

纤维素基油水分离材料的研究进展

洪水灵, 李晨暘, 程博闻

(生物基纤维材料全国重点实验室, 纺织行业高性能纤维湿法非织造材料重点实验室, 中国轻工业造纸与生物质精炼重点实验室, 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

摘要:随着工业含油废水排放和海洋石油泄漏问题的加剧,开发高效、环保的油水分离材料成为研究热点。纤维素因其可再生性、生物降解性及丰富的表面修饰潜力,成为构建特殊润湿性表面结构的理想基材。本文综述了纤维素基油水分离材料的制备方法(喷涂法、浸涂法、冷冻干燥法、静电纺丝法、化学刻蚀法、层层自组装)及其优缺点,介绍了超疏水/超亲油型、超亲水/水下超疏油型、智能响应型(温度响应型、pH响应型、光响应型)等材料类型及性能特点。同时,分析该领域目前面临的制备工艺复杂、材料性能不足、智能响应机制研究不深入等问题,并对其发展前景进行展望,旨在为解决油水分离难题提供理论参考,推动纤维素基油水分离材料的研究与应用。未来,纤维素基油水分离材料的研发可聚焦以下方向:开发绿色低碳制备工艺,攻克耐久性与循环长效性难题,推进智能响应技术革新;加强实际应用研究,推动其从实验室迈向工业应用,为解决油污问题提供技术支持。

关键词:纤维素;油水分离;制备方法;智能响应型

在当今工业化进程加速的时代,油污问题已成为全球关注的焦点。工业含油废水的大量排放以及频繁发生的海洋石油泄漏事件,对生态系统和人类健康造成了严重的威胁^[1-3]。传统分离技术,如离心^[4-5]、吸附^[6-7]、气浮^[8-9],存在效率低、能耗高、二次污染等问题。因此,开发一种高效、环保、低成本的油水分离方法对高效完成油水分离具有深远意义。

纤维素是由 β -1,4-葡萄糖苷键连接而成的线性高分子多糖,分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$,其化学结构决定了其独特的物理化学性质。纤维素分子链上存在大量羟基,具有强亲水性和良好的生物相容性。同时,纤维素分子链间存在强烈的氢键作用,赋予其高结晶度和优异的机械强度。作为自然界最丰富的可再生生物质资源,纤维素独特的分子结构和理化性质为开发油水分离材料提供了天然优势^[10]。纤维素来源于木材、农作物秸秆等生物质,可循环再生且能完全生物降解,契合“双碳”背景下绿色材料的发展需求,相比石油基材料能显著减少环境负担。纤维素分子链通过氢键形成微纤丝-纤维束的

层级结构,经物理或化学处理后,可构建高比表面积、贯通孔道或三维网络结构,因其具有可功能化修饰的羟基基团、多孔结构和环境友好性,可为油水混合物的高效吸附与选择性渗透提供理想的载体^[11]。虽然纤维素本身有亲水性,但在油水分离中可能需要不同的润湿性,因此开发具有特殊润湿性的纤维素基油水分离材料是一种简单而经济的解决方案。本文将从纤维素基油水分离材料的制备方法与纤维素基油水分离材料的类型两方面展开综述。

1 纤维素基油水分离材料的制备方法

1.1 喷涂法

喷涂法是借助喷枪将含有特定功能成分的溶液或涂料转化为雾化液滴,使其均匀附着在纤维素基材表面。

WANG等^[12]通过喷涂法制备了包含纤维素纳米纤维阻隔层的超滤膜,比较了通过喷涂法制备与通过使用葡聚糖分子作为探针的刀涂法制备膜的

超滤性能,前者始终表现出更高的渗透通量,同时保持相同的截留率。HUANG等^[13]通过两步喷涂法成功制备了具有高稳定性的超疏水涂料。其以商用喷涂涂料作为黏合剂,先将黏合剂均匀喷涂于基材表面,再将经过改性处理的纤维素纳米晶体(CNC)喷涂到已附着黏合剂的基材上,以构建具有微纳米分层结构的表面,制备过程如图1所示。所制得材料表面的水接触角为 163° ,对油水混合物的分离效率大于97%。ZHANG等^[14]通过将 α -纤维素10-十一烯酯(CUE)喷涂到滤纸上来制备活性超疏水纸。在涂布CUE悬浮液后,纸张的水接触角为 $152^\circ \pm 2^\circ$ 。该超疏水纸表现出良好的耐久稳定性、酸碱稳定性、热稳定性和反应性。

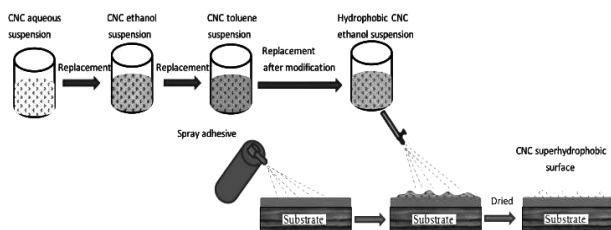


图1 CNC超疏水涂层的制备工艺示意图^[13]

喷涂法操作简单,可大面积快速制备,能根据需要调整涂层厚度和成分。但是,涂层与基底间结合力较弱,易脱落,若喷涂不均匀可能会影响分离效果。

1.2 浸涂法

浸涂法是将纤维素基材浸入含有特定功能物质的溶液中,使溶液充分接触并附着在基底表面,经过干燥等处理后,功能物质在基底表面形成稳定的涂层,从而赋予基材特定功能。

CHENG等^[15]以纤维素滤纸或织物为基材,固化的环氧化大豆油(CESO)为黏合剂,ZnO和硬脂酸(STA)为粗糙结构和低能改性剂,通过两步浸涂法在纤维素基材上构建超疏水涂层,如图2所示。所制备的可再生和可生物降解的超疏水材料,对多种油水混合物的分离效率高于97%,在水和油中浸泡7 d后仍表现出优异的稳定性。AHMAD等^[16]通过浸涂法将 SiO_2 纳米颗粒和十八胺浸涂在棉织物上,获得了无氟二氧化硅基棉织物。由于 SiO_2 纳米粒子锚定在棉织物上增加了表面粗糙度,十八烷基胺降低了表面能,最终所制备棉织物的水接触角达到 159° ,分离效率达到90%以上。

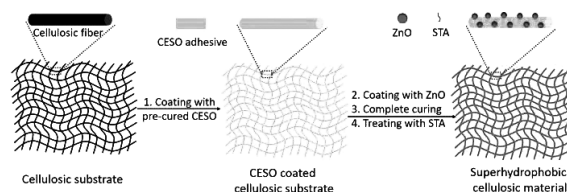


图2 以STA、ZnO和CESO作为可再生原料在纤维素基材上构建超疏水涂层的示意图^[15]

浸涂法工艺简单,易于操作,成本较低,能在复杂形状的基底上形成均匀涂层。但制备周期长,涂层厚度难以精确控制。

1.3 冷冻干燥法

冷冻干燥法是将含有纤维素的溶液或悬浮液冷冻成固态,然后在低温减压条件下使溶剂由固态直接升华,去除溶剂后得到具有多孔结构的纤维素基材料。

姜焯焯等^[17]以玉米秸秆为原料提取出纳米纤维素,将聚乙烯醇(PVA)和聚多巴胺(PDA)添加到玉米纤维素悬浮液中,通过对悬浮液冷冻干燥的方法来制备超疏水纳米纤维素气凝胶。所制备气凝胶的水接触角达到了 $158.52^\circ \pm 2.73^\circ$,对不同油类的吸收能力在19.5~55.3 g/g范围,分离效率大于96%。ZHOU等^[18]通过冷冻干燥硅烷化纤维素纳米纤维和二氧化硅纳米颗粒混合悬浮液来制造超疏水气凝胶。所制备的气凝胶材料具有高粗糙度和低表面能的分级多孔结构,表现出超疏水性,水接触角高达 168.4° ,能够在无外部压力的情况下分离表面活性剂稳定的油包水乳液,分离效率大于99%。LIU等^[19]以廉价的纸浆为原料,采用冷冻干燥技术成功制备了具有优异油水分离能力的纤维素膜,如图3所示。所制备的纤维素膜表现出显著的亲水性,油接触角为 145° ,实现了自发和连续的油水分离,分离效率为97.3%,分离通量为 $3708 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。当应用于海水除油时,纤维素膜的处理时间为6.5 h,废水处理能力为25 t。

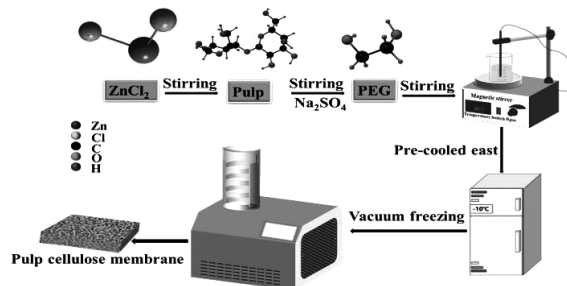


图3 纸浆纤维素薄膜的制备工艺图^[19]

冷冻干燥法可以形成多孔、高比表面积的材料,有利于油水分离,材料结构稳定。但该方法所需设备成本高,制备过程耗时,产量低。

1.4 静电纺丝法

静电纺丝的原理是,在高压静电场的作用下,聚合物溶液或熔体克服表面张力形成射流;射流在电场中被拉伸、细化,同时溶剂挥发或冷却固化,最终在接收装置上形成连续的纳米级纤维。

AL-RAJAB等^[20]通过核壳静电纺丝的方法制备了聚丙烯腈(PAN)和醋酸纤维素(CA)纳米纤维,如图4所示。将CA掺入纳米纤维的外壳层中,CA的羟基可增强润湿性,核心层的PAN聚合物改善了静电纺丝工艺。所得的PAN/CA纳米纤维表现出显著改善的表面润湿性能,具有超亲水性和水下超疏油性,可重复使用性好,并且具有接近99.9%的分离效率。SHU等^[21]通过设计新的静电纺丝接收装置和优化工艺参数,成功制备了具有良好油水分离性能的纤维素纳米纤维,对油水混合物的分离通量达到34 300.6 L/(m²·h),对油水乳液的分离通量达到2 503.7 L/(m²·h),分离效率大于98.3%。ZHANG等^[22]通过静电纺丝制备了含有大量聚多巴胺(PDA)颗粒的纤维素纳米纤维膜,锚定在纤维上的亲水性PDA颗粒增强了表面粗糙度,从而提高了膜的亲水性。此外,随着PDA剂量的增加,膜的孔径减小,而油水混合物的水通量保持不变。同时,由于所制备的膜具有窄孔径分布和高亲水性,其能高效分离小尺寸油水乳液和颗粒物,分离效率大于99%。

静电纺丝是一种简单、高效、环保、一步制备高孔隙率膜材料的方法,具有可调节的功能特性和良好的结构稳定性^[23]。但是,静电纺丝的生产效率较低,对溶液性质和工艺参数的要求严格。

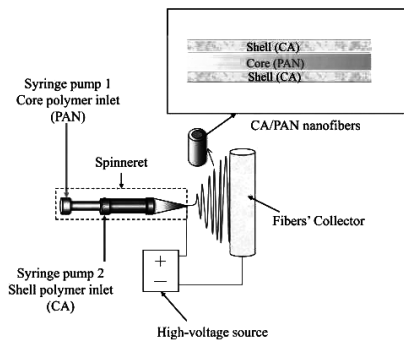


图4 PAN/CA纳米纤维的核壳静电纺丝示意图^[20]

1.5 化学刻蚀法

化学刻蚀是通过材料表面与特定刻蚀剂的选择性化学反应,使目标区域表层物质脱离,形成微观或纳米级粗糙结构,同时改变表面化学组成;通过调控这些特性构建特定润湿性界面,利用油和水在界面的浸润与渗透差异实现分离。

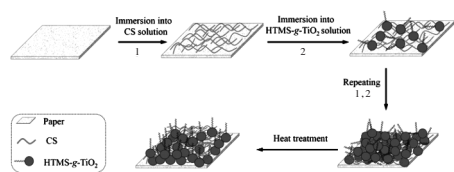
刘海峰等^[24]以棉织物为基材,选用十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)作为低表面能物质,通过纤维素酶刻蚀法成功制备出超疏水棉织物。所制备棉织物的水接触角可达154.4°,可应用于多种油水混合物的分离,在进行25次分离操作后的分离效率依旧能够保持在95%以上。吉婉丽^[25]以氢氧化钠/尿素体系的化学刻蚀法在棉纤维表面成功构筑了稳定微纳结构,以刻蚀后的纤维作为基材,成功制备出具有优异耐久性的超疏水纤维材料。

化学刻蚀法能精确控制材料表面的微观结构和性能,可改善材料的稳定性。但化学试剂有一定的腐蚀性,在操作过程中需谨慎,且刻蚀过程不易控制,可能会影响材料性能。

1.6 层层自组装

层层(LBL)组装是通过交替沉积带相反电荷的纤维素及其改性材料或其他功能性物质,利用静电吸引等作用力在基底表面形成多层结构的分离材料。

ZHENG等^[26]通过组装羧化和胺化多壁碳纳米管,并用聚二甲基硅氧烷改性,制备出了导电超疏水棉织物。该棉织物的接触角高达162°,分离效率大于94%,经过30次分离循环后,分离效率仍保持在90%以上。REN等^[27]通过组装十八烷基三氯硅烷和四臂聚乙二醇胺(4ARM-PEG-NH₂),制备出疏水纤维素纳米纤丝薄膜;该薄膜的接触角高达121.1°,能够实现油水混合物的高效分离,分离效率高达93.87%。LI等^[28]通过将壳聚糖(CS)和十六烷基三甲氧基硅烷接枝二氧化钛(HMTS-g-TiO₂)在纸张表面逐层沉积,并随后进行热处理,成功制备了超疏水/超亲油的纸张,如图5所示。所制备纸张的水接触角为167.4°,油接触角为0°,可以有效分离油水混合物和油包水乳液。对正己烷、硅油、植物油、柴油和汽油的分离通量分别为1516、1165、1249、1319和1457 L/(m²·h)。

图5 逐层组装和热处理的超疏水纸制备工艺示意图^[28]

层层自组装法的生产成本较低,可控制组装层数和结构,还能通过引入功能物质提高分离性能。但是,该方法的效率较低,对环境条件的要求较高。采用不同方法制备的纤维素基油水分离材料性能不同,其中代表性的制备方法及其材料性能如表1所示。

表1 不同代表性方法制备纤维素基油水分离材料的性能

| 材料 | 方法 | 油/水接触角/(°) | 分离效率/% | 通量/(L·(m ² ·h) ⁻¹) | 文献 |
|--------------------------------|-------|-------------|--------|---|------|
| 纤维素纳米晶体@木材/玻璃载玻片 | 喷涂法 | 水接触角 163° | 97.00 | — | [13] |
| SiO ₂ 纳米颗粒、十八胺/棉织物 | 浸涂法 | 水接触角 159° | 90.00 | — | [16] |
| 纸浆基纤维素膜 | 冷冻干燥法 | 油接触角 145° | 97.30 | 油水混合物, 3 708.0 | [19] |
| 纤维素纳米纤维 | 静电纺丝法 | — | 98.30 | 油水混合物, 34 300.6 油水乳液, 3 503.7 | [21] |
| 十六烷基三甲氧基硅烷/棉织物 | 化学刻蚀法 | 水接触角 154.4° | 95.00 | — | [24] |
| 十八烷基三氯硅烷、 四臂聚乙二醇胺/纤维素纳米纤维薄膜 | 层层自组装 | 水接触角 121° | 93.87 | — | [27] |

2 纤维素基油水分离材料的类型及其应用

2.1 超疏水/超亲油型

超疏水/超亲油是材料表面润湿性的一种特殊现象,是指对水表现出超疏水性,水滴静态接触角大于150°且滚动角小于10°;对油表现出超亲油性,油能在其表面迅速铺展并渗透^[29]。这种对油、水的不同润湿性源于材料表面化学组成和粗糙度,可以通过构建低表面能和微纳二元粗糙结构实现对水的排斥和对油的亲和^[30]。

ZHANG等^[31]通过直接浸入十八烷基三氯硅烷(OTS),并添加沸石咪唑骨架(ZIF-8)制备了超疏水性纤维素沉积膜。与纤维素膜相比,纤维素沉积膜具有优异的疏水性,水接触角高达152°。这归因于两方面:一是通过长链烷基改性提高了疏水性,二是通过多孔结构的ZIF-8增加了表面粗糙度。该膜经过15次分离循环后,分离通量仍在1599 L/(m²·h)以上,分离效率大于95.3%。汽油和模拟原油的分离实验表明,该膜对实物油的分离效率超过95%,对二者的分离通量高达1790和1555 L/(m²·h)。KOLLARIGOWDA等^[32]通过可逆加成-碎裂链转移(RAFT)聚合,将硅烷和月桂烯单体的嵌段共聚物接枝到纤维素表面,使纤维素表面的接触角大于160°,实现了从超亲水性到超疏水性的转变。XING等^[33]以纤维素膜为基材,以十二烷基三乙氧基硅烷为改性剂,采用一步法制备了表面水接触角为152.3°的超疏水可再生可降解纤维素膜。NING等^[34]

先采用十八烷基三氯硅烷(OTS)直接改性,再组装疏水二氧化硅,所制备的功能化纸不仅具有超疏水性(水接触角高达157°)和超亲油性,还表现出耐酸碱性和耐磨性。对多种油水混合物进行10次分离循环后,其分离通量仍保持在5100 L/(m²·h)以上,分离效率大于98%。

纤维素基超疏水/超亲油材料可以优先吸附油相,从而实现油从油水混合物中的分离,常用于处理油包水型乳液或含油废水。然而,超疏水/超亲油材料存在明显缺陷:因其固有的亲油性,油滴与杂质易在膜表面发生大量不可逆吸附,导致膜污染严重、通量迅速衰减。清洗过程中,乳化油滴会在膜表面聚结铺展,不仅导致膜的长期重复使用性不佳,还易造成二次污染^[35]。

2.2 超亲水/水下超疏油型

超亲水/水下超疏油指的是材料在空气中表现为超亲水,与水的接触角接近于0°^[36];当材料表面被水湿润后,液-气-固三相界面转换为液-液-固三相界面,此时由于油和水的不相容性,膜的表面呈现超疏油性,油的滚动接触角仅2°~3°,可有效防止油滴的黏附。

SUN等^[37]以废弃烟蒂为原料,先将烟蒂置于乙醇溶液中洗涤以去除杂质,得到醋酸纤维素;然后加入壳聚糖和聚乙烯吡咯烷酮(PVP),在膜表面构建微纳米结构,最终通过相转化法与壳聚糖结合,形成超亲水/水下超疏油膜。其中,可以通过调整醋酸纤维素与壳聚糖的比例来调控醋酸纤维素/壳聚

糖(CA/CS)膜的性能。所制备CA/CS膜的乳液渗透通量大于 $340\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,分离效率高于97.1%。WAHID等^[38]将细菌纤维素(BC)纳米纤维与二氧化硅微粒混合,通过生物启发的聚多巴胺(PDA)涂层对其进行改性,制备出基于BC的超亲水/水下超疏油膜,可用于油水分离。该复合膜的油水分离效率大于99.9%,通量高达 $10\,660\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。YANG等^[39]将海藻酸钠包覆在纤维素膜表面(滤纸),然后通过交替浸泡工艺(ASP)将 CaCO_3 颗粒组装到膜表面,制备出超亲水/水下超疏油纤维素膜($\text{FP@SA}/\text{CaCO}_3$),用于油水分离。该膜的水下油接触角(OCA)为 151.1° ;对于不同的油水混合物,其分离效率均超过99.2%,通量均超过 $400\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。此外,即使经过20次重复使用, $\text{FP@SA}/\text{CaCO}_3$ 膜仍然表现出较高的通量和分离效率。

纤维素基超亲水/水下超疏油材料是一种具备抗污染、低能耗、长寿命、高效率等显著优势的分离膜,尤其适用于水多油少的油水分离场景。当含油废水与该膜表面接触时,水能够持续不断地向下渗透;与此同时,膜表面始终维持着超疏油的特性,使油被截留在表面,进而实现油水分离的目的。由于这种膜本身具有潜在的憎油性能,油滴始终难以对膜表面造成污染^[40]。但要获得性能良好的纤维素基超亲水/水下超疏油材料,往往需要较为复杂的表面改性或制备工艺,这不仅增加了材料的制备成本和难度,也不利于大规模工业化生产。

2.3 智能响应型

纤维素基响应型材料能够对外界刺激(如温度、pH值、光照等)作出响应,并可以在“亲水”和“亲油”状态之间切换。因此,这类材料可以分离具有不同性质的油水混合物,适用于多种油水分离场景。

2.3.1 温度响应型纤维素基材料

温度响应型纤维素基材料的润湿性会随温度的变化而改变,这通常是通过在纤维素表面接枝具有温度响应特性的聚合物实现的。

聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAm)是一种典型的温度响应性聚合物。TANG等^[41]通过简便的一步水热和原位共沉淀工艺,将剥离的蒙脱石(MMTex)、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ 和具有热响应性的聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAm)协同引入羧基化纤维素纳米纤维(CNF-C)中,制备出润湿性可切换的羧基化纤维素纳米纤维/ Ti_3C_2 /剥离蒙脱石/聚(N-异丙基丙烯酰

胺)复合材料(CNF-C/ Ti_3C_2 /MMTex-PNI)。当环境温度高于或低于PNIPAm的最低临界溶液温度时,CNF-C/ Ti_3C_2 /MMTex-PNI能够在疏水/亲油和亲水/疏油状态之间发生可逆转变。CNF-C/ Ti_3C_2 /MMTex-PNI在 45°C 下可在5 s内吸收油相,吸油量达 $54\sim 98\text{ g/g}$;在 25°C 下可在10 min内吸收油相,回收率超过78%。CHEN等^[42]通过Ce(IV)引发的自由基聚合反应,将N-异丙基丙烯酰胺(NIPAm)接枝到蔗渣纸浆纤维素上,制得了一种热敏型纤维素基材料(cellulose-g-PNIPAm)。所制备的cellulose-g-PNIPAm纸张表面显示出快速的润湿性转变:从 25°C 时的亲水性(水接触角为 0°)转变为 45°C 时的疏水性(水接触角为 134.2°)。这是由于PNIPAm链中 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 基团之间的分子间/分子内氢键会随温度发生竞争作用,从而在狭窄温度范围内实现亲水与疏水的良好可逆转变。将所得的纤维素纸用于油水混合物的可切换分离,经过5次循环后,该纸张仍表现出优异的再生性能和可切换的润湿性。

2.3.2 pH响应型纤维素基材料

pH响应型纤维素基材料的润湿性受环境pH值的影响,其原理是在纤维素上引入具有pH响应性的官能团,如羧基、胺基等。

ZHANG等^[43]先向香蕉纳米纤维素(BCNF)悬浮液中添加甲基三甲氧基硅烷(MTMS),制得烷基改性冷冻凝胶(BCNC-MS),再将其浸泡于羧基改性溶液中,制备出pH响应型冷冻凝胶(BCNC-MS-SA),如图6所示。该羧基改性溶液由琥珀酸酐(SA)、(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(KH550)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)按物质的量之比1:1:18制备。通过SA与KH550的反应,体系中引入羧基,其质子化(酸性条件下)和去质子化(碱性条件下)是实现pH响应的关键。BCNC-MS-SA经不同pH溶液处理后可实现亲水/水下疏油和疏水/水下亲油的润湿性转变,即便对于黏性油类该材料也表现出优异的分性能,其单次油水分离效率超过92%。LI等^[44]基于动态共价烯胺键反应原理,通过乙酰乙酸纤维素海绵与不同碳链长度烷基胺发生反应,成功研发出一种能响应pH值变化、润湿性可切换的纤维素多孔材料,如图7所示。通过调控pH值,该材料所形成的海绵体能够在超亲水性和超疏水性之间实现可逆转变,并在适宜pH环境下能维持稳定的多孔结构。该纤维素多孔材料展现出优异的油水分分离性

能:其选择性吸油量可达40~80 g/g,解吸能力能达到80%,能够以可控方式高效分离油水混合物及乳状液,分离效率超过99%。

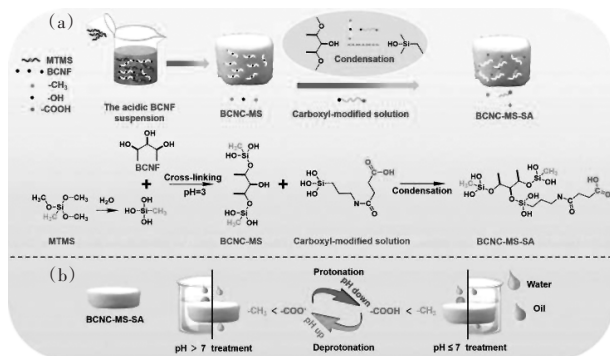


图6 BCNC-MS-SA的制备流程及pH响应原理图^[43]

注:(a)为BCNC-MS-SA的制备流程;(b)为pH响应原理图。

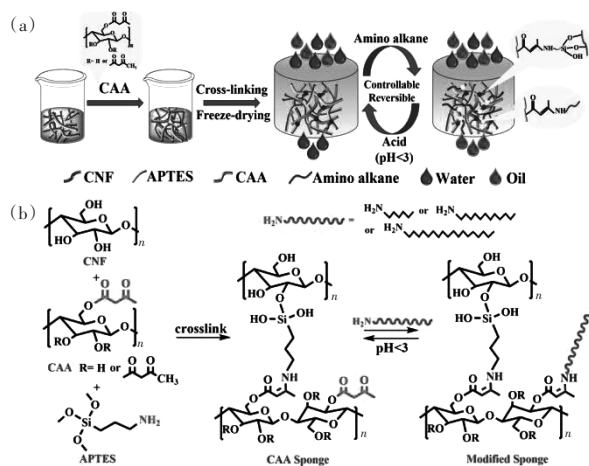


图7 pH响应纤维素海绵的制备流程及反应机理^[44]

注:(a)为pH响应纤维素海绵的制备流程;(b)为反应机理。

2.3.3 光响应型纤维素基材料

光响应型纤维素基材料主要是通过纤维素表面引入光敏基团来实现光响应性能的。常见的光敏基团如偶氮苯、螺吡喃等,在不同波长光的照射下会发生分子构型的变化,从而导致材料表面润湿性改变。

KOLLARUGOWDA等^[45]通过在纤维素表面的两侧用多巴胺聚合物功能化,并进一步将偶氮苯-氟硅烷接枝到纤维素上,制备了一种对紫外线照射具有润湿性响应的材料。在无紫外线照射时,纤维素表面是超疏水的,接触角大于 130° ;而在紫外线

照射下,其表面又变成亲水的,如图8所示。ZHAN等^[46]通过真空辅助过滤工艺,制备了由纳米纤维素和二氧化钛(TiO_2)纳米颗粒组成的新型自清洁膜。所制备的纳米复合膜表现出层次结构,具有高粗糙度、超亲水性和水下超疏油性。当油酸黏附在膜表面时,空气中水接触角(WCA)从 0° 增加到 59.5° ,膜表面由超亲水性变为亲水性;同时,水下油接触角(OCA)从 154.5° 降低到 83.4° 。将受到油酸污染的膜在紫外线照射12 h后,其WCA降低至 0° ,水下OCA升高至 152.9° 。经紫外线照射后,该膜恢复超亲水性和水下超疏油性,能够快速降解污染物(油酸),表现出优异的自清洁性能。

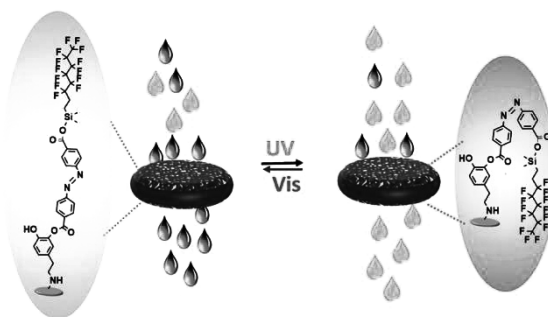


图8 偶氮苯-氟硅烷功能化纤维素的图解^[45]

智能响应型材料的出现可以克服材料表面单一特殊润湿性的缺点,显著提高材料的适用性和分离选择性。但响应性能还存在局限性,如光响应型需特定波长光照触发,温度响应型接枝聚合物的长期耐候性不足等。此外,制备工艺较为复杂,且多刺激协同响应的精准调控机制尚不成熟。

3 总结与展望

在工业化快速发展的当下,油污问题日益严重,而纤维素基油水分离材料在解决这一问题上展现出了巨大潜力。纤维素来源广泛,具有可再生和环保的特性,这使其成为传统油水分离材料的理想替代品。近年来,在纤维素基油水分离材料的研究领域已取得了许多重要成果。目前,科研人员已开发出多种制备方法,用于调控材料的表面结构和化学组成,进而实现高效的油水分离。本文介绍了喷涂法、浸涂法、冷冻干燥法、静电纺丝法、化学刻蚀法以及层层自组装法等,并且阐述了超疏水/超亲油性、超亲水/水下超疏油性以及智能响应型这三种纤维素基油水分离特殊润湿性材料。

然而,该领域目前仍存在一些亟待解决的问题:在制备工艺方面,部分方法较为复杂且成本较高,限制了材料的大规模工业化生产;在材料性能方面,材料的稳定性和耐久性欠佳,在实际使用环境中容易出现性能下降的情况;对于智能响应型材料而言,其响应机制的研究还不够深入,响应的灵敏度和准确性也有待进一步提高。

未来,为推动纤维素基油水分离特殊润湿性材料的进一步发展,可从以下几个关键方向展开研究:一是开发绿色低碳制备工艺,重点突破生物酶改性、微波辅助合成等绿色技术,探索纤维素基材料与3D打印技术结合的一体化制备路径,降低能耗与环境污染的同时,提升材料的定制化生产效率。二是攻克耐久性与循环使用长效性难题,通过仿生界面设计和纳米复合技术,构建抗污染、耐酸碱的超稳定表面结构,提高材料的稳定性、耐久性和分离效率。三是推进智能响应技术革新,结合微流控技术和刺激响应型纳米颗粒,开发多模态响应的智能分离体系,提升响应速率至毫秒级,并通过原位监测系统实现分离过程的实时调控。此外,还应加强材料在实际应用中的研究,推动纤维素基油水分离材料从实验室走向实际工业应用,为解决日益严重的油水分离问题提供有效的技术支持。

参考文献:

- [1] DENG Y Y, PENG C S, DAI M, et al. Recent development of super-wettable materials and their applications in oil-water separation[J]. *Journal of cleaner production*, 2020, 266: 121624.
- [2] GUPTA R K, DUNDERDALE G J, ENGLAND M W, et al. Oil/water separation techniques: a review of recent progresses and future directions[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2017, 5(31): 16025-16058.
- [3] 郑林涛,王瑞芳,周明,等.油水分离用超疏水材料的研究进展[J]. *油田化学*, 2024, 41(4): 749-757.
- [4] WANG Y R, ZHOU J, XU J Y, et al. Centrifugal spinning of PVDF micro/nanofibrous membrane for oil-water separation[J]. *ACS applied nanomaterials*, 2024, 7(22): 25665-25674.
- [5] DMITRIEVA E S, ANOKHINA T S, NOVITSKY E G, et al. Polymeric membranes for oil-water separation: a review [J]. *Polymers*, 2022, 14(5): 980.
- [6] MA Q L, CHENG H F, FANE A G, et al. Recent development of advanced materials with special wettability for selective oil/water separation[J]. *Small*, 2016, 12(16): 2186-2202.
- [7] ZHANG Y, SAM E K, LIU J, et al. Biomass-based/derived value-added porous absorbents for oil/water separation[J]. *Waste and biomass valorization*, 2023, 14(10): 3147-3168.
- [8] WANG C, LÜ Y L, SONG C, et al. Separation of emulsified crude oil from produced water by gas flotation: a review[J]. *Science of the total environment*, 2022, 845: 157304.
- [9] PICCIOLI M, AANESEN S V, ZHAO H, et al. Gas flotation of petroleumproduced water: a review on status, fundamental aspects, and perspectives[J]. *Energy & fuels*, 2020, 34(12): 15579-15592.
- [10] ZHAO X Q, WAHID F, CUI J X, et al. Cellulose-based special wetting materials for oil/water separation: a review [J]. *International journal of biological macromolecules*, 2021, 185: 890-906.
- [11] LI Z D, QIU F X, YUE X J, et al. Eco-friendly self-cross-linking cellulose membrane with high mechanical properties from renewable resources for oil/water emulsion separation[J]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2021, 9(5): 105857.
- [12] WANG Z, MA H Y, CHU B, et al. Fabrication of cellulose nanofiber-based ultrafiltration membranes by spray coating approach[J]. *Journal of applied polymer science*, 2017, 134(11): 44583.
- [13] HUANG J D, WANG S Q, LÜ S Y, et al. Preparation of a robust cellulose nanocrystal superhydrophobic coating for self-cleaning and oil-water separation only by spraying[J]. *Industrial crops and products*, 2018, 122: 438-447.
- [14] ZHANG S, LI W, WANG W, et al. Reactive superhydrophobic paper from one-step spray-coating of cellulose-based derivative[J]. *Applied surface science*, 2019, 497: 143816.
- [15] CHENG Q Y, AN X P, LI Y D, et al. Sustainable and biodegradable superhydrophobic coating from epoxidized soybean oil and ZnO nanoparticles on cellulosic substrates for efficient oil/water separation[J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2017, 5(12): 11440-11450.
- [16] AHMAD W, AHMAD N, RASHEED S, et al. Silica-based superhydrophobic and superoleophilic cotton fabric with enhanced self-cleaning properties for oil-water separation and methylene blue degradation[J]. *Langmuir*, 2024, 40(11): 5639-5650.

- [17] 娄焯焯, 涂园园, 李娜, 等. 基于玉米秸秆的超疏水纳米纤维素气凝胶的制备与油水分离性能研究[J]. 纤维素科学与技术, 2025, 33(1): 39-45.
- [18] ZHOUS K, YOU T T, ZHANG X M, et al. Superhydrophobic cellulose nanofiber-assembled aerogels for highly efficient water-in-oil emulsions separation[J]. ACS applied nano materials, 2018, 1(5): 2095-2103.
- [19] LIU Q, LI G R, QI K H, et al. Preparation of hydrophilic pulp cellulose-based membrane and its performance in oil-water separation[J]. Journal of water process engineering, 2024, 68: 106440.
- [20] AL-RAJAB M M, ALMANASSRA I W, KHALIL A K A, et al. Facile coaxial electrospinning synthesis of polyacrylonitrile/cellulose acetate nanofiber membrane for oil-water separations[J]. Polymers, 2023, 15(23): 4594.
- [21] SHU D K, XI P, CHENG B W, et al. One-step electrospinning cellulose nanofibers with superhydrophilicity and superoleophobicity underwater for high-efficiency oil-water separation[J]. International journal of biological macromolecules, 2020, 162: 1536-1545.
- [22] ZHANG B R, AO C H, ZHANG Z W, et al. One-step fabrication of cellulose nanofibrous membrane with anchored particulate polydopamine for multifunctional oil/water separation[J]. Industrial crops and products, 2025, 224: 120327.
- [23] ZHAO S K, QIN Z, GONG S, et al. White light emitting nanofibers constructed by electrospinning: advances and perspectives[J]. Journal of materials chemistry C, 2021, 9(15): 5036-5054.
- [24] 刘海峰, 刘伟鹏, 禹筱元, 等. 纤维素酶刻蚀法辅助制备超疏水材料及其油水分离应用[J]. 化工新型材料, 2025, 53(2): 264-271.
- [25] 吉婉丽. 碱刻蚀和疏水化改性纤维素纤维超疏水表面的构筑及其性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2021.
- [26] ZHENG L Z, SU X J, LAI X J, et al. Conductive superhydrophobic cotton fabrics via layer-by-layer assembly of carbon nanotubes for oil-water separation and human motion detection[J]. Materials letters, 2019, 253: 230-233.
- [27] REN Y X, LING Z, HUANG C X, et al. Layer-by-layer assembly induced strong, hydrophobic and anti-bacterial TEMPO oxidized cellulose nanofibrils films for highly efficient UV-shielding and oil-water separation[J]. International journal of biological macromolecules, 2023, 253: 126486.
- [28] LI H, WANG X, HE Y Q, et al. Facile preparation of fluorine-free superhydrophobic/superoleophilic paper via layer-by-layer deposition for self-cleaning and oil/water separation[J]. Cellulose, 2019, 26(3): 2055-2074.
- [29] LI S H, HUANG J Y, CHEN Z, et al. A review on special wettability textiles: theoretical models, fabrication technologies and multifunctional applications[J]. Journal of materials chemistry A, 2017, 5(1): 31-55.
- [30] 王晨斌, 封严. 聚乳酸油水分离材料研究进展[J]. 应用化工, 2024, 53(7): 1723-1728.
- [31] ZHANG X, LIU X, QU Z J, et al. Facile and durable construction of superhydrophobic cellulose-deposited membrane for efficient oil-water separation[J]. Separation and purification technology, 2025, 363: 132124.
- [32] KOLLARIGOWDA R H, ABRAHAM S, MONTEMAGNO C D. Antifouling cellulose hybrid biomembrane for effective oil/water separation[J]. ACS applied materials & interfaces, 2017, 9(35): 29812-29819.
- [33] XING T, DONG C Q, HU X Y, et al. Cellulose membranes via a top-down approach from loofah for oil/water separation[J]. Biomass conversion and biorefinery, 2024, 14(15): 17167-17175.
- [34] NING S H, TIAN G Y, YANG F C. Bionic silanized cellulose superhydrophobic paper for efficient oil-water separation[J]. Separation and purification technology, 2024, 353: 128523.
- [35] ZHANG H M, GUO Z G. Biomimetic materials in oil/water separation: focusing on switchable wettabilities and applications[J]. Advances in colloid and interface science, 2023, 320: 103003.
- [36] CHOI M, XIANGDE L, Park J H, et al. Superhydrophilic coatings with intricate nanostructure based on biotic materials for antifogging and antibiofouling applications[J]. Chemical engineering journal, 2017, 309: 463-470.
- [37] SUN Q, YANG J, DA Z L, et al. Discarded cigarette butts regenerated superhydrophilic/underwater superoleophobic chitosan-cellulose membrane for oil/water emulsion separation[J]. Nano, 2022, 17(14): 2250106.
- [38] WAHID F, ZHAO X J, DUAN Y X, et al. Designing of bacterial cellulose-based superhydrophilic/underwater superoleophobic membrane for oil/water separation[J]. Carbohydrate polymers, 2021, 257: 117611.
- [39] YANG J, CUI J Y, XIE A T, et al. Facile preparation of superhydrophilic/underwater superoleophobic cellulose membrane with CaCO₃ particles for oil/water separation[J]. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 2021, 608: 125583.
- [40] 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): 1943–1951.
- [41] TANG R, JIANG L Y, YAN J Y, et al. Fast-thermo-responsive carboxylated cellulose nanofibers/Ti₃C₂/exfoliated montmorillonite-poly(N-isopropylacrylamide) with switchable wettability for oil-water separation[J]. Separation and purification technology, 2024, 339: 126580.
- [42] CHEN W B, HE H, ZHU H X, et al. Thermo-responsive cellulose-based material with switchable wettability for controllable oil/water separation[J]. Polymers, 2018, 10(6): 592.
- [43] ZHANG M L, WU P M, GUO N T, et al. Carboxyl-modified nanocellulose cryogels with a wide range and fast pH-responsive switchable wettability for oil/water separation[J]. Fibers and polymers, 2024, 25(9): 3229–3243.
- [44] LI L J, RONG L D, XU Z T, et al. Cellulosic sponges with pH responsive wettability for efficient oil-water separation[J]. Carbohydrate polymers, 2020, 237: 116133.
- [45] KOLLARUGOWDA R H, BHYRAPPA H M, CHENG G. Stimulus-responsive biopolymeric surface: molecular switches for oil/water separation[J]. ACS applied bio materials, 2019, 2(10): 4249–4257.
- [46] ZHAN H, PENG N, LEI X J, et al. UV-induced self-cleaning TiO₂/nanocellulose membrane for selective separation of oil/water emulsion[J]. Carbohydrate polymers, 2018, 201: 464–470.

Research Progress of Cellulose-based Oil-water Separation Materials

HONG Shuiling, LI Chenyang, CHENG Bowen

(State Key Laboratory of Bio-based Fiber Materials, China Textile Industry Key Laboratory of High-performance Fibers Wet-laid Nonwoven Materials, China Light Industry Key Laboratory of Papermaking and Biorefinery, College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: With the aggravation of industrial oily wastewater discharge and Marine oil leakage, the development of efficient and environmentally friendly oil-water separation materials has become a research hotspot. Because of its renewability, biodegradability and abundant surface modification potential, cellulose is an ideal substrate for constructing special wettability surface structures. In this paper, the preparation methods of cellulose-based oil-water separation materials (spraying, dipping, freeze-drying, electrospinning, chemical etching, layer by layer self-assembly) and their advantages and disadvantages are reviewed. The types and properties of materials such as super hydrophobic/super oil philic, super hydrophilic/underwater super oil philic, intelligent responsive (temperature responsive, pH responsive, light responsive) are introduced. At the same time, the problems facing this field such as complex preparation process, insufficient material properties, and insufficient research on intelligent response mechanism were analyzed, and their development prospects were prospected, aiming to provide theoretical reference for solving the difficult problems of oil-water separation and promote the research and application of cellulose-based oil-water separation materials. In the future, the research and development of cellulose-based oil-water separation materials should focus on the following directions: developing green and low-carbon preparation processes, overcoming the challenges of durability and long-term cyclic usability, and advancing the innovation of intelligent responsive technologies. Meanwhile, efforts should be made to strengthen research on practical applications, promoting the transition of these materials from laboratory to industrial applications, so as to provide technical support for solving oil pollution problems.

Key words: cellulose; separation of oil and water; preparation method; intelligent response type