

文章编号: 1006-3080(2020)01-0016-08

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20181214002

pH 响应油水分离共聚物膜的合成及分离应用

宋雅萍, 金玲, 管欣悦, 王朝锋, 李欣欣

(华东理工大学材料科学与工程学院, 特种功能高分子材料及相关技术教育部
重点实验室(华东理工大学), 上海 200237)

摘要:以自由基聚合方法合成了聚(甲基丙烯酸二甲氨基乙酯-co-甲基丙烯酸羟乙酯-co-甲基丙烯酸十二烷基酯)(P(DMAEMA-co-HEMA-co-DMA)), 通过浸渍法将聚合物、聚合物/SiO₂涂覆在不锈钢网表面获得 pH 响应油水分离膜。采用扫描电子显微镜(SEM)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)和接触角测量仪测试分析了聚合物涂覆不锈钢网的表面形貌和润湿性能; 采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)对表面元素进行了表征; 红外测油仪测试膜的油水乳液分离能力。结果表明: 经修饰的不锈钢网表面润湿性能随 pH 变化而改变, 这与 XPS 的测试结果相符。油水分离实验表明, SiO₂ 的加入会使材料的亲水疏油和亲油疏水性能大大提高, 当其质量分数为 3% 时, 通过红外测油仪测得分离前后乳液中的正己烷浓度变化, 可知分离效率大于 99%; 动态光散射仪测定分离前后的乳液粒径, 证明了分离效果。

关键词:油水分离膜; pH 响应性聚合物; SiO₂; 润湿性能

中图分类号: O632.52

文献标志码: A

长期以来, 油船泄漏、海底采油泄露等问题给海洋环境带来了巨大的影响^[1], 海水油污治理是当今世界的一大挑战。传统的油污治理方法如围栏法、离心法、化学处理法、生物处理法等, 能在一定程度上解决油水分离的需求, 但效率低、成本高或是二次污染等不足使得其在大规模应用中受到限制。

近年来, 受自然界荷叶表面“自清洁”现象的启发^[2], 特殊浸润性油水分离材料受到研究者的广泛关注, 包含超疏水超亲油型、超亲水/水下超疏油型以及环境响应型^[3-5], 可望应用于膜分离技术^[6]和吸附油污^[7-8]。

超疏水超亲油分离材料可以迅速渗透表面油相而水相被阻隔, 提高材料疏水性的常用方法是涂覆低表面能涂层或增加表面粗糙度^[9-12]。如 Zhu 等^[12]将疏水聚二甲基硅氧烷、ZnO 纳米颗粒混合涂覆在棉布上构建粗糙表面, 表面水接触角大于 160°, 油水分离效果好。然而, 材料亲油表面固有的亲油特性

使其不可避免地被油渍所污染, 会缩短材料使用寿命。超亲水/水下超疏油材料表面则可以有效地阻隔油污, 达到分离目的, 并且不会污染其表面^[13-15]。如 Zhang 等^[15]在水溶液中合成亲水疏油的聚(二烯丙基二甲基氯化铵-全氟辛酸钠), 将 SiO₂ 纳米粒子与此聚合物结合, 旋涂于基底之上, 构建了超亲水超疏油表面, 可以高效地分离油水混合物, 且由于其表面的润湿特性, 使其表面的油渍易于清洗, 从而循环稳定性较好。

环境响应性聚合物由于其链段性质的可调节性, 广泛应用于水处理^[16-17]、自组装等领域^[18-19]。将环境响应性聚合物通过旋涂、浸渍等方法附着在基底上, 可以使材料表面对外界刺激(pH、温度、光等)做出反应, 从而改变自身的润湿性能。其中, pH 作为一种操作简单、易控制、且不需要复杂设备和条件的刺激手段, 使 pH 响应性高分子广泛应用于油水分离材料中^[20-22]。Liu 等^[20]利用自由基聚合合成了聚(甲

收稿日期: 2018-12-14

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(222201717001)

作者简介: 宋雅萍(1995—), 女, 安徽蚌埠人, 硕士生, 研究方向为特种功能材料。E-mail: syttest2016@163.com

通信联系人: 李欣欣, E-mail: xinlinli@ecust.edu.cn

引用本文: 宋雅萍, 金玲, 管欣悦, 等. pH 响应油水分离共聚物膜的合成及分离应用[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2020, 46(1): 16-23.

Citation: SONG Yaping, JIN Ling, GUAN Xinyue, et al. Synthesis of pH-Responsive Polymer Film and Its Application for Oil/Water Separation[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2020, 46(1): 16-23.

基丙烯酸十二烷基酯-*co*- γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷-*co*-甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)(P(DMA-*co*-TMSPMA-*co*-DMAEMA), 与 SiO₂ 纳米粒子共同涂敷于基底上, 其中 PDMAEMA 具有 pH 响应性。通过调节油水乳液的酸碱度, 基底可选择性地透过水或油。其中, TMSPMA 作为偶联剂, 增加了聚合物与基底之间的黏结力。但是 TMSPMA 本身极易水解, 对于反应的无水性要求甚高, 且其本身易交联, 对于反应物的投料量及反应时间和温度控制也有较高要求。Luo 等^[21] 采用可逆失活自由基聚合制备了聚(二甲基硅氧烷-*b*-甲基丙烯酸羟乙酯-*b*-甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)(P(DMS-*b*-HEMA-*b*-DMAEMA)), 并利用 PHEMA 的羟基与基底上的聚多巴胺反应, 在基底上附着了一层 V 型聚合物刷, 通过调节油水混合物的 pH, 控制分离效果。活性自由基聚合对控制合成的要求比较高而使应用受到一定限制。在构建特殊浸润性表面时, 纳米粒子经常作为改性物来构建粗糙表面, 以此提高材料的亲水或疏水性能^[15,20,23]。如 Li 等^[23] 将 SiO₂ 纳米粒子与水性聚氨酯共同溶于丙酮中形成悬浮液, 之后将其喷涂于不锈钢网上, 使得网表面具有超亲水/水下超疏油的特性, 应用于煤油/水混合物的分离, 效率可达 99%。

本文通过常规自由基聚合制备聚(甲基丙烯酸二甲氨基乙酯-*co*-甲基丙烯酸羟乙酯-*co*-甲基丙烯酸十二烷基酯)(P(DMAEMA-*co*-HEMA-*co*-DMA)), 并将此环境响应聚合物-SiO₂ 纳米粒子复合修饰不锈钢网基底, 通过调节油水混合物的 pH 来控制材料表面浸润性, 获得较好的油水分离效果。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

不锈钢网(500 目(25 μm)和 1 500 目(约 10 μm)), 购自市场; 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸十二烷基酯(DMA)、碱性氧化铝, 均为分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 气相纳米二氧化硅(SiO₂), 7~40 nm, 上海麦克林生化科技有限公司; 氘代氯仿(CDCl₃), 纯度 99.8%, 上海阿达玛斯试剂有限公司; 偶氮二异丁腈(AIBN)、甲苯、正己烷、乙醇、丙酮、四氢呋喃(THF)、吐温 80、氢氧化钠、盐酸, 均为分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 四氯化碳(环保型), 淮安市科屋化工科技有限公司。

1.2 测试与表征

核磁共振仪(德国 BRUKER 公司, AVANCE-

III 型, 400 MHz): 以 CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标物; X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国赛默飞世尔科技公司, ESCALAB 系列); 场发射扫描电子显微镜(FESEM, HITACHI 公司, Hitachi S4800 型); 扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司, S-3400N 型); 接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司, JC2000D1 型); 利用不同 pH 的去离子水测定其在样品表面 5 个不同位置的接触角, 取平均值; 动态光散射仪(英国马尔文仪器有限公司, ZEN3700 型); 测试温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 散射角为 173 $^{\circ}$; 红外测油仪(吉林市吉光科技有限责任公司, JLBG-125 型); 四氯化碳为标准液。

1.3 P(DMA-*co*-HEMA-*co*-DMAEMA) 的制备

依次用精密分析天平称取纯化的 0.080 7 g (0.5 mmol)AIBN, 6.28 g(40 mmol)DMAEMA、1.301 4 g (10 mmol)HEMA 和 2.54 g(10 mmol)DMA 于圆底烧瓶中, 加入 40 mL 无水甲苯溶解。向反应瓶中持续 30 min 通入 N₂, 移入油浴锅, 65 $^{\circ}\text{C}$ 反应 4 h。之后, 旋蒸出甲苯, 再用 THF 溶解, 冰的正己烷沉淀出产物(重复 2 遍)。于 55 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h, 得到白色固体。

1.4 基底的修饰

将不锈钢网用丙酮和乙醇交替清洗 3 次, 烘干备用。取 0.6 g(或 0.2、0.4 g)SiO₂, 0.4 g 共聚物, 加入 23 mL 甲苯中, 超声直至聚合物完全溶解、SiO₂ 均匀分散。将不锈钢网基底浸泡 30 min 取出, 放入 120 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中 90 min 后取出, 并用乙醇和去离子水交替清洗 3 次。再放入真空干燥箱中, 65 $^{\circ}\text{C}$ 下烘 2 h 备用。对照组采用同样的方法, 但是没有 SiO₂ 修饰基底。

1.5 油水混合物的配制

量取 30 mL 经油红染色的正己烷和 30 mL 不同酸碱度(pH=1、3、5、7 和 9)的去离子水, 直接混合。

1.6 油水乳液的配制

取 0.3 g 吐温 80, 120 mL、pH=1 的去离子水和 4 mL 正己烷于容器中, 高速搅拌 24 h。

1.7 油水分离实验

使用砂芯过滤装置进行油水分离实验, 将不锈钢网置于两个玻璃瓶之间。将一系列的油水混合物或油水乳液倒进过滤器, 并让它们自然下落。对于酸性去离子水和正己烷混合物的分离, 需先用相应 pH 值的去离子水润湿材料, 其中 pH=1 的去离子水可以瞬间润湿材料, 而 pH 为 3 和 5 的去离子水则分别需要 10 s 和 5 min 润湿材料。每次分离之后, 用去离子水冲洗 3 min, 烘干以测试材料循环使用性能。

油水混合物的分离效率(R)计算见式(1):

$$R = m_a/m_b \times 100\% \quad (1)$$

其中: m_a 为分离出来的水或油的质量; m_b 为分离之前的水或油的质量^[24]。

油水乳液的分离效率见式(2):

$$R = (1 - \varphi_f / \varphi_0) \times 100\% \quad (2)$$

其中: φ_0 和 φ_f 分别是分离前后油水乳液中正己烷的体积分数^[25]。

2 结果与讨论

2.1 核磁共振谱图分析

图1所示为共聚物的核磁共振氢谱图。其中, 化学位移 3.7~4.1 处为与羰基和羟基连接的 $-\text{CH}_2-$ 上的活泼氢(见标记 a+d), PDMAEMA 侧链上

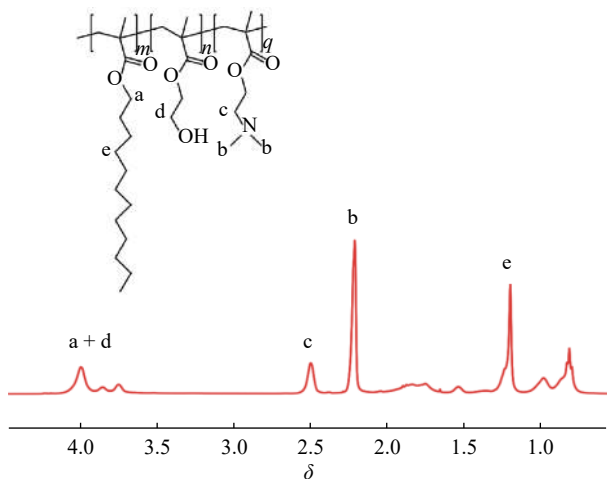


图1 P(DMAEMA-co-HEMA-co-DMA)的核磁共振氢谱图

Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P(DMAEMA-co-HEMA-co-DMA)

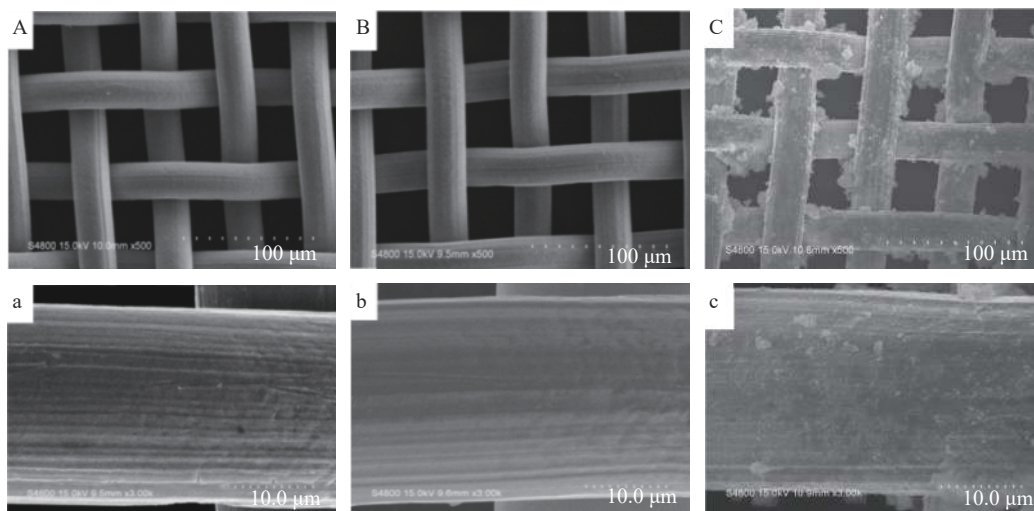
$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 的活泼氢对应的特征峰在化学位移 2.2 处左右(见标记 b), 化学位移 2.6 处为 PDMAEMA 侧链上亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 的活泼氢对应的特征峰(见标记 c), PDMA 侧链上亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 的特征峰在化学位移 1.2 处(见标记 e)。经过谱图匹配和面积积分计算, 所得聚合物结构与单体投料比一致。

2.2 扫描电镜分析

图2所示为不锈钢网原网(A)、经聚合物修饰后的不锈钢网(B)以及经聚合物/SiO₂修饰后的不锈钢网(C)表面 SEM图。原始不锈钢网表面较光滑, 放大后可以看到网格上有钢丝固有的纹路(如图2(a))。将聚合物涂覆在网格上之后, 由图2(b)可见钢丝表面被聚合物包覆, 形成相对光滑的表面。而经纳米 SiO₂/聚合物涂覆之后的不锈钢网, 表面则形成了粗糙结构(如图2(c))。

2.3 表面润湿性能分析

经聚合物或聚合物/SiO₂修饰后的不锈钢网的表面静态水接触角如表1所示。基底上涂覆一层 P(DMAEMA-co-HEMA-co-DMA) 后, 水接触角大于 120°, 但是当在 pH=1 下保留 5 min 时, 水接触角逐渐减小至 80.5°, 表面表现为亲水性; 在 pH ≥ 7 时水接触角较稳定, 保持在 130°左右。这是由于当 PDMAEMA 遇酸时, $-\text{N}-$ 质子化, 链段伸展, 表面亲水性加强。而在中/碱性条件下, PDMAEMA 链段则呈蜷缩状态, PDMA 链段暴露于表面使表面具有强的疏水性。加入 SiO₂ 后, 不锈钢网表面在酸性条件下的亲水性大大提高, 水滴在接触到网表面后迅速完全浸润; 当 pH ≥ 7 时, 由于纳米 SiO₂ 与网表面形成粗糙结



A, a—Unmodified stainless steel mesh; B, b—Polymer coated stainless steel mesh; C, c—Polymer/SiO₂ coated stainless steel mesh

图2 不锈钢网的SEM图

Fig. 2 SEM images of stainless steel meshes

构,使水接触角大于 150°,呈现超疏水性;然而,在 pH=13 时,由于碱性太高其表面润湿性和稳定性反而不佳,5 min 后接触角下降了将近 30°,这是由于 SiO₂ 在高碱性条件下发生反应产生硅酸盐,增加了亲水性。

2.4 XPS 分析

通过 XPS 进一步对经修饰的不锈钢网进行 N 元素分析,如图 3 所示。由图 3 可看出,没有经过酸碱处理的不锈钢网,其表面以 C—N 结构为主;经过 pH=1 的去离子水浸泡后,网表面聚集了大量的 C—N⁺;在 pH 为 7 和 13 的去离子水中浸泡后,网表面 N 元素组分并无明显变化。这是由于在酸性条件

下,PDMAEMA 中的—N—与水中的 H⁺反应,形成质子化、亲水性的 H—N⁺,与 2.3 节表面润湿性能的分析结果一致。

2.5 油水分离研究

2.5.1 对油水混合物的分离 图 4 示出了油水分离所使用的装置。此时基底是 500 目(25 μm)不锈钢网,用聚合物/SiO₂ 加以修饰,通过向上层玻璃瓶中倾倒不同 pH 的去离子水和正己烷的混合物,以观察油和水的渗透情况。结果表明:酸性去离子水(pH=1)可以迅速地穿过不锈钢网(如图 4(a)),而正己烷则被阻隔在网上(如图 4(b)),且根据式(1)可计算出分离效率大于 98%。当去离子水的 pH 为 3 或 5 时,效果类似。若去离子水呈中性(pH=7),则正己烷迅速穿过网下落(如图 4(c)),水则会稳定地存在于不锈钢网上(如图 4(d)),证明了膜具有亲油超疏水性,由于操作过程中正己烷挥发得比较快,所以根据式(1)计算出来的分离效率大于 95%。pH=9 时效果类似。这表明该体系具有很好的 pH 响应性,在酸性条件下超亲水超疏油,在中性/弱碱性条件下亲油超疏水。

分别取 pH=1 的酸性水和 pH=7 的中性去离子水与正己烷的混合液进行循环测试(图 5)。在 10 次

表 1 修饰后不锈钢网的表面静态水接触角测试

Table 1 Water contact angles test of modified stainless steel meshes

Samples	Water contact angles/(°)		
	pH=1	pH=7	pH=13
Polymer	121.4	132.7	132.4
Polymer(5 min later)	80.5	128.5	127.0
Polymer/SiO ₂	—	151.0	150.5
Polymer/SiO ₂ (5 min later)	—	150.0	121.4

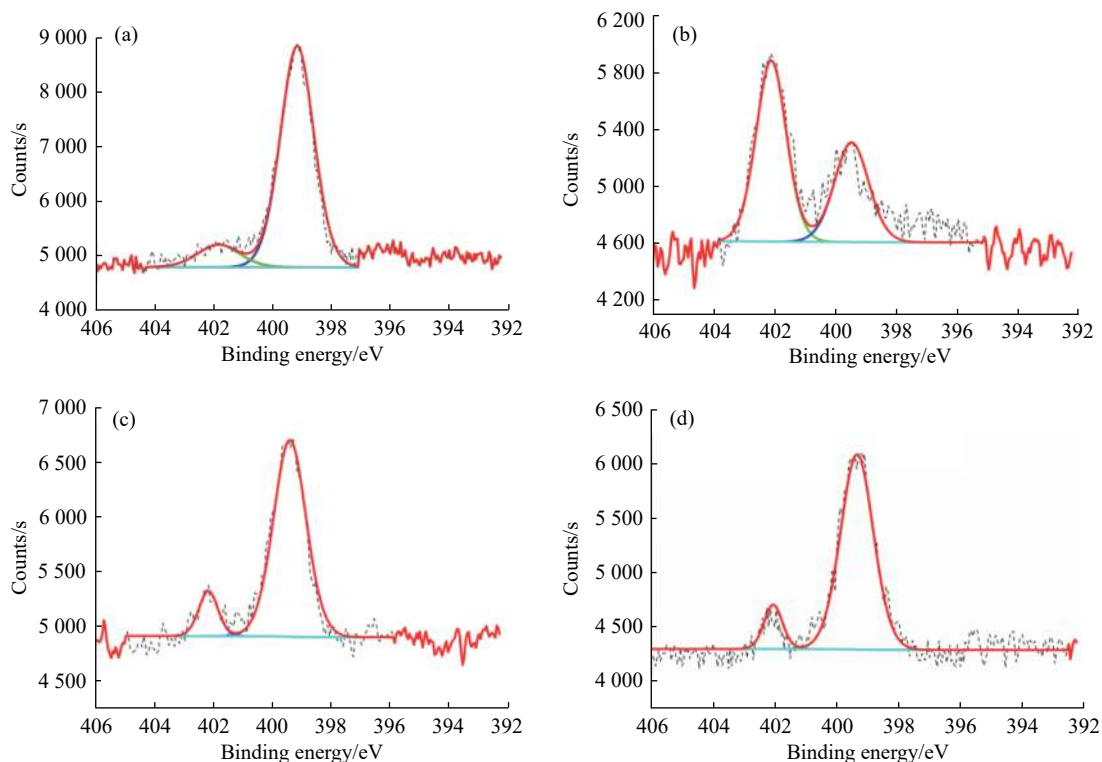


图 3 N 1s 的 XPS 能谱图分析: (a) 聚合物修饰不锈钢网; (b) 聚合物修饰不锈钢网经 pH=1 的水浸泡 30 min; (c) 聚合物修饰不锈钢网经 pH=7 的水浸泡 30 min; (d) 聚合物修饰不锈钢网经 pH=13 的水浸泡 30 min

Fig. 3 N 1s core-level XPS spectra: (a) Polymer coated stainless steel meshes; (b) Polymer coated stainless steel meshes treated at pH=1 for 30 min; (c) Polymer coated stainless steel meshes treated at pH=7 for 30 min; and (d) Polymer coated stainless steel meshes treated at pH=13 for 30 min, respectively

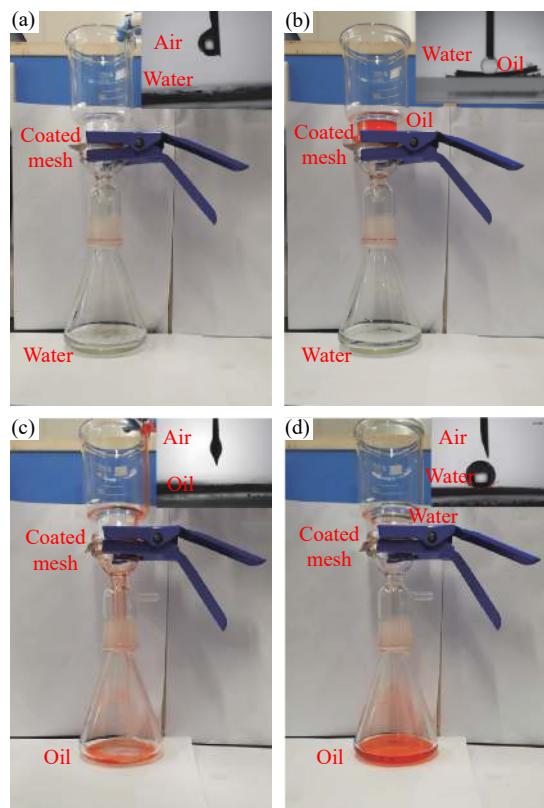


图 4 聚合物/SiO₂ 修饰不锈钢网的油水分离: (a) 水 (pH=1) 穿过网; (b) 水 (pH=1) 穿过网后油被阻隔; (c) 油穿过网; (d) 油穿过网后水 (pH=7) 被阻隔

Fig. 4 Oil-water separation of polymer/SiO₂ coated stainless steel mesh: (a) Water (pH=1) penetrated through coated mesh; (b) Oil was blocked by the coated mesh treated by water (pH=1); (c) Oil penetrated through coated mesh; (d) Water (pH=7) was blocked by the coated mesh treated by oil

循环中, 不同 pH 条件下, 分离效率 R 基本保持稳定 (pH=1 时 R 约为 98%, pH=7 时 R 约为 95%), 说明该材料的循环稳定性也较好。

对照实验采用仅用聚合物修饰的不锈钢网作为分离基底。此时, pH=1 的去离子水可以迅速穿过不锈钢网, 正己烷并不能稳定存在于不锈钢网上, 以大约每滴 2 s 的速度下落; 同样, 若先加正己烷, 则其迅速下落, 而之后所加的中性/弱碱性的去离子水也会缓慢滴落, 不能稳定地被阻隔。根据 Wenzle 润湿模型^[26], 随着粗糙度的增加, 亲水的表面会更加亲水, 疏水的表面会更加疏水, 这可以很好地解释上述结果: 聚合物/SiO₂ 修饰基底时, 由于 SiO₂ 的存在, 使表面粗糙度以及基底在酸性条件下的亲水性均大大增加, 表面有一层致密的水膜, 能有效阻止正己烷通过; 同理, 在中性/弱碱性的条件下, PDMAEMA 链段卷曲, PDMA 链段暴露在材料表面使其疏水, 表面粗糙度的增加使得材料疏水能力也大大提高。

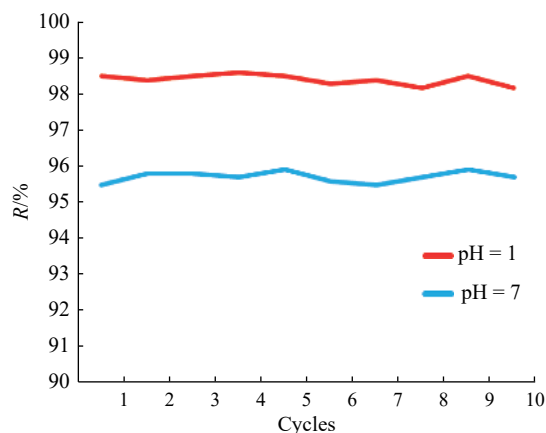


图 5 聚合物/SiO₂ 修饰不锈钢网对于油水混合物的分离效率

Fig. 5 Separation efficiency of oil-water mixture by polymer/SiO₂-coated stainless steel meshes

2.5.2 对油水乳液的分离 选用 1 500 目 (约 10 μm) 不锈钢网作为基底, 进一步探索聚合物/SiO₂ 修饰不锈钢网体系对油水乳液的分离能力。SiO₂ 的加入使材料表面在酸性条件下的亲水性和在中性/弱碱性条件下的疏水性明显提高。为探讨 SiO₂ 含量对油水乳液分离的影响, 研究了 SiO₂ 质量分数为 1%、3%、5% 时聚合物/SiO₂ 修饰不锈钢网的 SEM 图 (图 6), 并分别对去离子水 (pH=1) 和正己烷在乳化剂吐温 80 条件下形成的乳液进行分离。

从图 6(A) 和 (a) 可以看出, 当 SiO₂ 质量分数为 1% 时, 在不锈钢网表面 SiO₂ 的负载量小, 此时材料对于油水乳液的分离效果很差, 红外测油仪测得分离前后乳液中正己烷的体积分数, 由式 (2) 可计算出分离效率不足 50%, 这是因为 SiO₂ 含量太少, 表面亲水性不高, 无法有效阻隔正己烷。提高 SiO₂ 质量分数至 3% (图 6(B) 和 (b)), 材料表面的粗糙度明显增加, 此时的分离效率高于 99%。然而, 当 SiO₂ 质量分数升至 5% 时 (图 6(C)、(c)), 大量 SiO₂ 团聚并堵在不锈钢网的表面和孔隙之间, 从而使得油水分离效果变得很差, 分离效率仅在 30% 左右。图 7 示出了 SiO₂ 质量分数为 3% 时油水乳液分离前后的照片及孔径分布。原始的油水乳液很浑浊, 粒径主要分布在 1 000 nm 左右, 油滴被乳化剂稳定分散悬浮在水中; 经分离之后, 溶液变清澈, 大乳液粒子消失不见, 溶液中主要含有粒径在 10 nm 左右的小粒子, 这是少量的纯乳化剂胶束粒子。这是由于油水乳液倒进来之后, 连续水相使得 PDMAEMA 链段在酸性条件下伸展至材料表面, 从而使材料变得超亲水超疏油; 之后水通过不锈钢网, 而正己烷被阻隔在表面, 因而达到分离目的^[21]。

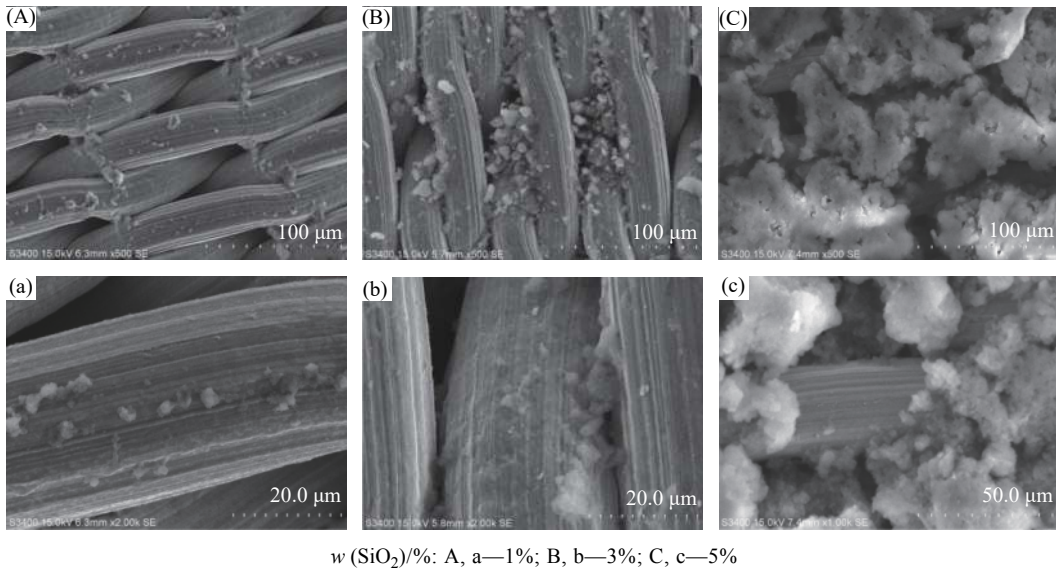


图 6 SiO₂ 质量分数不同时聚合物/SiO₂ 修饰不锈钢网的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of polymer/SiO₂ coated stainless steel meshes with different mass fractions of SiO₂

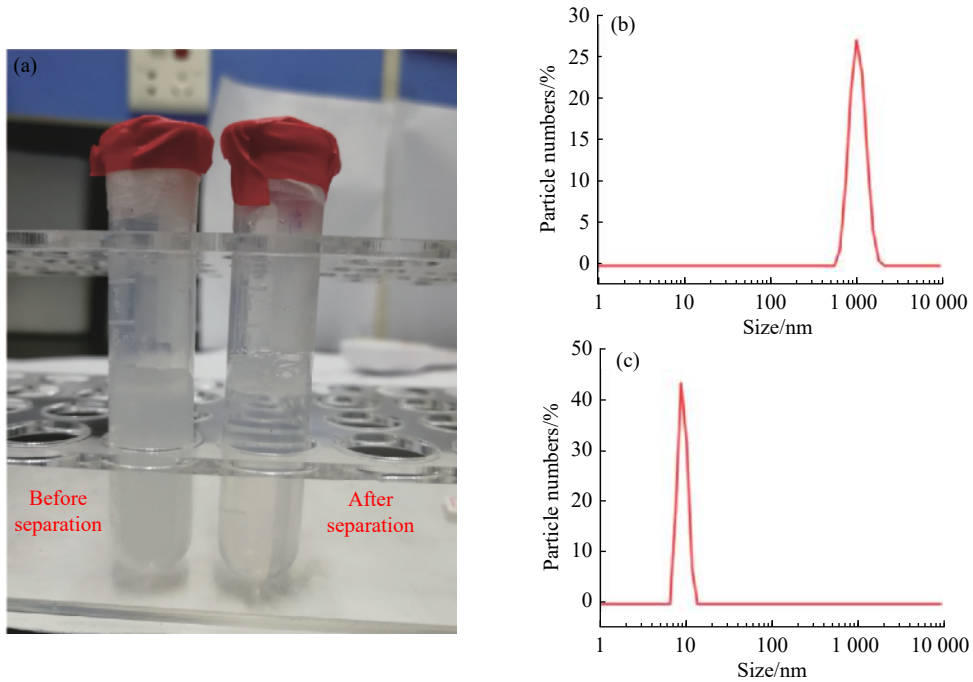


图 7 (a) 油水乳液照片; (b) 分离之前的油水乳液粒径分布; (c) 分离之后的油水乳液粒径分布

Fig. 7 (a) Photo of oil-in-water emulsion; Particle size distributions of oil-in-water emulsion (b) before separation and (c) after separation

3 结 论

(1)通过自由基聚合制备 P(DMAEMA-co-HEMA-co-DMA), 将聚合物和 SiO₂ 以浸渍的方法涂覆在不锈钢网表面上, 使其表面粗糙度增加。在酸性条件下, 表面为超亲水, 在中性/弱碱性条件下表面显示超疏水。XPS 测试结果显示酸性条件下, 表面 N⁺含量大大增加。

(2)将经修饰后的 500 目 (25 μm) 不锈钢网应用于油水混合物分离, 对于聚合物/SiO₂ 修饰不锈钢网体系, 表现为酸性条件下亲水疏油, 中性/弱碱性条件下亲油疏水, 且循环稳定性较好。

(3)选用 1 500 目 (约 10 μm) 不锈钢网, 经聚合物/SiO₂ 修饰后应用于分离油水乳液, 发现当 SiO₂ 质量分数为 3% 时分离效果最好, 对水、正己烷和乳化剂所形成的乳液, 分离效率大于 99%。

参考文献:

- [1] 沈婷婷. 都是漏油惹的祸——史上最严重的海上石油泄露事件系列[J]. 海洋世界, 2010(7): 28-31.
- [2] BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.
- [3] WANG B, LIANG W X, GUO Z G, *et al.* Biomimetic superlyophobic and superlyophilic materials applied for oil/water separation: A new strategy beyond nature[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(1): 336-361.
- [4] XUE Z, CAO Y, LIU N, *et al.* Special wettable materials for oil/water separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(8): 2445-2460.
- [5] MA Q L, CHENG H F, WANG R, *et al.* Recent development of advanced materials with special wettability for selective oil/water separation[J]. *Small*, 2016, 12(16): 2186-2202.
- [6] 李海波, 胡筱敏. 含油废水的膜处理技术[J]. *过滤与分离*, 2000, 10(4): 10-14.
- [7] NGUYEN D D, TAIN H, LIS B, *et al.* Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(7): 7908-7912.
- [8] 王锦涛, 李嘉丽, 张夜松. PVA-SiO₂复合物改性棉纤维及其吸油性能[J]. *功能高分子学报*, 2016, 29(1): 98-102.
- [9] 余晨晨, 朱佳雯, 李想. 相分离丙烯酸树脂/SiO₂复合超疏水薄膜的制备及其性能[J]. *功能高分子学报*, 2019, 32(2): 199-205.
- [10] 曲丽, 周长路, 辛忠. 聚苯并噁嗪材料PB-m和PB-a的制备及其表面性能[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2011, 37(6): 659-667.
- [11] CAI Y, CHEN D, LI N, *et al.* A facile method to fabricate a double-layer stainless steel mesh for effective separation of water-in-oil emulsions with high flux[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(48): 18815-18821.
- [12] ZHU T X, LI S H, HUANG J Y, *et al.* Rational design of multi-layered superhydrophobic coating on cotton fabrics for UV shielding, self-cleaning and oil-water separation[J]. *Materials and Design*, 2017, 134: 342-351.
- [13] FENG J A, SUN M, YE Y. Ultradurable underwater superoleophobic surfaces obtained by vapor-synthesized layered polymernano coatings for highly efficient oil-water separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(29): 14990-14995.
- [14] WANG G, HE Y, WANG H, *et al.* A cellulose sponge with robust superhydrophilicity and under-water superoleophobicity for highly effective oil/water separation[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(5): 3093-3099.
- [15] YANG J, ZHANG Z Z, XU X H, *et al.* Superhydrophilic superoleophobic coatings[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(7): 2834-2837.
- [16] ZHANG L B, ZHANG Z H, WANG P. Smart surfaces with switchable superoleophilicity and superoleophobicity in aqueous media: Toward controllable oil/water separation[J]. *NPG Asia Materials*, 2012, 4(2): 8.
- [17] CAO Y Z, LIU N, FU C K, *et al.* Thermo and pH dual-responsive materials for controllable oil/water separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(3): 2026-2030.
- [18] LI X X, HUO X, HAN H J, *et al.* Synthesis, self-assembly and pH sensitivity of a novel fluorinated triphilic block copolymer[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2017, 35(11): 1363-1372.
- [19] RODR H J, CHECOT F, GNANOU Y, *et al.* Toward 'smart' nano-objects by self-assembly of block copolymers in solution[J]. *Progress in Polymer Science*, 2005, 30(7): 691-724.
- [20] ZHAO D, LIU L B, LI Y, *et al.* In situ and Ex situ pH-responsive coatings with switchable wettability for controllable oil/water separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(45): 31281-31288.
- [21] LI J J, ZHOU Y N, LUO Z H, *et al.* Mussel-inspired V-shaped copolymer coating for intelligent oil/water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322(15): 693-701.
- [22] LIU C T, LIU Y L. pH-Induced switches of the oil- and water-selectivity of crosslinked polymeric membranes for gravity-driven oil-water separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(35): 13543-13548.
- [23] LI J, LI D M, LI W J, *et al.* Facile fabrication of underwater superoleophobic SiO₂, coated meshes for separation of polluted oils from corrosive and hot water[J]. *Separation & Purification Technology*, 2016, 168(10): 209-214.
- [24] ZHOU Y N, LI J J, LUO Z H. Toward efficient water/oil separation material: Effect of copolymer composition on pH-responsive wettability and separation performance[J]. *AIChE Journal*, 2016, 62(5): 1758-1771.
- [25] YIN J, ZHOU J C. Novel polyethersulfone hybrid ultrafiltration membrane prepared with SiO₂-g-(PDMAEMA-co-PDMAAPS) and its antifouling performances in oil-in-water emulsion application[J]. *Desalination*, 2015, 365(1): 46-56.
- [26] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.

Synthesis of pH-Responsive Polymer Film and Its Application for Oil/Water Separation

SONG Yaping, JIN Ling, GUAN Xinyue, WANG Chaofeng, LI Xinxin

(Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology (ECUST),
Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China
University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The poly (dimethylaminoethyl methacrylate-*co*-hydroxyethyl methacrylate-*co*-dodecyl methacrylate, DMAEMA-*co*-HEMA-*co*-DMA) was synthesized by free radical polymerization. Then stainless steel meshes with different apertures were coated with the polymer or polymer/SiO₂ through impregnation, leading to the pH-responsive oil-water-separation film. The topological structure and wettability of the meshes were analyzed by scanning electron microscope(SEM) and contact angle(CA) test, respectively. The distribution of elements was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). Furthermore, the oil/water separation capacity of the meshes was tested. The results demonstrated that the surfaces of the meshes turned to be smoother after the coating with the polymers, while they became very rough in case SiO₂ was added into the coating. Besides, the surface wettability varied with pH, which was consistent with the XPS results. Under acidic condition, the coated surfaces were hydrophilic. However, as the media was neutral/slightly alkaline, the surface became hydrophobic. Such change was related to the binding states of nitrogen. The —N— in PDMAEMA was protonated under acidic condition so that the chain stretched and the hydrophilicity was increased. Furthermore, the addition of SiO₂ made the mesh superhydrophilic under acidic condition and superhydrophobic under neutral/slightly alkaline condition, which could be ascribed to the enhancement of surface roughness. When the media was highly alkaline, the wettability of the surface was very unstable due to the chemical reaction of SiO₂ under this condition. Oil/water separation experiments showed that the presence of SiO₂ and polymer enabled the meshes with good capacity for the effective separation of oil and water, and additionally endowed the meshes with a good stability. Meanwhile, when the mass fraction of SiO₂ was 3%, the results collected from infrared oil measurement showed that the meshes presented good separation capacity for oil-in-water emulsion, and the efficiency was more than 99%. Such results were further confirmed by DLS tests.

Key words: oil/water separation film; pH-responsive polymer; SiO₂; wettability