

浸润性可转变的超疏水织物用于油水分离研究

郭素明¹, 蔡再生¹, 牟晓峰²

(1. 东华大学 纺织面料技术教育部重点实验室, 上海 201620;
2. 上海纽恩特实业有限公司, 上海 201400)

摘要: **目的** 制备超亲疏可逆转换实现油水分离的纺织品。**方法** 首先利用化学镀铜的方法在涤棉织物表面构筑微米-亚微米粗糙结构, 然后浸入十二酸乙醇溶液中通过低表面能物质的修饰得到超疏水织物。采用扫描电子显微镜 (SEM)、能量色散 X 射线光谱仪 (EDXS) 和接触角测试仪对其表面形貌、表面元素和浸润性能进行测试。**结果** 十二酸修饰镀铜涤棉织物具有超疏水性能, 与水的接触角达到 151.9°; 此外, 改变超疏水织物所处环境的 pH 可实现浸润性的可逆转变, 从而达到不同密度的油与水的分离, 且分离效率高 98%, 分离循环次数在 80 次以上。**结论** 通过化学镀铜构造粗糙表面, 再用低表面能物质十二酸修饰, 可成功制备超疏水织物。增大织物所处环境的 pH 值, 可得到超亲水织物。超疏水织物和超亲水织物都可用于油水分离。

关键词: 化学镀; 超疏水; 超亲水; 油水分离

中图分类号: TQ340.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)05-0209-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.05.034

Application of Superhydrophobic Fabric of Reversible Wettability in Oil-Water Separation

GUO Su-ming¹, CAI Zai-sheng¹, MOU Xiao-feng²

(1. Key Laboratory of Textile Fabric Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China;
2. Shanghai Neonet Industrial Co. Ltd, Shanghai 201400, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a superhydrophobic/superhydrophilic fabric of convertible wettability for oil-water separation. A micron-submicron structure was constructed on the surface of polyester/cotton fabric in the method of chemical copper-plating, then the fabric was immersed in dodecanoic acid ethanol solution to obtain superhydrophobic fabric. Surface morphology, element distribution and wettability of the polyester/cotton fabric were tested with scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectrometer (EDXS) and contact angle tester. The copper-plated polyester/cotton fabric modified with the dodecanoic acid was of super hydrophobic property, and its contact angle with water was 151.9°. In addition, the reversible transition of wettability could be realized by changing pH of the environment where superhydrophobic fabric was, which could make oil-water separation possible with separation efficiency of 98% and separation cycle index of over 80 times. Superhydrophobic fabric for oil/water separation can be successfully fabricated by constructing rough surface based on electroless copper plating and modifying it with dodecanoic acid, a low surface energy substance. Superhydrophilic fabric can be obtained by increasing pH value of the environment where the fabric is. Both superhydrophobic and superhydrophilic fabrics can be used for oil-water separation.

收稿日期: 2016-12-26; 修订日期: 2017-02-25

Received: 2016-12-26; Revised: 2017-02-25

作者简介: 郭素明 (1991—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为功能性纺织品。

Biography: GUO Su-ming (1991—), Female, Master graduate student, Research focus: functional textiles.

通讯作者: 蔡再生 (1965—), 男, 教授, 主要研究方向为纺织品功能整理。

Corresponding author: CAI Zai-sheng (1965—), Male, Professor, Research focus: textile finishing.

KEY WORDS: chemical plating; superhydrophobic; superhydrophilic; oil-water separation

随着人们生活水平的提高和社会经济的快速发展,大量生活污水和工业废水不断产生。另外,海上石油开采、运输和储备过程中均易发生漏油等海洋污染事件^[1]。这些油污染的水对生态环境造成严重的危害,如何对油污染的水进行油水分离受到人们广泛关注。

目前,油水分离的方法主要有离心法、重力法、生物氧化法、化学法、膜分离法等^[2]。其中,膜分离法具有环保、操作简单、应用性强等优点^[3]。同时,为更好地解决油水污染问题,人们将特殊浸润性的膜材料引入到油水分离领域,这些膜材料主要有超亲水-超疏油材料^[4]、超疏水-超亲油材料^[5]和智能型油水分离材料^[6]等。Liu 等^[7]在织物上原位生长层状双氢氧化物微晶体,结合表面活性剂的修饰,达到了超疏水、超亲油的效果,实现油水分离。Zheng 等^[8]通过在织物表面涂覆二氧化钛,实现了超亲水、水下超疏油的效果,达到油水分离的目的。但这些材料大多只能用于单一体系的油水分离。

通过外界条件改变浸润性能的材料,将其引入界面油水分离材料中得到智能型的油水分离材料,并实现在不同体系油水分离中的应用,一直是研究的难题之一。Zhu^[9]通过在铜基质上生长 CuO 和 Cu(OH)₂ 纳米阵列,经过硬脂酸表面改性得到超疏水材料,等离子体表面刻蚀将其转变为超亲水材料,实现了浸润性的改变。但其转变过程复杂,使用设备要求高。寻求操作简单,快速实现浸润性转变的方法成为了研究的热点。本文首先在涤棉织物表面化学镀铜构造粗糙表面,再通过低表面能物质十二酸的修饰,得到超疏水表面,并研究了其表面形貌、pH 值对织物浸润性和油水分离性能等的影响。

1 实验

1.1 实验方案

超疏水织物制备流程图见图 1。先在涤棉织物表面化学镀铜构造粗糙结构,再用低表面能物质十二酸进行修饰。

化学镀铜^[10]:将洗涤后的涤棉织物先后放入 1 mol/L 的烧碱和 1 mol/L 的盐酸溶液中,分别浸泡 12 h 后烘干,经 18 g/L 壳聚糖处理后浸入 5% 乙酸溶液(浴比 1:50)中 1 h,二浸二轧,晾干。然后,进行吸镍、活化处理,壳聚糖处理后再浸入 50 g/L 硫酸镍溶液(浴比 1:200)中 55 min,清洗晾干,又浸入 10 g/L 硼氢化钠溶液(浴比为 1:200,氨水调节 pH=10.5)中 40 min,洗涤晾干。配制化学镀液(6 g/L 硫酸镍,

35 g/L 硫酸铜,10 g/L 硫酸铵,13 g/L 柠檬酸钠,17 g/L 硼酸,27 g/L 水合肼,用氨水调 pH=8.5),在震荡水浴锅中 65 °C 反应 120 min,清洗,烘干,待用。

低表面能物质修饰:配制 0.05 mol/L 十二酸乙醇溶液,将镀铜织物(4 cm×4 cm)放入配制的溶液中浸渍 5 min,烘干,得到的织物待用。

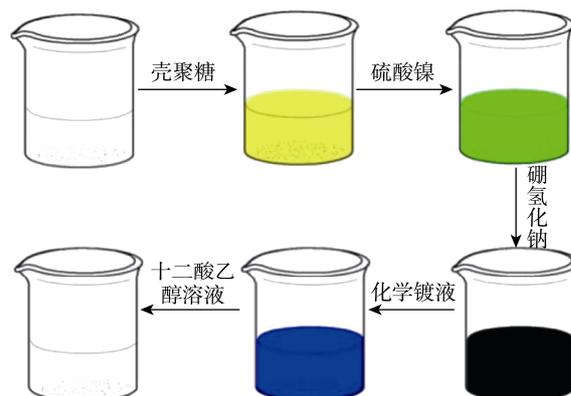


图 1 超疏水织物制备流程图

Fig.1 The schematic preparation of superhydrophobic fabric

1.2 结构表征与性能测试

用 HITACHI/TM-1000 扫描电子显微镜观察处理前后织物表面的形貌。放大倍率 20~10000,加速电压 15 kV,样品移动范围 $X=15$ mm, $Y=18$ mm。

用 IE-300X 型号 EDXS 测试仪分析织物表面的化学元素。Mn 的 K α 处的分辨率优于 132 eV,可测元素范围 4Be~92U。

用 Kruss DSA30 型接触角测试仪对水的接触角进行测试,实验中所取的水滴体积为 3 μ L,每一样品取 5 个不同位置进行测试,将其平均值定为织物表面的接触角,研究整理后织物表面润湿性能。

用油水分离装置^[11],选择三氯甲烷(正庚烷)和水作为实验液体,先后制得的超疏水、超亲水织物置于玻璃管直径为 16 mm 的装置中,配制一定比例的油水溶液,在重力的作用下进行油与水分离。

2 结果与讨论

2.1 处理前后织物的表面形貌

涤棉织物、镀铜涤棉织物和超疏水织物的表面形貌见图 2。由图可见,涤棉织物表面光滑,镀铜涤棉织物表面覆盖了均匀、致密的铜层,铜层由微米和亚微米级铜颗粒构成。与镀铜涤棉织物相比,十二酸修饰得到的超疏水织物表面形貌基本上没有变化,涤棉

纤维的微米结构和覆盖在表面上的微米-亚微米铜颗粒构成了微米-亚微米粗糙结构^[12], 为实现织物疏水性能提供了粗糙度。进一步用含长碳链的十二酸修饰镀铜涤纶织物, 有助于提高疏水性能的稳定性的。

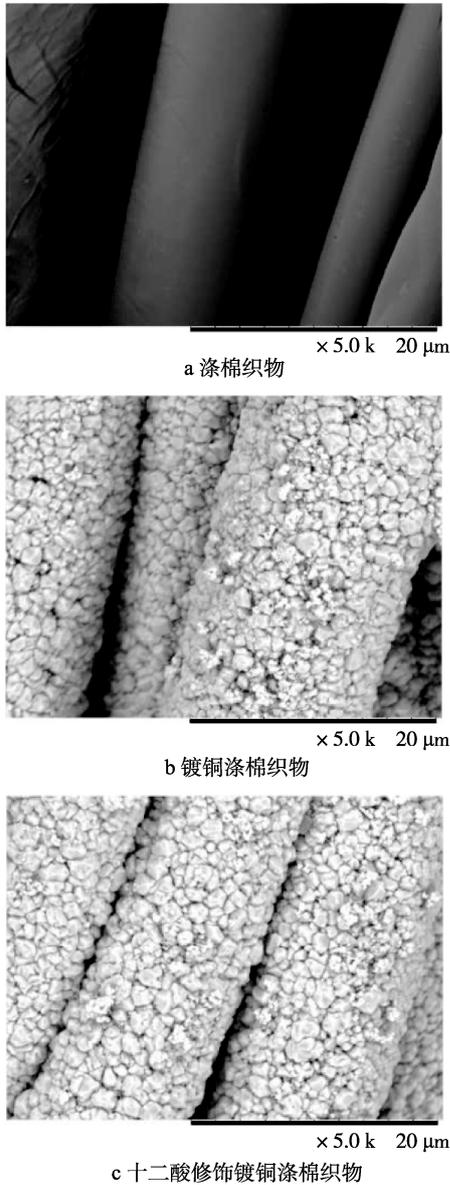


图 2 织物的 SEM 图

Fig.2 SEM images of fabric: a) Polyester/cotton fabric, b) Cu-plated polyester/cotton fabric, c) Cu-plated polyester/cotton fabric modified by dodecanoic acid

2.2 超疏水织物的 EDXS 分析

超疏水织物的 EDXS 结果见图 3。由图可见, 超疏水织物表面化学元素为 C、N、O、Cu。C、O 元素主要来源于涤纶纤维和低表面能物质十二酸。N 元素均匀地分布在纤维表面, 主要是壳聚糖在织物表面成膜所致, 为形成均匀致密的铜层奠定基础。Cu 单质均匀地覆盖在织物表面, 形成粗糙结构, 为超疏水效果的实现提供了条件。

2.3 超疏水织物的油水分离性能

油与水在超疏水织物表面润湿性能的差异, 使油浸润于织物并进行渗透, 而水则被排斥于织物之上^[13], 从而实现油水分离的目的。

为测试超疏水织物油水分离的应用性能, 研究了三氯甲烷与水的分离实验中不同时间的视频截图, 为便于观察, 重油三氯甲烷由苏丹 III 油溶性染料染成红色, 去离子水由甲基蓝水溶性染料染成蓝色, 油水体积比为 3:2, 其结果见图 4。由图可见, 当油水混合液接触十二酸修饰得到的超疏水超亲油织物表面时, 油滴迅速在织物表面铺展并渗透, 而水因无法润湿织物表面, 被织物截留无法渗透下去。说明该修饰后的织物有超疏水超亲油的性能, 经测试得到其与水的静态接触角达到 151.9° , 可用于分离密度比水大的油与水。此外, 超疏水超亲油膜捕获的油, 在织物表面形成一层油层, 从而实现水的排斥, 造成油快速透过、水透不过的现象。而且, 静置 0.5 h 后, 该现象依然保持不变, 说明织物疏水亲油性能稳定, 织物表面粗糙结构与表面修饰层协同作用持久。

油水分离测试中, 以分离前后水的质量之比来表示分离效率^[14]。对三氯甲烷与水每循环分离 10 次时油水分离的效率和织物与水的接触角进行了测试, 其结果见图 5。由图可见, 每循环分离 10 次, 织物的油水分离效率保持在 98%, 而且, 循环次数高达 80 次以上。此外, 织物与水的接触角大于 150° , 表明十二酸修饰的织物表面层稳定性好、持久性高, 能高效、连续地实现三氯甲烷与水的分离。

2.4 pH 值对超疏水织物接触角的影响

为研究 pH 值对织物接触角的影响, 用 0.5 mol/L 盐酸和烧碱溶液, 配制 pH 值为 1~14 的 14 份溶液。然后, 在每份溶液中加入 1 个 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 的超疏水样品, 2 min 后取出, 烘干。采用 Kruss DSA30 型光学接触角测量仪测量织物与水的接触角, 其结果见图 6。由图可见, 当 $\text{pH} < 12$ 时, 织物的静态接触角大于 140° , 表现出疏水性; $12 < \text{pH} < 13$ 时, 水的接触角急剧地减少, 织物由疏水性向亲水性转变; $\text{pH} \geq 13$ 时, 水的接触角趋近于 0° , 表现为超亲水性。这是因为十二酸修饰层在烧碱溶液的作用下而逐渐消失^[15], 表现为超亲水状态, 改变织物表面化学组成可实现浸润性的转变。

2.5 超亲水织物的油水分离性能

超疏水织物在 pH 为 13 的烧碱溶液中处理 20 s, 烘干后得到超亲水织物。为测试超亲水织物油水分离的应用性能, 研究了正庚烷与水分离实验中不同时间的视频截图。为便于观察, 正庚烷由苏丹 III 油溶性染

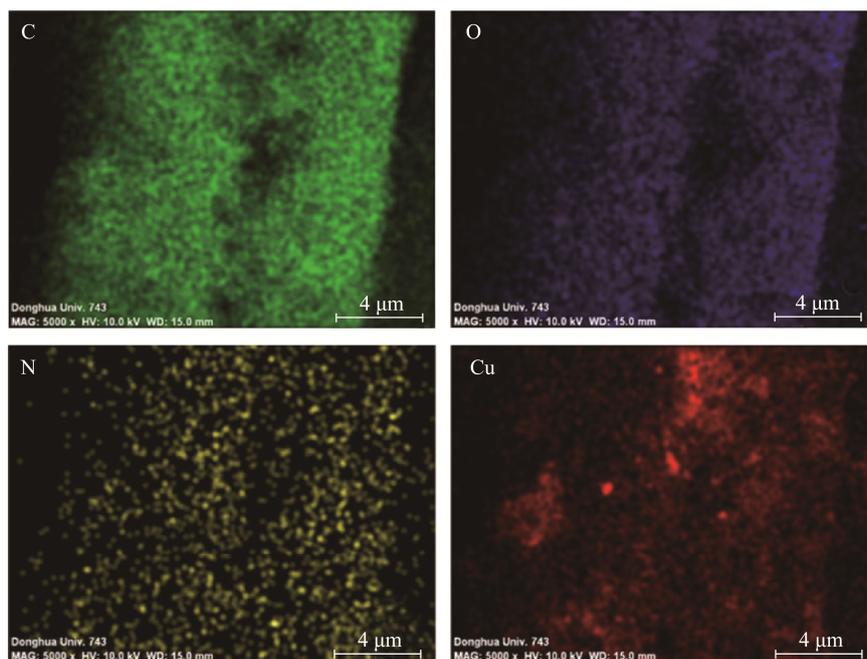


图3 超疏水织物的EDXS图
Fig.3 EDXS Superhydrophobic images of fabric

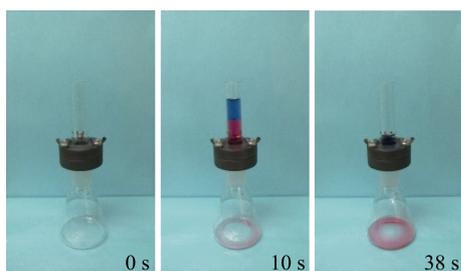


图4 三氯甲烷与水分离实验的视频截图
Fig.4 Video snapshots of chloroform/water separation test

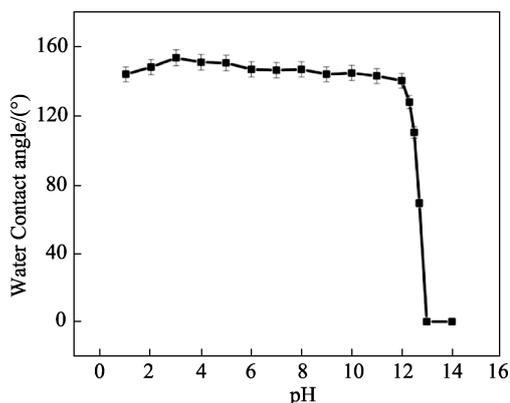


图6 pH对超疏水织物接触角的影响
Fig.6 The effect of pH value on contact angle of superhydrophobic fabric

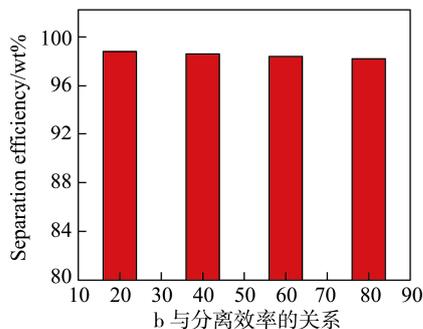
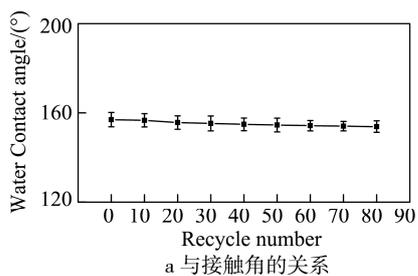


图5 三氯甲烷油水分离循环次数对应的接触角和分离效率

Fig.5 The contact angle and separation efficiency corresponding to the separation cycles of chloroform/water

料染成红色，去离子水由甲基蓝水溶性染料染成蓝色，油水体积比为 2:3，其结果见图 7。由图可见，油水混合液接触超亲水织物表面时，水可以源源不断往下渗透，油截留在表面，从而达到油水分离的效果。说明该织物具有超亲水下超疏油的性能，与水的接触角趋于 0°，可用于密度比水小的油与水的分离。此外，超亲水膜捕获的水，在膜表面形成一层水层，从而实现油的排斥，造成水透过、油透不过的现象。而且，静置 0.5 h 后，该现象依然不变，说明织物亲水疏油性稳定。

为测试超亲水织物油水分离效率和循环次数，对正庚烷与水每循环分离 10 次时油水分离的效率和织物与水的接触角进行测试，其结果见图 8。由图可见，每循环分离 10 次，织物油水分离效率基本上没有改

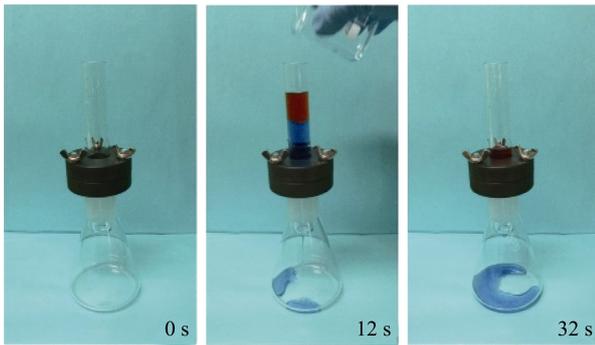
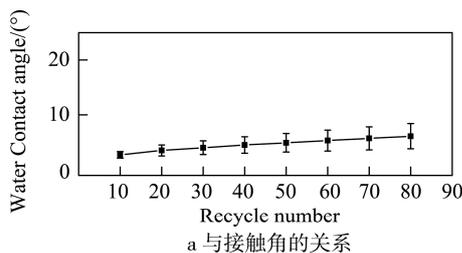
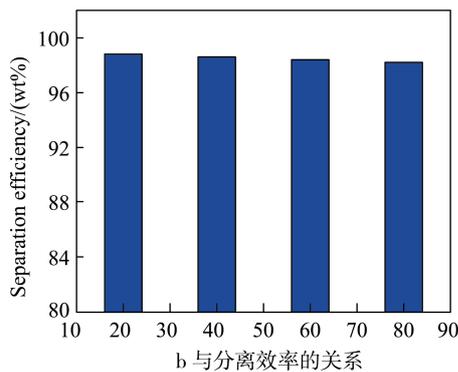


图 7 正庚烷与水分离实验的视频截图

Fig.7 Video snapshots of n-heptane/water separation test



a 与接触角的关系



b 与分离效率的关系

图 8 正庚烷油水分离循环次数对应的接触角和分离效率
Fig.8 The contact angle and separation efficiency corresponding to the separation cycles of n-heptane/water

变, 维持在 98%, 油水分离循环次数达 80 次以上, 织物与水的接触角趋于 0°, 表明超疏水织物经 pH 为 13 的碱液处理后, 浸润性发生转变, 超亲水下超疏油性稳定, 使用效率高, 实际应用性强。

2.6 浸润性的可逆转变

为研究浸润性可逆转变的次数, 将镀铜涤纶织物交替浸入 0.10 mol/L 十二酸乙醇溶液中 5 min 和 pH=13 的烧碱溶液中 20 s, 烘干后测量织物与水的接触角。其结果见图 9。由图可见, 镀铜涤纶织物经十二酸修饰后表现为超疏水性, 再经烧碱溶液处理后, 十二酸脱离织物表面, 织物由超疏水变为超亲水。再次浸入十二酸乙醇溶液中又变为超疏水状态, 这是十二酸再次修饰的结果。十二酸是一种低表面能物质, 通过调节 pH 值可使镀铜织物实现浸润性的转变, 织物在超疏水-超亲水之间循环往复多次后, 织物的润湿性能仍保持稳定, 说明其具有良好的循环稳定性,

这使得该织物在不同的油与水的分离领域中有具有巨大的应用, 即利用不同条件下织物表面化学组成的改变, 实现滤油截水和滤水截油的可逆转变。

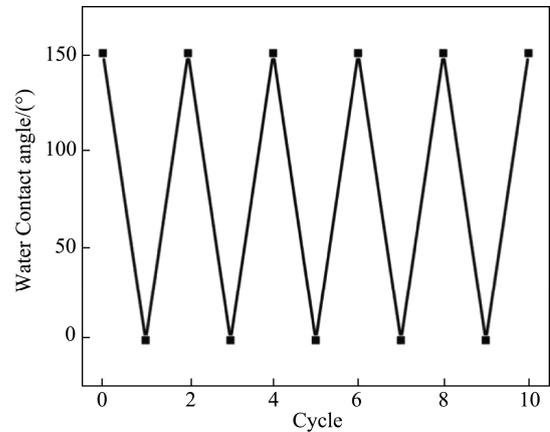


图 9 织物水接触角的可逆转换次数

Fig.9 Reversibility cycles of water contact angles on the as-prepared fabric

3 结论

1) 十二酸修饰镀铜织物与水的接触角可达 151.9°, 具有疏水亲油性能, 可实现三氯甲烷与水的分离, 分离循环次数可达 80 次以上, 分离效率高达 98%。

2) 改变超疏水织物所处环境的 pH 值, 织物的浸润性发生转变, pH ≥ 13 时, 织物变为超亲水性, 有超亲水下超疏油的性能, 可实现正庚烷与水的分离, 油水分离循环次数可达 80 次以上, 分离效率高达 98%。

3) 镀铜涤纶织物通过交替浸入十二酸乙醇溶液和 pH=13 的烧碱溶液中实现超疏水与超亲水的可逆转换, 循环往复 5 次后, 仍具有稳定的浸润性能, 可实现滤油截水和滤水截油的可逆转变。

参考文献:

[1] HASSLER B. Accidental Versus Operational Oil Spills from Shipping in the Baltic Sea: Risk Governance and Management Strategies[J]. *Ambio*, 2011, 40(2): 170—178.

[2] SHANNON M A, BOHN P W, ELIMELECH M, et al. Science and Technology for Water Purification in the Coming Decades[J]. *Nature*, 2008, 452(7185): 301—310.

[3] 袁腾. 超亲水超疏油复合网膜的制备及其油水分离性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.

YUAN Teng. Preparation of Superhydrophilic and Superoleophobic Coated Mesh Film and Its Performance of Oil-Water Separation[D]. Guangzhou: South China Uni-

- versity of Technology, 2015.
- [4] ZHANG M, NGUYEN Q T, PING Z. Hydrophilic Modification of Poly (Vinylidene Fluoride) Microporous Membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 327(1—2): 78—86.
- [5] KRISHNAN S, WANG N, OBER C K, et al. Comparison of the Fouling Release Properties of Hydrophobic Fluorinated and Hydrophilic PEGylated Block Copolymer Surfaces: Attachment Strength of the Diatom *Navicula* and the Green Alga *Ulva*[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(5): 1449—1462.
- [6] XUE Z, CAO Y, LIU N, et al. Special Wettable Materials for Oil/Water Separation[J]. *Jmaterchema*, 2013, 2(8): 2445—2460.
- [7] LIU X, GE L, LI W, et al. Layered Double Hydroxide Functionalized Textile for Effective Oil/Water Separation and Selective Oil Adsorption[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(1): 791—800.
- [8] ZHENG X, GUO Z, TIAN D, et al. Underwater Self-cleaning Scaly Fabric Membrane for Oily Water Separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(7): 4336.
- [9] ZHU X, ZHANG Z, MEN X, et al. Rapid Formation of Superhydrophobic Surfaces with Fast Response Wettability Transition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(12): 3636.
- [10] 宋秉政. 联氨还原化学镀法制备导电功能纺织品的研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.
- SONG Bing-zheng. The Study of Conductive Function Textiles Prepared Using Hydrazine Reduction Electroless Plating Method[D]. Shanghai: Donghua University, 2014.
- [11] JIN Y, JIANG P, KE Q, et al. Superhydrophobic and Superoleophilic Polydimethylsiloxane-coated Cotton for Oil-Water Separation Process: An Evidence of the Relationship between Its Loading Capacity and Oil Absorption Ability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 175—181.
- [12] 冯磊, 徐壁, 蔡再生. 导电双疏涤纶织物制备与性能研究[J]. *表面技术*, 2015(5): 91—95.
- FENG Lei, XU Bi, CAI Zai-sheng. Preparation and Properties of Conductive, Superhydrophobic and Oleophobic Polyester Fabrics[J]. *Surface Technology*, 2015(5): 91—95.
- [13] CHU Z, FENG Y, SEEGER S. Oil/Water Separation with Selective Superantiwetting/Superwetting Surface Materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 54(8): 2328—2338.
- [14] LI J, YAN L, LI H, et al. Underwater Superoleophobic Palygorskite Coated Meshes for Efficient Oil/Water Separation[J]. *Jmaterchema*, 2015, 3(28): 14696—14702.
- [15] WANG S, LIN F, LIU H, et al. Manipulation of Surface Wettability between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity on Copper Films[J]. *Chemphyschem*, 2005, 6(8): 1475—1478.