

# 超亲水涤纶织物膜的制备及其油水纯化性能

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2026.1008

倪华钢<sup>1</sup> 倪新颖<sup>1</sup>

田妮妮<sup>1</sup> 姜建堂<sup>1,2</sup>

1. 浙江理工大学

化学与化工学院

浙江 杭州 310018

2. 杭州职业技术大学

达利女装学院

浙江 杭州 310018

**摘要:** 以涤纶(PET)织物边角料为基膜,经紫外光辐射表面接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、超支化聚酰胺(HP)与胺化木质素磺酸钠(LA)混合杂化交联,制备了超亲水凝胶层表面改性PET织物膜(PET-HPAS),并对其进行了FTIR、XPS及SEM等表征,研究了GMA接枝率、LA和HP用量对改性涤纶织物膜的亲水性、纯水通量及其对油水乳液分离性能的影响,并探讨了超亲水凝胶层改性涤纶织物膜的油水分离机制。结果表明,以GMA接枝率为21.68%的改性涤纶织物膜为基底,杂化交联接枝液中HP和LA用量分别为0.60 g和0.15 g时,制备的超亲水PET-HPAS,仅在重力作用下的纯水通量可达183.1 L/(m<sup>2</sup>·h),为原涤纶织物膜的1.4倍;对表面活性剂稳定的甲苯、正己烷、石油醚等油水乳液,PET-HPAS表现出了优异的分离纯化性能,其渗透通量分别为165.1, 150.2, 100.2 L/(m<sup>2</sup>·h),分离效率均大于99%,优于现有报道改性PET织物分离膜;PET-HPAS还具有良好的可重复使用性能。

**关键词:** 涤纶织物; 木质素磺酸钠; 超支化聚酰胺; 油水乳液

**中图分类号:** TB383; TQ323.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2026)01-0065-11

**引文格式:** 倪华钢, 倪新颖, 田妮妮, 等. 超亲水涤纶织物膜的制备及其油水纯化性能[J]. 包装学报, 2026, 18(1): 65-75.

## 1 研究背景

石油化工、冶金、制药、食品等行业飞速发展的同时也产生了大量含油废水,给环境造成了危害<sup>[1-4]</sup>。目前,常用物理吸附法、重力法和离心分离法等方法分离含油废水中的油和水。这些方法对回收水中的浮油是非常有效,但在分离乳化油水混合物中的油滴时,分离效果有限,尤其是当油滴尺寸小于20 μm时。因此,油水乳液的分离仍然是一项艰巨的挑战。

膜分离技术是利用半透膜的选择性分离作用,将油水混合物中的不同组分进行分离、纯化和浓缩的技术。其核心在于通过膜材料的孔径筛分和表面润湿性

调控,实现油水混合物的选择性分离<sup>[5]</sup>。依据分离膜表面的润湿性,其可分为“除油”和“除水”型分离膜。其中,超亲水/水下超疏油材料具有分离速度快、效率高、耐油污染等优势,在含油污水纯化处理领域受到广泛关注<sup>[6]</sup>。

涤纶织物作为大宗衣用及包装商品,其价格便宜,具有力学强度好和多孔性,优异的耐酸碱腐蚀、耐热、耐光和耐有机溶剂性,可作为理想的分离材料。近年来,有关涤纶织物在污水处理中应用的报道日渐增多。然而,涤纶织物亲水性太差,作为分离膜时,极易受到污染,因此通常将涤纶织物表面进行亲水化处理,以提高其过滤分离性能<sup>[7]</sup>。例如, Wang M. L.

收稿日期: 2025-10-12

作者简介: 倪华钢,男,副教授,博士,主要从事功能高分子材料的制备及性能研究, E-mail: nhuag@163.com

等<sup>[8]</sup>首先在涤纶织物表面辐射接枝聚合甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)，随后经磺化、矿化后原位形成 $\beta$ -FeOOH纳米棒层，制得了具有油水分离、可见光降解去除有机染料双重功能的 $\beta$ -FeOOH@PET膜。

Cheng J. Y. 等<sup>[9]</sup>采用单宁与3-氨基丙基三乙氧基硅烷在涤纶织物表面利用一步沉积纳米颗粒法，制备了超亲水的涤纶织物分离膜并用于油水分离，发现其油水乳液的分离效率可达97.64%，通量可达5968.45 L/(m<sup>2</sup>·h)。Li J. Y. 等<sup>[10]</sup>直接将抗菌性的水性丙烯酸酯涂到聚酯织物上，制备了AWBPA/PEI@fabric超亲水膜，用于油水混合液的连续分离，发现分离效率大于98%，重油/水的分离通量大于 $2 \times 10^4$  L/(m<sup>2</sup>·h)。Yao L. F. 等<sup>[11]</sup>利用磷酸功能化的UiO-66与聚酯织物复合，制备了高稳定和重复使用的多功能油水分离膜，经过20次循环后，分离效率仍大于98.9%，通量大于105 200 L/(m<sup>2</sup>·h)。涤纶织物表面的亲水改性显著提高了其通量和截留率，但如何简便、低成本实现涤纶织物的亲水化改性，并使其在油水分离时具备高通量、高分离效率依旧值得探索。

作为造纸废弃副产品的木质素磺酸钠，具有大量的磺酸基、羧基和共轭双键等功能基团；而超支化聚酰胺(HP)具有独特的三维网络结构，同时含有大量的氨基等功能基团。两者结合可构筑多级三维网络结构的超亲水杂化凝胶层。超亲水凝胶层的静电作用，大量氨基、羟基、磺酸基等基团的破乳作用，及协同三维多孔结构是油水分离膜具有良好水传质和高效分离的关键<sup>[12]</sup>。因此，本研究以廉价、废弃的PET织物边角料为基底支撑膜，利用紫外辐射接枝引入GMA，随后通过胺化木质素磺酸钠(LA)及超支化聚酰胺对GMA改性涤纶织物膜进行杂化交联

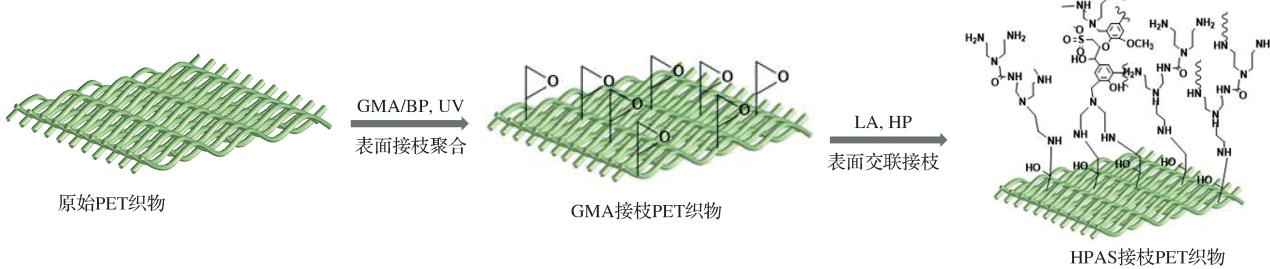


图1 超亲水涤纶织物膜 PET-HPAS 的制备过程示意图

Fig. 1 Scheme of preparation process of super hydrophilic PET fabric membranes PET-HPAS

### 2.2.1 GMA接枝涤纶织物膜的制备

将涤纶纤维织物裁剪为直径为5 cm的圆形，依次用丙酮、去离子水各浸泡和洗涤3次，随后在40

接枝，制备三维多级结构的超亲水凝胶层改性涤纶织物膜(PET-HPAS)，并对改性涤纶织物膜的表面性质进行表征，研究改性涤纶织物膜的油水乳液分离性能，以期为含油污水净化处理提供新方法。

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料及仪器

#### 1) 实验材料

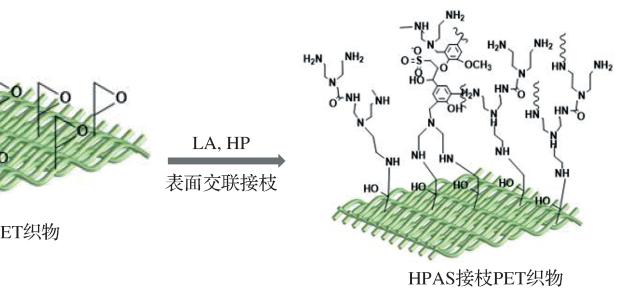
木质素磺酸钠(分子量5000)、GMA、丙烯酸甲酯、二乙烯三胺、甲醛、异丙醇(纯度>99.7%)、甲醇(纯度>99.5%)、乙醇(纯度>99.7%)、甲苯、石油醚、正己烷、十二烷基硫酸钠(SDS)，均为分析纯，购自杭州高晶精细化工有限公司；氢氧化钠、盐酸(质量分数为36%~38%)、二苯甲酮(纯度>99%)，均为分析纯，购自杭州双林化工试剂有限公司。PET织物(布料的边角料，70 g/m<sup>2</sup>)，来自布料市场。

#### 2) 实验仪器

傅里叶变换红外光谱仪，Nicolet Nexus 670型，美国Thermo Fisher Scientific公司；X射线光电子能谱仪(XPS)，K-ALPHA型，美国Thermo Fisher Scientific公司；扫描电子显微镜(SEM)，Ultra 55型，德国Carl Zeiss公司；能谱仪(EDS)，Model 550i型，日本HITACHI公司；接触角测试仪，JC2000C型，上海中晨数字技术设备有限公司；总有机碳分析仪，TOC-L CPH型，苏州岛津仪器有限公司；紫外光固化机，RX200-2型，东莞市尔谷光电科技有限公司。

### 2.2 改性织物膜的制备

超亲水凝胶层改性涤纶织物膜PET-HPAS的制备过程见图1。



℃下真空干燥。将4.0 g GMA溶于16.0 g的甲醇与水混合液(体积比为7:3)中，加入质量分数为1.0%的光引发剂二苯甲酮(BP)，配成GMA接枝液。

将涤纶织物浸泡在接枝液中, 采用二浸二轧, 随后将涤纶织物置于紫外光固化机中照射一定时间。将涤纶织物取出, 经甲醇浸泡洗涤、四氢呋喃浸泡洗涤、去离子水浸泡冲洗后, 得到 GMA 接枝改性的涤纶织物膜 (PET-GMA), 并将 PET-GMA 浸泡保存于去离子水中。不同 GMA 接枝率的涤纶织物膜可通过改变接枝液中 GMA 和 BP 的含量及辐射时间获得。织物膜的接枝率 ( $DG$ ) 按式 (1) 进行计算。

$$DG = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中,  $m_0$ 、 $m_1$  分别为涤纶织物接枝改性前、接枝后的质量, mg。

### 2.2.2 超亲水凝胶层改性涤纶织物膜的制备

胺化木质素磺酸钠、超支化聚酰胺的具体合成步骤参见文献 [12]。

分别将 0.15 g LA、0.60 g HP 溶于 10 mL 去离子水中, 随后混合均匀制成杂化接枝反应液。将 GMA 接枝改性涤纶织物膜置于 70 °C 的杂化接枝反应液中浸泡 6 h, 随后用去离子水浸泡、冲洗 5 次以上, 并于 45 °C 真空烘箱中干燥, 得到胺化木质素磺酸钠和超支化聚酰胺杂化接枝改性的超亲水涤纶织物膜 (PET-HPAS)。LA 接枝改性涤纶织物膜 (PET-LA)、HP 接枝改性涤纶织物膜 (PET-HP) 和 LA、HP 杂化接枝改性涤纶织物膜可通过改变杂化接枝反应液中 LA、HP 的用量来获得。

### 2.3 涤纶织物膜的油水分离性能

通过涤纶织物膜对甲苯、正己烷、石油醚等油水乳液进行分离, 并测定渗透通量和分离效率, 以评价涤纶织物膜的油水分离性能。

将 20 mg SDS 加入到 99 mL 水中, 溶解完全后, 再加入 1 mL 甲苯或正己烷或石油醚搅拌混合, 随后超声处理 30 min, 得到稳定乳白色的油水乳液。采用实验室自制的死端过滤装置, 在 25 °C、重力作用下, 以去离子水对织物膜进行过滤试验, 记录完全分离时间, 计算纯水通量。再加入 20 mL 油水乳液, 记录分离时间, 计算油水乳液的渗透通量, 每个样品平行测试 3 次, 结果取平均值。渗透通量 ( $J$ ) 依据式 (2) 进行计算。

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta t}, \quad (2)$$

式中:  $V$  为通过膜的溶液体积, L;  $A$  为膜的有效接触面积,  $A=1.256 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ ;  $\Delta t$  为过滤时间, h。

利用总有机碳分析仪对初始油水乳液及分离后收集的油水乳液渗透液进行总有机碳 (TOC) 分析, 计算油水分离效率 ( $\eta$ )。

$$\eta = \left( 1 - \frac{C_p}{C_0} \right) \times 100\%, \quad (3)$$

式中,  $C_p$  和  $C_0$  分别为过滤前初始油水乳液和滤液的含碳量, mg/L。

### 2.4 表征与测定

采用傅里叶变换红外光谱仪对原始 PET 织物膜以及改性织物膜表面的化学成分进行表征分析。利用 X 射线光电子能谱仪对改性前后织物表面的元素组成进行分析。使用扫描电子显微镜观察涤纶织物改性前后的表面形貌, 以及对涤纶织物样品进行形貌及能谱 mapping 等测试。改性前后织物膜的接触角测试在接触角测定仪上进行。采用总有机碳分析仪对油水乳液分离前后水中总有机碳进行测定。

## 3 结果与讨论

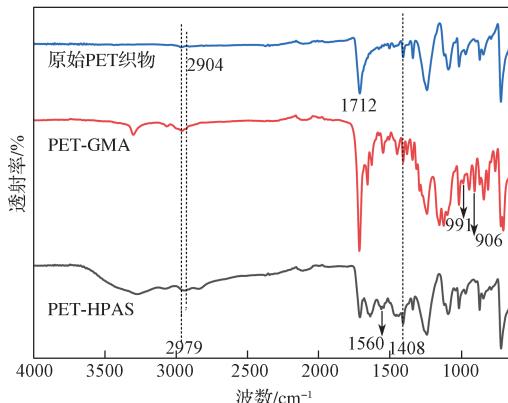
### 3.1 改性织物分离膜的表征分析

本研究通过紫外光辐射接枝聚合、环氧氨基交联反应等, 依次将甲基丙烯酸缩水甘油酯、LA 和 HP 等接枝到 PET 织物表面, 并分析分离膜表面结构对油水分离性能的影响。图 2 为原始 PET 织物膜、PET-GMA、PET-HPAS 的 ATR-FTIR 谱图及 XPS 谱图。

由图 2a 可知, 原始 PET 织物膜在 1712 cm<sup>-1</sup> 处的峰为 PET 酯基中 C=O 特征峰, 2979, 2904 cm<sup>-1</sup> 处的峰为 C—H 对称与不对称伸缩振动峰, 1408 cm<sup>-1</sup> 处的峰为—CH<sub>2</sub> 的特征峰<sup>[13-14]</sup>。PET-GMA 在 906, 991 cm<sup>-1</sup> 处出现了归属于环氧基团的特征振动峰, 表明 GMA 成功地接枝在涤纶织物表面<sup>[15]</sup>。PET-HPAS 在 3200~3500 cm<sup>-1</sup> 处的峰明显变宽, 且在 3300 cm<sup>-1</sup> 处出现了归属于—NH<sub>2</sub> 的振动峰, 814 cm<sup>-1</sup> 处出现了 N—H 平面弯曲振动峰, 且环氧振动峰 (906, 991 cm<sup>-1</sup>) 消失。此外, PET-HPAS 谱图中还发现了 LA 中芳香环骨架振动的特征峰 (1456 cm<sup>-1</sup>) 和磺酸基团的 C—O—S 伸缩振动强峰 (1036 cm<sup>-1</sup>)<sup>[16]</sup>, 以及 HP 中酰胺键 (O=C—N) 的特征峰 (643 cm<sup>-1</sup>)<sup>[17]</sup>, 这些表明 PET-GMA 织物表面通过氨基与环氧基团的开环反应, 成功引入 LA 与 HP<sup>[18-19]</sup>。

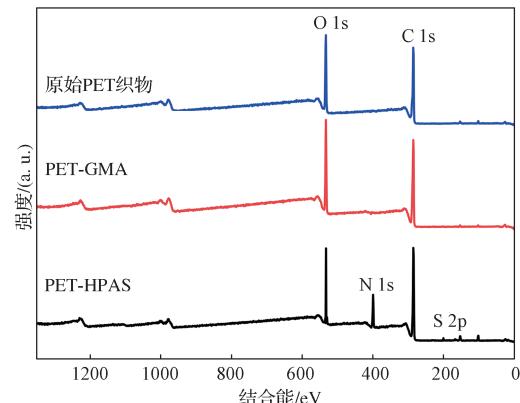
由图 2b 可知, 原始 PET 织物膜在 285.60, 533.40 eV 处出现的峰分别归属于 C 1s 和 O 1s; 接枝 GMA 后, PET-GMA 表面的氧含量略有增加<sup>[20]</sup>; PET-

HPAS 在 400.10, 200.10 eV 处出现了归属于 N 1s 和 S 2p 的峰, 表明涤纶织物膜表面成功引入了亲水的 LA 与 HP, 这与红外测试结果相符合。



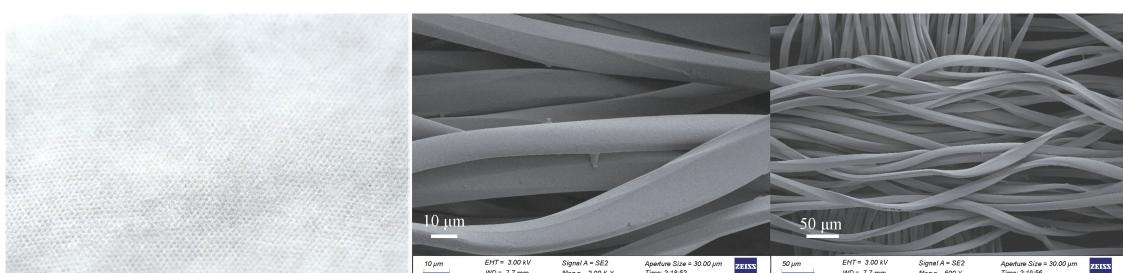
a ) 红外谱图

进一步利用扫描电子显微镜观察了不同放大倍数下各种涤纶织物膜的形貌, 结果如图 3 所示。

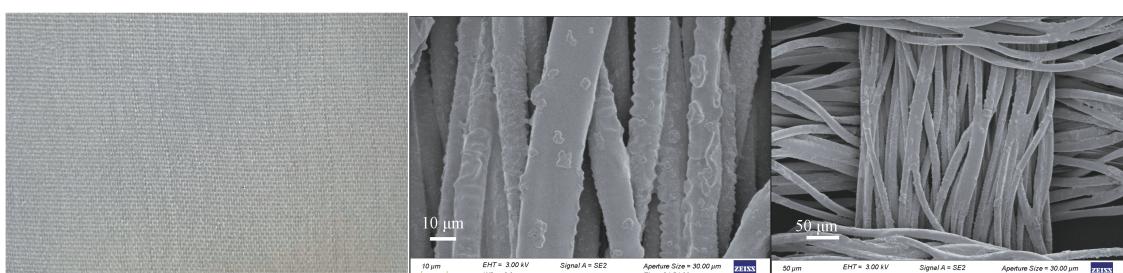


b ) XPS 谱图

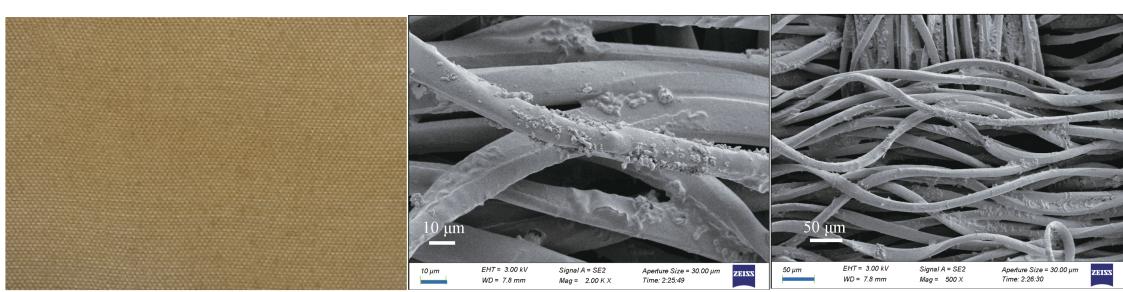
图 2 原始 PET 织物膜及改性织物膜的红外谱图及 XPS 谱图  
Fig. 2 FTIR spectra and XPS patterns of the pristine and modified PET fabric membranes



a ) 原始 PET 织物膜



b ) PET-GMA



c ) PET-HPAS

图 3 原始 PET 织物膜、PET-GMA、PET-HPAS 在不同放大倍数下的 SEM 图  
Fig. 3 SEM images of the pristine PET fabric membrane, PET-GMA and PET-HPAS at different magnifications

从图 3 可以看出, 原始 PET 织物膜为白色, 经 GMA 接枝后, PET-GMA 略呈黄色; 由于 HP 和 LA 的本身分别为黄色和深棕色, 经过 HP 和 LA 杂化改性后的 PET-HPAS 呈现为棕色。图 3a 中放大 2000 倍和 500 倍下的原始 PET 织物膜表面光滑, 纤维的编织紧密且间隙较为明显, 呈现微尺度疏松态结构<sup>[21]</sup>。图 3b 中放大 2000 倍和 500 倍下的 PET-GMA 表面明显覆盖了聚合物, 且变得粗糙<sup>[22]</sup>。图 3c 中经 LA 与 HP 在织物表面杂化接枝后, PET-HPAS 形貌变化不大, 但其表面变得更加粗糙富有褶皱。

这也说明, 织物表面进一步的 HP 和 LA 杂化改性并不会破坏其基本结构, 但改变了其表面组成和粗糙度<sup>[13]</sup>。经 LA 和 HP 杂化超亲水凝胶改性的 PET-HPAS 表面形成了多级三维网络结构, 且具有丰富的氨基、磺酸基、羟基等, 进一步增强了其对油水乳液的破乳功能。

利用 EDS 分析 PET-HPAS 表面的元素种类, 结果如图 4 所示。由图可知, 织物表面均匀分布着 C、O、N 和 S 元素, 也进一步证实了 HP 和 LA 成功接枝到涤纶织物表面。

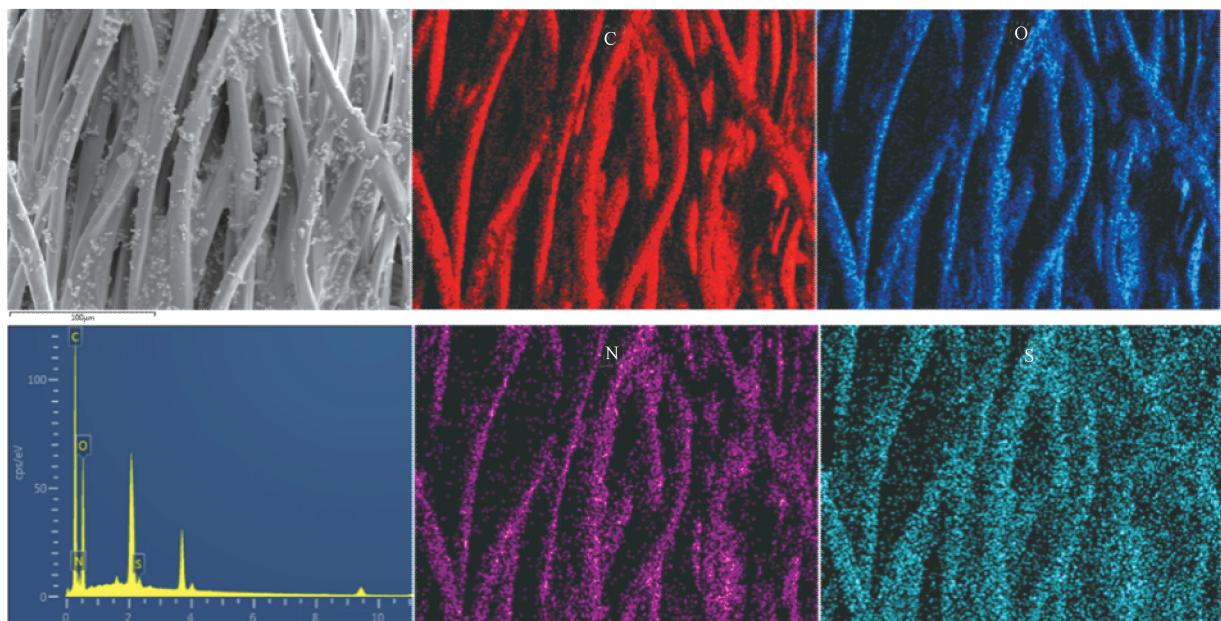


图 4 PET-HPAS 表面的 EDS 图  
Fig. 4 EDS images of PET-HPAS surface

### 3.2 改性 PET 织物膜的油水分离性能

#### 3.2.1 GMA、BP 用量及辐射时间对 PET-GMA 性能的影响

紫外光辐射制备 PET-GMA 的过程中, 光敏剂 BP 经紫外光照射后, 吸收能量形成激发的  $n-\pi^*$  三重态, 随后从聚酯碳氢链上夺取氢原子, 产生碳链自由基, 引发 GMA 接枝聚合, 进而对 PET-GMA 的油水分离性能产生影响<sup>[23]</sup>。因此, 本研究考察了 GMA 和 BP 用量、辐射时间对 PET 织物表面接枝 GMA 接枝率、水接触角和纯水通量的影响, 结果如图 5 所示。

由图 5a 可知, 当固定光引发剂 BP 质量分数为 0.5%、辐射时间为 10 min 时, 随着接枝液中 GMA 质量分数增加, PET-GMA 表面 GMA 接枝率先增大

后减小, 当 GMA 质量分数为 20% 时, 接枝率达到最大 (18.35%), 与 Shin I. H. 等<sup>[24]</sup>报道结果相类似。GMA 质量分数进一步增大到 25% 时, 更容易生成 GMA 均聚物, 抑制了接枝反应, 从而导致接枝率下降<sup>[25-26]</sup>。同时, 涤纶织物表面水接触角由原先的 68.6° 增加到接枝后的 123.6°。这是由于 PET-GMA 表面相对粗糙且 GMA 的疏水性, 致使水接触角增加。但随着反应液中 GMA 质量分数继续增大, PET-GMA 表面的水接触角却变化不大, 说明其表面基本已经被 GMA 所覆盖。此外, 随着 GMA 质量分数的增加, PET-GMA 的纯水通量从原始的 127.5 L/(m<sup>2</sup>·h) 降低至 76.4 L/(m<sup>2</sup>·h), 这归因于膜表面亲水性的降低, 且反应液中 GMA 质量分数增大时, 聚合更容易产生胶束、粒子及链转移等形成网状结

构<sup>[27]</sup>。因此,综合考虑接枝率、水接触角和纯水通量随GMA用量的变化关系,确定GMA质量分数为20%。

由图5b可知,当接枝液中GMA质量分数为20%、紫外光辐射10 min、无光引发剂时,GMA接枝率仅为1.56%。随着BP质量分数增加,GMA接枝率增加。当BP质量分数为2.0%,接枝率达到最大值(19.64%)。增加BP用量通常会使之从大分子链上大量夺氢,形成大量自由基,进而引发单体接枝聚合。然而,过多光引发剂会导致大分子自由基和半频哪醇自由基大量产生,从而促进增长的链自由基和半频哪醇的自由基偶联<sup>[23]</sup>,并且更易产生大量未接枝的PGMA均聚物,使去除变得困难<sup>[28]</sup>。此外,涤纶织物表面的GMA接枝率随引发剂含量增加而增加,水接触角也逐渐升高(从68.6°上升至120°左右并基本保持稳定)。同时,PET-GMA的纯水通量从最初的127.5 L/(m<sup>2</sup>·h)下降至63.3 L/(m<sup>2</sup>·h),这归因于接枝改性后表面亲水性降低。且BP浓度增大,GMA接枝率变大,以致聚合时形成网状结构过于致密,降低了纯水的透过率。因此,综合考虑接枝率、水接触角和纯水通量随BP用量的变化关系,确定BP质量分数为1.0%。

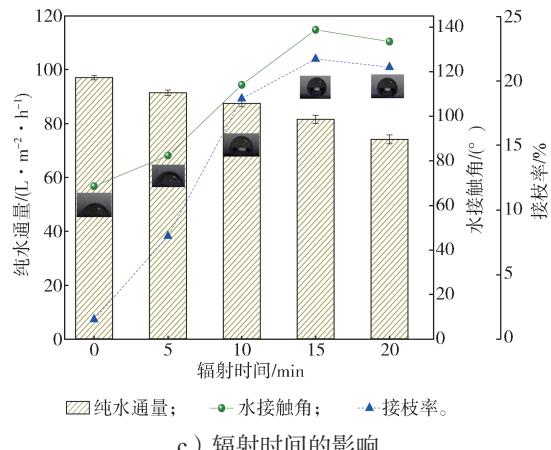
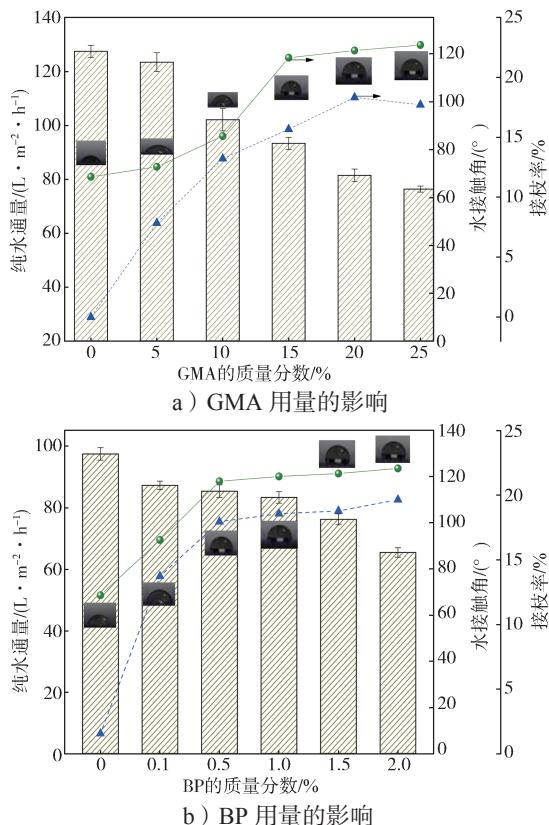


图5 GMA、BP用量及辐射时间对PET-GMA的接枝率、水接触角及纯水通量的影响

Fig. 5 The effects of the content of GMA and BP, irradiation time on grafting rate, contact angle and pure water flux of PET-GMA

通常来说,随着紫外辐射时间延长,光引发剂分解更彻底,单体接枝聚合率增加。本研究固定接枝反应液中GMA质量分数为20%、BP质量分数为1.0%,考察了紫外光辐射时间对涤纶织物接枝GMA的影响。由图5c可知,随辐射时间延长,PET-GMA的GMA接枝率和水接触角变化趋势相似,呈现先增大后减小的趋势,在紫外光辐射15 min时,二者均达到最大值(21.68%,138.8°)。这是因为,辐射时间增加,越有利于涤纶织物表面产生更多自由基,自由基活性中心增多会促进聚合物接枝量增大、接枝率升高,疏水性也随之增大。然而,紫外光辐射时间继续增加,可能会导致GMA自均聚或聚合物的光老化降解<sup>[28-29]</sup>,以及接枝率和水接触角均减小。改性涤纶织物的纯水通量却随辐射时间延长而降低。因此,综合考虑接枝率、水接触角和纯水通量随辐射时间的变化关系,确定辐射时间为15 min。

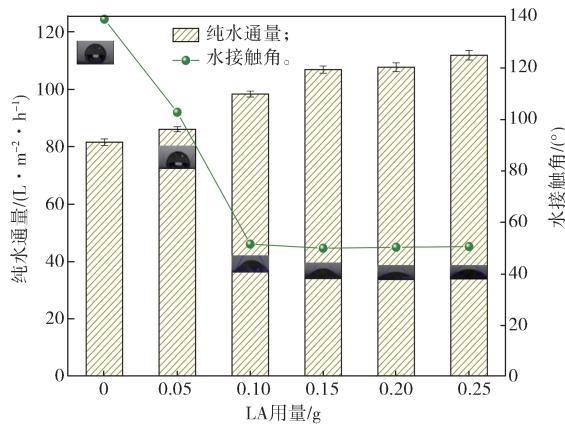
### 3.2.2 LA、HP用量及LA/HP杂化交联接枝对织物膜性能的影响

本研究以GMA接枝率为21.68%的PET-GMA作为亲水凝胶层改性的基膜,考察了LA、HP用量以及LA/HP杂化交联接枝对涤纶织物表面性质及分离性能的影响,结果如图6所示。

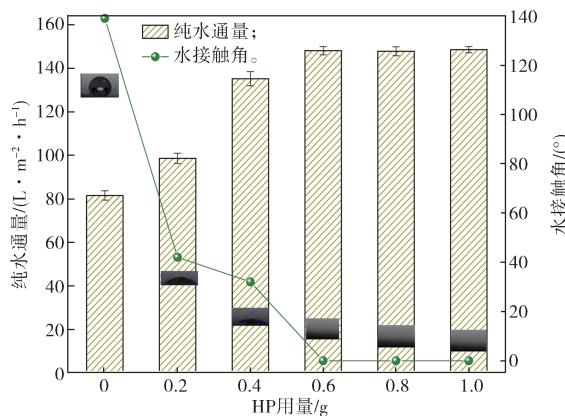
图6a为接枝液中LA用量对LA接枝织物膜(PET-LA)水接触角及纯水通量的影响。由图可知,随着LA用量增加,织物膜表面接枝的LA量增加,水接触角明显减小。当LA用量为0.15 g时,水接触

角由 PET-GMA 的  $138.8^\circ$  降低至  $50.5^\circ$ , 之后基本不变。这是受限于 LA 的氨基数量, 使 LA 与 PGMA 的接枝反应并不能深入, 导致接枝率增加有限, 膜的亲水性改变有限。此外, 随着接枝液中 LA 含量增加, PET-LA 的纯水通量逐渐升高。当 LA 质量为  $0.15\text{ g}$  时, 纯水通量增加至  $106.9\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ , 但之后 LA 含量继续增加, 纯水通量变化不大。可见, 涤纶织物膜表面接枝亲水性的 LA 到一定程度后, 对纯水通量的增加影响不大<sup>[30]</sup>。

图 6b 为接枝液中 HP 用量对 HP 改性的涤纶织物膜 (PET-HP) 的水接触角和纯水通量的影响。由图可知, 引入 HP 后, PET-HP 表面水接触角快速地由  $138.8^\circ$  降低到  $42.0^\circ$ , 并随 HP 质量增大而逐渐降低。当 HP 质量为  $0.60\text{ g}$ , 水接触角直接降至  $0^\circ$ , 即表明 HP 成功接枝到 PET 织物上, 改性后织物的亲水性得到明显增强<sup>[30]</sup>。此外, PET-HP 的纯水通量由 PET-GMA 的  $81.6\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  逐渐增加至 HP 用量  $0.60\text{ g}$  时的  $148.1\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ , 随后纯水通量不再变化。这也说明亲水的 HP 接枝量基本达到了饱和后对织物的纯水通量增加不大<sup>[12]</sup>。



a) LA 用量对 PET-LA 性能的影响



b) HP 用量对 PET-HP 性能的影响

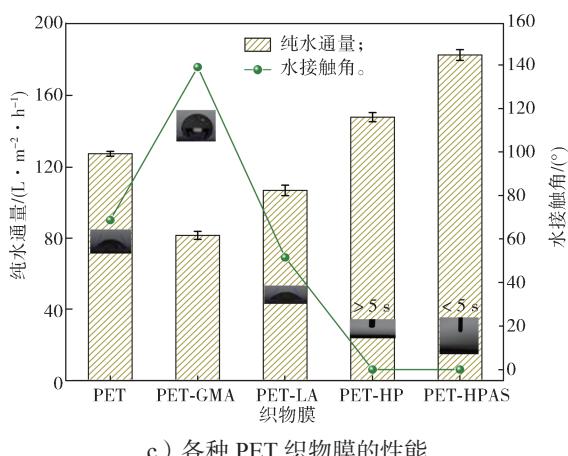


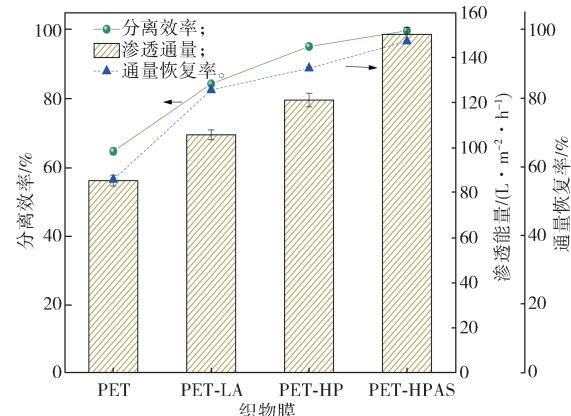
图 6 各种 PET 织物膜的水接触角和纯水通量及其影响因素

Fig. 6 Water contact angle and pure water flux of various PET fabric membranes and their affecting factors

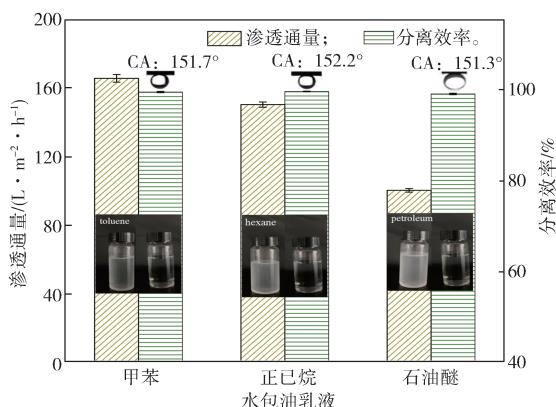
依据先前的研究成果<sup>[12]</sup>, 由于存在大量亲水性氨基、磺酸基等, 以及在 PET 织物膜表面形成的多级三维网络结构, LA 与 HP 杂化表面接枝 PVDF 膜对油水乳液呈现了优异的分离性能。因此, 本研究依据上述 LA、HP 用量对涤纶织物表面性质及分离性能的影响, 以  $0.15\text{ g}$  LA 和  $0.60\text{ g}$  HP 混合制成杂化接枝液, 制备了 LA/HP 杂化接枝涤纶织物膜 (PET-HPAS), 并对各种涤纶织物膜的水接触角和纯水通量进行分析 (见图 6c)。由图可知, 原始 PET 织物膜水接触角为  $68.6^\circ$ , 但 GMA 接枝改性后 PET-GMA 的水接触角增加到  $138.8^\circ$ , 再经 LA、HP 接枝改性后, 改性织物膜的水接触角显著降低, PET-LA 在  $5\text{ s}$  后水接触角降为  $51.5^\circ$ , PET-HP 在  $5\text{ s}$  后水接触角直接降为  $0^\circ$ , 表明 LA、HP 与 GMA 相互穿插, 亲水性显著增强; LA/HP 杂化接枝改性后, 水滴在 PET-HPAS 膜表面  $3\text{ s}$  内就渗入织物膜, 接触角直接降至  $0^\circ$ , 呈现出了超亲水性和增强的表面润湿性。此外, 仅在重力作用下, 纯水通量上升至  $183.1\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ , 增大到原 PET 织物的  $1.4$  倍, 高于 LA、HP 单独接枝改性的涤纶织物膜 (PET-LA 和 PET-HP)。这是由于具有三维结构的 LA、HP 与 GMA 相互穿插、渗透, 其氨基与环氧基进行开环反应, 在涤纶纤维表面形成了超亲水的多级网络结构, 这种超亲水的多级结构和增加的表面粗糙度显著提升了 PET-HPAS 对水的润湿性和通透性。PET-HPAS 这种超强的亲水性有助于织物在水环境中获得较高的渗透通量, 有望成为性能优异的膜分离材料。

### 3.2.3 PET-HPAS 的油水分离性能

以常见的甲苯、正己烷、石油醚等为模型油，制成 SDS 稳定的水包油乳液，研究了 PET-HPAS 对油水乳液的分离性能，结果如图 7 所示。



a) 各种 PET 织物膜对正己烷油水乳液的分离性能



b) PET-HPAS 对不同乳液的分离性能

图 7 各种 PET 织物膜对正己烷油水乳液的分离性能及 PET-HPAS 对不同乳液的分离性能

Fig. 7 Separation performance of various PET fabric membranes for n-hexane/water emulsions and separation performance of PET-HPAS for different emulsions

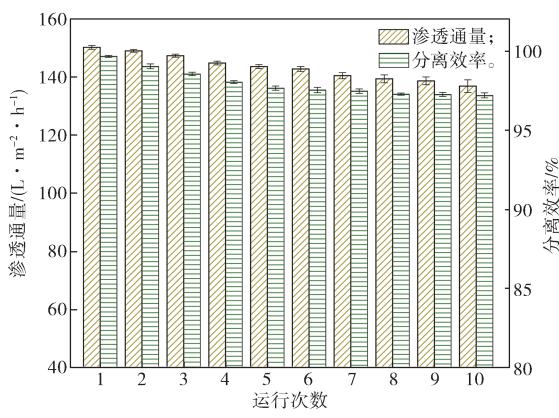
由图 7a 可知，原始 PET 织物膜对正己烷乳液的分离效率仅为 64.54%，而 PET-LA、PET-HP、PET-HPAS 对正己烷乳液的分离效率分别增加到 84.17%、96.05%、99.64%。可见，亲水化改性后，涤纶织物油水分离效率明显增强，由强到弱依次为 PET-HPAS、PET-HP、PET-LA。这是因为，PET 织物膜经过 LA/HP 杂化改性，膜表面大量的氨基、羟基和磺酸基等协同对油水乳液进行破乳，从而实现油水的高效分离；超亲水的多级网络结构的形成更是促进了水的渗透，提高了渗透通量。此外，原始 PET 织物膜对正己烷乳液的渗透通量仅为 85.4 L/(m²·h)，

而经亲水改性后，PET-LA、PET-HP、PET-HPAS 对正己烷乳液的渗透通量分别增加到 105.6, 121.1, 150.2 L/(m²·h)。显然，亲水化改性后渗透通量明显增强。而且 PET-HPAS 的防污性能显著增强，仅通过简单水冲洗，通量恢复率可达到 95% 以上，高于 PET-HP 和 PET-LA，远高于原始 PET 织物膜。PET-HPAS 优异的分离性能主要归因于膜表面大量的亲水基团及形成的多级结构 LA、HP 杂化凝胶层超亲水性的协同作用<sup>[31]</sup>。

由图 7b 可知，甲苯、正己烷和石油醚等油在 PET-HPAS 表面上的水下接触角均高于 150°，PET-HPAS 呈现水下超疏油特性。PET-HPAS 对甲苯、正己烷和石油醚等乳液的分离效率均大于 99%，同时渗透通量分别为 165.1, 150.2, 100.2 L/(m²·h)，表现出了非常高的油水分离效果。此外，从图中 3 种油水乳液分离前后的状态图可知，这 3 种油水乳液分离前呈乳白不透明，经过分离后，滤液澄清透明，无任何油滴。以上进一步表明了 PET-HPAS 具有优异的分离效果<sup>[32]</sup>。

### 3.2.4 PET-HPAS 的循环利用性与耐污性

分离膜的循环利用性与耐污性一直是膜分离领域关注的重点。图 8a 为 PET-HPAS 膜分离正己烷乳液，膜纯水清洗，重复分离、清洗过程 10 次的渗透通量和分离效率。可以发现，经过循环分离、清洗正己烷乳液 10 次后，其渗透通量恢复率保持 90% 以上，高于多巴胺等改性涤纶织物，且通量大于 136.5 L/(m³·h)，分离效率仍高于 97%<sup>[32]</sup>。图 8b 为 PET-HPAS 在连续分离正己烷乳液 5 次后，再经纯水清洗，PET-HPAS 膜的渗透通量随运行次数的变化。可以发现，PET-HPAS 在连续分离正己烷乳液 5 次后，渗透通量急剧减少至 46.0 L/(m²·h)，仅为原先的 30%，但经纯水冲洗后，通量依旧能恢复到最初的 96%。这表明了 PET-HPAS 具有良好的循环利用性和耐污性。



a) 分离、清洗反复循环 10 次

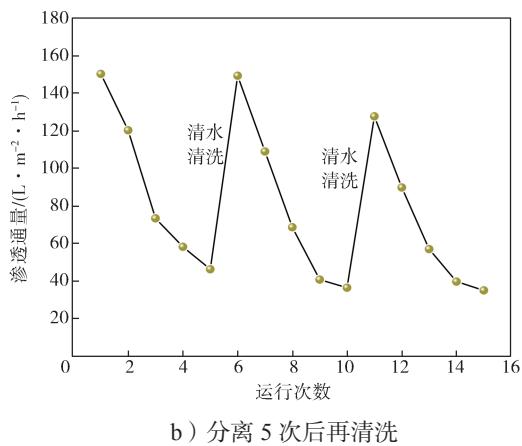


图 8 PET-HPAS 循环运行多次后分离性能的变化情况  
Fig. 8 The changes in separation performance of the PET-HPAS after multiple cycle runs

## 4 结语

本研究以商业涤纶织物边角料为基膜, 经紫外光表面接枝聚合 GMA、LA/HP 杂化交联接枝, 制备了超亲水杂化凝胶层表面改性的 PET-HPAS, 并研究了其对油水乳液的分离性能。研究表明, PET-HPAS 具有优异的分离性能, 仅在重力作用下, 纯水通量达到  $183.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 为原始 PET 织物膜的 1.4 倍。对甲苯、正己烷、石油醚等油水乳液的分离效率高于 99%, 水渗透通量分别可达 165.1, 150.2,  $100.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

PET-HPAS 表面的超亲水性和水下超疏油性质是其优异油水分离性能的前提, 这与其表面自由能和膜的微结构直接相关。PET-HPAS 表面通过 GMA 链与三维网络结构的 LA、HP 进行穿插、杂化交联反应, 形成了粗糙的、具有特定多级网络结构的超亲水凝胶层, 同时表面含有大量的氨基、羟基、磺酸基等亲水基团, 赋予涤纶织物膜超浸润亲水性, 促进了水的渗透和传递, 显著提高了水的渗透通量。此外, 当水对膜预润湿后, 氨基、羟基、磺酸基等捕获水分子, 在膜表面形成水化层, 且水相被束缚于多级网络结构中, 从而降低了油相与膜的接触, 增强了膜的抗油黏附性, 体现出优异的耐污性和通量恢复率<sup>[33-34]</sup>。并且由于氨基与带电荷的磺酸基团等协同作用破坏了由表面活性剂形成的胶束, 促使水包油乳滴可在重力下经过多级孔道时实现破乳。同时, 水下亲水链的“占有体积效应”及水与油不相容作用也产生了弹油效果, 最终形成了“水过油截留”的透水除油型分离膜。因而, 利用具有多级网络结构的 LA/HP 杂化超亲水

层与涤纶织物纤维自身多孔结构的协同作用, 使得 PET-HPAS 仅在重力作用下通过过滤法就可以实现对油水污染物的高效分离。

## 参考文献:

- [1] GE J L, JIN Q, ZONG D D, et al. Biomimetic Multilayer Nanofibrous Membranes with Elaborated Superwettability for Effective Purification of Emulsified Oily Wastewater[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(18): 16183–16192.
- [2] ZHANG X J, ZHAO Y X, MU S J, et al. UiO-66-Coated Mesh Membrane with Underwater Superoleophobicity for High-Efficiency Oil-Water Separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(20): 17301–17308.
- [3] LIU H, KANG Y. Superhydrophobic and Superoleophilic Modified EPDM Foam Rubber Fabricated by a Facile Approach for Oil/Water Separation[J]. Applied Surface Science, 2018, 451: 223–231.
- [4] DENG Y, ZHANG G W, BAI R B, et al. Fabrication of Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic Membranes via an in Situ Crosslinking Blend Strategy for Highly Efficient Oil/Water Emulsion Separation[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 569: 60–70.
- [5] XUE Z X, CAO Y Z, LIU N, et al. Special Wettable Materials for Oil/Water Separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(8): 2445–2460.
- [6] DUDCHENKO A V, ROLF J, SHI L, et al. Coupling Underwater Superoleophobic Membranes with Magnetic Pickering Emulsions for Fouling-Free Separation of Crude Oil/Water Mixtures: An Experimental and Theoretical Study[J]. ACS Nano, 2015, 9(10): 9930–9941.
- [7] HUANG W W, JANG J. Hydrophilic Modification of PET Fabric via Continuous Photografting of Acrylic Acid (AA) and Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA)[J]. Fibers and Polymers, 2009, 10(1): 27–33.
- [8] WANG M L, GAO Q H, ZHANG M J, et al. In-Situ Formation of Durable Akaganeite ( $\beta$ -FeOOH) Nanorods on Sulfonate-Modified Poly(Ethylene Terephthalate) Fabric for Dual-Functional Wastewater Treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 386: 121647.
- [9] CHENG J Y, WANG P, ZHANG Y J, et al. One-Step, Low-Cost and Environmentally Friendly Method to Prepare Superhydrophilic Polyester Fabric for Oil-Water Separation[J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 476: 130198.

- [10] LI J Y, MENG Y B, LIU J, et al. Antibacterial Waterborne Polyacrylate Coated Fabric with Underwater Superoleophobicity and Underoil Superhydrophobicity for Continuous Oil/Water Separation[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 173: 107149.
- [11] YAO L F, ZHANG S Z, WANG R B, et al. Phosphoric Acid Functionalized Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic UiO-66/Polyester Fabric Composite Membrane for Efficient Oil/Water Separation and Gd(III) Recovery[J]. *Desalination*, 2022, 544: 116141.
- [12] 童 赞, 王亚权, 田妮妮, 等. 超亲水木质素磺酸盐/超支化聚酰胺杂化接枝聚偏氟乙烯微滤膜的制备及分离性能研究 [J]. *高分子通报*, 2024(8): 1073-1085.
- [13] GÜN GÖK Z, GÜNAZ K, ARSLAN M, et al. Removing of Congo Red from Aqueous Solution by 2-Hydroxyethyl Methacrylate-g-Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers[J]. *Polymer Bulletin*, 2019, 76(12): 6179-6191.
- [14] ARSLAN M, YİĞİTOĞLU M. Use of 4-Vinylpyridine and 2-Hydroxyethylmethacrylate Monomer Mixture Grafted Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers for Removal of Congo Red from Aqueous Solution[J]. *e-Polymers*, 2008, 8: 16.
- [15] 信鹏月. PET/PA6 纺粘非织造布紫外光接枝 GMA 的制备及吸附金属离子研究 [D]. 天津: 天津工业大学, 2014.
- [16] TENG X X, XU H, SONG W J, et al. Preparation and Properties of Hydrogels Based on PE Gylated Lignosulfonate Amine[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(1): 251-259.
- [17] YU D Y, WANG Y J, WU M H, et al. Surface Functionalization of Cellulose with Hyperbranched Polyamide for Efficient Adsorption of Organic Dyes and Heavy Metals[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 232: 774-783.
- [18] ARSLAN M. Preparation and Use of Amine-Functionalized Glycidyl Methacrylate-g-Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers for Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution[J]. *Fibers and Polymers*, 2010, 11(3): 325-330.
- [19] KORPAYEV S, KAVAKLI C, ÇOLAK S, et al. Preparation and Characterization of Ethylenediamine Modified Glycidyl Methacrylate-Grafted Nonwoven Cotton Fabric Adsorbent[J]. *Cellulose*, 2018, 25(1): 813-828.
- [20] LIM S J, SHIN I H. Graft Copolymerization of GMA and EDMA on PVDF to Hydrophilic Surface Modification by Electron Beam Irradiation[J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2020, 52(2): 373-380.
- [21] HUANG G, HUO L, JIN Y K, et al. Fluorine-Free Superhydrophobic PET Fabric with High Oil Flux for Oil-Water Separation[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 163: 106671.
- [22] ZENG Z P, YU D S, HE Z M, et al. Graphene Oxide Quantum Dots Covalently Functionalized PVDF Membrane with Significantly-Enhanced Bactericidal and Antibiofouling Performances[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 20142.
- [23] 石小丽, 刘 磐, 吕康孝, 等. GMA 光接枝改性涤纶织物的微观结构与性能 [J]. *合成纤维工业*, 2018, 41(2): 36-39.
- [24] SHIN I H, HONG S, LIM S J, et al. Surface Modification of PVDF Membrane by Radiation-Induced Graft Polymerization for Novel Membrane Bioreactor[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 46: 103-110.
- [25] AOUADJ S, CHAPIRO A. Preparation of Hydrophilic Membranes by Grafting Acrylic Acid Onto Pre-Irradiated Teflon-FEP Films[J]. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1996, 235(1): 73-80.
- [26] NASEF M M, SAIDI H. Structure-Property Relationships in Radiation Grafted Poly(Tetrafluoroethylene)-Graft-Polystyrene Sulfonic Acid Membranes[J]. *Journal of Polymer Research*, 2005, 12(4): 305-312.
- [27] 许晨曦, 曹明汉, 彭 静, 等. 三醋酸纤维素膜辐射可控接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯及其性能 [J]. *应用化学*, 2020, 37(3): 293-300.
- [28] 杨 佳. 紫外照射接枝法制备荷电膜及其性能研究 [D]. 天津: 天津工业大学, 2007.
- [29] 戴礼兴, 严德军, 陆 锋, 等. 接枝率对丙烯酰胺接枝涤纶的结构与性能的影响 [J]. *合成纤维工业*, 1999, 22(5): 12-15.
- [30] 潘 婷, 李 方, 杜春慧, 等. PVDF 超滤膜进行聚乙二醇甲基丙烯酸甲酯 (PEGMA) 紫外光照射接枝的膜面表征与抗污染分析 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(4): 1061-1066.
- [31] XIE A T, CUI J Y, YANG J, et al. Photo-Fenton Self-Cleaning Membranes with Robust Flux Recovery for an Efficient Oil/Water Emulsion Separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(14): 8491-8502.
- [32] 宋国城, 丁 春. 聚酯滤布的超亲水改性及油水分离性能 [J]. *中国给水排水*, 2022, 38(11): 49-55.
- [33] 张 豪. 聚酰胺 - 胺基改性 PVDF 膜的制备及其油水分离性能研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2022.
- [34] PIAO H W, ZHAO J, LIU M Y, et al. Ultra-Low Power Light Driven Lycopodium-Like Nanofiber

Membrane Reinforced by PET Braid Tube with Robust Pollutants Removal and Regeneration Capacity Based on Photo-Fenton Catalysis[J]. Chemical Engineering

Journal, 2022, 450: 138204.

(责任编辑: 李玉华)

## Preparation and Oil-Water Separation Properties of Superhydrophilic Modified Pet Fabric Membranes

NI Huagang<sup>1</sup>, Ni Xinying<sup>1</sup>, TIAN Nini<sup>1</sup>, JIANG Jiantang<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;  
2. High Fashion Womenswear Institute, Hangzhou Vocational & Technical College, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Using polyester (PET) fabric scraps as the base membrane, the superhydrophilic hydrogel layer surface-modified PET fabric membrane (PET-HPAS) was prepared through ultraviolet light-induced surface grafting of glycidyl methacrylate (GMA), hybrid crosslinking with hyperbranched polyamide (HP), and aminated sodium lignosulfonate (LA). The modified polyester fabric membrane was characterized by FTIR, XPS, and SEM, and the according effects of GMA grafting ratio, LA and HP dosage on the hydrophilicity, pure water flux, and oil-in-water emulsion separation performance were investigated. The oil-water separation mechanism of the super-hydrophilic hydrogel layer-modified PET fabric membrane was also explored. The results showed that using a modified PET fabric membrane with a GMA grafting ratio of 21.68% as the substrate, and with HP and LA dosages of 0.60 g and 0.15 g, respectively, in the hybrid crosslinking grafting solution, the prepared super-hydrophilic PET-HPAS achieved a pure water flux of 183.1 L/(m<sup>2</sup>·h) under gravity alone, which was 1.4 times that of the original polyester fabric membrane. For surfactant-stabilized oil-in-water emulsions such as toluene, n-hexane, and petroleum ether, the PET-HPAS demonstrated excellent separation and purification performance, with permeation fluxes of 165.1, 150.2, 100.2 L/(m<sup>2</sup>·h), respectively, and separation efficiencies all exceeding 99%, outperforming previously reported modified PET fabric separation membranes. Moreover, the PET-HPAS fabric membrane exhibited good reusability.

**Keywords:** PET fabric; sodium lignosulfonate; hyperbranched polyamide; oil/water emulsion