



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112004591 B

(45) 授权公告日 2022. 10. 21

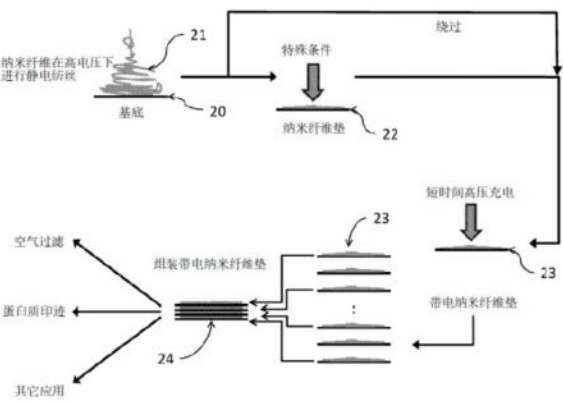
(21) 申请号 201880092421.8  
(22) 申请日 2018.12.19  
(65) 同一申请的已公布的文献号  
    申请公布号 CN 112004591 A  
(43) 申请公布日 2020.11.27  
(30) 优先权数据  
    62/657,966 2018.04.16 US  
    16/207,857 2018.12.03 US  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
    2020.10.15  
(86) PCT国际申请的申请数据  
    PCT/CN2018/121999 2018.12.19  
(87) PCT国际申请的公布数据  
    W02019/200956 EN 2019.10.24

(73) 专利权人 香港理工大学  
    地址 中国香港九龙  
(72) 发明人 梁焕方  
(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713  
    专利代理师 王思琪 王建秀  
(51) Int.Cl.  
    B01D 67/00 (2006.01)  
    B01D 39/16 (2006.01)  
    审查员 谭小敏

权利要求书2页 说明书20页 附图32页

(54) 发明名称  
    带静电的纳米纤维介质及其制造方法

(57) 摘要  
    公开了一种用于空气过滤的带电多层纳米纤维过滤器及其制造方法。该带电多层纳米纤维过滤器具有多个带电纳米纤维垫。所述多个带电纳米纤维垫中的每一个均是通过在组装之前分别对纳米纤维垫充电而获得。纳米纤维垫包括纳米纤维层和基底层。组装所述多个带电纳米纤维垫,使得纳米纤维层与基底层以交替的方式堆叠在一起。带电多层纳米纤维过滤器可以通过以下步骤来制造:在基底层上对聚合物溶液进行静电纺丝以获得纳米纤维垫;对纳米纤维垫充电以获得带电纳米纤维垫;以及组装多个带电纳米纤维垫以形成带电多层纳米纤维过滤器。



1. 一种用于制造具有第一克/平方米的带电多层纳米纤维过滤器的方法, 所述带电多层纳米纤维过滤器能够在电中性颗粒上感应出偶极子以获得带电颗粒, 并捕获带电颗粒以进行空气过滤, 所述方法包括以下步骤:

制造多个带电纳米纤维垫, 其中制造单个带电纳米纤维垫包括以下步骤:

在基底层上对聚合物溶液进行静电纺丝以获得由纳米纤维层和所述基底层组成的纳米纤维垫; 以及

对所述纳米纤维垫充电以获得具有第二克/平方米的单个带电纳米纤维垫, 使得单个带电纳米纤维垫的表面电位增高, 从而提高带电的多个纳米纤维垫的过滤效率, 其中第二克/平方米小于第一克/平方米;

以及

组装所述多个带电纳米纤维垫, 以形成所述带电多层纳米纤维过滤器, 其中所述多个带电纳米纤维垫彼此平行布置; 并且, 与具有所述第一克/平方米的单层过滤器或不带电过滤器相比, 带电多层纳米纤维过滤器具有更高的过滤效率和更低的压降。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中制造所述单个带电纳米纤维垫进一步包括在真空烘箱中干燥所述纳米纤维垫以去除任何残留溶剂的步骤。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中制造所述单个带电纳米纤维垫进一步包括将所述纳米纤维垫浸泡在醇或水中以在充电前去除由静电纺丝产生的残留电荷的步骤。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述组装所述多个带电纳米纤维垫的步骤包括组装所述多个带电纳米纤维垫, 使得所述多个带电纳米纤维垫中的所述纳米纤维层与所述基底层以交替的方式堆叠在一起。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其中对所述纳米纤维垫充电包括以10kV至20kV的充电电压和20mm至40mm的充电距离通过电晕放电对所述纳米纤维垫充电20至100秒的时间段。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述对所述纳米纤维垫充电的步骤包括以15kV的充电电压和30mm的充电距离通过电晕放电对所述纳米纤维垫充电60秒的时间段。

7. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述对所述纳米纤维垫充电的步骤包括通过摩擦起电效应对所述纳米纤维垫充电。

8. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述聚合物溶液包含PVDF、DMF和丙酮。

9. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述基底是由抗静电非织造微纤维制成的接地或带负电荷的收集器, 其用于在静电纺丝后去除残留电荷。

10. 一种带电多层纳米纤维过滤器, 其具有第一克/平方米以及多个组装的带电纳米纤维垫, 其中:

所述带电多层纳米纤维过滤器能够在电中性颗粒上感应出偶极子以获得带电颗粒, 并捕获带电颗粒以进行空气过滤;

每个具有第二克/平方米的单独带电纳米纤维垫是单独静电充电的纳米纤维垫, 使得单个带电纳米纤维垫的表面电位增高, 从而提高带电的多个纳米纤维垫的过滤效率;

所述纳米纤维垫由纳米纤维层和基底层组成,

所述第二克/平方米小于所述第一克/平方米, 并且

与具有所述第一克/平方米的单层过滤器或具有所述第一克/平方米的不带电过滤器相比, 所述带电多层纳米纤维过滤器具有更高的过滤效率和更低的压降。

11. 根据权利要求10所述的带电多层纳米纤维过滤器,其中纳米纤维垫均是去除了静电纺丝残留电荷的放电纳米纤维垫,其中放电纳米纤维垫是通过将原始纳米纤维垫浸泡在醇或水中获得的。

12. 根据权利要求10所述的带电多层纳米纤维过滤器,其中所述多个带电纳米纤维垫被组装,使得所述多个带电纳米纤维垫中的所述纳米纤维层与所述基底层以交替的方式堆叠在一起。

13. 根据权利要求10所述的带电多层纳米纤维过滤器,其中以10kV至20kV的充电电压和20mm至40mm的充电距离通过电晕放电对每个带电纳米纤维垫充电20至100秒的时间段。

14. 根据权利要求10所述的带电多层纳米纤维过滤器,其中以15kV的充电电压和30mm的充电距离通过电晕放电对每个带电纳米纤维垫充电60秒的时间段。

15. 根据权利要求10所述的带电多层纳米纤维过滤器,其中每个带电纳米纤维垫均通过摩擦起电效应充电。

16. 根据权利要求10所述的带电多层纳米纤维过滤器,其中聚合物包括PVDF、DMF和丙酮。

17. 根据权利要求10所述的带电多层纳米纤维过滤器,其中所述基底由抗静电非织造微纤维制成,其用于在静电纺丝后去除残留电荷。

## 带静电的纳米纤维介质及其制造方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请主张2018年4月16日提交的美国临时专利申请第62/657,966号以及2018年12月3日提交的美国非临时专利申请第16/207,857号的优先权,这两件申请均通过引用以其全文并入本文中。

### 技术领域

[0003] 本公开大体上涉及一种纳米纤维介质及其制造方法。具体来说,本公开涉及一种用于空气过滤、蛋白质印迹法以及其它应用的带静电且电荷绝缘(charge-insulated)的纳米纤维介质。

### 背景技术

[0004] 大气中悬浮的灰尘和细小的颗粒通常被称为悬浮颗粒物(PM)。人类活动(例如交通和工业)排放的大量细小的悬浮PM,尤其是空气动力学直径 $d_p \leq 2.5 \mu\text{m}$ 的PM<sub>2.5</sub>,已经造成了严重的空气污染问题,并引发了重大的公共卫生问题。

[0005] 纳米气溶胶是100纳米或更小的空气传播气溶胶,其可能造成各种病毒性疾病的传播。它们以高浓度存在于污染物和病毒中,这两者均可通过吸入而严重影响个人健康。一旦进入我们人体,它们便由于其小的尺寸而可轻而易举地扩散到人体的不同区域中,包括血管通道(vascular track)、淋巴通道和神经通道,因而可导致严重的慢性疾病。尽管由于细小颗粒的小尺寸而存在挑战,但还是迫切需要有效的保护措施来保护人们免受PM侵害。

[0006] 过滤是用于从气流中去除颗粒的主要方法之一。在可用的过滤器中,纤维过滤器在去除微米、亚微米气溶胶和纳米气溶胶(小于100nm)方面相对有效,其广泛应用于呼吸机、室内空气净化、车辆空气过滤和工业气体清洁领域中,并且可以被经济地生产和使用。为了提高过滤效率,已将两种主要方法应用于纤维过滤器的制造,包括增加纤维量和在保持基重的同时减小纤维直径。

[0007] 微纤维是一种具有极细的线的合成纤维。典型的微纤维比1旦尼尔细,线的直径小于20微米,其可以通过熔喷法制造。目前,直径为2至20微米的微纤维通常由聚酯、聚酰胺、或聚酯、聚酰胺和聚丙烯的组合制成。微纤维通常柔软、轻便、结实、耐用、更透气,并提供更好的绝热性。因此,微纤维广泛用于服装、清洁制品和保温材料中。

[0008] 近年来,利用纤维与具有净电荷或感应电荷的颗粒之间的电吸引的驻极体纤维过滤器已成为大量研究和开发的重点。由于从表面/体积电荷或偶极子所赋予的静电力,可以用密实程度较轻的纤维制造驻极体纤维过滤器,从而在保持较高的过滤效率的同时降低气流阻力。通常,为了展现出驻极体性能,材料应具有足够的电荷陷阱或易于被极化。具体而言,过滤器的介电泳效应可以在颗粒上感应出偶极子,使得电中性颗粒在与过滤器中的带电纤维紧密靠近时被吸引。颗粒的偶极子与带电纤维之间随后的电相互作用导致颗粒被过滤器捕获。

[0009] 然而,当使用微纤维制造带静电的过滤介质(或驻极体介质)时,性能不尽如人意。

众所周知,两个物体之间的静电力与相应间隔距离的平方成反比。考虑到微纤维的纤维直径不够小,因此微纤维上用于吸引带电颗粒或在电中性颗粒上感应出偶极子以实现过滤目的的静电力不会很大。因此,由于微纤维的纤维直径相对较大,它们不是有效的纳米气溶胶过滤器。

[0010] 为了改善微纤维的静电力,一些研究已致力于使用增强的聚四氟乙烯 (PTFE) 纳米颗粒由聚偏二氟乙烯 (PVDF) 开发带静电的纳米纤维。然而,所开发的纳米纤维不稳定,并且其中的电荷在数小时内迅速逃逸,尤其是在潮湿的环境中。

[0011] 因此,在本领域中需要开发一种具有减小的纤维直径的带静电且稳定的纳米纤维(或驻极体纳米纤维介质),其能够施加更大的电力来吸引带电颗粒和/或在电中性颗粒上感应出偶极子,并随后吸引这些颗粒。

## 发明内容

[0012] 本公开的目的是提供一种带静电的多层纳米纤维过滤器,其可以有效地在电中性颗粒上感应出偶极子并吸引带电颗粒,优选用于进行空气过滤、蛋白质印迹法和其中需要捕获的静电荷的其它应用。

[0013] 本公开的目的是提供一种纳米纤维过滤器,在与具有相同厚度的带电或不带电的单层纳米纤维过滤器相比时,其具有更高的过滤效率和更低的压降。

[0014] 本公开的另一目的是提供一种稳定的带电纳米纤维,其中即使在潮湿条件下,电荷也不会迅速衰减。

[0015] 可以通过以下手段制造带电的多层纳米纤维过滤器:(1)使用静电纺丝设备将聚合物溶液静电纺在基底层上,以获得具有纳米纤维层和基底层的纳米纤维垫;(2)在真空烘箱中干燥纳米纤维垫以去除任何残留的溶剂;(3)将纳米纤维垫浸入酒精或水性流体(包括水)中,以释放由于静电纺丝而残留在纳米纤维垫上的任何残留电荷,这些残留电荷可阻止对纤维垫充电;(4)对纳米纤维垫充电以获得带电的纳米纤维垫;以及(5)组装多个带电的纳米纤维垫以形成带电的多层纳米纤维过滤器,其中所述多个带电的纳米纤维垫彼此平行但主要垂直于气流布置。组装所述多个带电的纳米纤维垫的步骤还包括组装所述多个带电的纳米纤维垫,使得纳米纤维层与基底层以交替的方式堆叠在一起。

[0016] 根据本公开的另一方面,以10kV至20kV的充电电压和20mm至40mm的充电距离通过电晕放电对带电的纳米纤维垫充电20至100秒的时间段,其中最佳时间通常在60秒左右。

[0017] 根据本公开的另一方面,通过将PVDF颗粒溶解在DMF与丙酮的混合物中获得聚合物溶液。基底是由抗静电非织造微纤维制成的接地或带负电荷的收集器,用于去除静电纺丝后的残留电荷。

[0018] 提供此发明内容是为了以简化形式介绍选择的概念,这些概念在下文具体实施方式中被进一步描述。该发明内容不意图标识所要求保护的主题的关键特征或必要特征,也不意图用于帮助确定所要求保护的主题的范围。如下文的实施方案所示,公开了本发明的其它方面。

## 附图说明

[0019] 附图包含了某些实施方案的图示,以进一步例示和阐明本文公开的带静电且电荷

绝缘的纳米纤维介质及制造方法的各个方面、优点和特征,其中相同的参考编号指示相同或功能相似的元件。应当理解,这些附图和图表仅描绘了本发明的某些实施方案,而并非意图限制其范围。通过使用附图,将以附加的具体性和细节来描述和解释本文公开的纳米纤维介质和制造方法,在所述附图中:

[0020] 图1A描绘的图显示由7gsm PVDF驻极体构成的厚的单层带电过滤器。

[0021] 图1B描绘的图显示由若干带电过滤器的薄层构成的纳米纤维过滤器,这些薄层由可渗透的基布(scrim)隔离物分隔,且总计达7gsm PVDF驻极体。

[0022] 图2的图显示具有不同纤维gsm的各种纳米纤维过滤器的、基于介电泳效应的等效单纤维捕获效率的过滤效率。

[0023] 图3描绘了根据本公开某些实施方案的用于制备带电多层纳米纤维过滤器的方法。

[0024] 图4描绘的图显示在电中性颗粒上感应出偶极子的图3的带电多层纳米纤维过滤器的静电相互作用。

[0025] 图5的图显示了包括不带电纳米纤维布置和两种带电纳米纤维布置的3种过滤器布置的捕获效率。

[0026] 图6的图显示了各种标准化多层纳米纤维构造的、基于介电泳效应的单纤维捕获效率。

[0027] 图7的图显示了在单层带电纳米纤维与多层带电纳米纤维之间,对基于介电泳效应的单纤维捕获效率的比较。

[0028] 图8的图显示了在具有一层与两层的两种带电纳米纤维(聚偏二氟乙烯)过滤器以及具有不同gsm和充电方法(电晕放电和摩擦起电效应)的各种微纤维(聚丙烯)过滤器之间,对基于介电泳效应的单纤维捕获效率的比较。

[0029] 图9的图显示了在具有1层、2层和4层的3种纳米纤维驻极体过滤器(其均具有3.5gsm,激发(challenging)速度为5.3cm/s)之间,对基于介电泳效应的单纤维捕获效率的比较。所述4层还分别包括2.5cm/s和7.5cm/s的面速度(face velocities)。

[0030] 图10的曲线图显示了在具有5.25gsm的两种纳米纤维驻极体过滤器(一种具有单层,另一种具有6层)之间,对基于介电泳效应的单纤维捕获效率的比较。

[0031] 图11的图显示了在均具有7gsm的3种纳米纤维驻极体过滤器(第一种过滤器具有单层,第二种过滤器具有4层,第三种过滤器具有8层)之间,对基于介电泳效应的单纤维捕获效率的比较。

[0032] 图12的表格总结了具有不同gsm和不同层布置的纳米纤维驻极体过滤器的性能(基于介电泳效应的单纤维捕获效率)。

[0033] 图13的图显示了在纳米纤维(聚偏二氟乙烯)与三种不同的微纤维过滤器之间,对基于介电泳效应的单纤维捕获效率的比较。

[0034] 图14A的图显示了具有不同gsm的图3的带电多层纳米纤维过滤器在潮湿环境(80%RH)下两周后的过滤效率。

[0035] 图14B的图显示了具有1.75gsm的4层的图3的带电多层纳米纤维过滤器在分别存储1天、15天和90天后的过滤效率。

[0036] 图15A的图显示了具有不同粒径的7gsm的单层(带电和不带电)和多层纳米纤维过

滤器的过滤效率。

[0037] 图15B的图显示了1.75gsm的原始(静电纺丝后)、带电和放电纳米纤维过滤器的单层的过滤效率。

[0038] 图16A的图显示了在图3的带电多层纳米纤维过滤器与两个常规驻极体过滤器之间,对品质因素的比较。

[0039] 图16B的图显示了在1.75gsm的原始(静电纺丝后)、带电和放电纳米纤维过滤器的单层之间,对品质因素的比较。

[0040] 图17的图显示了在单层与图15A的带电多层纳米纤维过滤器之间,对品质因素的比较。

[0041] 图18A的图显示了对不带电(原始)的纳米纤维过滤器与具有不同充电电压的带电纳米纤维过滤器的单层的过滤效率的比较。

[0042] 图18B的图显示了对不带电(原始)的纳米纤维过滤器与具有不同充电电压的带电纳米纤维过滤器的单层的品质因素的比较。

[0043] 图19A的图显示了对不带电(原始)的纳米纤维过滤器与具有不同充电距离的带电纳米纤维过滤器的单层的过滤效率的比较。

[0044] 图19B的图显示了对不带电(原始)的纳米纤维过滤器与具有不同充电距离的带电纳米纤维过滤器的单层的品质因素的比较。

[0045] 图20的图显示了具有不同纤维基重的不带电(原始)的纳米纤维过滤器和带电纳米纤维过滤器的单层上的表面电位分布。

[0046] 图21A的图显示了不带电(原始)和带电的PVDF单层和多层过滤器的过滤效率随相应压降( $\Delta P$ )的变化。

[0047] 图21B的图显示了不带电(原始)和带电的PVDF单层和多层过滤器的品质因素随相应压降( $\Delta P$ )的变化。

[0048] 图22A的扫描电子显微镜(SEM)图像显示0.87gsm的PVDF纳米纤维过滤器的网状结构。

[0049] 图22B的SEM图像显示1.75gsm的PVDF纳米纤维过滤器的网状结构。

[0050] 图22C的SEM图像显示3.46gsm的PVDF纳米纤维过滤器的网状结构。

[0051] 图22D的SEM图像显示5.10gsm的PVDF纳米纤维过滤器的网状结构。

[0052] 图22E的SEM图像显示6.98gsm的PVDF纳米纤维过滤器的网状结构。

[0053] 图23的柱状图描绘了根据本文所述的某些实施方案的PVDF纳米纤维过滤器中纤维的平均直径的分布。

[0054] 图24A的图显示了根据[1]中公开的常规方法,PVDF、PVDF/PTFE-1、PVDF/PTFE-5和PVDF/PTFE-10在5个小时内的过滤效率的变化。

[0055] 图24B的图显示了根据[1]中公开的常规方法,PVDF、PVDF/PTFE-1、PVDF/PTFE-5和PVDF/PTFE-10在5个小时内的表面电位的变化。

## 具体实施方式

[0056] 本公开大体上涉及一种纳米纤维介质及其制造方法。具体来说,本公开涉及一种用于空气过滤、蛋白质印迹法以及其中需要捕获的静电荷的其它应用的带静电且电荷绝缘

的纳米纤维介质。

[0057] 在下文的详细说明中,装置和相应的制造方法本质上仅是示例性的,并非旨在限制本公开或其应用和/或用途。应当理解,存在大量的变化。具体实施方式将使本领域的普通技术人员能够在无需过多实验的情况下实施本公开的示例性实施方案,并且应当理解,在不脱离如所附权利要求书中所阐述的本公开的范围的情况下,可以对示例性实施方案中描述的装置和方法的功能和布置作出各种改变或修改。示例性实施方案可并不限于下面描述的具体实施方案,并且可以在没有这些具体细节中的某些细节的情况下实践。在其它情况下,已经众所周知的结构和方法则没有详细描述。

[0058] 在本说明书和所附权利要求书中,本文所用的术语“gsm”或“GSM”是对象的厚度的度量单位,是指“克/平方米”或“g/m<sup>2</sup>”。

[0059] 如本文所使用的,术语过滤器的“过滤效率”是量化所有大量纤维对含有气溶胶或颗粒的挑战性气流的性能的概念。单纤维效率是每单位过滤器体积的过滤器中单纤维的等效效率。其将纤维堆积密度、过滤器厚度、平均纤维直径和过滤器效率作为因素考虑。单纤维效率包括两部分:(a)由于机械捕获产生的单纤维效率,以及(b)由于介电泳效应(在电中性颗粒上感应出偶极子且通过带电纤维捕获这些颗粒)产生的单纤维效率。假定这两个捕获机制与气流所携带的电中性颗粒独立地相互作用,则这两个捕获机制是叠加性的。通过从总的单纤维效率中减去机械部分,可以得到仅基于介电泳效应的单纤维效率。该指数仅度量带电纤维和电中性颗粒之间的静电相互作用。其与纤维堆积密度、纤维直径和过滤器厚度无关。如果基于介电泳效应的单纤维效率较高,则无论纤维堆积密度/基重、纤维直径、过滤器厚度和过滤器效率如何,驻极体过滤器由于静电效应而具有较高的性能。这是比较不同构造的驻极体过滤器的简便方式。

[0060] 本文使用的术语“品质因素(quality factor)”是用于度量纤维过滤器的过滤性能。它是效益与成本比(即,效率与压降之比)。

[0061] 本文中所用的术语“带电的(charged)”表示相对于不带电的物体或没有净静电荷的那些物体,物体具有正极性或负极性的净静电荷。

[0062] 本文中所用的术语“驻极体(electret)”或“驻极体介质”是指具有准永久性静电荷或偶极子极化的带电介电材料。驻极体可以产生内部和外部电场,是永磁体的静电模拟物。

[0063] 另外,如本文所用,当术语“约”或“近似”,在与数值或数值范围结合使用时,优选是指在与该术语相关的值的10%以内、优选在5%以内、或更优选在1%以内的范围。本文提供的任何和所有实例或示例性语言(例如“诸如”)的使用仅旨在更好地阐释本发明,而并非对本公开的范围构成限定,除非另外声明。

[0064] 除非另有说明,否则术语“包含”和“包括”及其语法变体旨在表示“开放性”或“包含性”语言,以便它们不仅包括引用的元素,而且也允许包含其它未引用的元素。

#### [0065] 纳米纤维介质的制造

[0066] 图1A示出的简化示意图显示通过厚的带电过滤器10过滤颗粒。首先,可以通过电晕放电或摩擦起电效应对由7gsm PVDF驻极体构成的厚的单层纳米纤维进行静电充电,从而获得厚的带电过滤器10。厚的带电过滤器10可以看作是堆叠在一起的多个较薄的层。当电中性颗粒30流向并靠近厚的带电过滤器10时,在每个电中性颗粒30中都会产生电偶极



子。偶极子的强度取决于电荷以及正电荷与负电荷之间的距离。对于大颗粒，正电荷与负电荷之间的距离较大，而对于小颗粒，该距离较小。因此，大颗粒比小颗粒具有更强的偶极子。此外，考虑到分隔距离较大，大颗粒中的正电荷或负电荷不太可能被复合或中和。由于这些原因，大颗粒在电荷感应形成偶极子和随后通过静电相互作用捕获该颗粒而进行吸引两方面都具有更好的优势。偶极子与近距离范围内的带电纤维相互作用导致颗粒捕获，且纤维上的电荷吸引颗粒上的偶极子的相反电荷，以启动纤维对颗粒的捕获。

[0067] 取决于应用，纤维的电荷保持 (charge retention) 可以是有益的或可以不是有益的。尤其地，对于进行空气过滤，长时间的电荷保持是优选的，因为这样会提高过滤效率。当带电颗粒接近厚的带电过滤器10时，则构成该厚的带电过滤器10的所述多个较薄的层以复杂的方式与带电颗粒发生静电相互作用。相互作用包括相反电荷的吸引和相似电荷的排斥。结果，减少或削弱了单纯的静电吸引对颗粒的捕获。这可以通过图2中的图来证明。因此，由于带电单层过滤器中的不同子层之间的静电相互作用，增加带电单层过滤器中的纤维量只会降低源于介电泳效应的过滤效率。对于一层纳米纤维，当以克/平方米过滤器面积度量的过滤器纤维量或纤维基重从1.75gsm、3.5gsm、5.25gsm增加到7gsm时，对于固定粒径 $d_p$ ，过滤效率从0.2、0.088、0.06下降到0.023，其中：

$$[0068] \quad C_d^2/u = 1 \times 10^{-12} \quad (1)$$

[0069] 其中：

[0070] C是Cunningham滑动系数，其仅取决于粒径 $d_p$ ；以及

[0071] u是面速度。

[0072] 参考图1B，如果将隔开的带电过滤器11划分为总厚度为7gsm (等于图1A的厚的带电过滤器10的厚度) 的若干薄纤维层12，则可以减轻干扰效应。每个薄纤维层12均带电且由诸如聚丙烯之类的多孔介质 (可渗透基布) 13分隔。多孔介质13是用于分隔的纺粘布，其用作防止薄纤维层12之间的干扰的电屏障，使得每个薄纤维层12可以被视为独立存在而不受其它薄纤维层12任何影响的层。薄纤维层12和多孔介质13的这种布置类似于本公开的纳米纤维介质的结构，其可以减少不利的静电相互作用。本公开的另一方面提供一种制造方法，该制造方法可以组装多层带电纳米纤维，以获得作为具有更高过滤效率的过滤器的纳米纤维介质。

[0073] 根据库仑定律，两个未接触的带电物体之间的电力与带电物体上电荷量的乘积成正比，而与分隔距离的平方成反比：

$$[0074] \quad F = \frac{kQ_1Q_2}{d^2} \quad (2)$$

[0075] 其中：

[0076] k是库仑定律常数；

[0077]  $Q_1$ 和 $Q_2$ 是这两个带电物体上的电荷量；并且

[0078] d是中心至中心的分隔距离。

[0079] 如果可以开发直径为500nm的纳米纤维，则停留在直径为500nm的纳米纤维上的带电颗粒上所施加的静电力的强度将是停留在直径为10微米的微纤维上的颗粒上所施加的静电力的400倍，如下所示：

$$[0080] \quad \frac{F_{\text{nano}}}{F_{\text{micro}}} = \left( \frac{d_{\text{fm}}}{d_{\text{fn}}} \right)^2 = \left( \frac{10}{0.5} \right)^2 = 400 \quad (3)$$

[0081] 其中：

[0082]  $d_{\text{fm}}$  是微纤维的直径；并且

[0083]  $d_{\text{fn}}$  是纳米纤维的直径。

[0084] 此特性适用于直径甚至更小的纳米纤维。为了开发良好的电绝缘材料，本公开提供了一种制造方法，以将纳米纤维制成纳米纤维垫，并相应地对纳米纤维垫充电，以使电荷随时间稳定地保留在其中。将多个带电的纳米纤维垫组装成所需的厚度，以形成用于过滤和其中需要捕获的静电荷的其它应用的完整介质。

[0085] 可以通过多种方式获得带静电的纳米纤维介质。如图3所示，可以通过使用适当的溶剂在基底层20上对聚合物溶液进行静电纺丝来生产纳米纤维层21。该聚合物可以是PVDF、聚烯烃、聚缩醛、聚酰胺、聚酯、纤维素醚和酯、聚亚烃化硫、聚芳撑氧化物 (polyarylene oxide)、聚砜、改性聚砜聚合物、尼龙、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚碳酸酯及其混合物。在一个优选的实施方案中，可以通过将PVDF静电纺到在70℃混合24小时的DMF/丙酮 (v/v 8/2) 混合溶剂中来形成纳米纤维层21。在另一实施方案中，可以通过用98%甲酸溶液作为溶剂对尼龙聚合物进行静电纺丝来形成纳米纤维层21。在又一实施方案中，可以通过用四氢呋喃 (THF) 溶液作为溶剂对聚苯乙烯或聚氯乙烯进行静电纺丝来形成纳米纤维层21。在又一实施方案中，还可以通过用水作为溶剂对聚氧化乙烯 (PEO) 进行静电纺丝来形成纳米纤维层21。在其它可替代的实施方案中，可以通过将聚合物熔喷到基底层20上来获得纳米纤维层21。例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和聚萘二甲酸乙二酯 (PEN) 可以直接由它们的聚合物熔体被静电纺成纳米纤维层21或熔融纺成纳米纤维层21。

[0086] 基底层20是接地的或带负电荷的收集器，其可以为板状或其它定制的形状，诸如转筒、平行电极对、框架或对电极阵列。在基底层20处的接地或负电压电位可以去除静电纺丝或熔融纺丝后纳米纤维层21上的残留电荷。基底层20可以包括可提供机械强度作为支撑的任何多孔的非织造材料。例如，基底层可以包括微纤维。在一个优选实施方案中，将来自静电纺丝设备的纳米纤维被直接静电纺到由抗静电非织造微纤维 (诸如聚丙烯 (PP) 布) 制成的基底层20的表面上，以获得纳米纤维层21。在另一实施方案中，可将基底层20置于液体中，并且可将纳米纤维静电纺到基底层20上。然后可以使液体悬浮液进行空气循环，且可以在真空下去除液体。

[0087] 为了制备用于本公开的纳米纤维垫22，从Sigma-Aldrich (美国) 购买分子量 (MW) 为530,000的PVDF以及氯化钠 (NaCl)。从Anaqua Chemicals Supply (美国) 获得异丙醇 (IPA) 和丙酮。从Duk San Pure Chemicals Incorporated (韩国) 获得N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)。所有试剂均为分析级且按收到的原样使用。所有溶液均用去离子水制备。

[0088] 可以通过将20w/v% PVDF颗粒溶解在于70℃混合24小时的DMF/丙酮 (v/v 8/2) 混合溶剂中来制备PVDF溶液。使用针式静电纺丝机 (型号TL-Pro, 深圳通力科技有限公司 (Shenzhen Tong Li Tech Co.Ltd.)) 或其它静电纺丝设备来制备PVDF纳米纤维垫22。静电纺丝设备由微量注射泵、接地筒式收集器和高压电源组件组成。注射泵可用于将聚合物溶液以0.9mL/h的速率注入到20号钢针尖 (ID=0.6mm) 中。在电压为20kV、针尖到收集器的距

离(行进距离)为15cm且筒转速为10r/min的条件下进行静电纺丝过程。温度优选保持在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ,且相对湿度(RH)保持在 $40 \pm 2\%$ 。将纳米纤维纺在覆盖有抗静电非织造PP布的接地钢筒(作为基层20)的表面上,以得到纳米纤维垫22,该基层20充当纳米纤维层21的支撑。在纺丝后,在真空烘箱中在约 $40^\circ\text{C}$ 将纳米纤维垫22干燥过夜,以去除残留的溶剂。

[0089] 纳米纤维垫22是可以根据厚度量化的单层纤维。为获得具有不同基重(W)的单层纳米纤维垫22,可以采用不同的静电纺丝时长,因为纤维沉积量与静电纺丝时间成正比。显然,纳米纤维垫22的厚度随着形成纳米纤维垫22的静电纺丝时间的延长而增加。当基重较大时,纤维堆积密度( $\alpha$ )在较低程度上也随着静电纺丝时间略有增加,而对于较小的基重,可以认为纤维堆积密度是相当恒定的。可以使纳米纤维垫22如图3所示经受特殊条件作用,其中将纳米纤维垫22浸泡在异丙醇或其它形式的醇类或水性流体(包括水)中,以释放并去除由于静电纺丝而留在纳米纤维垫22上的残留电荷,这被称为“放电的纳米纤维垫”。这些残留的电荷可能会对随后的充电产生不利影响。发现与纺丝的原始纳米纤维垫22在充电后相比,放电的纳米纤维垫22在充电后具有更好的性能。如果残留电荷不多,则也可以如图3所示绕过该步骤。

[0090] 纳米纤维垫22可以通过电晕放电或可能通过摩擦起电效应进行充电,从而获得带电的纳米纤维垫23。电晕放电是通过在高压下和近距离处用导体使周围空气或其它流体电离而对纳米纤维垫22进行的放电。在某些实施方案中,电晕放电可以在定制的线式双电极装置上进行。将高电压(正电压或负电压)施加到由钨制成的五丝(或丝)发射电极上,该发射电极面朝连接到接地电极板的 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 过滤垫。在通电的电极丝周围发射出电荷,然后电荷在电场的影响下沉积到过滤器上。丝与该接地电极板之间的距离是可调的。充电在温度为 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $50 \pm 5\%$ 的环境空气下进行。在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以将温度和相对湿度控制为其它值以进行电晕放电。用于制备带电纳米纤维垫23的充电时间约为60秒,因为发现,充电时间进一步延长超过60秒不会带来表面电位上的明显差异。使用大约15kV的充电电压和30mm的充电距离作为电晕放电的条件。这些条件已经过优化,以向纳米纤维垫22提供最大的电晕放电,而不会由过度增强的电场引起纤维的局部燃烧。在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以使用其它条件进行电晕放电。

[0091] 作为替代,还可以使用摩擦起电效应为纳米纤维垫22感应电荷,其中位于摩擦电序的相对端处的不同材料处于物理接触或处于相对运动状态,从而在它们的接触表面处产生摩擦,并感应出分别沉积在这两种材料上的相反电荷。

[0092] 带电纳米纤维垫23上的电荷量取决于诸如电晕放电或摩擦起电效应的条件、环境条件以及纳米纤维垫22的其它次要特性(诸如保水性、聚合物类型和导电率)之类的因素。带电纳米纤维垫23是驻极体过滤器,其已经可以在电中性颗粒上感应出偶极子并吸引带电颗粒。

[0093] 将多个带电纳米纤维垫23组装以形成带电多层纳米纤维过滤器24,其每单位面积具有恰当克数的纤维。通过堆叠一定数量的带电纳米纤维垫23(每一个均具有相同的纺丝时长)而制成这样的构造,从而获得本公开的带静电且电荷绝缘的纳米纤维介质。因此获得具有纳米纤维层和基层的一系列重复和交替排列的布置。例如,将各具有 $0.87\text{gsm}$ 的相同厚度的8层带电纳米纤维垫23组装,形成总过滤器厚度为 $7\text{gsm}$ 的带电多层纳米纤维过滤器24。在某些实施方案中,在不脱离本发明的精神和范围的条件下,堆叠各具有不同厚度的若

干层带电纳米纤维垫23或堆叠包括纳米纤维垫22(不带电/原始)和带电纳米纤维垫23的若干层介质也可用于制造带电多层纳米纤维过滤器24。以此方式,制造出纤维堆积密度 $\alpha$ 相同但是纳米纤维层的总基重 $W$ 和过滤器厚度 $Z$ 不同的带电多层纳米纤维过滤器24,其中基重 $W$ 与过滤器厚度 $Z$ 彼此成比例。在随后的分析中,每个过滤器均基于其构造(单层(S)或多层(M))、层基重和荷电状态来表示。荷电状态可以分为不带电(原始)、放电的或带电的。单层原始过滤器相当于纳米纤维垫22,被称为初纺(as-spun)过滤器。每层带电纳米纤维垫23上的基底层20类似于图1B的分隔两个相邻薄纤维层12的多孔介质13。因此,基底层20可以有效减少不良的静电相互作用,并提高过滤效率。

[0094] 用前述方法,由电荷绝缘材料获得带电纳米纤维垫23,并使其中充满相对永久的正电荷,从而使电荷具有长的贮藏寿命。通过堆叠这些带电纳米纤维垫23制成的带电多层纳米纤维过滤器24提供了优异的驻极体过滤介质,以用于:(a)进行高性能的空气过滤;(b)在蛋白质印迹法中转移蛋白质;(c)捕获基于蛋白质的药物;以及(d)以可控的方式释放药物。有利地,本公开允许(a)即使在80%的高相对湿度下也能以提高的电荷保持力将最可能的电荷置于纳米纤维中;以及(b)由PVDF材料以及特性类似于PVDF材料的聚合物材料开发纳米纤维。

#### [0095] 物理特性

[0096] 为了研究纳米纤维垫22的物理结构,使用SEM(型号JSM-6490,JEOL,美国)对纳米纤维垫22进行表面形态研究。通过测微计测量基底层20的厚度,同时使用表面轮廓装置(型号DektakXT,Bruker,德国)获得纳米纤维垫22的厚度。在电子天平上测量基底层20和纳米纤维垫22的重量,而这两个值之间的差就是纳米纤维层的重量。通过静电电压表(型号244A,Monroe,美国)测试过滤介质的表面电位。在典型的测量中,可以获得在过滤器的均匀划分的中央7cm×7cm部分上的四十九(49)个1cm×1cm网格的表面电位。测试带电纳米纤维垫23的两侧,并将绝对差作为特定网格的表面电位,因为颗粒上的电场与该值接近。通过以下质量平衡方程式计算纳米纤维层以及基底层20的纤维堆积密度 $\alpha$ :

$$[0097] \quad W = \rho_s Z \alpha \quad (4)$$

[0098] 其中 $\rho_s$ 是聚合物原料的密度。

[0099] 由于对扩散、拦截和惯性撞击的机械机制的不同影响,物理结构,尤其是纤维直径及其分布、堆积密度以及厚度,极大地影响纳米纤维垫22的气溶胶捕获性能。如图22A至图22E所示,其显示了基重分别为0.87gsm、1.75gsm、3.46gsm、5.10gsm以及6.98gsm的纳米纤维垫22(不带电)的网状结构。所有过滤器均显示具有多分散直径的随机取向的纤维。由于纤维直径主要由溶液性质、用于静电纺丝的电压和距离决定,因此纺丝时长不同的过滤器几乎不会有相同的纤维尺寸。纳米纤维垫22的纤维平均直径为450nm,如下表I中所列,而直径分布示于图23中。如所证实的,PVDF纤维的堆积密度随基重而增加,这也可以从SEM图片中直观地看出。在最低GSM时,堆积密度仅为0.105,而在3.46g/m<sup>2</sup>时,堆积密度增加到0.276,此后增加率显著下降且在6.98g/m<sup>2</sup>时达到0.326。相比之下,对于GSM为0.87到3.46g/m<sup>2</sup>的过滤器,纳米纤维层的厚度没有显著变化,这是因为这些过滤器具有相对较高的孔隙率以容纳更多的纤维,而不会大幅增加厚度。另一个可能的解释是纤维之间的静电相互作用(吸引)。在较高的GSM时,过滤器厚度开始随纤维量的增加而增加。

[0100] 表I:PVDF过滤器和PP基底的物理参数

	介质	$d_f(\text{nm})$	$W(\text{g/m}^2)$	$\alpha(\times 10^{-2})$	$Z$	$\Delta P(\text{Pa})$		
					$(\mu\text{m})$	P	C	D
[0101]	S-0.87	450	0.87	10.5	5.7	4.4	4.3	n/a
	S-1.75	450	1.75	16.2	7.1	6.1	5.6	5.6
	S-3.46	450	3.46	27.6	8.4	13.8	13.2	n/a
[0102]	S-5.10	450	5.10	30.7	10.4	20	19.3	n/a
	S-6.98	450	6.98	32.6	14.1	37.7	35.9	n/a
	M2-1.75	450	$1.75 \times 2$	16.2	$7.1 \times 2$	12.4	11.8	n/a
	M3-1.75	450	$1.75 \times 3$	16.2	$7.1 \times 3$	17.8	17.2	n/a
	M4-1.75	450	$1.75 \times 4$	16.2	$7.1 \times 4$	24.1	23.3	n/a
	M2-0.87	450	$0.87 \times 2$	10.5	$5.7 \times 2$	7.1	7.0	n/a
	M4-0.87	450	$0.87 \times 4$	10.5	$5.7 \times 4$	14.9	14.1	n/a
	M6-0.87	450	$0.87 \times 6$	10.5	$5.7 \times 6$	21.3	19.8	n/a
	M8-0.87	450	$0.87 \times 8$	10.5	$5.7 \times 8$	26.2	25.2	n/a
	M2-PP	19324	$30.86 \times 2$	34.29	$100 \times 2$	3.6	3.6	3.6

### [0103] 气溶胶过滤

[0104] 已证明,与具有相同基重(即相同GSM)的纳米纤维的纳米纤维垫22(原始)相比,带电纳米纤维垫23有益于气溶胶过滤。因此,通过由静电相互作用机制捕获颗粒,带电纳米纤维垫23的过滤性能提高了表面电位( $SP_{\text{Avg}}$ )。这可以通过图20中的结果得到证实,其中比较了具有不同基重( $W$ )的纳米纤维垫22(原始)与带电纳米纤维垫23之间的电荷密度。显然,表面电位值随GSM而增加,从 $1.75\text{g/m}^2$ 时的 $80.8\text{V}$ 的 $SP_{\text{Avg}}$ 增加至 $6.98\text{g/m}^2$ 时的 $228.6\text{V}$ ,这是由于更多量的纤维导致的更多电荷陷阱所致。 $SP_{\text{Avg}}$ 的增量与GSM的增量不成比例且以降低的速率增加。这可能归于两个原因。首先,在电晕放电期间,与发射电极极性相同的电荷鞘层可能会在过滤器表面附近形成,并抑制新产生的电荷载流子的进一步沉积。其次,纤维可充当物理屏障,并阻止某一部分电荷迁移到更深的过滤器部分,这随堆积密度的增加(即GSM的增加)而更加显著。

[0105] 当考虑电荷极性和分布时,这非常复杂。为增加电荷密度,已证明用于电晕放电系统的适当电场强度对于PP非织造驻极体至关重要,电场强度太低或太高都会导致原始表面电位降低。通过改变充电电压和距离,仔细检查对带电纳米纤维垫23的表面电位和过滤性能的影响。为了获得更清晰的图案模式

[0106] 表II示出了具有不同充电电压的带电纳米纤维垫23的 $SP_{\text{Avg}}$ ,其从 $10\text{kV}$ 时的 $81.9\text{V}$ 到 $20\text{kV}$ 时的 $115.2\text{V}$ 不等。图18A和图18B中的图分别总结了针对不同充电电压的过滤效率和品质因素的结果。在较高的充电电压下,过滤效率和品质因素均较高,甚至在 $10\text{kV}$ 的最低电压下,带电纳米纤维垫23的过滤性能相比纳米纤维垫22(原始)也得到了显著提高。

[0107] 表II:带电纳米纤维垫的平均表面电位( $SP_{\text{Avg}}$ )

介质	充电条件			SP <sub>Avg</sub> (V)		
	电压(kV)	距离(mm)	时长(s)	原始	带电	
[0108]	S-0.87	15	30	60	4.6	43.7
	S-1.75	15	30	60	5.8	80.8
	S-2.43	10	30	60	6.0	81.9
	S-2.43	15	30	60	6.0	100.8
	S-2.43	20	30	60	6.0	115.2
	S-2.43	15	35	60	6.0	86.7
	S-2.43	15	25	60	6.0	115.8
	S-3.46	15	30	60	6.6	138.1
	S-5.10	15	30	60	8.1	188.1
	S-6.98	15	30	60	11.5	228.6

[0109] 表II还示出了具有不同充电距离的带电纳米纤维垫23的SP<sub>Avg</sub>，其从25mm时的115.8V到35mm时的86.7V不等。图19A和图19B中的图也分别总结了针对不同充电距离的过滤效率和品质因素的结果。原因可能在于两个电极之间的距离越短，导致的电荷强度越高，以及空气中的电荷损失越少。与SP<sub>Avg</sub>相一致，从图19A中可见，较短的距离有利于过滤器的过滤性能。从图19B中可见，在35mm的最大距离处，过滤器的QF与原始过滤器相比增加了1.5至2.1倍。

[0110] 可以通过使用更强的电场来获得更好的过滤性能。然而，进一步增加电压或减小距离并没有带来明显的增强，这可能是由于固体性低的带电纳米纤维垫23的有限电荷陷阱所导致的电荷饱和所致。此外，当使用低电压或长距离时，发现电荷分布更均匀。电荷的均匀性可以避免静电力不足引起高的局部渗透。而且，观察到火花会在20kV下或25mm处产生，这限制了可以应用的场强度。基于上述结果，将使用以15kV的电压和30mm的距离最佳充电的过滤器。

[0111] 然而，在高GSM的单层带电纳米纤维垫23中注意到不理想的过滤性能。当靠近的中性颗粒被感应出偶极子并随后通过该单层带电纳米纤维垫23的吸引力被吸引到纤维表面时，尤其能证实这一点。当将此应用于实际的过滤器中时，每根纤维都被许多其它纤维环绕，并且各种电场重叠，这可减小某些区域中的场强度。例如，带有相同符号和数量的电荷的两根纤维之间的场可能很低，甚至在对称点为零，但在过滤器外部，不利于过滤的场可以非常强。因此，较低的堆积密度可以减轻纤维之间的干扰，而较大的堆积密度可以提高过滤性能。其次，用于挑战过滤器的大多数气溶胶不含净电荷，其中一小部分持有一定数量的电荷，这些电荷的分布遵循玻耳兹曼定律。结果，更有可能的是，具有较高电迁移率的颗粒被PVDF过滤器的上游层收集，而下游层在捕获剩余颗粒方面效率较低，这是因为这些颗粒较弱的迁移率。此外，对于相对大的颗粒，高GSM过滤器中密集的纤维可能加快它们在过滤器中的速度，从而导致电吸引的保持时间更短。

[0112] 图4示出了带电多层纳米纤维过滤器24的静电相互作用。当挑战性气溶胶被大致垂直于带电多层纳米纤维过滤器24行进并穿过该带电多层纳米纤维过滤器24的气流32携带时，电中性颗粒30朝向并靠近带电多层纳米纤维过滤器24流动，在每个电中性颗粒30中感应出电偶极子，从而获得带电颗粒31。假设颗粒初始为电中性的，则所感应的电荷是由于

静电效应,更准确地说是由介电泳效应或仅由感应所产生。如方程式(2)中所阐明的,偶极子的强度取决于电荷的量以及正电荷与负电荷之间的距离。对于大颗粒而言,正电荷与负电荷之间的距离较大,而对于小颗粒而言,该距离较小。因此,大颗粒比小颗粒具有更强的偶极子。

[0113] 随着带电颗粒31接近带电多层纳米纤维过滤器24,构成带电多层纳米纤维过滤器24的许多较薄层带电纳米纤维垫23与带电颗粒31发生静电相互作用。发现通过将具有高堆积密度的单层带电纳米纤维垫23分成在每层中具有较少纤维的带电多层纳米纤维过滤器24以减少干扰和重叠电场,电机制得到增强。通过比较不同过滤器构造(其中每个过滤器都以相同的方式被静电充电)的过滤效率,可以识别出由于源自偶极子效应的感应和吸引可产生具有更高过滤效率的更佳性能的过滤器构造。

[0114] 使用单分散亚微米生成系统(SMAG System,A&P,香港)和定制的过滤测试单元来评估过滤器的气溶胶过滤性能。在大气压力下进行测试,其中使用旋转叶片真空泵使空气穿过系统。测试气溶胶为氯化钠颗粒(NaCl,50-500nm),其是用恒定输出雾化器雾化NaCl溶液所生成。随后多分散性气溶胶被吸入中和器、微分迁移率分析仪(DMA)和第二中和器中,以得到受DMA电压控制且处于静电荷平衡状态的、具有某一单分散尺寸的颗粒。将中和的单分散NaCl气溶胶送入直径为7.0cm且有效面积为38.5cm<sup>2</sup>的柱式过滤器支架中,并向下通过过滤器,所述过滤器被PP基底覆盖以保护PVDF层不受磨损。以12.24L/min的流速测试过滤器样品,该流速代表5.3cm/s的面速度。使用质量流量计(型号4100,TSI Inc.,美国明尼苏达州肖维尤)在过滤器测试系统的入口处测量系统流速,并使用补充空气源来满足所需的流速。用过滤器上游和下游的采样探针等速地将气溶胶提取到用于测量气溶胶浓度的冷凝颗粒计数器(CPC,型号3010,TSI Inc.,美国明尼苏达州肖维尤)中。使用数字压力计(型号2080P,Digitron,Elektron Technology,英国)在刚好位于过滤器上游和下游的两个点处测量过滤器中的压降( $\Delta P$ )。针对带电过滤器的过滤测试,在电晕放电处理后24小时进行实验,以获得相对稳定的电荷量和过滤器性能。

[0115] 源于介电泳效应的单纤维效率

[0116] 可基于以下方程式计算过滤效率:

$$[0117] \quad \eta = \frac{C_{up} - C_{down}}{C_{up}} \times 100\% \quad (5)$$

[0118] 其中 $c_{up}$ 和 $c_{down}$ 分别表示上游和下游的气溶胶计数浓度。

[0119] 纤维过滤器的压降由戴维斯方程式给出:

$$[0120] \quad \frac{\Delta p d_f^2}{4\mu U z} = 16\alpha^{3/2}(1 + 56\alpha^3) \approx 16\alpha^{3/2} \quad (6)。$$

[0121] 在 $\alpha \ll (1/56)^{1/3}$ 或 $\alpha \ll 0.26$ 的条件下,可以证明方程式(6)中所得出的近似值。否则,必须用数值求解方程式(6),这仍可以相对容易地完成。通过结合方程式(4)与(6),可以如下独立于过滤器厚度 $Z$ 来表示 $\alpha$ :

$$[0122] \quad \alpha = \left( \frac{\Delta p d_f^2 \rho_s}{64\mu U W} \right)^2 \quad (7)。$$

[0123] 如果不使用近似值 $\alpha \ll 0.26$ ,则需要对 $\alpha$ 进行数值求解,替换方程式(5)。过滤器效率 $\eta_F$ 与单纤维效率 $\eta_s$ 通过下式相关:

$$[0124] \quad \eta_F = 1 - \exp \left[ -\frac{4\alpha\eta_s Z}{\pi(1-\alpha)d_f} \right] \quad (8)。$$

[0125] 基于此,我们可以用过滤器效率表示单纤维效率,因此:

$$[0126] \quad \eta_s = \frac{\pi(1-\alpha)d_f\rho_s}{4W} \ln \left[ \frac{1}{1-\eta_F} \right] \quad (9)。$$

[0127] 如果将 $n$ 个类似模块化过滤器(每一者的效率都为 $\eta_F$ )堆叠产生整体效率为 $\eta_{F,n}$ 的复合过滤器,那么:

$$[0128] \quad \eta_{F,n} = 1 - (1 - \eta_F)^n \quad (10)。$$

[0129] 如果我们知道 $\eta_{F,n}$ ,就可以确定基本模块的过滤器效率 $\eta_F$ ,

$$[0130] \quad \eta_F = 1 - (1 - \eta_{F,n})^{1/n} \quad (11)。$$

[0131] 根据方程式(11),我们因此可以确定在本公开中具有 $n$ 个(诸如2、4、6和8个)模块的复合过滤器中的模块化过滤器的效率。进一步根据模块化过滤器的 $\eta_F$ ,可利用根据方程式(7)确定的 $\alpha$ 、 $d_f$ (根据SEM测量确定的平均纤维直径)、 $W$ (每平方米过滤器的纳米纤维的基重)这些已知值,通过方程式(9)确定单纤维效率 $\eta_s$ 。我们随后可以确定对应于机械过滤器的单纤维效率 $(\eta_s)_m$ 和由机械机制和介电泳捕获机制组成的驻极体介质过滤器的单纤维效率 $(\eta_s)_{m+o}$ 两者。鉴于机械机制与介电泳捕获机制是独立且累加的,仅归于介电泳捕获机制的效率 $(\eta_s)_o$ 简化如下:

$$[0132] \quad (\eta_s)_o = (\eta_s)_{m+o} - (\eta_s)_m \quad (12)。$$

[0133] 根据上述内容,为了确定过滤器中单纤维的介电泳效率,我们需要在相似的操作条件下进行两组实验,一组实验中气溶胶捕获仅仅是机械式的(扩散和拦截),而另一组实验则为机械式加上介电泳效应。在该实验中,前者对应我们的测试过滤器(其被浸在醇中过夜以去除静电纺丝产生的任何残留电荷),而后者对应我们的测试过滤器(其已经通过电晕放电进行了充电且在平衡状态下保持了一天)。此外,已经证实了:

$$[0134] \quad (\eta_s)_o = C' N_{po}^{0.4} \quad (13)$$

[0135] 其中

$$[0136] \quad N_{po} = \frac{2 K_p - 1}{3 K_p + 2} \frac{C(\sigma d_p)^2}{\epsilon_o (1 + K_f)^2 d_f \mu U} \quad \text{并且 } \epsilon_o \text{ 是自由空间的介电常数且Cunningham滑动系数C根据以下方程式计算:} \quad (14);$$

$$[0137] \quad C(d_p) = 1 + 2.49(65/d_p) + 0.84(65/d_p) \exp \left[ \frac{-0.43}{(65/d_p)} \right] \quad (15)。$$

[0138] 假定纤维表面电荷密度 $\sigma$ 、颗粒介电常数 $K_p$ 、纤维介电常数 $K_f$ 都是常数[15c]。C是Cunningham滑动系数,其取决于气溶胶尺寸 $d_p$ ;当 $d_p$ 接近65nm,即在标准温度和气压(STP)下的空气的平均自由路径时,需要进行修正,因此,对于在固定温度下具有给定 $d_f$ 的过滤气体的过滤器,我们可以得到:



$$[0139] \quad N_{po} \propto \frac{C(d_p)^2}{U} \quad (16)。$$

[0140] 通过将方程式 (16) 代入方程式 (13) 中, 得到:

$$[0141] \quad (\eta_s)_o = G \left[ \frac{C(d_p)^2}{U} \right]^{0.4} \quad (17)$$

[0142] 其中G是常数。

[0143] 从上文可知, 过滤效率由机械 (扩散和拦截) 和静电/介电泳效应构成。根据分别对带电过滤器 (机械和静电) 和不带电 (机械) 过滤器进行的测试, 可以因此识别由静电 (介电泳) 部分导致的效果, 作为确定过滤器性能的基础。

[0144] 结果

[0145] 如图5-7所示, 带电多层纳米纤维过滤器24比带电单层纳米纤维具有更高的、源于介电泳效应过滤效率, 而在相同的gsm情况下, 带电单层纳米纤维进而比不带电的单层纳米纤维具有更高的、由于介电泳效应导致的过滤效率。图5的图示出了三种不同过滤器布置的过滤效率。第一种布置是具有单层纳米纤维的纳米纤维垫22 (不带电), 其gsm从1.75增加至7gsm; 第二种布置是具有单层纳米纤维的带电纳米纤维垫23, 其gsm从1.75增加至7gsm; 且第三种布置是本公开的带电多层纳米纤维过滤器24, 每一薄层为1.75gsm, 该布置具有通过将不同数量的层堆叠在一起而增加的gsm。从图5可知, 与具有相同GSM的不带电的单层纳米纤维垫22相比, 具有1至4层的带电多层纳米纤维过滤器24的过滤效率分别相对增加了约2.0、1.9、1.5和0.8倍的差值。类似地, 带电多层纳米纤维过滤器24的压降下降了约1至10Pa。

[0146] 图6显示了各种标准化带电多层纳米纤维过滤器24构造的基于介电泳效应的单纤维捕获效率。

[0147] 参考图7, 在具有固定的纤维量 (即固定的总gsm) 的情况下, 带电多层纳米纤维的基于介电泳效应的单纤维捕获效率明显高于带电单层纳米纤维。此外, 受益于较高的单纤维捕获效率, 增加粒径和降低面速度可使得颗粒保留时间更长。

[0148] 图8显示了基于介电泳效应的单纤维效率与根据方程式 (17) 的  $Cd_p^2/U$  的双对数坐标图。存在两组数据。下方的一组分别对应于以下三种不同的基于微纤维的过滤器的相关性: 过滤器A, 其具有85-300gsm并通过电晕放电进行静电充电; 过滤器B, 其具有100-290gsm纤维且通过摩擦起电效应进行充电; 以及过滤器C, 其具有20-60gsm且通过电晕放电进行充电。相关性是基于先前针对由熔喷聚丙烯材料制成的市售过滤器完成的大数据集。上面的一组包含我们的测试结果, 这些结果以类似的格式投射在双对数坐标图上。下曲线 (在双对数坐标图上作为直线出现) 表示具有1.75gsm PVDF纳米纤维的一个单层, 而上曲线也表示1.75gsm PVDF纳米纤维, 但其为两个叠放层的形式, 每层为0.87gsm。对于纳米纤维测试结果进行了两次观察。

[0149] 直径为450nm的纳米纤维的过滤效率远大于直径为2微米的微纤维的过滤效率。对于尺寸对应于  $Cd_p^2/u = 1 \times 10^{-12}$  的颗粒, 纳米纤维的过滤效率是微纤维的过滤效率的4.5倍。通过使用两层较薄纳米纤维代替单层纳米纤维, 过滤效率进一步提高了1.35倍。

[0150] 还应注意到, 当  $Cd_p^2/U$  等于  $1 \times 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{s}$  时, 微纤维过滤器  $\eta_o$  取为0.06且纳米纤维过

滤器(双层) $\eta_o$ 取为0.27,其比率为4.5。假设基于介电泳效应、方程式(13)和(14)的单纤维效率随纤维直径的0.4次方成反比地变化,因此我们可以得到:

$$[0151] \quad \frac{(\eta_o)_{nano}}{(\eta_o)_{micro}} = \left[ \frac{(d_f)_{micro}}{(d_f)_{nano}} \right]^{0.4} = \left[ \frac{20,000}{450} \right]^{0.4} = 4.5 \quad (18)。$$

[0152] 这符合所确定的4.5倍的实验比率。通过进一步比较图10中的6层(0.87)与1层(5.25)之间的单纤维介电泳效率,根据 $Cd_p^2/U=1 \times 10^{-12} \text{m-s}$ ,多层要好2.8倍。

[0153] 图9示出了气溶胶直径(50至400nm)的影响和面速度的影响(2.5、5.3和7.5cm/s)。所有结果均在与方程式(17)一致的单一趋势上有很好的相关性,概括如下:

$$[0154] \quad \eta_o \propto \left[ \frac{C(d_p)^2}{U} \right]^n \quad (19)$$

[0155] 其中n在0.327至0.405之间变化。

[0156] 方程式(19)的结果与方程式(17)中的0.4的理论幂指数相当。由于面速度增加(更短的保留时间)导致源自介电泳效应的单纤维捕获效率较低的影响非常明显;对于较低的挑战性面速度或较长的保留时间,反之亦然。

[0157] 当比较图9中4层(每层0.87)纳米纤维与具有3.5gsm的纳米纤维单层时,观察到带电多层纳米纤维过滤器24的另一优势。注意到,基于介电泳效应的单纤维捕获效率更高。假定这些线是平行的,我们可以取横坐标的给定值 $Cd_p^2/U=1 \times (10^{-12}) \text{m-s}$ ,则4层的 $\eta_o$ 为0.19,而1层的 $\eta_o$ 为0.085,比率为2.2。在所有尺寸上该比率都是相同的。基于方程式(17),我们可以得到:

$$[0158] \quad \eta_o = G \left[ \frac{C(d_p)^2}{U} \right]^n \quad (20)$$

[0159] 在 $dp_1$ 处,

$$[0160] \quad \eta_{o2} = G_2 \left[ \frac{C(d_{p1})^2}{U} \right]^n \quad (21)$$

[0161] 对于4层(0.87)以及

$$[0162] \quad \eta_{o1} = G_1 \left[ \frac{C(d_{p1})^2}{U} \right]^n \quad (22)$$

[0163] 对于1层(3.5),取方程式(22)与方程式(21)的比,

$$[0164] \quad \frac{\eta_{o2}}{\eta_{o1}} = \frac{G_2}{G_1} \quad (23)。$$

[0165] 因此,方程式(23)的比值并不取决于气溶胶尺寸。这两条线的斜率是相同的,或这两条曲线的n近乎相同,那么在哪里比较这两者的效率都无关紧要,只要它们具有相同的横坐标值 $Cd_p^2/U$ 。在本申请中,为方便起见,取 $Cd_p^2/U=1 \times 10^{-12} \text{m-s}$ 。在任何情形下,使用4层比单层好2.2倍。该多层的益处是非常明显的。

[0166] 审查图8-11,可看出随着基重(gsm)增加,多层的益处似乎更大。比较具有增加的gsm(1.75、3.5、5.25和7gsm)的纳米纤维的单纤维效率,以确定在单层带电过滤器与带电多层过滤器之间介电泳效应对单纤维捕获效率的影响。使用多层布置可以提供更好的益处,

以屏蔽过滤器中相邻带电层之间的干扰。与具有相同gsm的单层相比,使用2、4、6和8层的多层构造的基于介电泳效应的单纤维捕获效率分别增强了1.35倍、>2倍、2.8倍和>6.4倍。图12中汇总了关于增强的性能。由该表清楚可见,更多的纳米纤维层可以增强性能。

[0167] 如图13中所示,将本公开的带电多层纳米纤维过滤器24与其它三种由厚度分别为85-300gsm(粒径为19 $\mu$ m)、150-290gsm(粒径为19 $\mu$ m)和20-60gsm(粒径为5 $\mu$ m)的微纤维(PP)制成的过滤器进行比较。从结果可知,具有相同的纤维总量的带电多层纳米纤维过滤器24比微纤维过滤器具有显著更高的基于介电泳效应的单纤维捕获效率。

[0168] 通过使用具有相同的纤维总量的带电多层纳米纤维过滤器24,过滤器内的气溶胶流速被降低。由于各层被松散地包裹,为气溶胶流提供了额外的空间以在每一层的上游恢复其初始面速度,从而提高了纤维的利用率。除了提高过滤效率外,以高孔隙率堆叠多层还导致较低的压降。如表I中所示,在M2-1.75-P、M3-1.75-P和M4-1.75-P上测得的压降分别为12.4Pa、17.8Pa和24.1Pa,约为S-1.75-P上的压降(为6.1Pa)的2倍、3倍和4倍。基重越高,压降的减小(saving)越显著,其中与S-3.46-P相比,M2-1.75-P降低了1.4Pa,而与S-6.98-P相比,M4-1.75-P降低了13.6Pa。以更高的过滤效率和更低的压降,带电多层纳米纤维过滤器24可以达到更高的QF。不同于单层过滤器(其过滤效率的提高与压降的提高相比相形见绌,导致QF随GSM降低),多层过滤器的QF则受层数影响轻微,并保持相对高的值。该结果符合QF方程式,该方程式表明通过堆叠不同数量的相同层而形成的复合材料具有与单层相同的品质因素。相反,对于单层,QF随着GSM的提高而下降。

[0169] 为了显示“多分层”效果的更清晰的模式,在图21A和图21B中分别将150nm颗粒的过滤效率和QF针对相应压降作图。由图证明,受益于在多层布置中将纤维分成多层,可以制造出同时具有高过滤效率和低压降的过滤器。

[0170] 图15A中示出了对具有7gsm纤维的四种过滤器布置的直接比较。不带电的过滤器可以通过扩散和拦截来捕获气溶胶。特征性V形效率曲线是明显的。当对过滤器进行静电充电时,其提供更高的效率,但令人惊讶的是,对于所有粒径,过滤效率几乎都相同,为65-68%。这是由于过滤器中不同子层之间的静电干扰或相互作用所致,如图1A所示。如图1B所示,当将过滤器分隔成多层(每一层都被聚丙烯多孔材料隔开以屏蔽相邻层之间的静电干扰)时,4层(每层为1.75gsm)的效率大幅度上升,从86%上升至96.4%。与较小颗粒相比,大颗粒具有更高的效率。其与将所有纤维都包裹到单层中的过滤器形成对比。当将过滤器进一步分隔为8层(每层为0.87gsm)时,效率进一步提高。在某些情况下,对于大颗粒,效率可高达99%。

[0171] 图15B显示了对于50nm至500nm范围内的颗粒,在不同的荷电状态下(不带电、带电和放电)的PVDF过滤器的过滤效率。不带电(原始)过滤器显示出典型的“V”形过滤曲线,其中最具穿透性的粒径(MPPS)在250nm附近。这表明,机械机制(主要是拦截和扩散)在气溶胶过滤中起主要作用,这一点通过在使用IPA浸泡法消除了原始过滤器上的固有电荷之后过滤效率的不明显下降得到了进一步证实。当过滤器通过电晕放电进行充电时,对所有尺寸的气溶胶的过滤效率从16.1-34.2%大幅提高到约51.5%,并且由于带电纤维与极化颗粒之间的电吸引增强,过滤曲线变得更加平坦。较大的颗粒从感应电荷和偶极子中获得更多益处。这进而导致更高的效率。当分析源于介电泳效应的单纤维效率时,这更加明显。在250nm处的“残留”MPPS归因于电机机制与机械机制的混合效应。

[0172] 品质因素(效益与成本比,QF)定义为:

$$[0173] \quad QF = -\frac{\ln(1-\eta_F)}{\Delta p} \quad (24)$$

[0174] 其中:

[0175]  $\eta_F$ 是过滤效率;以及

[0176]  $\Delta p$ 是过滤器的压降。

[0177] QF的单位为1/Pa。QF越高表示过滤器的性能越佳。如图16A所示,当使用本公开的带电多层纳米纤维过滤器24代替常规驻极体过滤器时,QF增加大约49%。该发现在图17中得到进一步证明,带电多层纳米纤维过滤器24的QF远优于放电和不带电的单层过滤器。此外,大颗粒的QF远高于较小的颗粒。这一性能再次与上文对过滤效率的分析一致。例如,对于相同的300nm测试气溶胶,4X1.75gsm的品质因素为0.128/Pa,而8X0.87gsm的品质因素则较高,为0.155/Pa。

[0178] 现在参考图16B,QF从原始过滤器中的0.026-0.069Pa<sup>-1</sup>到带电过滤器中的0.123-0.138Pa<sup>-1</sup>,增加了1.0-3.3倍,这是由于较高的过滤效率和7.4Pa的相对较低的压降PD所致。受益于显著的静电力,证明PVDF驻极体过滤器获得良好的过滤性能,而未产生高的空气阻力。

[0179] 因此,提供了用于开发用于空气过滤的带静电的纳米纤维介质的各种方法和结构。尽管已经在本发明的上述具体实施方式中示出了示例性实施方案,但是应当理解还存在大量的等效变化。还应理解,这些示例性实施方案仅仅是实例,并不旨在以任何方式来限制本发你的范围、应用或构造。相反,上述具体实施方式将为本领域的技术人员提供便利的路线图,以用于实施本发明的示例性实施方案。在不背离所附权利要求书及其合法等效物中所阐述的本发明范围的条件下,可以在示例性实施方案中所述的元件的功能和布置方面作出各种改变。

#### [0180] 本公开的应用

[0181] 根据上文公开的实施方案,通过堆叠多个带电纳米纤维垫23以形成带电多层纳米纤维过滤器24而制造的带静电且电荷绝缘的纳米纤维介质,可以用于广泛的应用中:

##### [0182] (1) 空气过滤

[0183] 可以使用本文所公开的带电多层纳米纤维过滤器24设计过滤器,诸如面罩和呼吸装置中的其它过滤介质。过滤器可用于普通消费者或医师,以防止吸入灰尘、污染物、过敏原、病毒或其它颗粒。带电多层纳米纤维过滤器24的气溶胶负载低,因而对于去除悬浮在空气中的电中性颗粒30和/或带电颗粒(例如病毒,通常带负电)尤其有效。

##### [0184] (2) 蛋白质印迹法

[0185] 蛋白质印迹广泛用于分子生物学中,以检测或提取样品中的特定蛋白质。有多种方法可将生物分子(例如蛋白质、核酸片段)从凝胶基质转移到膜支持物,以对这些分子进行后续检测。蛋白质印迹是用于蛋白质的免疫检测的方法。本公开的带电多层纳米纤维过滤器24为蛋白质印迹法提供了理想介质。具体而言,与其它常规膜相比,本公开的带电多层纳米纤维过滤器24可以有效地吸收蛋白质。因此,其更优选用于蛋白质生物标志物鉴定。

[0186] 在蛋白质印迹中,蛋白质样品通过凝胶电泳分散成二维布局(layout)或图谱,其中第一维指等电点(它们具有中性净电荷的pH),而第二维是基于分子量。这被称为二维凝

胶或2D凝胶,是常规实践。为了通过抗体检测2D凝胶上的蛋白质,将凝胶内的蛋白质转移到通常由PVDF制成的带电膜上。

[0187] 制备用作驻极体空气过滤器(图3)的有效带电多层纳米纤维过滤器24的方法可用于制备蛋白质印迹法中的带电膜,其中在膜表面上带有电荷(通常为正电荷)。带电膜的特征在于膜是可渗透的,具有类似于图22A-图22E的微米尺寸的孔。

[0188] 转移蛋白质的最流行方法是电印迹,其使用电流将带“负电荷”的蛋白质(类似于在空气过滤的情形下带负电荷的病毒)从凝胶引向带正电荷的阳极,并进入带正电荷的PVDF膜(类似于PVDF带电多层纳米纤维过滤器24)中。蛋白质从凝胶内移动到膜上,同时保持它们在凝胶内具有的结构。有利地,由多层纳米纤维产生的强正电荷提供了巨大的静电吸引力,以保持到带负电荷的蛋白质上,从而保持蛋白质完整性而不影响其结构。在其中没有固有电荷的某些蛋白质分子或蛋白质分子的一部分中,该情况类似于空气过滤中的电中性颗粒30。由于蛋白质紧邻带电荷的PVDF带电多层纳米纤维过滤器24,偶极子被感应到电中性的蛋白质分子或蛋白质分子的一部分上。随后,带有感应偶极子的相反电荷的带电纳米纤维之间的静电吸引“捕获”蛋白质,类似于图4中捕获电中性颗粒30。蛋白质被捕获并固定到PVDF纳米纤维垫上。实际上,与较大尺寸的气溶胶相似,较大的蛋白质分子具有较大的感应偶极子,因而可以更有效地被捕获。这比使用常规PVDF膜更有利。而且,由于具有500nm或更小的小纳米纤维直径,带电多层纳米纤维过滤器24提供的表面积比平坦的PVDF膜大得多。

[0189] 转移蛋白质的另一种方法包括将带电多层纳米纤维过滤器24置于凝胶顶部,并在其顶部放置一叠滤纸。将整叠置于缓冲溶液中,该缓冲溶液通过毛细管力使滤纸向上移动,从而使蛋白质随其移动。由于过程时间长且膜的孔径小,因此该方法不常用。然而,多层带电纳米纤维垫24提供了微米尺寸的开口(不同于具有亚微米孔开口的膜的情况),从而有助于蛋白质相对快地渗透到膜上。这可以进一步使这种方法再次得到广泛的使用。

### [0190] (3) 药物递送

[0191] 本发明还可利用包封被用于释放基于蛋白质的药物。通过在外部电场下或利用与本公开的带电多层纳米纤维过滤器24接触的中和流体释放电荷或中和电荷,可以有效地递送药物。

[0192] 当将药物制成亚毫米尺寸、微米尺寸甚至纳米尺寸的颗粒形式的粉末时,它们类似于图4中的气溶胶。这些细小的药物颗粒在制造和加工(例如,从较大尺寸研磨成较小尺寸)的过程中携带静电荷。如果它们没有任何初始静电荷,则当这些药物颗粒接近带电多层纳米纤维过滤器24时,偶极子便被感应到颗粒上,且这些颗粒被带电多层纳米纤维过滤器24捕获,类似于空气过滤中的情形。药物颗粒可以被捕获在图3中的整个厚度的纳米纤维垫23中。可以将这些纳米纤维垫23堆叠在一起形成多层药物释放平台,如贯穿本公开的说明书所详述的。

[0193] 作为实例,将两层装载哮喘药物的带电PVDF纳米纤维垫整合在包含5层的多层面罩中。装载哮喘药物的两层面向使用者面部,而没有药物的其它三层面向外部以捕获来自外部的不期望的气溶胶。当使用者吸气时,包含气溶胶的环境空气被这三层带电多层纳米纤维过滤器24(不含药物)去除,并且随着新鲜空气随后接近使用者被吸入,使用者呼出的湿气可以中和装载药物的两层的电荷,从而将药物缓慢释放在新鲜空气中,使用者可以将

该药物与新鲜空气一起吸入。显然,其它可以通过吸入递送的药物也可以以类似的方式完成。

[0194] 鉴于带电多层纳米纤维过滤器24中电荷的稳定性,装载到纳米纤维垫22上的药物可以具有至少3个月的长保质期。如果将它们密封(通过包装)避免潮湿的环境,则保质期可以延长。微米尺寸或纳米尺寸的稳定小滴形式的药物也可以被捕获并附着到带电纳米纤维垫23上,这些纳米纤维垫23随后被制成多层的布置。这将药物的形式扩大到颗粒或小滴。

[0195] 除吸入外,还可将药物装载到可局部施用于身体皮肤上的带电多层纳米纤维过滤器24上。随着水分通过皮肤表皮从体内分泌出来,将药物保持到纳米纤维上的电荷被缓慢中和,并且由于微米尺寸和纳米尺寸(颗粒或小滴),药物可以穿过皮肤被有效施用。在药物递送的局部应用中,小滴可更有利。因此,本公开用于药物释放应用的关键优点在于,无论是将带电多层PVDF垫应用于面部(用于吸入)还是应用于皮肤上(用于局部施加),该垫的高渗透性多孔结构都有利于空气/水分通过该垫流动。

[0196] (4) 其它应用

[0197] 本发明还可用于其中需要捕获的静电荷的其它应用中。例如,其可以用作面部或身体其它局部区域的治疗膜。

[0198] 本发明的优点

[0199] 因此,通过堆叠多个带电纳米纤维垫23以形成带电多层纳米纤维过滤器24所制造的带静电且电荷绝缘的纳米纤维介质,在各种不同的应用中具有优于其它先前提出的方法的优势,所述优势如下详述:

[0200] (1) 电中性颗粒

[0201] 当颗粒接近带正电荷的多层纳米纤维过滤器24时,会在颗粒上感应出偶极子,从而产生在颗粒的前端具有负电荷且在颗粒的后端具有正电荷的偶极子。颗粒上的负电荷与带正电荷的纤维相互作用,导致在接近纳米纤维的范围内捕获颗粒。

[0202] (2) 带负电荷的颗粒(例如病毒)

[0203] 与电中性颗粒的情形类似,本公开提供了带正电荷的多层纳米纤维过滤器24,其可以通过库仑力吸引带负电荷的颗粒。如方程式(2)中所解释的,该力与分隔距离的平方负相关。因此,当带负电荷的颗粒越靠近带电多层纳米纤维过滤器24时,该力越强。这对于吸引病毒特别有用,因为病毒内部的DNA带有明显的负电荷。

[0204] (3) 机械机制

[0205] 除静电力外,与扩散和拦截有关的机械机制也与静电力结合起作用。

[0206] (4) 电场

[0207] 纳米纤维呈现大的表面积和小于1000纳米的小的纤维直径,这导致非常强的电场,其中电场力与半径二次(和三次)方成反比。如方程式(3)中的计算所证实,由具有大得多的纤维直径(2-10微米)的微纤维制成的现有驻极体介质具有较低的表面积,因此导致了与纳米纤维相比电力的下降。

[0208] (5) 介质的压降或渗透性

[0209] 介质的压降或渗透性随静电荷的增加保持不变。这可以进一步增强带电颗粒或蛋白质分子的捕获效率。

[0210] (6) 更高的介电泳效应

[0211] 单层纳米纤维的、源于介电泳效应的过滤效率不尽如人意。发现即使使用相同量的纤维(相同的厚度),本公开的带电多层纳米纤维过滤器24也能实现更好的过滤效率。因为带电多层纳米纤维过滤器24由多个薄的纳米纤维垫22构成,这些纳米纤维垫22通过基层20分隔,基层20可以是隔离物或可渗透的基布材料。因此,与具有相同量的纳米纤维(相同的gsm)但全部整合到单层纳米纤维中的构造相比,该结构提供高得多的介电泳效应。

[0212] (7) 稳定性和持久性

[0213] 通过本公开实现的另一项改进是电荷随时间和湿度条件的稳定性和持久性。如图14A中所示,呈现了厚度为1.75、3.5、5.25和7gsm的带电多层纳米纤维过滤器24在80%RH下的实验结果。在第1天和第15天测量每个过滤器的过滤效率。一致地,在将过滤器暴露在潮湿环境中15天后,过滤器的性能保持不变。这证明了本公开的纳米纤维过滤器的良好持久性。

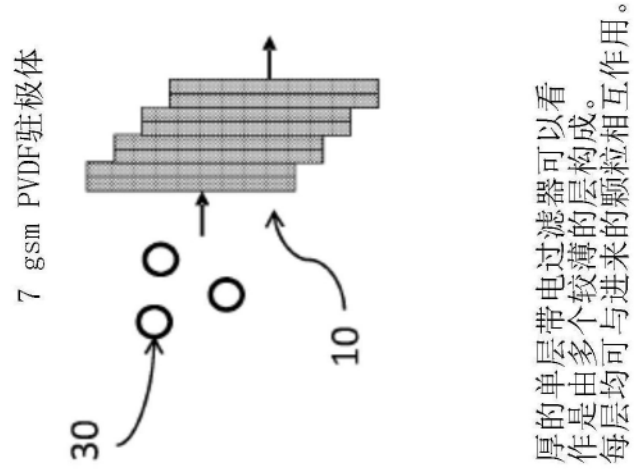
[0214] 当在长时间存储后检查性能时,持久性得到了进一步证明。过滤介质上或内部的电荷会随时间消散,其衰减受到聚合物材料的极大影响,并对驻极体过滤器有害。由于驻极体过滤器通常被设计成比机械过滤器具有更开放的结构,因此一旦失去了静电作用且只有机械捕获机制可以运作,则过滤性能会急剧下降。在制备M4-1.75-C之后的不同时间,对带电多层纳米纤维过滤器24进行过滤效率测试。如图14B所示,与充电后立即获得的过滤效率相比,充电后1天的过滤效率明显下降。但是,过滤器的性能仍然非常令人满意,并且过滤效率在15天后几乎没有变化。即使将存储时间延长到90天,也只略微下降了大约1%。过滤效率的衰减符合表面电位随时间的变化。

[0215] 相比之下,如图24A和24B中所示,分析了[1]中公开的常规方法,其使用具有PTFE纳米颗粒的PVDF纳米纤维垫。在5个小时内,电荷迅速衰减。过滤效率和表面电位均骤降。这对于捕获静电荷不是优选的,并且这些纳米纤维过滤器不能实现本公开的优点。测试结果表明,对于长期存储和过滤用途而言,优选多层PVDF驻极体过滤器。

[0216] 参考文献列表

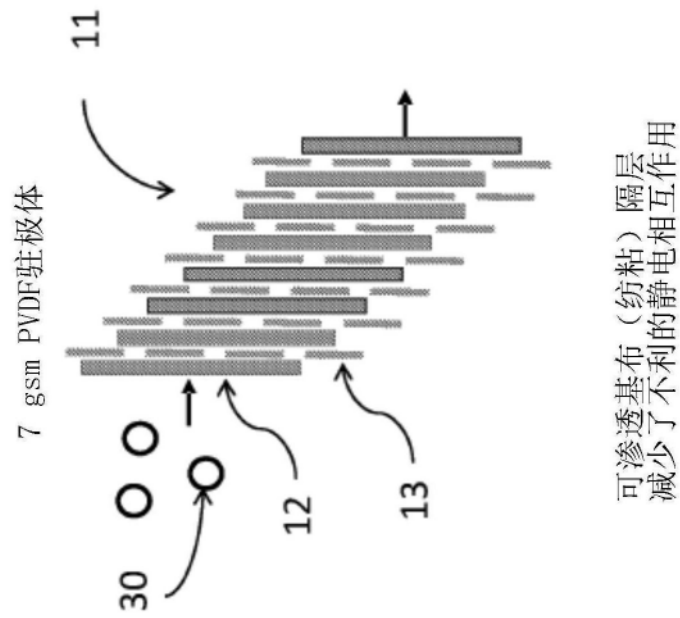
[0217] 以下是在本说明书中被偶尔引用的参考文献的列表。这些参考文献的每一个中公开内容均通过引用的方式整体并入本文中。

[0218] [1]Shan Wang等人,Electret Polyvinylidene Fluoride Nanofibers Hybridized by Polytetrafluoroethylene Nanoparticles for High-Efficiency Air Filtration.ACS Applied Materials&Interfaces 2016 8(36),23985-23994。



厚的单层带电过滤器可以看作是由多个较薄的层构成。每层均可与进来的颗粒相互作用。

图1A



可渗透基布（纺粘）隔层减少了不利的静电相互作用

图1B



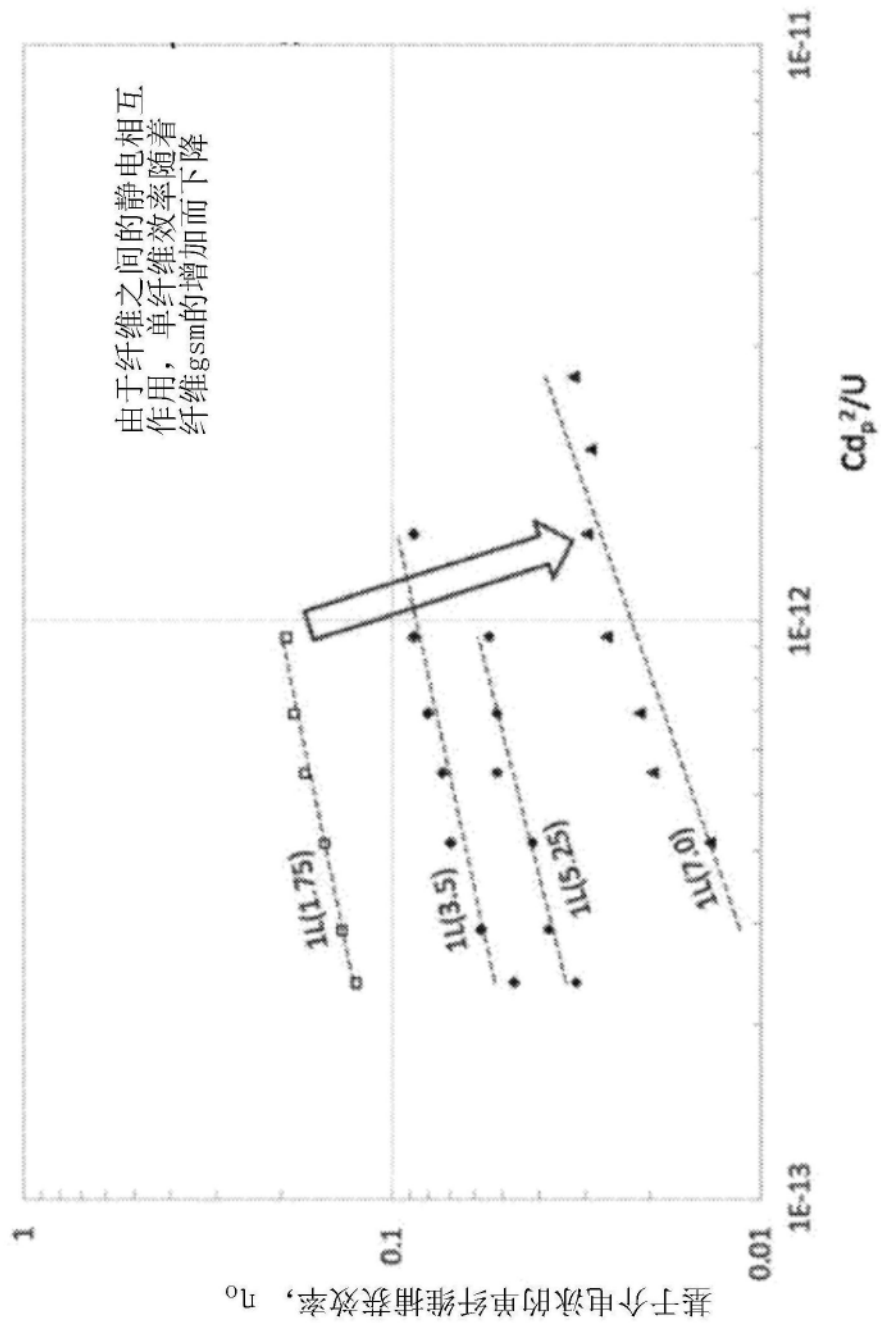


图2

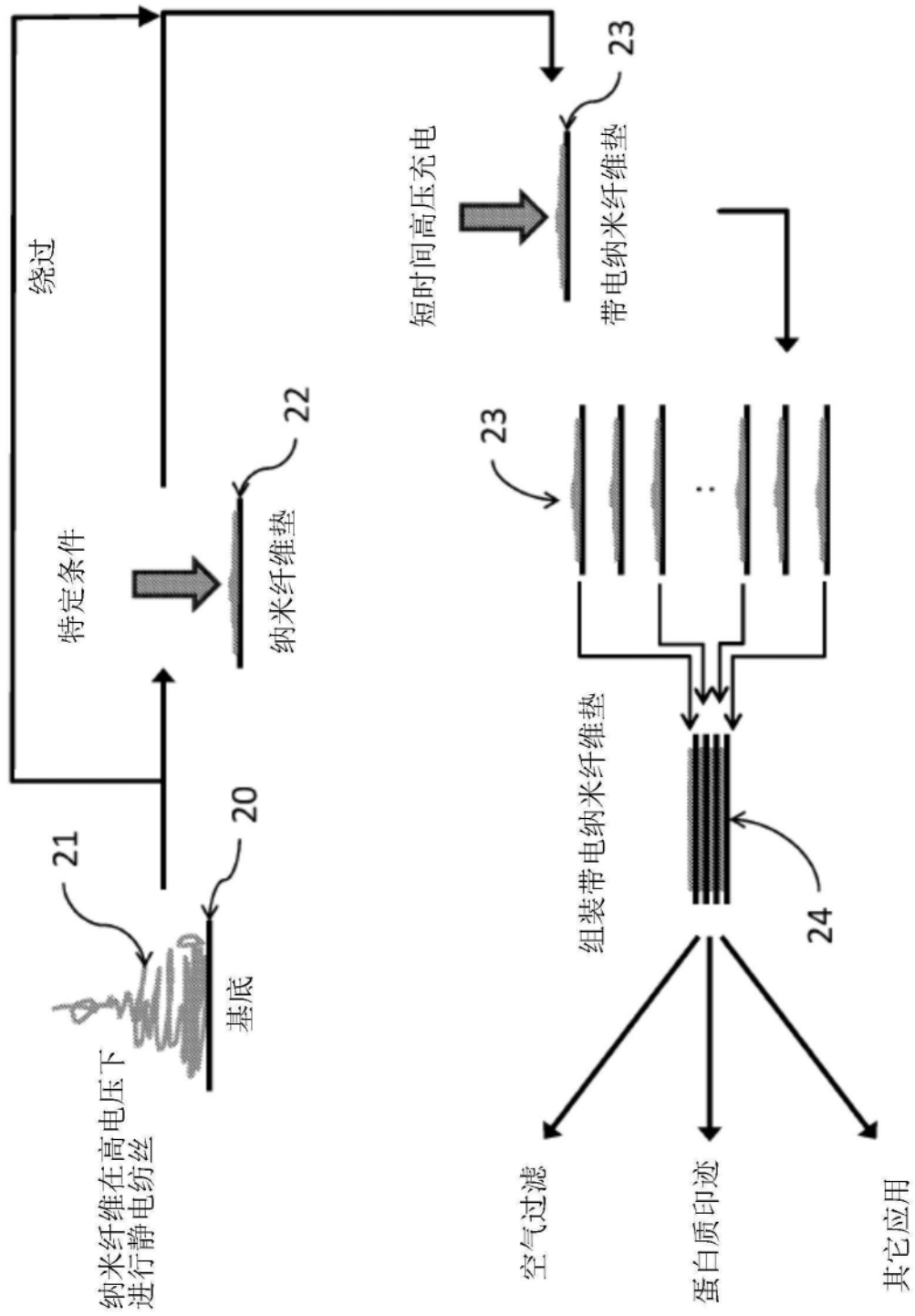


图3

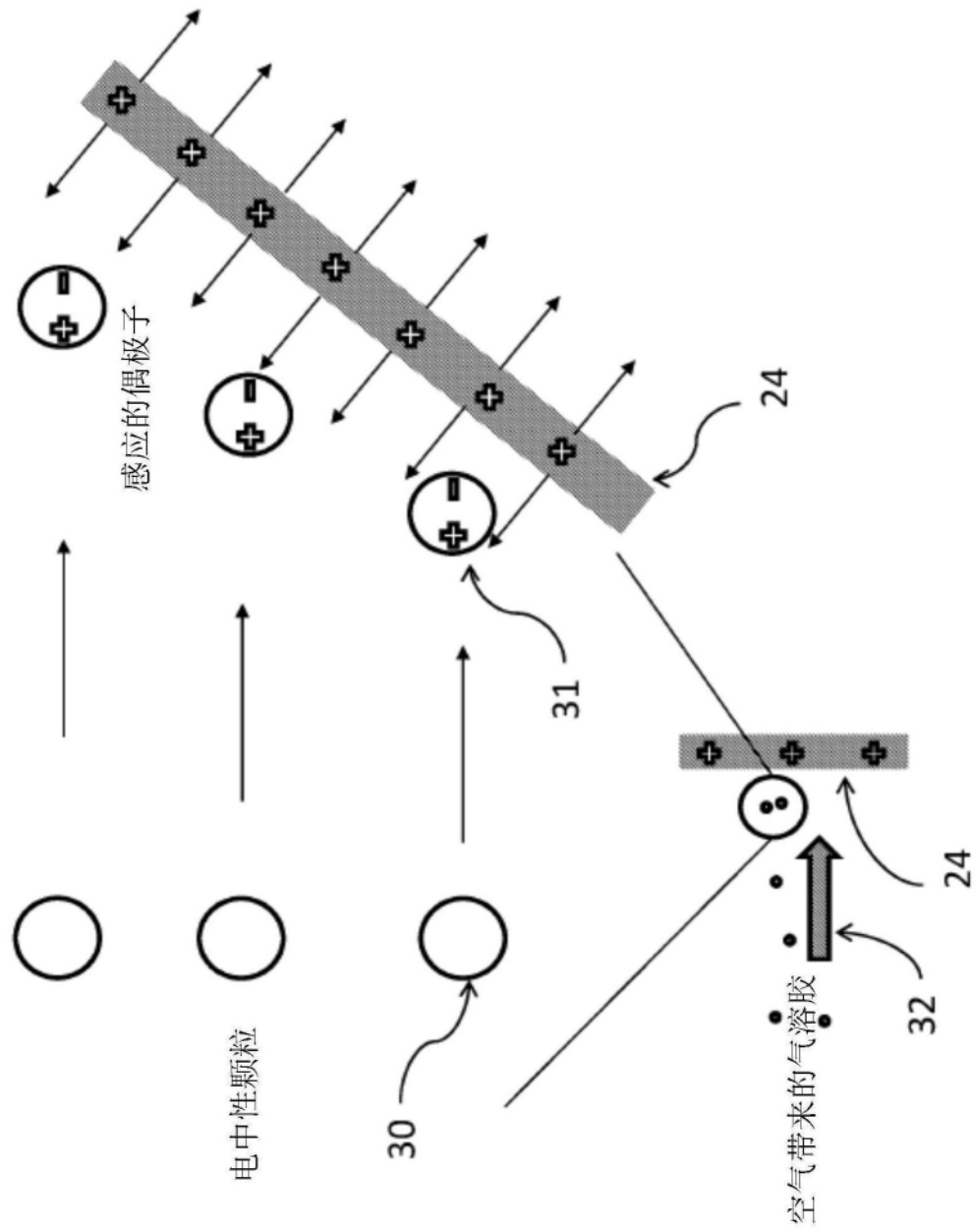


图4

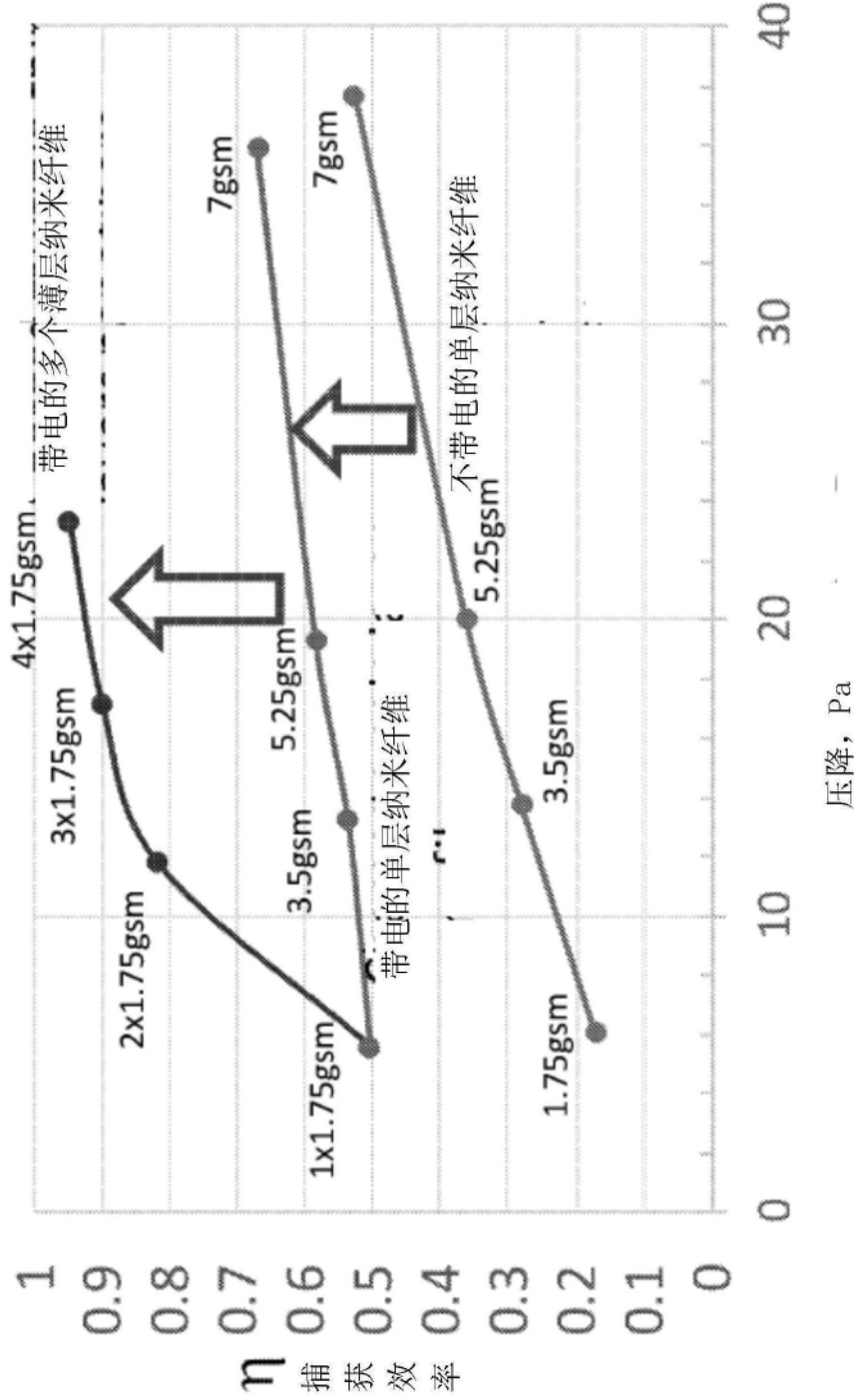


图5

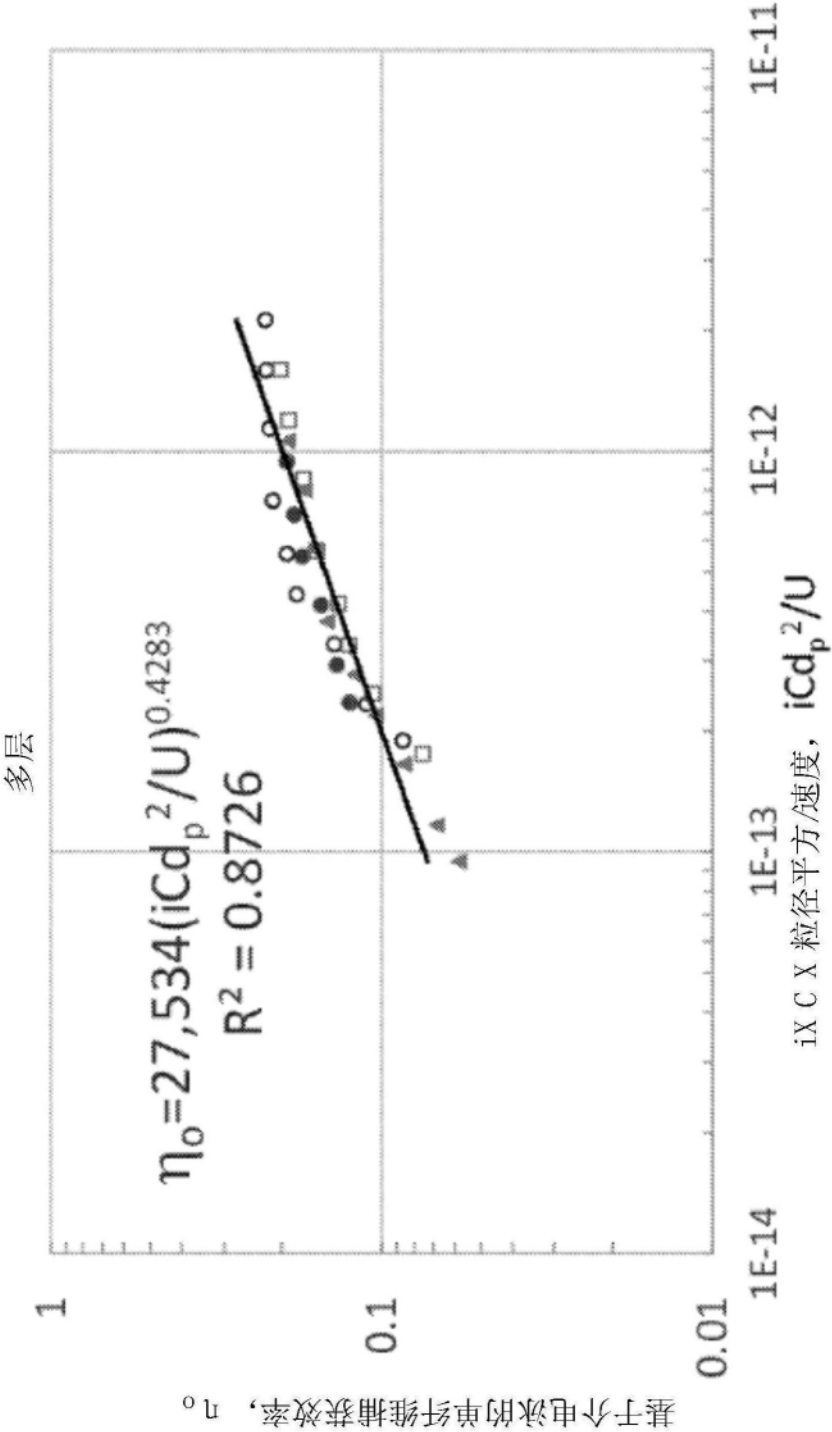


图6

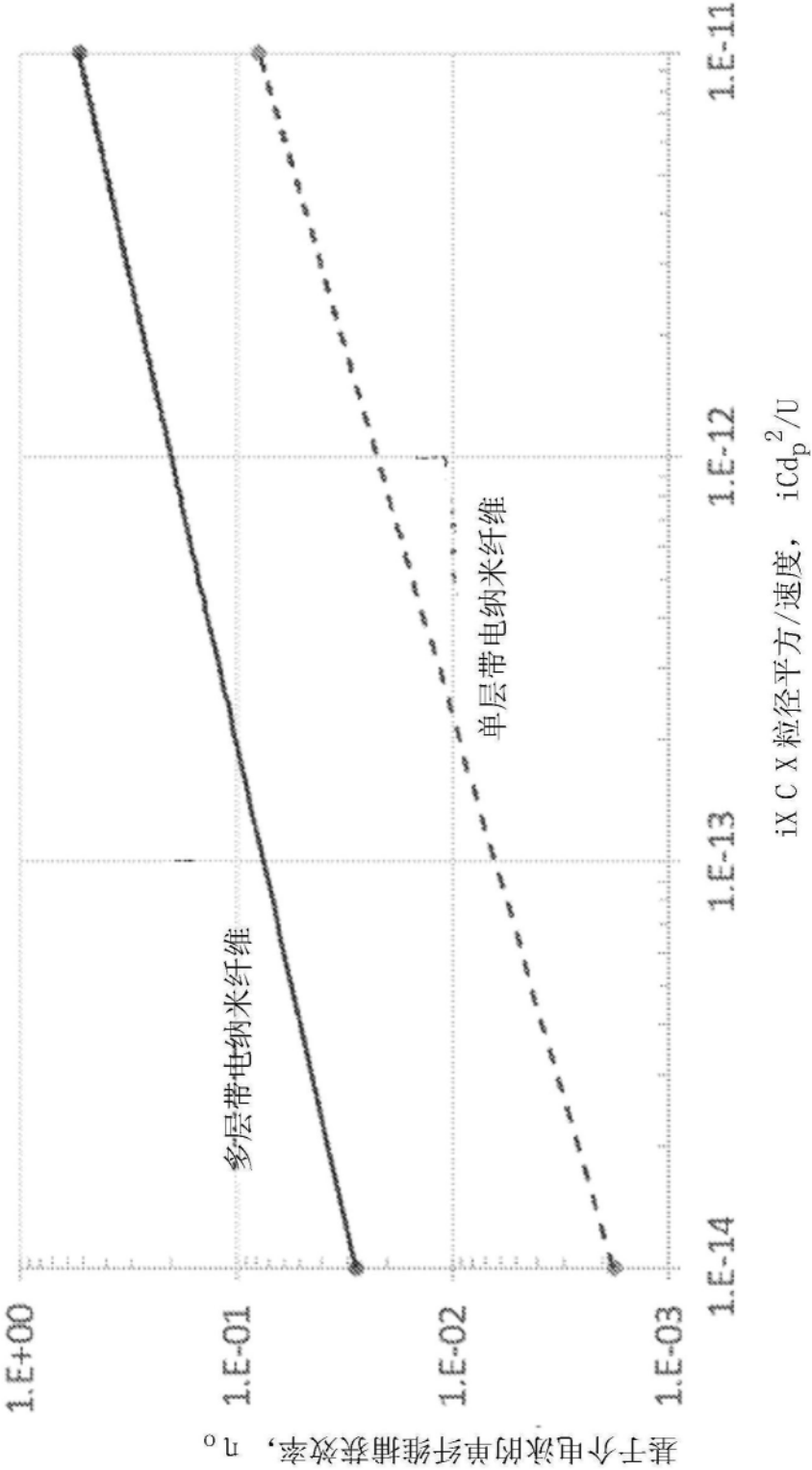


图7

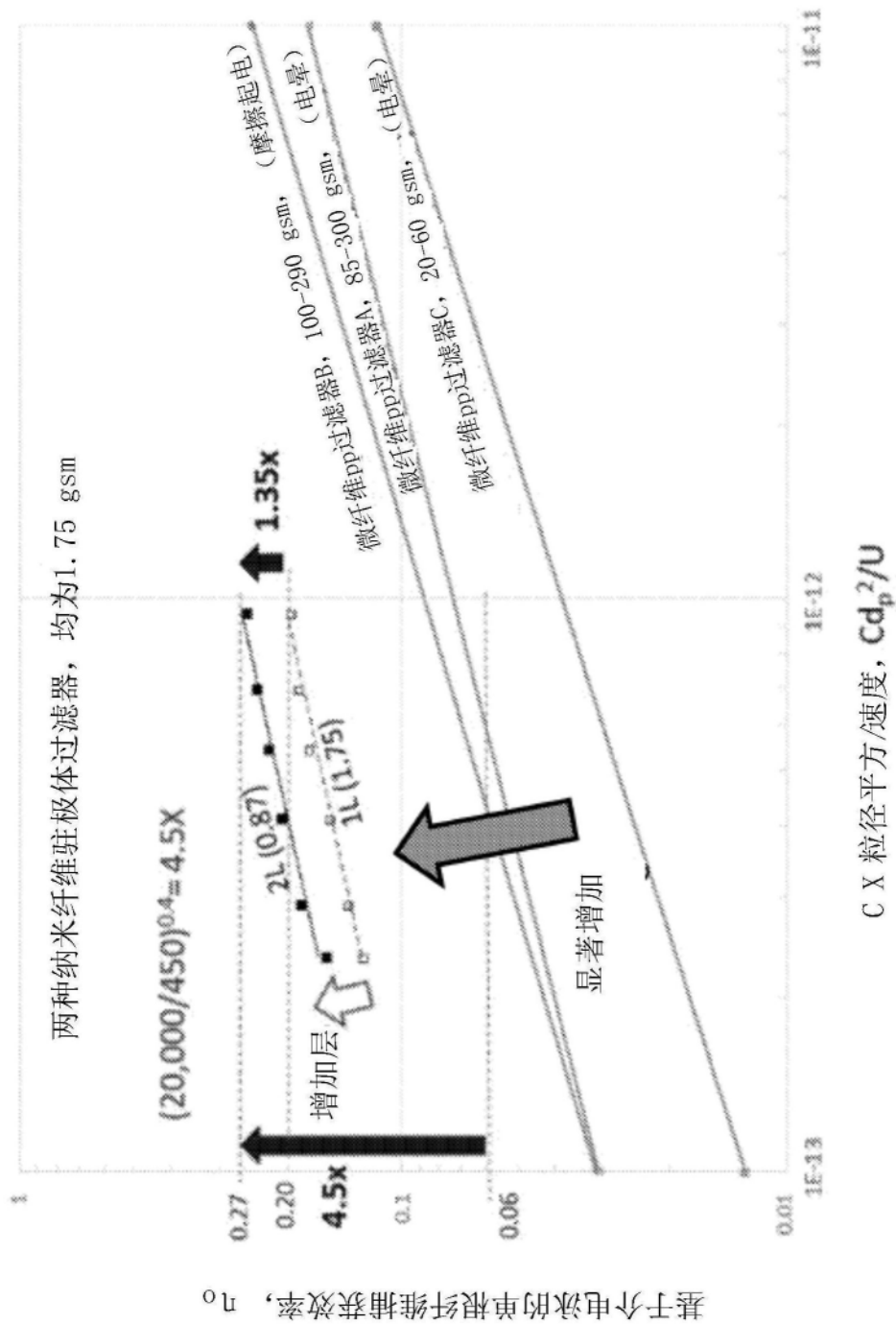


图8

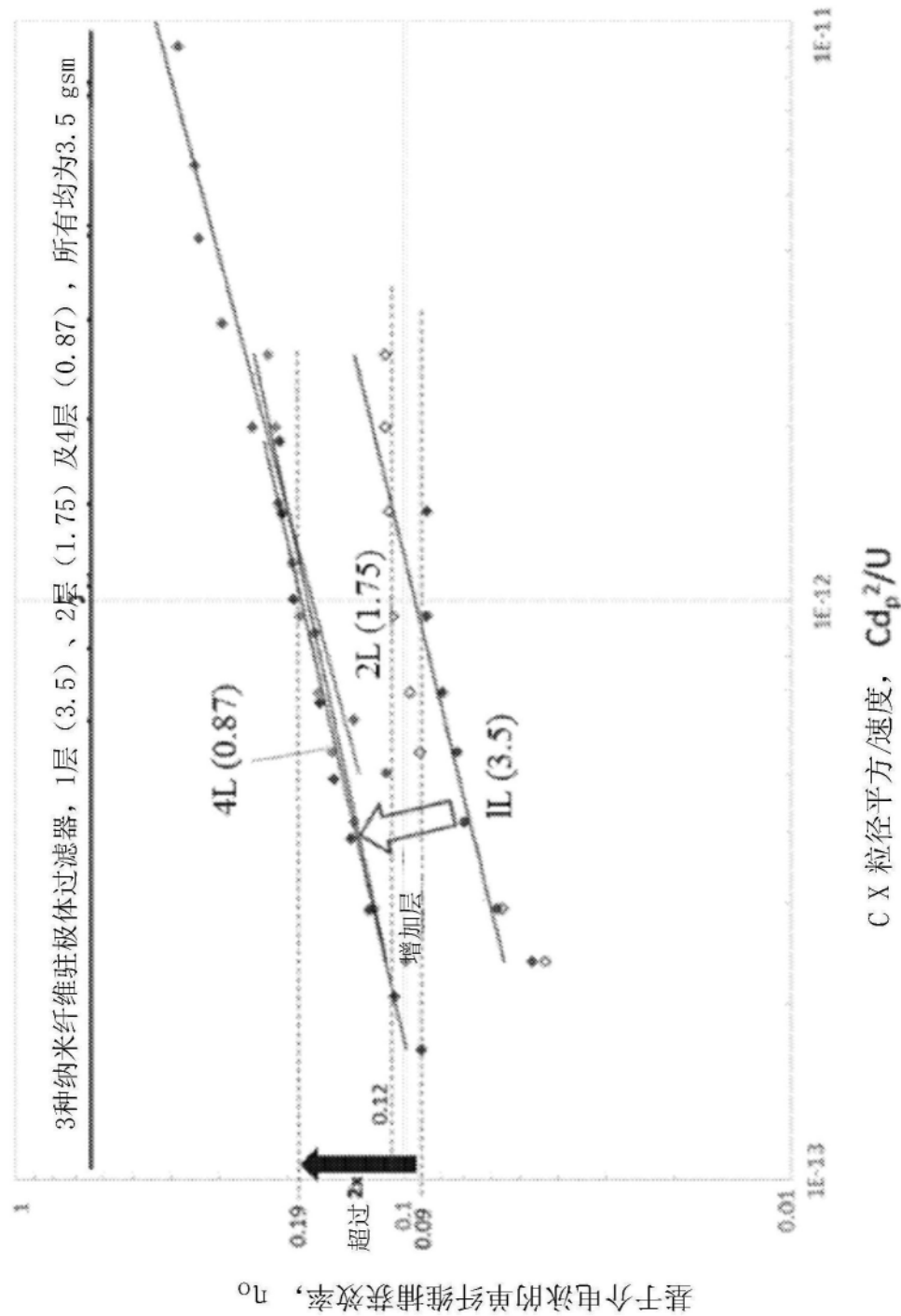


图9



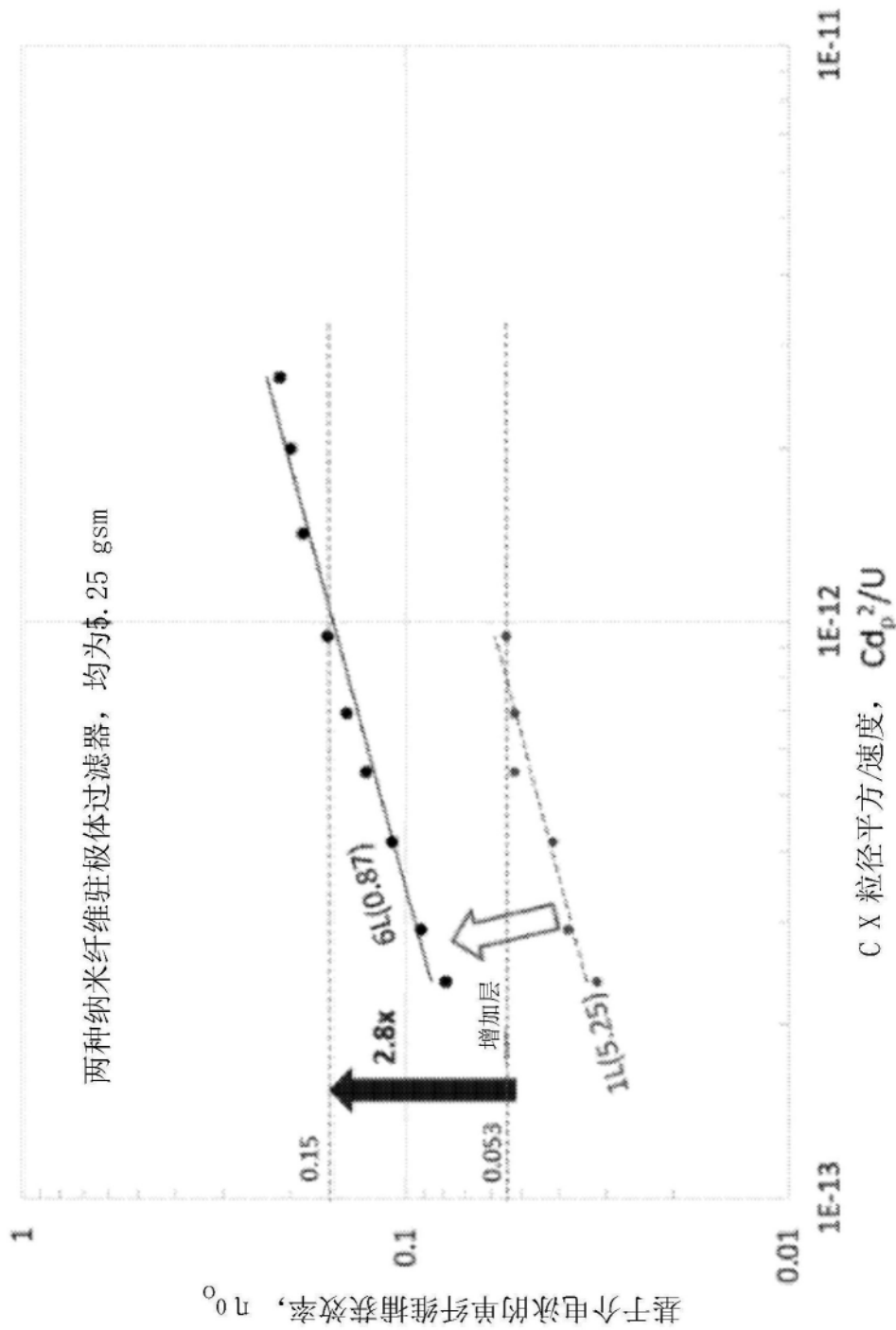


图10

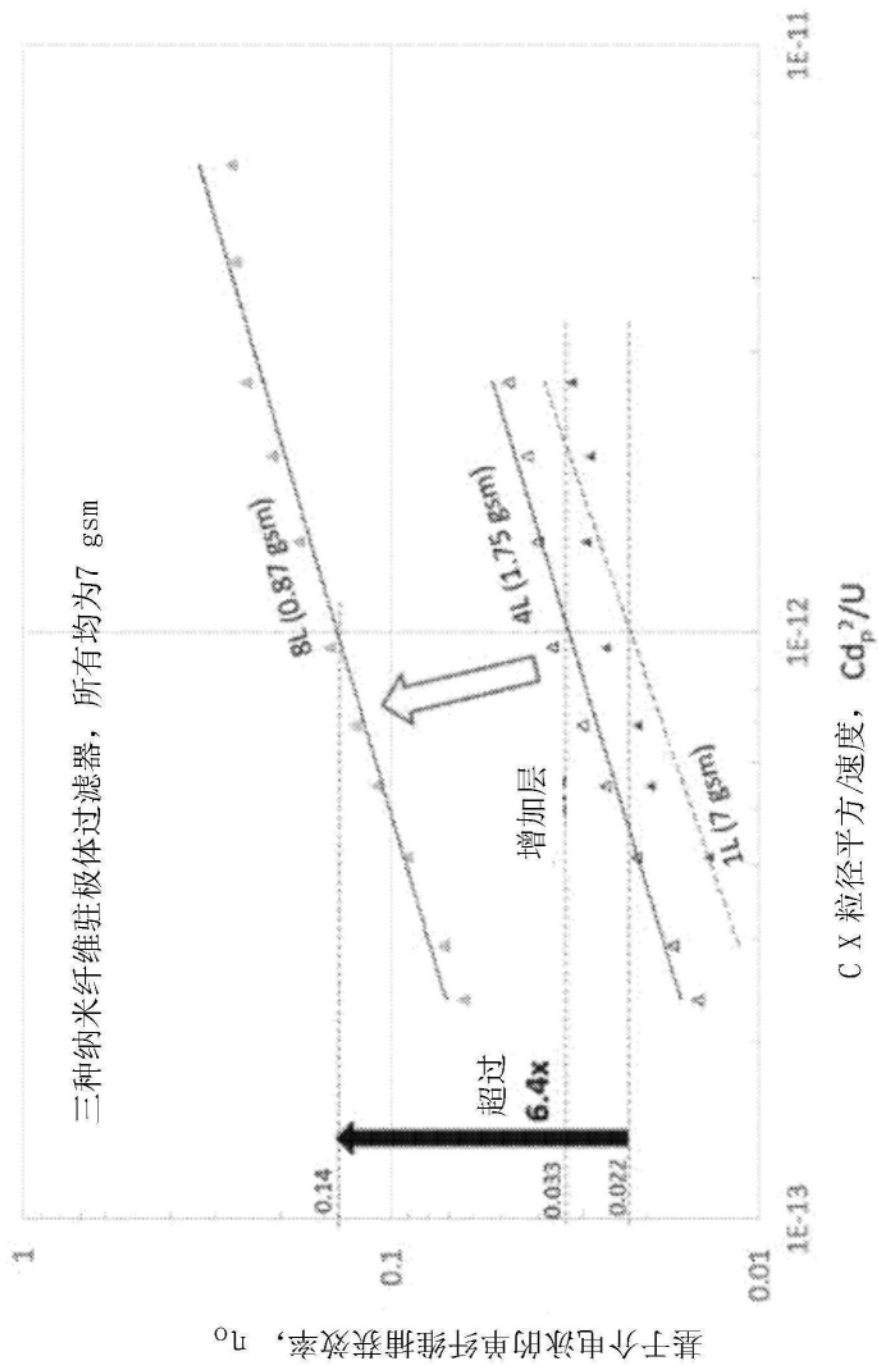


图11

GSM	1.75	3.5	5.25	7
从单层到多层的重新配置	单层到2层	单层到4层	单层到6层	单层到8层
单纤维效率的提高	1.35X	>2X	2.8X	6.4X

图12

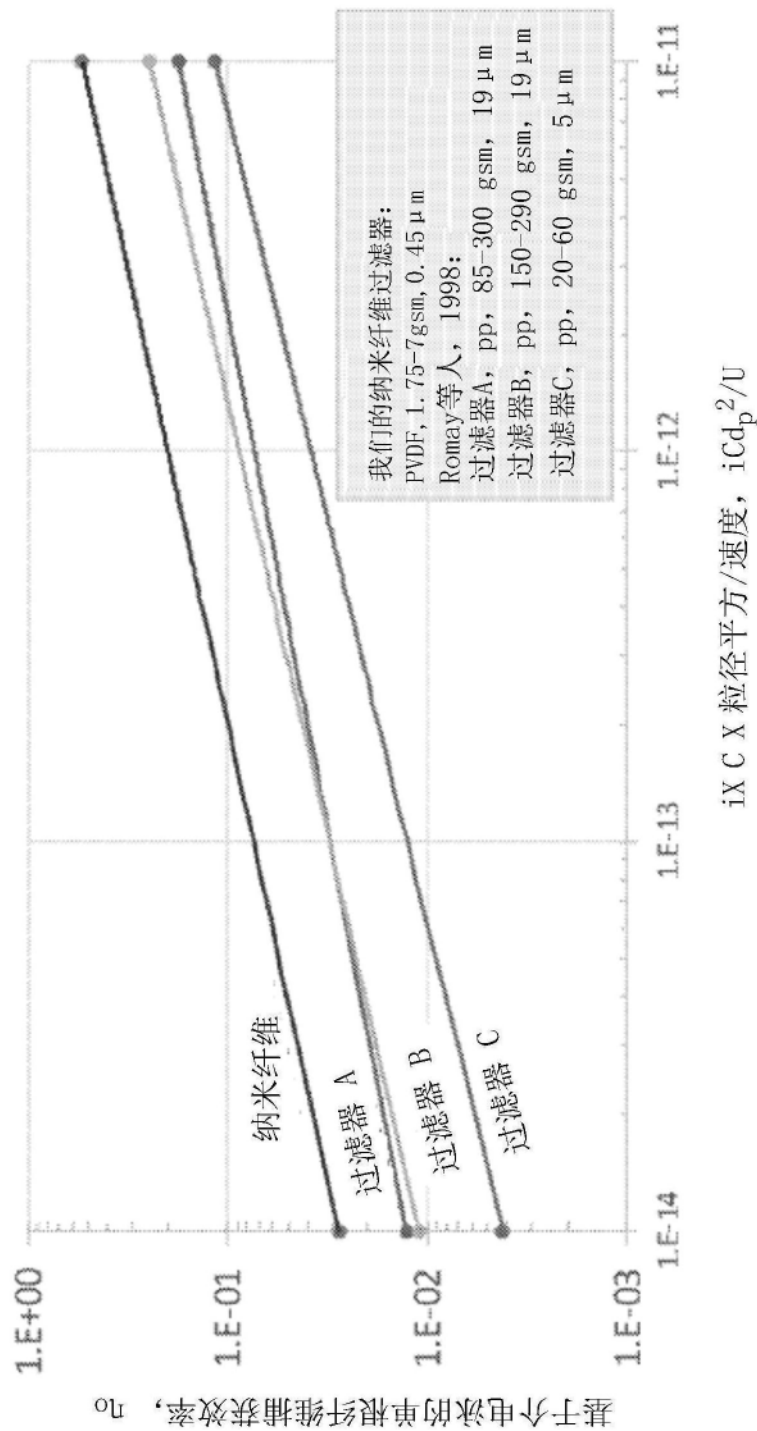


图13

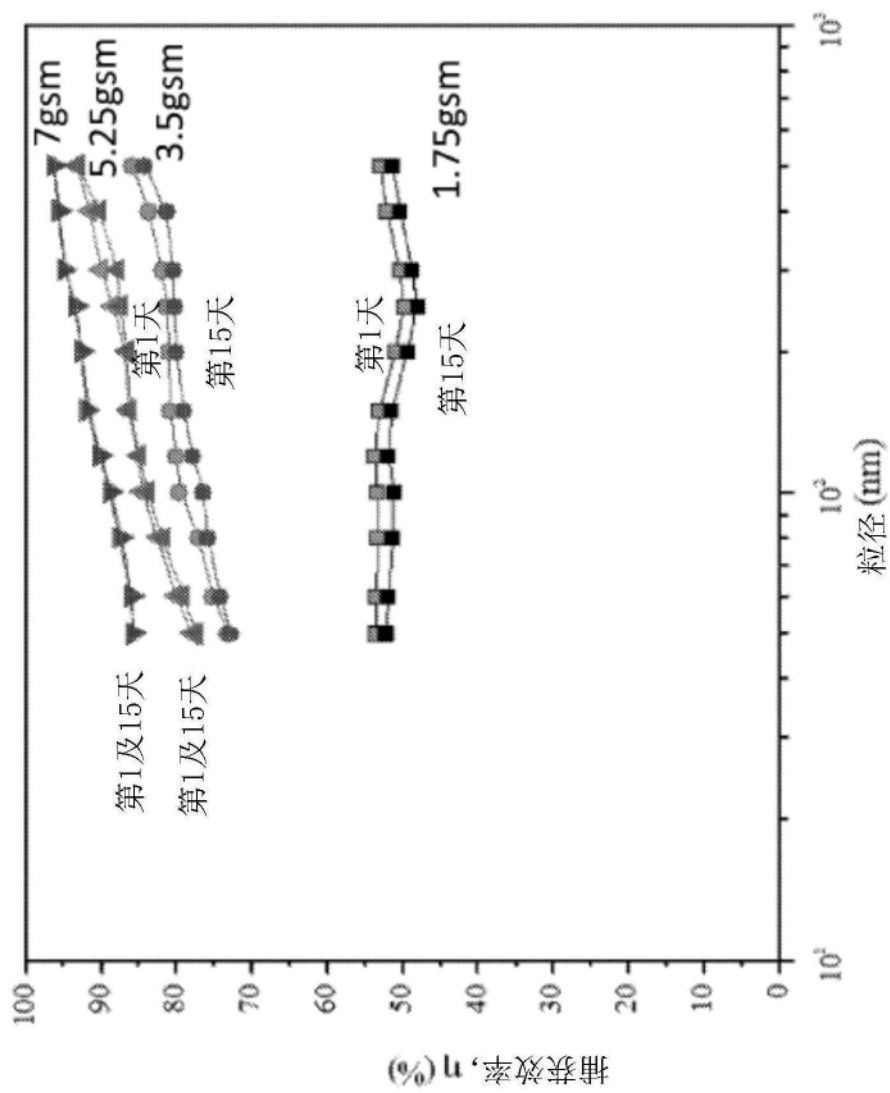


图14A

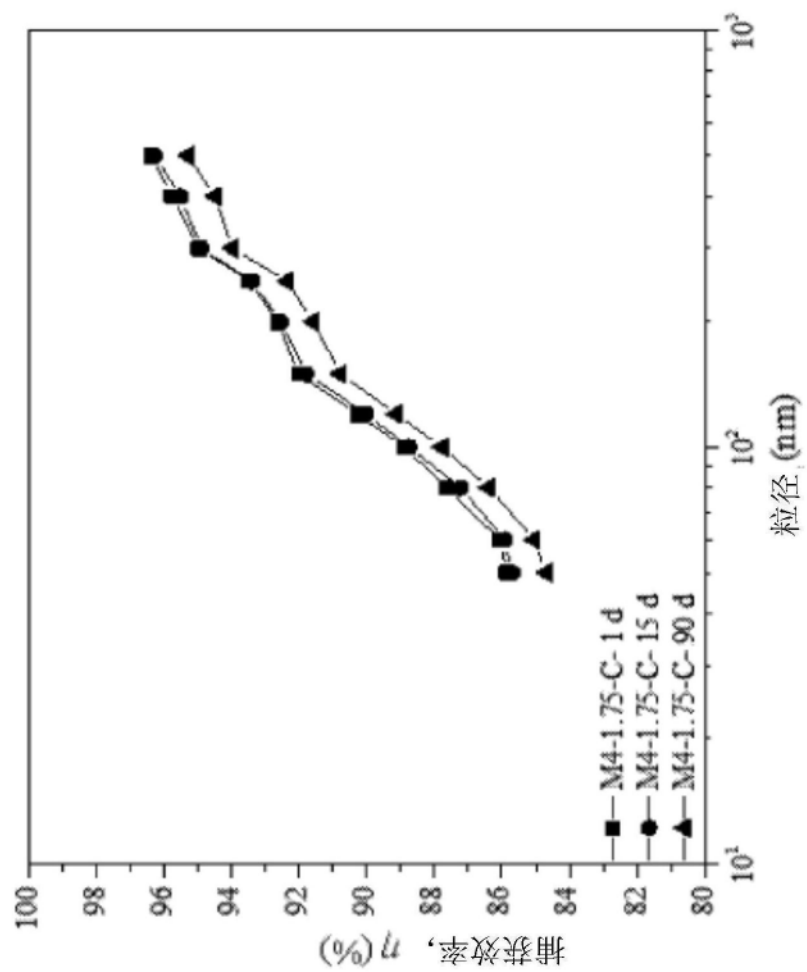


图14B

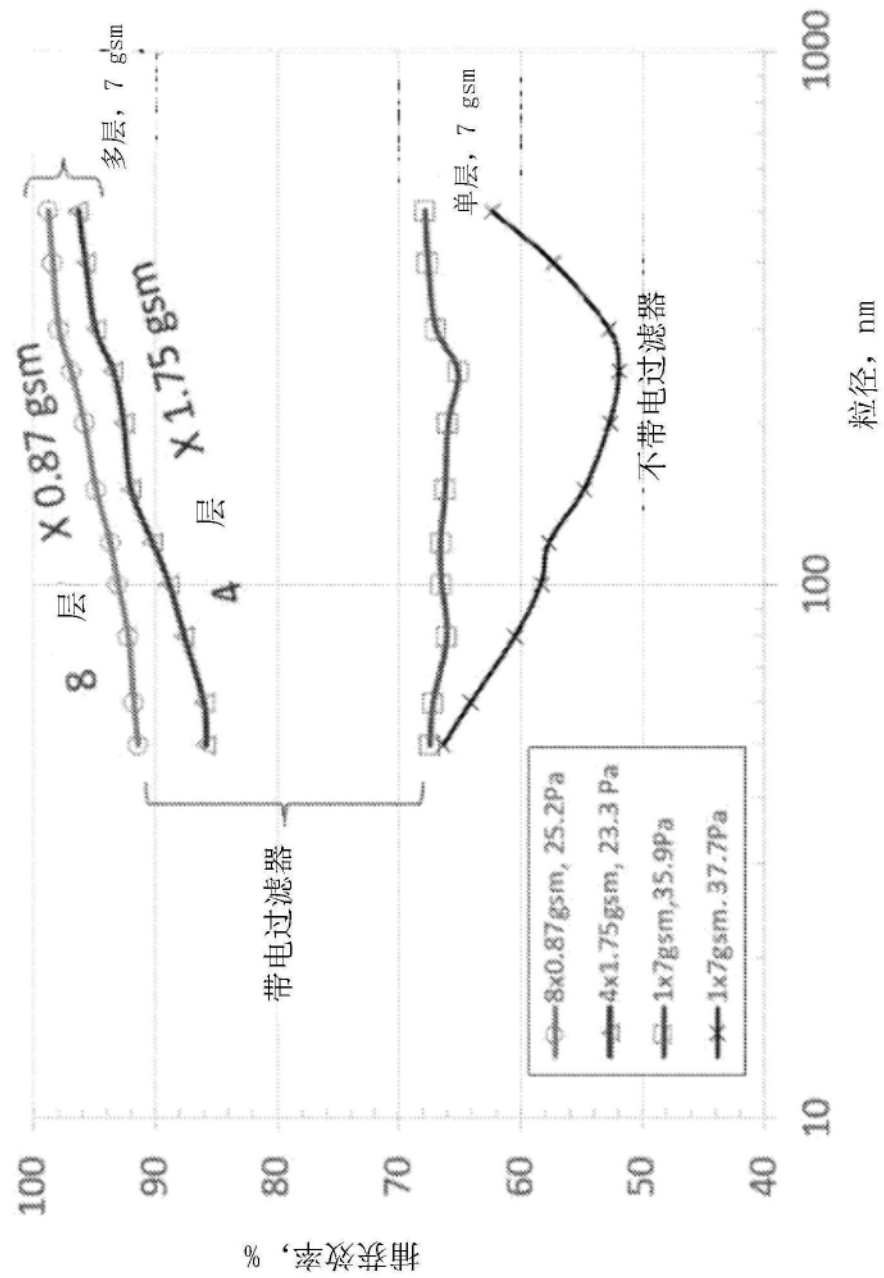


图15A

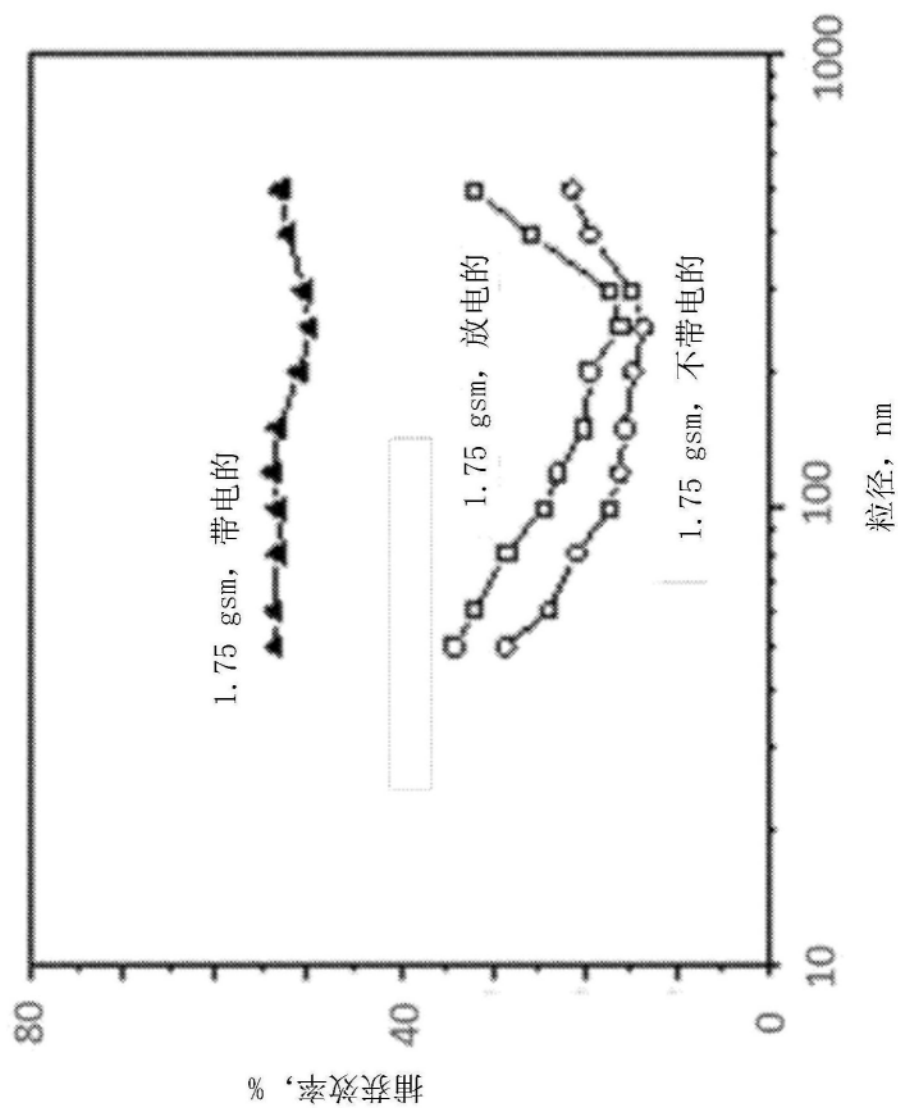


图15B



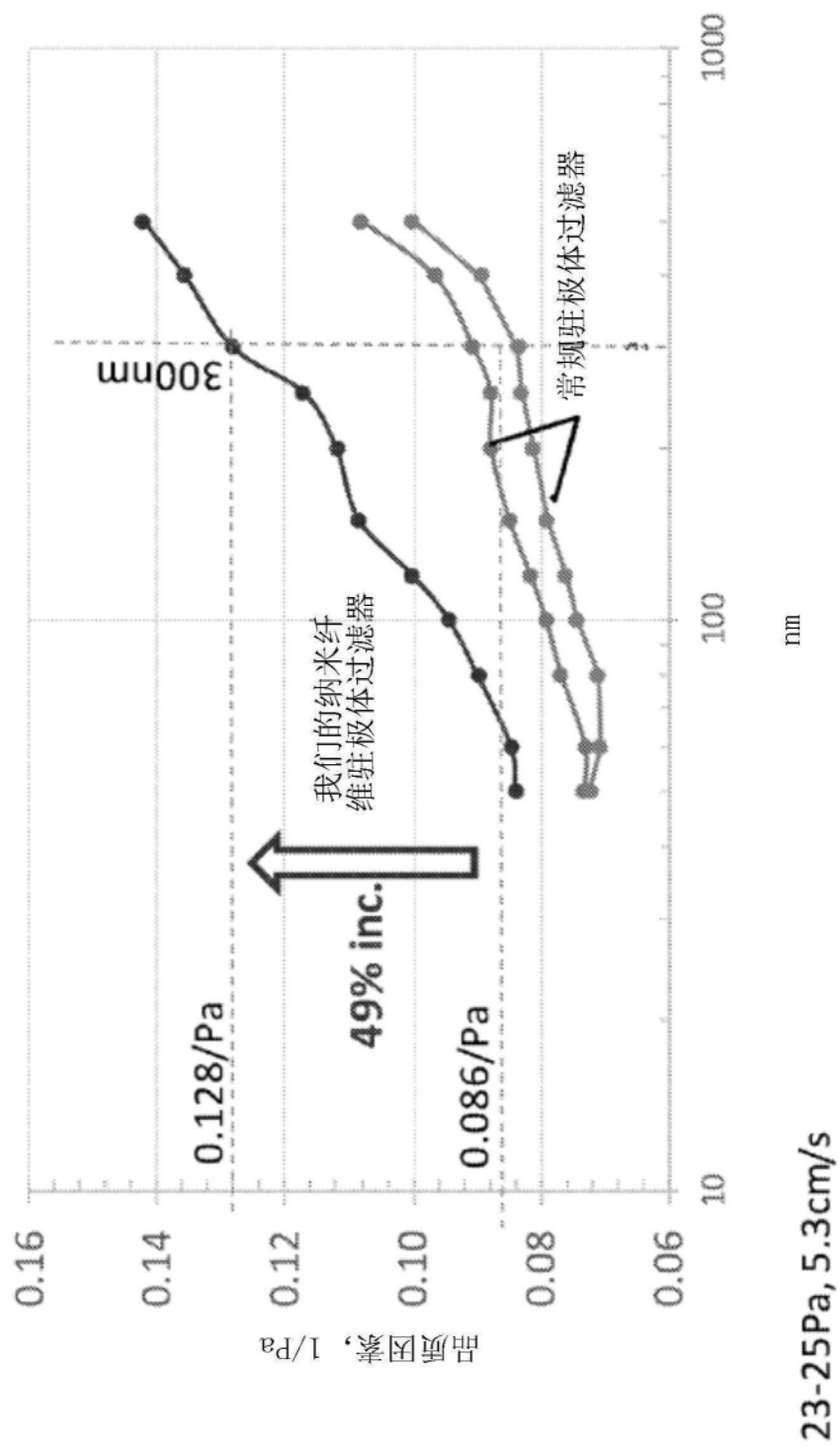


图16A

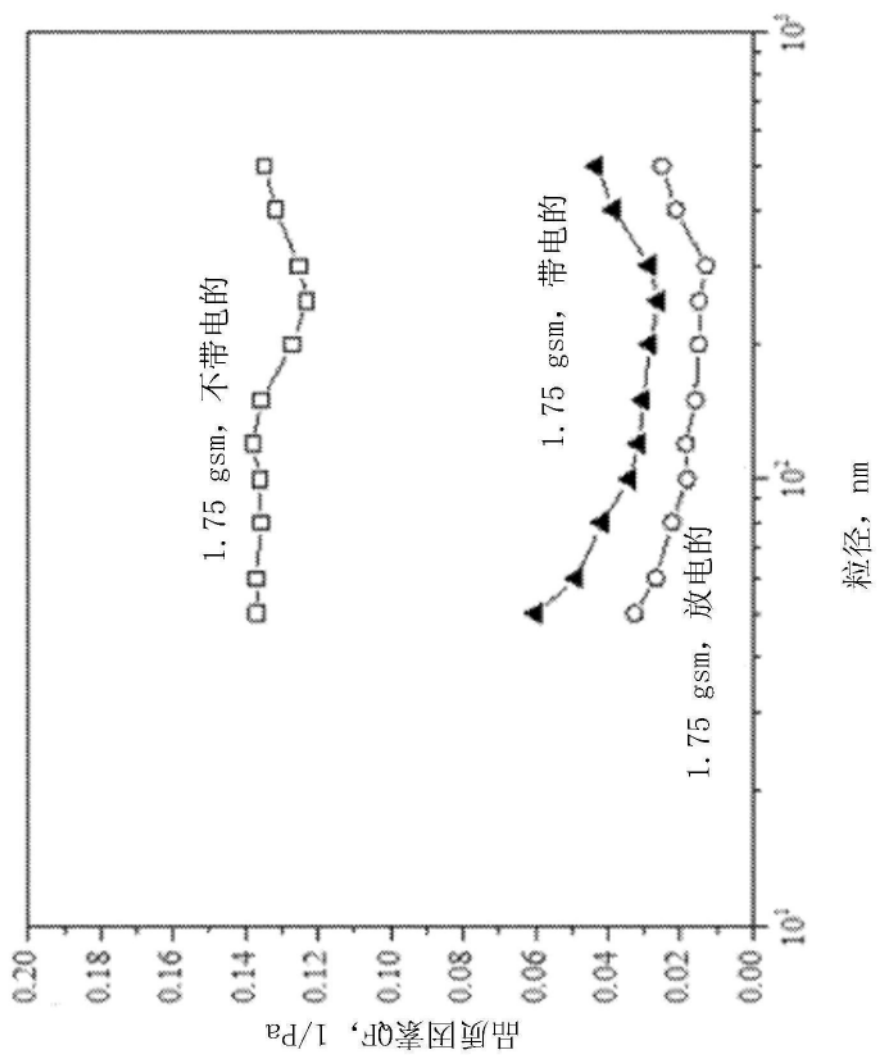


图16B

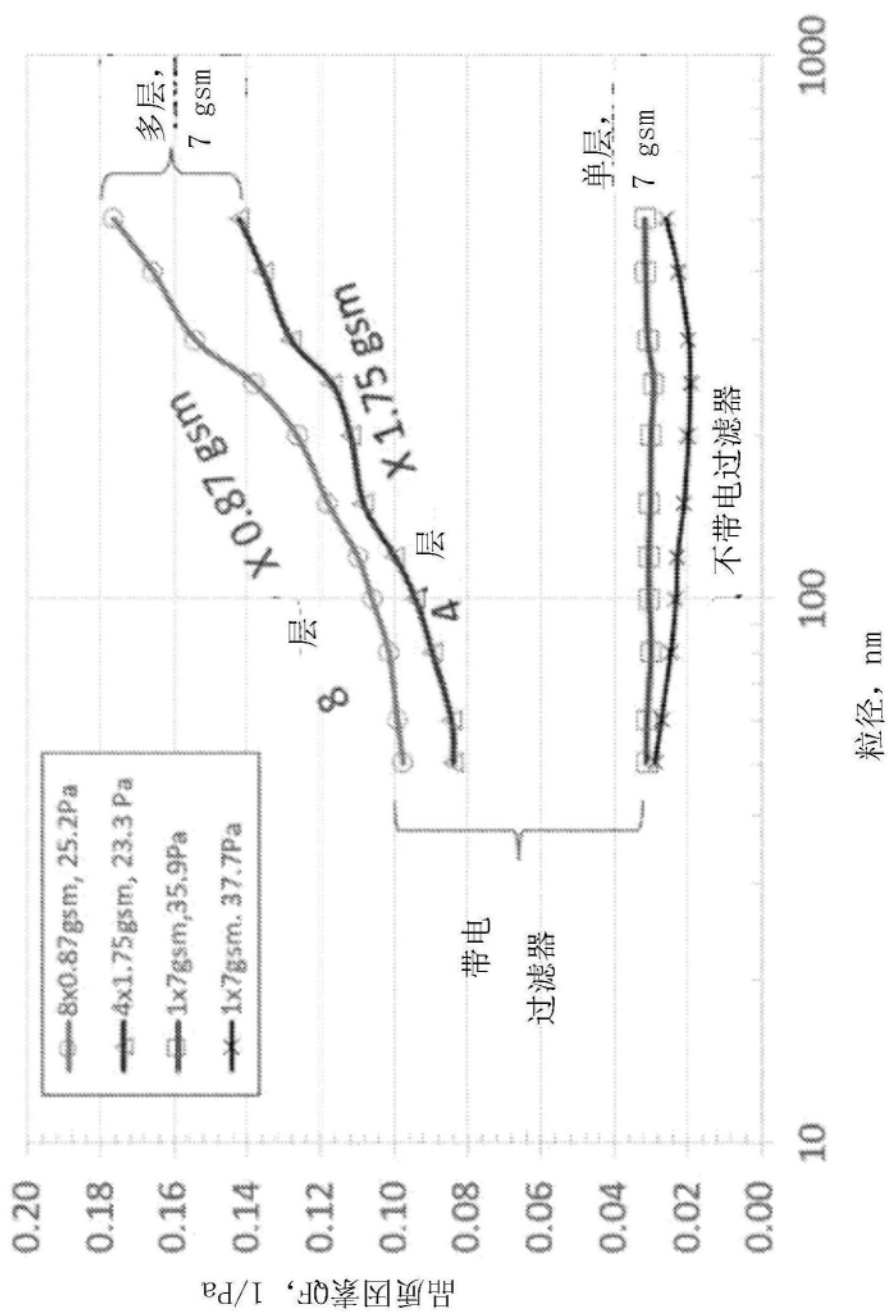


图17

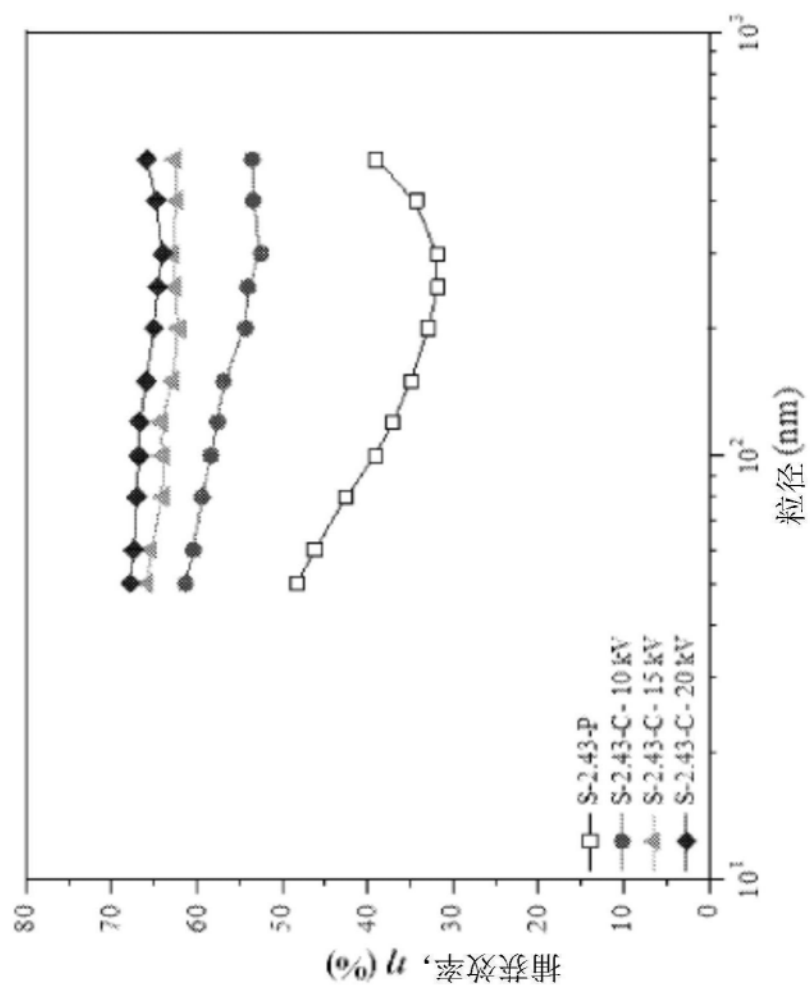


图18A

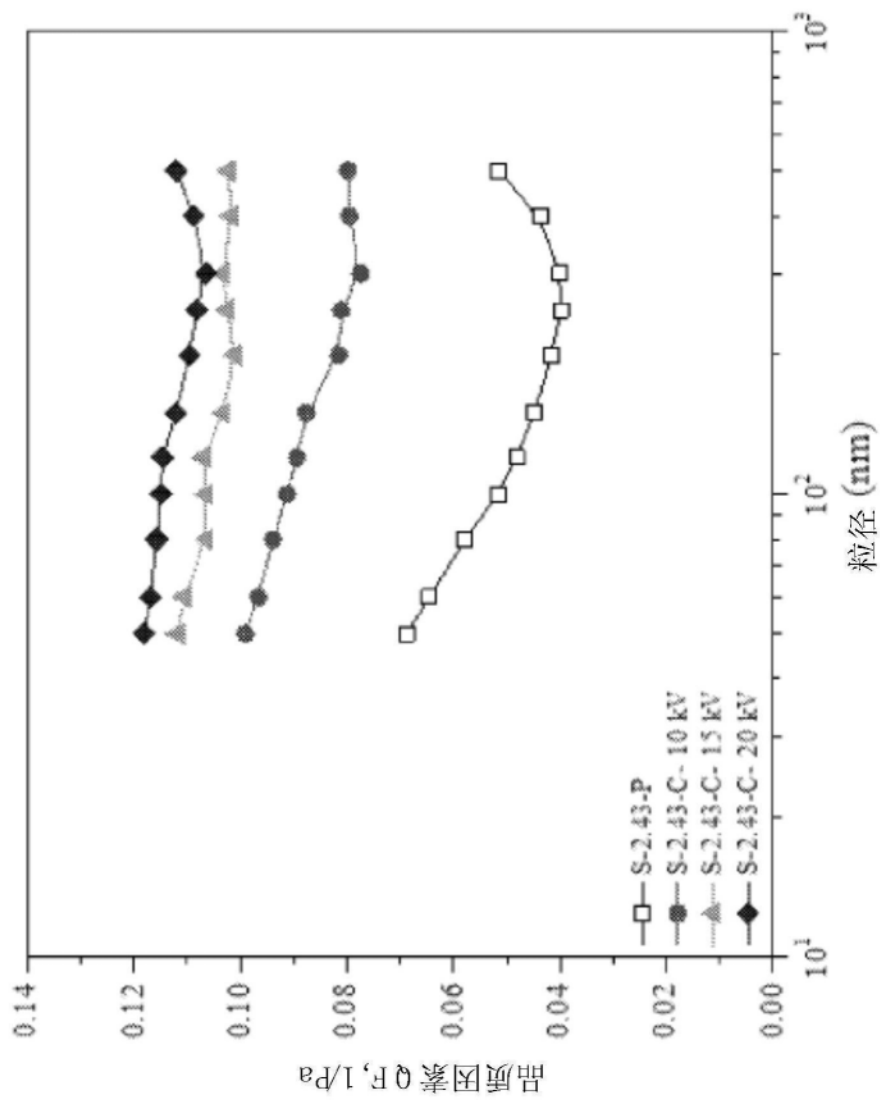


图18B

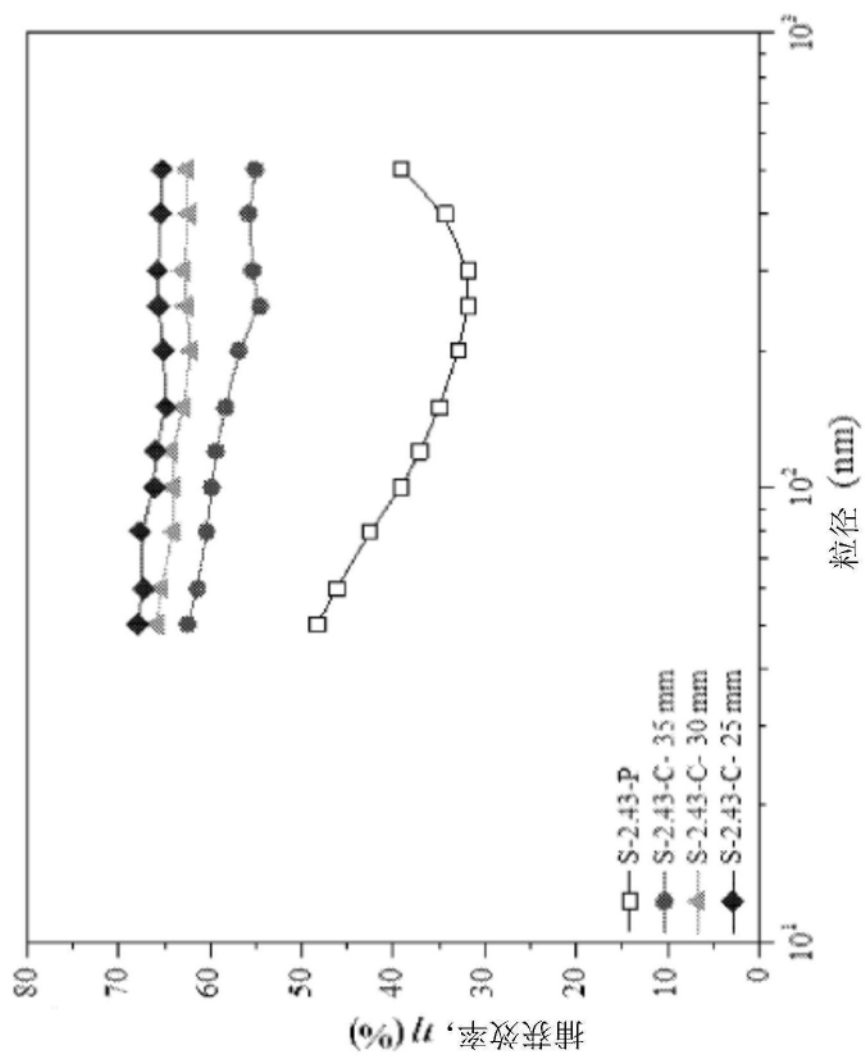


图19A

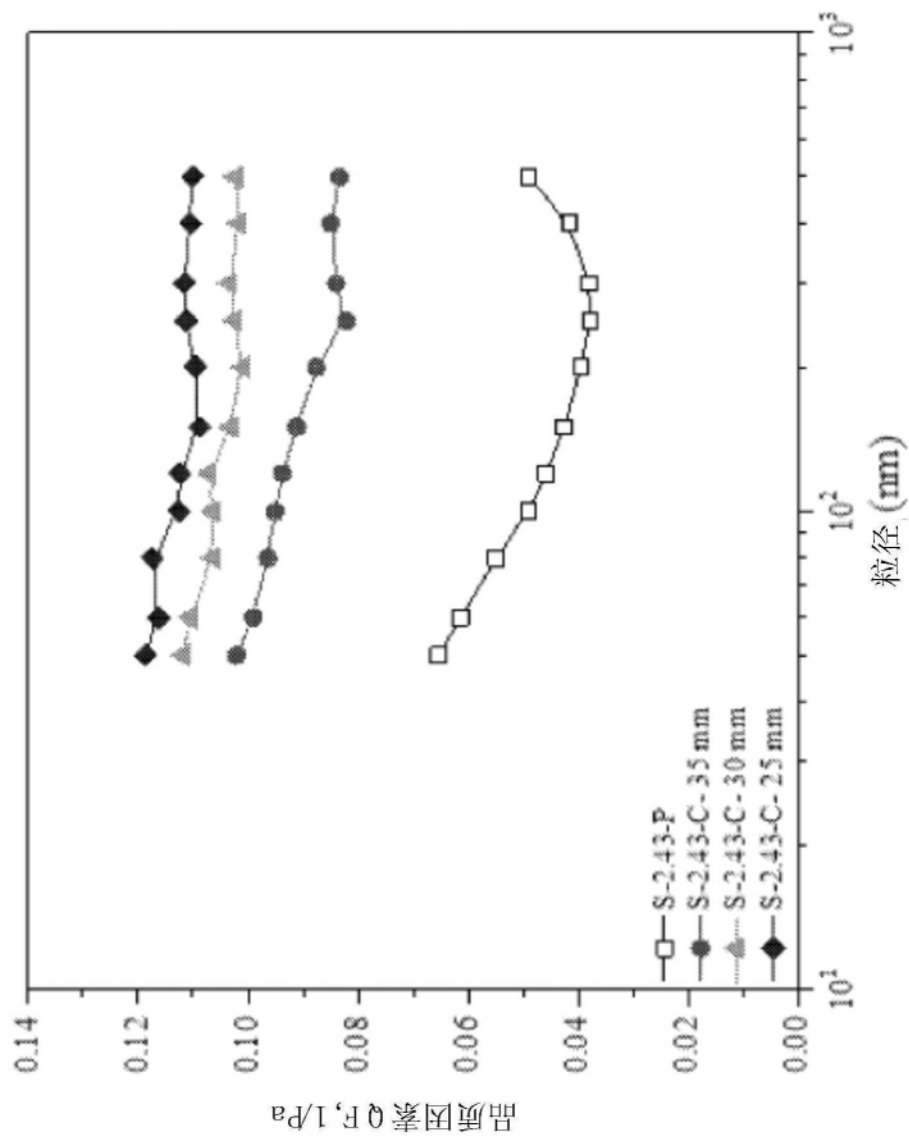


图19B

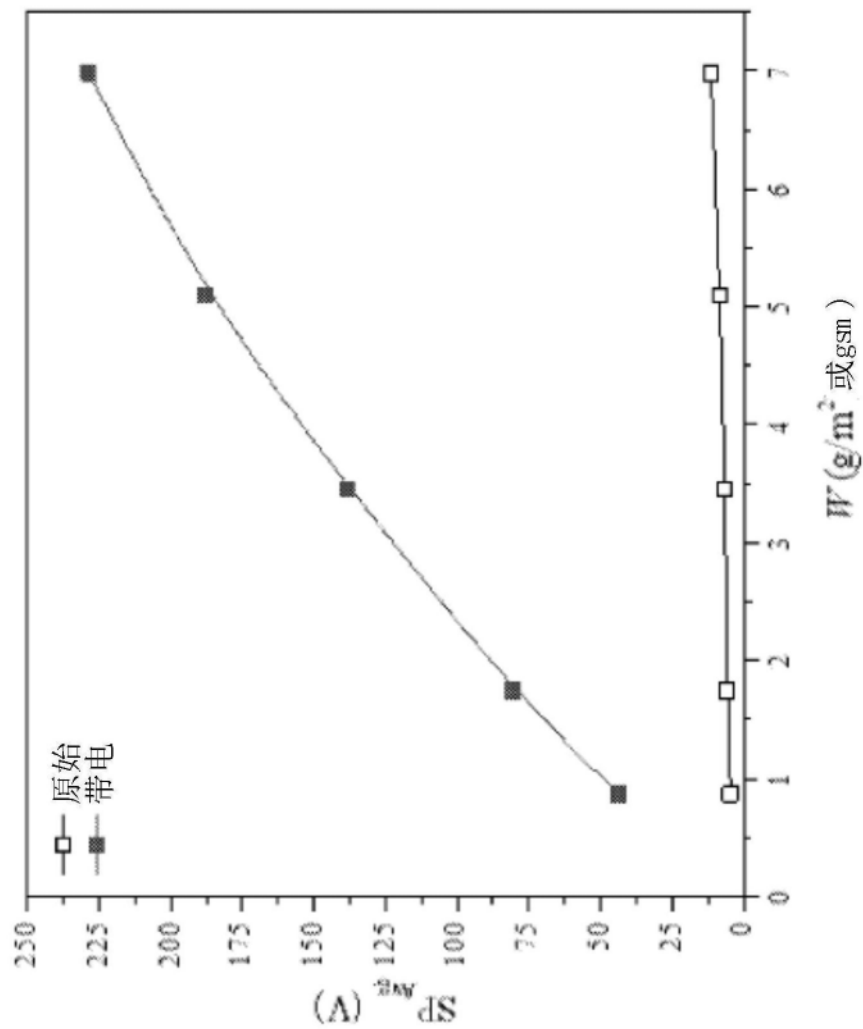


图20



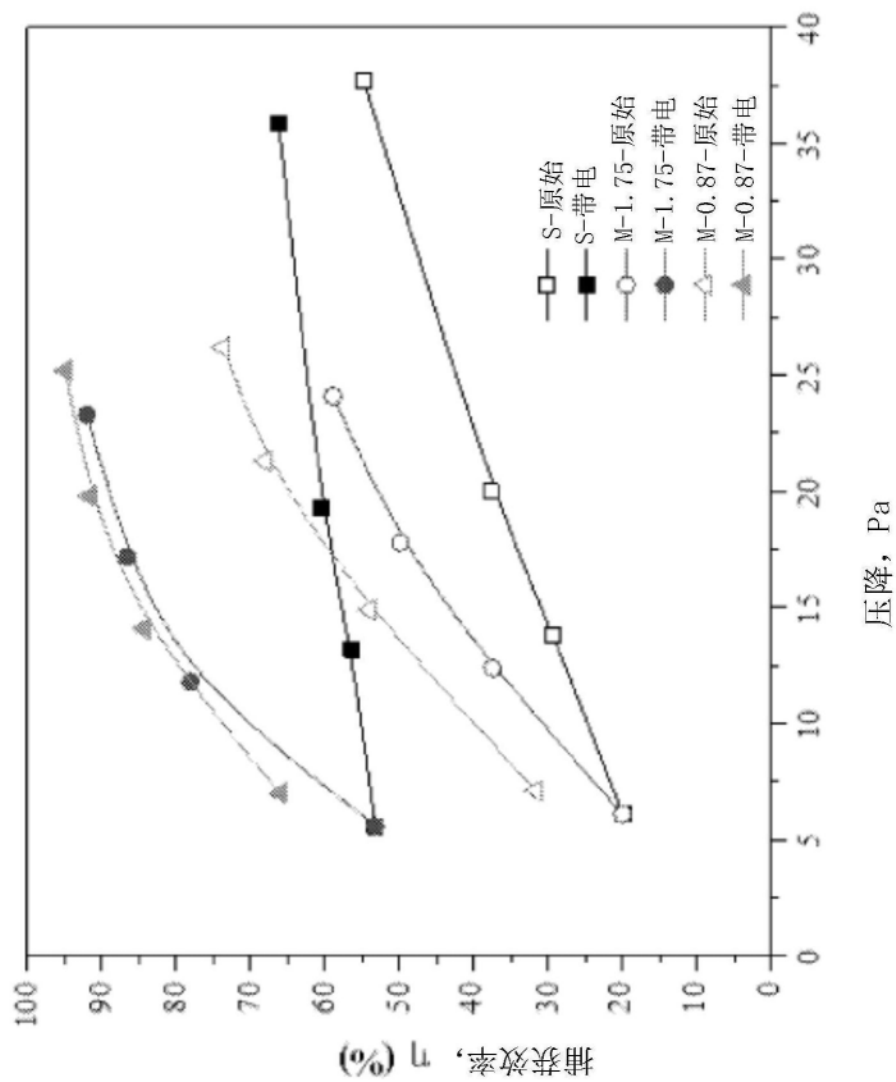


图21A

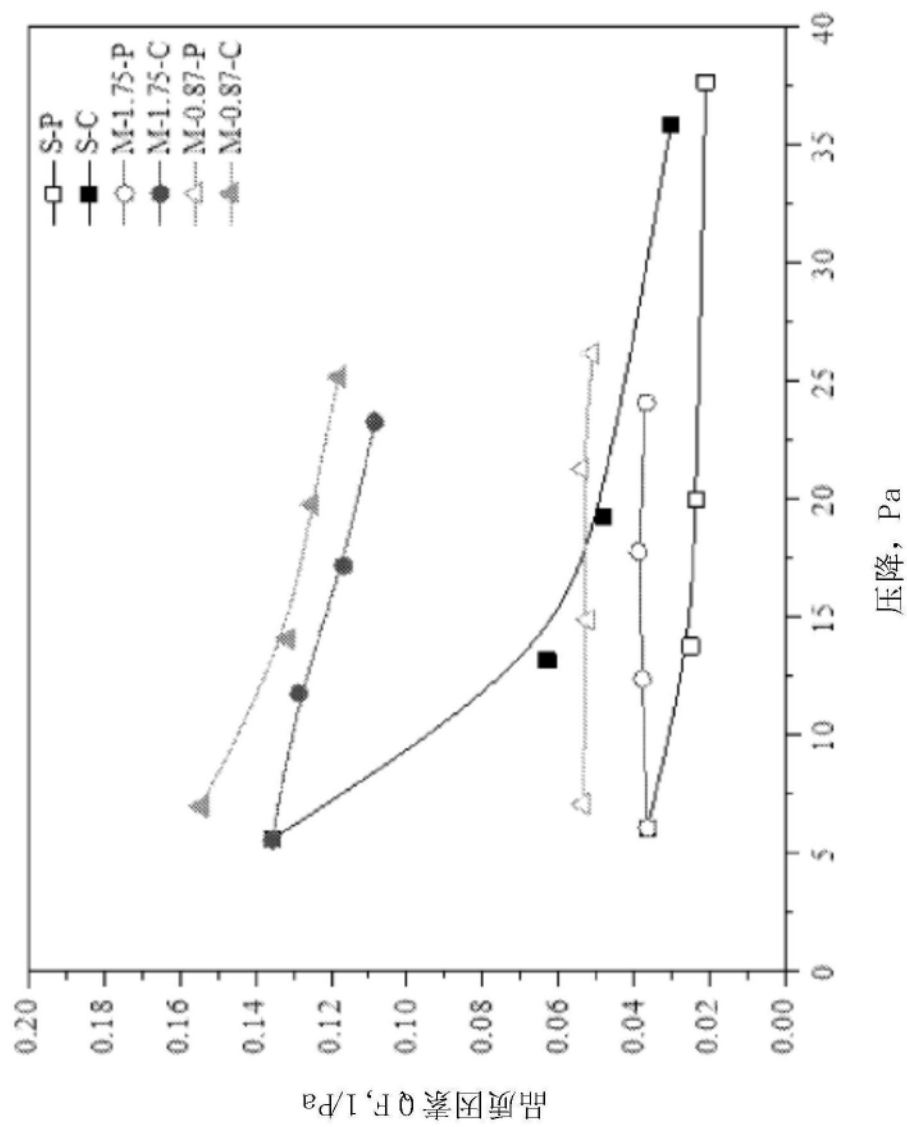


图21B

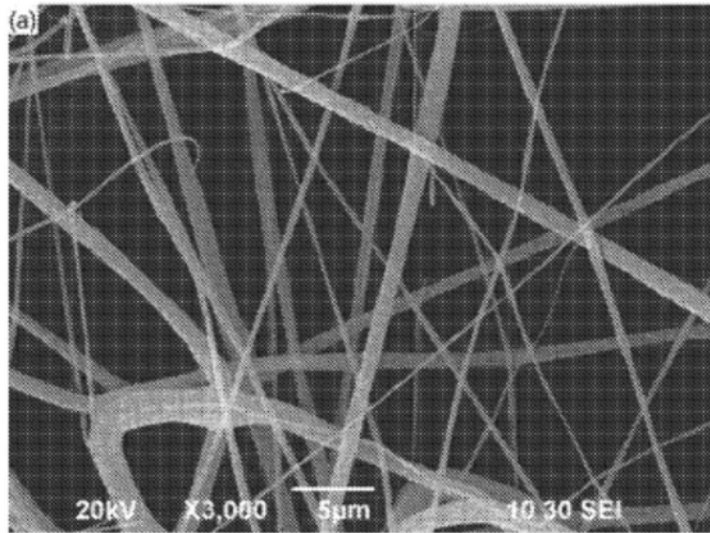


图22A

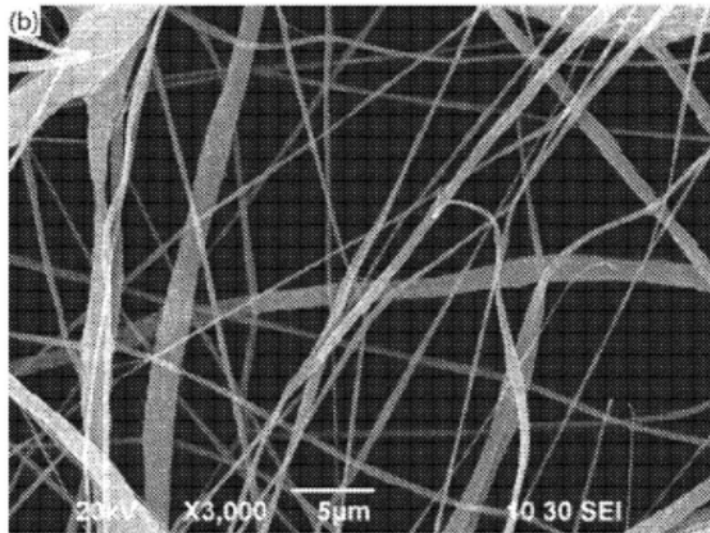


图22B

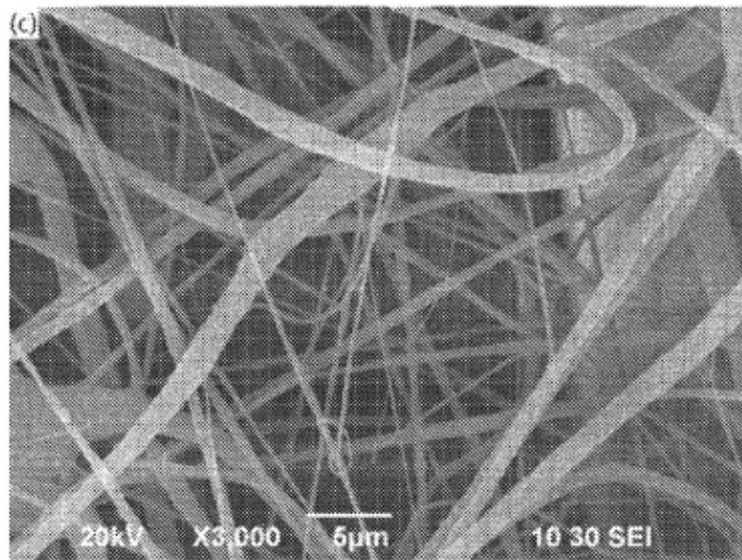


图22C

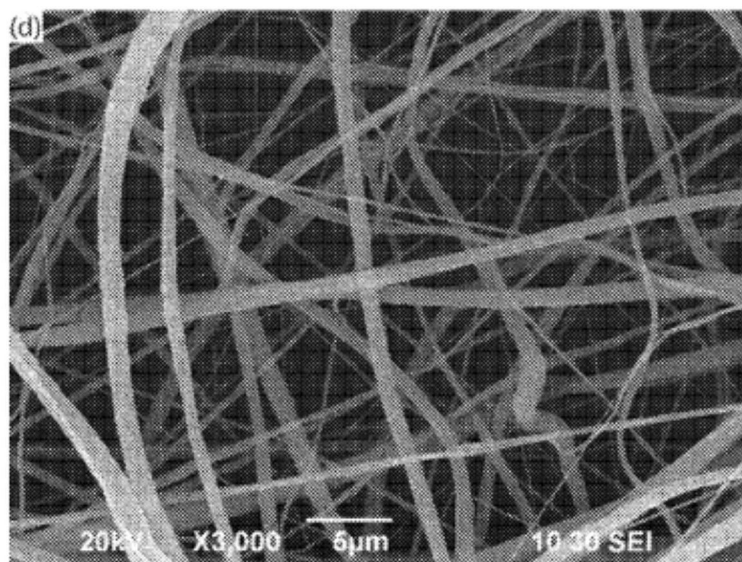


图22D

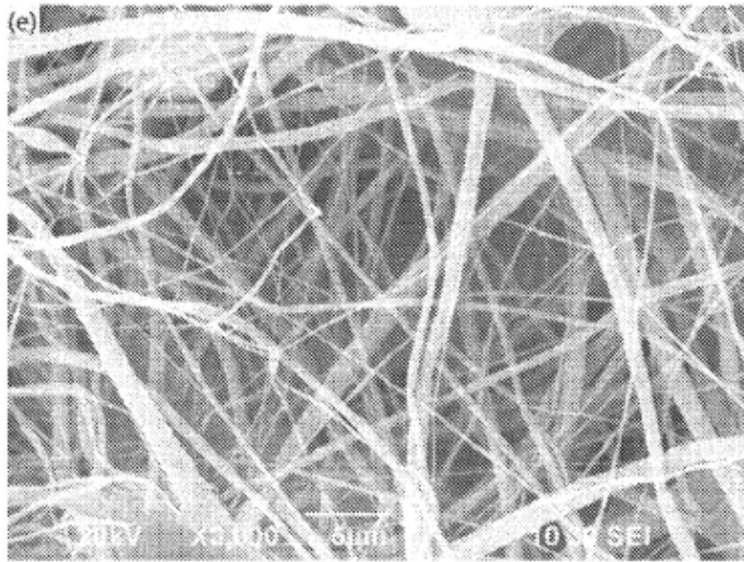


图22E

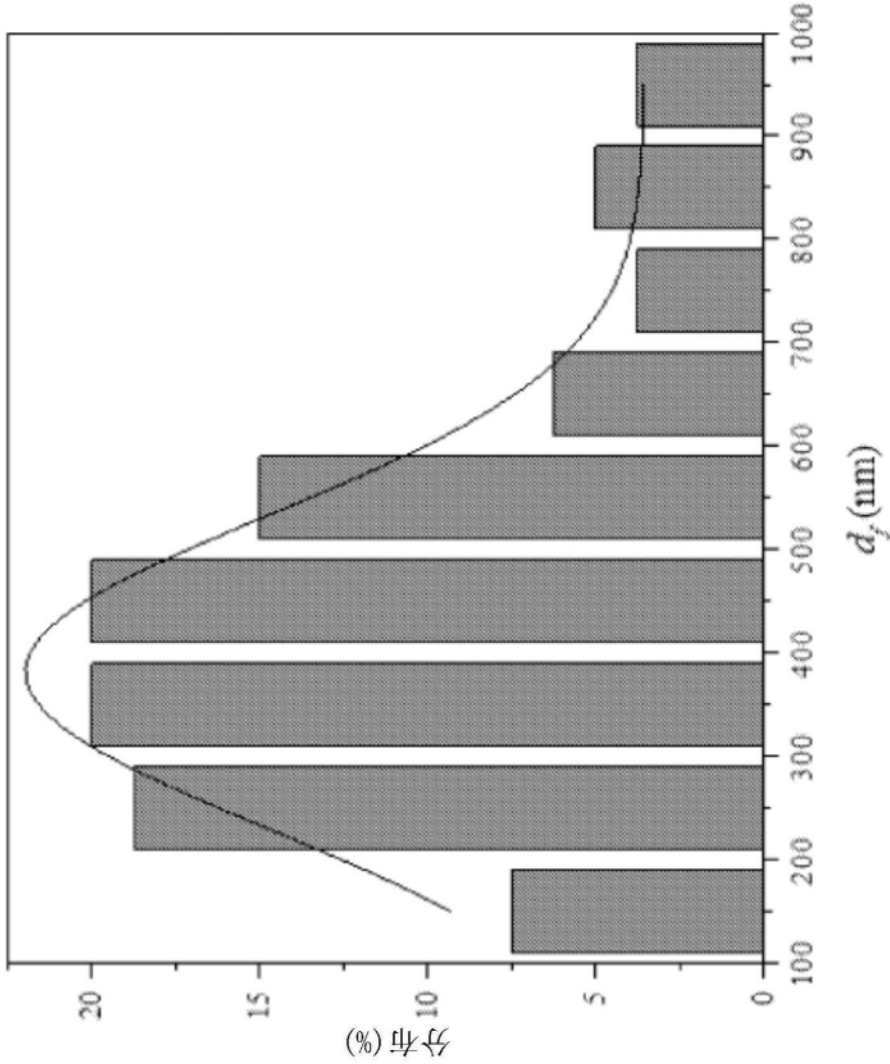


图23

现有技术

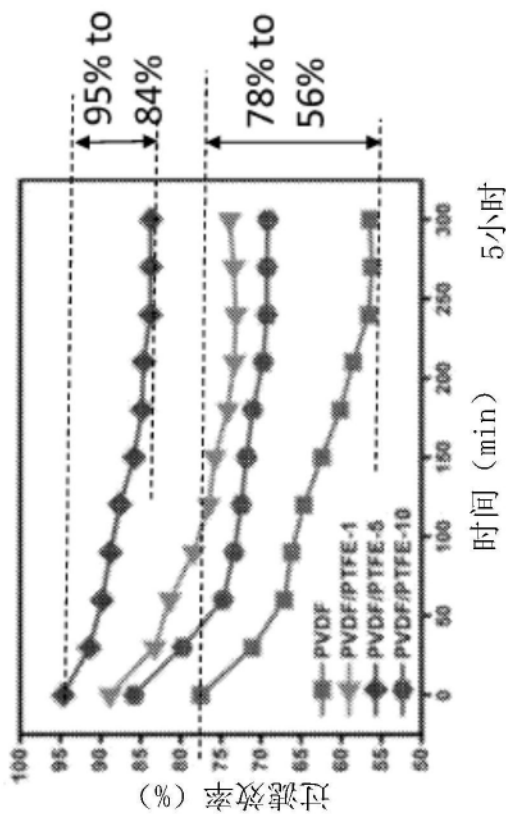


图24A

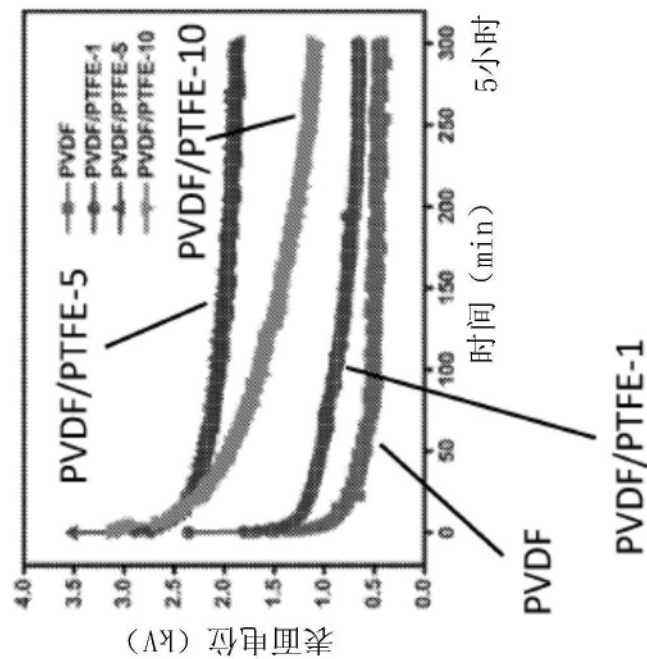


图24B