

# 静电纺纳米纤维膜的制备及其溶液除湿性能研究

李文文<sup>1,2</sup> 王娇娜<sup>1,2</sup> 汪 滨<sup>1,2</sup> 李秀艳<sup>1,2\*</sup>

(1.北京服装学院材料科学与工程学院,北京 100029;  
2.北京市服装材料研究开发与评价重点实验室,北京 100029)

**摘 要** 采用静电纺丝技术制备了聚醚砜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、热塑性聚酯弹性体和聚酰胺 6(PA6) 纳米纤维膜,分析了不同纳米纤维膜对溶液除湿性能的影响。选取 PA6 纳米纤维膜作为实验对象,研究了经过不同方式处理的 PA6 纳米纤维膜对溶液吸湿性能的影响。扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱分析显示氯化锂充分分散到 PA6 纳米纤维膜的孔隙中,改变了其吸湿性能。电感耦合等离子体发射光谱测试表明,氯化锂质量浓度显著降低。除湿实验结果表明,以 PET 或者聚丙烯无纺布为基底制备的 PA6 纳米纤维膜,经过烘干处理后性能最优;随着氯化锂含量的增加,PA6 纳米纤维膜吸湿现象越明显,吸湿率越大。

**关键词** 静电纺丝,聚酰胺 6,溶液除湿,氯化锂,吸湿性能

## Preparation and liquid dehumidification of electrospun nanofibrous membrane

Li Wenwen<sup>1,2</sup> Wang Jiaona<sup>1,2</sup> Wang Bin<sup>1,2</sup> Li Xiuyan<sup>1,2</sup>

(1.College of Material Science and Engineering,Beijing Institute of Fashion Technology,  
Beijing 100029;2.Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment,  
Beijing 100029)

**Abstract** Poly(ether sulfone)(PES),polyethylene terephthalate (PET),thermoplastic polyether ester elasomer (TPPE) and polyamide 6(PA6) fibrous membranes were prepared by electrospinning technology.The effect of PA6 nanofiber membrane treated by different methods on the liquid dehumidification performance was studied.Scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) showed that the films were full of lithium chloride and better liquid dehumidification performance. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) revealed that the concentration of lithium chloride decreased significantly after dehumidification testing.The results showed that PA6 membranes on PET substrate or PP substrate after drying can make it in the best performance state. With the increase of the concentration of lithium chloride solution, the hygroscopicity also increased.

**Key words** electrospinning,polyamide 6,liquid dehumidification,lithium chloride,hygroscopic property

随着生活水平的提高,人们越来越重视室内空气质量。而空气质量中,湿度是一个重要的因素。相对湿度过高或过低不仅会影响安全生产和产品质量,而且会威胁人的身体健康。溶液除湿技术是利用吸湿溶液与空气间的水蒸汽分压力差、温差进行热湿交换,从而实现对空气的处理<sup>[1-5]</sup>。与常规除湿方法相比,溶液除湿具有采用低品位热源驱动、能耗

小、无污染等优点,因此溶液除湿是一种具有发展潜力的绿色除湿技术<sup>[6-9]</sup>。为了促进空气与溶液的热质交换过程,溶液除湿要求填料层具有孔隙率高、比表面积大、表面润湿性能好等优点<sup>[10-11]</sup>。采用静电纺丝技术制备的纳米纤维具有比表面积大、孔隙高等优点<sup>[12-14]</sup>。因此,将溶液除湿技术与静电纺丝技术相结合具有广阔的应用前景。

**基金项目:**北京市教育委员会科技计划一般项目(SQKM201710012004);国家自然科学基金项目(51503005、2127400);北京市自然科学基金资助项目(2182014);北京市科协“金桥工程种子资金”;北京服装学院高水平教师队伍建设专项资金(BIFTQG201801);北京市科技北京百名领军人才工程(Z161100004916168)

**作者简介:**李文文(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为纳米纤维技术。

**联系人:**李秀艳(1971-),女,教授,主要研究方向为纳米纤维技术与应用。

本研究采用静电纺丝法制备纳米纤维膜,将其浸泡于氯化锂水溶液进行溶液除湿性能测试。利用扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱仪对纳米纤维膜进行表征。采用电感耦合等离子体发射光谱仪确定氯化锂水溶液的质量浓度,探索纳米纤维膜的最佳使用状态以及溶液除湿规律。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚酰胺 6 (PA6) (数均分子量  $M_n = 20000$  g/mol), 湖南岳阳化工化纤有限公司; 聚醚砜 (PES), 北京凯瑞捷成新材料科技有限公司; 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 上海远纺工业有限公司; 热塑性聚酯弹性体 (TPEE), 深圳市华强塑料有限公司; 甲酸, 分析纯, 北京通广精细化工公司;  $N,N$ -二甲基甲酰胺 (DMF), 分析纯, 北京通广精细化工公司; 二氯甲烷 (DCM), 分析纯, 北京通广精细化工公司; 三氟乙酸 (TFA), 分析纯, 北京市兴津化工厂; 无水氯化锂, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂。

静电纺丝机, 自制; 高低温试验箱 (TEMI360 型), 北京陆希科技有限公司; 扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7500F 型), 日本电子株式会社; 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, IR-Prestige-21 型), 日本岛津公司; 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, SPECTRO CIROS CCD 型), 德国派克分析仪器公司; 真空干燥箱 (DFZ-6050 型), 北京陆希科技有限公司; 微量精细电子天平 (3AL204 型), 梅特勒-托利多仪器有限公司。

### 1.2 样品的制备

将 2.8 g PA6 溶解于 10 mL 甲酸溶剂中, 在室温下磁力搅拌 12 h, 直至形成均匀的 PA6 纺丝液。将纺丝液注入到注射器内, 组装好泵前管和针头, 安装在推进泵上, 进行静电纺丝, 得到 PA6 纳米纤维膜。纺丝工艺参数如下: 电压 25 kV, 推进速度 0.2 mL/h, 滚筒转速 60 r/min, 纺丝温度 50℃, 接收距离 15 cm, 纺丝时间 5 h。

将 5.5 g PES 溶解于 15 mL DMF 中, 配制成均匀的 PES 纺丝液, 进行静电纺丝, 得到 PES 纳米纤维膜。纺丝工艺参数如下: 电压 18 kV, 推进速度 1 mL/h, 滚筒转速 60 r/min, 纺丝温度 40℃, 接收距离 15 cm。

将 2 g PET 和 2 g TPEE 分别溶解于 2 mL 二氯甲烷与 8 mL 三氟乙酸的混合溶液中, 在室温下磁力搅拌 4 h, 直至形成均匀的 PET、TPEE 纺丝液, 分别

进行静电纺丝, 得到 PET 纳米纤维膜和 TPEE 纳米纤维膜。纺丝工艺参数如下: 电压 20 kV, 滚筒转速 60 r/min, 纺丝温度 40℃, 接收距离 15 cm。

### 1.3 测试与表征

采用 JSM-7500F 型扫描电子显微镜观察纳米纤维膜的表面形貌。样品经喷金处理, 喷金电流为 3 mA, 时间为 6 min。从每个样品中选取 50 根纤维, 利用 Smile View 软件进行分析并统计纤维直径分布。采用 IR-Prestige-21 型傅里叶变换红外光谱仪检测样品表面官能团进行结构分析。采用电感耦合等离子体发射光谱仪测试氯化锂的水溶液质量浓度。

### 1.4 溶液除湿性能测试

首先对纳米纤维膜样品进行称重, 然后把样品放在氯化锂水溶液中充分浸泡 24 h, 取出后再称重。将用氯化锂水溶液浸泡的纳米纤维膜样品置于称量瓶内, 之后放入高低温试验箱, 在温度 35℃、相对湿度为 90% 条件下, 进行调温调湿处理, 记录样品质量。每隔 8 h 取出样品和称量瓶, 用微量精细电子天平称样品及加盖称量瓶的质量, 再减去称量瓶质量, 以 48 h 为一个周期进行记录。48 h 后取出称量瓶内的溶液, 用电感耦合等离子体发射光谱仪测定氯化锂水溶液的质量浓度。以带液率和吸湿率作为溶液除湿性能的评价标准。带液率、吸湿率的计算公式分别见式 (1)、式 (2)。

$$Y(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$M(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $Y$  为带液率, %;  $W_0$  为浸泡前纳米纤维膜质量, g;  $W_1$  为用氯化锂水溶液浸泡的纳米纤维膜质量, g;  $W_2$  为经过吸湿测试的纳米纤维膜质量, g;  $M$  为吸湿率, %。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米纤维膜的表面形貌及纤维直径分布分析

图 1 为 PES、PET、TPEE 和 PA6 纳米纤维膜的 SEM 图。由图可知, 制备的纳米纤维膜表面光滑, 分布均匀, 呈无规排列的网状结构。

图 2 为利用 Smile View 软件得到的 PES、PET、TPEE 和 PA6 纳米纤维膜的纤维直径分布图。由图可知: PES、PET、TPEE 和 PA6 纳米纤维膜纤维平均直径分别为 800 nm、549 nm、472 nm 和 155 nm。

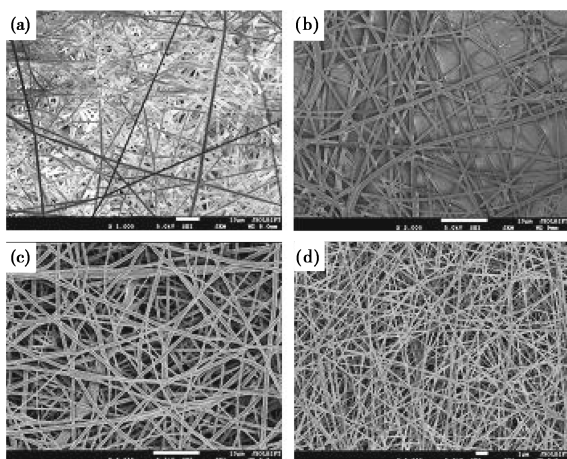


图 1 PES、PET、TPEE 和 PA6 纳米纤维膜的 SEM 图  
[(a)PES;(b)PET;(c)TPEE;(d)PA6]

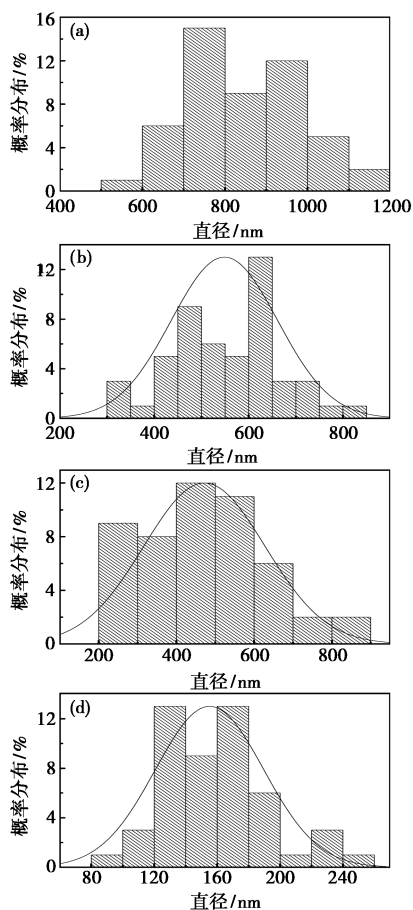


图 2 PES、PET、TPEE 和 PA6 纳米纤维膜的  
纤维直径分布图  
[(a)PES;(b)PET;(c)TPEE;(d)PA6]

## 2.2 用不同方式处理的 PA6 纳米纤维膜表面形貌分析

图 3 为纯 PA6 纳米纤维膜及经过浸泡、吸湿、水洗处理的 PA6 纳米纤维膜的 SEM 图。由图 3 (b)和图 3(c)可知:在氯化锂水溶液中浸泡 24h 的

PA6 纳米纤维膜和经过吸湿性能测试的 PA6 纳米纤维膜表面都附着一层氯化锂,说明氯化锂充分分散到纳米纤维膜的孔隙中,起到了携带氯化锂的作用。由图 3(d)可知,用氯化锂水溶液浸泡的 PA6 纳米纤维膜经过水洗后能恢复到纤维膜最初的状态,说明浸泡过程是一个物理过程,纤维膜还可以得到进一步的充分利用。

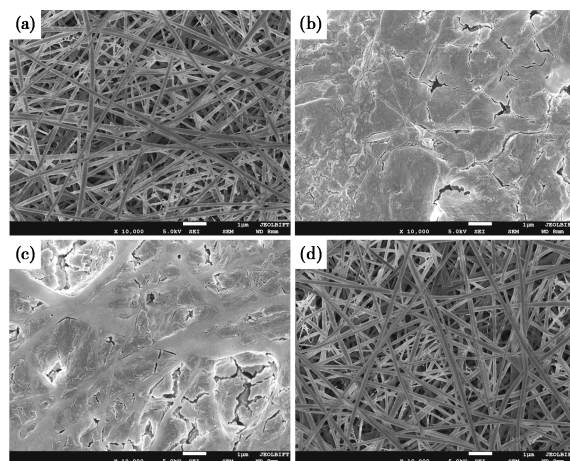


图 3 纯 PA6 纳米纤维膜及经过处理的  
PA6 纳米纤维膜的 SEM 图

[(a)纯 PA6 纳米纤维膜;(b)用氯化锂水溶液浸泡的 PA6 纳米纤维膜;(c)经过吸湿性能测试的 PA6 纳米纤维膜;(d)水洗处理的 PA6 纳米纤维膜]

## 2.3 FT-IR 分析

图 4 为纯 PA6 纳米纤维膜及经过浸泡、吸湿、水洗处理的 PA6 纳米纤维膜的 FT-IR 谱图。由图 4(a)可知:  $3296\text{cm}^{-1}$  处为 NH 的伸缩振动峰;  $2931\text{cm}^{-1}$  和  $2859\text{cm}^{-1}$  处分别对应的是  $\text{CH}_2$  的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰;  $1639\text{cm}^{-1}$  处(酰胺 I 吸收带)为酰胺羰基带上  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰;  $1541\text{cm}^{-1}$  处(酰胺 II 吸收带)主要为 NH 弯曲振动峰,与  $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动峰重叠;  $1262\text{cm}^{-1}$  处(酰胺 III 吸收带)主要为  $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动峰,与 NH 弯曲振动峰重叠<sup>[15-17]</sup>。与纯 PA6 纳米纤维膜相比,用氯化锂水溶液浸泡的 PA6 纳米纤维膜只出现 2 个峰[见图 4(b)],  $3381\text{cm}^{-1}$  处 NH 的伸缩振动峰变宽,  $1630\text{cm}^{-1}$  处  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰减弱,说明用氯化锂浸泡后纳米纤维膜亲水基团 NH 增加,增强了纤维膜的亲水性。由图 4(c)可知:经过吸湿性能测试后 PA6 纳米纤维膜中位于  $3381\text{cm}^{-1}$  处、 $1630\text{cm}^{-1}$  处的 2 个峰强度均减弱,这可能是环境中的水分子与基团相互作用导致的。由图 4(d)可知,水洗处理的 PA6 纳米纤维膜仍保留纯 PA6 纳米纤维膜的特征峰,说明氯化锂水溶液对纳米纤维膜基

本无影响。

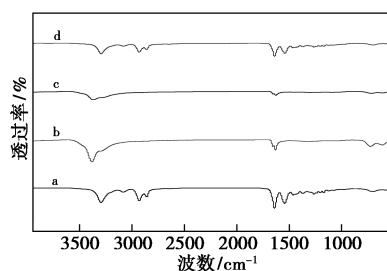


图 4 纯 PA6 纳米纤维膜及经过不同方式处理的 PA6 纳米纤维膜的 FT-IR 谱图

(a: 纯 PA6 纳米纤维膜; b: 用氯化锂水溶液浸泡的 PA6 纳米纤维膜; c: 经过吸湿性能测试的 PA6 纳米纤维膜; d: 水洗处理的 PA6 纳米纤维膜)

## 2.4 ICP-OES 测试

溶液除湿的原理是利用吸湿材料与空气之间的水蒸气分压力差进行水分的传递从而达到除湿效果。通过对比测试前后氯化锂溶液的质量浓度可知: 氯化锂质量浓度从 200000mg/L 降低到 36400mg/L, 随着氯化锂溶液质量的增加, 其质量浓度明显降低, 说明氯化锂溶液吸附了环境中的湿气, 发生了吸湿现象。

## 2.5 吸性性能研究

### 2.5.1 纳米纤维膜对带液率及吸湿率的影响

PES、PET、TPEE 和 PA6 纳米纤维膜对带液率及吸湿率的影响见图 5。由图可知, 4 种纳米纤维膜带液率和吸湿率的大小顺序均为 PA6>PET>TPEE>PES。由此可以推断出亲水性纤维膜明显优于疏水性纤维膜, 且聚合物的带液率越高, 则吸湿率也越高。因此选取 PA6 纳米纤维膜进行后续实验。

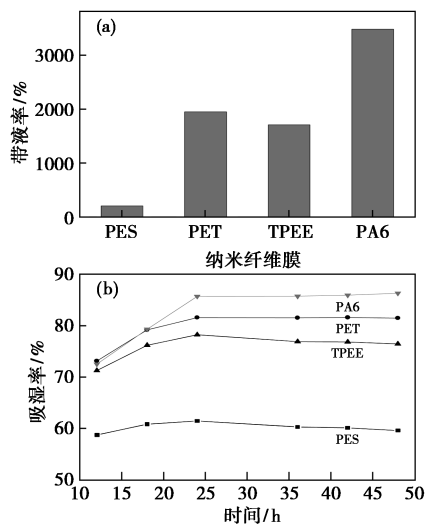


图 5 纳米纤维膜对带液率(a)及吸湿率(b)的影响

### 2.5.2 用不同基底制备的 PA6 纳米纤维膜对带液率及吸湿率的影响

考虑到基底的影响, 对采用不同基底[PET 基底、聚丙烯(PP)无纺布基底和铝箔基底]制备的 PA6 纳米纤维膜进行吸湿性能分析。采用不同基底制备的 PA6 纳米纤维膜对带液率及吸湿率的影响见图 6。由图可知, 采用不同基底制备的 PA6 纳米纤维膜带液率和吸湿率大小排序如下: 不带 PET 基底的 PA6>不带 PP 无纺布基底的 PA6>不带铝箔基底的 PA6>带 PP 无纺布基底的 PA6>带 PET 基底的 PA6>带铝箔基底的 PA6。

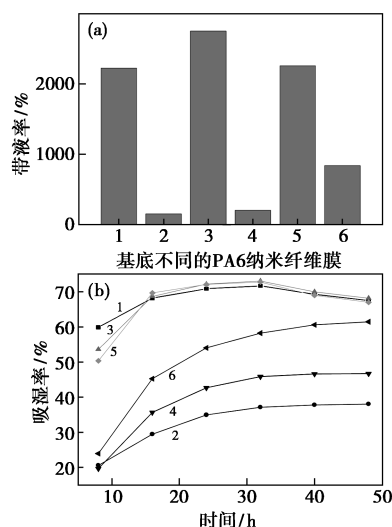


图 6 采用不同基底制备的 PA6 纳米纤维膜对带液率(a)及吸湿率(b)的影响

(1: 不带铝箔基底; 2: 带铝箔基底; 3: 不带 PET 基底; 4: 带 PET 基底; 5: 不带 PP 无纺布基底; 6: 带 PP 无纺布基底)

与带基底的 PA6 纳米纤维膜相比, 不带基底的 PA6 纳米纤维膜其带液率和吸湿率都较高, 显示出带液率高则吸湿率高的规律。由于铝箔基底分离纳米纤维膜时容易使膜破损, 因此, 采用 PP 无纺布基底或者 PET 基底制备的 PA6 纳米纤维膜进行后续实验。

### 2.5.3 烘干前后的 PA6 纳米纤维膜对带液率及吸湿率的影响

随着在空气中放置时间的延长, 纳米纤维膜质量先减轻再增加, 最后保持恒定。首先, 纳米纤维膜质量减轻主要是因为聚合物中残余溶剂的挥发; 之后质量增加是由于溶剂挥发后纤维有了孔隙, 吸收了空气中的湿气, 使质量增加但增加不多; 最后湿气达到平衡, 纳米纤维膜质量基本维持不变<sup>[18]</sup>。从图 7 可以看出, 烘干的 PA6 纳米纤维膜其带液率和吸湿率均大于未烘干的 PA6 纳米纤维膜。由于烘干

前后 PA6 纳米纤维膜的吸湿率相差不大,因此选择烘干处理的 PA 纳米纤维膜进行后续实验。

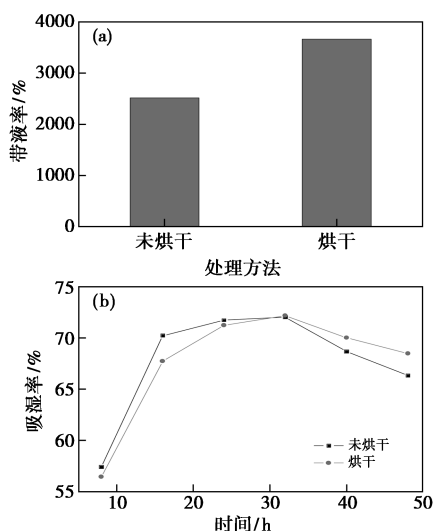


图7 烘干前后的 PA6 纳米纤维膜对带液率(a)及吸湿率(b)的影响

#### 2.5.4 用氯化锂浸泡的 PA6 纳米纤维膜对带液率及吸湿率的影响

配制含量 15%、20%、25%、30%、35% (wt, 质量分数, 下同) 的氯化锂水溶液, 将带 PP 无纺布基底或者 PET 基底并经过烘干处理的 PA6 纳米纤维膜浸泡在上述水溶液中, 考察经过浸泡的 PA6 纳米纤维膜对带液率及吸湿率的影响(见图 8)。由图可知:随着氯化锂含量的增加, 经过浸泡的 PA6 纳米纤维膜吸湿率呈现先上升后下降的趋势。用含量较低的氯化锂水溶液浸泡的 PA6 纳米纤维膜可能在短时间内已经达到吸湿平衡, 随后纳米纤维膜质量

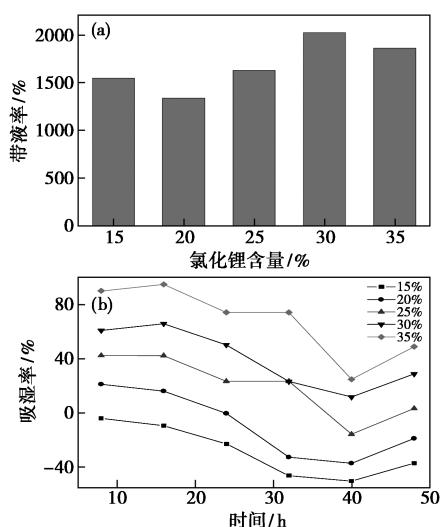


图8 用氯化锂浸泡的 PA6 纳米纤维膜对带液率(a)及吸湿率(b)的影响

不断减小,处于放湿状态。因此,用含量小于 15% 的氯化锂水溶液浸泡的 PA6 纳米纤维膜处于放湿状态;用含量 15%~25% 氯化锂水溶液浸泡的纳米纤维膜先吸湿后放湿;用含量大于 25% 氯化锂水溶液浸泡的纳米纤维膜处于吸湿状态。实验过程中发现,用含量 40% 氯化锂水溶液浸泡的 PA6 纳米纤维膜出现不溶解现象,该现象与文献[19-20]的报道一致。

### 3 结论

(1)采用静电纺丝技术制备 PES、PET、TPEE 和 PA6 纳米纤维膜,通过对比选取 PA6 纳米纤维膜作为研究对象并对其表面形貌、微观结构和溶液吸湿性能进行了分析。

(2)用氯化锂浸泡的 PA6 纳米纤维膜的孔隙中充满了氯化锂,且改变了纤维膜的吸湿性能。

(3)ICP-OES 测试过程中氯化锂发生吸湿现象,其质量浓度由 200000mg/L 降低到 36400mg/L。

(4)纳米纤维膜纤维直径越小,其吸湿性能越好,纳米纤维膜带液率高则吸湿率相应也高;采用 PP 无纺布基底或者 PET 基底并经过烘干处理的 PA6 纳米纤维膜使用状态最佳,随着氯化锂含量的增加,其吸湿性能越好。

### 参考文献

- [1] 赵伟杰,张立志,裴丽霞.新型除湿技术的研究进展[J].化工进展,2008,27(11):1710-1718.
- [2] 殷勇高,张小松,赖融冰.两种盐溶液除湿器的建模与对比[J].化工学报,2006,57(12):2828-2833.
- [3] Bergero S, Chiari A. Performance analysis of a liquid desiccant and membrane contactor hybrid air-conditioning system[J]. Energy & Buildings, 2010, 42(11):1976-1986.
- [4] 马淑媛.溶液除湿系统除湿性能的理论及实验研究[D].天津:天津商业大学,2012.
- [5] 刘晓华,李震,张涛.溶液除湿[M].北京:中国建筑工业出版社,2014:1-23.
- [6] 王凌杰,岳岭. LiCl 溶液除湿空调再生性能的实验研究[J]. 电子测试, 2016(19):117-119.
- [7] 殷勇高,张小松,王汉青.空气湿处理方法与技术[M].北京:科学出版社,2017:144-146.
- [8] 李无言.溶液除湿空调系统运行特性研究[D].重庆:重庆大学,2016.
- [9] 刘拴强,刘晓华,江亿.溶液除湿空调系统模拟方法及应用[J].中国勘察设计,2006(5):49-52.
- [10] 戴智超,殷勇高,张小松.波纹填料叉流除湿性能实验研究[J].建筑科学,2014,30(12):102-105.

(下转第 143 页)