

静电纺聚丙烯腈纳米纤维膜的制备及性能研究

刘莹¹ 郑婷¹ 林清¹ 柳思奇² 严帅³

(1.西南石油大学化学化工学院,成都 610500;2.西南石油大学石油工程学院,成都 610500;
3.西南石油大学材料科学与工程学院,成都 610500)

摘 要 目前,采油废水随着石油开采难度的增加,治理难度也相应提高。采用静电纺丝技术,以聚偏氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)为原料,*N,N*-二甲基酰胺(DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,制得了不同比例的 PVDF/PAN 纳米纤维膜。并对所做出来的 PVDF/PAN 纳米纤维膜的形貌和性质进行表征,优选出了最佳比例,在最佳质量比 PVDF:PAN=3:2 的基础上,优选出质量分数 12% 的 PVDF/PAN 纳米纤维膜进行实验。结果表明:此膜对采油废水的处理效果显著。

关键词 静电纺丝,纳米纤维膜,聚丙烯腈

Study on the fabrication and performance of electrospinning PAN nanofiber membrane

Liu Ying¹ Zheng Ting¹ Lin Qing¹ Liu Siqi² Yan Shuai³

(1.School of Chemistry & Chemical Engineering of Southwest Petroleum University,
Chengdu 610500;2.School of Oil & Natural Gas Engineering of Southwest Petroleum
University,Chengdu 610500;3.School of Material Science & Engineering of Southwest
Petroleum University,Chengdu 610500)

Abstract Currently, with the increasing difficulty of oil extraction, the processing difficulty of oil production wastewater has been increasing commensurately. The electrospinning was adopted to fabricate PVDF/PAN nanofiber membranes with different ratios, using PVDF and PAN as ingredients, DMF and NMP as solutions. The as-prepared membranes were characterized for their morphology and properties in order to determine the optimal ratio. The optimal ratio of PVDF:PAN being 3:2, the membrane with the optimal concentration of 12 wt% was selected, the performance was tremendous in processing oil production wastewater.

Key words electrospinning, nanofiber membrane, PAN

近年来,石油在开采、运输和加工过程中对环境造成一系列的污染,在采油生产过程中,含油废水主要来自油田采出水 and 注水井洗井水^[1]。随着油田的不断开采,采油技术不断发展,先后经历了一次、二次和三次采油。目前,三次采油开始得到应用,特别是聚合物驱油得到广泛应用^[2]。其本质是为了改善驱油效果,向水中添加化学试剂,主要是聚合物、表面活性剂和碱。结果使采油废水的成分更加复杂,其中含有许多固体颗粒、游离油、乳化油和各种残余助剂,处理更加困难^[3]。

本研究针对目前采油废水现状,采用静电纺丝

技术,以聚偏氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)为原料,*N,N*-二甲基酰胺(DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,制得了不同质量比的 PVDF/PAN 纳米纤维膜^[4]。并对所做出来的 PVDF/PAN 纳米纤维膜的形貌、性质和构成进行表征,优选出最佳比例和最佳浓度的纳米纤维膜^[5]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚偏氟乙烯(PVDF, AR),无锡市联合恒洲化工有限公司;聚丙烯腈(PAN, AR),上海麦克林生

物化学有限公司; N,N -二甲基甲酰胺(DMF, AR)、 N -甲基吡咯烷酮(NMP, AR), 成都市科龙化学有限公司; 纳米级二氧化钛(TiO_2), 阿拉丁试剂有限公司。

静电纺丝机(SS-2535H 型), 江苏永康乐业有限公司; 精密电子分析天平(JD200-4 型), 沈阳龙腾电子有限公司; 集热式恒温磁力搅拌器(DF-101S 型), 上海司乐仪器有限公司; 真空干燥箱(DZG-6050SA 型), 上海森信实验仪器有限公司; 接触角测量仪(XED-SPJ 型), 北京哈科实验仪器厂; 红外光谱仪(FT-IR, WQF-520 型), 北京瑞利分析仪器有限公司; 扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F 型), 日本电子公司; 界面参数一体测量系统(KRUSSD-SA30S 型), 德国 KRUSS 公司。

1.2 PVDF/PAN 纳米纤维膜的制备

在烧杯中分别加入 PVDF/PAN 质量比为 0:5、1:4、2:3、3:2 和 4:1 的混合物, 于 40°C 磁力搅拌溶解, 搅拌 8h 后抽真空静置 10h, 将溶液在 50°C , 空气相对湿度为 20% 的条件下^[6], 装入 20mL 的注射器中, 安装内径为 0.4mm 的不锈钢平针针头, 控制溶液流速为 0.1mL/h, 将静电纺丝装置在 15kV 电压下, 连续纺丝 8h, 得到一系列 PVDF/PAN 纳米纤维膜, 于 40°C 真空干燥至恒重^[7-8]。

在优选出最佳比例(3:2)的基础上, 在烧杯中配制 8%、10%、12%、14% 和 16% 等 5 种不同浓度的 PVDF/PAN 纳米纤维膜溶液, 按上述方法进行实验得到质量分数分别为 8%、10%、12%、14% 和 16% 的 PVDF/PAN 纳米纤维膜, 分别记做 PVDF/PAN-8、PVDF/PAN-10、PVDF/PAN-12、PVDF/PAN-14 和 PVDF/PAN-16。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

PVDF/PAN 为 3:2 和 2:3 所制 PVDF/PAN 纳米纤维膜的 SEM 图见图 1。由图可知, 两个样品纤维表面均光滑, 纤维分支数呈减少趋向, 纤维直径也呈减小的趋向^[8-9]。PVDF/PAN 为 2:3 的纤维直径较细, 且少量纤维粗细仍有不均匀, 平均直径在 $0.2\mu\text{m}$ 左右, 单层纤维之间的空隙直径在 $1\sim 8\mu\text{m}$ 之间, 多层纤维交错排列形成的空隙直径在 $0\sim 0.5\mu\text{m}$ 之间; PVDF/PAN 为 3:2 的纤维直径最小且粗细均匀, 平均直径在 $0.25\mu\text{m}$ 左右, 单层纤维之间的空隙直径在 $1\sim 15\mu\text{m}$ 之间, 多层纤维交错排列形

成的空隙直径在 $0\sim 0.5\mu\text{m}$ 左右。比较可得, PVDF/PAN 为 3:2 纺丝形成的纳米纤维更加纤长, 空隙更小, 空气过滤的量比较好。

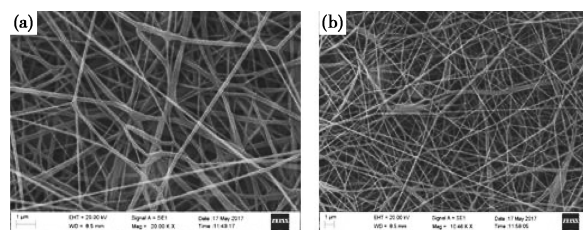


图 1 PVDF/PAN 比例为 3:2(a) 和 2:3(b) 的 SEM 图

选择 PVDF: PAN = 3:2 时所制样品进一步进行分析, 对 PVDF/PAN-10 和 PVDF/PAN-12 进行 SEM 分析, 结果见图 2。由图可知, PVDF/PAN-10 的纤维直径粗细不均匀, 纤维表面不光滑, 直径平均在 $0.75\mu\text{m}$ 左右, 单层纤维之间所形成的空隙直径在 $1\sim 2\mu\text{m}$ 之间, 多层纤维交错排列之后, 空隙直径在 $0.05\sim 1.2\mu\text{m}$ 之间。PVDF/PAN-12 的纤维直径粗细较均匀, 纤维表面比较光滑, 直径平均在 $0.2\mu\text{m}$ 左右, 单层纤维之间所形成的空隙直径在 $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ 之间, 多层纤维交错排列之后, 空隙直径在 $0.01\sim 0.3\mu\text{m}$ 之间。

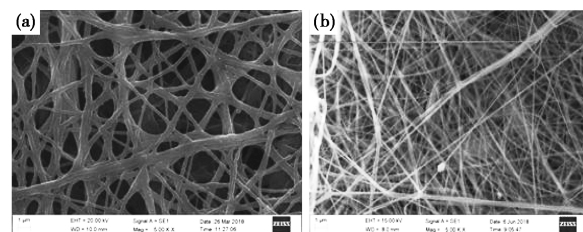


图 2 PVDF/PAN-10(a) 和 PVDF/PAN-12(b) 的 SEM 图

2.2 润湿性能分析

PVDF/PAN 配比对 PVDF/PAN 纳米纤维膜水接触角大小的影响见图 3。由图可知, PVDF/PAN 纳米纤维膜的疏水性都较好^[9], 且随着 PVDF 含量的增加, PVDF/PAN 纳米纤维膜的水接触角

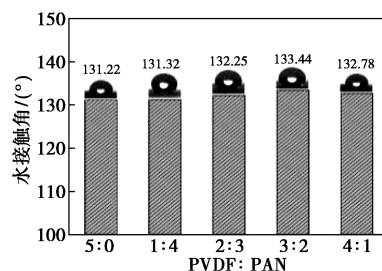


图 3 PVDF/PAN 配比对 PVDF/PAN 纳米纤维膜水接触角大小的影响

呈先增大后减小的趋势,当 PVDF: PAN=3:2 时,水接触角最大,证明此比例下 PVDF/PAN 纳米纤维膜的疏水性最佳。

进一步考察 PVDF/PAN-8、PVDF/PAN-10、PVDF/PAN-12、PVDF/PAN-14 和 PVDF/PAN-16 的润湿性能,结果见图 4。由图可见,PVDF/PAN-8、PVDF/PAN-10、PVDF/PAN-12、PVDF/PAN-14 和 PVDF/PAN-16 的疏水性都较好,水接触角均大于 120° ,且随着 PVDF/PAN 含量的增加,水接触角呈不断增大趋势,PVDF/PAN-16 的水接触角最大,证明其疏水性最好。

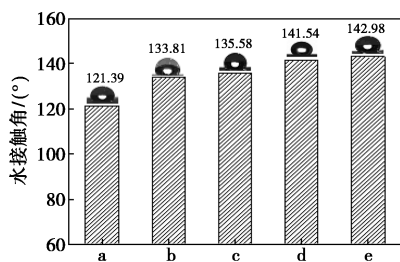


图4 PVDF/PAN-8(a)、PVDF/PAN-10(b)、PVDF/PAN-12(c)、PVDF/PAN-14(d)和PVDF/PAN-16(e)的润湿性能对比图

2.3 透气性结果分析

PVDF/PAN 配比对 PVDF/PAN 纳米纤维膜透气性的影响见图 5。由图可知,随着 PAN 纳米纤维膜浓度的增加,纤维膜透气度也随之增大,这是因为纤维的直径越来越粗,纤维膜孔径越来越大,纤维膜越来越松散,其中 PVDF: PAN=3:2 时透气速率最佳。

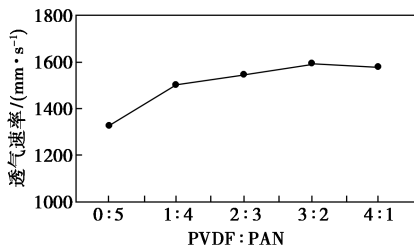


图5 PVDF/PAN 配比对 PVDF/PAN 纳米纤维膜透气性的影响

进一步考察 PVDF/PAN-8、PVDF/PAN-10、PVDF/PAN-12、PVDF/PAN-14 和 PVDF/PAN-16 的润湿性能,结果见图 6。由图可知,PVDF/PAN-8、PVDF/PAN-10、PVDF/PAN-12、PVDF/PAN-14 和 PVDF/PAN-16 的透气性相差不多,均在 1700mm/s 左右,透气速率都比较好,其中 PVDF/PAN-16 的透气效果最好。

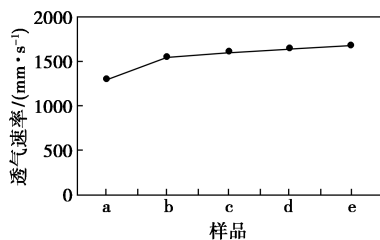


图6 PVDF/PAN-8(a)、PVDF/PAN-10(b)、PVDF/PAN-12(c)、PVDF/PAN-14(d)和PVDF/PAN-16(e)的透气性对比图

2.4 纯水通量和乳化油截留率分析

PVDF/PAN 配比对 PVDF/PAN 纳米纤维膜纯水通量和乳化油截留率的影响见图 7。由图可知,随着 PVDF/PAN 配比的增加,纯水通量有适当的增大,但乳化油截留率在 $90\% \sim 95\%$ 之间波动,呈先降低再增加的趋势。这是因为,截留率主要是截留化学需氧量(COD)的效率,当 PVDF 增加膜的亲水性有所改善,纤维膜的孔隙直径易于水通过,而油滴分子不易存留在膜表面,所以截留效果有所下降。通过纯水通量和乳化油截留率的横向比较可以得出最佳比例为 PVDF: PAN=3:2。

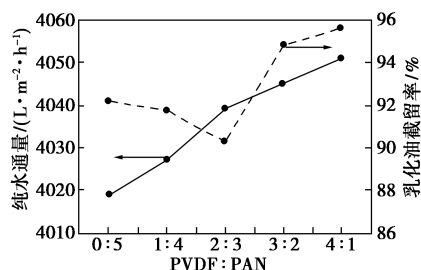


图7 PVDF/PAN 配比对 PVDF/PAN 纳米纤维膜纯水通量和乳化油截留率的影响

进一步考察 PVDF/PAN-8、PVDF/PAN-10、PVDF/PAN-12、PVDF/PAN-14 和 PVDF/PAN-16 的纯水通量和乳化油截留率变化情况,结果见图 8。由图可知,在最佳比例的基础上,随着 PVDF/PAN 质量分数增加,纯水通量随着 PVDF/PAN 质量分数的增加而减小,这是因为,接触角随着 PVDF/PAN 质量分数的增加而增大,亲水性也越差使纯水通率随着 PVDF/PAN 质量分数的增加而减小。而乳化油截留率稍有增加但增幅不大,在 92.5% 附近波动,这是因为乳化油截留率与纤维膜的亲水性相关,PVDF/PAN 质量分数的增加未使纤维膜的亲水性能有较大改变,所以乳化油截留率随着 PVDF/PAN 质量分数的增加并无较大改变。

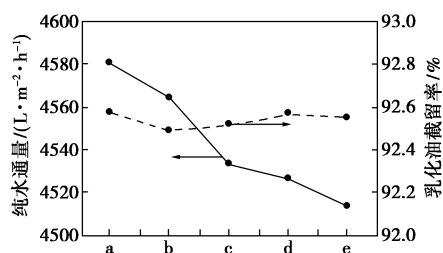


图 8 PVDF/PAN-8(a)、PVDF/PAN-10(b)、PVDF/PAN-12(c)、PVDF/PAN-14(d)和 PVDF/PAN-16(e)的纯水通量和乳化油截留率对比图

2.5 FT-IR 分析

DMF、PAN、NMP、PVDF 与 PVDF/PAN-16 的 FT-IR 谱图见图 9。由图可知, $2975 \sim 2845 \text{ cm}^{-1}$ 为甲基的特征振动峰, DMF、PAN 和 NMP 中均有甲基^[10], PVDF/PAN-16 在 $2975 \sim 2845 \text{ cm}^{-1}$ 之间也有峰值, 所以可判断出 PVDF/PAN 纳米纤维膜中也含有甲基。DMF、PAN 和 NMP 在 $1750 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ 之间均有羰基的特征振动峰, PVDF/PAN-16 在 $1750 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ 之间也有峰值, 所以证明 PVDF/PAN 纳米纤维膜中同样有羰基^[11]。因此, PVDF/PAN 纳米纤维膜的 FT-IR 谱图中所显示的特征峰与主要原料 PVDF、NMP、DMF 和 PAN 几乎一致, 说明由这些原料反应生成的 PVDF/PAN 纳米纤维膜材料中保留了原料的性质^[12]。

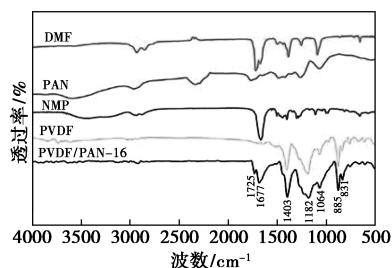


图 9 DMF、PAN、NMP、PVDF 与 PVDF/PAN-16 的 FT-IR 谱图

3 结论

PVDF/PAN 纳米纤维膜随着加入 PAN 比例的增加, 其直径有变小且均匀的趋势, 使得 PVDF/PAN 纳米纤维膜的疏松度增加, 透气性越来越大, 纯水通量也越来越大。PVDF: PAN = 3: 2 时, 纤维直径最小且粗细均匀, 平均在 $0.25 \mu\text{m}$ 左右, 形成的纳米纤维更加纤长, 空隙更小, 透气性好, 接触角最

大, 疏水性能也最好。在 PVDF: PAN = 3: 2 的基础上, 制备了 5 种不同浓度的 PVDF/PAN 纳米纤维膜。由于 PVDF 本身疏水性能较好, 加入具有亲水基的 PAN 后, PVDF/PAN 纳米纤维膜的水接触角随着 PVDF/PAN 质量分数的增加越来越大, 疏水性越来越好, 使纯水通量逐渐下降。PVDF/PAN 质量分数为 12% 时, PVDF/PAN 纳米纤维膜的纳米纤维更加纤长, 空隙更小, 空气过滤的效率更好, 但 PVDF/PAN 质量分数为 16% 时, PVDF/PAN 纳米纤维膜的水接触角最大。在两者乳化截留率接近的情况下, 选择纯水通量较低的 PVDF/PAN 质量分数为 16% 的 PVDF/PAN 纳米纤维膜为宜。

参考文献

- [1] 赵义侠. 实心针静电纺纳米纤维成型机理及双尺度纳米纤维复合过滤材料的研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2016.
- [2] 李青. 三维花状金属氧化物纳米材料的合成及其电化学性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
- [3] 欧平. 铁的氧化物和羟基氧化物纳米材料的合成、表征及性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [4] 冯慧. 纳米晶体材料中微结构演变与断裂韧性研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
- [5] 王永芝, 杨清彪, 李耀先. 纳米纤维的性质及应用进展[J]. 化工新型材料, 2004, 32(12): 9-12.
- [6] Shen J, Li Z, Wu Y, et al. Dendrimer-based preparation of mesoporous alumina nanofibers by electrospinning and their application in dye adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264: 48-55.
- [7] Lai C C, Lo C T. Preparation of nanostructural carbon nanofibers and their electrochemical performance for supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2015, 183: 85-93.
- [8] Ma C, Wang X, Ma Y, et al. Carbon nanofiber/graphene composite paper for flexible supercapacitors with high volumetric capacitance[J]. Materials Letters, 2015, 145: 197-200.
- [9] 李永建, 李从举. 空气过滤用静电纺纳米纤维材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40(3): 18-21.
- [10] 纪明辉, 魏平原, 孟庆飞. 纳米纤维的制备及性能[J]. 高科技纤维与应用, 2002, 27(3): 11-14, 33.
- [11] 李蕾. 静电纺丝壳聚糖纳米纤维膜的制备及对六价铬离子吸附的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- [12] 吴韶华. 静电纺取向纳米纤维纱线的制备机理及在生物医学中的应用[D]. 上海: 东华大学, 2016.

收稿日期: 2018-10-17