

超疏水滤纸的制备与应用

周 聪^a 陈 硕^b 朱卫桃^a 袁 平^a 杨子辉^a 李 彬^a 陈 波^{a*}

(“湖南师范大学“化学生物学及中药分析”教育部重点实验室 长沙 410081;

^b湖南大学材料科学与工程学院 长沙 410082)

摘 要 对 SiO₂ 纳米粒子进行硅烷化改性,再将其修饰到滤纸上,制备出静态水接触角 >150° 的超疏水滤纸,对制备条件进行了优化。用热重分析及扫描电子显微镜对超疏水滤纸表征后发现,二氧化硅纳米粒子在滤纸纤维表面形成一层包裹层,即纳米级粗糙结构,这种结构对滤纸的疏水性具有关键作用。对滤纸的油水分离性能进行了研究,发现其对非均相体系和高粘度油水混合物具有很好的分离效果。

关键词 超疏水滤纸,纳米粒子,硅烷化改性,油水分离

中图分类号:O647

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)03-0297-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00175

固体表面与水的接触角(contact angle, CA)测量是评判润湿性的一个直接物理参数,当接触角大于 150° 时,固体表面被认为是超疏水状态(superhydrophobic, SH)。固体表面超疏水必须具有 2 个条件:1)有粗糙的表面(surface roughness);2)有较低的表面自由能(low surface energy)^[1]。这 2 个条件使得水滴与固体表面接触时满足 Cassie 模型而形成超疏水表面。

近几年来,国内外科学家已经通过各种办法制备出了超疏水表面,如激光/等离子体处理法^[2-4]、相分离法^[5-6]、溶胶-凝胶法^[7-9]等离子加强气相沉积法^[10]、化学气相沉积法^[11]和自组合法^[12-14]等。涉及的基底材料有:玻璃^[15-16]、硅^[17-18]、金属^[19-20]和聚合物^[21-23]等,但以滤纸为基底制备超疏水材料的报道尚不多见。Lu 等^[24]用聚苯乙烯(PS)将疏水二氧化硅纳米粒子粘附在普通滤纸表面,制备出了超疏水-超亲油滤纸,不但可以清除水面漂浮的油污,还能将均相的乙醇-水混合溶液部分分开。

本文采用溶胶-凝胶纳米粒子和硅烷化修饰技术,以实验室常用的中速定性滤纸为基底材料,制备出超疏水滤纸,并研究了超疏水滤纸的油水分离性能,发现其能很好的分离非均相油水混合溶液,且对高粘度油水混合物具有很好的分离效果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

滤纸(中速定性滤纸,标准号:GB/T1914-2007,杭州沃华滤纸有限公司),甲基三甲氧基硅烷(C1)(Methyltrimethoxysilane)纯度 >97% 和正癸基三甲氧基硅烷(C10)(*n*-Decyltrimethoxysilane)购自 Alfa 公司,十八烷基三甲氧基硅烷(C18)(trimethoxyoctadecylsilane)购自 TCI 公司,正硅酸乙酯,浓氨水(25% ~ 28%),盐酸,无水乙醇、正己烷、苏丹红 III、亚甲基蓝均为分析纯,花生调和油(购自长沙超市),水为二次蒸馏水。

JEM-1230 型透射电子显微镜(日本电子株式会社 JEOL),JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社 JEOL),TX500(美国 Kino)旋转滴界面张力、接触角测量仪,BROOKFIELD DV-III 粘度仪,831 KF coilometer 卡氏水份测定仪(瑞士万通),STA409PC 同步热分析仪进行差热分析。

2011-04-27 收稿,2011-07-06 修回

国家自然科学基金(20927005)、湖南省研究生创新课题(CX2010B221)资助项目

通讯联系人:陈波,教授;Tel:0731-88865515;Fax:0731-88872046;E-mail:dr-chenpo@vip.sina.com;研究方向:色谱、表面修饰、微流控芯片

1.2 超疏水滤纸制备步骤

1.2.1 纳米粒子的制备 将4.18 mL正硅酸乙酯和40 mL无水乙醇加入圆底烧瓶,搅拌10 min,再加入浓氨水,搅拌10 min,常温放置2 d,即得到二氧化硅纳米粒子。

1.2.2 纳米粒子的改性 取10 mL上述纳米粒子,加入5 mL乙醇,0.5 mL硅烷化试剂,0.75 mL正硅酸乙酯,滴加0.6 mL浓盐酸,搅拌19 h。

1.2.3 滤纸修饰 将修饰好的纳米粒子溶液倒入器皿中,让滤纸的空隙中浸满溶胶溶液,取出自然晾干,即得超疏水滤纸。

1.3 超疏水滤纸表征

1.3.1 热重分析条件 样品10 mg,起始温度30 ℃,升温速率10 ℃/min,升温至800 ℃,空气气氛。

1.3.2 接触角测量 使用旋转滴界面张力仪测定旋转滴界面张力,接触角测量仪对接触角进行测量,使用针管直径0.3 mm,每次可控制水滴大小8 μL,每个样品取不同地方测5次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 超疏水滤纸形成原因

疏水状态与表面形貌和表面自由能有很大的关系,滤纸是纤维素交织在一起组成的一种膜,这种膜已经具有了微米级的孔状结构,只需要在其表面修饰上纳米级的微粒,并降低其表面自由能即可达到超疏水状态。以溶胶法制备出低表面自由能的纳米粒子,让其在纤维素表面形成凝胶,包裹住纤维素表面,从而使滤纸表面形成了纳米-微米级复合结构。用扫描电子显微镜和热重分析法对比最佳实验条件下获得的超疏水滤纸与普通滤纸进行表征,探讨其超疏水形成的原因。扫描电子显微镜照片如图1所示。

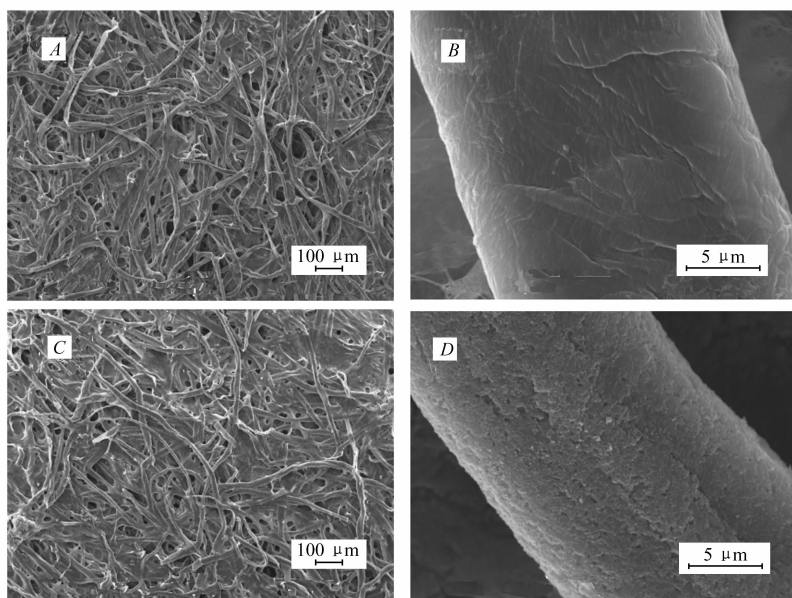


图1 滤纸扫描电子显微镜照片

Fig.1 SEM images of filter papers

A, B. raw filter paper; C, D. filter paper modified by SiO₂ nanoparticles

从扫描电子显微镜照片可以看出,滤纸在修饰前和修饰后,表面结构并没有太大改变,微米级的表面结构和孔隙依然保持完整,使得修饰过的滤纸在外观上看起来与未修饰的滤纸并没有太大的变化。从放大的图可以看到,经溶胶凝胶修饰过的滤纸表面包裹了一层粗糙的纳米颗粒,这种颗粒使得滤纸形成了纳米-微米级的复合结构。纳米粒子表面修饰了三甲基甲氧基硅烷,降低了表面自由能。从而达到

了超疏水结构的要求。而使用溶胶-凝胶法制备超疏水滤纸与 Lu 等^[24]用聚苯乙烯(PS)粘附疏水二氧化硅纳米粒子在纸纤维表面相比,纳米粒子在滤纸纤维上形成的是一层凝胶状物质,而不是简单的被聚合物粘附在纸纤维上,因此具有更好的有机溶剂耐受性。

滤纸热重分析的结果见图 2,超疏水滤纸样品最后残留质量为 18.73%,而参比的空白纸只有 9.24%,由于升温时采用空气气氛,在升温过程中纸被氧化分解,而二氧化硅在 800 ℃ 以下依然比较稳定,相差的质量为二氧化硅纳米粒子的质量。由此可以推断,二氧化硅在纸上的吸附质量约占纸本身质量的 10%。

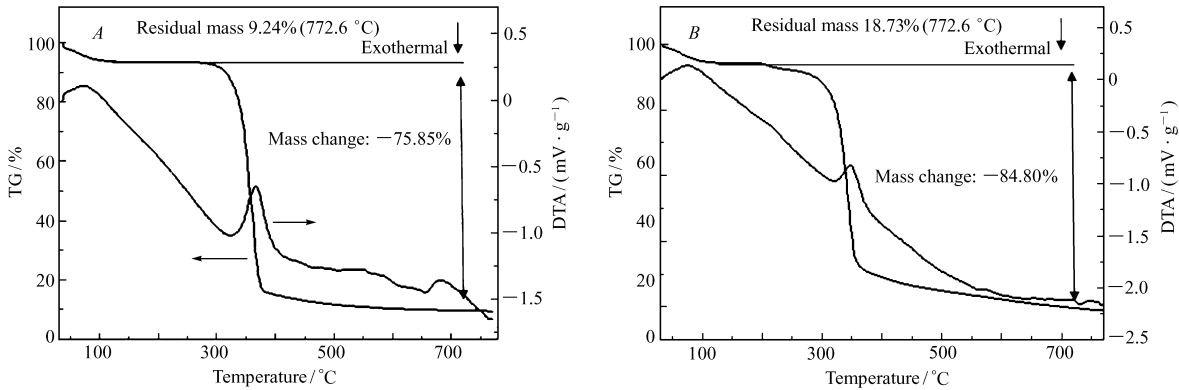


图2 滤纸的热重分析图

Fig.2 TGA results of raw filter paper(A) and filter paper modified by nanoparticles(B)

2.2 纳米粒子大小对疏水结构的影响

考察了纳米粒子大小对超疏水结构的影响,纳米粒子大小随着加入氨水量的不同而变化,加入浓氨水(质量分数为 25% ~28%) 1.0、1.2、1.4、1.6 和 1.8 mL,搅拌 10 min,陈化 2 d,再进行硅烷化修饰,氨水加入量对纳米粒子平均粒径、修饰后的滤纸表面结构和接触角影响如图 3 和图 4 所示。

从电子显微镜照片可以看出,氨水用量不同,制备出的纳米粒子粒径和形状也就不同。氨水量为 1.0 mL时,制备出的纳米粒子大小约为 10 nm,形状为较均匀的球形,随着氨水量的增加,纳米粒子粒径逐渐增大,当氨水的量增加至 1.8 mL时,纳米粒子的平均粒径增加到了 40 nm,呈不规则球状,且两两交联在一起的情况增多。

从经修饰后的滤纸表面结构电子显微镜图可以看出,纳米粒子初始粒径对纳米级结构的形成起到决定性的作用,其对接触角的大小也有直接影响(见图 4 的插图)。

由图 3 和图 4 可以看出,氨水含量小,纳米粒子粒径小,其在纸上形成的结构较为平滑,随着氨水量的增大,纳米粒子粒径也逐渐增大,当氨水量达到 1.4 mL 时,开始出现菜花状结构,此时接触角达到 150°,氨水量为 1.6 mL 时,疏松的菜花状结构继续维持,但比 1.4 mL 时排列更加紧密,当纳米粒子平均粒径增大至 40 nm 时,菜花状结构消失,表面形成块状结构,同时测得的接触角开始明显下降。

2.3 碳链长短对疏水效果的影响

要让物体表面达到超疏水效果除了表面结构外,还要求有较低的表面自由能,尝试使用不同碳链长度的硅烷化试剂:甲基三甲氧基硅烷(C_1)、正癸基三甲氧基硅烷(C_{10})、十八烷基三甲氧基硅烷(C_{18})修饰纳米粒子,再通过浸泡的方法将其修饰到

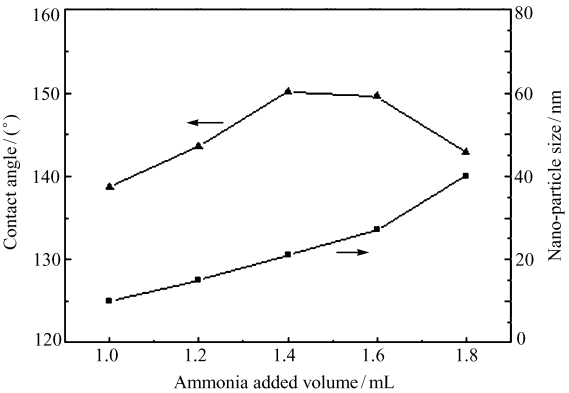


图3 氨水加入量与纳米粒子平均粒径和接触角变化关系图

Fig.3 Effects of the added volume of ammonia on the SiO₂ nanoparticle size and contact angle

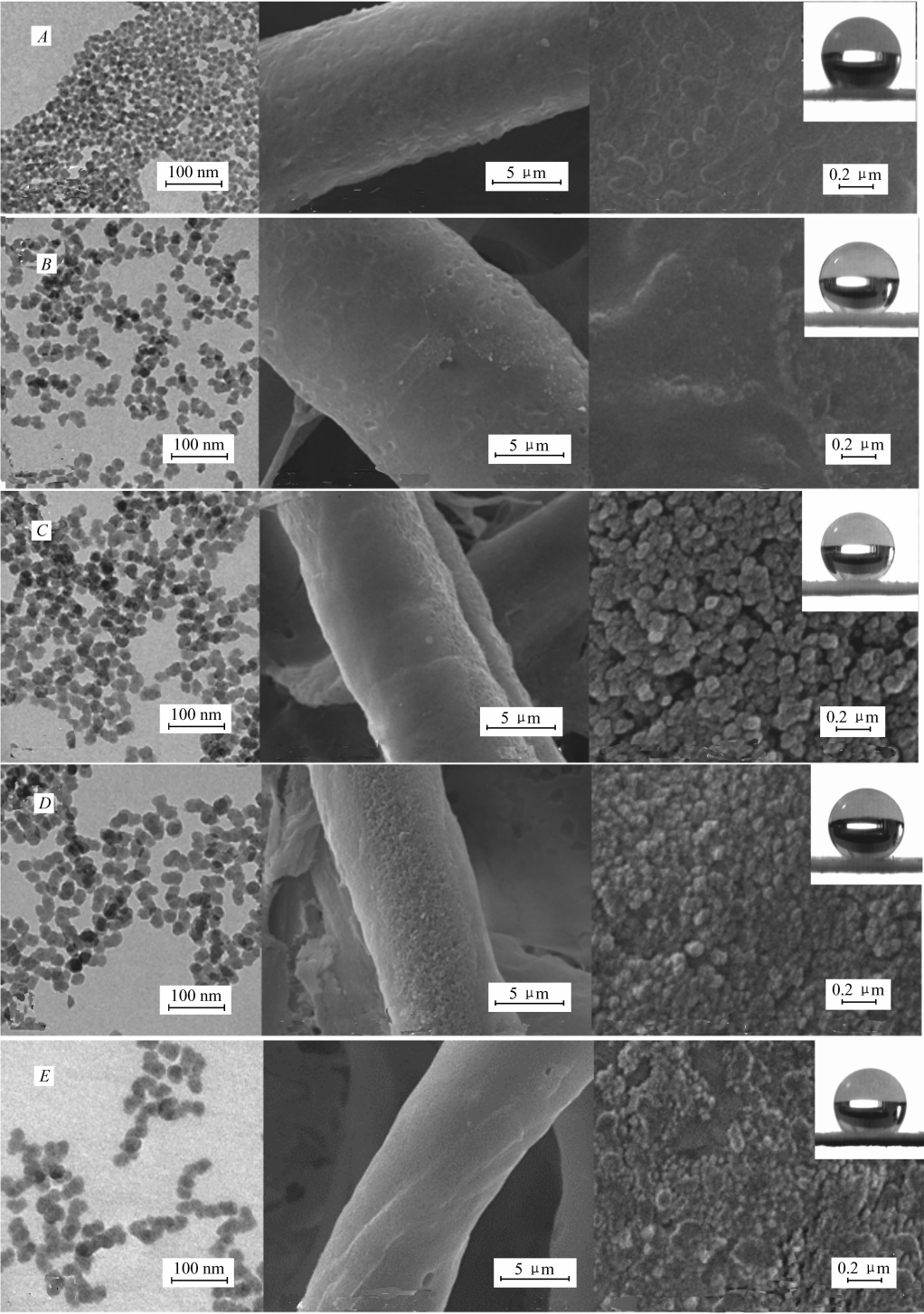


图 4 加入不同量氨水制备纳米粒子对疏水结构的影响

Fig. 4 Effect of the added volume of ammonia on the structures of filter papers

The added volume of ammonia/mL: A. 1.0; B. 1.2; C. 1.4; D. 1.6; E. 1.8 (Insets: image of water contact angle)

滤纸上,通过电子显微镜表征滤纸的表面形貌。

如图 5 所示,随着碳链的增长,滤纸表面也发生了明显的变化,从排列紧密的粗糙结构,到连接成块,纳米级结构发生了明显改变,碳链长反而疏水效果明显变差,当用十八烷基三甲氧基硅烷修饰滤纸时,接触角降至 105.7°。这可能由于碳链增长,分子的疏水效果增加,在乙醇中溶解度下降,同时由于碳链过长,产生空间位阻,导致硅烷化试剂修饰二氧化硅纳米粒子效果变差,纳米粒子上大量未被修饰的

硅羟基与正硅酸乙酯缩合形成光滑的片状结构,使得微米级结构丧失。

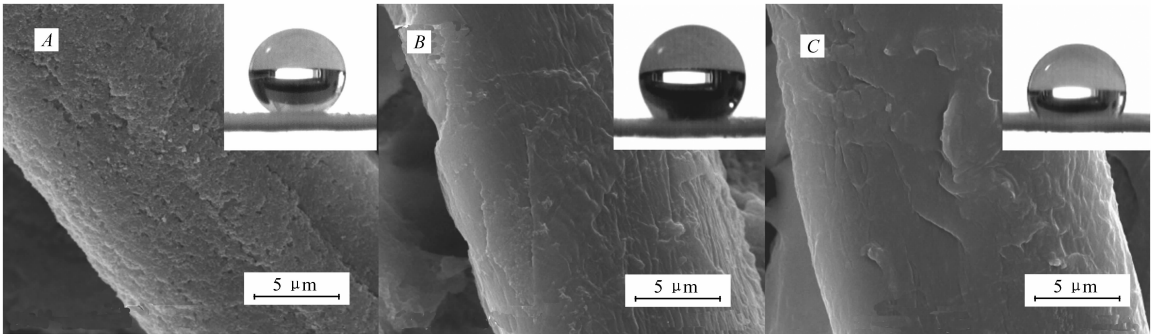


图 5 不同碳链长度硅烷化试剂制备的纳米粒子修饰滤纸表面的扫描电子显微镜照片和接触角(插图)
Fig.5 SEM and contact angle image (inset) of filter paper prepared by different length of carbon chain silylating reagents modified nanoparticles

A. methyltrimethoxysilane modified; B. *n*-decyltrimethoxysilane modified; C. trimethoxyoctadecylsilane modified

2.4 超疏水滤纸油水分离能力

将正己烷和水混合,正己烷中加入少量苏丹红Ⅲ,水中加入少量亚甲基蓝作为颜色标记,如图 6 所示。正己烷透过滤纸流到了烧杯里,水流被截留在滤纸上面,而在普通滤纸上正己烷和水均能浸透滤纸。

低粘度的正己烷、甲苯等溶液能够很快通过超疏水滤纸已有相关报道^[4],但对于高粘度油类的分离尚未见报道,本研究以食用植物油作为研究对象,考察超疏水滤纸对高粘度油水的分离效果。

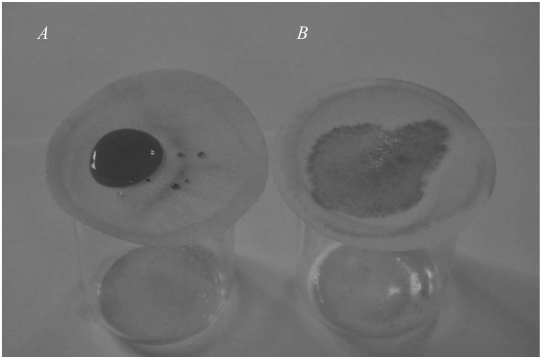


图 6 油水分离效果对比

Fig. 6 Separation of *n*-hexane and water by super-hydrophobic filter paper(A) and raw filter paper(b)

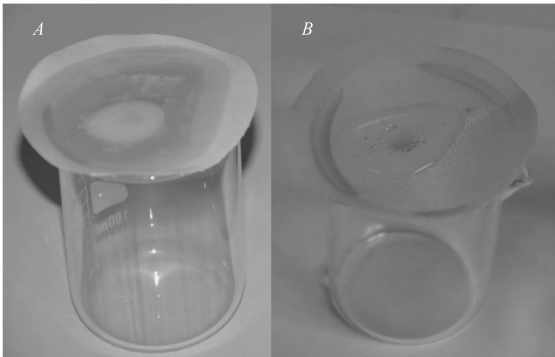


图 7 超疏水滤纸对高粘度油水的分离

Fig. 7 High viscous oil and water mixture separated by super-hydrophobic filter paper

A. oil-water emulsion dropped on super-hydrophobic filter paper; B. after a period of time

将市售植物油(动力粘度 65.9 mPa·s)与水按体积比 1:1 混合,加入少量苏丹红Ⅲ标记油相,震荡 2 min,溶液变成乳浊液,将乳浊液倒在超疏水滤纸上,放置一段时间后,高粘度的植物油透过滤纸流到了烧杯里,滤纸上只剩下水和少量油滴,分出来的油清澈,无乳浊状现象(图 7)。用卡式水分测量仪对透过滤纸的油进行微水分含量检测,测试结果为 $(58.1 \pm 2.7) \times 10^{-4} \%$,比原食用油中水分 $(66.5 \pm 5.9) \times 10^{-4} \%$ 低约 $8 \times 10^{-4} \%$,说明用本方法制备的超疏水滤纸对高粘度的油水混合乳浊液有很好的分离效果。

3 结 论

用硅烷化试剂改性二氧化硅纳米粒子,以普通滤纸为原材料制备出了超疏水滤纸(最大静态水接

触角 $>150^\circ$)。经修饰后的滤纸可以形成微米-纳米级复合粗糙结构,同时滤纸表面的极性基团被甲基覆盖取代,使得普通滤纸具有超疏水效果。实验中发现,使用硅烷化试剂碳链越短滤纸疏水性越好。经修饰过的滤纸表面包裹了一层二氧化硅纳米粒子,但微米级的孔隙结构并没有发生明显改变,使得疏水滤纸仍然能够透过弱极性有机溶剂。对制备的超疏水滤纸进行了油水分离测试,发现以这种方法制备的滤纸可以透过非均相体系中的正己烷截留住水,也可滤除高粘度的植物油乳浊液中水,其滤过油的水含量还略低于原植物油料的含量,说明这种纸基材料具有很好的油水分离效果。

参 考 文 献

- [1] Li X M, Reinhoudt D, Crego-Calama M. What do We Need for a Superhydrophobic Surface? A Review on the Recent Progress in the Preparation of Superhydrophobic Surfaces[J]. *Chem Soc Rev*, 2007, **36**:1350-1368.
- [2] Baldacchini T, Carey J E, Zhou M, *et al.* Superhydrophobic Surfaces Prepared by Microstructuring of Silicon Using a Femtosecond Laser[J]. *Langmuir*, 2006, **22**:4917-4919.
- [3] Jin M H, Feng X J, Jiang L, *et al.* Super-Hydrophobic PDMS Surface with Ultra-Low Adhesive Force[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2005, **26**:1805-1809.
- [4] Tsuji K, Yamamoto T, Onda T, *et al.* Super Oil-Repellent Surfaces[J]. *Angew Chem Int Ed*, 1997, **36**:1011-1012.
- [5] Nakajima A, Abe K, Hashimoto K, *et al.* Watanabe, Preparation of Hard Super-hydrophobic Films with Visible Light Transmission[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **376**:140-143.
- [6] Zhao N, Xu J, Xie Q D, *et al.* Super-Hydrophobic PDMS Surface with Ultra-Low Adhesive Force[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2005, **26**:1805-1809.
- [7] Ebril H Y, Demirel A L, Avci Y, *et al.* Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface[J]. *Science*, 2003, **299**:1377-1380.
- [8] Shirtcliffe N J, McHale G, Newton M I, *et al.* Porous Materials Show Superhydrophobic to Superhydrophilic Switching[J]. *Chem Commun*, 2005, **25**:3135-3137.
- [9] Tadanaga K, Morinaga J, Matsuda A, *et al.* Superhydrophobic-Superhydrophilic Micropatterning on Flower Like Alumina Coating Film by the Sol-Gel Method[J]. *Chem Mater*, 2000, **12**:590-592.
- [10] Sahin H T, Manolache S, Young R A, *et al.* Surface Fluorination of Paper in CF₄-RF Plasma Environments[J]. *Cellulose*, 2002, **9**:171-181.
- [11] Teshima K, Sugimura H, Inoue Y, *et al.* Transparent Ultra Water-repellent Poly(ethylene terephthalate) Substrates Fabricated by Oxygen Plasma Treatment and Subsequent Hydrophobic Coating[J]. *Appl Surf Sci*, 2005, **244**:619-622.
- [12] Genzer J, Efimenko K. Efimenko Creating Long-Lived Superhydrophobic Polymer Surfaces Through Mechanically Assembled Monolayers[J]. *Science*, 2000, **290**:2130-2133.
- [13] Love J C, Gates B D, Wolfe D B, *et al.* Fabrication and Wetting Properties of Metallic Half-Shells with Submicron Diameters [J]. *Nano Lett*, 2002, **2**(8):891-894.
- [14] Ren S, Yang S, Zhao Y, *et al.* Preparation and Characterization of an Ultrahydrophobic Surface Based on a Stearic Acid Self-Assembled Monolayer over Polyethyleneimine Thin Films[J]. *Surf Sci*, 2003, **546**:64-74.
- [15] Xiu Y H, Zhu L B, Hess D W, *et al.* Biomimetic Creation of Hierarchical Surface Structures by Combining Colloidal Self-Assembly and Au Sputter Deposition[J]. *Langmuir*, 2006, **22**:9676-9681.
- [16] Chang K C, Chen Y K, Chen H. Preparation of Superhydrophobic Silica-based Films by Using Polyethylene Glycol and Tetraethoxysilane[J]. *Appl Polym Sci*, 2007, **105**:1503-1510.
- [17] Oner D, McCarthy T J. Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability[J]. *Langmuir*, 2000, **16**:7777-7782.
- [18] Gao L C, McCarthy T J. The "Lotus Effect" Explained: Two Reasons Why Two Length Scales of Topography Are Important [J]. *Langmuir*, 2006, **22**:2966-2967.
- [19] Qian B T, Shen Z Q. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation-Selective Chemical Etching on Aluminum, Copper, and Zinc Substrates[J]. *Langmuir*, 2005, **21**:9007-9009.
- [20] Li M, Xu J H, Lu Q H. Creating Superhydrophobic Surfaces with Flowery Structures on Nickel Substrates Through a Wet-chemical-process[J]. *J Mater Chem*, 2007, **17**:4772-4776.
- [21] Teshima K, Sugimura H, Inoue Y, *et al.* Wettability of Poly(ethylene terephthalate) Substrates Modified by a Two-Step Plasma Process: Ultra Water Repellent Surface Fabrication[J]. *Chem Vap Deposition*, 2004, **10**:295-297.
- [22] Lee J A, McCarthy T J. Polymer Surface Modification: Topography Effects Leading to Extreme Wettability Behavior[J]. *Macromolecules*, 2007, **40**:3965-3969.
- [23] Youngblood J P, McCarthy T J. Ultrahydrophobic Polymer Surfaces Prepared by Simultaneous Ablation of Polypropylene and Sputtering of Poly(tetrafluoroethylene) Using Radio Frequency Plasma[J]. *Macromolecules*, 1999, **32**:6800-6806.

- [24] Wang S H, Li M, Lu Q H. Filter Paper with Selective Absorption and Separation of Liquids that Differ in Surface Tension [J]. *Appl Mater Inter*, 2010, 2(3): 677-683.

Preparation and Application of Super-hydrophobic Filter Paper

ZHOU Cong^a, CHEN Shuo^b, ZHU Weitao^a, YUAN Ping^a, YANG Zihui^a, LI Bin^a, CHEN Bo^{a*}

(^aKey Laboratory of Chemical Biology & Traditional Chinese Medicine Research, Ministry of Education, Hunan Normal University, Changsha 410081, China;

^bCollege of Materials & Engineering of Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract Super-hydrophobic filter papers were prepared by using SiO₂ nano-particles modified by silylating reagent. The water contact angle on the filter papers was higher than 150°. Thermogravimetry and scanning electron microscope were used to characterize the filter paper. The results showed that SiO₂ nano-particle layer was formed on the micro-fibers of filter paper. The combined nano- and micro-structure produced the super-hydrophobic property of the filter paper. The oil-water separation ability of the paper was also investigated, high oil-water separation efficiencies of the paper, especially for high-viscosity mixtures, were confirmed.

Keywords super-hydrophobic filter paper, nanoparticles, silylation modification, oil-water separation

《应用化学》2012 年征订启事

《应用化学》创刊于1983年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被14家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊,每月10日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 30.00 元,全年定价 360 元
- 广告经营许可证号:吉工商广字 206 号
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016, 85262330 传真:0431-85685653

E-mail: yyhx@ciac.jl.cn

网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>