

水凝胶涂层改性NF油水分离膜研究

张 伟, 杜国勇

克拉玛依职业技术学院石油化学工程分院, 新疆 克拉玛依

收稿日期: 2026年6月4日; 录用日期: 2026年6月29日; 发布日期: 2026年7月13日

摘 要

研究开发了一种利用乙醇/水混合溶剂体系制备的稳定水凝胶涂层, 用于改性泡沫镍(NF)膜。该溶剂体系通过暂时抑制PVA与TA的氢键交联, 延缓凝胶化, 形成均匀前驱体涂层。同时, 引入纳米SiO₂提升表面粗糙度和凝胶稳定性。NF/PVA-TA-SiO₂膜具有超亲水性(水接触角0°)及水下超疏油性(油接触角152.4°), 对多种油水混合物的分离效率 > 99%, 对水包油乳液的分离效率为98.16%、通量达1534.2 L·m⁻²·h⁻¹。在pH = 2~12和3.5 wt% NaCl中浸泡12 h及30次磨损循环后, 仍保持优异润湿性及高分离效率, 表现出良好的耐酸碱盐性和机械稳定性。

关键词

PVA, TA, 超亲水/水下超疏油, 油水分离, 复合膜

Study on Hydrogel Coating Modified NF Membrane for Oil-Water Separation

Wei Zhang, Guoyong Du

Petrochemical Engineering Branch, Karamay Vocational and Technical College, Karamay Xinjiang

Received: June 4, 2026; accepted: June 29, 2026; published: July 13, 2026

Abstract

This study developed a stable hydrogel coating prepared in an ethanol/water mixed solvent system to modify nickel foam (NF) membranes. The solvent system temporarily inhibits hydrogen bond crosslinking between PVA and TA, delaying gelation to form a uniform precursor coating. Nano-SiO₂ was introduced to enhance surface roughness and gel stability. The NF/PVA-TA-SiO₂ membrane exhibits superhydrophilicity (water contact angle: 0°) and underwater superoleophobicity (oil contact angle: 152.4°). It achieves > 99% separation efficiency for various oil-water mixtures and 98.16% efficiency for oil-in-water emulsions, with a flux of 1534.2 L·m⁻²·h⁻¹. After immersion in pH 2~12

solutions and 3.5 wt% NaCl for 12 hours, as well as 30 abrasion cycles, the membrane maintains excellent wettability and high separation efficiency, demonstrating robust acid/alkali/salt resistance and mechanical stability.

Keywords

PVA, TA, Superhydrophilic/Underwater Superoleophobic, Oil-Water Separation, Composite Membrane

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

含油污水广泛产生于化工、油品运输、制革、食品加工等行业[1], 其中乳化油因表面活性剂存在而化学稳定性高, 分离难度大[2]。膜处理法具有环境友好、能耗低等优势, 但膜污染和机械强度差制约了实际应用。受鱼类表皮自清洁机制启发, 水下超疏油界面可通过超亲水性和多尺度粗糙结构构建[3]。目前常用的亲水改性方法各有缺陷: 聚多巴胺涂层聚合慢、成本高、强度差[4]; 羧甲基纤维素耐水性差[5]; 硅烷偶联剂工艺复杂且不环保。聚乙烯醇(PVA)作为一种绿色环保的亲水性聚合物, 其分子链间的氢键交联赋予其优异的力学性能, 能够承受油水分离过程中的机械应力(如水流冲击), 因其无毒、可生物降解、易于涂覆成膜且适合大规模制备, 在水凝胶领域获得了广泛应用[6][7]。本研究选用聚乙烯醇(PVA)作为基材, 其力学性能优异、可生物降解, 适合大规模制备, 同时引入富含酚羟基的天然单宁酸(TA)作为分子桥梁, 搭配纳米 SiO₂ 优化性能: 通过乙醇/水体系一步法调控 PVA 与 TA 的氢键交联, 降低吸水溶胀率, 可均匀涂覆在镍泡沫基底; 加入纳米 SiO₂ 可提升表面粗糙度、增强涂层稳定性, 同时提升亲水性、进一步抑制溶胀, 得到性能稳定的超亲水-水下超疏油分离膜。

2. 实验

2.1. 材料

泡沫镍(NF), 孔径 PPI 100, 采购自苏州科盛和金属材料厂。纳米二氧化硅(粒径 30 nm)、聚乙烯醇(AR)、单宁酸(AR)、乙醇(AR)、三氯甲烷(AR)、正己烷(AR)、吐温 80 (AR)、苏丹III (AR)均采购自成都市科隆化学品厂。甲苯(AR)采购自成都金山化学试剂厂。柴油来自中国石油加油站。

2.2. 制备

将一定量的 SiO₂ 加入到 94.0 g 去离子水和乙醇体积比为 1:1 的混合溶剂中, 超声混合处理 30 min, 使其混合均匀, 制备得到一定浓度的二氧化硅混合溶剂。然后将一定量 PVA 和 3 g 的 TA 溶于上述的 SiO₂ 混合溶剂中, 在 90℃下搅拌 3 h, 得到 PVA-TA-SiO₂ 水凝胶涂料。在 60℃下, 将预处理后的 NF 放入上述水凝胶涂料中浸泡 30 min, 然后将 NF 从凝胶中取出, 在 40℃下的烘箱中干燥, 得到超亲水 NF/PVA-TA-SiO₂。用上述同样的方法制备得到 NF/PVA-TA, 作为对照组。

2.3. 测试

水通量使用砂心玻璃装置(面积 12.56 cm²)。油水混合物(油:水 = 1:1)重力驱动分离, 效率 $\eta = m_1/m_0 \times$

100%。水包油(O/W)乳液(油:水 = 1:99, 1%吐温 80, 超声 1 h)分离效率采用红外测油仪。FTIR (Nicolet 6700)、XPS (X Pert PRO MPD)、SEM (FEI Quanta 650 FEG)及EDS 表征。水下油接触角(UWOCA)用 VGA 相机 + ImageJ 测定。稳定性: 20 次循环; 砂纸磨损: 将 NF 置于 600 目砂纸正上方, 载荷为 100 g, 并使其在砂纸上沿水平方向来回移动 20 cm, 至此完成了一个完整周期的磨损。经过 30 次拖拽循环; 化学稳定性: pH = 2~12 及 3.5 wt% NaCl 浸泡 12 h。

3. 结果与讨论

3.1. 改性条件优化

材料的润湿性与其表面的化学构造及其粗糙度之间有着密切的关联。水凝胶涂层中的 PVA 含量决定了涂层的粘度, 从而影响涂层 NF 的涂覆速率和水通量(图 1(a))。固定 TA 3%、SiO₂ 0.2%, PVA 从 1%增至 3%时, UWOCA 从 140.2°升至 148.4°, 水通量从 2.31×10^4 升至 $2.81 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; PVA > 3%时通量下降(孔隙堵塞)。固定 PVA 3%, SiO₂ 0.4%时, UWOCA 达 152.4°, 水通量 $3.18 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; 过量 SiO₂ 堵塞孔洞(图 1(b))。最佳条件: PVA 3%、TA 3%、SiO₂ 0.4%。

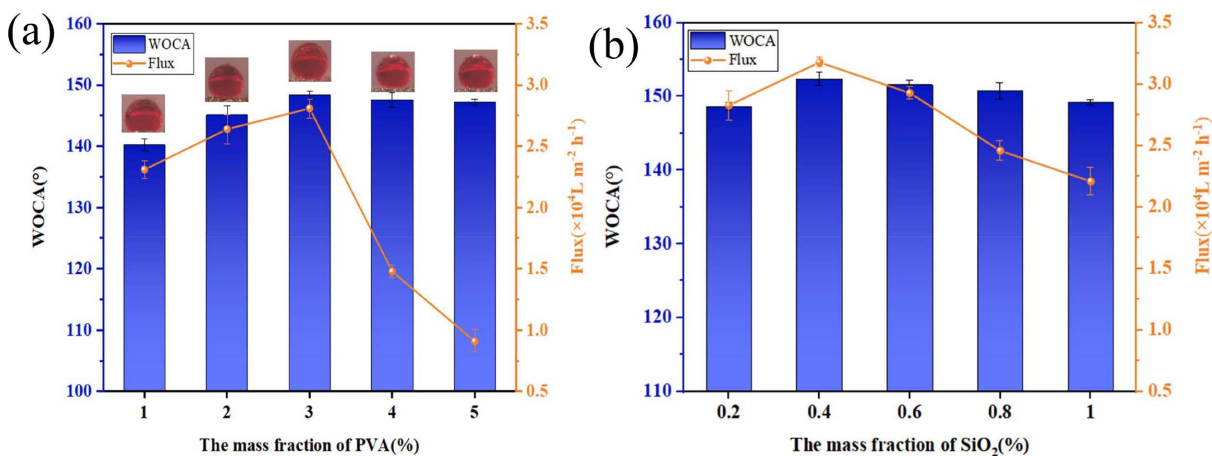


Figure 1. (a) Effect of PVA content on UWOCA and water flux; (b) Effect of SiO₂ content on UWOCA and water flux
图 1. (a) PVA 含量对 UWOCA 和水通量的影响; (b) SiO₂ 含量对 UWOCA 和水通量的影响

3.2. 化学结构与形貌

SEM 分析表征了原始 NF、NF/PVA-TA 和 NF/PVA-TA-SiO₂ 的表面形貌, 揭示了由于修饰而引起的显着结构变化。原始 NF 表面光滑; PVA-TA 修饰后形成致密凝胶层; 加入 SiO₂ 后表面均匀分布颗粒, 形成微纳粗糙结构(图 2(a)~(c))。EDS 显示 C、O、Si 均匀分布, 涂层成功(图 2(d))。

FTIR (图 3(a)): PVA-TA 在 $1707/1608 \text{ cm}^{-1}$ 出现 C=O/C=C 新峰, $\nu\text{O-H}$ 和 $\nu\text{C-OH}$ 向低波数偏移, 证实 PVA-TA 氢键交联。XPS (图 3(b)~(e)): NF/PVA-TA-SiO₂ 出现 Si2p 峰(103.65 eV), C 和 O 含量增加, Ni 减弱; C 1s 中 O-C=O 峰(288.7 eV)进一步证氢键; O 1s 中三峰排布, 中间 Si-O-C 为特征新增峰, 高结合能游离羟基峰面积压缩。

3.3. 抗油污性能

图 4(a)显示了油滴(三氯甲烷)在原始 NF 和 NF/PVA-TA-SiO₂ 表面的粘附行为。与原始 NF 相比, 油滴很容易从 NF/PVA-TA-SiO₂ 表面分离, 并且表面没有油滴残留。同时进行了水下油射流实验(图 4(b)),

用注射器将柴油(用苏丹III染色)迅速喷到 NF/PVA-TA-SiO₂ 表面, 高速喷油瞬间从其表面弹回, 不留痕迹。在图 4(c)中, 使 NF 在水中倾斜一定角度, 然后用注射器往 NF 表面注射三氯甲烷, 发现三氯甲烷附着在水下的原始 NF 上, 但它很容易从 NF/PVA-TA-SiO₂ 表面滑落并不留痕迹。这些观察结果充分证实, PVA-TA-SiO₂ 复合涂层能有效防止 NF 网络结构在油水分离过程中发生油相污染或孔道堵塞。

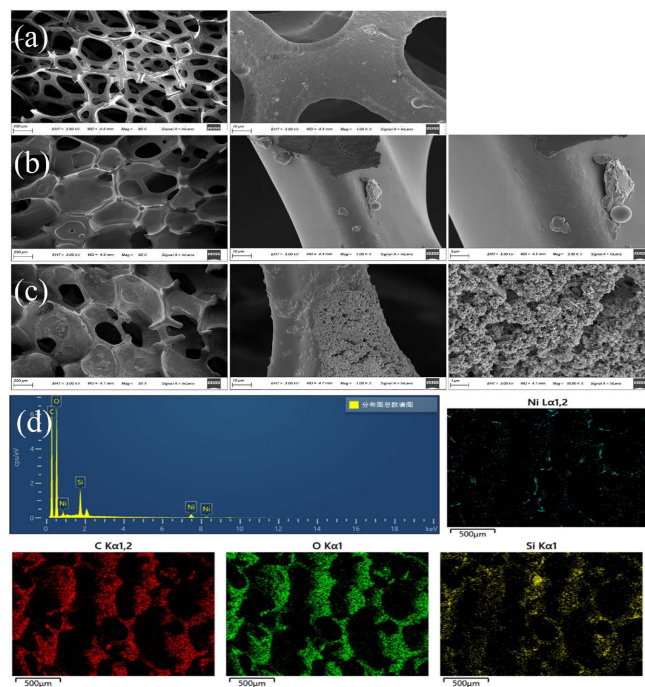


Figure 2. (a)~(d) SEM images of NF/PVA-TA-SiO₂ (with EDS elemental mapping)
图 2. (a)~(d) NF/PVA-TA-SiO₂ 的 SEM 图像(附 EDS 元素分布)

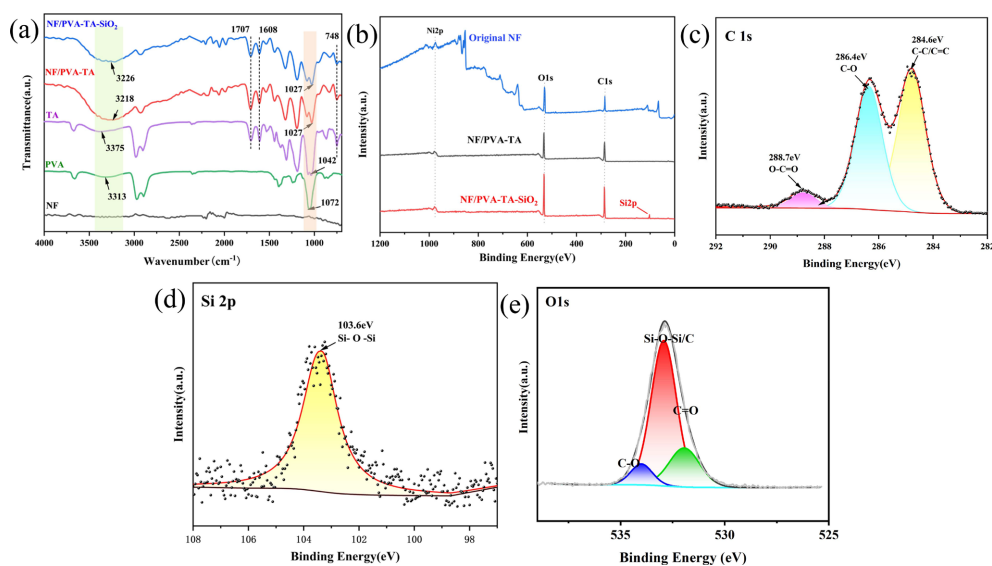


Figure 3. (a) FTIR spectra (PVA, TA, PVA-TA, PVA-TA-SiO₂); (b) XPS full spectra (raw NF, NF/PVA-TA, NF/PVA-TA-SiO₂); (c)~(e) C 1s, Si 2p and O 1s peaks of NF/PVA-TA-SiO₂

图 3. (a) FTIR 光谱(PVA、TA、PVA-TA、PVA-TA-SiO₂); (b) XPS 全谱(原始 NF、NF/PVA-TA、NF/PVA-TA-SiO₂); (c)~(e) NF/PVA-TA-SiO₂ 的 C 1s、Si 2p、O 1s 分峰

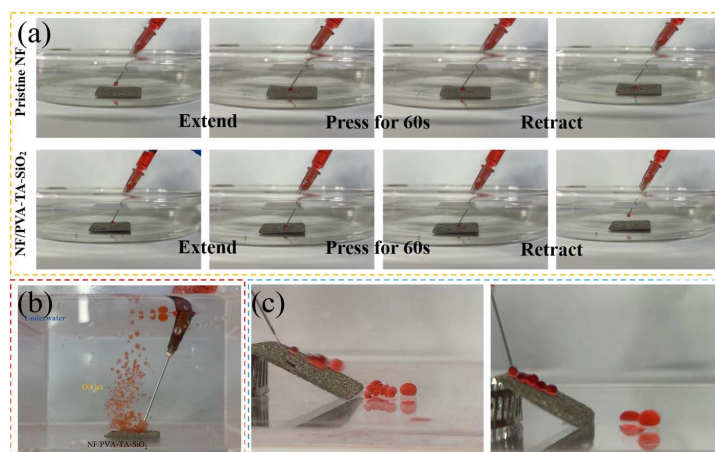


Figure 4. (a) Adhesion behaviour of oil droplets (chloroform) on the surfaces of pristine NF and NF/PVA-TA-SiO₂; (b) Photograph of an oil jet test under water; (c) Images of oil droplets (chloroform) on the inclined surfaces of pristine NF and NF/PVA-TA-SiO₂

图 4. (a) 油滴(三氯甲烷)在原始 NF 和 NF/PVA-TA-SiO₂ 表面的粘附行为; (b) 水下油射流试验照片; (c) 油滴(三氯甲烷)在倾斜的原始 NF 和 NF/PVA-TA-SiO₂ 表面的图像

3.4. 润湿性与油水分离

表面润湿性是油水分离材料的关键性能指标, 影响渗透性、抗污性和分离效率, 油接触角以染色的三氯甲烷为例。NF/PVA-TA-SiO₂ 空气中水接触角 0°, 水下油接触角 152.4° (图 5(a)), 对柴油、甲苯、正己烷等 UWOCA 均 > 150° (图 5(b))。采用制备的 O/W 乳剂(N/W、D/W、T/W、C/W)对 NF/PVA-TA-SiO₂ 的乳状液分离能力进行了评价, 重力驱动下, 分离效率均 > 99% (图 5(c))。20 次循环后效率仍 > 98% (图 5(d)), 通量稳定。

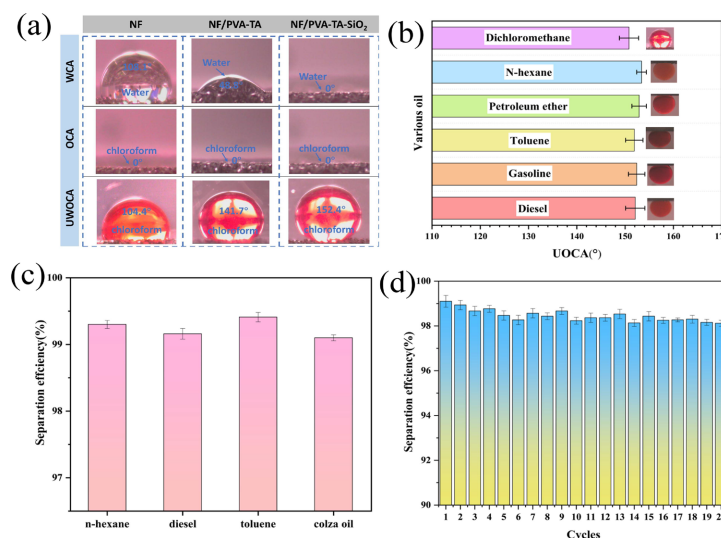


Figure 5. (a) Wettability of NF, NF/PVA-TA and NF/PVA-TA-SiO₂ (bar charts showing water contact angles and oil contact angles); (b) UWOCA of different oils on NF/PVA-TA-SiO₂; (c) Separation efficiency of NF/PVA-TA-SiO₂ for four oil-water mixtures; (d) Separation efficiency and flux for a n-hexane-water mixture after 20 cycles

图 5. (a) NF、NF/PVA-TA、NF/PVA-TA-SiO₂ 的润湿性(水接触角和油接触角柱状图); (b) 不同油品在 NF/PVA-TA-SiO₂ 上的 UWOCA; (c) NF/PVA-TA-SiO₂ 对四种油水混合物的分离效率; (d) 正己烷 - 水混合物 20 次循环试验的分离效率与通量

3.5. 乳液分离

为了探索多层 NF/PVA-TA-SiO₂ 的分离效率和通量随其数量的变化规律, 将多片改性后的 NF 通过层层压制法压制成 1 mm 厚的薄片, 分离正己烷/水乳液(图 6(a))。随片数增加, 效率提高, 通量下降。5 片压制(5-NF/PVA-TA-SiO₂)效果最优, 效率 98.16%、通量 1534.2 L·m⁻²·h⁻¹。对四种 O/W 乳液(正己烷/水、柴油/水、甲苯/水、三氯甲烷/水)分离效率均 > 95% (图 6(b)), 通量 > 1200 L·m⁻²·h⁻¹。光学显微镜显示分离后滤液澄清(图 6(c))。采用多层堆叠策略主要为弥补单层涂层包覆缺陷、调控凝胶交联密度与表面微观形貌; 该方式在提升涂层稳定性与分离选择性的同时, 增大孔道曲折度、减小平均孔径并降低渗透通量, 因此需优化涂覆层数以平衡分离效率与渗透性能。

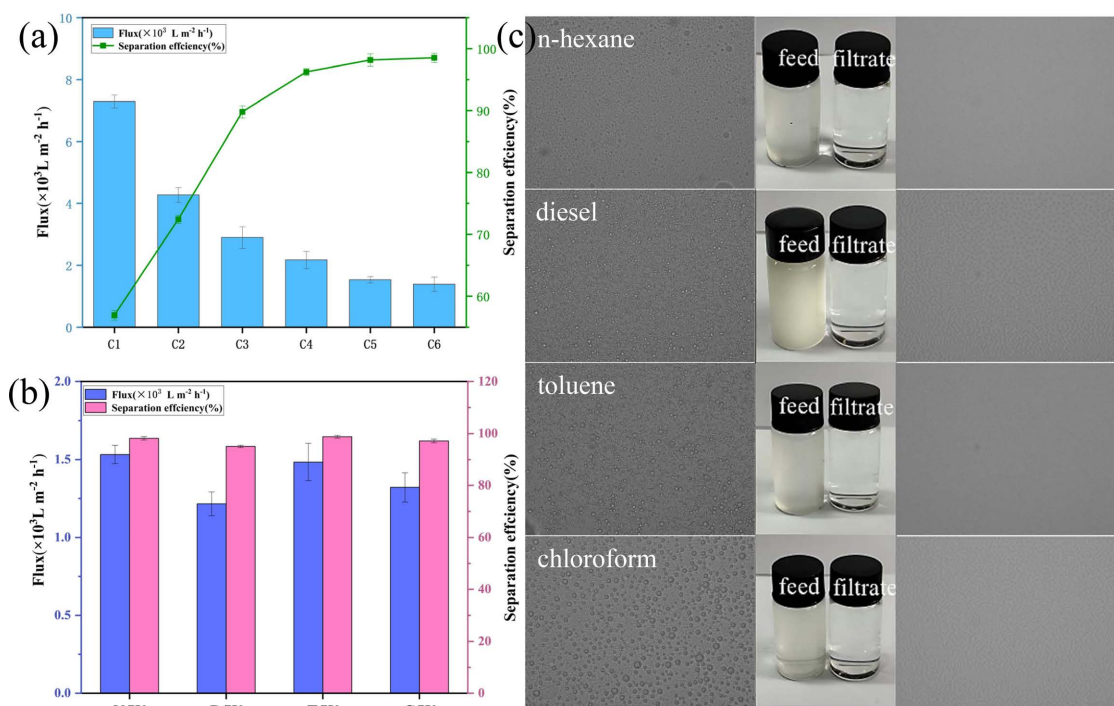


Figure 6. (a) Effect of the number of NF/PVA-TA-SiO₂ layers on emulsion separation efficiency and flux; (b) Separation flux and efficiency for N/W, D/W, T/W and C/W emulsions; (c) Photographs and optical microscope images of four types of O/W emulsions before and after separation

图 6. (a) NF/PVA-TA-SiO₂ 层数对乳液分离效率和通量的影响; (b) 对 N/W、D/W、T/W、C/W 乳液的分离通量和分离效率; (c) 四种 O/W 乳液分离前后的实物照片和光学显微镜图像

3.6. 稳定性

20 次循环后效率为 96.4%、通量达 1266 L·m⁻²·h⁻¹ (图 7(a))。30 次磨损后 UWOCA $\approx 148^\circ$, 效率 $\approx 97\%$ 、通量 > 1400 L·m⁻²·h⁻¹ (图 7(b), 图 7(c))。在 pH = 2~12 及 3.5% NaCl 中浸泡 12 h 后, 效率 $> 95\%$ 、通量 > 1000 L·m⁻²·h⁻¹ (图 7(d))。对比文献(表 1), 本膜分离性能优于多数重力驱动材料。

4. 结论

1) 乙醇/水混合溶剂一步法制备 NF/PVA-TA-SiO₂, 最佳条件为 PVA 3%、TA 3%、SiO₂ 0.4%。2) PVA-TA 氢键交联形成致密水凝胶, SiO₂ 构建微纳粗糙结构。3) NF/PVA-TA-SiO₂ 膜超亲水(0°)且水下超疏油(152.4°), 对多种油水混合物分离效率 $> 99\%$, 20 次循环后 $> 98\%$ 。4) 5 层压制膜对含表面活性剂乳液

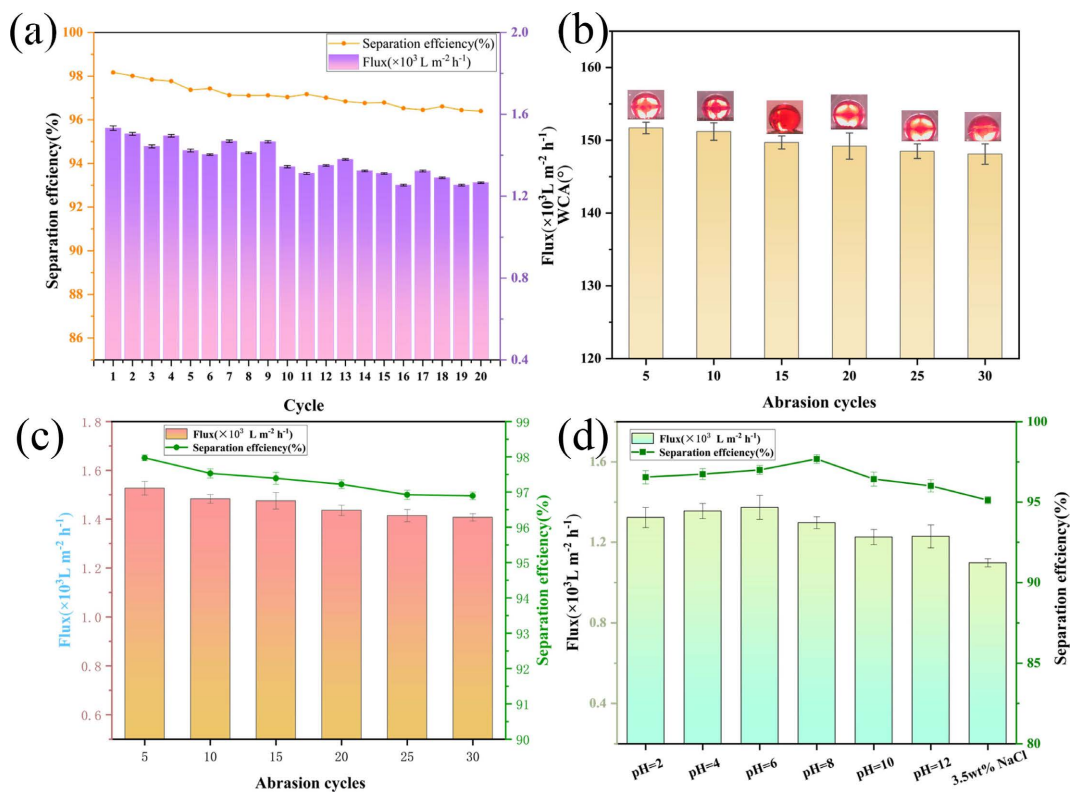


Figure 7. (a) Flux and efficiency after 20 cycles; (b), (c) UWOCA, separation efficiency, and flux after different numbers of wear cycles; (d) Separation efficiency and flux after immersion in solutions of different pH levels and salinity

图 7. (a) 20 次循环实验的通量和效率; (b)、(c) 不同磨损循环后的 UWOCA、分离效率及通量; (d) 不同 pH 及盐溶液浸泡后的分离效率和通量

Table 1. Comparison of the performance of the material developed in this study with that of superhydrophilic oil-water separation materials reported in the literature

表 1. 本工作与文献报道的超亲水油水分离材料性能比较

材料	分离条件	效率/%	通量/ $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	文献
M-CoOOH@ZIF-67	1 bar	98.42	425.7	[8]
DAC/PEI/PVDF	重力	99	350	[9]
MICP/SSM	重力	98.7	309	[10]
CS@CF	重力	98	1024	[11]

分离效率为 98.16%、通量达 $1534.2 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。5) 耐酸碱盐(pH = 2~12、3.5% NaCl)及 30 次磨损后性能稳定, 效率 > 95%、通量 > $1000 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] 徐雪, 孙亚, 朱晓丹, 等. 含油污水电破乳技术研究进展[J]. 工业水处理, 2025, 45(10): 18-28.
- [2] 顾镛, 卢浩, 杨强. 组合纤维聚结破乳除油技术研究进展[J]. 化工环保, 2025, 45(5): 616-623.
- [3] Liu, M., Zheng, Y., Zhai, J. and Jiang, L. (2010) Bioinspired Super-Antiwettable Interfaces with Special Liquid-Solid Adhesion. *Accounts of Chemical Research*, **43**, 368-377. <https://doi.org/10.1021/ar900205g>

-
- [4] Yang, S., Li, H., Liu, S., Wang, S., Li, H., Li, H., *et al.* (2022) Wodyetia Bifurcate Structured Carbon Fabrics with Durable Superhydrophobicity for High-Efficiency Oil-Water Separation. *Journal of Hazardous Materials*, **439**, Article 129688. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129688>
- [5] Rasouli, S., Rezaei, N., Hamed, H., Zendejboudi, S. and Duan, X. (2021) Superhydrophobic and Superoleophilic Membranes for Oil-Water Separation Application: A Comprehensive Review. *Materials & Design*, **204**, Article 109599. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109599>
- [6] Huang, J., Wu, C., Yu, X., Li, H., Ding, S. and Zhang, W. (2021) Biocompatible Autonomic Self-Healing PVA-TA Hydrogel with High Mechanical Strength. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **222**, Article 2100061. <https://doi.org/10.1002/macp.202100061>
- [7] Sau, S., Pandit, S. and Kundu, S. (2021) Crosslinked Poly (Vinyl Alcohol): Structural, Optical and Mechanical Properties. *Surfaces and Interfaces*, **25**, Article 101198. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101198>
- [8] Liu, S., Jiao, Z., Li, C., Xu, T., Liu, G., Zhu, H., *et al.* (2025) PTFE Composite Membrane with Peroxymonosulfate Activation Self-Cleaning for Highly-Efficient Oil-Water Emulsion Separation and Dye Degradation. *Journal of Membrane Science*, **713**, Article 123342. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.123342>
- [9] Liu, J., Huang, Y., Zhang, G., Wang, Q., Shen, S., Liu, D., *et al.* (2024) Dialdehyde Cellulose (DAC) and Polyethyleneimine (PEI) Coated Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membrane for Simultaneously Removing Emulsified Oils and Anionic Dyes. *Journal of Hazardous Materials*, **471**, Article 134341. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134341>
- [10] Tang, S. and Wang, Y. (2024) Mesh Coated with Microbially Induced Nanoscale Vaterite for Oil-in-Water Emulsion Separation. *Journal of Water Process Engineering*, **67**, Article 106132. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106132>
- [11] Yang, S., Li, M., Fang, G., Xue, M. and Lu, Y. (2021) Flexible Cement-Sand Coated Cotton Fabrics with Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic Wettability for the Separation of Water/Oil Mixtures and Oil-in-Water Emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **608**, Article 125611. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125611>