

离子液体封端聚酰亚胺/聚乙烯吡咯烷酮静电纺丝纤维膜的制备及其油水分离性能研究

齐 鹏^{1*}, 贾宏葛², 李 俊³

(1. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006;

2. 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院 黑龙江省聚合物基复合材料重点实验室, 齐齐哈尔 161006;

3. 齐齐哈尔工程学院建筑工程系, 齐齐哈尔 161005)

摘要:本文利用亲水性离子液体(IL)对聚酰胺酸(PAA)进行封端,然后将亲水性聚乙烯吡咯烷酮(PVP)加入其 N-甲基-2-吡咯烷酮溶液中,利用静电纺丝法制备纤维膜。通过聚乙烯吡咯烷酮和离子液体的加入,聚酰亚胺的电纺过程更加稳定,扫描电子显微镜照片表明,制备的共混膜能形成连续纤维,最终制备的膜纤维直径、孔隙分布均匀。试验证实,电压为 16kV、射流速度为 0.8mL/min、固化距离 15cm 为最佳静电纺丝工艺。在经 IL 封端和 PVP 共混改性后的纤维膜获得更为优良的力学性能,弹性模量由原来的 729.12MPa 提高至 3131.78MPa,拉伸强度则由 86.84MPa 提升至 196.05MPa,断裂伸长率由 2.84% 提升至 12.90%,各项性能指标均有显著提高。由于加入亲水物质改性后,膜表面湿润性有显著改善,水接触角由未改性的 128.97° 降至 34.89°,此外,对乳化油/水混合液具有较好的分离效果,改性后的膜通量最高可达到 275.47/L·m⁻²·h⁻¹,分离效率最高可达到 92% 以上,循环使用 10 次后可保持 80% 以上的分离效率。这些性能对于该方案的设计可为未来污水处理领域提供新的思路。

关键词:静电纺丝法; 离子液体; 聚酰亚胺; 湿润性

引言

静电纺丝法^[1~9]是聚合物溶液或熔体在静电作用下,进行喷射拉伸从而获得纳米级纺丝纤维的一种方法,在电场力的作用下将带电的聚合物液滴加速推进,在电场力足够大时,液滴克服其表面张力形成喷射细流,且微小射流在喷射过程中经历溶剂蒸发后最终在接收板上固化,形成纤维状织物。作为一种高效纳米纤维的制备方法之一,由于其制造装置简单、纺丝成本低廉、可纺种类繁多和工艺可控等特点,静电纺丝法具有许多纳米纤维制备法所没有的优点。聚酰亚胺(PI)由于具有高强度、耐高温、耐辐射等特性,在静电纺丝纤维的制备上得到广泛应用。目前对于聚酰亚胺改性主要包括有机物共混、表面涂覆、表面接枝等方式^[10~12],而离子液体(IL)因其独特的溶解特性却很少应用在聚酰亚胺的改性中。含有长碳链离子液体的阳离子由于自组装形成球形纳米颗粒,所以产生的静电相互作用较大,使得在阳离子自组装层中存在一定的抗衡力,因此会对膜表面润湿性产生影响^[13]。IL 的加入不仅可以作为封端剂对聚酰亚胺的分子量进行调控,还能对膜表面湿润性、表面张力等产生影响^[14~17]。

本文将 IL 应用于聚酰亚胺静电纺丝中,以调节聚酰亚胺膜的表面润湿性。而聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的加入,可以利用其优异的粘接结合能力,促进与聚合物共混,适量比例的 PVP 还能够提高纺丝的成膜性,增强力学性能^[18]。通过对首次成功制备出成膜性较好的 IL-PAA/PVP 静电纺丝膜,并进行油/水分离测试,结果表明该膜对乳化油/水混合物具有优异的分离效果。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.06.007

收稿:2021-06-09;修回:2021-11-01;

基金项目:黑龙江省自然科学基金项目(LH2019B032),黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(135309503);

* 通讯联系人:贾宏葛,E-mail:01723@qqhru.edu.cn.

1 实验部分

1.1 实验试剂

4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、均苯四甲酸酐(PMDA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K88-96)、油红 O、亚甲基蓝,中国阿拉丁试剂有限公司;1-羧甲基-3-甲基咪唑氯盐(IL),99%纯度,中科院兰州化学物理研究所;N-甲基吡咯烷酮(NMP),吐温 80,无水乙醇、汽油、三氯甲烷、正己烷、甲苯、石油醚,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 IL-PI/PVP 膜的制备

IL-PAA/PVP 静电纺丝膜的过程如图 1 所示,首先将浓度 1mol/L 的 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)的 NMP 溶液(1.18mL)的置于反应釜,然后将 1.02mol 均苯四甲酸酐(PMDA)每隔 15min 分批次加入反应釜中,搅拌 1h 后,在釜中加入 0.1mol/mL 的 1-羧乙基-3-甲基咪唑氯盐的 NMP 溶液(0.8mL,质量浓度 0.1%)经机械搅拌 6h 后制得聚酰胺酸(IL-PAA)溶液。然后将 0.1% 的 PVP 的 NMP 溶液加入到 IL-PAA 溶液(5mL,质量浓度 25%)中共混搅拌,使 PVP 在溶液中分散完全,制得 IL-PAA/PVP 纺丝液。

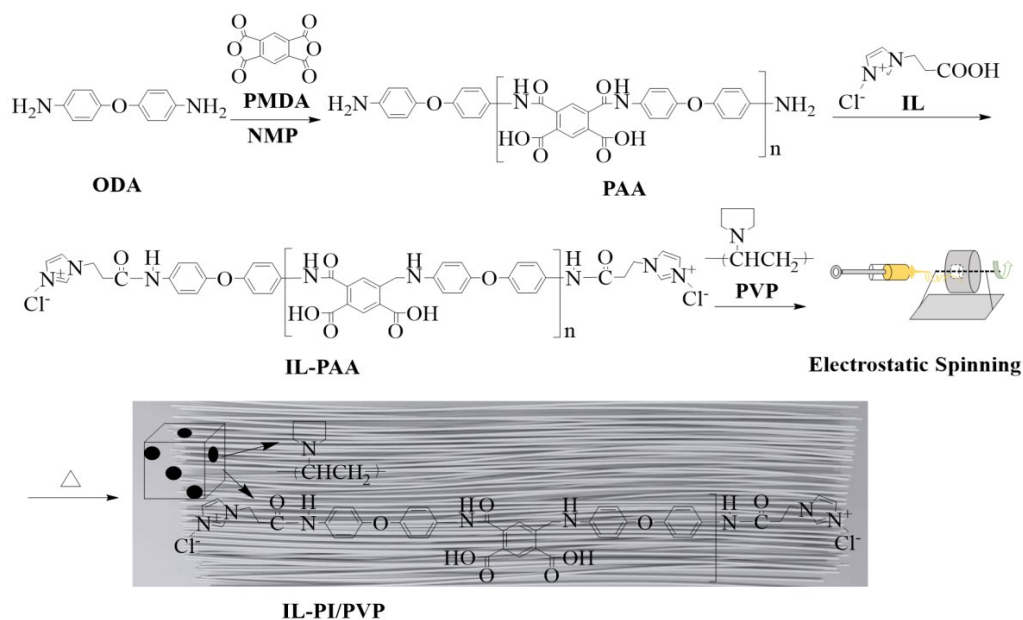


图 1 离子液体封端聚酰亚胺/聚乙烯吡咯烷酮膜制备过程

Figure 1 Ionic liquid capped polyimide/polyvinylpyrrolidone film preparation process

将 5mL 的 IL-PAA/PVP 纺丝液添加到注射器中,安装针头后,固定在静电纺丝仪器上进行纺丝制膜,电压分别设置为 14、16、18kV,纺丝固化距离为 15cm,喷射速率分别设为 0.4、0.8、1.0mol/mL,接收器速度设置为 200r/min。将所制得静电纺丝膜放置于烘箱中,80℃ 开始逐步升温至 280℃。去除残留溶剂同时完成 8h 高温环化。然后将其冷却至室温,最终得到离子液体封端聚酰亚胺共混膜(IL-PAA/PVP)。

1.3 油水混合物分离测试

对于油水混合物的配制是将石油醚与水分别用油红 O 与亚甲基蓝染色。按体积比 1 : 1 的比例配制,将配制好的油水混合物放置于膜上方,在抽滤瓶中依靠其自身重力进行分离效果试验。

1.4 IL-PI/PVP 电纺共混膜乳化油/水分离性能测试

对于乳化油的配制,在 1L 水中加入 30mL 吐温 80 乳化剂(非离子型亲水性表面活性剂),搅拌后将

1L 油(石油醚、正己烷、汽油等)缓慢加入水溶液中,最后再搅拌 20min。最终得到的乳化油能在室温下保持稳定。

通量 F 指固定时间内流过有效膜面积的流量体积,膜通量是通过(1)公式计算。由于本试验在未施加额外压力下进行测试,其单位则为 $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, V 指单位时间内流量体积, A 表示有效膜面积, ΔT 表示单位时间。

$$F = \frac{V}{A \Delta T} \quad (1)$$

分离效率主要用来判断材料的有效分离程度,水(油)纯度越高则表明有效分离能力越强。分离效率通过公式(2)计算, C_0 、 C_p 主分别表示分离前后液体浓度,采用紫外分光光度计测试。

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

1.5 实验仪器与设备

膜制备所需的静电纺丝机(永康乐业科技发展有限公司,SS 系列,中国北京),通过扫描电子显微镜(S-3400 型,日本日立公司)对膜的表面形貌进行观察;膜的结构表征则使用 Specdrum FT-IR 红外光谱仪(PE 公司,威豪市,美国马萨诸塞州);用接触角测试仪(鼎盛试验机检测设备有限公司,河北承德)测试膜的表面湿润性;用薄膜拉伸试验机(XLW(PC)-500N,济南兰光)测试膜的力学性能。

2 结果与讨论

2.1 静电纺丝条件对 IL-PI/PVP 纤维膜的影响

2.1.1 纺丝电压 本文在室温下对质量浓度 25% 的 IL-PAA/PVP 的 NMP 溶液,在不同电压下进行静电纺丝,制得的纤维形貌如图 2 所示。在电压施加至 14kV 时,制得纤维的形貌粗细不均(见图 2a),纺丝液所受电场力小于表面张力及溶液粘滞力,导致无法获得纤维或纤维成丝性较差。以 16kV 为临界电压时,对于前驱体溶液电场力略大于溶液表面张力,溶液以一定流速被喷射拉伸,获得连续纤维直径分布均匀(见图 2b)。当电压达到 18kV 时,由于电压超过临界值,电场力远大于溶液的表面张力,导致纺丝过程变得不稳定,部分溶液无法在短时间内得到充足拉伸,进而导致制备的电纺纤维粗细不均,纤维直径也较大(见图 2c)。实验证实,16kV 是 IL-PAA/PVP 的最佳电纺电压。这是因为,在静电纺丝过程中,聚合物溶液在高压静电场的作用下形成泰勒锥。由于内部电场产生的电场力以及非牛顿流体的粘性阻力克服溶液的表面张力从而产生向外驱动力,从而形成射流。所以当电场力随着电压增加而增大时,伴随溶液在电场、力场和流场中耦合,使纺丝液在金属收集板边缘产生尖端效应,这种情况不仅会加剧纺丝过程中溶液射流的不稳定性,对于最后纳米纤维固化沉积的纤维分布和纤维质量都会产生严重影响。所以电压在 16kV 时的纺丝粗细适中,分布均匀。

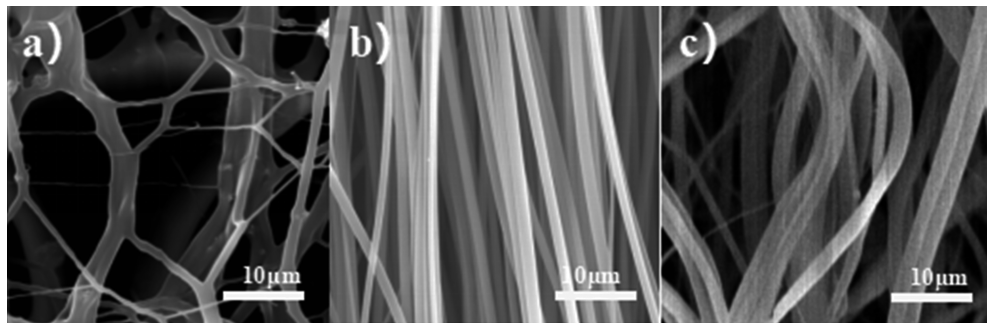


图 2 不同电压下制得 IL-PI/PVP 纤维膜扫描电子显微镜照片: (a) 14kV, (b) 16kV, (c) 18kV

Figure 2 SEM images of IL-PI/PVP fibrous membranes made at different spinning voltages:

(a) 14kV, (b) 16kV, (c) 18kV

2.1.2 射流速度 在固化距离 15cm, 电压 16kV, 室温条件下对质量分数为 25% 的 IL-PAA/PVP 的 NMP 溶液进行静电纺丝, 制得的纤维电镜图如图 3 所示, 由于纺丝速率主要依靠仪器中的推进装置进行调节, 不同射流速度能够对纤维直径大小产生直接影响。当射流速度为 0.4mL/min 时, 随着纺丝液进入电场后, 由于受到较强电场力的影响, 导致最终制备出的电纺纳米纤维直径较细, 且不均匀(见图 3a); 当射流速度为 0.8mL/min 时, 得到纤维, 能生成连续的纤维, 且纤维直径均匀, 成丝效果好(见图 3b); 当流速达到 1.0mL/min 得到纤维。由于纺丝液喷出过快、溶液挥发程度有限, 使得最后的纤维发生粘连, 成丝性较差(见图 3c)。通过以上实验结果, 可以得出纺丝的直径也随着流速的增加而增大, 而当射流速度过大时则会导致珠状纤维的形成。在不同射流速度的对比下, 0.8mL/min 为最佳射流速度, 制得的纤维最为均匀。

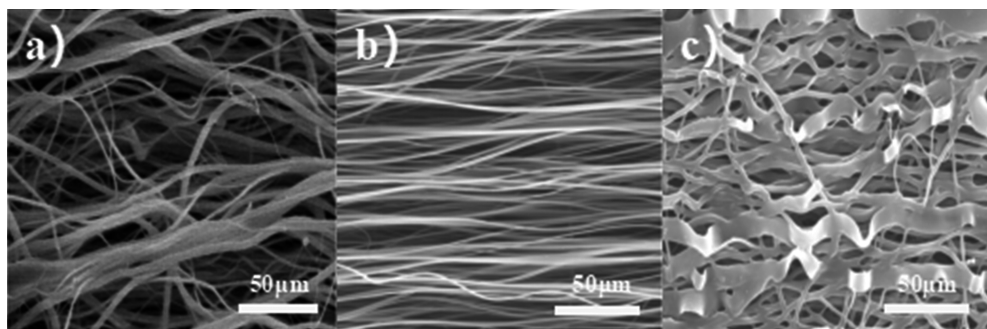


图 3 不同射流速度下制得的纤维膜扫描电子显微镜照片: (a) 0.4mL/min, (b) 0.8mL/min, (c) 1.0mL/min

Figure 3 SEM images of fibrous membranes produced at different jet velocities:

(a) 0.4mL/min, (b) 0.8mL/min, (c) 1.0mL/min

2.2 最佳工艺下所制备的 IL-PI/PVP 膜表征

2.2.1 静电纺丝改性膜的形貌表征 在固化距离 15cm、电压 16kV、射流速度为 0.8mL/min、室温条件下分别对质量百分数 25% 的纯 PAA、IL-PI/PVP 的 PAA 前驱体溶液进行静电纺丝, 所制备的静电纺丝膜表面形貌如图 4 所示, 能够看出离子液体和 PVP 作为共混组分存在的纤维膜(见图 4c、4d, 平均直径约 1.15 μ m)与纯 PI 膜(见图 4a 和 4b, 平均直径约 0.83 μ m)相比纤维直径增大, 这是由于离子液体较难挥发, 增加了溶液内部电荷密度, 阻碍了纤维固化成较小直径; PVP 的加入, 使溶液粘稠度增大, 最终导致纤维内部带状结构增多、纤维直径增大, 与纯 PI 纤维膜相比, IL-PI/PVP 纤维膜直径分布更为均匀。可以得出结论, 加入离子液体和 PVP 后的前驱体 PAA 溶液中, 在离子液体作为封端剂调节聚合物分子量, 使分子量分布更窄的同时, 还能提高纺丝液的导电性, 最终使得纺丝纤维直径增大, 直径分布更为均匀。

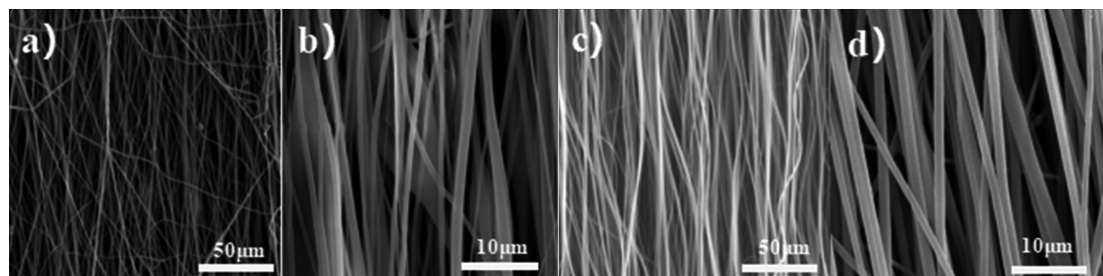


图 4 静电纺丝膜的电镜照片: (a, b) PI; (c, d) IL-PI/PVP

Figure 4 Electron micrographs of electrostatically spun films: (a, b) PI; (c, d) IL-PI/PVP

2.2.2 静电纺丝改性膜的红外光谱表征 FTIR 测定了纯 PI 膜和 IL-PI、IL-PI/PVP 电纺膜的分子结构。如图 5 所示, 所有混合基质膜均在 1721.27 和 1472.64 cm^{-1} 处出现了酰亚胺基团中的 C=O 键、C—N 键伸缩振动峰, 且 IL-PI、IL-PI/PVP 与纯 PI 膜相比在 1721.27 cm^{-1} 膜峰值更加明显, 也可说明除

去酰亚胺外还存在 IL 与 PI 的 C=O 键合。另外在 1560、1408.68、721.95 cm^{-1} 以及 606.01 cm^{-1} 处还观察到了咪唑环骨架以及附近甲基 C—H 键结构的振动吸收峰。随着 PVP 的加入,IL-PI/PVP 二元共混体系的红外谱图与 IL-PI 相比,位于 1245.21、1503.41、1721.27 cm^{-1} 位置较 IL-PI 红外谱图分别向高频移动了 5.60、4.78、5.69 cm^{-1} ,具有较大偏移。光谱结果表明电纺膜内含有离子液体,伴随 PVP 的加入,IL-PI/PVP 电纺膜中产生了峰位置及波形的明显变化。说明组分之间存在较强的相互作用力,并体现出较大的相容性。

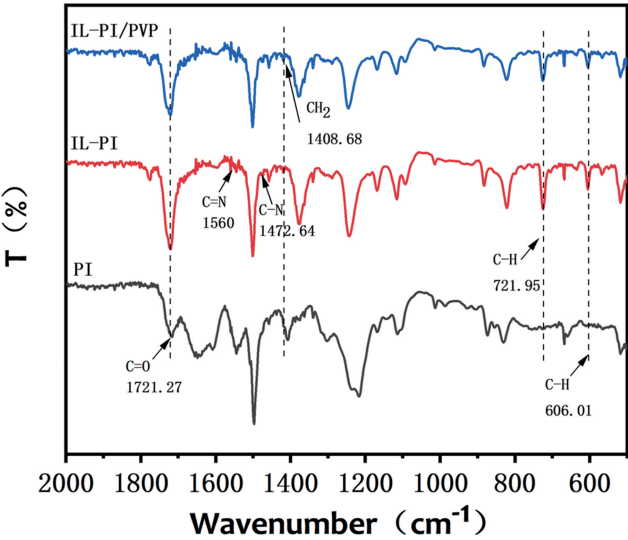


图 5 PI 膜和 IL-PI、IL-PI/PVP 膜的 FTIR 红外光谱
Figure 5 FTIR spectra of PI, IL-PI and IL-PI/PVP films

2.3 离子液体、聚乙烯吡咯烷酮对 PI 电纺膜力学性能的影响

如表 1 所示给出了膜厚在 111~163 μm 之间的纯 PI、IL-PI、IL-PI/PVP 混合基质膜的断裂伸长率和拉伸强度等力学测试数据。结果表明,加入离子液体后的 IL-PI 膜与纯 PI 膜相比,弹性模量由 729.12MPa 提高至 3057.74MPa,拉伸强度则由 86.84MPa 提升至 89.5MPa,断裂伸长率由 2.84% 提升至 6.26%,都得到较大提升。而 IL-PI/PVP 与前两者相比,弹性模量、断裂伸长率等各项数据又进一步得到提升,弹性模量达到 3131.78MPa,拉伸强度达到 196.05MPa,相比于纯 PI,分别提升了 3.29 倍和 1.25 倍。力学性能显著提升的原因是:离子液体作为封端剂在调节分子量的同时,还对分子链的排列产生影响,PI 取向度发生变化,导致混合基质膜与纯 PI 相比在弹性模量和拉伸强度方面都明显提高;另一方面,PVP 的加入为纯膜中引入分散相,且因为聚酰亚胺与 PVP 的相容性较好,在一定程度上也对纺丝纤维的力学性能起增强作用。

表 1 纯 PI、IL-PI 和 IL-PI/PVP 膜力学性能
Table 1 Mechanical properties of pure PI, IL-PI and IL-PI/PVP films

纤维膜	弹性模量/MPa	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PI	729.12	86.84	2.84
IL-PI	3057.74	89.50	6.26
IL-PI/PVP	3131.78	196.05	12.90

2.4 亲水化合物的加入对 PI 电纺膜水接触角的影响规律研究

亲水性离子液体封端剂以及 PVP 的加入,使得 IL-PI/PVP 纤维膜具有较好的表面湿润性。图 6 为 PI 与 IL-PI、IL-PI/PVP 膜的 20s 内的水接触角(WCA)变化规律图。图 6(a)为 PI 纤维膜水接触角,经过

20s 的变化一直保持在 $128^{\circ}\sim126^{\circ}$ 范围内,表明未改性的 PI 膜具有疏水性。图 6(b)可观察到 IL-PI 纤维膜接触角由 128.97° 降至 83.54° ,说明离子液体的加入能够对膜表面湿润性产生影响。如图 6(c)与前两者相比,IL-PI/PVP 的水接触角由最初的 57.38° 经一段时间变化后降低至 34.89° ,在加入离子液体及 PVP 后的纤维膜在 20s 内的接触角有比较明显的变化,接触角由 128.97° 降至 34.89° ,证明 IL-PI/PVP 纤维膜具有较为优异的亲水性,IL 和 PVP 的加入将能够提高油水分离效率,具体效果见下文。

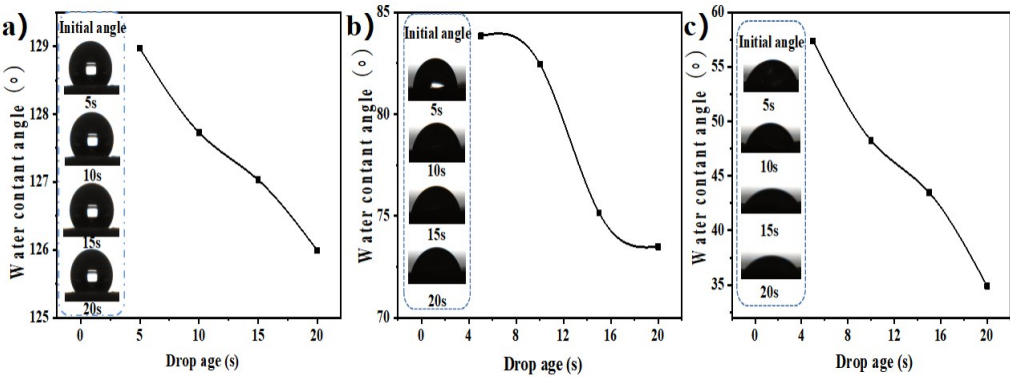


图 6 20s 内纤维膜水接触角变化: (a) PI, (b) IL-PI, (c) IL-PI/PVP

Figure 6 Change in fibrous membrane water contact angle over 20s: (a) PI, (b) IL-PI, (c) IL-PI/PVP

2.5 离子液体、聚乙烯吡咯烷酮对 PI 电纺膜油/水分离性能影响

2.5.1 IL-PI/PVP 电纺膜油/水混合物分离性能测试 分别配制一定比例未经乳化的石油醚、汽油、正己烷、甲苯与水的混合溶液,对膜进行分离性能的测试,将上述油/水混合物分别倒入已放置纤维膜的抽滤瓶中,随后被亚甲基蓝染色后的水快速全部通过,30min 后油依然几乎全部被截留。以石油醚为例,其分离过程由图 7 可知,在依靠自重前提下 15mL 的油水混合物在 30min 内得到完全分离,上层红色油被成功截留,说明 IL-PI/PVP 纤维膜对于部分油水混合物具有较好的分离效果。水滴快速通过,对油滴进行截留,证明亲水物质的加入改善了膜水湿润性。

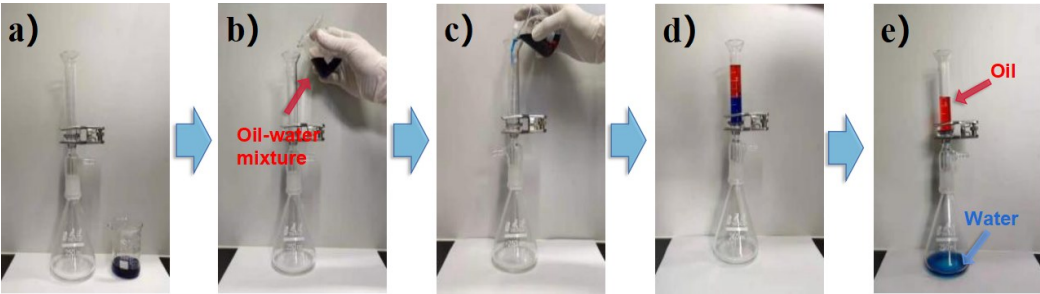


图 7 IL-PI/PVP 纤维膜对石油醚/水分离过程

Figure 7 Effect of IL-PI/PVP fiber membrane on petroleum ether/water separation process

2.5.2 电纺膜乳化油/水分离效果研究 膜对乳化石油醚/水分离的结果,由表 2 可知,改性后的 IL-PI/PVP 膜通量 F 由纯 PI 的 $120.56\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 提升至 $230.89\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,IL-PI/PVP 膜的分离效率 R 则由纯 PI 的 37.58% 提升至 92.42% 。

此外,本文也考察了乳化汽油/水、乳化正己烷/水、乳化甲苯/水的分离效果。由图 8 可知,对于 PI 膜的膜通量保持在 $110\sim130\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,分离效率则在 $30\%\sim35\%$ 的范围内,而经改性后的 IL-PI/PVP 膜在膜通量均可达到 $210\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上,对于分离效率最高也可达到 92% 以上,较纯 PI 膜有大幅度提升。对于通量及分离效率提高的原因,一方面,离子液体加入使溶液内部电荷密度增加从而使纤维直径增加^[19],而 PVP 的加入,使溶液粘稠度增大,进一步使纤维直径增大,孔隙率增加,所以通量增加。另一

表 2 纯 PI、IL-PI 和 IL-PI/PVP 对乳化石油醚/水分离性能

Table 2 Performance of pure PI, IL-PI and IL-PI/PVP for emulsified petroleum ether/water separation

纤维膜	水接触角	通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	分离效率/%
PI	128.97°	120.56	37.58
IL-PI	83.84°	170.62	78.93
IL-PI/PVP	34.89°	230.89	92.42

方面,因为离子液体及 PVP 等含大量亲水基团的加入,能够增强纤维膜水湿润性(上文已证明),提升纤维膜的分离效率。

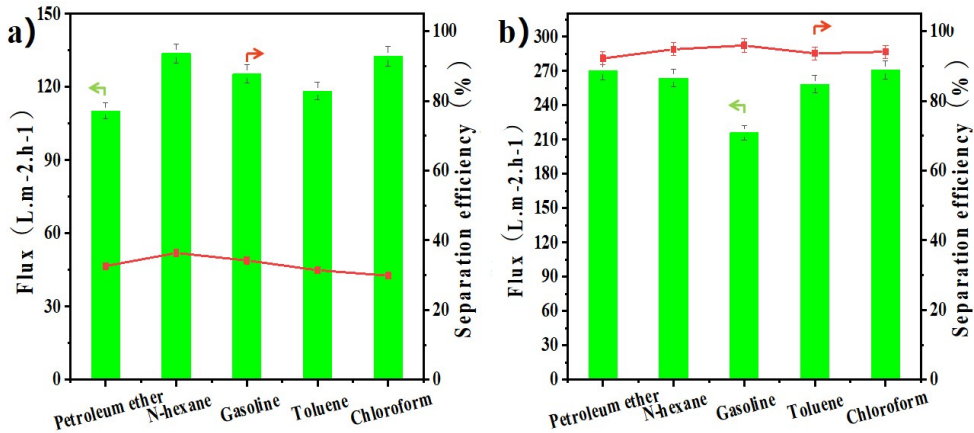


图 8 纤维膜对乳化油/水分离性能测试: (a) PI; (b) IL-PI/PVP

Figure 8 Performance test of fibre membrane for emulsified oil/water separation: (a) PI; (b) IL-PI/PVP

2.5.3 纤维膜循环使用测试 图 9 描绘了 IL-PI/PVP 纤维膜经过 10 次连续循环后的分离能力,对于多次循环下通量有所提高,由第一次的 230.89L·m⁻²·h⁻¹提升到 260.69L·m⁻²·h⁻¹,可能是由于在多次分离过程中,纤维间距变大导致膜孔径增大,膜通量提高,但同时导致分离效率下降。在 10 次循环分离后,改性后的 IL-PI/PVP 纤维膜仍可保持 80% 以上的分离效率,表明改性后的电纺膜具有较高稳定性和可重复使用性。在具有较为优异的力学性能的 PI 材料中引入大量的亲水基团,在保证力学强度的同时,离子液体降低膜表面能,促进膜在循环使用的同时能够维持较好的分离效率。

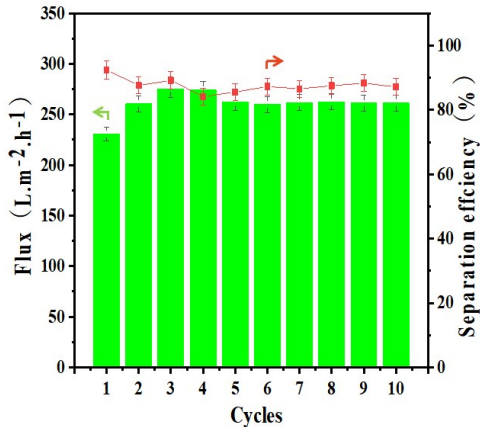


图 9 IL-PI/PVP 纤维膜循环使用性能测试

Figure 9 IL-PI/PVP fibre membrane recycling performance test

3 结 论

本文通过在聚酰亚胺静电纺丝溶液中加入离子液体进行封端,对聚合物分子量进行调节的同时改善纺丝效果,而 PVP 的加入能够提高电纺过程中的成膜性。通过考察不同的电纺条件,可以得知当电压为 16kV、射流速度为 0.8mL/min 时,得到的纤维直径最为均匀。加入离子液体 IL 和 PVP 后,采用静电纺丝法制备的 IL-PI/PVP 混合基质膜较纯 PI 膜相比,力学性能得到显著增强,纤维膜表面水接触角由 126.87°降至 34.89°。在对油水混合物的分离性能方面,改性后的纤维膜水通量最高可达 $275.47\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,分离效率最高 92.42%,经 10 次循环后分离效率仍可达 80%以上。

参考文献:

- [1] Baumgarten P K. J Colloid Interface Sci, 1971, 36(1): 71~79.
- [2] Ahmed F E, Lalia B S, Hashaikheh R. Desalination, 2015, 356: 15~30.
- [3] Choong L T S, Lin Y M, Rutledge G C. J Membr Sci, 2015, 486: 229~238.
- [4] Jiang S, Duan G, Chen L, Hu X, Hou H. Mater Lett, 2015, 140: 12~15.
- [5] Agarwal S, Greiner A. Polym Adv Technol, 2011, 22(3): 372~378.
- [6] Brune D A, Bicerano J. Polymer, 2002, 43(2): 369~387.
- [7] Woock T, Bjorgaard S, Tande B, Alshami A. Membr Technol, 2016, 2016(9): 7~12.
- [8] Yan F, Chen H, Lü Y, Lü Z, Yu S, Liu M, Gao C. J Membr Sci, 2016, 513: 108~116.
- [9] Liu C X, Zhang D R, He Y, Zhao X S, Bai R. J Membr Sci, 2010, 346(1): 121~130.
- [10] Ma W, Zhang M, Liu Z, Kang M, Huang C, Fu G. J Membr Sci, 2019, 570: 303~313.
- [11] Peng S, Chen Y, Jin X, Lu W, Gou M, Wei X, Xie J. J Membr Sci, 2020, 611: 118340.
- [12] Dong K, Liu X, Dong H, Zhang X, Zhang S. Chem Rev, 2017, 117 (10): 6636~6695.
- [13] Zhao Y, Li M, Lu Q. Langmuir, 2008, 24(8): 3937~3943.
- [14] Blanco D, Rivera N, Oulego P, Díaz M, González R, Battez A H. J Mol Liq, 2019, 288: 110995.
- [15] Qian W, Texter J, Yan F. Chem Soc Rev, 2017, 46(4): 1124~1159.
- [16] Jiang P, Jia H, Xu J, Zhou H, Zhang M, Xu S, Zang Y, Zhan X, Zhang Y. Polymer, 2021, 33(5): 568~575.
- [17] Deng X, Zhang J, Zhang L, Cheng G, Chen B, Zhang Y, Gao G. Ind Eng Chem Res, 2020, 59(14): 6672~6680.
- [18] Wei Y, Qi H, Gong X, Zhao S. Adv Mater Interfaces, 2018, 5(23), 1800576.
- [19] 喻棋. 材料导报, 2011, 25(21): 24~28.

Preparation of Ionic Liquid Capped Polyimide/Polyvinylpyrrolidone Electrospun Fiber Membrane and Its Oil-water Separation Performance

QI Peng^{1*}, JIA Hong-ge², LI Jun³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, heilongjiang province Key Laboratory of Polymeric Composition, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China; 3. Department of Architectural Engineering, Qiqihar Institute of Engineering, Qiqihar 161005, China)

Abstract: In this study, for the first time, poly(amido acid) (PAA) was capped using hydrophilic ionic liquid (IL), and then hydrophilic polyvinylpyrrolidone (PVP) was added to its *N*-methyl-2-pyrrolidone solution to prepare fibrous membranes by electrospinning. The electrospinning process of polyimide was made more stable by the addition of polyvinylpyrrolidone and ionic liquid. Scanning electron microscopy photographs showed that the prepared co-blended membranes could form continuous fibres, and the final prepared membranes possessed uniform fibre diameter and pore distribution. Tests confirmed that a voltage of 16kV, a jet speed of 0.8mL/min and a curing distance of 15cm was the optimum condition for electrostatic spinning process. After modification by IL capping and PVP co-blending, the fibre membrane obtained more excellent mechanical properties, with the elastic modulus increasing from 729.12MPa to 3131.78MPa, while the tensile strength increased from 86.84MPa to 196.05MPa and the elongation at break increased from 2.84% to 12.90%, with all data showing significant improvements. As a result of the modification with hydrophilic substances, the membrane surface wettability was significantly improved and the water contact angle decreased from 128.97° without modification to 34.89°. In addition, it has a better separation effect on emulsified oil/water mixture, and the maximum flux of the modified membrane can reach $275.47\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and the maximum separation efficiency can reach more than 92%, and it can maintain more than 80% separation efficiency after 10 cycles. These properties can provide new ideas for the design of this solution for future wastewater treatment.

Key words: Electrospinning method; Ionic liquid; Polyimide; Wettability