

PAN/LiCl 电纺纳米纤维膜的制备 及溶液除湿性能研究

籍 静¹ 王娇娜^{1*} 汪 滨¹ 李从举²

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

2.中国科学院北京纳米能源与系统研究所,北京 100083)

摘 要 溶液除湿方式的空调系统已经广泛应用,为开发用于此系统的一种新型填料,采用静电纺丝技术制备出了聚丙烯腈(PAN)/氯化锂(LiCl)(PAN/LiCl)纳米纤维膜,探讨了 LiCl 添加量以及辊筒转速对纳米纤维带微观形貌的影响,同时研究了浸泡的除湿盐溶液种类和浓度对溶液除湿性能的影响。结果表明,PAN 纺丝液用量为 12% (wt,质量分数),LiCl 用量为 5.5% (wt,质量分数),辊筒转速为 140r/min 条件下,PAN/LiCl 纳米纤维膜的微观形貌较好,纤维带粗细较均匀,并且其浸泡 46% (wt,质量分数)的溴化锂(LiBr)溶液进行溶液除湿条件下,纤维膜有较好的溶液除湿性能,除湿效率为 96%。在 PAN 纺丝液中加入 LiCl,LiCl 能够附着在 PAN 纳米纤维上,呈现纳米纤维带结构,可使纤维膜的亲水性提高。

关键词 静电纺丝,聚丙烯腈,氯化锂,纳米纤维,溶液除湿性能

Study on preparation of PAN/LiCl electrospun nanofiber membrane and its liquid desiccant dehumidification performance

Ji Jing¹ Wang Jiaona¹ Wang Bin¹ Li Congju²

(1.College of Material Science and Engineering,Beijing Institute of Fashion Technology,Beijing

Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment,Beijing 100029;2.Beijing

Institute of Nanoenergy and Nanosystems,Chinese Academy of Sciences,Beijing 100083)

Abstract Liquid desiccant air-conditioning systems have been widely used.In order to develop a new type of filler for this system,polyacrylonitrile (PAN)/lithium chloride (LiCl) (PAN/LiCl) nanofiber membrane were prepared by electrospinning.The influence of amount of LiCl added and the rotation speed of the electrospinning roller on microstructure of the nanofibers,as well as the influence of the type of salt solution soaked in and its concentration were investigated.The results shown that when the PAN/LiCl spinning solution was 12% (wt,mass fraction),the amount of LiCl added was 5.5wt% (wt,mass fraction),and the roller speed was 140r/min,the well-distributed PAN/LiCl nanofibrous band can be formed.And when soaked in 46% (wt,mass fraction) of lithium bromide (LiBr),the nanofiber membrane had a better liquid desiccant dehumidification performance,while the dehumidification efficiency was 96%. LiCl attached to the PAN nanofibers can improve the hydrophilicity of the nanofiber membrane.

Key words electrospinning,PAN,LiCl,nanofiber,liquid desiccant dehumidification

近年来,应用溶液调湿方式的温湿度独立控制系统已在我国近千万平方米的建筑中得到应用^[1-2]。溶液除湿系统是利用具有强烈吸湿性能的水溶液对空气进行除湿的一种系统,其中三甘醇、氯化锂、氯

化钙和溴化锂的水溶液是较为常用的除湿盐溶液^[3-4]。填料在溶液除湿系统中必不可少,它分为规整填料和散装填料。散装填料分为环形、鞍形和球形填料等类别。规整填料如不锈钢孔板波纹填料、

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(51503005,21274006);北京市自然科学基金资助项目(2182014);“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);北京市百千万人才工程(110403000402);北京市优秀人才(2017000020124G089)

作者简介:籍静(1993-),女,硕士,主要研究方向为纳米纤维与应用。

联系人:王娇娜(1985-),女,硕士,讲师,主要研究方向为智能材料与纳米纤维。

Celdek 规整填料等^[5-7]。Gad 等^[8]将布料作为溶液除湿系统的填料来进行除湿实验,得到了较好的除湿效果。安守超等^[9]将塑料丝网波纹作为溶液除湿系统的填料,用来研究除湿塔中压降以及液体夹带的问题。为使溶液除湿系统获取更高的传热传质性能,需增加气液接触面积,这就要求填料层比表面积大、空隙率高和表面润湿性能好。

静电纺丝是一种特殊的纤维制造工艺^[10-11],制成的纳米纤维具有比表面积大、孔隙率高和连通的开孔结构,已广泛应用在空气过滤、污水处理和重金属离子过滤与回收等领域^[12-14]。此外,静电纺丝纳米纤维还可以应用于催化、能源储备、传感器膜和增强材料等领域^[15-17],具有广泛的实际应用价值。

本研究采用静电纺丝法制备聚丙烯腈(PAN)/氯化锂(LiCl)纳米纤维膜,首先探索 LiCl 的添加量以及辊筒转速对 PAN/LiCl 纳米纤维膜中取向纳米纤维带微观形貌的影响,进而确定最佳纺丝条件,在最佳纺丝条件下,探索不同除湿盐溶液种类以及不同盐溶液浓度对除湿效率的影响,最后探索膜的循环使用寿命,并对 PAN/LiCl 纳米纤维膜的溶液除湿性能进行分析。

1 实验部分

1.1 原料

PAN(相对分子质量为 60000)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),均为分析纯,北京市通广精细化工公司;无水氯化锂(LiCl,分析纯),天津市光复精细化工研究所;溴化锂(LiBr,分析纯),上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 仪器

静电纺丝机,实验室自行组装;温湿度实时监测模拟系统,实验室自制;电热鼓风干燥箱(DL102 型),天津市实验仪器厂;磁力搅拌器(HJ-1 型),江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F 型),日本电子公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Prestige-21 型),日本岛津公司。

1.3 样品的制备

称取 2.58g PAN 粉末加入 20mL DMF 中,并加入不同用量[0%、0.6%、2.5%、5.0%、5.5% (wt,质量分数,下同)]的 LiCl 粉末,配制成纺丝液,采用磁力搅拌器(HJ-1 型,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司)磁力搅拌并溶解 12h,使其最终形成均一稳定透明的溶液。采用静电纺丝机(实验室自

行组装)将以上方法制得的溶液进行纺丝,纺丝过程控制溶液流速为 0.5mL/h,纺丝电压为 20kV,纺丝时间为 3h,湿度为 23%,温度为 60℃。并在不同的辊筒转速(40、60、90、120、140r/min)条件下,制得一系列具有纳米纤维带结构的 PAN/LiCl 纳米纤维膜。

1.4 样品的测试

1.4.1 样品表面形貌及带宽测试

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F 型,日本电子公司)对样品的表面形貌进行观察,同时采用 Smile View(SMV)软件分析样品的表面形貌,每张图均需选取至少 100 根纤维带进行测量并统计带宽。

1.4.2 样品 FT-IR 测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Prestige-21 型,日本岛津公司)对样品进行测试,分析 LiCl 不同用量的 PAN/LiCl 纳米纤维膜的吸收峰的变化,以及样品的除湿性能。

1.4.3 样品的除湿性能测试

将厚为 2mm 的 PAN/LiCl 纳米纤维膜剪成 30cm×10cm 的长条状试样,浸泡在 LiCl 用量(wt,质量分数,下同)不同的水溶液和 LiBr 水溶液中 24h,然后用滤纸吸干表面附着的盐溶液,往温湿度实时监测模拟系统中通入湿空气,使用温湿度传感器测其相对湿度达到 90%以上,将处理后的纳米纤维膜放入体积为 0.001m³ 温湿度实时监测模拟系统底部的固定位置,与电脑温湿度实时监测平台连接,记录其初始温度和相对湿度以及 24h 后的温度和相对湿度,将所得数值转换成空气含湿量,计算出除湿效率。除湿效率公式^[18]见式(1)

$$\eta = \frac{d_{a,s} - d_{a,f}}{d_{a,s} - d_e} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为除湿效率,%; $d_{a,s}$ 为初始空气含湿量,g/kg; $d_{a,f}$ 为 24h 后空气含湿量,g/kg; d_e 为等效含湿量,g/kg。

空气含湿量公式^[19]见式(2)。

$$d_a = \varphi \times d_b \quad (2)$$

式中, d_a 为空气含湿量,g/kg; φ 为相对湿度,%; d_b 为饱和湿空气含湿量,g/kg。

2 结果与讨论

2.1 PAN/LiCl 用量分析

在静电纺丝电压为 20kV 条件下,LiCl 用量不同静电纺 PAN/LiCl 纳米纤维膜的 SEM 图见图 1。

从图可以看出,在静电纺丝电压为 20kV 条件下, LiCl 用量较少时[见图 1(a)、图 1(b)、图 1(c)],纤维无规则地交织在一起,并未出现纳米纤维带结构;随着 LiCl 用量增多[见图 1(d)、图 1(e)], PAN/LiCl 纳米纤维逐渐呈明显的纳米纤维带形貌,其中 LiCl 用量为 5% 的 PAN/LiCl 纳米纤维的带结构带宽为 648nm[见图 1(d)], LiCl 用量为 5.5% 的 PAN/LiCl 纳米纤维的带结构带宽为 444nm[见图 1(e)],纳米纤维带的微观形貌最佳。

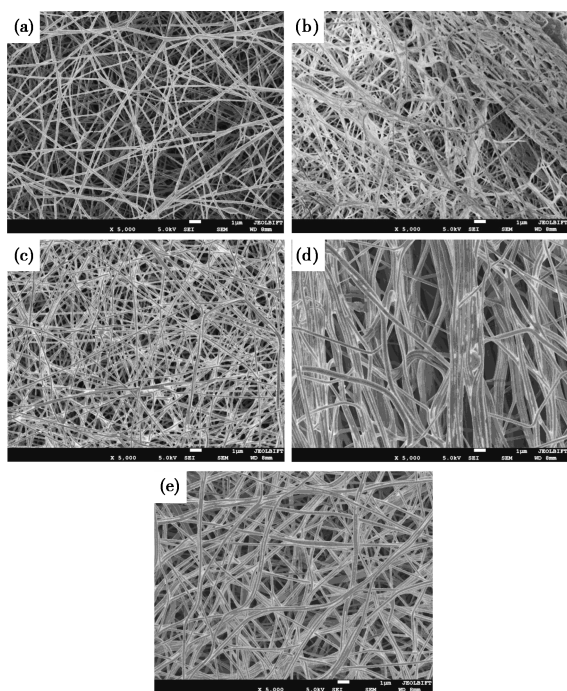


图 1 LiCl 用量不同静电纺 PAN/LiCl 纳米纤维膜的 SEM 图

[(a)0%;(b)0.6%;(c)2.5%;(d)5.0%;(e)5.5%]

2.2 最佳辊筒转速分析

在纺丝电压为 20kV, LiCl 用量为 5.5% 条件下, 辊筒转速不同 PAN/LiCl 纳米纤维膜的 SEM 图见图 2。从图 2(a)、图 2(b)可以看出,在纺丝电压为 20kV, LiCl 用量为 5.5% 条件下,在辊筒转速较低时,纤维带结构很小,并且纤维带的取向结构不是很明显;随着辊筒转速的增加, PAN/LiCl 纳米纤维逐渐呈相对更大的纳米纤维带结构[见图 2(c)],在辊筒转速为 140r/min 条件下,纳米纤维带的微观形貌最佳[见图 2(e)]。

将制得的 PAN/LiCl 纳米纤维膜纤维膜浸泡在 30% 的 LiCl 溶液中,考察其除湿性能。辊筒转速不同 PAN/LiCl 纳米纤维膜的除湿效率曲线见图 3。从图可以看出,随着辊筒转速的增加, LiCl 用量为 5.5% 的 PAN/LiCl 纳米纤维膜的除湿效率呈先上

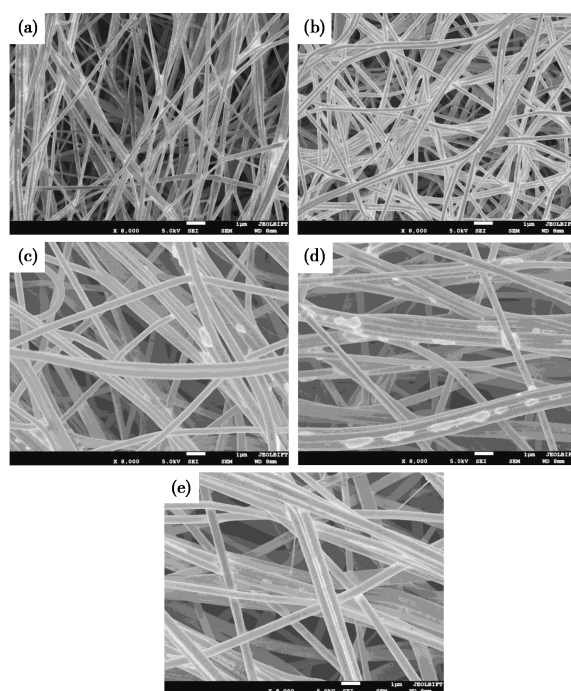


图 2 辊筒转速不同 PAN/LiCl 纳米纤维膜的 SEM 图
[(a)40r/min;(b)60r/min;(c)90r/min;(d)120r/min;
(e)140r/min]

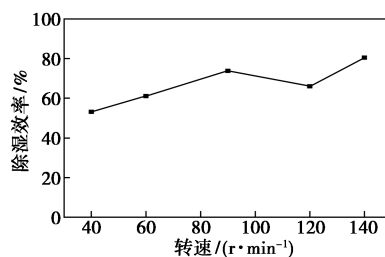


图 3 辊筒转速不同 PAN/LiCl 纳米纤维膜的除湿效率曲线图

升再下降再上升的趋势,并且辊筒转速为 140r/min 的 PAN/LiCl 纳米纤维膜的除湿效率达到 82%,优于其他转速的纳米纤维膜,综合微观形貌和除湿效率,选取辊筒转速 140r/min 为最佳辊筒转速。

2.3 最佳盐溶液浓度分析

在除湿盐溶液浓度为 40%、43%、45%、46% 和 50% 盐溶液浓度条件下,不同 PAN/LiCl 纳米纤维膜的除湿效率曲线见图 4。从图可以看出,在除湿盐溶液浓度为 40%、43%、45%、46% 和 50% 盐溶液浓度条件下,浸泡这 5 种浓度的除湿盐溶液的 PAN/LiCl 纳米纤维膜的除湿效率都很高,达到 75% 以上,其中浸泡 LiBr 溶液浓度为 46% 的 PAN/LiCl 纳米纤维膜的除湿效率最高,达到了 96%。从除湿性能分析,选取 46% 作为 LiBr 溶液的最佳盐溶液浓度。

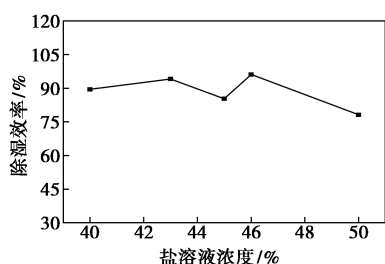


图 4 盐溶液浓度不同 PAN/LiCl 纳米纤维膜的除湿效率曲线图

2.4 循环利用性能分析

循环使用次数不同 PAN/LiCl 纳米纤维膜的除湿效率曲线见图 5。从图可以看出,在循环使用次数为 1 次和 2 次条件下, PAN/LiCl 纳米纤维膜的除湿效率都很高,达到了 90% 以上,但在循环次数 3 次以上条件下,除湿效率显著下降,变成了 50% 左右。说明制备的 PAN/LiCl 纳米纤维膜具有一定的循环使用能力。

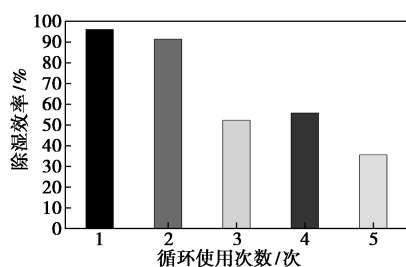


图 5 循环使用次数不同 PAN/LiCl 纳米纤维膜的除湿效率曲线图

2.5 FT-IR 分析

PAN/LiCl 纳米纤维膜的 FT-IR 谱图见图 6。从图可以看出,在 2241.44cm^{-1} 处有 1 个吸收峰,这是 PAN 中 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 的特征吸收峰,这 5 个样品在 2240cm^{-1} 左右都显示了 1 个清晰的吸收峰;并且这 5 个样品在 $1000\sim 2500\text{cm}^{-1}$ 之间峰的位置大致相同,这说明 LiCl 的添加并没有改变电纺纳米纤维的化学结构^[20];在 3380cm^{-1} 出现 1 个宽吸收峰,这是分子间氢键 O—H 伸缩振动峰,且随着 LiCl 用量的增大,吸收峰强度增大,说明随着 LiCl 用量的增大,

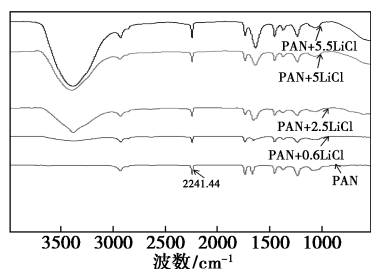


图 6 PAN/LiCl 纳米纤维膜的 FT-IR 谱图

PAN/LiCl 纳米纤维膜亲水性逐渐增大^[21]。由于除湿盐溶液为水溶液,亲水性较强的纳米纤维膜更容易吸附除湿盐溶液,从而表现出更好的溶液除湿性能。

3 结论

采用静电纺丝技术制得 PAN/LiCl 纳米纤维复合膜,并对 LiCl 用量、辊筒转速对所纺纤维膜的纳米纤维带微观形貌的影响进行了探究,同时研究了浸泡的除湿盐溶液种类和浓度对其溶液除湿性能的影响,最后探究了纳米纤维膜的循环使用性能。在 PAN 纺丝液用量为 12%, LiCl 用量为 5.5%, 辊筒转速为 140r/min 条件下,制得的 PAN/LiCl 纳米纤维膜的微观形貌较好,粗细较均匀,将制得的 PAN/LiCl 纳米纤维膜浸泡在 LiBr 用量为 46% 的溶液进行除湿, PAN/LiCl 纳米纤维膜有较好的除湿性能,除湿效率为 96%。添加 LiCl 能够改善 PAN/LiCl 的除湿性能,并且 LiCl 能附着在 PAN 纳米纤维上,呈现纳米纤维带结构,可以提高纤维膜的亲水性。经过亲水性改良的 PAN/LiCl 纳米纤维膜有望应用在溶液除湿空调填料材料领域。

参考文献

- [1] 李震,江亿,陈晓阳,等.溶液除湿空调及热湿独立处理空调系统[J].暖通空调,2003,33(6):26-29,33.
- [2] Zaw K, Safizadeh M R, Luther J, et al. Analysis of a membrane based air-dehumidification unit for air conditioning in tropical climates[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 59: 370-379.
- [3] 宫小龙,孙健,施明恒,等.除湿溶液除湿性能的对比实验研究[J].制冷与空调,2005,5(5):81-84.
- [4] Fu H X, Liu X H. Review of the impact of liquid desiccant dehumidification on indoor air quality[J]. Building & Environment, 2017, 116: 158-172.
- [5] 茅江曼.基于溶液除湿的温湿度独立控制空调系统研究[D].南京:南京理工大学,2010.
- [6] 许思舜,柳建华,王瑾.两种不同填料的除湿塔除湿性能研究[J].中国建设信息(供热制冷),2007(7):55-58.
- [7] Gopal R, Kaur S, Feng C Y, et al. Electrospun nanofibrous polysulfone membranes as pre-filters: particulate removal[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 289(1/2): 210-219.
- [8] Gad H E, Hamed A M, El-sharkwy I I. Application of a solar desiccant/collector system for water recovery from atmospheric air[J]. Renewable Energy, 2001, 22(4): 541-556.
- [9] 安守超,王瑾,柳建华,等.液体除湿填料塔液体夹带和压降问题研究[J].暖通空调,2007,37(4):109-112.
- [10] Fan Z, Wang Z, Duan M, et al. Preparation and characteriza-

- tion of polyaniline/polysulfone nanocomposite ultrafiltration membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 310(1/2): 402-408.
- [11] 李芳, 张瑞凯, 郭瑞东, 等. 静电纺丝法制备聚乳酸纳米纤维及其吸油性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2018, 36(2): 268-271.
- [12] 冯雪, 汪滨, 王娇娜, 等. 空气过滤用聚丙烯腈静电纤维膜的制备及其性能[J]. *纺织学报*, 2017, 38(4): 6-11.
- [13] Geng X Y, Kwon O H, Jang J H. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(27): 5427-5432.
- [14] Barhate R S, Loong C K, Ramakrishna S. Preparation and characterization of nanofibrous filtering media[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 283(1/2): 209-218.
- [15] 付月, 王金, 于海洋, 等. 静电纺丝技术在锂-空气电池上的应用[J]. *电化学*, 2018, 24(1): 46-55.
- [16] 高燕, 张华, 张雯, 等. 乳液静电纺丝 PLA/PEG 微纳纤维膜的可控制备及负载亲疏水性药物的释放[J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(3): 575-582.
- [17] 梁雪, 张蓉, 王淑瑶, 等. 静电纺丝制备聚乳酸复合纤维的抗菌性能研究现状[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(1): 29-32.
- [18] 刘晓华, 李震, 张涛. 溶液除湿[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2014, 25-240.
- [19] 殷勇高, 张晓松, 王汉青. 空气湿处理方法与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2017, 9-10.
- [20] Qin X H, Wang S Y. Interior structure of polyacrylonitrile (PAN) nanofibers with LiCl[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(8/9): 1325-1327.
- [21] 李建章. 浅谈分子间氢键对有机化合物性质的影响[J]. *四川理工学院学报(社会科学版)*, 2003, 18(2): 174-177.
- 收稿日期: 2018-07-04
修稿日期: 2019-09-14

(上接第 234 页)

- [14] Ren Y L, Zhang Y, Gu Y T, et al. Flame retardant polyacrylonitrile fabrics prepared by organic-inorganic hybrid silica coating via sol-gel technique[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 112: 225-233.
- [15] Song P G, Fang Z P. Effects of metal chelates on a novel oligomeric intumescent flame retardant system for polypropylene [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 82: 286-291.
- [16] Li B, Li J X, Li L X, et al. Synthesis and application of a novel functional material as leather flame retardant[J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2014, 109: 239-245.
- [17] Xu W L, Li J X, Liu F M, et al. Study on the thermal decomposition kinetics and flammability performance of a flame-retardant leather[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2017, 128: 1107-1116.
- [18] 李立新, 黄瓚, 潘丁, 等. 新型阻燃性氨基树脂鞣剂的合成[J]. *化学研究与应用*, 2004, 16(2): 290-292.
- [19] 李斌, 孙才英, 张秀成. 季戊四醇双磷酸酯二酰氯的合成方法: 中国, CN 1414000A[P]. 2003-04-30.
- [20] Ehsan S P, Hossein A, Hooman F, et al. Effect of dispersed hydrophilic silicon dioxide nanoparticles on batch adsorption of benzoic acid from aqueous solution using modified natural vermiculite: an equilibrium study[J]. *Journal of Applied Research and Technology*, 2016, 14(5): 325-337.
- 收稿日期: 2018-07-23
修稿日期: 2018-09-13

(上接第 237 页)

- [8] 胥佳斌, 陶庭先, 褚伟. 纳米钨酸铋/偕胺肟纤维的制备及其光催化性能研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(2): 61-63.
- [9] 袁博, 张宝, 王志亮, 等. 钨酸铋负载钡纳米粒子光催化甲苯及其衍生物到醛的氧化反应(英文)[J]. *催化学报*, 2017, 38(3): 440-446.
- [10] Liu Xinhua, Li Hongzhang, Liu Zhi, et al. Visible-light-driven photocatalytic properties of electrospun bismuth tungstate/PAN composite nanofiber membrane[J]. *Journal of Polymer Material*, 2018, 35(3): 295-304.
- [11] Gui M S, Wang P F, Yuan J G, et al. Preparation and visible light photocatalytic activity of Bi₂WO₆ hollow microspheres [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 864: 1323-1326.
- [12] Liu Y, Tang H, Lv H, et al. Self-assembled three-dimensional hierarchical Bi₂WO₆ microspheres by sol-gel-hydrothermal route[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(4): 6203-6209.
- [13] Huang J, Tan G, Xia A, et al. Growth mechanism and photocatalytic properties of flower-like Bi₂WO₆ powders synthesized by a microwave hydrothermal method[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2014, 40(2): 903-911.
- [14] Fong H, Chun I, Reneker D H. Beaded nanofibers formed during electrospinning[J]. *Polymer*, 1999, 40: 4585-4592.
- [15] 沈翔, 于运花, 李鹏, 等. 聚丙烯腈/二氧化钛杂化纳米活性碳纤维制备与结构变化规律[J]. *化工进展*, 2007, 26(7): 974-979.
- 收稿日期: 2018-12-26