

聚丙烯/碳酸钙复合无纺布的仿生矿化制备 及其在油水分离中的应用*

廖 渴 叶翔宇 徐志康**

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 基于仿生矿化中的基质媒介原则,通过交替浸渍矿化过程(alternating soaking process, ASP)制备了表面负载均匀碳酸钙矿物涂层的聚丙烯无纺布有机/无机复合膜. 静/动态水下油接触角测试结果表明,矿化膜具有很强的锁水能力,可将水分子吸附在膜表面形成稳定斥油界面,从而对二氯乙烷、正十六烷、石油醚、汽油、柴油等常用油均表现出超疏油($CA > 150^\circ$)和低油滴黏附($SA < 5^\circ$)性质. 同时无纺布具有三维孔洞相互贯通的独特结构和高孔隙率,使得矿化膜表现出过膜压力低(油水乳液自身重力驱动)和油临界击穿压力高(> 10 kPa)的特性. 模型油水乳液分离效果实验发现矿化膜对尺寸在 $2\ \mu\text{m}$ 以上的乳液油滴有较好的截留作用,可望应用于一些实际工业含油废水的处理.

关键词 聚丙烯无纺布, 仿生矿化, 碳酸钙, 水下超疏油, 油水分离

随着社会的高速发展以及工业化的稳步推进,人们对油品的使用量越来越大,在满足人类物质生产生活需要的同时,也给世界范围内的环境保护带来不小的挑战. 一方面,炼油业、纺织业、食品业等高耗油行业每年产生大量含油废水,严重威胁水质安全;另一方面,近年来频频发生钻井平台或远洋油轮溢油事故,使大量原油泄露到海水中,轻油组分会在海洋表面形成一层薄膜,阻碍氧气溶解于水中,影响海洋表层生态系统,重油组分则沉到海底,对海洋生物的生存环境造成难以恢复的破坏. 因此油水分离或者油污清除成为世界范围内日趋关注的一个问题^[1,2].

油水分离的本质是界面问题,通过设计材料表面的特殊浸润性,得到超疏油或者超疏水的分离材料,无疑是提高其油水分离性能最有效的手段^[3]. 传统的油水分离材料多为亲油/疏水材料,如碳材料、疏水性气凝胶、聚四氟乙烯(PTFE)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)等^[4~6],其油水分离基于从水体中选择性吸油的“油去除”机理. 然而这类材料的不足在于分离过程中材料表面往往被高黏的油污染甚至堵孔,降低了分离效率,提高了维护成本又导致清洗时会发生二次污染等问题. 油水

分离的另一种思路是制备亲水/疏油材料,但油的表面能很低,亲水表面往往也亲油. 目前常见疏油材料均为氟代聚合物,这就大大限制了材料的设计窗口. 近年来,研究者从鱼鳞上获得启发,发现一些亲水材料虽然在空气中亲油,但在水下却呈现疏油状态^[7,8]. 其原理在于亲水材料对水的亲和力和力更强,可将大量水分子吸附在材料表面,形成致密锁水层,该水合层降低了油相和材料的接触面积,提高了憎油性^[9~11]. 由此构建的油-水-固三相界面通过引入斥油的水相,在高表面能材料上亦实现了超疏油特性. 利用该特性,研究者将聚丙烯酰胺(PAM)或PDMS接枝到不锈钢筛网上,成功制备憎油且油滴黏附力低的表面,实现了油水分离^[12,13].

相较不锈钢筛网,无纺布用在过滤分离领域时,在成本和规模集成化等方面更具优势,因而超亲水-水下超疏油的无纺布在油水分离领域前景光明. CaCO_3 是一类常见的亲水无机物,前期我们依据仿生矿化中的基质媒介原则,在聚丙烯电纺纤维膜表面构建了一均匀的 CaCO_3 矿物层,使改性膜呈现超亲水和水下超疏油特点^[14]. 但是聚丙烯电纺纤维膜需复杂高温电纺装置且无法大规模

* 2014-01-10 收稿,2014-03-06 修稿;国家自然科学基金(基金号 50933006)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: xuzk@zju.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14006

制备^[15],同时前期工作对改性膜的动态油水分离性能缺乏深入研究.因此本文中,我们进一步采用成本低廉、来源广泛的聚丙烯熔喷无纺布作为基材,制备得到负载 CaCO_3 矿物涂层的矿化膜,对其油水分离过程中的关键参数如水下油滴接触角/滚动角、油临界击穿压强、稳定性和重复使用性等做了系统研究,并以二氯乙烷油水乳液作为模型油,探讨了其在工业含油废水处理的应用前景.

1 实验部分

1.1 材料

聚丙烯熔喷无纺布(江阴金凤无纺布有限公司,纤维直径范围 $5 \sim 10 \mu\text{m}$,克重 35 g/m^2 ,孔径分布 $(6.3 \pm 1.4) \mu\text{m}$,裁成直径为 2.5 cm 圆形并用丙酮清洗干燥备用),丙烯酸(AA,分析纯,中国上海试剂总厂,减压蒸馏提纯),二苯甲酮(BP,乙醇重结晶),二氯乙烷、氯化钙和碳酸钠由国药集团化学试剂有限公司提供,分析纯;正十六烷、石油醚由阿拉丁化学试剂有限公司提供,分析纯.汽油及柴油购自中石化加油站.

1.2 仿生矿化聚丙烯无纺布的制备

1.2.1 丙烯酸紫外光接枝

将 BP 溶于正庚烷中配制成浓度为 25 mmol/L 的光引发剂溶液,并放置在冰箱中避光保存.将聚丙烯无纺布置于上述溶液中浸泡 60 min ,取出后在空气中晾干 30 min ;而后先用少量丙酮预浸润,再迅速以两张滤纸夹覆,一并置于含有一定量 AA 溶液($V/V = 8\%$)的培养皿中.将反应体系静置 10 min 使无纺布与单体溶液充分接触,再在紫外光照下接枝反应 30 min .光照结束后将无纺布用去离子水反复振荡清洗多次, 45°C 下真空干燥至恒重,制备得到一批接枝率在 30% 左右的无纺布.

1.2.2 交替浸渍(alternating soaking process, ASP)矿化

将 AA 接枝后无纺布用乙醇预浸润 10 min 后置于超纯水中彻底置换,再将其依次置于 $400 \text{ mmol/L CaCl}_2$ 溶液中静置吸附 30 s ,超纯水中洗涤 30 s , $400 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中静置沉淀 30 s ,超纯水中洗涤 30 s .以此为一个循环,重复多个循环后,用乙醇漂洗膜,室温下烘干称重并做进一步表征.

1.3 表征手段

1.3.1 矿化增重率

用五位微天平(Mettler Toledo-XP105DR, Sweden)称量无纺布矿化前后的质量 W_0 、 W_1 ,无纺布表面的矿化增重率按下式计算:

$$\text{矿化增重率}(\text{MD}\%) = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\%$$

1.3.2 衰减全反射傅里叶变换红外光谱(FTIR-ATR)

采用 Nicolet 6700 型红外分光光度仪进行测试,其内反射元件为 ZnSe 晶体(本征折射率 $n = 2.42$),内反射角为 45° .测试时,样品表面紧贴 ZnSe 晶体表面,压紧.选择 ATR 模式,设置扫描精度为 4 cm^{-1} 、扫描次数 32 次.

1.3.3 扫描电子显微镜(SEM)

采用扫描电子显微镜(HITACHI S4800, Japan)对无纺布表面的形貌进行表征.测试方法如下:剪取一定面积的无纺布样品,用导电双面胶将其固定于试样台上,然后将试样台放在高真空蒸发器中,适当的金蒸发到受热的钨丝笼中,进行喷镀共 60 s 后样品表面形成一层均匀的镀金层,其厚度约 $10 \sim 20 \text{ nm}$.接着将试样台装入扫描电镜空腔内,密闭抽真空,设定加速电压为 3 kV ,进行扫描观察.根据需要,拍摄不同放大倍数的电镜照片.

1.3.4 机械性能测试

将样品裁剪成有效尺寸为 $10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的长方形,并采用厚度计精确测量样品的厚度.将裁剪后的样品固定在传感器为 50 N 的电子拉力试验机上(Instron 5543, USA),有效长度为 20 mm .采用拉伸速率为 2 mm/min 的拉伸条件测定样品的力学性能,记录应力-应变曲线.

1.3.5 孔径分布及孔隙率测定

将干燥的聚丙烯切成长度小于 1 cm ,宽度小于 0.75 cm 的小块,称取总质量在 $90 \sim 100 \text{ mg}$ 范围内的小块样品,然后小心装入容量为 3 mL 的膨胀计后密封,用压汞仪(AutoPore IV 9510, USA)进行测试.

1.3.6 静态水下油接触角

将无纺布用乙醇预浸润后置于超纯水中彻底置换,再用双面胶固定于载玻片上,而后在水下测量二氯乙烷等模型油的接触角.测量样品的滚动角时,缓慢转动载样台直至油滴在膜表面开始滚动,记录下样品台转动角度.

1.3.7 油水混合液、乳液制备及无纺布的油水分
离性能

考虑到二氯乙烷与汽、柴油的油水界面张力相近,均在 30 mN/m 左右,相比正己烷、石油醚等溶剂,二氯乙烷在黏度、分离参数上均更接近于石油^[5],油水混合液及乳液均用二氯乙烷作为模型油.参照已有文献报道的制备方法^[16],将 30 mL 二氯乙烷加入等体积的超纯水中,机械搅拌 10 min 后得到油水混合液;水包油乳液制备时采用吐温-80 作为乳化剂,1500 mg 乳化剂加入 500 mL 超纯水中,继而向体系中加入 10 mL 二氯乙烷,机械搅拌 1 h 后可得到稳定的浑浊状乳液,其后采用粒度仪 (Malvern Zetasizer Nano ZS

instrument, USA) 表征粒径分布.动态油水分离操作采用自制的死端过滤装置,过滤时预先将无纺布用水浸润,而后由重力驱动对油水混合液或乳液进行过滤.

2 结果和讨论

2.1 聚丙烯无纺布矿化膜的制备

基于碳酸钙仿生矿化的基质媒介原则,参照前期工作,本文首先制备了矿物层在纤维表面较为均匀负载的聚丙烯熔喷无纺布/碳酸钙复合膜^[15].制备过程可简述如下:第一步采用紫外光接枝法得到一批接枝率约为 30% 的丙烯酸接枝无纺布,继而采用交替浸渍 (ASP) 法对接枝膜进

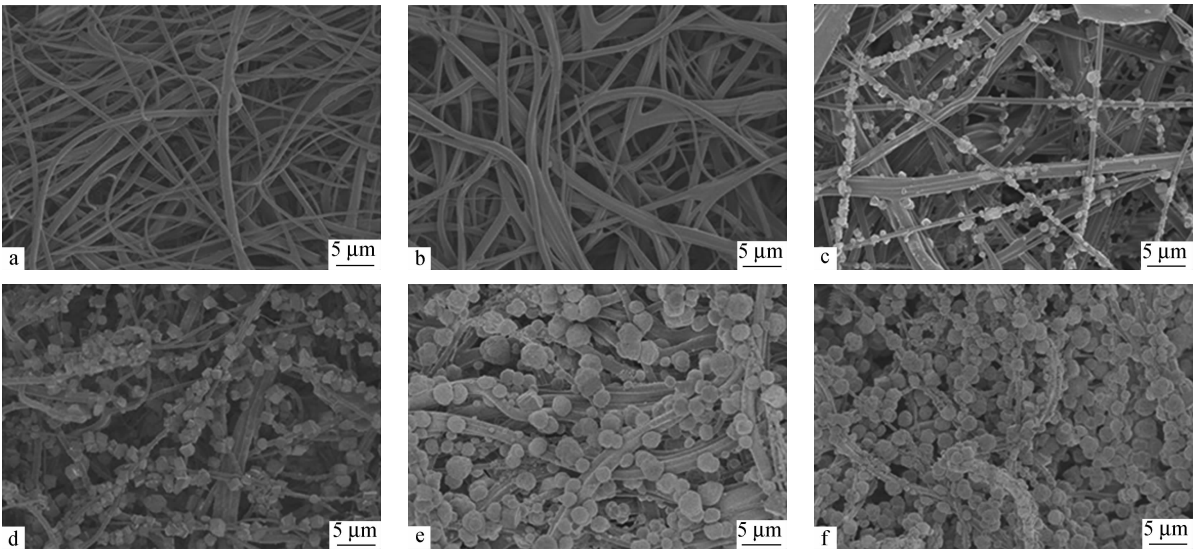


Fig. 1 Surface morphologies of non-woven meshes with different ASP cycles: (a) nascent, (b) AA-grafted, (c) 2 cycles, (d) 6 cycles, (e) 10 cycles and (f) 15 cycles

行矿化^[17].

从图 1 可以看出,AA 接枝后纤维形貌几乎没有发生变化,表明丙烯酸接枝过程是温和和可控的;矿化过程中,随着 ASP 循环次数的增加,在荷负电聚丙烯酸的诱导下,碳酸钙不断在表面成核生长,纤维表面的碳酸钙粒子逐渐增多,矿物负载密度和矿化增重率 (图 2 (a), 从 23.5% 到 163.6%) 随之增高.矿化改性后的红外表征结果如图 2 (b) 所示,C=O 峰从 1712 cm⁻¹ 处移至 1556 cm⁻¹ 预示离子化丙烯酸根的形成,同时 C—OH 峰 (1255 cm⁻¹) 的消失及碳酸钙的特征峰 (1408 cm⁻¹ 和 874 cm⁻¹) 的出现均表明聚丙烯无纺布/碳酸钙复合膜的成功制备.当循环次数增加到 15 次时,羧基峰被碳酸钙基本覆盖.

矿化前后膜的机械性能测试结果 (图 2 (c)) 显示,随着矿化过程的进行,矿化膜抗拉强度变大 (σ 由 1.8 MPa 增大到 6.9 MPa) 的同时,拉伸断裂由韧性断裂转变为脆性断裂 (ε 由 150% 减小到 42%).这主要是因为负载的碳酸钙粒子对纤维表面起到一定的固形作用,当受到纵向应力时,碳酸钙能吸收一部分应变能,从而使得材料的拉伸失效推迟,表现出较高的拉伸强度.另一方面,当失效发生时,由于无机矿物的耐受形变要远小于有机膜基材,因而矿化膜在失效时逐渐表现为脆性断裂.

2.2 矿化膜水下疏油性能

进一步对制备得到的矿化膜的表面浸润性能进行了表征 (图 3).无纺布存在一定微米尺度的

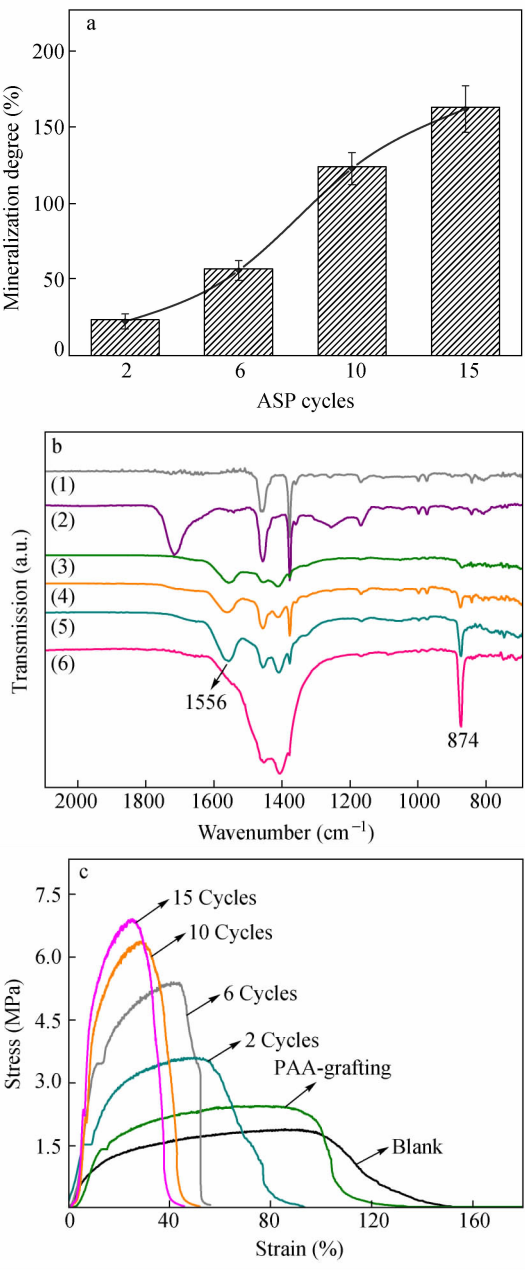


Fig. 2 (a) Relationship between ASP cycles and the mineralization degree of CaCO₃ on non-woven mesh (AA grafting degree 30%); (b) ATR/FTIR spectra of nascent (1), PAA-grafted (2), and 2 ASP cycles (3), 6 ASP cycles (4), 10 ASP cycles (5) and 15 ASP cycles (6) mineralized non-woven meshes; (c) Mechanical properties of non-woven meshes with different ASP cycles

粗糙多孔形貌,当AA接枝(接枝率约30%)在其表面时可在其表面引入一水合层,两者结合产生了较好的水下疏油特性(油接触角为 $136.0^{\circ} \pm 5.0^{\circ}$)。但该无纺布表面对油滴仍有较高的黏附能力,滚动角高达 $42.1^{\circ} \pm 3.9^{\circ}$ 。其原因在于丙烯酸聚合物刷的锁水能力不足,在外界扰动下水分很

容易被排开,造成油滴和材料表面接触,增大了油滴的黏附力。此外,在中性的水中,PAA链呈现不完全的离子化舒展状态,水合能力还不足以实现较好的Cassie态,部分PAA链其C—C主链暴露在油固界面,使材料表面呈现Cassie-Wenzel过渡态,这也使得油滴黏附力变大^[18]。

对于PAA接枝无纺布高油滴黏附力的缺点,在引入较多无机矿化粒子后可得到克服,负载在纤维表面的矿物层可降低油滴和材料的直接接触面积从而增强无纺布表面的疏油性。随矿化循环次数上升,纤维表面颗粒状形貌增多,表面粗糙度增大,整体上接触角呈上升趋势。另一方面,当矿化2个循环后,油滴滚动角由 42.1° 下降至 29.3° ,这是由于ASP矿化后PAA链部分离子化,以羧基钙的形式存在,水合能力及材料表面粗糙度远高于未矿化状态。当矿化次数提高至6循环后,碳酸钙颗粒增多并在纤维表面分布进一步均匀化,滚动角可下降至 $7.7^{\circ} \pm 2.4^{\circ}$,继续提高循环次数,滚动角缓慢下降,多次测量结果亦趋于稳定。至十五个循环时,油接触角为 $154.2^{\circ} \pm 3.3^{\circ}$,滚动角为 $2.5^{\circ} \pm 1.5^{\circ}$ 。

此外矿物涂层具有很好的吸水能力和浸润稳定性,即便在DCE中浸泡25 h后,矿化膜仍表现出接触角 $152.2^{\circ} \pm 2.4^{\circ}$ 、滚动角 $3.1^{\circ} \pm 1.8^{\circ}$ 的超疏油特性,说明矿物锁水层具有足够的稳定性。

除二氯乙烷外,矿化膜对正十六烷、石油醚均表现出了水下超疏油、低粘附(滚动角小于 5°)性能。汽油的主要成分为C₄~C₁₂脂肪烃和环烃类,并含少量芳香烃和硫化物;柴油的主要成分是C₁₀~C₂₂的长链烷烃、环烷烃和芳烃,两者均以非极性油为主且成分较为复杂,因此矿化膜对汽油和柴油在表现水下超疏油特性的同时也具有相对较高的滚动角。

2.3 矿化膜油水混合液分离效果和油相临界击穿压强

为考察矿化膜的油水分离效果,首先二氯乙烷/水油水简单混合物的分离测试,结果如图4所示,未改性聚丙烯无纺布对油无排斥能力,二氯乙烷可迅速渗透过膜,使用完毕后,无纺布被油严重污染,并且无法用水彻底洗净;矿化改性后,油分子无法润湿无纺布表面,被截留在进料液中,而水迅速透过,同时由于无机矿物锁水层对无纺布的包覆和隔离,油分子始终无法接触纤维表面,使用后的无纺布无膜污染迹象,用水简单漂洗即可除

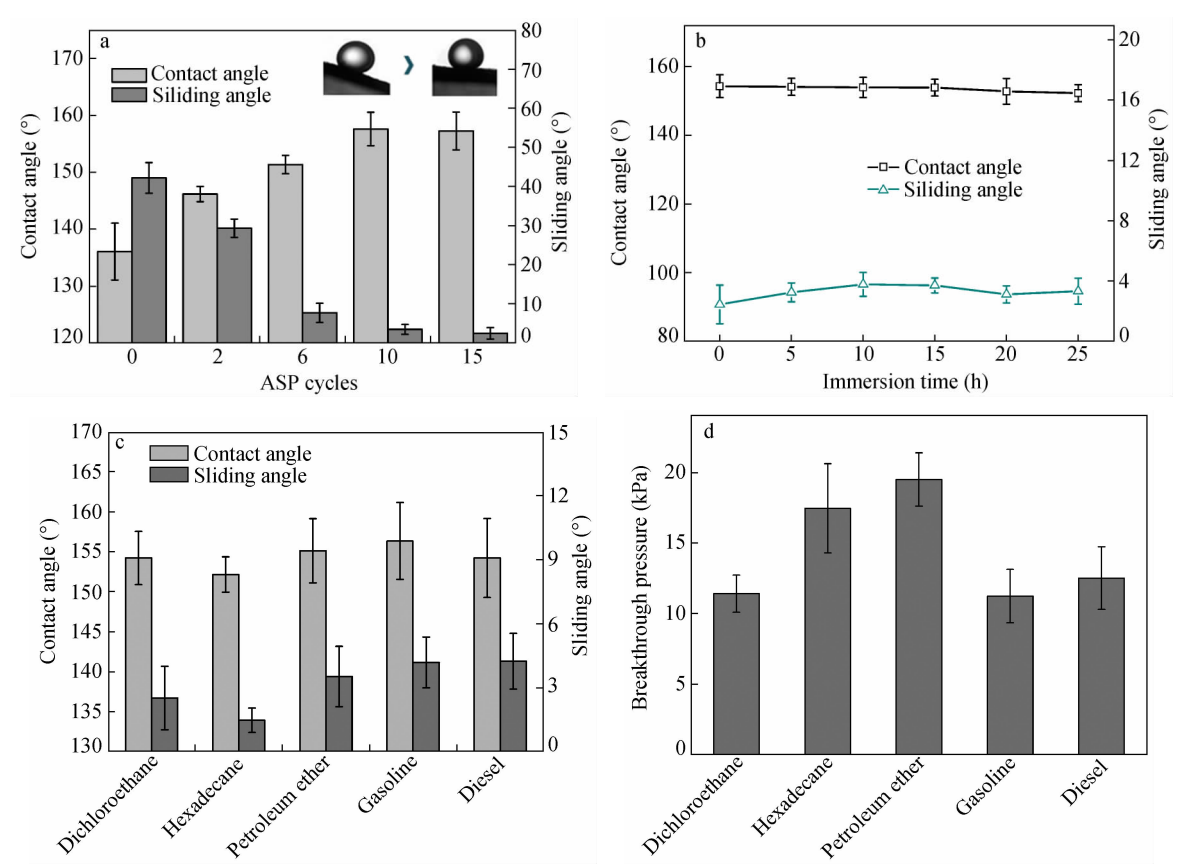


Fig. 3 Underwater oil wettability of the mineral-coated meshes: (a) The contact angle and sliding angle of 1,2-dichloroethane (DCE) droplets on the meshes with different mineral-coating cycles (Inset photographs show that the oil-adhesion declines after mineral-coating); (b) The wetting behavior of DCE droplets on the meshes immersed in DCE for a certain time; (c) The underwater superoleophobic properties of the mineral-coated membranes for a series of oils; (d) Oil breakthrough pressures of the non-woven meshes in different oils

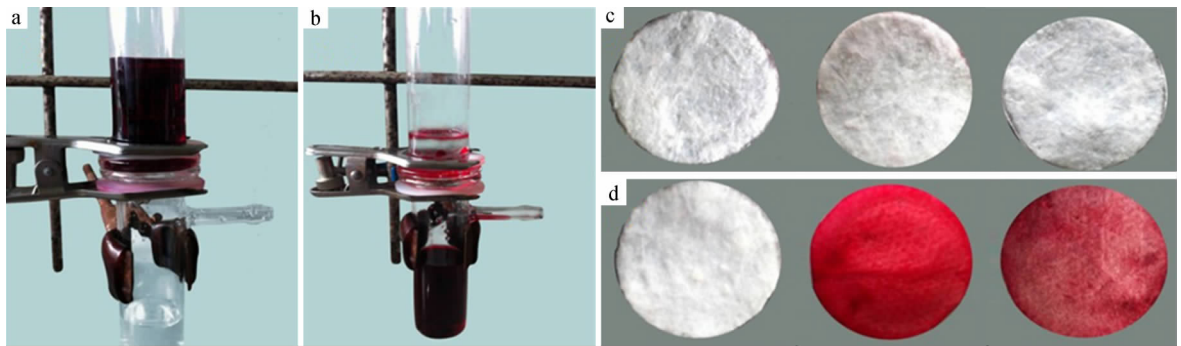


Fig. 4 Separation of oil and water mixture for (a) as-prepared and (b) nascent non-woven meshes; Surface appearance of (c) mineralized and (d) nascent membranes before, after separation and after cleaning

去表面漂浮的油污. 由此我们初步证实矿化膜具有较好的油水分离性能.

在实际操作过程中,人们为了增大水通量往往会在分离膜两侧施加一定过膜压力;此外在连续油水分离时,如果不及时清除表面油污,油相累积至一定厚度后依靠重力作用也会形成较大的过膜压力,当过膜压力达到临界值时,油相即可穿过膜孔,相应的油截留率显著下降,分离效果变差.

所以对于油水分离膜而言,油相的临界击穿压强是表征膜性能优劣的一重要指标. 鉴于此,我们对矿化膜在不同油相下的临界击穿压强进行了测定和理论计算.

如图 3(d) 和表 1 所示,实际测得各种油的临界击穿压强均在 11×10^3 Pa 以上,即矿化膜可耐受 1.1 ~ 1.2 m 油高的压强,相比已有文献报道聚丙烯酰胺修饰的不锈钢筛网(20 ~ 30 cm 油高,约

Table 1 Comparison between theoretical critical oil breakthrough pressures and measured pressures

Oil	Surface tension (mN/m)	Contact angle (°)	Interfacial tension (mN/m)	Theoretical pressure (kPa)	Measured pressure (kPa)
Dichlorotheane	31.86	154.2 ± 3.3	27.94 ± 0.30	6.53 ~ 15.7	11.4 ± 1.3
Hexadecane	27.05	152.1 ± 2.2	51.43 ± 0.72	11.8 ~ 28.4	17.4 ± 3.1
Petroleum ether	15.4 ~ 17.8	155.1 ± 4.0	50.44 ± 1.63	11.8 ~ 28.5	19.5 ± 1.9
Gasoline	—	156.3 ± 4.8	29.95 ± 0.22	7.2 ~ 17.1	11.2 ± 2.6
Diesel	—	154.2 ± 4.9	30.32 ± 2.08	7.1 ~ 17.1	12.5 ± 2.2

Pore size distribution of mineralized non-woven mesh: 3200 ~ 7700 nm, average pore size 6300 nm (from AutoPore IV 9510, see Fig. 5)

为 2×10^3 Pa)有较大提高^[12]. 这主要得益于矿化后无纺布纤维交叠所形成的较小孔隙及相对较高的机械强度,压汞仪测试结果(图5)显示,矿化后无纺布的平均孔径由 12 μm 下降至约 6 μm,孔隙率由 82% 下降至 65% 左右.

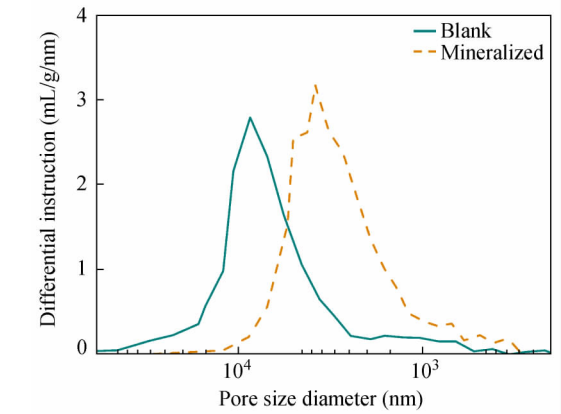


Fig. 5 Pore size distribution of nascent and mineralized non-woven meshes

此外我们采用模型孔洞理论^[16]计算了矿化膜的临界击穿压强. 模型孔洞中液体临界渗透压强的计算方法如下式所示.

$$P = \frac{2\gamma_{ow} \cos\theta}{d}$$

式中 γ_{ow} 为油水界面张力, θ 为油接触角, d 为孔的平均尺寸.

结合上式及压汞仪矿化膜表征数据、水下油接触角及油水界面张力可粗略计算出矿化膜对不同油的渗透压力范围(见表1),实测压强均在此范围内,表明无纺布交叠成的孔隙虽然不能等效为孔洞,但在油压作用下,仍能较好的契合孔洞模型. 另一方面,虽然压汞仪表征得到平均孔洞大小在 6.3 μm 左右,但由于无纺布中曲折油通道的存在(油通道在纵向上孔径大小不一),实际不同油过膜最大孔隙均在 5 μm 左右,这种较小的孔隙尺寸有利于提高临界击穿压力. 同时矿化膜表面具有稳定的锁水层作为斥油界面,油接触角很

大,进一步增大了油相过膜阻力.

2.4 矿化膜油水乳液分离效果

相较分散油,乳化油由于有表面活性剂分散在油滴周围包裹,油滴粒径范围为 100 nm ~ 10 μm,往往更难分离,是目前油水分离的一大难点. 传统的乳化油分离技术包括絮凝、吸附、膜分离等,其中膜分离技术得益于其分离能耗低、可破乳等特点在乳化油分离领域应用广泛. 目前已报道的油水分离膜基本集中于超滤膜,受限于自身孔径和孔隙率,渗透通量不高($< 1000 \text{ L/m}^2\text{h}$),分离效率有限. 鉴于矿化膜无纺布基材自有的高孔隙率以及负载矿物所具有的抗油污性能,我们进一步对矿化膜的油水乳液分离效果进行了测试表征.

从图6可以明显看到,经过矿化膜常压分离后,模型油水乳液浊度减小,颜色由乳白色转变为淡白色. 进一步动态光散射定量表征结果显示预先制备的油水乳液(未经超声分散)油滴平均粒径在 6 μm 左右,粒径分布集中在 4 ~ 7 μm 区域;而过滤后油水乳液中液滴平均粒径向低尺寸移动,说明矿化膜对较大尺寸的乳液油滴有较好的截留作用. 同时矿化膜对油水乳液的截留性能受油滴粒径影响很大,对粒径在 2 μm 以下的油滴几乎没有截留. 在日常生活中(如地沟油)所产生的油水乳液粒径一般小于 1 μm,而工业生产中(如炼油、印染)所涉含油废水乳液的油滴粒径一般在 5 μm 以上,因此此无纺布矿化膜可用于一些常规工业的含油废水乳液处理领域,对市政污水的处理效果还需进一步研究与改进.

3 结论

通过对聚丙烯熔喷无纺布采用先紫外光接枝丙烯酸而后 ASP 矿化的方法,本工作成功制备了聚丙烯无纺布/碳酸钙复合膜. 在固-水-油三相体系中,无纺布表面的矿物层起到了刚性稳定锁水层的作用,使矿化膜呈现水下超疏油和油滴黏附力低的特点. 油水分离实验进一步表明,矿化膜具

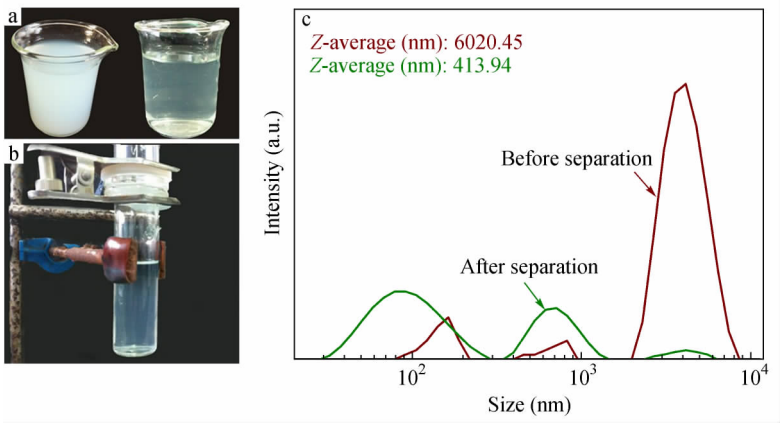


Fig. 6 Figure of oil-water emulsion before and after separation (a) , separation device (b) and size distribution of oil droplet (c)

有油相击穿压力较高,水相过膜阻力小(重力驱动)、对大尺寸乳液油滴截留率高等特点,结合无纺布自身所具有的成本低、液相过膜通量大以及

矿化改性后机械性能好等优点,此复合膜可望应用于一些实际工业生产所产生的含油废水处理及一般油水乳液的分离。

REFERENCES

- 1 Nordvik A B, Simmons J L, Bitting K R. Spill Sci Technol Bull, 1996, 3: 107 ~ 110
- 2 Gossen L P, Velichkina L M. Pet Chem, 2006, 46: 67 ~ 72
- 3 Liu M J, Zheng Y M, Zhai J, Jiang L. Acc Chem Res, 2010, 43: 368 ~ 381
- 4 Gui X C, Wei J Q, Wang K L, Cao A Y, Zhu H W, Wu D H. Adv Mater, 2010, 22: 617 ~ 623
- 5 Feng L, Zhang Z Y, Mai Z H, Ma Y M, Liu B Q, Jiang L, Zhu D B. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 2012 ~ 2016
- 6 Yuan J K, Liu X G, Akbulut O, Hu J Q, Suib S L, Kong J, Stellacci F. Nat Nanotechnol, 2008, 3: 332 ~ 338
- 7 Liu M J, Wang S T, Wei Z X, Song Y L, Jiang L. Adv Mater, 2009, 21: 665 ~ 670
- 8 Liu X, Zhou J, Xue Z, Gao J, Meng J, Wang S, Jiang L. Adv Mater, 2012, 24: 3401 ~ 3408
- 9 Jung Y C, Bhushan B. Langmuir, 2009, 25: 14165 ~ 14171
- 10 Hejazi V, Nosonovsky M. Langmuir, 2012, 28: 2173 ~ 2180
- 11 Kobayashi M, Terayama Y, Yamaguchi H, Terada M, Murakami D, Takahara A. Langmuir, 2012, 28: 7212 ~ 7217
- 12 Xue Z X, Wang S T, Lin L, Chen L, Liu M J, Feng L, Jiang L. Adv Mater, 2011, 23: 4270 ~ 4275
- 13 Wu D, Wu S Z, Chen Q D, Jiao J, Piersol J A, Wang J N, Sun H B, Jiang L. Lab Chip, 2011, 11: 3873 ~ 3877
- 14 Liao K, Ye X Y, Chen P C, Xu Z K. J Appl Polym Sci, 2014, 131: 39897
- 15 Ye X Y, Lin F W, Huang X J, Liang H Q, Xu Z K. RSC Adv, 2013, 3: 13851 ~ 13858
- 16 Chen P C, Xu Z K. Sci Rep, 2013, (3): 02776
- 17 Taguchi T, Kishida A, Akashi M. Chem Lett, 1998, 13: 711 ~ 715
- 18 Wen Q, Di J C, Jiang L, Yu J H, Xu R R. Chem Sci, 2013, 4: 591 ~ 595

Bio-inspired Fabrication of Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic Mineralized Polypropylene Nonwoven Meshes for Oil/Water Separation

Ke Liao, Xiang-yu Ye, Zhi-kang Xu *

(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract A novel kind of composite membranes for oil/water separation were prepared *via* the combination of polypropylene non-woven meshes and superhydrophilic CaCO_3 -based mineral layer inspired by biomineralization. Poly (acrylic acid) brushes, which are negatively charged and can induce nucleation of CaCO_3 , were first tethered on the fiber surface of polypropylene non-woven meshes by UV-induced graft polymerization. The mineral layer was then fabricated on the mesh surface by an alternative soaking process. Results from measurements of static and dynamic oil contact angles reveal that the rigid mineral layer traps abundant water and forms a stable oil-repellent interface, which endows the membranes with underwater superoleophobicity ($\text{CA} > 150^\circ$) and low oil-adhesion ($\text{SA} < 5^\circ$) for various kinds of oils. Moreover, the mineral-coated meshes exhibit low transmembrane pressure for water (gravity-driven filtration) and relatively high critical oil breakthrough pressure ($> 10 \text{ kPa}$) due to the unique multiple interconnected pores and overall high porosity of the non-woven structure. Model oil-in-water emulsion filtration experiments further show that the mineralized meshes have high rejection rate towards oil droplets whose particle sizes are larger than $2 \mu\text{m}$, thus making these composite non-woven meshes promising in the treatment of some industrial oil/water mixtures.

Keywords Polypropylene non-woven mesh, Biomimetic mineralization, Calcium carbonate, Underwater superoleophobicity, Oil/water separation

* Corresponding author; Zhi-kang Xu, E-mail: xuzk@zju.edu.cn