

智能响应油水分离材料的研究进展

苏建民, 王艳青*, 丁丽萍*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年6月12日; 录用日期: 2023年11月10日; 发布日期: 2023年11月20日

摘要

智能响应油水分离材料是一种在外界条件的刺激下可以切换其润湿性能的材料, 相比于传统油水分离材料, 能够应用于解决更多复杂情况下的水处理问题, 有望成为一种新型、高效的油水分离材料。本文主要对近年来智能响应油水分离材料在水处理方面的研究进展进行了总结, 对智能响应油水分离材料在未来的应用前景做出了展望。

关键词

油水分离, 智能响应, 水处理

Research Progress in Intelligent Responsive Oil-Water Separation Materials

Jianmin Su, Yanqing Wang*, Liping Ding*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jun. 12th, 2023; accepted: Nov. 10th, 2023; published: Nov. 20th, 2023

Abstract

Intelligent responsive oil-water separation material is a material that can switch its wetting performance under external conditions. Compared to traditional oil-water separation materials, it can be applied to solve more complex water treatment problems and is expected to become a new and efficient oil-water separation material. This article mainly summarizes the research progress of intelligent responsive oil-water separation materials in water treatment in recent years, and looks forward to the application prospects of intelligent responsive oil-water separation materials in the future.

*通讯作者。

Keywords

Oil-Water Separation, Intelligent Response, Water Treatment

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

含油废水对生态环境造成了巨大影响,已成为最严重的环境问题之一[1]。对于动物来说,油会对水生生物造成许多不利影响,包括内分泌紊乱、生长减慢、DNA 损伤和生长异常。石油中的多环芳烃具有生物毒性。鱼类会通过食物或皮肤和鳃吸收多环芳烃。富集的多环芳烃通过食物链进一步转移给鸟类和从鱼类中获取蛋白质的人类。对于植物来说,油对它们有着巨大的负面影响:首先,漂浮在水面上的油通过物理作用堵塞了植物叶片的孔隙,迫使它们死亡[2];其次,石油可能通过化学反应破坏植物根膜,对植物的离子平衡和耐盐碱性产生不利影响;最后,泄漏的石油通过涨潮和落潮进入海岸的土壤,土壤中积累的毒素也会对植物产生负面影响[3]。同时,含油废水的产生也会影响地表和地下水源,进一步威胁海洋结构和人类健康。

在过去的几十年里,海上石油泄漏事件时有发生,产生了大量含油废水,对环境造成了巨大的影响。例如,在 2002 年 11 月 19 日,载有 7.7 万吨燃料油的希腊油轮“威望”号在加利西亚海岸附近的海域里断裂,装有 6 个油箱的船后部,连同油箱里满载的重燃料油沉入了 3600 米深的大西洋底,对西班牙东北部海岸造成长期的破坏。2018 年 1 月 6 日,油轮“Sangji”与东海的香港散货船发生碰撞。Sangi 的下沉导致大量的气体泄漏和燃烧,导致多个漏油区域。1974 年至 1994 年期间,全世界共记录了 175 起重大石油泄漏事件。据统计,仅在 2000 年至 2011 年期间,记录的海上石油泄漏就泄漏了超过 22.4 万吨石油[4]。在这些事故中,最严重的是 2010 年 4 月 20 日发生的漏油事件:墨西哥湾漏油事件。起因是英国石油公司所租用的一个名为深水地平线(Deepwater Horizon)的深海钻油平台发生井喷并爆炸,导致漏油事故。从 2010 年 4 月 20 日到 7 月 15 日之间,大约共泄露了 320 万桶石油,导致至少 2500 平方公里的海水被石油覆盖着,清理成本大概为 200 亿美元[5]。因此,探索解决油污染的方法迫在眉睫。

2. 基于油水分离解决油污染的研究现状

2.1. 油水分离常用的技术方法

油污染是一个严重的环境问题,特别是在海洋和土壤中。解决油污染主要包括生物修复法、物理方法、化学方法和油水分离法[6] [7] [8]。目前,分离油水混合物的技术方法可以分为四种类型:化学法、原位燃烧法、生物法和物理法[9] [10] [11] [12]。

1) 化学法指的是向污水中加入化学试剂,通过化学反应改变污水中污染物的化学性质,可以去除废水中的有机物和无机物杂质。化学法包括混凝沉降、中和法和化学氧化法等,最常使用混凝沉降法,该方法是通过添加絮凝剂或聚结剂到含油废水中,使油分离沉淀或上浮,从而实现分离。例如,游娜等[13]人采用丙烯酰胺(AM)和丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵(DBC)单体,通过反相微乳液聚合方法制备了疏水缔合型阳离子聚合物 P (AM-DBC),并将 P (AM-DBC)应用于辽河油田含油污水絮凝试验,除油率达到了 97%。然而,这些化学试剂成本较高,容易在水中残留,可能引起二次污染,阻碍了其在净化废水中

的应用。

2) 原位燃烧法是直接对石油进行燃烧来净化废水的方法, 原位燃烧对于油相(碳氢化合物)具有大于95%的去除效率可以快速清除海上溢油, 有节省人力成本、节省设备成本、速度快等优点[14], 但容易引发可燃物爆炸危险, 并产生大量有毒烟雾, 对人类呼吸系统造成影响。

3) 生物法是利用微生物如真菌、细菌等来降解水中的油, 具有环境安全、成本效益高、不产生二次废物等优点。例如 Perdigao 等[15]人利用葡萄牙西北部海岸的三种油降解细菌菌株(两种红球菌菌株和一种假单胞菌菌株)制备了一种生物修复剂, 它们在 15 天后对石油的去除率达 47%。然而, 只有少部分油类可被水生微生物群降解, 且需要严格的生化条件以保持微生物的持续增殖, 限制了该方法的应用。

4) 物理法通过重力、离心力、过滤和吸附等机械装置来消除污染物, 具有分离效率高、环境友好、适用于各类油等优点。其中, 吸附分离方法是目前最为流行的方法[16] [17] [18]。传统的吸附材料包括植物纤维和活性炭等, 这些材料存在吸收率低、难以回收的缺点。目前, 研究人员通过利用特殊润湿性界面制备了能够对油水混合物进行选择吸收的吸附剂, 使得吸附剂的吸附容量和吸附效率得以提升, 并且回收便捷。例如, 马伟等[19]通过聚乙烯醇与甲醛反应, 利用发泡致孔法制备出三维网络状活性炭/有机复合多孔材料。吸附量达到活性炭的 1.5 倍左右, 并且该复合材料密度小, 为 0.1977 g/cm^3 , 在吸油过程中可以完全漂浮在水面, 有利于吸附漂浮的油膜, 方便回收再利用。

2.2. 特殊润湿性材料解决油污染问题的机制

润湿性是表面固有的特性, 取决于表面的形态和化学成分。它描述了液体在固体表面上展开或形成滴的能力。由于固体表面的原子或分子与其内部相比具有较高的能量, 因此产生了表面能或表面张力。当液滴与固体表面接触时, 它趋向于形成较低能量的稳定状态, 这可以通过接触角(CA)来衡量[20]。接触角是液滴与固体表面形成的角度, 用于评估表面的润湿性。最近, 特殊润湿性材料在油水分离领域得到广泛应用, 通过深入理解表面润湿性机理, 可以指导和优化高性能多孔吸油材料的制备。对润湿性机理的研究主要包括 Young 模型、Wenzel 模型以及 Cassie-Baxter 模型。

Young 方程[21]是描述液体与固体界面的润湿性的基本方程, 这个方程说明了液滴在固体表面上的润湿行为。当液滴与固体表面的接触角小于 90° 时, 液体能够很好地展开在固体表面上, 被称为良好润湿或亲水性。此时, 液滴与固体表面之间的相互作用力使液滴向外展开。相反, 当接触角大于 90° 时, 液滴无法完全展开在固体表面上, 被称为不良润湿或疏水性。在这种情况下, 液滴更倾向于形成球状, 与固体表面接触的面积较小。Young 方程表明, 润湿性受到固体表面张力和液体 - 固体相互作用力的影响。通过调整固体表面的特性或液体的化学性质, 可以改变液滴在固体表面上的润湿行为, 从而实现对液体的控制和分离。但杨氏方程为理想方程, 只适用于理想状态下的光滑表面, 无法应用于粗糙的固体表面。

在大多数情况下, 基底表面都具有不同的粗糙度, 对材料的润湿性能有很大的影响。通过进一步的研究, 液体在表面粗糙的基底上的润湿性可以利用 Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型来体现。Wenzel 模型[22]是描述液滴在微结构化固体表面上的润湿行为的一个经典模型, 该模型基于 Young 方程的基础上, 考虑了固体表面的微观结构对液滴的润湿性的影响。Wenzel 模型认为, 当液滴接触到具有微结构化表面的固体时, 固体表面的微观凹凸结构会放大液滴与固体接触面积, 从而增加液滴的润湿性。具体而言, Wenzel 模型通过一个放大系数 r 来表示, 该系数是实际润湿表面与理想平坦表面之间的比例关系。Wenzel 模型表明, 当液滴与微结构化表面的接触角小于液滴在平坦表面上的接触角时, 液滴的润湿性会增强。换句话说, 微结构化表面会使液滴更好地展开在固体表面上, 提高液滴的润湿程度。

对于非均相的表面, Wenzel 模型并不适用, 随着研究的进一步发展, Cassie 和 Baxter 对其进行了更正, 并且提出了新的模型。Cassie-Baxter 模型[23]是描述液体在微观不平整表面上的润湿行为的一种模型,

在 Cassie-Baxter 模型中, 液体在微观不平整表面上不完全接触固体, 而是形成气体 - 液体 - 固体三相共存的状态。该模型通过引入接触面积比例因子 f , 表示液体和气体在界面上的分布比例。液体与固体表面的接触面积比例为 f , 而气体与固体表面的接触面积比例为 $1 - f$ 。Cassie-Baxter 模型的关键概念是气体在微观凹凸表面上形成气体孔隙, 使液体与固体表面之间形成气体垫层。这种结构可以降低固体表面的润湿性, 使液体在表面上呈现出超疏水性或超亲水性的特性, 具有一定的抗污染和自清洁能力。

3. 油水分离材料的研究进展

油水分离材料是环保科学和工业应用中的重要研究领域, 主要是为了解决石油污染和其他油基污染问题。这些材料可以利用吸附、分层、过滤等多种方式来分离油水混合物。现在对油水分离材料的研究主要包括超疏水/超亲油材料、智能响应性材料、生物启发材料、石墨烯碳纳米管材料[24] [25] [26]。超疏水/超亲油材料可以有效地吸附油并排斥水, 这通常是通过在材料表面制造微观和纳米级的粗糙结构实现的。例如, 一些研究人员已经开发出了基于多孔聚合物, 硅藻土, 纳米颗粒等的超疏水/超亲油材料; 智能响应性材料可以根据环境条件(如 pH, 温度, 电场等)变化改变其亲水或亲油特性。这为动态控制油水分离提供了可能; 对于生物启发材料, 一些研究员正在探索模仿生物表面(如荷叶, 鸟羽毛等)的材料设计, 这些生物表面具有自然的油水分离能力。

3.1. 智能响应油水分离材料

智能响应性油水分离材料是一类具有先进功能的材料, 其特点是可以通过外界刺激或条件的变化智能地改变其物理或化学性质, 从而实现高效的油水分离。根据材料的响应机制和结构特点, 可以将智能响应性油水分离材料分为 pH、温度、光等响应性材料。

3.1.1. pH 响应油水分离材料

pH 响应油水分离材料是一类能够根据溶液的 pH 值变化智能地调节其油水分离性能的材料。这种材料通常是由含有酸碱敏感基团的聚合物或表面修饰剂构成。当溶液的 pH 值发生变化时, 这些基团会发生质子化或去质子化反应, 导致材料表面的化学性质发生变化, 从而影响其对油水的吸附性能。吡啶、羧基和叔胺基是典型的 pH 响应官能团[27] [28] [29]。

PDMAEMA (聚甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯)因为具有叔胺基, 是常用的 pH 敏感性聚合物, 在酸性条件下可以质子化, 在碱性条件下释放质子, 从而在不同的环境下表现出亲水性或疏水性, 被广泛应用于 pH 智能响应材料的合成[30] [31]。Dang 等[32]将含有 pH 响应型 PDMAEMA 嵌段的共聚物与 SiO₂ 涂在织布、滤纸和 PU 泡沫上, 使其具有可切换的润湿性能, 应用于油 - 水 - 油三相混合物的连续分离以及水包油、油包水乳液的分离。

利用羧基的可逆质子化和去质子化, 同样也可以实现 pH 诱导的可控分离。例如, Su 等[33]人通过对聚偏氟乙烯(PVDF)电纺纳米纤维膜的分步改性, 包括聚多巴胺(PDA)自聚合、银纳米颗粒(AgNPs)的固定化和硫醇的自组装, 制备了 pH 响应性纳米纤维膜。AgNPs 的负载可以形成粗糙的膜表面, 随后通过金属硫醇配位引入 HS(CH₂)₁₁CH₃/HS(CH₂)₁₀COOH 可以赋予膜 pH 响应润湿性。通过分别在 pH = 7 和 13 下简单地施加 pH 刺激, 膜表面能够在超疏水性和超亲水性之间快速反向切换。该膜可用于分离多相油/水混合物, 分离效率可达 99.2% 以上。

3.1.2. 温度响应油水分离材料

温度响应性油水分离材料是一类可以根据温度变化智能地调节其油水分离性能的材料。这种材料通常是由具有温度敏感性质的聚合物或表面修饰剂构成。当温度超过一定阈值时, 材料的结构或化学性质

发生变化, 从而影响其对油水混合物的分离能力。

聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)是常用的温控聚合物, 其最低临界溶解温度(LCST)约为 32°C~33°C, 通过聚合物链构象的可逆切换可以精确控制润湿状态。当温度低于 LCST 时, 由于焓贡献大于熵贡献的影响 NH 和 C = O 基团与水分子之间更容易形成分子间氢键, 使得聚合物表面是超亲水的。相反, 当温度高于 LCST 时, 熵贡献占据主要位置, NH 和 C = O 基团优先形成分子内氢键, 分子链之间会发生自缩合形成坍塌构象并通过疏水的异丙基表现出疏水性[34]。Qu 等[35]人将碳纳米管(CNTs)和 PNIPAAm 包覆在聚偏氟乙烯膜上制备了 PNIPAAm/CNT@PVDF 分离膜。通过 CNTs 的光热转换性能和 PNIPAAm 的温度响应性能的结合, 实现了双乳状液的光热分离, 在油水分离方面具有优异的表现。Zhang 等[36]人采用水热法制备了热响应性 PNIPAAm 改性尼龙膜, 该膜具有热响应润湿性, 可以在不同温度下分离水包油和水包油乳液。当温度在~25°C (低于 LCST)时, 该材料表现出亲水性和水下超疏油性, 可用于分离各种水包油乳液。而当温度在~45°C (高于 LCST)时, 该膜表现出相反的性质, 具有高疏水性和超亲油性, 能够实现稳定的油包水乳液的分离。此外, 改性尼龙膜表现出优异的可回收性和高分离效率。

3.1.3. 光响应油水分离材料

光响应性油水分离材料是一类能够根据光照变化智能地调节其油水分离性能的材料。这种材料通常是由含有光敏感基团的聚合物或表面修饰剂构成。当材料暴露在不同波长或强度的光照下时, 光敏感基团会发生化学或物理反应, 从而改变材料表面的性质, 影响其对油水混合物的分离能力。例如 TiO₂ 和 SnO₂ 等半导体纳米粒子能够在紫外光下或黑暗条件下吸附或者失去羟基; 具有偶氮苯、二芳基乙烯或者螺吡喃等官能团的光响应性材料, 在特定波长的光下会发生快速的异构化, 可用于设计双向油水分离的可切换润湿性界面[37]。

例如, Zhu [38]等人以三聚氰胺泡沫(MF)为基底, 首先用乙烯基对 MF 海绵进行改性, 通过简单的溶液浸渍工艺进行共聚, 然后将光响应性的甲基丙烯酸螺吡喃单体与乙烯基改性的 MF 海绵共聚得到在光照情况下能够进行吸油、解吸性能的光响应油水分离材料 SP-MF。SP-MF 海绵对 70 至 154 倍于其自身重量的一系列油和有机溶剂具有高选择性和优异的吸收能力。最重要的是, 随着光响应聚合物的改性, SP-MF 海绵在可见光/紫外光照射下表现出超疏水亲水性能的转化。在不同光照条件下的对比实验结果表明, 紫外线触发油的解吸方法是可行的。利用这一点, 可以在不同的光照条件下对含油废水进行智能的处理。

Wang 等[39]人通过静电纺丝 TiO₂ 掺杂的 PVDF 纳米纤维制备了光响应膜, 所形成的珠串结构和纳米纤维的分级粗糙度有助于其对液体的超润湿性能, 这有利于油水分离过程。通过紫外线(或阳光)照射和加热处理简单切换, 智能膜可以选择性地允许水或油单独通过来实现油水混合物的可逆分离。所制备的纳米纤维膜具有优异的性能, TiO₂ 的光催化性能带来的防污和自清洁性能, 对节省溶剂和回收材料具有实际意义。

3.1.4. 多重响应性油水分离材料

多重响应性油水分离材料是一类具有多种响应机制的材料, 可以通过多个外部刺激或条件的变化来智能地调控其油水分离性能。这种材料结合了不同的响应机制, 如温度、pH 值、光照、电场等, 以实现更高效、可控的油水分离。多重响应性油水分离材料的设计和制备需要合理选择组合不同的响应性组分。例如温度和 pH 响应性材料结合了温度和 pH 响应性质, 通过温度的变化, 可以调节材料的亲水性或疏水性, 实现油水分离。同时, 通过 pH 值的变化, 也可以调节材料的亲水性或疏水性, 从而进一步影响油水分离性能。这种组合响应性材料可以在不同温度和 pH 条件下灵活地调节油水分离效果。温度和光响应性材料结合了温度和光响应性质, 通过温度的变化, 可以调节材料的溶胀度或表面性质, 影响油水分

离。另外,通过光照的变化,可以引发材料的化学反应或光热转换效应,进一步调节材料的油水分离性能。这种多重响应性材料可以在不同温度和光照条件下实现智能的油水分离。诸如此类,通过结合不同的响应机制,可以根据不同的环境需求,制备出能够应对复杂环境的智能响应材料,从而更高效、更便捷的处理废水。

郭丰煜等[40]人以泡沫 Fe 为基底,采用一步自由基聚合法在其表面改性得到了具有温度敏感性能的 Fe@PNIPAm 泡沫,结合泡沫 Fe 的磁场响应性能,能够实现表面润湿性能的切换。同时对水的通量高达 $(15.5 \times 10^4) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,对油的通量最高可达 $(18.1 \times 10^4) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,能够更好地实现油水混合物的快速高效分离。

Zhao 等[41]人利用甲基丙烯酸 2-二甲氨基乙酯(DMAEMA)结合自由基聚合方法,设计并制备了一种用于油水分离的热响应和 pH 双响应生物可降解纤维素气凝胶。该气凝胶在不同的温度、pH 条件下,其润湿性能能够快速的进行切换。功能化纤维素气凝胶可用于在 60°C (pH = 7.0)和 pH 值为 1.0 ($T = 25^\circ\text{C}$)下吸水,而当温度高于 60°C (pH = 7.0)或 pH 值为 13.0 ($T = 25^\circ\text{C}$)时吸油。

4. 结论与展望

近几年,研究人员已经成功合成了一些具有超高吸油能力的材料,例如纳米多孔材料、疏水/亲油复合材料和功能化纳米颗粒等。这些材料能够高效地吸附油污污染物,同时保持良好的油水分离性能。然而,对于智能油水分离材料的研究处于发展阶段,仍然有许多需要突破的地方。智能油水分离材料能够适用于不同的环境,通过外界刺激(如温度、光线、pH 或电场)实现油水分离过程的可控调节,提高了其实际应用的灵活性和可操作性,因此,智能油水分离材料在废水处理、油污清洁和油气开采等领域展现了广泛的应用前景。

展望未来,智能油水分离材料的研究还存在一些挑战和机遇。首先,需要进一步改善材料的吸附能力、分离效率和循环使用性能,以满足复杂工况下的实际需求。其次,材料的制备方法和工艺需要进一步优化,以提高生产效率和降低成本。此外,对于材料的长期稳定性和环境友好性也需要更深入的研究。在应用方面,智能油水分离材料可以进一步扩展其应用领域,如海洋油污清洁、油品回收和水资源管理等。同时,与其他领域的交叉研究也是发展的一个重要方向,例如与纳米技术、光催化和电化学等领域的融合,将进一步拓展智能油水分离材料的性能和应用。

基金项目

国家自然科学基金(No. 52100190)。

参考文献

- [1] Behera, B.K., Das, A., Sarkar, D.J., *et al.* (2018) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Inland Aquatic Ecosystems: Perils and Remedies through Biosensors and Bioremediation. *Environment Pollution*, **241**, 212-233. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.016>
- [2] Tang, D., Sun, J., Zhou, L., *et al.* (2019) Ecological Response of Phytoplankton to the Oil Spills in the Oceans. *Geomatics, Natural Hazards and Risk*, **10**, 853-872. <https://doi.org/10.1080/19475705.2018.1549110>
- [3] Pezeshki, S.R., Hester, M.W., Lin, Q., *et al.* (2000) The Effects of Oil Spill and Clean-Up on Dominant US Gulf Coast Marsh Macrophytes: A Review. *Environmental Pollution*, **108**, 129-139. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00244-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00244-4)
- [4] Abdullah, M.A., Rahmah, A.U. and Man, Z. (2010) Physicochemical and Sorption Characteristics of Malaysian *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. as a Natural Oil Sorbent. *Journal of Hazardous Materials*, **177**, 683-691. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.085>
- [5] Wahi, R., Chuah, L.A., Choong, T.S.Y., *et al.* (2013) Oil Removal from Aqueous State by Natural Fibrous Sorbent: An Overview. *Separation and Purification Technology*, **113**, 51-63. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.015>

- [6] Ma, W., Samal, S.K., Liu, Z., *et al.* (2017) Dual pH- and Ammonia-Vapor-Responsive Electro Spun Nanofibrous Membranes for Oil-Water Separations. *Journal of Membrane Science*, **537**, 128-139. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.04.063>
- [7] Long, M., Ma, Y., Yang, C., *et al.* (2021) Superwetting Membranes: From Controllable Constructions to Efficient Separations. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 1395-1417. <https://doi.org/10.1039/D0TA10280F>
- [8] Han, L., Bi, H., Xie, X., *et al.* (2020) Superhydrophobic Graphene-Coated Sponge with Microcavities for High Efficiency Oil-in-Water Emulsion Separation. *Nanoscale*, **12**, 17812-17820. <https://doi.org/10.1039/D0NR04892E>
- [9] Kujawinski, E.B., Kido Soule, M.C., Valentine, D.L., *et al.* (2011) Fate of Dispersants Associated with the Deepwater Horizon Oil Spill. *Environmental Science and Technology*, **45**, 1298-1306. <https://doi.org/10.1021/es103838p>
- [10] Aurell, J. and Gullett, B.K. (2010) Aerostat Sampling of PCDD/PCDF Emissions from the Gulf Oil Spill *in Situ* Burns. *Environmental Science & Technology*, **44**, 9431-9437. <https://doi.org/10.1021/es103554y>
- [11] Chan, Y.J., Chong, M.F., Law, C.L., *et al.* (2009) A Review on Anaerobic-Aerobic Treatment of Industrial and Municipal Wastewater. *Chemical Engineering Journal*, **155**, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.041>
- [12] Broje, V. and Kkeler, A.A. (2007) Effect of Operational Parameters on the Recovery Rate of an Oleophilic Drum Skimmer. *Journal of Hazardous Materials*, **148**, 136-143. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.017>
- [13] 游娜, 邓璟, 滕厚开, 等. P(AM-DBC)的制备及其絮凝性能研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(8): 73-76.
- [14] Bullock, R.J., Perkins, R.A. and Aggarwal, S. (2019) *In-Situ* Burning with Chemical Herders for Arctic Oil Spill Response: Meta-Analysis and Review. *Science Total Environment*, **675**, 705-716. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.127>
- [15] Perdigao, R., Almeida, C.M.R., Magalhaes, C., *et al.* (2021) Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons in Seawater Prospects of Using Lyophilized Native Hydrocarbon-Degrading Bacteria. *Microorganisms*, **9**, Article No. 2285. <https://doi.org/10.3390/microorganisms9112285>
- [16] Tran, D.N.H., Kabiri, S., Sim, T.R., *et al.* (2015) Selective Adsorption of Oil-Water Mixtures Using Polydimethylsiloxane (PDMS)-Graphene Sponges. *Environmental Science: Water Research & Technology*, **1**, 298-305. <https://doi.org/10.1039/C5EW00035A>
- [17] Lu, H., Sha, S., Yang, S., *et al.* (2021) The Coating and Reduction of Graphene Oxide on Meshes with Inverse Wettability for Continuous Water/Oil Separation. *Applied Surface Science*, **538**, Article ID: 147948. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147948>
- [18] Deng, Y., Han, D., Deng, Y.-Y., *et al.* (2020) Facile One-Step Preparation of Robust Hydrophobic Cotton Fabrics by Covalent Bonding Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane for Ultrafast Oil/Water Separation. *Chemical Engineering Journal*, **379**, Article ID: 122391. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122391>
- [19] 马伟, 徐赛男, 陈克, 等. 海绵状活性炭/有机复合多孔材料的制备及其吸油性能[J]. 新型炭材料, 2015, 30(5): 425-431.
- [20] Zhang, N., Qi, Y., Zhang, Y., *et al.* (2020) A Review on Oil/Water Mixture Separation Material. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **59**, 14546-14568. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02524>
- [21] Zhang, S.N., Huang, J.Y., Chen, Z., *et al.* (2017) Bioinspired Special Wettability Surfaces: From Fundamental Research to Water Harvesting Applications. *Small*, **13**, Article ID: 1602992. <https://doi.org/10.1002/sml.201602992>
- [22] Chu, Z.L., Feng, Y.J. and Seeger, S. (2015) Oil/Water Separation with Selective Superantwetting/Superwetting Surface Materials. *Angewandte Chemie-International Edition*, **54**, 2328-2338. <https://doi.org/10.1002/anie.201405785>
- [23] Ghasemlou, M., Daver, F., Ivanova, E.P., *et al.* (2019) Bio-Inspired Sustainable and Durable Superhydrophobic Materials: From Nature to Market. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 16643-16670. <https://doi.org/10.1039/C9TA05185F>
- [24] 李聪聪, 冯辉霞, 陈柏屹, 等. 超疏水材料的制备方法及油水分离应用研究进展[J]. 应用化学, 2022, 51(10): 3001-3004.
- [25] 高丰, 王会才, 徐征, 等. 超亲水-超疏油油水分离材料的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(13): 13022-13027.
- [26] 余钰骢, 史晓龙, 刘琳, 等. 用于油水分离的超润湿性纺织品研究进展[J]. 纺织学报, 2020, 41(11): 189-196.
- [27] Zang, L.L., Ma, J., Lv, D.W., *et al.* (2017) A Core-Shell Fiber Constructed pH-Responsive Nanofibrous Hydrogel Membrane for Efficient Oil/Water Separation. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 19398-19405. <https://doi.org/10.1039/C7TA05148D>
- [28] Cheng, M., He, H., Zhu, H., *et al.* (2019) Preparation and Properties of pH-Responsive Reversible-Wettability Biomass Cellulose-Based Material for Controllable Oil/Water Separation. *Carbohydrate Polymers*, **203**, 246-255. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.051>
- [29] Qu, M.N., Liu, Q., He, J.M., *et al.* (2020) A Multifunctional Superwetable Material with Excellent pH-Responsive for

- Controllable *in Situ* Separation Multiphase Oil/Water Mixture and Efficient Separation Organics System. *Applied Surface Science*, **515**, Article ID: 145991. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145991>
- [30] Lee, A.S., Butun, V., Vamvakaki, M., *et al.* (2002) Structure of pH Dependent Block Copolymer Micelles: Charge and Ionic Strength Dependence. *Macromolecules*, **35**, 8540-8551. <https://doi.org/10.1021/ma0114842>
- [31] Yan, X., Li, J. and Yi, L. (2017) Fabrication of pH-Responsive Hydrophilic/Hydrophobic Janus Cotton Fabric via Plasma-Induced Graft Polymerization. *Materials Letters*, **208**, 46-49. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.029>
- [32] Dang, Z., Liu, L., Li, Y., *et al.* (2016) *In Situ* and *Ex Situ* pH-Responsive Coatings with Switchable Wettability for Controllable Oil/Water Separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 31281-31288. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09381>
- [33] Su, R.L., Li, L.Z., Kang, J.T., *et al.* (2022) AgNPs-thiols Modified PVDF Electrospun Nanofiber Membrane with a Highly Rough and pH-Responsive Surface for Controllable Oil Water Separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, Article ID: 108235. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108235>
- [34] Zhang, D.J., Cheng, Z.J., Kang, H.J., *et al.* (2018) A Smart Superwetting Surface with Responsivity in both Surface Chemistry and Microstructure. *Angewandte Chemie-International Edition*, **57**, 3701-3705. <https://doi.org/10.1002/anie.201800416>
- [35] Qu, R., Li, X., Zhang, W., *et al.* (2020) Photothermally Induced *in Situ* Double Emulsion Separation by a Carbon Nanotube/Poly(N-isopropylacrylamide) Modified Membrane with Superwetting Properties. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 7677-7686. <https://doi.org/10.1039/D0TA02919J>
- [36] Zhang, W.F., Liu, N., Zhang, Q.D., *et al.* (2018) Thermo-Driven Controllable Emulsion Separation by Polymer Decorated Membrane with Switchable Wettability. *Angewandte Chemie-International Edition*, **57**, 5740-5745. <https://doi.org/10.1002/anie.201801736>
- [37] Anastasiadis, S.H. (2013) Development of Functional Polymer Surfaces with Controlled Wettability. *Langmuir*, **29**, 9277-9290. <https://doi.org/10.1021/la400533u>
- [38] Zhu, H.G., Yang, S., Chen, D.Y., *et al.* (2016) A Robust Absorbent Material Based on Light-Responsive Superhydrophobic Melamine Sponge for Oil Recovery. *Advanced Materials Interfaces*, **3**, Article ID: 1500683. <https://doi.org/10.1002/admi.201500683>
- [39] Wang, Y.F., Lai, C.L., Wang, X.W., *et al.* (2016) Beads-on-String Structured Nanofibers for Smart and Reversible Oil/Water Separation with Outstanding Anti-Fouling Property. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 25612-25620. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08747>
- [40] 郭丰昱, 张芮, 李晴, 等. 温度响应性 Fe@PNIPAM 泡沫的制备及油水分离性能研究[J]. 功能材料, 2022, 53(3): 3100-3107.
- [41] Zhao, L.Y., Li, L., Wang, Y.X., *et al.* (2018) Preparation and Characterization of Thermo- and pH Dual-Responsive 3D Cellulose-Based Aerogel for Oil/Water Separation. *Applied Physics*, **124**, Article No. 9. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1358-7>