

文章编号:1674-2869(2019)03-0258-04

# 苯乙烯-马来酸酐共聚物静电纺丝膜的制备与油水分离性能

鲍世轩, 华乐, 文轩, 张宇, 郭雅妮\*

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205

**摘要:**以苯乙烯-马来酸酐共聚物(PSMA)为原料,以 $N,N$ -二甲基甲酰胺为溶剂,在不锈钢网上通过静电纺丝法将不同质量浓度的静电纺丝液制备成无纺布状的PSMA膜,再通过喷涂氟碳表面活性剂(FS-51)改变膜对水和油的亲和性得到PSMA/FS-51膜;利用扫描电子显微镜和静态接触角等测试手段表征了所制备膜的微观形貌和表面润湿性。结果表明膜在喷涂氟碳表面活性剂后由超亲油性转变为超亲水性。当静电纺丝液质量浓度为0.45 g/mL时,获得的膜的纤维粗细最均匀,PSMA/FS-51膜的油水分离效率达到99%;当静电纺丝液质量浓度为0.50 g/mL时,制备的PSMA/FS-51膜的油水分离效率达到100%。此研究提供了一种工艺简单、高效的油水分离方法。

**关键词:** 苯乙烯; 马来酸酐; 静电纺丝; 油水分离

**中图分类号:** O631.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.03.010

## Preparation and Oil-Water Separation of Poly (Styrene-Co-Maleic Anhydride) Electrospinning Film

BAO Shixuan, HUA Le, WEN Xuan, ZHANG Yu, GUO Yani\*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract:** Poly (styrene-co-maleic anhydride) (PSMA) nonwoven films were fabricated by electrospinning method on stainless steel meshes with  $N,N$ -dimethylformamide solutions of PSMA as the raw material. We sprayed fluorocarbon surfactant (FS-51) onto the as-prepared nonwoven films to change their water and oil-affinity and obtained the PSMA/FS-51 films. The morphology and surface wettability of the films were characterized by scanning electron microscopy and static contact angle measurement, respectively. These results indicate that the nonwoven films with superoleophilicity exhibit superhydrophilicity through the treatment with fluorocarbon surfactant, presenting the most uniform fiber diameter and 99% of oil-water separation efficiency at the PSMA mass concentration of 0.45 g/mL. Furthermore, the oil-water separation efficiency reaches 100% at the PSMA mass concentration of 0.50 g/mL. This work provides a simple and highly efficient approach for oil-water separation.

**Keywords:** styrene; maleic anhydride; electrospinning; oil-water separation

为了缓解甚至解决被日益重视的水体中的油污染,大量科研工作者投身其中并提出了许多方

案,其中利用膜将油水混合物分离具有操作简单、能耗低且无污染等特点,是相对理想的分离方

收稿日期:2019-02-20

**基金项目:** 武汉工程大学第九届研究生教育创新基金(CX2017011);武汉工程大学科学研究基金(k201623);湖北高校省级大学生创新创业训练计划项目(201810490042)

**作者简介:** 鲍世轩,硕士研究生。E-mail:1085515526@qq.com

**\*通讯作者:** 郭雅妮,博士,副教授。E-mail:guoyani@163.com

**引文格式:** 鲍世轩,华乐,文轩,等. 苯乙烯-马来酸酐共聚物静电纺丝膜的制备与油水分离性能[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(3): 258-261.

式。其中具有亲水疏油性能的膜可以使油水混合物中的水通过而油被阻隔,防止膜表面被油所污染导致其使用次数下降。

苯乙烯-马来酸酐共聚物[poly(styrene-co-maleic anhydride), PSMA]是由苯乙烯和马来酸酐共聚而成,因其特殊的分子结构而具有优良的耐热性、刚性及稳定性等。随着社会和科技的迅速发展,使得PSMA的合成和应用研究快速进步,PSMA在乳胶涂料、改性剂和复合材料等领域均有着重要的发展和突破<sup>[1-6]</sup>。

静电纺丝是一种特殊的纤维制造工艺,自其诞生起就吸引了大批科研人员的关注<sup>[7-10]</sup>。静电纺丝是将聚合物溶液在强电场中进行喷射纺丝,可以得到纳米级直径的聚合物细丝<sup>[11]</sup>。在固定接受辊与出丝针头相对位置不变的情况下进行一段时间的持续纺丝后,丝与丝相互重叠,会形成具有微小孔径的聚合物纤维网状物。在本课题组的前期研究中,沈荣等<sup>[12]</sup>成功制备了苯乙烯-马来酸酐交替共聚物。本研究中将PSMA利用静电纺丝制成无纺布状膜,采用氟碳表面活性剂对膜表面进行处理后用于油水混合物的分离,将有助于其在油水分离领域中的应用。

1 实验部分

1.1 实验试剂

PSMA(实验室自制),*N,N*-二甲基甲酰胺(*N,N*-dimethylformamide, DMF),氟碳表面活性剂(杜邦FS-51,上海舰邦实业有限公司),苏丹Ⅲ(上海迈坤化工有限公司),亚甲基蓝(泰州市长浦化学试剂有限公司),不锈钢网(丝径为50 μm,孔径为77 μm,上海华鑫五金筛网厂),去离子水(自制),玉米胚芽油(山东鲁花集团有限公司),石蜡油(国药集团化学试剂有限公司,溜出温度大于300 ℃),载玻片(大丰市建华玻璃器械厂,25.4 mm×76.2 mm)。

1.2 实验方法

将PSMA溶解在一定量的DMF中,分别配制成质量浓度为0.25、0.30、0.35、0.40、0.45、0.50 g/mL的静电纺丝液,并使静电纺丝液在20 kV、0.01 mL/min的条件下分别在载玻片和不锈钢网上进行静电纺丝处理得到PSMA膜,再将 $V_{FS-51}:V_{去离子水}=1:50$ 的FS-51水溶液喷于膜上,室温干燥后得到PSMA/FS-51膜。

1.3 仪器与表征

采用接触角测定仪(德国KRUSS公司,

DSA-100型)测定膜对水、玉米胚芽油、石蜡油的接触角;采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)(捷克TESCAN公司,VEGA3型)测定PSMA膜的微观形貌。采用无砂芯的砂芯漏斗测定通过静电纺丝制备并以钢丝网为支撑材料的膜的油水分离效率,将50 mL玉米胚芽油用苏丹Ⅲ染成红色,将50 mL去离子水用亚甲基蓝染成蓝色。将上述两种溶液混合后倒入分离装置中静置15 min,再根据收集到的水和油的体积计算膜的分离效率。

$$\eta = \frac{50 - V}{50} \times 100\%$$
,其中V为随水一同下漏的油的体积。

2 结果与讨论

2.1 接触角测试

图1为静电纺丝液质量浓度为0.50 g/mL,通过静电纺丝制备的膜喷涂FS-51前后的静态接触角的测试结果,具体数据列于表1中。由图1和表1可知,未喷涂FS-51的PSMA膜对于两种油的接触角均为0°,水的接触角均大于132°,表现出疏水超亲油的性质;而喷涂了FS-51水溶液的PSMA/FS-51膜,水的接触角为0°,两种油的接触角均大于119°,即均转化为超亲水疏油膜。这是因为氟碳表面活性剂FS-51为膜表面提供了低表面能,使膜疏油,但氟碳表面活性剂FS-51为氟化氧化胺型,可以与水形成强大的氢键,因此表面转变为超亲水疏油性。

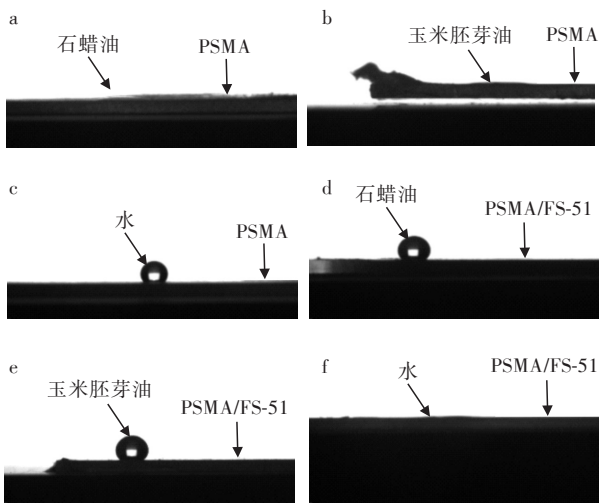


图1 静电纺丝膜的水接触角和油接触角:  
(a-c)PSMA, (d-f)PSMA/FS-51

Fig. 1 Water contact angles and oil contact angles of the electrospinning films: (a-c)PSMA, (d-f)PSMA/FS-51

表 1 不同质量浓度 PSMA 制备的静电纺丝膜的水接触角和油的接触角

Tab. 1 Water contact angles and oil contact angles of electrospinning films at different PSMA mass concentrations

PSMA 质量浓度 / (g/mL)	PSMA 膜的接触角 / (°)			PSMA/FS-51 膜的接触角 / (°)		
	水	玉米胚芽油		水	玉米胚芽油	
		石蜡油			石蜡油	
0	49.19	26.3	0	10.12	101.52	95.65
0.25	140.93	0	0	0	137.18	119.48
0.30	136.54	0	0	0	134.78	122.87
0.35	133.96	0	0	0	120.03	120.80
0.40	132.51	0	0	0	128.59	130.18
0.45	132.50	0	0	0	134.68	135.67
0.50	133..23	0	0	0	137.11	136.68

通过静电纺丝制备的 PSMA 膜的微观形貌,图 2(g) 为质量浓度为 0.50 g/mL 的静电纺丝液制备的膜在喷涂 FS-51 水溶液后的微观形貌。由图 2 可知,随着静电纺丝液质量浓度的增加,PSMA 膜的丝径也随之增大:当静电纺丝液质量浓度由 0.25 g/mL 增加至 0.50 g/mL 时,丝径由 115~192 nm 增加至 353~500 nm,这是由于随着静电纺丝液质量浓度的增加,单位时间内通过静电纺丝纺出的聚合物含量增加,在电场不变的情况下丝的丝径也会相对增加;静电纺丝液质量浓度为 0.25 g/mL 时所制备的丝中存在纺锤状和圆形颗粒结构,这是由于静电纺丝液中聚合物含量过低,在静电纺丝过程中射流不稳定所造成<sup>[13-15]</sup>。静电纺丝液质量浓度为 0.45 g/mL 时所制备的丝径最为均匀,均在 380~400 nm 之间。对比图 2(g) 和图 2(f) 可知,氟碳表面活性剂很好地附着在丝上,并且在一定程度上缩小了膜的孔径大小。

2.2 SEM 表征

图 2(a) ~ 图 2(f) 为不同质量浓度静电纺丝液

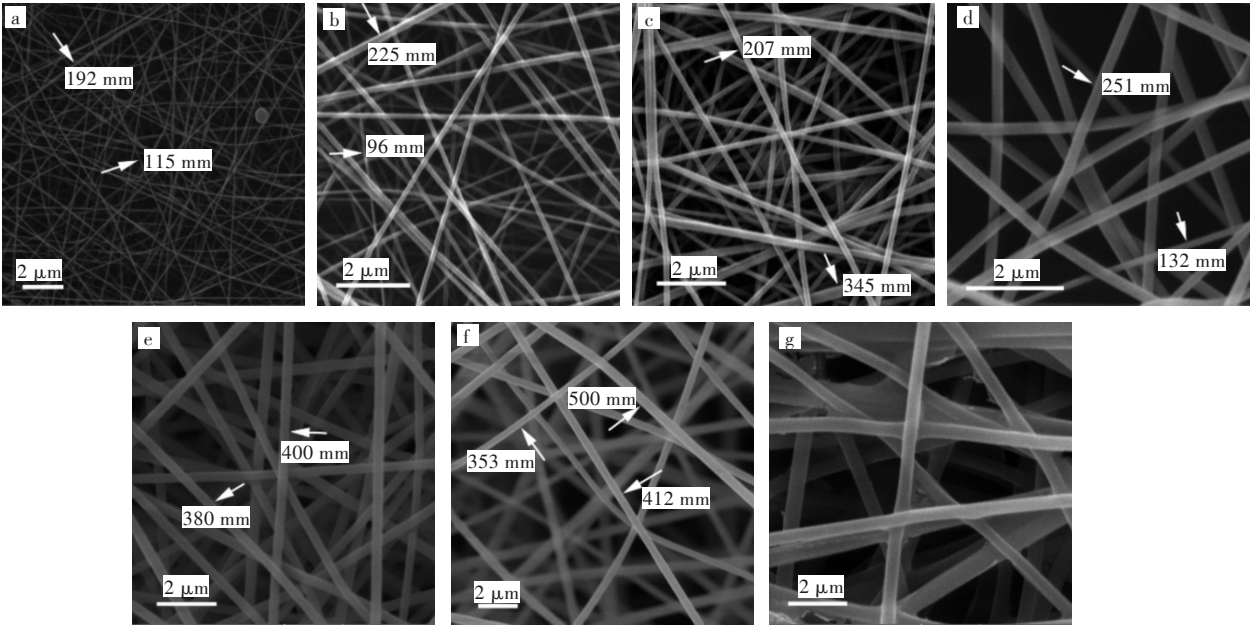


图 2 不同质量浓度 PSMA 所制备的 PSMA 膜的 SEM 图:(a)0.25 g/mL,(b)0.30 g/mL,(c)0.35 g/mL,(d)0.40 g/mL,(e)0.45 g/mL,(f)0.50 g/mL,(g)0.50 g/mL,喷涂了 FS-51

Fig. 2 SEM images of PSMA films at different PSMA mass concentrations:(a)0.25 g/mL, (b)0.30 g/mL, (c)0.35 g/mL, (d)0.40 g/mL, (e)0.45 g/mL, (f)0.50 g/mL, (g)0.50 g/mL, with FS-51

2.3 油水分离测试

利用油水分离装置测试不同质量浓度静电纺丝液制备的 PSMA 膜的油水分离效率,测试结果列于表 2 中。

由表 2 可知,随着静电纺丝液质量浓度的增加,所制备的膜的油水分离效率逐渐增加,这是由于静电纺丝液质量浓度的增加使得在电压 20 kV 和推进速度为 0.01 mL/min 的条件下更易得到相对均一的丝,且不会出现明显的缺陷(如纺锤状结

构、颗粒结构和大的孔洞等)。喷涂了氟碳表面活性剂的膜比未喷涂的膜具有更高的分离效率,其中静电纺丝液质量浓度为 0.40 g/mL 时,通过静电纺丝制备的膜且喷涂 FS-51 水溶液后,油水分离效率达到 99%;静电纺丝液质量浓度为 0.50 g/mL 时,通过静电纺丝制备的膜且喷涂 FS-51 水溶液后,其油水分离效率达到 100%,且水的通过速率更快,这与接触角的测试结果相一致。而静电纺丝液质量浓度为 0.40~0.50 g/mL,未喷涂 FS-51 水溶液的



表2 静电纺丝膜的油水分离效率

Tab. 2 Oil-water separation efficiencies of electrospinning films

PSMA 质量浓度 / (g/mL)	分离效率 / %	
	PSMA 膜	PSMA/FS-51 膜
0.25	80	90
0.30	85	92
0.35	86	98
0.40	0	99
0.45	0	99
0.50	0	100

膜的分离效率为0%,这可能是PSMA膜亲油疏水的性能使其在膜表面形成一层油膜,并将膜孔堵塞,使水被隔离其上而无法分离。

3 结 语

以不锈钢网为基材,以DMF为溶剂,将不同质量浓度的PSMA静电纺丝液进行静电纺丝获得无纺布状膜,再通过喷涂氟碳表面活性剂使膜获得亲水和疏油性。静态接触角测试表明,由于氟碳表面活性剂对丝的包覆,使得膜由超亲油疏水性转变为超亲水疏油性;SEM测试表明在静电纺丝液质量浓度为0.45 g/mL时通过静电纺丝得到的丝最为均匀,并通过油水分离实验表明其油水分离效率达到99%;由质量浓度为0.50 g/mL的静电纺丝液制备的膜在喷涂了氟碳表面活性剂后,油水分离效率达到100%。综合考虑后,由质量浓度为0.50 g/mL的静电纺丝液制备的无纺布膜在喷涂氟碳表面活性剂后,得到的超亲水疏油膜更好,因为它的油水分离效率更高。此静电纺丝膜制备工艺简单,实验过程易操作,为进一步开发防污的油水分离材料提供了潜在的可能。

参考文献

[1] 郝国亮,刘振杰,邓建元,等. 单分散苯乙烯-马来酸酐共聚物微球增长方式探究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2010,37(6):98-102.

[2] 孙应发. 沉淀聚合合成高分子量苯乙烯-马来酸酐共聚物及马来酸酐共聚物微球[D]. 北京:北京化工大

学,2010.

[3] 张国运,郑爽. 苯乙烯马来酸酐共聚物乳液的合成与应用[J]. 中国造纸,2007,26(10):19-22.

[4] 周家达,房宽峻,张霞. 苯乙烯马来酸酐共聚物的阳离子化改性及其对颜料的分散[J]. 化工新型材料,2007,35(3):72-74.

[5] ALI E A, ELKHOLY S S, MORSI R E, et al. Studies on adsorption behavior of Cu (II) and Cd (II) onto aminothiophene derivatives of styrene maleic anhydride copolymer [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 64:325-335.

[6] MAHDAVI H, ARDESHIRI F. An efficient nanofiltration membrane based on blending of polyethersulfone with modified (styrene/maleic anhydride) copolymer [J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2016, 13(5): 873-880.

[7] 袁晓燕,董存海,赵瑾,等. 静电纺丝制备生物降解性聚合物超细纤维[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版),2003,36(6):707-709.

[8] 靳世鑫,辛斌杰,郑元生. 静电纺丝法宏量制备纳米纤维的研究进展[J]. 纺织学报,2018,39(3):175-180.

[9] ZHOU F L, GONG R H, PORAT I. Mass production of nanofibre assemblies by electrostatic spinning [J]. Polymer International, 2010, 58(4):331-342.

[10] ZHANG X L, TANG J G, LI H D, et al. Red light emitting nano-PVP fibers that hybrid with Ag@SiO<sub>2</sub>@Eu(tta)<sub>3</sub> phen-NPs by electrostatic spinning method[J]. Optical Materials, 2018, 78:220-225.

[11] 薛聪,胡影影,黄争鸣. 静电纺丝原理研究进展[J]. 高分子通报,2009(6):38-47.

[12] 沈荣,鲍世轩,郭蓓,等. 不同溶剂中的苯乙烯-马来酸酐共聚研究[J]. 武汉工程大学学报,2019,41(1): 57-60.

[13] 王大威,李金泽,吴江渝,等. 纳米荧光纤维防伪聚丙烯薄膜的制备与性能研究[J]. 绿色包装,2018(12): 45-50.

[14] 高婷婷,周蓉,丁彬,等. PAN/CNT复合纳米纤维膜的制备及其红外辐射特性[J]. 东华大学学报(自然科学版),2019,45(2):169-175.

[15] 蒙冉菊,王铁军,翁浦莹,等. 静电纺丝工艺参数对SS/PEO纳米纤维形貌及直径的影响[J]. 丝绸, 2018,55(12):37-42.