

# 表面微溶喷涂法制备不对称结构高强度锦纶油水分离材料及其性能研究

宋云飞<sup>1,2</sup> 马晓敏<sup>2</sup> 李 磊<sup>2,3\*</sup> 康卫民<sup>2,3</sup>

(1.天津工业大学材料科学与工程学院,天津 300387;

2.天津工业大学纺织科学与工程学院,天津 300387;

3.省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室,天津 300387)

**摘 要** 使用奥利弗宝对平纹结构的锦纶机织布进行改性,将改性机织布一侧浸泡在质量分数不同的甲酸溶液中,使用喷涂方式把聚四氟乙烯纳米颗粒喷涂在改性机织布表面,得到一侧表面疏水疏油、另一侧表面疏水亲油的油水分离材料。使用 X 射线光电子能谱仪、接触角测试仪、场发射扫描电子显微镜等对纯锦纶机织布和改性锦纶机织布中元素含量、吸液性能、形貌特征进行分析和表征,并测试了材料的油水分离性能和力学性能。研究表明:当甲酸质量分数为 20% 时,制备的油水分离材料具有较高的分离效率,拉伸强度为 138.97MPa,耐磨性更高、实用性更强,可将其应用于特殊环境的油水分离。

**关键词** 表面微溶,气流喷涂,不对称结构,锦纶机织布,油水分离

## Preparation of asymmetric high strength nylon oil-water separation material via surface dissolved spraying and its property

Song Yunfei<sup>1,2</sup> Ma Xiaomin<sup>2</sup> Li Lei<sup>2,3</sup> Kang Weimin<sup>2,3</sup>

(1.School of Material Science and Engineering,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387;

2.School of Textile Science and Engineering,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387;

3.State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387)

**Abstract** Put the OLEOPHOBOLTM modified hydrophobic-oleophobic tabby nylon weave as substrate material,and one side of the substrate was soaked in different mass fraction of formic acid solution,then using air gun spraying PTFE nano particles on the surface,making the one side hydrophobic-oleophobic,another side hydrophobic-oleophilic asymmetric structure of the oil-water separation materials.The content of each element,wettability and surface morphology properties of the original pure polyamide fiber fabric and resulting fabric were characterized by XPS,contact Angle meter and SEM methods.Meanwhile,its oil-water separation performance and mechanical properties were investigated.Results showed that when the concentration of formic acid solution was 20%,the oil-water separation material has higher separation efficiency,the mechanical strength can reach 138.97MPa.The higher wear resistance and stronger practicability can meet the demand in special circumstances under the condition of oil/water separation using.

**Key words** surface dissolving,air spraying,asymmetric structure,nylon woven fabric,oil-water separation

含油废水是一种常见的环境污染物,涉及食品餐饮、医疗、制造业、运输等领域<sup>[1]</sup>。从环境保护、残油回用、水回收等方面考虑,油水分离技术不但可以清洁环境,而且可以回收利用剩余资源,为此对油水

混合物进行油水分离势在必行<sup>[2]</sup>。

为解决含油废水对环境造成的污染,同时减少资源浪费,常采用的油水分离方法包括吸油法<sup>[3]</sup>、浮选法<sup>[4]</sup>、生物氧化法<sup>[5]</sup>、化学分散法<sup>[6]</sup>、燃烧法<sup>[7]</sup>和

基金项目:国家自然科学基金项目(51802216);国家自然科学基金项目(51673148)

作者简介:宋云飞(1989-),男,博士,从事功能膜材料制备研究工作。

联系人:李磊(1986-),男,博士,从事功能性纳米纤维的制备与应用研究工作。

膜分离法<sup>[8]</sup>等。其中,膜分离法可通过调节膜孔结构处理油水混合物中大小不同的油珠,从而使油水分离。近年来该技术已成为油水混合物分离的研究热点<sup>[9]</sup>。虽然膜分离法应用广泛,但在实际应用过程中仍存在膜污染严重、不易清洗、运行费用高及膜强度偏低<sup>[10]</sup>等问题,因此,开发高效的油水分离材料意义重大。

本研究使用奥利弗宝对平纹结构的锦纶机织布进行疏水疏油改性,然后把改性机织布一侧微溶在质量分数不同的甲酸溶液中,随后将聚四氟乙烯(PTFE)纳米颗粒喷涂在微溶的改性锦纶机织布表面,得到一侧疏水疏油,另一侧疏水亲油的具有不对称结构的油水分离材料。利用分析仪器对所制材料的形貌特征进行表征,并测试了其油水分离性能和力学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 配制溶液

称取 9g 十二烷基苯磺酸钠溶于 800mL 去离子水中,把锦纶机织布浸入该溶液,于 60℃ 油浴锅中加热 15min 后取出干燥 5h;将 5mL 冰乙酸和 5mL 去离子水混溶,超声振荡后备用;将 5g 奥利弗宝乳液与 95g 去离子水混溶,随后在混合液中滴加 0.1mL 的冰乙酸溶液,混合均匀后备用;将 20g 质量分数为 60% 的 PTFE 乳液与 80g 去离子水混溶,超声振荡 30min 后备用。

### 1.2 不对称结构油水分离材料的制备

将固定尺寸(10cm×10cm)的锦纶机织布在奥利弗宝溶液中浸泡 20min,取出、烘干后将改性锦纶机织布一侧在一定质量分数的甲酸溶液中浸泡 15min;把 PTFE 纳米颗粒喷涂在微溶的改性锦纶机织布表面,于 70℃ 干燥 5h,得到以改性锦纶机织布为基体的不对称结构油水分离材料。

### 1.3 测试与表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型,日本日立公司)观察用不同方法处理的锦纶机织布的表面形貌。采用万能强力机(YG026D 型,日本岛津公司)测试样品的力学性能,测试条件:长方形锦纶机织布(尺寸 5cm×15cm),拉伸速度 10mm/min,夹持距离 10cm,测试温度 20℃,相对湿度 40%±5%。采用接触角测试仪(JYSP-180 型,北京金盛鑫公司)表征油水分离材料的润湿性能。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS,K-alpha X 型,美国 Thermo Fisher 公司)分析锦纶机织布中元素含量。

## 1.4 油水分离效率计算

将体积比为 1:1 的油水混合物在重力驱动下进行分离,通过计算水分离前后的体积差得到分离效率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 用甲酸溶液微溶的改性锦纶机织布形貌分析

首先用奥利弗宝对锦纶机织布进行疏水疏油改性,然后用质量分数 0%、20%、40%、60% 的甲酸溶液单侧浸泡改性锦纶机织布,其 SEM 图见图 1,放大倍率分别为 100 倍、1000 倍和 5000 倍。由图可知,随着甲酸含量的增加,改性锦纶机织布纤维表面被刻蚀的程度随之增加。对比放大 100 倍的 SEM 图,可以看出用 20% 甲酸溶液单侧浸泡后改性锦纶机织布的表面结构[见图 1(b),图中 b1—b3 分别表示放大倍率为 100,1000,5000]与使用 0% 甲酸溶液即去离子水浸泡的改性锦纶机织布[见图 1(a)]表面结构几乎没有差异,而用 40%、60% 甲酸溶液浸泡的改性锦纶机织布[见图 1(c)和图 1(d)]其紧度变得更大,而且表面的毛羽腐蚀得更加严重。对比放大 1000 倍的 SEM 图,可以看出用 20% 甲酸溶液浸泡的改性锦纶机织布表面形貌与用去离子水浸泡的改性锦纶机织布的表面形貌相差不大,而随着甲酸溶液含量的增加,纤维与纤维之前的空隙越来越小,同时纤维表面溶解现象越明显。对比放大 5000 倍

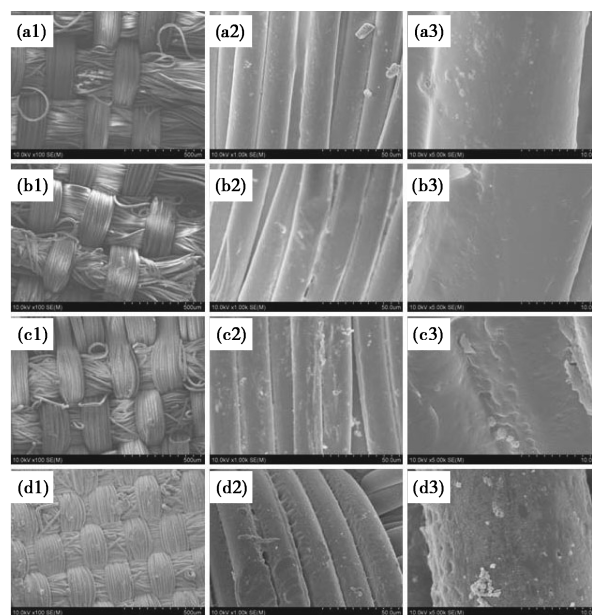


图1 用质量分数不同的甲酸溶液单侧浸泡后改性锦纶机织布的 SEM 图

[(a)0%;(b)20%;(c)40%;(d)60%;

a1—a3 放大倍率分别为 100、1000、5000,其余同]

的 SEM 图,可以发现用去离子水浸泡的改性锦纶机织布表面比较光滑,而用 20%甲酸溶液浸泡的改性锦纶机织布表面出现了细小的凹槽;用 40%和 60%甲酸溶液浸泡的改性锦纶机织布纤维腐蚀较为严重,结构破坏明显。这主要是由于甲酸浓度过高,导致改性锦纶机织布纤维被严重腐蚀且产生较大收缩。

以上分析表明,甲酸的最佳质量分数为 20%,用 20%甲酸溶液浸泡改性锦纶机织布利于在其表面喷涂并附着 PTFE 纳米颗粒。

## 2.2 锦纶机织布微观形貌分析

图 2 为纯锦纶机织布、用奥利弗宝浸泡的改性锦纶机织布、单面喷涂 PTFE 纳米颗粒的锦纶机织布的 SEM 图,放大倍数分别为 100 倍、1000 倍和 5000 倍。由图 2(b)(图中 b1—b3 分别表示放大倍率为 100,1000,5000)可以看出,用奥利弗宝浸泡的改性锦纶机织布纤维表面形貌与纯锦纶机织布纤维表面形貌[见图 2(a)]几乎没有区别。单面喷涂 PTFE 纳米颗粒后,改性锦纶机织布纤维表面存在密集且分布均匀的 PTFE 纳米颗粒[见图 2(c)],从而构建出优良的纳米级粗糙结构。综上所述,用 20%甲酸溶液微溶改性锦纶机织布后,其表面可以很好地附着 PTFE 纳米颗粒,构建出纳米级的粗糙结构,从而提高了锦纶机织布的润湿性能。

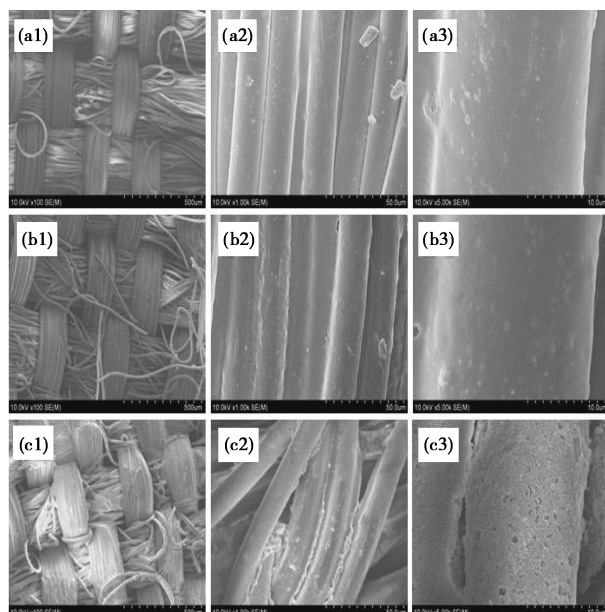


图 2 纯锦纶机织布(a)、用奥利弗宝浸泡的改性锦纶机织布(b)、单面喷涂 PTFE 纳米颗粒的锦纶机织布(c)的 SEM 图

(a1—a3 放大倍率分别为 100、1000、5000,其余同)

## 2.3 锦纶机织布力学性能分析

图 3 为纯锦纶机织布、用奥利弗宝浸泡的改性

锦纶机织布、单面喷涂 PTFE 纳米颗粒的锦纶机织布的应力-应变曲线。由图可知,纯锦纶机织布的拉伸强度为 193.26MPa,用奥利弗宝浸泡的改性锦纶机织布拉伸强度为 163.22MPa,单面喷涂 PTFE 纳米颗粒的锦纶机织布拉伸强度为 138.97MPa。与纯锦纶机织布和改性锦纶机织布相比,单面喷涂 PTFE 纳米颗粒后,锦纶机织布的拉伸强度有所降低,这可能是由于甲酸溶液浸泡后,锦纶机织布表面发生微溶,纤维受到一定损伤导致力学性能下降;用甲酸溶液微溶锦纶机织布及单面喷涂 PTFE 纳米颗粒,造成锦纶机织布两面受力不均匀,影响了其最终的力学性能。总体来看,制备的不对称结构的油水分离材料仍保持较高的拉伸强度,有利于长期使用。

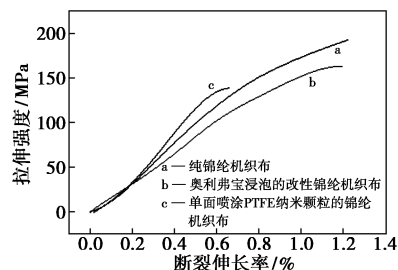


图 3 纯锦纶机织布、奥利弗宝浸泡的改性锦纶机织布以及单面喷涂 PTFE 纳米颗粒的锦纶机织布应力-应变曲线

## 2.4 XPS 分析

图 4 为纯锦纶机织布、用奥利弗宝浸泡的改性锦纶机织布以及单面喷涂 PTFE 纳米颗粒的锦纶机织布 XPS 谱图。从图可以看出:纯锦纶织物主要含有 C、N、O 3 种元素;用奥利弗宝浸泡的改性锦纶机织布中明显含有 F 元素,表明在机织布表面成功引入 C—F 键;单面喷涂 PTFE 纳米颗粒后,F 元素的衍射峰进一步加强,由此说明 PTFE 纳米颗粒成功喷涂在锦纶机织布表面。表 1 为使用 X 射线光电子能谱仪测定的锦纶机织布中元素含量。

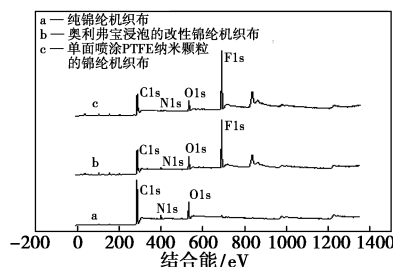


图 4 纯锦纶机织布、奥利弗宝浸泡的改性锦纶机织布以及单面喷涂 PTFE 纳米颗粒的锦纶机织布的 XPS 谱图

表 1 锦纶机织布中元素含量

| 样品                   | w(C)/% | w(O)/% | w(N)/% | w(F)/% |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|
| 纯锦纶机织布               | 76.50  | 14.52  | 4.21   | 0      |
| 奥利弗宝浸泡的改性锦纶机织布       | 54.60  | 11.36  | 2.38   | 26.08  |
| 单面喷涂 PTFE 纳米颗粒的锦纶机织布 | 50.53  | 9.30   | 1.32   | 33.68  |

## 2.5 锦纶机织布亲水亲油性分析

图 5 为纯锦纶机织布、用奥利弗宝浸泡的改性锦纶机织布以及单面喷涂 PTFE 纳米颗粒的锦纶机织布两侧的水接触角和油接触角。由图可以看出:纯锦纶机织布的水接触角为  $0^\circ$ , 为超亲水材料;用奥利弗宝浸泡后,改性锦纶机织布表面水接触角达到  $140^\circ$ , 表现为高度疏水。这主要是因为用奥利弗宝乳液改性后,锦纶机织布表面成功引入 C—F 键,降低了机织布的表面能,因此表现出良好的疏水性。而经过甲酸微溶再单面喷涂 PTFE 纳米颗粒后,锦纶机织布两侧疏水性能略有下降(无 PTFE 纳米颗粒一侧水接触角为  $138^\circ$ ,喷涂 PTFE 纳米颗粒一侧水接触角为  $132^\circ$ )。这主要是因为 PTFE 纳米颗粒属于低表面能的物质,在锦纶基体表面可以增加粗糙度,因此仍可以使基体表面表现为疏水性,但在甲酸溶液处理过程中,可能对纤维表面造成轻微损伤,从而导致锦纶机织布两侧水接触角产生差异。另一方面,纯锦纶机织布对油具有良好的浸润性;用奥利弗宝改性后,锦纶机织布油接触角达到  $117^\circ$ ,具有较好的疏油性。这是因为奥利弗宝使锦纶机织布的表面能急剧下降,导致其对表面张力较小的油也较难浸润。单面喷涂 PTFE 纳米颗粒后,喷涂 PTFE 纳米颗粒的一侧的油接触角为  $50^\circ$ ,表现出亲油性,这有利于油分子从机织布表面渗透;无 PTFE 纳米颗粒一侧的油接触角为  $114^\circ$ ,仍表现出疏油性。

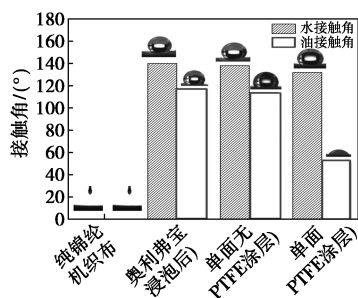


图 5 纯锦纶机织布、奥利弗宝浸泡的改性锦纶机织布以及单面喷涂 PTFE 纳米颗粒的锦纶机织布两侧的水接触角和油接触角

## 2.6 油水分离实验

使用润滑油进行油水分离实验。分离前油水混合物分层明显,随后将制备的油水分离材料折叠放入长颈漏斗中,在重力驱动以及毛细效应下进行油水分离。实验表明:油顺利透过锦纶机织布,而水则留在锦纶机织布上方,可见制备的油水分离材料可将油和水彻底分开;油水分离后水含量基本保持不变,而油含量稍微减少。这是由于油水分离过程中,存在毛细效应,因此有少量的油会粘附在锦纶机织布上。

由上述分析可知,奥利弗宝主要化学结构为  $-\text{CF}_2-$ ,其表面张力为  $18\text{mN/m}$ ,经过奥利弗宝改性之后,锦纶机织布表面张力变小,具有疏水疏油性。油相对于水具有较小的表面张力,为进一步提升锦纶机织布对油和水的分离性,使油分子更好地通过基体,在奥利弗宝浸泡后的锦纶机织布上单侧喷涂 PTFE 纳米颗粒,提高其单侧的表面张力,使机织布和油的表面张力更为接近,从而降低油的接触角,使油分子更好地通过基体,达到油水分离的效果。

## 3 结论

(1)用质量分数 20% 的甲酸溶液微溶锦纶机织布,锦纶机织布微溶后 PTFE 纳米颗粒密集且均匀地附着在纤维表面,从而构建出密集的纳米级粗糙结构。

(2)纯锦纶机织布的拉伸强度为  $193.26\text{MPa}$ ,用奥利弗宝浸泡的改性锦纶机织布拉伸强度为  $163.22\text{MPa}$ ,单面喷涂 PTFE 纳米颗粒的锦纶机织布拉伸强度为  $138.97\text{MPa}$ ,较高的力学性能有利于油水分离材料的长期使用。

(3)表面微溶喷涂法制备的不对称结构的高强度锦纶织物,其奥利弗宝侧水接触角为  $138^\circ$ ,油接触角为  $114^\circ$ ,喷涂 PTFE 纳米颗粒一侧水接触角为  $132^\circ$ ,油接触角为  $50^\circ$ ;PTFE 纳米颗粒的引入,降低了油的接触角,从而使油分子更好地通过基体,达到油水分离的效果。

## 参考文献

- [1] 杨振生,李亮,张磊,等.疏水性油水分离膜及其过程研究进展[J].化工进展,2014,33(11):3082-3089.
- [2] Wang C, Yao T, Wu J, et al. Facile approach in fabricating superhydrophobic and superoleophilic surface for water and oil mixture separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009,1(11):2613.

(下转第 75 页)