

# 超疏水性织物的制备及其在油品回收领域的潜能

张明<sup>1,2</sup>, 臧德利<sup>1</sup>, 包文慧<sup>1</sup>, 王成毓<sup>1</sup>, 时君友<sup>2</sup>

1. 东北林业大学木材仿生智能科学研究中心, 哈尔滨 150040
2. 北华大学, 吉林省木质材料科学与工程重点实验室, 吉林 132013

**摘要** 超疏水性材料因其广阔的应用前景而备受瞩目。本研究采用一种简单可行、成本低廉的方式, 同时赋予织物超疏水性能、热稳定性及抗紫外线性能。结果表明, 处理后的织物表面与水的接触角可达 $(151.5 \pm 2)^\circ$ , 紫外光透过率低于2%。经热重分析仪分析发现, 该织物的热稳定性亦得到明显提升。值得注意的是, 该织物在油品回收领域展现了十分突出的潜能, 可以有效地从水油污水中回收油品。

**关键词** 超疏水性织物; 抗紫外线; 热稳定性; 纳米复合涂层; 油品回收

根据国家统计局数据, 2014年全国纺织行业1712家规模以上企业的工业增加值增长12.9%, 在纺织行业中处于领先地位。行业主营业务收入和利润总额分别为2384亿元和134.4亿元, 分别增长16.5%和16.4%, 增速与上年相比基本持平; 行业销售利润率5.64%, 比2013年上升0.1%。行业亏损面9.6%, 比上年下降0.3%, 由于纺织带和帘子布行业亏损严重, 亏损额同比增长了467.2%, 导致全行业亏损额大幅增加了117.1%。另外, 由于中国目前的纺织工业还只是世界纺织业中前期的“加工厂”, 生产的较低端的纺织品在国际市场上享有盛誉, 但目前具有高技术、高品质、高附加值的纺织产品已被欧美国家垄断。因此, 中国纺织工业“十一五”发展纲要中提出, 以科技创新为主的产业用纺织品将作为纺织工业的重点发展, 这为该工业的发展提供了巨大的原动力。

超疏水性材料因其广阔的应用前景而倍受瞩目, 如今已成为学术领域的研究热点。近几年如何制备超疏水性材料的报道虽然层出不穷<sup>[1-13]</sup>, 但是将该材料应用于油品回收领域的成果鲜有报道。至今, 报道过的碳酸钙颗粒<sup>[14]</sup>、碳纳米管棉球<sup>[15]</sup>、金属网<sup>[16-18]</sup>、多孔陶瓷<sup>[19]</sup>、纳米多孔高分子材料<sup>[20,21]</sup>等超疏水性材料虽进行了油水分离实验的尝试, 但普遍存在难以降解、重复性低、机械稳定性差、成本高、弹性差及毒性强等问题。而进一步赋予超疏水性材料热稳定性与抗紫外线性能, 并使这些性能完美结合的多功能性材料, 其报道更是

凤毛麟角。因此, 本研究开发一种可以应用于油品回收领域的多功能型织物, 使其不仅具备良好的超疏水性能与热稳定性, 而且具有突出的抗紫外线功能。并使用扫描电镜(SEM)、X光电子能谱分析仪(XPS)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)和热重分析仪(TGA)常规等检测方法, 对制得的各阶段样品的微观形貌、元素组成、化学结构和热稳定性进行分析表征。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

聚苯乙烯(PS, 分子量100000)、正硅酸乙酯(98.0%)、氨水(28.0%)、乙醇(99.7%)、十八烷基三氯硅烷(OTS 98.0%)、四氢呋喃(THF 97.0%)、去离子水、棉织品(哈尔滨本地购买)。

### 1.2 超疏水性织物的制备

先将体积比为1:1:10的正硅酸乙酯、氨水与无水乙醇, 利用磁力搅拌器充分混合, 静置老化12 h; 随后向制得的SiO<sub>2</sub>溶胶中滴加0.3 mL OTS, 在磁力搅拌作用下继续反应12 h; 最后经过离心、洗涤、真空干燥得到疏水性SiO<sub>2</sub>纳米球。再将PS与THF充分混合, 室温下加入疏水性SiO<sub>2</sub>。待分散均匀, 吸取一定该混合液均匀涂布于织物表面, 干燥后得到超疏水性织物, 整体合成路线如图1所示。

收稿日期: 2015-10-31; 修回日期: 2016-01-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31470584); 中央高校基本科研业务费专项(2572016AB23); 吉林省木质材料科学与工程重点实验室开放基金项目

作者简介: 张明, 博士研究生, 研究方向为超疏水性生物质基复合材料及木材功能性改良, 电子信箱: mattzhming@163.com; 时君友(通信作者), 教授, 研究方向为高分子材料的合成及应用, 电子信箱: shijunyou@beihua.edu.cn

引用格式: 张明, 臧德利, 包文慧, 等. 超疏水性织物的制备及其在油品回收领域的潜能[J]. 科技导报, 2016, 34(19): 105-110; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.19.018

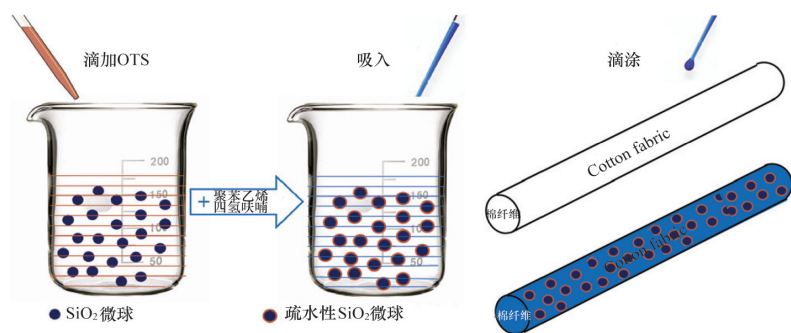


图1 超疏水性织物的合成路线

Fig. 1 Experimental strategy for the fabrication of superhydrophobic fabric

### 1.3 表征

处理样品的微观形貌结构采用扫描电镜(Quanta 200型, FEI公司, 美国)进行观察, 高真空模式, 工作电压 12.5 kV, 束斑 5.0; 其表面元素分析采用赛默飞世尔科技公司的 K-Alpha X 射线衍射仪进行表征; 其组成由美国 Nicolet 公司生产的 Magna-IR 560 型傅里叶红外光谱仪进行分析; 样品通过溴化钾压片法进行处理, 测试过程在室温条件下进行。

样品表面的润湿性能采用 JC2000C 型静态接触角测量仪进行测定, 测量过程在 25°C 下进行, 取 5  $\mu\text{L}$  的去离子水滴在样品表面, 静待 5 s 后测量, 且在每个样品的不同位置测量 5 次, 取平均值作为接触角(WCA)的最终测量值。

处理样品的热稳定性采用德国 Netzsch 公司的 TG209F3 分析仪进行表征, 过程中使用的气氛为空气, 气体流量为 30  $\text{cm}^3/\text{min}$ , 温度范围为 25~750°C, 升温速率为 10°C/min, 样品量约为 3 mg。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱学分析

图2为疏水性  $\text{SiO}_2$  与棉织物表面的超疏水性复合涂层的傅里叶变换红外光谱图。如图2所示,  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的对称伸缩振动吸收峰 ( $1060\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ ) 与非对称伸缩振动吸收峰 ( $790\sim 810\text{ cm}^{-1}$ ) 在两条光谱上均有体现, 表明处理后的  $\text{SiO}_2$  基本结构并未发生改变<sup>[7]</sup>。另外, 两个谱图中同时出现  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2-$  的非对称伸缩振动吸收峰 ( $2915\sim 2925\text{ cm}^{-1}$ ) 和对称伸缩振动吸收峰 ( $2850\sim 2855\text{ cm}^{-1}$ ), 证明起疏水作用的十八烷基三氯硅烷(存在长链烷基)已成功接枝于  $\text{SiO}_2$  微球表面<sup>[7]</sup>。图2(b)中, 在 1490、1446、690  $\text{cm}^{-1}$  处有 3 组新的吸收峰, 均为聚苯乙烯的特征振动吸收峰<sup>[8,22]</sup>。因此, 可以初步推断, 棉织物表面的超疏水性涂层确实是由经十八烷基三氯硅烷改性的  $\text{SiO}_2$  纳米球与聚苯乙烯复合而成。图3为疏水性  $\text{SiO}_2$  与超疏水性织物表面复合涂层的 X 射线光电子能谱谱图。由全谱图可以看出, 疏水性二氧化硅与超疏水性复合涂层均由 Si、C、O 3 种元素组成, 不同的是超疏水性复合涂层的

C/Si/O 的比例远高于疏水性  $\text{SiO}_2$ 。C 元素含量的大幅度提高进一步证实疏水性  $\text{SiO}_2$  纳米球已掺杂于 PS 中, 并成功于织物表面制得 Super-Hydrophobic- $\text{SiO}_2/\text{PS}$  纳米复合涂层。

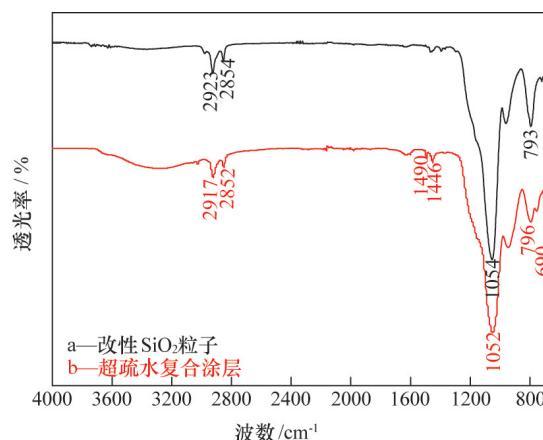


图2 FT-IR 光谱

Fig. 2 FT-IR spectra

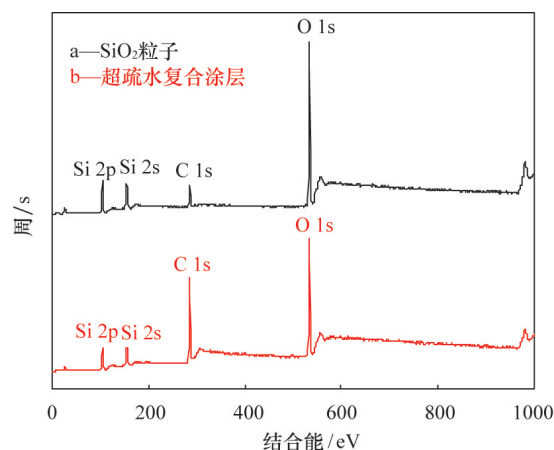


图3 XPS 光谱

Fig. 3 XPS spectra

## 2.2 织物表面的微观形貌及超疏水/超亲油性

从未处理棉织物的低倍扫描电子显微镜图像(图4(a))中,可以清楚地观察到其自身规整的编织结构和一些伸展出来的纤维结构;图4(b)为随机选取并记录的一根未处理织物

纤维的高倍扫描电子显微镜图像,它表明了原始纤维表面是较为光滑平整的,直径约为 $15\ \mu\text{m}$ 。当织物经过超疏水性处理后,光滑的纤维表面由一层均匀且致密的由大量 Hydrophobic-SiO<sub>2</sub> 纳米球组成的超疏水性薄膜所覆盖,如图4(c)所示。

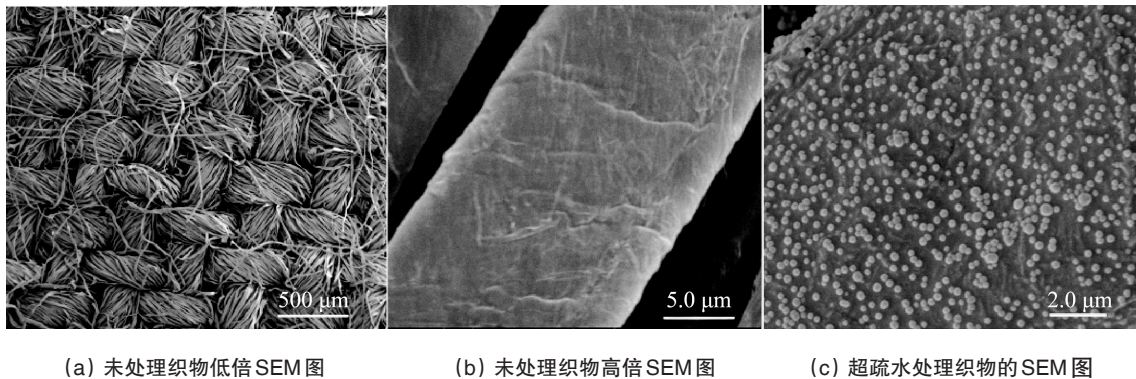


图4 织物处理前后的SEM图

Fig. 4 SEM images of textiles before and after treatment

图5(a)表明未处理时织物是亲水的,其表面与水的接触角为 $0^\circ$ ,这是由织物编织结构内大量的空隙及织物纤维表面存在的大量亲水基团-羟基引起的。图5(b)为 $5\ \mu\text{L}$ 水滴于处理后织物表面时的图像,显然,经过修饰后的织物已经实现了由亲水性向超疏水性的转换,其表面与水的接触角已达 $(151.5\pm 2)^\circ$ 。该结果表明当水滴于样品表面时,会呈现球状

立于织物表面的 Hydrophobic-SiO<sub>2</sub>/PS 复合涂层的粗糙结构顶部,主要与被捕获于涂层空隙或凹槽中的空气相接触;而当超疏水性织物倾斜或移动时,水珠便会带着其表面的灰尘滚落,使织物的表面保持干燥并达到自清洁的效果。然而,当正己烷滴在该织物表面时,几乎在触及棉织物的瞬间,正己烷试剂铺展开了(图5(c)),展现了突出的超亲油性。

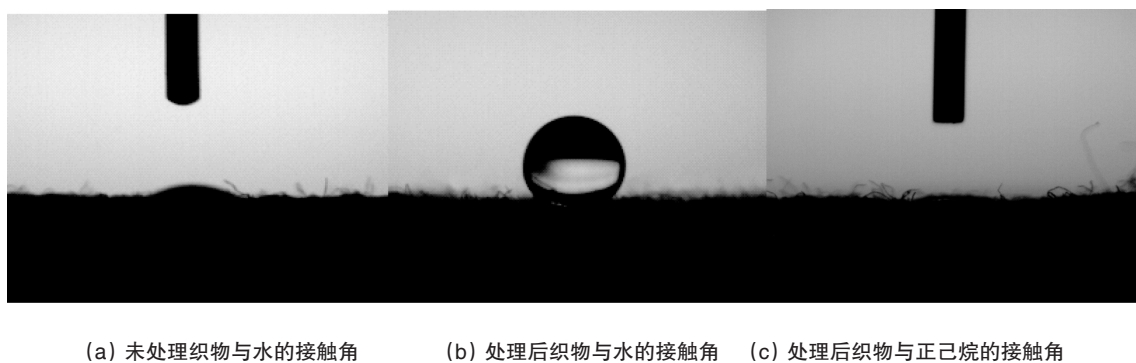


图5 水滴和正己烷在织物样品表面的照片

Fig. 5 Photographs of the static water and n-hexane droplets on fabric surface

## 2.3 热稳定性

图6是分别经 SiO<sub>2</sub>、OTS、PS 处理的织物,以及目标织物的热重分析曲线(TGA)和微分热重分析曲线(DTG)。如图所示,各试样的主要热解温度在 $290\sim 380^\circ\text{C}$ (SiO<sub>2</sub>处理的织物)、 $240\sim 360^\circ\text{C}$ (OTS处理的织物)、 $250\sim 440^\circ\text{C}$ (PS处理的织物)及 $260\sim 450^\circ\text{C}$ (超疏水性织物)。相应地,它们的最大热失重速率及对应温度分别为 $-23.5\%/ \text{min}$ ( $350.9^\circ\text{C}$ )、 $-23.3\%/ \text{min}$ ( $353.6^\circ\text{C}$ )、 $-12.1\%/ \text{min}$ ( $333.8^\circ\text{C}$ )、 $-12.7\%/ \text{min}$ ( $333.8^\circ\text{C}$ )、

$-9.5\%/ \text{min}$ ( $338.7^\circ\text{C}$ )。显然,它们的热解区域呈现了扩增趋势,其最大热失重速率呈现了递减趋势。如表1所示,在经超疏水性处理后,织物的最终成炭量由 $13.4\%$ 上升至 $33.7\%$ ;在所有试剂中,经OTS与PS处理的织物,其最终成炭量上升最明显,分别为 $28.1\%$ 与 $27.9\%$ 。这是由于超疏水性织物表面的薄层(组成包括SiO<sub>2</sub>、OTS及PS)一方面起到隔绝空气的作用,另一方面通过提前热解而延缓可挥发性热降解产物的逸出,从而对下面的织物起保护作用。

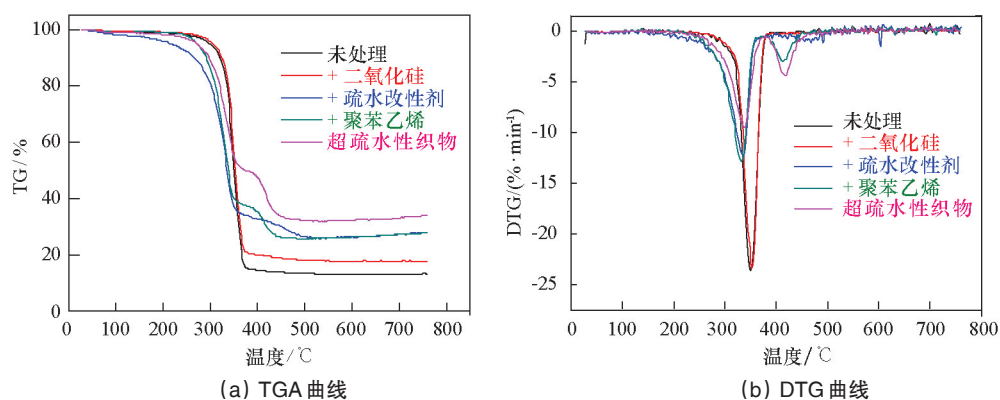


图6 空气中样品的热重分析  
Fig. 6 Thermogravimetric analysis of samples in air

表1 各化学试剂对棉织物热稳定性能的影响

Table 1 Effects of chemical additives on the thermal properties of cotton samples

样品	失重5%时 温度/°C	最大失重速率 时温度/°C	失重速率最大值/ (%·min <sup>-1</sup> )	最大失重速率时 残余量/%	主要热解 区域/°C	750°C时 残余量/%
未处理织物	290.8	350.9	-23.5	50.3	290~380	13.4
仅SiO <sub>2</sub> 处理	303.5	353.6	-23.3	50.4	290~380	17.9
仅OTS处理	212.4	333.8	-12.1	48.5	240~360	28.1
仅PS处理	270.7	333.8	-12.7	50.0	250~440	27.9
超疏水织物	271.2	338.7	-9.5	66.5	260~450	33.7

## 2.4 油水分离领域的应用

如图7(a)所示,将有机溶剂与水的混合液倾倒入漏斗中的织物表面,此时混合液中的水无法透过织物,而有机溶剂可以顺利透过织物缝隙。无水硫酸铜为无色透明晶体,对水极为敏感,遇水即生成蓝色的五水合硫酸铜。图7(b)、(c)为混合液在经过超疏水性织物处理前后的对比照片,通过颜色指示,可以断定经超疏水性织物处理后,有机溶剂的纯度获得极大提高,即该织物可以用于油品回收甚至油品提纯。表2表明了当Hydrophobic-SiO<sub>2</sub>含量较低时,织物对正己烷/水的混合液中正己烷的分离效率随着Hydrophobic-SiO<sub>2</sub>含量的升高而迅速增大,其分离速度同样随着Hydrophobic-SiO<sub>2</sub>含量的升高而加快;当Hydrophobic-SiO<sub>2</sub>与PS的质量比为1:1时,织物对正己烷的分离效率最好为92.67%,仅12 s便可以分离完全;而Hydrophobic-SiO<sub>2</sub>含量较高时,织物的分离效率随着Hydrophobic-SiO<sub>2</sub>含量的升高而迅速减小,而其分离速度同样随着Hydrophobic-SiO<sub>2</sub>含量的升高而减慢。该结果与Hydrophobic-SiO<sub>2</sub>含量对织物疏水性能的影响趋势基本一致,不同的是Hydrophobic-SiO<sub>2</sub>含量对织物处理混合液中水的效率没有明显影响,均大于98%。因此可以得出结论:当棉织物处理水/有机溶剂的混合液时,其分离速度及对有机溶剂的分离效率随着自身疏水性能的加强而增大,即织物的接触角越大疏水性能越好,分离速度越快,对有机物分离效率越高。通过比较表2和表3还可以得出,当正己烷与水的比

例相同时,混合液的总体积不同,分离效率也不同,即总体积越大,分离效果越好,而该结果是由正己烷在织物、漏斗与烧杯的损耗引起的。

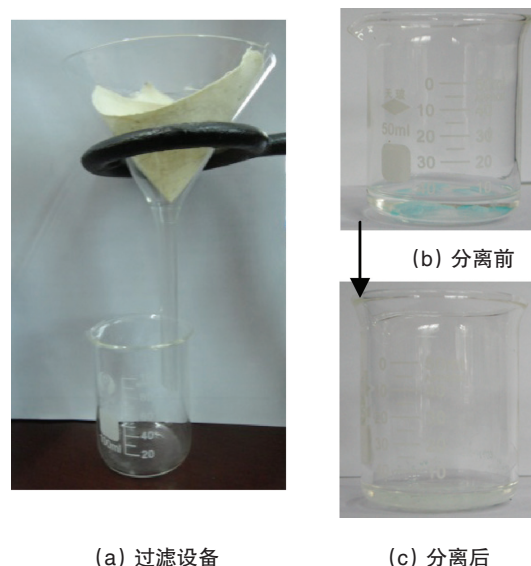


图7 油水分离照片与正己烷和水(内含无水硫酸铜)分离前后照片

Fig. 7 Images of separation device for superhydrophobic cotton textiles; anhydrous cupric sulfate in the oil-water mixture before and after filtration

表2 不同SiO<sub>2</sub>含量的分离效果Table 2 Effects of modified SiO<sub>2</sub> content on the water/n-hexane separation

SiO <sub>2</sub> 与PS 质量比	分离 时间/s	分离前正己烷 体积/mL	分离前水 体积/mL	分离后正己烷 体积/mL	正己烷分离 效率/%	分离后水 体积/mL	水分离 效率/%
0.50:1	15	30	30	26	86.67	29.4	98
0.75:1	13	30	30	26.8	89.33	29.6	98.7
1.00:1	12	30	30	27.8	92.67	29.6	98.7
1.25:1	15	30	30	27	90	29.5	98.3
1.50:1	19	30	30	25.5	85	29.6	98.7

表3 不同有机物的分离效果

Table 3 Effects of different organic solvents on the water/oil separation

有机 溶剂	分离 时间/s	分离前有机 物体积/mL	分离前水 体积/mL	分离后有机 物体积/mL	分离后水 体积/mL
甲苯	11	10	10	8.2	9.6
正己 烷	14	10	10	7.2	9.6
油酸	30	10	10	7	9.8

进一步研究发现,除正己烷,其他种类的许多有机物也可以通过该超疏水性织物从它们与水的混合液中分离出来。表3反映了体积相同的3种油水混合液经过滤后的分离效果。显然,这3种油水混合液经该织物过滤后,所得到水的体积基本相同,但有机物的体积略有不同,即甲苯>正己烷>油酸。这3种油水混合液经该棉织物完成分离的时间也存在较大差异,即油酸>正己烷>甲苯。该结果表明这种操作简单、稳定性好、疏水亲油性强、成本低廉、无污染且易于降解的超疏水性织物也能分离其他的含水有机物,但不同的有机物分离效果不同,这是由有机物自身的物理性质所决定的。

### 3 结论

以OTS为改性剂一步合成Hydrophobic-SiO<sub>2</sub>纳米微粒,随后利用超声技术将其与PS均匀分散于THF中,再通过滴涂法于织物表面成功制得超疏水性SiO<sub>2</sub>/PS复合薄膜。结果表明,当Hydrophobic-SiO<sub>2</sub>纳米球与PS的质量比为1:1时,该复合棉织物的超疏水性能最佳,接触角最大,分离速度最快,对有机物的分离效果最好。这种操作简单、热稳定性强、防水性好、成本低廉、无污染、可应用于油水分离领域,且具备抗紫外光能力(紫外光的透过率低于2%)的超疏水性织物(与水的接触角可达(151.5±2)°),可以促进中国高端纺织产业的发展,为功能型织物的设计者提供新的思路。

#### 参考文献(References)

[1] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.

[2] Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces[J]. *Annals of Botany*, 1997, 79(6): 667-677.

[3] Bhushan B. Biomimetics: Lessons from nature—An overview[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2009, 367: 1445-1486.

[4] Guo Z, Liu W. Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure[J]. *Plant Science*, 2007, 172(6): 1103-1112.

[5] Jiang L, Zhao Y, Zhai J. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: a porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics[J]. *Angewandte Chemie*, 2004, 116(33): 4438-4441.

[6] Ji J, Fu J, Shen J. Fabrication of a superhydrophobic surface from the amplified exponential growth of a multilayer[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(11): 1441.

[7] Zhang M, Wang C. Fabrication of cotton fabric with superhydrophobicity and flame retardancy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 96(2): 396-402.

[8] Zhang M, Wang C Y, Wang S L, et al. Fabrication of coral-like superhydrophobic coating on filter paper for water-oil separation[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 261: 764-769.

[9] Han J T, Zheng Y, Cho J H, et al. Stable superhydrophobic organic-inorganic hybrid films by electrostatic self-assembly[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(44): 20773-20778.

[10] Füstner R, Barthlott W, Neinhuis C, et al. Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2005, 21(3): 956-960.

[11] Badrea C, Pauproté T, Turminea M, et al. Superhydrophobic properties of ZnO nanowires arrays modified by tadecylsilane[J]. *Physica E*, 2008, 40: 2454-2456.

[12] Wu J, Xia J, Lei W, et al. A one-step method to fabricate lotus leaves-like ZnO film[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(3): 477-479.

[13] Wang C Y, Zhang M, Xu Y, et al. One-step synthesis of unique silica particles for the fabrication of bionic and stably superhydrophobic coatings on wood surface[J]. *Advanced Powder Technology*, 2014, 25(2): 530-535.

[14] Arbatana T, Fang X Y, Shen W. Superhydrophobic and oleophilic calcium carbonate powder as a selective oil sorbent with potential use in oil spill clean-ups[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(2): 787-791.

[15] Gui X C, Wei J Q, Wang K L, et al. Carbon nanotube sponges[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(5): 617-621.

[16] Wu J, Chen J, Qasim K, et al. A hierarchical mesh film with superhydrophobic and superoleophilic properties for oil and water separation

- [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2012, 87(3): 427-430.
- [17] Lee C H, Johnson N, Drelich J, et al. The performance of superhydrophobic and superoleophilic carbon nanotube meshes in water-oil filtration[J]. Carbon, 2011, 49(2): 669-676.
- [18] Yang H, Zhang X, Cai Z Q, et al. Functional silica film on stainless steel mesh with tunable wettability[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(23): 5387-5393.
- [19] Su C, Xu Y, Zhang W, et al. Porous ceramic membrane with superhydrophobic and superoleophilic surface for reclaiming oil from oily water [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(7): 2319-2323.
- [20] Zhang Y L, Wei S, Liu F J, et al. Superhydrophobic nanoporous polymers as efficient adsorbents for organic compounds[J]. Nano Today, 2009, 4(2): 135-142.
- [21] Zhang J, Huang W, Han Y. A composite polymer film with both superhydrophobicity and superoleophilicity[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2006, 27(10): 804-808.
- [22] Zhang M, Zang D, Shi J, et al. Superhydrophobic cotton textile with robust composite film and flame retardancy[J]. RSC Advances, 2015, 5 (83): 67780-67786.

## Preparation of superhydrophobic fabric and the potential application in oil reclaim

ZHANG Ming<sup>1,2</sup>, ZANG Deli<sup>1</sup>, BAO Wenhui<sup>1</sup>, WANG Chengyu<sup>1</sup>, SHI Junyou<sup>2</sup>

1. Research Center of Wood Bionics and Intelligent Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

2. Jilin Provincial Key Laboratory of Wooden Materials Science and Engineering; Beihua University, Jilin 132013, China

**Abstract** The construction of waterproof materials is of great technological importance in various applications. The major challenge is the scalable fabrication of the superhydrophobic materials with the desirable combination of a good thermal stability and the excellent ultraviolet-visible (UV) resistance. Here a simple, easily operating and low-cost approach for the textile with these functions is reported. After the decoration, the superhydrophobic textiles with the water contact angle (WCA) of 151.5° exhibit not only an efficient shielding property against the UV with transmittance less than 2%, but also an excellent thermal stability. More importantly, this fabric displays an outstanding potential applications in the oil reclaim, which can recycle the oil from the waste water with oil stain efficiently.

**Keywords** superhydrophobic textile; UV-resistance; thermal stability; nanocomposite coating; oil reclaim

(编辑 田恬)