用于定向水蒸气传输的纤维状热响应 Janus 膜

Anupama Sargur Ranganath[a]、Avinash Baji[a, b]、Giuseppino Fortunato[c]、René M. Rossi[c]

[a]工程产品开发支柱，新加坡科技设计大学，新加坡 *487372*

[b]制造　　工程，拉筹伯大学，墨尔本，维多利亚州 *3086*，澳大利亚　　*ia*

[c] *Empa*，瑞士联邦材料科学与技术实验室，仿生膜与纺织品实验室，*CH-9014* 圣加仑，瑞士

摘要

服装的穿着舒适性高度取决于湿度管理以及纺织品相应的传输性能。在当今使用的纺织品中，水蒸气透过率（WVT）主要取决于贴近皮肤的衣物层的孔隙率和润湿性，且不会随环境条件变化或对其作出响应。水蒸气透过率（WVT）从膜的两侧测得必然相同。本研究提出了一种新方法，通过静电纺丝制备温度响应型Janus膜。我们设计了一种双层复合结构的膜，其中一层采用聚偏二氟乙烯（PVDF），另一层采用聚偏二氟乙烯（PVDF）与温度响应型聚N-异丙基丙烯酰胺（PNIPAM）的共混物，使润湿性在生理温度范围内发生变化。经过优化的静电纺丝条件制得了自支撑膜，Janus膜的两层均具有400纳米的纤维直径和50%的孔隙率。 水蒸气透过率（WVT）研究显示，Janus膜的定向润湿性与温度响应特性共同作用，使蒸气传输呈现温度依赖性。结果表明，当PVDF侧朝向皮肤时，膜对水蒸气透过率（WVT）的阻力最小，且在不同温度下，该侧均对应高湿度的一侧。然而，当共混物侧朝向皮肤时，同一张膜的水蒸气透过率（WVT）则表现出温度依赖性。从室温25 °C升至高温35 °C，膜对水蒸气透过率（WVT）的阻力显著增加。这种行为归因于Janus结构与温度响应特性的共同作用。

这种温度控制的差异化水蒸气传输为调节不受环境条件影响的蒸气传输提供了途径，从而提升穿着舒适性和性能，可应用于服装或包装行业等领域。

引言

量身定制的防护服是改善纺织品性能与舒适性的最古老研究领域之一，至今仍受到积极研究。[1, 2] 消防员防护服、潜水员服装和航天服，以及雨衣等实际用途，推动着防护服领域的研究。通常，穿着者期望服装既能满足特定用途的功能要求，又穿着舒适。

服装的汗液和热量传输体现了热舒适性这一方面，[3] 它需要在服装的性能与舒适性之间取得平衡[4]。例如，雨披防水性能极佳，因为它们不透水；但穿着并不舒适，因为汗液无法扩散。现代服装采用新型化学材料与材料结构相结合的方式，来兼顾性能与舒适性。[5-9] 尽管性能水平较数十年前已有提升，舒适性仍取决于周围环境。除了作为定性因素的触感之外，汗液传输（以水蒸气透过率（WVT）衡量，即水蒸气透过织物的程度）也被视为服装舒适性的定量指标。在实际情况下，汗液传输包括水分和蒸气传输，具体取决于个人的活动水平。人在活动量较大时需要液态汗液传输；相比之下，所有活动水平下都需要水蒸气传输，因此它被视为衡量织物舒适性的指标。它常被用作衡量新型材料体系舒适性的指标。[10-12]

水蒸气透过主要由膜两侧的水蒸气分压差驱动，系统处于稳态时通常遵循菲克扩散定律。局部环境的温度和湿度决定水蒸气分压，如公式 1 所示。因此，与潮湿地区相比，在干旱地区，水蒸气透过效果要好得多。[13]

$$p_w = \frac{H*6.11*e^{(17.67*\frac{T}{T+243.6})}}{100} \quad (1)$$

自由水蒸气扩散往往不足以提升潮湿地区的舒适性，因此需要强制通风来排出汗液。安装设备以循环空气、去除汗液，不仅麻烦，在实际应用中也不方便。因此，研究一种能够在无需外部支持的情况下引导、适应并响应环境变化，同时排出液态汗液的材料至关重要。

静电纺丝纤维膜具有良好的水蒸气渗透率和抗风性。Gibson 等人报道称，由于静电纺丝膜的孔隙率较高，水蒸气能够迅速通过静电纺丝膜扩散出去。另一方面，纳米纤维层的大表面积能够抵抗对流风流。[14] 此外，为了提升性能，研究人员对聚丙烯腈（PAN）和聚氨酯（PU）等特定聚合物制成的静电纺丝膜进行了改性，以提高其拉伸应力和断裂伸长率%，并在定制蒸气渗透性的同时增强防水能力。[15-17] 一些研究评估了多层膜的蒸气渗透性[18], 、静电纺丝与机织纺织品的组合[19], 以及亲水层/疏水层的静电纺丝制备。[20] Mukhopadhyay 等人[18] 研究的多层膜样品显示，即使所有受测样品的最内层和最外层孔隙率均保持不变，水蒸气透过率仍取决于聚酯绒布/聚酯间隔织物中间层的孔隙率和孔径。因此，中间层孔隙率较高的多层系统因整体孔隙率增加而表现出更高的水蒸气透过率。Bagherzadeh 等人 [19]对涂覆静电纺丝纤维毡的机织织物进行研究后发现，静电纺丝层不会妨碍机织织物的水蒸气渗透。Gorji 等人[20] 对多层静电纺丝膜的另一项研究揭示了在亲水基体中加入氧化石墨烯的影响，该亲水基体与一层聚氨酯相邻

纤维膜。随着亲水层重量增加，水蒸气渗透率降低。在丙烯酰胺基亲水聚合物中，氧化石墨烯含量从0.1%增加到0.4%，会降低聚合物的水溶解度，进而提高水蒸气渗透率。然而，关于多层系统的研究并未考察水蒸气沿膜厚方向的传输方向。鉴于先前研究表明，水蒸气在微孔膜中的扩散取决于孔隙率，因此假定水蒸气沿膜厚方向从任一侧传输时，其传输量均保持不变。

在不改变孔隙率的情况下，使膜化学组成沿厚度方向呈现异质性，会使膜的性质表现出方向性。例如，在单张膜内分层结合疏水材料和亲水材料，会产生定向水流。此类两面化学组成不同的膜称为 Janus膜[21, 22]。这类膜受到研究人员的高度关注。在其中一种系统中，水滴可从疏水侧流向亲水侧，却无法从亲水侧流向疏水侧。水滴从疏水侧流动，是因为疏水层下方的亲水层会将水滴拉过膜。拉普拉斯压差与膜厚度共同解释了这一机制。[23]

另一类材料，即聚N-异丙基丙烯酰胺等环境响应型聚合物，因其能响应环境信号而切换性质，被称为“智能”材料。[24] 图1展示了聚N-异丙基丙烯酰胺的分子构象随环境温度变化的情况。在室温下，聚N-异丙基丙烯酰胺的羰基和酰胺基暴露在外，可与周围的水蒸气形成氢键。然而，在高温下，氢键断裂，相邻单体单元中的羰基和酰胺基之间形成分子内键合。与室温下亲水的伸展构象相比，这种卷曲构象相对疏水。[25-27]

聚N-异丙基丙烯酰胺基水凝胶可涂覆于棉或尼龙6织物等纺织品上，并表现出热响应行为。Stular等人和Verbič等人的水蒸气透过研究表明，与40 °C高温下的水蒸气透过相比，环境温度下的水蒸气传输量较低。聚N-异丙基丙烯酰胺的溶胀会降低孔隙率，进而减少环境温度下的水蒸气传输

针对响应性材料[24, 28, 29] 和Janus结构[30-32] 的独立研究表明，这些材料在构建具备定向液体传输能力的智能自持系统方面潜力巨大。本研究展示了将聚N-异丙基丙烯酰胺等响应性材料引入Janus结构后的效果。聚N-异丙基丙烯酰胺与聚偏二氟乙烯按25:75的重量百分比比例共混，以尽量减小溶胀的影响并保留其热响应行为。将该共混物与纯聚偏二氟乙烯分别静电纺丝成层，制得Janus结构。因此，静电纺丝Janus膜的一面为聚偏二氟乙烯，另一面为共混物。我们采用两种独立的实验方法评估并验证该膜的水蒸气透过性能。据我们所知，这是文献中首次表明，在特定膜中，水蒸气透过更倾向于沿一个方向发生。这种方向性可能源于Janus膜的“被动泵送”作用，以及亲水层的温敏特性。

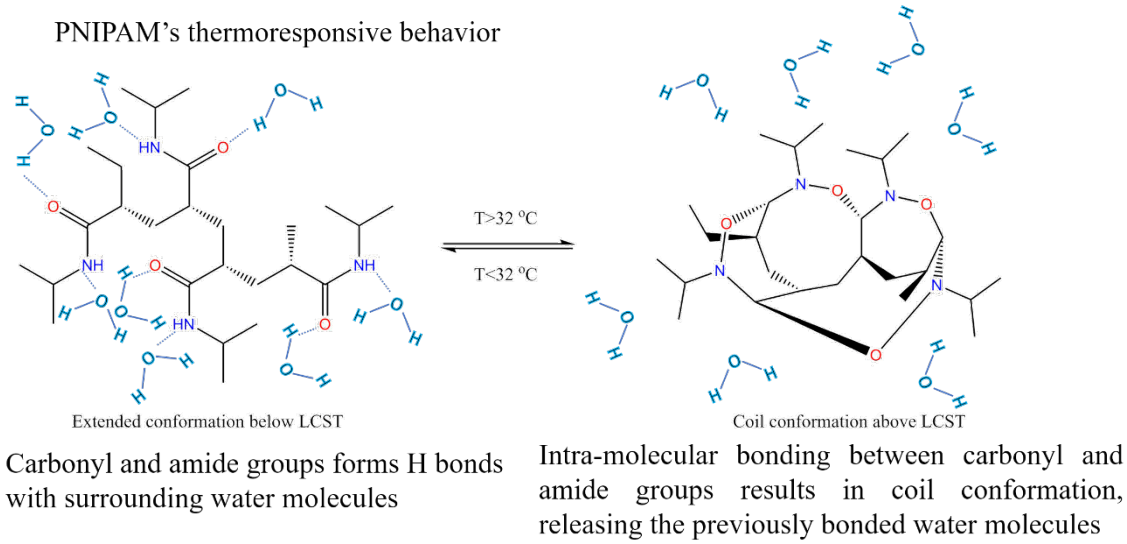


图*1*：展示聚*N*-异丙基丙烯酰胺的分子构象随环境温度变化而发生的变化。

材料与方法

材料

分子量为180000 g/mol的聚偏二氟乙烯颗粒和分子量为530000 g/mol的聚偏二氟乙烯粉末购自瑞士Sigma-Aldrich。分子量为300000 g/mol的聚N-异丙基丙烯酰胺粉末购自Scientific Polymer Products Inc。N,N-二甲基甲酰胺（DMF，99.5%）购自瑞士Sigma-Aldrich。

方法

膜制备

将33重量百分比的聚偏二氟乙烯（180000 g/mol）颗粒溶解于二甲基甲酰胺中，并在60 oC下放置过夜，制备聚偏二氟乙烯溶液。将18重量百分比的聚合物混合物（即聚偏二氟乙烯（530000 g/mol）与聚N-异丙基丙烯酰胺（300000 g/mol），质量比为75/25）溶解于二甲基甲酰胺中，并在热板上于60 oC下磁力搅拌过夜，随后冷却至室温，再进行静电纺丝，以制备共混溶液。

有针静电纺丝

将聚偏二氟乙烯溶液或共混溶液装入带有21G钝针（内径0.8 mm）的塑料注射器中。使用流量泵将聚合物溶液的流速设为0.5ml*h^{-1} 。针尖连接至10kV电压，收集板连接至-5kV电压。针头与平板铝制收集器之间的工作距离为12 cm。铝制收集器上覆盖硅油纸，以便轻松剥离静电纺丝膜。

无针静电纺丝（Nanospider™）

Nanospider™ （Elmarco，捷克共和国）是一种可实现规模化生产的无针静电纺丝技术。图1展示了该工艺的示意图。均匀纺丝采用了以下纺丝参数：两根金属丝之间的垂直间距为25 cm，上方金属丝施加+60 kV电压，下方金属丝施加-10 kV电压。沿下方金属丝以270 mm/s速度移动的横向滑架上设有一个0.5 mm针孔，用于控制附着在下方金属丝上的聚合物溶液量。以18 mm/min速度移动的收集纸放置在上方金属丝正下方

静电纺丝20分钟后，将纸卷回起始位置，以便在同一区域进行静电纺丝。重复五次后，形成表面积为500 mm^2的厚而宽的膜。共混物和PVDF层的制备采用相同的流程。制备了四种Janus膜，并使用出汗型防护热板测试其水蒸气阻力，具体内容将在以下章节中详述。

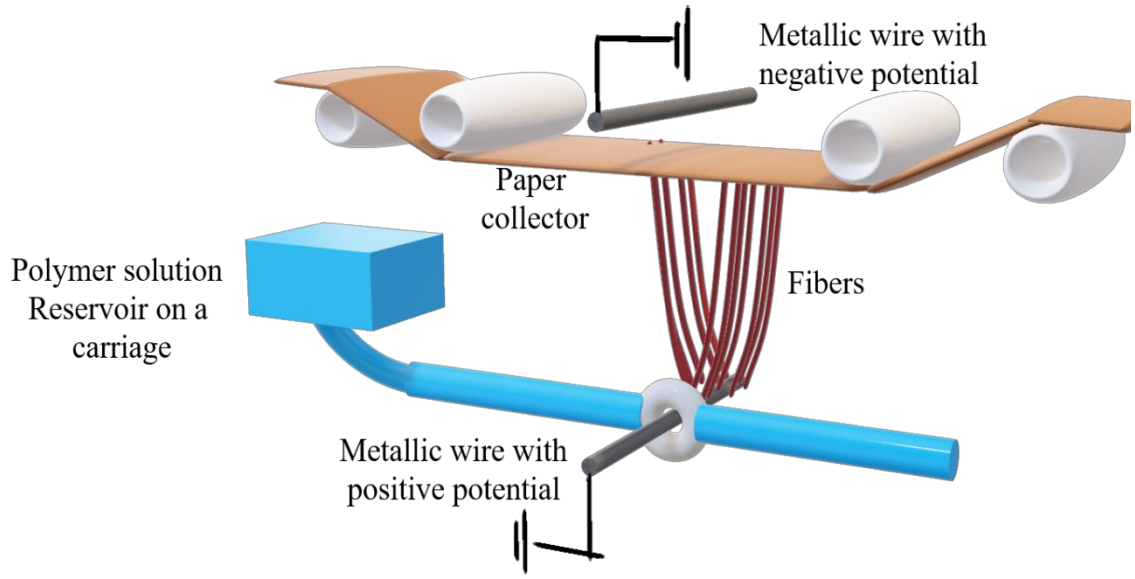


图*2*：用于在中试规模下制备亚微米纤维的无针静电纺丝装置。

装有聚合物溶液的滑架经过底部金属丝（*+60 kV*），并在金属丝上留下一串溶液液滴。金属丝之间的电势差使纤维从这些液滴中牵引出来。硅油纸位于顶部金属丝（*-10 kV*）的正下方，用于收集纤维。

材料表征

使用 Physica MCR301流变仪（Anton P，奥地利格拉茨）和板锥几何结构评估聚合物溶液的黏度。测定聚合物溶液的剪切黏度随剪切速率的变化。纺丝溶液的电学性质

电导率使用瑞士 Metrohm 660 测量。使用日立高新技术（美国和加拿大）的日立 S-4800 扫描电子显微镜（SEM）对静电纺丝膜进行外观检查，加速电压为 2 kV，电流为 10 mA。进行 SEM 测量前，使用徕卡显微系统（德国）的徕卡 EM ACE600 溅射镀膜仪，在样品表面溅射镀覆 8 纳米厚的

出汗型防护热板

用于测定膜的水蒸气透过阻力的出汗型防护热板遵循 ISO 11092[33] 标准。它通常被称为“皮肤模型”，因为它模拟了皮肤附近的热量和蒸气传递过程。该装置主要由电加热多孔板构成，用于模拟皮肤的体温调节模型（图 2）。通过在热板下方及两侧设置防护板，避免热量散失。同时，防护板加热至与多孔板相同的温度。水循环系统向加热板供水，通过蒸发产生蒸气。板下方的系统会测量维持板温所需的加热功率。测量在受控环境中进行，因为该环境涉及温度、相对湿度和风速的不同组合。

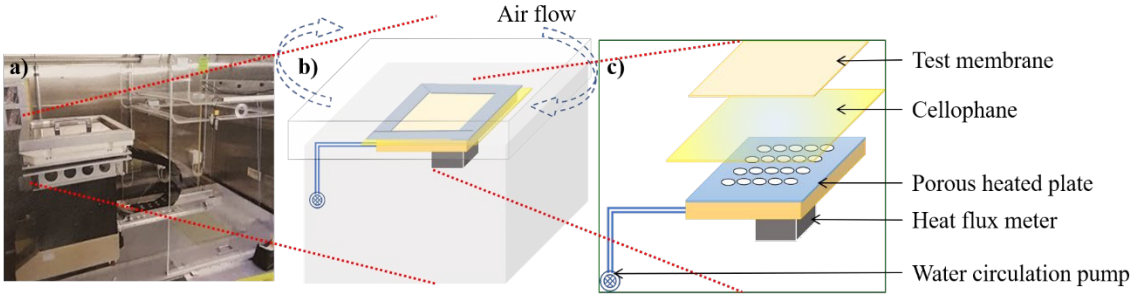


图 3：出汗式热板仪示意图。*a*）为设备的实物照片。*b*）显示气流与安装的测试样品相切。*c*）显示分层部件。循环泵向电加热多孔板供水，以实现蒸发。玻璃纸是一种防水但透蒸气的层，可将板上蒸发产生的蒸气传递出去。测试膜平铺在覆盖玻璃纸的加热板上，并由四周的框架固定。

将膜置于电加热板上，并覆盖一层饱和玻璃纸。玻璃纸可透过蒸气，但不透水。沿膜表面切向吹入空气，以维持恒定的蒸气压梯度。这种装置只允许加热板产生的蒸气透过纤维膜，并防止水润湿纤维膜。维持饱和蒸气压所需的热通量可用于衡量膜对蒸气渗透的阻力。蒸气渗透阻力的表达式如下：

$$R_{et} = \frac{[\rho_m - \rho_a]}{H - \Delta H_e} \quad (2)$$

R_{et}：m^2Pa/W中的水蒸气阻力

ρ_m：加热板表面在温度为oC时的饱和水蒸气分压，单位为帕斯卡（Pa）

ρ_a：测试箱内空气的水蒸气分压（Pa），空气温度单位为 oC

H：向测量单元提供的加热功率，单位为 W
ΔH_e：用于测量水蒸气阻力 R_{et} 的加热功率基线误差校正项，用作环境条件的参考值。

玻璃纸层的边界层阻力是系统的基线测量值。软件会从实验结果中扣除边界层阻力，以用于后续测量。因此，该仪器可直接计算纤维膜所产生的阻力。

OptiCal 双腔法

Michell Instruments 的 OptiCal 是一种相对湿度（RH）和温度校准器，使用光学传感器进行高精度测量。该设备用于设计测定膜的水蒸气透过（WVT）的装置。图 4 展示了装置示意图，该装置由一个温控箱和一个用于放置测试膜的密封容器组成。储水器从放置在称重秤上的管中抽水，通过保持水位来确保受控的相对湿度。整个装置置于一个温度和相对湿度均受控的气候箱中。计算机连接软件控制环境条件。同时，另一软件记录称重秤的测量结果，即由于水流进入 OptiCal 腔室而导致的重量减少量，该重量减少量与通过膜的水蒸气扩散直接相关

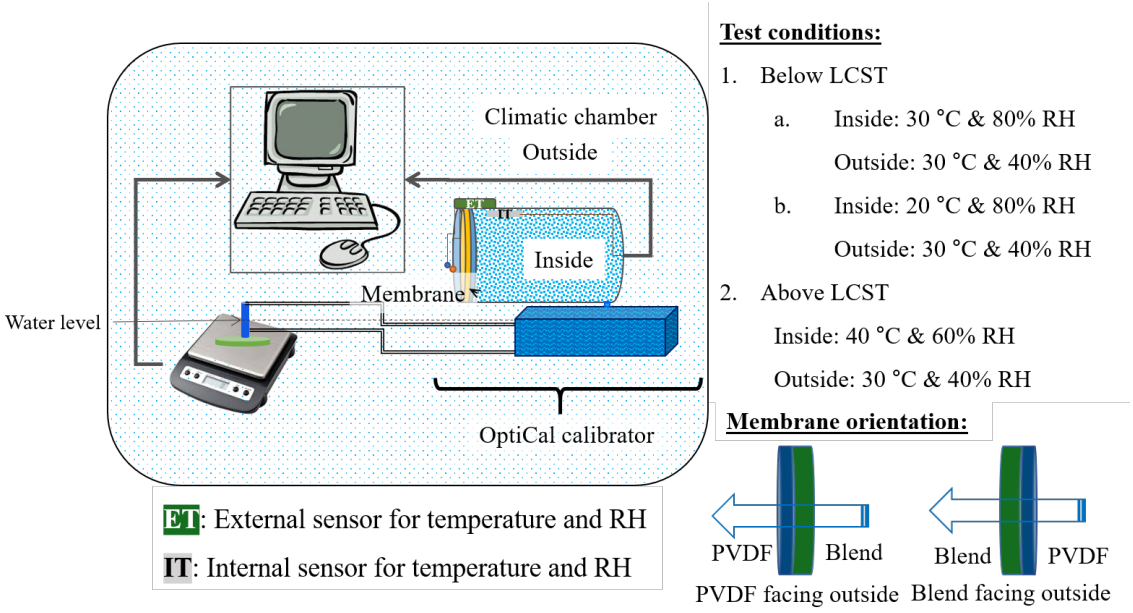


图 *4*：双腔装置示意图。

环境条件稳定后，开始测量水蒸气渗透率。水蒸气穿过膜（∅ = 0.06 m）

从 OptiCal 腔室逸出。随着 OptiCal 腔室内的相对湿度降低，储水器中的水会蒸发，以维持设定的相对湿度。称量装置上的管中水流入储水器，以维持储水器中的水位。称量装置测量管中减少的水量，并实时记录重量损失。水蒸气透过度是指在膜两侧水蒸气分压差一定时，单位时间内的重量损失。仪器内外的环境条件决定了该水蒸气分压差。采用带有内置数据记录仪的 MSR® 外部相对湿度和温度传感器，测量膜表面外侧的测试条件。将 0.05 英寸热电偶线嵌入纤维膜中，以记录 Janus膜表面及两层界面处的实际温度。温度和湿度相关的水蒸气分压表达式如下列方程所示[34, 35]。

$$p_w = \frac{H*6.11* e^{(17.67*\frac{T}{T+243.6})}}{100} \quad (3)$$

p_w 为分压，H 为湿度（%），T 为温度（°C）。

$$WVP = \frac{W}{t*(\rho_{in}-\rho_{out})*A} \quad (4)$$

WVP 为水蒸气渗透率，单位为 g/(h $*m^2$*mbar)；W 为失水量，单位为克；t 为时间，单位为小时；$p_{w_{in}} - p_{w_{out}}$ 为内外条件下水蒸气分压差，单位为 mbar；A 为膜面积，单位为 m^2。

图 4 列出了实验的测试条件。在低临界溶解温度（LCST）以下，系统能够维持等温条件。由于 OptiCal 的建议工作温度低于 30 °C，因此无法在 LCST 以上维持等温条件。不过，为确保膜处于 LCST 以上并尽量减小温度梯度，腔室外部和内部的恒定温度分别维持在 30 °C 和 40 °C。

结果与讨论

采用无针式和 有针静电纺丝装置制备了具有 Janus结构的静电纺丝膜（见表1）。有针静电纺丝装置使我们能够将热电偶置于各层之间以及表面下方。因此，通过双腔法精确测量了表面温度和层间温度。这些测得的温度用于计算膜两侧的蒸气压梯度。

将聚偏二氟乙烯溶液静电纺丝沉积在静电纺丝共混膜上，制备双层 Janus 结构。浓度为 16 重量百分比的共混溶液在剪切速率为 1/10 s 时，剪切黏度为 2.38 Pa.s，电导率为 5.16 μs/cm。同样，聚偏二氟乙烯溶液的剪切黏度为 1 2 32 Pa.s，电导率为 μ 0 2 s/cm。扫描电子显微镜检查显示纤维形貌光滑，直径为 。-

无针静电纺丝纤维的直径为 0.4 μm，有针静电纺丝纤维的直径为 0.2-0.6 μm。这些数值表明，有针或无针静电纺丝方法制备的纤维网在尺寸上没有差异。Janus膜的单位面积质量为 30-40 克/平方米，属于轻质织物类别。然而，对于静电纺丝膜或薄膜而言，这一重量范围表明其属于适用于实际应用的重型膜[36]。

表1：聚合物溶液参数及其对应的静电纺丝膜性能。

聚合物（分子量，道尔顿）	重量百分比（w/w）	剪切黏度 Pa·s，（在 1/10 秒）	电导率，μ秒/厘米	持续时间，循环次数 每次 20 分钟 each	纤维直径，nm	厚度，μm	孔隙率，%
聚偏二氟乙烯(530K)/聚N-异丙基丙烯酰胺 (330K)(75/25)	18	2.4	5.16	5	502 ± 193.8	103.3 ± 5.4	49.7 ± 1.8
聚偏二氟乙烯 (180K)	30	1.2	32	3	139.2 ± 76.2	67.7 ± 4.7	49.6 ± 3.3

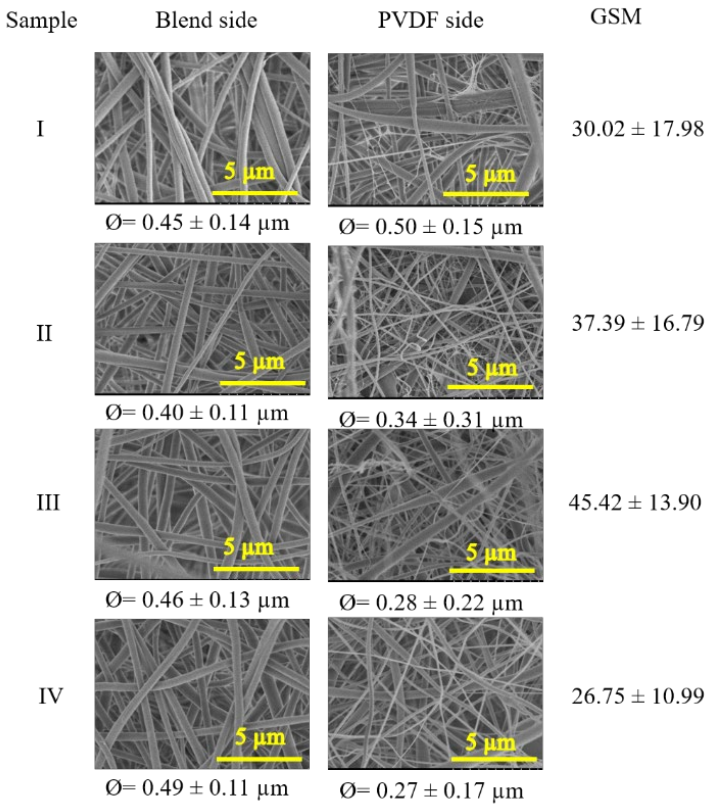
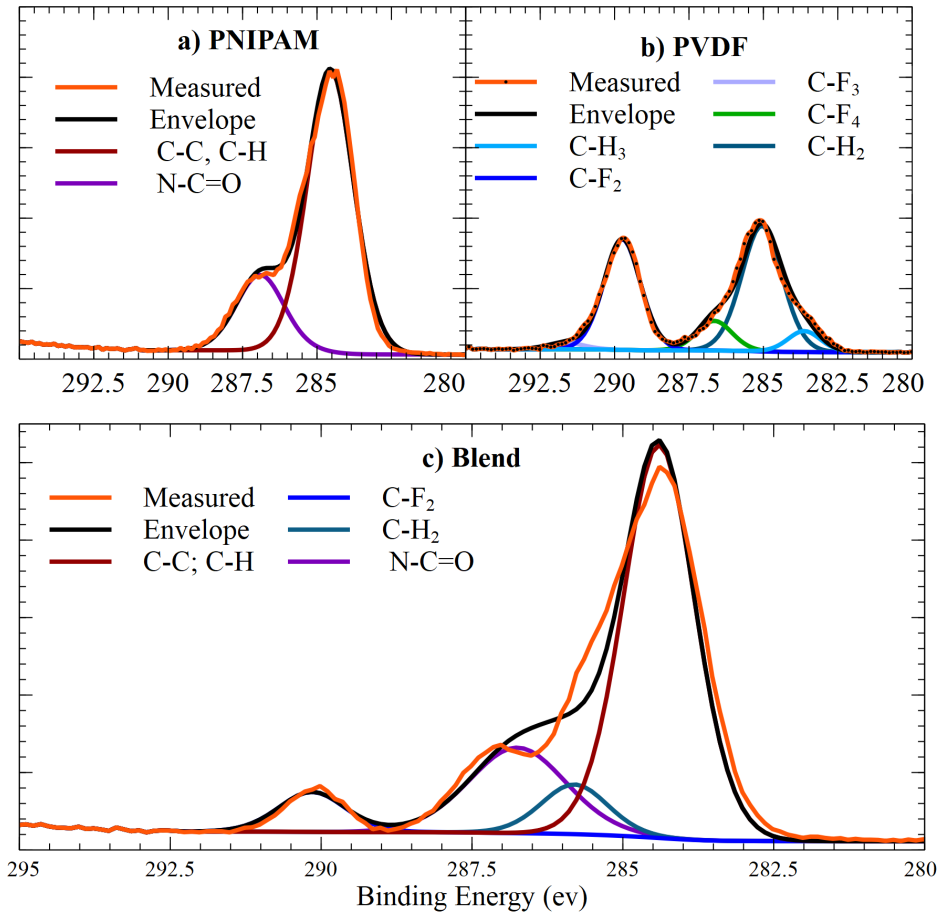


图*5*：采用无针静电纺丝制备的四种 *Janus*膜的扫描电子显微镜显微图。与 *PVDF* 纤维相比，共混纤维较为均匀；*PVDF* 纤维的纤维直径呈双峰分布。*GSM* 表示膜的单位面积重量，单位为克/平方米。*I* 至 *IV* 为用于测量水蒸气透过的 *Janus* 样品

图6 展示了通过 X 射线光电子能谱（X射线光电子能谱）测得的聚N-异丙基丙烯酰胺、聚偏二氟乙烯及其共混物的表面元素组成。将共混物与各自的纯组分进行比较发现，共混物表面富含氮和氧，这与聚N-异丙基丙烯酰胺纤维的情况相似。X射线光电子能谱结果证实了我们此前关于采用有针静电纺丝制备的 PNIPAM/PVDF 共混物热响应润湿性的研究观察结果[29]。采用差示扫描量热法和热重分析进行的热表征表明，静电纺丝过程中聚N-异丙基丙烯酰胺与聚偏二氟乙烯发生了相分离。同时，在室温和高温下通过接触角测量观察到的润湿性转换表明，聚N-异丙基丙烯酰胺富集于纤维表面[29]。

表 2 中密度和溶解度参数的比较表明，相较于聚偏二氟乙烯，聚N-异丙基丙烯酰胺更易溶解于二甲基甲酰胺。因此，静电纺丝过程中二甲基甲酰胺的蒸发有助于聚N-异丙基丙烯酰胺向纤维表面迁移，并使其在溶液中停留更长时间。我们此前对这种共混物的研究表明，当聚N-异丙基丙烯酰胺含量达到 50 重量百分比或以上时，两者具有互溶性[29]。然而，当聚N-异丙基丙烯酰胺含量为 25 重量百分比或以下时，聚偏二氟乙烯相与聚N-异丙基丙烯酰胺相会发生分离，从而促进静电纺丝过程中聚N-异丙基丙烯酰胺向纤维表面迁移。



元素/过渡 ns	X射线光电子能谱表面组成，原子%			
	PVDF	聚N-异丙基丙烯酰胺	**共混物**	**共混物放置后三个月在水中**
碳 C1s	51.1	75.9	71.8	71.8
氮 N1s	-	10.9	8.7	9.4
氧 O1s	3.0	13.2	11.8	9.6
氟 F1s	45.9	-	7.8	9.3

图6：聚N-异丙基丙烯酰胺、聚偏二氟乙烯及PVDF/PNIPAM共混物（75/25，w/w）的X射线光电子能谱图

表 2： 聚合物性质				
聚合物	**密度**	**溶解度参数 δ2**	**溶解度参数 二甲基甲酰胺 δ1**	**Δδ (1-2)**

聚N-异丙基丙烯酰胺	1.05	23.5	24.9	1.4
PVDF	1.68	17.5	24.9	7.4

在进行水蒸气透过实验之前，将制备的膜置于环境控制箱中（测试条件下）调理一天。

皮肤模型（由多孔热板模拟）测量膜对蒸气渗透的阻力随温度变化的情况，如图7所示。当膜置于热板上时，水蒸气从Janus膜底侧向顶侧扩散（见图7）。在另一组实验中，从Janus膜两侧分别测量膜对水蒸气扩散的阻力，以评估膜内润湿性梯度的影响。这组测量在五种不同温度下进行，以绘制膜阻力随温度变化的曲线。水蒸气阻力测量消除了温度对水蒸气透过的影响；对于同一种织物，在不同等温条件下，其阻力预计保持恒定。

当膜置于热板上且共混物侧朝下时，也就是说，当水蒸气从Janus膜的共混物侧传输至PVDF侧时，较高温度下的水蒸气阻力会增加（见图7）。由于共混物具有温度响应性，在较低温度范围（<32 0C）内呈亲水性（接触角=100），而在高于32 0C时呈疏水性（接触角=1200）。因此，较低的阻力归因于共混物在较低温度下对水蒸气的亲和力。同样，高温下亲和力减弱会导致水蒸气传输阻力显著增大。当水蒸气从共混物侧传输至PVDF侧时，疏水性会使膜的厚度增加，进而增大膜对水蒸气传输的阻力。

当PVDF侧朝向热板时，紧邻PVDF层的亲水层有助于水蒸气传输。在高温下，阻力会增大，但仍远低于膜在共混物侧朝向热板时所产生的阻力（图7）。尽管共混物在高温下具有疏水性，但其疏水性不如PVDF。因此，当水蒸气从PVDF侧传输至共混物侧时，随着膜厚度减小，疏水性也随之降低，从而有利于水蒸气传输。

根据对结果的考察，PVDF朝向热板的Janus结构在所有研究温度下均有利于水蒸气传输。这是因为PVDF的吸湿性不会随温度变化。因此，无论外界温度如何，温度响应型Janus膜都能够维持主动蒸气传输。

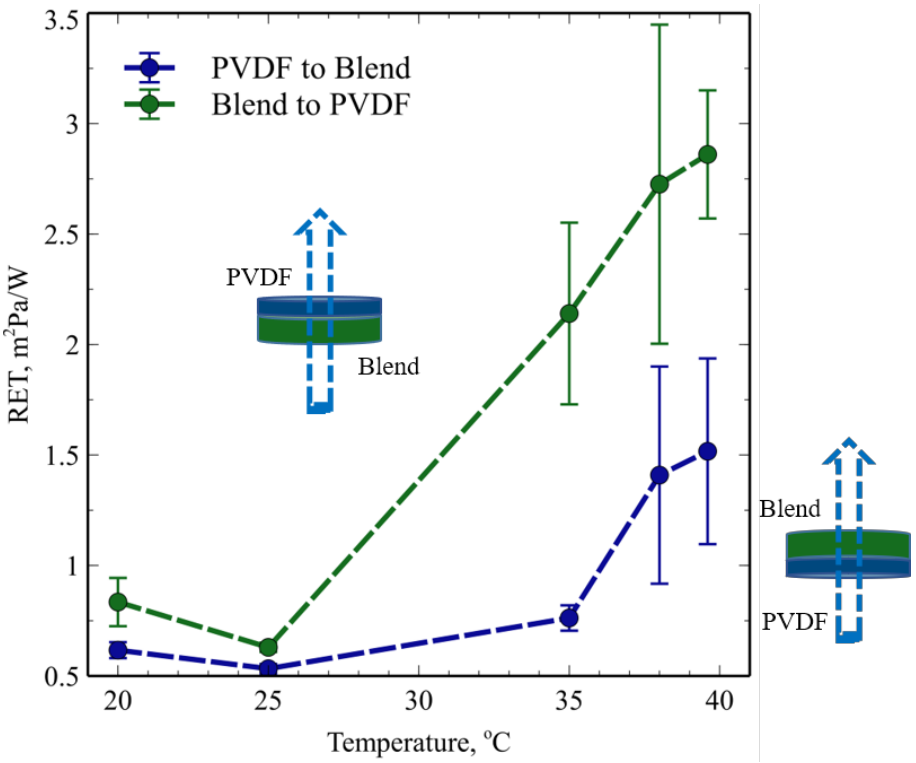


图7：*Janus*方向性对水蒸气透过膜时阻力的影响。共混物的温敏特性与*Janus*结构相结合，可提高水蒸气透过的阻力。这种现象归因于共混层在较高温度下释放的水分。因此，当共混物朝向热板时，会增大边界层间隙，从而提高水蒸气渗透阻力。

我们采用双腔法测量水蒸气渗透率，以验证观察到的行为。采用有针静电纺丝制备Janus膜，以便将热电偶置于各层之间，并使其几乎位于共混层表面（静电纺丝约5秒）。图8显示了置于样品架上的Janus膜及其热电偶，该样品架可嵌入OptiCal腔室的开口。图中还展示了Janus膜共混物侧和PVDF侧的扫描电子显微镜显微图，其纤维直径为0.2-0.6 μm。

样品架封住腔室开口，使膜的一侧朝向腔室外部，另一侧朝向 OptiCal 腔室内部。在低于低临界溶解温度的条件下进行后续操作之前，整个系统和膜均在 20°C、40 %相对湿度下进行调节。如图 4 所述，在高于低临界溶解温度的条件下测量之前，膜在 30°C、40%相对湿度下进行调节。

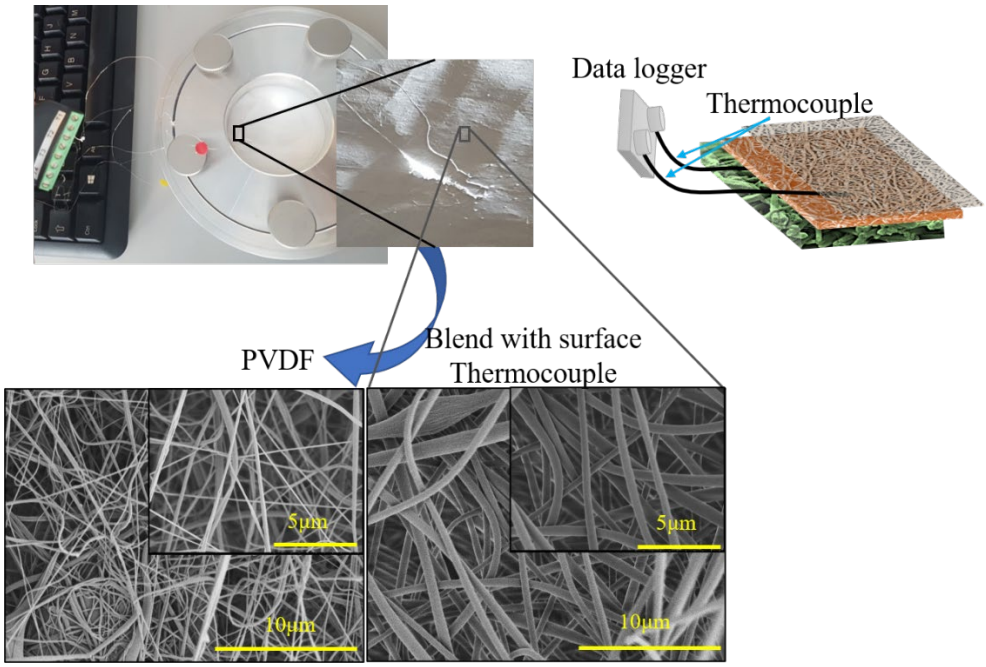


图8：上半部分显示安装了热电偶（红色箭头）的膜，置于适配 OptiCal仪器入口的样品架上。下半部分分别显示聚偏二氟乙烯侧和共混物侧纤维的扫描电子显微镜显微图

图9显示了膜的水蒸气渗透率随温度的变化。在较低的 20 °C 下，两个样品的渗透率相近。然而，水蒸气渗透率随温度升高而增加，主要是由于膜两侧的水蒸气分压差增大[37]。图10绘制了水蒸气渗透率随膜两侧水蒸气分压差的变化。

聚偏二氟乙烯具有疏水性，预计吸附的水分较少，传输量也低于不发生溶胀的亲水膜（共混物）。然而，有趣的是，从聚偏二氟乙烯侧到共混物侧的蒸气渗透率显著高于从共混物侧到聚偏二氟乙烯侧的蒸气渗透率。此外，为了将膜的影响与蒸气压力的影响区分开来，图10B展示了膜两侧单位分压对应的水蒸气渗透率。当水蒸气从共混物侧传输时，渗透率保持不变，表明蒸气压差是主要驱动力。然而，从聚偏二氟乙烯侧传输的水蒸气显著更多（P值 =0.003，n=4），这表明膜对水蒸气传输的影响会随温度升高而增强。因此，Janus结构与温度响应特性的共同作用，使水蒸气更倾向于沿一个方向而非另一方向透过膜。

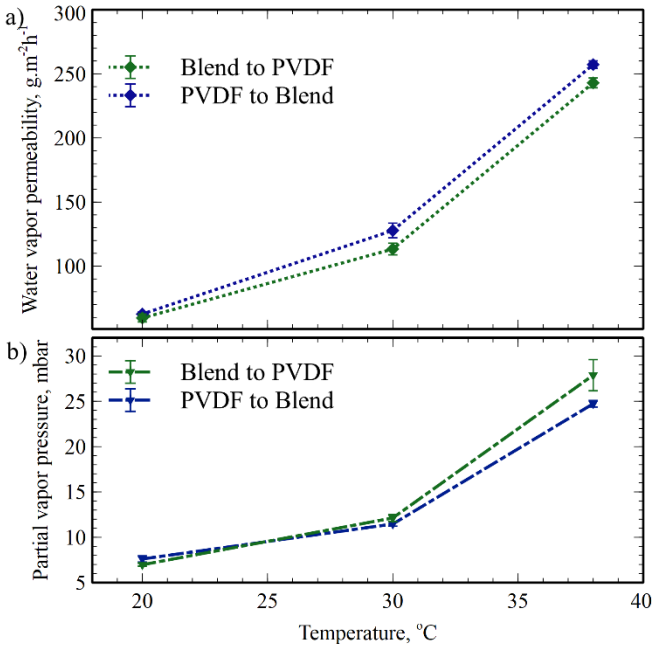


图 9：*a*）展示了 *Janus*膜的水蒸气渗透率随温度的变化，并比较了膜方向性的影响。*b*）展示了膜两侧的水蒸气分压差随温度的变化。聚偏二氟乙烯至共混物方向的水蒸气渗透率显著更高，这是因为膜中的润湿性梯度造成了额外的分压降。

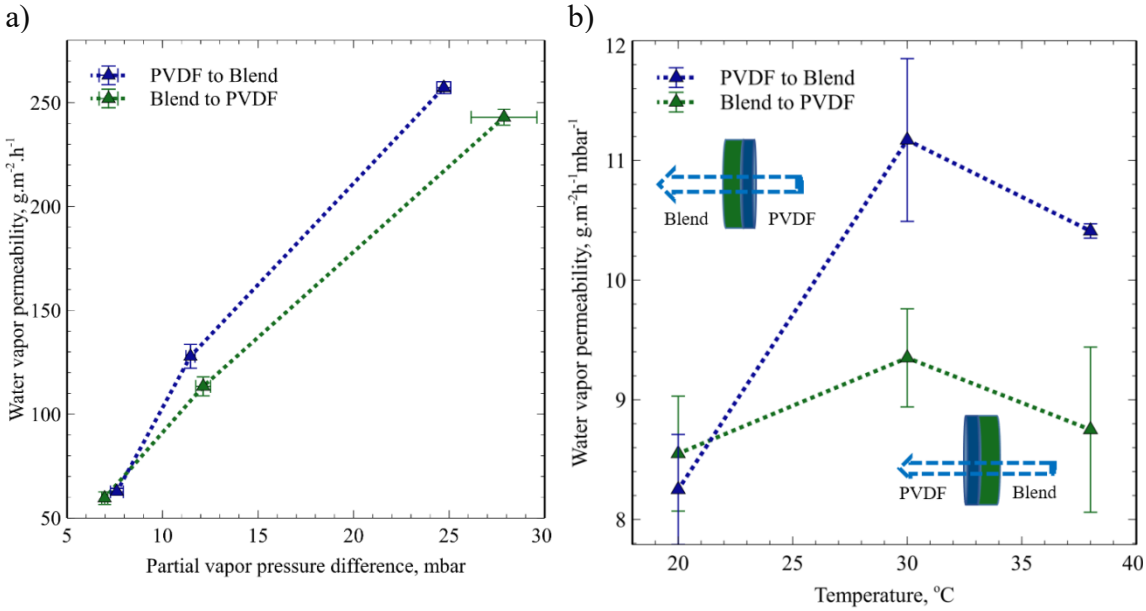


图*10*：*a*）*Janus*膜两侧水蒸气分压差与水蒸气渗透率的关系。由于*Janus*结构有利于水蒸气从*PVDF*侧向共混物侧传输，因此从*PVDF*侧测得的蒸气渗透率显著高于从共混物侧测得的渗透率。

b）*Janus*膜单位水蒸气分压差下的水蒸气渗透率与温度的关系。在所有测试温度下，从共混物侧到*PVDF*侧的蒸气渗透率差异在统计学上均不显著。膜两侧的水蒸气分压差是水蒸气从共混物侧传输的主要驱动力。然而，由于*Janus*结构与共混物温敏特性的共同作用，*PVDF*侧单位压力下的渗透率会随温度升高而显著增加。

图10展示了基于实验结果推测的可能机制。根据此前的吸湿测量，纯聚N-异丙基丙烯酰胺在40 °C时可吸附19 wt%的水蒸气[38]。由于共混物中聚N-异丙基丙烯酰胺的含量为25 wt%，且吸湿量与聚N-异丙基丙烯酰胺含量成正比[29]，，因此在40 °C时至少可吸附4 wt%的水蒸气。然而，聚偏二氟乙烯具有疏水性，通过范德华力吸附的水蒸气不足1%[29]。因此，在实验过程中的任意时刻，与聚偏二氟乙烯表层（C_P）相比，共混物表层会保留更多水分（水蒸气分子）（C_B）。

当聚偏二氟乙烯侧朝外时，水蒸气会从共混物一侧透过膜传输至聚偏二氟乙烯侧。聚偏二氟乙烯表面可供蒸发的水蒸气分子数量为 C_P 。因此，蒸气压梯度驱动 C_P 个分子穿过膜。由于蒸气浓度 C_P 不随温度变化，从共混物一侧向聚偏二氟乙烯侧传输时，我们得到的蒸气渗透性几乎相同。

在另一种情形下，当共混物侧朝外时，蒸汽从膜的PVDF侧传输至共混物侧。平衡时，共混物表面持有的蒸汽多于PVDF侧

。然而，在20 °C时，大多数水蒸气分子会与聚N-异丙基丙烯酰胺中的酰胺基团（-N-H）和羰基（-C=O-）形成氢键。因此，水蒸气分子的浓度（C_B）由结合态蒸汽（T）和游离蒸汽分子（F）共同构成。蒸气压梯度驱动游离蒸汽分子（F）穿过膜，其作用与C_P相当。因此，低于低临界溶解温度时，蒸气渗透性与传输方向无关，均相似。

高于低临界溶解温度时，由于聚N-异丙基丙烯酰胺呈卷曲构象，所有结合态水蒸气分子都会释放出来，变成游离水蒸气分子。当水蒸气分子 C_B 蒸发时，蒸气压梯度驱动 C_B 穿过膜。随着 $C_B \gg C_P$，从 PVDF 侧到共混物侧的蒸气渗透性高于反向的蒸气渗透性。

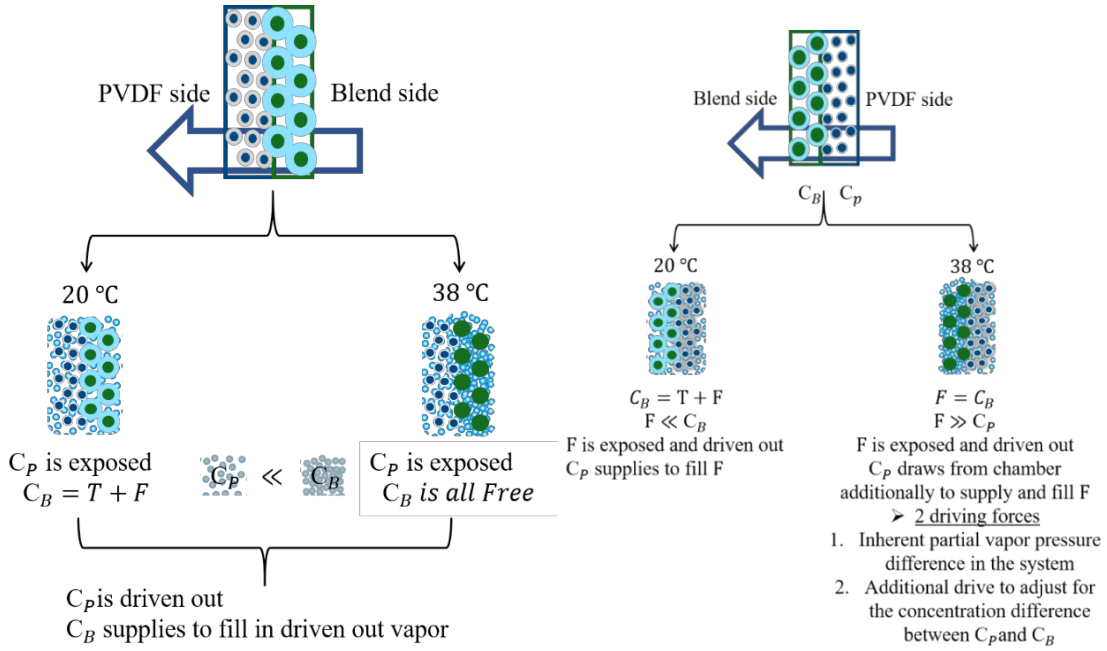


图11：说明在水蒸气分压差驱动下，水蒸气从共混物侧到 PVDF 侧以及反向渗透的机制。

结论

静电纺丝温度响应型Janus膜表现出方向性水蒸气透过。本文中，水蒸气从疏水（聚偏二氟乙烯）侧传输至亲水（共混物）侧的速度，比反方向（从亲水侧到疏水侧）更快。间接方法（即出汗热板法）和直接方法（即双腔法）所得结果相互补充。根据物理推理，我们推测，这一机制源于Janus结构的温度响应行为对水蒸气传输的综合影响。在实验的基础上，数值建模还能进一步揭示导致蒸气渗透性呈现方向性的物理过程。

这些新结果为膜研究与开发开辟了新途径，而这类膜在液体和气体传输方面独具优势。这一创新不仅有助于纺织品、包装或过滤系统领域的发展。

参考文献

1. Gugliuzza A 和 Drioli E. 关于通过膜工程创新可穿戴织物和防护纺织品的综述。膜科学杂志 2013; 446: 350- 375. 2. 防水透气纺织品（WBT）市场分析：按纺织品类型（高密织物、膜、涂层织物）、按产品（服装、鞋类、手套）、按应用（运动服）划分，并预测至2020年的细分市场，
h
t
t
p://
www.grandviewresearch.com/industry-analysis/waterproof-breathable-textiles-industry (2015). 3. Tanner JC. 透气性、舒适性和Gore-Tex层压材料。《工业纺织品期刊》 1979; 8: 312-322. 4. Rossi R. 防护与热舒适性之间的相互作用。英国剑桥，Woodhead Publishing Limited，2005，第233-253页。5. Mukhopadhyay A 和 Midha VK. 防水透气织物设计综述（第一部分）：透气织物的基本原理和设计要点。《工业纺织品期刊》 2008; 37: 225-262. 6. Gun AD 和 Bodur A. 采用不同类型聚酯纱线和棉纱制成的双面针织物的热生理舒适性。*J Text Inst* 2017; 108: 1518-1527. 论文。DOI：10.1080/00405000.2016.1259953. 7. Rouhani ST 和 Fashandi H. 由致密纤维素膜和等离子体处理织物组成、舒适性增强的透气双层纺织品。纤维素 2018; 25: 5427-5442. 论文。DOI：10.1007/s10570-018-1950-9. 8. Suganthi T 和 Senthilkumar P. 为羽毛球运动员开发三层针织物。《工业纺织品期刊》 2018; 48: 738-760. 论文。DOI：10.1177/1528083717740766. 9. Zhou L、Wang HB、Du JM 等. 采用聚磺丙基甜菜碱制备环保耐用的抗菌棉织物。纤维与聚合物 2018; 19: 1228- 1236. 论文。DOI：10.1007/s12221-018-8053-y. 10. Gu XY、Li N、Cao J 等. 制备用于防水透气应用的静电纺聚氨酯/疏水性硅胶纳米纤维膜。*Polym Eng Sci* 2018; 58: 1381-1390. 论文。DOI：10.1002/pen.24726. 11. Gu XY、Li N、Gu HH 等. 聚二甲基硅氧烷改性的聚氨酯-聚（ε-己内酯）纳米纤维膜，用于防水透气应用。应用高分子科学杂志 2018; 135: 10. 论文。DOI：10.1002/app.46360. 12. Gu XY、Li N、Luo JJ 等. 用于防水透气应用的静电纺聚氨酯微孔膜：溶剂性质对膜性能的影响。*Polym Bull* 2018; 75: 3539-3553. 论文。DOI：10.1007/s00289-017-2223- 8.

13. Gretton J、Brook D、Dyson H 等. 温度梯度下水蒸气通过防水透气织物和服装系统的传输。《纺织研究期刊》 1998; 68: 936-941. 14. Gibson P、Schreuder-Gibson H 和 Rivin D. 基于静电纺纳米纤维的多孔膜的传输性能。《胶体与表面*A*：物理化学与工程方面》 2001; 187: 469-481. 15. Sheng J、Li Y、Wang X 等. 增强防水透气性能的聚丙烯腈/氟化聚氨酯纳米纤维膜的纤维间热黏合。《分离与纯化技术》 2016; 158: 53-61. 16. Sheng J、Zhang M、Luo W 等. 热诱导化学交联增强的氟化聚氨酯/聚丙烯腈/聚乙烯醇缩丁醛纳米纤维，用于防水透气应用。《*RSC Advances*》 2016; 6: 29629-29637. 17. Sheng J、Zhang M、Xu Y 等. 调控聚二甲基硅氧烷改性聚丙烯腈纳米纤维膜的耐水透气性能。《*ACS*应用材料与界面》 2016; 8: 27218-27226. 18. Mukhopadhyay A、Preet A 和 Midha V. 汗液和纯水条件下单一组分织物与多层织物的湿气传递行为。*J Text Inst* 2018; 109: 383-392. 论文。DOI：10.1080/00405000.2017.1348435. 19. Bagherzadeh R、Latifi M、Najar SS 等. 基于静电纺纳米纤维毡的多层织物的传输性能：一种透气阻隔纺织材料。《纺织研究期刊》 2012; 82: 70-76. 20. Gorji M、Karimi M 和 Nasheroahkam S. 具有双模式疏水-亲水特性的静电纺聚氨酯/P（AMPS-GO）纳米纤维膜，用于防护服应用。《工业纺织品期刊》 2018; 47: 1166-1184. 21. Wu J、Wang N、Wang L 等. 通过静电纺丝制备的单向透水复合纤维膜。《软物质》 2012; 8: 5996-5999. 22. Wang H、Wang X 和 Lin T. 具有超疏水至亲水梯度的织物产生的单向水分传递效应。《纳米科学与纳米技术期刊》 2013; 13: 839-842. 23. Tian X、Li J 和 Wang X. 横截面润湿性梯度引起的各向异性液体渗透。《软物质》 2012; 8: 2633-2637. 24. Guo F 和 Guo Z. 受启发的外部刺激响应润湿性智能材料：综述。《*RSC Advances*》 2016; 6: 36623-36641. 10.1039/C6RA04079A. DOI：10.1039/C6RA04079A. 25. Tanaka T. 凝胶塌缩与临界端点。《物理评论快报》 1978; 40: 820. 26. Tanaka T 和 Fillmore DJ. 凝胶的溶胀动力学。《化学物理学杂志》 1979; 70: 1214-1218. 27. Schild HG. 聚（N-异丙基丙烯酰胺）：实验、理论与应用。《高分子科学进展》 1992; 17: 163-249. 28. Liu X、Li Y、Hu J 等. 聚合物刷改性刺激响应型棉织物的智能湿度管理和体温调节性能。《*RSC Advances*》 2014; 4: 63691-63695. 10.1039/C4RA11080C. DOI：10.1039/C4RA11080C. 29. Ranganath AS、Ganesh VA、Sopiha K 等. 润湿性增强的热响应静电纺膜。《*RSC Advances*》 2017; 7: 19982-19989.

30. Airoudj A, Bally-Le Gall F 和 Roucoules V. 等离子体聚合制备的具有持久Janus润湿性能的纺织品. 《物理化学杂志*C*》 2016; 120: 29162-29172. 31. Li H, Cao M, Ma X 等. “即插即用”型液体二极管：具有Janus超润湿性能的集成网. 《先进材料界面》 2016; 3. 32. Ranganath AS 和 Baji A. 用于高效且可切换油水分离的静电纺丝Janus膜. 《大分子材料与工程》 2018; 303: 1800272. 33. 11092 I. 纺织品——生理性能的测定——稳态条件下热阻和水蒸气阻力的测量（出汗防护热板测试）. 1993. 34. Wagnera W 和 Prußb A. 用于一般和科学用途的普通水物质热力学性质的IAPWS 1995公式. 《物理化学参考数据杂志》 2002; 31: 387. 35. Oyj V. 湿度换算公式. 2013: 3-16. 36. Brown P 和 Cox CL. 纤维过滤介质. 伍德海德出版社， 2017. 37. Gibson P. 温度对水蒸气通过聚合物膜层压材料传输的影响. 1999. 美国陆军士兵与生化司令部（马萨诸塞州纳蒂克）. 38. Thakur N, Sargur Ranganath A, Sopiha K 等. 用于水分可控捕获与释放的热响应性醋酸纤维素-聚（N-异丙基丙烯酰胺）核壳纤维. 《*ACS*应用材料与界面》 2017; 9: 29224-29233.