

聚合物电纺纳米纤维高效油污处理应用研究进展

王 循 丁玉梅 李好义 谭 晶 杨卫民 阎 华*

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘 要 聚合物纳米纤维具有高比表面积、高孔隙率等优点,是油污处理领域重要材料之一,主要应用于油污的吸收和油水分离。阐述了油污的危害和各种吸油材料的性能,介绍了纳米纤维在高效吸油及油水分离领域中的应用。叙述了纳米纤维制备成型的方法及原理,探讨了纳米纤维各种参数对吸油性能和油水分离效果的影响,以及纳米纤维吸油的重复使用性能,以期增进对电纺纳米纤维高效油污处理应用的新认识。

关键词 聚合物加工,纳米纤维,污染,吸油,油水分离

Research in application of oil pollution treatment used electrospinning polymer nanofiber

Wang Xun Ding Yumei Li Haoyi Tan Jing Yang Weimin Yan Hua

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Polymer nanofiber which is one of the most important materials in the field of oil pollution treatment has many advantages, such as the high specific surface area, high porosity and so on. It is mainly used in oil absorption and oil-water separation. The harm of oil pollution and the performance of various oil absorbing materials were explained. And the application of nanofiber in high efficiency oil absorption and oil-water separation were introduced, the forming method and preparation principle of nanofiber were described, the influence of various parameters on the oil absorption and oil-water separation were discussed. The reuse performance of nanofiber in oil absorption was also mentioned. To improve the new understanding of electrospinning nanofiber in the application of high efficiency oil pollution treatment was hoped.

Key words polymer processing, nanofiber, pollution, oil absorption, oil-water separation

石油是人类生产生活的重要能源,石油工业和海上石油运输的迅猛发展,推动着各个产业的迅猛发展。然而,人类在开采、运输、储存和使用石油过程中,经常会发生井喷、撞船、沉船和输油管道泄漏等事故,造成很多石油的泄露,导致海洋石油污染问题日趋严重^[1]。

长期以来,最高效的处理方法应对海洋石油污染就是使用高效的吸油材料对漂浮在海面的泄露油液进行物理吸收^[2]。用于吸收水面油污的材料需要有以下特点:(1)较好的亲油疏水性;(2)较好的浮力;(3)高吸附量和吸附速率;(4)吸油后的保持能力;(5)可重复使用。当前,主要有 3 类吸油材料应用较广泛^[3],即天然纤维材料、无机吸油材料和有机合成纤维吸油材料。然而天然纤维材料疏水性能较差,吸油还伴随吸收一定量的水分,所以需要对其表

面进行疏水改性处理^[4]。而有机合成纤维吸油材料中研究最多的主要为聚烯烃类纤维如聚丙烯(PP)纤维、聚乙烯(PE)纤维无纺布等,由于纤维直径较大,无孔隙结构等性质,使得吸油效果不明显。随着纳米技术的兴起和不断发展,一些研究人员利用静电纺丝技术制备超细纳米纤维,并利用纳米纤维制得高吸油倍率和良好疏水性能的吸油材料,且可多次重复使用。纳米纤维之间纵横交错,形成的网状结构进一步提高了纤维的储油能力,相比传统吸油材料,其吸油能力得到显著的提升,可以高效处理海洋溢油等造成的油污染问题。

在处理含油污水时,要对其进行油水分离。传统油水分离方法有 4 种:物理法、化学法、物理化学法和微生物法^[5]。但是,在实际操作中,这些传统的油水分离方法成本高、效率低,并且有的方法可能导

基金项目:国家重点研发计划(2016YFB0302000)

作者简介:王循(1994-),男,硕士,研究方向为静电纺纳米纤维高效油污处理应用。

联系人:阎华,讲师,研究方向为高分子材料先进制造。

致二次污染,所以并没有得到广泛应用。随着不断深入研究,一种新型油水分离处理方法——膜分离法研制成功。这种方法对油水分离深度处理非常有效。随着膜超疏水技术的进一步发展,超疏水现象在油水分离处理中具有很多优势^[6]。利用高分子聚合物制备的膜材料,可以将含油污水中粒径在 $100\mu\text{m}$ 以下的油过滤掉,以实现油水分离。利用静电纺丝技术,能够制备出纤维尺寸达到纳米级的纤维膜。该膜具有较高的比表面积和孔隙率,以及较好的力学稳定性和纤维连续性,还具有纵横交错的三维立体空间结构,在油水分离处理领域具有很好的应用前景^[7]。

1 纳米纤维制备的原理

近年来,静电纺丝技术逐渐受到人们的广泛关注。利用这种技术,可以快速制得连续的超细纳米纤维。利用聚合物熔融或将聚合物制成适当的溶液,形成纺丝条件。再通过静电纺丝技术,可以制备出超细纳米纤维,纤维直径可达几十到几百纳米。

典型的静电纺丝装置,由高压电源(电压为几千到几万伏的直流电)、注射筒、吸液管、喷丝头、计量泵和收集设备组成^[8]。高压直流静电场在毛细喷丝头和接地极间产生一个电位差,使得电场力与液体表面张力方向相反,进而产生一个向外的力。随着电场的增大,在一定范围内液体的表面张力、粘滞力能与电场力平衡,导致喷丝头末端的液滴呈半球形。当静电力到达某一临界值时,聚合物液滴在电场力的作用下,在毛细喷丝头末端由原来的半球状被拉伸成圆锥状,即形成泰勒(Taylor)锥^[9]。此时继续增大电压使电场力超过这个临界值后,喷丝头末端液滴所受电场力将大于液滴表面张力,形成稳定的射流。射流在运动的过程中会出现加速现象,使射流在电场力的作用下拉伸。射流直径则随着拉伸作用越来越小,伴随聚合物熔体冷却固化或聚合物溶剂挥发,最终在接收装置上形成超细纤维^[10]。

2 纳米纤维高效吸油领域应用

2.1 高效吸油纳米纤维材料的制备

常用的制备纳米纤维的材料为聚丙烯、聚乳酸、聚苯乙烯、聚环氧乙烷、聚苯胺和胶原等^[11]。

聚丙烯具有良好的力学稳定性、相对密度小和成型加工方便等特性,广泛应用于制备纳米纤维。利用聚丙烯制备的纳米纤维膜,水接触角大于 150° ,且滚动接触角小于 10° ,为超疏水材料^[12]。丙

烯酸酯类吸油树脂体积小、吸油倍率高、保油性能好且来源广泛。通过接枝共聚制备出聚丙烯-丙烯酸酯改性纳米纤维,很好地保留了二者的吸油性能。聚丙烯-丙烯酸酯改性纳米纤维吸油倍率约 32g/g ,而吸水倍率仅为 0.3g/g ,油水选择性很好^[13]。

聚苯乙烯成型加工性能好,具有较高的疏水性。通过静电纺丝技术制得聚氯乙烯-聚苯乙烯纳米纤维,吸油性能良好且具有较好的油水选择性^[14]。聚乳酸材料具有生物可降解性和生物相容性,生产过程中无污染且来源广泛,能够从淀粉原料中大规模制得。在自然环境中,聚乳酸材料会在微生物作用下完全降解,产生水和 CO_2 。随后又在光合作用下,将降解产生的水和 CO_2 又转化成淀粉,从而实现聚乳酸材料在自然界中的循环^[15]。曹胜光等^[16]利用静电纺丝法制备了纳米孔结构聚乳酸超细纤维,孔径 $40\sim 150\text{nm}$ 。这种纳米孔结构广泛分布于纤维表面,有些纳米孔甚至分布于纤维内部,具有很高的吸油倍率和吸油效率。吴卫逢等^[17]制备的聚乳酸-高纯度蔗糖脂肪酸酯(SE)纳米纤维膜,油水选择吸附性高达 1000 倍。该纤维膜具有良好的浮力,使其可以悬浮于水面吸油,且可多次重复使用。不同材料纤维对机油的吸附倍率及纤维平均直径见表 1^[18-20]。

表 1 不同材料纤维对机油的吸附倍率及纤维平均直径

材料	吸油倍率/ ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	纤维平均 直径/ μm
聚丙烯纤维	158.00	0.81
聚氯乙烯-聚苯乙烯纤维	146.00	0.60
纳米多孔聚苯乙烯纤维	113.87	1.51
聚乳酸纤维	99.00	6.57
聚乳酸-高纯度蔗糖脂肪酸酯纤维	129.00	1.73

2.2 纤维细度对吸油能力的影响

纤维细度表现为纤维的直径,而纤维的吸油能力与纤维的比表面积有关,纤维的比表面积越大,纤维的吸油能力越大,纤维比表面积是指单位质量纤维所具有的总面积^[21]。理论上计算纤维比表面积,假设纤维无限长且截面为圆形。此时纤维比表面积计算公式为 $St=4/\rho d$ 。其中 ρ 为材料密度, d 为纤维直径。

当纤维直径大于 $1\mu\text{m}$ 时,其理论比表面积随着纤维直径的减小只有略微增加。而当纤维直径小于 $1\mu\text{m}$ 达到纳米级时,其理论比表面积会随着直径的减小而急剧增加。曾良滨等^[18]通过静电纺丝技术制得了聚丙烯纤维,并进行了吸油实验。取 6 组纤

纤维直径依次递减的样本,对 3 种油进行吸附测试。得到纤维直径越小,吸油倍率越大。因此,可以得出结论,当纤维直径小于 $1\mu\text{m}$ 达到纳米级时,随着纤维直径减小纤维比表面积大幅度增大,给分子间范德华力及毛细管力作用下的油液提供了更大的附着面积,从而使吸油倍率增大,吸油能力大幅度提升^[22]。

2.3 纤维拓扑结构对吸油能力的影响

纤维拓扑结构表现为纤维孔隙率,而纤维吸油能力与纤维孔隙率有关。纤维孔隙率指纤维内部孔隙体积占其总体积的百分率。纤维孔隙率越大,其中纵横交错的网状结构为油液提供的存储空间则越大,吸油倍率越大,吸油能力越强^[21]。虽然增大孔隙率可以提高吸油倍率,但纤维的放油率却无法保证,普通纤维放油率约 48%,使得吸收的油将近 50% 在静止时溢出。所以,一般采用热压工艺来制备纤维,虽然吸油倍率略低,但放油率却能保持在一个很低的水平,保证了吸油的高效性。

2.4 纤维的重复使用性能

纳米纤维作为吸油材料,除了要具有较高的吸油倍率之外,还要有良好的重复使用性能。王文华等^[23]对聚丙烯纤维重复使用性能进行了研究。结果表明,聚丙烯纤维在吸附汽油类轻质油时,随着吸油次数增多,吸油倍率降低幅度很小。相比而言,当聚丙烯纤维在吸附如原油类重油时,在第一次使用后吸油倍率显著下降。随着使用次数增多,纳米纤维的吸油倍率随之缓慢下降,最后趋于一个稳定的范围。但经过多次吸油后,纤维吸油倍率仍然在 10g/g 以上,表明这种吸油材料仍具有较高的吸附容量,重复使用性能很好。

3 纳米纤维在油水分离领域应用

在处理含油污水时,要对其进行油水分离。膜分离法分为动态和静态膜分离。动态膜分离法,用于分离的膜(中空纤维膜等)要有很好的亲水性,或者需要对膜进行亲水改性。这种方法主要应用于含油废水的过滤过程。而在静态膜分离中,用于分离的膜则要具有良好的亲油性,能将水表面油高效吸附。利用静电纺技术制备的纳米纤维膜,长径比和比表面积大且相对密度低,在油水分离领域具有很好的应用前景。

3.1 油水分离纳米纤维膜材料的制备

聚偏氟乙烯材料力学强度高,成膜性能好,且具有良好的化学稳定性和耐污染性,是理想的制备分离膜的材料,适用于化工、纺织、食品和生化等领域

域^[24-25]。李芳等^[26]制得空心微球状聚偏氟乙烯纳米纤维,油水分离能力很强,6min 平衡吸油率为 21.48g/g。利用聚丙烯腈制得的纳米纤维,纤维粗细均匀且孔隙率高,制备的纤维膜蓬松多孔,是良好的过滤材料。在实际使用中,单一组分膜材料已经不能满足各种使用要求,所以大量研究重点趋向对不同组分进行共混改性来提高膜的使用性能。聚偏氟乙烯虽然是一种理想的制备膜的材料,但是其亲水性较差、水通量小且容易造成污染。而聚丙烯腈纳米纤维虽然广泛应用于过滤领域,但过滤时易损失表层纤维,且膜比较柔软容易破裂。因此,很多科研人员着重于将两者共混/交联制成具有综合两者优良性能的聚偏氟乙烯-聚丙烯腈共混/交联油水分离膜。赵文敏等^[27]制得的聚偏氟乙烯-聚丙烯腈共混膜,综合了两种材料优点,且纤维膜孔径在 $0.784\sim 2.070\mu\text{m}$ 之间,均小于油滴平均粒径 $5\mu\text{m}$ 。纤维膜对纯水的通量在 $4000\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,对油的截留率保持在 90% 以上,且过滤时间短,油水分离性能很好。

3.2 聚偏氟乙烯纳米纤维膜油水分离能力的影响因素

纳米纤维膜的油水分离能力,表现为对油的截留效果和纯水通量,与纤维膜孔径的尺寸和分布密切相关。纤维的直径以及纤维覆盖的厚度等都会影响纤维膜孔径。由于纳米纤维的直径很小,所以纤维膜孔径也相对较小。但在实际操作中,使用不同的聚偏氟乙烯-聚丙烯腈共混配合比制得的纤维膜孔径也不相同。纯聚偏氟乙烯可制备排列紧密的纤维膜,而纯聚丙烯腈制得的纤维膜排列相对疏松。赵文敏等^[27]在共混时,增加聚丙烯腈的用量,虽然纤维直径有所降低,但由于膜的致密性较差导致孔径稍有增加,而继续增大聚丙烯腈的用量,纤维直径越来越小,导致膜孔径又稍有降低。通过多组实验对不同聚偏氟乙烯-聚丙烯腈共混配合比制得的纤维膜进行测试,得出结论为当聚偏氟乙烯:聚丙烯腈共混配合比为 7:3 条件下,油水分离效果最好,既保证了过滤速度,又使油的截留效果达到最佳。

3.3 聚偏氟乙烯纳米纤维膜的改性

聚偏氟乙烯材料易于改性,对其进行改性的方法较多,其中接枝改性由于改性效果良好且稳定而得到广泛应用。采用臭氧活化在聚偏氟乙烯上接枝各种单体的改性方法非常有效。接枝改性方法还可以分为表面接枝改性和对材料进行改性后再制膜的本体接枝改性两大类。表面改性具有节省原料且对

膜的力学性能影响较小的优点,但对形状复杂的膜进行表面改性很难得到性质均匀的改性膜。而本体接枝改性就成了制备亲水性油水分离纤维膜的较好选择。王镭等^[28]采用臭氧活化接枝丙烯酸侧链对材料进行本体改性,达到亲水改性的目的,然后利用静电纺丝技术制备中空纤维油水分离膜,具有良好的性能,纯水通量可达 $400\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 以上,对煤油浓度为 $50\text{mg}/\text{L}$ 的滤液油的截留率可达 95% 以上。对聚偏氟乙烯膜进行改性的方法还有界面聚合法。王枢等^[29]采用界面聚合法对具有陶瓷基的聚偏氟乙烯超滤膜进行表面改性,制备出有机-无机复合纤维膜。这种膜材料水通量为 $190\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,对油浓度为 $1.6\text{mg}/\text{L}$ 的滤液油的截留率可达 98.5% 以上,性能优于纯聚偏氟乙烯超滤膜,且可以防止污染。

4 结语

随着纳米技术的兴起和静电纺纳米纤维研究的逐渐深入,以及纳米纤维在高效油污处理应用的不断研究,越来越多的新材料(共混粒子,共混材料等)以及新工艺(加热、热牵伸等)被应用,并取得了很多成果。但是还存在一些不足,如制作成本高、工艺复杂和产量低等,不适应大规模工业化生产。另外,在吸附重油时,容易堵塞纤维孔以及纤维吸油机理等方面的研究还很少。如何解决这些问题是未来重要的研究方向。

参考文献

- [1] Deng D, Prendergast D P, MacFarlane J, et al. Hydro-phobic meshes for oil spill recovery devices[J]. Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(3): 774-781.
- [2] Dutta P, Gogoi B, Dass N N, et al. Efficient organic solvent and oil sorbent co-polyesters: poly-9-octadecenylacrylate/methacrylate with 1-hexene[J]. Reactive & Functional Polymers, 2013, 73(3): 457-464.
- [3] 徐龙宇,朱靖,闫向阳,等.吸油材料对溢油吸附的研究进展[J].化工新型材料,2013,41(2):141-143.
- [4] Wang J T, Zheng Y, Wang A Q. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency[J]. Industrial Crops & Products, 2012, 40(3): 178-184.
- [5] 丁彬,斯阳,俞建勇.静电纺纳米纤维材料在环境领域中的应用研究[J].中国材料进展,2013,32(8):492-502.
- [6] 彭洪祥,于志家,孙晓哲.新型聚四氟乙烯微孔膜的油水分离特性研究[J].高校化学工程学报,2013,27(6):1084-1088.
- [7] 林金友.静电纺微纳米多级结构纤维制备及其在油水分离中的应用[D].上海:东华大学,2012.
- [8] Teo W E, Ramakrishna S. Electrospun fibre bundle made of aligned nanofibres over two fixed points[J]. Nanotechnology, 2005, 16(9): 1878-1884.
- [9] Taylor G S. Electrically driven jets[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1969, 313(1515): 453-475.
- [10] 杨大祥,李恩重,郭伟玲,等.静电纺丝制备纳米纤维及其工业化研究进展[J].材料导报,2011,25(15):64-68.
- [11] 王文华,邱金泉,寇希元,等.吸油材料在海洋溢油处理中的应用研究进展[J].化工新型材料,2013,41(7):151-154.
- [12] Lafuma A, Quéré D. Superhydrophobic states[J]. Nature Materials, 2003, 2(7): 457-460.
- [13] 寇希元,王静,王文华,等.纳米聚丙烯-丙烯酸酯改性材料的制备及其吸油性能研究[J].海洋环境科学,2015,34(4):519-523.
- [14] Li H Y, Chen H B, Zhong X F, et al. Interjet distance in needleless melt differential electrospinning with umbrella nozzles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(15): 338-347.
- [15] 张国栋,杨纪元,冯新德,等.聚乳酸的研究进展[J].化学进展,2000,12(1):89-102.
- [16] 曹胜光,胡炳环,刘海清.静电纺制备纳米孔结构聚乳酸(PL-LA)超细纤维[J].高分子学报,2010,1(10):1193-1198.
- [17] 吴卫逢,丁玉梅,李好义,等.熔体静电纺丝制备聚乳酸纤维的吸油性能研究[J].北京化工大学学报(自然科学学报),2014,41(4):71-75.
- [18] 曾良滨,何雪涛,谭晶,等.熔体微分静电纺丝聚丙烯纤维的吸油性能研究[J].北京化工大学学报(自然科学学报),2015,42(6):66-71.
- [19] 寇希元,王静,王文华,等.纳米聚丙烯-丙烯酸酯改性材料对海面浮油的吸收性能研究[J].广东化工,2016,43(22):55-57.
- [20] Lin J Y, Shang Y W, Ding B, et al. Nanoporous polystyrene fibers for oil spill cleanup[J]. Marine Pollution Bulletin, 2012, 64(2): 347-352.
- [21] Li H Y, Wu W H, Mahmoud M B, et al. Polypropylene fibers fabricated via a needleless melt electrospinning device for marine oil-spill cleanup[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(7): 2540-2540.
- [22] 吴卫逢.熔体静电纺丝超细纤维及溢油处理应用研究[D].北京:北京化工大学,2015.
- [23] 王文华,王静,寇希元,等.纳米聚丙烯纤维吸油特性及对水面浮油的吸附研究[J].海洋技术学报,2013,32(2):106-109.
- [24] 唐广军,孙本惠.聚偏氟乙烯膜的亲水性改性研究进展[J].化工进展,2004,23(5):480-485.
- [25] 负延滨,刘丽英,马润宇.聚偏氟乙烯膜的研究进展[J].膜科学与技术,2003,23(2):57-61.
- [26] 李芳,贾坤,李其明,等.静电纺丝制备超疏/超亲油空心微球状 PVDF 纳米纤维及其在油水分离中的应用[J].化工新型材料,2016,44(3):223-225.
- [27] 赵文敏,蒋国军,李方,等.静电纺 PVDF/PAN 共混纳米纤维膜对含油污水的过滤性能[J].东华大学学报(自然科学报),2015,41(5):565-571.
- [28] 王镭,曹兵,潘凯.臭氧接枝制备亲水性聚偏氟乙烯中空纤维油水分离膜[J].高分子材料科学与工程,2015,31(7):149-153.
- [29] 王枢,褚良银,陈文梅,等.有机/无机复合型抗污染油水分离膜研究[J].高校化学工程学报,2005,19(1):11-16.

收稿日期:2017-03-14

修稿日期:2018-04-16