

串珠/蜂窝梯度复合结构纳米纤维膜的制备及其油水分离性能

郭建洋¹ 范芹芹¹ 王萍²

1. 江苏德力化纤有限公司, 江苏 宿迁 215226;
2. 苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215021

摘要:通过静电纺丝法制备聚苯乙烯(PS)-聚氨酯(PU)基串珠纳米纤维膜;调节纺丝液推进速率和PS与PU质量比,制备PS-PU基串珠/蜂窝结构纳米纤维膜;最后,将PS-PU基串珠纳米纤维膜与PS-PU基串珠/蜂窝结构纳米纤维膜进行复合,形成3层梯度复合结构的纳米纤维膜。对纳米纤维膜的表面形貌、疏水性能和油水分离性能进行表征和分析,结果发现:优化纳米纤维膜的表面形貌和孔隙结构可以提高油水分离效率;梯度复合能够有效结合串珠结构的疏水性和蜂窝结构的高孔隙率,进一步提升纳米纤维膜的油水分离性能。研究结果可为高效油水分离材料的设计和制备提供思路。

关键词:聚苯乙烯(PS);聚氨酯(PU);静电纺丝;纳米纤维膜;串珠结构;蜂窝结构;梯度复合;油水分离效率;油通量

中图分类号:TS 176.9

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2025)05-0016-08

Preparation of bead/honeycomb gradient composite structure nanofiber membranes and their oil-water separation performance

Guo Jianyang¹, Fan Qinqin¹, Wang Ping²

1. Jiangsu Deli Chemical Fiber Co., Ltd., Suqian 215226, Jiangsu, China;

2. College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, Jiangsu, China

Abstract: Polystyrene(PS)-polyurethane(PU)-based bead nanofiber membranes were prepared by electrospinning. PS-PU-based bead/honeycomb structure nanofiber membranes were fabricated by adjusting the pushing rate of spinning solution and the mass ratio of PS to PU. Finally, the PS-PU-based bead nanofiber membranes were compounded with the PS-PU-based bead/honeycomb structure nanofiber membranes to form three-layer gradient composite structure nanofiber membranes. The surface morphology, hydrophobic property and oil-water separation performance of nanofiber membranes were characterized and analyzed. It was found that optimizing the surface morphology and pore structure of nanofiber membranes could enhance the oil-water separation efficiency. Gradient compounding could effectively combine the hydrophobicity of bead structure with the high porosity of honeycomb structure, thereby further improving the oil-water separation performance of nanofiber membranes. The research results can provide ideas for the design and

收稿日期:2024-12-09

作者简介:郭建洋,男,1982年生,总经理助理/中级工程师,主要从事化学纤维生产与加工工作

通信作者:范芹芹,中级工程师,460236576@qq.com

preparation of high-efficiency oil-water separation materials.

Keywords: polystyrene (PS); polyurethane (PU); electrospinning; nanofiber membrane; bead structure; honeycomb structure; gradient composite; oil-water separation efficiency; oil flux

传统含油废水处理技术包含重力分离、溶气气浮分离及离心分离等。重力分离技术利用水油密度差实现对浮油的分离,但对油水乳化液的分离效果有限;溶气气浮分离技术能够处理油水乳化液,但通常要求乳化液粒径在微米级以上;离心分离技术通过高速离心或搅拌实现油水分离,但高耗能和高运行成本限制了其广泛应用。因此,基于膜的新型油水分离技术因成本低、能耗少、操作简便及适用性广等优势,近年逐渐成为研究的热点,并展现出良好的应用前景^[1]。

静电纺丝技术因能够制备高比表面积、可控孔隙结构和优异力学性能的纳米纤维膜,近年在油水分离领域备受关注。例如,利用静电纺丝法制备的聚酰亚胺纳米纤维膜,因热稳定性和力学性能优异,以及比表面积大、孔隙率高和形貌可控等优势,被广泛应用于油水分离、空气过滤、电池隔膜和隔热等领域^[2]。此外,还可以在静电纺丝过程中引入功能性材料,进一步优化纳米纤维膜的分离性能^[3-4]。还有研究表明,调控纳米纤维膜的表面形貌和化学组成,可以有效提高纳米纤维膜对油水混合物的分离效率和油通量^[5]。因此,静电纺丝技术在开发高效、低成本油水分离材料方面具有广阔的前景^[6],但其在材料选择与表面结构设计等方面仍存在诸多挑战,如何优化材料性能及表面结构以实现高效分离,仍有待进一步研究。

基于此,本文先通过调整静电纺丝参数构建聚苯乙烯(PS)-聚氨酯(PU)基串珠纳米纤维膜;再通过调节纺丝液推进速率,以及 PS 与 PU 质量比,制备 PS-PU 基串珠/蜂窝结构纳米纤维膜;最后,以 PS-PU 基串珠纳米纤维膜为基底,在其表面构造双层 PS-PU 基串珠/蜂窝结构纳米纤维膜,形成 3 层梯度复合结构的纳米纤维膜,以期含油废水的高效处理提供新的技术方案。

1 PS-PU 基串珠纳米纤维膜的制备及性能表征

1.1 试验试剂及仪器

试验用主要试剂及仪器如表 1 和表 2 所示。

表 1 试验用主要试剂

Tab. 1 Main reagents for experiment

试剂名称	缩写或化学式	生产厂家
聚苯乙烯	PS	优特普科技苏州有限公司
聚氨酯	PU	苏州科同生物医药科技有限公司
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	DMF	江苏强盛功能化学股份有限公司
四氢呋喃	THF	优特普科技苏州有限公司
甲苯	C ₇ H ₈	永华化学股份有限公司
去离子水	H ₂ O	自制

表 2 试验用主要仪器

Tab. 2 Main instruments for experiment

仪器名称	生产厂家
XJ120A 型电子天平	瑞士普利赛斯公司
HJ-6A 型六联不加热磁力搅拌器	巩义市予华仪器有限责任公司
TYD01-01 型注射泵	保定雷弗流体科技有限公司
DW-P303-1ACDF0 型高压电源	东文高压电源(天津)股份有限公司
DSA100 型液滴形状分析仪	德国 Krüss 公司
S-4700 型扫描电子显微镜(SEM)	日本 Hitachi 公司
DHG-9030A 型电热恒温鼓风干燥箱	上海申贤恒温设备厂
Instron 3365 型双臂材料试验机	深圳市世纪远景电子设备有限公司

1.2 PS-PU 基串珠纳米纤维膜的制备

分别称取一定量的 PS 和 PU 固体颗粒,加入到提前配制好的 DMF/THF 溶液中,室温下磁力搅拌 18 h,制得纺丝液。用注射针筒取适量纺丝液放入注射泵中,注射针头内径为 0.34 mm,控制纺丝液推进速率为 1.2 mL/h、环境相对湿度为 56%~60%,设置高压电源的电压为 16 kV、接收板与针头距离为 15 cm,使纺丝液在电场力的作用下形成泰勒锥。静电纺丝 18 h 后,即可从接收板上的硅油纸表面取下 PS-PU 基串珠纳米纤维膜(BSNFM)^[7]。

本文通过调整纺丝液中溶质质量分数,制备了 5 种 PS-PU 基串珠纳米纤维膜试样,如表 3 所示。其中,溶质质量分数定义为纺丝液中溶质 PS 和 PU 的

质量之和占全部纺丝液质量的百分比。

表 3 不同 BSNFM 试样的纺丝液组成

Tab. 3 Spinning solution compositions of different BSNFM samples

试样号	溶质质量 分数/%	$m(\text{PS}) :$ $m(\text{PU})$	$m(\text{DMF}) :$ $m(\text{THF})$
BSNFM-3	3	1:1	1:1
BSNFM-5	5	1:1	1:1
BSNFM-7	7	1:1	1:1
BSNFM-9	9	1:1	1:1
BSNFM-11	11	1:1	1:1

1.3 材料表面形貌分析与性能表征

1.3.1 表面形貌

PS-PU 基串珠纳米纤维膜的 SEM 照片如图 1 所示。随着溶质质量分数的增加,纤维膜中的微球呈一定趋势变化。当溶质质量分数较低时,纺丝液黏度相对较低,所得 BSNFM-3 试样表面形态以微球颗粒团聚为主,材料表面仅可见少量纤维与微球缠结,故后文不再对其展开研究。随着溶质质量分数的增加,纺丝液黏度和分子链缠结程度逐步提高,纤维逐渐成形,纤维串珠结构逐渐趋于稳定。

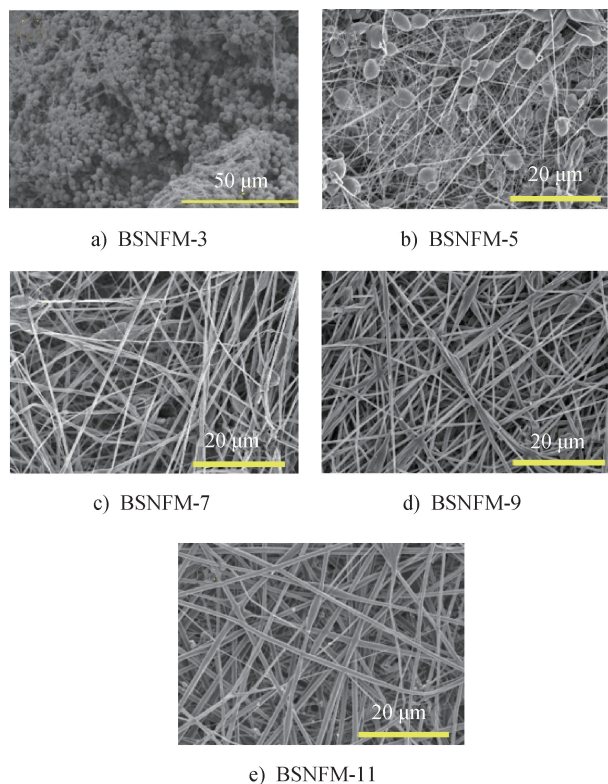


图 1 PS-PU 基串珠纳米纤维膜的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photos of PS-PU-based bead nanofiber membranes

采用 Image J 软件对 BSNFM-5、BSNFM-7、BSNFM-9 及 BSNFM-11 试样中的纤维直径进行测试和分析,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出:各 PS-PU 基串珠纳米纤维膜表面的纳米纤维直径大致呈正态分布,纤维平均直径随溶质质量分数的增加而增大。

1.3.2 疏水性能

对 4 种 BSNFM 试样进行水接触角测试,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出:4 种 BSNFM 试样的水接触角均超过 130° ,都表现出良好的疏水性能;随着溶质质量分数的增加,水接触角逐渐降低,这与材料的表面粗糙度有关。

1.3.3 油水分离性能

油通量是指一定时间内通过单位面积材料的油的体积。良好的油水分离性能不仅要求材料具有较高的油通量,还要求具有良好的水截留率,这与材料的油水分离效率有关。使用 4 种 BSNFM 试样分离甲苯/去离子水油包水乳液,所得试样的油水分离效率及油通量如图 4 所示。从图 4 可以看出:4 种试样皆具有一定的油水分离效率,且具有较高的油通量;随着溶质质量分数的增加,试样的油水分离效率增加,油通量整体也呈增加趋势,这与串珠纳米纤维膜的润湿性及孔隙率的协同作用相关^[8]。

2 PS-PU 基串珠/蜂窝结构纳米纤维膜的制备与性能表征

2.1 PS-PU 基串珠/蜂窝结构纳米纤维膜的制备

蜂窝结构的形成是表面张力、电场力、溶剂挥发速度、环境湿度、溶质质量分数及纺丝推进速率等多重因素共同作用的结果。分别称取一定质量的 PS 和 PU 固体颗粒,加入到提前配制好的 DMF/THF 溶剂 [$m(\text{DMF}) : m(\text{THF}) = 1:1$] 中,室温下磁力搅拌 18 h,制得纺丝液。用注射针筒取适量纺丝液放入注射泵中,注射针头内径为 0.34 mm。设置高压电源电压为 16 kV、接收板与针头距离为 15 cm,使纺丝液在电场力的作用下形成泰勒锥,并控制环境相对湿度在 56%~60%、纺丝量在 1.2 mL。改变 PS 与 PU 质量比及纺丝液推进速率,得到不同的 PS-PU 基串珠/蜂窝结构纳米纤维膜试样(表 4)。

2.2 材料表面形貌分析与性能表征

2.2.1 表面形貌

图 5 所示为不同纺丝参数条件下制得的 PS-PU

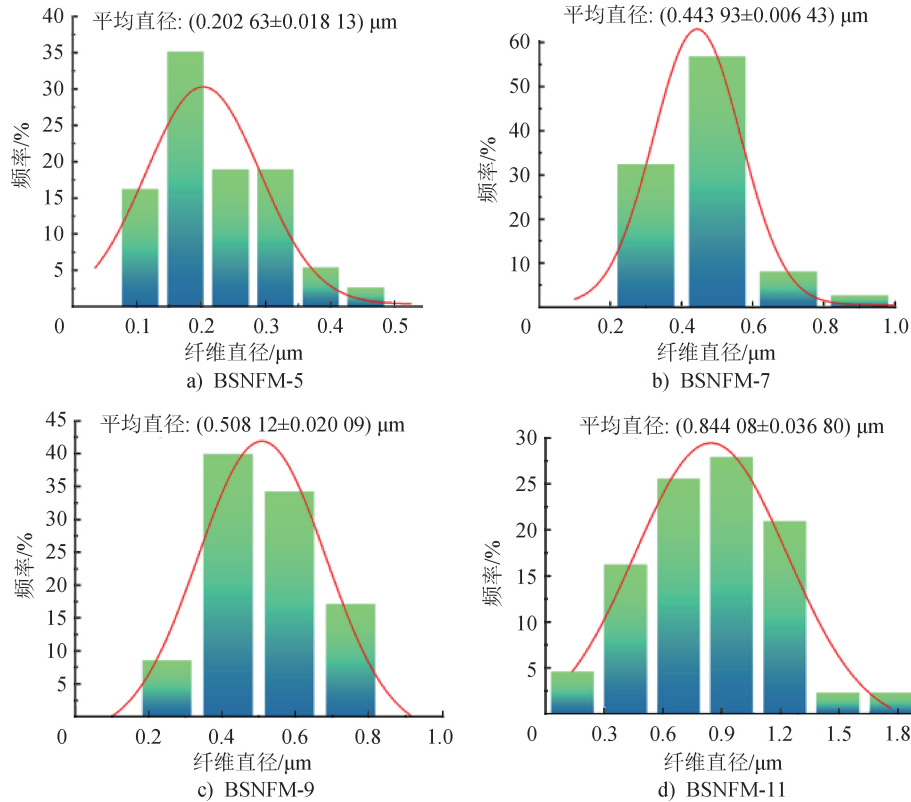


图 2 PS-PU 基串珠纳米纤维膜的纤维直径分布
Fig. 2 Fiber diameter distribution of PS-PU-based bead nanofiber membranes

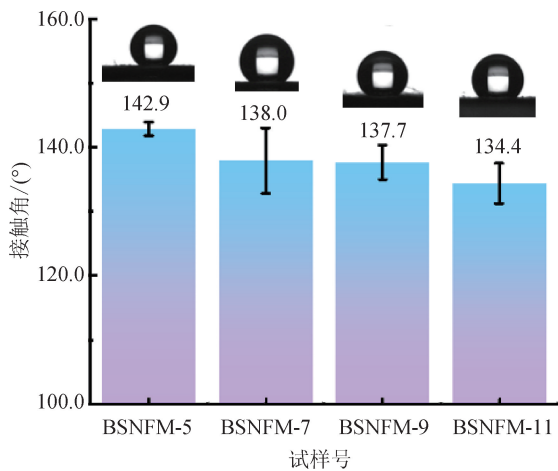


图 3 4 种 PS-PU 基串珠纳米纤维膜的水接触角
Fig. 3 Water contact angles of four types of PS-PU-based bead nanofiber membranes

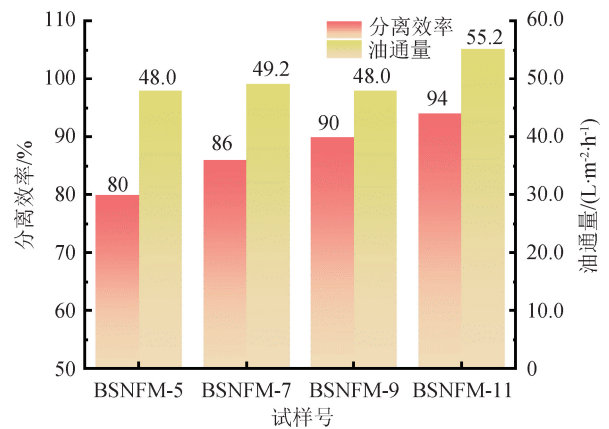


图 4 4 种 PS-PU 基串珠纳米纤维膜的油水分离效率和油通量
Fig. 4 Oil-water separation efficiency and oil flux of four types of PS-PU-based bead nanofiber membranes

基串珠/蜂窝结构纳米纤维膜的 SEM 照片。从图 5 可以看出:纺丝参数的改变会对纳米纤维膜蜂窝结构的形成产生一定的影响。随着纺丝液推进速率从 0.4 mL/h 增加至 1.2 mL/h,蜂窝状结构渐渐消失,串珠结构逐渐增加,纤维间缠结变得更加密集。此外,PS 含量较高时,材料表面蜂窝状结构减少,串珠

结构增加。9 种试样中,B/H-1/1-0.4、B/H-2/1-0.4、B/H-3/1-0.4、B/H-1/1-0.8 试样蜂窝结构相对明显。而在蜂窝结构相对明显的这 4 种试样中,B/H-3/1-0.4 的串珠结构相对明显,B/H-1/1-0.8 的纤维缠结紧密且蜂窝结构成形良好。

选取蜂窝结构相对明显的 B/H-1/1-0.4、

表 4 不同 PS-PU 基串珠/蜂窝结构纳米纤维膜试样的
纺丝参数Tab. 4 Spinning parameters of different PS-PU-based bead/
honeycomb structure nanofiber membrane samples

试样编号	溶质质量 分数/%	$m(\text{PS}) :$ $m(\text{PU})$	推进速率/ ($\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$)
B/H-1/1-0.4	3	1:1	0.4
B/H-2/1-0.4	3	2:1	0.4
B/H-3/1-0.4	3	3:1	0.4
B/H-1/1-0.8	3	1:1	0.8
B/H-2/1-0.8	3	2:1	0.8
B/H-3/1-0.8	3	3:1	0.8
B/H-1/1-1.2	3	1:1	1.2
B/H-2/1-1.2	3	2:1	1.2
B/H-3/1-1.2	3	3:1	1.2

B/H-2/1-0.4、B/H-3/1-0.4、B/H-1/1-0.8 试样,采用 Image J 软件测定其孔隙尺寸,结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,试样孔隙尺寸主要受纺丝液中溶质质量比的影响。在溶质质量分数和静电纺丝推进速率相同的情况下,随着 PS 质量分数的增加,试样孔隙尺寸平均值呈逐渐降低的趋势。图 6 中,B/H-3/1-0.4 试样的孔隙尺寸平均值与 B/H-1/1-0.8 试样相差约 $30 \mu\text{m}$ 。

2.2.2 疏水性能

B/H-1/1-0.4、B/H-2/1-0.4、B/H-3/1-0.4、B/H-1/1-0.8 试样的水接触角如图 7 所示。从图 7 可以看出,所有试样的水接触角均超过 130° ,皆表现出良好的疏水性能。可见,蜂窝结构虽降低了材料的表面粗糙度,但对疏水性影响较小。

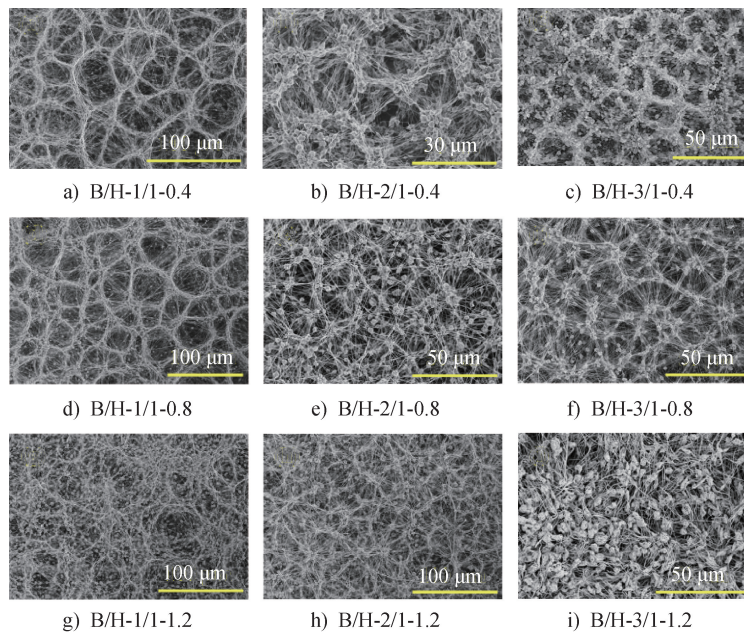


图 5 PS-PU 基串珠/蜂窝结构纳米纤维膜的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photos of PS-PU-based bead/honeycomb structure nanofiber membranes

在蜂窝结构相对明显的 B/H-3/1-0.4 和 B/H-1/1-0.8 试样中,B/H-3/1-0.4 拥有更多的串珠结构,B/H-1/1-0.8 中纤维缠结紧密且蜂窝结构形成良好,故后续研究选择 B/H-3/1-0.4 和 B/H-1/1-0.8 用于梯度复合。

3 PS-PU 基串珠/蜂窝梯度复合结构 纳米纤维膜的制备及性能表征

3.1 PS-PU 基串珠/蜂窝梯度复合结构纳米纤维 膜的制备与合成

本研究基于 PS-PU 基串珠/蜂窝结构纳米纤维

膜的串珠结构和蜂窝结构,在成膜性和力学性能较好的 BSNFM 材料表面进行梯度复合设计。利用串珠结构增加材料的表面粗糙度,提升材料的疏水性;利用蜂窝结构形成独特的通孔,提高材料的油水分离效率。

PS-PU 基串珠/蜂窝梯度复合结构纳米纤维膜的制备如图 8 所示。首先,利用静电纺丝法分别在 BSNFM-5、BSNFM-7、BSNFM-9、BSNFM-11 基层表面构造 B/H-3/1-0.4 层,纺丝时间为 3.0 h;然后在 B/H-3/1-0.4 层表面继续利用静电纺丝法构造 B/H-1/1-0.8 层,纺丝时间为 1.5 h,最终得到 PS-PU 基串

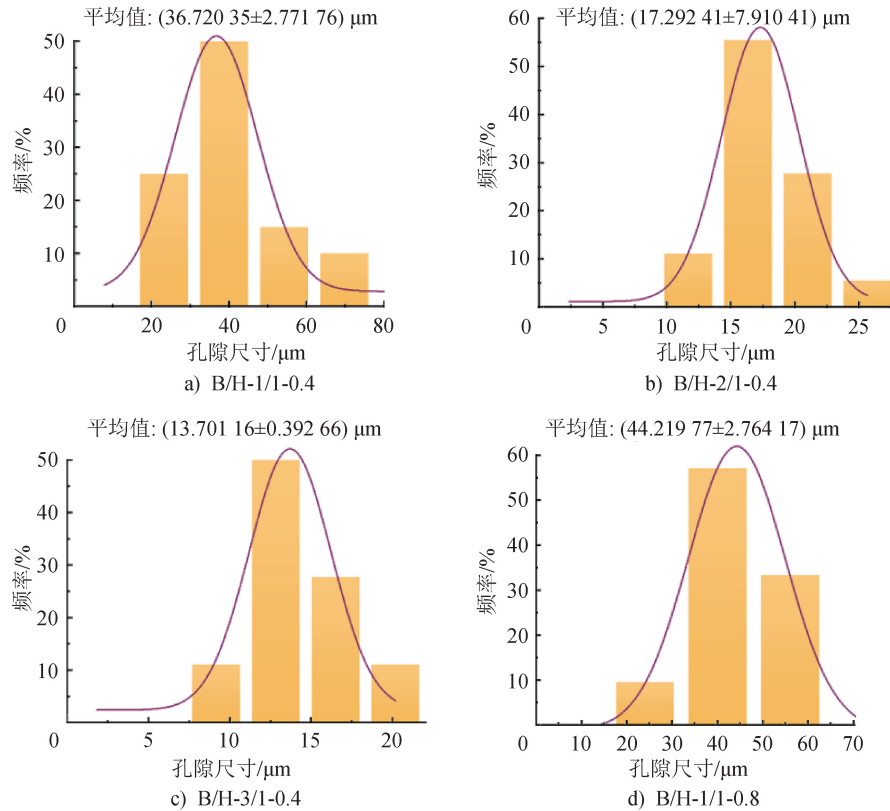


图 6 PS-PU 基串珠/蜂窝结构纳米纤维膜的孔隙尺寸分布

Fig. 6 Pore size distribution of PS-PU-based bead/honeycomb structure nanofiber membranes

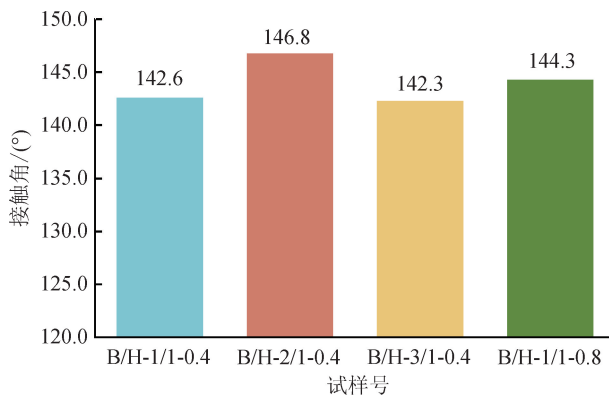


图 7 PS-PU 基串珠/蜂窝结构纳米纤维膜的水接触角

Fig. 7 Water contact angles of PS-PU-based bead/honeycomb structure nanofiber membranes

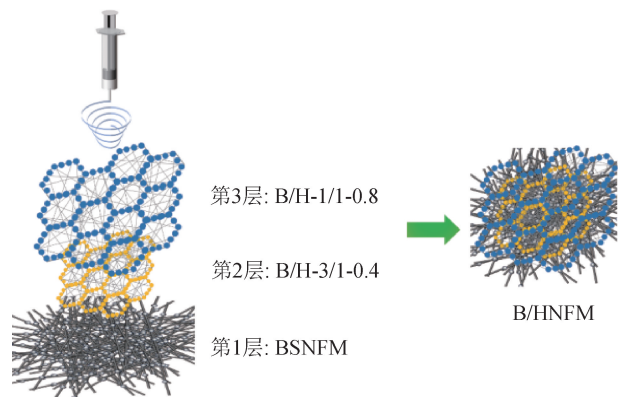


图 8 PS-PU 基串珠/蜂窝梯度复合结构纳米纤维膜的制备示意

Fig. 8 Schematic illustration of preparation of PS-PU-based bead/honeycomb gradient composite structure nanofiber membranes

珠/蜂窝梯度复合结构纳米纤维膜(B/HNFM)试样。本文根据纺制的 BSNFM 基层的溶质质量分数,将制备的 4 种 B/HNFM 试样分别命名为 B/HNFM-5、B/HNFM-7、B/HNFM-9 和 B/HNFM-11。

3.2 材料性能表征

3.2.1 疏水性能

4 种 B/HNFM 试样的水接触角如图 9 所示。从

图 9 可以看出,试样的水接触角均超过 130° ,皆具有较好的疏水性。相较于基层纳米纤维膜,3 层梯度复合结构的纳米纤维膜的水接触角整体小幅提升,这与梯度复合使得材料的表面粗糙度增加,疏水性能进一步提升有关。

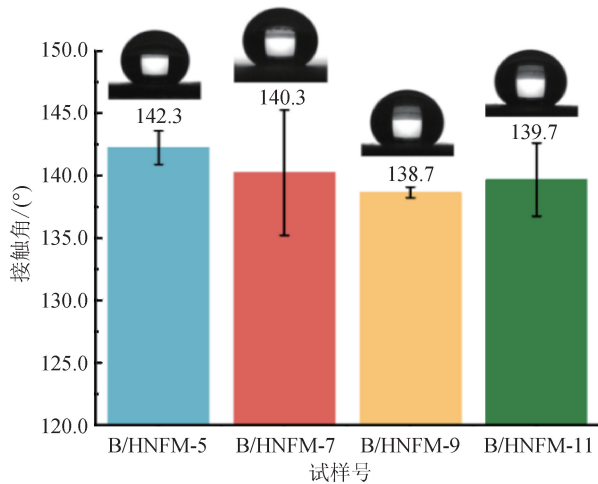


图9 PS-PU基串珠/蜂窝梯度复合结构纳米纤维膜的水接触角

Fig. 9 Water contact angles of PS-PU-based bead/honeycomb gradient composite structure nanofiber membranes

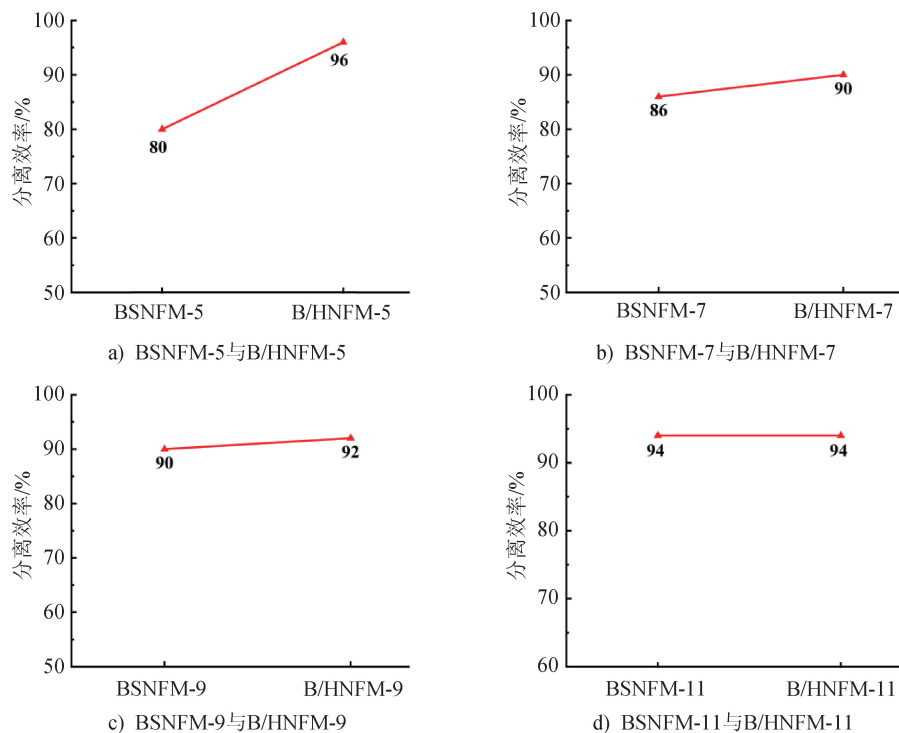


图10 油水分离效率对比

Fig. 10 Comparison of oil-water separation efficiency

4 结论

调节 PS-PU 纺丝液溶质质量分数,可以制备不同串珠结构的纳米纤维膜;调节纺丝液推进速率和 PS 与 PU 质量比,可得到具有串珠/蜂窝结构

3.2.2 油水分离性能

使用 4 种 B/HNF 试样分离甲苯/去离子水油包水乳化液,测试其油水分离性能,并与基层的 4 种 BSNFM 试样进行比较,结果如图 10 所示。3 层梯度复合结构的 B/HNF 试样在油水分离效率方面整体优于相应的 BSNFM 试样。其中, B/HNF-5 的油水分离效率达 96%,显著高于 BSNFM-5(80%)。由此可见,梯度复合结构的设计有助于改善纳米纤维膜的分离性能,这种改善主要归因于 B/HNF 的高孔隙率和疏水性,梯度复合结构有利于油相顺利通过同时截留水相,从而实现高效分离。此外,还有研究表明,梯度复合结构可以有效平衡油水分离过程中的截留效率和压强,提升材料的油水分离性能^[9]。

的纳米纤维膜。本文基于 PS-PU 基串珠/蜂窝结构纳米纤维膜的串珠结构和蜂窝结构,在成膜性和力学性能较好的 PS-PU 基串珠结构纳米纤维膜表面进行梯度复合设计,制备串珠/蜂窝梯度复合结构纳米纤维膜,并对其性能进行表征。结果表明:优化材料的表面形貌和孔隙结构可以提高材

料的油水分离效率。梯度复合能够有效结合串珠结构的疏水性和蜂窝结构的高孔隙率,进一步提升纳米纤维膜的油水分离性能。



期刊采编平台 中国知网下载

参考文献

- [1] HUANG S L, RAS R H A, TIAN X L. Antifouling membranes for oily wastewater treatment: interplay between wetting and membrane fouling [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2018, 36: 90-109.
- [2] 张乐乐, 李佳柠, 龙映雪, 等. 静电纺丝法聚酰亚胺纤维膜研究进展[J]. *产业用纺织品*, 2024, 42(4): 20-26.
- [3] CHOI S, JEON H, JANG M, et al. Biodegradable, efficient, and breathable multi-use face mask filter[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(6): 2003155.
- [4] 胡金燕, 凤权, 李伟刚, 等. 静电纺 PLA/Ag-TiO₂ 纳米纤维膜的制备及性能[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2019, 45(2): 176-180.
- [5] ZHANG R F, LIU C, HSU P C, et al. Nanofiber air filters with high-temperature stability for efficient PM_{2.5} removal from the pollution sources [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(6): 3642-3649.
- [6] KENRY, LIM C T. Nanofiber technology: current status and emerging developments [J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 70: 1-17.
- [7] 伍悦玥, 耿子茹, 饶晓, 等. 静电纺丝一步法制备 PS-PU 复合纳米纤维超疏水表面的研究[J]. *产业用纺织品*, 2024, 42(2): 19-27.
- [8] PAN Z H, CAO S J, LI J F, et al. Anti-fouling TiO₂ nanowires membrane for oil/water separation: synergistic effects of wettability and pore size [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 596-606.
- [9] HAN P J, YU B, CHEN Y F, et al. Electrospun polyacrylonitrile-fluorinated polyurethane/polysulfone nanofiber membranes for oil-water separation [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(4): 4336-4348.

《产业用纺织品》征稿启事

《产业用纺织品》创刊于 1983 年,由教育部主管,东华大学、全国产业用纺织品科技情报站主办,中国产业用纺织品行业协会协办,东华大学期刊中心编辑出版;是全国产业用纺织品领域具有权威性的期刊之一;为《中国学术期刊影响因子年报》统计源期刊,已入编中国学术期刊(网络版)、中国核心期刊(遴选)数据库、中文科技期刊数据库、长江文库数据库、超星期刊域出版平台等;多次入选北大版中文核心期刊。

《产业用纺织品》秉承“创新、严谨、求实”的办刊作风,致力于建设成为高质量高水平国际一流学术期刊。期刊以“产业用纺织品”为特色,主要刊登国内外有关产业用纺织品的综述文章,科研、生产技术报告,报道纺织领域的新产品、新材料、新技术及新设备,介绍相关的专利、标准、测试方法,以及相关领域的行业动态、市场信息等。

热忱欢迎国内外产业用纺织品领域相关高等院校师生、科研人员及企业工程技术人员等将优秀研究论文首发在《产业用纺织品》上。

投稿须知

一、学术要求

投稿内容须为纺织领域的综合述评、研究性或

技术性文章,可读性强,学术参考及引用价值高,技术方法实用,研究思路及内容能给读者启迪和借鉴。

二、重点选题方向——产业用纺织品

电子织物与智能服饰;医疗健康用纺织品;高品质非织造材料;纤维改性与防护功能纺织品;安全防护与应急救援用纺织品;航空航天用高性能纺织品;海洋产业与渔业用纺织品;交通运输用纺织品;土工建筑用纺织品;过滤用纺织品;等等。

三、投稿注意事项

1) 本刊只刊登首发稿,请勿一稿多投;来稿须符合期刊定位,文责自负。

2) 本刊全部采用线上投稿方式,投稿网址为 <https://cyyf.cbpt.cnki.net> (谨防虚假网站),注册后点击“作者投稿系统”。投稿二维码:



3) 本刊联系邮箱 techtex@dhu.edu.cn。

4) 本刊暂不收取审稿费和版面费,切勿向任何冒用本刊名义的单位及个人汇款。稿件刊发后,编辑部向作者支付稿酬,且优稿优酬,并赠送当期期刊。