

聚丙烯超疏水纤维膜的制备 及其在油水分离中的应用

彭 斌 刘文婷 苏扬帆 李双双 黄婕妤 王怡婷 黄锋林* 魏取福

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘 要 利用磁控溅射法在聚丙烯(PP)纤维膜上溅射 SiO₂ 纳米粒子, 制备超疏水超亲油纤维膜, 用于油水分离领域中。在 PP 纤维膜上溅射 SiO₂ 纳米粒子增加表面粗糙度, 降低表面能达到超疏水的效果。通过调节溅射功率, 改变疏水效果, 当溅射功率为 100W 时, 纤维膜的疏水性能最好, 对水的接触角高达 $162.8 \pm 2.1^\circ$, 对油的接触角为 0° 。更重要的是, PP-SiO₂ 纤维膜在油水分离过程中仅仅依靠重力驱动, 能够使油和水快速分离并且重复使用 10 次之后依然保持超疏水性, 分离效率保持在 90% 左右, 这将在工业油污和海洋溢油处理中, 提供了新的材料。

关键词 熔融静电纺丝, 磁控溅射, 超疏水

Preparation of the superhydrophobic polypropylene membrane and its application in the oil-water separator

Peng Bin Liu Wenting Su Yangfan Li Shuangshuang Huang Jieyu Wang Yiting
Huang Fenglin Wei Qufu

(Key Laboratory of Eco-textiles Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Superhydrophobic and superoleophilic melt-electrospun nanofibrous membranes exhibiting excellent oil/water separation performance were green fabricated by a facile route magnetron sputtering silica nanoparticles onto the PP membranes. By introducing the rough structures and low surface energy, the nanofibrous membranes could be endowed with a superhydrophobicity with water contact angle of $162.8 \pm 2.1^\circ$, a superoleophilicity with oil contact angle of 0° . More importantly, the PP-SiO₂ membranes exhibited the excellent separation capability and stability for oil/water separation by a solely gravity-driven process. This separation membranes prepared after repeated use 10 times remained superhydrophobic and separation efficiency remained above 90%, which would make them a promising candidate for industrial oil-contaminated water treatments and marine spilt oil cleanup.

Key words melt-electrospinning, magnetron sputtering, superhydrophile

近年来, 由于全球工业的快速发展, 带来了一系列环境污染问题, 如海上溢油事故、工业油污废水排放等, 引起了社会的广泛关注^[1]。目前用来清洁水面油污的应急措施包括使用刮油机^[2]、就地燃烧^[3]、超声分离、吸收材料和引力分离等。但是, 这些方法由于较低的分效率、成本高、复杂的制备工艺等缺点限制了其在油水分离中的应用及普及。通常用于油水分离的吸油材料有活性炭^[4]、石墨^[5]、沸石、秸秆^[6]、羊毛^[7]和聚氨酯海绵等。这些材料因成本低被大量用于研究及实验操作, 但回收成本高且实施不易。因此, 设计制备一种高效、对环境无污染、生产成本低、生产工艺简单, 并且在复杂的油水分离中能够保持稳定性, 表现出良好分离特性的油水分离膜尤为重要。

用于从水溶液中选择性吸收油的功能膜的设计要求是膜的表面超疏水和超亲油^[8]。根据 Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型, 增加膜表面粗糙度, 就会在水滴下面形成一个

空气层, 减小了液滴和膜的接触面积, 这样就增加了膜的疏水性。同样地, 油滴接触到膜的表面, 由于毛细管效应, 则会很快的被吸收, 表现出良好的油水分离效果。因此, 在膜的表面上增加粗糙度和降低表面能, 可以得到超疏水和超亲油的油水分离膜。

最近的研究中, 已经有各种各样的方法用于制备超疏水膜, 包括自组装, 化学刻蚀, 电镀的形式, 化学气相沉积, 等离子体处理等^[9-13]。但这些方法具有制备过程比较复杂、成本过高等缺点。静电纺丝是一种有效的制备膜的技术, 直径范围从微米到纳米不等, 而且还可以调控。Tang 等^[14]通过结合纳米纤维的优点与表面改性所表现出的具有可控润湿性的方法制备油/水分离膜。然而, 到现在为止, 只有少数研究报道过通过熔融静电纺丝制备油水分离膜。

聚丙烯(PP)本身具有亲油疏水的特性, 是一种常用的吸油材料。但是目前为止, 并没有报道通过静电纺丝制备 PP 纤

基金项目: 江苏省产学研联合创新基金(BY2014023-04)

作者简介: 彭斌(1989-), 男, 在读硕士, 主要研究方向为功能纳米材料。

联系人: 黄锋林, 副教授。

纤维膜用在油水分离中。由于 PP 在常温下,很难找到能够适合溶液静电纺丝的溶剂,因此采用熔融静电纺丝的方法制备纤维膜是比较理想的一种方法。本研究设计了一个简单且环保的路线,并通过磁控溅射法在 PP 纤维膜上溅射 SiO₂ 纳米粒子,不仅提高了纤维膜的表面粗糙度而且也降低了表面能,这样制备的纤维膜表现出超疏水和超亲油的特性。

1 实验部分

1.1 材料

聚丙烯[PP, Y40, 熔体流动速率为 1100g/10min(230℃, 2.16kg)],杭州创业色母粒有限公司;SiO₂ 靶材,合肥科晶材料技术有限公司;亚甲基蓝,上海化学试剂有限公司;实验用水,亚甲基蓝染色。

1.2 PP 纤维膜的制备

为了减少水分对纺丝的影响,先将 PP 母粒放在真空烘箱中干燥,100℃下干燥 12h。纺丝时,将 PP 母粒放入针头内径为 0.6mm 的黄铜容器中,铜管接高压电源,并用铝箔接地作为一个收集装置。纺丝加热温度为 190℃,针尖和铝箔之间的距离为 8cm,电压设定为 27kV。将所得到的 PP 纳米纤维在 60℃下干燥 5h,为磁控溅射备用。

1.3 制备超疏水 PP 纤维膜

利用磁控溅射技术在 PP 纤维膜上镀上一层 SiO₂ 粒子。该磁控溅射系统配备有直径为 25mm 的圆形 SiO₂ 平面靶材,溅射腔室的真空压强为 6×10⁻⁴Pa,而高纯氩气被用作反应气体。溅射 SiO₂ 粒子的参数条件如表 1 所示,所得的样品将被表示为 PP-SiO₂-X,其中 X 代表所述不同的功率。

表 1 溅射工艺参数

溅射工艺参数	
反应气体	Ar
氩气流量/(sccm)	20
总压强/Pa	1
溅射功率/W	60,80,100
基材-靶材之间的距离/cm	10
溅射时间/min	60

1.4 表征

样品的表面形态用扫描电子显微镜(SEM, SU1510 型,日本日立公司)和原子力显微镜测试研究(AFM, CSPM-3000 型,中国本源公司);样品的表面化学组成用红外光谱仪(FT-IR)在 600~3500cm⁻¹ 范围内和能谱(EDS, EDAX-TSL 型,美国 AMETEK 公司)进行测量;样品的接触角则用接触角测试仪(OCA20 型,德国 Data-Physics 公司)测量,为了保持测量的准确性,在不同位置对同一样品进行 5 次测量,测量数值的平均值定为该样品的接触角大小。

1.5 油水分离实验

将所制备的 PP-SiO₂-X 纤维膜固定在玻璃漏斗和一个锥形瓶之间。100mL 的油水混合物倒入上部玻璃容器内,油水分离的过程完全依靠重力驱动。然后将分离出的油和水,分别收集在锥形烧瓶中和玻璃容器中。分离效率通过分离前

后,测试油的含量来确定,分离效率(R,%)按式(1)计算:

$$R(\%) = (1 - \frac{C_p}{C_o}) \times 100\% \quad (1)$$

式中,C_o和C_p分别为原油/水混合物中油的质量和分离后所收集水的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 磁控溅射 SiO₂ 颗粒

图 1(a)为溅射前后纤维膜的 FT-IR 谱图。由图可知,在 2956cm⁻¹ 处的峰对应 PP 的 CH、CH₂ 和 CH₃ 基团中 C—H 伸缩振动峰,样品溅射前后,此处峰并没有变化。而在 1072cm⁻¹ 处,溅射后样品出现了新峰,对应的是 Si—O 基团,表明在膜上已经成功溅射上了 SiO₂。另外,EDS 分析也可进一步证实了在 PP 纤维膜上化学组分的变化。PP 纤维膜的化学元素只有 C 和 H,从图 1(b)可以看出,新元素 O 和 Si 都在膜上出现了,进一步证明了在 PP 纤维膜上成功溅射上了 SiO₂ 粒子。

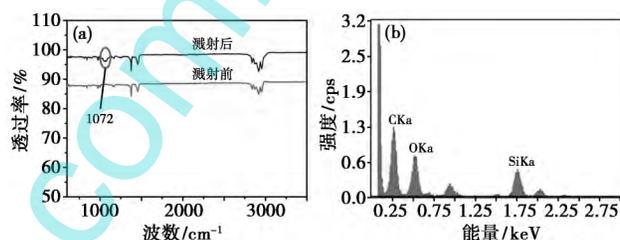


图 1 纤维膜溅射前后的 FT-IR 谱图(a)和 EDS 图(b)

2.2 PP-SiO₂ 纤维膜的表面形貌

纤维膜的 SEM 和 AFM 图如图 2 和图 3 所示,其中图 2(a)为未溅射样品,纤维膜表面光滑;图 2(b-d)分别为溅射功率在 60、80 和 100W 下的 PP-SiO₂ 复合膜,可看出 SiO₂ 粒子均匀地生长在纤维表面,有利于提高纤维膜的表面粗糙度。在不同功率下,溅射 SiO₂ 粒子的量是不同的,当功率为 100W 时,溅射的粒子数最多而且较均匀。由图 3 可知,溅射功率在 100W 时,SiO₂ 纳米颗粒的粒径在 60~270nm 之间,可以很形象的看出纤维膜粗糙度有了明显的提高。

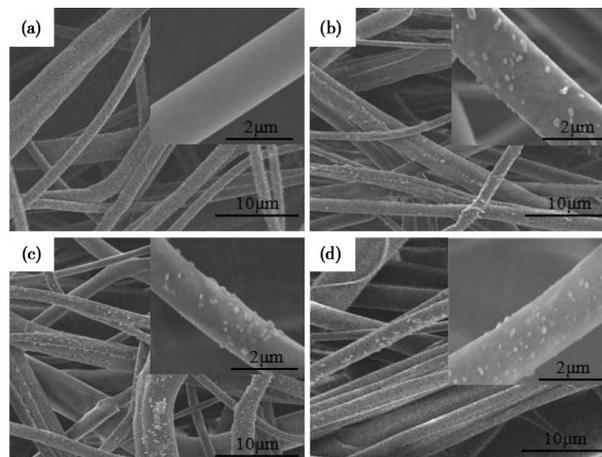


图 2 纤维膜的 SEM 图

[(a)未溅射样品;(b)溅射功率 60W;(c)溅射功率 80W;

(d)溅射功率 100W]

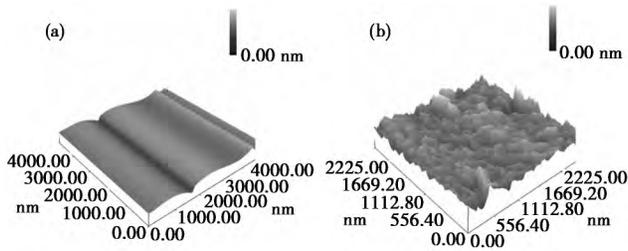


图 3 纤维膜的 AFM 图
[(a)未溅射样品;(b)溅射功率 100W]

2.3 纤维膜的表面湿润性

SiO₂ 纳米颗粒加到纳米纤维膜表面上,使纤维膜表面具有较高粗糙度和低表面能,因而显著增加了水的接触角,最终提高膜的疏水性能。实验对油和水滴到 PP-SiO₂ 纤维膜表面上的接触角进行了表征和比较,如图 4 所示。图 4(c)中,PP-SiO₂ 纤维膜表现出良好的疏水性能,在功率为 60、80 和 100W 情况下,PP-SiO₂ 纤维膜水的接触角分别为 150.6 ± 0.5、156.4 ± 1.9 和 162.8 ± 2.1°。可以看出,随着溅射功率的增加,接触角也逐渐变大。这是因为,膜的粗糙度随着功率的变化会变的更加粗糙,而且 SiO₂ 颗粒的数量也增加,这样膜的表面能也会降低^[6]。同时,这些纤维膜表现出超亲油性[图 4(b)],油的接触角为 0°。因此,这种方法制备的超疏水和超亲油纤维膜,可以用在油水分离过程中。

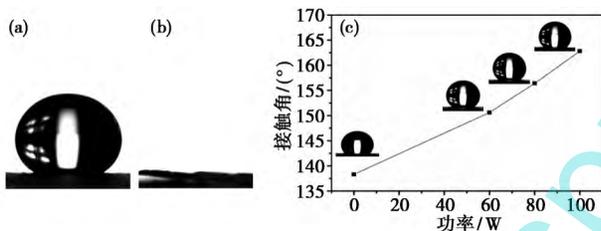


图 4 PP 纤维膜表面的润湿性
[(a)功率 100W 时水的接触角 162.8 ± 2.1°;(b)油与膜的接触角 0°;(c)在不同的溅射功率下 PP-SiO₂ 纤维膜的接触角]

2.4 油水分离实验

考虑到海水和工业复杂的实际环境,研究所制备的膜具有独特的选择性润湿性油/水分离的分离能力和稳定性是至关重要的。如图 5 所示,将厚度为 100μm 的膜固定在玻璃漏斗和锥形瓶之间,把 200mL 油水混合物倾倒在样品表面。由于膜具有超亲油性,油能够很快的渗透膜并且滴落在锥形瓶中。同时,由于膜的超疏水性,水被阻挡在膜的表面。在锥形瓶中只能看到油的存在,并没有看到蓝色的水流入到锥形瓶中,这表明 PP-SiO₂ 纤维膜是一个具有较高分离效率的功能膜。为了能够准确的表征出分离效率,实验采用式(1)计算分离膜的分离效率。在多次重复油水分离实验后,PP 纤维膜依然保持着超疏水性能,对应的接触角大小如图 6(a)所示。由图 6(b)可知,膜在重复使用后依然保持分离效率在 90%左右。纤维膜的孔径和吸油能力都会影响到分离效率,熔融静电纺制备的 PP 纤维膜的孔隙率约为 98.6%,在油水混合物中,PP 纤维膜的最大吸油量可达 60.62g/g 以上。因此,在油水分离过程中,一部分油被纤维膜吸收,所以分离效率很难达到 95%以上。

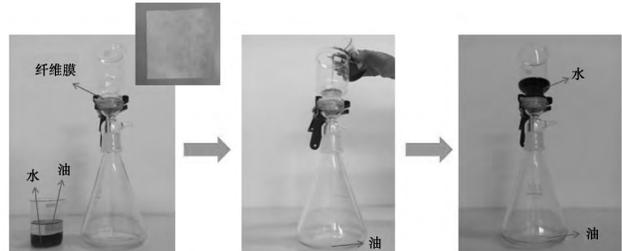


图 5 PP-SiO₂-100 膜油/水分离实验过程图

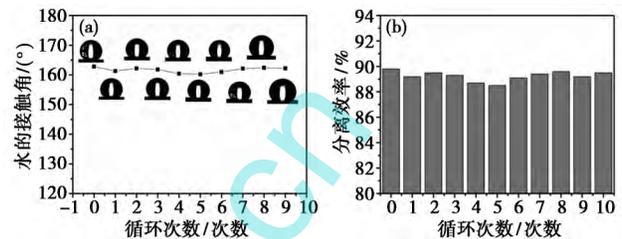


图 6 PP-SiO₂ 纤维膜重复使用之后接触角变化(a)和分离效率变化(b)图

3 结论

一般来说,纤维膜的表面湿润性与膜表面粗糙度和表面能有关。提高表面粗糙度,降低表面能可以提高膜的疏水性。首先熔融静电纺聚丙烯纤维膜,然后在膜的表面溅射沉积 SiO₂ 纳米粒子。纤维膜的粗糙度通过调节溅射功率改变沉积速率而改变。所制备的 PP-SiO₂-100 纤维膜的接触角为 162.8 ± 2.1°,表现出超疏水性。在油水分离实验中可以快速分离油和水,达到高效快速的目的。同时,这种膜在重复使用 10 次之后依然具有超疏水性,表现出良好的分离效果,具有优异的稳定性,可重复使用,在工业油污染水处理和船舶溢油清理过程中是一种较理想的材料。

参考文献

- [1] Al-Majed A A, Adebayo A R, Hossain M E. A sustainable approach to controlling oil spills[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 113(1): 213-227.
- [2] Ventikos N P, Vergetis E, Psaraftis H N, et al. A high-level synthesis of oil spill response equipment and countermeasures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 107(1-2): 51-58.
- [3] Mullin J V, Champ M A. Introduction/overview to in situ burning of oil spills[J]. Spill Science & Technology Bulletin, 2003, 8(4): 323-330.
- [4] Adebajo M O, Frost R L, Kloprogge J T, et al. Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties[J]. Journal of Porous Materials, 2003, 10(3): 159-170.
- [5] Annunciato T R, Sydenstricker T H D, Amico S C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills[J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 50(11): 1340-1346.
- [6] Wang C, Yao T, Wu J, et al. Facile approach in fabricating superhydrophobic and superoleophilic surface for water and oil mixture separation[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2009, 1(11): 2613-2617.

(下转第 232 页)

力学性能和耐久性^[30-31],有机抗冲磨材料的抗光氧化性能尤为重要。从分子结构和光稳定剂两方面针对环氧树脂和聚脲进行耐紫外老化改性有重大意义。聚脲弹性体抗冲磨性能和韧性俱佳,加强其生产和施工工艺研究,降低材料和施工成本,将有利于促进聚脲弹性体在工程中的应用推广。

参考文献

[1] 杨春光. 水工混凝土抗冲磨机理及特性研究[D]. 咸阳:西北农林科技大学,2006.

[2] 蒋硕忠,薛希亮. YHR 抗气依材料的研究及在葛洲坝船闸反弧门上的应用[J]. 水利水电技术,1997,28(3):19-22.

[3] 支拴喜. 高速含沙水流建筑物抗磨蚀混凝土护面技术研究及应用[D]. 西安:西安理工大学,2011.

[4] 张磊. 水工泄水结构的抗磨防蚀设计探讨[J]. 山西水利科技,2010(4):9-12.

[5] 李浩平,李峰. 挟沙水流对混凝土的冲磨机理研究及冲磨试验机研发[J]. 机械研究与应用,2011(2):37-40.

[6] 杨成球. 水工建筑物抗冲耐磨材料试验研究[J]. 四川水力发电,1982(2):73-82.

[7] 侯全光. 葛洲坝水利枢纽二江泄水闸混凝土冲磨破坏的规律[J]. 水利水电技术,1986(9):20-24.

[8] 王东,祝焯然,黄国泓,等. HLC-GMS 特种抗冲耐磨聚合物钢纤维砂浆的性能研究[J]. 混凝土,2012(5):111-113.

[9] 林宝玉. “水工混凝土抗冲磨防空蚀技术规范”介绍[J]. 水利水电科学,1998.9(S1):8-13.

[10] 卢安琪,黄国泓,祝焯然,等. 水工泄水建筑物抗冲耐磨材料的研究[C]//泄水建筑物安全及新材料、新技术应用论文集,深圳:中国水利技术信息中心,2010:96-101.

[11] 林毓梅. 硅粉及硅粉混凝土综述[J]. 河海大学科技情报,1990.10(3):59-67.

[12] 白忠. 水工混凝土冲磨破坏研究进展[J]. 科技信息,2007(36):463,490.

[13] 陈改新. 高速水流下新型高抗冲耐磨材料的新进展[J]. 水力发电,2006,32(3):56-75.

[14] 张亚坤,侯黎黎. 纤维混凝土在水利工程中的应用[J]. 长江科学院院报,2012,29(10):114-117.

[15] 陆金平,吴科如. 双掺硅粉粉煤灰超高强混凝土的研究[J]. 上

海建材学院学报,1993,6(2):168-175.

[16] 李晓红. 硅粉混凝土与 HF 高强耐磨粉煤灰混凝土的应用[J]. 人民长江,2008,39(9):90,91,110.

[17] 纪国晋. 多元凝胶粉体新型抗冲磨混凝土实验研究及应用[R]. 北京:中国水利水电科学研究院结构材料研究所,2004.

[18] 张涛,黄俊玮,丁清杰. 水工泄水建筑物抗冲磨机理及新型抗冲磨材料的研究与应用[C]. 泄水建筑物安全及新材料、新技术应用论文集,北京:中国水利技术信息中心,2010:18-25.

[19] 张涛,徐尚治. 新型环氧树脂砂浆在水电工程中的应用[J]. 热固性树脂,2001,16(6):26-29.

[20] 买淑芳,陈肖蕾,姚斌. 环氧砂浆涂层老化状况研究与弹性环氧材料的开发[J]. 大坝与安全,2004(5):20-23.

[21] 买淑芳,方文时,杨伟才. 海岛结构环氧树脂材料的抗冲磨试验研究[J]. 水利学报,2005,36(12):1498-1502.

[22] 王迎春,丁福珍. 修补过流面混凝土缺陷的新型抗冲耐磨材料研究[J]. 人民长江,2009,40(1):69-71.

[23] 刘方. 低收缩抗紫外环氧基砂浆的制备与性能[D]. 南京:南京工业大学,2012.

[24] Wang Xin, Luo Shaoze, Liu Guangsheng, et al. Abrasion test of flexible protective materials on hydraulic structures[J]. Water Science and Engineering, 2014,7(1):106-116.

[25] 陈亮,韩炜,李珍,等. 聚脲基坝面保护材料的制备及其施工工艺研究[J]. 长江科学院院报,2011,28(3):63-67.

[26] 冯菁,韩炜,李珍,等. 新型聚脲混凝土保护材料开发及工程应用研究[J]. 长江科学院院报,2012,29(2):64-67.

[27] 洪荣根. SK 手刮聚脲在白莲崖水库泄洪洞中的应用[J]. 水利建设,2014(13):161-162.

[28] 孙志恒,关遇时,鲍志强,等. 喷涂聚脲弹性体技术在尼尔基水利中的应用[J]. 水利发电,2006,32(9):31-33.

[29] 韩练练. 聚氨酯(聚脲)弹性体抗冲耐磨材料在水工泄水建筑物上的应用研究[J]. 西北水电,2009(3):33-37.

[30] 潘江庆. 抗氧剂在分子领域的研究和应用[J]. 高分子通报,2002(1):57-66.

[31] 齐邦峰,班红艳,曹祖宾,等. 有机大分子中的光稳定剂[J]. 抚顺石油学院学报,2002,22(1):19-22.

收稿日期:2015-09-24

修稿日期:2015-12-07

(上接第 229 页)

[7] Tian D, Zhang X, Wang X, et al. Micro/nanoscale hierarchical structured ZnO mesh film for separation of water and oil[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(32):14606-14610.

[8] Yuan J, Liu X, Akbulut O, et al. Superwetting nanowire membranes for selective absorption[J]. Nature Nanotechnology, 2008,3(6):332-336.

[9] Zhang J, Seeger S. Polyester materials with superwetting silicone nanofilaments for oil/water separation and selective oil absorption[J]. Adv Funct Mater, 2011,21(24):4699-4704.

[10] Shiu J Y, Kuo C W, Chen P, et al. Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces by nanosphere lithography [J]. Smart Materials, Nano- & Micro-smart Systems, 2004, 5648(4):325-332.

[11] Song X, Zhai J, Wang Y, et al. Fabrication of superhydrophobic surfaces by self-assembly and their water-adhesion properties [J]. J Phys Chem, 2005,109(9):4048-4052.

[12] Wu X, Shi G. Production and characterization of stable superhydrophobic surfaces based on copper hydroxide nanoneedles mimicking the legs of water striders[J]. J Phys Chem B, 2006,110(23):1247-11252.

[13] Tserepi A, Vlachopoulou M, Gogolides E. Nanotexturing of poly(dimethylsiloxane) in plasmas for creating robust superhydrophobic surfaces[J]. Nanotechnology, 2006,17(17):3977-3983.

[14] Tang X, Si Y, Ge J, et al. In situ polymerized superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes for gravity driven oil-water separation[J]. Nanoscale, 2013,5(23):11657-11664.

收稿日期:2015-06-23

修稿日期:2015-09-28