

静电纺丝纳米纤维膜在油水分离领域的研究进展

谢敬伟¹, 李晨暘^{1,2}, 杨东昇¹, 和妍春¹, 姚增玉¹, 程博闻²

(1.天津泰达洁净材料有限公司, 天津300462; 2.天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津300457)

摘要:随着工业化进程加快,含油废水污染问题日益严峻,高效、环保的油水分离技术成为研究热点。静电纺丝技术因可制备具有高孔隙率、大比表面积及可控表面润湿性的纳米纤维膜,在油水分离领域展现出显著优势。本文系统阐述了静电纺丝技术与油水分离基础理论,不同类型静电纺丝纳米纤维膜的制备方法、性能特点及在油水分离中的应用现状,深入分析了表面浸润性与透过率调控对分离性能的影响机制。在此基础上,总结了当前该领域面临的挑战,并对未来发展方向进行展望,以期为静电纺丝油水分离材料研究与产业化应用提供参考。本文分析表明,通过材料选择、工艺优化与结构设计,可实现对纤维膜润湿性和传输通道的精准调控,从而获得高通量、高效率的分离性能;进一步推动该技术应用的关键,在于发展兼具良好机械稳定性、持久抗污染能力和可控降解特性的多功能膜材料体系,并促进静电纺丝技术向规模化、智能化制造方向演进。

关键词:静电纺丝;纳米纤维膜;油水分离;润湿性;可降解材料;膜污染

Research Progress of Electrospun Nanofiber Membranes in the Field of Oil-water Separation

XIE Jingwei¹, LI Chenyang^{1,2}, YANG Dongsheng¹, HE Yanchun¹, YAO Zengyu¹, CHENG Bowen²

(1.TEDA Filters Co., Ltd., Tianjin 300462, China; 2.College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: With the acceleration of industrialization, the pollution caused by oily wastewater has become increasingly severe, making efficient and environmentally friendly oil-water separation technologies a research hotspot. Electrospinning technology, capable of producing nanofiber membranes with high porosity, large specific surface area, and controllable surface wettability, has demonstrated significant advantages in the field of oil-water separation. This review systematically elaborates on the fundamental principles of electrospinning technology and oil-water separation, as well as the preparation methods, performance characteristics, and application status of different types of electrospun nanofiber membranes in oil-water separation. It further analyzes the influence mechanisms of surface wettability and permeability regulation on separation performance, summarizes the current challenges in this field, and prospects future development directions. The aim is to provide a reference for further research and industrial application of electrospun oil-water separation materials. This analysis indicates that through material selection, process optimization, and structural design, precise modulation of the wettability and transport channels of fiber membranes can be achieved, leading to high-flux and high-efficiency separation performance. The key to further advancing this technology toward practical application lies in developing multifunctional membrane material systems that integrate excellent mechanical stability, long-

term antifouling capability, and controllable degradation properties, while promoting the evolution of electrospinning technology toward scalable and intelligent manufacturing.

Key words: electrospinning; nanofiber membranes; oil-water separation; wettability; biodegradable materials; membrane fouling

石油开采、化工生产、食品加工及餐饮行业的快速发展,导致大量含油废水排放,造成严重的水体污染与资源浪费^[1]。含油废水按油粒直径可分为浮油($d > 100 \mu\text{m}$)、分散油($10 \mu\text{m} < d < 100 \mu\text{m}$)、乳化油($d < 10 \mu\text{m}$)及溶解油,其中乳化油因油滴被表面活性剂包裹形成稳定分散体系而最难处理^[2]。传统油水分离方法如重力分离、离心分离、混凝、浮选等存在效率低、能耗高、易造成二次污染等问题,难以满足复杂含油废水处理需求^[3]。

膜分离技术因操作简便、分离效率高、环境友好等优势,成为油水分离领域重要发展方向。其中,静电纺丝技术可通过高压静电场将聚合物溶液或熔体拉伸为纳米级纤维,构建具有高孔隙率(通常 $> 80\%$)、大比表面积($50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$)及可控微观结构的纳米纤维膜^[4]。该类膜材料可通过调控表面化学组成与物理形貌实现特殊润湿性(如超疏水/超亲油、超亲水/水下超疏油),从而对不同类型油水混合物高效分离^[5]。近年来,研究者通过材料复合、表面改性、结构设计等手段,进一步提升了静电纺丝膜的分选性能、机械稳定性与抗污染能力,并开发出可降解、智能响应等多功能膜材料,推动了该技术从实验室研究向实际应用迈进^[6]。

本文基于近年来静电纺丝油水分离膜的研究成果,系统梳理其分类、制备与应用,分析性能调控机制,指出当前挑战与未来方向,为相关领域研究提供参考。

1 静电纺丝技术与油水分离基础理论

1.1 静电纺丝技术原理与装置

静电纺丝是利用高压静电场实现聚合物微纳纤维化的技术,其原理为:在高压电源(通常 $10 \sim 30 \text{ kV}$)作用下,聚合物溶液或熔体在喷丝头末端形成“泰勒锥”;当电场力克服液滴表面张力与黏弹力时,喷射流从锥尖喷出,经电场拉伸、溶剂挥发或熔体冷却后,在接收装置上形成纳米纤维膜。典型静电纺丝装置由高压电源、喷丝系统(注射器、注射泵)、接收系统(金属网、滚筒)及环境控制系统(温度、湿

度)组成^[7]。

纺丝过程中,聚合物浓度、溶液黏度、电导率、纺丝电压、接收距离、推进速度以及环境条件(温度、湿度)等是关键工艺变量。这些变量的设定共同决定了射流的稳定性、拉伸过程以及纤维的最终沉积形态,从而为调控纳米纤维膜的微观结构(如纤维直径、取向、孔隙率等)提供了可能^[8]。通过综合调控,静电纺丝技术能够制备出直径范围在几十至几百纳米、结构可设计的高孔隙率纳米纤维膜,为其在油水分离中作为理想的多孔介质奠定了基础。

1.2 油水分离润湿性理论

材料表面润湿性是决定油水分离性能的核心因素,通常以水接触角(WCA)与油接触角(OCA)衡量。根据润湿性差异,油水分离膜可分为疏水性($\text{WCA} > 90^\circ$),亲水性($\text{WCA} < 90^\circ$),超疏水($\text{WCA} > 150^\circ$ 、滑动角 $\text{SA} < 10^\circ$),超亲水($\text{WCA} < 5^\circ$)等类型。其理论基础包括图1所示的三种经典模型。

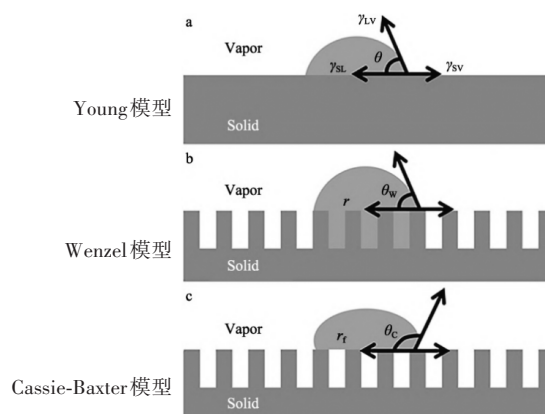


图1 空气中液滴在固体表面上的润湿模型

(1) Young 模型^[9]:用于描述理想光滑表面的润湿性,由 Thomas Young 于 1805 年提出,计算公式为

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

式中: γ_{SV} 、 γ_{SL} 、 γ_{LV} 分别为固-气、固-液、液-气界面张力, N/m ; θ 为平衡接触角。该模型表明,材料表面能直接影响润湿性,低表面能材料易表现出疏水性。

(2)Wenzel模型^[10]:由Wenzel于1936年提出,考虑了表面粗糙度对润湿性的增强作用,计算公式为

$$\cos\theta_w = \gamma \cdot \cos\theta$$

式中: γ 为表面粗糙度因子(实际表面积/投影面积, $\gamma \geq 1$); θ_w 为表观接触角。该模型指出,粗糙结构可增强表面亲水性($\theta < 90^\circ$ 时, θ_w 减小)或疏水性($\theta > 90^\circ$ 时, θ_w 增大),例如在疏水聚合物表面构建微纳米凸起,可使WCA从 100° 提升至 150° 以上。

(3)Cassie-Baxter模型^[11]:由Cassie和Baxter于1944年提出,用于描述液体与粗糙表面的复合接触状态(液体仅接触表面凸起,凹槽内保留空气),计算公式为

$$\cos\theta_c = f_{SL} \cdot \cos\theta_{SL} + f_{LV} \cdot \cos\theta_{LV}$$

式中: f_{SL} 、 f_{LV} 分别为固-液、液-气接触面积占比; θ_c 为复合接触角。当表面粗糙度足够大时,空气在凹槽内形成“气垫”,使液体呈“悬浮”状态,显著提升超疏水性(如荷叶表面的“莲花效应”)。在油水分离中,超疏水/超亲油膜通过排斥水、吸附并透过油实现油包水型(W/O)乳液分离;超亲水/水下超疏油膜则通过快速吸水形成水化层,阻挡油相透过,适用于水包油型(O/W)乳液分离^[12]。

1.3 纺丝原料与工艺对纤维膜结构及性能的协同影响

静电纺丝纳米纤维膜的结构与性能,根本上取决于原料体系与纺丝工艺参数的协同作用。原料是决定膜基础属性的内因。聚合物本身的性质(如亲疏水性、可降解性)直接预设了膜的初始浸润性、化学稳定性和环境归宿。溶液性质(如聚合物浓度、黏度、电导率、溶剂挥发性)则深刻影响纤维的可纺性及形貌。例如,高浓度溶液易于形成均匀纤维,而低浓度或特定溶剂体系可能诱导生成串珠或多孔结构,从而改变膜的比表面积和粗糙度。

纺丝工艺参数是精细调控纤维微观结构的关键外因。电压影响射流的拉伸力,从而控制纤维直径;接收距离与温湿度共同决定溶剂挥发程度,影响纤维的固化形态和堆积密度;推进速度则关系到纤维膜的厚度与均匀性。这种原料-工艺的耦合效应最终决定了膜的宏观性能。例如,以疏水聚合物聚偏氟乙烯(PVDF)为原料,通过优化浓度和电压可获得直径均匀的致密纤维,保证高疏水性;而若在纺丝液中引入造孔剂(如聚氧化乙烯(PEO))或采用特殊接收装置(如滚筒液槽),则可在纤维内部或膜

层间构建多级孔道,在维持疏水性的同时大幅提升油相渗透通量。理解并利用这种协同调控机制,是实现从“材料筛选”到“性能定制”的关键。

2 静电纺丝纳米纤维膜的分类与油水分离应用

2.1 疏水性静电纺丝纳米纤维膜

基于表面润湿性的差异,静电纺丝油水分离膜可分为疏水性与亲水性两大类,它们分别适用于不同类型的油水混合物。疏水性膜,特别是超疏水/超亲油膜,其设计核心在于利用低表面能材料与微/纳米粗糙结构的协同效应,实现对水的排斥和对油的优先吸附与透过。这类膜是目前研究最广泛的静电纺丝油水分离材料,主要适用于W/O型乳液及浮油的分离。

2.1.1 单一聚合物疏水性膜

聚偏氟乙烯(PVDF)、聚苯乙烯(PS)、聚乳酸(PLA)等疏水性聚合物是制备该类膜的常用原料。例如,黄庆林等^[13]系统研究了PVDF浓度对电纺纳米纤维膜结构及其油水分离性能的影响,发现当PVDF质量分数为14%时,所得纤维膜形貌均匀且力学性能良好,对二氯甲烷/水混合体系通量可达 $2\ 900.86\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,分离效率达99.5%;在油包水乳液分离中,该膜通量为 $7.9\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,效率为97.6%;来晨雨等^[14]则通过将还原氧化石墨烯微球(rGO)负载于PVDF纳米纤维膜表面,构建了rGO微球@PVDF复合膜,其水接触角为 130.9° ,在油水分离中展现出高达 $5\ 641.3\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的有机溶剂通量,水相截留率为99.28%。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)因无毒性、生物相容性好,也被用于疏水性膜制备。Tsai等^[15]将PMMA与聚二甲基硅氧烷(PDMS)共混静电纺丝,当PDMS质量分数为60%时,膜WCA达 154° ,对己烷-水、柴油-水等乳液的分离效率 $>99\%$,通量达 $2047\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,且无需外加压力,符合低能耗需求。

2.1.2 复合改性疏水性膜

为进一步提升疏水性、机械稳定性与抗污染能力,研究者常通过添加纳米颗粒(如 SiO_2 、 TiO_2 、石墨烯)或表面修饰低表面能物质(如含氟化合物、硅烷)优化膜性能。例如,Liang等^[16]将 SiO_2 纳米颗粒与聚四氟乙烯(PTFE)共混静电纺丝,制备出珠状 SiO_2 @PTFE复合膜,WCA达 155° ,且具有优异的耐酸碱性($\text{pH}=1\sim 14$)与耐磨性,在膜蒸馏与油水分离

中表现出良好的稳定性;He等^[17]通过添加ZnO纳米颗粒、单宁酸及正十二烷基硫醇对PVDF膜进行表面改性(见图2),WCA从134.4°提升至156.5°,分离效率>99%,通量达1 008.88 L/(m²·h),同时因ZnO的抗菌性,膜具有一定的防生物污染能力。

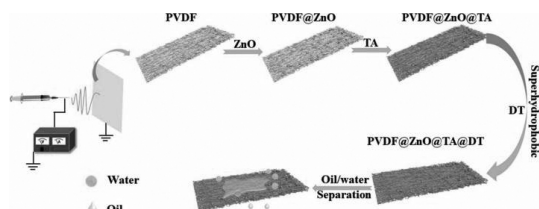


图2 PVDF@ZnO@TA@DT电纺纳米纤维膜制备示意图^[17]

综上,疏水性膜,尤其是超疏水/超亲油膜,在分离W/O乳液和浮油方面已展现出极高的效率与可观的通量。其高性能源于低表面能材料与微纳米粗糙结构的协同,遵循Cassie-Baxter模型。然而,此类膜在实际应用中面临两大挑战:一是膜污染,油相中的表面活性剂或微小颗粒易吸附或堵塞孔隙,导致通量衰减;二是机械耐久性,脆弱的纳米纤维结构在高流速或物理摩擦下易损坏。因此,未来研究需聚焦于构建兼具本征抗污(如引入光催化自清洁组分)与优异力学性能的坚固疏水界面。

2.2 亲水性静电纺丝纳米纤维膜

与疏水膜相对应,亲水性膜通过构建超亲水/水下超疏油表面来实现分离。其核心机制是膜表面能够快速吸附水并形成稳定的水化层,从而有效阻挡油滴的透过。这种“水过油截”的模式使其特别适用于O/W型乳液的分离,且水化层的存在通常赋予膜更优的抗油污染能力。

2.2.1 天然高分子亲水性膜

壳聚糖(CS)、聚乙烯醇(PVA)、纤维素等天然高分子因富含羟基、氨基等亲水基团,是亲水性膜的理想原料。例如,范金石等^[18]采用浸渍涂覆法,将CS与纳米TiO₂复合制备出高性能油水分离膜。实验发现,当两者共混配比为0.09%壳聚糖、2%纳米TiO₂时性能最优,其水下油接触角(UWOCA)高达138°,对多种油水混合物的分离效率超过99%。该工作证明了CS/TiO₂复合涂层在构建高效、稳定分离膜方面的巨大潜力。Zhong等^[19]以PVA与SiO₂为原料,通过静电纺丝结合聚多巴胺(PDA)涂覆,制备得到超亲水膜,其WCA<5°,UWOCA>152°,对表面

活性剂稳定的O/W乳液分离效率>99.2%;且PDA的黏附性使膜在反复清洗后仍保持稳定性能。毛竹远等^[20]将静电纺丝与绿色水刻蚀技术相结合,制备了以聚丙烯腈(PAN)/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为壳、PVP/纤维素纳米晶体(CNC)为核的Janus结构纳米纤维膜。该独特结构显著提升了膜的孔隙率、亲水性及水下超疏油性,使其水通量高达3344 L/(m²·h),并对O/W乳液展现出高通量(1985 L/(m²·h))与高截留率(TOC<50 mg/L)的高效分离性能。此外,直接通过静电纺丝制备的纤维素纳米纤维膜也展现出优异的性能。如Shu等^[21]通过优化装置与参数,所制得的纤维素纳米纤维膜对油水混合物的通量高达34 300 L/(m²·h),分离效率大于98.3%,凸显了纤维素在高效分离膜中的应用潜力。

2.2.2 合成聚合物亲水性膜

PAN分子中含有氰基(-CN),经水解或改性后,氰基可转化为亲水基团,是亲水性分离膜的常用基材。Shakiba等^[22]通过碱处理PAN纳米纤维膜,再经超声辅助原位聚合聚苯胺(PANI),制备出APAN/PANI-S复合膜(见图3),WCA为0°,UWOCA达155°,在重力驱动下通量达2289L/(m²·h),分离效率>99.69%,且因表面形成水化层,油滴在膜表面的黏附量降低60%以上,抗污染性能优异;Ebrahimi等^[23]设计PAN/GO/SiO₂三明治结构膜,GO与SiO₂的引入使膜孔隙率提升至78%,WCA降至29.3°,对O/W乳液的脱油率>97%,通量达6700 L/(m²·h)。此外,通过在疏水性聚合物中引入亲水性组分,可实现膜性能调控。例如,Du等^[24]将PVDF与PVP、TiO₂共混静电纺丝,由于PVP的亲水基团与TiO₂的高表面能协同作用,使膜的WCA降至15°,UWOCA>160°,对O/W乳液的分离效率>98%,且TiO₂的光催化性能可降低膜表面附着的有机物,进一步降低膜污染。

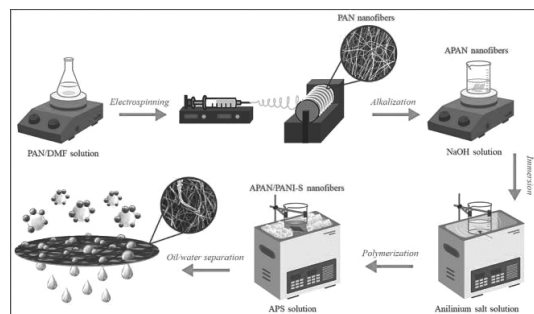


图3 超亲水APAN/PANI-S纳米纤维膜的制备流程示意图^[22]

以上分析表明,亲水性膜通过预形成水化层实现对油滴的排斥,是处理 O/W 乳液的高效、低污染策略。其性能提升的关键在于如何快速构建并稳定这层“水盾”。天然高分子依赖其丰富的亲水基团,而合成聚合物(如 PAN)则通过水解、接枝改性引入亲水组分。引入无机纳米颗粒(如 SiO_2 、 TiO_2)或进行仿生修饰(如 PDA 涂层)是增强亲水性和水下疏油性的有效手段,其机理在于显著提高表面能、构建分级粗糙度以稳定水膜。但需注意的是,过度的亲水改性可能导致膜的力学完整性下降,且水化层在高盐或极端 pH 条件下可能不稳定,这也是在复杂废水处理中需要重点考虑的因素。

2.3 智能响应型静电纺丝纳米纤维膜

除了上述具有固定润湿性的膜,为了应对复杂多变的含油废水工况,智能响应型膜应运而生。这类膜的设计超越了静态的润湿性分类,其核心特征在于能够根据外部刺激(如 pH、温度、光等)可逆地改变表面性质或微观结构,从而实现分离模式的自适应切换或污染物的智能可控释放。根据响应方式的不同,主要可分为具有不对称润湿结构的 Janus 膜和整体均相响应的刺激响应膜。

2.3.1 不对称润湿 Janus 膜

Janus 膜通过在同一膜的两侧构建亲水与疏水的不对称润湿界面,利用方向依赖性实现“水过油截”或“油过水截”的分离模式选择。其性能核心在于稳定、分明的异质界面构建。例如, Xiao 等^[25]通过物理组装制备 PAN/PVDF/PVDF-MTES Janus 膜, PAN 侧 WCA=0°, PVDF-MTES 侧 WCA=170.2°, 对 O/W 与 W/O 乳液的初次分离效率均>98%, 经 20 次循环后仍保持在 94% 以上; Peng 等^[26]制备了具有多尺度粗糙表面的图案化 P-PVDF@PP 基底膜。基于此,通过 PDA 湿化学改性,构筑了 PDA/P-PVDF@PP Janus 膜,该膜展现出优异的可切换油水分离性能,对多种表面活性剂稳定的油水乳液分离效率高达 99%, 并具备良好的可重复使用性。

2.3.2 均相刺激响应膜

该类膜通过将响应性基团(如温敏的 PNIPAM、光敏的 TiO_2)接枝或共混到纤维中,使整个膜面对刺激做出均一响应,改变其浸润性。例如,李乐乐等^[27]在静电纺丝 PAN 纳米纤维膜上接枝 PNIPAM,制备了共价嵌入型的温度响应分离膜 PAN-sg-PNIPAM。该膜凭借 PNIPAM 链在低临界溶解温度

(LCST)上下的可逆伸展与收缩,实现了分离效率从 98.7% (低于 LCST)到 9.1% (高于 LCST)的智能开关,且得益于聚合物刷的共价嵌入结构,膜在 10 次冷热循环及 4 kPa 压力下仍保持极其稳定的通量;祖鹏等^[28]将 g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (光响应)与 PVDF 复合静电纺丝,制备出光响应膜。在可见光照射下, TiO_2 产生羟自由基,使膜表面亲水性增强(WCA 从 110°降至 30°),实现 O/W 乳液分离;在黑暗条件下,膜恢复疏水性,可分离 W/O 乳液,通量与效率均保持在较高水平。

智能响应膜的设计,体现了油水分离材料从静态功能向动态适应的重要发展趋势。Janus 膜通过物理结构的不对称性实现分离方向切换,其关键在于异质界面牢固的黏合与润湿性反差;而刺激响应膜则通过化学基团的构象或性质变化实现整体润湿性反转。尽管这类膜在应对多变分离场景上概念新颖,但其产业化仍面临响应速度、循环稳定性(尤其是化学响应基团的疲劳)、制造成本与复杂性的挑战。例如,温敏膜的开关循环可能受热滞后影响,光敏膜的效率依赖光照条件。未来的突破点可能在于开发更快、更稳定、更节能的响应机制,以及简化制备工艺。

2.4 环境友好型可降解静电纺丝纳米纤维膜

从材料可持续性角度出发,环境友好型可降解膜是油水分离领域的另一个重要发展方向。此类膜的关注点从分离性能扩展至材料的整个生命周期,旨在解决传统聚合物膜可能带来的“白色污染”问题。其核心设计理念是在保证服役期间足够稳定和高效的前提下,利用生物基或生物可降解聚合物,使膜在废弃后能在特定环境条件下被自然分解。当前研究主要围绕合成生物可降解聚合物和天然生物质基材料两大体系展开。

2.4.1 合成生物可降解聚合物膜

聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)等是典型代表。PLA 是目前研究最广泛的可降解聚合物,但其疏水性限制了应用,需通过改性提升润湿性。例如, Mo 等^[29]通过静电纺丝制备了聚乳酸/多壁碳纳米管(PLA/CNTs)复合纤维膜,并利用丙酮/乙醇混合溶液进行后处理以调控其晶体结构(见图 4)。研究表明, CNTs 的引入与结晶改性协同赋予纤维膜低极性、多孔粗糙表面,使其疏水性与油水选择性显著提升。该膜吸油率可达 114.01 g/g,空气中水接触角为 134.2°,油下水接触角达 157.3°,展现出良好的油

水分离潜力;Cheng等^[30]通过掺杂层状双氢氧化物负载银离子玻璃微珠(LDH@AgGB)与PLA共混纺丝,制备出PLA/LDH@AgGB复合膜,WCA达109.31°,OCA=0°,吸油能力达85.1 g/g,同时Ag⁺的抗菌性与LDH的机械增强作用,使膜在油水分离与抗菌防护中兼具优势。

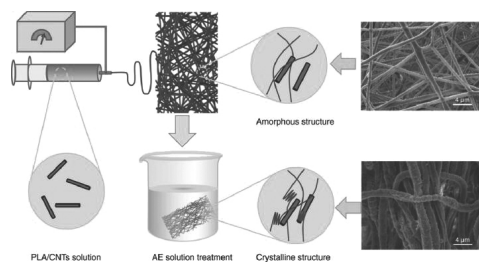


图4 PLA/CNTs复合纤维膜的制备与结构示意图^[29]

PCL具有良好的柔韧性与化学稳定性,降解速率较慢,适用于长期使用场景。Li等^[31]通过静电纺丝制备氟化片段修饰的PCL膜(PCL-b-PTFOA),断裂伸长率从152.97%提升至678.15%,拉伸强度从4.11 MPa提升至5.78 MPa,WCA达155°,在600%应变下仍保持超疏水性,对W/O乳液的分离效率>98%,且在磷酸盐缓冲液(PBS)中12个月后降解率达50%;Doan等^[32]用壳聚糖修饰PCL纳米纤维膜,制备出可控油水分离膜(见图4):油预浸润后仅透过油(分离效率>99.9%),水预浸润后仅透过水(分离效率>94.5%),且壳聚糖的引入提升了膜的生物相容性与降解速率。

2.4.2 天然生物质基分离膜

以纤维素及其衍生物等天然高分子为原料的

膜材料,因其来源广泛、可再生和完全可降解,成为绿色分离材料的重要方向。Wang等^[33]通过静电纺丝结合水刻蚀策略,制备了由PAN、表面活性剂改性纤维素纳米晶体(CNC)和PVP构成的多孔纳米纤维膜。表面活性剂确保了CNC在聚合物基质中的稳定分散,使膜具备均匀孔径、优异机械强度及超疏水/超疏油特性。该膜在重力驱动下实现了超高渗透通量与超过98.93%的油水分离效率,为开发高性能生物质基分离膜提供了新途径。王栋^[34]探讨了以CNC为增强相,通过静电纺丝结合水解、聚多巴胺黏附及同轴纺丝等多种技术,构建了一系列具有分级粗糙结构的PAN与PVDF基复合纳米纤维膜。研究表明,CNC的引入显著提升了纤维膜的力学性能、结构稳定性和水下疏油性,所制备的多种膜材料对W/O或O/W乳液均表现出高通量(最高达2890 L/(m²·h))、高分离效率(>98%)及优异的循环稳定性(20次循环后的效率仍>93%)。

开发可降解膜是解决传统聚合物膜废弃后环境累积问题的根本途径。当前研究通过共混、化学修饰及利用天然生物质等策略,在赋予材料可降解性的同时,努力调和其与分离性能(润湿性、通量、强度)之间的矛盾。然而,可降解膜面临的核心矛盾在于“使用性能”与“降解性能”的平衡:理想的分离膜要求在服役期内高度稳定,而可降解性则意味着在一定条件下会发生性能衰减。因此,精确调控降解速率与触发条件(如特定微生物、pH、酶环境),实现“按需降解”,是该领域走向实用化的关键科学问题。

表1 典型静电纺丝纳米纤维膜油水分离性能对比

膜类型	原料与关键策略	分离体系	分离效率或吸油率	通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	文献
疏水膜	PVDF负载rGO微球	乳液	分离效率99.28%	5 641.3	[14]
	PMMA/PDMS共混	W/O乳液	分离效率>99%	2047	[15]
	PVDF@ZnO@TA@DT,多级改性	乳液	分离效率>99%	1 008.9	[17]
亲水膜	PVA/SiO ₂ @PDA,涂层改性	O/W乳液	分离效率>99.2%	未明确	[19]
	APAN/PANI-S,碱处理+原位聚合	O/W乳液	分离效率>99.69%	2289	[21]
智能响应膜	PAN/GO/SiO ₂ “三明治”结构	O/W乳液	分离效率>97%	6700	[22]
	PAN/PVDF/PVDF-MTES Janus膜	O/W&W/O乳液	分离效率>98%	未测定	[24]
	PAN-sg-PNIPAM,温敏接枝	O/W乳液	分离效率98.7%	未测定	[26]
可降解膜	PLA/CNTs,丙酮/乙醇后处理	油水混合物	吸油率114.01 g/g	未测定	[28]
	PCL-b-PTFOA,氟化修饰	W/O乳液	分离效率>98%	未测定	[30]
	PAN/CNC/PVP,水刻蚀多孔结构	油水混合物	分离效率>98.93%	极高	[32]

注:缩写含义分别为W/O(油包水)、O/W(水包油)、rGO(还原氧化石墨烯)、PDA(聚多巴胺)、TA(单宁酸)、DT(正十二烷基硫醇)、PANI-S(磺化聚苯胺)、GO(氧化石墨烯)、MTES(甲基三乙氧基硅烷)、CNT(碳纳米管)、PVP(聚乙烯吡咯烷酮)。

3 静电纺丝膜油水分离性能的调控机制

3.1 表面浸润性调控

表面浸润性是决定分离性能的核心因素,主要通过材料组分优化、微观结构设计、表面改性等方式实现调控。

(1)材料组分优化:选择低表面能聚合物或添加疏水剂构建疏水性表面;引入亲水基团或亲水性纳米颗粒以提升亲水性。例如,林楠煜等^[35]以高硅布(HSC)为基底,采用3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)作为连接层,先后接枝50 nm SiO₂构建粗糙度并聚合PDA,制备出超亲水/水下疏油材料APTES/SiO₂/PDA@HSC。研究表明,减小SiO₂粒径有助于提升性能;最优样品对汽油-水混合物的分离效率达98%,通量高达7184 L/(m²·h),且经10次循环后效率仍保持在97.4%,展现出优异的分​​离稳定性与重复使用性。

(2)微观结构设计:通过静电纺丝参数调控(如纺丝液浓度、电压)或后处理(如电喷雾、刻蚀)构建微纳米多级结构,增强润湿性。Zhang等^[36]设计了一种在亲水性PANI微滤基底上复合疏水性PDMS/PVDF电纺纳米纤维的混合维度异质膜,通过调控静电纺丝参数,在膜孔径远大于乳化油滴的情况下,实现了对表面活性剂稳定的水包油乳液的高效连续分离,分离效率高于99%,且通量稳定;Cao等^[37]则采用静电纺丝与电喷雾联用技术,制备了具有多级结构的PTFE纳米纤维膜,该膜在重力驱动下对油水混合物的通量达4 909 L/(m²·h),分离率为99.99%;对油包水乳液与水包油乳液也分别表现出高分​​离效率(>98.4%)与良好的循环稳定性,展现出在低压分离系统中的应用潜力。

(3)表面改性:通过涂覆、接枝、等离子体处理等手段引入功能性基团。例如,Kong等^[38]通过离子体处理与浸渍法在不锈钢毡表面接枝硅烷偶联剂并负载氨基化碳纳米管,构建了具有稳定疏水/亲油特性的功能材料(CNT-SSF)。通过机械压缩形成孔径梯度结构,该材料对油包水乳液实现了高通量、高效率分离(单次分离效率>94.6%),且内部孔隙的水滴捕获机制赋予其良好的循环稳定性。

表面浸润性调控的本质,是通过化学组成(决定本征表面能)和物理结构(提供表观粗糙度)的精密协同,操控固-液-气三相界面的热力学与动力学行为。

通过多尺度、多组分的理性设计,可以打破浸润性与透过率之间的传统权衡,实现性能的协同提升。

3.2 透过率调控

透过率直接影响膜的处理能力,主要调控途径包括纺丝参数优化、结构设计、功能材料复合等。

(1)纺丝参数优化:降低聚合物浓度、增加纺丝电压可减小纤维直径,提升膜孔隙率;缩短接收距离可减少纤维堆积厚度,降低传质阻力。Lamiss等^[39]研究聚合物浓度、电压、接收距离等静电纺丝参数对纳米纤维膜结构与油水分离性能的影响,发现平均孔径为4.5 μm的膜在分离柴油/水混合物时油通量可达约224 L/(m²·h),10 min内油回收率超过75%,且在连续8次循环中通量保持稳定,证实了工艺优化对提升膜渗透性与耐久性的重要作用。

(2)结构设计:制备中空纤维、多孔纤维或多层复合结构,增加传质通道。例如,毛竹远等^[20]通过水刻蚀技术在Janus结构纳米纤维膜中构建了贯通的多孔通道,这一设计显著降低了流体的传质阻力,使膜的水通量提升至3344 L/(m²·h),水下油接触角达164°。该膜在水包正己烷乳液分离中表现出1985 L/(m²·h)的高渗透通量,且滤液中有机碳含量低于50 mg/L,凸显了多孔通道结构在增强膜渗透性与分离选择性方面的双重作用。

(3)功能材料复合:添加高导电性或高渗透性材料(如CNTs、MOFs),改善膜的传质性能。例如,Wang等^[40]在PVDF中添加多壁碳纳米管(MWCNT),制备出多孔复合膜,通量达9270 L/(m²·h),MWCNT的管状结构为油相提供了快速传输通道。

高通量是评价膜处理能力与经济性的关键指标。降低纤维直径以增加孔隙率、构建中空/多孔纤维以增加比表面积、引入直通纳米通道(如CNTs)或设计具有孔径梯度的多层结构,其核心物理机制均为最小化流体传输的曲折度与阻力,并最大化有效过滤面积。

4 总结与展望

静电纺丝纳米纤维膜凭借其高孔隙率、可调控的表面润湿性及优异的分​​离潜力,在油水分离领域已从实验室研究走向应用探索。目前,基于不同浸润性设计的疏水型、亲水型、智能响应型及环境友好型膜材料,均在实验层面展现出高效率与高渗透通量的特性。然而,要实现其工程应用,仍需跨越

从实验室制备到工业化生产之间的多重挑战:一方面,现有静电纺丝纳米纤维膜在长期运行中的机械稳定性和抗污染能力仍显不足。纤维堆积形成的微观结构在实际水力冲刷、压力波动或复杂组分冲击下易发生损伤,影响使用寿命;膜污染问题也尚未根本解决,表面活性剂、生物黏膜等物质仍可导致膜孔堵塞与性能衰减。另一方面,实验室常用的单针头纺丝方式效率低、成本高,难以实现大面积均匀制备,制约了其产业化进程。此外,可降解膜材料在“服役稳定性”与“按需降解”之间仍存在矛盾,其降解行为与使用周期之间的协调机制尚待明确。

针对上述瓶颈,未来研究需致力于推动该类材料从“可用”向“好用、耐用、易生产”的体系化发展。在材料层面,可通过多级结构设计、纤维复合增强及与基材集成等策略,提升膜的整体力学性能与环境适应性;同时,应注重开发具有可控降解行为的绿色材料体系,在保障使用性能的前提下实现环境友好。在工艺与装备方面,需大力发展无针头静电纺丝、多射流并行纺丝等技术,并结合自动化控制系统,提升生产效率和产品一致性。在功能集成上,可通过引入光催化、动态润湿界面或抗菌组分,赋予膜自清洁与抗污染能力,延长其使用寿命。此外,强化复杂实际工况下的分离机制与膜行为研究,也将为材料设计与工艺优化提供重要依据。

综上所述,静电纺丝纳米纤维膜在油水分离领域展现出清晰的应用前景,但其产业化之路仍依赖于材料、工艺与系统等多层面的协同创新。通过多学科交叉与产学研深度融合,有望逐步突破现有局限,推动该技术在高难度含油废水处理与资源回收中的实际应用。

参考文献:

- [1] 赵舒. 含油废水处理技术研究进展[J]. 辽宁化工, 2024, 2: 262-264.
- [2] 谢超, 邢健, 陈明军, 等. 静电纺丝纳米纤维膜分离油水乳液的研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(6): 58-61.
- [3] 赵昕, 任宝娜, 胡苗苗, 等. 特殊浸润性纳米纤维膜材料在油水分离中的研究进展[J]. 材料工程, 2021, 49(10): 43-54.
- [4] 徐兰芳, 王锋, 于英豪, 等. 超亲水/水下超疏油膜功能材料及其研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(17): 17105-17114.
- [5] 刘谦, 李新梅, 卢彩彬, 等. 静电纺丝制备超疏水功能材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(7): 23-27.
- [6] 罗恒恒, 冯耀鑫. 静电纺丝技术在油水分离领域的研究进展[J]. 辽宁丝绸, 2025, (1): 66-67.
- [7] 王雅欣, 黄继伟, 凌新龙. 静电纺丝技术的发展现状及应用[J]. 纺织科学与工程学报, 2024, 2: 88-99.
- [8] 范颖鑫, 周海迎. 闭式线型静电纺丝工艺参数对纳米纤维形貌影响分析[J]. 机电工程技术, 2024, 5: 137-141.
- [9] YOUNG T. An essay on the cohesion of fluids[J]. Philosophical transactions of the Royal Society of London, 1805, 95: 65-87.
- [10] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Industrial & engineering chemistry, 1936, 28(8): 988-994.
- [11] CASSIE B A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the faraday society, 1944, 40: 546-551.
- [12] 张少波, 董延茂, 王紫玥, 等. 特殊润湿性膜在油水分离中的应用进展[J]. 化工新型材料, 2024, 4: 8-13.
- [13] 黄庆林, 郑涵文, 杜雄飞, 等. PVDF纳米纤维膜的制备及其油水分离性能[J]. 天津工业大学学报, 2023, 6: 10-16.
- [14] 来晨雨, 王瑞, 程丝楠, 等. 高通量rGO微球@PVDF纳米纤维复合膜的制备及其油水分离性能研究[J]. 化学工业与工程, 2024, 2: 47-56.
- [15] TSAI Y T, MAGGAY I V, VENAULT A, et al. Fluorine-free and hydrophobic/oleophilic PMMA/PDMS electrospun nanofibrous membranes for gravity-driven removal of water from oil-rich emulsions[J]. Separation and purification technology, 2021, 279: 119720.
- [16] LIANG Y Y, JU J G, DENG N P, et al. Super-hydrophobic self-cleaning bead-like SiO₂@PTFE nanofiber membranes for waterproof-breathable applications[J]. Applied surface science, 2018, 442: 54-64.
- [17] HE G X, WAN M H, WANG Z H, et al. Fabrication of firm, superhydrophobic and antimicrobial PVDF@ZnO@TA@DT electrospun nanofibrous membranes for emulsion separation[J]. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 2023, 662: 130962.
- [18] 范金石, 雷东, 段嘉昕, 等. 壳聚糖/纳米氧化钛亲水疏油改性筛网的制备及其油水分离性能[J]. 功能材料, 2018, 49(12): 12190-12194.
- [19] ZHONG D C, WANG X Y, WANG J J. Green electrospun poly(vinyl alcohol)/silicon dioxide nanofibrous membrane coated with polydopamine in the presence of strong oxidant for effective separation of surfactant-stabilized oil-in-

- water emulsion[J]. *Surface and coatings technology*, 2023, 460: 129421.
- [20] 毛竹远, 裴飞飞, 陈芋, 等. 多孔通道结构纳米纤维膜的制备及油水分离性能[J]. *木材科学与技术*, 2024, 38(1): 32-41.
- [21] 洪水灵, 李晨暘, 程博闻. 纤维素基油水分离材料的研究进展[J]. *造纸与纤维材料*, 2025, 47(2): 9-17.
- [22] SHAKIBA M, ABDOUSS M, MAZINANI S, et al. Superhydrophilic electrospun PAN nanofibrous membrane modified with alkaline treatment and ultrasonic-assisted PANI in-situ polymerization for highly efficient gravity-driven oil/water separation[J]. *Separation and purification technology*, 2023, 309: 123032.
- [23] EBRAHIMI F, NABAHI S R, OMRANI A. Fabrication of hydrophilic special sandwich structure of PAN/GO/SiO₂ electrospun membrane decorated with SiO₂ nanoparticles for oil/water separation[J]. *Journal of water process engineering*, 2022, 48: 102926.
- [24] DU C X, WANG Z H, LIU G Y, et al. One-step electrospinning PVDF/PVP-TiO₂ hydrophilic nanofiber membrane with strong oil-water separation and anti-fouling property [J]. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 2021, 624: 126790.
- [25] XIAO Y W, XIAO F, JI W J, et al. Bioinspired Janus membrane of polyacrylonitrile/poly(vinylidene fluoride)/poly(vinylidene fluoride)-methyltriethoxysilane for oil-water separation[J]. *Journal of membrane science*, 2023, 687: 122090.
- [26] PENG J J, DEKA B J, WU S D, et al. Rational design of PDA/P-PVDF@PP janus membrane with asymmetric wettability for switchable emulsion separation[J]. *Membranes*, 2023, 13(1): 14.
- [27] 李乐乐, 向阳阳, 刘欢, 等. 亚表面引发原子转移自由基聚合构筑温度响应型纳米纤维油水分离膜[J]. *化学学报*, 2021, 79(3): 353-360.
- [28] 祖鹏, 袁鹏程, 王曙光, 等. g-C₃N₄/TiO₂-PVDF 光响应膜界面实现高效油水分离: 不同暴露晶面诱导的渗透性和选择性差异及性能[J]. *高等学校化学学报*, 2023, 44(6): 129-138.
- [29] MO J P, WANG Y, LINJ H, et al. Polylactic acid/multi-wall carbon nanotubes composite fibrous membrane and their applications in oil-water separation[J]. *Surfaces and interfaces*, 2023, 39: 102908.
- [30] CHENG X Q, LIU W, ZHANG C, et al. Synthesis and electrospinning of multiscale-ordered PLA/LDH@AgGB composite nanofibrous membrane for antibacterial and oil-water separation[J]. *Journal of applied polymer science*, 2022, 139(28): e52621.
- [31] LI W L, ZONG Y K, LIU Q, et al. A highly stretchable and biodegradable superamphiphobic fluorinated polycaprolactone nanofibrous membrane for antifouling[J]. *Progress in organic coatings*, 2020, 147: 105776.
- [32] DOAN H N, VO P P, BAGGIO A, et al. Environmentally friendly chitosan - modified polycaprolactone nanofiber/nanonet membrane for controllable oil/water separation[J]. *ACS applied polymer materials*, 2021, 3(8): 3891-3901.
- [33] WANG H, DONG H, LI X, et al. Surfactant-modified cellulose nanocrystal enhanced loess-beam-like electrospinning membrane for selective oil/water separation[J]. *Industrial crops and products*, 2024, 212: 118313.
- [34] 王栋. 纤维素增强静电纺微滤膜的制备及油水乳液分离性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2023.
- [35] 林楠煜, 高峰, 曲江英, 等. 超亲水/水下疏油高硅布的制备及其油水分离性能[J]. *应用化学*, 2023, 40(3): 449-459.
- [36] ZHANG J Y, ZHANG F, FANG W X, et al. Membrane wettability manipulation via mixed - dimensional heterostructured surface towards highly efficient oil - in - water emulsion separation[J]. *Journal of membrane science*, 2023, 672: 121472.
- [37] CAO M, XIAO F, YANG Z J, et al. Construction of Polytetrafluoroethylene nanofiber membrane via continuous electrospinning/electrospraying strategy for oil-water separation and demulsification[J]. *Separation and purification technology*, 2022, 287: 120575.
- [38] KONG F Q, MA F X, LIANG C G. et al. Preparation of hydrophobic/oleophilic stainless steel felt and its separation performance for water-in-oil emulsion under various conditions[J]. *Separation and purification technology*, 2025, 374: 133748.
- [39] LAMISS Z, MOHAMAD A D, ALI T B, et al. Electrospun nanofibrous polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene membranes for oil-water separation[J]. *Journal of applied polymer science*, 2020, 137(34): 49394.
- [40] WANG K, ZHANG T C, WEI B, et al. Durable CNTs reinforced porous electrospun superhydrophobic membrane for efficient gravity driven oil/water separation[J]. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2021, 608: 125342.

(责任编辑:常涛)