容尘量等参数的可控调变。

[0033] 本文所用的术语“蚕丝纳米纤维”是指直径在纳米(nm)尺度的再生丝素蛋白纤维,例如直径可以在10-1500nm范围内,特别是50-1000nm范围内。在本实用新型的一些实施方案中,所述蚕丝纳米纤维的直径在100-800nm范围内。本实用新型的“蚕丝纳米纤维”可以采用天然蚕丝或者蚕丝下脚料作为起始材料而制得,也可以通过本领域已知的其他方式制得,其原材料并不局限于天然蚕丝。

[0034] 本实用新型的“蚕丝纳米纤维”中还可以包含其他成分,例如抗菌剂或染色剂。

[0035] 本文所用的术语“蚕丝纳米纤维层”和“蚕丝纳米纤维膜”可以互换使用,指的是再生丝素蛋白纳米纤维形成的无纺结构纤维层。

[0036] 本文所用的术语“自支撑纳米纤维层”是指无需支撑可以独立存在的蚕丝纳米纤维膜。与需要沉积在基底层上的纳米纤维/基底层复合物相比,自支撑纳米纤维层可以实现独立支撑,力学性能和可加工性更好。

[0037] 本文所用的术语“基重”是指单位面积大小的材料的质量。基重可以用于描述蚕丝纳米纤维膜的厚度。例如,本实用新型蚕丝纳米纤维膜的基重可以小于 $10\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0038] 本文所用的术语“空气过滤设备”应当做广义的理解,包括口罩、空调、民用空气净化器、工业用空气过滤器等。

[0039] 本文所用的术语“口罩”应当做广义的理解,是指用于人佩戴的空气过滤设备。典型的口罩例如棉纱口罩、KN90口罩等。

[0040] 本文所用的术语“功能性物质”是指具有特定功能的物质,例如具有抗菌性的银纳米颗粒。在本实用新型的优选实施方案中,所述功能性物质可以被添加到本实用新型的蚕丝纳米纤维中,以产生额外的功能。

[0041] 本文所用的术语“质量因子”(Qualification Factor, QF) 可以被用来比较不同过滤材料的过滤性能,其综合考虑过滤材料的过滤效率及过滤阻力,具体表达式为 $QF = -\ln(1-E) / \Delta p$ (QF为质量因子, E为过滤效率, Δp 为过滤阻力)。质量因子越高的过滤材料其过滤性能越好。

[0042] 本文所用的术语“任选”(optional) 表示“可有可无”或“非必需”的含义。例如,“任选的基底层”是指可以具有该基底层,也可以不具有该基底层,这可以由本领域技术人员根据实际情况进行选择。

附图说明

[0043] 图1显示了本实用新型一个具体实施方式的示意图。其中包括覆盖层、自支撑纳米纤维层和基底层。

[0044] 图2为本实用新型利用静电纺丝技术制备的蚕丝纳米纤维膜的扫描电子显微镜图和光学显微镜图。

[0045] 图3显示了本实用新型利用静电纺丝技术制备的蚕丝纳米纤维膜对颗粒物的捕获能力。

[0046] 图4为本实用新型利用静电纺丝技术制备的自支撑蚕丝纳米纤维膜对PM_{2.5}及亚微米级颗粒物(100-400nm)过滤性能测试结果,其中图4(a)为本实用新型利用静电纺丝技术制备的自支撑蚕丝纳米纤维膜对PM_{2.5}的过滤效率测试结果;图4(b)和图4(c)分别为本实用新型利用静电纺丝技术制备的自支撑蚕丝纳米纤维膜对亚微米级颗粒物(100-400nm)的过滤效率和质量因子测试结果。

[0047] 图5为本实用新型利用静电纺丝技术制备的蚕丝纳米纤维/商业微米纤维过滤膜的复合结构对亚微米级颗粒物(100-400nm)过滤性能结果,其中图5(a)和图5(b)分别为本实用新型利用静电纺丝技术制备的蚕丝纳米纤维/PP滤布的复合结构对亚微米级颗粒物(100-400nm)过滤性能结果中的过滤效率和质量因子;图5(c)和图5(d)分别为本实用新型利用静电纺丝技术制备的蚕丝纳米纤维/玻璃纤维的复合结构对亚微米级颗粒物(100-400nm)过滤性能结果中的过滤效率和质量因子;图5(e)和图5(f)分别为本实用新型利用静电纺丝技术制备的蚕丝纳米纤维/石英纤维的复合结构对亚微米级颗粒物(100-400nm)过滤性能结果中的过滤效率和质量因子。

[0048] 图6显示了本实用新型利用静电纺丝技术制备的自支撑蚕丝纳米纤维膜的超轻特性。

[0049] 图7为本实用新型利用静电纺丝技术制备的自支撑蚕丝纳米纤维膜对PM_{2.5}的过滤性能随环境湿度变化的结果,其中图7(a)和图7(b)分别为本实用新型利用静电纺丝技术制备的自支撑蚕丝纳米纤维膜对PM_{2.5}的过滤效率、过滤阻力及质量因子随环境湿度变化的结果。

[0050] 图8为本实用新型利用静电纺丝技术制备的蚕丝纳米纤维膜在相对湿度95%的环境下处放置9小时后的扫描电子显微镜图。

[0051] 图9为本实用新型以含有抗菌性的银纳米颗粒的纺丝液利用静电纺丝技术制备银纳米颗粒掺杂的蚕丝纳米纤维的透射电子显微镜图和电子能谱扫描图。

[0052] 图10为本实用新型以含有抗菌性的银纳米颗粒的纺丝液利用静电纺丝技术制备银纳米颗粒掺杂的蚕丝纳米纤维的抗菌性能。

具体实施方式

[0053] 下面结合具体实施例,对本实用新型进一步解释。

[0054] 实施例1:以蚕茧丝为原料利用单针头静电纺丝技术制备蚕丝纳米纤维膜

[0055] 首先将蚕茧在0.5wt%碳酸氢钠水溶液中煮沸30min脱除丝胶,然后将丝素蛋白纤维在CaCl₂/C₂H₅OH/H₂O(摩尔比1:2:8)三元盐溶液体系中70℃溶解4h,然后将其在去离子水

中透析三天得丝素蛋白水溶液,然后将其冷冻干燥得丝素蛋白海绵。将得到的丝素蛋白海绵溶解于98-100%无水甲酸得10wt%丝素蛋白甲酸溶液。然后利用静电纺丝技术,工作电压20kV,工作距离20cm,丝素蛋白甲酸溶液注射速度1ml/h,进行静电纺丝,将蚕丝纳米纤维沉积在常规纺织/无纺面料(例如丝巾、棉纱、聚丙烯PP滤布、玻璃纤维膜、石英纤维膜、纱窗等)上得纳米/微米复合过滤材料或通过控制静电纺丝的时间可得自支撑蚕丝纳米纤维膜。静电纺丝素蛋白纳米纤维的形貌图见附图2,该电纺条件下得到的蚕丝纳米纤维直径范围0.12-0.78 μm ,平均直径约0.48 μm 。通过控制静电纺丝沉积时间,可以控制得到的蚕丝纳米纤维膜的厚度、基重及透明度。如当以透明的常规纱窗网布(玻璃纤维)作为蚕丝纳米纤维承接基底时,在上述电纺条件下,电纺5min时蚕丝纳米纤维膜呈现半透明性,并且电纺5min,10min,20min得到的蚕丝纳米纤维膜的基重分别为1.7g/m²、3.4g/m²、5.4g/m²,均小于10g/m²(见附图6),且都能够自支撑,而典型的KN90口罩的基重约200g/m²。

[0056] 其中电纺20min得到的蚕丝纳米纤维膜的基重为5.4g/m²,其能够自支撑,并且对PM_{2.5}的过滤效率达98.8%,而压降仅为100pa。PM_{2.5}防护口罩标准中,过滤效率95%以上的口罩,吸气阻力应当小于150Pa,呼气阻力应当小于120Pa,可见,本实用新型的自支撑蚕丝纳米纤维膜所制得的空气过滤设备完全符合标准,并且其基重远远小于市面上的其它过滤制品。

[0057] 实施例2:制备得到的自支撑蚕丝纳米纤维膜或蚕丝纳米纤维/常规纺织或无纺面料复合材料对PM_{2.5}和亚微米级颗粒物的过滤性能

[0058] 在上述电纺条件下,透明的常规纱窗网布(玻璃纤维)作为承接基底,静电纺蚕丝纳米纤维沉积5min,10min,20min可以得不同基重的自支撑纳米纤维膜,分别命名为蚕丝纳米纤维膜-1#,蚕丝纳米纤维膜-2#,蚕丝纳米纤维膜-3#。蚕丝纳米纤维膜对PM_{2.5}的过滤性能见附图4(a),蚕丝纳米纤维膜-3#对PM_{2.5}的过滤效率达98.8%,但其过滤阻力较与其具有相当过滤效率的玻璃纤维膜小很多。和聚丙烯PP滤布相比,蚕丝纳米纤维膜-1#具有相似的过滤阻力,但其对PM_{2.5}过滤效率要高很多(PP滤布的效率为14.2%,而蚕丝纳米纤维膜-1#过滤效率为78.5%)。质量因子,其综合考虑过滤材料的过滤效率及过滤阻力,具体表达式为 $QF = -\ln(1-E) / \Delta p$ (QF为质量因子,E为过滤效率, Δp 为过滤阻力),常被用来比较不同过滤材料的过滤性能好坏,质量因子越高的过滤材料其过滤性能越好。可以看出,蚕丝纳米纤维膜较商用微米纤维膜具有更高的质量因子。并且对于100-400nm的亚微米颗粒,蚕丝纳米纤维膜-3#的过滤效率均高于90%,和具有相当过滤效率的玻璃纤维膜相比,由于其具有较小的过滤阻力所以具有更高的质量因子。(见附图4(b)和4(c))而且蚕丝纳米纤维膜对颗粒物的过滤效率随环境相对湿度的增加而增加。

[0059] 当蚕丝纳米纤维膜沉积在聚丙烯PP滤布、玻璃纤维膜、石英纤维膜上形成纳米/微米复合过滤材料时,复合结构对颗粒物的过滤效率随蚕丝纳米纤维膜沉积量的增加而增大。例如附图5展示了蚕丝纳米纤维/常规纺织或无纺面料复合过滤材料对100-400nm亚微米级颗粒的过滤性能结果,当沉积很少量的蚕丝纳米纤维时,过滤效率即能有较高的增加,但是阻力增加较小,因此质量因子增加。

[0060] 实施例3:制备得到的自支撑蚕丝纳米纤维膜对PM_{2.5}过滤性能及纤维形貌随环境湿度的变化

[0061] 在上述电纺条件下,得到自支撑蚕丝纳米纤维膜,其对PM_{2.5}的过滤效率随着环境

相对湿度的增加而明显增大(见附图7(a)),相应的过滤阻力随相对湿度的增加而适度增加,因此其质量因子表现出轻微的降低(见附图7(b))。例如当相对湿度从10%增加到50%时,蚕丝纳米纤维膜对PM_{2.5}的过滤效率从72.1%增加到90.2%,而质量因子仅降低了2%。此外,蚕丝纳米纤维膜在高湿度环境下仍能保持其结构的完整性,例如蚕丝纳米纤维膜在95%的相对湿度下放置长达9小时后,其整体结构仍然保持,只是纤维出现轻微溶胀。(见附图8)

[0062] 实施例4:银纳米颗粒掺杂的蚕丝纳米纤维膜的制备及其抗菌性能

[0063] 向10wt%的丝素蛋白甲酸纺丝液中,加入一定量的硝酸银(使银相对于丝素蛋白的质量浓度为10wt%),不断搅拌,利用甲酸对硝酸银的原位还原作用得银纳米颗粒,而且丝素蛋白对生成的银纳米颗粒起到稳定分散作用,最后得银纳米颗粒掺杂的丝素蛋白甲酸纺丝液。调整静电纺丝工作电压为15kV,工作距离 15cm,纺丝液注射速度0.6ml/h,电纺得银纳米颗粒掺杂的蚕丝纳米纤维,其透射电子显微镜图和电子能谱扫描图见附图9,银纳米颗粒的直径约几纳米,且在蚕丝纳米纤维中分布均匀。银纳米颗粒掺杂的蚕丝纳米纤维膜表现出很好的抗菌性能。如以大肠杆菌和金黄色葡萄球菌为抗菌实验菌,银纳米颗粒掺杂的蚕丝纳米纤维膜周围出现明显的抑菌区,见附图10。



图1

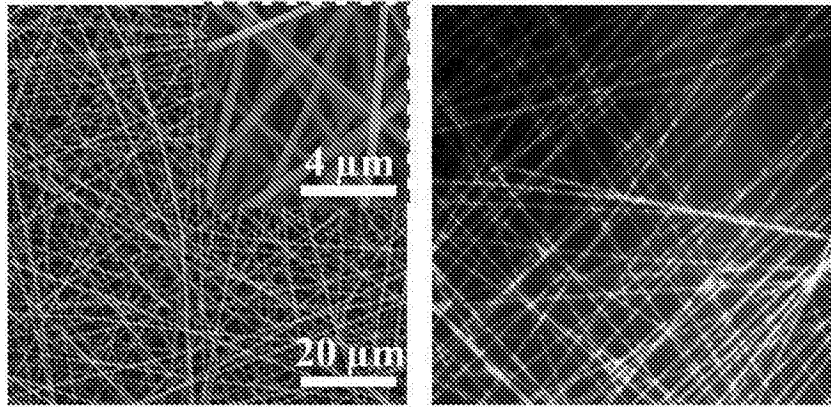


图2

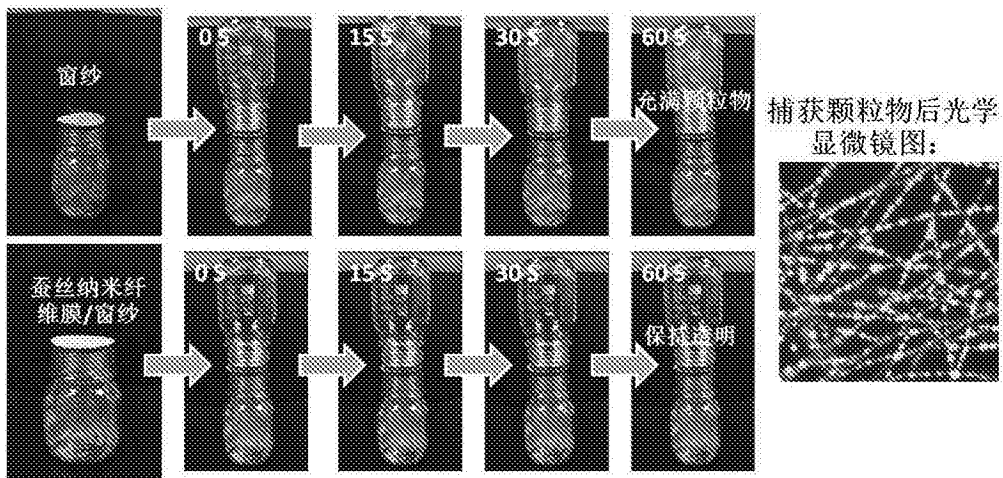


图3

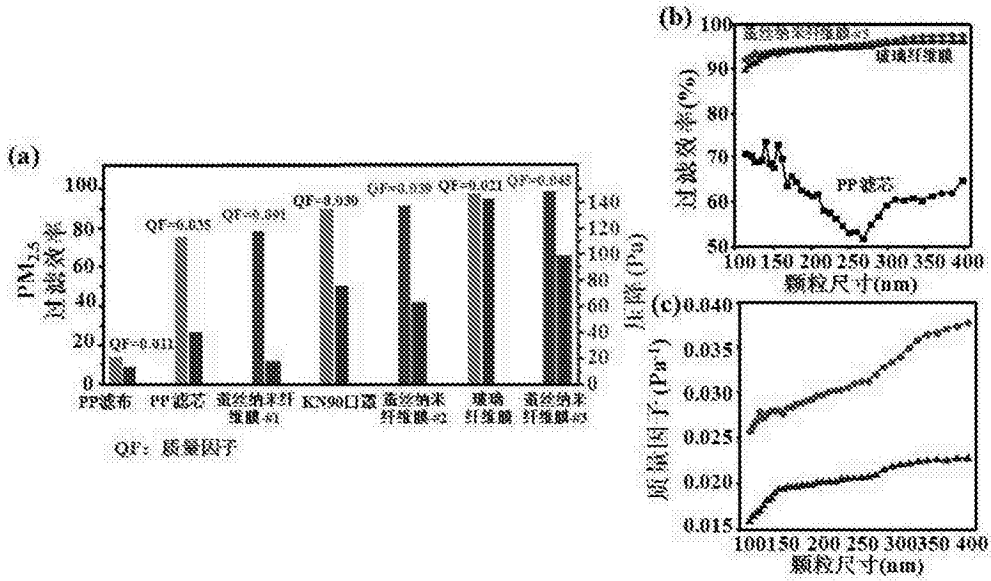


图4

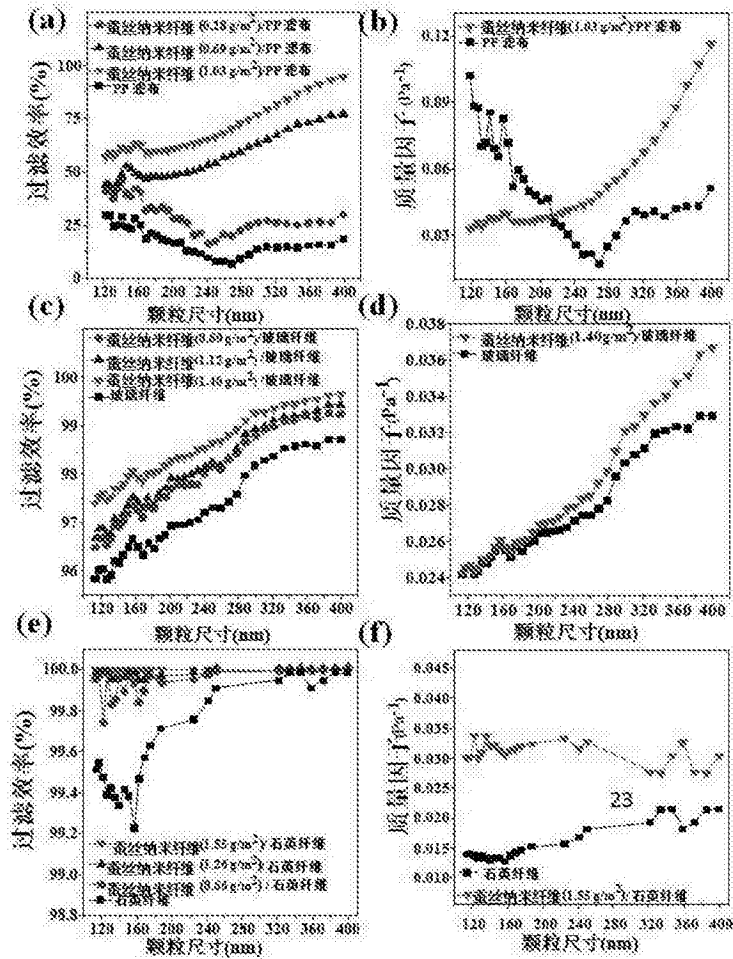


图5

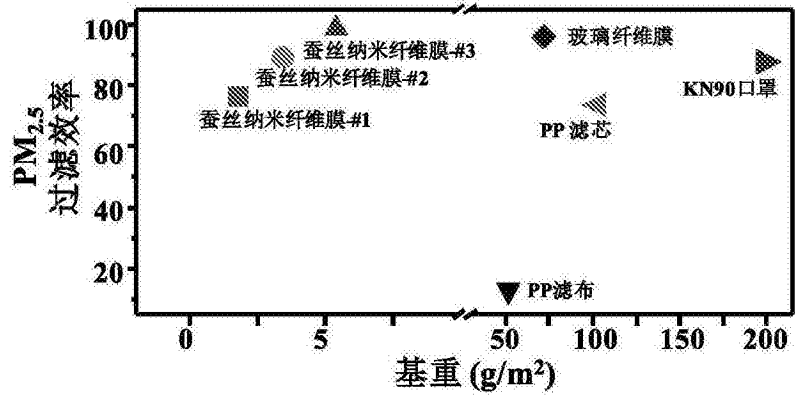


图6

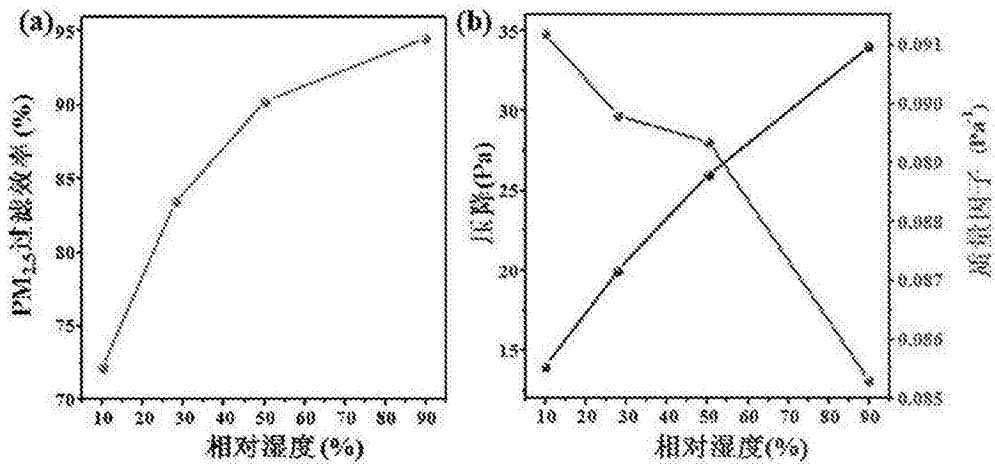


图7

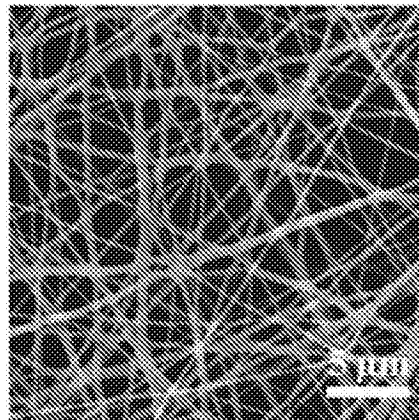


图8

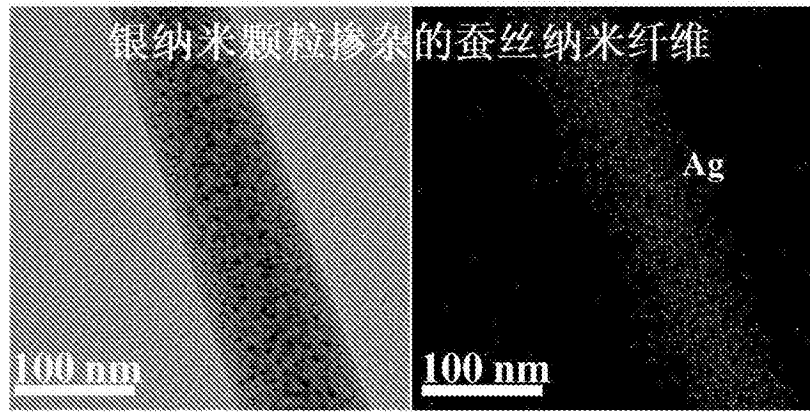


图9

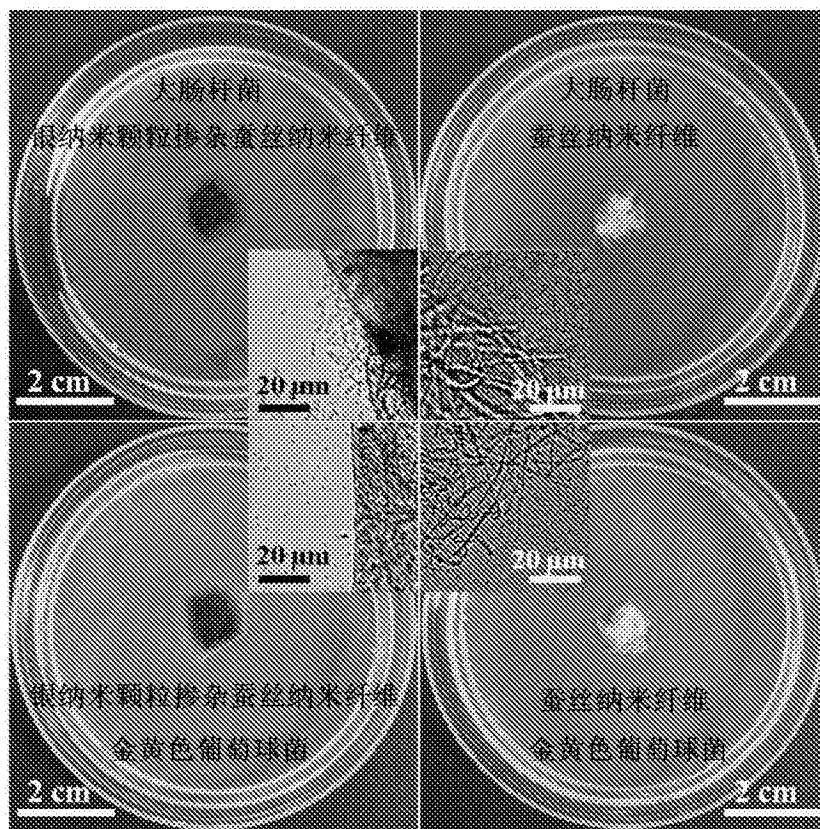


图10