

油水分离膜的表/界面设计与结构调控

刘瑾静¹, 徐丽², 张培斌¹, 朱利平¹, 朱宝库¹

1. 浙江大学高分子科学与工程学系; 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 杭州 310027

2. 浙江大学化学工程与生物工程学院; 化学工程联合国家重点实验室, 杭州 310027

摘要 膜分离是含油污水深度处理的有效途径, 油水分离膜是含油污水膜法处理的核心材料, 其表/界面的结构和物化特征直接决定了油水分离的效率与膜材料使用寿命。本文综述了近年来油水分离膜表/界面设计与结构调控方面的研究进展。介绍了膜表面化学和拓扑结构对膜性能的影响, 阐述了油水分离膜表/界面设计的原理、疏水膜的构建与亲水性反转、超亲水表面的制备, 以及智能型油水分离膜的设计与制备。归纳了目前油水分离膜和含油污水膜法处理研究中存在的一些共性问题, 包括定量研究和破乳机制研究缺乏、膜材料耐热性和耐化学清洗性不足等, 对未来的发展趋势进行了展望。

关键词 油水分离膜; 表/界面; 超亲水; 抗污染

中图分类号 TQ028

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.14.009

The design of surface/interface of oil/water separation membranes and the structural adjustment

LIU Cuijing¹, XU Li², ZHANG Peibin¹, ZHU Liping¹, ZHU Baoku¹

1. MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization; Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

2. State Key Laboratory of Chemical Engineering; College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract The membrane separation is a promising way for the treatment and reuse of oily wastewater. The membrane material plays a key role in the oil/water membrane separation and its surface/interfacial morphologies and physiochemical characteristics are responsible for the separation efficiency and the lifespan of the membrane. This paper reviews the recent advances in the design and the modulation of oil/water separation membrane surfaces and interfaces. The effects of the membrane surface chemistry and morphology on the membrane separation performances are summarized. The scientific fundamentals of the surface/interfacial design, the construction of the hydrophobic surface and the hydrophilic inversion, the preparation of the superhydrophilic surface and the stimuli-responsive membrane are discussed in detail. Some unsolved problems in oil/water separation materials and membrane techniques e.g. the development of the antifouling and chemically stable membrane materials, the thermally tolerant membranes, and the demulsification technique are addressed. Finally, the directions of further studies are proposed.

Keywords oil/water separation membranes; surfaces and interfaces; superhydrophilic; antifouling

近年来, 国内大多数油田进入中后期开采阶段, 采出液中含水量高, 出于环境保护和节约资源考虑^[1], 含油污水需要进行深度处理后回注。传统的含油污水处理方法难以达到

回注水 A1 标准的要求, 膜分离技术在含油污水的深度处理中显示出巨大的发展潜力^[2]。膜材料是膜技术的核心, 目前已研发出各类油水分离膜, 主要分为无机陶瓷膜和有机聚合

收稿日期: 2015-05-13; 修回日期: 2015-06-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51273176); 中央高校基本科研业务费资助项目(2014QNA4038)

作者简介: 刘瑾静, 硕士研究生, 研究方向为高分子分离膜材料, 电子信箱: cjlju@zju.edu.cn; 朱利平(通信作者), 副教授, 研究方向为高分子膜材料与膜分离技术, 电子信箱: lpzhu@zju.edu.cn

引用格式: 刘瑾静, 徐丽, 张培斌, 等. 油水分离膜的表/界面设计与结构调控[J]. 科技导报, 2015, 33(14): 51-58.

物膜两大类^[5]。无机膜存在制膜工艺复杂(锻烧)、重现性差、制备小孔径膜困难、成本高、制成的组件装配困难等劣势^[6],而聚合物膜在大规模制备、低成本等方面具有明显优势。膜分离实际上是一个表/界面过程,因而膜材料表/界面的设计与结构调控对膜分离性能具有关键的作用,膜表面结构可分为表面化学结构和拓扑结构两个方面^[5,6]。

单纯从表面化学的角度来讲,要获得超亲液表面,要求固液的表面张力接近,而获得超憎液表面,要求固体表面张力低于相应液体的1/4。油的表面张力较低,一般在20~40 mN·m⁻¹,固体表面张力最低的是含氟聚合物和含硅聚合物,目前报道的最低的是10.4 mN·m⁻¹,而水的表面张力在所有液体中最高72.8 mN·m⁻¹。一般的聚合物油水分离薄膜,表面能位于烃类油表面能附近,因此大部分都是潜在的亲油疏水。

表面拓扑结构可以在很大程度上对已有的浸润性进行增强。这可以从Wenzel方程得到直观定量的解释。主要机理是,随表面粗糙度的增大,比表面积增加,一种液体可以很好地被“锁”在膜表面,从而对另一种极性不同的液体产生排斥。实质为膜表面的液-气-固三相界面转换为液-液-固三相界面,这一气囊到液囊的转换在这个过程中起着关键作用^[6]。显然,膜在空气中所呈现的浸润性在液体中可能会有所改变,这也从另一个角度说明了表面拓扑结构很大程度地影响着膜的浸润性。

聚合物薄膜一般具有潜在的亲油疏水性,将其直接用于油水分离,膜很快会受到油的污染而使性能下降,为达到优异的分选效果和分离效率,可以通过表/界面设计使膜表面达到超亲水状态,图1即为超亲水膜油水分离过程,在压力P的作用下薄膜将油滴截留。这需要对一般的聚合物薄膜进行改性,大多数研究者的设计思路可以分为3个方面:疏水膜的

构建与亲水性反转,超亲水表面的制备,智能型油水分离膜的制备。

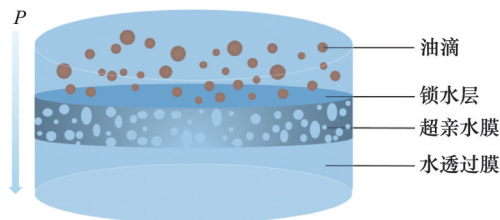


图1 超亲水膜的油水分离过程示意

Fig. 1 Oil-water separation process of superhydrophilic membrane

1 疏水膜的构建与亲水性反转

在膜表面引入低表面能物质,如使用氟化物或有机硅化物进行修饰,可以使表面能大幅度降低。在空气中由于趋向于表面能量最小,低能部分将迁移至表面。表面能若降低到足够低,低于油的表面能,则膜在空气中将表现为超双疏状态,但是在水或者其他因素的牵引作用下,膜结构将会产生重组,表现为疏水膜向亲水的反转。

Kota等^[8]按质量比4:1用聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)与倍半硅氧烷(POSS)制备一种油水分离膜,由于所有物质在空气中均趋于表面能的降低,所以POSS链由于其低张力会分布在膜表面,从而使得膜在空气中表现为双疏状态。但是当水滴接触表面或将其浸入水下时,由于氢键作用,PEGDA链段会发生重组迁移至膜表面,使得膜很好地“锁水”,表现出超亲水性。如图2^[8]中原子力显微镜(AFM)图像表明,如果含有低能链段,则在空气中时低能链段会自发地迁移至表面。油水分离时要求膜先接触水,文中对多种油均具有99.9%以上高效率的分离。

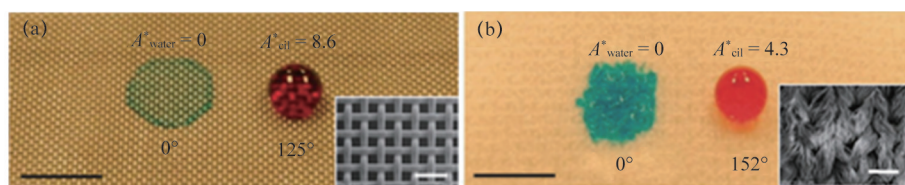


图2 水和菜油在不锈钢网面(a)和聚酯织物(b)上的润湿,表面均被氟化Poss + x-PEGDA浸涂处理过

Fig. 2 Droplets of water and rapeseed oil on stainless steel mesh (a) and polyester fabric (b), both surfaces are dip-coated with a fluorodecyl Poss+x-PEGDA blend

Yang等^[9]以二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA)为亲水部分,接枝上全氟取代羧酸盐(PFO)为疏油部分,通过SiO₂纳米粒子混杂该聚合物对表面浸润性进行强化。当纳米粒子质量分数为50%时,水的接触角9 min内从(165±2)°降低到0°,而油的接触角始终保持在(155±1)°,该网膜通过水牵引实现水下超亲水超疏油性性质。

有的膜单纯依靠水的牵引并不能达到重组,需要一些更强的作用,如氢离子引起的质子化作用。Zhang等^[10]将聚2-乙烯基吡啶与聚二甲基硅氧烷的嵌段聚合物P2VP-b-PDMS

接枝于表面上,依靠聚2-乙烯基吡啶(P2VP)在pH值为2.0时强的质子化作用实现超亲水。

当然,也可以通过其他的作用力,如金属离子迁移。Darmanin等^[11]应用双(三氟甲烷)磺酰亚胺盐作为电解质,使用包含C₆F₅短链和长的烷基链的单体,用电沉积的方式制备了具有超疏油性质的表面,单体上的氨基可与金属离子形成配合物。电沉积可以产生纳米片的微观结构,增强了疏油性。当Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Ba²⁺等作为阳离子时混入单体后,它们能与氨基形成螯合,使得表面具有更强的疏油性而不是疏水

性。当水滴滴在表面,离子迁移使得表面疏水性降低,而油滴滴于表面则不会引起离子迁移。原文中未对其油水分离效果做出证实,但是借助离子迁移实现空气中低表面能物质的亲水化这一思路,可用于油水分离膜的制备中。

研究表明,在空气中超双疏的表面放入水中后,可能如上面所述情况优先锁水而达到超亲水超疏油,也有可能优先锁油。Jiang等^[12]的研究表明,当膜浸在水下时,若满足一定条件,则膜优先锁油,以至于表现为疏水亲油的状态。文章中,采用低表面物质1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三氯硅烷修饰表面,在空气中,水的接触角为 $(168.2 \pm 1.3)^\circ$,油接触角为 $(148.1 \pm 2.1)^\circ$,为双疏状态。而在水下,油能迅速铺开,接触角为 0° 。将此材料做成水凝胶后具有可重复利用的优势,在水下可以迅速捕获油滴,而移至空气中,表面又重组为超双疏状态,顺利释放油滴。

2 超亲水表面的制备

另一种思路为,经过修饰使膜的表面能提高至接近水的表面能,此时膜在空气中为超亲水状态,可以成功用于油水分离场合。

2.1 调控表面能实现超亲水

Yoon等^[13]制备了一个操作简单且低成本的油水分离膜,膜具有特殊的浸润性。先配制了聚二烯丙基二甲基氯化铵、全氟辛酸钠和硅纳米粒子的混合液,然后用此混合液浸涂不锈钢网,所得的膜呈现超亲水和疏油的性质,10 μL 的水滴能够在0.6 s内完全浸润表面,而原不锈钢膜则需5 s,而油滴的接触角为 $(95 \pm 2)^\circ$,可用于油水分离。在过滤装置中巧妙地加了一级石墨烯过滤层,这层石墨烯有利于过滤出来的水的纯化,完全吸收了水中的甲基蓝。

Raza等^[14]制备了 α -PEGDA@PG纳滤膜,并采用紫外光照原位交联后,膜呈现超亲水性,水可以在很短时间内浸润表面。仅借助重力,就能对浮油和水包油乳液进行有效地分离。膜的机械强度达到14 MPa,水通量达到 $10975 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,

分离效率良好。更重要的是,膜可以连续分离10 L的油水混合液而通量并不降低。

2.2 设计粗糙度实现超亲水

在膜表面上修饰了亲水成分后,要应用于油水分离中,仍需通过构建表面粗糙度而强化亲水,使之达到超亲水状态。构建粗糙度的方法有很多:如成膜过程中控制、无机粒子沉积、电纺丝技术构建、模板法、层层自组装及等离子体预处理等方式产生粗糙度。

可以在成膜过程中产生粗糙度。Jin等^[15]在PVDF膜上接枝两性离子,使得表面能提高,同时利用两性离子链形成的固有粗糙度而达到超亲水效果。Liu等^[16]采用了同样的方式即达到超亲水。Jin等^[17]还利用对成膜过程中凝固浴组成的控制促使粗糙度的形成。他们采用的膜本体材料为PAA-g-PVDF,在凝固浴中加入NaCl促使膜形成微颗粒而增大粗糙度。由于亲水段PAA全部暴露于水中,故呈现超亲水状态。Wang等^[18]将PVDF先用 O_3/O_2 混合气体处理,再接枝丙烯酸侧链,这样可制备PVDF-g-AAc亲水材料。用此材料通过非溶剂致相转化法(NIPS)制备超滤膜。实验表明,铸膜液中N-甲基吡咯烷酮(NMP)的含量会影响膜的亲水性和膜的结构,而铸膜液的浓度和在空气中暴露的时间则仅影响膜孔大小而不影响膜的亲水性。在最优组成条件下制膜,油水分离中可以获得 $300 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的水通量,对煤油的截流率达90%以上。

可以借助无机粒子沉积于膜表面增大粗糙度。Yang等^[19]通过将壳聚糖基的纳米复合涂层旋涂在需要修饰的表面上来实现超亲水。壳聚糖基纳米复合材料的制备:壳聚糖(CTS)溶解于醋酸溶液中,搅拌下加入全氟辛酸钠(PFO),经反应及后处理得到CTS-PFO纳米复合材料。将此材料溶解于乙醇后,旋涂于基底上(玻璃、铜网、不锈钢网),溶剂蒸发后形成 $40 \sim 60 \mu\text{m}$ 厚的一层涂层。水接触角为 $(67 \pm 2)^\circ$,十六烷接触角为 $(134 \pm 1)^\circ$ 。但是,若在上述醋酸溶液中加入 SiO_2 纳米粒子,最终形成CTS-PFO/ SiO_2 涂层,水接触角为 0° ,十六烷接触角为 $(157 \pm 1)^\circ$,除油性能良好,油水分离实验如图3^[19]所示。

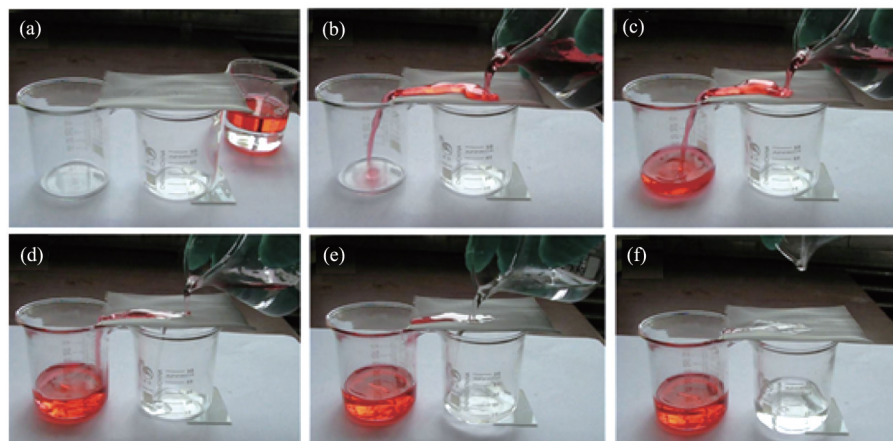


图3 简单的油水分离实验设备(a),在CTS-PFO/ SiO_2 所覆盖的不锈钢网上进行的油水分离过程(b)~(f)

Fig. 3 Simple experimental setup for oil/water separation (a), oil/water separation process on the CTS-PFO/ SiO_2 coated stainless steel mesh (b)-(f)

Xu 等^[20]应用二氧化硅无机离子修饰聚多巴胺/聚乙烯亚胺(PDA/PEI)共沉积的PP微滤膜表面,使达到超亲水和水下超疏油,用于水包油乳液的分离时,有 1200 L/m²的水通量,截油率达 99% 以上。

借助电纺丝技术可以简便地实现粗糙表面的构建。Obaid 等^[21]将聚砜(PSF)疏水纳米纤维膜通过利用电纺技术,使纳米纤维中包裹 NaOH 固体纳米粒子以增加粗糙度,同时通过界面聚合在其表面形成一层聚酰胺膜,使得表面接触角大大降低。当 PSF 质量分数为 20%,包裹质量分数为 1.7% 的 NaOH 固体纳米粒子时效果最佳,从原始的 130° 降低至 13°。所得薄膜可用于油水分离中,可以完全移除油,水通量可达 5.5 m³/(m²·d),可重复利用 3 次。

利用有一定粗糙度的模板制备粗糙表面。Kong 等^[22]通过紫外(UV)光刻和感应电偶(ICP)蚀刻制备孔径为 5 μm 和 10 μm 的微米孔硅模板,通过两步阳极氧化法制备 100 nm 和 250 nm 的纳米孔阳极铝模板。因为这些无机物具有高的表面能,聚苯乙烯(PS)得以利用毛细力很好地注入模板。经过脱模后,PS 本体膜表面出现与模板相近厚度的一层微米径或者纳米径的均一柱。PS 本体膜接触角为 76°,在膜表面定向排列直径为 5、10、20 μm 的未经等离子处理的膜接触角提升至 101°,呈现从亲水到疏水的转变。同样,若纳米径柱为 100 nm 或 250 nm,接触角达到 130°。经过等离子处理后,纳米径柱的膜接触角可以降到 5° 以内,这是因为等离子处理中一些链会发生断裂,使 PS 表面化学组成发生改变,表面能增加,实现超亲水。Liu 等^[23]应用无纺布表面固有的粗糙度巧妙地构建了膜表面的拓扑结构,从而在被乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)和 N-乙基吡咯烷酮(NVP)共聚物修饰的聚偏氟乙烯(PVDF)膜上实现水下超亲水。

层层自组装可以产生一定的粗糙度。如图 4 中, Ma 等^[24]从鱼和贻贝得到启发,合成多巴胺类似物,可以很好地黏附

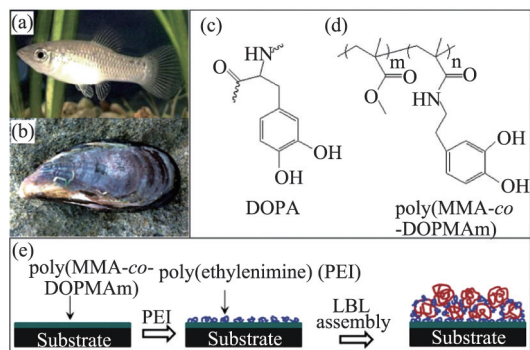


图 4 鱼(a)和贻贝(b)的图像及贻贝黏附蛋白中的 DOPA(c)、合成的儿茶酚聚合物(d)、水下超疏油表面的制备示意(d)
Fig. 4 Photographs of a fish (a) and a mussel (b). Chemical structure of DOPA in the mussel adhesive protein (c) and catechol bearing synthetic polymer (d). Schematic diagram of the preparation of substrate-independent underwater superoleophobic surface (e)

在基体上,而后借助迈克尔加成和希夫碱反应将聚乙烯亚胺(PEI)引入表面,PEI 带正电而聚丙烯酸(PAA)带负电,借助静电吸引力可以将 PAA 组装到 PEI 上,而后二者层层组装多次。自组装处理方式不同,可能造成浸润性的差异。比较旋涂和浸涂两种方法对表面浸润性的影响,实验结果见图 5^[24]。由于旋涂导致表面高分子链排列紧密,膜的锁水性降低,所以在水下对油有一定的黏附作用。而浸涂所得的膜,表面疏松,粗糙度大,能够固定更多的水,所以在水下对油没有黏附作用,斥油效果更明显。同时,通过化学交联或者在 120℃ 下进行热处理,可以使得表面粗糙度得到很好的保持。如果不经过后处理,膜在水中浸泡两周后,表面粗糙度降低,将会导致斥油性急剧下降。Zhang 等^[25]利用硅酸钠和 TiO₂ 在不锈钢网上层层组装 20 层后,促使表面形成微纳结构。

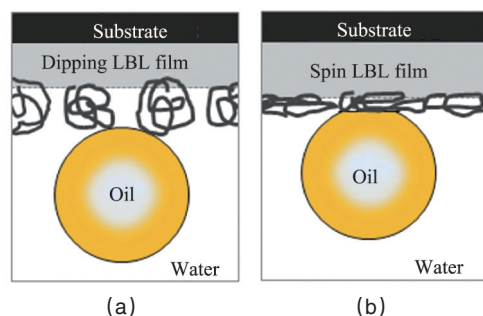


图 5 油滴倒挂在浸涂法所制组装膜上呈“Cassie”状态(a)及油滴倒挂在旋涂法所制组装膜上呈“Wenzel”状态(b)
Fig. 5 Schematic diagram of an oil droplet beneath the dip-assisted LBL films in a “Cassie”-like state (a) and the spin-assisted LBL film in a “Wenzel”-like state underwater (b)

Tsougeni 等^[26]用 O₂ 等离子体处理聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚醚醚酮(PEEK)膜,处理后水接触角均小于 5°。未经处理的 PMMA 和 PEEK 膜水接触角分别为 65° 和 83°,等离子体处理通过增大粗糙度而增强了膜原有的浸润性。该课题组^[27]利用此方法进一步实现了对 PMMA 表面高度 37~2400 nm 范围的有效控制。Ellinas 等^[28]用 O₂ 等离子体处理 PMMA 后使其表面呈现分等级的结构,粗糙度大幅度提升。Ruiz 等^[29]通过等离子体处理在膜表面构建了粗糙度,随后在膜表面构造 PAA 薄膜,使表面呈现超亲水状态。

3 智能型油水分离膜的制备

单一亲疏水性的薄膜不能根据实际应用场合的需求灵活转变,因此功能性并不完美。近年来,可控的智能型油水分离膜受到广泛关注。此类分离膜具有响应性能,如在紫外光、温度、pH 值等的环境刺激下,可以进行亲疏水的改变。它在进一步丰富了分离膜种类的基础上,也提供了一些附加的功能,比如自清洁功能等。

UV 光刺激可以引发亲疏水的转变。Feng 等^[30]定向排列的 ZnO 纳米棒薄膜可以在 UV 照射时呈现超亲水,黑暗无光条件下恢复超疏水。这是因为光照射时产生电子-空穴对,

一些空穴可以和晶格表面氧反应生成表面氧空穴,此时水和氧均倾向于吸附在其表面,但是更有利于羟基吸附,因此表面粗糙的ZnO纳米棒薄膜接触角为 0° ,表现为超亲水。表面吸附水后变得不稳定,而氧的吸附则是热力学上支持的,因此,当黑暗无光时,表面的水慢慢被氧代替从而表现为疏水。Pant等^[31]将溶解在THF中的PS和TiO₂纳米复合物旋涂

在硅基体上,后经过180℃下热处理,表面达到超疏水状态,这是由于表面存在疏水性的PS且具有TiO₂纳米粒子所构建的粗糙度。经过UV照射135 min,表面呈现超亲水性质,这是由于TiO₂在紫外光下发生的疏水到亲水改变所引起的。同时,若进一步地进行热处理,表面可以恢复超疏水状态,整个转变过程见图6^[31]。

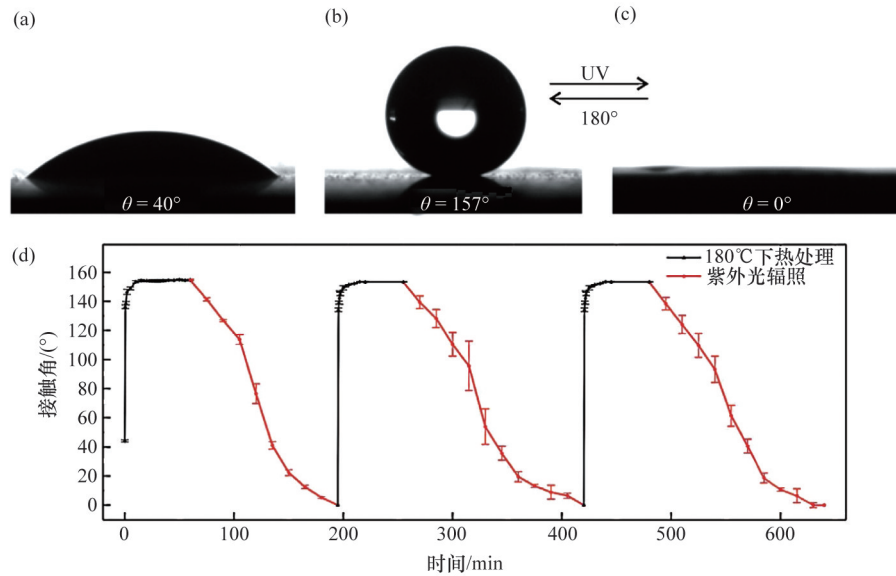


图6 所制膜(a)、热处理过(b)、紫外光照射过(c)的样品的接触角,超疏水和超亲水状态之间可以通过在180℃热处理和在紫外光下照射135 min,从而实现可逆转变3个热处理和紫外光照循环下的动态接触角(d)

Fig. 6 Optical contact angle images of a water droplet on the prepared (a), the annealed (b), and the UV exposed samples (c). A reversible transition between superhydrophobic and hydrophilic states can be obtained by annealing at 180℃ and the UV exposure for 135 min, to achieve the dynamic contact angle variation with UV exposure and annealing for three transition cycles (d)

温度变化可以诱发亲疏水转变。N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)是一种最常用的温敏性物质,将其引入膜表面,可以赋予膜智能性。Meng等^[32]采用白砂多孔玻璃膜作为基体,基体孔径为1.8 μm。通过沉积125 nm的SiO₂粒子在此多孔

玻璃膜表面,构造纳米孔结构。通过等离子体诱导的接枝聚合将PNIPAM接枝到膜表面,以赋予膜温度响应性,40℃时接触角为130°,20℃时为0°,如图7^[32]所示。

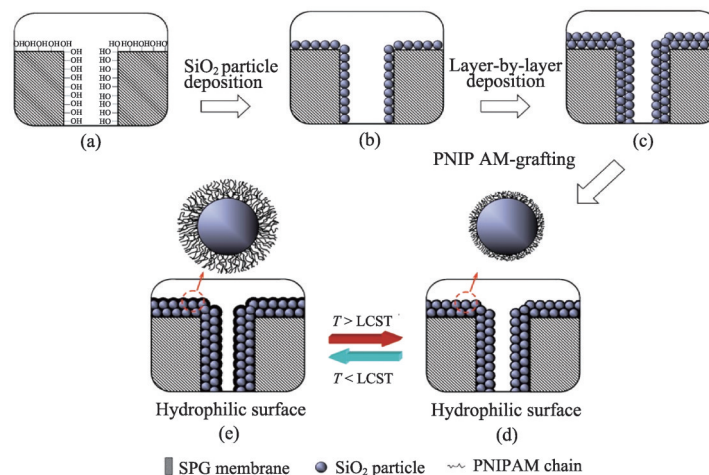


图7 具有纳米结构孔的PNIPAM接枝的热响应膜表面制备

Fig. 7 Schematic diagram of preparation of the thermo-responsive affinity membrane with nano-structured pores and grafted PNIPAM surface layer for hydrophobic adsorption

Kwak 等^[33]通过静电力层层自组装,将具有温度响应性的丙烯酰胺盐酸盐和 N-异丙基丙烯酰胺嵌段聚合物(PAH-g-PNIPAAm)修饰到膜表面,使膜可以进行亲疏水的转变,可用于油水分离场合。Yu 等^[34]合成了单体比例不同的 N-异丙基丙烯酰胺和丙烯酸组成的嵌段共聚物 P(NIPAm-co-AAc),实验表明共聚物低临界相转变温度(LCST)值随 AAc 的增加而增大,这说明可以通过调整共聚物各段比例,开发出所需的温敏性膜。

很多智能膜的浸润性具有 pH 值响应性。Wang 等^[35]在织物表面原位生长纳米 Ag 颗粒后,用甲基和羧基封端的硫醇混合物对表面进行自组装修饰。通过调整正癸硫醇和巯基十一烷酸的比例来控制亲疏水性,可以从超亲水变化至超疏水。选取酸占 30% 时作为典型进行讨论。由于羧基的质子化与去质子化过程,使得膜在空气中,对酸性和中性水滴呈现超疏水,对碱性水滴呈现超亲水。显然地,在酸性和中性水中呈现超亲油,在碱性水中呈现超疏油。pH 值响应性源于表面化学成分和粗糙度的变化,这个响应能力有望用在油水

分离中去。Cheng 等^[36]同样借助金粒子与硫醇的反应,将氨基,烷基,羧基引入膜表面,借助质子化和去质子化的作用使得膜表面形态发生变化,从而使膜具有 pH 值响应性。在 pH 值低时,氨基被质子化,呈舒展态分布在膜的最外层;pH 值高时羧基去质子化,呈现伸展状分布在膜最外层;当 pH 值位于中间时,则时疏水段烷基位于最外层。所以在 pH 值分布的两端,膜呈现亲水状态而中性下膜呈疏水状态,具体过程见图 8^[36]。Zhang 等^[37]将聚甲基丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙酯(PDMAEMA)修饰到粗糙的硅基底上,低的 pH 值下亲水,高的 pH 值下疏水。Jiang 等^[38]用 2-(11-巯基十一烷基酰胺)苯甲酸(MUABA)修饰膜表面后,pH 值变化过程中水接触角从 155°减小到接近 0°,具有大范围的 pH 值响应性。

如上例所述,如果将具有刺激响应性的物质引入油水分离薄膜,便可制得智能型的薄膜。

幸运的是,具有紫外、温度、pH 值响应的物质不在少数,它们在很大程度上丰富了油水分离薄膜的种类和应用,部分实例见表 1。

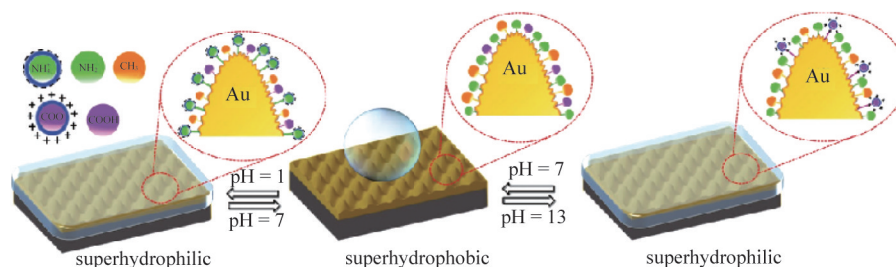


图 8 在不同 pH 值条件下自组装膜的表面润湿性示意

Fig. 8 Illustration of the various surface properties of the mixed SAM under different pH conditions

表 1 具有刺激响应性的物质

Table 1 Stimulus-responsive materials

刺激因素	原理	物质
UV	某些无机粒子在紫外光照射下表面利于羟基吸附,使之超亲水;无光时,表面的水被氧代替表现为疏水	ZnO ^[39,40] , TiO ₂ ^[41,42]
T	某些高分子段具有温敏性,在临界温度附近基团迁移使得亲疏水性改变	聚乙烯基己内酰胺(PVCL) ^[43] 、聚(2-羟丙基丙烯酸酯)(PHPA) ^[44,45] 、聚(N-L-(1-羟甲基丙基)甲基丙烯酸酯)(P(L-HMPMAm)) ^[46] 、聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAAm) ^[47] 和聚(N-正丙基丙烯酰胺)(PnPMAM) ^[48] , N',N-二乙基丙烯酰胺(DEA)
pH	某些基团在不同 pH 值下发生质子化与去质子化过程,从而表现不同的亲疏水性	甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA) ^[49,50,51] , 丙烯酸(AA) ^[52] , 乙烯基吡啶(VP) ^[53] , 乙烯基咪唑(PVIm) ^[54,55] , 苯乙烯磺酸(SS) ^[56]

4 结论

超亲水膜在油水分离中有良好的抗污染效果,因而受到研究者们广泛的关注,众多的研究工作集中在通过表/界面设计与结构调控来实现膜性能的优化。尽管油水分离膜材料制备及其应用方面取得了诸多的进展,但目前仍存在许多问题有待解决。

1) 目前的研究大多是定性研究,很少真正深入到油和水

通过膜表面时的微观过程。膜孔径的分布、混合液体流速、外加驱动压力等条件对分离效率和通量的影响,均需要通过微观过程来定量的研究和分析。

2) 超亲水薄膜对于乳化油的分离,往往不能明确指出破乳机制和乳化剂的去向。破乳依赖于液滴通过薄膜时产生的剪切力以及流动中的撞击力,而乳化剂需要进一步除去。

3) 用于油田采出水处理时,油水混合物温度在 40~

70℃, 聚合物膜的耐热性和在较高温下的长期稳定性需要进一步提高。在聚合物基体中均匀分散无机纳米粒子、共混耐热性聚合物如聚酰亚胺等方法均可用于提高薄膜耐热性和稳定性。

4) 很多膜材料被油污染后需要酸洗或碱洗才能除去污染物, 而通常的聚合物膜材料耐酸或碱性能不佳, 膜材料的使用寿命较短。可以通过表面保护层的涂覆提高其性能。比如芳香类聚酰胺膜在用次氯酸钠溶液清洗时表面会发生损伤, 可在其表面交联一层PVP, 防止被氧化。

5) 超亲水的构建常常借助于粗糙表面度的“锁水”能力, 但污染物一旦进入膜表面“凹槽”, 就不容易被释放。可以通过研究气体填充孔和液体填充孔的分离过程, 开发出强抗污性的表面。综合来看, 制备表面光滑且超亲水的膜材料有利于真正实现油水分离膜的低污染。

参考文献 (References)

- [1] 蒯爱国, 刘培勇, 刘刚, 等. 膜分离技术在油田含油污水处理中的应用研究进展[J]. 工业水处理, 2006, 26(1): 5-8.
Lin Aiguo, Liu Peiyong, Liu Gang, et al. Progress of membrane separation technique in oil-bearing water treatment in oil fields[J]. Industrial Water Treatment, 2006, 26(1): 5-8.
- [2] 黄美玲. 疏水亲油型杂化SiO₂纳米纤维膜的制备及其乳液分离应用[D]. 上海: 东华大学, 2014.
Huang Meiling. Synthesis of hydrophobic and oleophilic silica nanofibrous membranes for emulsified oil/water separation[D]. Shanghai: Donghua University, 2014.
- [3] 王枢, 褚良银, 陈文梅, 等. 油水分离膜的研究新进展[J]. 油田化学, 2004, 20(4): 387-390.
Wang Shu, Chu Liangyin, Chen Wenmei, et al. Advances in researches on oil/water separation membranes[J]. Oilfield Chemistry, 2004, 20(4): 387-390.
- [4] 叶晓, 谢飞, 罗孝曦, 等. 聚合物膜材料在油水分离过程中的应用[J]. 化工进展, 2012, 31(增2): 163-166.
Ye Xiao, Xie Fei, Luo Xiaoxi, et al. Application of polymer membrane materials for oil/water separation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(Suppl 2): 163-166.
- [5] Meng H F, Wang S T, Xi J M, et al. Facile means of preparing superamphiphobic surfaces on common engineering metals[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(30): 11454-11458.
- [6] Marc H. Break-up of oil-in-water emulsions induced by permeation through a microfiltration membrane[J]. Journal of Membrane Science, 1995, 102(1995): 1-7.
- [7] 袁腾, 陈卓, 周显宏, 等. 基于超亲水超疏油原理的网膜及其在油水分离中的应用[J]. 化工学报, 2014, 65(6): 1943-1952.
Yuan Teng, Chen Zhuo, Zhou Xianhong, et al. Coated mesh film based on superhydrophilic and superoleophobic principle and its application in oil-water separation[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2014, 65(6): 1943-1952.
- [8] Kota Arun K, Tuteja Anish, Choi Wonjae, et al. Hygro-responsive membranes for effective oil-water separation[J]. Nature Communications, 2012, doi:10.1038/ncomms2027.
- [9] Yang J, Zhang Z Z, Xu X H, et al. Superhydrophilic-superoleophobic coatings[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(7): 2834-2837.
- [10] Zhang L, Zhang Z, Wang P. Smart surfaces with switchable superoleophilicity and superoleophobicity in aqueous media: toward controllable oil/water separation[J]. NPG Asia Materials, 2012, 4(2): e8.
- [11] Darmanin T, Guittard F. Superoleophobic polymers with metal ion affinity toward materials with both oleophobic and hydrophilic properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 408(2013): 101-106.
- [12] Jin M, Wang J, Yao X, et al. Underwater oil capture by a three-dimensional network architected organosilane surface[J]. Advanced Materials, 2011, 23(25): 2861-2864.
- [13] Yoon H, Na S H, Choi J Y, et al. Gravity-driven hybrid membrane for oleophobic-superhydrophilic oil-water separation and water purification by graphene[J]. Langmuir, 2014, 30(39): 11761-11769.
- [14] Raza A, Ding B, Zainab G, et al. In situ cross-linked superwetting nanofibrous membranes for ultrafast oil-water separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(26): 10137-10145.
- [15] Zhu Y, Zhang F, Wang D, et al. A novel zwitterionic polyelectrolyte grafted PVDF membrane for thoroughly separating oil from water with ultrahigh efficiency[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(18): 5758-5765.
- [16] Liu Q, Patel A A, Liu L. Superhydrophilic and underwater superoleophobic poly (sulfobetaine methacrylate) grafted glass fiber filters for oil-water separation[J]. ACS applied materials & interfaces, 2014, 6(12): 8996-9003.
- [17] Zhang W, Zhu Y, Liu X, et al. Salt-induced fabrication of superhydrophilic and underwater superoleophobic paa-g-pvdf membranes for effective separation of oil-in-water emulsions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(3): 856-860.
- [18] Wang L, Pan K, Li L, et al. Surface hydrophilicity and structure of hydrophilic modified pvdf membrane by nonsolvent induced phase separation and their effect on oil/water separation performance[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(15): 6401-6408.
- [19] Yang J, Song H, Yan X, et al. Superhydrophilic and superoleophobic chitosan-based nanocomposite coatings for oil/water separation[J]. Cellulose, 2014, 21(3): 1851-1857.
- [20] Yang H C, Pi J K, Liao K J, et al. Silica-decorated polypropylene microfiltration membranes with a mussel-inspired intermediate layer for oil-in-water emulsion separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(15): 12566-12572.
- [21] Obaid M, Barakat N A M, Fadali O A, et al. Effective and reusable oil/water separation membranes based on modified polysulfone electrospun nanofiber mats[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259(2015): 449-456.
- [22] Kong J, Yung K L, Xu Y, et al. Wettability transition of plasma-treated polystyrene micro/nano pillars-aligned patterns[J]. Express Polymer Letters, 2010, 4(12): 753-762.
- [23] Tao M, Xue L, Liu F, et al. An intelligent superwetting pvdf membrane showing switchable transport performance for oil/water separation[J]. Advanced Materials, 2014, 26(18): 2943-2948.
- [24] Ma W, Xu H, Takahara A. Substrate-independent underwater superoleophobic surfaces inspired by fish-skin and mussel-adhesives [J]. Advanced Materials Interfaces, doi:10.1002/admi.201300092.
- [25] Zhang L, Zhong Y, Cha D, et al. A self-cleaning underwater superoleophobic mesh for oil-water separation[J]. Scientific Reports, 2013, doi:10.1038/srep02326.

- [26] Tsougeni K, Papageorgiou D, Tserepi A, et al. "Smart" polymeric microfluidics fabricated by plasma processing: controlled wetting, capillary filling and hydrophobic valving[J]. *Lab on a Chip*, 2010, 10(4): 462-469.
- [27] Tsougeni K, Petrou P S, Tserepi A, et al. Nano-texturing of poly (methyl methacrylate) polymer using plasma processes and applications in wetting control and protein adsorption[J]. *Microelectronic Engineering*, 2009, 86(4): 1424-1427.
- [28] Ellinas K, Tserepi A, Gogolides E. From superamphiphobic to amphiphilic polymeric surfaces with ordered hierarchical roughness fabricated with colloidal lithography and plasma nanotexturing[J]. *Langmuir*, 2011, 27(7): 3960-3969.
- [29] Ruiz A, Valsesia A, Ceccone G, et al. Fabrication and characterization of plasma processed surfaces with tuned wettability[J]. *Langmuir*, 2007, 23(26): 12984-12989.
- [30] Tao M, Xue L, Liu F, et al. An intelligent superwetting PVDF membrane showing switchable transport performance for oil/water separation [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(18): 2943-2948.
- [31] Pant R, Singha S, Bandyopadhyay A, et al. Investigation of static and dynamic wetting transitions of UV responsive tunable wetting surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 292(2014): 777-781.
- [32] Meng T, Xie R, Chen Y C, et al. A thermo-responsive affinity membrane with nano-structured pores and grafted poly(N-isopropylacrylamide) surface layer for hydrophobic adsorption [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 349(1): 258-267.
- [33] Kwak D, Han J T, Lee J H, et al. Facile control of thermo-responsive wettability through an all-electrostatic self-assembling process[J]. *Surface Science*, 2008, 602(19): 3100-3105.
- [34] Yu S, Lü Z, Chen Z, et al. Surface modification of thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes by coating N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid copolymers for improved membrane properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 371(1): 293-306.
- [35] Wang B, Guo Z, Liu W. pH-responsive smart fabrics with controllable wettability in different surroundings[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(28): 14684-14690.
- [36] Cheng M, Liu Q, Ju G, et al. Bell-shaped superhydrophilic-superhydrophobic-superhydrophilic double transformation on a pH-responsive smart surface[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(2): 306-310.
- [37] Zhang Q, Xia F, Sun T, et al. Wettability switching between high hydrophilicity at low pH and high hydrophobicity at high pH on surface based on pH-responsive polymer[J]. *Chemical Communications*, 2008 (10): 1199-1201.
- [38] Jiang Y, Wang Z, Yu X, et al. Self-assembled monolayers of dendron thiols for electrodeposition of gold nanostructures: toward fabrication of superhydrophobic/superhydrophilic surfaces and pH-responsive surfaces[J]. *Langmuir*, 2005, 21(5): 1986-1990.
- [39] Wang B, Guo Z, Liu W. pH-responsive smart fabrics with controllable wettability in different surroundings[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(28): 14684-14690.
- [40] Wang L, Zhang X, Fu Y, et al. Bioinspired preparation of ultrathin SiO₂ shell on ZnO nanowire array for ultraviolet-durable superhydrophobicity[J]. *Langmuir*, 2009, 25(23): 13619-13624.
- [41] Sun W, Zhou S, You B, et al. A facile method for the fabrication of superhydrophobic films with multiresponsive and reversibly tunable wettability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(9): 3146-3154.
- [42] Caputo G, Cingolani R, Cozzoli P D, et al. Wettability conversion of colloidal TiO₂ nanocrystal thin films with UV-switchable hydrophilicity [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(19): 3692-3700.
- [43] Beija M, Marty J D, Destarac M. Thermo-responsive poly (N-vinyl caprolactam)-coated gold nanoparticles: sharp reversible response and easy tunability[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(10): 2826-2828.
- [44] Christova D, Velichkova R, Loos W, et al. New thermo-responsive polymer materials based on poly (2-ethyl-2-oxazoline) segments[J]. *Polymer*, 2003, 44(8): 2255-2261.
- [45] Deng K L, Tian H, Zhang P F, et al. Synthesis and characterization of a novel temperature-pH responsive copolymer of 2-hydroxypropyl acrylate and aminoethyl methacrylate hydrochloric salt[J]. *Express Polym Lett*, 2009, 3: 97-104.
- [46] Bawa P, Pillay V, Choonara Y E, et al. Stimuli-responsive polymers and their applications in drug delivery[J]. *Biomedical materials*, 2009, 4(2): 022001.
- [47] Liu H, Zhang X, Wang S, et al. Underwater thermo-responsive surface with switchable oil-wettability between superoleophobicity and superoleophilicity[J]. *Small*, doi: 10.1002/sml.201403190
- [48] Xie D, Ye X, Ding Y, et al. Multistep thermosensitivity of poly (N-n-propylacrylamide)-block-poly (N-isopropylacrylamide)-block-poly (N,N-ethylmethacrylamide) triblock terpolymers in aqueous solutions as studied by static and dynamic light scattering[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(7): 2715-2720.
- [49] Wu S, Zhu X, Yang J, et al. A facile photopolymerization method for fabrication of pH and light dual reversible stimuli-responsive surfaces [J]. *Chemical Communications*, 2015.
- [50] Xiang Y, Shen J, Wang Y, et al. A pH-responsive PVDF membrane with superwetting properties for the separation of oil and water[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(30): 23530-23539.
- [51] Cao Y, Liu N, Fu C, et al. Thermo and pH dual-responsive materials for controllable oil/water separation[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2014, 6(3): 2026-2030.
- [52] Cheng Z, Wang J, Lai H, et al. pH-controllable on-demand oil/water separation on the switchable superhydrophobic/superhydrophilic and underwater low-adhesive superoleophobic copper mesh film[J]. *Langmuir*, 2015, 31(4): 1393-1399
- [53] Yameen B, Ali M, Neumann R, et al. Synthetic proton-gated ion channels via single solid-state nanochannels modified with responsive polymer brushes[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(7): 2788-2793.
- [54] Bish H S, Wan L, Mao G, et al. pH-Controlled association of PEG-containing terpolymers of N-isopropylacrylamide and 1-vinylimidazole [J]. *Polymer*, 2005, 46(19): 7945-7952.
- [55] Kazakov S, Kaholek M, Kudasheva D, et al. Poly (N-isopropylacrylamide-co-1-vinylimidazole) hydrogel nanoparticles prepared and hydrophobically modified in liposome reactors: Atomic force microscopy and dynamic light scattering study[J]. *Langmuir*, 2003, 19(19): 8086-8093.
- [56] Sui Z, Schlenoff J B. Controlling electroosmotic flow in microchannels with pH-responsive polyelectrolyte multilayers[J]. *Langmuir*, 2003, 19(19): 7829-7831.

(责任编辑 刘志远)