

中国表面工程
China Surface Engineering
ISSN 1007-9289,CN 11-3905/TG

《中国表面工程》网络首发论文

- 题目：聚丙烯无纺布表面氧等离子体润湿改性与油水分离
作者：陈婧颖，马冠水，周小卉，杨玉龙，张家阅，郭鹏，汪爱英
收稿日期：2024-07-09
网络首发日期：2025-04-24
引用格式：陈婧颖，马冠水，周小卉，杨玉龙，张家阅，郭鹏，汪爱英. 聚丙烯无纺布表面氧等离子体润湿改性与油水分离[J/OL]. 中国表面工程.
<https://link.cnki.net/urlid/11.3905.TG.20250423.1541.004>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20240709001

聚丙烯无纺布表面氧等离子体润湿改性与油水分离

陈端颖^{1,2} 马冠水² 周小卉² 杨玉龙^{2,3}
张家阅^{1,2} 郭鹏² 汪爱英^{2,3}

(1. 宁波大学材料科学与工程学院 宁波 315211;
2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所海洋关键材料重点实验室 宁波 315201;
3. 中国科学院大学材料与光电研究中心 北京 100049)

摘要: 聚丙烯无纺布具有优异的化学稳定性,然而,其固有的疏水性限制了其在油水分离领域中的应用。为了实现聚丙烯无纺布的超亲水-水下疏油性能,采用电感耦合等离子体增强化学气相沉积技术对聚丙烯无纺布表面进行氧等离子体刻蚀,探究无纺布刻蚀前后表面结构和化学成分的变化,评估改性后无纺布的稳定性和自清洁性,并详细分析刻蚀后无纺布表面形貌变化规律及刻蚀时间对润湿性能的影响规律和作用机制。试验结果表明,通过增加氧等离子体处理时间,无纺布表面由光滑逐步演变为鱼鳞状微纳结构,并因引入氧元素,获得亲水性的羟基、羧基官能团。经过30 min的氧等离子体刻蚀处理,无纺布表面获得最优异的超亲水-水下疏油性能,其水下油接触角可达到145°,相较未经过刻蚀处理的无纺布更耐油污染,在预润湿后经过35次循环油水分离测试,油水分离效率仍能保持在98.7%以上,具有优异的稳定性和自清洁功能,拓宽了聚丙烯无纺布在油水分离领域中的应用。

关键词: 等离子体刻蚀; 聚丙烯无纺布; 表面微纳结构; 化学成分; 润湿性能

中图分类号: TB34

Surface Wetting Modification of Polypropylene Nonwoven Fabrics via Oxygen Plasma for Oil-water Separation

CHEN Changying^{1,2} MA Guanshui² ZHOU Xiaohui² YANG Yulong^{2,3}
ZHANG Jiayue^{1,2} GUO Peng² WANG Aiying^{2,3}

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;
2. Key Laboratory of Advanced Marine Materials, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;
3. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100049, China)

Abstract: Poly-alpha olefin synthetic base oils are indispensable to modern society; however, their biodegradability in natural ecosystems is limited. The rapid dispersion of oily wastewater in aquatic environments disrupts the air-water oxygen exchange, leading to substantial pollution and posing risks to human health through bioaccumulation in the food chain. Polypropylene nonwoven fabrics offer many advantages, such as interconnected microstructures, flexibility, mechanical stability, low cost, and chemical

基金项目: 国家自然科学基金(U20A20296; 52127803)。

Foud: National Natural Science Foundation of China (U20A20296; 52127803).

收稿日期: 2024-07-09; 修改日期: 2024-07-22; 接受日期: 2024-07-23

Received July 9, 2024; Revised July 22, 2024; Accepted in revised from July 23, 2024

引用格式: 陈端颖, 马冠水, 周小卉, 等. 聚丙烯无纺布表面氧等离子体润湿改性与油水分离[J]. 中国表面工程

Citation format: CHEN Changying, MA Guanshui, ZHOU Xiaohui, et al. Surface wetting modification of polypropylene nonwoven fabrics via oxygen plasma for oil water separation[J]. China Surface Engineering

stability. Hence, they are widely used in oil-water separation applications. However, their inherent hydrophobicity requires hydrophilic modifications. Plasma treatment is an effective method for altering the wettability of materials that can generate diverse surface micro / nanostructures and alter the surface chemical compositions. Oxygen plasma treatment, which involves dehydrogenation reactions and the incorporation of oxygen, is particularly successful in increasing the hydrophilicity of polypropylene fibers composed entirely of carbon and hydrogen. In this work, polypropylene nonwoven fabrics were etched to change their wettability using plasma-enhanced chemical vapor deposition technology. To obtain hydrophilic and oleophobic properties, surfaces modified with hydrophilic functional groups were prepared by varying the oxygen plasma etching time (5, 15, and 30 min). A scanning electron microscope was used to observe the morphology of the -polypropylene nonwoven fabrics before and after modification. Contact angle measurements were performed to assess the surface hydrophilicity and underwater oleophobicity of the samples. A microscopic Fourier transform infrared spectroscopy- was used to characterize the changes in the chemical composition of the sample surfaces. X-ray photoelectron spectroscopy was used to characterize the elemental content and chemical bonding states of the samples. The results showed a transformation in the fiber surface morphology from a smooth texture to a densely patterned surface that resembled fish scales over time. This transformation was due to the coexistence of crystalline and amorphous regions in the polypropylene fibers. The untreated polypropylene nonwoven surface had a water contact angle of approximately 133.8° . After a 30 min etching process, water droplets quickly infiltrated the polypropylene nonwoven fabrics. The underwater oil contact angle on the untreated polypropylene nonwoven fabric was approximately 61° following a 30 min oxygen plasma etching treatment, and the contact angle was measured to be 145° , thus underscoring the exceptional superhydrophilicity and underwater oleophobicity of the material. With an increase in the oxygen plasma treatment time, oxygen elements were successfully incorporated into the surface of the polypropylene nonwoven fabrics with a relative content of 14.04%, which resulted in the formation of hydrophilic functional groups, including hydroxyl and carboxyl groups, which enhanced the surface hydrophilicity. After the plasma etching treatment, the relative atomic content of the C-C groups on the surface remained as high as 55.91%, indicating that the matrix structure remained unchanged. In the oil-water separation tests, the polypropylene nonwoven fabrics treated for 30 min demonstrated excellent stability and surface self-cleaning capabilities, maintaining an efficiency of over 98.7% after 35 cycles of tests following pre-wetting. Furthermore, after being used to treat oil stains, the material maintained its inherent cleanliness without leaving any oil residue on its surface. The 30 min etching treatment yielded polypropylene nonwoven fabrics with excellent superhydrophilic and underwater oleophobic properties. The modified surface, enriched with hydrogen and oxygen, acquired functional groups that could form hydrogen bonds with water molecules, thus promoting efficient hydrophilic wetting. Owing to the weak polarity of oil, the water film formed on the superhydrophilic surface minimizes the direct contact between the oil and solid surfaces, impedes the wetting of oil on the solid surfaces, and enables underwater oleophobic behavior. The bionic fish scale microstructure on the surface enabled the fabric to firmly retain a water layer after wetting, thus preventing oil contamination. Therefore, the results of this study offer an efficient solution for the application of nonwoven fabrics in the domain of oil-water separation, thus enhancing their practical utility and sustainability.

Keywords: plasma etching; polypropylene nonwoven fabrics; surface microstructure; chemical composition; wetting property

0 前言

合成油具有规整且稳定的分子结构，相较于植物油等天然轻质油，生物降解性更低。聚 α 烯烃油作为一种合成基础油，具有良好的粘温性能和低温流动性，广泛应用于配制各类机油、液压油等。油污泄露时，含油废水与水体接触，产生油膜效应，阻碍水体与空气之间的氧气交换，严重污染水体，甚至通过食物链富集危害人体健康^[1-2]。目前发展的一些油水分离技术，包括重力法、离心法、生物处

理等存在分离效率低、能耗高、易造成二次污染等缺点^[3-5]。因此，发展一种操作简单、绿色环保的油水分离技术，具有重要的实际意义与应用价值。

目前，材料表面构建超亲水性能已被广泛应用于实现油水分离。研究发现鱼鳞具有超亲水性，其表面覆盖有亲水性的羟基磷灰石以及微纳结构，能够迅速吸附水分子形成连续水膜^[6]。此外，由于油的极性较弱，表面形成的水膜能够减小油与固体表面的直接接触，阻碍油对固体表面的润湿，实现水下疏油。因此，调控材料表面微结构及化学成分，在基体表面构建类似鱼鳞的仿生超亲水性表面，有

望实现优异的水下疏油性能, 成为一种有效处理油污的新方法^[7]。

织物材料具有相互连通的微结构, 有柔韧性、机械稳定性、重量轻、生态友好、使用灵活等优势^[8], 成为被广泛使用的油水分离基体材料。其中, 聚丙烯无纺布作为织物材料的一种, 具有价格低廉、耐腐蚀及化学稳定性好的优点^[9]。对其进行表面改性可以实现其亲水性能, 目前改性方法主要包括物理法和化学法两类^[10]。然而化学改性法制备复杂、成本高, 且会在改性过程中产生大量废液, 易对基体性能、操作人员、环境造成危害^[11-13]。相比之下, 物理法中的等离子体处理操作简单、环境友好, 且不会改变基体的原有性质^[14-15]。研究表明, 通过等离子体处理对材料表面进行刻蚀、活化与交联, 可以在基体表面获得不同的微纳结构与化学成分^[16-17]。PARK 等^[18]使用氢、氧、氩等离子体对聚偏二氟乙烯表面进行改性。研究发现, 氢、氩等离子体在聚偏二氟乙烯表面主要发生脱氟反应, 氧等离子体主要发生脱氢反应, 三种气体均能改善基体的亲水性能。LV 等^[19]采用氧等离子体处理聚对苯二甲酸乙二醇酯织物, 处理后的织物表面粗糙度增加, 能在 121 s 内实现润湿。氧等离子体处理通过高能氧原子和氧分子与材料表面的相互作用, 引发脱氢反应并引入氧元素, 同时增加基体的表面粗糙度, 对于改善由碳、氢元素构成的聚丙烯无纺布的亲水性具有显著效果, 能够增强改性后聚丙烯无纺布在油水分离中的性能表现。

本文选用聚丙烯无纺布为基体, 氧气作为等离子体刻蚀气源, 采用等离子体增强化学气相放电技术, 通过调整氧等离子体刻蚀时间(5、15、30 min), 改变聚丙烯无纺布的表面结构及化学成分。通过液滴水接触角和水下油接触角测试, 研究刻蚀时间对油水分离性能的影响规律, 并结合其稳定性和自清洁稳定性, 分析改性聚丙烯无纺布在油水分离领域的实际应用。

1 试验准备

1.1 样品制备

采用聚丙烯无纺布(Polypropylene nonwoven fabrics, 浙江开杰无纺布有限公司)为试验基体。为了去除表面污染物, 样品用丙酮浸泡3 min, 用去离子水超声清洗并烘干。采用课题组自主研制的电感耦合等离子体增强化学气相沉积(Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD-13.56 MHz)设备, 对无纺布进行改性, 制备得到超亲水-水下疏油材料^[20]。具体试验步骤如下: 将清洗烘干后的样

品用导电胶粘贴在反应腔室内的阴极板上, 关闭反应腔室抽真空, 待腔室内真程度抽至3.99 mPa时, 通入高纯氧气(99.99%)。控制气体流量为100 mL/min, 工作电压保持在250 V, 工作气压控制在27 Pa。通过改变氧等离子体处理时间(5、15、30 min)进行刻蚀改性, 最终得到具有不同表面微纳结构和化学成分的聚丙烯无纺布。等离子体刻蚀过程示意图如图1所示。

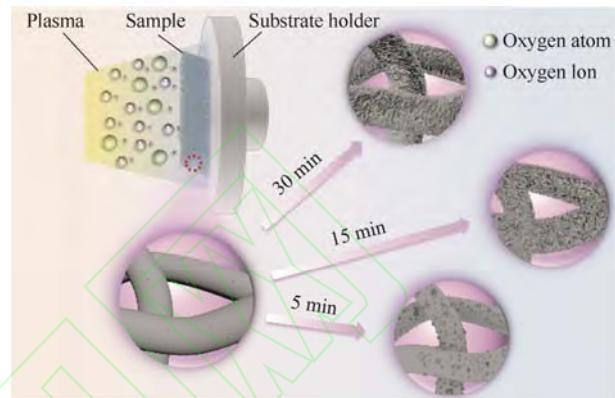


图1 氧等离子体处理聚丙烯无纺布的刻蚀形貌形成过程

Fig. 1 Etching process for polypropylene nonwoven fabrics treated with oxygen plasma

1.2 结构表征及力学性能测试

采用热场发射扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)对改性前后的样品进行形貌表征, 采用接触角测量仪(德国 Data physics, OCA20)测试样品的表面润湿性。为了减小试验误差, 每个样品至少测量三处不同位置的接触角, 然后取平均值。试验中测量水接触角采用去离子水, 水滴体积约0.3 μL, 测量水下油接触角采用经油红染色后的聚α烯烃合成油(Poly-alpha olefin synthetic base oil, PAO)。采用显微红外光谱仪对样品表面的化学成分变化进行表征, 波数为400~4 000 cm⁻¹, 分辨率为2 cm⁻¹, 波数精度为0.01 cm⁻¹, 扫描次数为32。采用X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对样品表面元素含量及化学键态变化进行表征, C1s峰(284.8 eV)用于校正电子结合能。

2 结果与讨论

2.1 表面微观结构

图2为刻蚀前聚丙烯无纺布的表面微观形貌图。在放大150倍和放大2 000倍的扫描电镜测试下, 初始态的聚丙烯纤维均具有较平整光滑的表面。这些纤维是构成无纺布的主要纤维原料, 它们的表

面特性直接影响整个无纺布的宏观表现。经过 5 min 刻蚀处理后(图 3a~3c), 聚丙烯纤维表面出现微小的凹凸结构。刻蚀时间增加至 15 min 时(图 3d~3f), 凹凸结构已由部分区域扩散至整根纤维表面, 进一步改变了纤维的表面特性, 30 min 刻蚀后的无纺布表面最终形成了类似鱼鳞的微纳结构(图 3g~3i), 且呈无序分布, 极大增加了纤维表面的表面粗糙度。纤维

表面微纳结构的形成源于聚丙烯纤维本身的结构, 作为一种半结晶聚合物, 聚丙烯纤维通常包含结晶区与无定形区。结晶区的高分子链有序排列且致密, 键能更高, 无定形区则相对松散。氧等离子体处理过程中表现出选择性, 优先作用于结晶度更低、键能更弱的无定形区, 导致不同区域的刻蚀速率和程度存在差异, 最终形成鱼鳞状表面微纳结构^[21-23]。

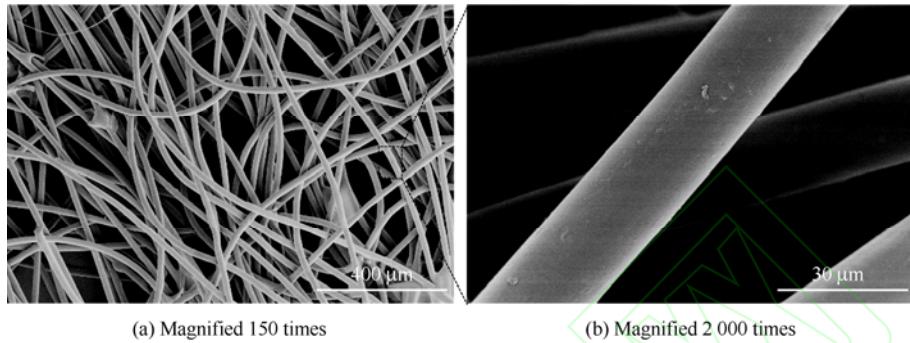


图 2 未经处理的聚丙烯无纺布的表面 SEM 图

Fig. 2 SEM images of the surface of untreated polypropylene nonwoven fabrics

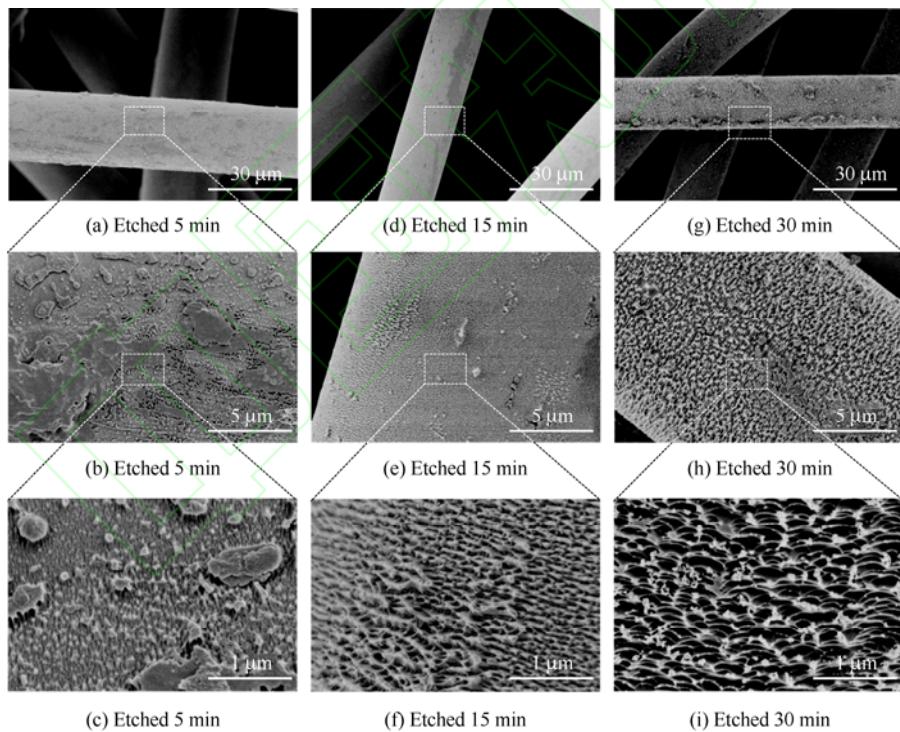


图 3 不同氧等离子体刻蚀处理的聚丙烯无纺布的表面 SEM 图

Fig. 3 SEM images of the surface of polypropylene nonwoven fabrics treated by different oxygen plasma etching time

2.2 表面润湿性能

图 4a 为刻蚀前和不同刻蚀时间处理后的聚丙烯无纺布的表面水接触角变化。结果表明, 未经处理的聚丙烯无纺布表面的水接触角约为 133.8°, 表现出疏水性; 经过氧等离子体刻蚀处理 5 min 后, 水接触角下降至 60.3° 左右; 处理 15 min 后, 水滴

可以直接浸润聚丙烯无纺布, 表面呈现 Wenzel 模型的亲水状态^[24], 固液直接接触; 处理 30 min 后, 水滴更快地浸润无纺布, 相比于刻蚀 15 min 的聚丙烯无纺布表面, 刻蚀 30 min 后的表面粗糙度更高, 亲水性更强。

根据水接触角的测试结果, 刻蚀 30 min 后的聚

丙烯无纺布具有最佳的亲水性能。因此, 选择刻蚀 30 min 后的聚丙烯无纺布样品与未刻蚀的样品进行水下油接触角测试。图 4b 为刻蚀前及刻蚀 30 min 后的聚丙烯无纺布表面的水下油接触角。图中显示, 刻蚀前的聚丙烯无纺布表面的水下油接触角约为 61°, 经过氧等离子体刻蚀处理 30 min 后, 水下油接触角增加至 145° 左右, 表现出良好的水下疏油特性。

无纺布未处理前表现为疏水性, 经氧等离子体刻蚀处理后, 表现出超亲水性和水下疏油性。液滴在粗糙表面的接触角状态可用 Wenzel 方程给出:

$$\cos \theta_{\text{Wenzel}} = r \cos \theta \quad (1)$$

式中, θ_{Wenzel} 为表观接触角, θ 为理想光滑表面接触角, r 为粗糙度因子。

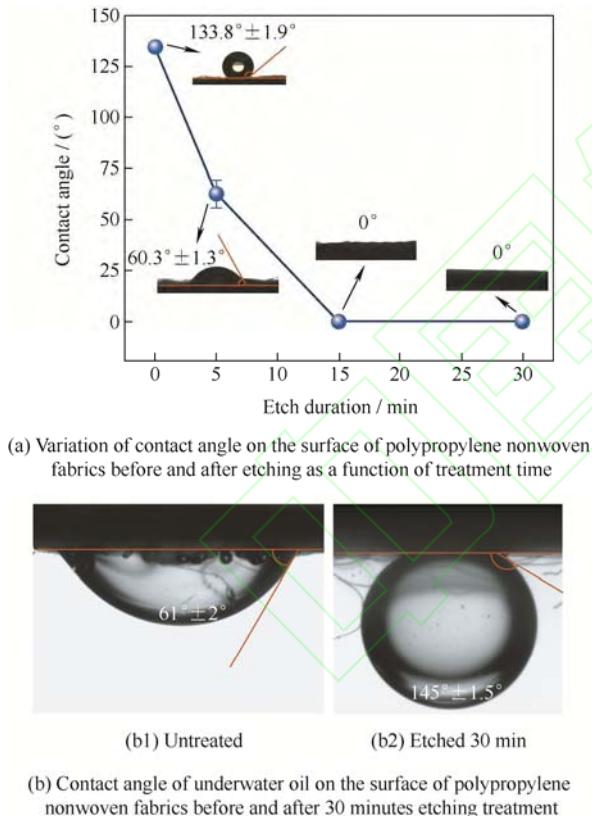


图 4 未处理与刻蚀 30 min 后的聚丙烯无纺布
表面水下油接触角

Fig. 4 Underwater oil contact angle on the surface of polypropylene nonwoven fabrics before and after 30 min etching

提高 r 值可以增加物体表面的亲水性或疏水性, 使亲水的基体更加亲水, 疏水的基体更加疏水。随着刻蚀时间的增加, 微纳结构逐步覆盖整根纤维

表面, 导致表面粗糙度增加。根据 Wenzel 方程, 聚丙烯无纺布本身疏水, 经刻蚀处理后, 水接触角应增加, 但试验结果与此相反。这一现象的产生可能与无纺布表面官能团的引入有关。氧离子与基体表面活化后产生的自由基反应可能形成亲水性官能团, 随刻蚀时间的增加, 纤维表面覆盖更多亲水性物质, 形成亲水表面。此时表面粗糙度的增加会使纤维的亲水性能进一步提升, 接触角逐渐下降至 0°, 使无纺布呈现超亲水性。经水完全润湿后, 无纺布表面覆有一层厚水层, 使得油滴无法接触表面, 在水下表现出疏油性^[25]。通过表面微纳结构与表面化学成分的协同作用, 经氧等离子体刻蚀处理后, 聚丙烯无纺布实现了超亲水性和水下疏油性。

2.3 表面化学成分

为了进一步验证刻蚀后无纺布的亲水性能与表面官能团相关, 采用显微红外光谱仪表征等离子处理前后的样品表面化学成分变化, 分别选取未刻蚀和刻蚀 30 min 后的聚丙烯无纺布作为研究对象, 结果如图 5 所示。碳原子有三种成键状态, 其中, 2 850~2 914 cm⁻¹ 和 2 951 cm⁻¹ 对应于 CH₂ 和 CH₃ 的伸缩振动, 位于 1373~1453 cm⁻¹ 的振动峰对应于以 C-H 形式存在的碳原子^[26-27]。刻蚀 30 min 后的无纺布表面 FT-IR 谱图中出现了几个新的吸收峰, 包括 3 421 cm⁻¹ 处的羟基峰、1 710 cm⁻¹ 处的羰基峰和 1 235~1 091 cm⁻¹ 处的醚键^[28]。表明氧等离子体刻蚀处理后, 聚丙烯无纺布表面成功引入了氧元素。

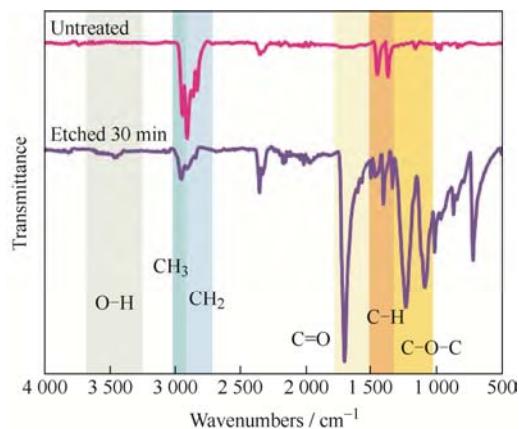


图 5 刻蚀前及刻蚀 30 min 后的聚丙烯无纺布在 4 000~500 cm⁻¹ 波长范围内的 Micro-FTIR 图谱

Fig. 5 Micro-FTIR spectra of polypropylene nonwoven fabrics before and after etched 30 min in the wavelength range of 4 000 to 500 cm⁻¹

为了深入研究不同刻蚀时间对无纺布表面元素含量的影响，采用 XPS 对等离子处理前后的样品表面进行元素含量及化学键态变化的表征，并通过峰面积计算得到各元素及不同基团的相对原子百分比含量，结果如表 1 所示，计算公式如下：

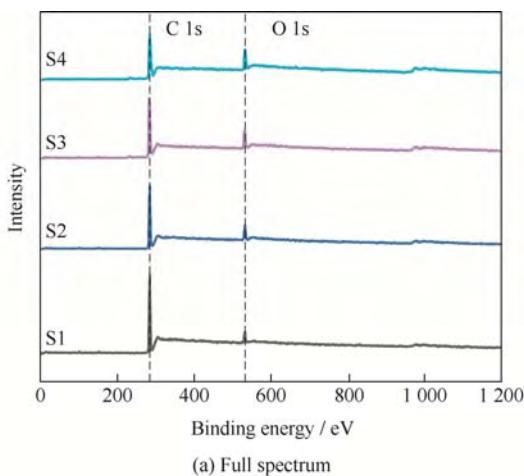
表 1 氧刻蚀前后聚丙烯无纺布表面各元素及不同基团的相对原子百分比含量 (%)

Table 1 Relative atomic percentage content of each element and functional groups of polypropylene nonwoven fabrics before and after etching (%)

Sample	C1s	O1s	C1s			O1s	
			C-C	C-O-C	O-C=O	O ²⁻	OH ⁻
Untreated	95.01	4.99	—	—	—	—	—
Etched 5 min	91.58	8.42	79.99	15.85	4.16	84.51	18.49
Etched 15 min	89.01	10.99	64.42	29.74	5.84	68.46	31.54
Etched 30 min	85.96	14.04	55.91	37.26	6.83	36.87	63.13

图 6a 为刻蚀前后聚丙烯无纺布表面的 XPS 全谱图。结果表明，未经处理的无纺布谱图上可以看到明显的 C1s 峰^[29-30]和微弱的 O1s 峰，这里的氧元素可能来自于空气中的氧化反应。经过不同时间等离子体刻蚀处理后，C1s 峰的相对强度出现不同程度的降低，其含量由 91.58% 降至 85.96%，而 O1s 峰则明显增强，相对含量达到 14.04%。表明随着氧等离子体处理时间的增加，聚丙烯无纺布表面引入的氧元素含量逐渐增加，这也是改性无纺布呈现超亲水性的原因。

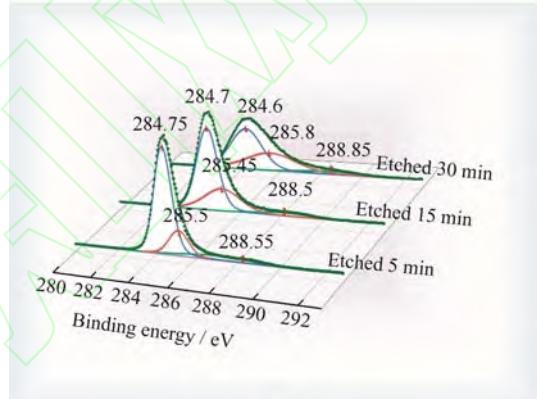
进一步对 C、O 元素的 XPS 谱图进行分峰拟合，详细分析改性后表面的化学键状态。图 6b 为 C 元素的拟合结果^[31]，位于 284.8 eV 处的峰与 C-C 键有关，位于 286 eV 处的峰与 C-O-C 键有关，位于 288.5 eV 处的峰与 O-C=O 键有关。等离子体刻蚀处理后，聚丙烯无纺布表面 C1s 对应的官能团种类增加。30 min 刻蚀处理后 C-C 基团的相对原子含量最低，但仍占主导地位，证明改性处理并未改变基体结构。图 6c 为 O 元素的拟合结果，位于 531.5~



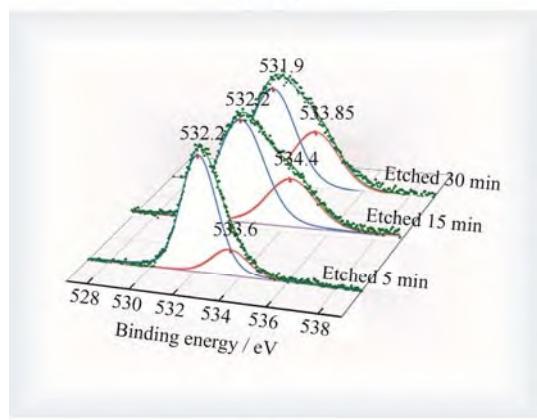
(a) Full spectrum

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{I_i}{I_j} \times \frac{S_i}{S_j} \quad (2)$$

式中， n 为原子数目， I 为 XPS 峰的强度，以峰面面积计算； S 为灵敏度因子，C1s、O1s 的灵敏度因子分别为 1 和 2.93。



(b) C1s



(c) O1s

图 6 刻蚀前后的聚丙烯无纺布表面的 XPS 分析结果图

Fig. 6 XPS spectrum analysis of polypropylene nonwoven fabrics before and after etching

532 eV 处的峰与 O²⁻ 有关，位于 533 eV 处的峰与 OH⁻ 有关。结合 C1s 和 O1s 的谱图可以发现，随着氧等离子体刻蚀时间的增加，更多的含氧官能团被引入，C-C 基团的相对含量逐渐降低，C-O-C 和 O-C=O 基团的相对含量增加，OH⁻ 的相对含量增加，从而改善了无纺布的表面亲水性能。

聚丙烯无纺布的分子结构中仅存在亲水性较差的甲基基团。经氧等离子体刻蚀后, 显示碳原子成键状态的峰高有了明显变化, 表面产生了更多的官能团和极性基团。研究认为, 在刻蚀过程中, 氧等离子体轰击无纺布表面, 使甲基链发生断裂, 产生自由基^[32], 进而与氧离子反应生成羟基、羧基等含氧官能团。这一过程随着刻蚀时间的延长而加剧, 在表面亲水化学成分与微纳结构的共同作用下, 无纺布最终得到浸润。表 1 显示了不同刻蚀时间下官能团相对含量的定量变化, 进一步支持了这一观点。综上所述, 氧等离子体处理是提高聚丙烯无纺布亲水性能的有效方法。通过精确控制刻蚀时间, 可以在不改变基体结构的前提下, 实现表面化学成分的调控, 从而获得具有超亲水性的改性无纺布。

2.4 稳定性

为了评估改性后的聚丙烯无纺布在实际应用中的稳定性, 对改性样品进行了循环油水分离测试。在 20 mL PAO 油中加入适量油红进行染色, 将染色后的 PAO 油与 40 mL 去离子水混合得到油水混合物。改性后的无纺布经过水预润湿后, 固定于分离装置中间, 倒入油水混合物, 分离后得到的水收集于底部的锥形瓶中。油水分离效率公式为:

$$E = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

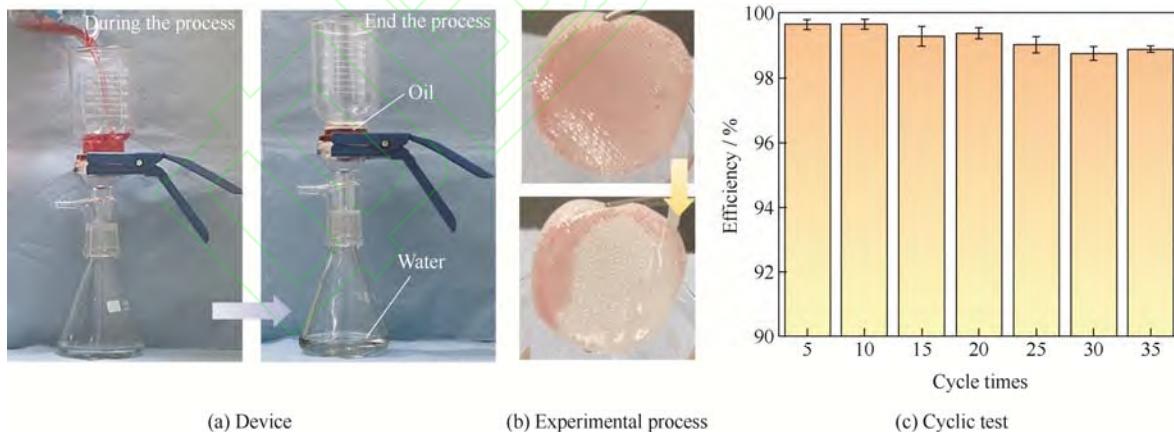


图 7 油水分离效率循环测试
Fig. 7 Cyclic test of oil-water separation

式中, E 为油水分离效率, m_0 为分离测试前油的质量, m_1 为分离测试后油的质量。

图 7a 为油水分离测试过程, 分离后 PAO 油被截留在上方, 水完全流入下方的锥形瓶中, 无红色油类物质, 证明了水油有效分离。表 2 比较了经过不同表面亲水改性处理后的织物材料的循环油水分离效率。结果表明, 改性后无纺布经过 35 次循环油水分离测试后, 表面上有油污残留, 经水冲洗后, 油滴迅速从表面滑落, 无残留物(图 7b)。此外, 其分离效率保持在 98.7%以上(图 7c), 与其他改性方式相比, 同样具有优异的循环使用性能。

一般而言, 等离子处理具有时效性, 刻蚀后聚丙烯无纺布的亲水性能随时间延长而逐渐减弱, 这是由于聚合物表面极性官能团的重新排列、低分子量低聚物或空气中杂质的积累^[33-34]导致。而等离子体处理后的表面微纳结构变化是永久的, 随时间推移, 改性无纺布表面引入的含氧链段向内旋转, 从而出现 Cassie-Baxter 状态^[35]。此时, 表面微纳结构的间隙中保留有部分空气, 形成气穴阻止水滴完全浸入, 导致接触角升高。为延长其使用寿命, 可将改性处理后的无纺布保存在水环境中, 此时表面改性后得到的含氧官能团受到水分子的吸引, 避免链段向内部旋转。

表 2 经过不同表面亲水处理后的织物材料循环油水分离效率对比

Table 2 Circulating oil / water separation efficiency of fabric materials after different surface hydrophilic treatments

Substrate	Treated method	Oil	Cycle times	Efficiency	Refs.
Cotton fabrics	Dip-coated	N-octane	25	99.3	[10]
Cotton fabrics	Dip-coated	Dichloromethane	25	98	[36]
Cotton fabrics	Scrape-coating	Motor oil	30	97.5	[37]
Polyamide nonwoven fabrics	Coating with pre-etching	Heavy mineral oil	25	98.6	[38]
Polypropylene nonwoven fabrics	Plasma etching	PAO	35	98.7	Our work

2.5 表面自清洁性

图8展示了氧等离子体处理前后聚丙烯无纺布的表面自清洁效果。将未经处理的聚丙烯无纺布贴在约45°倾斜的载玻片上，滴上经油红染色后的PAO油（图8a）。观察到油滴迅速在表面铺展开，并黏附在无纺布表面，造成大面积的油污染。将刻蚀30 min的样品浸润后（图8b），重复上述操作，油滴在重力的影响下从表面滑落，经水冲洗后，该区域无任何被污染的痕迹，表明刻蚀后的聚丙烯无纺布表现出良好的自清洁效果。刻蚀后的聚丙烯纤维表面布满微纳结构及亲水官能团，使其与水接触后能够迅速被浸润。由于毛细作用和表面张力的存在，被完全润湿的无纺布表面会形成一层稳固的水膜，防止油滴直接接触表面，从而保持清洁无污

染^[39-40]。此外，油滴与水的润滑效应使无纺布经水冲洗后，油滴能够迅速从表面滑落，不留痕迹，可重复利用。结合微纳结构和润湿性能的分析，图9给出了经氧等离子体刻蚀处理后聚丙烯无纺布的表面自清洁性机理示意图。图中左侧为未经刻蚀的无纺布，由于聚丙烯无纺布表面存在弱极性的CH₃和CH₂基团，易被油污污染；右侧为刻蚀后经水预润湿的无纺布，可快速稳定实现油水分离，防止油污污染。一方面，经氧等离子体处理后的聚丙烯无纺布表面引入了羟基、羧基等含氧官能团，这些官能团上的氢、氧都能与水分子形成氢键结合，促进高效亲水润湿。另一方面，表面微纳结构的存在使获得超亲水性能的无纺布在被水润湿后，能够牢固地保留表面水层，进而避免油污污染。

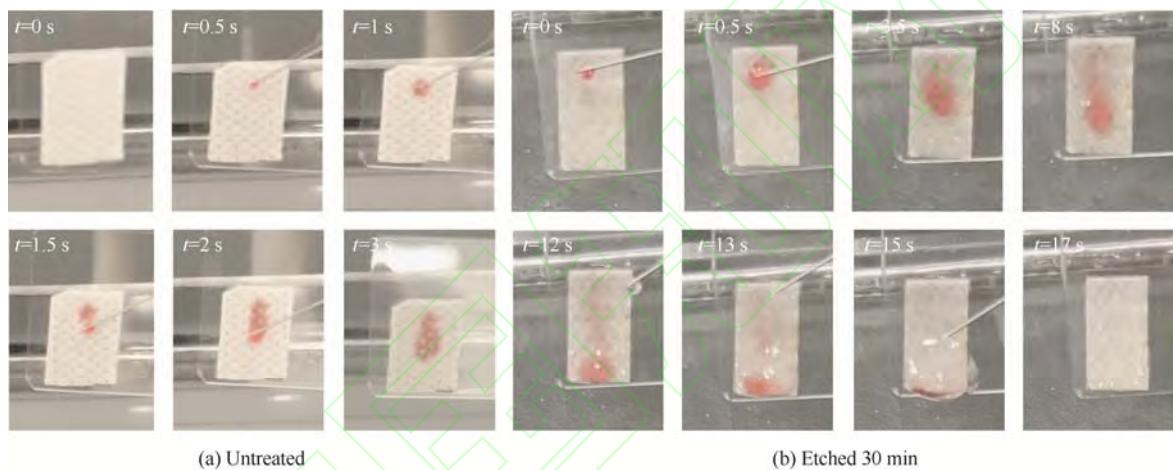


图8 刻蚀前后的聚丙烯无纺布表面自清洁效果(t 表示时间)

Fig. 8 Self-cleaning effect on the surface of polypropylene nonwoven fabrics before and after etching (t is time)

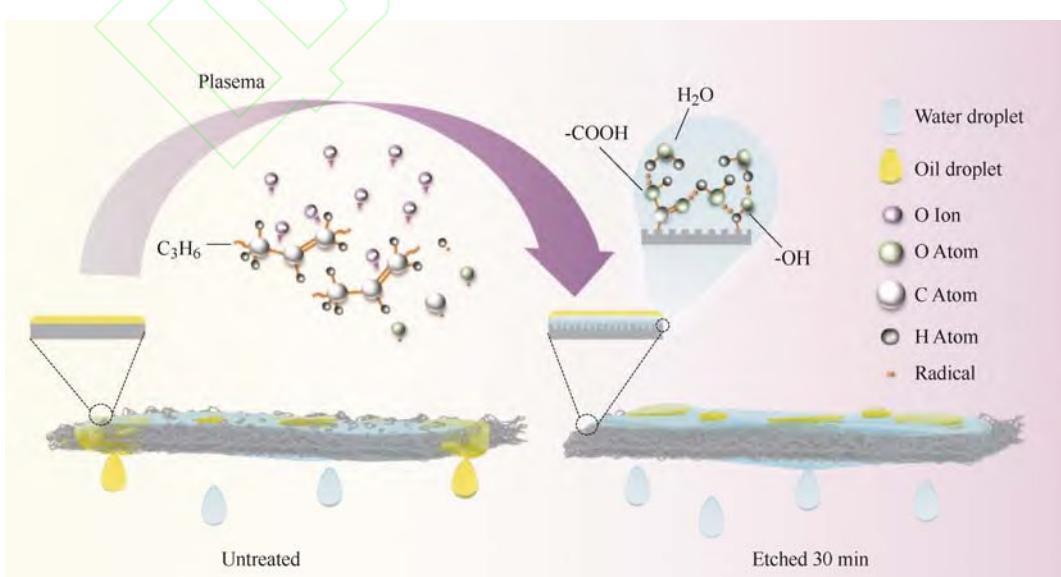


图9 氧等离子体刻蚀处理后的聚丙烯无纺布表面自清洁性机理

Fig. 9 Surface self-cleaning of polypropylene nonwoven fabrics after oxygen plasma etching

3 结论

(1) 采用 PECVD 技术, 通过改变氧等离子体刻蚀时间(5~30 min), 得到文中具有超亲水及水下疏油性能的聚丙烯无纺布。刻蚀时间直接影响无纺布亲水性能优劣, 刻蚀时间为 30 min 时, 表面亲水性能最佳。

(2) 由于聚丙烯无纺布本征存在结晶区与无定形区结构, 在氧等离子体刻蚀过程中, 结晶区和非晶区与氧离子反应的敏感程度各异, 导致刻蚀速率不同, 最终获得了鱼鳞状的表面粗糙微纳结构。

(3) 氧等离子体刻蚀处理在聚丙烯无纺布表面引入了羟基、羧基等亲水性官能团, 促使改性表面获得极低的水接触角(达到浸润状态)和极高的水下油接触角(达到 145°)。

(4) 等离子体刻蚀处理后的聚丙烯无纺布具有良好的自清洁及稳定性。经过 35 次循环处理油水混合物后, 改性材料仍保持了 98.7%以上的油水分离效率, 且表面无油污残留, 重复利用率高。尽管如此, 等离子体刻蚀的时效性问题仍待解决, 后续将针对这一问题开展相关试验。

参 考 文 献

- [1] IVSHINA I B, KUYUKINA M S, KRIVORUCHKO A V, et al. Oil spill problems and sustainable response strategies through new technologies[J]. Environmental Science: Processes Impacts, 2015, 17(7): 1201-1219.
- [2] WAHI R, CHUAH L A, CHOONG T S Y, et al. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 113: 51-63.
- [3] 王长青, 张西华, 宁朋歌, 等. 含油废水处理工艺研究进展及展望[J]. 化工进展, 2021, 40(1): 451-462.
WANG Changqing, ZHANG Xihua, NING Pengge, et al. Research advances and perspective on treatment processes for oily wastewater[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(1): 451-462. (in Chinese)
- [4] FENG Z Y, CUI M W. Separation of non-sulfonated oil from industrial petroleum sulfonate[J]. Chemical Engineering Communications, 2020, 207(5): 676-687.
- [5] SALAM D A, SUIDAN M T, VENOSA A D. Biodegradation and toxicity of vegetable oils in contaminated aquatic environments: effect of antioxidants and oil composition[J]. Science of the Total Environment, 2016, 547: 95-103.
- [6] 薛众鑫, 江雷. 仿生水下超疏油表面[J]. 高分子学报, 2012, 12(10): 1091-1101.
XUE Zhongxin, JIANG Lei. Bioinspired underwater superoleophobic surfaces[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2012, 12(10): 1091-1101. (in Chinese)
- [7] 刘林, 熊光耀, 沈明学. 表面微纳结构和化学修饰对润湿性影响研究进展[J]. 中国表面工程, 2023, 36(5): 52-75.
LIU Lin, XIONG Guangyao, SHEN Mingxue. Research progress on the effect of surface micro-nano structure and chemical modification on wettability[J]. China Surface Engineering, 2023, 36(5): 52-75. (in Chinese)
- [8] CORTESE B, CASCHERA D, PADELETTI G, et al. A brief review of surface-functionalized cotton fabrics[J]. Surface Innovations, 2013, 1(3): 140-156.
- [9] WANG J T, FU Y K, ZHANG X X, et al. Fabrication of polypropylene fabric with green composite coating for water / oil mixture and emulsion separation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 641(20): 128554.
- [10] YANG P, YANG J L, WU Z Q, et al. Facile fabrication of superhydrophilic and underwater superoleophobic surfaces on cotton fabrics for effective oil / water separation with excellent anti-contamination ability[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 628(5): 127290.
- [11] CAO Y Z, LIU N, ZHANG W F, et al. One-step coating toward multifunctional applications: oil / water mixtures and emulsions separation and contaminants adsorption[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2016, 8(5): 3333-3339.
- [12] LU J W, LI F C, MIAO G, et al. Superhydrophilic/superoleophobic shell powder coating as a versatile platform for both oil / water and oil / oil separation[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 637(1): 119624.
- [13] ZHOU H, WANG H X, NIU H T, et al. A waterborne coating system for preparing robust, self - healing, superamphiphilic surfaces[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(14): 1604261.
- [14] 李昱鹏, 孟祥任, 刘玉霞, 等. 射频等离子体改性 PTFE 表面液滴撞击接触起电对润湿性的影响[J]. 中国表面工程, 2023, 36(6): 145-154.
LI Yupeng, MENG Xiangren, LIU Yuxia, et al. Effect of contact electrification during water droplet impact on the wettability of PTFE surfaces modified by radio frequency plasma[J]. China Surface Engineering, 2023, 36(6):

- 145-154. (in Chinese)
- [15] 张栋, 陈仁德, 智理, 等. 高透光氧化硅涂层的低温制备及微观结构调整[J]. 表面技术, 2018, 47(8): 51-57.
ZHANG Dong, CHEN Rende, ZHI Li, et al. Low temperature preparation and microstructure adjustment of high transmittance silicon oxide coatings[J]. Surface Technology, 2018, 47(8): 51-57. (in Chinese)
- [16] KO T J, CHO S, KIM S, et al. Direct recovery of spilled oil using hierarchically porous oil scoop with capillary-induced anti-oil-fouling[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 410: 124549.
- [17] KIAMEHR Z, MOZAFFARI S. Investigating the wetting behavior of polypropylene hydrophobic membrane using CF₄ plasma treatment[J]. Modern Physics Letters B, 2023, 37(26): 350104.
- [18] PARK Y W, INAGAKI N. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) film by remote Ar, H₂, and O₂ plasmas[J]. Polymer, 2003, 44(5): 1569-1575.
- [19] LV J C, ZHOU Q Q, ZHI T, et al. Environmentally friendly surface modification of polyethylene terephthalate(PET) fabric by low-temperature oxygen plasma and carboxymethyl chitosan[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 118: 187-196.
- [20] JIANG X C, GUO P, CUI L, et al. Tribological behavior of silicon and oxygen co-doped hydrogenated amorphous carbon coatings on polyether ether ketone[J]. Diamond Related Materials, 2023, 132: 109650.
- [21] SHIN Y, SON K, YOO D I, et al. Functional finishing of nonwoven fabrics. I. Accessibility of surface modified PET spunbond by atmospheric pressure He / O₂ plasma treatment[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(6): 4306-4310.
- [22] WOHLFART E, FERNÁNDEZ-BLÁZQUEZ J P, KNOCHE E, et al. Nanofibrillar patterns by plasma etching: the influence of polymer crystallinity and orientation in surface morphology[J]. Macromolecules, 2010, 43(23): 9908-9917.
- [23] PEDRONI M, VASSALLO E, ALOISIO M, et al. Nature-inspired antibacterial poly(butylene succinate)(PBS) by plasma etching nanotexturing for food packaging applications[J]. Surface Coatings Technology, 2023, 471: 129828.
- [24] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.
- [25] KIM J, MOON M W, KIM H Y. Capillary rise in superhydrophilic rough channels[J]. Physics of Fluids, 2020, 32(3): 032105-032105.
- [26] AHMED M H, BYRNE J A, MCLAUGHLIN J A D, et al. Comparison between FTIR and XPS characterization of amino acid glycine adsorption onto diamond-like carbon (DLC) and silicon doped DLC[J]. Applied Surface Science, 2013, 273: 507-514.
- [27] MAHADIK D B, SHINDE S S, BHOSALE C H, et al. Physical properties of chemical vapour deposited nanostructured carbon thin films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 509(5): 1418-1423.
- [28] JIANG S, XI J F, DENG W, et al. Low-cost and high-wet-strength paper-based lignocellulosic adsorbents for the removal of heavy metal ions[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 158: 112926.
- [29] HU M X, YANG Q, XU Z K. Enhancing the hydrophilicity of polypropylene microporous membranes by the grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate via a synergistic effect of photoinitiators[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 285(1): 196-205.
- [30] PANDIYARAJ K N, SELVARAJAN V, DESHMUKH R R, et al. Adhesive properties of polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma[J]. Vacuum, 2008, 83(2): 332-339.
- [31] WANG L, WEI J F, ZHAO K Y, et al. Preparation and characterization of high-hydrophilic polyhydroxy functional PP hollow fiber membrane[J]. Materials Letters, 2015, 159: 189-192.
- [32] MOLINA R,ERRA P, JULIÀ L, et al. Free radical formation in wool fibers treated by low temperature plasma[J]. Textile Research Journal, 2003, 73(11): 955-959.
- [33] PASCUAL M, BALART R, SÁNCHEZ L, et al. Study of the aging process of corona discharge plasma effects on low density polyethylene film surface[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(14): 4901-4909.
- [34] KYLIÁN O, KUZMINOVÁ A, HANUŠ J, et al. Super-hydrophilic SiO_x coatings prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition combined with gas aggregation source of nanoparticles[J]. Materials Letters, 2018, 227: 5-8.
- [35] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. Transaction of the Faraday Society, 1944, 40: 546-551.
- [36] YAN T, CHEN X Q, ZHANG T H, et al. A magnetic

- pH-induced textile fabric with switchable wettability for intelligent oil / water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 52-63.
- [37] YANG S L, LI M H, FANG G L, et al. Flexible cement-sand coated cotton fabrics with superhydrophilic and underwater superoleophobic wettability for the separation of water / oil mixtures and oil-in-water emulsions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 608: 125611.
- [38] ZHAO P, QIN N, REN L C, et al. Surface modification of polyamide meshes and nonwoven fabrics by plasma etching and a PDA / cellulose coating for oil / water separation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 883-891.
- [39] TIAN Y, SU B, JIANG L. Interfacial material system exhibiting superwettability[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(40): 6872-6897.
- [40] JU J P, WANG T M, WANG Q H. Superhydrophilic and underwater superoleophobic PVDF membranes via plasma-induced surface PEGDA for effective separation of oil-in-water emulsions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 481: 151-157.

作者简介: 陈婧颖, 女, 2000 年出生, 硕士。主要研究方向为等离子体改性柔性基底润湿性调控。

E-mail: chenchangying@nimte.ac.cn

马冠水(通信作者), 男, 1988 年出生, 博士, 副教授, 硕士研究生导师。主要研究方向为功能改性涂层及其在新能源领域应用。

E-mail: maguanshui@nimte.ac.cn

汪爱英(通信作者), 女, 1975 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为表面强化涂层材料与功能改性。

E-mail: aywang@nimte.ac.cn