

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180101308

静电纺双疏型聚丙烯腈基纳米纤维膜制备及其性能

全伟^{1,2,3,4}, 方汝仙^{1,2,3,4}, 李家炜^{1,2,3,4}, 易玲敏^{1,2,3,4}

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院, 浙江 杭州 310018; 2. 浙江理工大学先进功能涂层研究所, 浙江 杭州 310018; 3. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018; 4. 浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 浙江 杭州 310018)

摘要 为制备耐磨性能良好的双疏型纤维膜并将其应用于油/水、油/油分离领域,以静电纺丝方法制备的聚丙烯腈(PAN)纳米纤维为基材,采用多巴胺(DA)与十三氟辛基三乙氧基硅烷(G617)对纤维膜进行改性制得双疏型PAN纤维膜。借助扫描电子显微镜、接触角测量仪、X射线光电子能谱仪等手段探讨纺丝条件、DA与G617用量等对改性前后PAN纤维膜表面形貌以及疏水疏油性能的影响。结果表明:纺丝液中PAN质量分数为13.8%、纺丝电压为18 kV时,纤维形貌最佳;改性后PAN纤维膜的乙二醇接触角可达135.1°,甲苯接触角为0°,水接触角可达141.9°,色拉油接触角可达131.2°;摩擦20次后PAN纤维膜的水、色拉油接触角均大于125°,可顺利实现水/甲苯、甲苯/乙二醇以及甲苯/水乳液的分离。

关键词 静电纺丝; 聚丙烯腈; 纳米纤维膜; 多巴胺改性; 油/水分离; 油/油分离

中图分类号: TQ 340.649 文献标志码: A

Preparation and properties of amphiphobic polyacrylonitrile electrospun nanofiber films

TONG Wei^{1,2,3,4}, FANG Ruxian^{1,2,3,4}, LI Jiawei^{1,2,3,4}, YI Lingmin^{1,2,3,4}

(1. Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China; 2. Institute of Advanced Functional Coatings, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China; 3. Key Laboratory of Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China; 4. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract In order to prepare amphiphobic fiber materials with good wear resistance for oil/water or oil/oil separation, amphiphobic polyacrylonitrile (PAN) nanofiber materials were prepared by using PAN electrospun nanofibers as the substrate, and dopamine (DA) and tridecafluorooctyltriethoxysilane (G617) as the surface treatment agent. The effects of various electrospinning process factors, DA and G617 content on the surface morphology and hydrophobic/oleophobic properties of PAN electrospun films were investigated by scanning electron microscopy, contact angle measuring instrument, X-ray photoelectron spectroscopy and so on. The results show that when the mass ratio of PAN in spinning solution is 13.8% and the spinning voltage is 18 kV, the fiber morphology is the best. And the ethylene glycol contact angle, the toluene contact angle, the water contact angle and the salad oil contact angle of the modified PAN electrospun films can be 135.1°, 0°, 141.9° and 131.2°, respectively. Moreover, the water or salad oil contact angle of the modified PAN electrospun films can be larger than 125° after 20 cycles of abrasion test. The results show that the modified PAN electrospun films exhibit good properties in the separation of water/toluene, toluene/ethylene glycol and toluene-water emulsion.

Keywords electrospinning; polyacrylonitrile; nanofiber film; dopamine modification; oil/water separation; oil/oil separation

收稿日期: 2018-01-04 修回日期: 2018-09-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21276243)

第一作者: 全伟(1993—)男,硕士生。主要研究方向为功能化纳米纤维膜的制备。

通信作者: 易玲敏(1973—)男,教授,博士。主要研究方向为含氟硅共聚物的可控合成及其自组装,以及特殊浸润性纤维/织物表面的构建与结构性能调控。E-mail: lmyi@zstu.edu.cn。

近年来,人们在进行膜蒸馏或过滤实验时发现,许多疏水膜容易吸附杂质而导致膜污染或润湿而降低其使用性能。为解决这类问题,需要对膜表面进行疏水疏油改性而制备双疏膜。双疏膜是指同时具有疏水、疏油性的膜,通常其表面自由能较低,具有无污染、自清洁等特性。双疏表面在工农业生产和人们的日常生活中有广泛的应用前景,如洗涤^[1]、纺织^[2]、管道运输^[3]、镁空气电池^[4]等领域。

制备疏水膜的技术有等离子体法、溶胶-凝胶法和静电纺丝法等^[5-7]。静电纺丝得到的纤维具有比表面积大、孔隙率高等优点^[8-10]。常用于静电纺丝的材料有聚丙烯腈(PAN)^[11]、聚乙烯醇(PVA)^[12]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[13]等高分子材料。由于PAN具有良好的纺丝性能、耐日晒性和耐化学试剂等特点,利用静电纺丝法制备PAN纳米纤维已成为研究热点之一。目前,虽然通过静电纺丝技术制备疏水膜的研究很多,但制备PAN基疏水膜的研究仍显不足,制备PAN基双疏膜的研究更少。

为使疏水膜能够达到双疏效果,需要用低表面自由能的物质对其进行表面改性。硅氧烷和含氟材料是两类常用的低表面自由能物质^[14]。十三氟辛基三乙氧基硅烷(G617)是一种含氟硅烷偶联剂,可显著地降低表面自由能。近年来,通过表面覆盖黏性剂来促进改性物质黏附在物质表面从而加强表面改性效果方面的研究较多。张娇娟等^[15]利用多巴胺(DA)的超强黏附性^[16]对PAN纳米纤维进行表面改性,并考察其油水分离性能,但只研究了膜通量和力学性能等,并没有深入地探讨表面润湿效果、耐磨性及其在油/油分离领域的应用。本文通过静电纺丝法制备了PAN纳米纤维膜,并探讨了静电纺丝过程中的各因素对PAN纤维形貌的影响。然后,采用DA与G617作为处理剂,分别研究DA与G617的含量对膜表面润湿效果的影响,并对改性前后PAN膜的疏水疏油性能、表面形貌以及化学组成进行表征,最后考察了改性后PAN膜的耐磨性以及其在油/水、油/油分离领域和油水乳液分离领域的应用。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

材料:聚丙烯腈(PAN,相对分子质量为15万,东莞市骑美塑胶原料有限公司);N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);多巴胺盐酸盐(特纯,上海源叶生物科技有限公司);

三羟甲基氨基甲烷(Tris,纯度大于等于99.9%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);十三氟辛基三乙氧基硅烷(G617,哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司);去离子水(自制)。

仪器:JSM-5610LV型扫描电子显微镜(日本电子JEOL公司);DSA-20型视频接触角张力仪(德国瑞士万通公司);K-Alpha型X射线光电子能谱仪(美国Thermo Fisher Scientific公司);Nicolet 5700型傅里叶变换红外光谱仪(美国热电尼高利公司);ES50P/DDPM型高压电源(美国GAMMA公司);WZS-50F6型微量注射泵(浙江史密斯医学仪器有限公司);AR-160型除湿机(杭州多乐信电器有限公司);Y571C型摩擦色牢度测试仪(温州方圆仪器有限公司)。

1.2 纺丝液的配制及PAN纤维膜的制备

称取2.4 g PAN,将其放入100 mL的烧杯中,用滴管向烧杯中缓慢加入15 g DMF,然后将烧杯放入水浴锅(80 ℃)加热至PAN完全溶解,随之将烧杯中的溶液倒入50 mL的单口烧瓶内,于80 ℃磁力搅拌12 h,配成PAN质量分数为13.8%的纺丝液。按上述步骤,分别配制PAN质量分数为9.1%、9.9%、10.7%、12.3%、15.3%的纺丝液。

利用自行组装的静电纺丝装置对上述纺丝液进行纺丝,在外加纺丝电压15 kV、喷丝头与接收装置间的距离15 cm、纺丝溶液的流速0.5 mL/h的条件下制备PAN纤维膜。按上述步骤,将PAN质量分数为13.8%的纺丝液分别在16、18、19、20 kV电压下进行纺丝。将所得纤维膜放入80 ℃真空烘箱干燥12 h,备用。

1.3 DA和G617对PAN膜的表面改性

1.3.1 DA预处理

在4个100 mL的烧杯中分别加入等量的40 mL去离子水,然后称取等量的0.1 g Tris溶解在去离子水中,待溶解完全后向其中加入pH值为1的盐酸,调节溶液pH值至8.5;随后向上述4个烧杯的混合溶液分别加入0.5、1.0、1.5、2.0 g/L的DA并搅拌,然后分别放入一块5 cm×5 cm的PAN膜,将烧杯置于25 ℃水浴中振荡24 h后用去离子水清洗膜,最后在50 ℃下真空烘干备用,分别记为S_{0.5}、S_{1.0}、S_{1.5}、S_{2.0}。

1.3.2 G617改性

在6个50 mL的烧瓶中加入等量的20 mL甲苯,分别向6个烧瓶中加入2.5、5.0、7.5、10.0、12.5、15.0 g/L G617,搅拌均匀后分别向烧瓶中加入2 cm×2 cm的S_{1.0}和S_{1.5}膜,在氮气保护下于室温反应24 h,最后在60 ℃下真空烘干备用。

1.4 测试与表征

1.4.1 接触角测试

采用视频接触角测量仪测试 PAN 膜表面的润湿性能。将 PAN 膜剪成规格为 1 cm×2 cm 的长方形,然后贴到黏有双面胶的干净载玻片上,测试此长方形膜表面与去离子水、色拉油等参比液体的接触角。测试温度为 20 ℃,每个样品在不同位置测试 4 次以上,结果取平均值,使误差小于 2°。

1.4.2 表面形貌观察

将所得 PAN 膜裁剪成规格为 1 cm×1 cm 的正方形,用导电胶将其贴在样品台上进行喷金处理,采用扫描电子显微镜(SEM)观察其表面形貌。

1.4.3 表面化学组成测试

采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)考察 PAN 膜表面的化学组成,在超高真空下采用 K-Alpha 系统(美国赛默飞公司)测试膜表面化学元素,测试掠射角选用 90°,基准为 C1s(284.8 eV)。

1.4.4 表面官能团测试

使用傅里叶变换红外光谱仪采用 KBr 压片法测试 PAN 膜表面的官能团,测试范围为 4 000 ~ 400 cm⁻¹。测试条件:分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32。

1.4.5 耐磨性能测试

将改性后的 PAN 膜裁剪成规格为 2 cm×2 cm 的正方形,用双面胶将其贴在 5 cm×5 cm 的软布中间并包裹到耐磨仪上,磨料为锦纶布,设定摩擦次数后开始摩擦,待摩擦结束后取下样品按 1.4.1 节方法测量其接触角。

2 结果与讨论

2.1 纺丝条件对纤维膜形貌的影响

2.1.1 纺丝液质量分数

图 1 示出纺丝电压为 15 kV 时,不同质量分数 PAN 纺丝液所纺纤维膜的 SEM 照片。可知,随 PAN 质量分数的增加,纤维的直径变大,纤维分布变得相对密集。其中质量分数为 15.3% 的纤维过于稠密,而质量分数为 12.3% 和 13.8% 的纤维分布较均匀且形状较规则。观察发现,不同质量分数的纤维表面均会出现棒状物^[17]。结果表明,当外加纺丝电压为 15 kV, PAN 质量分数为 12.3% 和 13.8% 时,纤维形貌相对规则均匀。

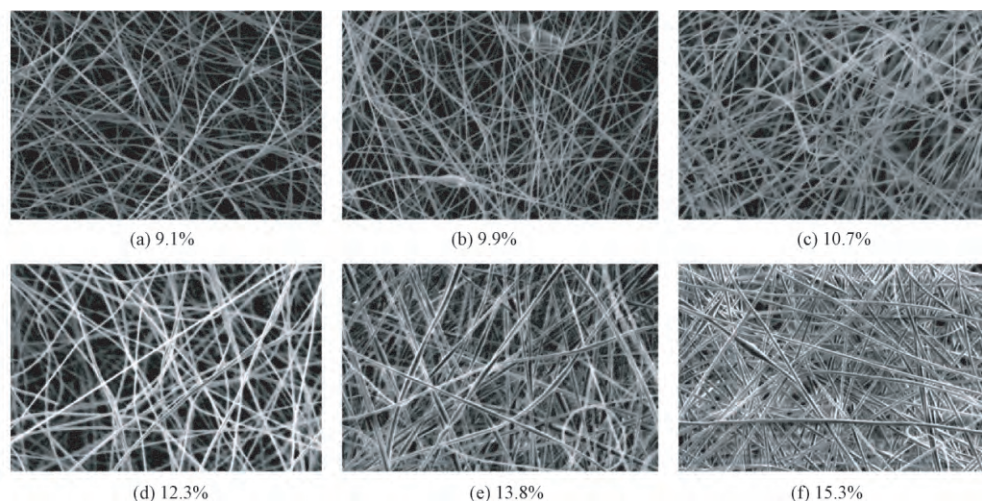


图 1 不同 PAN 质量分数所得静电纺纤维膜的 SEM 照片(×2 000)

Fig.1 SEM images of electrospun films obtained from different mass ratios of PAN(×2 000)

2.1.2 纺丝电压

图 2 示出 PAN 质量分数为 13.8% 时,不同纺丝电压制备 PAN 纤维膜的 SEM 照片。可知,电压在 15~19 kV 之间时,随着电压的升高,纤维膜表面纤维形状各异,但棒状沉积物明显变少。在 20 kV 时突然出现大量的珠粒和棒状沉积物,原因是电压过高导致纤维喷出速度过快,进而导致聚合物大分子没有足够的时间规整排列就已经沉积到铝箔纸上^[18]。综合纤维形态和分布可知,纺丝液质量分数为 13.8% 时,最佳的纺丝电

压为 18 kV。

已有研究表明, PAN 质量分数和电纺电压是影响 PAN 纤维特性的主要因素^[19]。由上述实验结果可知, PAN 质量分数为 13.8%, 纺丝电压为 18 kV 时,纤维形状相对较好且珠粒或棒状物少,故选择此条件下所得的静电纺纤维膜作为改性对象,进行 PAN 纤维膜的表面改性研究。

2.2 改性对膜表面润湿性的影响

2.2.1 DA 预处理分析

为使 PAN 纤维膜表面能够更好地接枝低表面

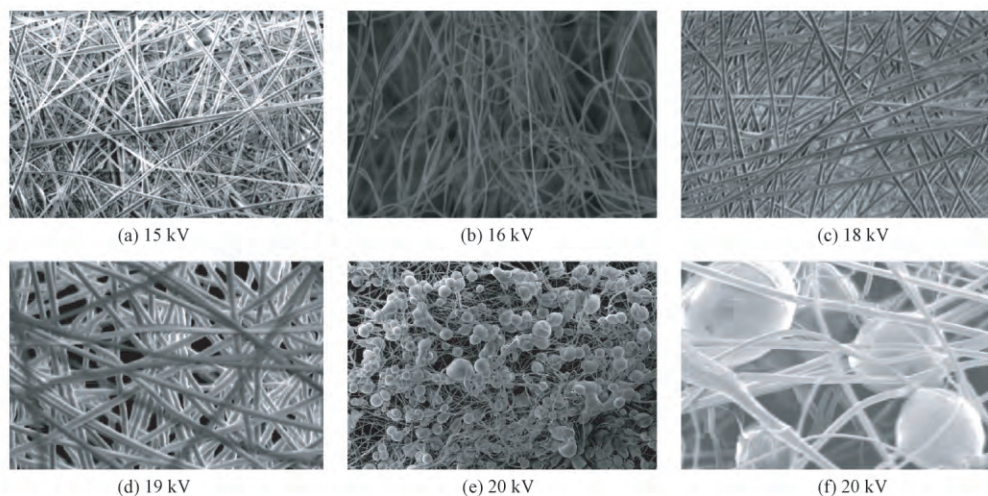


图 2 不同纺丝电压下 PAN 静电纺纤维膜的 SEM 照片 (×2 000)

Fig.2 SEM images of PAN electrospun nanofibers prepared under different electrospinning voltages(×2 000)

能物质,选择具有黏附性的 DA 对膜进行预处理。图 3 示出不同质量浓度 DA 预处理后 PAN 膜的 SEM 照片。可以看出: DA 质量浓度为 0.5 g/L 时,纤维膜表面的 DA 接枝量太少;而质量浓度为 2.0 g/L 时,纤维膜表面的 DA 接枝量太多;当 DA

质量浓度为 1.0 和 1.5 g/L 时,纤维膜表面接枝量较均匀,但从形貌上来看,DA 质量浓度为 1.0 g/L 时,纤维膜的形貌(图 3(b))较好,因此选择多巴胺改性质量浓度为 1.0 和 1.5 g/L 的膜($S_{1.0}$ 、 $S_{1.5}$)进行 G617 改性研究。

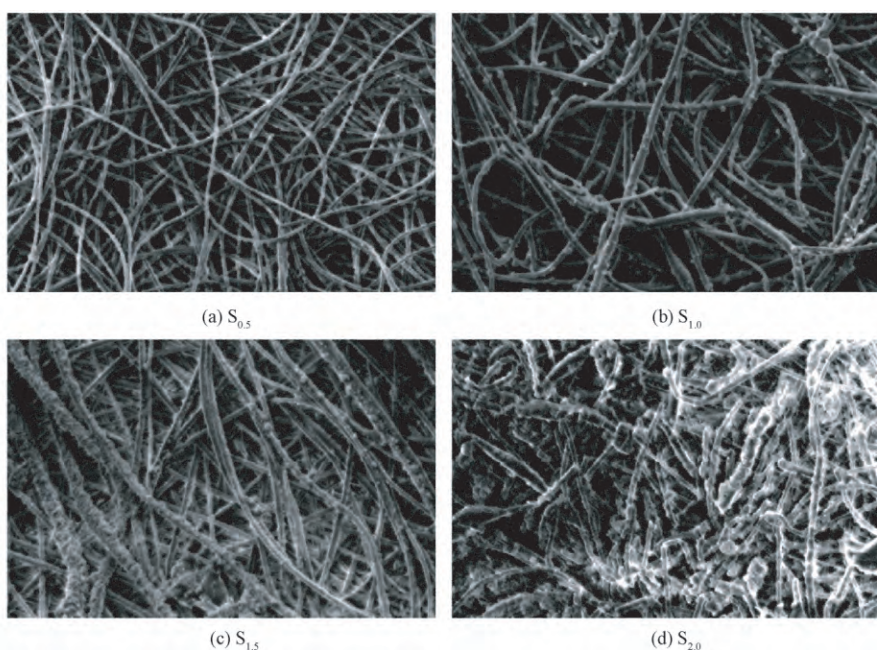


图 3 不同多巴胺质量浓度改性后 PAN 静电纺纤维膜的 SEM 照片 (×2 000)

Fig.3 SEM images of modified PAN electrospun films with different mass concentrations of DA(×2 000)

2.2.2 G617 改性分析

为降低膜的表面能使其达到疏水疏油效果,考察了 G617 改性对 $S_{1.0}$ 和 $S_{1.5}$ 膜表面润湿性能的影响,结果如图 4 所示。

由图 4(a)可知:当溶液中的 G617 质量浓度小于 2.5 g/L 时, $S_{1.0}$ 、 $S_{1.5}$ 膜的水接触角呈线型增大;当溶液中的 G617 质量浓度大于 5.0 g/L 时, $S_{1.0}$ 、 $S_{1.5}$ 膜的水接触角逐渐趋于稳定。其中,当溶液中的

G617 质量浓度为 15.0 g/L 时, $S_{1.0}$ 、 $S_{1.5}$ 膜的水接触角达到最大,分别为 141.9°和 139.3°。

由图 4(b)可知,当溶液中 G617 质量浓度为 15.0 g/L 时, $S_{1.0}$ 、 $S_{1.5}$ 膜的乙二醇接触角达到最大,分别为 135.1°和 131.7°。由图 4(c)可知:当溶液中 G617 质量浓度小于 5.0 g/L 时, $S_{1.0}$ 、 $S_{1.5}$ 膜的色拉油接触角呈折线型增大;当溶液中的 G617 质量浓度大于 12.5 g/L 时, $S_{1.0}$ 、 $S_{1.5}$ 膜的色拉油接触角

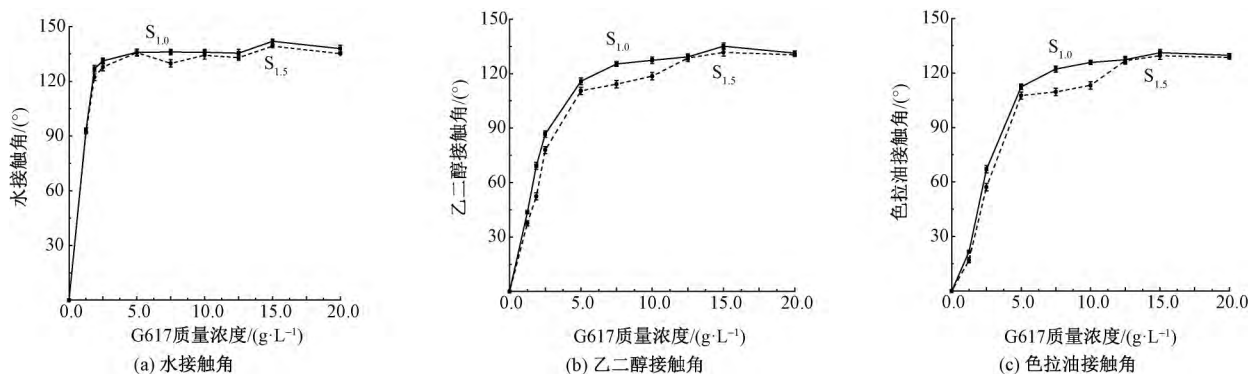


图 4 不同质量浓度 G617 改性后 PAN 膜的静态接触角

Fig.4 Static contact angles of PAN electrospun films modified with different mass concentrations of G617.

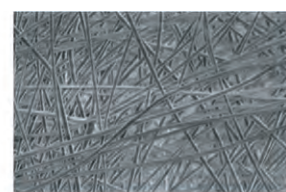
(a) Water contact angles; (b) Ethylene glycol contact angles; (c) Salad oil contact angles

逐渐趋于稳定。其中,当溶液中 G617 质量浓度为 15.0 g/L 时 $S_{1.0}$ 、 $S_{1.5}$ 膜的色拉油接触角达到最大,分别为 131.2° 和 129.5°。此外,还利用甲苯测量了不同质量浓度 G617 改性 $S_{1.0}$ 或 $S_{1.5}$ 膜表面的接触角。结果显示,所有样品的甲苯接触角皆为 0°,即所得改性 PAN 膜对甲苯是浸润的,这是由于甲苯的表面张力(28.5 mN/m)小于色拉油的表面张力(33.0 mN/m)。

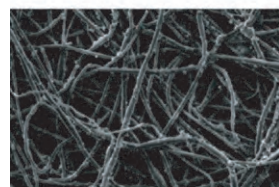
综上所述, $S_{1.0}$ 、 $S_{1.5}$ 膜的色拉油、水和乙二醇的接触角增大趋势大致相同,而 $S_{1.0}$ 膜的色拉油、水和乙二醇的接触角整体上都大于 $S_{1.5}$ 膜,原因是 $S_{1.5}$ 膜的 DA 接枝量多于 $S_{1.0}$ 膜,从而影响了 G617 的改性效果,导致其油或水接触角度均小于 $S_{1.0}$ 膜。总体上来说, $S_{1.0}$ 膜的整体改性效果优于 $S_{1.5}$ 膜。当 DA 预处理质量浓度为 1.0 g/L, G617 改性质量浓度为 15.0 g/L 时, PAN 纤维膜的改性效果较佳,色拉油、乙二醇和水接触角分别为 131.2°, 135.1° 和 141.9°。故本文选择最优改性膜(即 DA 预处理质量浓度为 1.0 g/L, G617 改性质量浓度为 15.0 g/L)做进一步研究。

2.3 PAN 纤维膜的表面形貌分析

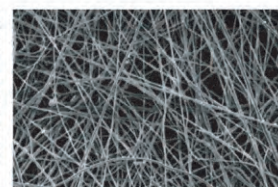
图 5 示出未改性、DA 预处理以及 G617 改性 PAN 膜的 SEM 照片。可见,纤维膜在改性前表面较光滑,经 DA 预处理后其表面变得粗糙且纤维直径略微增加,这是由于纤维表面的 DA 发生氧化自聚,形成薄膜局部覆盖在纤维表面,造成单根纤维直径略微增加,且在适宜 DA 质量浓度下会随时间逐渐形成完整均匀的涂层膜,且涂层膜厚度逐渐增大。当溶液质量浓度过高,DA 自聚形成的膜厚度增加,并且容易自聚形成聚多巴胺颗粒,导致纤维表面变得粗糙^[15]。由图 5(c) 可看出, G617 改性后的纤维表面聚多巴胺颗粒明显变少,原因是 G617 接枝在纤维表面,从而导致聚多巴胺颗粒被覆盖。



(a) 纯 PAN 膜



(b) DA 预处理 PAN 膜



(c) G617 改性 PAN 膜

图 5 静电纺 PAN 纤维膜的 SEM 照片 ($\times 2000$)Fig.5 SEM images of electrospun films ($\times 2000$).

(a) Pure PAN electrospun film; (b) PAN electrospun films pretreated by DA; (c) PAN electrospun film modified by G617

以上结果表明, PAN 纳米纤维膜表面已形成了聚多巴胺层,有助于 G617 接枝到 PAN 膜表面,利于膜表面成功改性。

2.4 PAN 纤维膜的表面官能团分析

G617 改性可赋予纤维膜表面大量的碳氟键,而氟原子的引入可提高纤维膜表面的疏水疏油性能。图 6 示出未改性、DA 预处理以及 G617 改性 PAN 膜的傅里叶红外光谱图。

由图 6 可看出: 3 条曲线在 3451 cm^{-1} 处均有 1 个较强的吸收峰,这是由于聚丙烯腈回潮吸收空气中的水分生成的羟基而形成的吸收峰;同时 3 条曲线在 2240 cm^{-1} 处都存在 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键的特征峰。DA 预处理后 PAN 膜在 1510 cm^{-1} 处存在较强的苯环特征吸收峰,表明 DA 已成功接枝到膜表面。G617 改性后的 PAN 膜在 $1350\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 之间出现很强的 $\text{C}-\text{F}$ 键特征吸收峰。这说明改性后 G617 已成功接枝到 PAN 纤维膜的表面。同时,改性后 PAN 膜红外吸收

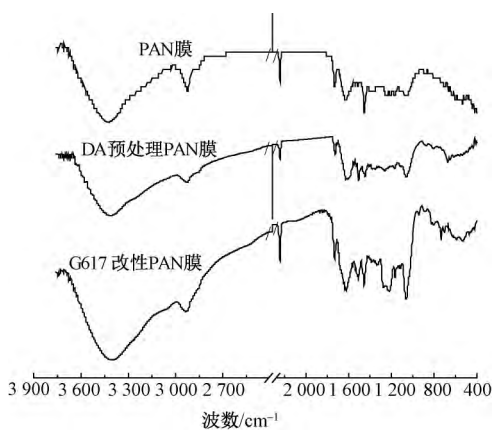


图 6 未改性、DA 预处理以及 G617 改性 PAN 膜的傅里叶红外光谱

Fig.6 FT-IR spectra of pure PAN film , and PAN films pretreated DA and modified by G617

光谱在 1510 cm^{-1} 处也存在较强的苯环特征吸收峰，说明 DA 和 G617 均接枝到纤维表面。

2.5 PAN 纤维膜表面化学组成分析

固体表面的化学组成也决定着固体表面的润湿性能。表 1 示出未改性、DA 预处理以及 G617 改性 PAN 膜的表面元素含量。可知，纯 PAN 膜的表面组成主要是 C、N 和 O 元素，相对含量分别为 73.44%、17.49% 和 9.07%，这是因为 PAN 主要是由 C 元素和 N 元素组成的，其中少量的氧元素是因为纤维膜被空气氧化。与纯 PAN 膜相比，DA 预处理的 PAN 膜表面 C1s 和 N1s 的相对含量均降低，O1s 含量大幅升高。其中 C1s 和 N1s 含量下降是因为膜表面覆盖了一层聚多巴胺，聚多巴胺中 N 元素含量比 PAN 中要低；而 O1s 含量升高是因为 DA 预处理过程中膜继续被氧化。与 DA 预处理 PAN 膜相比，G617 改性 PAN 膜表面的 C1s、N1s 和 O1s 含量均降低，并且含有高达 48.32% 的 F1s 和少量的 Si2p，说明膜表面已成功接枝了 G617；同时其他各元素含量下降明显，说明表面接枝的 DA 被 G617 覆盖，这与图 5 所示结果一致，同时也说明 G617 改性 PAN 膜表面含有 F 元素，即具有一定的低表面能物质。

表 1 PAN 纤维膜表面的元素含量

Tab.1 Elemental percentage of electrospun films surfaces

	%				
样品名称	C1s	N1s	O1s	F1s	Si2p
PAN 膜	73.44	17.49	9.07	0.00	0.00
DA 预处理 PAN 膜	65.43	7.76	26.81	0.00	0.00
G617 改性 PAN 膜	36.50	1.62	9.65	48.32	3.90

图 7 示出未改性、DA 预处理以及 G617 改性 PAN 膜的 X 射线光电子能谱图。可以看出，G617 改性后的 PAN 膜表面有很强的 F1s 特征峰和微弱

的 Si2p 特征峰。结合表 1 和图 7 可知，PAN 膜已顺利实现了表面氟硅改性。

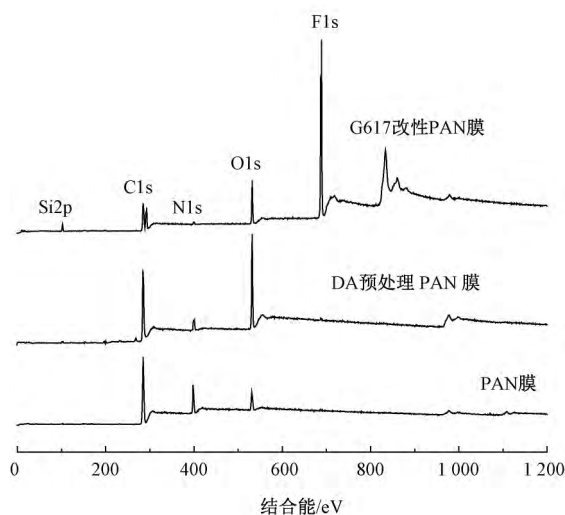


图 7 未改性、DA 预处理以及 G617 改性 PAN 膜的 X 射线光电子能谱图

Fig.7 XPS survey spectra of pure PAN film , and PAN films pretreated by DA pretreatment and modified by G617

2.6 改性后 PAN 纤维膜的耐磨性能分析

图 8 示出改性后 PAN 纤维膜摩擦测试后的静态接触角变化图。可以看出，摩擦 10 次后，水接触角和色拉油接触角均小幅下降；摩擦 20 次后，水接触角和色拉油接触角趋于稳定且均大于 125° 。综上可知，改性后的 PAN 纤维膜具有较好的耐磨性能。为进一步探究改性后 PAN 膜摩擦前后接触角变化的原因，用 SEM 观察摩擦 50 次后 PAN 纤维膜表面，其 SEM 照片如图 9 所示。结合图 9、图 5(c) 可知，改性后 PAN 膜摩擦 50 次后，表面纤维变得无序杂乱，许多纤维弯曲重叠，而且纤维分布不均匀，表面的聚多巴胺层变少，从而导致 G617 接枝量少且不均匀，使得水、色拉油的接触角小幅下降。

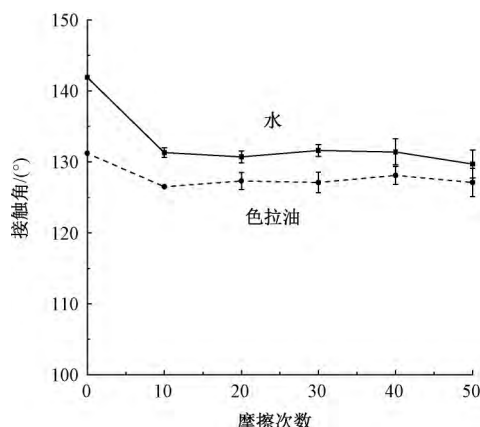


图 8 改性后 PAN 膜摩擦后的静态接触角

Fig.8 Static contact angles of modified PAN electrospun films after friction

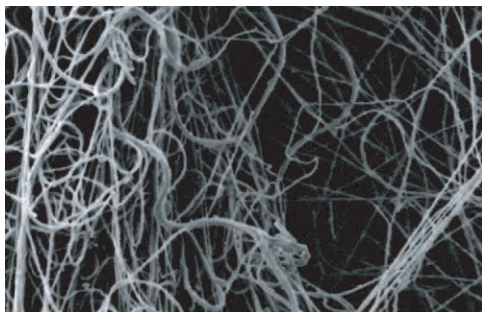


图 9 改性 PAN 膜摩擦 50 次后 SEM 照片(×2 000)

Fig.9 SEM images of modified PAN films after 50 times of friction(×2 000)

2.7 双疏膜在油/水、油/油分离领域中的应用

一般而言,采用亲水疏油或亲油疏水的滤膜进行油水分离,而双疏膜大部分被应用于拒水拒油领域。本文实验结果表明,色拉油和乙二醇在改性后 PAN 膜表面的接触角可达 135.1° 、 131.2° ,但甲苯在改性 PAN 膜表面浸润,因此,分别以甲苯/去离子水、甲苯/乙二醇和甲苯/去离子水乳液为研究对象,利用改性后的 PAN 膜分别进行了油/水分离、油/油分离和油水乳液的分离实验。结果表明:油水混合物通过含有改性 PAN 膜的砂芯过滤装置后,油均被过滤到下层的三口瓶中,水被截留在上层,即所得双疏 PAN 膜可用于油水分离;当油/油混合物经过改性 PAN 膜后,甲苯均被过滤到下层的三口瓶中,乙二醇被截留在过滤装置上层,即改性后的 PAN 膜可用于油油分离。最后,当油水乳液经过含有改性 PAN 膜的砂芯过滤装置后,澄清的水被截留下来,甲苯被过滤到下层的三口瓶中,即改性后的 PAN 膜也可用于油水乳液分离。

综上所述,改性后的 PAN 膜不但可用于油/水、油/油的分离,而且还可用于分离油水乳液,在油/水、油/油分离领域显示出潜在的应用前景。

3 结 论

1) 当 PAN 纺丝液的质量分数为 13.8%、纺丝电压为 18 kV 时,纤维形貌相对较好且棒状物最少,形貌最佳。

2) 以 DA 和 G617 为处理剂,表面改性得到疏水疏油的 PAN 纤维膜。改性 PAN 膜的水接触角可达 141.9° ,色拉油接触角和乙二醇接触角分别可达 131.2° 和 135.1° ,即具有较好的双疏特性。改性 PAN 膜表面可呈现微纳复合结构,且存在低表面能含氟链段的富集,因此,可赋予静电纺纤维膜良好的疏水疏油性。

3) 改性后的 PAN 膜具有较好的耐磨性能,且改

性后 PAN 膜具有较好的油/水、油/油分离能力以及较好的油水乳液分离能力,所得双疏膜在油/水、油/油分离领域以及油水乳液分离领域均有较好的应用前景。

FZXB

参考文献:

- [1] 汪怀远,孟暘,赵景岩,等. 双疏表面的制备及性能研究新进展 [J]. 材料工程, 2014 (3): 90-96.
WANG Huaiyuan, MENG Yang, ZHAO Jingyan, et al. New progress on preparation and properties of amphiphobic surface [J]. Materials Engineering, 2014 (3): 90-96.
- [2] 刘耀丰. 基于疏水/疏油膜的镁空气电池结构设计及电化学性能研究 [D]. 天津: 天津理工大学, 2015: 23-57.
LIU Yaofeng. The structure design and electrochemical properties of magnesium - air battery based on hydrophobic/oleophobic film [D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2015: 23-57.
- [3] HUANG Y X, WANG Z, HOU D, et al. Coaxially electrospun super-amphiphobic silica-based membrane for anti-surfactant-wetting membrane distillation [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 531: 122-128.
- [4] HU Z, WANG H, ZHU Y, et al. Rapid development of thickness-controllable superamphiphobic coating on the inner wall of long narrow pipes [J]. AIChE Journal, 2017, 63(9): 3636-3641.
- [5] 薛朝华,尹伟,贾顺田. 纤维基超疏水功能表面制备方法的研究进展 [J]. 纺织学报, 2012, 33(4): 146-152.
XUE Zhaohua, YIN Wei, JIA Shuntian. Progress in fabrication of fiber - based superhydrophobic surfaces [J]. Journal of Textile Research, 2012, 33 (4): 146-152.
- [6] TIAN X, YI L, MENG X, et al. Superhydrophobic surfaces of electrospun block copolymer fibers with low content of fluorosilicones [J]. Applied Surface Science, 2014, 307: 566-575.
- [7] 周惠敏,谢婷婷,李智勇,等. 等离子体表面改性协同静电喷雾在车饰毛织物疏水整理中的应用 [J]. 纺织学报, 2016, 37(8): 89-93.
ZHOU Huimin, XIE Tingting, LI Zhiyong, et al. Application of plasma modification in combination with electrostatic spraying in hydrophobic finishing of wool textiles for automotive decoration [J]. Journal of Textile Research, 2016, 37 (8): 89-93.
- [8] SANCHEZ L D, BRACK N, POSTMA A, et al. Surface modification of electrospun fibres for biomedical applications: a focus on radical polymerization methods [J]. Biomaterials, 2016, 106: 24-45.
- [9] 冯雪,汪滨,王娇娜,等. 空气过滤用聚丙烯腈静电纺纤维膜的制备及其性能 [J]. 纺织学报, 2017,

- 38(4):6-11.
FENG Xue, WANG Bin, WANG Jiaona, et al. Preparation and properties of polyacrylonitrile nanofiber membranes used for air filtering by electrospinning [J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(4): 6-11.
- [10] YI L, MENG X, TIAN X, et al. Wettability of electrospun films of microphase - separated block copolymers with 3,3,3-trifluoropropyl substituted siloxane segments [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(46): 26671-26682.
- [11] SMITH S A, WILLIAMS B P, JOO Y L. Effect of polymer and ceramic morphology on the material and electrochemical properties of electrospun PAN/polymer derived ceramic composite nanofiber membranes for lithium ion battery separators [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 526: 315-322.
- [12] ZHAO J, SUN Z, SHAO Z, et al. Effect of surface-active agent on morphology and properties of electrospun PVA nanofibres [J]. Fibers and Polymers, 2016, 17(6): 896-901.
- [13] LIU Z, ZHAO J, LIU P, et al. Tunable surface morphology of electrospun PMMA fiber using binary solvent [J]. Applied Surface Science, 2016, 364: 516-521.
- [14] 罗必新. 氟硅疏水疏油材料的制备与性质研究 [D]. 武汉: 华中师范大学, 2009: 30-51.
LUO Bixin. The preparation and characterization of fluoro - silicone hydrophobic and oleophobic materials [D]. Wuhan: Central China Normal University, 2009: 30-51.
- [15] 张娇娇. 聚多巴胺改性静电纺聚丙烯腈纤维膜及其油水分离性能 [D]. 上海: 东华大学, 2017: 22-54.
ZHANG Jiaojiao. Study on PAN electrospun nanofiber membrane modified by polydopamine and its properties on oil/water separation [D]. Shanghai: Donghua University, 2017: 22-54.
- [16] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel - inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. Science, 2007, 318(5849): 426-430.
- [17] 李珍, 王军. 静电纺丝可纺性影响因素的研究成果 [J]. 合成纤维, 2008, 37(9): 6-11.
LI Zhen, WANG Jun. Studies on influential factors on nanofiber spinnability of electrospinning [J]. Synthetic Fiber in China, 2008, 37(9): 6-11.
- [18] 杨豆, 张卫波, 刘锰钰, 等. 静电纺丝制备纳米纤维的影响因素研究进展 [J]. 合成技术及应用, 2017, 32(1): 25-29.
YANG Dou, ZHANG Weibo, LIU Mengyu, et al. Research progress on the influence factors of preparing nanofibers by electrospinning [J]. Synthetic Technology and Application, 2017, 32(1): 25-29.
- [19] 曹铁平, 李跃军, 王莹, 等. 静电纺丝法制备聚丙烯腈/聚苯胺复合纳米纤维及其表征 [J]. 高分子学报, 2010, 7(12): 1464-1469.
CAO Tieping, LI Yuejun, WANG Ying, et al. Preparation and characterization of PAN/PANI composite nanofibers by eletrospinning [J]. Acta Polymerica Sinica, 2010, 7(12): 1464-1469.