

http://pmse.scu.edu.cn

聚四氟乙烯/SiO₂复合纤维膜的制备及性能

张晨阳, 李新梅, 刘伟斌, 王晓辉, 刘 谦

(新疆大学 机械工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830017)

摘要: 通过静电纺丝技术制备了具备超疏水性能的PVA/PTFE/SiO₂油水分离纤维膜。用SiO₂颗粒对聚乙烯醇(PVA)/聚四氟乙烯(PTFE)纤维膜进行二级粗糙结构的构建,得到PVA/PTFE/SiO₂复合纤维膜,用X射线衍射、疏水角测试、扫描电子显微镜、能谱、热重-差热分析、红外光谱分析及X射线光电子能谱分析对复合纤维膜进行表征,并对其进行油水分离性及稳定性实验。结果表明,添加SiO₂颗粒提高了纤维膜的疏水性能,当SiO₂颗粒的质量分数为0.5%时,纤维膜的疏水角平均值达到最大158.9°;该复合膜对不同油水混合物的分离效率均在99.2%以上,循环分离20次后的效率仍保持在98.6%以上。在油水分离方面表现出巨大的应用潜力,同时也表现出优异的稳定性能。

关键词: 静电纺丝; 聚四氟乙烯; 二氧化硅; 超疏水; 油水分离; 膜

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)12-000

超疏水表面具有自清洁、油水分离等性能,其纤维膜表面的水接触角大于150°,滚动接触角小于10°。超疏水纤维膜因其独特的表面特性得到广泛的应用^[1]。含氟聚合物本身具有疏水性,且聚四氟乙烯(PTFE)纳米纤维膜的低表面能和表面微纳粗糙结构使得纤维膜具有优异的疏水性、化学性和热稳定性等^[2],故由其制备得到的纤维膜具有疏水性强、抗污染能力强和油水分离效率高等特点。因此聚四氟乙烯纤维膜被广泛应用于油水分离^[3]、金属防腐^[4]、污水处理^[5]、超疏水^[6,7]、生物医疗^[8]等领域。而在一些恶劣、复杂环境下进行油水分离时,为达到进一步提高其油水分离效率的目的,通常要添加纳米颗粒来增加PTFE纤维膜表面粗糙度。目前用到的纳米颗粒主要有ZnO, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂等金属氧化物颗粒。其中SiO₂具有良好的疏水性、光催化、光电等优异的特性,使其在各领域均具有良好的应用前景。

由于PTFE本身所具有的优异性能使其能够在恶劣、复杂环境下使用,近年来,研究者们通过添加不同氧化物颗粒来进一步提高基体材料的性能。Xu等^[9]采用复合法制备了TiO₂/SiO₂复合纳米粒子和

OTMS超疏水涂层,将其喷涂到金属网和海绵等基体上后,疏水角均大于155°,对不同油水混合物的分离效率在95%左右。李敏佳^[10]采用静电纺丝制备了PVA/PTFE/ZnO复合纤维膜和PVA/PTFE/Al₂O₃复合纤维膜,对不同油水混合物的分离效率分别在98.5%和98.8%以上。目前对于静电纺丝的混合纺丝液研究进展中,关于SiO₂颗粒的添加量对PVA/PTFE纤维膜性能影响的研究尚不够深入。

本文以聚乙烯醇(PVA)为黏结剂、PTFE为疏水性原料,嵌入不同质量的SiO₂颗粒构造二级粗糙结构,采用静电纺丝法制备PVA/PTFE/SiO₂复合纤维膜,再通过烧结成功获得PTFE/SiO₂复合纤维膜。探讨了复合纤维膜的结构组成,并研究了其油水分离性能和稳定性能。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

PTFE: 60%浓缩悬浮液,上海影佳事业发展有限公司; PVA: 型号为1788, 平均分子量(7.26~8.14)×10⁴, 聚合度为1750±50, 东莞市樟木头豪圣塑料原料经营部; 二氧化硅(SiO₂): 国药集团化学试剂

有限公司);正己烷(分析纯)、油红 O:合肥巴斯夫生物科技有限公司;次甲基蓝:天津市天新精细化工开发中心。

1.2 PTFE/PVA/SiO₂溶液的制备

首先将 PVA 粉末置于 80 °C 电热恒温干燥箱中干燥 4 h,充分去除其残余的水分。将 10 g 干燥后的 PVA 粉末在室温以 0.5 g/min 的速度加入 90 g 去离子水中并搅拌 30 min,保证 PVA 粉末分散膨润充分;然后以 2 °C/min 的速度逐渐加热升温至 80 °C,并保温搅拌维持 60 min,使 PVA 完全溶解;将其冷却、脱泡,即得到质量分数为 10% 的透明 PVA 水溶液。称取 60 g PTFE 悬浮液加入上述 PVA 溶液中,将烧杯密封置于温度为 20 °C、转速为 600 r/min 的磁力搅拌器上混合搅拌 4 h,得到 PVA/PTFE 质量比为 1:6 的乳白色纺丝液。分别称取占 PVA/PTFE 溶液总质量 0.5%, 1%, 1.5% 和 2% 的 SiO₂ 颗粒,加入上述 PVA/PTFE 溶液中搅拌 4 h 后静置脱泡。研究不同质量 SiO₂ 颗粒对 PTFE/SiO₂ 复合纤维膜疏水性及油水分离等性能的影响。

1.3 PTFE/PVA/SiO₂复合纤维膜的制备

Fig.1 是纳米复合纤维膜制备过程的示意图。将配制好的纺丝液置于针头尺寸为 18G 的注射针管中,将其装入推注泵,用铝箔纸作为收集纤维的支撑物。设置纺丝距离为 15 cm、推注速度为 0.6 mL/h、滚筒转速为 600 r/min、纺丝电压为 (-2, +17) kV,室温下进行纺丝 6 h 得到白色的、表面有微颗粒感的 PVA/PTFE/SiO₂ 复合纤维膜。将其放入 60 °C 的干燥箱中干燥 4 h;随后将其进行烧结,设置升温速率为 5 °C/min,待其升温至 330 °C,保温 30 min 然后取

出,便得到黑褐色的 PTFE/SiO₂ 复合纤维膜,待其冷却后置于封口袋中备用。

1.4 测试与表征

1.4.1 X 射线衍射分析:利用德国 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)确定 PVA/PTFE/SiO₂ 复合纤维膜中存在的物相及晶体结构。测试的角度范围为 10°~80°,慢速扫描。

1.4.2 疏水性能测试:室温下,使用 JJ2000B2 型疏水角仪器测量纤维膜的接触角。取 3 cm×1 cm 样品固定在样品台上,将 5 μL 水滴垂直滴在膜表面,使水滴在纤维膜上保持 10 s,在纤维膜表面取 10 个点进行测量并处理数据,从而获得该纤维膜的水接触角平均值及折线图。

1.4.3 扫描电镜分析:通过日本 JSM-7610FPlus 型扫描电子显微镜(SEM)对纤维膜表面微观形貌进行表征。将纤维膜用导电胶固定,使用吹气球吹去附着在纤维膜表面的灰尘和杂质,喷金处理后观察形貌,选取 100 根纤维进行直径测量,并对测得的数据进行正态分析。

1.4.4 能谱分析:采用日本 JSM-7610FPlus 型热场发射扫描电子显微镜扩展部件进行能谱分析(EDS)。随机选取纤维膜的一处进行能谱扫描,分析扫描的数据得到各元素在纤维膜中的情况。

1.4.5 热重-差热(TG-DTG-DTA)分析:采用日本日立 STA7300 型热重分析仪对 PVA/PTFE/SiO₂ 复合纤维膜在空气氛围下进行热重分析。根据 TG 和 DTG 的测试结果确定测试中膜的质量随温度的变化关系,根据 DTA 的测试结果确定检测过程中产生的温度差与温度的关系。

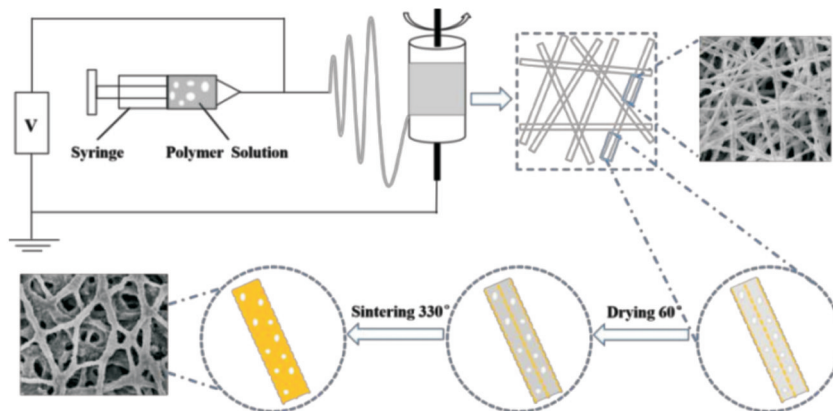


Fig.1 Schematic diagram of the preparation process of the PTFE/PVA/SiO₂ composite fiber membrane

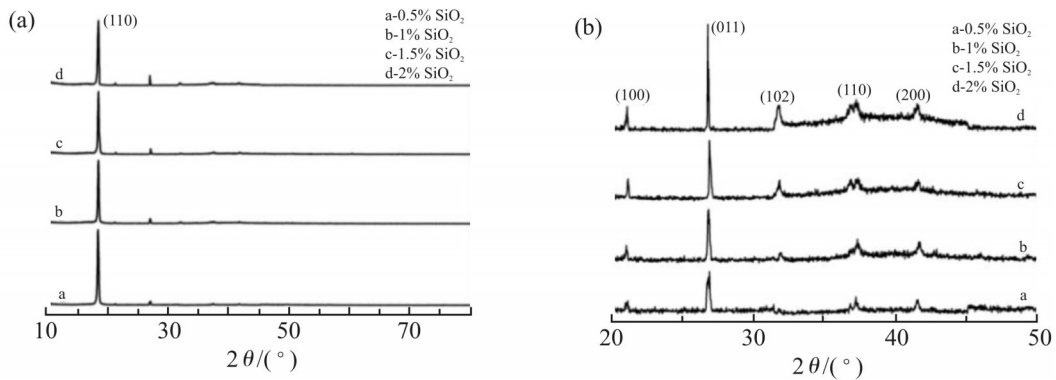


Fig.2 XRD patterns of PVA/PTFE/SiO₂ fiber films with different mass fractions of SiO₂
(a): general atlas; (b): sub-atlas

1.4.6 红外分析:将PVA/PTFE/SiO₂复合纤维膜裁剪成合适的大小,利用美国Perkin Elmer Frontier型红外光谱仪(FT-IR)进行表征,确定F, C, Si和O元素在烧结前后的变化。

1.4.7 X射线光电子能谱分析:利用美国Escalab 250 Xi型X射线光电子能谱仪(XPS)对PVA/PTFE/SiO₂复合纤维膜进行分析。根据Avantage和Origin软件进行拟合并作图,分析样品中F, C, Si和O各元素的种类及在不同结合能处的化学键类型。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

Fig.2为含有不同质量SiO₂颗粒的PVA/PTFE/SiO₂复合纤维膜的XRD图。如图2(a)所示,PVA/PTFE/SiO₂复合纤维膜经过马弗炉煅烧后,在 $2\theta = 18.27^\circ$ 处出现特征衍射峰,对应PTFE的(110)晶面。因SiO₂颗粒添加量相对较少,为更好地分析SiO₂,故从 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ 重新做图,如图2(b)所示,在 20.93° , 26.69° , 31.88° , 36.71° 和 42.47° 处出现特征衍射峰,对照标准PDF卡片,分别对应SiO₂的(100), (011), (102), (110)及(200)晶面,与SiO₂标准图谱中衍射峰的位置基本一致^[11]。可见,SiO₂颗粒成功负载于PTFE纤维膜上。

此外,从图中清晰地看到,SiO₂含量越多,特征衍射峰越明显、尖锐。这是因为SiO₂可以有效地提高高分子材料的结晶度、增加聚合物链数量,有利于提高其力学性能和热稳定性^[12]。

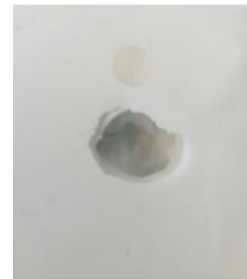


Fig.3 Morphology of the unsintered PTFE/PVA/SiO₂ fiber film by dropping deionized water

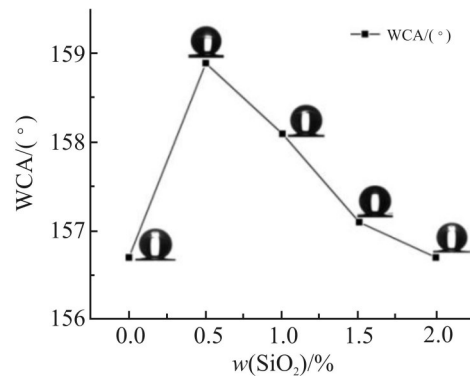


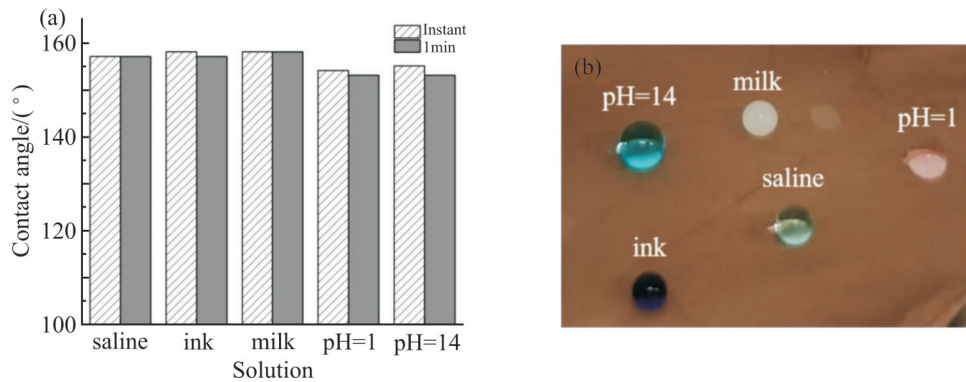
Fig.4 Hydrophobic angle diagram and broken line diagram of SiO₂ fiber films with different mass fractions of SiO₂

2.2 疏水性能分析

未经烧结的PVA/PTFE/SiO₂纤维膜能完全被去离子水浸润(如图3),露出底部锡纸,呈现超亲水性,这是因为PVA表面存在大量的羟基^[13]。结合Tab.1与Fig.4可知,添加了不同质量SiO₂颗粒的纤维膜的疏水角平均值均大于 150° ,符合超疏水的要求。随着SiO₂添加量的增加,纤维膜的疏水角平均值先增加后降低,疏水性也随之先提高后降低。

Tab.1 Hydrophobic angle and average value of sintered PTFE/SiO₂ fiber film prepared with different mass fractions of SiO₂

Mass ratio Angle/(°)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Average value
0	156	160	156	157	156	155	156	160	156	155	156.7
0.5%	157	162	163	158	159	157	156	162	158	157	158.9
1%	158	156	157	158	157	160	158	159	158	160	158.1
1.5%	156	157	155	158	158	157	160	156	157	157	157.1
2%	158	157	156	158	157	158	155	157	155	156	156.7

**Fig.5 Hydrophobic angle diagram and bar diagram of aqueous solutions with different properties on the PTFE/SiO₂ composite fiber membrane**

(a): bar graph; (b): macrograph

添加了不同质量分数 SiO₂ 颗粒的纤维膜疏水角均比未添加 SiO₂ 颗粒的疏水角 (156.7°) 大, 说明添加 SiO₂ 颗粒有利于提高纤维膜的疏水性能。在 SiO₂ 颗粒质量分数为 0.5% 时, 疏水角最大值达到 163°, 平均值最大达到 158.9°, 此时水滴在纤维膜表面呈现直立状态。这种超亲水到超疏水的转变是因为未经烧结的 PTFE 纤维膜中含有大量亲水性的黏结剂 PVA, 经 330 °C 烧结后, 纤维膜中的 PVA 被分解, 具有疏水性能的 PTFE 颗粒和 SiO₂ 颗粒暴露在纤维膜表面, 共同构建了二级粗糙结构, 增加了表面粗糙度; 且烧结后纤维膜中的 PTFE 颗粒在纤维交叉处熔融, 进一步增加了表面粗糙度、提高了疏水性。由此可见, 适量添加 SiO₂ 颗粒可以提高纤维膜的疏水性能。

由 Fig.5 可知, 盐水、墨水等溶液在 PTFE/SiO₂ 复合超疏水膜上均有较高的静态疏水角, 接触 1 min 后, 疏水角仍大于 150°。这些不同的水溶液在纤维膜上可以长时间稳定存在, 证明纤维膜具有稳定的疏水性。

2.3 SEM 分析

Fig.6 为含有不同质量 SiO₂ 的 PVA/PTFE/SiO₂ 纤维膜 SEM 图。添加了 SiO₂ 颗粒的纤维膜无论烧结前后, 纤维表面均有较多且明显的微米凸起结构, 这些微米级的凸起颗粒与凹面形成空气垫, 能有效减小水滴与膜表面的接触面积, 增加疏水角, 提高疏水性。这一情况与疏水角测试结果一致。SiO₂ 质量分数为 0.5% 纤维膜的纤维比未添加 SiO₂ 颗粒的纤维分布更紧凑, 烧结后的纤维膜也更有层次。说明添加 SiO₂ 颗粒改善了纤维膜的表面形貌。

当 SiO₂ 颗粒质量分数为 1%~2% 时, 疏水性降低。这是因为过量的 SiO₂ 颗粒导致团聚情况严重, 实际纺丝过程中, 出丝不均匀, 针头处较容易堵塞; 在扫描电镜图中, 虽然纤维膜表面结构起伏较大, 整体呈现凹凸不平的状态, 但烧结后纤维膜的纤维因直径分布不均匀, 黏结情况较严重, 孔隙分布不均匀。当 SiO₂ 颗粒质量分数为 0.5% 时, 实际纺丝过程稳定, 未出现针头堵塞情况, 且纤维膜表面孔隙分布均匀。

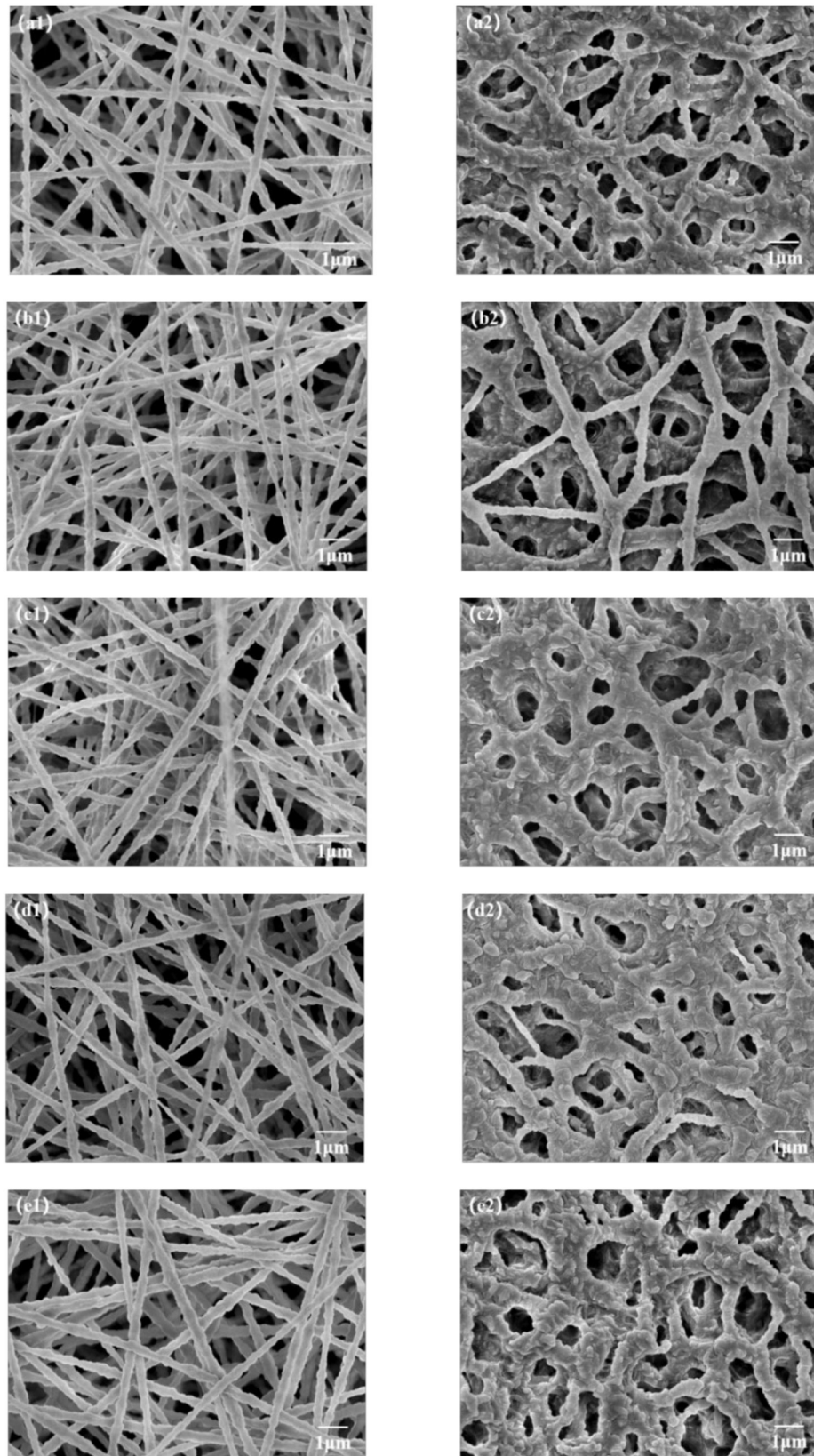


Fig.6 SEM images of PVA/PTFE/SiO₂ fiber films with different mass fractions of SiO₂ before and after sintering (a): 0%; (b): 0.5%; (c): 1%; (d): 1.5%; (e): 2%; 1: before sintering; 2: after sintering

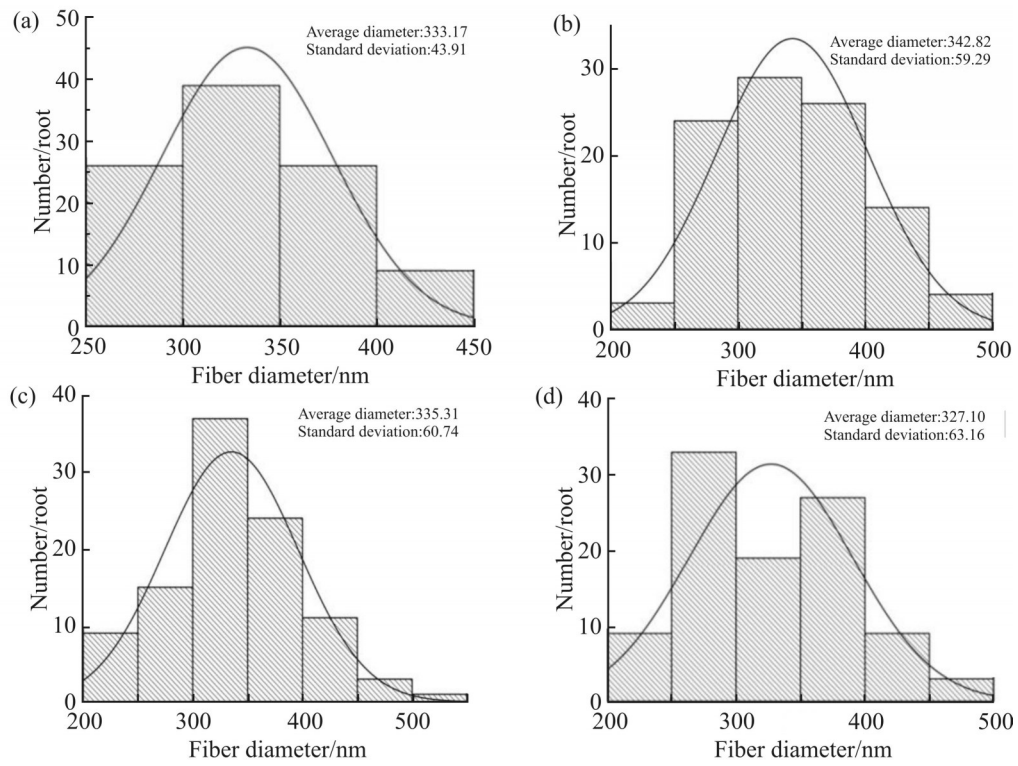


Fig.7 Diameter distribution diagram of PVA/PTFE/SiO₂ fiber films with different mass fractions of SiO₂ before sintering

(a): 0.5%; (b): 1% ;(c): 1.5%; (d): 2%

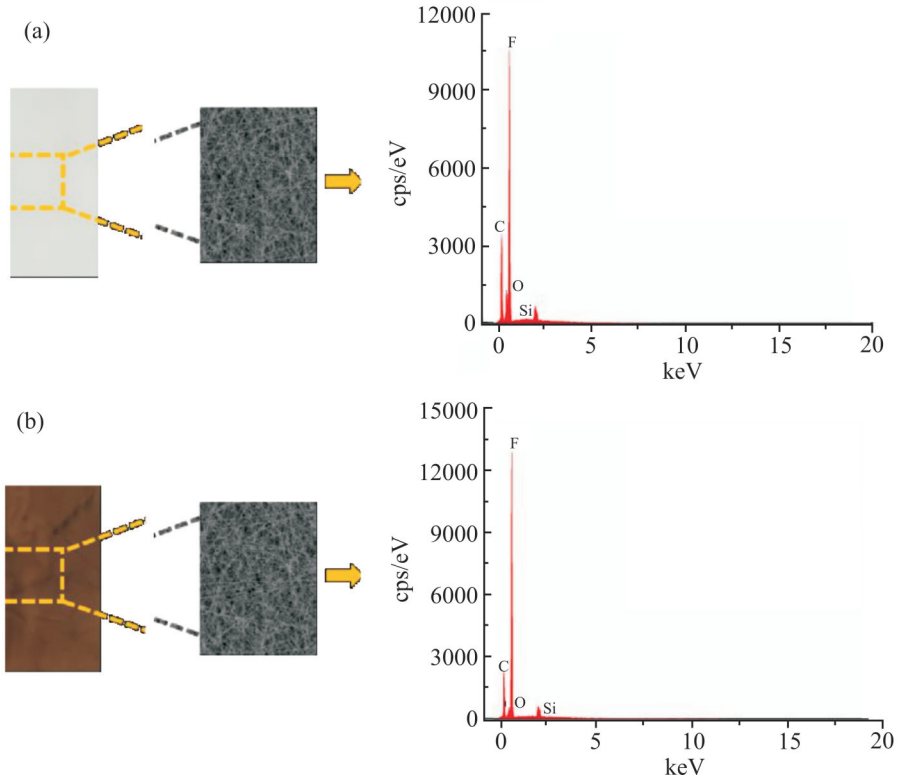


Fig.8 EDS of the composite fiber film (a)before and (b)after sintering

Tab.2 Elemental changes of fiber films before and after sintering

Element	State	Mass fraction/%	Atomic fraction/%
F	Before sintering	59.28	49.21
	After sintering	69.22	59.35
C	Before sintering	32.65	42.86
	After sintering	27.81	37.71
O	Before sintering	8.02	7.9
	After sintering	2.78	2.83
Si	Before sintering	0.05	0.03
	After sintering	0.20	0.11

Fig.7 为添加不同质量 SiO_2 的 PVA/PTFE/ SiO_2 纤维膜烧结前的直径分布图。通过测量 4 种膜中 100 根纤维的直径数据可得,当 SiO_2 颗粒质量分数为 1%~2% 时,标准偏差均大于 50,说明纤维直径分布不均匀,与实际纺丝过程不稳定一致;当 SiO_2 颗粒质量分数为 0.5% 时,纤维直径的平均值为 333.17 nm,直径数据的标准偏差最小,为 43.91,说明纤维直径分布最均匀,离平均值偏差最小。

通过对添加不同质量分数 SiO_2 (0%, 0.5%, 1%, 1.5% 和 2%) 的 PVA/PTFE/ SiO_2 纤维膜进行疏水角及显微形貌分析后,选择 SiO_2 颗粒质量分数为 0.5% 的纤维膜进行下列分析与测试。

2.4 EDS 分析

为了分析复合纤维膜的元素组成,对烧结前后的纤维膜进行 EDS 能谱分析。Fig.8(a) 和 Fig.8 (b) 分别为复合纤维膜烧结前后的 EDS 图,Tab.2 为纤维膜烧结前后元素的变化情况。由图表可得,烧结前后,纤维膜中均只含有 C, O, F, Si 元素,与 XRD 分析结果一致,说明纤维膜是由 PTFE 负载 SiO_2 组成,而烧结后纤维膜中 C, O 元素含量均减少,这是由于纤维膜经过煅烧后,纤维膜中的 PVA 侧链被热分解为水和醋酸所致。

2.5 TG-DTG-DTA 分析

从 Fig.9 中 TG 和 DTG 曲线可以看出,TG 曲线的拐点与 DTG 曲线的峰顶点相对应,为失重速率最大点,该点出现在 316 °C 与 585 °C 处,分别对应 PVA 的热分解开始与 PTFE 的完全分解。从 DTA 曲线可以看出,整个过程先吸热后放热。待到 800 °C 后,样品只有 3% 的原始质量保留了下来。整个过程有 3 个失重阶段,第 1 个失重阶段在室温至 250 °C 间,失

重约 5%,该失重阶段对应样品中所含残留溶剂和水分的蒸发;第 2 个失重阶段在 250 °C 到 400 °C 期间,失重约 15%,并在 316 °C 存在吸热及放热阶段,此阶段代表 PVA 侧链的分解,到 400 °C 时出现 1 个尖锐的吸热峰,说明 PVA 基本被去除;第 3 个失重阶段在 400~610 °C 之间,对应复合纤维薄膜中 PTFE 的分解阶段,失重约 77%,PTFE 的完全分解发生在 585 °C 左右。

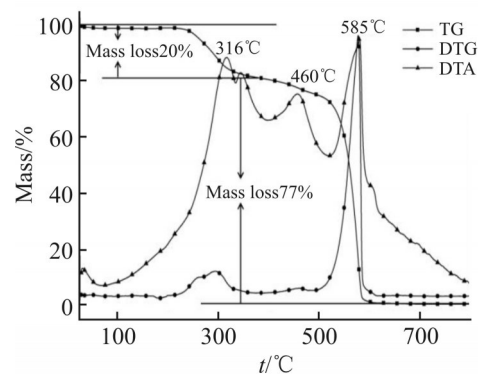


Fig.9 Thermogravimetric analysis diagram of the composite fiber membrane

由此可知,PVA 的热分解开始于 316 °C,PTFE 的热分解开始于 460 °C,整个热分解在 610 °C 已经基本完成。为最大限度地去除 PVA,又要保持膜的柔韧性,结合实际纤维膜烧结结果,最终选择烧结温度为 330 °C。

2.6 FT-IR 分析

Fig.10 是 PVA/PTFE/ SiO_2 纤维膜烧结前后的红外光谱曲线。分析可知,779 cm^{-1} 处为 Si—O 键的对称伸缩振动吸收峰,该峰为 SiO_2 独有的特征峰,可知 PTFE 纤维膜中存在 SiO_2 [14]。在 638 cm^{-1} , 1157 cm^{-1} 和 1215 cm^{-1} 处的峰分别对应 PTFE 纤维的 C—F 的弯曲

振动、 $-\text{CF}_2$ 特征基团的对称伸缩振动和不对称伸缩振动。煅烧前后,PTFE的特征峰强度没有明显变化,说明其具有良好的热稳定性。 845 cm^{-1} 与 1435 cm^{-1} 是 $-\text{CH}$ 基团不对称弯曲振动峰,为PVA的特征峰, 2941 cm^{-1} 是 $-\text{CH}$ 基团不对称伸缩振动峰, 3351 cm^{-1} 峰属于羟基 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动峰,烧结后的纤维膜红外光谱中这4个峰均消失,证明经过烧结,已经基本去除了PVA。

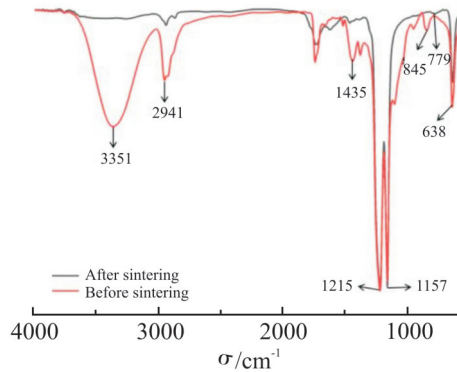


Fig.10 FT-IR spectra of the PVA/PTFE/SiO₂ fiber film before and after calcination

2.7 XPS 分析

为了研究膜表面的化学组成及F, Si, C和O元素的结合状态,将煅烧后的样品进行XPS分析。

Fig.11(a)为PTFE/SiO₂纤维膜光电子能谱总图,在结合能为 685.7 eV 和 284.8 eV 处有峰出现,分别对应PTFE中F1s和C1s的特征峰^[15],即 $\text{F}-\text{C}-\text{F}$ 键;在结合能 103.5 eV 的峰为SiO₂中Si2p的特征峰,因SiO₂颗粒添加量少,所以峰值并不明显;在结合能 531 eV 时有峰出现,对应SiO₂中O1s的特征峰。检测到的F, C, Si, O元素与EDS能谱测试结果相一致,这证明纤维膜中含有PTFE与SiO₂。Fig.11(b)为F1s精细谱图, 685.7 eV 结合能处代表 $\text{C}-\text{F}$ 键。Fig.11(c)为C1s精细谱图,可以看出C1s被分为3个峰, 284.8 eV , 292.03 eV 和 292.49 eV 处结合能分别代表 $\text{C}-\text{C}$, CF_2 和 CF_3 键。Fig.11(d)为Si 2p精细谱图,可以看出Si 2p被分为2组双峰,分别为 $\text{Si}-\text{C}$ 和 $\text{Si}-\text{O}$,其中, 102.35 eV 和 102.88 eV 处结合能分别代表 $\text{Si}-\text{O}$ 的Si 2p_{3/2}和Si 2p_{1/2}, 103.19 eV 和 103.92 eV 处结合能分别代表 $\text{Si}-\text{C}$ 的Si 2p_{3/2}和Si 2p_{1/2}。Fig.11(e)为O1s精细谱图,可以看出O1s被分为3个峰,此结合能处的峰强度低, 531.51 eV , 533.05 eV 和 534.74 eV 处结合能分别代表 $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键。所有分析均说明,经烧结后,PVA基本被分解,与上述检测结果相符。检测到的F, Si, C, O元素与EDS能谱测试结果相一致,证明纤维膜中含

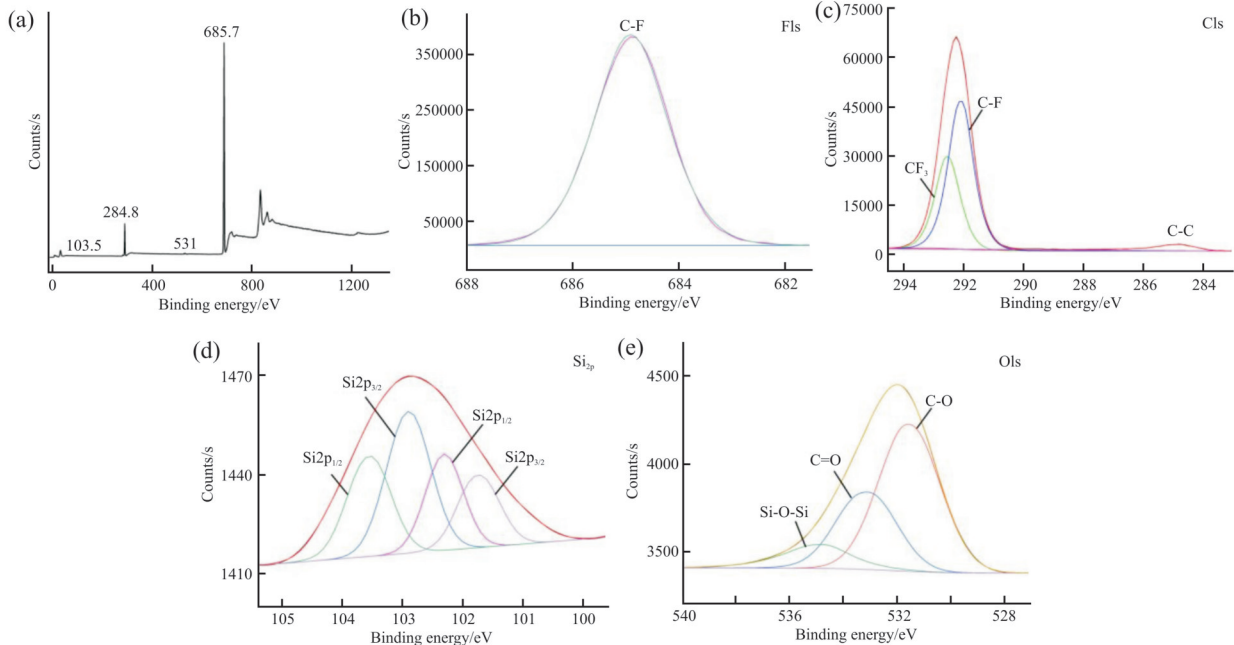


Fig.11 XPS of the PTFE/SiO₂ fiber film

(a): general atlas; (b): F1s; (c): C1s; (d): Si2p; (e): O1s

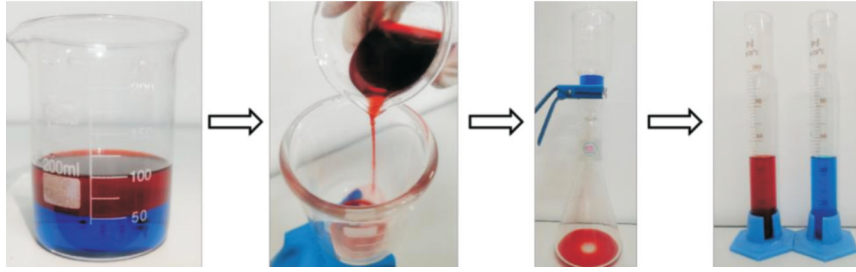


Fig.12 Oil-water separation process

有 SiO_2 颗粒。

2.8 油水分离效率实验

Fig.12 展示了油水混合物的分离过程。分别用油红 O 和次甲基蓝对油相和水相进行染色,目的是使实验过程及结果能更明显被观察到。纤维膜的有效分离面积取 15.2 cm^2 , 记为 A 。首先量取 100 mL 油水混合物中油相(正己烷)的体积, 记为 V_0 , 然后将油水混合物从装置上部倾斜着缓慢倒入, 最初油迅速透过膜流入下方容器内, 随着实验的进行, 油的透过速度减缓。分析原因是透过膜的油逐渐增多, 在膜的孔隙中部分滞留, 降低后续透过量。最后, 红色的油相完全透过分离膜, 而蓝色的水相被拦截, 整个过程利用膜的疏水性实现油水分离。待分离完成后, 记录分离时间(t); 量取下部容器中油相的体积, 记为 V_1 , 带入式(1)和式(2)即可得到纤维膜的分离效率和油通量

$$\eta = \frac{V_1}{V_0} \quad (1)$$

$$F = \frac{V_0}{A \times t} \quad (2)$$

式中: η ——油水分离效率, %; V_0 和 V_1 ——分别为油水分离前后油相的体积, mL; F ——油通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; A ——膜有效面积, cm^2 ; t ——油水分离的时间, min。

Fig.13 为 PTFE/ SiO_2 复合纤维膜对不同油水混合物的分离效率。可以看出, 该纤维膜对正己烷/水、正己烷/HCl 和正己烷/NaOH 的分离效率分别为 99.5%, 99.2% 和 99.3%, 对正己烷/水、正己烷/HCl 和正己烷/NaOH 的油通量分别为 $1387 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, $1365 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $1344 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。实验结果表明, 该纤维膜对 3 种油水混合物的分离效率均在 99.2% 以上, 且相差不超过 0.3%, 这是由于 PTFE 与 SiO_2 耐酸耐碱性好。

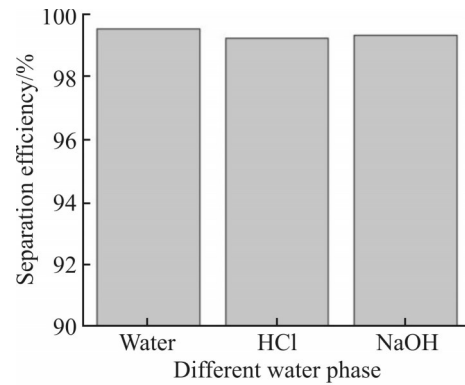


Fig.13 Separation efficiency of the composite fiber membrane for different oil-water mixtures

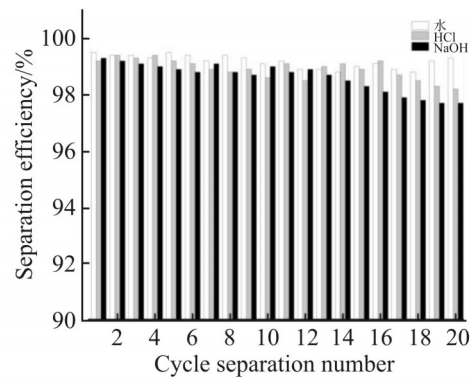


Fig.14 Cyclic separation efficiency of the composite fiber membrane for different oil-water mixtures

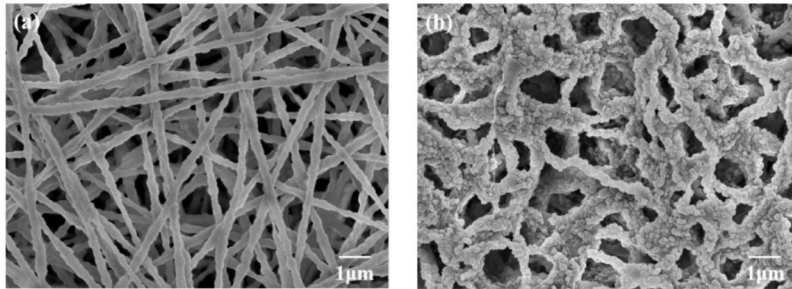
在纤维膜实际使用过程中, 为最大限度地减少使用和操作成本, 其长期循环使用性能十分重要, 而且该性能也可以评价纤维膜油水分离性能的好坏。因此重复上述实验 20 次, 得到了 PTFE/ SiO_2 纤维膜的循环分离效率, 实验数据如 Fig.14 所示。经过 20 次的油水循环分离实验后, 未添加 SiO_2 的纤维膜对正己烷/水、正己烷/HCl 和正己烷/NaOH 的平均分离效率为 98.78%, 98.41% 和 98.24%; 0.5% SiO_2 复合纤维膜对正己烷/水、正己烷/HCl 和正己烷/NaOH 的平均分离效率分别为 99.18%, 98.92% 和 98.62%, 均可达 98.6% 以上, 对正己烷/水、正己烷/HCl 和正己

Tab.3 Statistical table of contact angle after immersion of the composite fiber membrane for 12 h

pH angle(°)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Average value
0	157	162	163	158	159	157	156	162	158	157	158.9
2	153	152	150	153	152	150	152	153	151	150	151.6
4	154	151	151	152	152	153	153	151	151	154	152.2
6	152	153	150	150	151	150	152	151	152	151	151.2
8	152	150	153	152	151	150	152	153	151	150	151.4
10	151	152	155	154	152	153	154	152	151	152	152.6
12	152	151	153	152	153	152	154	152	150	151	152
14	151	150	152	152	151	150	152	153	152	151	151.4

Tab.4 Hydrophobic angle of the composite fiber membrane before and after ultrasonic oscillation

Handling Angle/(°)	1	2	3	4	5	Average value
Before oscillation	162	159	157	156.5	160	158.9
After oscillation	158	161	157	159	157	158.4

**Fig.16 Surface morphology of the composite fiber film (a) before and (b) after ultrasonic oscillation**

烷/NaOH的平均油通量分别为1369 L/(m²·h), 1352 L/(m²·h)和1313 L/(m²·h), 平均分离效率比未添加SiO₂的纤维膜分离效率提高了至少0.38%。此外, 经过多次分离实验, 其分离效率相比于初次降低, 这是因为每次分实验结束时, 部分油相黏附在复合纤维膜表面, 影响后续实验, 导致效率下降, 但变化程度不大。这说明含有质量分数0.5% SiO₂的PTFE/SiO₂复合纤维膜能稳定地长时间使用, 实际应用价值高。

2.9 稳定性分析

在实际使用过程中, 常会出现不同酸碱性的油水混合物, 所以纤维膜在不同酸碱性溶液中的稳定使用至关重要。分别用NaOH、HCl和去离子水配置

出pH值为2~14的酸碱性溶液, 对所制备的复合超疏水纤维膜进行耐酸碱性测试。

将PTFE/SiO₂复合纤维膜剪成5 cm×5 cm, 在pH值为2~14的酸碱性水溶液中浸泡12 h后取出, 使用去离子水对浸泡后的纤维膜进行清洗来去除残留在膜表面的酸碱性液体, 然后将其放入60 °C的干燥箱中干燥2 h, 最后进行疏水角测试。在每个样品的不同位置测试5次并计算其平均值。

Tab.3为纤维膜浸泡12 h后接触角数据统计表, Fig.15为纤维膜浸泡12 h后疏水角图及折线图。由图表结合可知, 纤维膜经过不同pH值水溶液的浸泡后, 疏水角均有所下降, 疏水性能有所降低, 但疏水角数据仍大于150°, 符合超疏水纤维膜的要求。

且疏水角整体变化不明显,表现出很强的耐腐蚀性,表明添加 SiO₂ 颗粒后的纤维膜具有较强的化学稳定性能。

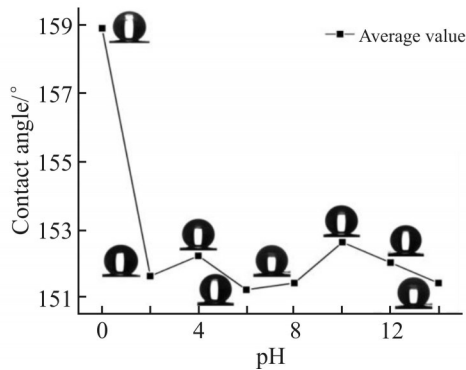


Fig.15 Hydrophobic angle and broken line diagram of the composite fiber membrane soaked in solutions with different pH values for 12 h

将纤维膜放入频率为 40 kHz 的超声波清洗机中冲击振荡 4 h, 然后进行疏水角测试及表面形貌分析, 用以表征纤维膜的稳定性能。Tab.4 为超声波振荡前后纤维膜的疏水角检测数据, Fig.16 为超声波振荡后 PTFE/SiO₂ 复合纤维膜烧结前后的表面形貌图。由图表结合可知, 超声波振荡前后纤维膜的疏水角并没有很大改变, 仅下降 0.5°, 未添加 SiO₂ 颗粒的纤维膜经过超声波振荡后疏水角从 156.7° 下降至 156.1°, 均保持优异的超疏水性能。这是因为烧结后的纤维经过超声波振荡, 表面的凹凸结构更加分明, 结构之间的空气垫也进一步增加, 减小了液滴与纤维膜表面的接触面积, 纤维膜表面各结构分布更均匀, 提高了纤维膜的疏水稳定性能。说明该复合纤维膜有良好的稳定性能。

3 结论

(1) 经 330 °C 烧结后, 基本去除了 PVA, 纤维表面具有 SiO₂ 颗粒微米凸起结构, 与 PTFE 纤维共同构成纤维网, 完成二级粗糙结构的构建。

(2) 经过 XRD, XPS 等测试, 充分证明 SiO₂ 颗粒成功负载于 PTFE 纤维, 且 PTFE/SiO₂ 纤维膜具有稳定的超疏水性能, SiO₂ 加入量为 0.5% 时, 疏水角最高可达 163°。

(3) PTFE/SiO₂ 复合纤维膜能很好地分离不同油相的油水混合物, 且效率均在 99.5% 以上, 油通量均在 1344 L/(m²·h) 以上; 20 次循环分离实验后, PTFE/SiO₂ 纤维膜的分离效率仍保持在 98.6% 以上, 油通量保持在 1313 L/(m²·h) 以上。复合纤维膜经过稳定

性实验后, 仍能保持优异的疏水性能及良好的形貌。说明该纤维膜有望投入复杂环境中的油水分离应用。

(4) 对 SiO₂ 颗粒在静电纺丝及超疏水中的应用进行了更全面的研究, 为后续相关研究提供参考。

参考文献:

- [1] 李国滨, 刘海峰, 李金辉, 等. 超疏水材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(12): 142-150.
Li G B, Liu H F, Li J H, *et al.* Progress in research of preparation of superhydrophobic[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(12): 142-150.
- [2] 王瑞柳, 徐广标, 何越超. 聚四氟乙烯 (PTFE) 纤维结构、性能与应用研究进展[J]. 纺织科学与工程学报, 2018, 35(3): 113-1173.
Wang R L, Xu G B, He Y C. Review of structure, properties and applications of PTFE fibers[J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2018, 35(3): 113-117.
- [3] Li M J, Chen F, Liu C B, *et al.* Electrospun fibrous PTFE supported ZnO for oil - water separation[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2019, 29: 1738-1745.
- [4] Wang S Q, Wang Y M, Zou Y C, *et al.* A self-adjusting PTFE/TiO₂ hydrophobic double-layer coating for corrosion resistance and electrical insulation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402: 126116.
- [5] Huang Q L, Huang Y, Xiao C F, *et al.* Electrospun ultrafine fibrous PTFE-supported ZnO porous membrane with self-cleaning function for vacuum membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 534: 73-82.
- [6] Cheng J X, Huang Q L, Huang Y, *et al.* Study on a novel PTFE membrane with regular geometric pore structures fabricated by near-field electrospinning and its applications[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 603: 118014.
- [7] Pang H L, Tian K X, Li Y P, *et al.* Super-hydrophobic PTFE hollow fiber membrane fabricated by electrospinning of pullulan/PTFE emulsion for membrane deamination[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 118186.
- [8] Lee M K, Park C, Jang T S, *et al.* Enhanced mechanical stability of PTFE coating on nano-roughened NiTi for biomedical applications[J]. Materials Letters, 2018, 216: 12-15.
- [9] Xu P, Li X X. Fabrication of TiO₂/SiO₂ superhydrophobic coating for efficient oil/water separation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9: 1-14.
- [10] 李敏佳. 聚四氟乙烯基复合纤维膜的制备及其油水分离性能研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2019.

- LI M J. Preparation of polytetrafluoroethylene composite fiber membrane and study on oil- water separation[C]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2019.
- [11] 戴苏云, 王冰, 王娜, 等. X射线衍射法定量分析蒙脱石中的 α -SiO₂[J]. 光谱学与光谱分析, 2018(S1): 293-294.
- Dai S Y, Wang B, Wang N, *et al.* Quantitative analysis of α -SiO₂ in montmorillonite by XRD technique.[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018(S1): 293-294.
- [12] Delgado A O, Rizzutto M A, Severin D, *et al.* Latent track radius of PTFE irradiated with high energy ion beam[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,B, 2011, 273: 55-57.
- [13] Zhao Y, Tang Y W, Wang X G, *et al.* Superhydrophobic cotton fabric fabricated by electrostatic assembly of silica nanoparticles and its remarkable buoyancy[J]. Applied Surface Science, 2010, 256: 6736-6742.
- [14] 王颖. 超疏水 SiO₂ 纳米复合涂层的制备与性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- Wang Y. Study on preparation and characterization of superhydrophobic and nano SiO₂ composite composite coating [C]. Shenyang: Northeastern University, 2014.
- [15] Porto C L, Di Mundo R, Veronico V, *et al.* Easy plasma nano-texturing of PTFE surface: from pyramid to unusual spherules-on-pyramid features[J]. Applied Surface Science, 2019, 483: 60-68.

Preparation and Properties of Polytetrafluoroethylene /SiO₂ Composite Fiber Membrane

Chenyang Zhang, Xinmei Li, Weibin Liu, Xiaohui Wang, Qian Liu

(School of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830017, China)

ABSTRACT: Polyvinyl alcohol (PVA)/ polytetrafluoroethylene (PTFE)/SiO₂ oil- water separation fiber membranes with superhydrophobic properties were prepared by electrostatic spinning. The PVA/PTFE fiber membranes were constructed by using SiO₂ particles as secondary rough structure, and PVA/PTFE/SiO₂ composite fiber membranes were obtained. The composite fiber films were characterized by XRD, hydrophobic angle test, SEM, EDS, TG-DTG-DTA, FT-IR and XPS. The oil-water separation and chemical stability were tested. The results show that the addition of SiO₂ particles improves the hydrophobic performance of the fiber membranes. When the mass ratio of SiO₂ particles is 0.5%, the average hydrophobic angle of the fiber membrane reaches the maximum of 158.9°. The separation efficiency of the composite membrane for different oil-water mixtures is above 99.2%, and the efficiency remains above 98.6% after 20 cycles of separation. It shows great application potential in oil- water separation, and also has excellent chemical stability properties.

Keywords: electrospinning; polytetrafluoroethylene; silica; superhydrophobic; oil-water separation; membrane