

特殊浸润性表面在油水分离中的应用

张靓, 赵宁*, 徐坚*

中国科学院化学研究所, 高分子物理与化学实验室, 北京 100190

* 联系人, E-mail: zhaoning@iccas.ac.cn; jxu@iccas.ac.cn

2013-01-18 收稿, 2013-04-10 接受, 2013-11-11 网络版发表

国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金(21121001)和国家重点基础研究发展计划(2013CB933000)资助

摘要 表面浸润性是固体表面的重要性质之一. 近年来, 包括超疏水表面、超亲水表面和超亲油表面在内的特殊浸润性表面在日常生活和工业生产中具有的广阔的应用前景, 引起了研究者的广泛关注, 其中特殊浸润性表面在油水分离中的应用是研究热点之一. 油水分离技术在化学化工领域有着重要影响, 例如原油泄漏的回收和有机试剂的分离等. 由于一般情况下油和水表面张力不同, 可以选择对油和水亲和力和不同的表面对其进行分离, 通过使表面具备特殊浸润性, 从而增强油水分离效率. 本文从(1) 超疏水超亲油表面, (2) 水下超亲油表面和(3) 可逆转变表面 3 部分总结了特殊浸润性表面用于油水分离的研究进展, 并对本领域目前的研究难点和未来的研究方向进行总结和展望.

关键词

浸润性
油水分离
超疏水
超亲水
超亲油

表面浸润性是固体表面的重要性质之一, 一般用接触角、滚动角或接触角滞后表征. 接触角是指在气、液、固三相接触线处沿气液界面所作的切线与固液界面之间的夹角, 反映了液体在固体表面的铺展程度; 滚动角为表面上的液体随表面倾斜角的增大而开始运动时的临界倾斜角; 接触角滞后指三相接触线向前、向后发生移动时的临界角(分别称为前进角和后退角)的差值, 二者反映了液体脱离固体表面的难易程度. 表面浸润性与表面的微观结构和化学组成有关. 固体表面自由能越低, 越不易被液体浸润; 反之, 表面自由能越高, 则越易被浸润; 而表面微结构对其浸润性有增强的作用. 通过表面微观结构和化学组成的共同作用, 可以得到具有特殊浸润性的表面, 例如超疏水、超亲水、超亲油表面等. 一般当水滴的接触角大于 150° , 滚动角小于 10° 时, 可以称该固体表面为超疏水表面; 当水滴/油滴的接触角接近于 0° 时, 可以称之为超亲水/超亲油表面.

近年来特殊浸润性表面的研究引起了广泛的关注. 特殊浸润性表面的制备主要涉及到表面粗糙度的构筑和表面化学修饰^[1-3]. 特殊浸润性表面在日常生活和工业生产中都有着重要的应用, 例如建筑外墙、织物表面的自清洁表面, 眼镜和窗户上的防雾涂层, 以及管道表面的减阻涂层^[4,5]. 此外, 特殊浸润性表面在防腐防污、防结冰、生物医药、能量储存方面也有着广阔的应用前景^[6,7]. 利用表面特殊浸润性进行油水分离是当前材料科学研究的一个热点问题. 油水分离技术在石油化工等领域有着重要的影响, 包括海面油污、采油废水的回收、有机溶剂的分离等. 由于一般水和油之间的表面张力相差很大, 选择对水和油浸润性不同的表面可以选择性对其中一相进行吸附, 对另一相排斥, 增强表面的浸润性可以提高分离效率. 本文主要从(1) 超疏水超亲油表面, (2) 水下超亲油表面, 和(3) 超亲超疏可逆转变表面 3 部分总结目前特殊浸润性表面在油水分离应用方面的研究进展.

引用格式: 张靓, 赵宁, 徐坚. 特殊浸润性表面在油水分离中的应用. 科学通报, 2013, 58: 3372-3380

Zhang L, Zhao N, Xu J. Surfaces with special wettability: Applications in oil/water separation (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3372-3380, doi: 10.1360/972013-93

1 超疏水超亲油表面

Wenzel 理论认为表面的粗糙度可以增强固体表面的浸润性^[8], 根据 Wenzel 方程:

$$\cos\theta^* = \gamma\cos\theta,$$

其中 θ 为液滴在固体表面的本征接触角, γ 为粗糙度系数, θ^* 为表观接触角. 对于水滴的本征接触角大于 90° 的表面, 在粗糙度达到一定程度时, 水滴的接触角可大于 150° ; 由于油的表面张力低, 若在同一表面的油本征接触角小于 90° , 则粗糙度增大后, 油滴的接触角接近为 0° . 超疏水超亲油的表面可以有效对油进行吸附, 进而对油水混合物实现分离.

1.1 超疏水网

Jiang 研究组^[9]首次利用超疏水超亲油的网状结构进行油水分离. 他们将聚四氟乙烯(PTFE)乳液在压缩空气下喷于孔洞直径为 $115\ \mu\text{m}$ 的不锈钢网的表面, 然后在 350°C 下加热 $30\ \text{min}$ 以去除黏合剂、分散剂和乳化剂等. 通过扫描电子显微镜(SEM)可以看到涂覆后不锈钢表面有球状和块状聚四氟乙烯(图 1(a), (b)); 网的空隙处没有涂覆材料, 使得空气可以流通. 水在该表面的接触角约为 156° , 滚动角仅为 4° ; 油的接触角为 0° , 说明其具有超疏水和超亲油的性质(图 1(c)). 水滴可以轻易从网表面滚落, 而柴油液滴接触到网表面时, 可迅速浸润, 并在 $240\ \text{ms}$ 之内穿过网孔(图 1(d)). 当网孔尺寸在 $50\sim 200\ \mu\text{m}$ 之间时, 水滴在其表面的接触角都在 150° 之上, 柴油的接触角小于 4° .

其后, 他们应用阴极电沉积, 以孔径 $55\ \mu\text{m}$ 的铜网作为工作电极, 硫酸铜和硫酸水溶液作为电解液, 制备了表面具有微纳多级结构的铜网^[10]. 然后利用月桂酸对表面修饰以降低表面能, 使得表面水接触角达到 $158^\circ\pm 2^\circ$, 滚动角仅为 2° , 而柴油可以快速通过该疏水网. 此外也可利用 ZnO 对不锈钢网进行修饰, 将水和液体石蜡倒入修饰后的网上, 石蜡穿过网落入下面容器中, 而水从上方滚落到容器外^[11]. Wu 等人^[12]利用类似的方法在不锈钢网表面化学沉积一层具有微纳二级结构的 ZnO, 然后用 PTFE 修饰得到具有良好稳定性的超疏水表面, 在 -10°C 或 50°C 的环境下保存 $24\ \text{h}$, 该表面仍然保持优异的疏水亲油性. 用类似的方法通过含氟硅烷^[13,14]、疏水二氧化硅^[15]、十六醇^[16]修饰金属网表面, 均可实现油水分离效果.

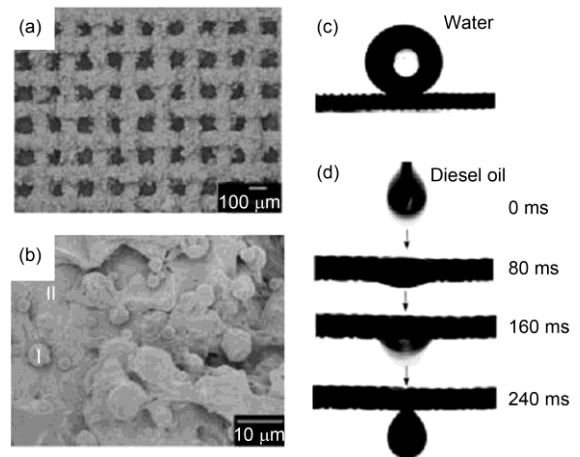


图 1 (a), (b) 聚四氟乙烯修饰的超疏水不锈钢网的 SEM 照片; (c) 水滴在超疏水网上照片; (d) 柴油穿过超疏水网照片^[9]

Wang 等人^[17]发现所制备的孔径为 $600\ \mu\text{m}$ 的超疏水不锈钢网, 甲苯、汽油和柴油可以很快从网面穿过滴下; 而网孔直径为 $38\ \mu\text{m}$ 时, 甲苯在网面铺展开, 而不是滴落下去. 将甲苯滴于大量水面, 将修饰后的 $38\ \mu\text{m}$ 不锈钢网放在水面, 甲苯可浸润不锈钢网, 达到饱和以后, 将网从水面移走即可分离油水, 并且干燥之后可以重复使用. 此外, 将 $600\ \mu\text{m}$ 超疏水网放入水下, 在水下滴入油滴, 当油滴接触到网时迅速扩展, 固体/气体/水相界面变为固体/油相/水相界面. 当油相在水下沿网面扩散时, 甚至可以穿过气相/水相界面(图 2).

用于油水分离的超疏水网制备较简单、成本低、可以大规模制备. 网孔对油水分离有着重要的影响, 但是网孔大小、分布、排列等因素对于分离效果的影响目前没有系统研究, 所涉及的油的种类也有限. 此外, 操作过程中若超疏水网上液体的压强过大, 或倒入油水混合物时冲力过大, 都可能导致水相穿过网孔, 破坏分离效果, 影响实际应用.

1.2 超疏水薄膜

Tu 等人^[18]将聚苯乙烯溶解在四氢呋喃(THF)中, 通过喷雾器喷在玻璃片表面, 形成具有不规则分布的微米球和纳米纤维的超疏水涂层. 将该薄膜置于水面上的柴油中 $20\ \text{min}$ 后称重, 结果显示每克聚苯乙烯纤维膜可以吸附 $21.6\ \text{g}$ 油. 此外, 他们还将聚苯乙烯溶液喷在作为支撑网的不锈钢网面, 虽然其水

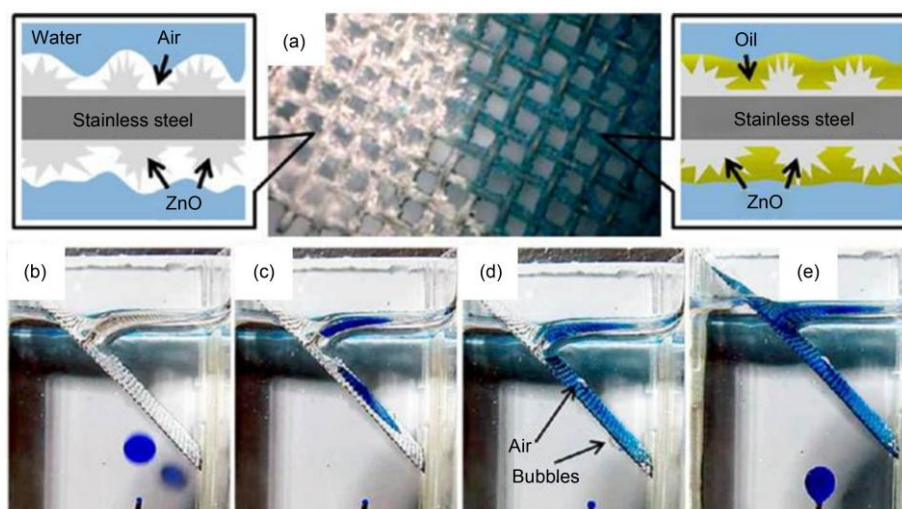


图2 (a) 具有 ZnO 微结构的超疏水网; (b)~(e) 当超疏水网浸入水下时, 可以捕捉并向液面上传递甲苯液滴^[17]

滴接触角仅为 110° , 但仍可作为过滤网使油通过而阻隔水, 其油水分离的效率达到 95%(质量分数)。

利用电沉积的方法将含氟的 3,4-乙炔二氧噻吩(EDOT)单体在 ITO 玻璃上电化学聚合, 可得到由 $0.3\sim 0.7\ \mu\text{m}$ 聚合物棒聚集形成微米级多孔结构的薄膜^[19]。该薄膜水滴接触角为 155° , 滚动角小于 10° , 并且其疏水性可保持数月, 而油可以在 3 s 内穿过薄膜。Chen 研究组^[20]将聚氨酯(PU)溶解在四氢呋喃/*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)混合溶液中进行电纺, 制备了具有珠丝结构的聚氨酯膜, 其水滴接触角从平整表面的 74° 提高到了 139° 。将其浸泡在疏水二氧化硅颗粒的溶液中进行修饰后接触角达到 150° 以上。将薄膜折叠放在漏斗内壁, 倒入水和油酸的混合物, 油酸可以缓慢透过薄膜, 而水被阻隔。此外, 聚苯乙烯胶体颗粒修饰的聚氨酯膜^[21]和聚乙烯基苯纳米微孔薄膜^[22]都可以用来进行油水分离。

Yuan 等人^[23]用水热法制备了直径约为 19 nm 的氧化锰纳米线, 得到的氧化锰分散液涂于特氟龙板上, 水挥发过程中纳米线会自组装形成几百微米的纳米束。这些纳米束构筑的薄膜宽度可达到 27 cm, 孔径约在 10 nm(图 3(a)), 具有超亲水性质, $2\ \mu\text{L}$ 的水滴可以在 0.05 s 内完全铺展。利用气相沉积方法, 在其表面沉积一层低表面能的聚二甲基硅氧烷(PDMS), 使得表面接触角提高到 $172^\circ\pm 1^\circ$, 且滞后角极小。不但可吸附为其自身重量的 20 倍的油, 还可选择性吸附乳化的油滴, 并能以类似薄层色谱的方法用于从混合溶剂中的分离出单一的溶剂(图 3(b), (c))。

对于用过滤方法分离油水的超疏水薄膜, 其优缺点和超疏水网类似。对于通过吸附油而进行分离的薄膜, 其吸油效率受薄膜厚度限制, 易达到饱和, 难于连续化进行, 更适合于实验室操作。

1.3 超疏水颗粒

Zhu 等人^[24]制备了核壳结构的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 纳米颗粒, 其直径约为 $30\sim 200\ \text{nm}$ 。用乙氧基三乙氧基硅烷进行修饰后, 这些颗粒具有超疏水和超亲油的性质, 可以吸附自身重量 3.9 倍的润滑油。当施加外加磁场时, 颗粒可以使油从水面分离, 并且利用在乙醇中超声即可将吸附的油与颗粒分离。分离后 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 纳米颗粒仍具有超疏水超亲油的性质, 可以重复使用。并且该纳米颗粒具有良好的热稳定性, 在 450°C 下仍能保持其特殊浸润性。其后他们以聚苯乙烯胶体晶体作为模板, 制备了三维多孔的 Fe/C 纳米复合物^[25]。在不需要任何修饰下, 其表面即具有超疏水超亲油的性质。该复合物对润滑油、大豆油、原油、十二烷和癸烷的吸附效果依次降低, 研究表明其分离效果与油的密度和黏度相关。此外还可以利用类似的办法制备 Co/C 和 Ni/C 超疏水超亲油复合物。

Wang 研究组^[26]利用超疏水的纳米机器人来收集油滴。首先以多孔聚碳酸酯薄膜为模板制备聚乙撑二氧噻吩(PEDOT)/Pt 双层微管, 在其表面沉积 Ni/Au , 然后将外表面用长链烷基硫醇修饰, 得到的微管长约 $8\ \mu\text{m}$, 外表面具有超疏水性质。在 H_2O_2 存

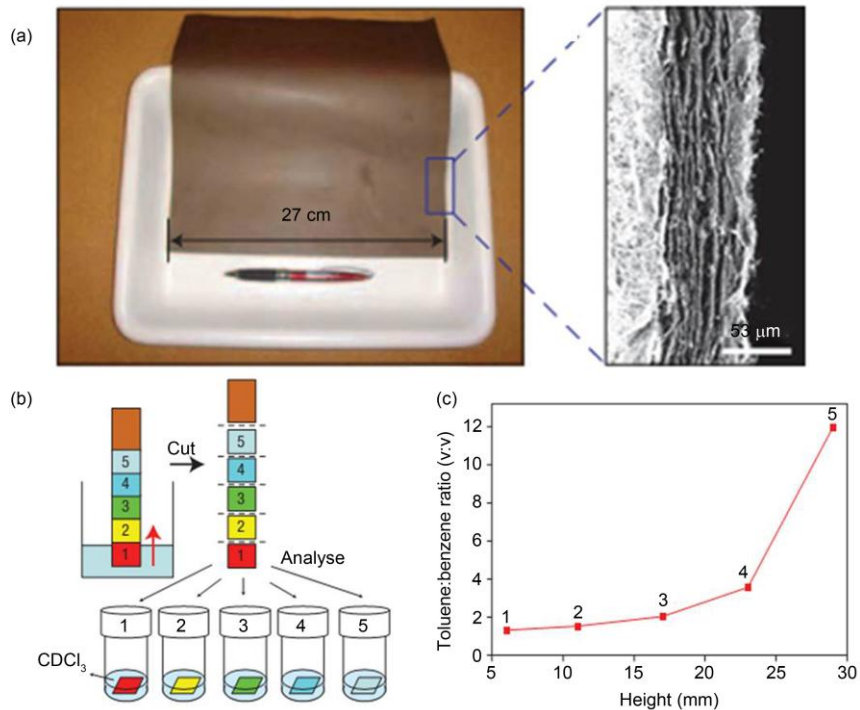


图3 (a) 氧化锰薄膜及其截面的 SEM 照片; (b) 利用该薄膜对甲苯和苯进行分离; (c) 对应(b)中超疏水薄膜上不同位置的溶剂比例^[23]

在的条件下, 内层的 Pt 可以催化 H_2O_2 产生氧气气泡推动微管前进, 并可对自由漂浮的油滴进行收集. 收集的油滴随时间的增长而增多, 航行 80 s 时, 可收集大约 40 个油滴, 其最大收集体积约是微管自身体积的 10 倍. 同时研究了修饰剂烷基硫醇的碳链长度和极性对收集油滴的影响.

Xu 研究组^[27]受贻贝和荷叶的启发, 将海洋附着生物的强黏附特性与荷叶表面微纳多级结构结合, 发展了一种利用具有贻贝黏附蛋白仿生结构的多巴胺修饰微粒表面, 进而制备微纳多级结构超疏水颗粒的通用制备方法. 该方法可对直径从几百纳米到几微米, 从亲水到疏水的多种颗粒改性; 也可将不同组成和尺寸的微粒在“一锅”中改性得到超疏水颗粒. 以羟基铁粉为核, 通过此方法可制备得到磁性超疏水超亲油颗粒, 能实现油水分离并在磁场控制下对油相进行运输(图 4(a)). 在清洗后, 颗粒依然保持超疏水超亲油的性质, 可以重复利用. 同时, 还发现磁性超疏水颗粒包裹的油相能在水下自发形成珠滴(图 4(b)), 并稳定存在几个月以上.

超疏水颗粒尺寸细小, 主要集中在油水界面处, 颗粒对油相包覆后, 需要磁力或其他外力进行分离,

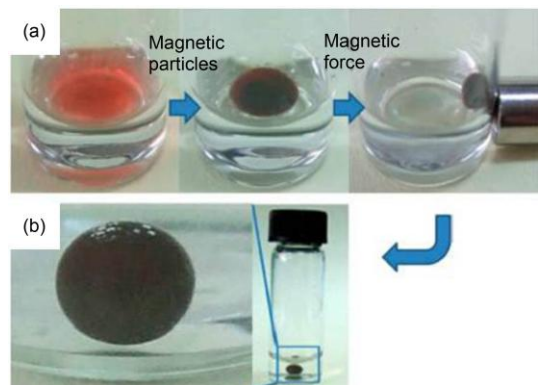


图4 (a) 超疏水超亲油磁性颗粒加入到油水混合体系中分散在油相中, 油相可在磁场下迁移; (b) 水下自发形成由超疏水磁性颗粒包裹的油滴^[27]

回收再利用时可能带来一定的损失, 适用于小型、微型体系的油水分离.

1.4 超疏水海绵与织物

海绵的大孔洞可为储存大量的油提供场所. Zhu 等人^[28]在孔径为 200~450 μm 聚氨酯海绵表面沉积一层铜, 然后于硝酸银和十二酸中反应, 在表面生成直径为 100~200 nm $\text{Cu-C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOAg}$ 纳米颗粒. 将修

饰后的海绵放入油水混合物中,油很快吸附到海绵之中,其吸附量达到自身重量的13倍(图5(a)),吸附的油可通过挤压排出(图5(b)).对润滑油、辛烷、癸烷和十二烷循环使用6~9次,该超疏水海绵能保持良好的吸附效率. Calcagnile 等人^[29]将等重量的 PTFE 粉末置于聚氨酯海绵上,利用摩擦带电的方法使其吸附,然后利用毛细力进一步复合具有磁性的氧化铁纳米颗粒,得到的复合海绵具有超疏水、超亲油和磁响应的特性.其吸附效率在酸性、碱性溶液和盐水没有变化.将吸附油的海绵在甲苯中超声,可使磁性纳米颗粒和油脱离.脱离后的氧化铁颗粒可以在磁铁的作用下进行回收,但是回收率仅为80%.

Li 等人^[30]利用1,3,5-三乙炔基苯在 Pd(II)/Cu(I) 催化下聚合,制备具有三维网络结构的多孔共轭高分子材料.其水滴表面接触角为 167° ,滚动角约为 2° ,而柴油在其上的接触角接近 0° .因为具有 $1\sim 2$ nm 的微孔和大于 2 nm 的介孔,所以有机溶剂可以被吸附到这些微孔和介孔中.这种共轭高分子材料总的孔隙率达到 1.58 g cm^{-3} ,表面积为 $955\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$,吸收油的能力可达到 $700\%\sim 1000\%$.并且对硝基苯、二氯苯和苯酚等毒性大的有机溶剂具有优异的吸附性能.此外,他们还将得到的疏水亲油共轭多孔高分子修饰到海绵表面进行油水分离.

Choi 等人^[31]利用方糖为模板,制备了 PDMS 海绵.方糖的晶粒为 $400\sim 500\text{ }\mu\text{m}$,得到的 PDMS 具有多孔、相互连接的三维骨架结构,其密度为 $0.18\sim 0.75\text{ g cm}^{-3}$,弹性模量为 0.00002 GPa ,该 PDMS 海绵对油的吸附最大可达自身重量的10倍. Cervin 等人^[32]用冷冻干燥的方法制备了孔隙率达到99%以上的纤维素气凝胶,然后用硅烷化学气相沉积对其表面进行修饰.其水滴接触角约在 150° ,而非极性的油滴可以在 0.1 s 内完全浸入其内部,可以吸附其自身重量45

倍的非极性液体,并且可以循环使用.

Li 等人^[33]用 Fe, Co, Cu, Ni 和 Ag 的纳米颗粒或氧化物的纳米颗粒修饰织物,然后用十八烷基硫醇与金属纳米晶体反应,得到超疏水性质.此外修饰的纳米晶体还可以提供其他性质,例如 Fe_3O_4 可使其具有磁性,Ag 颗粒具有杀菌性能.修饰的织物表面对热水、表面活性剂以及在非极性液体中超声后都表现出良好的稳定性.以此种方法修饰的织物和海绵都可以作为油水分离材料. Zhang 等人^[34]利用化学气相沉积的方法在聚酯纤维织布上生长硅纳米线.由于前驱体为气相,穿透性很强,内部的纤维表面也能生成硅纳米线.当将修饰后的织布浸入水中后,通过反光可知布和水的界面有一层空气,该空气层可以在水下保持数周.在油水分离实验中,他们将油和 0.1 mol L^{-1} 的盐酸溶液通过超疏水的布倒入盛有 0.1 mol L^{-1} 的硝酸银的试管中,试管内并没有氯化银沉淀产生,说明盐酸的水溶液都被阻隔在布的表面.在反复使用后,该聚酯布仍能保持优异的超疏水超亲油性.此外,他们将聚酯纤维做成袋子,进行疏水改性后,在袋中放入海绵,然后浸入到含有 15 mL 原油的大量水中,在磁性搅拌下, 10 min 之内几乎所有的原油都进入到超疏水袋子中,而对比没有修饰的聚酯袋,油和水都浸入袋中.

Su 等人^[35]利用二氧化硅溶胶处理一个内径为 20 mm ,外径为 30 mm ,长度为 250 mm 的多孔陶瓷管的表面,然后利用 PU-PDMS 对其表面进行疏水处理.修饰后的管表面水滴接触角为 161.2° ,煤油可以完全浸润其表面.当陶瓷管被煤油浸润后,水在表面的接触角下降到 123.3° .以 4 kg 含有不同煤油含量的水作为分离样品,研究发现煤油的含量对其分离效率具有一定影响,并且分离物中含有少量的水.此外还研究了含有 4% 煤油和 2.5% 黏土的混合水溶液作

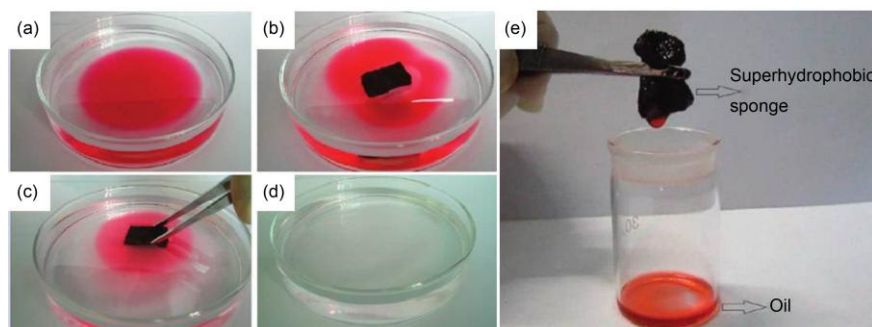


图5 (a)~(d) 超疏水海绵吸附和移除水表面的润滑油; (e) 吸附的油从超疏水海绵中挤出^[28]

为复杂油水体系,其分离效率有所下降,并且分离物中仍含有少量的水.但是由于黏土被堵截在分离管的空隙中,使得分离出来的煤油中不含黏土颗粒.此种方法可以用于油相中含有固体颗粒的油水分离.

海绵等块状材料具有吸附效率高、形变量大、可重复使用等优点,但是由于尺寸大,使得大规模改性较难.

2 水下超亲油表面

利用特殊浸润性进行油水分离除利用超疏水网或薄膜透油阻水外,也可以通过表面浸润性的调控,制备透水阻油的表面.当把一个表面放入水下时,固-气-液界面变为固-液(水)-液(油)界面.通过杨氏方程可知,在空气中亲水的表面和疏油的表面,在水下一般都具有疏油的性质^[36].

Jiang 研究组^[37]将不锈钢网浸泡在含有黏附剂的预凝胶中,然后垂直缓慢拉出,使预凝胶均匀地黏附在不锈钢丝表面,利用紫外辐射引发聚合形成凝胶网络.在水下,油滴在其表面的接触角约为 155° ,并且黏附力很低.将油水混合物倒在表面时,水可以轻易地从孔洞间穿过落下,而油被阻挡在凝胶网表面(图 6(a)).其对植物油、汽油、柴油、石油醚、正己烷和原油的分离效率都达到 99%以上.由于表面对油的吸引力很弱,可以有效地防止油污对表面的污染.但网孔的大小对油水分离效果影响还需进一步研究.

Jin 等人^[38]通过氯硅烷水解缩合在玻璃基底表面构造三维网络结构,制备了在空气中超双疏的有机硅表面.在空气中,表面的水和油的接触角分别为 $168.2^\circ \pm 1.3^\circ$ 和 $148.1^\circ \pm 2.1^\circ$.而当将表面浸入水下时,气、油、固界面转变为水、油、固界面,油在表面的接触角接近为 0° ,并且这种水下超亲油的性质可以保持 24 h.用此方法修饰的空心玻璃管没入水下时,水中的二氯乙烷小液滴会聚集进入超亲油的玻璃管中从而实现水中油相的抽取分离.

Kota 等人^[39]利用含氟笼型倍半硅氧烷(POSS)和交联的聚乙烯醇二丙酸酯(PEGDA)修饰不锈钢网和织物表面,得到的表面具有湿响应性,不论在空气中还是在水下都具有超亲水和超疏油的性质.在空气中,由于含氟 POSS 表面能较低,所以覆盖在表面,并具有一定的粗糙度.而在水下时,聚合物构象发生改变,PEGDA 暴露在表面通过形成氢键而实现焓增

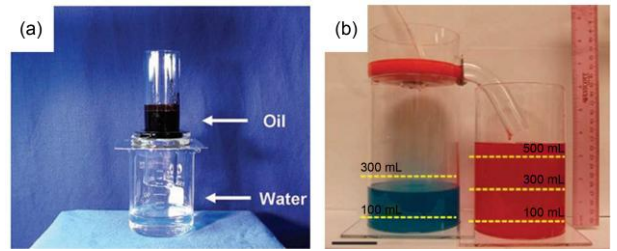


图 6 (a) 水通过水凝胶网,原油被阻止在网上^[37]; (b) 水油乳液中的水相通过超亲水/疏油网流至装置底部,油相通过侧面的疏水亲油网流至旁边的烧杯中^[39]

长.将超亲水超疏油网夹在玻璃管之间做成油水分离装置,将用十二烷基磺酸钠稳定的十六烷/水正相乳液倒在上面玻璃管中,在几分钟之内,网表面发生聚合物构象转变,水通过亲水网,而十六烷被阻挡,其分离效率在 99%以上.同样,用司班 80 稳定下的水/十六烷反相乳液也可以在同样的装置下进行分离.此外,还可以分离水、十六烷、十六烷/水乳液和水/十六烷乳液四者的共混物.但是当网上的液体相达到一定高度时可导致油相通过分离膜.利用超亲水/疏油的网作为底层,用疏水/亲油的网作为侧面,可得到一个连续分离的装置,使水通过超亲水/疏油的网流下,而油相通过疏水/亲油的网流出(图 6(b)).但是文章没有对乳液分离后表面活性剂的分布进行表征.

3 超亲超疏可逆转变表面

Zhang 等人^[40]将聚二乙烯基吡啶-聚二甲基硅氧烷(P2VP-*b*-PDMS)嵌段共聚物修饰在无纺织物和聚氨酯海绵表面,PDMS 具有疏水亲油的性质,P2VP 的吡啶基在不同 pH 条件下可通过质子化和去质子化改变其构象,从而改变浸润性,能实现水下超亲油和超疏油的可逆转变(图 7).当 pH 6.5 时,P2VP 去质子化,由于疏水相互作用构象塌缩,PDMS 链段露于表面使表面具有超疏水性;当 pH 2.0 时,P2VP 质子化,由于静电排斥采取伸展式构象,使得表面变为超亲水.这种可逆转变可以进行多次循环.将修饰后的无纺布浸入水下,pH 6.5 时,PDMS 暴露在外,油滴马上浸润无纺布,表现为超亲油性;而在 pH 2.0 的水中时,P2VP 质子化,表面与水相互作用力更强,导致油滴在水下具有 165.3° 的接触角,并且滚动角小于 5° .当把 pH 6.5 的水油混合物倒在织物表面,油通过无纺布落下,而水留在布上方;而 pH 2.0 时,结果相反,水穿过织物而油留在表面.

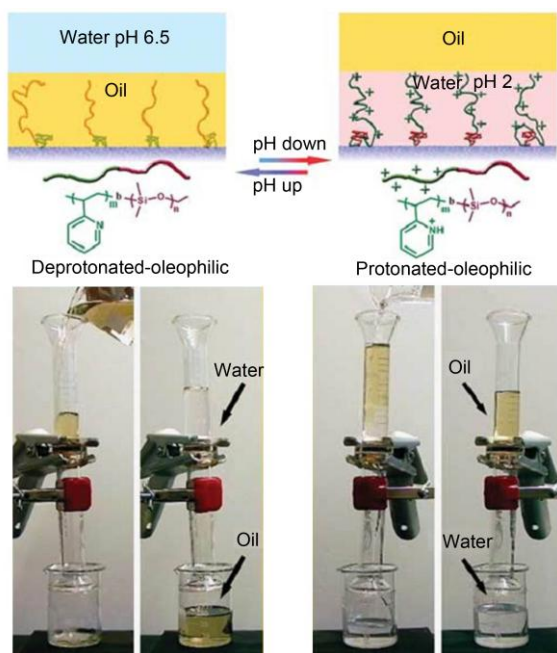


图7 接枝 P2VP-*b*-PDMS 的织物表面浸润性随 pH 发生转变
pH 6.5 时, 表面亲油疏水; pH 2.0 时, 表面亲水疏油^[40]

4 结语

特殊浸润性表面, 包括超疏水超亲油表面和超疏油超亲水表面等, 可以通过对油水混合物中的一相进行吸附而对另一相排斥而进行高效分离. 目前已制备出多种具有油水分离功能的特殊浸润性表面, 并具备耐酸碱、耐高温、智能响应等特性. 利用在不同条件下表面化学组成发生的改变, 可以达到滤水截油和滤油截水的可逆转变. 但是, 成本低、可大规模制备油水分离表面的方法以及快速、可连续化运行的装置设计仍然有待进一步开发; 表面化学修饰层的持久性有待提高; 油相的种类、黏度、表面张力等物理性质, 以及分离过程中油相、水相、固体表面以及溶质间的相互作用还需系统研究, 以构建理论基础, 指导特殊浸润性表面的构筑. 今后的研究重点还应注重对微量有机物的吸附和分离、对在表面活性剂存在下的油水乳液的分离、多种溶剂之间的可控分离以及对含有固体颗粒等复杂混合体系的有效分离和研究.

参考文献

- 1 Roach P, Shirtcliffe N J, Newton M I. Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter*, 2008, 4: 224–240
- 2 Zhao N, Lu X Y, Zhang X Y, et al. Progress in superhydrophobic surfaces. *Prog Chem*, 2007, 19: 860–871
- 3 Yan Y Y, Gao N, Barthlott W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. *Adv Colloid Interface*, 2011, 169: 80–105
- 4 Rothstein J P. Slip on superhydrophobic surfaces. *Annu Rev Fluid Mech*, 2010, 42: 89–109
- 5 Voronov R S, Papavassiliou D V, Lee L L. Review of fluid slip over superhydrophobic surfaces and its dependence on the contact angle. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 2455–2477
- 6 Nosonovsky M, Bhushan B. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2009, 14: 270–280
- 7 Genzer J, Efimenko K. Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: A review. *Biofouling*, 2006, 22: 339–360
- 8 Wenzel R N. Surface roughness and contact angle. *J Phys Colloid Chem*, 1948, 53: 1466–1467
- 9 Feng L, Zhang Z Y, Mai Z H, et al. A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2012–2014
- 10 Wang S T, Song Y L, Jiang L. Microscale and nanoscale hierarchical structured mesh films with superhydrophobic and superoleophilic properties induced by long-chain fatty acids. *Nanotechnology*, 2007, 18: 015103
- 11 Tian D L, Zhang X F, Wang X, et al. Micro/nanoscale hierarchical structured ZnO mesh film for separation of water and oil. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 14606–14610
- 12 Wu J, Chen J, Qasim K, et al. A hierarchical mesh film with superhydrophobic and superoleophilic properties for oil and water separation. *J Chem Technol Biotechnol*, 2012, 87: 427–430
- 13 Wang Q J, Cui Z, Mao Y, et al. Stable highly hydrophobic and oleophilic meshes for oil-water separation. *Appl Surf Sci*, 2007, 253: 9054–9060
- 14 La D D, Tuan A N, Lee S, et al. A stable superhydrophobic and superoleophilic Cu mesh based on copper hydroxide nanoneedle arrays. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 5705–5710

- 15 Yang H, Zhang X J, Cai Z Q, et al. Functional silica film on stainless steel mesh with tunable wettability. *Surf Coat Technol*, 2011, 205: 5387–5393
- 16 Wang C X, Yao T J, Wu J, et al. Facile approach in fabricating superhydrophobic and superoleophilic surface for water and oil mixture separation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2009, 1: 2613–2617
- 17 Wang C F, Tzeng F S, Chen H G, et al. Ultraviolet-durable superhydrophobic zinc oxide-coated mesh films for surface and underwater-oil capture and transportation. *Langmuir*, 2012, 28: 10015–10019
- 18 Tu C W, Tsai C H, Wang C F, et al. Fabrication of superhydrophobic and superoleophilic polystyrene surfaces by a facile one-step method. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 2262–2266
- 19 Darmanin T, Nicolas M, Guittard F. Electrodeposited polymer films with both superhydrophobicity and superoleophilicity. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 4322–4326
- 20 Wang L F, Yang S Y, Wang J, et al. Fabrication of superhydrophobic TPU film for oil-water separation based on electrospinning route. *Mater Lett*, 2011, 65: 869–872
- 21 Zhang J L, Huang W H, Han Y C. A composite polymer film with both superhydrophobicity and superoleophilicity. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 804–808
- 22 Zhang Y L, Wei S, Liu F J, et al. Superhydrophobic nanoporous polymers as efficient adsorbents for organic compounds. *Nano Today*, 2009, 4: 135–142
- 23 Yuan J, Liu X, Akbulut O, et al. Superwetting nanowire membranes for selective absorption. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 332–336
- 24 Zhu Q, Tao F, Pan Q M. Fast and selective removal of oils from water surface via highly hydrophobic core-shell $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ nanoparticles under magnetic field. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2: 3141–3146
- 25 Chu Y, Pan Q M. Three-dimensionally macroporous Fe/C nanocomposites as highly selective oil-absorption materials. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 2420–2425
- 26 Guix M, Orozco J, Garcia M, et al. Superhydrophobic alkanethiol-coated microsubmarines for effective removal of oil. *ACS Nano*, 2012, 6: 4445–4451
- 27 Zhang L, Wu J J, Wang Y X, et al. Combination of bioinspiration: A general route to superhydrophobic particles. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9879–9881
- 28 Zhu Q, Pan Q M, Liu F. Facile removal and collection of oils from water surfaces through superhydrophobic and superoleophilic sponges. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 17464–17470
- 29 Calcagnile P, Fragouli D, Bayer I S, et al. Magnetically driven floating foams for the removal of oil contaminants from water. *ACS Nano*, 2012, 6: 5413–5419
- 30 Li A, Sun H X, Tan D Z, et al. Superhydrophobic conjugated microporous polymers for separation and adsorption. *Energ Environ Sci*, 2011, 4: 2062–2065
- 31 Choi S J, Kwon T H, Im H, et al. A polydimethylsiloxane (PDMS) sponge for the selective absorption of oil from water. *ACS Appl Mater Inter*, 2011, 3: 4552–4556
- 32 Cervin N T, Aulin C, Larsson P T, et al. Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids. *Cellulose*, 2012, 19: 401–410
- 33 Li J, Shi L, Chen Y, et al. Stable superhydrophobic coatings from thiol-ligand nanocrystals and their application in oil/water separation. *J Mater Chem*, 2012, 22: 9774–9781
- 34 Zhang J, Seeger S. Polyester materials with superwetting silicone nanofilaments for oil/water separation and selective oil absorption. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 4699–4704
- 35 Su C H, Xu Y Q, Zhang W, et al. Porous ceramic membrane with superhydrophobic and superoleophilic surface for reclaiming oil from oily water. *Appl Surf Sci*, 2012, 258: 2319–2323
- 36 Jung Y C, Bhushan B. Wetting behavior of water and oil droplets in three-phase interfaces for hydrophobicity/phobicity and oleophobicity/phobicity. *Langmuir*, 2009, 25: 14165–14173
- 37 Xue Z X, Wang S T, Lin L, et al. A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation. *Adv Mater*, 2011, 23: 4270–4273
- 38 Jin M H, Wang J, Yao X, et al. Underwater oil capture by a three-dimensional network architected organosilane surface. *Adv Mater*, 2011, 23: 2861–2864
- 39 Kota A K, Kwon G, Choi W, et al. Hygro-responsive membranes for effective oil-water separation. *Nat Commun*, 2012, 3: 1025
- 40 Zhang L B, Zhang Z H, Wang P. Smart surfaces with switchable superoleophilicity and superoleophobicity in aqueous media: Toward controllable oil/water separation. *NPG Asia Mater*, 2012, 4: e8

Surfaces with special wettability: Applications in oil/water separation

ZHANG Liang, ZHAO Ning & XU Jian

Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Wettability is one of the most important properties of solid surface. In recent years, surfaces with special wettability, including superhydrophobic surfaces, superhydrophilic surfaces and superoleophilic surfaces, have aroused great attention due to the wide applications in daily life and industrial field. The usage of surfaces with special wettability in oil/water separation is a hot topic in material science nowadays. The oil/water separation technique has great influence in chemical research and industrial field, such as the recycle of oil spill and separation of organic solvents. Generally there is a large gap between the surface tension of water and oil. A surface with different affinity to water and oil can attract one phase while repel the other. Enhancing the surface wettability leads to higher separation efficiency. Here we review the research progress of applications of surfaces with wettability in oil/water separation in three aspects: superhydrophobic and superoleophilic surfaces, underwater superoleophilic surfaces and reversible surfaces. The challenges and perspectives for future research in this field are addressed.

wettability, oil/water separation, superhydrophobic, superhydrophilic, superoleophilic

doi: 10.1360/972013-93