
分类号: TQ342

学校代码: 10363

密 级: 公 开

学 号: 2220410103

题 目 聚酰亚胺纤维基气凝胶的制备及其在含油废水处理中的应用

英文并列

题 目 PREPARATION OF POLYIMIDE FIBER-BASED AEROGEL AND ITS APPLICATION IN THE TREATMENT OF OILY WASTEWATER

学生姓名: 王容容

指导老师: 邢剑（副教授）

校外导师: 程岗

专 业: 材料与化工

研究方向: 先进纤维及纺织印染加工技术

论文答辩日期: 2025 年 5 月 16 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：王磊

日期：2025 年 5 月 23 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：王磊

日期：2025 年 5 月 23 日

指导教师签名：[Signature]

日期：2025 年 5 月 23 日

聚酰亚胺纤维基气凝胶的制备及其在含油废水处理中的应用

摘要

近年来,工业含油废水排放问题日益突出,严重破坏了自然生态环境。目前,用于工业含油废水处理的传统油水分离材料存在分离精度低,能耗高,耐候性差等问题。基于此,科研人员进行了大量的研究调查,证实了纳米纤维材料因其高孔隙率、高比表面积在含油废水处理领域具有广阔的应用前景。然而,目前的纳米纤维油水分离材料由于结构紧密,不能有效地平衡分离效率和分离通量的关系。因此,研发新型高分离效率和通量的油水分离材料成为含油废水处理领域的研究热点。

聚酰亚胺(PI)作为一种具有优异的机械性能、热稳定性和耐化学溶剂性的高性能聚合物,其衍生的PI纳米纤维在极端工况下的油水分离领域展现出重要的应用价值。针对高温和强腐蚀环境下的工业含油废水处理,本文以P84纤维为原料,通过静电纺丝法、三维网络重构法,结合溶剂熏蒸加固和表面改性技术,构建了三维多级结构纳米纤维气凝胶油水分离材料,并对该材料的结构与性能进行研究。主要研究内容和结论如下:

(1)以PI纳米纤维为原料,通过掺杂不同质量分数的亲水性 SiO_2 纳米颗粒,采用静电纺丝技术,制备 SiO_2 纳米颗粒杂化PI纳米纤维膜($\text{SiO}_2@\text{PI-NFM}$)。适量引入 SiO_2 纳米颗粒可以有效提升杂化膜的疏水性、热稳定性和力学性能。且杂化膜在重力驱动下对稳定的油包水乳液表现出优异的分效率(高达99.9%)。

(2)为进一步提升分离通量,以PI纳米纤维为原料,采用三维网络重构法,掺杂亲水性 SiO_2 纳米颗粒,结合溶剂熏蒸加固技术,制备 SiO_2 纳米颗粒掺杂的PI纳米纤维杂化气凝胶($\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$)。所制备的材料具有微/纳米多级结构,优异的耐疲劳性、热稳定性和超亲水性。同时,该材料展现出优异的吸水能力(可高达自重的140倍)和染料吸附性能。且在仅靠液体重力驱动的条件下,对各种水包油乳液表现出优异的分效率(高达99.9%),同时保持较高的分离通量(最高可达 $1.1 \times 10^5 \text{ L/m}^2/\text{h}$,较 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFM}$ 提升了8080%)。此外,杂化气凝胶具有耐化学稳定性(酸碱盐处理后分效率依然达到97.8%以上)和耐高温性能(200℃高

温处理后能达到 92.3%)。该材料的开发解决了传统膜分离材料分离效率和通量不平衡的通病, 且有望在恶劣工况下被应用。

(3) 为进一步提升杂化气凝胶的稳定性, 采用一步快速沉积法, 通过在所制备的 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 表面沉积聚多巴胺 (PDA) 层, 制备得 PDA 表面包覆 PI 纳米纤维气凝胶 ($\text{PDA}/\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$)。所制备的材料具有优异的亲水性和力学性能 (较 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 提升了 292%)。同时, 该材料展现出优异的吸水能力 (可高达自重的 112 倍) 和染料吸附性能。且在仅靠液体重力驱动下, 对各种水包油乳液表现出优异的分效率 (高达 99.9%), 同时保持较高的分离通量 (最高可达 $9.7 \times 10^4 \text{ L/m}^2/\text{h}$)。此外, 经过油水分离循环测试依然能够保持高分效率 (大于 96.9%)。杂化气凝胶具有耐化学稳定性 (酸碱盐处理后分效率依然达到 96.4% 以上) 和耐高温性能 (200 °C 高温处理后能达到 93.2%)。因此, 在同等分效率下高通量且具有耐酸碱及高温的油水分离材料在恶劣工况的含油废水领域具有很大的应用前景。

关键词: 聚酰亚胺, 纳米纤维气凝胶, 油水分离材料, 三维多级结构, 分离性能

PREPARATION OF POLYIMIDE FIBER-BASED AEROGEL AND ITS APPLICATION IN THE TREATMENT OF OILY WASTEWATER

ABSTRACT

In recent years, the problem of industrial oily wastewater discharge has become increasingly prominent, seriously damaging the natural ecological environment. At present, the traditional oil-water separation materials used for industrial oily wastewater treatment suffer from low separation precision, high energy consumption and poor weather resistance. Based on this, researchers have conducted extensive studies and investigations, and confirmed that nanofiber-based materials have broad application prospects in the field of oily wastewater treatment due to their high porosity and high specific surface area. However, the current nanofiber oil-water separation materials cannot effectively balance the relationship between separation efficiency and flux due to their compact structure. Therefore, the development of new oil-water separation materials with high separation efficiency and flux has become a research hotspot in the field of oily wastewater treatment.

As a high-performance polymer with excellent mechanical properties, thermal stability and chemical solvent resistance, polyimide (PI)-derived nanofibers demonstrate significant application value in the field of oil-water separation under extreme working conditions. For the treatment of industrial oily wastewater in high-temperature and strongly corrosive environment, this paper has constructed a three-dimensional, multi-level structure nanofiber aerogel-based oil-water separation material using electrospinning combined with three-dimensional network reconstruction, solvent fumigation reinforcement, and surface modification techniques. The material utilizes P84 fibers as the raw material, which not only exhibits excellent separation performance but also shows robust applicability under harsh working conditions. The main research contents and conclusions are as follows:

(1) Using PI nanofibers as the raw material, $\text{SiO}_2@\text{PI-NFM}$ membranes were fabricated via electrospinning by incorporating hydrophilic SiO_2 nanoparticles at

different mass fractions. The optimal doping of SiO₂ nanoparticles effectively enhances the hydrophobicity, thermal stability, and mechanical properties of the hybrid membranes. Furthermore, the hybrid membranes demonstrated exceptional separation efficiency (up to 99.9%) for stable oil-in-water emulsions under gravity-driven conditions alone.

(2) To further enhance the separation flux, hydrophilic SiO₂ nanoparticles were doped into PI nanofibers(used as raw materials) via a three-dimensional network reconstruction method. Subsequently, SiO₂ nanoparticle-doped PI nanofiber aerogels (SiO₂@PI-NFAs) were prepared by freeze-drying combined with solvent fumigation reinforcement technique. By loading SiO₂ nanoparticles onto the surface of PI nanofibers, a micro/nano multilevel structure was constructed, endowing the aerogels with excellent fatigue resistance, thermal stability, and superhydrophilicity. Simultaneously, SiO₂@PI-NFAs exhibit excellent water absorption (up to 140 times their self-weight) and dye adsorption properties. under gravity-driven conditions alone, SiO₂@PI-NFAs demonstrate exceptional separation efficiency (up to 99.9%) for various oil-in-water emulsions while maintaining high separation flux (up to 1.1×10^5 L/m²/h, representing an 8080% increase compared to SiO₂@PI-NFM). In addition, SiO₂@PI-NFAs retain outstanding oil-water separation performance under simulated severe conditions: the separation efficiency remained as high as 97.8% after acid and alkali salt treatment and 92.3% after high temperature treatment at 200 °C. These aerogels resolve the trade-off between separation efficiency and flux in traditional membrane materials and are expected to be applied under harsh conditions.

(3) In order to further improve the stability of the hybridized aerogels, a one-step rapid deposition method was used to prepare durable PDA-coated PI nanofibrous aerogels (PDA/SiO₂@PI-NFAs) by depositing a PDA layer onto the surface of hydrophilic SiO₂@PI-NFAs. The PDA layer's surface-coating effect significantly improved hydrophilicity and mechanical properties (with a 292% improvement in mechanical properties compared to SiO₂@PI-NFAs) At the same time, the PDA/SiO₂@PI-NFAs exhibit excellent water absorption (up to 112 times their self-weight) and dye adsorption properties. Driven by liquid gravity alone, the PDA/SiO₂@PI-NFAs exhibited excellent separation efficiencies for various oil-in-water emulsions (achieving 99.9% efficiency for emulsions without surfactants and 99.8% for those with surfactants) while maintaining high separation fluxes (3.2×10^4 - 9.7×10^4 L/m²/h). Furthermore, the bybird aerogel demonstrated a consistently high separation efficiency (exceeding 96.9%) under

repeated oil-water separation cyclic testing. It also exhibited robust chemical stability, maintaining a separation efficiency of over 96.4% after exposure to acidic, alkaline, and saline environments, as well as superior thermal resistance with a performance retention of 93.2% following thermal treatment at 200 °C. Consequently, high-flux oil-water separation materials possessing acid/alkali resistance and thermal stability demonstrate significant potential for application in harsh operational conditions, particularly in the treatment of oily wastewater where comparable separation efficiencies are required.

KEY WORDS: polyimide, nanofiber aerogel, oil-water separation material, three-dimensional multilevel structure, separation performance

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 含油废水的来源及分类.....	1
1.1.2 含油废水的处理方法.....	1
1.2 纤维基油水分离材料.....	2
1.2.1 二维静电纺纳米纤维基油水分离材料的研究进展.....	3
1.2.2 三维静电纺纳米纤维基油水分离材料的研究进展.....	4
1.3 PI 气凝胶研究进展.....	6
1.3.1 PI 纳米纤维概述.....	6
1.3.2 PI 气凝胶的制备.....	6
1.3.3 PI 气凝胶在油水分离领域的研究进展.....	7
1.4 研究意义及研究内容.....	8
1.4.1 研究意义.....	8
1.4.2 研究内容.....	8
1.4.3 创新点.....	9
第 2 章 SiO ₂ 纳米颗粒杂化 PI 纳米纤维膜的制备及性能研究.....	10
2.1 引言.....	10
2.2 实验部分.....	10
2.2.1 实验原料与仪器.....	10
2.2.2 SiO ₂ 纳米颗粒杂化 PI 纳米纤维膜 (SiO ₂ @PI-NFM) 的制备.....	11
2.2.3 SiO ₂ @PI-NFM 的结构与性能表征.....	11
2.3 结果与讨论.....	12
2.3.1 SiO ₂ 纳米颗粒含量对杂化膜结构与性能的影响.....	12
2.3.2 SiO ₂ @PI-NFM 的油水分离性能.....	15
2.4 本章小结.....	16

第 3 章 SiO ₂ @PI 纳米纤维气凝胶油水分离材料的制备及性能研究	17
3.1 引言	17
3.2 实验部分	17
3.2.1 实验原料与仪器.....	17
3.2.2 PI 纳米纤维的制备	18
3.2.3 SiO ₂ 纳米颗粒掺杂 PI 纳米纤维气凝胶(SiO ₂ @PI-NFAs)的制备	18
3.2.4 SiO ₂ @PI-NFAs 的结构与性能表征	18
3.3 结果与讨论	21
3.3.1 PI 纳米纤维的形貌	21
3.3.2 PI 纳米短纤维的长度	22
3.3.3 SiO ₂ 纳米颗粒含量对 PI 气凝胶结构与性能的影响	22
3.3.4 SiO ₂ @PI-NFAs 的吸水能力与染料吸附性能	25
3.3.5 SiO ₂ @PI-NFAs 的油水分离性能	26
3.3.6 SiO ₂ @PI-NFAs 可重复使用性	27
3.3.7 SiO ₂ @PI-NFAs 抗恶劣工况性能	29
3.4 本章小结	29
第 4 章 多巴胺表面改性 SiO ₂ @PI 纳米纤维气凝胶油水分离材料的制备及性能研究	31
4.1 引言	31
4.2 实验部分	31
4.2.1 实验原料与仪器.....	31
4.2.2 SiO ₂ @PI-NFAs 的制备	31
4.2.3 多巴胺表面改性 SiO ₂ @PI 纳米纤维气凝胶 (PDA-SiO ₂ @PI-NFAs) 的构筑..	31
4.2.4 PDA-SiO ₂ @PI-NFAs 的结构与性能表征.....	32
4.3 结果与讨论	32
4.3.1 沉积工艺对 SiO ₂ @PI-NFAs 结构与性能的影响	32
4.3.2 PDA/SiO ₂ @PI-NFAs 的吸水能力与染料吸附性能	39
4.3.3 PDA/SiO ₂ @PI-NFAs 的油水分离性能	40
4.3.4 PDA/SiO ₂ @PI-NFAs 的可重复使用性	41
4.3.5 PDA/SiO ₂ @PI-NFAs 抗恶劣工况性能	42

4.4 本章小结	43
第 5 章 结论与展望	45
5.1 结论	45
5.2 展望	46
参考文献.....	47
攻读学位期间发表的论文目录.....	53
致谢.....	54

第 1 章 绪论

1.1 研究背景

随着工业的迅速发展，含油废水的排放量逐年增加^[1]，同时，海洋石油泄漏事故也在频频发生。含油废水给动植物，土壤等带来了严重灾难，使生态环境遭受巨大破坏^[2]，对旅游业、渔业也带来不同程度的影响，造成了高额的经济损失^[3]。为此，我国在“十四五”规划中对废水处理提出要求，要坚持安全高效、节能低碳的可持续发展理念。以期实现污水处理高质量发展，实现污水资源化利用，改善水生态环境问题。

在污染源头对排放物进行直接拦截处理，是水污染防治最为根本的途径。因此，亟需开发一种高分离效率和高通量且适用于复杂工况的含油废水处理材料。

1.1.1 含油废水的来源及分类

含油废水产生途径包括自然源和人为源两类^[4]，其中自然源污染占比约 8%，主要来自海底地质活动引发的原油渗溢；人为源污染贡献率高达 92%，主要源自原油开采加工、机械制造、交通运输、化工生产、餐饮废水及纺织印染等人类活动^[5]。特别值得关注的是，工业排放废水是人为源污染的核心组成部分，其成分极为复杂，不仅含有油脂类物质，还包含轻质/重质烃类化合物（如汽油、润滑油、煤油、柴油等），以及芳香烃、卤代烃等难溶性有机物（如正己烷、环己烷、甲苯、氯仿等）^[6]。

根据油相和水相在混合体系中的存在形态，含油废水可以被分为四种：漂浮油、分散油、乳化油和溶解油^[7]。以上含油废水的特点如表 1-1 所示。含油废水处理难度根据其在混合体系中的存在形态不同而不同，漂浮油由于其油水分层的形态是目前最容易处理的含油废水种类，而乳化油和溶解油由于其粒径尺寸小因而处理难度大。

表 1-1 含油废水的类型与特点
Table 1-1 Types and characteristics of oily wastewater

类型	尺寸 (μm)	特点
漂浮油	大于 150	以油相和水相分层的形式存在
分散油	20-150	以液滴的形式存在 ^[8]
乳化油	小于 20	以稳定的“油包水”或“水包油”乳液形式存在 ^[9]
溶解油	小于 5	以油水互溶的形式存在 ^[10]

1.1.2 含油废水的处理方法

根据含油废水的来源、成分、含油量及形态，研发人员开发出了不同的处理方法，目前含油废水的处理方法分为生物法^[11]、化学法^[12]和物理法三大类^[13]。

生物法是一种环境友好的含油废水处理技术，该方法主要依赖于细菌、真菌等微生物的新陈代谢活动，将废水中的有机物、油类污染物等作为碳源和能源^[14]，通过一系列的生物化学反应，将这些有害物质逐步转化、分解为无害的物质，如二氧化碳、水和脂肪酸等^[15, 16]。生物法具有低毒、可生物降解、运行处理简便等优点^[17]。通常采用细菌菌株进行生物降解去除含油废水中的油^[18, 19]。然而，生物法因为处理效率受环

境因素影响大、处理周期长且占地面积大等问题，在实际应用中表现出极大地局促性。

化学法是指在含油废水里添加能够调整水相和油相界面间稳定性的破乳剂，使水体中的油滴快速团聚，最终实现有效的油水分离^[20]。其包括絮凝法、电化学氧化法和光催化法。絮凝法通过在含油废水中添加絮凝剂，利用絮凝剂将废水中的油滴凝聚并沉淀从而实现油水分离^[21]。絮凝法具有成本低廉、操作简单的优点^[22]。然而，某些絮凝材料可能含有对人体或环境有害的化学成分且不能有效处理含表面活性剂的含油废水^[23]，因此，絮凝法的实际应用需要根据废水的特性选择合适的絮凝剂类型和投加量，以实现最佳的处理效果和经济性。电化学氧化法通过氧化还原反应直接或间接地将有机物分解为更容易降解的材料^[24]。光催化法通过在光照条件下生成羟基自由基，这些自由基通过取代反应、加成反应及电子转移机制，能够有效降解有机物^[25]。光催化法以其低成本、高效反应速率及不产生污泥的优势^[26, 27]，实现了工业含油废水的全面矿化处理，为含油废水的净化提供了一种可行方案。

物理法利用油和水之间的密度差异，通过重力作用实现油水混合物的自然分离，常见的物理法主要有气浮法、过滤法和吸附法等方法^[28, 29]。气浮法通过在含油废水中引入加压空气使产生大量细小气泡，这些气泡在上升过程中会粘附在油滴上形成团聚体悬浮物^[30]，由于油的密度比水小，这些团聚体会随着气泡的浮力上升到水面形成油悬浮层，从而实现油与水的分离^[31]。气浮法操作简单、节能环保、分离效率高且不会造成二次污染^[32]。然而，该方法存在能耗高、设备昂贵、分离效率缓慢的缺点，在处理含油废水方面存在一定的限制和挑战。过滤法利用多孔材料选择透过性过滤油相或水相，从而达到油水分离的目的。常用的多孔过滤材料有膜^[33]、多孔水/气凝胶^[34]、金属网^[35]和织物^[36]等。过滤法操作简单、适用性强、分离效果好且不会造成二次环境污染。然而，过滤过程会导致过滤材料堵塞而引起过滤效率和通量下降，降低过滤材料的使用寿命^[37, 38]。吸附法是指利用高孔隙率和高比表面积的多孔材料从含油废水中吸附各种油类，从而实现快速高效的油水分离过程^[39]。吸附法具有成本低廉、操作简单、分离效率高且分离过程绿色友好，不会对环境产生二次污染等特点，在含油废水处理应用中具有广泛的应用前景^[40]。因此，研发高性能油水分离吸附材料是目前油水分离领域重要热点之一。

1.2 纤维基油水分离材料

近年来，材料界面科学的持续进步推动了含油废水处理技术的革新，国内外在新型油水分离材料的研发上取得了显著成就。特别是具有特殊浸润性的纤维基过滤与吸附材料结合其高比表面积、多孔结构与特殊润湿性表面特征于一体，能够展现出高分离效率和通量。因此，近年来科研人员对新型纤维基油水分离材料展开深入研究。

相较于微米纤维，纳米纤维由于其极大的比表面积受到了国内外科学工作者的广泛关注。目前纳米纤维的制备方法主要包括熔喷法^[41]、海岛法、模版法和静电纺丝法^[42]等。其中，静电纺丝技术利用高压电场的电荷静电作用将聚合物溶液拉伸成纤维^[43]，制备的纳米纤维具有结构可控性、生产简单且易于大规模生产等优点，成为制备纳米纤维最普遍的方法^[44]。

1.2.1 二维静电纺纳米纤维基油水分离材料的研究进展

材料与液滴间的润湿特征直接影响其油水分离性能。具有特殊润湿性的材料可以降低分离过程的能源成本，提高分离效率。在自然界中可以找到很多特殊润湿性的生物界面，如图 1-1 所示。例如，荷叶上表面具有超疏水自清洁性，而下表面具有超亲水和水下超疏油性^[45-47]。鱼鳞在空气中具有超亲水性，在水中具有超疏油性和自清洁性^[48]。创造性地选择材料组成和制备方法可以实现可调控的微纳米粗糙结构，使新材料能够模拟自然动植物的关键特征（例如，荷叶、玫瑰花瓣^[49, 50]、蝴蝶翅膀和鱼鳞等）。静电纺丝是一种特殊的纤维制备方法，可以生产出具有纳米级特征的纤维^[51]。为了获得具备特殊润湿性的静电纺纳米纤维，可以通过直接在纤维表面引入特定表面能基团（纤维表面接枝改性、聚合物中添加亲/疏水基团等^[52, 53]）或改变纤维表面粗糙度（通过无机纳米颗粒、自组装、化学气相沉积等途径制备纳米微球、纳米线等粗糙结构^[54, 55]）的方法。

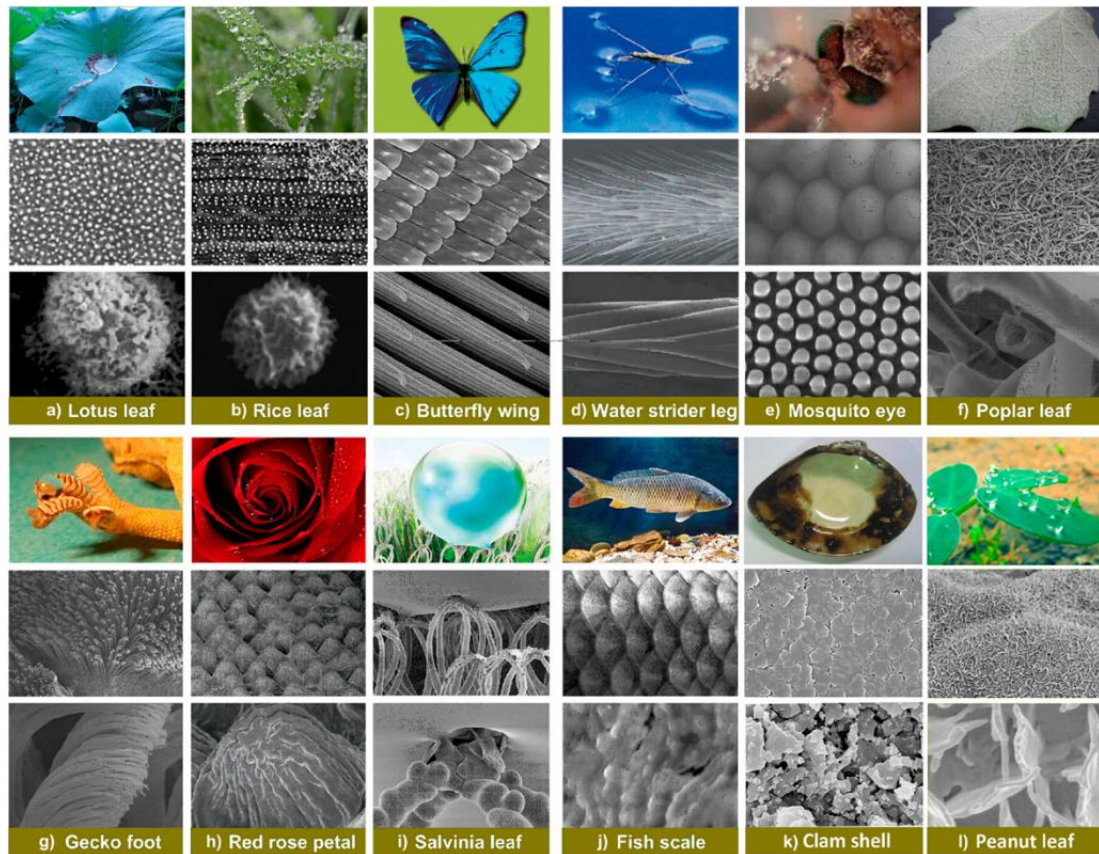


图 1-1 自然界中具有特殊润湿性的生物界面

Figure 1-1 Biological interfaces in nature with special wettability.

Ge 等^[56]通过同步静电纺丝和静电喷涂的方法，在静电纺丝膜上创造一种具有荷叶状微/纳米结构表面，制备的纤维膜具有优异的超亲水性和水下超疏油性，其对水包油乳液表现出 $5152 \text{ L/m}^2/\text{h}$ 的超高通量和大于 99.93% 的分离效率。Cheng 等^[57]通过同轴静电纺丝法将 PDMS 微球和 PVDF 纳米纤维整合在一起，所制备的杂化膜获得超疏水性（ $\text{WCA}=153.4^\circ$ ）和高渗透率（分离正辛烷包水乳液 $17331 \text{ L/m}^2/\text{h}/\text{bar}$ 、分离甲苯包水乳液 $35751 \text{ L/m}^2/\text{h}/\text{bar}$ ），对油包水乳液表现出超过 99.6% 的分离效率。Sun 等^[58]通过静

电纺丝和氟化后处理制备了具有高孔隙率和大比表面积的柔性碳纳米纤维膜（CFMHF），该膜表现出优异的超疏水性（ $WCA=155.9^\circ$ ）、高通量（ $3590\text{ L/m}^2/\text{h}$ ）、优异的油水分离性能（对油包水乳液分离效率超过 98%）。Wang 等^[59]通过静电纺丝技术制备纳米纤维膜，再利用氨基改性获得具有超两亲性的油水分离膜材料，其可去除废水中的油和水溶性重金属离子（分离效率高达 99.5%）。然而，受限于二维纳米膜材料分离通道短且结构致密性的问题，容易在分离过程引起液滴堵塞，最终导致分离性能急剧下降。因此，采用静电纺纳米纤维制备具备特殊浸润性且高效低阻的分离材料，仍是一项亟待解决的重要挑战。

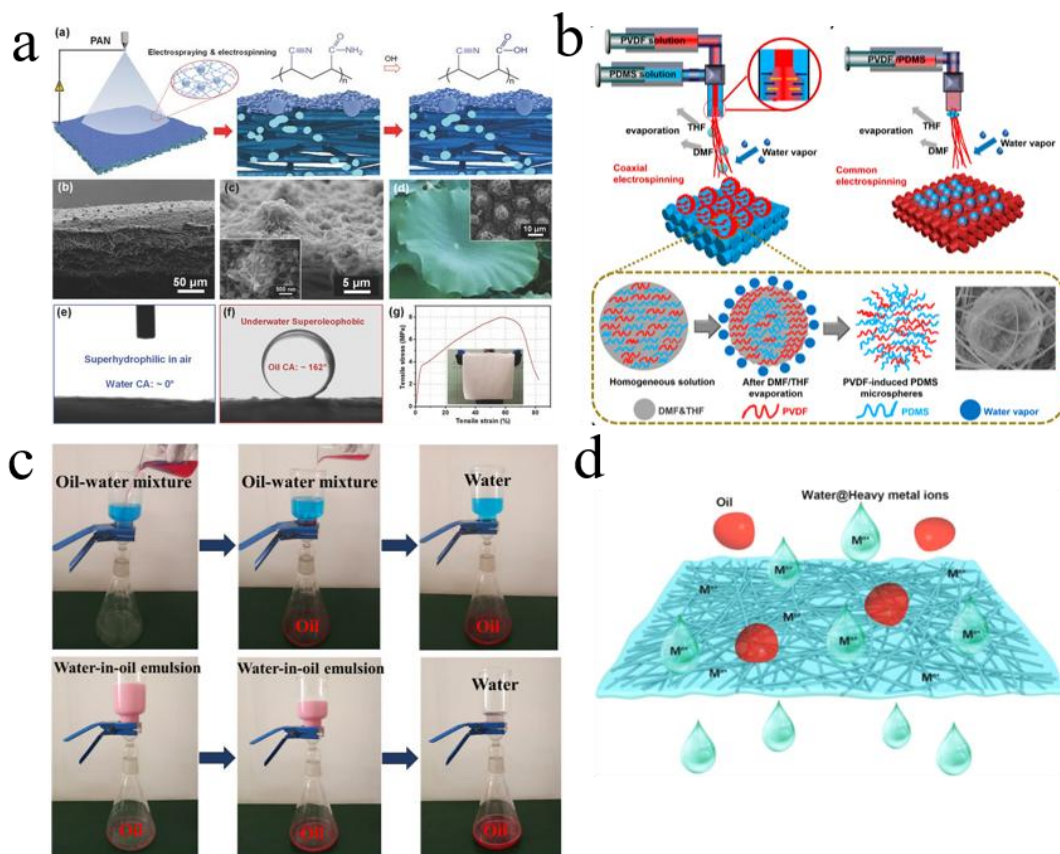


图 1-2 (a) 纳米纤维膜涂层的形成过程和 SEM 图^[56]；(b) 采用同轴静电纺丝和普通静电纺丝制备纳米纤维膜^[57]；(c) CFMHF 分离油水混合物和油包水乳液的过程^[58]；(d) 超两亲性纳米纤维膜材料用于油水分离^[59]

Fig. 1-2 (a) Formation process and SEM diagram of nanofiber film coating^[56]; (b) Preparation of nanofiber membranes by coaxial electrospinning and ordinary electrospinning^[57]; (c) Process of CFMHF separation of oil-water mixtures and water-in-oil emulsions^[58]; (d) Superamphiphilic nanofiber membrane materials are used for oil-water separation^[59]

1.2.2 三维静电纺纳米纤维基油水分离材料的研究进展

静电纺丝技术所制备的纳米纤维膜呈二维结构，其致密的堆积结构容易影响液体的渗透性，不能很好的平衡分离效率和通量之间的关系。为解决这一问题，科研人员发现将纳米纤维进一步构筑成三维纳米纤维气凝胶是一种可行的方案^[60]。对比二维纳米纤维膜材料，三维纳米纤维气凝胶材料展现出优异的网孔连通性使其内部微/纳米三维网络结构在输送液滴过程中能够实现高效低阻的过滤效果。

气凝胶是一种结构可控的, 由纳米颗粒或高聚物分子相互聚集形成纳米多孔网络结构, 并在孔隙率中充满气态分散介质的一种高分散轻质纳米级多孔固态材料^[61]。该材料具有较高的孔隙率和比表面积^[62], 在航空航天、生物医学、吸声隔音、隔热阻燃、过滤和分离等领域受到广泛的应用^[63-66]。传统气凝胶包括无机气凝胶、有机气凝胶和碳气凝胶。传统气凝胶由于结构可控性低、制备流程复杂等问题受到实际应用限制。因此, 亟需开发一种结构可控性高且工艺简单的气凝胶制备工艺。聚合物纳米纤维气凝胶是纳米纤维通过化学交联或物理缠结的方式形成三维多孔网络结构的气凝胶。由于其特殊的形成方式, 结合静电纺丝技术, 实现气凝胶的结构可控化。

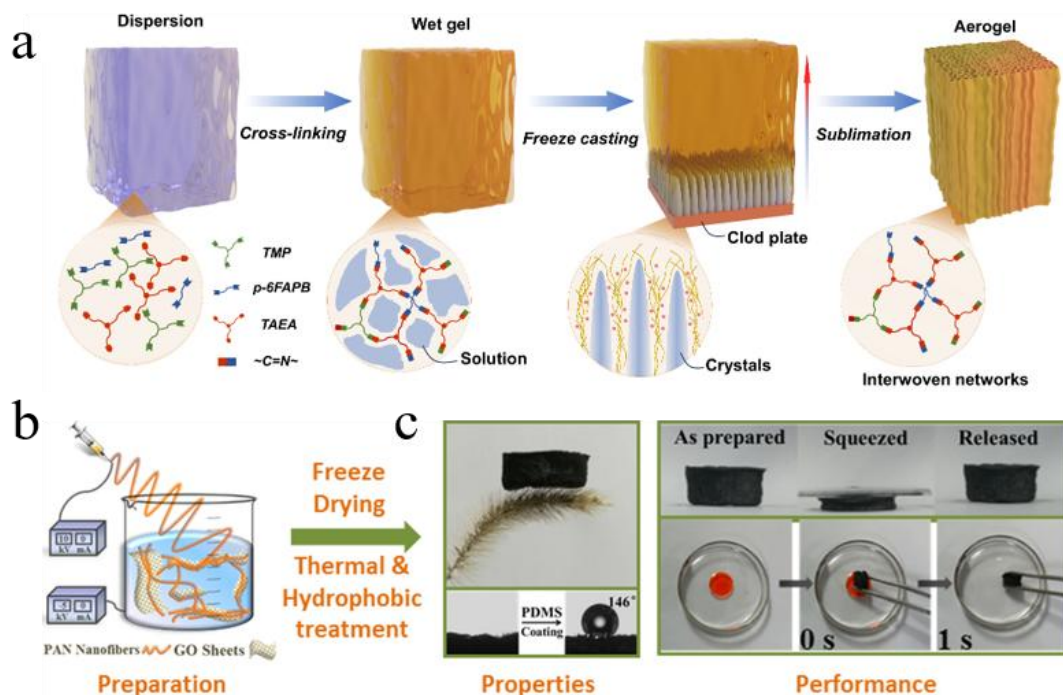


图 1-3 (a) 动态气凝胶的合成过程示意图^[34]; (b) CNF/GOAs 的制备过程示意图^[67]; (c)

CNF/GOAs 的蓬松回弹性和对油性溶剂的吸收能力^[67]

Figure 1-3 (a) Schematic diagram of the synthesis process of dynamic aerogel^[34]; (b) Schematic diagram of the preparation process of CNF/GOAs^[67]; (c) Fluffy resilience and absorption capacity of CNF/GOAs to oily solvents^[67]

Liu 等^[68]通过直接冷冻干燥聚(乙烯醇-共-乙烯)(PVA-co-PE)纳米纤维悬浮液制备了高孔隙率聚合物纳米纤维气凝胶(NFA)。气态甲基三氯氢硅(MTS)对 NFA 的进一步改性在气凝胶表面形成硅氧烷纳米颗粒, 从而实现纳米纤维气凝胶润湿性从亲水到疏水的转变。相应的疏水气凝胶(HNFA)具有较大的密度(11.1 mg/cm^3)和高孔隙率(99%)。且该气凝胶对有机污染物具有高吸收能力(重量增加 2500-5329%)。He 等^[34]使用生物基材料构建了一个高性能的三维网络结构动态气凝胶, 该结构类似于荷叶的多级粗糙微纳米结构。独特的结构和成分赋予了动态气凝胶高抗压强度(2.2 MPa)、高疏水性(接触角为 154°)、低导热系数($0.0257 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)、优异的耐火性(LOI 高达 36%)。Lin 等^[67]通过静电纺丝法将聚丙烯腈(PAN)纳米纤维收集在石墨烯(GO)的水分散液接收装置上, 经冷冻干燥制备碳纳米纤维/GO 气凝胶(CNF/GOAs)。然后采用气相沉积法, 对 CNG/GOAs 进行后处理获得疏水气凝胶。

CNF/GOAs 表现出超低密度 (2-3 mg/mL) 和优秀的耐压缩性能 (80%), 且对多种油性溶剂均具有很高的吸收能力 (120 - 286 wt/wt), 该气凝胶还可以通过机械挤压的方式进行回收利用, 并且在 10 个循环后仍显示出高吸收能力。

以上研究表明纳米纤维气凝胶具有很高的吸收能力和油水分离性能, 是一种很有应用前景的油水分离材料。然而, 实际含油废水处理环境往往伴随着高温、强腐蚀环境, 为了应对这一问题, 急需开发一种可以适应恶劣工况的耐高温和耐化学溶剂性的油水分离材料。

1.3 PI 气凝胶研究进展

1.3.1 PI 纳米纤维概述

聚酰亚胺 (PI) 是指主链上含有酰亚胺环 ($-\text{CO}-\text{NR}-\text{CO}-$) 的一类聚合物^[69], 是综合性能最佳的有机高分子材料之一。由于 PI 主链上含有芳香环, 使得其具备优异的机械性能、热稳定性和耐化学溶剂性^[70]。因此, PI 无论是作为功能材料还是结构材料, 显著的优越性使其广泛应用在航空、航天、微电子、纳米、液晶、分离、激光等领域^[71, 72]。

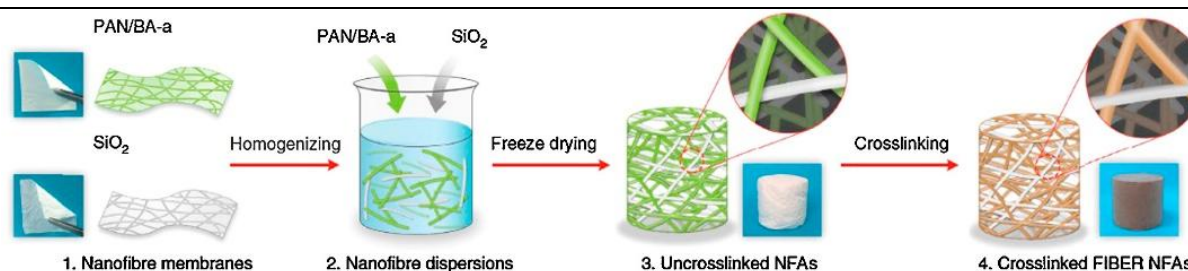
PI 纳米纤维通常采用两步法制备, 即先以聚酰胺酸为纺丝液制备聚酰胺酸纳米纤维, 再经酰亚胺化后得到聚酰亚胺纳米纤维^[73]。此外, 还可以通过一步法直接以可溶性 PI 为原料制备纺丝液通过静电纺丝获得 PI 纳米纤维。相较于两步法, 一步法操作过程更简便。PI 纳米纤维由于其优异的机械强度、热稳定性和耐化学稳定性在高温以及强腐蚀等恶劣工况的工业含油污水处理方面引起重视。

1.3.2 PI 气凝胶的制备

PI 气凝胶不仅具有气凝胶低密度、高孔隙率、高比表面积和多孔的结构特征^[74], 还延续了 PI 优异的机械强度、热稳定性和耐化学溶剂性等优点。近年来, PI 气凝胶的研究在国内外备受关注。

PI 的合成分为两步法和一步法, 相应的, PI 气凝胶的制备同样分为两步法和一步法^[75]。其中, 两步法是制备 PI 气凝胶最经典的方法, 利用二酐与二胺单体的缩聚反应获得聚酰胺酸(PAA), 然后经过化学处理或热处理亚胺化制得 PI 气凝胶。两步法制备的 PI 气凝胶结构和性能可调性高, 但制备流程繁琐且副产物多。一步法利用异氰酸酯与二酐缩合反应制备 PI 气凝胶。相较于两步法, 一步法具有制备过程简便、体积收缩率小、成本低等优点, 但其力学性能有待进一步提高。

近年来, 开发了一种新型气凝胶制备技术—三维网络重构法。三维网络重构法通过将纳米短纤维分散在有机溶液中形成纤维分散液, 然后经过冷冻—干燥技术, 最后粘结加固制备而成, 如图 1-4 所示。三维网络重构法制备的气凝胶具有高度的形状和孔结构的可调控性, 其内部独特的三维网络多级孔结构使得其在过滤与分离、能源、电化学、生物医学等领域展现出巨大的应用潜能。

图 1-4 纳米纤维气凝胶制备流程^[76]Figure 1-4 Preparation process of nanofiber aerogel^[76]

1.3.3 PI 气凝胶在油水分离领域的研究进展

PI 气凝胶具有低密度、高孔隙率和高比表面积的结构特征，同时还拥有优异的机械强度、热稳定性和耐化学溶剂性等优点，使其可以应用在高温以及强腐蚀等恶劣工况的工业含油污水处理方面。

Wang 等^[77]通过在静电纺丝过程中构建 3D 相互缠绕卷曲的纳米纤维网络结构，直接制备了高机械强度、质轻且隔热的 PI 气凝胶，如图 1-5 所示。该气凝胶具有超低密度 (2.4 mg/cm^3)、耐高低温 ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$ - $300 \text{ }^\circ\text{C}$)、低导热系数 ($22.4 \text{ mW/(m}\cdot\text{K)}$) 的优异性能。Wang 等^[78]通过引入苯并咪唑结构制备了具有连续多孔、低收缩率 (约 7.8%) 的三维网络结构 PI 气凝胶。PI 气凝胶可在高粘度油 ($570 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上)、低/高温 ($0 \text{ }^\circ\text{C}/120 \text{ }^\circ\text{C}$)、腐蚀性溶液和乳液等不同恶劣条件下连续进行油水分离 (分离效率高达 99.9%、分离通量高达 $14320 \text{ L/m}^2/\text{h}$)。Ge 等^[79]通过静电纺丝技术和定向冰分离诱导自组装制备了具有微纳米分级多孔结构聚丙烯腈/聚酰亚胺 (OPAN/PI) 纳米纤维气凝胶 (NFAs)。由于聚酰亚胺具有出色的耐化学性、热稳定性和优异的力学性能，所制备的 OPAN/PI NFAs 具有良好的回弹性和高疏水性 (水接触角 136.0°)、超低密度 (8.65 mg/m^3)。OPAN/PI NFA 可以用来收集各种油性溶剂，吸收能力高达自身重量的 135 倍。此外，油包水乳液和油/水混合物可以在重力驱动下完全分离且经过 20 次分离过程后过滤效率仅损失 1%，过滤通量可达 $8.7 \times 10^5 \text{ L/m}^2/\text{h}$ 。Wang 等^[80]通过冷冻干燥聚酰胺酸/MXene 悬浮液和热酰亚胺化，利用 PI 链和 MXene 纳米片之间的相互作用，制备了连续低密度的高孔隙率疏水 PI/MXene 气凝胶，从而提升了压缩性能、吸油能力以及油水分离效率。经过 50 次压缩释放循环后，该气凝胶可以完全恢复其原始高度，具有高弹性和出色的抗疲劳能力。此外，它还对各种有机溶液表现出高吸收能力，其吸收能力是其自身重量的约 18-58 倍。

综上所述，PI 气凝胶高效的油水分离性能使其在恶劣工况的工业含油废水领域有着巨大应用潜能。然而，如何在高效低阻油水分离前提下平衡气凝胶的力学性能和回弹性仍需进一步研究。

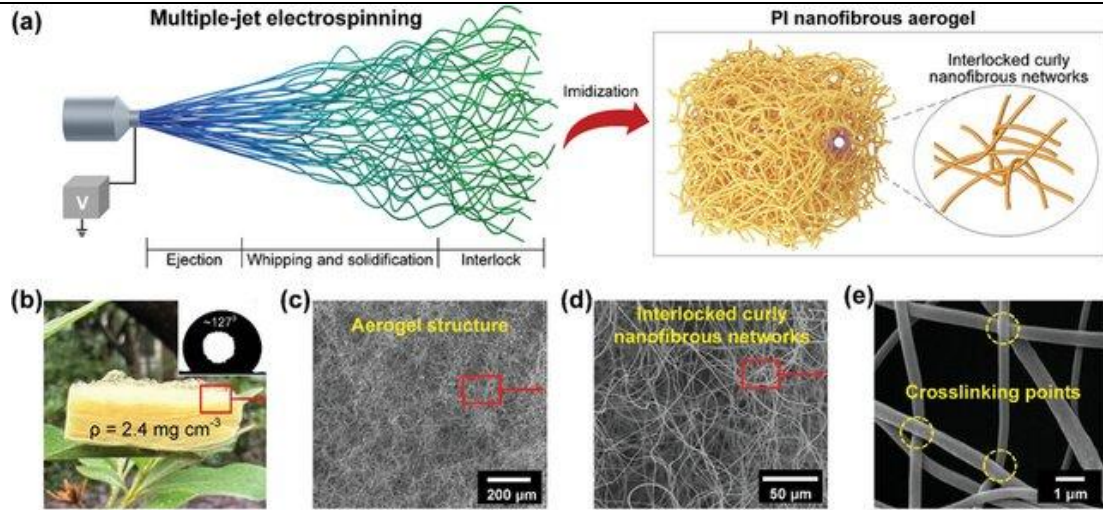


图 1-5 (a) PI 纳米纤维气凝胶的直接合成过程示意图；(b) 一块气凝胶站在叶子尖端的照片；
(c-e) 不同放大倍率下 PI 气凝胶的微观形貌^[77]

Figure 1-5 (a) Schematic showing the direct synthesis process of PI curly nanofibrous aerogel. (b) An optical image showing a piece of aerogel standing on the tip of a leaf. (c-e) Microscopic structure of the PI aerogel at different magnifications^[77]

1.4 研究意义及研究内容

1.4.1 研究意义

工业含油废水污染问题日益严峻，严重破坏了自然生态环境以及严重影响人们的身体健康。在污染源头对排放物进行直接拦截处理，是水污染防治最为根本的途径。当前，膜和气凝胶油水分离材料因其独特的分离特性备受关注，但传统材料受限于单级孔隙结构，普遍存在分离效率与分离通量难以协同提升的技术瓶颈。

针对上述问题，本论文阐述了一种具有三维多级微纳米粗糙结构的纤维气凝胶油水分离材料的制备方法，并对该材料的制备工艺和构建关系进行了深入研究。探究了其结构与油水分离性能之间的作用机制，阐明了三维多级微纳米粗糙结构提升材料油水分离性能的机理，为新型含油废水处理用材料的构建提供研究基础和理论支撑。

1.4.2 研究内容

聚酰亚胺（PI）作为一种具有优异的机械性能、热稳定性和耐化学溶剂性的高性能聚合物，其衍生的 PI 纳米纤维在极端工况下的油水分离领域展现出重要的应用价值。针对高温和强腐蚀环境下的工业含油废水处理，本文以 P84 纤维为原料，通过静电纺丝法、三维网络重构法，结合溶剂熏蒸加固和表面改性技术，构建了三维多级结构纳米纤维气凝胶油水分离材料，并对该材料的结构与性能进行研究。

本论文研究主要分为三个方面，如下：

(1) SiO₂@PI 纳米纤维膜油水分离材料的制备及性能研究

以聚酰亚胺（PI）纤维为原料，通过掺杂不同质量分数的亲水性 SiO₂ 纳米颗粒，采用静电纺丝技术，制备 SiO₂ 纳米颗粒杂化 PI 纳米纤维膜（SiO₂@PI-NFM）。通过掺杂不同质量分数的 SiO₂ 纳米颗粒来调整 PI 纳米纤维膜的结构形态，通过 SEM 观察其表面结构形貌和通过 TG 表征其热稳定性能，并测试其表面润湿性和力学性能，研究其油水分离性能。

(2) SiO₂@PI 纳米纤维气凝胶油水分离材料的制备及性能研究

以聚酰亚胺 (PI) 纤维为原料, 首先采用静电纺丝法, 制备 PI 纳米纤维膜; 然后将 PI 纳米纤维膜剪碎与粘合剂结合通过三维网络重构法, 掺杂 SiO₂ 纳米颗粒, 结合溶剂熏蒸加固技术, 制备 SiO₂ 纳米颗粒掺杂的 PI 纳米纤维气凝胶。通过掺杂不同质量分数的 SiO₂ 纳米颗粒来调整 PI 纳米纤维气凝胶的结构形态, 通过 SEM 观察其表面结构形貌并测试其表面润湿性和压缩性能, 并研究其油水分离性能。

(3) 多巴胺表面改性 SiO₂@PI 纳米纤维气凝胶油水分离材料的制备及性能研究

在第二部分所制备的 SiO₂@PI 纳米纤维气凝胶的基础上, 利用多巴胺 (DA) 对气凝胶进行结构增强, 提高杂化气凝胶的稳定性。采用一步快速沉积法, 通过调控多巴胺含量、沉积时间等沉积工艺, 在 SiO₂@PI 纳米纤维气凝胶表面沉积聚多巴胺, 制备出具有超亲水性的仿生涂层。探究多巴胺沉积前后纤维间界面粘结行为及气凝胶物理机械性能, 测试其表面润湿性和重复使用性, 并探索其在恶劣工况 (酸碱盐、高温等) 下的分离效率。

1.4.3 创新点

(1) 明确具有微纳米双阶粗糙结构纤维基气凝胶的结构增强机制

采用三维网络重构技术, 构建微米纤维骨架与纳米粗糙界面耦合的跨尺度结构, 结合贻贝仿生技术进行结构增强, 突破传统纳米纤维气凝胶力学强度低的难题 (提升了 1132%)。

(2) 阐明具有微纳米双阶粗糙结构纤维基气凝胶的分离纯化机理。

通过微纳米双阶粗糙结构设计 (微米纤维骨架提供高通量传质通道, 纳米粗糙界面调控表面能梯度), 多孔和微纳米结构协同作用, 在重力驱动下实现含表面活性剂乳化油水体系的高分离效率 (99.9%)、超高通量 (1.1×10^5 L/m²/h) 及五次循环后大于 96.9% 的耐久性, 实现高分离效率与高通量的有效协同。

第 2 章 SiO₂ 纳米颗粒杂化 PI 纳米纤维膜的制备及性能研究

2.1 引言

工业含油废水处理往往面临一些恶劣工况（如高温、腐蚀性环境），因此，耐候性油水分离材料的开发至关重要。PI 是指主链上含有酰亚胺环的一类聚合物^[69]，由于 PI 主链上含有芳香环，使得其具备优异的机械性能、热稳定性和耐化学溶剂性。因此，PI 无论是作为功能材料还是结构材料，显著的优越性使其广泛应用在高温油水分离领域。

静电纺纳米纤维膜因其高比表面积、曲折多孔的网络结构，在油水分离领域被广泛应用。在静电纺丝膜中适度引入无机纳米颗粒，一方面可显著提高膜的力学性能^[81]，另一方面在纤维表面形成凸起可以有效增加纤维的表面粗糙度和比表面积，从而引起油水分离效率提高。SiO₂ 纳米颗粒是一种优良的无机非金属材料，具有无毒、无味、无污染的特性。其小尺寸和大比表面积使其在各类应用中表现出色。同时，SiO₂ 纳米颗粒还具备优异的分散能力、良好的化学稳定性和耐酸碱的优点，因此，SiO₂ 纳米颗粒是静电纺丝掺杂无机纳米颗粒的理想材料。

本章以聚酰亚胺纤维（P84）为原料，通过掺杂不同质量分数的亲水性 SiO₂ 纳米颗粒，采用静电纺丝技术，制备 SiO₂ 纳米颗粒杂化 PI 纳米纤维膜。通过掺杂不同质量分数的 SiO₂ 纳米颗粒来调整纳米纤维膜的结构形态，通过 SEM 观察其表面结构形貌和通过 TG 表征其热稳定性能，并测试其表面润湿性和力学性能，研究其油水分离性能。

2.2 实验部分

2.2.1 实验原料与仪器

本章实验所用原料见表 2-1。

表 2-1 实验原料
Table 2-1 Materials and chemicals

名称	缩写	规格	生产商
P84 纤维	-	长 50-80 mm，线密度 2.2 dtex	德国赢创特种化学有限公司
亲水性 SiO ₂ 纳米颗粒	-	粒径 12 nm	上海金化工有限公司
无水乙醇	ethanol	纯度 ≥ 99.5% (AR)	上海麦克林生化科技股份有限公司
丙酮	PK	纯度 ≥ 99.5% (AR)	国药集团化学试剂有限公司
N,N-二甲基甲酰胺	DMF	纯度 ≥ 99.5% (GC)	
N,N-二甲基乙酰胺	DMAc	纯度 ≥ 99.0% (GC)	上海泰坦科技股份有限公司
正己烷	N-hexane	纯度 ≥ 97.0% (AR)	
亚甲基蓝	-	(AR)	天津市登峰化学试剂厂
苏丹 IV	Sudan IV	(AR)	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

本章所用实验仪器见表 2-2。

表 2-2 实验仪器
Table 2-2 Instruments

仪器名称	型号	生产厂家
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	上海力辰邦西仪器科技有限公司
电子天平	WTB5003	杭州万特衡器有限公司
液晶超声波清洗器	KS-7200DE	昆山洁力美超声仪器有限公司
磁力搅拌器	84-1A	上海司乐仪器有限公司
真空干燥箱	CZ347	上海一恒科学仪器有限公司
静电纺丝机	JDF05	长沙纳仪仪器科技有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
电脑伺服式拉压力试验机	PT-1176	广东宝大宣力科技有限公司
接触角测量仪	SDC-200S	重庆晟鼎达因特科技有限公司
紫外可见吸收光谱仪	UV-2600	日本岛津公司
热重分析仪	Q500	美国 TA 仪器公司

2.2.2 SiO₂ 纳米颗粒杂化 PI 纳米纤维膜 (SiO₂@PI-NFM) 的制备

(1) P84 短纤维的预处理：首先将 P84 纤维置于丙酮溶液中浸泡 0.5 h，然后用无水乙醇浸泡 0.5 h，无水乙醇连续浸泡两次，用于去除纤维表面杂质，最后在真空干燥箱中 60 °C 干燥 2 h。

(2) 纺丝液的制备：将一定质量的 P84 纤维溶解在体积比为 1:1 的 DMF/DMAc 混合溶液中，80 °C 水浴下磁力搅拌 2 h，配制质量分数为 10 wt.% 的 PI 纺丝液。在 PI 纺丝液中分别加入质量比为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5% 的 SiO₂ 纳米颗粒，进一步生成 SiO₂@PI 纺丝液。为使 SiO₂ 纳米颗粒在 PI 溶液中均匀分散，将纺丝液水浴 80 °C 下以 300 rps 搅拌 2 h，超声处理 1 h。

(3) 纺丝工艺：在静电纺丝装置上，以高压 25 kV，接收距离 20 cm，溶液推进速度为 1.0 mL/h 的工艺条件，制备 SiO₂ 纳米颗粒杂化 PI 纳米纤维膜 (SiO₂@PI-NFM)。纺丝结束后，将制备的 PI 纳米纤维膜置于通风橱中自然风干。

(4) PI 纳米纤维膜的加固：采用熏蒸加固法对纤维膜进行结构加固。具体做法为：先将制备好的 PI 纳米纤维膜置于添加了 0.5 mL 的 DMF 溶液密封罐中，再将密封罐 60 °C 水浴 1 h，然后保持密封冷却 0.5 h，最后在通风橱中自然风干。

所有实验均在室温和室内湿度 50-60% 的条件下进行。

2.2.3 SiO₂@PI-NFM 的结构与性能表征

(1) PI 纳米纤维的微观形貌及其直径分布测试

采用扫描电子显微镜 (S-4800) 观察 PI 纳米纤维的微观形貌，测试前先将样品置于载入台上经过 20 mA 溅射镀金 30 s 后，接入 15 kV 加速电压拍摄 SEM 图片，并使用 ImageJ 软件计算纤维的直径及其直径分布。

(2) 浸润性

采用接触角测量仪 (SDC-200S) 观察添加不同质量分数的 SiO₂ 纳米颗粒在 PI 纳

米纤维膜表面的水接触角，测试前用双面胶将纤维膜固定在载玻片上，然后将载玻片置于载物台上，在纤维膜表面滴一滴 10 μL 水滴，通过高速摄像机记录水滴下落的过程，计算水滴与纤维膜的接触角。

（3）拉伸性能

采用电脑伺服式拉压力试验机（PT-1176）表征添加不同质量分数的 SiO_2 纳米颗粒 PI 纳米纤维膜的力学性能。测试前将样品裁剪成 $10 \times 50 \text{ mm}^2$ 的矩形，拉伸标距为 20 mm，拉伸速度为 5 mm/min，测试 5 次。

（4）热稳定性

采用热重分析仪（TA-Q500）在 N_2 环境下表征添加不同质量分数 SiO_2 纳米颗粒的 PI 纳米纤维膜的热稳定性。温度测试范围：30 $^\circ\text{C}$ -800 $^\circ\text{C}$ ，升温速率为：10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

（5）油水分离效率

采用油性有机溶剂（正己烷）和去离子水混合溶液模拟油水分离实验。将 PI 纳米纤维膜固定在自制油水分离器中，然后用量筒分别称取 50 mL 水与 50 mL 正己烷溶液自然混合，向自制油水分离器上方倒入油水混合物，在液体重力作用下进行油水分离，并计算分离效率，如式（2-1），

$$c = \frac{w_a - w_0}{w_a} \times 100\% \quad (2-1)$$

式中， c 为膜的分离效率，%； w_a 和 w_0 分别表示膜分离前后水的质量，g。

2.3 结果与讨论

2.3.1 SiO_2 纳米颗粒含量对杂化膜结构与性能的影响

2.3.1.1 SiO_2 纳米颗粒含量对杂化膜结构的影响

图 2-1 为不同 SiO_2 纳米颗粒含量（质量比为 0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 和 2.5%）的 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFM}$ 的微观形貌和纤维尺寸分布图。

采用静电纺丝法制备的 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFM}$ 连续性好且无串珠。由图 2-1（a₁-a₃）可知，纯 PI 纳米纤维膜纤维表面光滑平整，纤维直径分布均匀，平均直径为 $442.7 \pm 78.9 \text{ nm}$ 。而杂化膜表面变得粗糙且粗糙度随着 SiO_2 纳米颗粒含量的增加而增加，如图 2-1（b₂-f₂）所示。 SiO_2 纳米颗粒含量由 0% 增加到 1.0%，纤维直径逐渐增大。进一步增加 SiO_2 纳米颗粒含量到 1.5%，纤维直径减小到 $462.0 \pm 117.0 \text{ nm}$ 。然而，随着 SiO_2 纳米颗粒含量的进一步增加，一些 SiO_2 纳米颗粒开始团聚，在纤维表面形成大团簇，使得纤维直径增大。当 SiO_2 纳米颗粒含量达到 2.5% 时，纤维直径增加到 $842.9 \pm 225.1 \text{ nm}$ 。

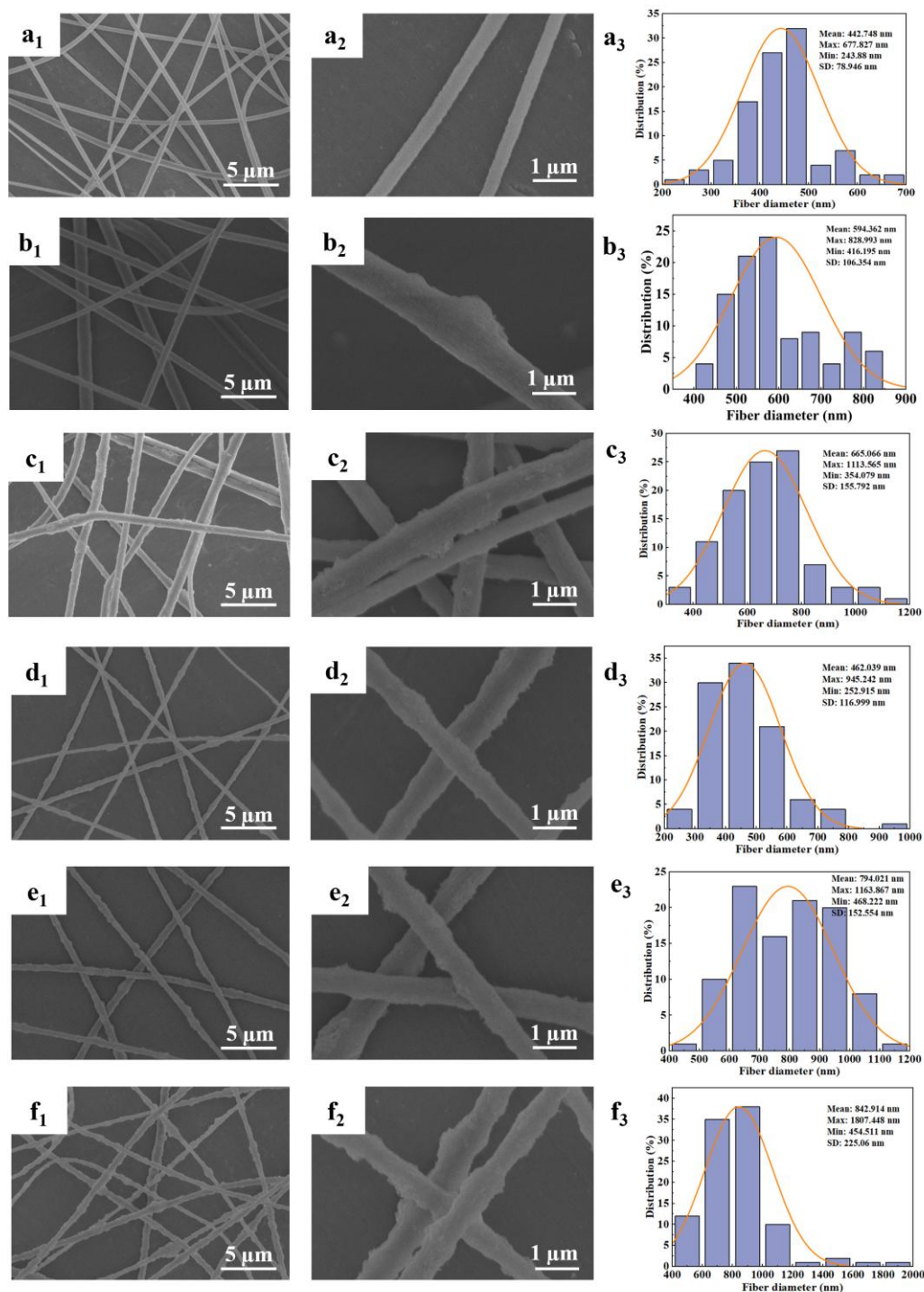
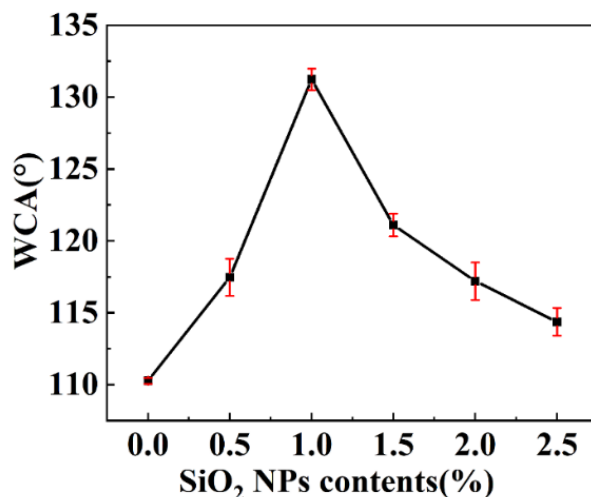


图 2-1 SiO_2 含量分别为 (a_1 - a_3) 0%、(b_1 - b_3) 0.5%、(c_1 - c_3) 1.0%、(d_1 - d_3) 1.5%、(e_1 - e_3) 2.0%、(f_1 - f_3) 2.5%的 SiO_2 @PI 纳米纤维膜的 SEM 和纤维直径分布图

Figure 2-1 The SiO_2 content is (a_1 - a_3) 0%; (b_1 - b_3) 0.5%; (c_1 - c_3) 1.0%; (d_1 - d_3) 1.5%; (e_1 - e_3) 2.0%; (f_1 - f_3) 2.5% of SiO_2 @PI nanofiber membrane's SEM and fiber diameter distribution chart.

2.3.1.2 SiO_2 纳米颗粒含量对杂化膜浸润性的影响

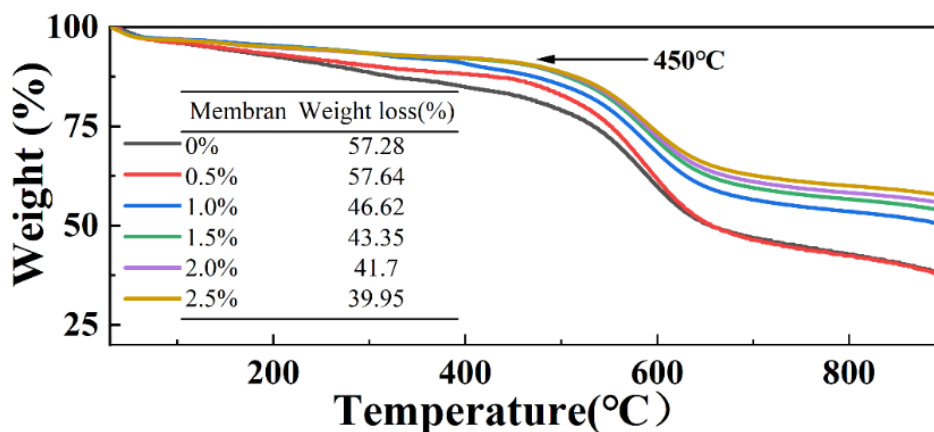
为了考察掺杂的 SiO_2 纳米颗粒含量对杂化膜浸润性的影响，表征不同 SiO_2 纳米颗粒含量下制备的 SiO_2 @PI-NFM 表面的静态水接触角 (WCA)，结果如图 2-2 所示。

图 2-2 不同 SiO₂ 纳米颗粒含量的 SiO₂@PI-NFM 的水接触角Figure 2-2 Water contact angles of SiO₂@PI-NFM with different SiO₂ nanoparticle contents

从图 2-2 可以看出 SiO₂@PI-NFM_{0.5%}和 SiO₂@PI-NFM_{1.0%}的水接触角分别为 117.5° 和 131.2°，表明 WCA 随着 SiO₂ 纳米颗粒的加入而升高。根据 Wenzel 模型可知，表面越粗糙，样品越疏水。SiO₂ 纳米颗粒在 PI 纳米纤维表面均匀分布，在表面留下明显的驼峰和凸起，这种不规则的表面能够有效的提高表面粗糙度，从而提高 PI 纳米纤维膜的疏水性。然而，进一步增加 SiO₂ 纳米颗粒的含量会导致 WCA 略有下降，这可能是由于在 PI 纳米纤维表面涂覆了亲水性 SiO₂ 纳米颗粒所导致的。

2.3.1.3 SiO₂ 纳米颗粒含量对杂化膜热稳定性的影响

热稳定性是工业含油废水处理安全性评估的一个重要参数。TG 测试可以对热稳定性进行定量评估，如图 2-3 所示。

图 2-3 不同 SiO₂ 纳米颗粒含量的 SiO₂@PI-NFM TG 曲线Figure 2-3 TG curves of SiO₂@PI-NFM with different SiO₂ nanoparticle contents

由图 2-3 可知，杂化膜相较于纯 PI 膜均表现出更优异的热稳定性。在低温范围内（约 150 °C），样品表面残留的有机溶剂会引起轻微的质量损失行为。随后，在 450 °C 左右检测出更大的失重，这主要是由于膜的自交联、环化和脱氢导致的。热稳定增强的一个重要原因是热稳定性 SiO₂ 纳米颗粒的引入。在静电纺丝成纳米纤维后，SiO₂ 纳米颗粒和 PI 纤维在纳米与分子水平上的相互作用进一步增强。因而，SiO₂ 纳米颗粒的

引入可以有效缓解 PI 的分解。加热至 800 °C 后，最大分解速率趋近于 0，说明 PI 分子已经完成燃烧分解。但在本研究中，随着 SiO₂ 纳米颗粒的增加，800 °C 加热后膜的残余重量增加，增加重量远高于 SiO₂ 纳米颗粒的添加量。这些结果证实了 SiO₂ 纳米颗粒成功的掺入杂化膜中及其对 PI 纳米纤维膜热稳定性的积极影响。

2.3.1.4 SiO₂ 纳米颗粒含量对杂化膜力学性能的影响

图 2-4 为不同 SiO₂ 纳米颗粒含量 SiO₂@PI-NFM 的拉伸应力应变曲线。

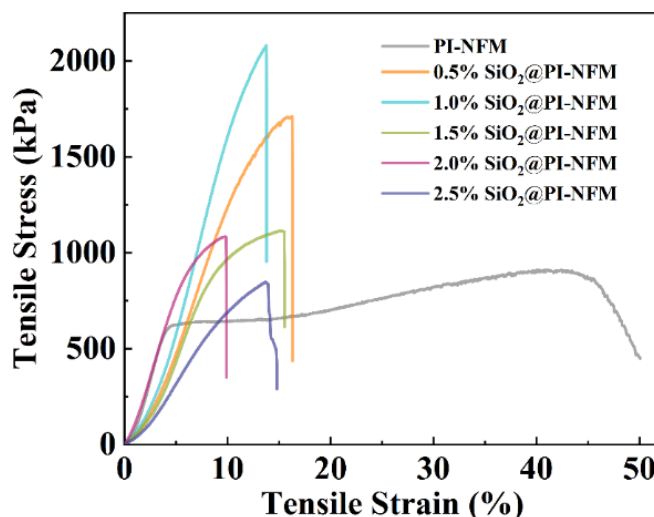


图 2-4 SiO₂@PI-NFM 的拉伸应力-应变曲线

Figure 2-4 Tensile stress-strain curves of SiO₂@PI-NFM

如图 2-4 所示，当 SiO₂ 含量从 0% 增加到 1.0% 时，杂化膜的强度得到明显提升，其中 SiO₂ 含量为 1.0% 时纳米纤维膜的抗拉强度最高（2081.96 kPa，比纯 PI 膜提高 128%）。这是由于无机纳米颗粒的加入使纤维表面变得更加粗糙，这种粗糙度的增加提高了纤维之间的摩擦力，从而增强了膜的力学性能。因此，SiO₂ 纳米颗粒的加入能够有效地提高 PI 纳米纤维膜的强度。然而，当 SiO₂ 纳米颗粒含量从 1.5% 增加到 2.5% 时，由于 SiO₂ 纳米颗粒的团聚，破坏了 PI 分子沿 PI 纳米纤维的连续性，导致纳米纤维结构出现弱截面，拉伸强度下降。此外，所有的杂化膜都比原始 PI 膜具有更低的拉伸应变，这是由于在 PI 纳米纤维中引入了 SiO₂ 纳米粒子，导致柔韧性降低。

2.3.2 SiO₂@PI-NFM 的油水分离性能

油水分离效率和通量是衡量分离材料性能的关键因素。因此，采用油性有机溶剂（正己烷）和去离子水配制层状油水混合溶液和添加表面活性剂的油包水乳液模拟油水分离实验，对所制备的 1.0% SiO₂@PI-NFM 油水分离性能进行表征。

图 2-5 (a) 为自制简易的油水分离装置。在油水分离过程中，将 50 mL 油水混合物（水被亚甲基蓝染色，油被苏丹 IV 染色）从分离器上方倒入，在液体重力驱动下进行油水分离实验。可以观察到，油能够迅速地渗透进膜材料内部，然后穿过膜材料被收集到底部收集器中，而水由于杂化膜表面疏水性则被截留在膜材料的表面。由此可知，该材料能够在不依赖外部动力，仅靠自身重力驱动的作用下有效分离油水混合物，甚至对于稳定的重质油（真空泵油）包水乳状液也能进行自动分离。此外，对纯 PI

膜和杂化膜进行了分层油水混合物和水包油乳液分离实验。实验结果表明，相较于纯 PI 纳米纤维膜，杂化膜表现出更优异的油水分离效率和油通量，其对分层型油水混合物油水分离效率达到了 92%，且油通量达到了 1328 L/m²/h，如图 2-5（b）所示。稳定的油包水乳液分离效率和通量结果如图 2-5（c）所示，两种膜材料分离效率高达 99.9%，然而油通量受到油滴堵塞通道的影响，通量下降至 628 L/m²/h。

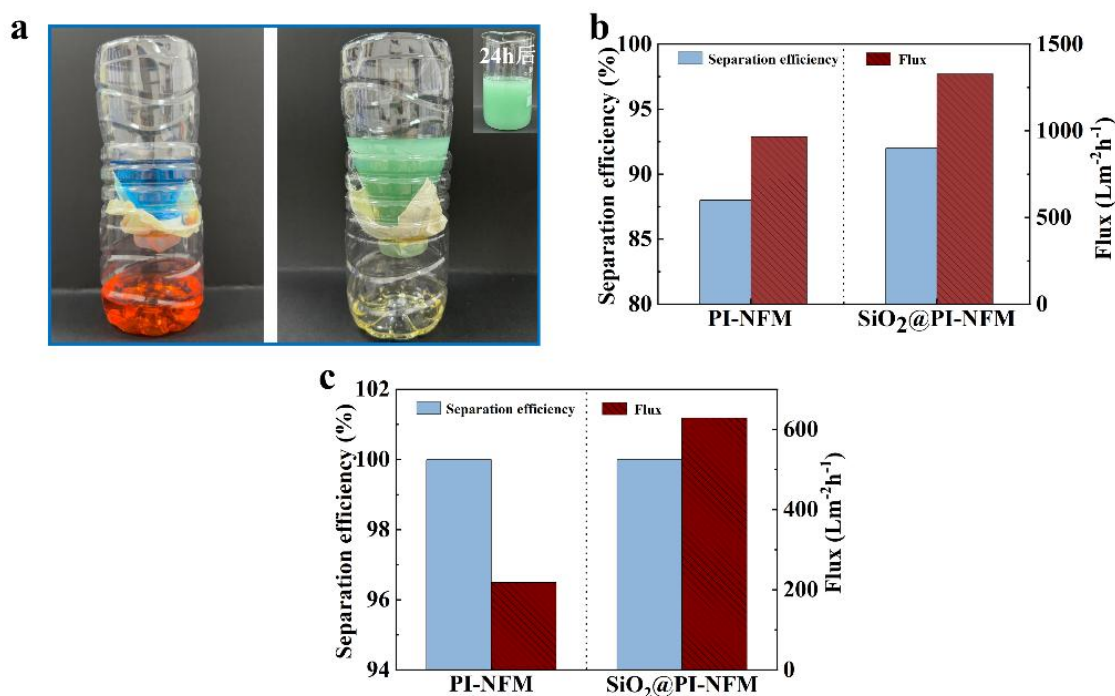


图 2-5 (a) 自制简易油水分离装置；(b) PI-NFM 和 1.0% SiO₂@PI-NMF 分离正己烷/水油水混合物的油水分离效率和油通量；(c) 油包水乳液分离效率和通量

Figure 2-5 (a) Self-made simple oil-water separation device; (b) Oil-water separation efficiency and oil flux of n-hexane/water-oil-water mixture separated by PI-NFM and 1.0% SiO₂@PI-NMF; (c) Water-in-oil emulsion separation efficiency and throughput

2.4 本章小结

本章以 PI 纤维为原料，通过掺杂亲水性 SiO₂ 纳米颗粒，采用静电纺丝技术，制备 SiO₂ 纳米颗粒杂化 PI 纳米纤维膜 (SiO₂@PI-NFM)，并研究了 SiO₂ 纳米颗粒对 PI 纳米纤维结构和性能的影响。结论如下：

(1) 随着引入 SiO₂ 纳米颗粒含量的增加，PI 纳米纤维表面粗糙度提升，杂化膜水接触角增大、热稳定性和力学性能均有所提升。然而，过量的 SiO₂ 纳米颗粒的引入会导致水接触角和力学性能出现下降的趋势，但总体性能均优于纯 PI 纳米纤维膜。因此，引入 1.0% 质量分数的 SiO₂ 纳米颗粒可以有效提升 PI 纳米纤维膜的浸润性（水接触角由 110.2° 提升到 131.2°）、热稳定性和力学性能（2081.96 kPa，提升 128%）。

(2) 得益于 PI 杂化膜优异的浸润性，PI 纳米纤维杂化膜可以在重力驱动下进行油水分离实验，且表现出优异的油水分离效率和油通量（分层油水混合物分离效率高达 92.0%，油通量 1328 L/m²/h；稳定油包水乳液分离效率高达 99.9%，油通量 628 L/m²/h）。

第 3 章 SiO₂@PI 纳米纤维气凝胶油水分离材料的制备及性能研究

3.1 引言

第 2 章研究结果表明, SiO₂@PI-NFM 具有优异的热稳定性且能够有效分离稳定型油包水乳液(分离效率高达 99.9%)。然而, 由于二维纳米纤维膜致密的层状结构且孔道结构较为单一, 容易导致膜表面液体粘附和孔道污染, 进而严重影响膜分离通量(其对于油包水乳液分离通量仅为 628 L/m²/h)。因此, 进一步合理设计 PI 纳米纤维油水分离材料的结构, 开发同等分离效率下高通量的油水分离材料尤为重要。

相较于二维纳米纤维油水分离膜材料, 三维纳米纤维气凝胶油水分离材料具有优异的网孔连通性和多级孔道结构, 这种微/纳米三维网络结构在油水分离过程中能够实现高通量的分离效果。因此, 研究 PI 纳米纤维气凝胶的结构调控和表面润湿性, 对油水分离材料的开发至关重要。

因此, 本章以 PI 纳米纤维为原料, 首先采用静电纺丝技术, 制备 PI 纳米纤维膜; 然后采用三维网络重构法, 掺杂 SiO₂ 纳米颗粒, 结合溶剂熏蒸加固技术, 制备 SiO₂ 纳米颗粒掺杂的 PI 纳米纤维气凝胶(SiO₂@PI-NFAs)。通过掺杂不同质量分数的 SiO₂ 纳米颗粒来调整 PI 纳米纤维气凝胶的结构形态和表面润湿行为, 通过 SEM 观察其表面结构形貌并测试其表面润湿性和压缩性能, 研究其吸水能力和油水分离性能。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料与仪器

本章实验所用原料与仪器同 2.2.1, 补充原料见表 3-1。

表 3-1 实验原料
Table 3-1 Materials and chemicals

名称	缩写	规格	生产厂家
乙酸	CH ₃ COOH	纯度 ≥ 99.5% (AR)	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	HCl	纯度 36.0%~38.0% (AR)	
氢氧化钠	NaOH	纯度 ≥ 96.0% (AR)	
氯化钠	NaCl	纯度 ≥ 99.5% (AR)	
甲醇	MeOH	纯度 ≥ 99.5% (AR)	上海泰坦科技股份有限公司
叔丁醇	tert-butanol	纯度 ≥ 99.5% (AR)	
石油醚	Petroleum Ether	(AR)	
正庚烷	n-Heptane	纯度 ≥ 99.0% (AR)	
二甲基硅油	Dimethyl silicone oil	(AR)	广东雅美仑润滑油有限公司
真空泵油	-	-	
植物油	-	-	
司班 80	Span80	-	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

补充仪器见表 3-2。

表 3-2 实验仪器
Table 3-2 Instruments

仪器名称	型号	生产厂家
高剪切均质乳化机	HR-25	上海沪析实业有限公司
家用冰箱	BCD-225WDPT	海尔智家股份有限公司
冷冻干燥机	SCIENTZ-10N	宁波新芝生物科技股份有限公司

3.2.2 PI 纳米纤维的制备

将一定质量的 P84 纤维溶解在体积比为 1:1 的 DMF/DMAc 混合溶液中，在 80 °C 水浴下磁力搅拌 2 h，配制质量分数为 10 wt% 的 PI 纺丝液。然后在静电纺丝装置上，以高压 25 kV，接收距离 20 cm，溶液推进速度为 1.0 mL/h 的工艺条件下，将 PI 纳米纤维膜收集在金属滚筒收集器上。最后，纺丝结束后将纺制的 PI 纳米纤维膜于 30 °C 烘箱中烘干，然后装入样品袋中密封保存。以上所有实验均在室温和室内湿度 50-60% 的条件下进行。

3.2.3 SiO₂ 纳米颗粒掺杂 PI 纳米纤维气凝胶(SiO₂@PI-NFAs)的制备

采用三维网络重构法^[76]，制备 SiO₂ 纳米颗粒掺杂 PI 纳米纤维气凝胶。

(1) 首先将制备的 PI 纳米纤维膜剪碎，然后将碎片分散到叔丁醇溶液中，并在上述溶液中添加不同质量分数（0.01，0.05，0.1 和 0.5 wt%）的亲水性 SiO₂ 纳米颗粒，使用高速均质机以 20000 rpm 的速度将纤维膜剪切并均质 30 min，制备成 PI 纳米短纤维分散液。

(2) 将制备的 PI 纳米短纤维分散液在 -20 °C 的冰箱中下充分冷冻 24 h，待完全冰冻后取出，放入真空冷冻干燥机中，在真空度为 1 Pa 的真空条件下冷冻干燥 48 h，取出后可以得到未加固的 PI 纳米纤维气凝胶。

(3) 采用熏蒸加固法对气凝胶进行结构加固。具体做法为：先将制备好的未加固的 PI 纳米纤维气凝胶置于添加了 0.5 mL 的 DMF 溶液密封罐中，再将密封罐 60 °C 水浴 1 h，后保持密封冷却 0.5 h，最后在通风橱中自然风干。

3.2.4 SiO₂@PI-NFAs 的结构与性能表征

(1) PI 纳米纤维的微观形貌及其直径测试

采用扫描电子显微镜（S-4800）观察 PI 纳米纤维的微观形貌，在 15 kV 的加速电压下拍摄 SEM 图片，并使用 ImageJ 软件计算纤维的直径，计算其直径分布，每个样品随机选择 100 根。

(2) PI 纳米短纤维的长度

首先取少量 PI 纳米短纤维均匀分散在铝箔纸上，并放入真空干燥箱中在 40 °C 下干燥 2 h 待其完全干燥。然后利用扫描电子显微镜（S-4800）观察纤维分散液的 SEM 图像。测试前处理和测试条件同上。

(3) 气凝胶微观形貌

利用扫描电子显微镜（S-4800）表征气凝胶的内部微观结构和纤维表面形态。测

试前处理和测试条件同上。

(4) 表观密度、孔隙率和收缩率

表观密度是指材料的质量与表观体积之比，如式 (3-1) 所示，

$$\rho_a = \frac{w}{v} \quad (3-1)$$

式中， ρ_a 为气凝胶的表观密度 (mg/cm^3)； v 和 w 分别为气凝胶的表观体积 (cm^3) 和质量 (mg)。

孔隙率，是指块状材料中孔隙体积与材料在自然状态下总体积的百分比，通过式 (3-2) 计算求得，

$$p = \left(1 - \frac{\mu_{PI}\rho}{\rho_{PI}} - \frac{\mu_{Si}\rho}{\rho_{Si}} \right) \times 100\% \quad (3-2)$$

式中， p 表示气凝胶的孔隙率 (%)； ρ_{PI} 和 ρ_{Si} 分别表示气凝胶中 PI 纳米纤维 ($1.41 \text{ g}/\text{cm}^3$) 和 SiO_2 ($2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$) 的密度； μ_{PI} 和 μ_{Si} 分别表示气凝胶中所含 PI 纳米纤维和 SiO_2 的质量百分比 (%)； ρ 表示气凝胶的密度 (mg/cm^3)。

通过气凝胶熏蒸加固前后的体积差量，计算气凝胶的体积收缩率，如式 (3-3) 所示，

$$s = \left(\frac{v_0 - v}{v_0} \right) \times 100\% \quad (3-3)$$

式中， s 表示溶剂熏蒸加固后气凝胶的体积收缩率 (%)； v_0 和 v 分别为加固前后气凝胶的体积 (cm^3)。

(5) 润湿性

采用接触角测量仪 (SDC-200S) 观察气凝胶的水接触角，将气凝胶置于载物台上，在气凝胶表面滴一滴 $10 \mu\text{L}$ 水滴，通过高速摄像机记录水滴下落的过程，计算水滴与气凝胶的接触角。

(6) 热稳定性

采用热重分析仪 (TA-Q500) 在 N_2 环境下表征气凝胶的热稳定性。温度测试范围： 30°C - 800°C ，升温速率为： $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

(7) 压缩性能

采用电脑伺服式拉压力试验机 (PT-1176)，测试加固后气凝胶的压缩性能。测试前测量气凝胶的直径与高度，将样品放在载物台上调整好升降台间距，设置好试验速度 ($3 \text{ mm}/\text{min}$)。

(8) 吸水能力与染料吸附性能

采用多种水性有机溶剂 (包括无水乙醇、丙酮、甲醇、乙酸) 和去离子水评价亲水性气凝胶的吸水能力。首先用电子天平称量气凝胶吸水前质量，然后将气凝胶浸没在 50 mL 的水性溶液中，静置 5 min 至气凝胶充分吸水，将吸水的气凝胶取出并吸附表面多余溶液，随后称重并记录吸水后质量，通过式 (3-4) 计算吸水能力，

$$C = \frac{w_a - w_0}{w_0} \times 100\% \quad (3-4)$$

式中， C 表示气凝胶的吸水能力 (g/g)； w_0 和 w_a 分别表示吸水前后气凝胶的质量

(g)。

配置浓度 (1 mg/L) 的亚甲基蓝水溶液, 将气凝胶浸泡在溶液中, 达到吸附饱和时挤压取出气凝胶, 使用紫外可见吸收光谱仪 (UV-2600) 测试吸附前后液体吸光度, 以此来表征气凝胶的染料吸附性能。

(9) 油水分离性能

首先, 制备三种油水混合溶液用于气凝胶油水分离测试。第一种是分层油水混合物, 即将多种油性溶剂 (正己烷、石油醚、正庚烷、硅油、植物油) 分别与去离子水以体积比 1/1 的比例自然混合; 第二种是不添加表面活性剂的水包油混合乳液, 即将 1 mL 油性溶剂 (正己烷、石油醚、正庚烷、泵油、植物油) 添加在 100 mL 去离子水中, 然后使用高速均质机在 10000 rpm 的速度下均质 5 min; 第三种是添加表面活性剂的水包油混合乳液, 制备方法同上, 另外需在混合溶液中添加表面活性剂 (Span 80, 10 mg)。

然后, 采用注射器油水分离装置进行油水分离试验, 如图 3-1 所示。首先将气凝胶用去离子水润湿并放入注射器底端, 在注射器底端接口安装试剂瓶用来接收滤液, 然后向注射器上方倒入油水混合溶液, 在液体重力作用下进行油水分离试验, 并计算水通量, 如式 (3-5),

$$f = \frac{V}{A \times t} \quad (3-5)$$

式中, f 表示气凝胶的水通量 ($L/m^2/h$); V 表示渗透液体积 (L); A 表示有效分离面积 (m^2); t 表示分离时间 (h)。

油水分离效率的测定根据油水混合状态不同而有所差异。对于第一种分层油水混合溶液, 油水分离效率的计算如式 (3-6) 所示,

$$c = \frac{w_a - w_0}{w_a} \times 100\% \quad (3-6)$$

式中, c 为气凝胶的分离效率 (%), w_a 和 w_0 分别表示气凝胶分离前后水的质量 (g)。

此外, 对于第二种和第三种水包油乳液油水分离效率的测定, 可以采用紫外-可见吸收光谱仪测定油水分离前后混合液的含油量 (油用苏丹IV染色)。

(10) 可重复使用性

利用多次重复吸水能力和多次重复油水分离效率 (5 次) 来表征气凝胶的可重复使用性。采用去离子水重复 5 次吸水-挤干过程来测定气凝胶的重复吸水能力; 采用加乳化剂稳定的水包油 (正己烷) 乳液进行重复 5 次油水分离测试来测定气凝胶重复分离效率。

(11) 耐酸碱和耐高低温能力

首先, 在去离子水中添加适量 HCl (pH=0.5)、NaOH (pH=12) 和 NaCl (2 mM) 来配制酸碱盐水溶液, 将气凝胶浸泡在制备的酸碱盐水溶液中反应 24 h, 然后将气凝胶取出并冷冻干燥, 获得经酸碱盐处理的气凝胶。最后使用上述处理的气凝胶进行加乳化剂稳定的水包油 (正己烷) 油水分离试验, 并计算分离效率和水通量, 以此来表征气凝胶的耐酸碱能力。

气凝胶的耐高低温能力可以通过测定高温（100 °C）和低温（0 °C）下的油水分离效率来表征。具体做法为：先制备加乳化剂稳定的水包油（正己烷）乳液，将乳液分装两份到封口瓶中密封保存，然后将密封的乳液一份置于 100 °C 油浴锅中加热 3 h，另一份置于 0 °C 冰箱中冷藏 3 h，制备得经高低温处理的水包油乳液。最后，让气凝胶过滤分离以上处理的乳液，并计算分离效率和水通量，以此来表征气凝胶的耐高低温能力。

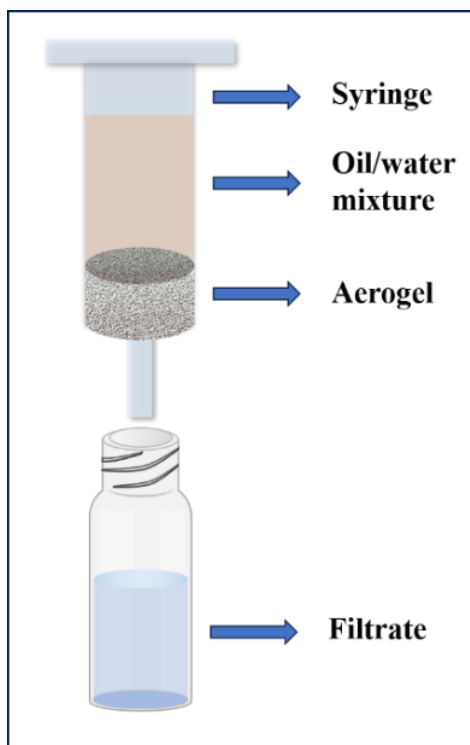


图 3-1 油水分离装置示意图

Figure 3-1 Schematic diagram of the oil-water separation device

3.3 结果与讨论

3.3.1 PI 纳米纤维的形貌

PI 纳米纤维的微观形貌及直径分布如图 3-2 所示。观察可见：PI 纳米纤维微观形貌良好，纤维连续光滑无串珠，纤维间纵横交错无明显交联，具有良好的可纺性。统计结果显示纤维直径呈正态分布，集中分布在 361 nm 附近，标准差为 143 nm，显示出良好的尺寸均一性。

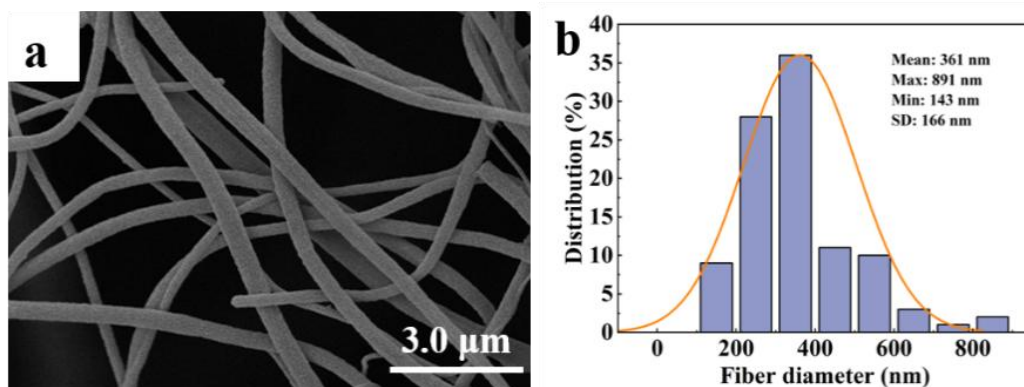


图 3-2 PI 纳米纤维的 (a) SEM 图像; (b) 平均直径和直径分布

Figure 3-2 (a) SEM image; (b) Mean diameter and diameter distribution of PI nanofibers

3.3.2 PI 纳米短纤维的长度

PI 纳米短纤维分散液经去离子水稀释后喷涂在铝箔纸上, 再通过扫描电子显微镜观察其分散特征, 如图 3-3 所示。可以明显发现 PI 纳米短纤维呈轻微缠结状态, 分散性好, 分布均匀且稳定。纤维长度分布较为集中, 平均长度为 $63.05 \mu\text{m}$, 标准偏差为 $27.7 \mu\text{m}$ 。

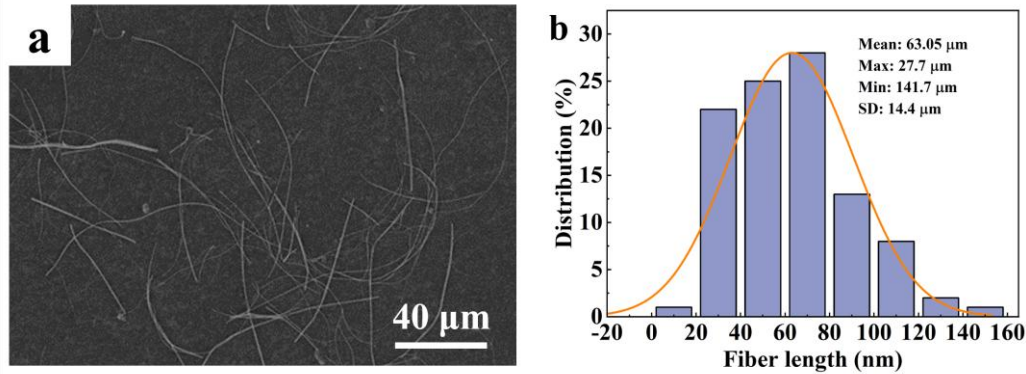


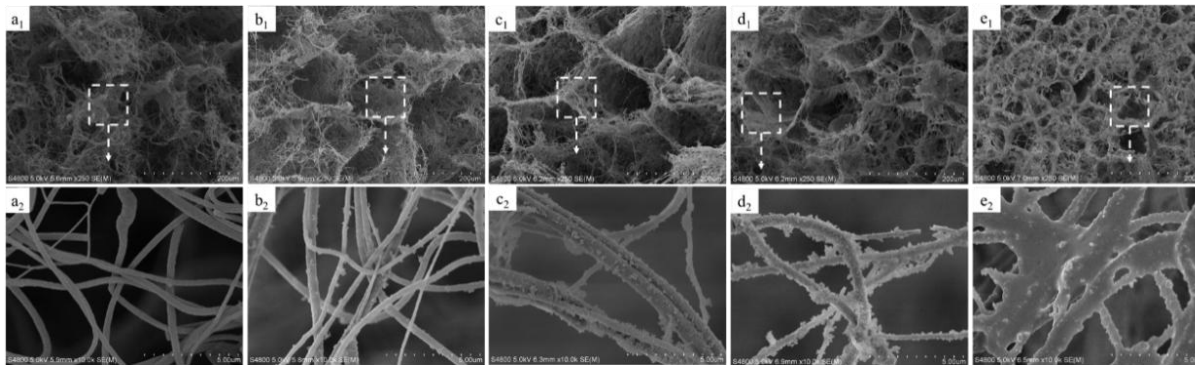
图 3-3 纳米纤维分散液的 (a) SEM 图像; (b) 分散液中纤维长度分布图

Figure 3-3 (a) SEM image and (b) histogram of the fiber length distribution of nanofiber dispersion

3.3.3 SiO₂ 纳米颗粒含量对 PI 气凝胶结构与性能的影响

3.3.3.1 SiO₂ 纳米颗粒含量对气凝胶结构的影响

添加不同含量 SiO₂ 纳米颗粒所制备的杂化 PI 纳米纤维气凝胶的微观形貌如图 3-4 所示。

图 3-4 不同放大倍数下 (a₁-a₂) PI-NFAs; (b₁-b₂) SiO₂@PI-NFAs_{0.01}; (c₁-c₂) SiO₂@PI-NFAs_{0.05}; (d₁-d₂) SiO₂@PI-NFAs_{0.1}; (e₁-e₂) SiO₂@PI-NFAs_{0.5} 的 SEM 照片Figure 3-4 SEM images of (a₁-a₂) PI-NFAs; (b₁-b₂) SiO₂@PI-NFAs_{0.01}; (c₁-c₂) SiO₂@PI-NFAs_{0.05}; (d₁-d₂) SiO₂@PI-NFAs_{0.1}; (e₁-e₂) SiO₂@PI-NFAs_{0.5}

从图 3-4 (a₁-a₂) 可以看出未添加 SiO₂ 纳米颗粒的 PI 气凝胶内部呈现类蜂窝状纤维网络结构, 纤维表面光滑平整。通过调控添加的 SiO₂ 纳米颗粒含量, 间接调整 PI 纳米纤维气凝胶的微观结构。由图 3-4 (b₁-b₂) 可知, 当添加的 SiO₂ 纳米颗粒质量分数为 0.01% 时, 纤维表面开始附着 SiO₂ 纳米颗粒, 纤维表面变得粗糙, 纤维间相互靠拢缠绕。随着 SiO₂ 纳米颗粒质量分数增加到 0.1%, 类蜂窝状纤维网络结构变得更明显, 孔洞更加规则整齐, 纤维表面 SiO₂ 纳米颗粒覆盖面积增加, 纤维表面粗糙度增加。进

一步增大 SiO_2 纳米颗粒质量分数至 0.5%， SiO_2 纳米颗粒完全包裹 PI 纳米纤维，纤维间相互粘结成团，蜂窝状纤维网络结构显著性大大降低，孔洞结构变得紧密，有明显团状结晶。综上可知，引入 SiO_2 纳米颗粒可以调节 PI 气凝胶的微观结构和形貌，适量的引入可以有效塑造蜂窝状纤维网络结构和增强纤维表面粗糙度。

添加不同质量分数 SiO_2 纳米颗粒制备的 PI 纳米纤维气凝胶的结构特征如表 3-3 所示。

表 3-3 SiO_2 @PI-NFAs 结构参数
Table 3-3 SiO_2 @PI-NFAs Structural Parameters

气凝胶	表观密度 (mg/cm^3)	体积收缩率 (v/v , %)	孔隙率 (%)
PI-NFAs	5.29	18.14	99.83
SiO_2 @PI-NFAs _{0.01}	6.07	13.78	99.80
SiO_2 @PI-NFAs _{0.05}	6.28	13.78	99.79
SiO_2 @PI-NFAs _{0.1}	6.76	9.30	99.77
SiO_2 @PI-NFAs _{0.5}	11.75	4.71	99.61

根据表中数据可知，随着 SiO_2 纳米颗粒含量的不断增加，PI 纳米纤维气凝胶的表观密度也随之不断增大，同时根据上述 SEM 表征结果可知，气凝胶纤维网络结构表面被 SiO_2 纳米颗粒不断覆盖包裹，导致孔隙率总体呈现下降趋势。此外，将 PI 纳米纤维气凝胶置于 DMF 溶剂蒸气中进行熏蒸加固，使气凝胶内部纤维产生缠结粘合，让纤维结构得到加固增强，赋予气凝胶良好的稳定性抑制了结构收缩。随着 SiO_2 纳米颗粒含量的不断增加，溶剂熏蒸加固后纳米纤维气凝胶的体积收缩率也在不断减小。

3.3.3.2 SiO_2 纳米颗粒含量对气凝胶的浸润性的影响

为了考察 SiO_2 纳米颗粒用量对 PI 纳米纤维气凝胶表面润湿性的影响，采用接触角测量仪测量水滴与气凝胶的接触角，结果如图 3-5 所示。

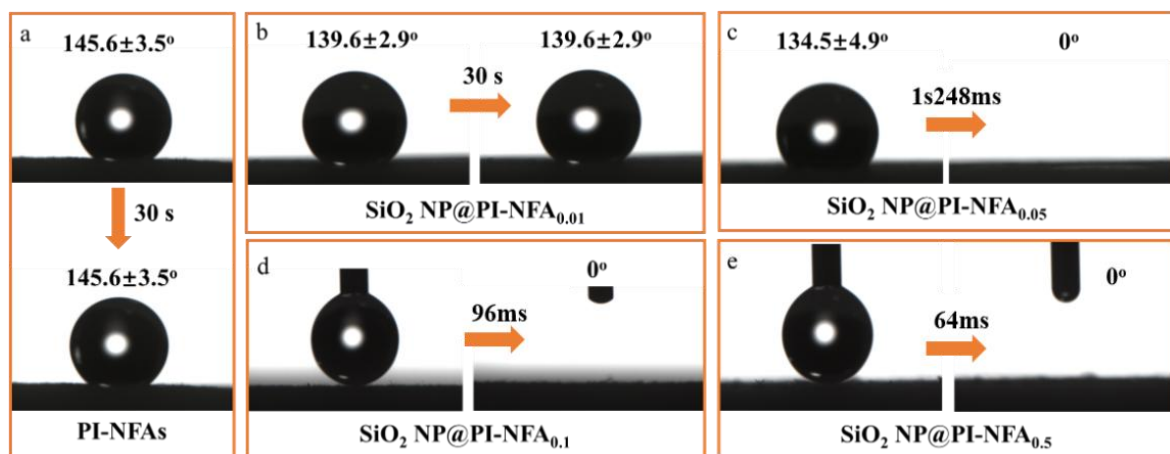


图 3-5 水接触角 (a) PI-NFAs, (b) SiO_2 @PI-NFAs_{0.01}, (c) SiO_2 @PI-NFAs_{0.05}, (d) SiO_2 @PI-NFAs_{0.1}, (e) SiO_2 @PI-NFAs_{0.5}

Figure 3-5 Water contact angle of (a) PI-NFAs; (b) SiO_2 @PI-NFAs_{0.01}; (c) SiO_2 @PI-NFAs_{0.05}; (d) SiO_2 @PI-NFAs_{0.1}; (e) SiO_2 @PI-NFAs_{0.5}

从图 3-5 (a) 可以看出未添加 SiO_2 纳米颗粒时，PI 气凝胶水接触角达到 145.6° 左

右, 呈现很高的疏水性。当加入质量分数为 0.01% 的 SiO_2 纳米颗粒时, 气凝胶表面水接触角开始减小, 达到 139.6° 左右, 疏水性开始得到改善, 由图 3-5 (b) 所示。随着 SiO_2 纳米颗粒质量分数提升至 0.05% 后, 接触角进一步减小, 达到 134.5° 左右且水滴在气凝胶表面保持了 1 s 248 ms 后被气凝胶吸收, 此时气凝胶的润湿性发生变化, 由疏水转变为亲水。进一步提升 SiO_2 纳米颗粒质量分数, 当 SiO_2 纳米颗粒质量分数为 0.1% 和 0.5% 时, 气凝胶的亲水性能变得十分优异, 水滴在气凝胶表面仅分别停留了 96 ms 和 64 ms 后就立刻被气凝胶吸收。由此可见, 加入亲水性 SiO_2 纳米颗粒可以有效调节 PI 气凝胶的表面润湿性, 实现气凝胶表面超疏水到超亲水的转变。

3.3.3.3 SiO_2 纳米颗粒含量对气凝胶热稳定性的影响

图 3-6 为掺杂不同质量分数 SiO_2 纳米颗粒的 PI 气凝胶 TG 曲线。可以看出, 掺杂 SiO_2 纳米颗粒可以显著提高 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 的热稳定性。在低温范围内 (约 60°C), 样品表面残留的有机溶剂会引起轻微的质量损失行为。随后, 在 450°C 左右检测出更大的失重, 这主要是由 P84 纤维在高温下碳化导致的。加热至 800°C 后, 最大分解速率趋近于 0, 说明 P84 分子已经完成燃烧分解。热稳定增强的一个重要原因是热稳定性 SiO_2 纳米颗粒的引入。因此, SiO_2 纳米颗粒的引入可以有效缓解 P84 的分解。

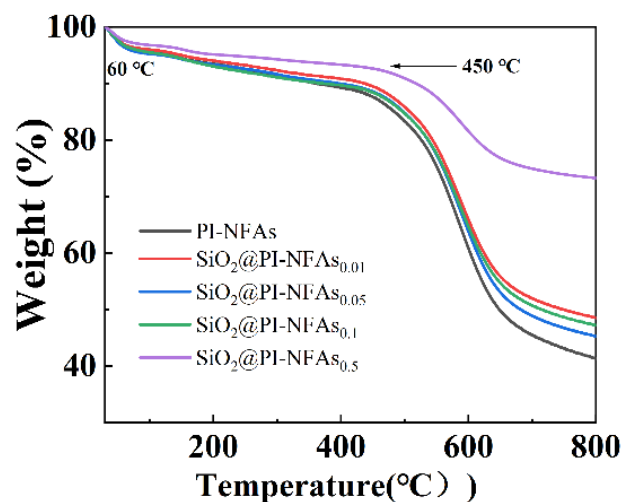


图 3-6 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 的 TG 曲线
Figure 3-6 TG curves of $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$

3.3.3.4 SiO_2 纳米颗粒含量对气凝胶压缩性能的影响

掺杂不同质量分数 SiO_2 纳米颗粒的 PI 气凝胶压缩应力-应变曲线如图 3-7 所示。由图 3-7 (a) 所示, 可以看出无论是原始 PI 气凝胶还是掺杂了 SiO_2 纳米颗粒的 PI 气凝胶均具备非常高的形变能力, 可以承受 80% 的压缩应变, 且在去除应力后能够恢复原来的状态。由图 3-7 (b) 可知, 掺杂 SiO_2 纳米颗粒后, 气凝胶的压缩应力均高于原始的 PI 气凝胶, 且随着 SiO_2 纳米颗粒质量分数的增大, 气凝胶的压缩应力也随之增大。这是因为 SiO_2 纳米颗粒均匀分散在 PI 气凝胶的三维纤维网络结构中, 形成更稳定的复合网络结构, 这种复合网络结构有助于气凝胶力学性能的增强, 特别是 SiO_2 纳米颗粒质量分数达到 0.5% 时, PI 纳米纤维完全被 SiO_2 纳米颗粒包裹, 经过熏蒸加固过程, 纤维和纤维在表面包裹的 SiO_2 纳米颗粒作用下相互粘结聚集, 形成更粗壮稳固的纤维网络

结构,如图 3-4 所示。由此可知,在 PI 纳米纤维气凝胶成型过程中掺杂无机 SiO_2 纳米颗粒能够明显改善气凝胶的力学性能,且掺杂 SiO_2 纳米颗粒含量越高对气凝胶力学性能影响越大。

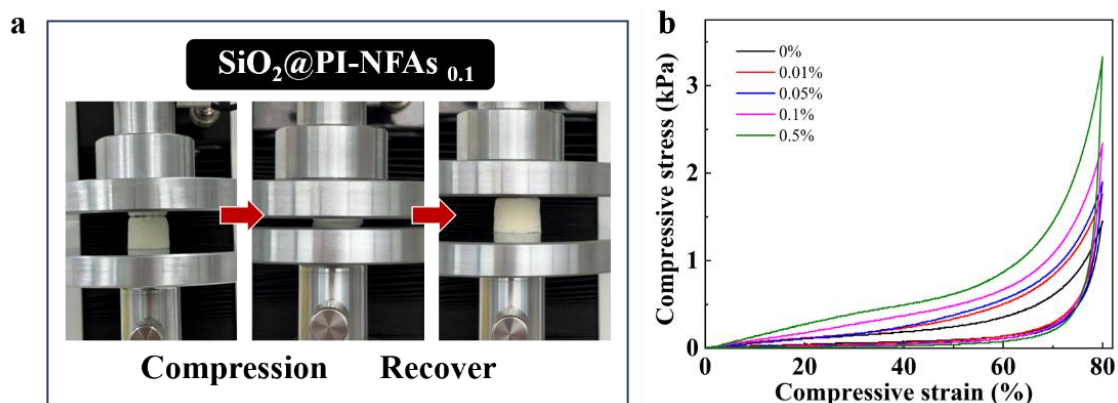


图 3-7 (a) $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ 压缩过程图; (b) $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 的压缩应力-应变曲线
Figure 3-7 (a) Compression process diagram of $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$; (b) Compressive stress-strain curves of $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$

3.3.4 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 的吸水能力与染料吸附性能

对油水混合物中某一相(油相或水相)的吸收能力是衡量油水分离材料分离性能的重要指标之一。超亲水 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ 的吸水能力如图 3-8 所示。

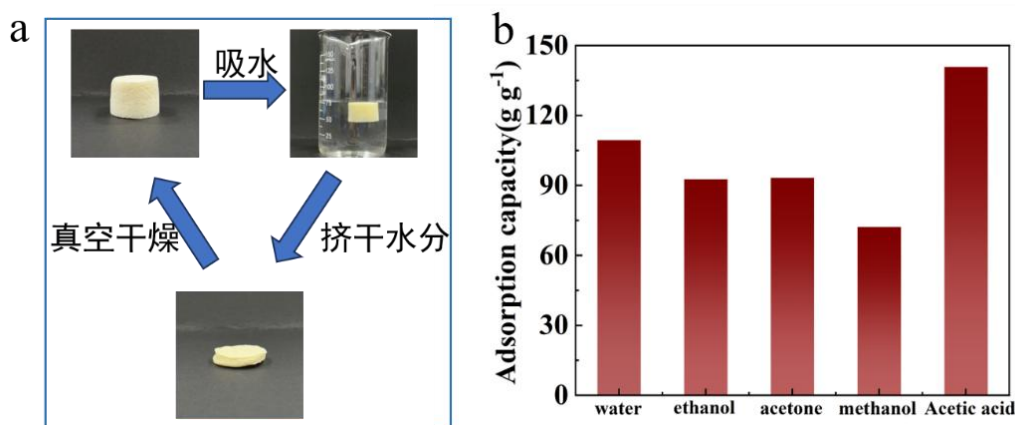


图 3-8 (a) 气凝胶吸水示意图; (b) $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ 对多种水性溶剂的吸收能力
Figure 3-8 (a) Schematic diagram of aerogel water absorption; (b) Absorption capacity of $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ for a variety of aqueous solvents

图 3-8 (a) 为气凝胶吸水示意图,将其浸入水溶液中,可以观察到气凝胶完全浸没在水溶液下方,待气凝胶充分吸水后通过简单物理挤压方式挤干水分,将挤干的气凝胶真空干燥,气凝胶依然能够恢复吸水前的物理状态。杂化气凝胶对各种水性溶剂表现出优异的吸水能力,包括去离子水、乙醇、丙酮、甲醇和乙酸,如图 3-8 (b) 所示。气凝胶吸水容量为自身重量的 72-140 倍,其中,对去离子水的吸收容量为 109 倍。 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ 具备如此优异的吸水能力是因为其高孔隙率、低密度的结构特征。

图 3-9 (a) 为气凝胶染料吸附示意图,将 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ 浸入亚甲基蓝水溶液中,待气凝胶吸附饱和后,挤压气凝胶,气凝胶吸附染料后水溶液与未染色水溶液作对比,

溶液明显脱色。使用紫外可见吸收光谱仪测试吸附染料前后液体的吸光度，结果如图 3-9 (b) 所示。可知气凝胶吸附前亚甲基蓝水溶液在最大吸收峰位置吸光度达到 0.9 (a.u.)，而气凝胶吸附后水溶液的吸光度几乎趋近于 0，由此可以证明 PI 纳米纤维气凝胶对附着染料的溶液有很好的净化吸附效果。

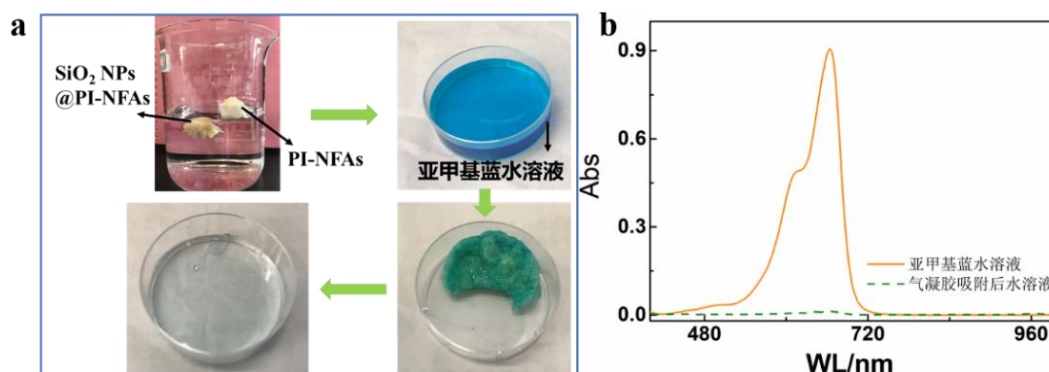


图 3-9 (a) 气凝胶染料吸附示意图; (b) 气凝胶吸附染料后水溶液的紫外光谱图

Figure 3-8 (a) Schematic diagram of aerogel dye adsorption; (b) Ultraviolet spectra of an aqueous solution after adsorption of dye by aerogel

3.3.5 SiO₂@PI-NFAs 的油水分离性能

油水分离效率和通量是衡量材料分离性能和能耗的关键因素。因此，分别配制三种不同油水混合状态（油水分层、未添加表面活性剂的水包油、添加表面活性剂稳定的水包油）的油水混合溶液，对所制备的超亲水 SiO₂@PI-NFAs_{0.1} 进行油水分离性能测试和表征，结果如图 3-10 所示。

图 3-10 (a) 为杂化气凝胶在重力驱动下分离分层正己烷/水 (v:v=1:1) 混合溶液的过程示意图，其中，正己烷由苏丹IV染色，水由亚甲基蓝 (MB) 染色。将分层正己烷/水混合溶液倒入内置 SiO₂@PI-NFAs_{0.1} 的注射器中，可以观察到，水溶液迅速被气凝胶吸收过滤到收集器中，而正己烷溶液则被阻隔在气凝胶上表面，说明 SiO₂@PI-NFAs_{0.1} 能够有效分离分层油水混合溶液。

为了进一步表征 SiO₂@PI-NFAs_{0.1} 的油水分离性能，配制未添加表面活性剂的油/水 (v:v=1:100) 混合乳液，其中，油溶液包括正己烷、石油醚、正庚烷、泵油、植物油。对以上五种水包油乳液进行油水分离测试，其分离效率和水通量结果如图 3-10 (b) 所示。由图可知，杂化气凝胶对未添加表面活性剂的水包油乳液具有非常优异的分离性能，其在仅靠液体重力驱动下对五种水包油乳液的分离效率均达 99.5% 以上，且保持较高的水通量 (6.2×10^4 – 1.1×10^5 L/m²/h)。

相较于未添加表面活性剂的水包油乳液，添加表面活性剂的水包油乳液油水共存形式更复杂，水包油形态更稳定，油水分离难度更高。以 Span 80 作为乳化剂，在高速均质作用下配制稳定的正己烷/水 (v:v=1:100) 混合乳液，其中正己烷由苏丹IV染色。不借助外界动力，仅靠液体重力驱动下，对上述制备的水包油（正己烷）乳液进行油水分离测试，其过程示意图如图 3-10 (c) 所示。在分离过程中，首先将气凝胶置于自制注射器分离装置底部，然后将 100 mL 以上制备的稳定水包油（正己烷）乳液倒入注

射器中，乳液在接触超亲水气凝胶表面后，水分子优先被气凝胶表面亲水集团吸附，使水相快速通过气凝胶的孔隙结构，而较大的油滴因无法通过气凝胶的微小孔隙而被截留在气凝胶上方，同时孔隙间的毛细管力进一步阻止油滴通过，从而实现油相和水相的分离。可以观察到，水包油（正己烷）乳液呈粉红色，而经杂化气凝胶过滤后的滤液呈无色、清澈透明，说明其对添加表面活性剂稳定的水包油乳液依然具备很好的分离效果。此外，通过紫外-可见光谱仪测定滤液中的含油量，进一步计算杂化气凝胶对添加表面活性剂稳定的多种水包油乳液（其中油包括正己烷、石油醚、正庚烷、泵油、植物油）的分离效率和水通量，结果如图 3-10（d）所示。其对各种稳定的水包油乳液均表现出优异的分离效率，特别是对稳定的水包正庚烷分离效率达 99.0%，对高粘度稳定的水包泵油和水包植物油的分离效率也能达到 93.3%。同时，保持较高的水通量（ 2.5×10^4 - 5.1×10^4 L/m²/h）。

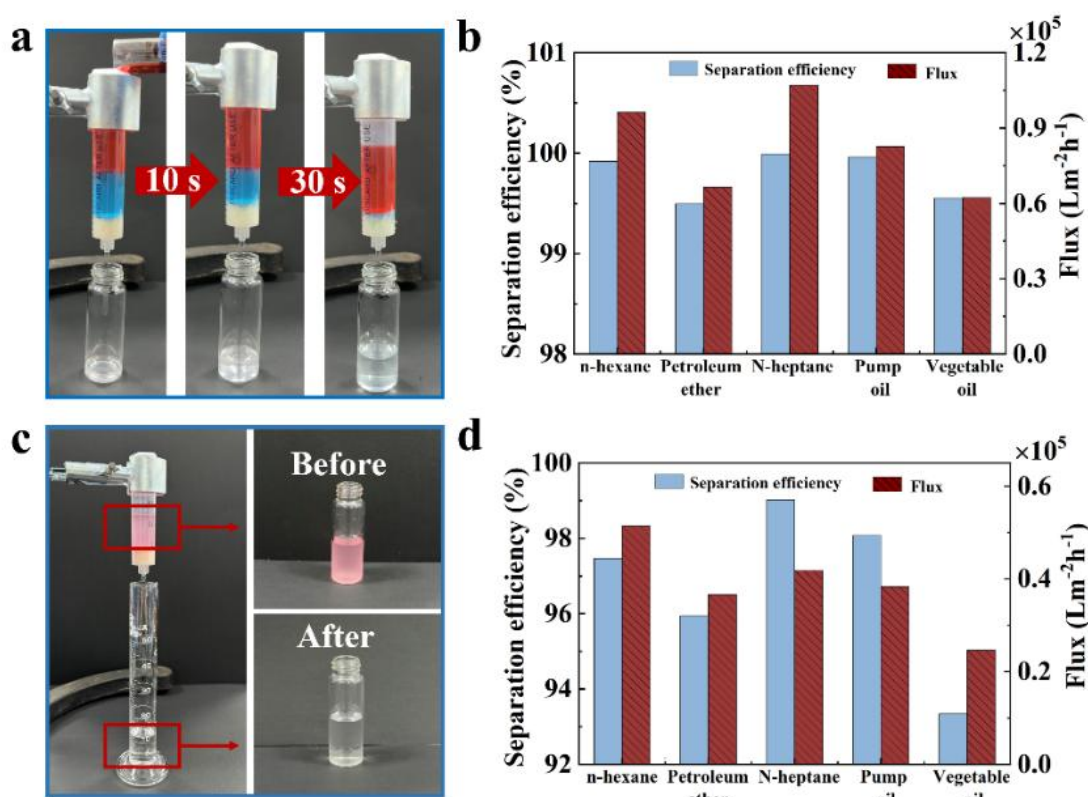


图 3-10 (a) 分层油（正己烷）水混合溶液的分离示意图；(b) SiO₂@PI-NFAs_{0.1} 对未添加表面活性剂的各种水包油乳液的分离效率和水通量；(c) 添加表面活性剂稳定的水包油（正己烷）乳液的分离示意图；(d) 对添加表面活性剂的各种水包油乳液的分离效率和水通量；

Figure 3-10 (a) Schematic diagram of the separation of layered oil (n-hexane) aqueous mixed solution; (b) Separation efficiency and water flux of SiO₂@PI-NFAs_{0.1} for various oil-in-water emulsions without surfactant; (c) Schematic diagram of the separation of oil-in-water (n-hexane) emulsion stabilized with surfactant; (d) Separation efficiency and water flux for various oil-in-water emulsions with surfactant

3.3.6 SiO₂@PI-NFAs 可重复使用性

为了进一步评估 SiO₂@PI-NFAs_{0.1} 的可重复使用性，对杂化气凝胶进行了一系列循环测试。对杂化气凝胶进行 100 次压缩-回弹循环力学性能测试，其应力-应变曲线如图 3-11（a）所示。实验结果表明，该杂化气凝胶在经历 100 次压缩循环后，未出现显著

塑性形变，展现出良好的抗疲劳特性。为了进一步表征气凝胶的可重复使用性，对其进行 5 次吸水-挤干循环性能测试，结果如图 3-11 (b) 所示。可以看出经过 5 次吸水-挤干循环后，气凝胶的吸水能力略有下降，但依然能够吸收自身重量约 82 倍的水溶液，说明其在吸水循环后依然具备优异的吸水能力。此外，使用杂化气凝胶对添加表面活性剂稳定的水包油（正己烷）乳液进行了 5 次循环油水分离测试，分离效率和水通量如图 3-11 (c) 所示。可以发现气凝胶在循环油水分离过程中，分离效率和水通量呈现下降趋势，第 5 次油水分离效率相较于第 1 次下降了约 28.7%，这是因为 SiO_2 纳米颗粒只是简单的物理吸附在 PI 纳米纤维的表面，在循环过滤过程中，随着滤液的冲刷作用导致 SiO_2 纳米颗粒脱落而引起分离效率和分离通量下降，如图 3-11 (d) 所示。另一方面，多次循环过滤导致油滴在气凝胶孔洞内部堆积，从而影响了油水分离效果。

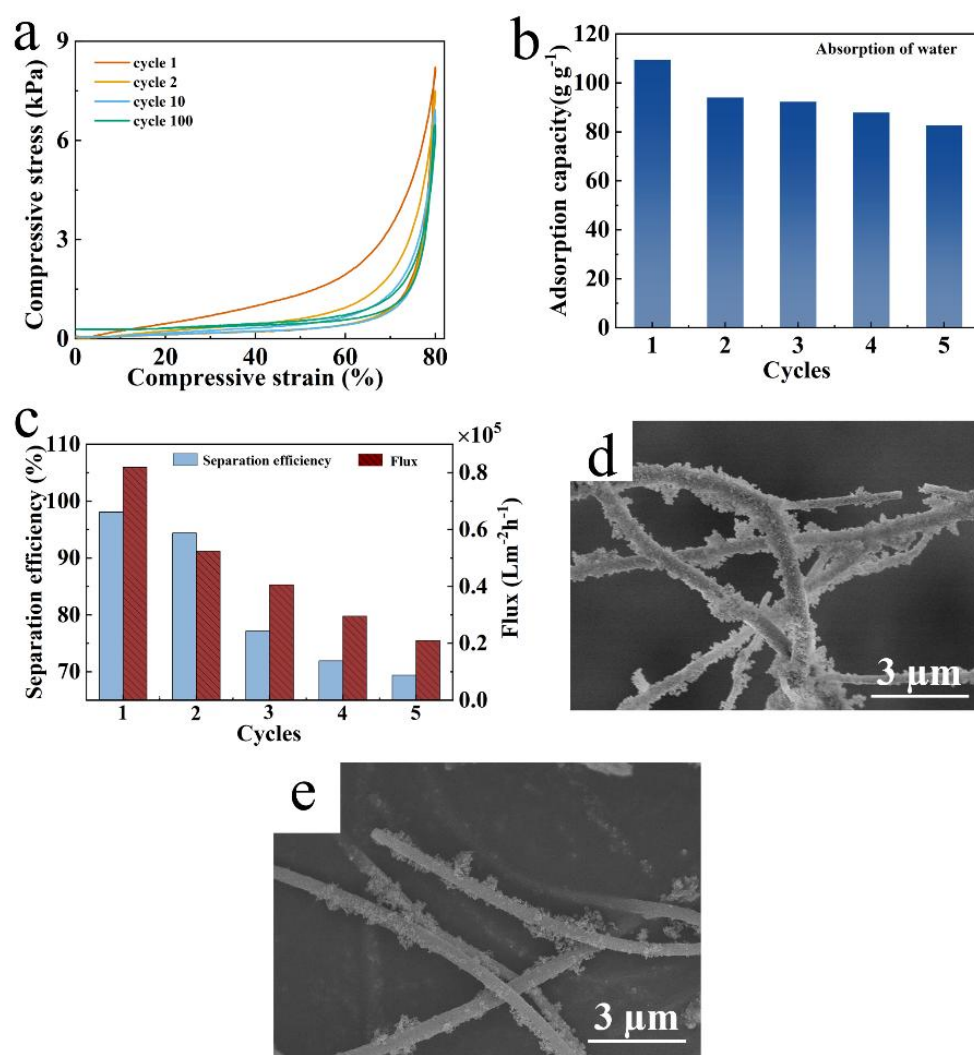


图 3-11 (a) SiO_2 @PI-NFAs_{0.1} 经过 100 次压缩循环测试；(b) 经过 5 次吸水性能测试；(c) 经过 5 次油水分离测试；(d) 经过 5 次油水分离测试前 SiO_2 @PI-NFAs_{0.1} 的 SEM 图；(e) 经过 5 次油水分离测试后

Figure 3-11 (a) SiO_2 @PI-NFAs_{0.1} is tested for 100 compression cycles; (b) After 5 times of water absorption test; (c) After 5 oil-water separation tests; (d) The SEM image of SiO_2 @PI-NFAs_{0.1} before five oil-water separation tests; (e) after 5 oil-water separation tests

3.3.7 SiO₂@PI-NFAs 抗恶劣工况性能

为了评价 SiO₂@PI-NFAs_{0.1} 在恶劣工况环境下的油水分离性能，对气凝胶进行了耐腐蚀性和耐高温性能测试，结果如图 3-12 所示。将 SiO₂@PI-NFAs_{0.1} 浸泡在制备的强酸（pH=0.5）、强碱（pH=12）、高浓度盐（2 mM NaCl）水溶液中反应 24 h，然后将气凝胶取出并冷冻干燥，获得经酸碱盐处理的气凝胶。使用上述处理的气凝胶进行加表面活性剂稳定的水包油（正己烷）油水分离试验，并计算分离效率和通量，结果如图 3-12（a）所示。可以看出气凝胶在强酸、强碱及高浓度盐溶液的环境下依然保持高分离效率和高通量。将杂化气凝胶经 200 °C 高温处理后进行油水分离测试，分离效率和通量如图 3-12（b）所示。可以看出经过高温处理的气凝胶分离效率依然能够高达 92.3%，且分离通量由于高温环境加快油滴团聚速度从而大幅度提升。图 3-12（c）是杂化气凝胶对高温（100 °C）和低温（0 °C）加表面活性剂稳定水包油（正己烷）乳液的分离效率和通量，可以观察到气凝胶的分离效率略有下降，但高温水包油分离通量显著提升（ 1.8×10^5 L/m²/h）。

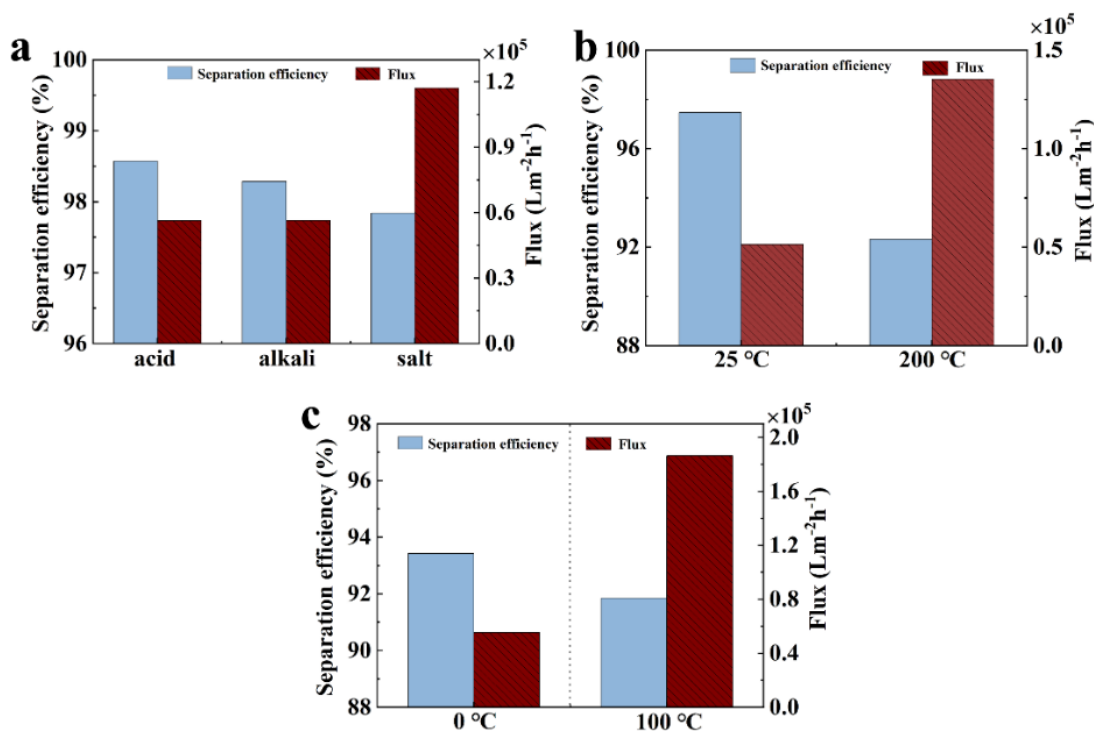


图 3-12 SiO₂@PI-NFAs_{0.1} (a) 经酸碱盐处理后；(b) 经高温处理后；(c) 在高低温水包油下的油水分离效率及通量

Figure 3-12 Oil-water separation efficiency and flux of SiO₂@PI-NFAs_{0.1} (a) after acid/base/salt treatment; (b) after high temperature treatment; (c) under high and low temperature oil-in-water

3.4 本章小结

本章在第 2 章的研究基础上，采用三维网络重构法，通过在 PI 纳米纤维分散液中掺杂亲水性 SiO₂ 纳米颗粒，制备得具有超亲水性的 PI 纳米纤维气凝胶（SiO₂@PI-NFAs）。重点研究了 SiO₂@PI-NFAs 的成型机理，揭示了 SiO₂ 纳米颗粒的掺杂量对气凝胶微观形貌、润湿性、热稳定性和力学性能的影响机制，明晰了气凝胶结构与油水

分离性能的关系，并对气凝胶的实际应用进行了初步探究，结论如下：

(1) 通过在 PI 纳米纤维表面负载 SiO_2 纳米颗粒，构筑微/纳米多级结构，赋予气凝胶超亲水性。同时，考察 SiO_2 纳米颗粒掺杂量对气凝胶结构与性能的影响。结果显示，随着 SiO_2 纳米颗粒用量的增加，气凝胶的内部结构得到增强加固，密度增加，抑制了体积收缩，但加入颗粒过多会导致孔隙率降低。此外，适量沉积 SiO_2 纳米颗粒可以赋予气凝胶优异的耐疲劳性、热稳定性和超亲水性。最终确定掺杂 0.1% 质量分数的 SiO_2 纳米颗粒最为合适。

(2) 得益于 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ 连通曲折的三维多孔网络结构和超亲水性，其展现出优异的吸水能力（高达自重的 140 倍）和染料吸附性能。此外，该材料在仅靠液体重力驱动的条件下，对各种水包油乳液表现出优异的分离效率（高达 99.9%），同时保持较高的分离通量（可高达 $1.1 \times 10^5 \text{ L/m}^2/\text{h}$ ）。解决了传统膜分离材料能耗高、通量低的通病。

(3) 循环测试结果表明 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ 结构稳定，具有良好的耐化学性、稳定的吸水能力。此外，其在模拟恶劣工况下，依然表现出优异的油水分离性能（酸碱盐处理后分离效率依然达到 97.8% 以上，200 °C 高温处理后能达到 92.3%）。

第4章 多巴胺表面改性 $\text{SiO}_2@\text{PI}$ 纳米纤维气凝胶油水分离材料的制备及性能研究

4.1 引言

第3章研究表明, $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ 结构稳定, 具有良好的耐化学性、稳定的吸水能力、优异的油水分离效率和高分离通量。然而 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ 在多次油水分离循环过滤实验中表现不佳, 分离效率和通量大幅度下降。这是由于 SiO_2 纳米颗粒通过简单物理粘附作用结合在 PI 纳米纤维表面会导致易脱落性。因此, 进一步合理的设计 SiO_2 纳米颗粒与 PI 纳米纤维表面的结合关系, 开发具备高分离性能和耐久性的油水分离材料至关重要。

盐酸多巴胺 (DA) 在弱碱性 ($\text{pH}=8.5$) 水溶液中, 可以通过氧化自聚形成聚多巴胺 (PDA) 涂层^[82]。PDA 具有较强的黏附性, PDA 层一方面可以作为物理交联点, 增强纳米纤维间的结合力, 使气凝胶力学性能提高; 另一方面包覆 SiO_2 纳米颗粒, 改善 SiO_2 纳米颗粒在 PI 纳米纤维表面的易脱落性。此外, PDA 的邻苯二酚基团具有强亲水性, 同时其表面富含羟基和氨基, 可吸附水分子并形成水化层, 有利于气凝胶亲水表面的构筑。

因此, 利用 PDA 层包覆 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ 进行结构增强, 提高 SiO_2 纳米颗粒与 PI 纳米纤维表面的黏附性。采用一步快速沉积法, 通过调控 DA 的含量和沉积时间等沉积工艺, 在 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ 表面沉积 PDA, 制备出具有超亲水性的 PDA 涂层。探究 DA 沉积前后纤维间界面粘结行为及气凝胶物理机械性能, 测试其表面润湿性和重复使用性, 并探索其在恶劣工况下 (酸碱盐、高低温等) 的分离性能。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料与仪器

本章实验所用原料和仪器同 3.2.1, 补充原料见表 4-1。

表 4-1 实验原料
Table 4-1 Materials and chemicals

名称	缩写	规格	生产厂家
盐酸多巴胺	DA	纯度 $\geq 98\%$	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
三羟甲基氨基甲烷	Tris-Base	纯度 $\geq 99.9\%$ (AR)	飞科生物科技有限公司
硫酸铜	CuSO_4	纯度 $\geq 99.0\%$ (AR)	国药集团化学试剂有限公司
30%过氧化氢	H_2O_2	纯度 $\geq 30.0\%$ (AR)	

4.2.2 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 的制备

同第3章 3.2.3 方法制备 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 。

4.2.3 多巴胺表面改性 $\text{SiO}_2@\text{PI}$ 纳米纤维气凝胶 (PDA- $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$) 的构筑

(1) 缓冲液的制备

配制若干 0.1 mol/mL Tris 溶液和 0.1 mol/mL 盐酸溶液, 在 1000 mL 容量瓶中加入

500 mL Tris 溶液和 147 mL 盐酸溶液，稀释至 1000 mL，制备得 pH=8.5、50 mM 的 Tris-HCl 缓冲溶液，密封保存。

(2) PDA-SiO₂@PI-NFAs 的制备

称取上述 Tris-HCl 缓冲溶液 100 mL，依次加入 5 mM CuSO₄ 和 19.6 mM H₂O₂ 和作为反应催化剂并加入适量的盐酸多巴胺（DA），搅拌均匀后快速放入 SiO₂@PI-NFAs，随后聚多巴胺（PDA）开始在气凝胶表面沉积，沉积过程伴随磁力搅拌以达到沉积均匀的目的。反应一段时间后，将气凝胶捞出置于去离子水中浸泡 30 min 以洗去气凝胶表面浮色，结束后将其放入 -20 °C 冰箱中冷冻 12 h，再冷冻干燥 48 h 取出，得到初步的聚多巴胺改性 SiO₂@PI 气凝胶。

将上一步制得的初步聚多巴胺改性 SiO₂@PI 气凝胶通过注射器过滤的方法清洗气凝胶表面浮色，将气凝胶置于 20 mL 的注射器底部，通过反复过滤去离子水，彻底清洗气凝胶表面浮色，再将气凝胶 -20 °C 冷冻 12 h，冷冻干燥 48 h，最后得到聚多巴胺改性的 SiO₂@PI 气凝胶（PDA-SiO₂@PI-NFAs）。

(3) 沉积工艺参数

在沉积过程中，探索 DA 用量（0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mg/mL），和沉积时间（10、30、60、90、120 min）对 PDA-SiO₂@PI-NFAs 的结构和性能的影响。

4.2.4 PDA-SiO₂@PI-NFAs 的结构与性能表征

同第 3 章 3.2.4 测试方法。

4.3 结果与讨论

4.3.1 沉积工艺对 SiO₂@PI-NFAs 结构与性能的影响

聚多巴胺的沉积主要基于多巴胺在碱性条件下的自聚合反应。一步快速沉积法是一种高效的 PDA 沉积技术，通过在缓冲液中加入氧化剂（如过硫酸铵、过氧化氢、Cu²⁺、Zn²⁺等），从而加快氧化反应速率，短时间内在各种材料表面形成均匀的 PDA 涂层。PDA 在材料表面沉积是一个扩散、吸附的连续过程，因此，DA 浓度和沉积时间对最终材料表面的 PDA 涂层状态影响较大。本文将重点探究 DA 浓度和沉积时间对气凝胶结构与性能的影响。

4.3.1.1 DA 浓度的影响

在沉积过程中，将不同浓度的 DA（0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mg/mL）加入到弱碱性（pH=8.5）的缓冲液中，并加入 CuSO₄ 和 H₂O₂ 作为反应催化剂，反应 60 min。从而考察 DA 浓度对所制备的气凝胶（PDA/SiO₂@PI-NFAs_{0.5}、PDA/SiO₂@PI-NFAs_{1.0}、PDA/SiO₂@PI-NFAs_{2.0}、PDA/SiO₂@PI-NFAs_{3.0}、PDA/SiO₂@PI-NFAs_{4.0}）结构与性能的影响。

(1) DA 浓度对气凝胶结构的影响

图 4-1 是不同 DA 浓度下制备的 PDA/SiO₂@PI-NFAs 的微观形貌图。

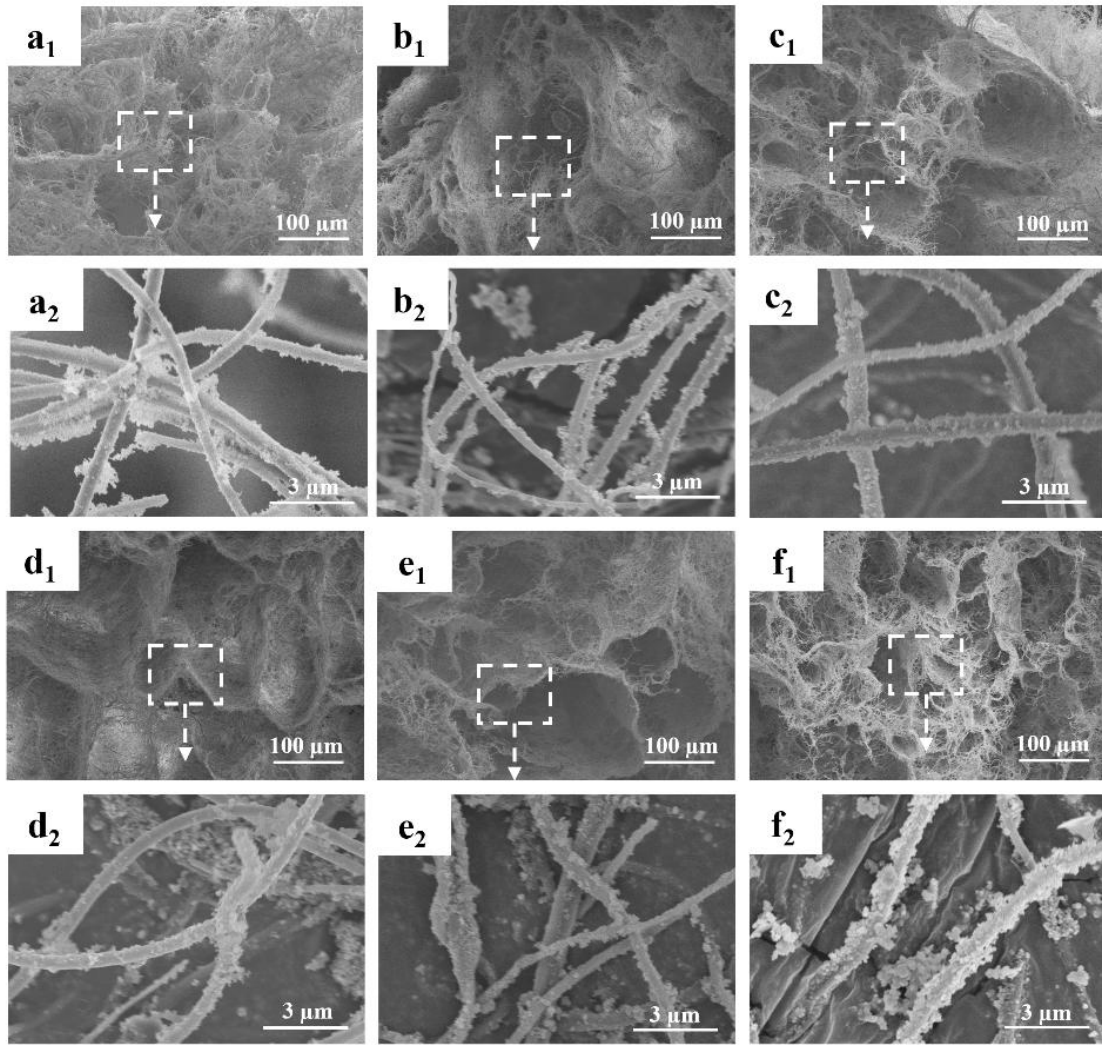


图 4-1 不同放大倍数下 (a₁-a₂) SiO₂@PI-NFAs; (b₁-b₂) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{0.5}; (c₁-c₂) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{1.0}; (d₁-d₂) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{2.0}; (e₁-e₂) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{3.0}; (f₁-f₂) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{4.0} 的 SEM 照片

Figure 4-1 SEM images at different magnifications of (a₁-a₂) SiO₂@PI-NFAs; (b₁-b₂) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{0.5}; (c₁-c₂) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{1.0}; (d₁-d₂) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{2.0}; (e₁-e₂) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{3.0}; (f₁-f₂) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{4.0}

未沉积 PDA 的原始 SiO₂@PI-NFAs_{0.1} 呈现类蜂窝纤维网络结构, 孔洞规则整齐, 纤维表面 SiO₂ 纳米颗粒分布均匀, 如图 4-1 (a₁-a₂) 所示。随着 DA 浓度由 0.5 mg/mL 增加到 2.0 mg/mL 时, 单位体积内活性分子数量增加, 分子碰撞频率提升, 氧化聚合反应速率加快, 生成的 PDA 涂层逐渐加厚。然而, 随着 DA 浓度进一步提升至 3.0 mg/mL 以上, PDA 涂层进一步加厚, 且溶液中游离的多巴胺分子过度聚集, 局部形成氧化“热点”, 导致非均相成核, 生成颗粒而非均匀涂层, 如图 4-1 (e₂-f₂) 所示。此外, 随着 DA 浓度的变化, 形成的 PDA 涂层并未影响到气凝胶类蜂窝纤维网络结构, 如图 4-1 (b₁-f₁) 所示。

不同 DA 浓度下的 PDA/SiO₂@PI-NFAs 结构参数如表 4-1 所示。根据表中数据可知, 随着 DA 浓度的不断增大, 杂化气凝胶的表观密度也随之不断增大, 同时随着气凝胶表面 PDA 涂层的不断增厚, 导致孔隙率总体呈现下降趋势。此外, 随着 DA 浓度增大,

杂化气凝胶的体积收缩行为不断加剧。

表 4-1 不同 DA 浓度下 PDA/SiO₂@PI-NFAs 结构参数

Table 4-1 The structural parameters of PDA/SiO₂@PI-NFAs at different DA concentrations.

气凝胶	PDA 浓度 (mg/mL)	表观密度 (mg/cm ³)	体积收缩率 (v/v, %)	孔隙率 (%)
SiO ₂ @PI-NFAs	0	5.60	0	99.82
PDA/SiO ₂ @PI-NFAs _{0.5}	0.5	7.99	6.25	99.59
PDA/SiO ₂ @PI-NFAs _{1.0}	1.0	8.12	7.68	99.59
PDA/SiO ₂ @PI-NFAs _{2.0}	2.0	8.16	9.30	99.59
PDA/SiO ₂ @PI-NFAs _{3.0}	3.0	8.29	10.66	99.58
PDA/SiO ₂ @PI-NFAs _{4.0}	4.0	8.66	12.40	99.55

(2) DA 浓度对气凝胶表面亲水性的影响

为了考察 DA 浓度对气凝胶表面润湿性的影响, 采用接触角测量仪测量水滴与气凝胶的接触角, 结果如图 4-2 所示。

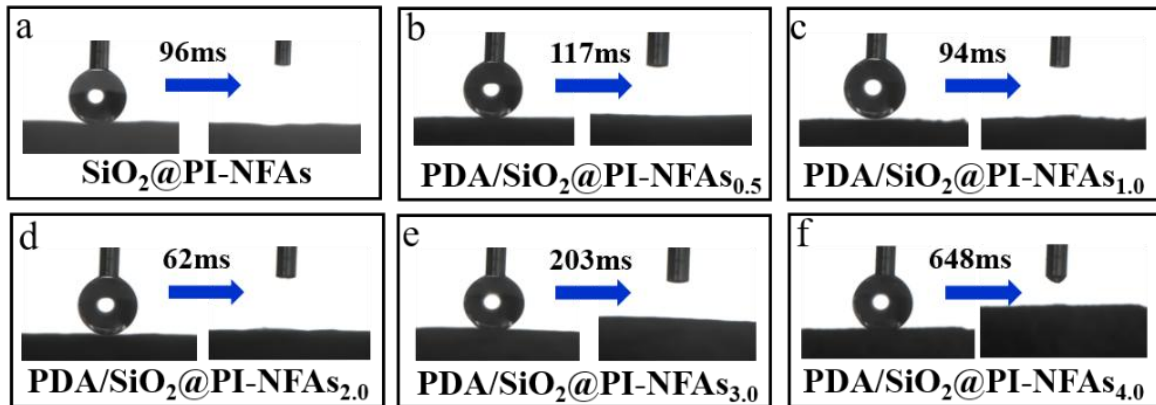


图 4-2 水接触角 (a) SiO₂@PI-NFAs; (b) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{0.5}; (c) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{1.0}; (d) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{2.0}; (e) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{3.0}; (f) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{4.0}
Figure 4-2 Water contact angle of (a) SiO₂@PI-NFAs; (b) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{0.5}; (c) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{1.0}; (d) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{2.0}; (e) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{3.0}; (f) PDA/SiO₂@PI-NFAs_{4.0}

未沉积 PDA 的原始 SiO₂@PI-NFAs_{0.1} 呈现亲水性, 水滴在接触气凝胶表面到完全被气凝胶吸收仅需 96 ms 的时间, 如图 4-2 (a) 所示。当 DA 浓度为 0.5 mg/mL 时, 气凝胶亲水性略微下降, 如图 4-2 (b) 所示。随着 DA 浓度由 0.5 mg/mL 增大到 2.0 mg/mL 时, PDA/SiO₂@PI-NFAs 的亲水性呈现逐步提升的趋势, 当 DA 浓度为 2.0 mg/mL 时, 水滴在接触气凝胶表面到完全被气凝胶吸收仅需 62 ms, 如图 4-2 (b-d) 所示。然而, 进一步增大 DA 浓度至 3.0 mg/mL 以上, PDA/SiO₂@PI-NFAs 的亲水性逐步下降, 如图 4-2 (e-f) 所示。综上所述, DA 浓度能够有效影响气凝胶表面润湿性, 适量浓度的 DA 有助于亲水性改善, DA 浓度过高可能会引起 PDA 在气凝胶表面沉积不均匀从而使得亲水性下降。

(3) DA 浓度对气凝胶热稳定性的影响

图 4-3 为不同 DA 浓度下 PDA/SiO₂@PI-NFAs 的 TG 曲线。

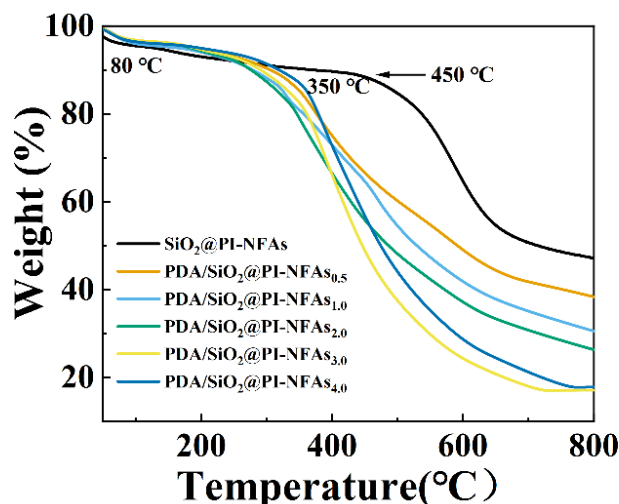


图 4-3 不同 DA 浓度的 PDA/SiO₂@PI-NFAs TG 曲线
Figure 4-3 The TG curves of PDA/SiO₂@PI-NFAs with different DA concentrations.

由图 4-3 可知，沉积 PDA 后气凝胶的热稳定性相较于未沉积 PDA 的气凝胶整体下降。且随着 DA 浓度的增大，PDA/SiO₂@PI-NFAs 的热稳定性逐渐下降。这主要是由于 PDA 的热分解温度比 PI 的热分解温度低，在 350 °C 时气凝胶表面沉积的 PDA 层开始分解，但一般高温油水分离温度范围在 50 °C-200 °C，沉积 PDA 后的气凝胶依然具备应用高温油水分离领域的的能力。

(4) DA 浓度对气凝胶压缩性能的影响

为了探究不同 DA 浓度对气凝胶力学性能的影响，表征不同 DA 浓度下 PDA/SiO₂@PI-NFAs 的压缩性能，结果如图 4-4 所示。

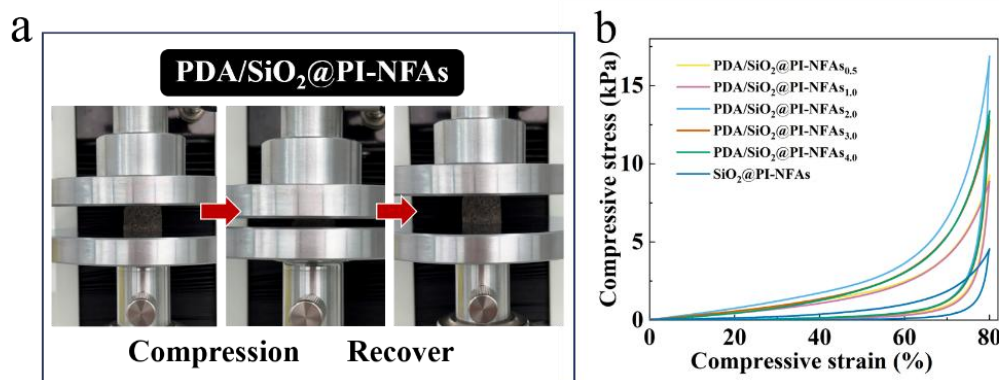


图 4-4 (a) PDA/SiO₂@PI-NFAs 压缩过程图；(b) 不同 DA 浓度下 PDA/SiO₂@PI-NFAs 的压缩应力-应变曲线

Figure 4-4 (a) Compression process diagram of PDA/SiO₂@PI-NFAs; (b) Compressive stress-strain curves of PDA/SiO₂@PI-NFAs under different DA concentrations

可以看出无论是否沉积 PDA，PI 气凝胶均具备非常高的形变能力，可以承受 80% 的压缩形变，且在卸载压力后能快速回弹至初始形态，如图 4-4 (a) 所示。此外，PDA/SiO₂@PI-NFAs 的压缩应力均高于原始的 SiO₂@PI-NFAs_{0.1}，且随着沉积 DA 浓度的增大，其的压缩应力呈现先增大后减小的趋势。当 DA 浓度由 0.5 mg/mL 增大到 2.0 mg/mL 时，杂化气凝胶的压缩应力也逐渐增大。DA 浓度在 2.0 mg/mL 时，杂化气凝胶

的压缩应力到达最高峰（16.88 KPa），比未沉积 PDA 的气凝胶提升了 270%。随着 DA 浓度进一步增大到 3.0 mg/mL，压缩应力开始下降。在 DA 浓度到达 4.0 mg/mL 时，压缩应力有一个小幅度回弹上升趋势，如图 4-4（b）所示。综上所述，气凝胶表面沉积 PDA 可以有效提升 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ 的力学性能，但 DA 浓度过低导致形成的 PDA 涂层太薄，对气凝胶力学性能的提升有限；DA 浓度过高导致沉积速度太快形成的涂层不均匀，分散了力之间的相互作用。因此，调控适当的 DA 浓度能够显著提升气凝胶的力学性能。

4.3.1.2 沉积时间的影响

在沉积过程中，固定 DA 浓度为 2.0 mg/mL，加入到弱碱性（pH=8.5）的缓冲液中，并加入 CuSO_4 和 H_2O_2 作为反应催化剂，调节沉积时间（10、30、60、90、120 min），探究沉积时间对所制备的气凝胶（ $\text{PDA}/\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{10}$ 、 $\text{PDA}/\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{30}$ 、 $\text{PDA}/\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{60}$ 、 $\text{PDA}/\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{90}$ 、 $\text{PDA}/\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{120}$ ）结构与性能的影响。

（1）沉积时间对气凝胶结构的影响

图 4-5 是不同沉积时间下制备的 $\text{PDA}/\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 的微观形貌图。

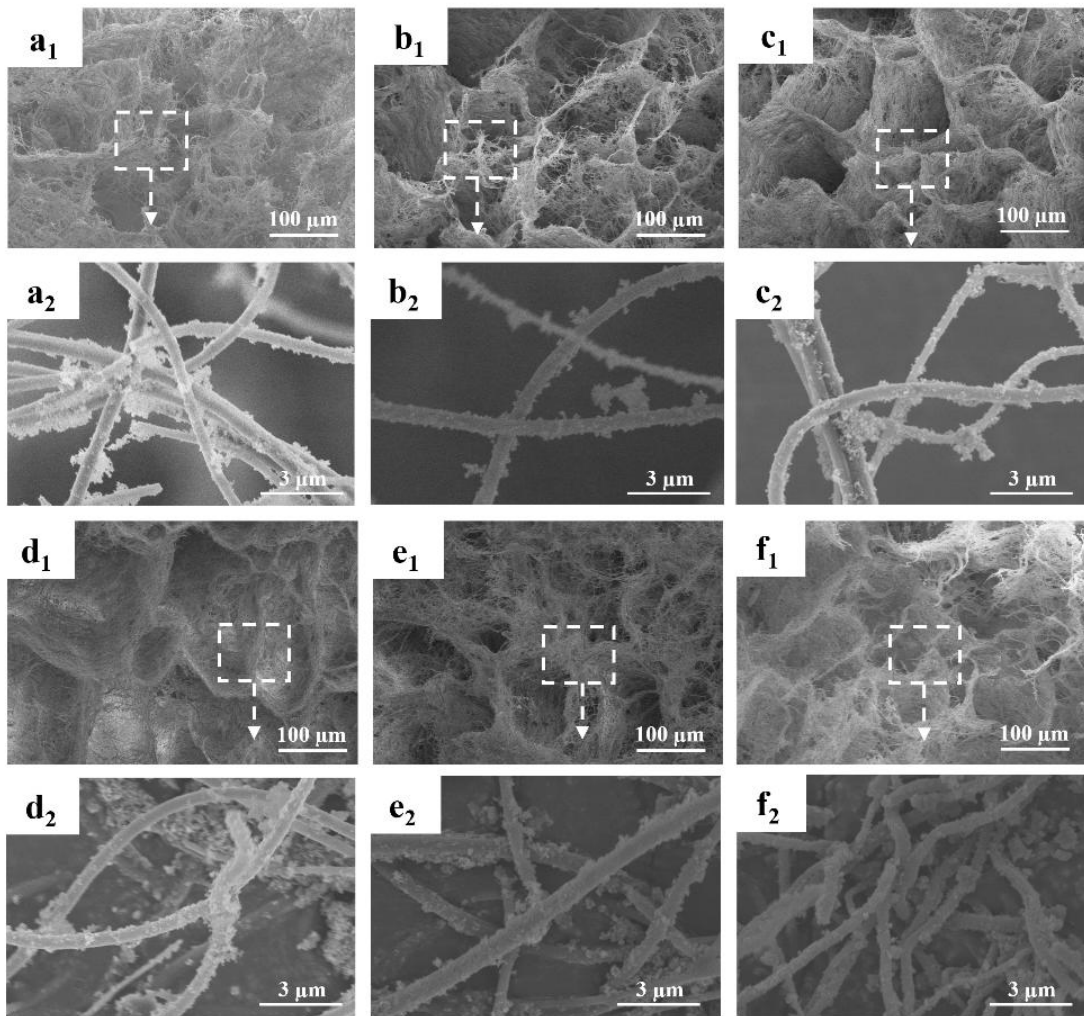


图 4-5 不同放大倍数下（a₁-a₂） $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ ；（b₁-b₂） $\text{PDA}/\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{10}$ ；（c₁-c₂） $\text{PDA}/\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{30}$ ；（d₁-d₂） $\text{PDA}/\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{60}$ ；（e₁-e₂） $\text{PDA}/\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{90}$ ；（f₁-f₂） $\text{PDA}/\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{120}$ 的 SEM 照片

Figure 4-5 SEM images at different magnifications of (a₁-a₂) SiO₂@PI-NFAs; (b₁-b₂) PDA/SiO₂@PI-NFAs₁₀; (c₁-c₂) PDA/SiO₂@PI-NFAs₃₀; (d₁-d₂) PDA/SiO₂@PI-NFAs₆₀; (e₁-e₂) PDA/SiO₂@PI-NFAs₉₀; (f₁-f₂) PDA/SiO₂@PI-NFAs₁₂₀

未沉积 PDA 的原始 SiO₂@PI-NFAs_{0.1} 呈现类蜂窝纤维网络结构, 孔洞规则整齐, 纤维表面 SiO₂ 纳米颗粒分布均匀, 如图 4-5 (a₁-a₂) 所示。随着沉积时间由 10 min 增加到 60 min 时, 多巴胺氧化生成邻苯二醌中间体, 形成线性低聚物, PDA 涂层厚度随沉积时间线性增长。然而, 随着沉积时间进一步升高至 90 min 以上, 过长的沉积时间会导致 PDA 在气凝胶表面持续堆积, 形成过厚的 PDA 涂层。此外, 随着沉积时间的变化, 形成的 PDA 涂层并未影响到气凝胶类蜂窝纤维网络结构, 如图 4-5 (b₁-f₁) 所示。

不同沉积时间下的 PDA/SiO₂@PI-NFAs 结构参数如表 4-2 所示。根据表中数据可知, 随着沉积时间的不断延长, 杂化气凝胶的表观密度也随之不断增大, 同时随着气凝胶表面 PDA 涂层的不断增厚, 导致孔隙率总体呈现下降趋势。此外, 随着沉积时间增长, 杂化气凝胶的体积收缩行为不断加剧。

表 4-2 不同沉积时间下 PDA/SiO₂@PI-NFAs 结构参数

Table 4-2 The structural parameters of PDA/SiO₂@PI-NFAs under different sedimentation times.

气凝胶	浸泡时间 (min)	表观密度 (mg/cm ³)	体积收缩率 (v/v, %)	孔隙率 (%)
SiO ₂ @PI-NFAs	0	5.60	0	99.82
PDA/SiO ₂ @PI-NFAs ₁₀	10	5.97	6.25	99.80
PDA/SiO ₂ @PI-NFAs ₃₀	30	7.32	6.25	99.66
PDA/SiO ₂ @PI-NFAs ₆₀	60	8.16	9.30	99.59
PDA/SiO ₂ @PI-NFAs ₉₀	90	8.69	10.66	99.54
PDA/SiO ₂ @PI-NFAs ₁₂₀	120	11.04	14.97	99.32

(2) 沉积时间对气凝胶表面亲水性的影响

为了考察沉积时间对气凝胶表面润湿性的影响, 采用接触角测量仪测量水滴与气凝胶的接触角, 结果如图 4-6 所示。

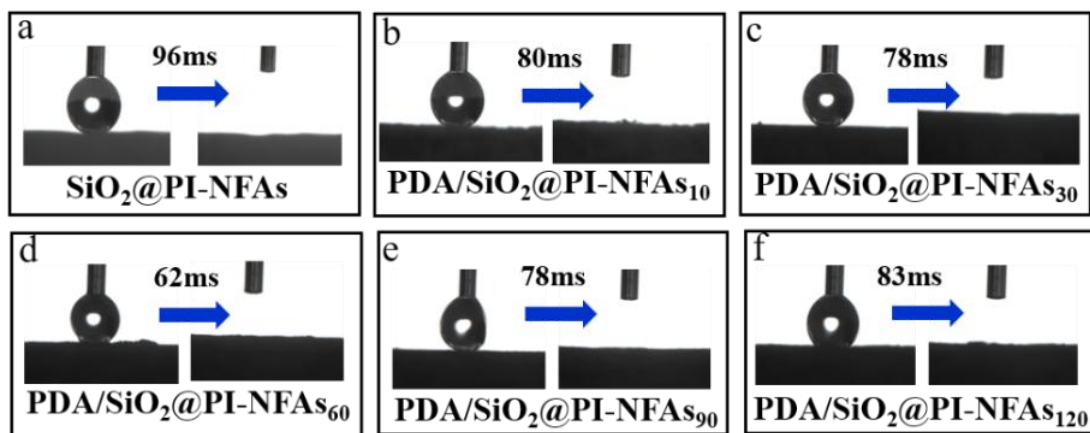


图 4-6 水接触角 (a) SiO₂@PI-NFAs; (b) PDA/SiO₂@PI-NFAs₁₀; (c) PDA/SiO₂@PI-NFAs₃₀; (d) PDA/SiO₂@PI-NFAs₆₀; (e) PDA/SiO₂@PI-NFAs₉₀; (f) PDA/SiO₂@PI-NFAs₁₂₀

Figure 4-6 Water contact angle of (a) SiO₂@PI-NFAs; (b) PDA/SiO₂@PI-NFAs₁₀; (c) PDA/SiO₂@PI-NFAs₃₀; (d) PDA/SiO₂@PI-NFAs₆₀; (e) PDA/SiO₂@PI-NFAs₉₀; (f) PDA/SiO₂@PI-NFAs₁₂₀

未沉积 PDA 的原始 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ 呈现亲水性，水滴在接触气凝胶表面到完全被气凝胶吸收仅需 96 ms 的时间，如图 4-6 (a) 所示。随着沉积时间的逐步增加，PDA/ $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 的亲水性呈现先上升后下降的趋势。当沉积时间由 10 min 增加到 60 min 时，气凝胶亲水性小幅度上升，如图 4-6 (b-d) 所示。随着沉积时间由 60 min 增加到 120 min 时，杂化气凝胶的亲水性呈现小幅度下降趋势，如图 4-6 (d-f) 所示。综上所述，沉积时间对气凝胶表面润湿性有一定影响，随沉积时间增长，亲水性呈现先上升后下降的趋势，但整体影响不大。

(3) 沉积时间对气凝胶热稳定性的影响

图 4-7 为不同沉积时间下 PDA/ $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 的 TG 曲线。

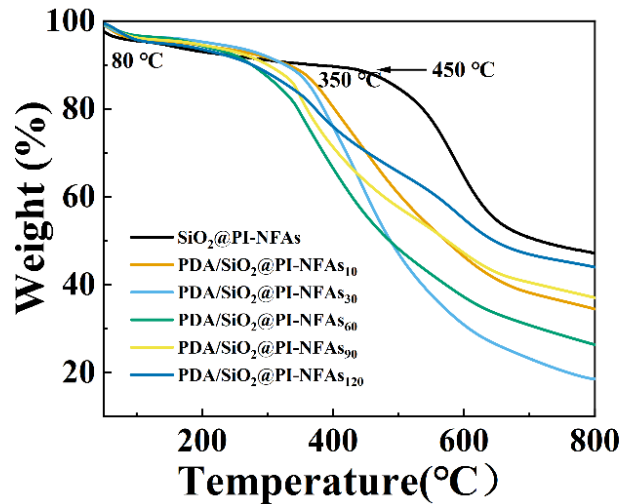


图 4-7 不同沉积时间的 PDA/ $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ TG 曲线

Figure 4-7 The TG curves of PDA/ $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ with different sedimentation times.

由图 4-7 所示，沉积 PDA 后气凝胶的热稳定性相较于 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ 整体下降。且随着沉积时间的增大，PDA/ $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 的热稳定性呈现先下降后上升的趋势。这主要是由于 PDA 的热分解温度比 PI 的热分解温度低，在 350 °C 时气凝胶表面沉积的 PDA 层开始分解，但一般高温油水分离温度范围在 50 °C-200 °C，沉积 PDA 后的气凝胶依然具备应用高温油水分离领域的的能力。

(4) 沉积时间对气凝胶压缩性能的影响

为了探究不同沉积时间对气凝胶力学性能的影响，表征不同沉积时间下 PDA/ $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 的压缩性能，结果如图 4-8 所示。图 4-8 为不同沉积时间 PDA/ $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 的压缩应力-应变曲线，由图可知，PDA/ $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 的压缩应力均高于原始的 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ ，且随着沉积时间的增加，杂化气凝胶的压缩应力呈现先增大后减小的趋势。当沉积时间由 10 min 增加到 30 min 时，其压缩应力也逐渐增大。沉积时间在 30 min 时，杂化气凝胶的压缩应力到达最高峰 (17.87 KPa)，比原始 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ 提升了 292%。随着沉积时间进一步增加到 60 min 时，压缩应力开始下降。综上所述，气凝胶表面沉积 PDA 可以有效提升 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ 的力学性能，随沉积时间增加，气凝胶力学性能呈现先增大后减小的趋势。因此，调控适当的沉积时

间能够显著提升气凝胶的力学性能。

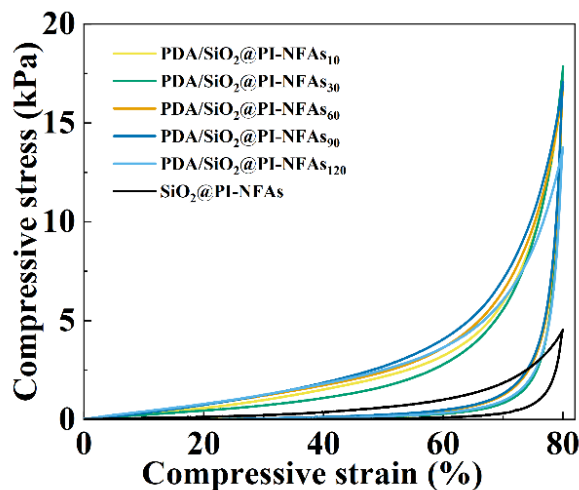


图 4-8 不同沉积时间下 PDA/SiO₂@PI-NFAs 的压缩应力-应变曲线

Figure 4-8 Compressive stress-strain curves of PDA/SiO₂@PI-NFAs under different sedimentation times

4.3.2 PDA/SiO₂@PI-NFAs 的吸水能力与染料吸附性能

对油水混合物中某一相（油相或水相）的吸收能力是衡量油水分离材料分离性能的重要指标之一。超亲水 PDA/SiO₂@PI-NFAs 的吸水能力和染料吸附性能如图 4-9 所示。

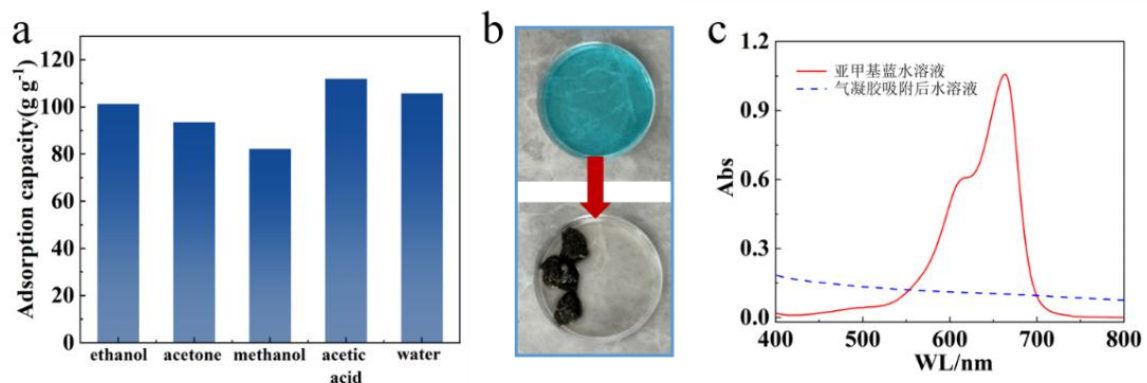


图 4-9 (a) PDA/SiO₂@PI-NFAs 对多种水性溶剂的吸收能力；(b) 染料吸附示意图；(c) 吸附染料后水溶液的紫外光谱图

Figure 4-9 (a) The absorption capacity of PDA/SiO₂@PI-NFAs for various aqueous solvents; (b) Schematic diagram of dye adsorption; (c) UV spectrum of the aqueous solution after dye adsorption

PDA/SiO₂@PI-NFAs 对各种水性溶剂表现出优异的吸水能力，包括去离子水、乙醇、丙酮、甲醇和乙酸，如图 4-9 (a) 所示。气凝胶吸水容量为自身重量的 82-112 倍，其中，对去离子水的吸收容量为 106 倍。该材料具备如此优异的吸水能力是因为其高孔隙率、低密度的结构特征。

图 4-9 (b) 为气凝胶染料吸附示意图，将杂化气凝胶浸入亚甲基蓝水溶液中，待气凝胶吸附饱和后，挤压气凝胶，气凝胶吸附染料后水溶液与未染色水溶液作对比，溶液明显脱色。使用紫外可见吸收光谱仪测试吸附染料前后液体的吸光度，结果如图 4-9 (c) 所示。可知气凝胶吸附前亚甲基蓝水溶液在最大吸收峰位置吸光度达到 1.0 (a.u.)，而气凝胶吸附后水溶液的吸光度几乎趋近于 0，由此可以证明 PDA/SiO₂@PI-

NFAs 对附着染料的溶液有很好的净化吸附效果。

4.3.3 PDA/SiO₂@PI-NFAs 的油水分离性能

图 4-10 为对所制备的超亲水 PDA/SiO₂@PI-NFAs 进行三种不同油水混合状态（油水分层、未添加表面活性剂的水包油、添加表面活性剂的水包油）油水分离的性能测试和表征。

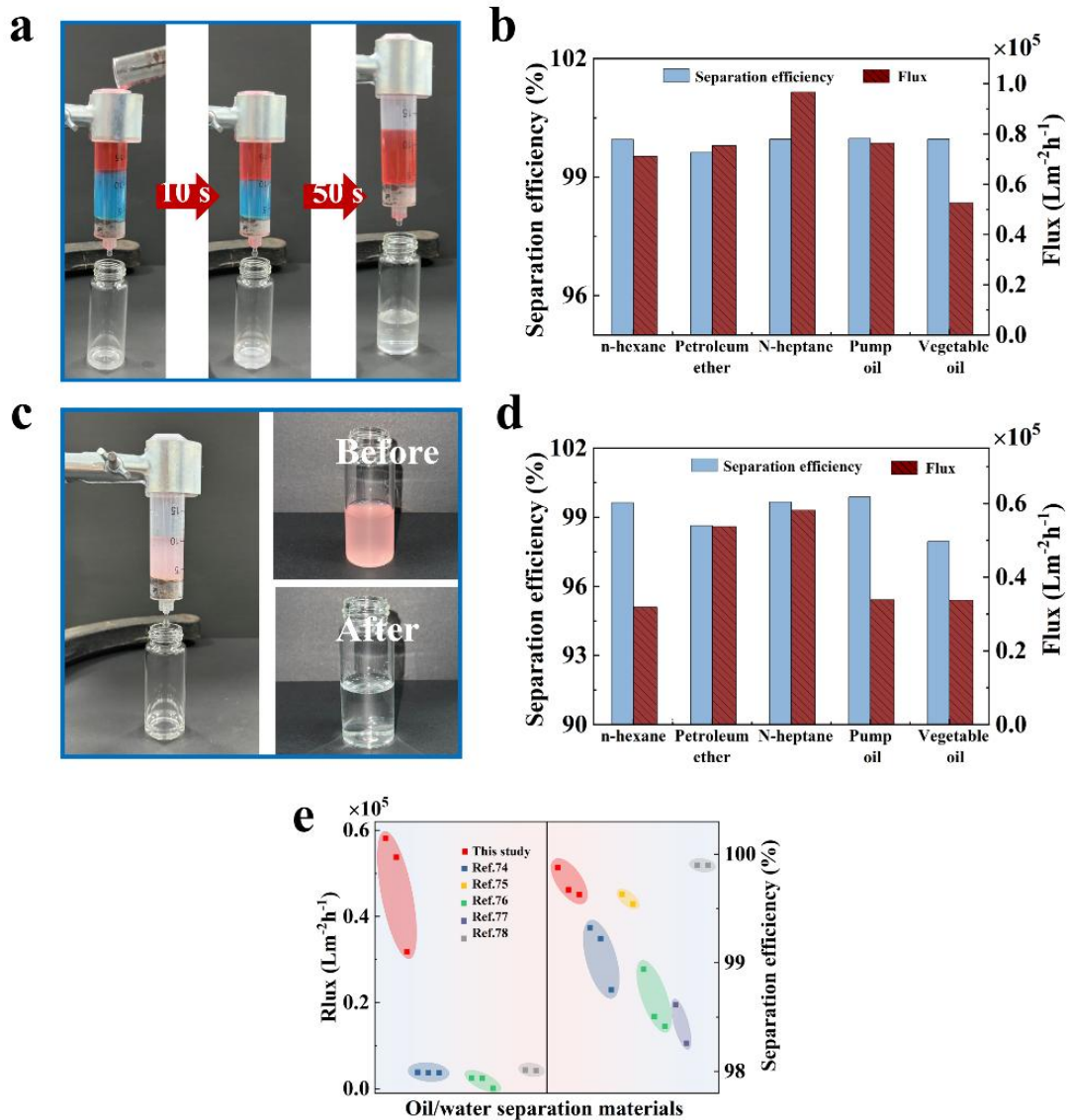


图 4-10 (a) 分层油（正己烷）水混合溶液的分离示意图；(b) PDA/SiO₂@PI-NFAs 对未添加表面活性剂的各种水包油乳液的分离效率和水通量；(c) 添加表面活性剂稳定的水包油（正己烷）乳液的分离示意图；(d) 对添加表面活性剂的各种水包油乳液的分离效率和水通量；(e) PDA/SiO₂@PI-NFAs 与 SiO₂@PI-NFAs_{0.1} 分离效率的 Ashby 图

Figure 4-10 (a) Schematic diagram of the separation of layered oil (n-hexane) aqueous mixed solution; (b) Separation efficiency and water flux of PDA/SiO₂@PI-NFAs for various oil-in-water emulsions without surfactant; (c) Schematic diagram of the separation of oil-in-water (n-hexane) emulsion stabilized with surfactant; (d) Separation efficiency and water flux for various oil-in-water emulsions with surfactant; (e) Ashby plots of separation efficiency of PDA/SiO₂@PI-NFAs and SiO₂@PI-NFAs_{0.1}

图 4-10 (a) 为 PDA/SiO₂@PI-NFAs 在重力驱动下分离分层正己烷/水 (v:v=1:1) 混合溶液的过程示意图，其中，正己烷由苏丹IV染色，水由亚甲基蓝 (MB) 染色。在分

离过程中, 可以观察到, 水溶液迅速被气凝胶吸收过滤到收集器中, 而正己烷溶液则被阻隔在气凝胶上表面, 说明该气凝胶材料能够有效分离分层油水混合溶液。

为了进一步表征 PDA/SiO₂@PI-NFAs 的油水分离性能, 配制未添加表面活性剂的油/水 (v:v=1:100) 混合乳液, 其中, 油溶液包括正己烷、石油醚、正庚烷、泵油、植物油。采用杂化气凝胶对以上五种水包油乳液进行油水分离测试, 其分离效率和水通量结果如图 4-10 (b) 所示。由图可知, 其对未添加表面活性剂的水包油乳液具有非常优异的分离性能, 其在仅靠液体重力驱动下对多种水包油乳液的分离效率高达 99.9%, 对水包石油醚乳液分离效率高达 99.6%, 且保持较高的水通量 (5.3×10^4 - 9.7×10^4 L/m²/h)。

不借助外界动力, 仅靠液体重力驱动下, 杂化气凝胶对水包油 (正己烷) 乳液进行油水分离测试, 其过程示意图如图 4-10 (c) 所示。在油水分离过程中, 首先将气凝胶放入自制注射器分离装置的底部, 然后将 100 mL 以上制备的稳定水包油 (正己烷) 乳液倒入注射器中, 乳液在接触超亲水气凝胶表面后, 水分子优先被气凝胶表面亲水集团吸附, 使水相快速通过气凝胶的孔隙结构, 而较大的油滴因无法通过气凝胶的微小孔隙而被截留在气凝胶上方, 同时孔隙间的毛细管力进一步阻止油滴通过, 从而实现油相和水相的分离。可以观察到, 水包油 (正己烷) 乳液呈粉红色, 而经杂化气凝胶过滤后的滤液呈无色、清澈透明, 说明其对添加表面活性剂稳定的水包油乳液依然具备很好的分离效果。此外, 采用紫外分光光度法对滤液进行含油量检测, 进一步计算杂化气凝胶对添加表面活性剂稳定的多种水包油乳液 (其中油包括正己烷、石油醚、正庚烷、泵油、植物油) 的分离效率和水通量, 结果如图 4-10 (d) 所示。杂化气凝胶对各种稳定的水包油乳液均表现出优异的分离效率 (99.8%以上), 对高粘度稳定的水包泵油和水包植物油的分离效率也能达到 97.9%以上。同时, 保持较高的水通量 (3.2×10^4 - 5.8×10^4 L/m²/h)。值得注意的是, PDA/SiO₂@PI-NFAs 相较于上一章 SiO₂@PI-NFAs_{0.1} 分离效率更优, 分离效率和分离通量与之前报道的油水分离材料相当或更优^[83-87], 如图 4-10 (e) 所示。这表明在气凝胶表面沉积 PDA 层能够有效提升油水分离效率。

4.3.4 PDA/SiO₂@PI-NFAs 的可重复使用性

为了进一步评价 PDA/SiO₂@PI-NFAs 的可重复使用性, 对杂化气凝胶进行了一系列循环测试。对 PDA/SiO₂@PI-NFAs 进行 100 次压缩-回弹循环力学性能测试, 其应力-应变曲线如图 4-11 (a) 所示。实验结果表明, 该杂化气凝胶在经历 100 次压缩循环后, 未出现显著塑性形变, 展现出良好的抗疲劳特性。为了进一步表征杂化气凝胶的可重复使用性, 进行 5 次吸水-挤干循环性能测试, 结果如图 4-11 (b) 所示。可以看出经过 5 次吸水-挤干循环后, 气凝胶的吸水能力略有下降, 但依然能够吸收自身重量约 77 倍的水溶液, 说明其在多次吸水循环后依然具备优异的吸水能力。此外, 与 SiO₂@PI-NFAs_{0.1} 不同的是, PDA/SiO₂@PI-NFAs 对添加表面活性剂稳定的水包油 (正己烷) 乳液经过 5 次循环油水分离测试后, 依然能够保持高分量效率, 前四次分离效率均在 99.0% 以上, 第五次分离效率也高达 96.9%。但分离过程油滴堆积造成孔通道堵塞而引起分离通量下降, 如图 4-11 (c) 所示。

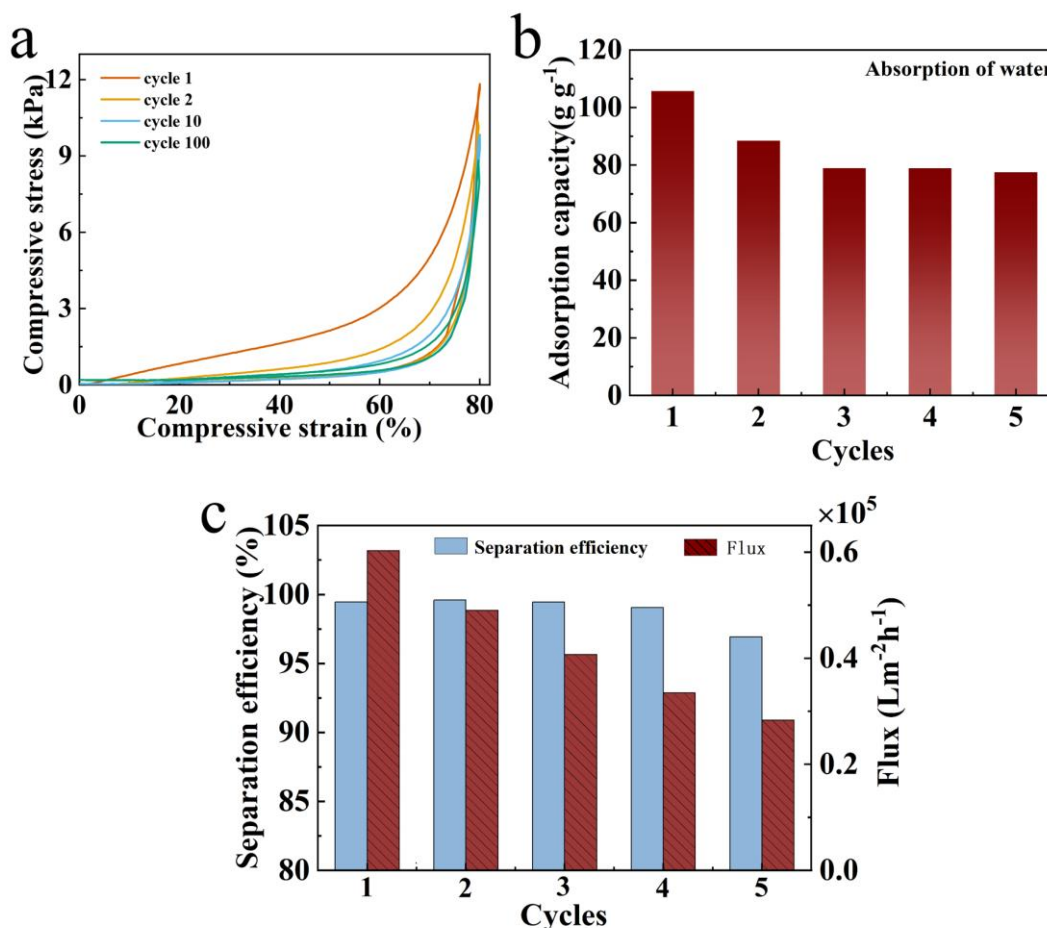


图 4-11 (a) PDA/SiO₂@PI-NFAs 经过 100 次压缩循环测试; (b) 经过 5 次吸水性能测试;
(c) 经过 5 次油水分离测试

Figure 4-11 (a) PDA/SiO₂@PI-NFAs is tested for 100 compression cycles; (b) After 5 times of water absorption test; (c) After 5 oil-water separation tests

4.3.5 PDA/SiO₂@PI-NFAs 抗恶劣工况性能

为了评价 PDA/SiO₂@PI-NFAs 在恶劣工况环境下的油水分离性能, 对气凝胶进行了耐腐蚀性和耐极端温度性能测试, 结果如图 4-12 所示。

PDA/SiO₂@PI-NFAs 经过酸碱盐等腐蚀性溶液处理后, 油水分离效率及通量如图 4-12 (a) 所示。可以看出气凝胶在强酸、强碱及高浓度盐溶液等腐蚀性条件下依然保持 96.4% 以上的高分离效率和 6.6×10^4 L/m²/h 以上的高通量。杂化气凝胶经 200 °C 高温处理后分离效率和通量如图 4-12 (b) 所示。可以看出经过高温处理的气凝胶分离效率依然能够高达 93.2%, 且分离通量提升至 1.0×10^5 L/m²/h。图 4-12 (c) 是杂化气凝胶对高温 (100 °C) 和低温 (0 °C) 加表面活性剂稳定水包油 (正己烷) 乳液的分离效率和通量, 值得注意的是低温条件下的分离效率接近 100%, 高温条件下分离效率下降至 92%, 但高温下分离通量显著提升 (1.1×10^5 L/m²/h)。综上所述, 具有高度热稳定性及化学稳定性的 PI 纳米纤维油水分离材料借助其自身的特殊耐候性及优异的油水分离性能和高分离通量有望应用在恶劣工况的含油废水处理领域。

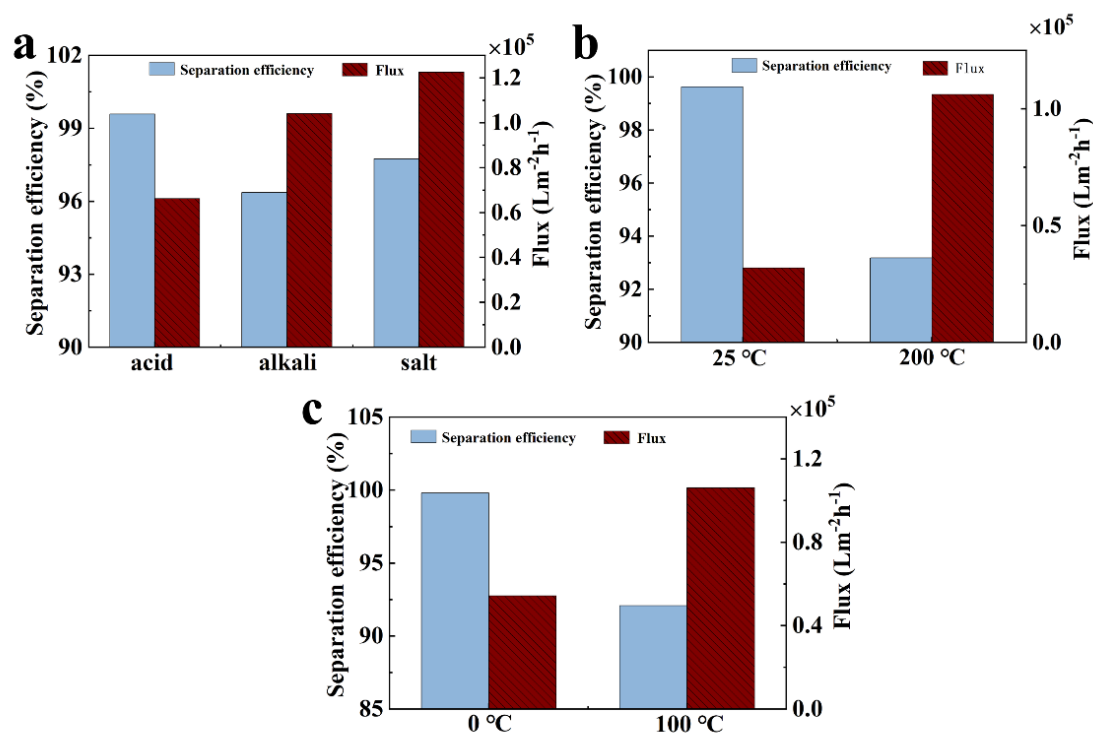


图 4-12 PDA/SiO₂@PI-NFAs_{0.1} (a) 经酸碱盐处理后; (b) 经高温处理后; (c) 在高低温水包油下的油水分离效率及通量

Figure 4-12 Oil-water separation efficiency and flux of PDA/SiO₂@PI-NFAs_{0.1}(a) after acid/base/salt treatment; (b) after high temperature treatment; (c) under high and low temperature oil-in-water

4.4 本章小结

本章在第 3 章的研究基础上, 采用一步快速沉积法, 通过在 SiO₂@PI-NFAs_{0.1} 表面沉积 PDA 层, 制备得具有耐久性的 PDA 表面包覆 PI 纳米纤维气凝胶 (PDA/SiO₂@PI-NFAs)。重点研究了 PDA 在气凝胶表面的沉积作用过程, 揭示了 PDA 沉积工艺对气凝胶微观形貌、润湿性、热稳定性和力学性能的影响机制, 明晰了气凝胶结构与油水分离性能的关系, 并对气凝胶的实际应用进行了初步探究, 结论如下:

(1) 通过 SiO₂@PI-NFAs_{0.1} 表面沉积 PDA 层, 进一步提升气凝胶亲水性。同时, 考察 DA 浓度和沉积时间对气凝胶结构与性能的影响。结果显示, 随着 DA 浓度以及沉积时间的增加, 气凝胶的内部结构得到增强加固, 密度增加, 体积收缩增大, 孔隙率下降。此外, 适量沉积 PDA 可以赋予气凝胶优异的耐疲劳性和亲水性。最终确定 DA 浓度为 2.0 mg/mL, 沉积时间为 60 min 制备的 PDA/SiO₂@PI-NFAs 呈现良好的孔隙结构, 同时与其它条件下制备的复合气凝胶相比, 具有更好的压缩回弹性和亲水性。

(2) 得益于 PDA/SiO₂@PI-NFAs 连通曲折的三维多孔网络结构和超亲水性, 其展现出优异的吸水能力 (高达自重的 112 倍) 和染料吸附性能。此外, 其在仅靠液体重力驱动的条件下, 对各种水包油乳液表现出优异的分选效率 (对未添加表面活性剂的各种水包油乳液分选效率高达 99.9%, 对添加表面活性剂的各种水包油乳液均达 97.9% 以上的分选效率), 同时保持较高的分选通量 (3.2×10^4 - 9.7×10^4 L/m²/h)。

(3) 循环测试结果表明 PDA/SiO₂@PI-NFAs 结构稳定, 具有良好的耐化学性、稳

定的吸水能力和重复使用性。相较于 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}_{0.1}$ ，该杂化气凝胶依然能够保持较高的分离效率（第 5 次分离效率高达 96.9%），证明了 PDA 层能够有效提升杂化气凝胶的稳定性。在模拟恶劣工况下，该材料依然能够稳定进行油水分离（酸碱盐处理后分离效率达到 96.4%以上，200 °C 高温处理后能达到 93.2%）。因此，超亲水 $\text{PDA/SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 的构筑，为高分离效率、高通量及耐候性的新型油水分离材料的开发提供了一种新思路。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

针对传统油水分离二维膜材料分离效率和通量不平衡的问题,本文以具有优异机械性能、热稳定性和耐化学溶剂的聚酰亚胺 (PI) 纤维为原料,采用静电纺丝法、通过三维网络重构法,结合溶剂熏蒸加固和表面改性技术,构建了三维多级结构纳米纤维气凝胶油水分离材料,并对其结构与性能进行研究。主要结论如下:

(1) 以 P84 纤维为原料,通过掺杂不同质量分数的亲水性 SiO_2 纳米颗粒,采用静电纺丝技术,制备 SiO_2 纳米颗粒杂化 PI 纳米纤维膜 ($\text{SiO}_2@\text{PI-NFM}$)。引入 SiO_2 纳米颗粒,能够有效提升 PI 纳米纤维表面粗糙度和增大 PI 纳米纤维平均直径。且适量引入 SiO_2 纳米颗粒可以有效提升 PI 纳米纤维膜的浸润性、热稳定性和力学性能。此外,该材料在重力驱动下进行油水分离实验表现出良好的油水分离效率(对分层油水混合物油水分离效率达到了 92%,对稳定的油包水乳液分离效率高达 99.9%)。然而,其致密的结构导致分离通量受到限制 ($682\text{-}1328 \text{ L/m}^2/\text{h}$)。因此,进一步合理设计 PI 纳米纤维油水分离材料的结构,开发高分离效率与通量的油水分离材料尤为重要。

(2) 为进一步提升分离通量,采用三维网络重构法,掺杂 SiO_2 纳米颗粒,结合溶剂熏蒸加固技术,制备 SiO_2 纳米颗粒掺杂的 PI 纳米纤维气凝胶 ($\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$)。通过在 PI 纳米纤维表面负载 SiO_2 纳米颗粒,构筑微/纳米多级结构,可以赋予气凝胶优异的耐疲劳性、热稳定性和超亲水性。同时,该杂化气凝胶展现出优异的吸水能力(高达自重的 140 倍)和染料吸附性能。且在仅靠液体重力驱动的条件下,对各种水包油乳液表现出优异的分离效率(高达 99.9%),同时保持较高的分离通量(最高可达 $1.1 \times 10^5 \text{ L/m}^2/\text{h}$)。此外,杂化气凝胶具有耐化学稳定性(酸碱盐处理后分离效率依然达到 97.8%以上)和耐高温性能(200°C 高温处理后能达到 92.3%)。该材料实现了分离效率和分离通量的平衡。然而 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 在油水分离循环实验中,分离效率和通量有所下降。因此,进一步提升杂化气凝胶的稳定性,开发具备高分离性能和耐久性的油水分离材料至关重要。

(3) 为进一步提升杂化气凝胶的稳定性,提高气凝胶的可重复使用性和耐久性。采用一步快速沉积法,通过在 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 表面沉积 PDA 层,制备得 PDA 表面包覆 PI 纳米纤维气凝胶 ($\text{PDA/SiO}_2@\text{PI-NFAs}$)。表面沉积 PDA 层,能够进一步提升气凝胶亲水性和力学性能。同时,该杂化气凝胶展现出优异的吸水能力(高达自重的 112 倍)和染料吸附性能。且在仅靠液体重力驱动的条件下,对各种水包油乳液表现出优异的分离效率(高达 99.9%),同时保持较高的分离通量 ($3.2 \times 10^4\text{-}9.7 \times 10^4 \text{ L/m}^2/\text{h}$)。此外,相较于 $\text{SiO}_2@\text{PI-NFAs}$,其油水分离循环测试依然能够保持较高的分离效率(大于 96.9%),证明了 PDA 层能够有效提高杂化气凝胶的稳定性。且杂化气凝胶具有耐化学稳定性(酸碱盐处理后分离效率依然达到 96.4%以上)和耐高温性能(200°C 高温处理后能达到 93.2%)。因此,超亲水 $\text{PDA/SiO}_2@\text{PI-NFAs}$ 的构筑,为同等分离效率下,

高通量且具有耐化学稳定性、耐高温的新型油水分离材料的开发提供了一种新思路。

5.2 展望

本论文主要研究了 PI 纳米纤维气凝胶油水分离材料的结构调控，明晰了气凝胶三维多级网络结构的油水分离机理，取得了一定的研究成果。基于目前的研究，本论文在以下两个方面还有待进一步研究：

（1）本论文在气凝胶表面沉积 PDA，实现对 SiO_2 纳米颗粒的粘附增强及气凝胶结构加固。然而，PDA 在气凝胶表面沉积是一个由外及内的梯度分布过程，其分布可控性还有待进一步研究。在后续研究中通过改进反应装置，以实现 PDA 在三维空间的可控分布性，以进一步优化材料的分离性能。

（2）本论文油水分离材料具备较高的分离效率及优异的分离通量，但在含油废水工程化应用领域研究有所缺乏。在后续研究中进一步将实验室性能导向转向工业需求导向，突破材料-工艺-系统协同优化的技术瓶颈，推动技术从实验室向工业场景的转化。

参考文献

- [1] Adetunji A I, Olaniran A O. Treatment of industrial oily wastewater by advanced technologies: a review [J]. *Applied Water Science*, 2021, 11(6): 98.
- [2] 申洪臣, 王健行, 成宇涛, 等. 海上石油泄漏事故危害及其应急处理 [J]. *环境工程*, 2011, 29(06): 110-4+85.
- [3] Ribeiro L C D S, Souza K B D, Domingues E P, et al. Blue water turns black: economic impact of oil spill on tourism and fishing in Brazilian Northeast [J]. *Current Issues in Tourism*, 2021, 24(8): 1042-7.
- [4] Wahi R, Chuah L A, Choong T S Y, et al. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 113: 51-63.
- [5] Suneel V, Rao V T, Suresh G, et al. Oil pollution in the Eastern Arabian Sea from invisible sources: A multi-technique approach [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 146: 683-95.
- [6] Zhang H, Han X, Wang G, et al. Spatial distribution and driving factors of groundwater chemistry and pollution in an oil production region in the Northwest China [J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 875: 162635.
- [7] Monatisa L, de Kock L A, Mamba B B, et al. Development of the early warning model for oil produced water pollution and compliance with the guidelines using dimensional analysis [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 53: 103870.
- [8] Rocha e Silva F C P, Rocha e Silva N M P, Luna J M, et al. Dissolved air flotation combined to biosurfactants: a clean and efficient alternative to treat industrial oily water [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2018, 17(4): 591-602.
- [9] Chen G, He G. Separation of water and oil from water-in-oil emulsion by freeze/thaw method [J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, 31(1): 83-9.
- [10] Luo F, He L, He N. Simulation and experimental study of working characteristics of an improved bioreactor for degrading oily sludge [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 147: 1201-8.
- [11] 李倩, 陈吉祥, 杨轩, 等. 3 株高效石油降解菌对 SBR 处理含油废水的强化作用 [J]. *工业水处理*, 2024, 44(11): 52-60.
- [12] 唐应彪. 三维电极法处理焦化含油废水的试验研究 [J]. *工业用水与废水*, 2022, 53(01): 16-20.
- [13] Abuhasel K, Kchaou M, Alquraish M, et al. Oily wastewater treatment: overview of conventional and modern methods, challenges, and future opportunities [J]. *Water*, 2021, 13(7): 980.
- [14] Sayed K, Baloo L, Sharma N K. Bioremediation of total petroleum hydrocarbons (TPH) by bioaugmentation and biostimulation in water with floating oil spill containment booms as bioreactor basin [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(5): 2226.
- [15] Adetunji A I, Olaniran A O. Production and potential biotechnological applications of microbial surfactants: An overview [J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2021, 28(1):

- [16] Yu Y, Zhang Y, Zhao N, et al. Remediation of crude oil-polluted soil by the bacterial rhizosphere community of *Suaeda salsa* revealed by 16S rRNA genes [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(5): 1471.
- [17] Lu X, Shen L, Zeng Q, et al. An efficient anti-fouling strategy involving in-situ aeration and dielectrophoresis by using high salinity seawater for oily wastewater treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 692: 122310.
- [18] Liu Y, Zhang J, Yang S, et al. Biodegradation and removal of heavy oil using *Pseudomonas* sp. and *Bacillus* spp. isolated from oily sludge and wastewater in Xinjiang Oilfield, China [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 110123.
- [19] Parhamfar M, Abtahi H, Godini K, et al. Biodegradation of heavy oily sludge by a two-step inoculation composting process using synergistic effect of indigenous isolated bacteria [J]. *Process Biochemistry*, 2020, 91: 223-30.
- [20] Garmsiri E, Rasouli Y, Abbasi M, et al. Chemical cleaning of mullite ceramic microfiltration membranes which are fouled during oily wastewater treatment [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2017, 19: 81-95.
- [21] Chaprão M J, Soares da Silva R d C F, Rufino R D, et al. Formulation and application of a biosurfactant from *Bacillus methylotrophicus* as collector in the flotation of oily water in industrial environment [J]. *Journal of Biotechnology*, 2018, 285: 15-22.
- [22] 高丽, 熊丽丽, 朱超, 等. 硅溶胶-聚硅酸铝锌复合絮凝剂的制备及应用 [J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2018, 40(02): 65-70.
- [23] Pérez-Calderón J, Santos M V, Zaritzky N. Optimal clarification of emulsified oily wastewater using a surfactant/chitosan biopolymer [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(4): 3808-18.
- [24] Ingelsson M, Yasri N, Roberts E P L. Electrode passivation, faradaic efficiency, and performance enhancement strategies in electrocoagulation—a review [J]. *Water Research*, 2020, 187: 116433.
- [25] Qu J, Tian X, Zhang X, et al. Free radicals-triggered reductive and oxidative degradation of highly chlorinated compounds via regulation of heat-activated persulfate by low-molecular-weight organic acids [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 310: 121359.
- [26] Twesme T M, Tompkins D T, Anderson M A, et al. Photocatalytic oxidation of low molecular weight alkanes: Observations with $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ supported thin films [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 64(3): 153-60.
- [27] 王长青, 张西华, 宁朋歌, 等. 含油废水处理工艺研究进展及展望 [J]. *化工进展*, 2021, 40(01): 451-62.
- [28] Ding J, Zhang X, Chen H. Fabrication and oil-water separation properties of cerium oxide coated zirconium oxide composite membranes [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 683: 133069.
- [29] 王瑞华, 沈舒苏, 周龙坤, 等. 有机聚合物膜用于含油废水处理的研究进展 [J]. *现代化工*, 2017, 37(06): 33-7+9.

- [30] Hanafy M, Nabih H I. Treatment of oily wastewater using dissolved air flotation technique [J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2007, 29(2): 143-59.
- [31] Xing Y, Gui X, Pan L, et al. Recent experimental advances for understanding bubble-particle attachment in flotation [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 246: 105-32.
- [32] Etchepare R, Oliveira H, Azevedo A, et al. Separation of emulsified crude oil in saline water by dissolved air flotation with micro and nanobubbles [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 186: 326-32.
- [33] Baig N, Abdulazeez I, Salhi B, et al. Electro-assisted interfacial growth of biomimetic KFUPM-100 MOF membrane for ultrafast oil-water separation with breakthrough stability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 504: 158628.
- [34] He H, Liu L, Ding H, et al. Biomimetic nanostructured polyimine aerogels with graded porosity, flame resistance, intrinsic superhydrophobicity, and closed-loop recovery [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(52): 35465-79.
- [35] Zhu J, Zhao F, Peng T, et al. Facile preparation of superhydrophobic metal meshes with micro-hierarchical structure via in situ self-assembly metal-organic framework for efficient oil-water separation [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 402: 126344.
- [36] Shen Y, Wang R, Sun S, et al. In situ one-step production of hierarchical silicon nanofilaments/polyimide nonwovens for environmentally sustainable applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146752.
- [37] Mohammadi L, Rahdar A, Bazrafshan E, et al. Petroleum hydrocarbon removal from wastewaters: a review [J]. *Processes*, 2020, 8(4): 447.
- [38] Kundu P, Mishra I M. Treatment and reclamation of hydrocarbon-bearing oily wastewater as a hazardous pollutant by different processes and technologies: a state-of-the-art review [J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2019, 35(1): 73-108.
- [39] Chen Y, Lin J, Mersal G A M, et al. “Several birds with one stone” strategy of pH/thermoresponsive flame-retardant/photothermal bactericidal oil-absorbing material for recovering complex spilled oil [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 128: 82-97.
- [40] Huang H, Cai Y, Zhao C, et al. Fabrication of 3D porous materials with underliquid dual superlyophobic properties for oil-water emulsion separation and Cu^{2+} adsorption [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 339: 126691.
- [41] 胡铨烨, 周歆如, 范梦晶, 等. 皮芯结构微纳米纤维复合纱线的制备及其性能 [J]. *纺织学报*, 2022, 43(09): 95-100.
- [42] Fadil F, Affandi N D N, Misnon M I, et al. Review on electrospun nanofiber-applied products [J]. *Polymers*, 2021, 13(13): 2087.
- [43] Lu X, Zhang W, Wang C, et al. One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(5): 671-712.
- [44] Ibrahim H M, Klingner A. A review on electrospun polymeric nanofibers: Production

- parameters and potential applications [J]. *Polymer Testing*, 2020, 90: 106647.
- [45] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces [J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.
- [46] Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces [J]. *Annals of Botany*, 1997, 79(6): 667-77.
- [47] Liu Z, Si Y, Yu C, et al. Bioinspired superwetting oil-water separation strategy: toward the era of openness [J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(20): 10012-43.
- [48] Deng Y, Peng C, Dai M, et al. Recent development of super-wettable materials and their applications in oil-water separation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 266: 121624.
- [49] Feng L, Zhang Y, Xi J, et al. Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force [J]. *Langmuir*, 2008, 24(8): 4114-9.
- [50] Guo Z, Liu W. Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure [J]. *Plant Science*, 2007, 172(6): 1103-12.
- [51] 丁彬. 功能微纳米聚合物纤维材料 [J]. *高分子学报*, 2019, 50(08): 764-74.
- [52] Shang Y, Si Y, Raza A, et al. An in situ polymerization approach for the synthesis of superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes for oil-water separation [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(24): 7847-54.
- [53] Yang H C, Waldman R Z, Wu M B, et al. Dopamine: just the right medicine for membranes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(8): 1705327.
- [54] Feng J, Qiu Y, Jiang L, et al. Long-range-ordered assembly of micro-/nanostructures at superwetting interfaces [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(9): 2106857.
- [55] Zhu Z, Wang W, Qi D, et al. Calcifiable polymer membrane with revivability for efficient oily-water remediation [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(30): 1801870.
- [56] Ge J, Zong D, Jin Q, et al. Biomimetic and superwettable nanofibrous skins for highly efficient separation of oil-in-water emulsions [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(10): 1705051.
- [57] Cheng X Q, Jiao Y, Sun Z, et al. Constructing scalable superhydrophobic membranes for ultrafast water-oil separation [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(2): 3500-8.
- [58] Sun X, Bai L, Li J, et al. Robust preparation of flexibly super-hydrophobic carbon fiber membrane by electrospinning for efficient oil-water separation in harsh environments [J]. *Carbon*, 2021, 182: 11-22.
- [59] Wang Y, Wang B, Wang Q, et al. Amino-functionalized porous nanofibrous membranes for simultaneous removal of oil and heavy-metal ions from wastewater [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 11(1): 1672-9.
- [60] Liu C, Wang S, Wang N, et al. From 1D nanofibers to 3D nanofibrous aerogels: a marvellous evolution of electrospun SiO₂ nanofibers for emerging applications [J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 194.
- [61] Hüsing N, Schubert U. Aerogels—airy materials: chemistry, structure, and properties [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, 37(1-2): 22-45.
- [62] 吴晓栋, 宋梓豪, 王伟, 等. 气凝胶材料的研究进展 [J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2020, 42(04): 405-51.

- [63] 邢亚娟, 孙波, 高坤, 等. 航天飞行器热防护系统及耐热材料研究现状 [J]. 宇航材料工艺, 2018, 48(04): 9-15.
- [64] 彭程, 吴会军, 丁云飞. 建筑保温隔热材料的研究及应用进展 [J]. 节能技术, 2010, 28(04): 332-5.
- [65] 孙怡然, 杨明轩, 于飞, 等. 石墨烯气凝胶吸附剂的制备及其在水处理中的应用 [J]. 化学进展, 2015, 27(08): 1133-46.
- [66] 韦嘉盛, 戴磊, 贺瓶. 基于纤维素及其衍生物的凝胶材料设计 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(07): 3084-103.
- [67] Lin Y Z, Zhong L B, Dou S, et al. Facile synthesis of electrospun carbon nanofiber/graphene oxide composite aerogels for high efficiency oils absorption [J]. Environment International, 2019, 128: 37-45.
- [68] Liu Q, Chen J, Mei T, et al. A facile route to the production of polymeric nanofibrous aerogels for environmentally sustainable applications [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(8): 3692-704.
- [69] 庄昌清, 岳红, 张慧军. 分子模拟方法及模拟软件 Materials Studio 在高分子材料中的应用 [J]. 塑料, 2010, 39(04): 81-4.
- [70] 宋晓峰. 聚酰亚胺的研究与进展 [J]. 纤维复合材料, 2007, (03): 33-7.
- [71] 张清华, 赵昕, 董杰, 等. 聚酰亚胺高性能纤维 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2019. 207.
- [72] Jiang M, Yuan D, Han E, et al. Structure and properties of BPDA/PDA polyimide fibers [J]. High Performance Polymers, 2021, 33(6): 646-56.
- [73] Lu T D, Zhao L L, Yong W F, et al. Highly solvent-durable thin-film molecular sieve membranes with insoluble polyimide nanofibrous substrate [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 409: 128206.
- [74] 朱明月, 王梁, 姜雨, 等. 聚酰亚胺气凝胶及其复合材料的研究进展 [J]. 化学研究, 2022, 33(05): 396-406.
- [75] 马筱逸, 胡燕萍, 王凯, 等. 聚酰亚胺气凝胶的制备及结构与性能研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(12): 126-36.
- [76] Si Y, Yu J, Tang X, et al. Ultralight nanofibre-assembled cellular aerogels with superelasticity and multifunctionality [J]. Nature Communications, 2014, 5(1): 5802.
- [77] Wang S, Ding R, Liang G, et al. Direct synthesis of polyimide curly nanofibrous aerogels for high-performance thermal insulation under extreme temperature [J]. Advanced Materials, 2024, 36(13): 2313444.
- [78] Wang Y, He T, Liu M, et al. Fast and efficient oil-water separation under harsh conditions of the flexible polyimide aerogel containing benzimidazole structure [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 581: 123809.
- [79] Ge X, Zhang Y, Li X, et al. Rational design of polymer nanofiber aerogels with aligned micrometer-sized porous structures and their high separation performance [J]. Composites Communications, 2023, 38: 101527.
- [80] Wang N N, Wang H, Wang Y Y, et al. Robust, lightweight, hydrophobic, and fire-retarded polyimide/MXene aerogels for effective oil/water separation [J]. ACS Applied Materials

Interfaces, 2019, 11(43): 40512-23.

- [81] 李国庆, 李平平, 刘瀚霖, 等. 聚丙烯腈/聚氨酯透明膜的制备及其性能 [J]. 纺织学报, 2020, 41(03): 20-5.
- [82] Lee H A, Park E, Lee H J A M. Polydopamine and its derivative surface chemistry in material science: a focused review for studies at KAIST [J]. Advanced Materials, 2020, 32(35): 1907505.
- [83] Wang T, Wang W, Hu C, et al. Design of carboxymethyl cellulose/alginate aerogels with anti-fouling and light-driven self-cleaning for enhanced oily wastewater remediation [J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 342: 122358.
- [84] Tian N, Wu S, Han G, et al. Biomass-derived oriented neurovascular network-like superhydrophobic aerogel as robust and recyclable oil droplets captor for versatile oil/water separation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127393.
- [85] Fei Y, Tan Y, Deng Y, et al. In situ construction strategy for three-dimensional Janus cellulose aerogel with highly efficient oil-water separation performance: from hydrophobicity to asymmetric wettability [J]. Green Chemistry, 2022, 24(18): 7074-81.
- [86] Dong T, Ye H, Wang W, et al. A sustainable layered nanofiber/sheet aerogels enabling repeated life cycles for effective oil/water separation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 454: 131474.
- [87] Yang Y, Ren Z, Zhou C, et al. Anisotropic superhydrophobic graphene aerogel with radial superelasticity and axial superstiffness for efficient on-demand oil-water separation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(36): 19524-35.

攻读学位期间发表的论文目录

发表的论文

1. 王容容, 江涛, 孙少阳, 周洲, 汪翔, 申莹, 邢剑. 聚酰亚胺/多壁碳纳米管杂化纳米纤维的制备与性能研究[J]. 中国塑料, 2023, 37(12): 23-28.
2. 王容容, 周洲, 冯祥, 申莹, 刘峰, 邢剑. 聚酯纤维与聚乙烯/聚丙烯双组分纤维多孔吸声材料的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2025, 46(02): 61-68.
3. Jian Xing, **Rongrong Wang**, Shaoyang Sun, Ying Shen, Botao Liang, ZhenZhen Xu. Morphology and properties of polylactic acid composites with butenediol vinyl alcohol copolymer formed by melt blending[J]. Molecules, 2023, 28(8): 3627
4. Ying Shen, **Rongrong Wang**, Shaoyang Sun, Lekang Zha, Dawei Li, Jian Xing. In situ one-step production of hierarchical silicon nanofilaments/polyimide nonwovens for environmentally sustainable applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146752

获得的荣誉奖项

1. 第十一届“金三发·当盛”杯全国大学生非织造材料开发与应用双创大赛获得三等奖, 作品名称: 《绿色环保吸油毡-废弃羽绒/聚乳酸纤维复合非织造材料》

致谢

天上的云，聚了又散；人生离合，亦复如此。

研究生三年时光，成功与挫折交织，欢乐与泪水并存，一路走来，有收获更有成长。这三年的所思所悟不仅在学业上，更多的则是自己人格上的完善和思想上的改进。目之所及，皆是回忆，纵有万般不舍，终要离别。

一朝沐杏雨，一生念师恩。感谢我的导师邢剑老师，感谢这三年来对我的栽培，总是教导我如何提升思维，教会我如何分析问题、解决问题，让我在看待问题上更加成熟稳重，做事更加严谨。感谢申莹老师，从论文的选题到最终成文，感谢您帮我字斟句酌，倾尽所能的点播和指导我。感谢刘峰老师，一直以来对先进纤维课题组的管理与关心。

兰室同馨，青衿共勉。感谢先进纤维课题组，感谢师弟刘振在实验与生活上给予我的帮助，在迷茫与挫折时缓解我的焦虑；感谢我的室友张蕙在生活上给予我的关心和陪伴，倾听我的烦恼；感谢 202 研究生办公室，感谢一路上遇到的每一位可爱又有趣的人们。

椿萱不言，寸草有心。感谢我的父母，感谢你们见证我的成长，教会我正直、真诚的对待他人，感谢你们一路以来默默的陪伴。

史铁生说，我已不在地坛，地坛在我。如今，我将不在安工程，但安工程永远在我，“尚德敏学”会根植于我的精神，“唯实惟新”已融入我的血脉。

人世间山水迢迢，路遥马急。感恩所有经历，感谢所有相遇，向未来张望时，或许漫长又孤独，希望努力过后，皆是晴朗。