

疏水亲油材料研究进展

吴文浩¹, 张海军¹, 贾金利²

(1. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

(2. 郑州大学 河南省高温功能材料重点实验室, 河南 郑州 450052)

摘要: 采用疏水亲油材料进行油水分离是解决频繁发生原油泄漏事故的关键, 如何提高其油水分离效率已成为亟待解决的问题。自然界中, 一些植物、昆虫和动物的身上就具有可以使其在自然环境中更好地生存的超疏水结构。受到自然界中超疏水现象的启发, 开发具有超疏水性能的油水分离材料引起了人们广泛的关注。目前常用于油水分离的材料主要可分为零维疏水粉体/一维纤维材料、二维疏水网/织布材料和三维疏水多孔材料。本文着重综述了近年来这 3 种疏水亲油材料的制备及其对有机物的吸附性能, 并对其未来的发展进行了展望。

关键词: 疏水亲油; 零维疏水粉体/一维纤维材料; 二维疏水网/织布材料; 三维疏水多孔材料

中图分类号: O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)04-1471-11

原油泄漏事故的频繁发生在对生态系统构成了严重威胁的同时, 也给人类的生存环境造成了巨大的负面影响^[1-4]。传统采用重力法、焚烧法及填埋法等^[5-7]处理油污染的方法存在效率低、成本高、循环性较差及难以重复利用等问题^[8]。因此, 如何高效、绿色、快速解决油污染的问题, 引起了研究人员的广泛关注。采用超疏水材料分离油水混合物不仅具有分离效率高、环境污染小的优点^[9-12], 同时还具有良好的可循环性, 有望大规模应用于油水污染物的处理^[13-15]。

目前疏水材料总体上可分为以下 3 类: 零维疏水粉体/一维纤维材料, 二维疏水网/织布材料和三维疏水多孔材料。本文综述了近年来疏水亲油材料的最新研究进展, 总结了这些方法的优缺点, 并对疏水亲油材料未来的发展方向进行了展望。

1 自然界的超疏水现象及基本理论

自然界中, 一些植物、昆虫和动物的身上就具有超疏水的结构, 这种特殊结构的存在可以使其在自然环境中更好地生存^[16,17]。天然超疏水层的主要作用就是防止水滴聚集, 如荷叶表面的自清洁效应, 蚊子眼睛表面的超疏水层可以起到防雾的作用, 稻飞虱翅膀的角质层水接触角高达 153°等, 这些超疏水现象的形成可以起到抑菌的作用^[18-20]。

受到自然界中超疏水现象的启发, 开发具有良好

水不润湿性的材料受到了人们广泛的关注^[21-25]。润湿现象是由不同物质分子之间的相互作用所致。如果液体分子与固体表面的相互作用比液体的相互作用更大, 液体将在固体的表面发生扩散。而在超疏水表面上, 液体内部的相互作用比液体和其接触的固体表面之间作用力更大, 使液滴在其表面呈现不润湿的状态。一般采用接触角来表示液体在固体表面的润湿程度。接触角是液滴与固体表面的夹角, 可通过固相、液相和气相三相边界接触点的液滴切线来确定(图 1a)。

Thomas Young^[26]在 1805 年提出杨氏方程(公式 (1)), 描述了液体在理想光滑表面上的平衡条件, 该公式如下所示:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1)$$

其中, γ_{sv} 、 γ_{sl} 和 γ_{lv} 分别代表固-气、固-液及液-气的

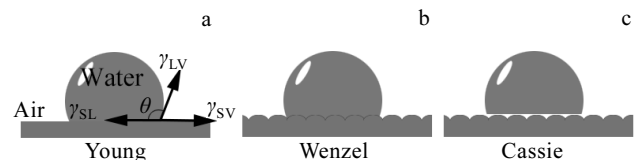


图 1 固体表面液滴接触角示意图

Fig.1 Schematic illustrations of contact angle of a liquid drop on a solid surface: (a) Young model, (b) Wenzel model, and (c) Cassie model

收稿日期: 2020-04-21

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51872210, 51672194); 湖北省教育厅高等学校优秀中青年科技创新团队计划(T201602); 湖北自然科学基金创新群体项目(2017CFA004)

作者简介: 吴文浩, 男, 1993 年生, 硕士生, 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081, 电话: 027-68862829, E-mail: wuwenhao5420@163.com

表面张力。但是，随着研究的深入，人们发现在纳米尺度下固体表面并不是理想的光滑表面。因此，需要通过修正杨氏方程来精确计算固体表面的实际接触角。目前，Wenzel^[27]和 Cassie^[28]模型是计算粗糙固体表面与液体间接触角的 2 个最重要的模型。

Wenzel 认为，粗糙表面的固/液之间只存在固相和液相的两相接触，如图 1b 所示。此时，接触角满足方程：

$$\cos \theta_w = \frac{\gamma(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} = \gamma \cos \theta \quad (2)$$

其中： γ 为粗糙因子(固-液界面实际接触面积与表观接触面积的比值)； θ_w 为表观接触角； θ 为本征接触角。由式(2)可知，当材料表面为疏水时，材料的疏水性随着其表面的粗糙度的增加而增大。

Cassie 通过实验发现，液滴与粗糙表面间的接触是复合润湿的状态，由此他们认为，液滴无法将粗糙的表面完全填满。也就是说，固体表面与液滴下方接触的地方之间还存在气体，固-液界面实际接触面是由三相共同组成的，如图 1c 所示。此时，接触角满足 Cassie 方程：

$$\cos \theta_A = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (3)$$

式中， θ_A 为复合表面的接触角， θ_1 为介质 1 的本征接触角， θ_2 为介质 2 的本征接触角， f_1 为介质 1 的面积积分， f_2 为介质 2 的面积积分。在 $f_1 + f_2 = 1$ 的情况下，且当其中一种介质为空气时，水与空气的接触角为 180°；此时 Cassie 方程可如下所示：

$$\cos \theta_A = f_1(\cos \theta_1 + 1) - 1 \quad (4)$$

在 Cassie 模型中，液滴处于亚稳状态。当出现外力的作用时，平衡态被打破，液滴最终将从 Cassie 状态转化成 Wenzel 状态，而接触角也将会减小。因此，可以通过对材料表面粗糙度和化学组成的控制来改变其润湿性。

2 零维疏水粉体/一维纤维材料

零维疏水粉体/一维纤维材料一般可通过对比表面积大的粉体表面进行官能团修饰及改性等处理后得到。其具有良好的疏水性能与较高的有机物吸附能力^[29,30]。目前常用作零维疏水粉体/一维纤维材料的物质主要有： CaCO_3 粉体^[31,32]、 SiO_2 ^[33-35]、磁性金属粉体^[36]和木棉纤维^[37,38]等。

CaCO_3 是地表中储量丰富的矿物质，可广泛用于油漆、橡胶和纸张的生产等， CaCO_3 粉体亲水的特性极大地限制了其用途。采用低表面能物质对 CaCO_3 表面进行修饰可以扩大其应用范围。Sheng 等^[39]以 CaO 为原料，油酸钠为改性剂，先向蒸馏水中加入 CaO 以

形成一定浓度的 Ca(OH)_2 浆液并放置过夜，浆液通过 150 目(孔径约 104 μm)的筛网过滤，再向其中通入摩尔比为 3:10 的 CO_2 和 N_2 混合气体，并加入质量分数 2%的油酸钠。当浆体的 pH 值达到 7 后，继续引入气体混合物和油酸钠 0.5 h，而后通入 N_2 气体 0.5 h，过滤获得白色 CaCO_3 沉淀物。最后将获得的沉淀物用蒸馏水洗涤 3 遍并在 353 K 下干燥 24 h，得到了油酸钠改性的疏水 CaCO_3 粉体。结果表明：当油酸钠的加入质量分数为 2%时，疏水 CaCO_3 粉体的润湿角为 123.8°；其疏水原因主要是由于 CaO 与油酸钠在反应过程中生成油酸钙沉积在 CaCO_3 表面上，极大地降低了其表面能，从而使 CaCO_3 粉体疏水。类似的，Tran 等^[40]以 Ca(OH)_2 为原料，硬脂酸钠为改性剂，先将 Ca(OH)_2 碳化成 CaCO_3 ，再采用浸涂法制备了硬脂酸钠改性的疏水 CaCO_3 粉体。结果表明：所制备的 CaCO_3 粉体具有核壳结构，且其水接触角随着硬脂酸钠加入量的增加(2%)而提高，其最高可以达到 127°。

为了进一步提高 CaCO_3 疏水性能。Wang 等^[41]以碳酸钠与氯化钙为原料，七氟甲癸基三甲氧基硅烷(FAS-17)为改性剂，采用沉淀法在油酸和 FAS-17 的溶液中制备了 FAS-17 改性 CaCO_3 超疏水粉体。结果表明：经 FAS-17 改性后 CaCO_3 的接触角为 152°(图 2)，具有超疏水特性。Arbatan 等^[32]以 CaCO_3 为原料，硬脂酸为表面改性剂，采用浸渍法制备了超疏水的 CaCO_3 粉体。结果表明：所制备的 CaCO_3 超疏水粉体的水润湿角最大可达 152°，且油(柴油)润湿角只有 42°，将该亲油疏水的粉体用于油水分离，其对油的分离效率最高可达到 99%。

木棉纤维自身低的密度、良好的悬浮能力和优异的结构使其具有更高的吸油能力^[42]。Wang 等^[43]以木棉纤维为原料，正硅酸乙酯(TEOS)、十二烷基苯磺酸钠和亚氯酸钠为改性剂，采用溶胶凝胶法制备了超疏

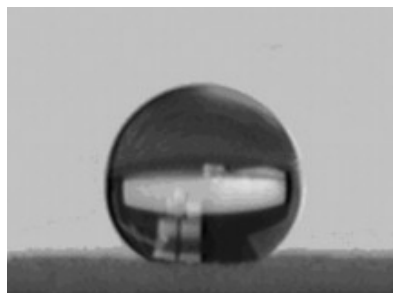


图 2 FAS-17 改性后 CaCO_3 超疏水粉体的水接触角
Fig.2 Static contact angle of water droplet on FAS-17 modified super-hydrophobic CaCO_3 powder^[41]

水的木棉纤维。他们先将木棉纤维浸泡在正硅酸乙酯、十二烷基苯磺酸钠和亚氯酸钠溶液中,干燥后放入十二烷基三甲氧基硅烷中并水解 1 h 后得到超疏水木棉纤维。结果表明:亚氯酸钠可以在使木棉纤维的中空结构保存较好的前提下除去木棉纤维表面的植物蜡,从而使水解的正硅酸乙酯渗透到纤维的孔隙中并原位生成 SiO_2 纳米颗粒;部分 SiO_2 纳米颗粒通过 Si-OH 基团与纤维之间氢键的相互作用而牢固地粘附在纤维表面。水润湿性能测试表明,所制备超疏水木棉纤维的水接触角为 151° ;采用柴油和大豆油测试超疏水木棉纤维的吸附和循环性能,结果表明,所制备超疏水木棉纤维对柴油和大豆油的静态吸附量分别为 46.9 和 58.8 g/g;经过 8 次循环后,其吸附效率仍高于 80%,表明所制备超疏水木棉纤维具有良好的吸附和循环性能。

Wang 等^[44]以木棉纤维为基体, ZnO 和十二烷基硫醇为改性剂,制备了 ZnO-十二烷基硫醇共同改性的木棉纤维。他们先采用水热法将 ZnO 纳米纤维均匀负载在木棉纤维表面,再采用 0.4%的十二烷基硫醇对制备的纤维进行表面改性,最后将所得纤维用乙醇彻底洗涤以除去过量的反应物,并在 353 K 的烘箱中干燥得到 ZnO-十二烷基硫醇改性木棉纤维。结果表明:改性前木棉纤维的水润湿角为 120° (图 3a),进行 ZnO-十二烷基

醇改性后,木棉纤维表面的水接触角可达 157° ,球形水滴可以稳定地停留在纤维的表面上,表明所制备的改性木棉纤维具有超疏水特性。将汽油和柴油滴在所制备的 ZnO-十二烷基硫醇改性木棉纤维表面,油滴可以立即被吸收,并且油接触角为 0° ,表明制备的 ZnO-十二烷基硫醇改性木棉纤维具有超疏水超亲油的特性(图 3b);通过 FTIR 研究了 ZnO-十二烷基硫醇改性木棉纤维的化学成分,结果表明,可以在 1457 cm^{-1} 处观察到 Zn-O 的振动峰,在 1464 cm^{-1} 处观察到 S- CH_2 的弯曲振动峰,红外光谱进一步证实了 ZnO-十二烷基硫醇稳定存在于木棉纤维表面。SEM 结果表明经过 ZnO-十二烷基硫醇改性后,木棉纤维的表面由光滑变为粗糙(图 3c 和图 3d),由 Cassie 方程(3)可判断该粗糙表面有利于其疏水性能的提高。所制备的 ZnO-十二烷基硫醇改性木棉纤维对石蜡油及柴油等油类的吸附能力最低可达 40.8 g/g,具有良好的吸附性能。此外,即使在强酸(pH=2)或碱性(pH=12)溶液中处理后,所制备疏水纤维的水接触角仍高于 147° ,表明其具有一定的耐酸性和耐碱性;所制备的 ZnO-十二烷基硫醇改性木棉纤维连续吸收氯仿、甲苯和柴油 80 个循环后,其水接触角仍分别高达 147° 、 149° 和 148° ,说明该改性木棉纤维具有良好的耐久性和循环使用性能。

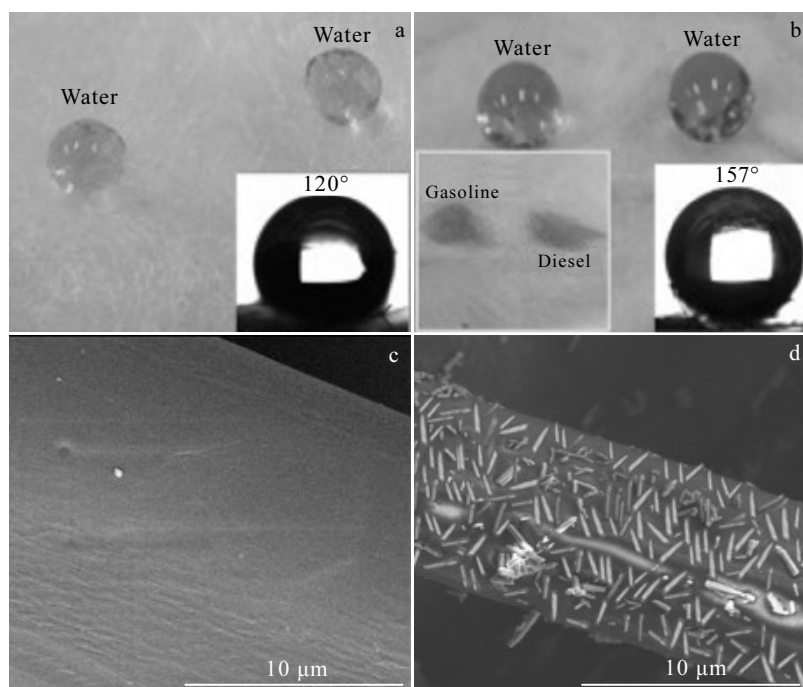


图3 原始纤维表面上的水滴; ZnO-十二烷基硫醇改性木棉纤维表面的水滴和油滴; 原木棉纤维和超疏水纤维的 SEM 像

Fig.3 Water droplets on the surface of pristine fiber (a); water and oil droplets on the surface of ZnO-dodecyl mercaptan coated fiber (b); SEM images of pristine (c) and superhydrophobic fibers (d)^[44]

在进行水油分离应用时, 粉体/纤维材料易分散不便于回收循环利用, 导致超疏水粉体的应用受限。为了降低超疏水粉体的回收难度, 研究开发具有磁性便于回收的超疏水金属粉体对于超疏水粉体材料的应用有着重要的意义。梁伟欣等^[45]以 Fe_3O_4 微球为原料, 以多巴胺和全氟癸基三氯硅烷为改性剂, 先采用浸渍法将制备的 Fe_3O_4 微球浸于多巴胺溶液中进行表面修

饰, 再浸渍于全氟癸基三氯硅烷的正己烷溶液中二次改性, 最后经过滤和洗涤后制备了超疏水磁性 Fe_3O_4 微球/多巴胺粉体(图 4)。结果表明: 所制备的 Fe_3O_4 微球/多巴胺超疏水粉体的水润湿角为 162° , 滚动角为 8° , 其对正己烷的吸附效率最高可达 9.24 g/g , 所制备超疏水磁性 Fe_3O_4 微球/多巴胺粉体易于回收且可重复使用(图 4), 其回收率可达 95%。

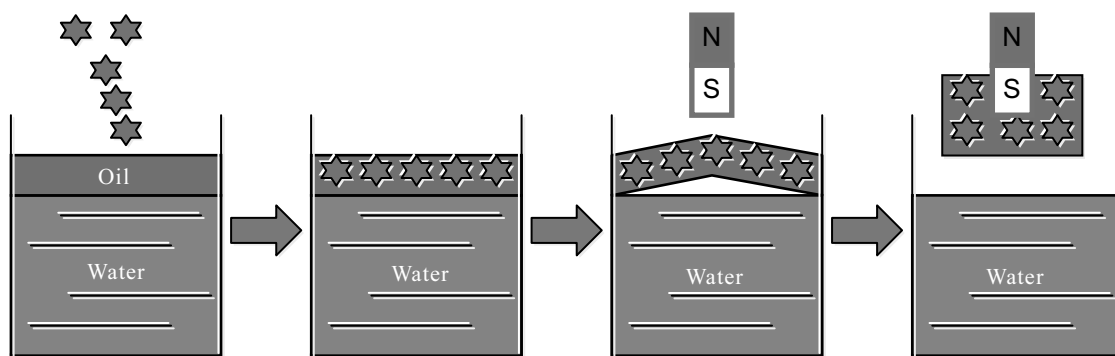


图 4 磁性超疏水 Fe_3O_4 /多巴胺粉体油水分离过程示意图

Fig.4 Schematic illustrations of the synthesis procedure of super-hydrophobic Fe_3O_4 /polydopamine particle^[45]

Wang 等^[46]以 SiO_2 及 Fe_3O_4 为原料, 聚乙烯吡咯烷酮为改性剂, 先采用浸渍法制备聚乙烯吡咯烷酮保护的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 疏水粉体, 之后向溶液中加入 Stöber 溶液(200 mL 乙醇, 10 mL $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 及 3 mL 正硅酸乙酯), 经 40 min 水解且 363 K 下干燥后得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 粉体, 而后再将该粉体加入到 100 mL 的聚乙烯吡咯烷酮 (60 mg/mL) 中得到聚乙烯吡咯烷酮保护的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 疏水粉体。结果表明: 所制备的聚乙烯吡咯烷酮保护的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒具有均匀的核壳结构(见图 5, 其平均直径为 128 nm, 壳的厚度约为 20 nm)。经过聚乙烯吡咯烷酮改性后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒表面变得更为粗糙, 其对 Phenanthrene 溶液的吸附可以达到 18.84 mg/g , 是聚乙烯吡咯烷酮改性前的 2.01 倍。

超疏水粉体的优点是其比表面积较大, 虽然在理论上可以吸附大量的油, 但吸附一定体积的油时需要大量的粉体, 且吸油后的粉体难以回收及循环使用; 另一方面, 磁性超疏水粉体虽易于回收, 但成本较高, 也难以在实际含油污水处理中大量应用。

3 二维疏水网/织布材料

疏水粉体虽然具有比表面高及吸附性好等的优点, 但难以回收。为此, 研究人员将疏水粉体涂覆到二维的金属网与织布等表面制备具有良好可回收性的二维疏水网/织布材料^[47-49]。由于材料本身亲油疏水的

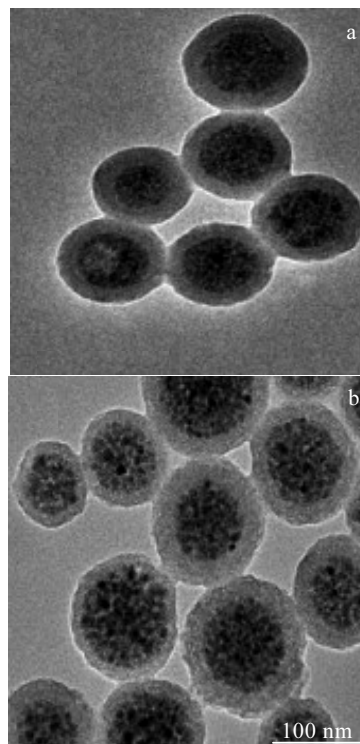


图 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒和聚乙烯吡咯烷酮保护的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒的 TEM 照片

Fig.5 TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ NPs (a) and polyvinyl pyrrolidone modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ NPs (b)^[46]

特性, 在一定的压强下, 水滴无法从网孔中渗出, 但油滴却可以顺利地由网孔渗透过或吸附, 从而达到油水分离的目的^[50-53]。

棉织布由于其良好的柔韧性以及出色的生物降解特性而受到了广泛关注^[54-56]。Shi 等^[57]以棉织布为基体, TiO_2 和正十八烷基硫醇为改性剂, 采用浸涂法制备了 TiO_2 -正十八烷基硫醇改性的疏水织布。结果表明: 随着 TiO_2 浸渍次数由 1 次增加至 4 次时, 所制备的 TiO_2 -正十八烷基硫醇改性织布的粗糙度由 $8.24 \mu\text{m}$ 升至 $38.36 \mu\text{m}$; 但当 TiO_2 溶液的浸渍次数多于 3 次时, 试样的粗糙度不会发生变化; 浸渍后试样的润湿角由 143° 增加至 151° 。

为了进一步增加改性织布的水润湿角, Ou 等^[58]以棉织布为基体, 多巴胺、 Ag_2O 和 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸硫醇(PFDT)为改性剂, 采用浸涂法制备了多巴胺- Ag_2O -PFDT 改性的超疏水织布, 并研究其耐洗涤和抑菌性能。结果表明: 所制备的多巴胺- Ag_2O -PFDT 改性织布显示出优异的超疏水性能, 其水润湿角为 162.4° , 滚动角为 3.2° ; 即使经过 20 次洗涤后测试, 改性织布的接触角仍大于 150° , 表现出良好的耐洗涤性能; 此外, 多巴胺- Ag_2O -PFDT 改性织布的细菌抑制率可高达 99.99%, 其优异的抗菌活性可归因于超疏水表面 Ag_2O 的存在, 减弱了细菌的附着; 多巴胺- Ag_2O -PFDT 协同改性后, 织布的断裂韧性、透气度及伸长率等没有受到明显的影响。

目前常用的低表面能物质改性剂多为含氟与硫等

的有毒物质^[59], 因此开发无毒且对环境友好的改性剂至关重要。Cao 等^[60]以棉织布为基体, 以 SiO_2 气凝胶(ormosil)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)为改性剂, 采用浸涂法制备了具有超疏水结构的聚二甲基硅氧烷-ormosil 改性织布。他们首先将甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、 $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 及甲醇(MeOH)经热处理得到 SiO_2 气凝胶后, 再加入甲醇超声分散, 之后将织布浸渍其中超声 30 s, 最后将织布浸渍在聚二甲基硅氧烷溶液中(图 6), 制得 PDMS-ormosil 协同改性的超疏水织布。研究表明: 采用 AFM(原子力显微镜)测得改性前, 织布表面的 RMS 粗糙度(均方根粗糙度)为 5.73 nm ; 改性后, 织布表面的 RMS 粗糙度最高可达 46.2 nm ; 所制备的 PDMS-ormosil 改性超疏水织布表现出超疏水性, 其水接触角大于 160° , 滚动角小于 10° ; 为了实现快速有效油水分离的目的, 他们还设计了一种柔性织布和多孔海绵相结合的油水分离设备, 其对油的分离速率可达 $6000 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$, 表明所制备的 PDMS-ormosil 改性超疏水织布具有良好的分离效果; 此外, PDMS-ormosil 改性织布还具有出色的耐酸碱腐蚀能力, 即使经过 100 次磨损测试和 5 次机洗实验后仍具有优异的超疏水性能。

类似地, He 等^[61]以棉织布为基体, ZnO 纳米棒和硬脂酸为改性剂, 采用浸涂法制备了无氟且超疏水的 ZnO -硬脂酸改性织布。结果表明: 所制备的 ZnO -硬脂酸改性织布的水接触角超过 164° ; 将制备的超疏水织布浸泡在强酸溶液(HCl , $\text{pH}=1$)、强碱溶液(NaOH ,

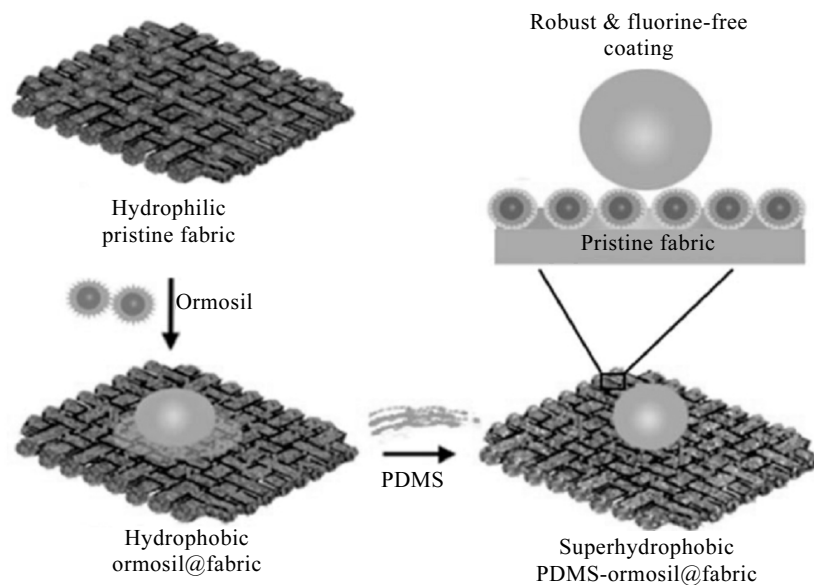


图 6 超疏水 PDMS-ormosil 改性棉织布的制备流程图

Fig.6 Schematic illustration of the preparation procedure of PDMS-ormosil@fabrics with special wettability^[60]

pH=14)、饱和 NaCl 溶液中或者在紫外线下照射 7 d 后, 织布的超疏水性能都没有明显降低; 此外, 改性织布的油/水分离选择性超过 96.5%。改性织布的主要成分为纤维素和 ZnO, 都易于生物降解, 其在含纤维素酶(pH=4.8)的磷酸盐缓冲溶液中浸泡 15 d 后的生物降解率为 59.0%, 显示出了较好的可降解性。

但是由于织布强度较弱^[43], 导致其难以工业使用, 因此采用金属网作为改性基体成为目前研究的重点。Lu 等^[62]以 400 目(孔径约 38 μm)的金属铜网为基体, 以硬脂酸为改性剂, 先采用 NaOH 和(NH₄)₂S₂O₈ 溶液对铜网进行氧化处理, 再采用浸涂法制备了硬脂酸改性的金属铜网。结果表明: 所制备的超疏水铜网的水接触角为 153°, 改性金属铜网置于水中 10 d 后其水接触角也没有明显降低, 说明其具有良好的稳定性; 疏水机理研究表明, 氧化后生成的 Cu(OH)₂ 纳米阵列可使金属铜网的表面变得粗糙, 由于毛细管效应的作用, 这些纳米结构将空气贮留在金属网表面, 从而大大提高了金属铜网的疏水性, 并且可防止金属铜网表面从 Cassie 状态转变为 Wenzel 状态; 此外, 所制备的超疏水铜网经 373 K 的高温 and pH 为 5~7 的酸性溶液处理后, 仍然可以保持约 95% 以上的分离效率, 表明所制备的硬脂酸改性铜网在高温及弱酸等极端环境中仍具有较好的稳定性。

同样地, Ren 等^[63]以铜网为基体, 以氢氧化钠(NaOH)、过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈)和硬脂酸为改性剂, 采用先氧化后浸涂的方法制备了疏水铜网。结果表明: 所制备的铜网的水接触角为 157°, 其对油的分离选择效率高达 99.5%, 且经过 10 次油水分离循环后, 其分离效率仍高于 97%。

二维疏水网/织布材料一般是先采用表面氧化或刻蚀等方法提高材料表面粗糙度, 再采用浸涂改性剂的方法制得, 可直接过滤(吸附)油水混合物中的油, 实现油水分离的目的。它具有制备工艺简单, 分离操作简便且循环利用率高等优点; 但这种材料难以在极端环境中稳定使用, 难以分离大量的混合溶液, 以硬脂酸为改性剂所得到的疏水膜在油水分离过程中长时间使用时会破损脱落, 从而会影响其分离效率。

4 三维疏水多孔材料

二维疏水金属网和织布材料虽然具有制备工艺简单, 可回收使用等优点, 但同时也存在着难以大量分离油水混合物, 及难以适应各种极端环境的不足。相比之下, 三维超疏水多孔材料具有三维的孔道结构、良好的透气性、高的孔隙率及较高液体吸附能力^[64-67], 这些都是二维疏水网/织布材料不可比拟的优点。

Pham 等^[68]以硅烷化的三聚氰胺海绵为基体, 以十八烷基三氯硅烷为改性剂, 采用浸涂法制备了十八烷基三氯硅烷改性的三维超疏水海绵。结果表明: 所制备的改性海绵对氯仿的吸附能力高达 163 g/g, 且其循环性能较好。

Gao 等^[69]以三聚氰胺海绵为基体, 以正硅酸乙酯及乙烯基三甲氧基硅烷为改性剂, 制备了疏水的 SiO₂@乙烯基三甲氧基硅烷海绵。其制备流程如图 7 所示。他们首先将正硅酸乙酯水解制备成粒径为 40~80 nm 的 SiO₂ 纳米颗粒, 再将海绵浸渍在 SiO₂ 纳米颗粒溶液中, 而后再放置在乙烯基三甲氧基硅烷溶液中后得到 SiO₂@乙烯基三甲氧基硅烷疏水海绵。结果表明: 所制备的 SiO₂@乙烯基三甲氧基硅烷疏水海绵的水润湿角为 140°; 疏水海绵在弱酸(pH=4)和弱碱(pH=10)的侵蚀下稳定不变; 但在强酸或强碱条件下(pH=1 或 pH=13), SiO₂@乙烯基三甲氧基硅烷疏水海绵的水润湿角降为 115°; 他们以己烷为吸附剂, 通过浸入-挤压-干燥工艺测试了改性海绵的可重复使用性, 结果表明: SiO₂@乙烯基三甲氧基硅烷疏水海绵在挤压过程中的原始形貌并未被破坏, 即使经过 12 次循环后, 改性海绵对正己烷的吸附量也没有明显改变, 表明其具有良好的可重复使用性能。

类似地, Wan 等^[70]以三聚氰胺甲醛海绵为基体, 疏水 MoS₂ 粉体和硫化的硅橡胶为改性剂, 采用浸涂法制备了疏水的 MoS₂@硅橡胶改性海绵。他们先将海绵重复 4 次浸渍于 MoS₂ 的乙醇溶液中后, 再经干燥后浸于硅橡胶(RTV)溶液(聚二甲基硅氧烷、四乙氧基硅烷和二甲基锡的正己烷溶液)中 10 min, 之后再经 373 K/10 h 干燥得到 MoS₂@硅橡胶改性海绵(图 8)。结果表明: 所制备的 MoS₂@硅橡胶改性海绵的水接触角为 154°; 所制备疏水海绵在不同 pH(1~13)的水溶液和不同温度(473 和 253 K)的极端环境中处理

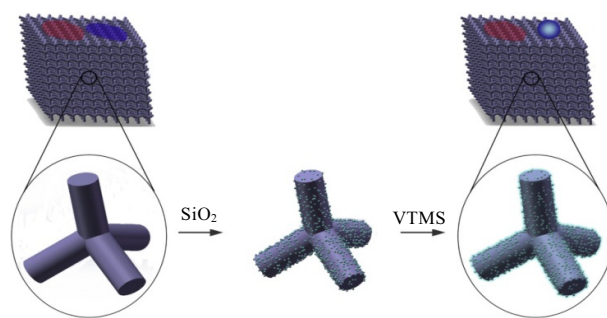


图 7 SiO₂@乙烯基三甲氧基硅烷疏水海绵制备过程示意图
Fig.7 Illustration for the fabrication process of the hydrophobic SiO₂@ethenyltrimethoxysilan sponges^[69]

后, 其水接触角仍大于 145° 。MoS₂@硅橡胶海绵放置 12 d 后仍有超疏水性, 表明其具有良好的环境稳定性; 即使将所制备的海绵折叠 20 次后, 仍没有发生明显的塑性变形, 且其水接触角也没有明显降低, 表明所制备的 MoS₂@硅橡胶改性海绵具有良好的机械稳定性; MoS₂@硅橡胶改性海绵对不同油和有机物的吸附能力为 56~104 g/g, 即使经过 90 次循环吸附后, 其吸附性能仍可高于 90%。

Mi 等^[71]以正硅酸乙酯、H₃PO₄ 和聚乙烯醇为原料, 以四水合乙酸钴(C₄H₆CoO₄·4H₂O)和聚二甲基硅氧烷为改性剂制备了疏水二氧化硅(SiO₂)三维泡沫。他们先采用静电纺丝的方法制备了 SiO₂ 泡沫, 再用

C₄H₆CoO₄·4H₂O 的水解产物 Co(OH)₂ 对泡沫表面进行修饰, 以增加其表面粗糙度; 最后采用聚二甲基硅氧烷对泡沫表面进行改性处理得到 SiO₂ 疏水三维泡沫。结果表明: 随着 Co(OH)₂ 用量由 0.05 mol/L 增加至 0.2 mol/L 时, SiO₂ 疏水泡沫的表面变得更加粗糙(图 9), 水润湿角由 152.1° 增至 156.9° , 滚动角由 4.3° 降至 2.9° ; 改性泡沫在 473 和 77 K 中处理 4 h 后, 其水接触角略有减小($<2^\circ$), 表明其具有高的稳定性; 油水分离实验结果表明, 即使经过 50 次吸收和挤压循环后, SiO₂ 疏水泡沫的分离效率仍高达 85%, 表现出较好的油水分离循环性能。

此外, 碳材料也被用来制备三维疏水多孔材料^[72]。

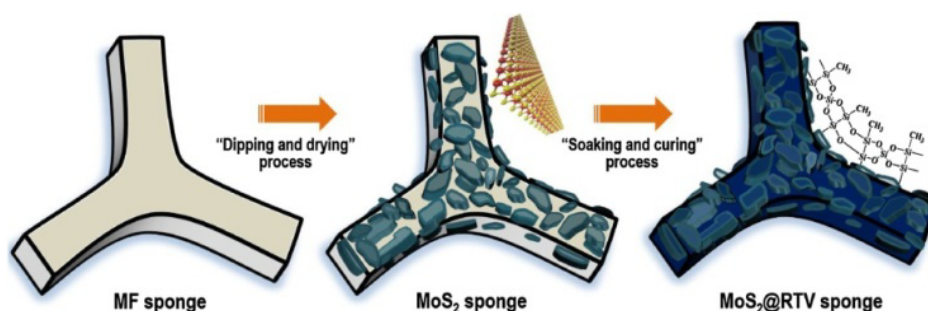


图 8 MoS₂@硅橡胶改性海绵制备过程示意图

Fig.8 Schematic illustration of the fabrication process for MoS₂@RTV sponges^[70]

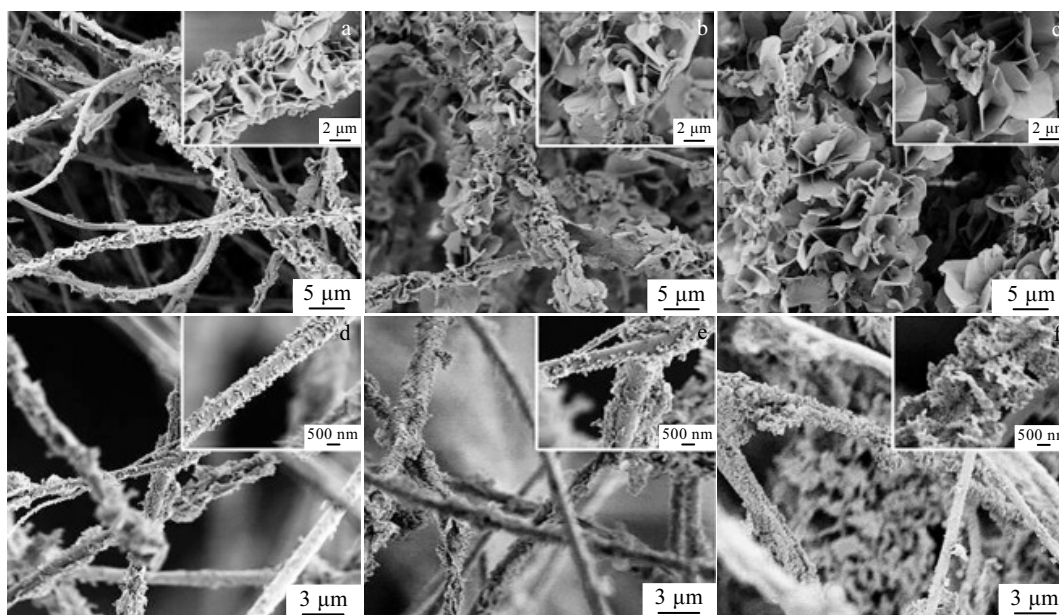


图 9 不同浓度 Co(OH)₂ 改性后 SiO₂ 海绵的 SEM 照片

Fig.9 SEM images of modified SiO₂ sponges fabricated using Co(OH)₂ with different concentrations: (a, d) 0.05 mol/L, (b, e) 0.1 mol/L, and (c, f) 0.2 mol/L^[71]

Shiu 等^[73]以海绵为基体，以氧化石墨烯(GO)为改性剂，采用浸涂法制备了疏水的还原氧化石墨烯(rGO)改性三聚氰胺海绵。他们先将海绵浸渍在 GO 溶液中，再采用乙醇稀释的水合肼将 GO 原位还原成 rGO，而后再将海绵放入聚二甲基硅氧烷溶液中得到 rGO 改性的疏水海绵。结果表明：所制备的 rGO 改性海绵的水润湿角为 150°，密度为 0.01 g/cm³，孔隙率为 99.12%；与未改性的三聚氰胺海绵相比，rGO 改性海绵的比表面积由 59 m²/g 增至 235 m²/g，这是由于 rGO 的褶皱结构所引起的；采用数字测力计对 rGO 改性海绵和未改性海绵进行力学拉伸测试，结果表明不同温度(273、277 和 298 K)下 rGO 改性海绵的极限抗拉强度没有变化，而商用海绵的抗拉强度则随温度的升高而降低，说明 rGO 改性海绵具有相对稳定的力学特性；吸附性能测试结果表明，所制备的 rGO 改性海绵对原油的吸附量高达 85~95 g/g，且具有良好的可循环性。

Zhang^[74]等以聚氨酯海绵为基体，以石墨粉末(粒度 ≤ 43 μm)、硫脲(CH₄N₂S)及氢氧化钠(NaOH)等为改性剂制备了硫醇化 GO 改性海绵。他们先采用 Hummer 法制备氧化石墨烯(GO)，再采用硫脲在 353 K 下对 GO 处理 20 h，之后加入 24 g NaOH，产物冷却至室温后过滤、洗涤并再次分散在乙醇中制得不同浓度的硫醇化 GO 悬浊液；将海绵先浸入该硫醇化 GO 悬浊液中，再经 353 K/2 h 干燥后，得到硫醇化疏水海绵(图 10)。结果表明：经过硫醇化处理后，GO 的表面润湿状态由亲水(16°)变为疏水(128°)；从 GO 和硫醇化 GO 的 XRD 图谱中可知：GO 和硫醇化处理后 GO 的衍射峰由 11.2°变为 23.1°，说明经硫醇化反应后，GO 的层间距离由 0.79 nm 减小至 0.38 nm；硫醇化 GO 的 FTIR 光谱结果表明：2500~2600 cm⁻¹ 之间的峰是由 S-H 键振动引起的，说明 GO 表面发生了硫醇化反应；研究了硫醇化 GO 改性海绵对不同有机溶剂和油类(氯仿、丙

酮、己烷、DMF、甲醇、甲苯、乙醇、混合油、泵油、机油和原油)的吸收能力，结果表明：所制备的疏水海绵对所有有机物和油类的吸收能力均高于 29.5 g/g，特别是对氯仿的吸收能力可达到 90 g/g，对原油的吸收能力也达到 47.2 g/g；即使经过 10 次循环后，该疏水海绵对所有测试溶剂和油的吸收能力也没有明显的下降，表明所制备的硫醇化疏水海绵具有良好的吸附和循环稳定性能。

海绵的吸附能力虽然很好，但其强度较低，在实际应用中受到限制。基于此，作者团队^[75]以硅藻土多孔陶瓷为基体，GO 和碳纳米带为改性剂，先用 GO 对多孔陶瓷的表面进行改性，再采用催化裂解法在 GO 改性多孔陶瓷表面生长碳纳米带，最终制备了 GO/碳纳米带共同改性硅藻土多孔陶瓷。研究表明，未改性硅藻土多孔陶瓷的孔隙率约为 80%、体积密度为 0.45 g/cm³、室温抗压强度为 2.7 MPa，其表面水接触角为 25°；当只采用 GO 改性硅藻土多孔陶瓷时，其水接触角增为 98°；但当用 GO/碳纳米带共同改性硅藻土多孔陶瓷时，其水润湿角进一步增加至 150°；所制备多孔陶瓷在油水分离中的吸附能力比传统的无机吸附剂高 3~30 倍，抗压强度比海绵/GO 三维吸附材料高 70~270 倍；吸附和油水分离测试后，在有机液体中未观察到 GO 或碳纳米带，表明 GO 和碳纳米带与多孔陶瓷之间结合良好；将所制备的改性硅藻土多孔陶瓷通过聚氨酯(PU)管与自吸泵相连，设计了动态油水分离装置，并将其用于处理油水污染物。实验结果表明，由于所制备硅藻土多孔陶瓷亲油疏水的特性，可以在很短的时间内将油水混合物中的石蜡油分离出来。将所制备的 GO/碳纳米带改性硅藻土多孔陶瓷用砂纸磨去 1 mm 厚后，其水接触角降至 130°；经 473 K 高温下热处理后，其水接触角降至 135°，说明所制备的 GO/碳纳米带共同改性硅藻土多孔陶瓷的内部疏水性

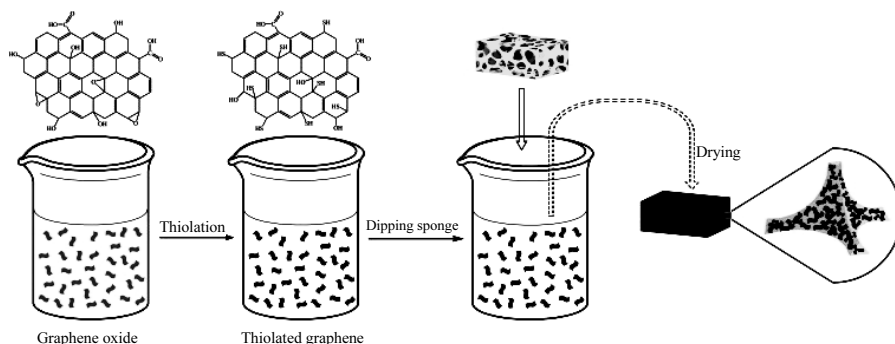


图 10 硫醇化 GO 改性海绵的制备过程示意图

Fig.10 Schematic illustration of the fabrication process of thiolated graphene-based sponges^[74]

能和耐高温性能尚有提高的空间。

三维超疏水多孔材料一般先对三维材料表面进行粗糙化处理, 再进行表面改性, 最后得到具有三维孔道结构、透气性良好、孔隙率高及液体吸附能力强的油水分离材料。用该材料即可直接对油水混合物进行吸附分离, 也可实现连续油水分离的目的。但目前的研究多以海绵为基体材料, 虽其具有高的吸附量, 但强度较低, 难以在工业中使用。

5 结 语

本文综述了几种常见的亲油疏水材料的研究现状, 即零维疏水粉体/一维纤维材料、二维疏水网/织布材料和三维疏水多孔材料。零维疏水粉体/一维纤维材料多采用疏水物质对粉体进行表面改性制得, 具有比表面积大、制备简单及原料来源广等优点; 但缺点是循环利用率低, 且难以回收。二维疏水网/织布材料以金属网或织布为基体, 先将其表面进行粗糙化处理, 再进行疏水改性得到二维疏水网/织布材料, 具有工艺简单、分离简便及循环利用率高等优点; 但缺点是金属网和织布难以在极端环境(强酸、强碱、高温及低温)中使用, 且金属网和织布的强度有限, 难以进行长时间的油水分离。三维疏水多孔材料多以海绵为基体, 通过表面处理及疏水改性制得, 往往具有高的孔隙率及高的吸附量, 但其强度较低, 难以在工业中使用。

总之, 三维疏水多孔材料作为目前研究最多的油水分离材料, 在原油泄露及含油废水等油水混合物的处理中起到了关键的作用, 但是还存在着如下一些急需解决的难题: 1) 所制备的三维疏水海绵材料的化学稳定性和循环性能普遍较差, 且多数改性剂为含氟物质, 容易对环境造成二次污染; 2) 改性海绵作为吸附材料虽具有孔隙率高及密度低的优点, 但其机械强度低, 不利于在恶劣的实际环境中大规模应用; 3) 三维疏水多孔陶瓷材料在极端环境中性能相对稳定, 且强度较高, 但多孔陶瓷的脆性较大; 此外, 与海绵相比, 多孔陶瓷的静态吸附量较低, 也限制了其实际应用。

基于以上挑战和问题, 作者认为今后一段时期内亲油疏水材料的主要研究方向如下:

1) 研究结构稳定、无毒且环境友好的表面改性材料, 来对材料进行表面改性, 制备具有超疏水且环境友好的亲油疏水三维多孔材料, 为含油污水的处理做出贡献;

2) 采用具有一定强度且吸附量大的三维多孔材料(如多孔陶瓷、金属泡沫等)替代机械强度低的海绵材料为基体, 实现高效连续油水分离的目的。

参考文献 References

- [1] Goldstein B D, Osofsky H J. *New England Journal of Medicine* [J], 2011, 364(14): 1334
- [2] Proctor R, Flather R A, Elliott A J. *Continental Shelf Research* [J], 1994, 14(5): 531
- [3] Solomon G M, Janssen S. *JAMA*[J], 2010, 304(10): 1118
- [4] Dosskey M G. *Environmental Management*[J], 2001, 28(5): 577
- [5] Al-Shamrani A A, James A, Xiao H. *Water Research*[J], 2002, 36(6): 1510
- [6] Chapman H, Purnell K, Law R J *et al. Marine Pollution Bulletin* [J], 2007, 54(7): 827
- [7] Nunes G C, Calil M A, Lima E L. *IFAC Proceedings Volumes* [J], 2006, 39(2): 391
- [8] Adebajo M O, Frost R L, Klopogge J T *et al. Journal of Porous Materials*[J], 2003, 10(3): 159
- [9] Khan S A, Zulfiqar U, Hussain S Z *et al. Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2017, 81(3): 912
- [10] Jiang Lei, Zhao Yong, Zhai Jin *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2004, 43(33): 4338
- [11] Zhang N, Qiu H, Si Y *et al. Carbon*[J], 2011, 49(3): 827
- [12] Tang Z, Shen S, Zhuang J *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2010, 122(27): 4707
- [13] Fuhrer M, Peron O, Hofer T *et al. Marine Pollution Bulletin* [J], 2012, 64(7): 1367
- [14] Gao X, Xin Y, Xi Y *et al. Advanced Materials*[J], 2007, 19(17): 2213
- [15] Choi W, Tuteja A, Chhatre S *et al. Advanced Materials*[J], 2010, 21(22): 2190
- [16] Crick C R, Parkin I P. *Chemistry*[J], 2010, 16(12): 3568
- [17] Sun M, Watson G S, Zheng Y *et al. Journal of Experimental Biology*[J], 2009, 212(19): 3148
- [18] Feng L, Zhang Z, Mai Z *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2004, 116(15): 2046
- [19] Zheng Y, Gao X, Jiang L. *Soft Matter*[J], 2007, 3(2): 178
- [20] Liu M, Zheng Y, Zhai J *et al. Accounts of Chemical Research* [J], 2009, 43(3): 368
- [21] Wang F, Lei S, Xue M *et al. Journal of Physical Chemistry C* [J], 2014, 118(12): 6344
- [22] Koch K, Ensikat H J. *Micton*[J], 2008, 39(7): 759
- [23] Zhao J, Li Z, Zhang M *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2015, 444: 33
- [24] Liang Y, Ju J, Deng N *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 442: 54
- [25] Yao L F, Shi Y, Jin S R *et al. Materials Research Bulletin*[J],

- 2010, 45(10): 1351
- [26] Young T. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*[J], 1806, 95: 65
- [27] Wenzel, Robert N. *Transactions of the Faraday Society*[J], 1936, 28(8): 988
- [28] Cassie A B D, Baxter S. *Transactions of the Faraday Society* [J], 1944, 40: 546
- [29] Li C, Feng D, Wang X *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 360: 45
- [30] Zulfıqar U, Hussain S Z, Subhani T *et al. Colloids and Surfaces A*[J], 2018, 539: 391
- [31] Wang C, Sheng Y, Zhao X *et al. Materials Letters*[J], 2006, 60(6): 854
- [32] Arbatan T, Fang X, Shen W. *Chemical Engineering Journal* [J], 2011, 166(2): 787
- [33] Li Z, Wu C, Zhao K *et al. Colloids and Surfaces A*[J], 2015, 470: 80
- [34] Yu W, Deng L, Yuan P *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2015, 448: 545
- [35] Wang L, Song L, Chao Z *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 342: 92
- [36] Bhushan B, Katiyar P K, Murty B S *et al. Advanced Powder Technology*[J], 2019, 30(8): 1600
- [37] Wang J, Zheng Y, Wang A. *Journal of Environmental Sciences*[J], 2013, 25(2): 246
- [38] Abdullah M A, Rahmah A U, Man Z. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2010, 177(1-3): 683
- [39] Sheng Y, Zhou B, Wang C *et al. Applied Surface Science*[J], 2006, 253(4): 1983
- [40] Tran H V, Tran L D, Vu H D *et al. Colloids and Surfaces A*[J], 2010, 366(1-3): 95
- [41] Wang C, Piao C, Zhai X *et al. Powder Technology*[J], 2010, 200(1-2): 84
- [42] Huang X, Lim T T. *Desalination*[J], 2006, 190(1-3): 295
- [43] Wang J, Zheng Y, Wang A. *Chemical Engineering Journal*[J], 2012, 213: 1
- [44] Wang J, Wang A, Wang W. *Industrial Crops and Products*[J], 2017, 108: 303
- [45] Liang Weixin(梁伟欣), Wang Guiyuan(王贵元), Wang Ben (王 奔) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2013(4): 181
- [46] Wang L, Shen C, Cao Y. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2019, 133: 28
- [47] Yanlong S, Wu Y, Xiaojuan F *et al. Applied Surface Science* [J], 2016, 367: 493
- [48] Luo Z Y, Lyu S S, Fu Y X *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 409: 431
- [49] Yin L, Yang J, Tang Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2014, 316: 259
- [50] Sang Y C, Albadarin A B, Al-Muhtaseb A H *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 335: 107
- [51] Shang Y, Si Y, Raza A *et al. Nanoscale*[J], 2012, 4(24): 7847
- [52] Huang M, Si Y, Tang X *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(45): 14 071
- [53] Ju J, Wang T, Wang Q. *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2015, 132(24): 1
- [54] Zhao Q, Wu L Y L, Huang H *et al. Materials & Design*[J], 2015, 92: 541
- [55] Prorokova N P, Kumeeva T Y, Kiryukhin D P *et al. Progress in Organic Coatings*[J], 2020, 139: 1
- [56] Shateri-Khalilabad M, Yazdanshenas M E. *Journal of the Textile Institute*[J], 2013, 104(8): 861
- [57] Shi Y, Wang Y, Feng X *et al. Applied Surface Science*[J], 2012, 258(20): 8134
- [58] Ou J, Wang Z, Wang F *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 364: 81
- [59] Cai Y, Li S, Cheng Z *et al. Colloids and Surfaces A*[J], 2018, 540: 224
- [60] Cao C, Ge M, Huang J *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(31): 12 179
- [61] He Y, Wan M, Wang Z *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 378: 1
- [62] Lu Y, Li Z, Hai Lu G *et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2019, 72: 310
- [63] Ren G, Song Y, Li X *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 428: 520
- [64] Tapia J I, Alvarado Gómez E, Encinas A. *Separation and Purification Technology*[J], 2019, 222: 221
- [65] Li Z T, Lin B, Jiang L W *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 427: 56
- [66] Xia C, Li Y, Fei T *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2018, 345: 648
- [67] Li Z, Wu C, Zhao K *et al. Colloids and Surfaces A*[J], 2015, 470: 80
- [68] Pham V H, Dickerson J H. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(16): 14 181
- [69] Gao H, Sun P, Zhang Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 339: 147
- [70] Wan Z, Liu Y, Chen S *et al. Colloids and Surfaces A*[J], 2018, 546: 237

- [71] Mi H Y, Jing X, Xie H *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2018, 337: 541
- [72] Qiang F, Hu L L, Gong L X *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2018, 334: 2154
- [73] Shiu R F, Lee C L, Hsieh P Y *et al.* *Chemosphere*[J], 2018, 207: 110
- [74] Zhang L, Li H, Lai X *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2017, 316: 736
- [75] Bi Y, Han L, Zheng Y *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(32): 27 416

Progress in Hydrophobic-Oleophilic Materials

Wu Wenhao¹, Zhang Haijun¹, Jia Quanli²

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

(2. Henan Key Laboratory of High Temperature Functional Ceramics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Oil-water separation using sorbents with hydrophobic-oleophilicity are the key to solve the problem of oil spills/leakages occurring globally, and it has become an urgent problem on improving the efficiency of oil-water separation. In nature, some plants, insects and animals are survived in the natural environment by super-hydrophobic structures. And enlightened from nature, the super-hydrophobic materials have attracted tremendous attention as application of oil-water separation. At present, zero-dimensional hydrophobic powder/one-dimensional fibers, two-dimensional hydrophobic meshes/fabrics and three-dimensional hydrophobic porous materials are most commonly used for oil/water separation. This paper mainly summarized the recent researches on the preparation of hydrophobic-oleophilic materials. And finally, the prospects for future investigations of hydrophobic-oleophilic materials are proposed.

Key words: hydrophobic-oleophilic; zero-dimensional hydrophobic powders/one-dimensional fibers; two-dimensional hydrophobic meshes/fabrics; three-dimensional hydrophobic porous materials

Corresponding author: Zhang Haijun, Ph. D., Professor, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, Tel: 0086-27-68862829, E-mail: zhanghaijun@wust.edu.cn