

超疏水 PVDF 纳米纤维膜制备及其分离性能研究

孙晓明¹, 于飞云¹, 韩旭¹, 王明^{2*}, 侯影飞²

(1. 中油辽河工程有限公司, 盘锦 124010;

2. 中国石油大学(华东) 重质油国家重点实验室, 青岛 266580)

摘要: 含油废水已成为当前最为严峻的环境挑战之一, 针对这一问题, 膜处理技术因其操作便捷、结构简洁及高效的分离性能, 在含油废水的处理与处置中备受研究者关注。其中, 超疏水膜材料凭借适当的粗糙度和极低的表面能特性, 在抗污染方面表现突出。本文采用了一种创新的表面改性方法, 以正十八烷三氯硅烷(OTS)为基础, 通过其在油水界面上的硅氯键水解及随后的脱水缩合自聚反应, 制备超疏水薄膜。为增强薄膜的稳定性和耐久性, 进一步引入了聚二甲基硅氧烷(PDMS)以在膜表面构建稳定的纳米粗糙结构。该改性方式有效地实现了膜的超疏水转化。以石油醚、正辛烷、四氯甲烷和甲苯为模拟分离乳液进行了通量和油水分离性能测试, 改性聚偏氟乙烯(PVDF)膜表现出更高的通量以及 95% 以上的油水分离性能。此外还对超疏水改性 PVDF 膜的相关性能进行表征, 并在无纺布、玻璃纤维、商业微孔微滤膜、棉布和滤纸等固体表面进行应用, 分别进行固体表面接触角表征, 发现接触角均值为玻璃纤维 154°、滤纸 156°、棉布 152°、微孔微滤膜 159°和无纺布 150°, 均表现出超疏水性。

关键词: 聚偏氟乙烯; 静电纺丝; 正十八烷三氯硅烷; 超疏水; 油水分离

中图分类号: X703; TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)02-0075-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.009

随着现代工业的蓬勃发展, 石油作为不可或缺的“工业血液”, 在运输、机械制造、石油化工、纺织、冶金等多个领域得到了广泛应用, 但这也带来了大量的含油废水排放问题。若这些含油废水未经处理直接排放, 将对环境和人类造成严重后果^[1]。具体而言, 浮油覆盖水体表面会阻碍复氧功能, 削弱水体自净能力, 并导致溶解氧减少, 影响水体生物的正常新陈代谢。此外, 水体生物的氧化作用还会加速有害物质的积累, 进一步恶化水体环境, 破坏生态平衡^[2]。浮油还具有引发水面火灾等安全隐患。同时, 含油废水中的芳香烃化合物具有毒性, 对水体生

物构成直接威胁, 并通过食物链逐级富集, 最终对人类生存环境产生深远影响^[3]。另外, 细菌厌氧分解含油废水中的有机物会产生甲烷、硫化氢等有毒有害气体, 导致水体黑臭, 严重危害人体健康和水体生态^[4]。因此, 对含油废水进行有效处理后排放是必不可少的。

对于处理含油废水, 首要关键就是尽量回收含油废水中的油, 以便实现资源循环利用并减少后续处理工作量。再者便是根据含油废水的存在状态、组成成分, 采取相应处理方法, 以达到相关排放或回用标准^[5]。膜分离技术的基本分离原理是利用膜的

收稿日期: 2024-12-11; 修改稿收到日期: 2025-01-21

基金项目: 中央高校基本科研业务费(24CX02021A)

第一作者简介: 孙晓明(1986-), 男, 辽宁丹东人, 高级工程师, 主要研究方向为油田污水处理及注水设计和研究。* 通讯作者, E-mail: wmalfred@upc.edu.cn

引用本文: 孙晓明, 于飞云, 韩旭, 等. 超疏水 PVDF 纳米纤维膜制备及其分离性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 75-82.

Citation: Sun X M, Yu F Y, Han X, *et al.* Preparation of superhydrophobic PVDF nanofibre membranes and their separation properties[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(2): 75-82.

选择透过性将油珠和表面活性剂截留,相较于如重力法、生物降解法、吸附法、离心法等传统分离技术,膜分离技术只需在较低的操作压力和能量消耗下就可以达到很好的分离效果,在石油化工、海水淡化、医药行业、环保设备和食品生产等领域中已得到广泛应用,并取得了很好的成效^[6-10]。

应用于制备膜分离技术基膜的有机高分子聚合物一般包括聚丙烯腈(PAN)、醋酸纤维素(CA)、聚砜(PSf)、聚酰亚胺(PI)和聚偏氟乙烯(PVDF)等^[11-15]种类。PVDF 是一种氟碳热塑性高分子聚合物,一般分子量在 10^5 数量级,PVDF 十分稳定,具备良好的耐化学腐蚀性、耐高温性、抗氧化性、耐气候性、耐射线辐射等性能,甚至在室外一二十年,其基本形态仍能保持不变^[16]。纯 PVDF 膜疏水性能有限,对油水的分离效率并不能有效满足要求。但若只对 PVDF 膜表面进行高分子聚合物改性,由于高分子聚合物疏油亲水的特性,容易造成油堵塞膜孔,造成膜通量减少的问题^[17]。

针对这一问题,本文通过静电纺丝制备了 PVDF 膜并对其进行了疏水改性。以 PVDF 和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为原料合成 PVDF 纺丝液,通过静电纺丝技术制备了 PVDF^[18-21]薄膜。将 OTS 溶解在正己烷中,并加入一定量的纳米 SiO_2 粉末,增加最终膜表面的粗糙程度,通过超声振荡,使各溶质充分分散到正己烷溶液中。然后加入一定量的 PDMS 及其交联剂以增加膜表面的微/纳米粗糙结构。最后将膜浸泡在制备好的 OTS/PDMS/ SiO_2 溶液中,通过 OTS 的自聚特性^[22],在 PVDF 表面形成一个疏水性薄膜,增强 PVDF 膜的疏水性^[23-27]。

1 实验

1.1 原料

N,N-二甲基甲酰胺[DMF, 99.5%(质量分数,下同)、正己烷(97.0%)、司班 80(97.0%)、石油醚(90~120 °C,分析纯)、正辛烷(98.0%)、四氯甲烷(99.5%)、甲苯(97.0%)、无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司;十八烷基三氯硅烷(OTS), 95.0%,含 5%~10%支链异构体,Alfa Aesar(China) Chemical Co., Ltd.; 纳米级二氧化硅(CT-200, 99%),寿光市昌泰新材料有限公司;聚二甲基硅氧烷(PDMS),CURING AGENT。

1.2 PVDF 纳米纤维膜的制备

向 100 mL 锥形瓶中加入 6 g PVDF 和 44 g

DMF 以配置质量分数为 12% 的 PVDF 溶液,在室温条件下,通过磁力搅拌器充分搅拌 6 h,至 PVDF 完全溶解。静置一段时间,以消除溶液中的气泡。制备的 PVDF 电纺液装到 10 mL 注射器中,并排出注射器中的气泡,以免影响纺丝稳定性,注射器安装 22 号 DMF 专用金属针头,金属针头与高压电源的一极相连接,在接收装置上覆上一层无纺布,接收装置与高压电源的另一极相连接。纺丝期间应严格控制温度在 20~55 °C,湿度为 30%~50%之间。静电纺丝最终可得到乳白色的 PVDF 薄膜^[28]。纺丝结束后,将纤维膜平整铺于干净整洁的模具之间,并在 160 °C 的条件下,用塑封机进行热压 20 次处理以备。

室温的环境下称取一定量 OTS 加入到 100 mL 无水正己烷中,并加入一定量 SiO_2 ,超声分散 30 min,加入适量的 PDMS 及相应的交联剂,最后放入磁力搅拌器中以 1 500 r/min 的速度充分搅拌 2 h。取上清液,得到超疏水改性染液。

将 PVDF 浸泡在乙醇中 15 min,之后将膜在去离子水中重复浸泡 3 次,洗去 PVDF 膜中的乙醇,该步骤是为了在膜上吸附足够的水分子,使 OTS 能够正常地在膜上油水界面上进行自聚反应^[22,29]。之后将膜浸泡在 OTS/PDMS/ SiO_2 分散液中一段时间,使 OTS 在 PVDF 上发生自聚反应,其反应机理如图 1 所示。当将一张湿润的基体浸泡在 OTS 溶液中时,基体会物理吸附溶液中的 OTS。这时,OTS 上的氯原子会与基体表面原先吸附的 H_2O 分子发生羟基化反应,羟基基团会与之结合着 H_2O 的基体表面上的 Si 原子反应,脱去 1 个水分子,从而形成一个牢固的硅氧共价键。最终在油水分离界面上出现一个由 OTS 共聚形成的分子薄膜。

随后放置在 60 °C 烘箱 12 h 充分烘干,当膜上水分充分烘干后,OTS 分子膜便塌到膜上,通过范德华力和膜紧密结合。PDMS 具有良好的柔韧性和流动性,能够填充 PVDF 膜表面的微小孔隙和缺陷,使膜表面更加平整光滑,减少了水滴与膜表面的接触面积,进而增强疏水效果和稳定性。 SiO_2 的加入会改变 PVDF 的表面分子排列和构象从而降低材料的表面能^[30],其本身具有一定的粒径和微观结构,当均匀分散在 PVDF 中后,会在材料表面形成纳米尺度的粗糙度。这些纳米级的凸起和凹陷增加了表面的比表面积和粗糙度,从而提高了表面的疏水性和稳定性。

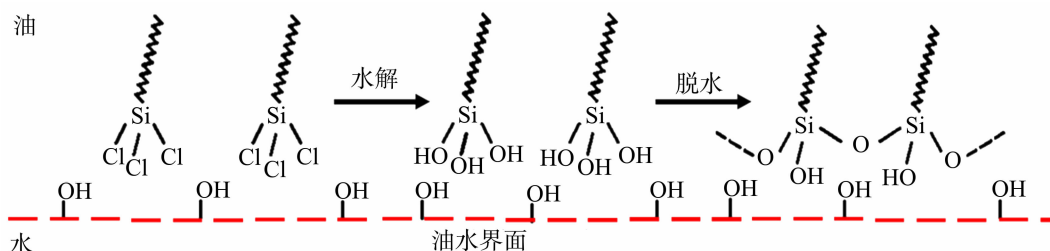


图1 OTS界面聚合机理

Fig. 1 OTS interface polymerisation mechanism

湿润的 PVDF 膜浸泡在正己烷溶液(其中 OTS 质量分数 1.5%, PDMS 质量分数 2%, SiO_2 质量分数 0.2%)中 5 min, 完全晾干后可使膜获得超疏水性。

1.3 超疏水改性 PVDF 膜性能表征与测试方法

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析表征

通过衰减全反射-傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)技术分析改性膜表层, 以此获得膜表面的成分以及化学官能团。

1.3.2 X 射线光电子能谱分析表征

采用单色化的铝靶作为 X 射线源($\text{Al K}\alpha$; $h\nu = 1486 \text{ eV}$)。将复合膜样品裁剪为 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 放置于仪器样品室中进行测试。借助 CasaXPS 软件对得到的元素数据进行详细的峰值拟合分析。

1.3.3 膜表面形貌分析表征

扫描电子显微镜(SEM)被用来明晰观测复合膜的微观形态学特性。对于表面形貌的分析, 将复合膜样品固定于载台并进行金属喷涂以形成导电表面, 而断面结构则需要通过创新性的液氮脆断方式来暴露内部剖面, 并同样进行喷金处理以供观察。

使用 KEYENCE VK-X150 形状测量激光显微系统对超疏水改性 PVDF 膜和空白 PVDF 膜表面粗糙程度进行表征。

1.3.4 润湿性能分析表征

膜表面润湿性能通过接触角分析仪进行测量。复合膜亲水性的评价则基于“滴液法”获取的静态水接触角测定。通过精确控制 $2 \mu\text{L}$ 水滴的体积, 使其在膜表面稳定 5 s 后, 捕获接触角数据。对每一膜样品进行 5~7 次重复测量, 排除误差后取平均值以得到可靠结果。

1.3.5 渗透性能及分离性能测试

利用实验室测试 3 min 膜通量实验装置。测试膜有效面积为 0.785 cm^2 , 通过 10 cm 液柱自身的

重力提供压力, 将待测膜片放置于测试装置中。膜通量及油水分离效率的计算如公式(1)和(2)所示:

$$J = \frac{W}{\rho A T} \quad (1)$$

式中: J 是乳液通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; W 是透过液质量, g ; ρ 是乳液的密度, g/cm^3 ; A 是膜的有效面积, m^2 ; T 是收集时间, h 。

$$\eta = (1 - \frac{V_0}{V_i}) \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 是油水分离效率; V_i 是待分离乳液中水分含量, mL ; V_0 是滤液中水分含量, mL 。

分离性能测试是以配制的油水乳液为测试溶液, 分别对超疏水改性 PVDF 膜和空白 PVDF 进行油水分离测试来实现的。测试溶液配制方法如下: 在 198 mL 石油醚、正辛烷、甲苯和四氯甲烷中分别加入 2 mL 去离子水, 分别在石油醚、正辛烷中加入 0.100 g 乳化剂司班 80, 在甲苯和四氯甲烷中加入 0.200 g 乳化剂司班 80。磁力搅拌 6 h 至各油水乳液稳定。

1.3.6 超疏水改性 PVDF 膜的抗污染性能测试

通过通量恢复率(FRR)、不可逆通量下降率(DR_{ir})两个指标对复合膜的防污染性能进行评估, 其计算方法如公式(3)和公式(4)所示:

$$\text{FRR} = \frac{J_w}{J_{w0}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{DR}_{\text{ir}} = (1 - \frac{J_w}{J_{w0}}) \times 100\% \quad (4)$$

式中: J_{w0} 为初始乳液通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; J_w 为清洗后的乳液通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

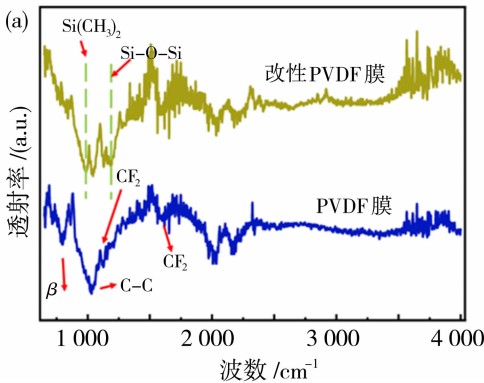
取 1.3.5 中配置的石油醚油水乳液, 测试其膜通量。测试超疏水改性 PVDF 膜通量后, 使用无水乙醇清洗膜表面, 并浸泡在无水乙醇中 3 min, 充分烘干后, 再次测量超疏水改性 PVDF 膜通量。重复该步骤 20 次, 记录实验数据。

2 结果与讨论

2.1 超疏水改性 PVDF 膜结构表征

ATR-FTIR 表征结果如图 2(a)所示,通过对未处理的 PVDF 纳米纤维膜与超疏水改性的 PVDF 膜进行 ATR-FTIR 表征可知,与未处理的 PVDF 纳米纤维膜相比,超疏水改性的 PVDF 膜在 767、1 120 cm^{-1} 附近分别有与膜的拉伸振动有关的 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 吸收峰,表明 PDMS 和 OTS 已成功引入超疏水改性 PVDF 膜中。而在未处理 PVDF 纳米纤维膜上,出现了与 F 元素相关吸收峰,而几乎没有 Si 元素相关吸收峰。表明 PDMS 和 OTS 已成功引入超疏水改性 PVDF 膜中。

XPS 表征结果如图 2(b)所示,通过对未处理的 PVDF 纳米纤维膜与超疏水改性的 PVDF 膜进行 XPS 表征可知,在超疏水改性的 PVDF 纳米纤维膜的 XPS 光谱中的 103 和 533 eV 分别出现了在空白 PVDF 膜中未出现的 Si 2p 峰和 O 1s 峰,表明 PDMS 和 OTS 已成功引入超疏水改性 PVDF 膜中^[31]。



2.2 超疏水改性 PVDF 膜表面形貌表征

通过未经处理 PVDF 纳米纤维膜、不添加 SiO_2 疏水改性 PVDF 膜和超疏水改性 PVDF 膜的 SEM 图(图 3)可知,经疏水改性后 PVDF 膜具有明显纳米粗糙结构。同时相较于不添加 SiO_2 疏水改性 PVDF 膜[图 3(b)],超疏水改性 PVDF 膜[图 3(c)]表面粗糙程度更高,且表面颗粒感明显,这表明超疏水改性 PVDF 膜表面掺入了一定量的纳米 SiO_2 颗粒。

对超疏水改性 PVDF 膜和空白 PVDF 膜表面粗糙程度进行表征,结果如图 4 所示。表征结果显示,改性膜表面具有明显纳米粗糙结构,粗糙度 RS_{a} 为原来膜的两倍,膜表面粗糙度增加明显,说明在一定程度上是膜表面的纳米纤维结构导致膜超疏水性的增强。

2.3 超疏水改性 PVDF 膜接触角分析表征

滚动角是表征固体表面对液体黏附能力的重要手段。测量超疏水改性 PVDF 膜滚动角时发现,滚动角约为 4.87° ,如图 5 所示,表明超疏水改性 PVDF 膜表面对于水的黏附能力较低,符合超疏水性固体表面滚动角一般低于 5° 的要求。

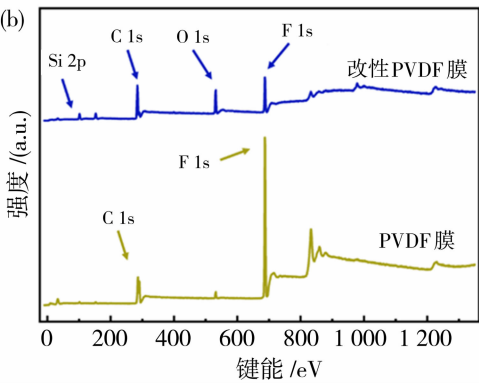


图 2 ATR-FTIR 表征结果(a); XPS 表征结果(b)

Fig. 2 ATR-FTIR characterisation results (a); XPS characterisation results (b)

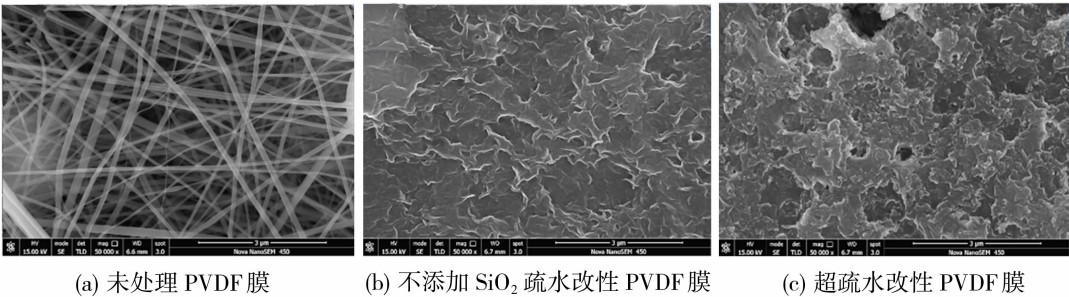


图 3 SEM 表征图

Fig. 3 SEM characterisation image

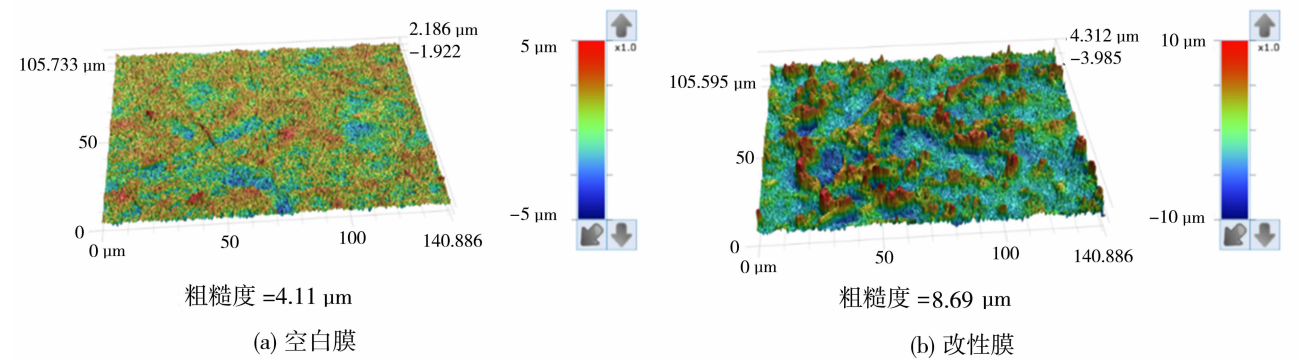


图 4 膜表面粗糙度表征图

Fig. 4 Characterisation of membrane surface roughness

通过对膜抗碱性、耐摩擦性、抗超声性等性能进行表征(如图 6 所示)可知,该膜具有较高的物理及化学稳定性。超疏水改性 PVDF 膜浸泡在酸碱度较高的环境下 24 h,超疏水能力都在一定程度上消减。但是与未改性 PVDF 膜(接触角 131°)相比,经高酸碱度处理的 PVDF 膜的疏水能力依旧保持在一个较高水平。可说明超疏水改性 PVDF 膜具备一定的抗腐蚀能力。膜磨损 10 次后超疏水改性 PVDF 膜接触角为 156°,依然保持着良好的超疏水性能,说明超疏水涂层与膜结合紧

密,膜耐磨性较好。但同时也发现,静电纺丝制备的纳米纤维强度较低,且 8 h 静电纺丝 PVDF 膜厚度极小,拉伸性能较差,在砂纸拉动时,极易发生破损,从无纺布支撑中脱落,影响膜耐磨性能。超声后超疏水改性 PVDF 膜疏水性能基本没有改变,接触角仍能保持在 155°,这也进一步印证了超疏水涂层与 PVDF 膜结合紧密,并不会因超声波振荡而导致 OTS 疏水层以及其表面附着纳米 SiO₂ 的脱落,说明超疏水 PVDF 膜的性能比较稳定。

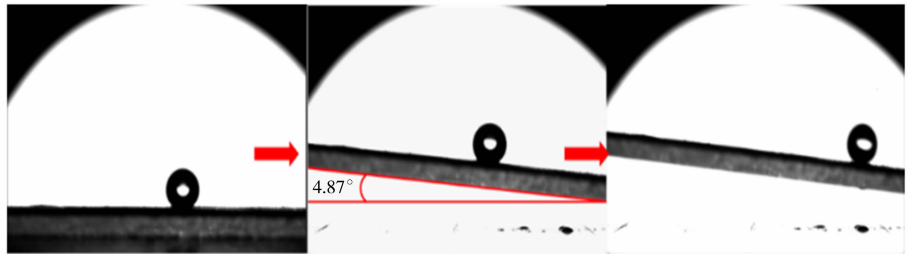


图 5 超疏水改性 PVDF 膜滚动角测试动态组图

Fig. 5 Dynamic group diagram of rolling angle test of superhydrophobic modified PVDF membrane

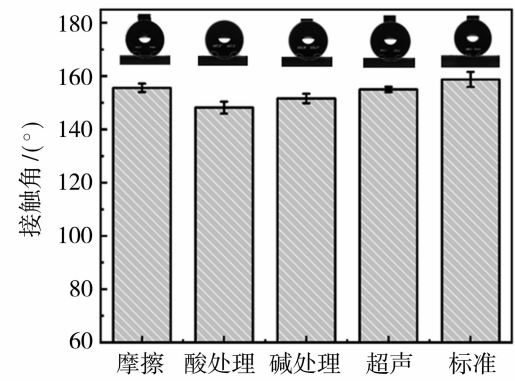


图 6 超疏水改性 PVDF 膜稳定性测试接触角结果

Fig. 6 Contact angle results of stability test of superhydrophobic modified PVDF membrane

2.4 超疏水改性 PVDF 膜的分离性能测试

超疏水改性 PVDF 膜对于石油醚(90~120 °C 馏分)、正辛烷、四氯甲烷和甲苯的油水乳液分离通量和油水分离效率如图 7 所示。对于所选取的 4 种油而言,超疏水改性 PVDF 膜膜通量与未改性 PVDF 膜相比有一个较高的提升。石油醚膜通量提高了 166%,正辛烷膜通量提高了 26%,四氯甲烷膜通量提高了 123%,甲苯膜通量提高了 23%。超疏水改性使得膜表面具有更强的疏水性,这会减少水在膜表面的黏附和浸润,从而使油相更容易通过膜孔,进而提高了膜通量。未改性的 PVDF 膜表面可能会有一定程度的亲水性,水会在膜表面形成水膜,阻碍油相的通过,而改性后这种阻碍大大减小。膜

粗糙度表征也显示超疏水改性会增加膜表面的粗糙度。这种粗糙度可以形成空气垫,进一步减小油相通过膜孔的阻力,提高通量。同时,负载的 SiO₂ 颗粒可能会在膜表面或膜孔内形成一些微小的孔隙或通道,这些孔隙或通道可以增加油相的传输路径,从而在一定程度上提高膜通量。同时,石油醚、正辛烷、四氯甲烷和甲苯的分子大小和形状不同。分子较小且形状较为规整的油相(如正辛烷)可能更容易通过膜孔,而分子较大或形状不规则的油相(如甲苯)通过膜孔时受到的阻力可能更大。因此,对于不同油相,超疏水改性带来的通量提升效果会有所不同。对于石油醚和正辛烷而言,膜通量偏低,这是由于油比水轻,过滤时,由于重力作用,在膜表面容易形成一层水层,阻碍了油通过超疏水膜。另一方面,乳化剂司班 80 也比石油醚和正辛烷轻,表面活性剂易沉降到底部影响油水分离性能。而对于甲苯而言,膜通量明显高于其他油水乳液,主要原因是油水乳液乳化程度不高,油相和水相分离较为容易,导致膜通量较高。超疏水改性 PVDF 膜油水分离性能相对未改性 PVDF 膜也同样有较高提升,虽然乳化剂会使乳液稳定性增加,但超疏水膜的表面特性使得水相更倾向于在膜表面形成水珠而滚落,减少了水相透过膜的可能性,一定程度上阻止油滴在膜表面的附着和堵塞。

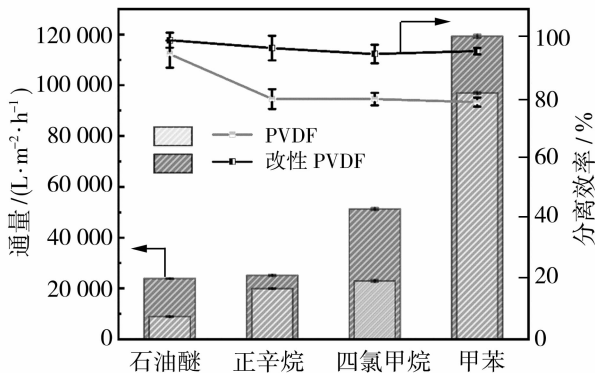
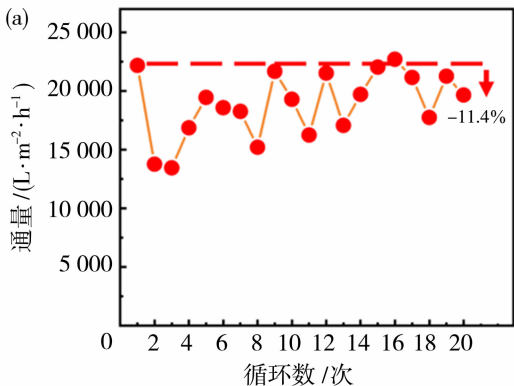


图 7 各油水乳液通量对比和分离效率对比
Fig. 7 Comparison of fluxes and separation efficiencies of various oil-water emulsions

2.5 超疏水改性 PVDF 膜的抗污染性能测试

超疏水改性 PVDF 膜循环 20 次后的膜通量如图 8 所示。由图 8 可知,随着循环次数的增加,通量有时存在上升情况,这是因为在循环过程中,膜表面可能会吸附一些污染物。随着循环次数的增加,这些污染物可能会因为流体的剪切力等作用而部分脱落,从而露出更多的膜孔,使得膜通量增加。总体来看,膜的通量基本稳定在 15 000~22 000 L/(m²·h) 范围内。说明超疏水改性 PVDF 膜抗污染性能较好且能保持一个较为稳定的膜通量,同时改性膜基本可以通过乙醇清洗掉膜表面污染物并能取得很好的再生效果。

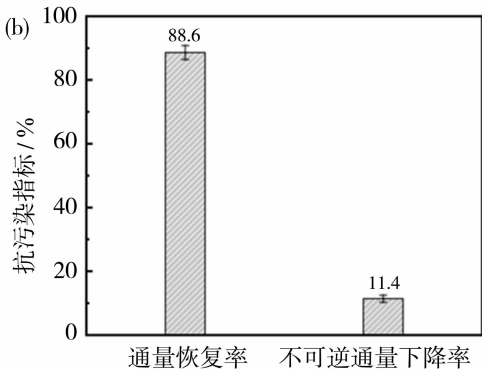


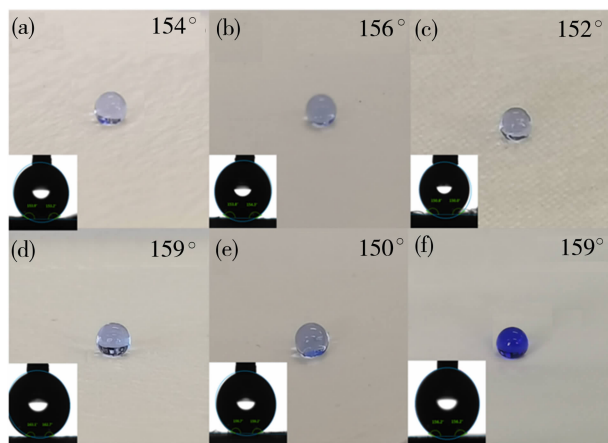
图 8 20 次循环超疏水改性 PVDF 膜通量(a); 抗污染指数(b)

Fig. 8 Superhydrophobic modified PVDF membrane flux for 20 cycles (a); pollution resistance index (b)

2.6 超疏水染料推广应用

通过使用超疏水染料(OTS 质量分数 1.5%, PDMS 质量分数 2%, SiO₂ 质量分数 0.2%)对其他固体表面,如无纺布、玻璃纤维、微孔微滤膜、棉布和滤纸等进行超疏水改性,发现该染料能使其他固体

表面呈疏水性,如图 9 所示。说明该方法普遍适用于对其他固体表面进行疏水改性。通过对固体表面接触角表征发现接触角均值为玻璃纤维 154°、滤纸 156°、棉布 152°、微孔微滤膜 159°和无纺布 150°,均表现出超疏水性。



(a) 玻璃纤维;(b) 滤纸;(c) 棉布;(d) 微孔微滤膜;
(e) 无纺布;(f) PVDF 膜

图 9 不同基底超疏水改性结果

Fig. 9 Results of different substrate superhydrophobic modifications

3 结论

本文通过借助 OTS 在油水界面自发进行聚合反应的机理,在 PVDF 纳米纤维膜表面构筑了超疏水层,添加了 PDMS 和纳米 SiO_2 以增强疏水层稳定性与表面粗糙度。通过该方法获得了静态接触角为 159° 、滚动角小于 5° 的超疏水薄膜,且膜的物理及化学稳定性良好,在强碱环境下浸泡 24 h,或超声振荡 5 min,膜的超疏水性能基本不受影响。通过 XPS 和 ATR-FTIR 表征发现,超疏水改性后 PVDF 膜表面已引入硅烷聚合物的特征吸收峰和 Si 元素,说明 OTS 自聚膜在 PVDF 膜表面结合紧密。通过 SEM 表征发现,纳米 SiO_2 已成功掺杂在超疏水层上,且与未改性 PVDF 膜形貌上有较大的差距。对表面粗糙度表征发现,改性后膜粗糙度为 $8.69 \mu\text{m}$,远高于未改性膜的 $4.11 \mu\text{m}$ 。膜超疏水改性后,能分离出澄清的油水分离透过液,通量高于未改性 PVDF 膜,且膜抗污染性能良好。将该超疏水改性方法推广应用于无纺布、玻璃纤维、商业微孔微滤膜、棉布和滤纸等都可获得较好的超疏水效果。

参考文献:

[1] 贾舒捷. 高 COD 含油废水的处理研究[J]. 山西化工, 2023, 43(9): 221-222.
[2] 张紫璇. 渤海焦油球的源识别及降解命运研究[D]. 烟台:中国科学院大学(中国科学院烟台海岸带研究所), 2023.

[3] 李倩玮,张 苗,韦 标,等. 工业废催化剂耦合固定化石油降解菌微球高效处理含油废水[J]. 工业水处理, 2024, 1-20.
[4] 刘成龙. 含油污泥与煤矸石共热解特性研究与机理分析[D]. 北京:北京化工大学, 2024.
[5] 兰 倩,朱 平,郭鸿江. 基于静电纺丝技术的油水分离纳米纤维膜研究进展[J]. 中国塑料, 2024, 38(12): 19-23.
[6] 冯 颖,王 卓,王子鑫,等. 壳聚糖复合渗透汽化膜分离有机溶剂的研究进展[J]. 复合材料学报, 2025.
[7] 聂 毅,高红帅,张香平,等. 离子液体溶解天然高分子材料及制备功能纤维/膜新过程[J]. 中国科学:化学, 2025.
[8] 徐 健. 钴基纳米材料改性复合纳滤膜的制备及染料分离性能和机理研究[D]. 合肥:安徽理工大学, 2024.
[9] 乔晓龙,李 季,朱琳涛,等. 基于二维 MoS_2 纳米材料分离膜的制备及其应用研究进展[J]. 陕西科技大学学报, 2025.
[10] 蒋晨啸,陈秉伦,张东钰,等. 我国盐湖锂资源分离提取进展[J]. 化工学报, 2022, 73(2): 481-503.
[11] 朱国全. 聚丙烯腈对聚乙烯醇膜形貌和性能的改进[J]. 山东化工, 2024, 53(2): 63-64.
[12] 林 昊,郭东毅,吕 谦,等. 玉米秸秆基本质素-醋酸纤维素紫外屏蔽膜的制备及其性能[J]. 复合材料学报, 2023, 40(8): 4768-4778.
[13] 蒋 也,郭小滔,杜丽君,等. 磺化聚三氟苯乙烯对不同溶剂体系制备聚砜超滤膜结构及性能影响研究[J]. 合成技术及应用, 2023, 38(1): 38-43.
[14] 李明慧,代梦露,刘凤萍,等. 低介电常数聚酰亚胺研究进展:结构与性能的关系[J]. 高分子通报, 2023, 36(8): 1042-1075.
[15] 杜江缘,叶贞丽,罗惠文. 聚偏氟乙烯膜亲水改性研究进展[J]. 化学工业, 2022, 40(03): 65-73.
[16] 张海宝. 氟树脂在特种阀门上的应用研究[D]. 银川:宁夏大学, 2021.
[17] 邱 琳,杨桂花,蒋启蒙,等. 疏水疏油纤维素基功能材料的制备及其应用研究进展[J]. 复合材料学报, 2025.
[18] 纪海兰. 新型 Janus 膜的制备及其在直接接触式膜蒸馏中的应用[D]. 苏州:苏州科技大学, 2022.
[19] 李冬瑶. 掺锌镁 PVDF 仿生骨膜表征及物理性能研究[D]. 乌鲁木齐:新疆医科大学, 2023.
[20] 贾彤彤. 静电纺丝 PVDF 基纳米纤维膜的构筑及在免疫层析检测中的应用研究[D]. 西安:陕西科技大学, 2022.
[21] 孙 烜. 基于 PVDF 疏水材料的溶液除湿半渗透膜改性研究[D]. 上海:上海交通大学, 2021.
[22] 侯常春. 环氧树脂超疏水复合涂层的制备及其性能研

- 究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2023.
- [23] 韩林海. 等离子体改性 PVDF 膜及其在电场下的膜通量研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2023.
- [24] 刘 峰. 基于聚偏氟乙烯支撑层的聚酰胺复合膜的制备及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2022.
- [25] 薛贵兰. 聚多巴胺改性压电聚偏氟乙烯膜调控干细胞黏附及钙含量的研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2021.
- [26] 张海静. 超疏水 PVDF 杂化膜的制备与性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2020.
- [27] 张大帅. 超疏水 PVDF/PVC 复合膜的制备及其在膜蒸馏海水淡化中的应用[D]. 海口: 海南师范大学, 2020.
- [28] 王晓嵩. PVDF 基复合储能电介质材料服役特性综合优化研究[D]. 济南: 山东大学, 2023.
- [29] 李少伟. 疏水化表面处理的现象与机制[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2017.
- [30] 彭 勃. 疏水 SiO_2 粒子的设计、制备及改性环氧树脂的研究[J]. 高分子学报, 2023, 54(12): 1844-1856.
- [31] 阮 欢. 锂离子电池硅基负极材料的制备及其电化学性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2023.

Preparation of superhydrophobic PVDF nanofiber membranes and their separation properties

SUN Xiaoming¹, YU Feiyan¹, HAN Xu¹, WANG Ming², HOU Yingfei²

(1. China Liaohe Petroleum Engineering Co., Ltd., Panjin 124010, China;

2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: Oil-containing wastewater has become one of the most serious environmental challenges at present. In response to this problem, membrane treatment technology has attracted much attention from researchers in the treatment and disposal of oil-containing wastewater due to its convenient operation, simple structure and efficient separation performance. Among them, superhydrophobic membrane materials stand out in terms of anti-fouling performance by virtue of appropriate roughness and extremely low surface energy characteristics. In this paper, an innovative surface modification method was adopted. Based on *n*-octadecyltrichlorosilane (OTS), the superhydrophobic thin membrane was prepared through the hydrolysis of silicon-chlorine bonds on the oil-water interface and the subsequent dehydration condensation self-polymerization reaction. To enhance the stability and durability of the membrane, polydimethylsiloxane (PDMS) was further introduced to construct a stable nano-rough structure on the membrane surface. This modification method effectively achieved the superhydrophobic transformation of the membrane. Flux and oil-water separation performance tests were carried out using petroleum ether, *n*-octane, carbon tetrachloride and toluene as simulated separation emulsions. The modified polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane exhibited a higher flux and an oil-water separation performance of over 95%. In addition, the relevant properties of the superhydrophobic modified PVDF membrane were characterized, and its applications on solid surfaces such as non-woven fabrics, glass fibers, commercial microporous microfiltration membranes, cotton fabrics and filter papers were also studied. The contact angle characterizations on these solid surfaces showed that the average contact angles were 154° for glass fibers, 156° for filter papers, 152° for cotton fabrics, 159° for microporous microfiltration membranes and 150° for non-woven fabrics, all of which exhibited superhydrophobicity.

Key words: polyvinylidene fluoride; electrostatic spinning; *n*-octadecyltrichlorosilane; superhydrophobic; oil-water separation