

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。



天津汉沽基地 TIANJIN HANGU



宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI



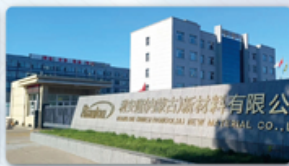
浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN



河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI



广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI



内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG



辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

全球认证



全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。



全球化工50强



TFS 57家



全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层 邮编:300384

电话:022-83718769

邮箱:market@rianlon.com

公司网址:www.rianlon.com



可降解静电纺丝纤维材料的油水分离应用进展

李淑英, 刘坤, 李文祚, 周新旺, 宋扬*, 陈飞勇*

(山东建筑大学 资源与环境创新研究院, 山东 济南 250101)

摘要: 随着含油废水污染的日益严重, 高效、经济、环境友好的油水分离技术已成为当前的迫切需求。可降解静电纺丝纤维材料因其独特的一维特征结构而表现出高效的油水分离效率及生物可降解性, 受到人们的广泛关注。该文概括了传统油水分离的原理和优缺点, 分析了可降解静电纺丝纤维材料的种类及优势; 介绍了油水乳液的特征, 并通过不同的模型阐释了润湿性原理, 重点强调了液体在纳米纤维表面的润湿行为及聚合物分子的本体特征、纤维表面粗糙度以及外界条件对润湿性的影响; 通过探究亲水疏油、亲油疏水及可控油水分离 3 种类型可降解静电纺丝纤维材料在油水分离领域中的研究现状, 重点分析和归纳了表面浸润性和透过率对油水分离性能的调控作用; 最后, 对此类材料面临的挑战进行了总结和展望。

关键词: 可降解材料; 纳米纤维; 静电纺丝; 油水分离; 乳液分离

中图分类号: TB34; TQ028 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 08-1661-09

Research progress on degradable electrospun nanofibrous materials in oil-water separation

LI Shuying, LIU Kun, LI Wenzuo, ZHOU Xinwang, SONG Yang*, CHEN Feiyong*

(Institute of Resource and Environmental Innovation, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, Shandong, China)

Abstract: With the increasingly serious pollution caused by oily wastewater, efficient, economical and environmentally friendly oil-water separation technology has become an urgent need. Biodegradable electrospun materials have drawn wide attention due to their high efficiency in oil-water separation and biodegradability owing to their unique one-dimensional characteristic structure. In this review, the principles, advantages and disadvantages of traditional oil-water separation methods were summarized, and the advantages as well as categories of biodegradable electrospun materials were analyzed. The characteristics of oil-water emulsions were introduced and the principles of wettability were elucidated through various models, and the wetting behavior of liquids on nanofibrous materials and the impact of polymer bulk properties, fiber surface roughness, and external conditions on wettability were emphasized. Through exploration on the research status of three types of biodegradable electrospun materials for oil-water separation, namely hydrophilic-oleophobic, oleophilic-hydrophobic, and controllable oil-water separation materials, the regulatory roles of surface wettability and permeability in oil-water separation performance were analyzed and summarized. Finally, summary and perspective was provided regarding the challenges faced by such materials.

Key words: degradable materials; nanofibers; electrospinning; oil-water separation; emulsion separation

随着经济社会的发展和人们生活水平的提高, 石油及石油制品已成为工业生产、交通和人们日常生活的必需品^[1]。然而, 在原油的开采及其运输过程中,

易发生海上原油泄漏事故, 工业生产和生活也排放大量的含油废水。这些难处理的含油废水不仅危害海洋生物的生命安全, 破坏生态多样性, 还严重威胁人类

收稿日期: 2024-08-23; 定用日期: 2024-10-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240651

基金项目: 山东省重大科技创新工程项目 (0031504); 山东省自然科学基金项目 (ZR2024QB241)

作者简介: 李淑英 (1992—), 女, 讲师, E-mail: lishuying23@sdjzu.edu.cn。联系人: 宋扬 (1987—), 男, 项目研究员, E-mail: songyang20@sdjzu.edu.cn; 陈飞勇 (1963—), 男, 教授, E-mail: ctkyo@hotmail.com。

的健康^[2-3]。因此，如何从受石油污染的水体中有效地分离油和水受到人们的广泛关注。目前，含油废水的分离方法包括重力分离、离心分离、吸附分离、膜分离、浮选、混凝、生物氧化等（如表 1 所示）。其中，膜过滤分离技术由于工艺简单、成本低、除油效

率高，是处理含油废水较有潜力的方法^[4-5]。其原理是通过构建特殊润湿性表面以实现油水分离：亲油疏水表面可以排斥水在表面的渗透，并允许油或其他有机物的透过；反之，亲水疏油表面则仅允许水的透过。因此，构建油水分离功能材料是油水分离的关键。

表 1 传统油水分离方法的原理及优缺点

Table 1 Principles and advantages and disadvantages of traditional oil-water separation methods

传统分离方法	原理	优点	缺点
重力分离	基于油与水的密度差异，利用重力作用，使油滴上升至水面	简单且成本低廉、不需添加化学药品、维护简单	微小油滴分离效果差、分离速率慢、无法处理高浓度油水混合物
离心分离	利用离心力，加速油滴与水的分离	速率快、可处理高浓度的含油废水、分离效果好	能耗高、设备成本和维护成本较高
吸附分离	使用吸附材料捕获废水中的油滴	对油的去除率高、可处理多类型的油、可再生和重复使用	吸附剂饱和需要更换或再生，处理速率相对较慢
浮选	通过向水中注入气泡，使油滴附着于气泡上浮	分离效率高、可处理多类型和浓度的含油废水、对微小油滴分离效果好	需要化学助剂，设备复杂、维护成本高、可能二次污染
混凝	加入混凝剂，促使油滴凝聚成大颗粒，便于分离	对微细油滴效果显著，可有效处理大量废水	需处理产生的污泥、精确控制化学剂量、可能二次污染
生物氧化	利用微生物分解废水中的油脂	环境友好、可降解难处理的有机物、维护成本相对较低	处理时间长，受环境温度、pH 影响
膜分离	利用对水/油亲疏不同的多孔介质分离水或油	简单高效、适用范围广、低能耗、可回收利用	过滤介质堵塞问题

近年来，静电纺丝技术因能够制备出具有独特微纳纤维网状结构而备受关注，在油水分离领域显示出良好的应用前景^[6-9]。静电纺丝原理是利用高电压静电场将聚合物溶液或熔体喷射成细丝，从而在收集器上形成非织造纤维材料，可以制造从纳米纤维、中空纤维到珠粒的不同分级结构，具有方法简单、生产效率高、成本低、材料普适性和可扩展性强等优点。静电纺丝纳米纤维材料通常具有孔隙率高、机械性能强、比表面积大和易修饰等优点。通过调控静电纺丝参数、调整聚合物和添加剂的化学性质，以及利用纺丝后的处理工艺，可获得特定性能的纳米功能纤维材料^[10]。目前，静电纺丝技术已广泛应用于聚合物、碳材料、金属材料及复合材料等纳米纤维的制备。此外，通过控制纤维材料表面的几何结构和化学成分，可调节纤维材料表面的润湿性，提升油或水的选择性^[11]。尽管如此，静电纺丝纳米纤维材料仍存在制备成本相对较高、对纺丝参数的调控要求也较高等问题。此外，废弃后的油水分离材料还可能对环境造成二次污染。可生物降解材料能够通过自然的生物降解过程迅速分解为无毒、易降解的物质，在油水分离领域具有广泛的应用前景^[12]。在工业含油废水和生活污水的处理中，使用可降解静电纺丝纤维材料，能够避免引入新的污染源，提高水质标准。油田废水处理、餐饮业废

水处理等领域也同样适用。因此，可降解静电纺丝纤维材料用于油水分离，是一种经济、环保、高效地处理含油废水的方法。目前，已开发了一系列不同类型的可降解静电纺丝纤维材料，如图 1 所示。本文拟综述近 5 年来可降解静电纺丝纤维材料及其在油水分离领域的应用进展。

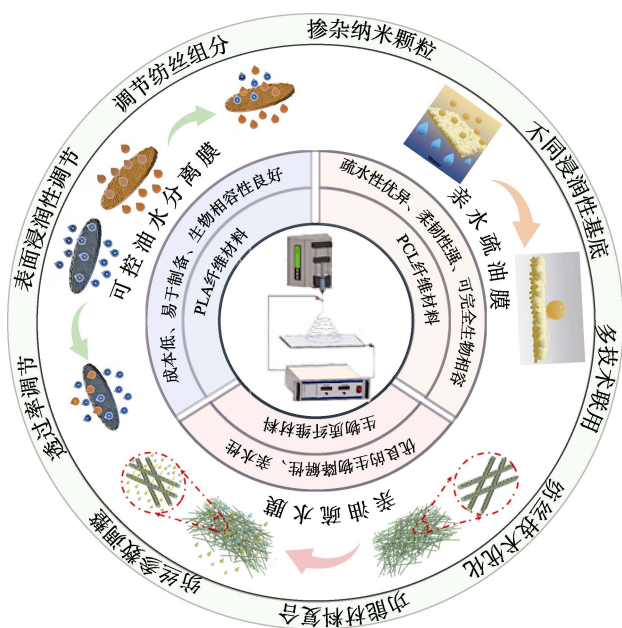


图 1 可降解静电纺丝纤维材料在油水分离领域的应用
Fig. 1 Application of degradable electrospun nanofibrous materials in oil-water separation field

1 可降解静电纺丝纤维材料种类

可生物降解材料的来源主要有植物、动物和合成聚合物等途径。可降解植物基聚合物包括聚乳酸 (PLA)、PLA-羟基乙酸共聚物、聚羟基烷酸酯、木质素、海藻酸盐、乙酸纤维素、淀粉等; 可降解动物基聚合物包括胶原蛋白、壳聚糖和甲壳素, 其中壳聚糖和甲壳素也可从植物资源中获得。目前, 已开发了以 PLA、聚己内酯 (PCL)、生物明胶等材料为基础的可降解静电纺丝纳米纤维材料, 用于含油废水的油水分离研究。

1.1 PLA 纤维材料

PLA 经生物降解后可转化为对植物、动物和微生物均无害的乳酸^[13], 是替代传统石化材料的理想材料。PLA 成本低、易于制备和生物相容性良好, 是油水分离领域研究和应用最广泛的生物降解材料。然而, PLA 上的甲基和酯基等疏水官能团使其亲水性较差。目前, 常采用掺杂、表面改性等方法, 以获得性能更佳的复合 PLA 纤维材料。ZHANG 等^[14]在 PLA 中掺入 TiO₂ 纳米粒子进行改性, 有效地提升了改性材料的渗透率和分离效率。为改善 PLA 纤维的物理化学性质, 常采用掺杂法或混合纺丝法来获取 PLA 纤维材料。CHENG 等^[15]利用 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙胺改性的负载层状双氢氧化物的银离子玻璃微珠材料与 PLA 混合纺丝制备了复合纤维膜 (PLA/LDH@AgGB), 研究发现, 银离子玻璃微珠材料的引入大大地提高了复合纤维膜的结晶度, 增强了力学性能, 并有效地控制了孔隙率和孔径。结果显示, 复合纤维膜的水接触角可达 109.31°, 而油接触角降至 0°, 具有较高的吸油能力和较快的吸油速率及抗菌性能。

1.2 PCL 纤维材料

PCL 是由有机金属化合物催化环状单体 ϵ -己内酯开环聚合而得到的, 是一种具有完全生物相容性、疏水性的优异可生物降解聚合物, 已广泛用于生物医学等领域^[16-17]。PCL 纳米纤维膜通常具有良好的柔韧性和化学稳定性, 其降解速率相对较慢, 可较长时间地保持结构完整性。ZENG 等^[18]提出, 在 PCL 相对分子质量约 80000、溶液质量分数为 8%~15% 的静电纺丝条件下, 可获得连续均匀的 PCL 纳米纤维。在纺丝前驱体中添加甲醇, 也可有效解决 PCL 聚合物的低导电率和难纺丝的问题^[19]。此外, 通过适当的表面处理, 也可有效提升纤维膜的机械性能。LI 等^[20]利用静电纺丝技术制备了疏水性氟化片段修饰的 PCL 纳米纤维膜 (PCL-*b*-PTFOA, 其中 PTFOA 为 1H,1H,2H,2H-全氟辛基丙烯酸酯), 与 PCL 纳米纤维膜相比, PCL-*b*-PTFOA 的断裂伸长率从 152.97% 增加到 678.15%, 拉伸强度从 4.11 MPa

增加到 5.78 MPa, 并且膜的超疏水性在高达 600% 的应变下仍保持稳定, 大大提高了纳米纤维膜的超疏水性和机械性能。

1.3 生物质纤维材料

胶原蛋白是动物结缔组织中的主要蛋白质, 是合成生物膜的基础材料^[21]。明胶是多种胶原蛋白的水解产物, 明胶基生物聚合纳米纤维膜通常具有优良生物降解性和亲水性; 淀粉是一种低成本的可生物降解聚合物, 可在植物光合作用中提取。然而, 由于生物质材料对 pH、温度和微生物攻击的敏感性, 通常需要采用交联剂或热交联的方式, 避免其在工业应用中的溶解^[22]。

此外, 通过静电纺丝法制备出更多可降解纤维材料, 如聚丁二酸丁二醇酯、聚乙醇酸、聚羟基脂肪酸酯等。BANG 等^[23]通过吹塑纺丝工艺制备了可生物降解的聚丁二酸丁二醇酯纳米纤维材料, 在乳液分离过程中, 显示出 >98.1% 的分离效率。

2 油水分离原理

2.1 乳液分离原理

乳液是由 2 种不相溶的液体 (通常是油和水) 通过乳化剂形成的稳定分散体系。在乳液中, 微小的油滴或水滴被乳化剂包裹, 形成稳定的分散状态, 使得油和水难以自发分离。根据乳化剂的性质和分散相的体积分数, 乳液可分为水包油型 (O/W) 和油包水型 (W/O)。乳液的类型会影响油水分离时对材料的需求, 如在 W/O 乳液中, 油是连续相, 通过构建超亲油-疏水表面可实现油水分离; 而 O/W 乳液中, 水是连续相, 油以小液滴的形式分散于水中, 因此, 需要破乳来实现液滴的聚集, 所用破乳剂分离材料表面应具有超亲水-疏油性质。由此可见, 材料表面的润湿性是油水分离的关键^[24]。此外, 乳化剂类型、电荷及 pH 也会影响乳液的分离。

2.2 润湿性原理

润湿性是指液体在固体表面铺展的能力或倾向。液体在材料表面的润湿性通常由液滴在材料表面的接触角 (θ) 来衡量。接触角是液体与固体表面接触时, 在固、液、气三相交界处, 液气界面与固液界面之间的夹角。接触角越小, 表示润湿性越好, 液体越易在固体表面铺展; 反之, 接触角越大, 润湿性越差。润湿性是衡量油水分离功能材料的重要指标。该性能的影响因素主要包括自由能和粗糙结构, 通过改变这两种因素, 可构建具有特殊润湿性的表面^[25]。对于光滑的表面, 材料表面的自由能和粗糙度可以决定其润湿性。接触角作为测量固体表面润湿性的一个重要参数, 可通过杨氏 (Young) 方程 [式 (1)]^[26]来计算, Young 模型见图 2a。

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

式中： θ 表示 Young 模型下的接触角，°； γ_{SV} 、 γ_{SL} 和 γ_{LV} 分别是固-气、固-液和液-气界面的表面张力，N/m。Young 模型描述了理想固体表面的润湿性。然而，实际的固体表面是粗糙的，并不能完全按此公式计算。为阐明粗糙度对材料表面与液滴接触角的影响，提出了 Wenzel 模型（图 2b）^[27]。事实上，液体可完全接触固体粗糙表面，并渗透到凹槽中，可用 Wenzel 方程〔式（2）〕来表示：

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (2)$$

式中： r 表示表面粗糙度因子（ ≥ 1 ），是实际粗糙表面面积与投影面积的比值； θ_w 、 θ 分别表示表观接触角和本征接触角。分析表明，粗糙度会增强表面的亲水性或疏水性。当固体表面的粗糙度增加时（ $\theta_w < 90^\circ$ ），变得更亲水。相反，疏水表面（ $\theta_w > 90^\circ$ ）随着粗糙度的增加而变得更加疏水。

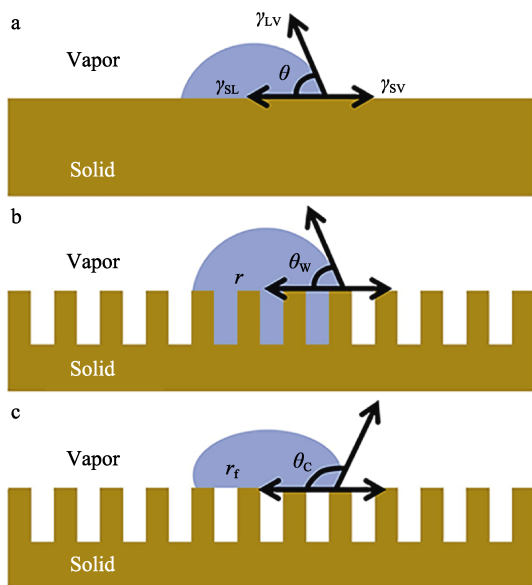


图 2 液滴在空气中固体表面上的润湿模型: Young 模型 (a)^[26]、Wenzel 模型 (b)^[27] 和 Cassie-Baxter 模型 (c)^[28]
 Fig. 2 Wetting models of droplets on solid surfaces in air: Young model (a)^[26], Wenzel model (b)^[27] and Cassie-Baxter model (c)^[28]

在 Wenzel 模型中，粗糙表面完全由液滴填充。真实的固液接触面积大于相应的表观接触面积，增加材料表面的粗糙度，提高材料表面的润湿性。然而，随着表面粗糙度的增加，空气进入表面凹槽时，Wenzel 模型不再适用。因此，可以使用 Cassie-Baxter 模型〔式（3）〕^[28]来解释这一现象（图 2c）。

$$\cos \theta_c = f_{SL} \cos \theta_{SL} + f_{LV} \cos \theta_{LV} \quad (3)$$

式中： f_{SL} 、 f_{LV} 分别是固-液相、液-气相的表面百分比；模型本身不包含表面粗糙度因子（ r ），是通过 f_{SL} 和

f_{LV} 这两个参数来隐含地考虑表面粗糙度的影响，以使模型更加简洁； θ_c 、 θ_{SL} 和 θ_{LV} 分别是 Cassie-Baxter 模型、固-液和液-气界面的接触角。在使用疏水亲油材料分离 W/O 乳液的实际应用中，油会润湿微观结构之间的空腔，并在水滴下形成油层；在使用亲水疏油材料处理 O/W 乳液时，水会粗糙表面中的空气，在油滴下形成水层，从而达到只允许水通过的分离目的。通常情况下，材料表面润湿性质以水接触角的大小来划分，当水接触角 $> 90^\circ$ 为疏水表面；当水接触角 $< 90^\circ$ 为亲水表面；当水接触角 $> 150^\circ$ ，材料表面为超疏水表面；当水接触角 $< 5^\circ$ 时，材料表面为超亲水表面。

2.3 液体对纳米纤维的润湿行为

液体在纳米纤维膜上的润湿行为是重要的表面性质，在油水分离中起关键作用。通常，聚合物分子的本体特征、纤维表面的粗糙度以及外界条件均可调控纤维膜表面的润湿性^[29]。如聚合物分子链中的极性与非极性基团对润湿性有显著的影响^[30]。当聚合物分子链上含有羟基、酰胺基、氨基、羧基等亲水性基团时，其与水分子的亲和力较大，可以形成结合水，从而增强膜表面的润湿性。此外，纤维膜表面的微纳米多级结构对其润湿性也有显著的影响^[31]。粗糙的表面结构可以增加液体与固体表面的接触面积，从而提高润湿性。然而，当表面粗糙度增加到一定程度时，也可能导致表面出现超疏水效应（即液体在表面形成球状而不铺展），该规律也可使用 Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型来解释。此外，当外部条件，如温度、压力、pH 等改变时，也可能对纤维膜的润湿性产生影响。例如：在某些情况下，改变预浸润液体可调控膜表面的润湿性。

油水混合物的高效分离依赖于纳米纤维膜特殊的润湿性能，该膜对混合物中的一相（如水）具有强亲和力，而对另一相（如油）则表现出排斥性，这种特性被称为选择性润湿^[32]。当使用具有特殊润湿性的膜进行油水分离时，分离过程主要发生在固体-水-油三相的界面上。在这个过程中，纳米纤维膜表面的液体润湿状态包括液体的 Young 状态（即平衡接触角状态）、Wenzel 状态（液体完全浸润并填充粗糙表面结构的状态）、转变状态（介于 Young 和 Wenzel 状态之间的过渡状态）以及 Cassie-Baxter 状态（液体与粗糙表面之间存在空气层的复合接触状态）^[33-34]。例如：使用亲水疏油纳米纤维膜在 O/W 乳液时，由于膜表面对水的亲和力远强于油，水分子能够牢固地注入并充满膜表面的粗糙微观结构中，同时几乎不保留空气。这种特性使得油相在油-水-固三相的水下界面上被有效排斥并分离，从而实现油水的高效分离。

3 可降解静电纺丝油水分离膜类型

可降解静电纺丝油水分离膜的制备方法包括直接纺丝、混合纺丝、掺杂、共聚等。控制静电纺丝纤维膜表面的几何结构和化学成分, 可制备具有选择渗透性能的纤维膜。目前, 已实现了 3 种类型膜的特殊润湿性, 即亲水疏油膜、疏水亲油膜和可控油水分离膜。

3.1 亲水疏油膜

亲水疏油膜可以选择性地将水从油/水混合物中分离出来, 其表面通常由亲水性物质和微纳米结构组成。当油水混合物接触膜时, 由于膜表面具有超强的亲水性, 水能迅速润湿膜表面, 并在膜的表面形成一层稳定的水化层。膜的亲水性越强, 在膜表面形成的水化层越致密和稳定, 油在膜材料表面的黏附力越低, 抗污染效果越好。在分离油水混合物时, 水可以迅速通过膜, 而油被阻挡在膜的上面, 从而达到油水分离的效果。使用高表面能亲水聚合物, 可有效构建亲水和水下疏油纳米纤维膜。水凝胶或亲水性聚酯与疏水 PLA 材料进行混合静电纺丝, 可成功实现材料的

亲水疏油性能^[35-36]。ZHANG 等^[35]将可生物降解和生物相容的聚(3-羟基丁酸-co-4-羟基丁酸酯) (P34HB) 与 PLA 混合, 在溶液中进行共混静电纺丝 (图 3a)。与疏水 PLA 不同的是, P34HB 掺杂后的混合纤维膜具有优异的亲水性, 在重力作用下能够高效地从油/水乳液中去除水分。除此之外, 还可使用掺杂的方法对 PLA 膜进行改性, 通过聚环氧乙烷的掺杂, 将疏水性 PLA 膜转变为超亲水膜, O/W 的分离效率高达 99.6%。然而, 当亲水可降解聚合物在水中的溶解度较高时, 选用交联法可以有效提高亲水性可降解聚合物基油水分离材料在水中的稳定性。

明胶是包括哺乳动物和鱼类在内的各种生物体中胶原蛋白的水解产物, 具有较高的水溶性。OH 等^[22]利用直接纺丝法和电喷雾法制备了具有纳米纤维层/珠丝层的双层功能结构的鱼明胶亲水疏油膜, 并通过添加核糖交联剂及热交联的方式避免了明胶在水中的溶解 (图 3b, FG 代表鱼明胶)。结果显示, 纳米纤维层在水下表现出 130° 的接触油角, 而珠丝层结构表现出接近 160° 的超疏油性, 鱼明胶复合纤维材料实现了对悬浮油和乳化油 >99% 的分离效率。

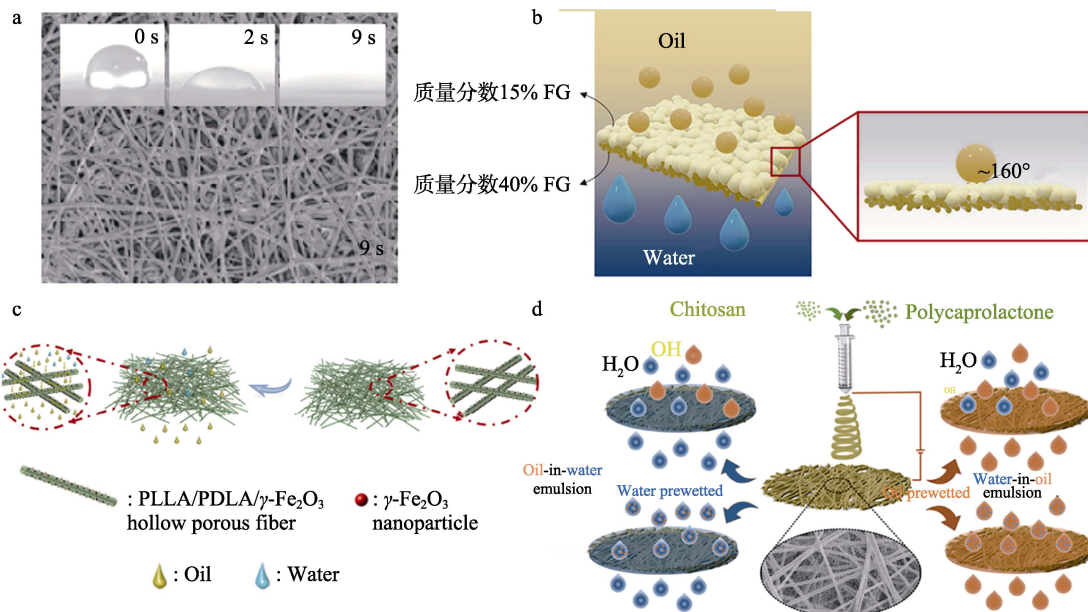


图 3 改性后的 P34HB 亲水混合纤维膜的 SEM 图 (a)^[35]; 鱼明胶亲水疏油膜的制备示意图 (b)^[22]; 亲油疏水膜的制备及油水分离示意图 (c)^[36]; 预浸润式可控油水分离示意图 (d)^[37]

Fig. 3 SEM image of modified P34HB hydrophilic mixed fiber film (a)^[35]; Schematic diagram of preparation of hydrophilic and oleophobic film of fish gelatin (b)^[22]; Schematic diagram of preparation of lipophilic hydrophobic film and oil-water separation (c)^[36]; Schematic diagram of prewetting controlled oil-water separation (d)^[37]

3.2 亲油疏水膜

利用亲油疏水膜材料进行油水分离时, 膜表面对油的亲和力较强, 当油水混合物接触膜时, 膜表面迅速被油润湿, 从而使油高速通过膜, 而水被阻隔在膜的上面。ZHANG 等^[39]利用磁性 γ -Fe₂O₃ 纳米颗粒对 PLA 纤维进行掺杂, 制备了多孔结构和纳米

凸起结构的电纺复合膜, 结果表明, 该复合膜对机油的吸油能力可达 268.6 g/g, 并在重力作用下达到 2925 L/(m²·h) 的高油渗透流量。如图 3c 所示, DENG 等^[36]利用模板法和静电纺丝技术制备了疏水性 Fe₂O₃ 负载的管状中空聚乳酸基纤维 (PLLA/PDLA/ γ -Fe₂O₃, 其中 PDLA 代表聚 D-乳酸), 该空心电纺

丝结构不仅促进了纤维膜对油的吸附,还为油沿纤维轴向的扩散提供了通道。膜样品经 10 次分离乳化油/水混合物时,油通量高达 3401.4 L/(m²·h)。SEMIROMI 等^[19]利用静电纺丝技术掺入二氧化硅纳米颗粒,以调节纤维表面的粗糙度、降低膜的表面能,也可以实现超疏水状态。

3.3 可控油水分离

智能可降解油水分离膜在不同刺激下控制润湿性的切换,从而改变油/水的渗透性,控制油水分离^[40]。例如:超亲水膜在预润湿过程中用油或水预润湿,从而引起油下超疏水性或水下超疏油性。DOAN 等^[37]利用混合纺丝技术制备了壳聚糖修饰的 PCL 可控油

水分离纳米纤维膜,如图 3d 所示。当纤维膜被油相预浸润时,纤维膜仅可选择性透过油相;反之,纤维膜仅可透过水相。结果表明,该纤维膜表现出水下超疏水性和水下超疏油性,对 O/W 乳液和 W/O 乳液显示出优异的分水效率(99.9%和 94.5%)。CHENG 等^[41]利用静电纺丝技术,在超疏水铜网上纺织超亲水 PLA 层,制备了可控油水分离的 Janus 膜材料,分离效率高达 99.6%。当疏水铜网面朝上时,仅允许油相透过,当亲水 PLA 纤维层朝上时,仅允许水相透过,从而达到智能分离的效果。表 2 综合对比了各种静电纺丝可降解油水分离膜的制备方法、类型及油水分离效率。

表 2 静电纺丝可降解油水分离膜材料的性能对比
Table 2 Comparison of properties of degradable electrospun membrane materials for oil-water separation

材料名称	制备方法	类型	油水分离效率/%	文献
明胶	直接纺丝、电喷雾	亲水疏油	>99	[22]
PLA/聚(3-羟基丁酸-co-4-羟基丁酸酯)	混合纺丝	亲水疏油	—	[35]
PLA/PEO	混合纺丝	亲水疏油	>99.6	[38]
PCL/SiO ₂	掺杂	亲油疏水	>98	[19]
PLA/CuMOF	掺杂	亲油疏水	99.47	[42]
Janus PLA-纳米黏土-棉布	掺杂	亲油疏水	99.16	[43]
PFMA-PDMS-PFMA/PCL	共聚、混合纺丝	亲油疏水	>96	[44]
PLA/LDH@AgGB	掺杂	亲油疏水	98.45	[15]
PLA/PDLA/ γ -Fe ₂ O ₃ 中空纤维管	掺杂、同轴纺丝	亲油疏水	>85.1	[36]
PLA/ γ -Fe ₂ O ₃	掺杂	亲油疏水	—	[39]
PLA/ZIF-8@C600	掺杂	亲油疏水	—	[45]
烷基烯酮二聚体改性 PLA/甘油 PLA	混合纺丝与电喷雾技术联用	亲油疏水	—	[46]
PCL-蜂蜡	混合纺丝	亲油疏水	98.10	[17]
壳聚糖/PCL	混合纺丝	可控油水分离	水包油>99.9; 油包水>94.5	[37]
Janus PLA-铜网	直接纺丝	可控油水分离	99.6	[41]

注: Janus 是指同时具有不对称润湿性质的材料; “—”代表文献无此数据。

4 油水分离性能调控

4.1 表面浸润性调节

调节材料表面的润湿性,可改善油水分离效率,具体方法包括调节纺丝组分、掺杂纳米颗粒以改善纤维表面的粗糙结构、更换不同浸润性基底及多技术联用等。例如:聚合物的种类和性质会直接影响纤维膜的表面浸润性,在纺丝溶液中加入不同亲疏水性质的可降解聚合物,能够有效地调节纳米纤维膜的纤维结构、纤维间隙及纤维表面粗糙度,从而改变液体在纤维表面的润湿性。通过与润湿性不同的聚合物进行混合纺丝,也可以调节单一纤维膜的润湿性质^[35]。如图 4a 所示,CHENG 等^[38]使用静电纺丝技术,设计了由 PLA 纳米纤维和聚环氧乙烷水凝胶组成的超亲水膜(PLA-PEO),其中聚环氧乙

烷水凝胶的添加使疏水性 PLA 膜表面和水分子之间形成的氢键数量增加了 357.6%,将疏水膜成功转化为超亲水性膜,O/W 乳液渗透率提高了 61.9 倍,分离效率>99.6%。纤维表面的微纳米多级结构对纤维的润湿性也有显著的影响:当纤维表面是疏水表面时,增大纤维表面的粗糙度将增强其疏水性;反之,润湿性会增强。在疏水性纤维中掺杂二氧化硅^[19]、纳米磁性氧化铁(γ -Fe₂O₃)^[39]、金属-有机骨架材料(MOF)^[42]、沸石咪唑酯骨架材料^[45]等纳米颗粒,可提升纤维表面的粗糙度和比表面积,实现超疏水表面的构建。这是由于,当复合纤维具有更高的粗糙表面和更大的比表面积时,水和固体接触面积的增加导致界面能的增加,从而增加水的接触角,提高疏水性^[47]。如图 4b 所示,WU 等^[42]通过掺杂法将铜基金属有机骨架纳米颗粒(CuMOF)与 PLA 溶胶的混合物进行

静电纺丝制备了复合膜 (PLA/CuMOF), 可以调节纤维表面的粗糙度和纤维膜的疏水程度。在浸润性不同的织物表面直接制备可降解纺丝材料, 可构建 Janus 油水分离膜, 从而实现表面浸润性调节。GORE 等^[43]在棉布表面制备静电纺丝 PLA 材料, 得到具有

相反润湿性的超疏水/超亲油膜 (Janus PLA-纳米黏土-棉布), 其独特的分层结构可实现 99.16% 的油水分离效率, 并在 30 个洗涤循环中保持稳定。此外, 通过与电喷雾技术联用^[46], 也可以控制纤维表面的粗糙度和润湿性, 从而改善油水分离性能。

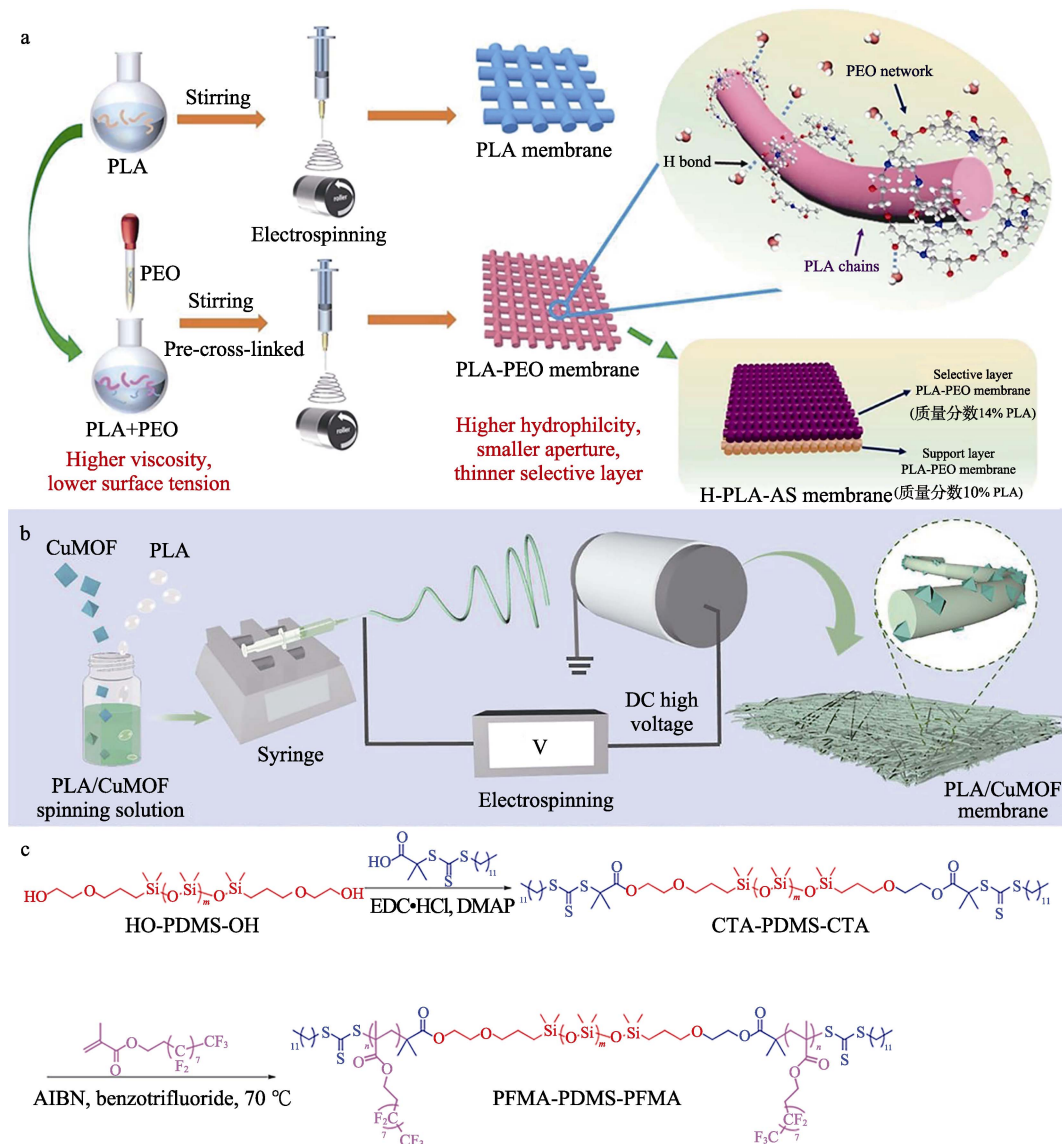


图 4 油水分离性能调控: 混纺相反润湿性聚合物 (a)^[38]、提高纤维表面粗糙度 (b)^[42]和纤维表面氟化提升油相透过率 (c)^[44]

Fig. 4 Adjustment of oil-water separation performance: Blending opposite wettability polymer (a)^[38], improving fiber surface roughness (b)^[42], and improving permeability by fiber surface fluorination (c)^[44]

4.2 透过率调节

在油水分离的实际应用中, 静电纺丝纤维膜的透过率直接影响其处理能力和分离效率。高透过率的纤维膜能够处理更多的油水混合物, 并在短时间内实现高效的油水分离, 常见的透过率调节方法包括纺丝参数调控、功能材料复合和纺丝技术优化等。静电纺丝技术可以通过调节纺丝参数来精确控制纤维膜的结构, 包括纤维膜的直径、孔隙率以及纤维

的排列方式, 从而调节其透过率。例如: 电场强度、聚合物溶液浓度和喷丝距离等因素都会影响纤维的直径和分布, 进而影响膜的孔隙率和透过性。膜的厚度也是影响透过率的重要因素。较薄的膜通常具有更高的透过率, 但机械强度和稳定性可能降低。因此, 在实际应用中需要权衡膜的厚度和透过率之间的关系。在纤维膜表面引入功能性物质或制备复合膜, 也可进一步调节其透过率。如图 4c 所示,

JIANG 等^[44]通过双头大分子引发剂,合成了系列高氟 ABA 型三嵌段共聚物,即聚甲基丙烯酸氟癸酯-嵌段聚(二甲基硅氧烷)-嵌段聚甲基丙烯酸氟癸酯(PFMA-PDMS-PFMA)。当 PFMA-PDMS-PFMA 共聚物与 PCL 通过静电纺丝混合形成混合纳米纤维膜时,低表面能倾向于使共聚物分离,并迁移到混合纳米纤维薄膜的表面上,为高效的油/水分离提供了理想的超疏水表面化学性能。软 PDMS 链还通过与 PCL 的相互作用提供强锚定位点,进一步稳定 PFMA 表面层,并延长使用寿命。在静电纺丝的基础上,也可借助其他材料制备手段优化油水分离效果。例如:以同轴纺丝作为辅助,构建空心纤维结构以增加纤维膜的透过率^[36]。因此,通过精确控制纺丝参数、聚合物改性和表面修饰途径,可制备出具有优异表面浸润性和透过率的油水分离材料。

5 结束语与展望

可降解静电纺丝纤维材料以其独特的大比表面积、多孔结构等优势,在油水分离领域的应用越来越受到人们的重视,在石油化工、海水淡化等行业展现出广阔的应用前景和重要的战略意义。本文介绍了几类研究较广泛的降解静电纺丝纤维材料,探究了其油水分离原理,并深入解析了液体在纳米纤维表面的润湿行为。同时,根据油水分离的不同功能,将可降解静电纺丝纤维材料分为亲水疏油膜、亲油疏水膜及可控油水分离膜,并通过调节表面浸润性及透过率,深入地分析了可降解静电纺丝纤维材料的油水分离性能。

可生物降解静电纺丝材料在应用中仍面临多方面的挑战:(1)静电纺丝纤维材料的耐水性或耐溶剂性差、易溶胀、成本较高。另外,为解决可生物降解聚合物的环境适用性,常与其他聚合物或者材料混合。当使用不可生物降解塑料进行共混时,仍会带来环境污染风险;(2)静电纺丝制备方法需改进。应开发同轴纺丝、定向纺丝等多种静电纺丝技术,通过改进生产工艺和设备,提高生产效率和产品质量、降低生产成本、推动产业化进程;(3)除了交联生物基和石油基可生物降解聚合物外,还应开辟一个新的科学框架,寻找无毒或环保的天然交联剂或无机交联剂;(4)生物降解速率取决于所用聚合物的结晶度、层状厚度和分子构象,以及环境中微生物的种类、温/湿度条件等因素。可生物降解聚合物在自然界中的大量降解仍带来一定的环境土壤酸化等问题,后续应统一进行资源化处置。

开发具有更高分离效率和稳定性的降解静电纺丝纤维材料、深入分析其性能调控机理等,是当

前研究的一个重点方向。目前,PLA 等部分可降解静电纺丝材料已经进入工业化阶段。相比国外,国内在材料改性、工艺优化等方面仍有较大差距,整体产业化进程仍较为缓慢,亟需解决生产成本低、生产效率低等问题。因此,应加强与国际先进国家和地区的交流与合作,政府也应继续出台相关政策,鼓励和支持可降解油水分离材料的研发与应用,加快制定和完善可降解油水分离材料的行业标准和技术规范,确保产品质量和性能的稳定与可靠。

参考文献:

- [1] YE S H, WANG B, PU Z Y, *et al.* Flexible and robust porous thermoplastic polyurethane/reduced graphene oxide monolith with special wettability for continuous oil/water separation in harsh environment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 266: 118553.
- [2] BASHIR I, LONE F A, BHAT R A, *et al.* Concerns and threats of contamination on aquatic ecosystems[M]. Berlin: Springer International Publishing, 2020: 1-26.
- [3] ZHANG M, MA W J, CUI J X, *et al.* Hydrothermal synthesized UV-resistance and transparent coating composited superoleophilic electrospun membrane for high efficiency oily wastewater treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121152.
- [4] YUE X J, LI Z D, ZHANG T, *et al.* Design and fabrication of superwetting fiber-based membranes for oil/water separation applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 364: 292-309.
- [5] CAO W X, ZHANG M J, MA W J, *et al.* Multifunctional electrospun nanofibrous membrane: An effective method for water purification[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 327: 124952.
- [6] WANG X F, YU J Y, SUN G, *et al.* Electrospun nanofibrous materials: A versatile medium for effective oil/water separation[J]. *Materials Today*, 2016, 19(7): 403-414.
- [7] SU R L, LI S M, WU W L, *et al.* Recent progress in electrospun nanofibrous membranes for oil/water separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 256: 117790.
- [8] RAMAKRISHNA S, FUJIHARA K, TEO W E, *et al.* Electrospun nanofibers: Solving global issues[J]. *Materials Today*, 2006, 9(3): 40-50.
- [9] LEE J K Y, CHEN N, PENG S J, *et al.* Polymer-based composites by electrospinning: Preparation & functionalization with nanocarbons[J]. *Progress in Polymer Science*, 2018, 86: 40-84.
- [10] KEIROUZ A, WANG Z, REDDY V S, *et al.* The history of electrospinning: Past, present, and future developments[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2023, 8(11): 2201723.
- [11] OBAID M, BARAKAT N A M, FADALI O A, *et al.* Effective and reusable oil/water separation membranes based on modified polysulfone electrospun nanofiber mats[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 449-456.
- [12] CAO Y (曹妍), GAO J K (高军凯), XIA M S (夏孟胜), *et al.* Preparation of green cellulose-based hydrogel and oil-water separation performance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 41(5): 990-1000.
- [13] DRUMRIGHT R E, GRUBER P R, HENTON D E. Polylactic acid technology[J]. *Advanced materials*, 2000, 12(23): 1841-1846.
- [14] ZHANG Z M, GAN Z Q, BAO R Y, *et al.* Green and robust superhydrophilic electrospun stereocomplex polylactide membranes: Multifunctional oil/water separation and self-cleaning[J]. *Journal of*

- Membrane Science, 2020, 593: 117420.
- [15] CHENG X Q, LIU W, ZHANG C, *et al.* Synthesis and electrospinning of multiscale-ordered PLA/LDH@AgGB composite nanofibrous membrane for antibacterial and oil-water separation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(28): e52621.
- [16] AZARI A, GOLCHIN A, MAYMAND M M, *et al.* Electrospun polycaprolactone nanofibers: Current research and applications in biomedical application[J]. *Advanced Pharmaceutical Bulletin*, 2022, 12(4): 658.
- [17] RESHMI C R, SUNDARAN S P, JURAIJ A, *et al.* Fabrication of superhydrophobic polycaprolactone/beeswax electrospun membranes for high-efficiency oil/water separation[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(4): 2092-2102.
- [18] ZENG J, CHEN X S, XU X Y, *et al.* Ultrafine fibers electrospun from biodegradable polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89(4): 1085-1092.
- [19] SEMIROMI F B, NEJAEI A, SHOJAEI M. Effect of methanol concentration on the morphology and wettability of electrospun nanofibrous membranes based on polycaprolactone for oil-water separation[J]. *Fibers and Polymers*, 2019, 20(12): 2453-2460.
- [20] LI W L, ZONG Y K, LIU Q, *et al.* A highly stretchable and biodegradable superamphiphobic fluorinated polycaprolactone nanofibrous membrane for antifouling[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 147: 105776.
- [21] LEJA K, LEWANDOWICZ G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers-A review[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2010, 19(2): 255-266.
- [22] OH S, BANG J, JIN H J, *et al.* Green fabrication of underwater superoleophobic biopolymeric nanofibrous membranes for effective oil-water separation[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2023, 5(2): 603-616.
- [23] BANG J, PARK S, HWANG S W, *et al.* Biodegradable and hydrophobic nanofibrous membranes produced by solution blow spinning for efficient oil/water separation[J]. *Chemosphere*, 2023, 312: 137240.
- [24] BABAZADEH-MAMAQANI M, ROGHANI-MAMAQANI H, REZAEI M, *et al.* Photo-induced time-dependent controllable wettability of dual-responsive multi-functional electrospun MXene/polymer fibers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 678: 1048-1063.
- [25] ZHENG W W, HUANG J Y, LI S H, *et al.* Advanced materials with special wettability toward intelligent oily wastewater remediation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 13(1): 67-87.
- [26] YOUNG T. An essay on the cohesion of fluids[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, 95: 65-87.
- [27] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [28] CASSIE B A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.
- [29] LIU M J, WANG S T, JIANG L. Nature-inspired superwettability systems[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(7): 1-17.
- [30] LIU H, WANG Y D, HUANG J Y, *et al.* Bioinspired surfaces with superamphiphobic properties: Concepts, synthesis, and applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(19): 1707415.
- [31] TIAN Y, JIANG L. Design of bioinspired, smart, multiscale interfacial materials with superwettability[J]. *MRS Bulletin*, 2015, 40(2): 155-165.
- [32] DOSHI B, SILLANPÄÄ M, KALLIOLA S. A review of bio-based materials for oil spill treatment[J]. *Water Research*, 2018, 135(1): 262-277.
- [33] SU B, TIAN Y, JIANG L. Bioinspired interfaces with superwettability: From materials to chemistry[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(6): 1727-1748.
- [34] JIN M H, WANG J, YAO X, *et al.* Underwater oil capture by a three-dimensional network architected organosilane surface[J]. *Advanced Materials*, 2011, 25(23): 2861-2864.
- [35] ZHANG P, TIAN R P, LYU R H, *et al.* Water-permeable polylactide blend membranes for hydrophilicity-based separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 269: 180-185.
- [36] CHENG X Q, LIU W, ZHANG C, *et al.* Synthesis and electrospinning of multiscale-ordered PLA/LDH@AgGB composite nanofibrous membrane for antibacterial and oil-water separation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(28): e52621.
- [37] DENG Y F, ZHANG N, HUANG T, *et al.* Constructing tubular/porous structures toward highly efficient oil/water separation in electrospun stereocomplex polylactide fibers via coaxial electrospinning technology[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 573(30): 151619.
- [38] DOAN H N, VO P P, BAGGIO A, *et al.* Environmentally friendly chitosan-modified polycaprolactone nanofiber/nanonet membrane for controllable oil/water separation[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(8): 3891-3901.
- [39] ZHANG D, JIN X Z, HUANG T, *et al.* Electrospun fibrous membranes with dual-scaled porous structure: Super hydrophobicity, super lipophilicity, excellent water adhesion, and anti-icing for highly efficient oil adsorption/separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(5): 5073-5083.
- [40] LI B F, QI B, GUO Z Y, *et al.* Recent developments in the application of membrane separation technology and its challenges in oil-water separation: A review[J]. *Chemosphere*, 2023, 327: 138528.
- [41] CHENG X Q, YE Y Y, LI Z X, *et al.* Constructing environmental-friendly "oil-diode" Janus membrane for oil/water separation[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(3): 4684-4692.
- [42] WU H Z, GENG Q, LI Y H, *et al.* CuMOF-decorated biodegradable nanofibrous membrane: Facile fabrication, high-efficiency filtration/separation and effective antibacterial property[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 114: 475-482.
- [43] GORE P M, KANDASUBRAMANIAN B. Heterogeneous wettable cotton based superhydrophobic Janus biofabric engineered with PLA/functionalized-organoclay microfibers for efficient oil-water separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(17): 7457-7479.
- [44] JIANG Y Q, JIANG L, PANG Y, *et al.* Surface migration of fluorinated-siloxane copolymer with unusual liquid crystal behavior for highly efficient oil/water separation[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(8): 3612-3620.
- [45] WANG Y T, LI X, DAI X, *et al.* Hybrid electrospun porous fibers of poly(lactic acid) and nano ZIF-8@C600 as effective degradable oil sorbents[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2020, 95(3): 730-738.
- [46] EANG C, NIM B, SREERUNOTHAI P, *et al.* Chemical upcycling of polylactide (PLA) and its use in fabricating PLA-based superhydrophobic and oleophilic electrospun nanofibers for oil adsorption and oil/water separation[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(31): 14933-14943.
- [47] NOSONOVSKY M, BHUSHAN B. Stochastic model for metastable wetting of roughness-induced superhydrophobic surfaces[J]. *Microsystem Technologies*, 2006, 12: 231-237.