·研究论文·

单宁酸改性聚丙烯熔喷无纺布的制备及其油水分离性能

马文龙[1] 杨凯璐[1] 陈强[1*] 张威[2*]

(1. 新疆科技学院化工与纺织工程学院，库尔勒 841000；2. 河北科技大学纺织服装学院，石家庄 050018)

摘要：聚丙烯熔喷无纺布(PP MB)因其低成本、可控纤维和优异化学稳定性成为含油废水处理的研究热点，但其固有疏水性限制了在含油废水处理中的应用。为实现PP MB的亲水及水下疏油性能，本研究受贻贝黏附启发，采用仿生策略在聚丙烯纤维表面构建Cu^{2+}/单宁酸(TA)涂层，成功制备了Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料。通过系统表征改性前后复合材料的微观形貌、化学结构及油水分离性能，并评估其稳定性，结果表明：当单宁酸质量浓度为6 g/L、$CuSO_4$质量浓度为1.2 g/L时，Cu^{2+}/TA涂层在纤维表面均匀覆盖；所得复合材料的水接触角降至27.4°，水下油接触角达114.4°，展现出优异的亲水性与水下疏油性；经20次循环油水分离实验，其分离效率仍保持在95%以上；在超声处理及高盐环境下，复合材料油水分离性能保持稳定，显示出优异的循环稳定性与环境耐受性。本研究为开发耐用、可循环使用的PP MB基油水分离材料提供了新思路。

关键词：单宁酸；表面改性；油水混合物；油水分离

Tannic Acid-modified Polypropylene Melt-blown Nonwoven Fabric: Preparation and Oil-Water Separation Performance

MA Wen-long[1], YANG Kai-lu[1], CHEN Qiang[1*], ZHANG Wei[2*]

(*1. Xinjiang College of Science and Technology, College of Chemical Engineering and Textile Engineering, Korla 841000, China; 2. Hebei University of Science and Technology, College of Textile and Garments, Shijiazhuang 050018, China*)

Abstract: Polypropylene meltblown nonwoven fabric (PP MB) has become a research hotspot in oily wastewater treatment owing to its low cost, controllable fiber, and excellent chemical stability. However, its inherent hydrophobicity limits its application in oily wastewater treatment systems. Inspired by the adhesive properties of mussels, this study adopted a biomimetic strategy to construct a Cu^{2+}/tannic acid (TA) coating on the surface of polypropylene fibers, successfully preparing Cu^{2+}/TA@PP MB composite materials. Through systematic characterization of the microstructure, chemical structure, and oil-water separation performance of the composite material before and after modification, and evaluation of its stability, the results showed that when the tannic acid mass concentration was 6 g/L and the $CuSO_4$ mass concentration was 1.2 g/L, the Cu^{2+}/TA coating uniformly covered the fiber surface; the water contact angle of the composite material decreased to 27.4°, and the underwater oil contact angle reached 114.4°, demonstrating excellent hydrophilicity and underwater oleophobicity. After 20 rounds of oil-water separation experiments, the separation efficiency remained above 95%. Under ultrasonic treatment and high-salt environments, the oil-water separation performance of the composite material remained stable, exhibiting excellent cyclic stability and environmental tolerance. This study provides new insights into the development of durable and reusable PP MB-based oil-water separation materials.

2025-07-28 收稿，2025-08-18 录用，2025-09-08 网络出版
基金项目：国家级创新训练项目(项目号 202513561003)，新疆科技学院校级科研基金(基金号 2025-KYPT42)
* 通信联系人：陈强，E-mail: 15569503314@163.com；张威，E-mail: zhwei69@126.com
doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.176

Keywords: Tannic acid; Surface modification; Oil-water mixture; Oil-water separation

引用：马文龙, 杨凯璐, 陈强, 张威. 单宁酸改性聚丙烯熔喷无纺布的制备及其油水分离性能. 高分子通报, **2025**, 38(10), 1557–1566.

Citation: Ma, W. L.; Yang, K. L.; Chen, Q.; Zhang, W. Tannic acid-modified polypropylene melt-blown nonwoven fabric: preparation and oil-Water separation performance. *Polym. Bull.* (in Chinese), **2025**, 38(10), 1557–1566.

随着工业化进程快速推进，石油化工、冶金、运输、纺织、制造等行业成为经济发展的支柱产业。然而，含油废水的直接排放加速了水体环境恶化，对环境和人体健康造成严重危害[1,2]。为了回收含油废水中的油以实现资源循环利用，重力法、离心法[3]、吸附法[4]等传统分离技术已被广泛应用于含油废水处理[5]，然而，传统油水分离技术存在效率低、二次污染、成本高等缺点限制其应用[6]。膜分离技术作为一种高效、环保、操作简单的分离技术，在含油废水处理、印染废水处理、海水淡化等领域广泛应用[7]。常用的膜材料(如聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯等)具有较强的疏水性，未经改性的膜材料极易吸收含油废水中的油滴，降低油水分离效果。为提高膜材料的分离效率，表面改性技术因其简便性与普适性成为关键策略，主要包括化学改性与物理涂覆，旨在增强膜表面的亲水性[8,9]。膜材料亲水性增强能够降低其对水的过滤阻力并提升其渗透率，有效分离油滴，保护分离材料不受污染[10]。

单宁酸是一种受贻贝黏附蛋白结构的启发而被研究者发掘的植物多酚，其分子结构中含有大量酚羟基和邻苯三酚结构，能够为水分子提供丰富的结合位点[11]，单宁酸还具有优异的黏附能力，可通过氢键、静电、配位键和疏水相互作用等方式与多种材料相互作用[12]，为强疏水性的分离材料进行亲水改性提供了简单、有效的策略[13]。具有多酚结构的单宁酸与金属离子(如Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ti^{4+})可通过配体键络合形成金属-多酚络合物并组装在材料表面，金属离子能够促进单宁酸的聚合并提高单宁酸涂层稳定性，为先进分离材料亲水改性提供了便捷、高效的方法[14~17]。Xie等[18]利用喷墨打印技术将高碘酸钠引入到金属-多酚网络中，促进单宁酸在PVDF膜表面的沉积并形成致密的亲水涂层。改性后的PVDF膜对油水乳液的分离效率达98%，单位压力下膜通量最高达7340 L/(m^2·h)，经多次循环分离后，该膜通量回收率仍达到89%以上。Wei等[19]通过简单的两步构建法将Cu^{2+}/TA涂层固定在PVDF基材表面，Cu^{2+}/TA涂层优异的亲水性和特有的分层粗糙度使改性膜具有亲水性/水下疏油性能。对水包油乳液的油水分离效率达到97.0%以上，膜通量达到2000 L/(m^2·h)，防污性能和膜稳定性大幅提升。

基于上述研究背景，本工作以单宁酸为改性剂，Cu^{2+}和H_2O_2为促进剂，Cu^{2+}作为配位金属离子与单宁酸络合，H_2O_2溶液产生的活性氧物种(负氧离子(O^{2-})、过氧化羟基自由基(HOO·)和羟基(－OH))促进单宁酸聚合，两者协同作用显著加速Cu^{2+}/TA涂层形成[12]。利用Cu^{2+}/TA涂层优异的黏附性和表面反应活性，成功制备了具有亲水、水下疏油Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料。通过对Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料的微观形貌、接触角、改性牢度、力学性能和油水分离性能等进行测试和表征，分析了单宁酸改性溶液质量浓度和$CuSO_4/H_2O_2$促进剂的加入对Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料结构和性能的影响，为制备在实际复杂条件下可循环利用的高效油水分离材料提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

盐酸标准滴定液(HCl)，1 mol/L，购于东莞昇腾科技有限公司；乙醇(C_2H_6O)，纯度≥99%，天津市永大化学试剂有限公司；五水硫酸铜($CuSO_4·5H_2O$)，纯度99%，天津市永大化学试剂有限公司；过氧化氢(质量分数3%)、单宁酸(分析纯)，购于天津市永大化学试剂有限公司；三羟甲基氨基甲烷(Tris)：纯度≥99.5%，购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司；聚丙烯熔喷空气过滤材料购于河北途圣环保滤材科技有限公司生产。

1.2 Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料的制备

Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料制备流程如图1所示。首先，将一定量单宁酸溶于pH=8.5的Tris-HCl缓冲溶液得到单宁酸溶液，将适量$CuSO_4/H_2O_2$

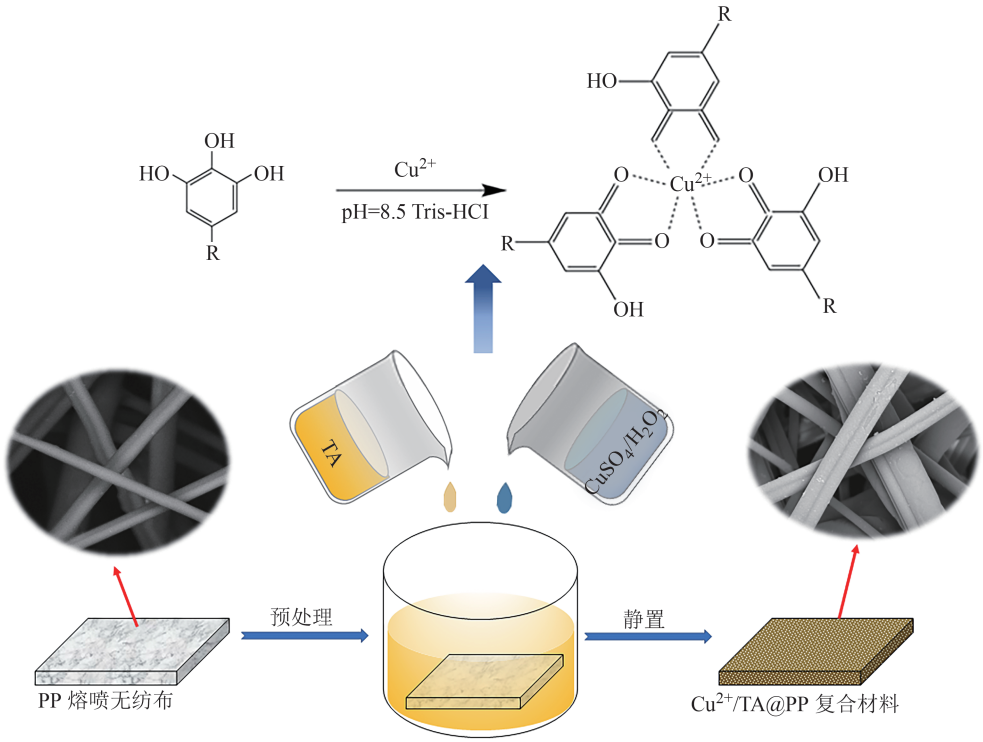


图 1　Cu^{2+}/TA@PP MB 复合材料制备工艺示意图

Figure 1　Schematic diagram of the preparation process of Cu^{2+}/TA@PP MB composites

溶于超纯水得到$CuSO_4/H_2O_2$溶液；然后，将单宁酸溶液和$CuSO_4/H_2O_2$溶液混合并搅拌均匀，得到混合改性液。将用乙醇预湿 15 min 的聚丙烯熔喷无纺布浸入混合改性液中静置，待反应结束后，用超纯水洗涤表面未反应物质和黏附不牢的单宁酸聚合物，在 60 ℃下烘干，得到Cu^{2+}/TA@PP MB 复合材料。混合改性液各组分具体质量浓度和改性时间如表 1 所示。

表 1　Cu^{2+}/TA@PP MB 复合材料的制备参数

Table 1　Preparation parameters of Cu^{2+}/TA@PP MB composites

样品序号	单宁酸质量浓度 (g/L)	$CuSO_4/H_2O_2$ 质量浓度 (g/L)	时间 (h)
Cu^{2+}/TA@PP-1	0	0	1
Cu^{2+}/TA@PP-2	3	1.2/10	1
Cu^{2+}/TA@PP-3	6	1.2/10	1
Cu^{2+}/TA@PP-4	9	1.2/10	1
Cu^{2+}/TA@PP-5	6	0	12

1.3　材料表征

扫描电子显微镜(SEM)：采用飞纳-G6 型台式电子显微镜(美国赛默飞世尔科技)观察Cu^{2+}/TA@PP MB 复合材料微观形貌。测试前，样品需充分干燥，真空喷金后进行观察。

傅里叶变换红外光谱(FTIR)：采用岛津 irspirit 傅里叶变换红外光谱仪对Cu^{2+}/TA@PP MB 复合材料进行化学结构表征，扫描的范围在 400~4000 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}。

X 射线光电子能谱(XPS)：使用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔科技)测试样品表面各种元素的含量。放射源为 Al Kα，电压为 12 kV，电流为 6 mA。样品在测试前应冷冻干燥处理。

接触角测试：采用 V5 型研究型接触角测量仪(合肥泛运检测仪器有限公司)测量Cu^{2+}/TA@PP MB 复合材料的水接触角、水下油接触角，在材料表面随机取 5 个点测量，取平均值。

1.4　分离性能测试

1.4.1　稳定性

取直径为24 mm的圆形Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料，通过 20 kHz 的超声处理 0~80 min，每 20 min 记录 1 次处理前后样品的纯水通量和油水分离效率；取同样面积大小的复合材料通过 1 mol/L 的氯化钠溶液处理 0~8 h，每 2 h 记录 1 次处理前后样品的纯水通量和油水分离效率。

1.4.2　纯水通量

将用纯净水润湿后的Cu^{2+}/TA@PP MB 复合

材料固定在内径为24 mm的分离装置间，沿管壁倒入500 mL的纯净水，记录测试时间。水通量J计算如公式(1)：

$$J=\frac{Q}{A\times\Delta t} \tag{1}$$

式中，Q为渗透的水的体积(V)；A为复合材料与分离液体混合物有效接触面积(m^2)；Δt为分离时间(h)。

1.4.3 油水分离性能

将Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料用水完全浸湿后夹在油水分离装置之间，将油水混合物40 g (m(油):m(水) = 1:1)倒入油水分离装置，通过记录时间及分离后水的质量，根据公式(2)计算得到油水分离效率：

$$\eta=\frac{V_c}{V_0}\times100\% \tag{2}$$

式中，η为分离效率；V_c为分离后水的体积(mL)；V_0为分离前水的体积(mL)。

1.4.4 防污性能

将润湿的Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料浸入有苏丹III染色的石油醚10 min，然后用去离子水清洗复合材料，测试其防污性能。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

图2所示为Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料表面微观形貌。如图2(a)所示，未改性聚丙烯纤维表面光滑，随机交织成网，纤维之间无粘连。如图2(b)~2(d)所示，经单宁酸改性后，在$CuSO_4/H_2O_2$促进剂作用下，Cu^{2+}/TA涂层均匀覆盖在聚丙烯纤维表面，随着单宁酸质量浓度的增加，聚丙烯纤维之间相互粘连。当单宁酸质量浓度为3 g/L时，纤维表面的Cu^{2+}/TA涂层不能完全覆盖纤维表面且涂层分布不均匀；当单宁酸质量浓度为6 g/L时，Cu^{2+}/TA涂层在聚丙烯纤维表面均匀覆盖，无聚集颗粒物；当单宁酸质量浓度为9 g/L时，纤维表面的单宁酸大量聚集并将相邻纤维覆盖，部分纤维之间相互粘连。对比图2(c)和2(e)，未添加$CuSO_4/H_2O_2$促进剂的纤维表面未形成完整涂层，单宁酸聚合物以颗粒物形式存在，单宁酸涂层部分脱落。因此，在$CuSO_4/H_2O_2$促进剂作用下单宁酸质量浓度为6 g/L时，Cu^{2+}/TA涂层在纤维表面分布更均匀，表面更光滑。

2.2 化学结构分析

图3为Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料的红外光谱图。改性后的Cu^{2+}/TA@PP-3在3270~3040 cm^{-1}之间出现由－OH伸缩振动产生的特征宽峰[20]，即Cu^{2+}/TA涂层上酚羟基特征峰。1718 cm^{-1}处的特征峰由C＝O振动产生，表明了单宁酸中酯基的存在。而在1611 cm^{-1}处的特征峰代表苯环骨架的C－C键，在1203 cm^{-1}处峰的强度出现下降，表明Cu^{2+}与单宁酸分子中的酚羟基发生配位形成了金属多酚网络[18,19]。

利用XPS对Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料表面

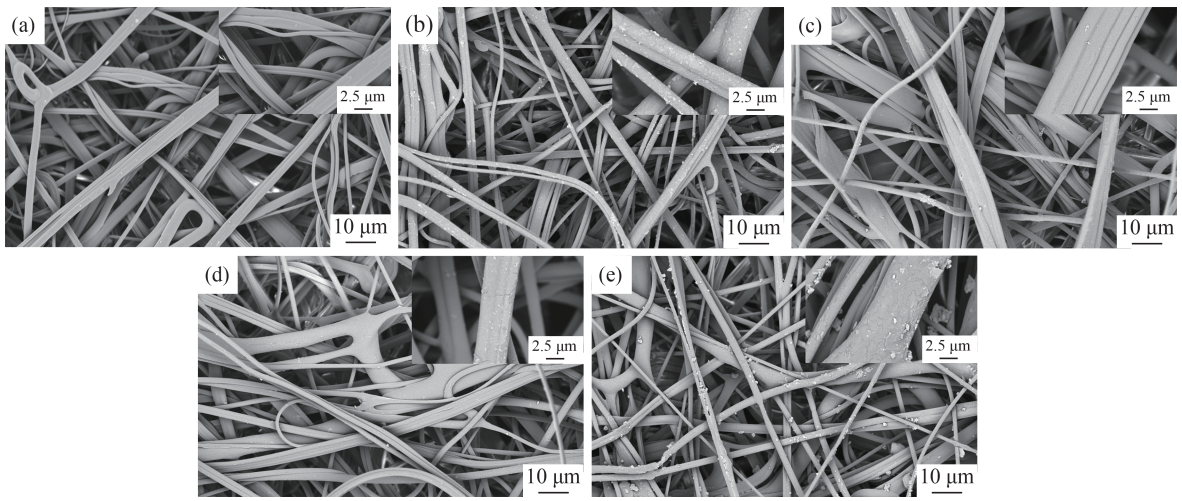


图2 不同制备条件下Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料的微观形貌：(a) Cu^{2+}/TA@PP-1，(b) Cu^{2+}/TA@PP-2，(c) Cu^{2+}/TA@PP-3，(d) Cu^{2+}/TA@PPP-4，(e) Cu^{2+}/TA@PP-5

Figure 2 Microscopic morphologies of Cu^{2+}/TA@PP MB composites under different preparation conditions: (a) Cu^{2+}/TA@PP-1, (b) Cu^{2+}/TA@PP-2, (c) Cu^{2+}/TA@PP-3, (d) Cu^{2+}/TA@PPP-4, (e) Cu^{2+}/TA@PP-5

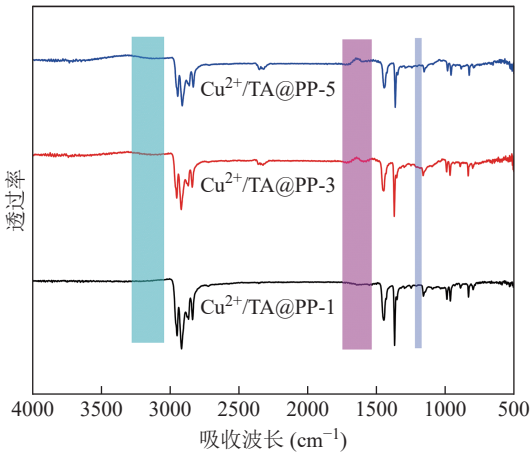


图3　Cu^{2+}/TA@PP-1，Cu^{2+}/TA@PP-3 和 Cu^{2+}/TA@PP-5 的红外光谱图

Figure 3　FTIR spectra of Cu^{2+}/TA@PP-1, Cu^{2+}/TA@PP-3 and Cu^{2+}/TA@PP-5

化学成分进行分析，如图4所示。图4(a)为复合材料XPS全谱图，通过对比发现，Cu^{2+}/TA@PP-3、Cu^{2+}/TA@PP-5表面出现O1s的特征吸收峰，其来源于Cu^{2+}/TA涂层中的O元素；Cu^{2+}/TA@PP-3表面出现Cu2p的特征吸收峰，其来源于金属-多酚络合物中的Cu元素。单宁酸丰富的酚羟基和邻苯三酚结构能够与Cu^{2+}发生螯合反应，将O元素和Cu元素引入复合材料表面，证明Cu^{2+}/TA涂层成功涂覆在聚丙烯纤维表面。由图4(a)发现，Cu^{2+}/TA涂层涂覆后，C元素含量降低，这是因为单宁酸的引入使得纤维表面O元素含量增加。图4(b)~4(d)为Cu^{2+}/TA@PP-3材料表面C、O、Cu元素的精细谱图，Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料在284.6、285.8和288.4 eV处出现的C元素特征吸收峰分别是C－C、C－O和C＝O[21]；在531.5和

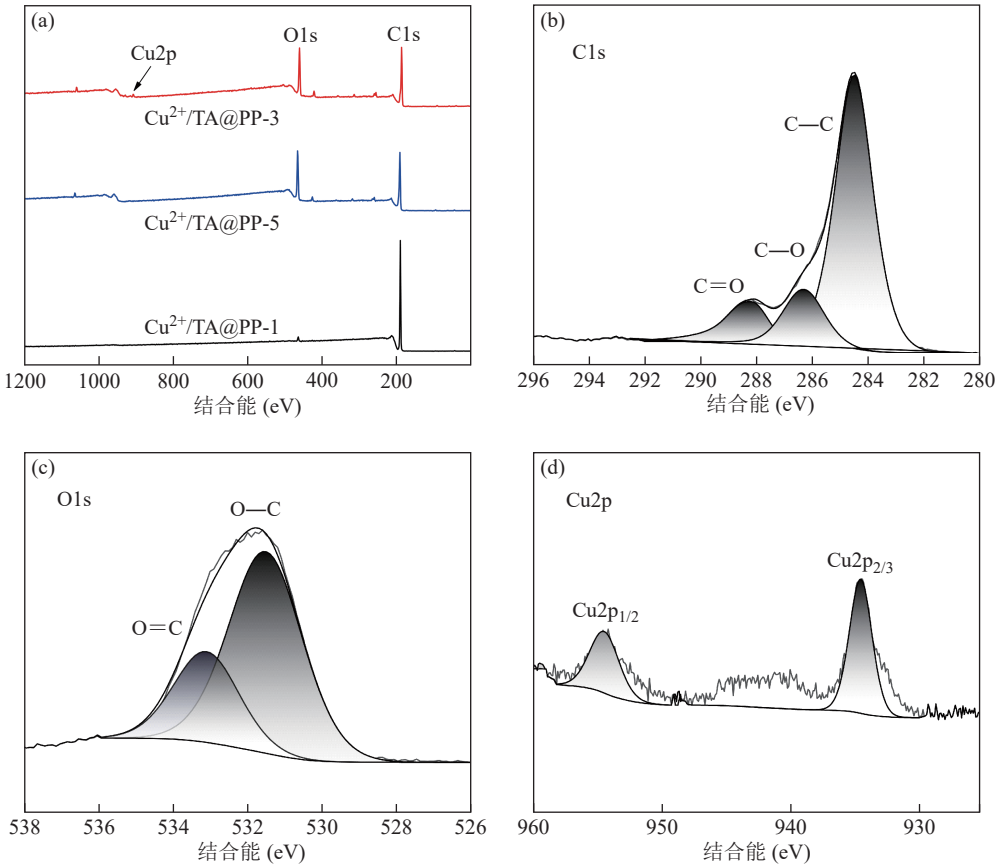


图 4　Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料的 XPS 光谱：(a)全谱扫描图；Cu^{2+}/TA@PP-3表面的(b) C元素、(c) O元素和(d) Cu元素精细谱

Figure 4　XPS spectra of Cu^{2+}/TA@PP MB composites: (a) full spectrum scan diagram; (b) C element, (c) O element and (d) Cu element fine spectra on the surface of Cu^{2+}/TA@PP-3

533.4 eV处的O元素特征吸收峰来源于Cu^{2+}/TA涂层中的O－C和O＝C[22]；在934.4和954.4 eV处出现的Cu元素特征峰为$Cu2p_{2/3}$和$Cu2p_{1/2}$，表明复合材料表面Cu^{2+}的存在。

2.3　表面浸润性

图5(a)是Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料的静态

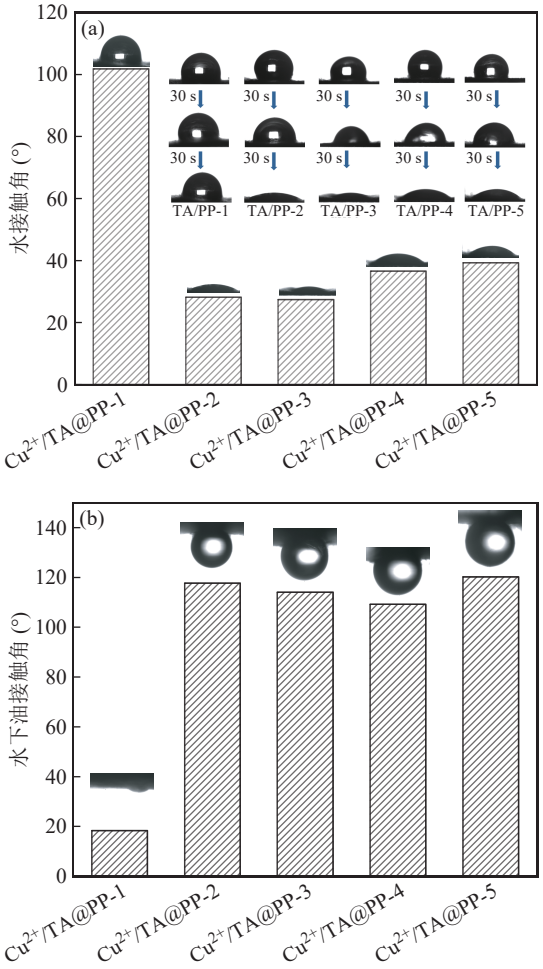


图 5 Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料的(a)水接触角和(b)水下油接触角

Figure 5 (a) Water contact angle and (b) underwater oil contact angle of Cu^{2+}/TA@PP MB composites

水接触角，未改性Cu^{2+}/TA@PP-1的静态接触角为101.8°，在60 s内水接触角仍能保持在97.6°，具有较强的疏水性。改性后的Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料，由于单宁酸中含有大量亲水多酚羟基和官能团，Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料的水润湿速度明显变快，在60 s内水接触角呈现出不同程度的减小，Cu^{2+}/TA@PP-5水接触角降低至39.3°。表明单宁酸在聚丙烯纤维表面的负载能够将疏水性纤维改性为亲水性纤维；Cu^{2+}/TA@PP-3分离材料接触角降低至27.4°，表现出更好的亲水性，主要是因为单宁酸与Cu^{2+}的配位涂层增加了膜表面粗糙度，且渗透到分离材料内部，从而使油水分离材料的亲水性得到改善[19]。通过对比Cu^{2+}/TA@PP-2、Cu^{2+}/TA@PP-3和Cu^{2+}/TA@PP-4水接触角可以看出，单宁酸含量对复合材料的浸润性有一定影响。单宁酸质量浓度为3 g/L时，纤维表面Cu^{2+}/TA涂层分布不均匀，未被覆盖的疏水性聚丙烯纤维影响其浸润性；当单宁酸质量浓度为9 g/L时，大量聚集的Cu^{2+}/TA涂层将纤维粘连在一起，纤维表面粗糙度降低，导致其浸润性能变差，分析结果与图2一致。

Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料的水下油接触角如图5(b)所示。油滴在接触到未改性Cu^{2+}/TA@PP-1时，油滴被迅速吸收。油滴在接触到改性后Cu^{2+}/TA@PP-3复合材料表面时，油滴形状保持为球形，水下油接触角为114.4°，表现出良好的水下疏油性能。具有水下疏油性能主要原因是改性后Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料具有亲水性，能够将水快速吸收并存储在分离材料孔隙结构，从而形成拒油水层，分离材料与水分子的高亲和力使油与材料表面的接触面积完全隔绝或减小[23,24]。

2.4 纯水通量

根据公式(1)计算得到复合材料的水通量，如图6所示。聚丙烯纤维表面Cu^{2+}/TA涂层使得聚丙烯无纺布由疏水性改性为亲水性，Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料水通量明显提升。随着单宁酸质量浓度的提升，Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料水通量先增大后降低。结合纤维微观形貌可以看出，Cu^{2+}/TA@PP-3纤维表面的单宁酸涂层不完整，暴露的强疏水性聚丙烯纤维影响水流通过；Cu^{2+}/TA@PP-5纤维相互黏附及聚集的单宁酸颗粒沉积或吸附在复合材料的表面，阻碍了水流的通过，降低了复合材料水通量。对比Cu^{2+}/TA@PP-3和Cu^{2+}/TA@PP-5发现，Cu^{2+}的引入使得复合材料的水通量大幅增加，这是因为Cu^{2+}与单宁酸形成稳定的金属-多酚络合物，其在纤维表面分布更均匀、亲

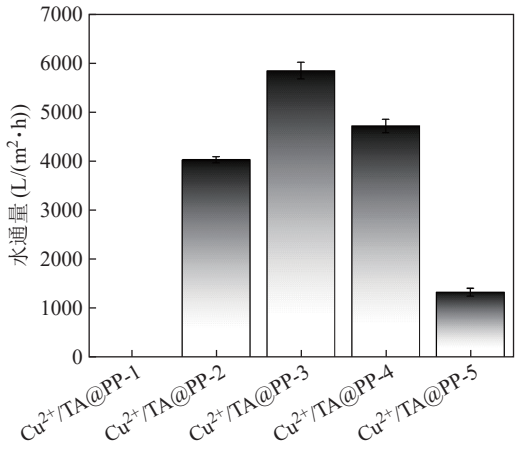


图 6 Cu^{2+}/TA@PP MB 复合材料的水通量

Figure 6 Water flux of Cu^{2+}/TA@PP MB composites

水性更好，利于水流的快速通过。

2.5　油水分离性能

将水和染色石油醚混合物倒入分离装置，观察水和石油醚的通过性。如图7所示，未改性Cu^{2+}/TA@PP-1无法将油水混合物进行分离。对于改性后Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料，油水混合物中的水在自身重力作用下快速通过，石油醚则无法通过，如图8所示，分离出的水中无红色油滴，表明改性后Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料能够选择性分离油水混合物。对比Cu^{2+}/TA@PP-2、Cu^{2+}/TA@PP-3、Cu^{2+}/TA@PP-4发现，随着单宁酸质量浓度的增加，Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料油水分离效率基本保持稳定，分离时间表现出先减少再增大的趋势，这主要是因为Cu^{2+}/TA@PP-3的水接触角较小，亲水性更好，有利于水分子迅速通过分离材料，因此，Cu^{2+}/TA@PP-3综合油水分离性能较好。对比Cu^{2+}/TA@PP-3、Cu^{2+}/TA@PP-5发现，Cu^{2+}/TA@PP-3的油水分离效率和时间均优于Cu^{2+}/TA@PP-5，主要是因为$CuSO_4/H_2O_2$促进剂加快单宁酸在纤维表面的聚集，形成了更均匀、更完整的Cu^{2+}/TA涂层。

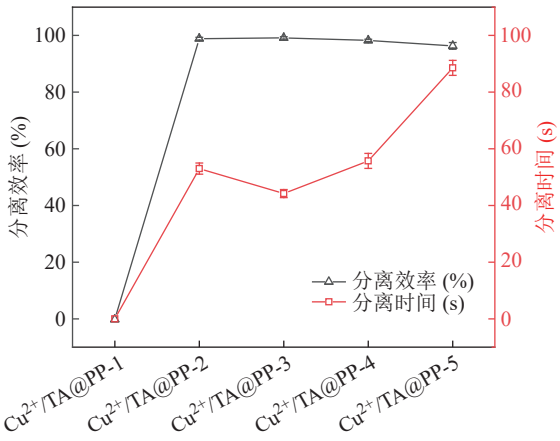


图7　Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料的油水分离效率和分离时间

Figure 7　Oil-water separation efficiency and separation time of Cu^{2+}/TA@PP MB composites

2.6　稳定性和循环使用性

油水分离材料的稳定性在实际应用中至关重要。对Cu^{2+}/TA@PP-3进行超声处理，结果如图9(a)所示。由图9(a)可以看出，经过超声处理后，分离效率有所降低，主要是纤维表面结合不牢固的Cu^{2+}/TA涂层脱落导致的，Cu^{2+}/TA@PP-3的分离效率仍能保持92%以上。对Cu^{2+}/TA@PP-3耐盐性测试结果如图9(b)所示。由图9(b)可知，将Cu^{2+}/TA@PP-3浸泡在NaCl溶液中8 h后，分离效率仍能达到96%以上。上述实验结果表明，Cu^{2+}/TA涂层改性复合材料具有良好的稳定性。

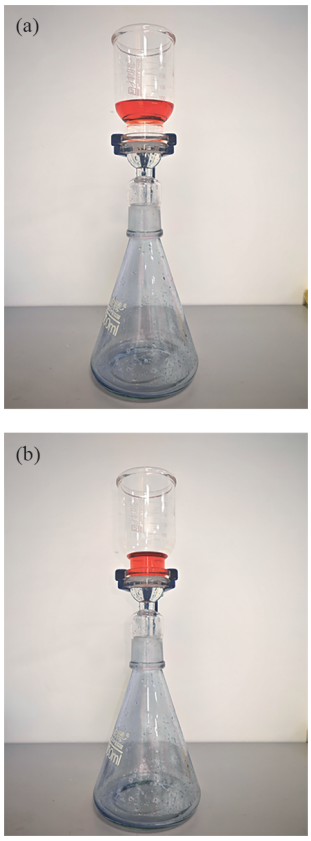


图8　油水混合物(a)分离前和(b)分离后的数码图片

Figure 8　Optical images of oil-water mixture (a) before separation and (b) after separation

将Cu^{2+}/TA@PP-3在相同的实验条件下重复测试20次油水分离实验，实验结果如图9(c)所示。将测试的油水混合物油水质量比例固定为20 g:20 g，Cu^{2+}/TA@PP-3经过20次重复使用测试，油水分离效率仍达到95%以上，且分离材料的油水分离效率无明显下降趋势，表明PP/TA-3表面涂层结构的稳定性和良好的循环使用性能，能够适用于实际复杂的油水分离环境。

2.7　防污性能

防污性能是分离材料处理含油废水的重要指标。如图10所示的水下油滴黏附测试结果表明，当油滴滴加在Cu^{2+}/TA@PP-3复合材料表面后，随着注射器的移动，油滴能完全脱离材料表面，无任何黏附现象。由图11(a)和11(b)中可以看出，

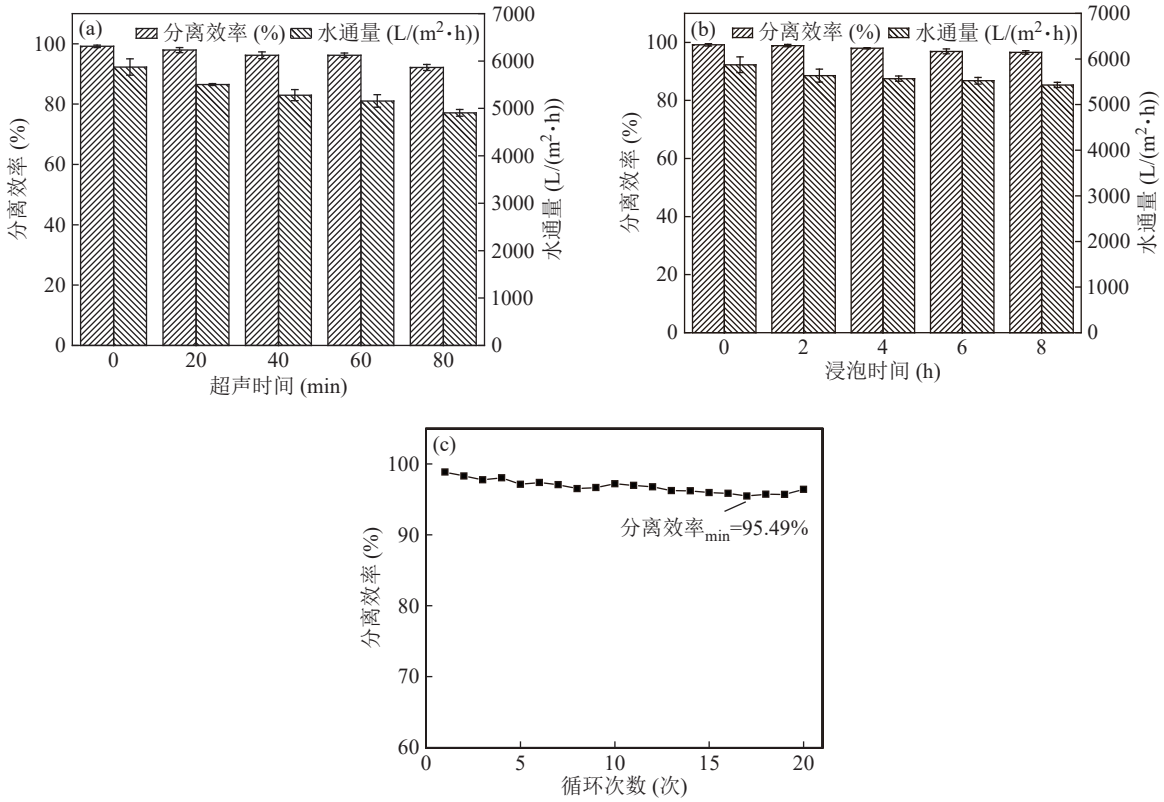


图 9 Cu^{2+}/TA@PP-3 在不同处理条件下的油水分离效率和水通量：(a)超声处理，(b) NaCl 溶液浸泡，(c)循环使用

Figure 9 Oil-water separation efficiency and water flux of Cu^{2+}/TA@PP-3 under different treatment conditions: (a) ultrasonic treatment, (b) NaCl solution immersion, (c) recycling

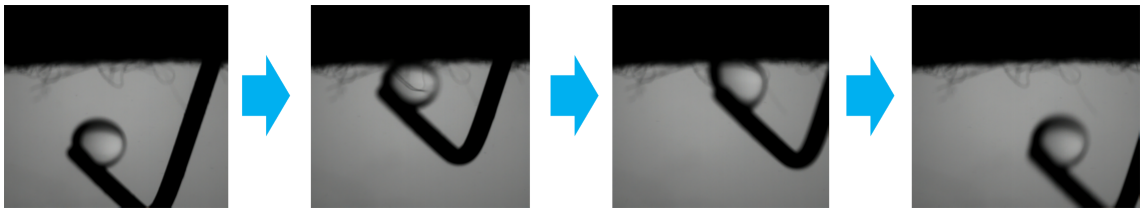


图 10 Cu^{2+}/TA@PP-3 水下油滴黏附测试

Figure 10 Cu^{2+}/TA@PP-3 underwater oil droplet adhesion test

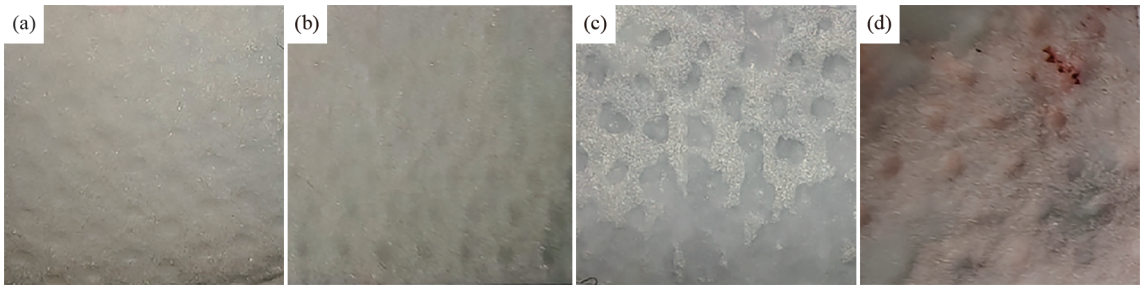


图 11 处理前后 Cu^{2+}/TA@PP-3 (a, b) 和 Cu^{2+}/TA@PP-5 (c, d) 防污性能对比

Figure 11 Comparison of antifouling performance of Cu^{2+}/TA@PP-3 (a, b) and Cu^{2+}/TA@PP-5 (c, d) before and after treatment

Cu^{2+}/TA@PP-3 在染色石油醚中浸泡后，将其浸入去离子水中即可去除表面黏附的石油醚，复合材料表面无油渍残留。相比之下，图 11(c) 和 11(d) 表明，经同样处理的 Cu^{2+}/TA@PP-5 浸入去离子水后，表面黏附的石油醚无法完全去除，部分残留于材料表面。这种差异源于材料表面水化层的完

整性。Cu^{2+}/TA@PP-3表面形成了完整的水化层，该层作为屏障有效阻止了油滴侵入材料表面，从而赋予其优异的自清洁和防污性能[25]。而Cu^{2+}/TA@PP-5表面的单宁酸涂层部分脱落，无法形成有效的水化屏障，导致油滴易于侵入材料表面。

3　结论

用贻贝仿生法，以聚丙烯熔喷无纺布为油水分离材料基材，单宁酸为表面改性剂，$CuSO_4$/H_2O_2为促进剂，制备了亲水、水下疏油Cu^{2+}/TA@PP MB油水分离材料。其中，Cu^{2+}与单宁酸螯合形成的金属-多酚络合物涂层在纤维表面均匀分散和稳定结合；H_2O_2溶液产生的活性氧物种能够促进单宁酸聚合，加快Cu^{2+}/TA涂层形成。实验结果表明，改性后的Cu^{2+}/TA@PP MB复合材料表面具有良好的亲水性和水下疏油性，对油水混合物的分离效率达到98%以上，且经20次的循环使用后油水分离效率保持稳定。在超声和高盐处理条件下，Cu^{2+}/TA涂层保持稳定，Cu^{2+}/TA@PP-3油水分离效率均大于92%。Cu^{2+}的引入提高了单宁酸涂层的稳定性和抗污染性，所制备分离材料在实际含油废水处理具有广阔应用潜力。

参考文献

1　Tan, S. L.; El Meragawi, S.; Majumder, M.; von Lau, E. Superhydrophilic and underwater superoleophobic Graphene oxide-Phytic acid membranes for efficient separation of oil-in-water emulsions. *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, 314, 123544.

2　Manikandan, S.; Subbaiya, R.; Saravanan, M.; Ponraj, M.; Selvam, M.; Pugazhendhi, A. A critical review of advanced nanotechnology and hybrid membrane based water recycling, reuse, and wastewater treatment processes. *Chemosphere*, **2022**, 289, 132867.

3　Ahmadi, F.; Faizi, M.; Tabatabai, S. A.; Beiki, D.; Shahhosseini, S. Comparison [3H]-flumazenil binding parameters in rat cortical membrane using different separation methods, filtration and centrifugation. *Nucl. Med. Biol.*, **2013**, 40(7), 896–900.

4　Wang, J. X.; Guo, Y.; Luo, C. X.; Chen, H. Y.; Pi, W. J.; Liu, B. G.; Yao, N. Y.; Qiu, J. T.; Zeng, Z.; Li, L. Q. Theory-guided preparation of pore size tunable porous carbon for efficient adsorption and separation of the light hydrocarbons. *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, 623, 156941.

5　古其林，李军佑，仲兆祥，邢卫红．油水高效分离用碳化硅膜的研究进展．膜科学与技术，**2024**，44(6), 145–157.

6　张跃忠，沈静，张少华，武鹏鹏，刘宝胜．超亲水-水下超疏油$ZnCo_2O_4$-不锈钢的制备及油水分离性能研究．表面技术，**2024**, 53(16), 198–207.

7　Shen, X.; Liu, P.; He, C. X.; Xia, S. B.; Liu, J. J.; Cheng, F. X.; Suo, H. B.; Zhao, Y. P.; Chen, L. Surface PEGylation of polyacrylonitrile membrane *via* thiol-ene click chemistry for efficient separation of oil-in-water emulsions. *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 255, 117418.

8　Zhang, N.; Yang, N.; Zhang, L. H.; Jiang, B.; Sun, Y. L.; Ma, J. W.; Cheng, K.; Peng, F. F. Facile hydrophilic modification of PVDF membrane with Ag/EGCG decorated micro/nanostructural surface for efficient oil-in-water emulsion separation. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 402, 126200.

9　李思诺，刘静，孙凯，李胜海．贻贝仿生矿化超亲水表面膜的制备及其油-水分离性能．膜科学与技术，**2024**, 44(4), 65–74.

10　Kong, W. G.; Zhang, L. F.; Yang, N.; Jiang, B.; Zhang, L. H.; Liu, Y. Polyphenol-assisted construction of hierarchical microstructure on membrane surface with self-cleaning properties for highly efficient oil/water separation. *J. Membr. Sci.*, **2024**, 712, 123222.

11　Fang, S. K.; Li, H. R.; Feng, S. D.; Wang, P. X.; Yu, Y.; Zhang, H.; Guo, J. TA modified PAN/PU nanofiber membrane with excellent strength for oil/water separation. *Fibres. Polym.*, **2024**, 25(1), 47–58.

12　马文龙，郝天煦，张威，王新亚，李永贵，陈明星．聚丙烯熔喷空气过滤材料表面仿生改性及性能．高分子材料科学与工程，**2024**, 40(2), 141–150.

13　陈微微，陈妍，夏孟胜，曹雪，李疆懿，高军凯．超亲水天然多酚改性膜的制备及其油水分离性能．精细化工，**2023**, 40(4), 829–837.

14　Zhang, Y. X.; Duan, X. F.; Tan, B. R.; Jiang, Y. C.; Wang, Y.; Qi, T. PVDF microfiltration membranes modified with AgNPs/tannic acid for efficient separation of oil and water emulsions. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2022**, 644, 128844.

15　Zhao, X. T.; Wang, R. X.; Lan, Y. Y.; Wang, T. Y.; Pan, J. F.; Liu, L. F. Engineering superwetting membranes through polyphenol-polycation-metal complexation for high-efficient oil/water separation: From polyphenol to tailored nanostructures. *J. Membr. Sci.*, **2021**, 630, 119310.

16　Tian, S. W.; Zhang, Y. Q.; Sha, Q. K.; Zhang, X. X.; Yang, T.; Yan, X. H.; Han, N. PPS/TA-PEI/*β*-FeOOH membranes with powerful photo-Fenton self-cleaning capability for efficient oil–water emulsion separation. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 485, 150069.

17　Liu, C.; Yan, M. J.; Guo, K. Y.; Gao, Y.; Liu, F.; Gao, B. Y.

Ta-Fe *in situ* coating PES membrane and its application in oily wastewater treatment: Insight into modification and anti-fouling mechanisms. *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, 346, 127506.

18 Xie, H. L.; Shen, L. G.; Xu, Y. C.; Hong, H. C.; Yang, L. N.; Li, R. J.; Lin, H. J. Tannic acid (Ta)-based coating modified membrane enhanced by successive inkjet printing of Fe^{3+} and sodium periodate (sp) for efficient oil-water separation. *SSRN Electron. J.*, **2022**, 660: 120873.

19 Wei, C.; Wang, C. L.; Hao, Y. J.; Zhang, X.; Long, J. S.; Lang, W. Z. Nature-inspired construction of poly(vinylidene fluoride) membranes through the coordination coating of tannic acid with copper ions for oil-in-water emulsions separation. *J. Membr. Sci.*, **2023**, 671, 121367.

20 张诗雨, 姚依婷, 董晨珊, 张如全, 杨红军, 顾绍金, 黄菁菁, 杜杰亳. 金属有机框架/聚丙烯纤维基复合材料对化学战剂模拟物的快速降解. 纺织学报, **2024**, 45(6), 134–141.

21 Zhang, R. X.; Ren, X. X.; Cai, P. X.; Zhong, L.; Lu, Y. Y.; Zhou, Z. G. Designing integrated Janus membrane based on a double-cross-linked polyphenol hydrophilic layer for complex emulsion separation. *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, 330, 125417.

22 张彩云, 范志颖, 杜培波, 文艳, 王娟, 葛凤燕. 基于金属酚网络设计的耐久抗菌织物及其性能. 印染, **2023**, 49(9), 52–55.

23 郑雅心, 孙菲, 刘高峰, 刘国金. 纳米纤维基膜材料在油水分离中的研究进展. 高分子通报, **2024**, (6), 757–765.

24 Kim, J.; Moon, M. W.; Kim, H. Y. Capillary rise in superhydrophilic rough channels. *Phys. Fluids*, **2020**, 32(3), 032105.

25 Ao, C. H.; Hu, R.; Zhao, J. Q.; Zhang, X. F.; Li, Q. Y.; Xia, T.; Zhang, W.; Lu, C. H. Reusable, salt-tolerant and superhydrophilic cellulose hydrogel-coated mesh for efficient gravity-driven oil/water separation. *Chem. Eng. J.*, **2018**, 338, 271–277.