http://pmse.scu.edu.cn

聚偏氟乙烯-六氟丙烯纳米纤维膜3D微/纳米串珠构建及性能

张 钰，陈明星，王 琦，王新亚，张 威，潘英爽，时庆瑞
（河北科技大学 纺织服装学院 河北省纺织服装技术创新中心，河北 石家庄 050018）

摘要：文中以聚偏氟乙烯-六氟丙烯（PVDF-HFP）为成纤聚合物、SiO_2为无机添加剂，通过静电纺丝法与静电喷涂法制备了PVDF-HFP/(PVDF-HFP/SiO_2)复合纳米纤维膜，并研究了SiO_2添加量和喷涂时间对其结构和性能的影响。结果发现，所得复合纳米纤维膜由下层PVDF-HFP纳米纤维和上层PVDF-HFP/SiO_2微/纳米串珠构成。当SiO_2质量分数为2%、喷涂时间为2 h时，所得膜的水接触角高达123°，具有优异的疏水性，呈现出优异的油水分离性能，分离通量可达9800 L/(m^2·h)，分离效率大于99%。此外，所得膜循环使用10次后分离效率仍可达98%以上。

关键词：聚偏氟乙烯-六氟丙烯；复合纳米纤维膜；静电纺丝法；静电喷涂法
中图分类号：X703 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）09-0054-08

近年来，随着石油、化工、钢铁等工业领域的快速发展，产生了大量含油废水，对生态环境和人类健康带来了巨大危害，因此油水分离技术越来越受到关注[1, 2]。离心法、吸附法、蒸馏法等传统技术已应用于油水分离过程[3, 4]。但是，传统技术同时面临着处理效率低、过程复杂、操作成本高等问题，很大程度上限制了其广泛应用[5, 6]。相较于传统技术，膜分离技术具有能耗低、分离精度高、分离设备简单、操作简单、应用范围广等特点[7, 8]，被认为是21世纪最具潜力的分离技术之一。

静电纺丝法是制备纳米纤维的常用技术之一，可高效制备直径数十纳米到数百纳米的纤维[8]。此外，纳米纤维膜具有高孔隙率、高通透性、易制备及高比表面积等优点，已广泛应用于油水分离过程[9, 10]。目前，制备具有优异油水分离性能纳米纤维膜的关键环节是构建具有超润湿性的膜表面。受自然界中荷叶、水黾等启发[11, 12]，通过使用低表面能材料，在表面构建分层高粗糙结构，可以制备出具有超润湿性的纳米纤维膜。

Ahmed等[13]首先通过静电纺丝技术制备了聚偏氟乙烯-六氟丙烯（PVDF-HFP）纳米纤维膜，然后将再生纤维素离子溶液涂于纳米纤维膜上。所得复合纳米纤维膜具有超亲水性和水下超疏油性，并展现出优异的油水分离性能，分离效率高达99.98%。Shahabadi等[14]通过静电喷涂法将碳黑粒子溶液喷涂于PVDF-HFP纳米纤维膜表面，构建了超疏水功能层，水接触角可达160°，其具有优异的油水分离性能。此外经强酸强碱处理后，油水分离通量仍高达(1667±14) L/(m^2·h)和(1742±11) L/(m^2·h)，分离效率仍高于99%。Liu等[15]通过静电纺丝技术在纳米纤维膜表面构建了SiO_2疏水分离层和SiO_2@Ag超薄催化功能层结构，制备了多功能PVC/SiO_2/SiO_2@Ag纳米纤维膜，同时具有优异的油水分离和原位催化降解性能。Zheng等[16]通过两步沉积法制备了超亲水PVDF分离膜，首先构建了单宁酸(TA)-Fe(III)复合涂层，然后将磷酸氢根离子负载于上述复合涂层。所得分离膜具有优异的油水分离性能，分离速率高达1500 L/(m^2·h)。

上述研究证明通过构建选择润湿性表面可以有效提高分离膜的油水分离性能。基于此，本文结合静电纺丝法和静电喷涂法制备了一种纳米纤维和微/纳米串珠构成的复合纳米纤维膜。通过改变

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0187
收稿日期：2022-11-13
基金项目：河北省重点研发计划(20271202D)；河北省高等学校科学技术研究项目(QN2022128)；河北科技大学科研启动基金(1181455)
通讯联系人：王新亚，主要从事分离膜制备、改性及应用研究，E-mail：wangxy0914@163.com

Tab. 1 Composition of the spinning solutions

	Spinning Solution 1			Spinning Solution 2			
	w(PVDF-HFP) /%	*w*(DMAc) /%	*t* /h	*w*(PVDF-HFP) /%	*w*(SiO_2)/%	*w*(DMAc) /%	*t* /h
M1	20	80	8				
M2	20	80	8	12	0	88	2
M3	20	80	8	12	1	87	2
M4	20	80	8	12	2	86	2
M5	20	80	8	12	3	85	2
M6	20	80	8	12	2	86	1
M7	20	80	8	12	2	86	3

PVDF-HFP浓度和SiO_2添加量，在纳米纤维膜表面构建了粗糙的微/纳米串珠结构层，研究了SiO_2添加量和喷涂时间对所得复合纳米纤维膜结构和性能的影响。

1　实验部分

1.1　原料及试剂

PVDF-HFP：Kynar2500，≈18% HFP，购自新加坡阿克玛公司；N,N-二甲基乙酰胺（DMAc）、正丁醇：分析级，购自天津市大茂化学试剂厂；氯化锂（LiCl）：分析纯，购自天津市风船化学试剂科技有限公司；二氧化硅（SiO_2）：粒径200 nm，购自湖北汇富纳米材料有限公司；煤油：购自天津丰川化学试剂技术有限公司。实验用水均为去离子水。

1.2　PVDF-HFP/（PVDF-HFP/SiO_2）复合纳米纤维膜制备

纺丝液组分如Tab.1所示。将少量LiCl添加至DMAc中，充分混合后，将PVDF-HFP添加至上述混合溶液中，60 ℃充分搅拌4 h获得纺丝液1，然后通过静电纺丝法制备PVDF-HFP纳米纤维膜。按照上述方法制备纺丝液2，以PVDF-HFP纳米纤维膜为接收体，通过静电喷涂法制得PVDF-HFP/（PVDF-HFP/SiO_2）复合纳米纤维膜。静电纺丝工艺参数如Tab.2所示。

1.3　测试与表征

1.3.1　*形貌表征*：样品充分干燥后，对其进行喷金处理，然后使用TM3000台式扫描电子显微镜（SEM，日本日立公司）观察其形貌，加速电压为10 kV。

1.3.2　*表面元素分析*：样品充分干燥后，使用Alpha II傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR，广东科晓仪器有限公司)对所得样品进行分析。扫描范围500~4000 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}，扫描次数为32。

Tab. 2 Electrospun parameters for different stages

	Stage 1	Stage 2
Solution flow rate/（mL·h^{-1}）	0.17	
Voltage/kV	18	13
Spinning distance/cm	15	
Relative humidity/%	55~65	
Collector rotation speed/(r·min^{-1})	300	

1.3.3　*选择润湿性分析*：使用JC2000D1型接触角测显仪（上海金相环境科技有限公司）测定表面静态水接触角(WCA)，每组测5次取平均值；使用JC2000D1型接触角测显仪测定表面油接触角，记录油滴与膜表面接触前、接触瞬间及接触后的状态。

1.3.4　*液体渗透压测试*：用实验室自制装置测定液体渗透压(*LEP*)。以去离子水为进料液，缓慢升高压力，每次提高0.01 MPa稳压5 min，水渗透通过膜时的压力值即为*LEP*。测试3次取平均值。

1.3.5　*孔隙率测试*：采用干湿称重法测定孔隙率，孔隙率按式(1)计算

$$\varepsilon = \frac{(W_1 - W_2)/\rho_A}{(W_1 - W_2)/\rho_A + W_2/\rho_B} \quad (1)$$

式中：W_1和W_2——分别为湿膜和干膜的质量，g；ρ_A——正丁醇的密度，0.81 g/cm^3；ρ_B——PVDF-HFP的密度，1.78 g/cm^3。

1.3.6　*油水分离性能测试*：首先将0.1 g司班80添加至适量煤油中，充分搅拌1 h。然后将一定量去离子水逐滴加入上述溶液中，并剧烈搅拌4 h，最终制得乳白色油包水乳液，其中油与水的体积比为100∶1。

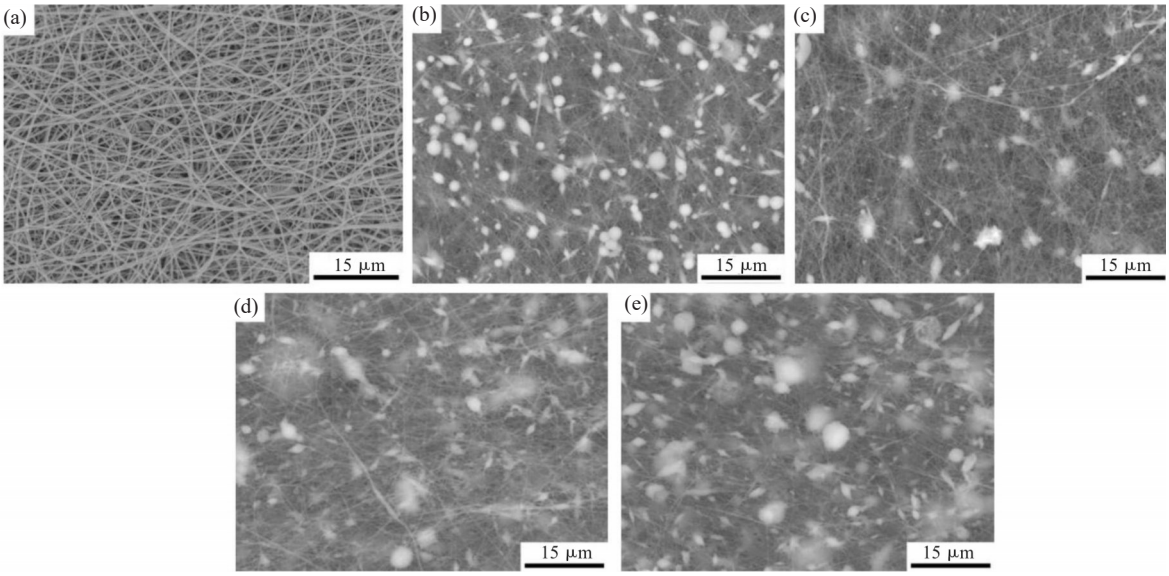


Fig. 1 SEM images of obtained composite nanofiber membranes with different SiO_2 mass fractions((a)~(e):M1~M5)

采用负压抽滤法测定油水分离性能。首先将样品置于进料瓶和过滤嘴间的多孔载体上，用四氟胶带密封；然后将100 mL油水乳液倒入进料瓶中；最后在一定负压(0.08 MPa)下，油滴渗透通过样品，并记录油滴全部渗透时间。分离通量按式(2)计算

$$J = \frac{V}{S\Delta t} \tag{2}$$

式中：J——分离通量，L/($m^2 \cdot h^1$)；V——体积，L；S——样品有效接触面积，m^2；Δt——渗透时间，h。

用E200光学显微镜（日本尼康公司）拍摄原料液和滤过液的照片，并用ST-2000卡尔费休滴定仪（厦门易仕特仪器有限公司）测定原料液和渗透液的含水量，分离效率按式(3)计算

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \tag{3}$$

式中：R——分离效率，%；C_f和C_p——分离前后油水混合物的质量，g。

2 结果与讨论

2.1 SiO_2添加量对复合膜结构与性能的影响

2.1.1 *形貌观察*：Fig.1为不同SiO_2添加量所得复合纳米纤维膜表面的SEM图。如Fig.1(a)所示，未经静电喷涂时，PVDF-HFP纳米纤维膜(M1)由表面光滑且由连续的纳米纤维组成，呈现出相互连接的网状结构。由Fig.1(b)可知，膜表面(M2)由大量微/纳米串珠结构组成，下层光滑的纳米纤维被微/纳米串珠结构完全覆盖。此外，每个微/纳米串珠均由极细的纳米纤维相连接，从而形成了表面粗糙且稳定性较强的纳米纤维-微/纳米串珠复合结构。形成微/纳米串珠的主要原因是在稀溶液中聚合物分子链相互缠结，在高压电场作用下，纺丝液射流受力不均，不同分子链取向各异，从而导致射流发生断裂而形成微/纳米串珠结构。如Fig.1(c~e)所示，相较于M2，M3膜表面的微/纳米串珠数量减少。这是由于少量SiO_2的添加提高了纺丝液的黏度，一定程度上抑制了微/纳米串珠结构的形成。然而，随着SiO_2添加量的增加，膜表面附着的SiO_2粒子数量随之增加。此外，SiO_2粒子以半包裹的形式存在于复合纳米纤维膜中，保证了SiO_2粒子与纳米纤维的结合性，防止纳米颗粒在实际使用过程中脱落，从而提高了所得复合纳米纤维膜的使用稳定性和可重复利用性。

综上所述，所得PVDF-HFP/(PVDF-HFP/SiO_2)复合纳米纤维膜具有2层不同的结构，下层为PVDF-HFP纳米纤维膜，上层为PVDF-HFP/SiO_2微/纳米串珠层，SiO_2的添加量对上层微/纳米串珠结构数量的影响较为明显，进而影响所得复合纳米纤维膜的结构与性能。

2.1.2 *元素分析*：Fig.2为添加SiO_2前后所得复合纳米纤维的FT-IR图。由图可知，M1和M4均在1405 cm^{-1}和1161 cm^{-1}处有2处宽而强的吸收峰，这是PVDF-HFP中—CH_2和—CF_2变形和伸缩振动峰。然而，M4的FT-IR谱图中，在1096 cm^{-1}和796 cm^{-1}处出现了新的吸收峰，这是Si—O—Si的反对称伸缩振

动峰和对称伸缩振动峰。说明SiO_2已成功附着于复合纳米纤维膜表面。

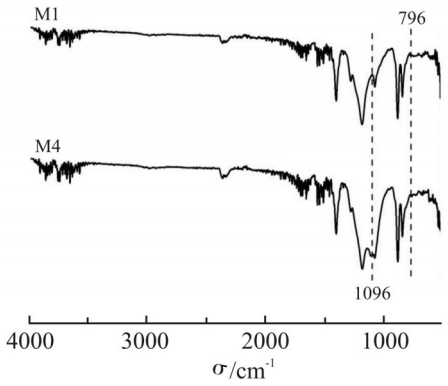


Fig. 2 FT-IR spectra of obtained composite nanofiber membranes

2.1.3 选择润湿性：Fig.3为不同SiO_2添加量所得复合纳米纤维膜的水接触角和液体渗透压。由图可知，未经静电喷涂时，水接触角达到119°，表现出优异的疏水性。经静电喷涂之后，水接触角略有提高，约为123°；但随着SiO_2添加量的增加，水接触角无明显提高。这是由于接触角主要由表面结构和自身亲疏水性协同决定。当经静电喷涂后，所得复合纳米纤维膜表面形成微/纳米串珠结构，表面更为粗糙，且大孔隙被微/纳米串珠结构填充，水更难渗入膜内，因此水接触角略有增大；但随着SiO_2添加量的继续增加，表面粗糙度没有显著变化，因此水接触角无明显变化。此外，经静电喷涂后，液体渗透压略有降低，这是由于经静电喷涂后，疏水性虽然略有提高，但是膜表面主要由微/纳米串珠结构组成，结构较为疏松，孔隙率较大，在较大压力作用下，水滴更容易渗入膜内，因此液体渗透压略有降低。随着SiO_2添加量的增加，液体渗透压呈现上升的趋势。这是由于SiO_2粒子以半包裹的形式存在于膜中，在较高水压作用下，仍具有较高的结构稳定性，同时纳米SiO_2填充膜表面较大孔隙，而使得水更难渗入膜内，因此液体渗透压会随之呈现上升的趋势。由Fig.4可知，当油滴接触膜表面的一瞬间迅速展开，并在0.5 s内完全渗入膜内，表现优异的亲油性。综上所述，所得PVDF-HFP/(PVDF-HFP/SiO_2)复合纳米纤维膜具有优异的亲油性和疏水性。

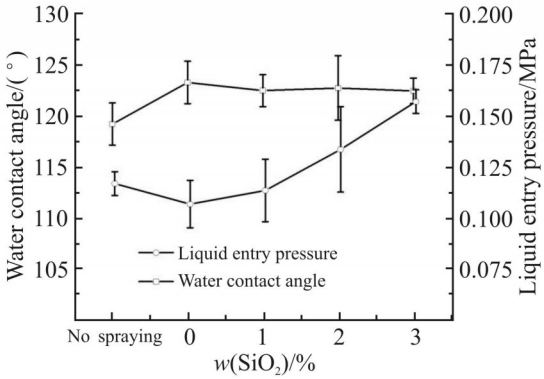


Fig. 3 Water contact angle and liquid entry pressure of obtained composite nanofiber membrane with different SiO_2 mass fractions

2.1.4 孔隙率：Fig.5为不同SiO_2添加量所得复合纳米纤维膜的孔隙率。如图所示，相较于M1，经静电喷涂后，所得复合纳米纤维膜(M2)的孔隙率略有升高。这是由于其表面结构由微/纳米串珠和纳米纤维组成，结构较为疏松，孔隙较多且孔径较大。另外，随着SiO_2添加量的增加，孔隙率呈减小趋势。这是由于SiO_2粒子填充到纳米纤维膜的孔隙中，导致孔隙率减小。

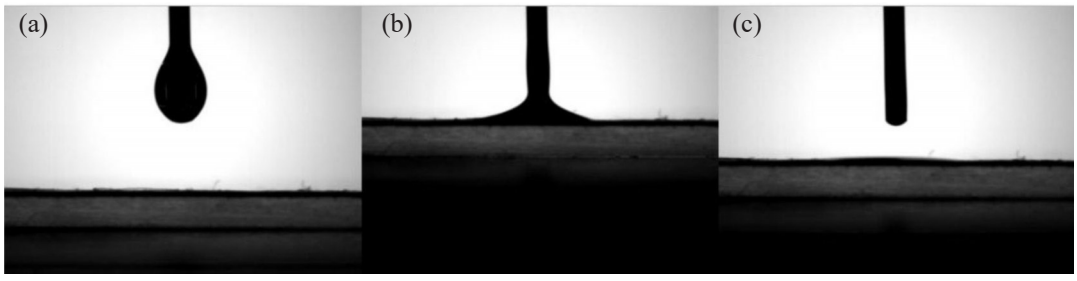


Fig. 4 Variation of oil contact angle depended on time for upper surface of obtained composite nanofiber membranes ((a):0 s; (b):0.1 s; (c): 0.5 s)

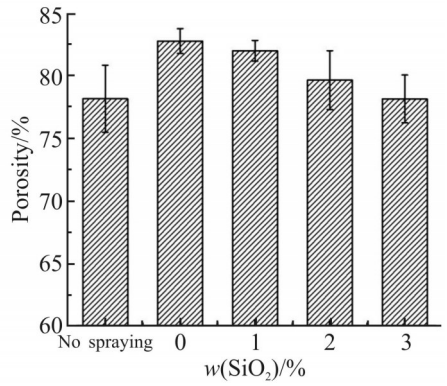


Fig. 5 Porosity of obtained composite nanofiber membranes with different SiO_2 mass fractions

2.1.5 油水分离性能：Fig.6示出了不同SiO_2添加量所得复合纳米纤维膜的油水分离性能。由图可知，相较于M1，经静电喷涂后，所得纳米纤维膜(M2)的分离通量略有降低，但其分离效率较高，这是由于分离过程中，水滴集中在膜表面，一定程度上降低了其分离通量。此外，随着SiO_2添加量的增加，分离通量先增大后略有降低，当SiO_2质量分数为2%时，分离通量高达9800 L/(m^2·h)；随着SiO_2添加量的增加，分离效率先增大后降低，但仍高于99%，当SiO_2质量分数为2%时，分离效率最高。综上所述，当SiO_2质量分数为2%时，所得复合纳米纤维膜(M4)的油水分离性能最优。

2.2 静电喷涂时间对复合膜结构与性能的影响

2.2.1 形貌观察：如Fig.7(a)所示，当未进行静电喷涂时，所得纳米纤维膜(M1)由表面光滑且连续的无串珠纳米纤维组成，呈现出相互连接的网状结构。Fig.7(b~d)依次为喷涂时间为1 h，2 h和3 h所得复合纳米纤维膜(M6，M4和M7)。由图可知，随着喷涂时间延长，所得复合纳米纤维膜表面的微/纳米串珠结构逐渐增多，下层光滑的纳米纤维被完全覆盖。此外，SiO_2粒子均以半包裹的形式存在于复合纳米纤维膜中，SiO_2粒子与纳米纤维较好的结合在一起，提高了所得复合纳米纤维膜的使用稳定性和可重复利用性。

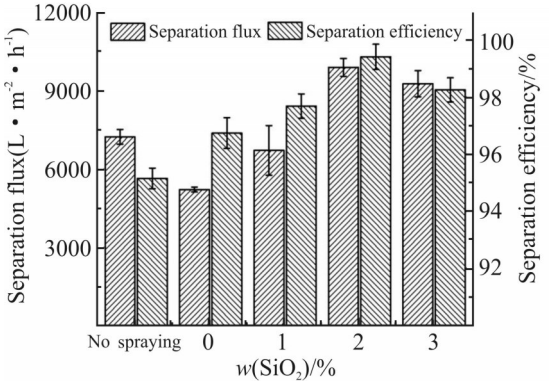


Fig. 6 Oil/water separation performance of obtained composite nanofiber membranes with different SiO_2 mass fractions

2.2.2 选择润湿性：如Fig.8所示，未经静电喷涂时，所得纳米纤维膜(M1)的水接触角达到119°，表现出优异的疏水性。经静电喷涂1 h后，所得复合纳米纤维膜(M6)的水接触角略有提高，约为124°。此

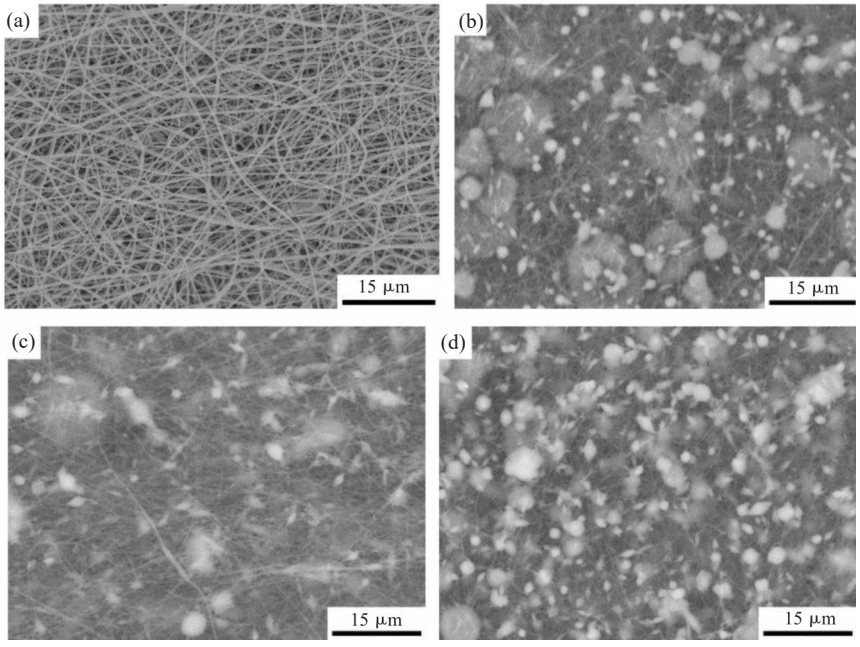


Fig. 7 SEM images of obtained composite nanofiber membranes with different spraying time((a):M1; (b):M6; (c):M4; (d):M7)

外，随着静电喷涂时间延长，水接触角无明显提高。此外，由图可知，相较于M1，经静电喷涂1 h后，所得复合纳米纤维膜(M6)的液体渗透压提高，这是由于复合纳米纤维膜(M6)表面由纳米纤维-微/纳米串珠结构组成，表面粗糙度较高，大孔隙被微/纳米串珠结构填充，且疏水性更高，因此其液体渗透压更高。然而，随着喷涂时间延长，所得复合纳米纤维膜的液体渗透压略有降低。这是由于经较长时间的静电喷涂后，上层微/纳米串珠结构厚度增加，相较于下层纳米纤维结构，其结构较为疏松，孔隙率较大，在较大压力作用下，水滴更容易渗入膜内，因此液体渗透压略有降低。

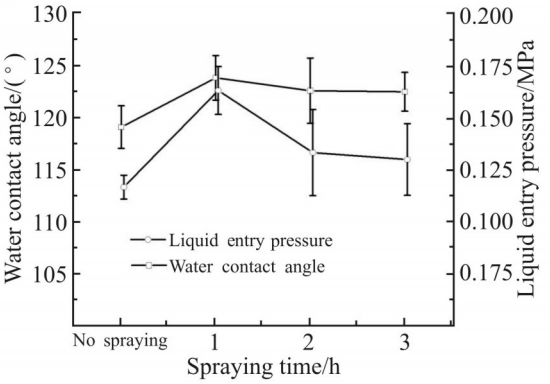


Fig. 8 Water contact angle and liquid entry pressure of obtained composite nanofiber membranes with different spraying time

2.2.3 孔隙率：Fig.9为不同喷涂时间所得复合纳米纤维膜的孔隙率。如图所示，未经静电喷涂时，所得纳米纤维膜(M1)的孔隙率约为78%。此外，随着喷涂时间延长，所得复合纳米纤维膜的孔隙率呈现略有升高的趋势。这是由于随着静电喷涂时间的延长，上层微/纳米串珠结构厚度增加，相较于下层PVDF-HFP纳米纤维膜，其结构较为疏松，孔隙率较高，从而提高了所得复合纳米纤维膜的孔隙率。因此改变喷涂时间对纳米纤维膜的结构具有一定的调控作用。

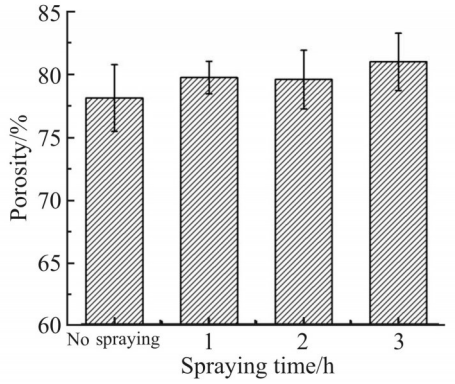


Fig. 9 Porosity of obtained composite nanofiber membranes with different spraying time

2.2.4 油水分离性能：Fig.10示出了不同喷涂时间所得复合纳米纤维膜的油水分离性能。由图可知，未经静电喷涂所得纳米纤维膜(M1)的分离时间较短，但其分离效率仅为95%，油水分离性能一般。随着静电喷涂时间的延长，所得复合纳米纤维膜的分离通量呈现明显上升的趋势，分离效率均高于98%。当喷涂时间高于2 h时，分离通量高达9800 L/(m^2·h)，分离效率高达99%以上，表现出优异的油水分离性能。当静电喷涂时间高于2 h时，分离通量和分离效率均无明显提升。此外，由图可知，未经M4分离前，油水乳液呈不透明的乳白色，乳液中含有大量水滴。经M4分离后，油水乳液呈无色透明，且无明显水滴。Fig.11为M4循环油水分离性

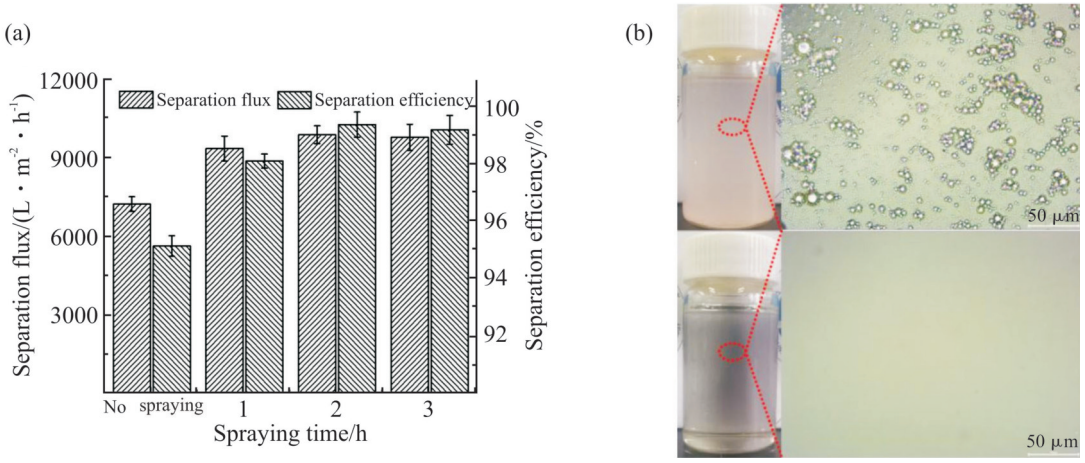


Fig. 10 (a)Oil/water separation performance of the composite nanofiber membranes with different spraying time; (b)photographs and optical microscope images size distribution of surfactant-stabilized water-in-oil emulsion

能。由图可知，经10次循环测试，油水分离速率无明显衰减，油水分离效率仍高于99%。综上所述，当纳米SiO_2质量分数为2%，静电喷涂时间为2 h，所得复合纳米纤维膜的油水分离性能较佳。

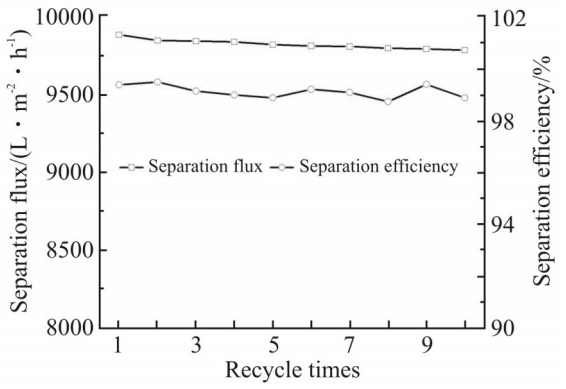


Fig. 11 Oil/water separation performance of M4 with recycle 10 times

3 结论

本文以PVDF-HFP为成纤聚合物、SiO_2为无机添加剂，通过静电纺丝法与静电喷涂法制备了PVDF-HFP/(PVDF-HFP/SiO_2)复合纳米纤维膜。所得复合纳米纤维膜具有2层不同的结构，下层为PVDF-HFP纳米纤维膜、上层为PVDF-HFP/SiO_2微/纳米串珠层。SiO_2添加量和喷涂时间对上层微/纳米串珠结构影响较为明显，进而影响到所得复合纳米纤维膜的结构与性能。

结果表明，随着SiO_2添加量增加，所得复合纳米纤维膜的孔隙率先升高后降低，水接触角先增加后趋于稳定，液体渗透压先降低后增加。此外，随着喷涂时间延长，孔隙率略有提高，疏水性先增加后趋于稳定，液体渗透压先提高后降低。当SiO_2质量分数为2%、喷涂时间为2 h时，所得复合纳米纤维膜具有较优的亲油性和疏水性，表现出优异的油水分离性能，分离通量达到9800 L/(m^2 · h)，分离效率高达99%以上，表现出优异的油水分离性能。因此SiO_2质量分数为2%、喷涂时间为2 h，所得复合纳米纤维膜的油水分离性能较佳。综上所述，本研究为结合静电纺丝法和静电喷涂法制备3D表面结构的复合纳米纤维膜以适用高效油水分离过程提供了一定的参考依据。

参考文献：

[1] 李明星, 谢慧红, 李帅, 等. 高疏水型纤维素纳米纤/聚乳酸杂化气凝胶用于高效油水分离 [J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(8): 104-112.

Li M X, Xie H H, Li S, *et al*. Highly hydrophobic cellulose nanofiber/polylactic acid hybrid aerogel for efficient oil- water separation [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(8): 104-112.

[2] Yan L K, Zhang G, Zhang L, *et al*. Robust construction of underwater superoleophobic CNTs/nanoparticles multifunctional hybrid membranes via interception effect for oily wastewater purification [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 569: 32-40.

[3] Agarwal A, Liu Y. Remediation technologies for oil-contaminated sediments[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 101: 483-490.

[4] Jamaly S, Giwa A, Hasan S W. Recent improvements in oily wastewater treatment: progress, challenges, and future opportunities [J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 37: 15-30.

[5] Santander M, Rodrigues R T, Rubio J. Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 375: 237-244.

[6] Fakhru'l-Razi A, Pendashteh A, Abdullah L C, *et al*. Review of technologies for oil and gas produced water treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170: 530-551.

[7] 黄莉兰, 陈海梅, 韩晋, 等. 孤立铁/聚醚砜复合膜的制备与膜的油水分离及对苯酚的降解性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(4): 134-143.

Huang L L, Chen H M, Han J, *et al*. Preparation of isolated lron/polyethersulfone composite membrane and its performance in oil-water emulsion separation and phenol degradation [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(4): 134-143.

[8] 颜鼎荷, 肖长发, 陈明星, 等. 增强型管状聚偏氟乙烯/石墨烯纳米纤维膜制备与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(4): 112-118.

Yan D H, Xiao C F, Chen M X, *et al*. Preparation and properties of tubular reinforced polyvinylidene fluoride/graphene nanofiber membranes [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(4): 112-118.

[9] Wang X Y, Xiao C F, Chen M X, *et al*. Design of a novel PVDF-HFP/GE tubular nanofiber membranes for ultrafast and continuous oil/water separation [J]. Journal of Materials Science, 2019, 54: 13810-13820.

[10] Huang Y, Xiao C F, Huang Q L, *et al*. Robust preparation of tubular PTFE/FEP ultrafine fibers-covered porous membrane by electrospinning for continuous highly effective oil/water

separation [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 568: 87-96.

[11] Gao X F, Jiang L. Water-repellent legs of water striders [J]. Nature, 2004, 432: 36.

[12] Feng L, Li S H, Li Y S, *et al*. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial [J]. Advanced Materials, 2002, 14: 1857-1860.

[13] Ejaz Ahmed F, Lalia B S, Hilal N, *et al*. Underwater superoleophobic cellulose/electrospun PVDF-HFP membranes for efficient oil/water separation [J]. Desalination, 2014, 344: 48-54.

[14] Shahabadi S M S, Brant J A. Bio-inspired superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes for non-aqueous solvent and oil separation from water [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 210: 587-599.

[15] Liu H, Sun Y, Xu H, *et al*. Dual-functional design of tubular polyvinyl chloride hybrid nanofiber membranes for the simultaneous oil/water separation and in-situ catalytic degradation [J]. Journal of Membrane Science, 2022, 661: 120955.

[16] Zheng Y, Zhang C, Wang L, *et al*. Tannic acid-based complex coating modified membranes with photo-fenton self-cleaning property for sustainable oil-in-water emulsion separation [J]. Separation and Purification Technology, 2021,272: 118893.

Fabrication and Properties of Polyvinylidene Fluoride-Hexafluoropropylene Nanofiber Membranes with 3D Nano/Micro-Beads

Yu Zhang, Mingxing Chen, Qi Wang, Xinya Wang, Wei Zhang, Yingshuang Pan, Qingrui Shi

(*School of Textile and Garment, Hebei Province Technology Innovation Center of Textile and Garment, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China*)

ABSTRACT: PVDF-HFP/(PVDF-HFP/SiO_2) composite nanofiber membranes with continuous three-dimensional (3D) structure were prepared by electrostatic spinning and electrostatic spraying, using polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) as nanofiber forming polymer and SiO_2 as inorganic additive. The effects of SiO_2 concentration and electrostatic spraying time on the structure and properties of obtained composite nanofiber membranes were investigated. It is found that the obtained composite nanofiber membranes are composed by the lower layer of PVDF-HFP nanofiber layer and the upper layer of PVDF-HFP/SiO_2 nano-beads. When the SiO_2 mass fraction is 2% and spraying time is 2 h, the water contact angle of the obtained membranes could reach 123°, which exhibit excellent hydrophobicity. In addition, the obtained membranes possess excellent oil/water separation performance and the separation is up to 9800 L/($m^2 \cdot h$). After 10 cycle times, the separation efficiency could maintain above 98%.

Keywords: polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene; composite nanofiber membranes; electrostatic spinning; electrostatic spraying