

三醋酸纤维素纳米纤维膜的制备及其油水分离应用

刘俊劭^a 刘瑞来^{a,b*} 赵璠云^a 饶瑞晔^b

(^a武夷学院生态与资源工程学院,福建省生态产业绿色技术重点实验室 福建 武夷山 354300;

^b福建师范大学材料科学与工程学院,福建省高分子材料重点实验室 福州 350007)

摘 要 石油开采和油船运输泄露的油污污染日益突出,使得质轻、亲水疏油的油水分离材料得到广泛关注。本文在无任何添加剂条件下,以三醋酸纤维素(TCA)/*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)溶液通过热致相分离(TIPS)制备TCA纳米纤维膜。研究了淬火时间、温度和聚合物浓度等条件对TCA纳米纤维膜形貌的影响。TCA纳米纤维膜的形貌、孔隙率和比表面积通过SEM、乙醇法和 N_2 吸脱附表征。实验结果表明,最佳实验条件为:淬火时间180 min、淬火温度 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、聚合物质量分数5%,得到直径为 $(110 \pm 28)\text{ nm}$ 均匀纤维膜。与块状TCA流延膜相比,TCA纳米纤维膜的高孔隙率和大比表面积以及表面特殊的微/纳结构,使其水接触角由 86.2° 增加到 137.5° 。由于高疏水性和亲油性以及强烈的毛细作用,TCA纳米纤维膜的吸油容量达到 21.5 g/g ,分别是流延膜的20~42倍,且可快速吸收油水混合物中的油层。TCA纳米纤维膜是一种可生物降解的溢油污染清洁材料。

关键词 热致相分离;三醋酸纤维素;纳米纤维;油水分离

中图分类号:O636.9

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)05-0512-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.05.160333

随着工业的发展,海洋和水污染问题日益严重,人们开始寻找清洁环境的功能材料。其中,石油开采和油船运输泄露的油污污染日益突出,使得质轻、亲水疏油材料得到广泛研究^[1-2]。

纳米纤维膜由于具有大的长径比、多孔结构和比表面积大,因此在膜分离、催化剂载体、热电绝缘材料、环境治理、储能和生物材料等重要领域具有广泛应用前景^[24]。目前纳米纤维膜材料主要通过拉伸法、模板合成、自组装、相分离、静电纺丝等方法制备^[5-7]。不同的孔结构及其孔径大小和分布、孔隙率、比表面积和物理性能可通过不同的制备方法得到。与其它方法相比,热致相分离法(TIPS)由于操作简单、实用范围广、生产效率高,可进行大工业化生产,因此近几年受到人们的广泛关注。均相的聚合物溶液低温时的相分离导致聚合物相和溶剂相的富集。多孔结构的形成是富集的溶剂相被其它溶剂萃取后留下的。不同的相分离机理将会产生不同形貌的纳米纤维膜。例如Ma等^[8]通过TIPS制备直径为50~500 nm聚乳酸纤维膜,并通过改变聚合物浓度、淬火温度和淬火时间等实验参数得到纤维状、片状、多孔状形貌,纤维膜孔隙率可高达98.5%。Shao等^[9]利用相同方法制备得到片状、带状、纤维状和多孔状等聚形貌的乳酸(PLLA)。目前通过TIPS制备了PLLA、聚己内酯、壳聚糖及其一些共聚物^[10]。然而利用TIPS制备醋酸纤维素纤维膜尚无相关报道。

三醋酸纤维素(TCA)是天然高分子纤维素的衍生物,是一种具有良好生物相容性和生物降解性的生物材料,在自然条件下可生物降解为二氧化碳和水,不会对环境造成二次污染,是一种环境友好材料。而且TCA还是水处理常用的一种高分子材料。TCA具有良好的亲油性和疏水性。块状TCA材料的水接触角为 $66.6^{\circ} \sim 101^{\circ}$,只是一种普通的疏水性材料,且块状TCA材料孔隙率低、比表面积小,限制了其在油水分离材料中应用。基于以上原因,本研究采用TIPS制备TCA纳米纤维膜,提高其孔隙率和比表面积,利用其表面特殊的微/纳结构提高其疏水性,并研究多孔膜的油水分离机理。

2016-08-19 收稿,2016-09-29 修回,2016-10-25 接受

国家自然科学基金(51406141)、福建省教育厅JK类项目(2014052,2012055)和南平市科技局自然科学基金(2011DJ10)资助

通讯联系人:刘瑞来,副教授;Tel/Fax:0599-5133136;E-mail:ruilailiu@163.com;研究方向:功能高分子研究

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

三醋酸纤维素(TCA,数均分子质量 30000,美国 Sigma-Aldrich 化学试剂公司);*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯,上海国药试剂厂);十二醇、硅油和石蜡油(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);美孚石油 1 号机油(3W-40);苏丹红(Ⅲ)(阿拉丁试剂有限公司)。其它试剂为市售分析纯,水为二次蒸馏水。

JEOL-7500LV 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM,日本 JEOL 公司);SL2008 型接触角仪(上海梭伦信息科技有限公司);Belsorp-Max 型比表面积分析仪(日本 MicrotracBEL 公司)。

1.2 TCA 纤维膜的制备

将 TCA 溶解在 DMAc 溶剂中,60 ℃ 磁力搅拌 2 h 使其完全溶解,形成均一透明溶液,TCA 的质量分数分别为 3%、5%、7% 和 9 %。溶解完成后在常温下磁力搅拌 1 h。将上述溶液倒入直径为 7.5 cm 培养皿中,放入预先设定的低温冰箱中,温度分别为 -10、-20、-30 和 -40 ℃,淬火时间分别为 10、60、120 和 180 min。淬火结束后将培养皿快速取出,沿着培养皿壁加入蒸馏水萃取,除去 DMAc,每隔 6 h 换水 1 次,连续换水 5 次。样品冷冻干燥 24 h,置于干燥器备用。TCA 流延膜制备过程如下:配制质量分数为 5% 的 TCA/DMAc 溶液,将溶液流延在光滑的玻璃基板上,常温下使溶剂自然挥发,最后 50 ℃ 真空干燥得到 TCA 流延膜。

1.3 测试与表征

用冷场发射扫描电子显微镜观察其表面形貌。所有样品都经喷金处理,喷金条件 30 mA,40 s。使用仪器配套软件 Smile-View(version 2.0)测量直径,求统计平均值。

采用接触角仪测量样品的接触角,测试温度为 23 ℃。采用比表面积分析仪测定液氮温度下样品的 N₂ 吸附-脱附等温线,用 BET 方法计算比表面积。

TCA 纳米纤维膜孔隙率的测定如下:将装满乙醇的比重瓶称重为 m_1 ;将质量 m_s 的纤维膜浸入乙醇中,抽真空脱气,务必使乙醇充盈于纤维膜的孔中,然后再加满乙醇,称重为 m_2 ;将浸满了乙醇的纤维膜取出后,剩余的乙醇与比重瓶称重为 m_3 。纤维膜本身体积 $V_s = (m_1 - m_2 + m_s) / \rho$ (乙醇密度),纤维膜中孔体积 $V_p = (m_2 - m_3 - m_s) / \rho$,纤维膜的孔隙率可通过式(1)计算:

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_p + V_s} = \frac{m_2 - m_3 - m_s}{m_1 - m_3} \times 100\% \tag{1}$$

1.4 吸油容量和油水分离测试

将一定量干燥 TCA 纤维膜分别浸在硅油、十二醇、机油和石蜡油中,每隔一定时间取出,用滤纸轻轻擦干表面附着的油,后称取 TCA 纤维膜质量,如此连续直至质量不再变化,由式(2)计算 TCA 纤维膜吸油容量 Q :

$$Q = \frac{m_1 - m_o}{m_o} \tag{2}$$

式中, Q 为吸油容量(g/g), m_o 、 m_1 分别为 TCA 纤维膜吸油前、后的质量(g)。

油水分离测试过程如下:十二醇、硅油、机油和石蜡油各 1 mL 滴加在含有 100 mL 蒸馏水的烧杯中,测取一定质量 TCA 纤维膜放入油层中,间隔一定时间取出用滤纸轻轻擦干表面附着的油,后称取 TCA 纤维膜质量,如此连续直至质量不再变化,采用式(2)计算吸油容量 Q 。

2 结果与讨论

2.1 淬火时间

TIPS 是将聚合物溶解形成均相溶液,然后将溶液淬火降温使体系发生相分离,最后将溶剂萃取得到聚合物膜,形成的膜大部分为多孔状,孔的形成是溶剂萃取后留下的。然而除了形成多孔状外,还可形成纤维膜状。一般认为纤维的形成是由于相分离形成聚合物富集相和溶剂富集相,然后聚合物富集

相的结晶形成纤维状结构。图 1 为将质量分数 5% TCA/DMAc 溶液 - 20 ℃ 淬火 180 min 后蒸馏水萃取冷冻干燥得到的样品数码图。样品为乳白色泡沫状结构, 密度为 0.0057 g/cm³、孔隙率为 93.1% (表 1), 厚度约为 3 mm。样品厚度可通过控制溶液量调节。制备的 TCA 为轻质泡沫材料。一般认为 TIPS 法制备材料的形貌与淬火温度、淬火时间、聚合物浓度等因素有关。图 2 为不同淬火时间对 TCA 形貌影响。从图 2 可知, 淬火时间为 10 min 只得到了表面凹凸的光滑膜, 随着淬火时间延长到 60 min, 出现了纤维状结构, 纤维上含有大量“珠-串”结构, 且纤维发生一定程度粘连。淬火时间为 120 min, 纤维变得松散, 但仍含有“珠-串”结构。淬火时间 180 min, 形成了均匀的纤维膜, 纤维直径为 (110 ± 28) nm。Ma 和 Zhang 的研究^[8]表明: 不同的相分离机理将会产生不同的形貌。聚合物富集相的结晶形成纤维状结构, 而晶体的成核与生长形成片状结构。因此, 本研究形成的“珠-串”结构可能与晶体的成核与生长形成的片状结构有关。

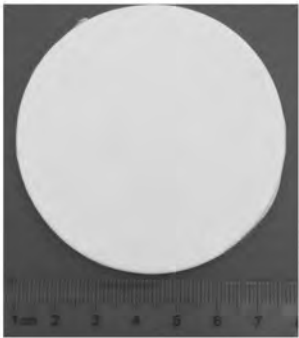


图 1 热致相分离法制备 TCA 纳米纤维膜数码图
Fig. 1 A digital photo of TCA nanofiber membranes by thermally induced phase separation

表 1 TCA 纳米纤维膜和 TCA 流延膜的吸油量

Sample	Density/ (g·cm ⁻³)	Porosity/%	BET/ (m ² ·g ⁻¹)	Water contactangle/(°)	Oil absorption capacity/(g·g ⁻¹)			
					Dodecanol	Engine oil	Paraffin oil	Silicone oil
Solvent-cast film	1.42	20.1	0.35	86.2	0.34	0.75	0.74	1.05
Nanofibers film	0.0057	93.1	13.65	137.5	14.5	17.2	16.7	21.5

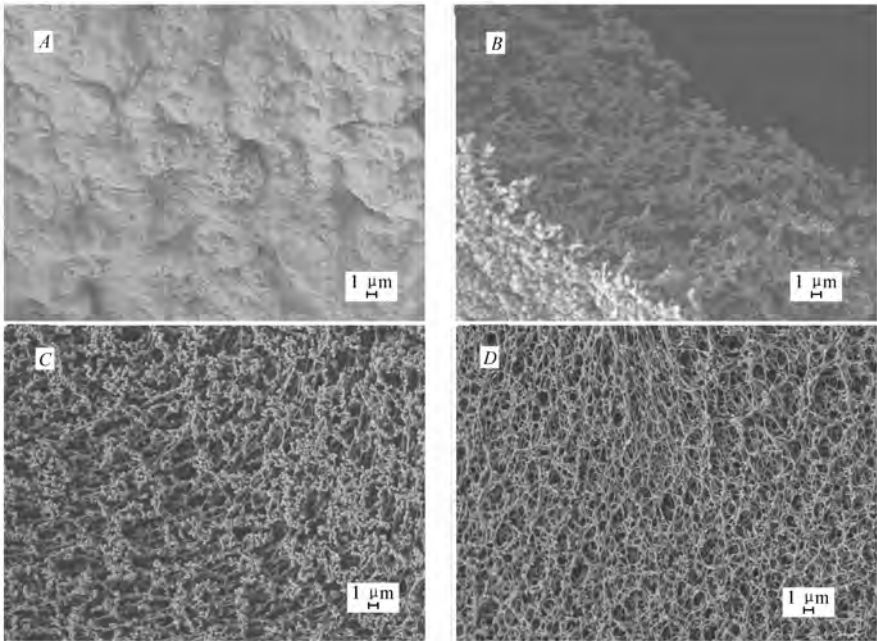


图 2 质量分数 5% 的 TCA/DMAc 溶液淬火不同时间得到 TCA 纳米纤维膜扫描电子显微镜照片
Fig. 2 SEM images of TCA nanofiber membranes prepared from the 5% mass fraction TCA/DMAc solutions quenched at - 20 ℃ for 10 min(A), 60 min(B), 120 min(C), 180 min(D)

2.2 淬火温度

图 3 为 5% TCA/DMAc 溶液不同温度下淬火 180 min 得到 TCA 扫描电子显微镜照片, - 10 ℃ 淬火

得到不规整颗粒,颗粒之间由细纤维相连, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 淬火形成均匀纤维, -30 和 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 淬火得到“珠-串”结构,且“珠-串”纤维有一定程度粘连。淬火温度越低,淬火深度越大,而淬火深度是产生热力学驱动力形成相分离的关键。因此,较高温度下淬火($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$)只能得到不规整颗粒。而淬火温度过低(-30 和 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$)形成的“珠-串”是由单晶团聚所形成的。淬火温度越低,冷却速率越快,过快的冷却速率虽然影响相分离过程,却可能有利于单晶的成核和增长过程,因此形成“珠-串”结构。

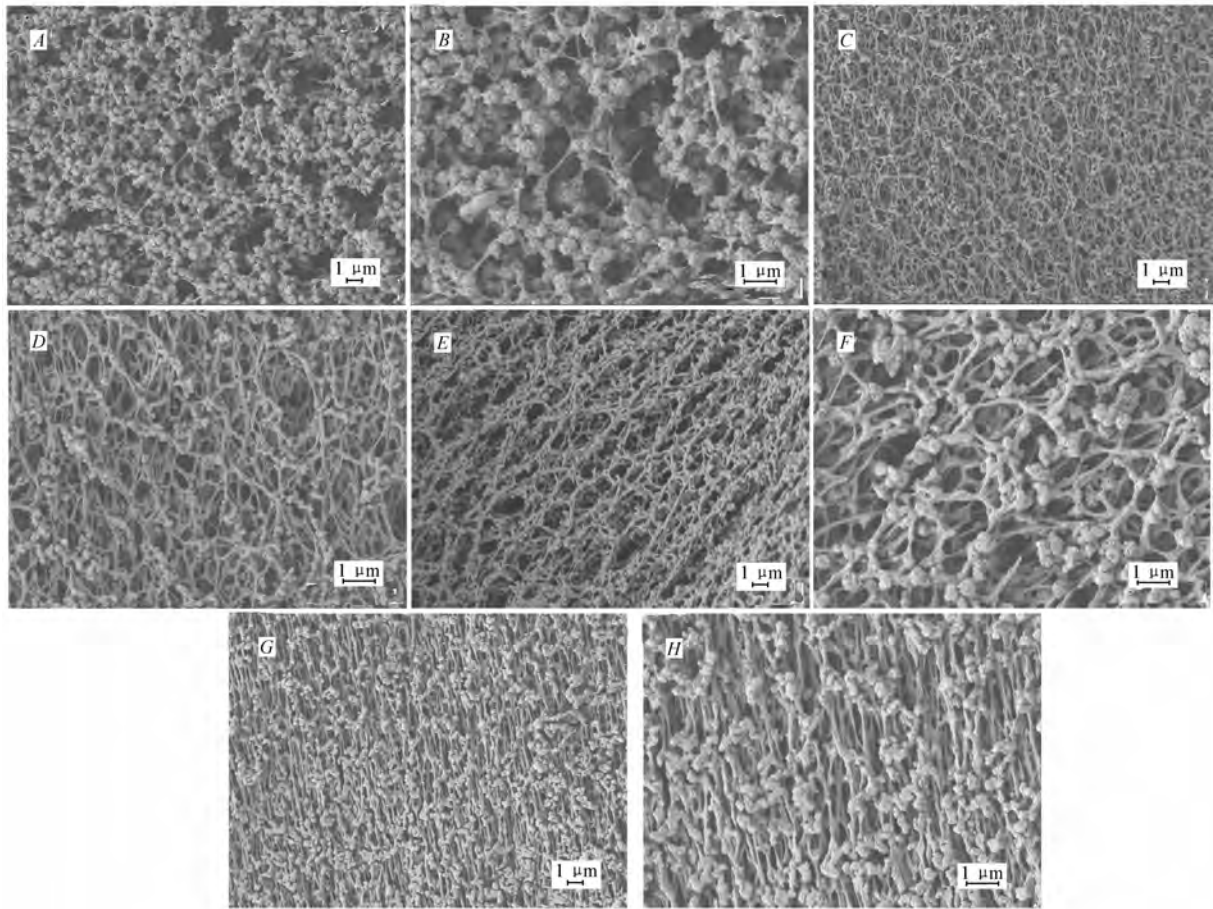


图 3 5% TCA/DMAc 溶液不同温度淬火 180 min 得到 TCA 纳米纤维膜扫描电子显微镜照片
Fig.3 SEM images of TCA nanofiber membranes prepared from the 5% TCA/DMAc solutions quenched at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (A,B), $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (C,D), $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (E,F), $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (G,H) for 180 min

2.3 聚合物浓度

图 4 为不同浓度 TCA/DMAc 溶液 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 淬火 180 min 得到 TCA 的扫描电子显微镜照片。质量分数为 3% 和 5% 得到均匀的纤维膜,而质量分数增加到 7% 和 9% 只能得到不规整颗粒或片状结构。主要因为低浓度相分离以旋节液-液相分离为主(易于形成纤维状),而高浓度相分离以成核和生长机理为主(易于形成单晶)。因此,低浓度形成纤维状而高浓度形成颗粒或片状结构。

2.4 油水分离

作为油水分离材料,必须是亲油-疏水材料,TCA 由于纤维素环上的 3 个羟基全部被乙酰基取代,具有较强的亲油性和疏水性,是一种良好的油水分离材料。TCA 可生物降解,吸油后可在自然条件下自行降解,不会对环境造成二次污染,是一种环保型油水分离材料。水接触角(WCA)是反映材料亲-疏水性的指标,WCA 大小不仅与材料分子链结构有关,还与材料表面形貌有关^[11-12]。图 5 为 TCA 流延膜和 TCA 纳米纤维膜的 WCA,TCA 流延膜的 WCA 为 86.2° ,说明 TCA 流延膜是一种普通疏水性材料。然而 TCA 纳米纤维膜的 WCA 高达 137.5° ,与流延膜相比,纳米纤维膜的 WCA 约增加了 51° ,说明 TCA 纳米纤维膜是超疏水性材料。主要因为 TCA 纳米纤维膜其比表面积和孔隙率分别高达 $13.65\text{ m}^2/\text{g}$ 和

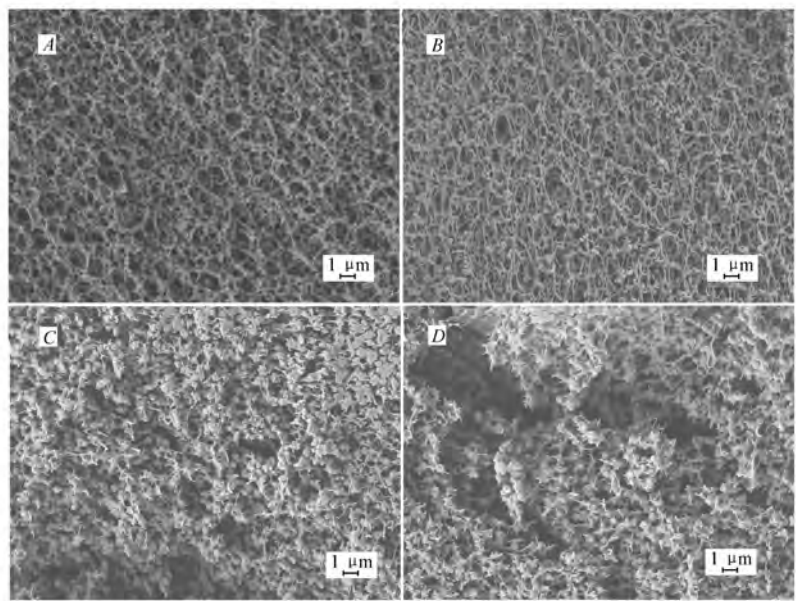


图 4 不同浓度 TCA 纳米纤维膜扫描电子显微镜照片

Fig. 4 SEM images of TCA nanofiber membranes prepared by quenching at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 180 min in different mass fractions
A. 3% ; B. 5% ; C. 7% ; D. 9%

93.1% (表 1), 且其粗糙表面由纳米纤维组成 (图 2D), 纳米纤维之间为孔隙 (空气填充), 此结构类似许多微/纳粗糙表面结构的超疏水性材料^[13-14]。表 1 为流延膜和纳米纤维膜对十二醇、机油、石蜡油和硅油 4 种油的吸油容量 (Q), 流延膜对 4 种油的吸油容量为 0.34 ~ 1.05 g/g, 然而纳米纤维膜对 4 种油的吸油容量均超过 14 g/g, 分别是流延膜的 20 ~ 42 倍。吸油容量的大大增加主要与纳米纤维膜高孔隙率和大比表面积 (表 1), 及其材料表面的微/纳结构有关。

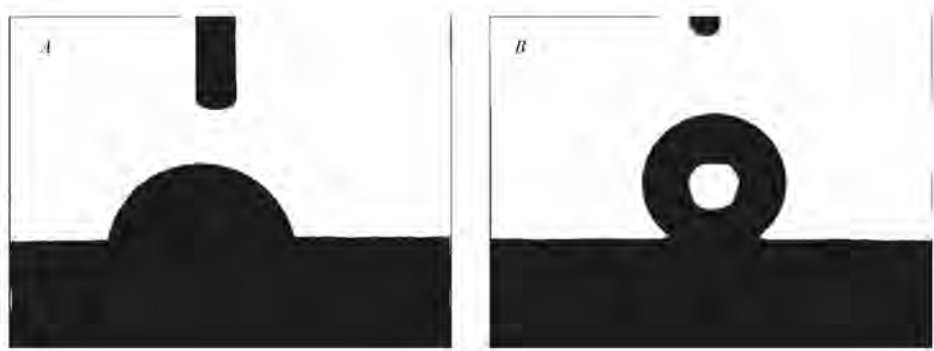


图 5 TCA 流延膜(A)和 TCA 纳米纤维膜(B)水接触角实验

Fig. 5 A water droplet on TCA solvent-cast film(A) and TCA nanofiber film(B)

除了高吸油容量外, 在油水混合物中选择性吸油, 是油水分离材料的另外一个特征。图 6 为 TCA 纳米纤维膜吸收漂浮在水中的硅油 (苏丹红染色), 由于硅油和纤维均比水轻, 能漂浮在水中, 将乳白色纤维膜放入水中, 在 10 s 内快速吸收漂浮在水中的硅油, 后将纤维膜取出, 水变澄清 (图 6B), 吸附的硅油不会从纤维膜表面滴落, 且吸附硅油后不会发生溶胀, 膜形状不变, 说明硅油牢牢地被吸附在膜的孔和毛细管里。

从油水混合物中快速分离油主要通过毛细管作用实现, 通过式 (3) Washburn 方程解释这一过程:

$$L^2 = \gamma D t \cos \theta / 4 \eta \tag{3}$$

式中, L 代表 t 时间内液体在毛细管内渗透距离; D 为毛细管直径; γ 和 η 为液体的表面张力和粘度; θ 为水接触角。如果材料的水接触角 θ 越大, 根据式 (3) 说明液体 (油) 在毛细管内渗透距离越大, 即单位时

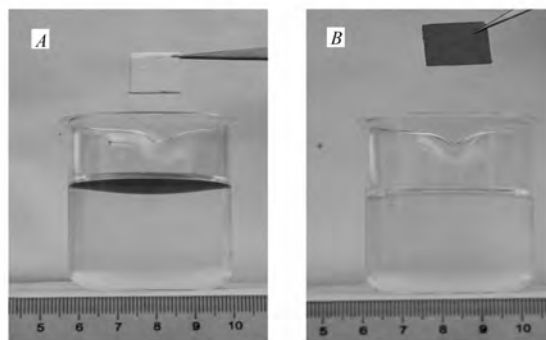


图 6 TCA 纳米纤维膜分离漂浮在水中的硅油层

Fig. 6 Separation of silicone oil layer spreading on water surface by the TCA nanofiber membranes

The oil layer was dyed with Sudan III before(A) and after(B) oil/water separation

间内吸收渗透效率更高。与 TCA 流延膜的 $\theta = 86.2^\circ$ 相比, TCA 纳米纤维膜的 $\theta = 137.5^\circ$, 在毛细力作用下油快速渗透而对水有排斥作用, 单位时间内吸收渗透效率更高。这样的性能赋予 TCA 纳米纤维膜理想的油水分离性能。与普通无纺布聚丙烯油水分离材料相比, TCA 纳米纤维膜具有可生物降解性, 不会对环境造成二次污染。因此, 本研究制备的 TCA 纳米纤维膜是环境友好的油水分离材料。

3 结 论

TCA 纤维膜特殊的微/纳结构(大量毛细管, 微孔)、高孔隙率和大比表面积, 赋予其高的吸油容量。由于超疏水性和亲油性及毛细管效应, 纳米纤维膜可以快速吸收漂浮在水中油层, 是一种理想的油水分离材料。同时 TCA 可生物降解, 吸油后可在自然条件下自行降解不会对环境造成二次污染, 是一种环保型油水分离材料。

参 考 文 献

- [1] Feng L, Zhang Z Y, Mai Z H, *et al.* A Super-Hydrophobic and Super-oleophilic Coating Mesh Film for the Separation of Oil and Water[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, **43**(15):2012-2014.
- [2] Xue Z, Wang S, Lin L, *et al.* A Novel Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic Hydrogel-Coated Mesh for Oil/Water Separation[J]. *Adv Mater*, 2011, **23**(37):4270-4273.
- [3] Dawson R, Cooper A I, Adams D J. Nanoporous Organic Polymer Networks[J]. *Prog Polym Sci*, 2012, **37**(4):530-563.
- [4] Yuan J, Liu X, Akbulut O, *et al.* Superwetting Nanowire Membranes for Selective Absorption[J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, **3**(6):332-336.
- [5] Bolton J, Bailey T S, Rzaev J. Large Pore Size Nanoporous Materials from the Self-assembly of Asymmetric Bottlebrush Block Copolymers[J]. *Nano Lett*, 2011, **11**(3):998-1001.
- [6] Liu R L, Ye H Y, Xiong X P, *et al.* Fabrication of TiO_2/ZnO Composite Nanofibers by Electrospinning and Their Photocatalytic Property[J]. *Mater Chem Phys*, 2010, **121**(3):432-439.
- [7] Liu R L, Li K N, Liu M, *et al.* Free Poly(*L*-lactic acid) Spherulites Grown from Thermally Induced Phase Separation and the Crystallization Kinetics[J]. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 2014, **52**(22):1475-1488.
- [8] Ma P X, Zhang R. Synthetic Nano-scale Fibrous Extracellular Matrix[J]. *J Biomed Mater Res*, 1999, **46**(1):60-72.
- [9] Shao J D, Chen C, Wang Y J, *et al.* Structure and Surface Nanomechanics of Poly(*L*-lactide) from Thermally Induced Phase Separation Process[J]. *Appl Surf Sci*, 2012, **258**(17):6665-6671.
- [10] Liu X, Ma P X. The Nanofibrous Architecture of Poly(*L*-lactic acid)-Based Functional Copolymers[J]. *Biomaterials*, 2010, **31**(2):259-269.
- [11] Roach P, Shirtcliffe N J, Newton M I. Progress in Superhydrophobic Surface Development[J]. *Soft Matter*, 2008, **4**(2):224-240.
- [12] Li A, Sun H X, Tan D Z, *et al.* Superhydrophobic Conjugated Microporous Polymers for Separation and Adsorption[J]. *Energ Environ Sci*, 2011, **4**(6):2062-2065.
- [13] Liu K, Jiang L. Metallic Surfaces with Special Wettability[J]. *Nanoscale*, 2011, **3**(3):825-838.
- [14] Wang J, Yang Q, Wang M, *et al.* Rose Petals with a Novel and Steady Air Bubble Pinning Effect in Aqueous Media[J]. *Soft Matter*, 2012, **8**(7):2261-2266.

Fabrication of Triacetate Cellulose Nanofiber Membranes and Their Application for Oil-Water Separation

LIU Junshao^a, LIU Ruilai^{a,b,*}, ZHAO Jinyun^a, RAO Ruiye^a

(^a *Fujian Provincial Key laboratory of Eco-Industrial Green Technology, College of Ecological and Resources Engineering, Wuyi University, Wuyishan, Fujian 354300, China;*

^b *Fujian Provincial Key Laboratory of Polymer Materials, College of Material Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)*

Abstract Oil pollution caused by oil exploitation and oil carrier transportation leakage have become increasingly prominent, so lightweight, hydrophilic and oleophobic materials for oil-water separation have attracted increasing attention. In this paper, triacetate cellulose (TCA) nanofiber membranes were prepared by thermally induced phase separation method from dimethylacetamide solution without the assistance of other additives. The effects of variables such as polymer concentration, quenching temperature and time on the morphology of TCA nanofiber membranes were studied. The morphology, porosity, and specific surface area of TCA nanofiber membranes were characterized by SEM, ethanol method, and N₂ adsorption-desorption. The results show that the optimum experiment conditions are as follow: quenching time is 180 min, quenching temperature is -20 °C, and concentration is 5% mass fraction, producing the uniform nanofiber membranes with diameters of (110 ± 28) nm. Compared with the monolithic TCA solvent-cast film, the water contact angle of TCA nanofibers membranes increases from 86.2° to 137.5°, which is contributed to its high porosity, specific surface area and particular nano-/micro- dual scale structures. Owing to the high hydrophobicity and oleophilicity and massive capillary action, the TCA nanofiber membranes display oil absorption capacity up to 21.5 g/g. Additionally, it can absorb oil quickly in preference to water in an oil-water mixture. The TCA nanofiber membranes may find practical application as a biodegradable oil-spill cleanup material.

Keywords thermally induced phase separation; triacetate cellulose; nanofibers; oil water separation

Received 2016-08-19; Revised 2016-09-29; Accepted 2016-10-25

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51406141), JK Project of Fujian Educational Bureau (No. 2014052, No. 2012055), Natural Science Foundation of Nanping Science and Technology Bureau (No. 2011DJ10)

Corresponding author: LIU Ruilai, associate professor; Tel/Fax: 0599-5133136; E-mail: ruilailiu@163.com; Research interests: functional polymers