

Modificación superficial, caracterización y desempeño funcional de membranas hidrofóbicas

Surface modification, characterization and functional performance of hydrophobic membranes

Alexis Daniel Funes Pérez¹, Diego Orozco González¹, Daniela Preciado Díaz¹, Guadalupe Falcón Millán², María del Pilar González Muñoz².

¹División de Ciencias Naturales y Exactas, PE Licenciatura en Química, Noria Alta S/N; C.P. 36050; Guanajuato, Gto. ²Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Cerro de la, Venada S/N, 36033 Guanajuato, Gto. Universidad de Guanajuato. gomupi@ugto.mx

Resumen

En el presente trabajo se plantea una metodología de modificación para obtener membranas con superficies superhidrofóbicas y superoleofílicas que permiten separar eficientemente agua de hexano y diésel. Se utilizaron membranas comerciales de fluoruro de polivinilideno (PVDF) las cuales fueron sometidas a un proceso de activación alcalina y posterior recubrimiento por inmersión con polidimetilsiloxano (PDMS). Los resultados muestran que el ángulo de contacto utilizando agua tiende a disminuir respecto al observado con la membrana prístina, desde 119.0° hasta 77.8°, y a incrementar después del recubrimiento logrando alcanzar ángulos de contacto superhidrofóbicos (hasta 157.8°). La espectroscopía de dispersión Raman nos ayudó a identificar los cambios en la composición química de las membranas antes y después de la modificación, para evitar la degradación alcalina, observando las señales del doble enlace carbono-carbono formado tras la dehidrofluoruración, y a observar las señales del polidimetilsiloxano en la superficie de la membrana después del recubrimiento. En cuanto al desempeño funcional se logró obtener soluciones con un mínimo porcentaje de agua y un flujo superior al de las membranas sin modificar.

Palabras clave: Modificación; membranas; superficies superhidrofóbicas; caracterización; desempeño funcional.

Introducción

El agua contenida en el combustible es un contaminante tanto o más peligroso que las partículas sólidas, las algas, las bacterias etc., aunque durante mucho tiempo no se le haya tratado como tal. El contenido de agua en el combustible puede generar múltiples problemas:

Óxido y Corrosión: Se produce óxido, cuando el agua entra en contacto con superficies metálicas. Este óxido se desprende en forma de pequeñas partículas, uniéndose al combustible. Asimismo, la oxidación del combustible provocada por el agua da lugar a la creación de diferentes productos como ácidos y gomas.

Cascarilla: Provocada por el contacto del agua con superficies metálicas.

Abrasión: Expone las superficies metálicas debido a la falta de lubricación suficiente.

Sólidos blandos: En ocasiones algunas moléculas de la cadena de los aditivos se disocian, combinándose con las moléculas de agua dando lugar a un nuevo componente denominado sólido blando o materia blanda, que tienen comportamiento de sólido y líquido, dependiendo de la fuerza aplicada, y están formadas por moléculas unidas por fuerzas intermoleculares relativamente débiles.

Crecimiento microbiano: El calor junto con el agua proporcionan un excelente escenario para la creación de algas y bacterias que a su vez dan lugar a limos que contaminan el combustible.

La presencia de agua en el combustible puede ser provenir de diferentes fuentes: La manipulación del combustible en las diferentes fases que se den desde que sale de refinería hasta que se introduce en los depósitos de los vehículos. Las condensaciones en los depósitos de almacenamiento, la humedad en el ambiente, el agua libre producida cuando se supera el punto de saturación, la deficiente protección de respiraderos, sellos, puerto.

El diésel contiene agua en estado disuelto, pero cuando este contenido supera el punto de saturación, su exceso se precipitará como agua libre. Cuando el combustible está caliente puede llegar a contener 90 ppm, siendo 60 ppm cuando se enfría. Esta diferencia de 30 ppm será la se precipitará como agua libre en el fondo de los depósitos.

Uno de los métodos más efectivos para separar agua del combustible es mediante un sistema de filtración que tenga una membrana con una alta eficiencia de separación. Para lograr esta alta eficiencia es necesario tener membranas con superficies superhidrofóbicas y superoleofílicas.

Conseguir superficies con humectabilidad extrema facilita la permeación de la fase que se desea purificar y retener con mayor eficiencia la fase inmiscible. Jiang et al. modificaron membranas de PVDF con diferentes proporciones de SiO₂ para incrementar la hidrofobicidad hasta obtener superficies superhidrofóbicas, esta característica mejoró hasta 62 % la tasa de permeación y permitió una mayor purificación del hexano permeado. Además, se ha reportado que membranas con superficie superhidrofílica o superhidrofóbica facilita su limpieza y reutilización en múltiples ciclos manteniendo altas eficiencias de separación ayudando a prolongar la vida útil de las membranas. Las membranas poliméricas como las membranas de PVDF son de las más utilizadas por su alta resistencia química y gran inherencia. Sin embargo, no poseen grupos activos que puedan reaccionar químicamente con las moléculas del agente modificador, por lo que deben ser activadas previamente mediante la introducción de grupos hidroxilo o radicales libres.

Una estrategia efectiva para lograr una modificación superficial del PVDF es someterlo a una activación alcalina mediante un tratamiento alcalino con NaOH; fenómeno que ha sido estudiado desde las últimas 3 décadas y del cual se ha comprobado que mejora propiedades intrínsecas del material como la conductividad eléctrica, la adhesividad y las propiedades de humectación. (Ahmed et al., 2021). A pesar de que existe mucha incertidumbre sobre los mecanismos de reacción que acontecen durante el proceso de activación, estudios de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Espectroscopía de fotoelectrones inducida por Rayos X (XPS), revelaron que los átomos de oxígeno se encuentran dispuestos en forma de hidroxilos y carbonilos dentro de la cadena polimérica, encontrándose además grupos -COF en menor medida (Liu et al., 2010).

La modificación de la superficie activa de la membrana se puede realizar fácilmente mediante un proceso de inmersión en la solución que contenga el modificador. Para la modificación de membranas de PVDF, se han utilizado diversos compuestos para favorecer la superhidrofobicidad. El polidimetilsiloxano es uno de los compuestos poliméricos más utilizado en la modificación de membranas gracias a su estructura (An et al., 2017), ya que al contener una cadena principal de siloxano (Si-O) sustituida por grupos metilo, éstos le confieren una alta estabilidad química, a su vez, dotando a la membrana modificada con un carácter super hidrofóbico (Feng & Huang, 1992) y la capacidad de utilizarse en procesos de separación por permeación (Si et al., 2022).

A pesar de estos avances, aún persisten algunos desafíos, como la estabilidad mecánica y química del PVDF en medios alcalinos, ya que exposiciones prolongadas a NaOH degradan su integridad estructural (Awanis Hashim et al., 2011), y la optimización de métodos escalables para lograr modificaciones homogéneas y duraderas sigue siendo un área activa de investigación.

En el presente trabajo se injertó un polímero hidrofóbico (polidimetilsiloxano PDMS) sobre los grupos hidroxilo formados en la superficie de la membrana tras la activación alcalina, con la finalidad de formar una monocapa superhidrofóbica y superoleofílica de PDMS. Las membranas se caracterizaron y su desempeño funcional fue evaluado en mezclas de hexano/agua y diésel/agua los resultados de eficiencia de separación y velocidad de flujo fueron comparados con la membrana prístina.

Materiales y métodos

Se utilizaron membranas de PVDF (0.22 µm) modelo Durapore® de la marca Merck, para todas las soluciones acuosas se utilizó agua desionizada tipo II, hidróxido de sodio, tolueno, hexano, alcohol etílico absoluto todos marca Karal, Sylgard™ 184 de Sigma-Aldrich, y gasóleo (diésel) comprado en gasolinera Pemex de Guanajuato, Gto, MX.

El procedimiento de modificación se llevó a cabo en dos etapas: 1) activación química de la superficie y 2) recubrimiento de la membrana (injerto del PDMS).

1) *Activación química de superficie.*

Primeramente, se dio un tratamiento previo al recubrimiento a las prístinas, el cual constó de un baño con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 5 M a una temperatura de 75 °C durante una hora. En este se tuvo cuidado de que la membrana no tuviera alguna burbuja sobre su superficie y se encontrara completamente sumergida en la solución alcalina. Pasado el tiempo, se realizaron enjuagues a la membrana con agua desionizada por 30 minutos, cambiando el agua de enjuague cada 5 minutos para asegurar la eliminación del álcali de la superficie de la membrana.

2) *Recubrimiento de membrana*

Para preparar la solución que se utilizó para el recubrimiento de las membranas se utilizó el elastómero de silicona SYLGARD™ 184 que consta de dos componentes: PDMS y otro de un catalizador para el curado en relación 10:1; es necesario mencionar que estos dos componentes no deben ser mezclados antes de utilizarse pues de ser así la polimerización comienza y ya no es útil para nuestro trabajo.

La solución de recubrimiento se preparó disolviendo el PDMS en tolueno con una relación 10:1 del monómero de PDMS con agente curante al 10 % m/V. Las membranas activadas se sumergieron en la solución de recubrimiento durante 1h. Después se lavaron con tolueno, etanol, etanol: agua (1:1) y agua para remover los restos de materia orgánica y se secaron a 100 °C durante 1 hora y media.

Pruebas de desempeño funcional

Para estas pruebas, se utilizó un sistema de microfiltración a vacío con una membrana microporosa de Merck®, en este se colocaron las membranas para permear las soluciones de hexano y diésel preparadas para esta parte. Se consideró obtener fracciones de permeado cada 30 segundos para tener un control sobre el volumen obtenido para posteriores cálculos de flujo y determinación de humedad en ellas.

Caracterización de Membranas

1. *Análisis por Espectroscopia Micro-Raman*

La espectroscopia micro-raman se utilizó para la caracterización estructural de los productos obtenidos. Se analizaron muestras de distintas zonas de la membrana (prístina, activada, recubierta y después de permeación), se utilizó un Microscopio Raman Confocal DRX Raman Microscope de Thermo Fisher usando un láser de 780 nm.

2. *Análisis mediante ángulo de contacto*

La medición del ángulo de contacto estático se llevó a cabo en un sistema de ángulo de contacto OCA 15Pro DataPhysics, dispensando una gota de agua desionizada sobre muestras de distintas zonas de la membrana (centro y orilla). Este análisis se llevó a cabo en la membrana prístina, activada, recubierta y después de permeación.

3. *Determinación de porcentaje de agua por titulación Karl Fischer.*

Por medio de titulación Karl Fischer se determinó el contenido de agua de las muestras obtenidas en las pruebas de permeación (en porcentaje). Para esta determinación se utilizó un equipo Fisher 870 KF Titrino plus de Metrohm.

La eficiencia de separación o porcentaje de retención de agua (R_w) se calculó a partir del contenido de agua en la alimentación (C_f) y el contenido de agua en el permeado (C_p) con la siguiente ecuación:

$$R_w(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\%$$

Se determinó la velocidad de flujo del aceite permeado por gravedad midiendo el tiempo que tarda en permear un volumen determinado de aceite, usando la siguiente fórmula:

$$J = \frac{V}{A \times t}$$

donde J es el flujo de aceite ($Lm^{-2}h^{-1}$), V es el volumen de aceite permeado (L), A es el área efectiva de la membrana (m^2) y t es el tiempo de operación (h).

Resultados y discusión

Caracterización mediante espectroscopía Raman.

Los grupos funcionales presentes en la membrana antes y después de la modificación fueron identificados utilizando la técnica de espectroscopía Raman, método que permitió monitorear el comportamiento de los compuestos de interés durante la manipulación de la superficie.

En la *Figura 1* se presentan los espectros de Raman realizando una comparación entre los espectros correspondientes a la membrana pristina, la membrana después de la activación con NaOH 5 M a 75 °C y a la membrana después de sumergirlas en la solución de recubrimiento de PDMS durante 1 h. El espectro muestra una señal de flexión a 1430 cm^{-1} atribuida al grupo CH_2 , esta banda se reporta característica para todas las formas cristalinas de PVDF, se observan dos señales débiles a 841 y 813 cm^{-1} asociadas a la fase β y γ de PVDF respectivamente, sin embargo en el espectro se aprecian las señales a 676 cm^{-1} y 796 cm^{-1} y una señal de alta intensidad a 879 cm^{-1} , estas son características de la fase α lo que nos indica que la membrana presenta una mezcla de fases, predominando la fase α . Después del tratamiento alcalino aparecen nuevas señales en aproximadamente 1129 cm^{-1} en los espectros de dispersión Raman correspondiente a la vibración del enlace C=C que es activo en Raman. También se pueden observar dos señales a 1200 y 1340 cm^{-1} estas se atribuyen a los grupos HC-OH y R3CH respectivamente

Para la membrana donde se ha hecho el injerto de PDMS, se observa que en la región entre 1130 cm^{-1} y 983 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de los enlaces Si-O-Si de la estructura polimérica. En los espectros Raman de la *Figura 1*, se encontraron las mismas señales para las vibraciones de alargamiento simétrico (2967 cm^{-1}) y asimétrico (2906 cm^{-1}) del enlace Si-O-Si; las señales del Si-C se encontraron a 1405 cm^{-1} y 707 cm^{-1} ; la señal a 486 cm^{-1} es característica de Si-O-Si.

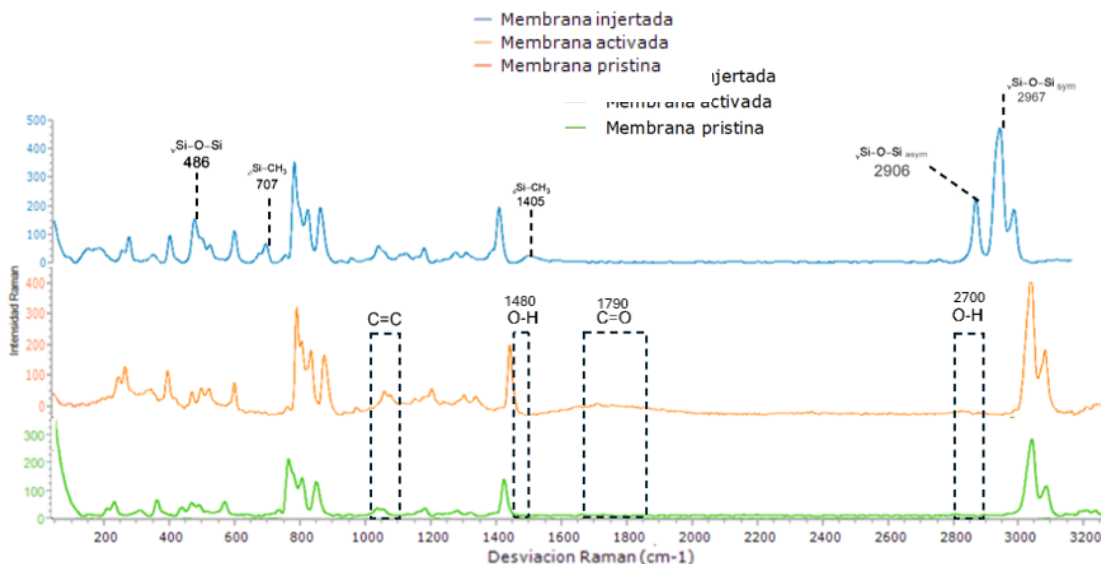


Figura 1. Espectros de dispersión Raman de las Membranas de PVDF: pristina, activada con NaOH e injertada con PDMS. (Elaboración propia)

En la *Figura 2* se muestran los espectros Raman de las membranas injertadas después de ser utilizadas en la permeación de las soluciones de hexano y diésel. En todos los espectros se pueden observar que las señales que corresponden al PDMS siguen estando presentes, lo que nos indica que la capa injertada del polímero hidrofóbico es estable y no se ve afectada por la permeación de solventes o combustible. En la misma figura se puede ver que los espectros de las membranas que han sido utilizadas en la permeación de diésel presentan el fenómeno de fluorescencia, lo cual puede ser atribuido a la presencia de residuos del combustible permeado.

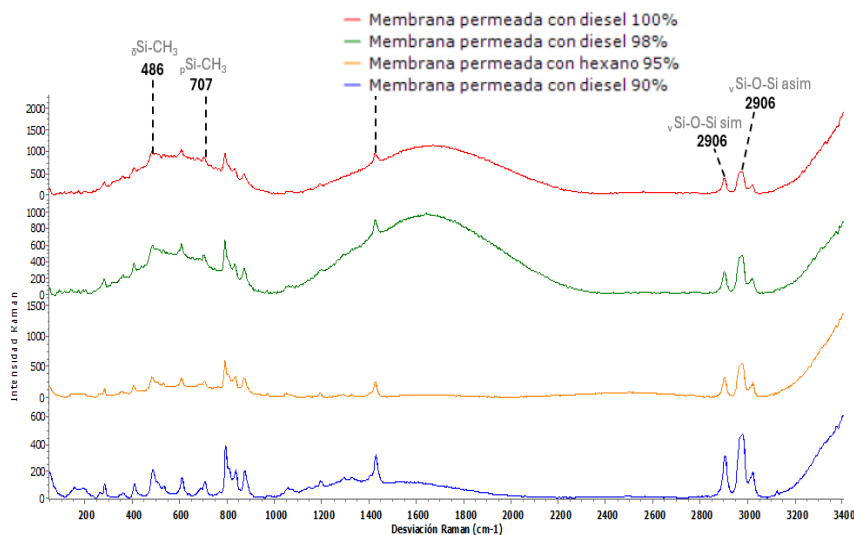


Figura 2. Espectros de dispersión Raman de las membranas de PVDF injertadas con PDMS, después de ser utilizadas en la permeación de diferentes soluciones. Hexano: agua (90:10 y 95:5) y diésel:agua (98.2) y diésel. (Elaboración propia)

Ángulo de contacto.

En la *Figura 3* se presentan los valores de ángulo de contacto obtenido utilizando agua como líquido de medición, así mismo se muestran las fotografías de los perfiles de gota obtenidos durante las mediciones. De manera general, se observa una disminución del ángulo de contacto con el agua entre la membrana de PVDF prístina (119°) y tras la activación alcalina (77.8°), esto era de esperarse ya que después de la dehidrofluoruración se introducen a la superficie de la membrana grupos polares que interaccionan con el agua y por consecuencia es menos hidrófoba, de hecho el valor obtenido después de la activación corresponde al de una superficie hidrofílica es decir un ángulo menor a 90° con agua como líquido de medición. En la misma figura se puede observar que, con la inserción del PDMS a la superficie, el ángulo de contacto corresponde al de una superficie hidrofóbica, siendo un ángulo mayor (157.8°) prístina, el ángulo observado para la membrana injertada corresponde al de una superficie superhidrofóbica, este tipo de superficie presenta ángulos mayores a 150° con el agua. Estos resultados nos sugieren la presencia del polímero hidrofóbico en la superficie de la membrana, la cual es evidente en los espectros de dispersión Raman. Una vez que la membrana ha sido utilizada en la permeación de hexano (136.5°) o diésel (133.7°) se observa un ligero decremento del valor del ángulo respecto al observado para la membrana injertada, estos valores siguen siendo característicos de superficies hidrofóbicas y la disminución puede ser atribuida a que la membrana aún tiene resto de los solventes permeados en su superficie.

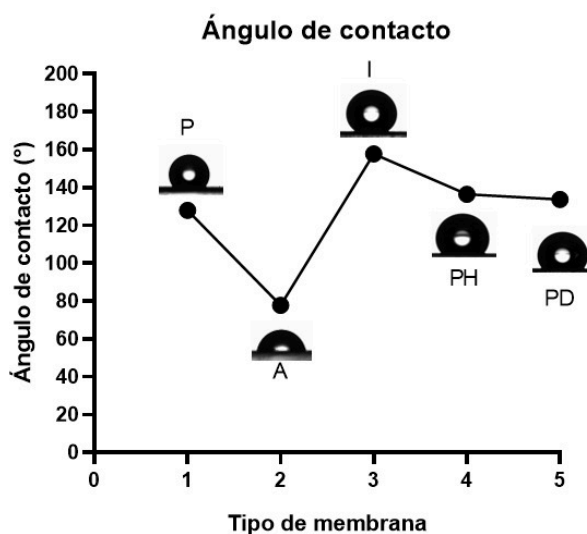


Figura 3. Valores de ángulo de contacto para las distintas membranas: P membrana prístina, A membrana activada, I membrana injertada, PH permeada con hexano y PD permeada con diésel. (Elaboración propia)

Desempeño funcional.

El desempeño funcional de las membranas fue evaluado en términos de flujo de permeado, así como la eficiencia de separación evaluada en términos de porcentaje de retención de agua (% R) para mezclas preparadas en el laboratorio de hexano:agua y diésel:agua. En la *Figura 4* y *Figura 5* se presentan los resultados del estudio comparativo entre la membrana de PVDF sin modificar o membrana prístina y las membranas recubiertas con PDMS evaluando la eficiencia de separación (% retención) y la velocidad de flujo de permeado respectivamente. Como se puede observar en la *Figura 4*, se colectaron permeatos cada 10 minutos durante 30 segundos cada uno para cada membrana y se analizaron para determinar su contenido de agua, la eficiencia de separación es mejorada con el recubrimiento reteniendo hasta un 96 % la fase

acuosa, mientras que la membrana sin modificar solo retiene el 92 %. En general, se obtuvieron mejores rendimientos de separación cuando la membrana ha sido modificada mediante la inserción del PDMS, en el caso de las mezclas de diésel:agua, también se logra incrementar la retención de agua, teniendo porcentajes de retención de agua por encima del 95 % para la membrana prístina y del 100 % con la membrana injertada. Estos resultados habrían que corroborarlos pues la técnica utilizada para la cuantificación de agua, no detectó el agua presente en los permeados obtenidos, lo cual nos indica que el agua se retuvo prácticamente en un 100 %, sin embargo, se podría utilizar una mayor cantidad de muestra o bien realizar algunos cambios a la metodología que nos permita detectar menores cantidades de agua. Este comportamiento es el esperado ya que con la inserción del PDMS se logran tener superficies con un alto grado de hidrofobicidad lo cual hará que la permeación de agua a través de ella resulte más complicada, teniendo como resultado mayores porcentajes de retención de la misma.

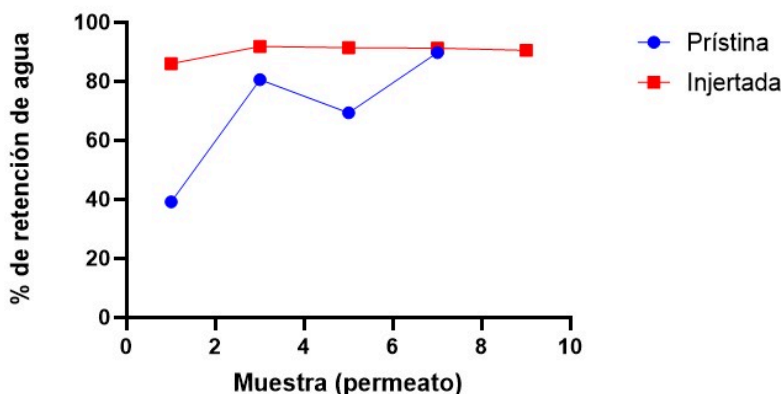


Figura 4. Eficiencia de separación utilizando la membrana de PVDF prístina y la membrana injertada con PDMS, retención de agua en mezclas de hexano:agua (95:5) para los permeatos obtenidos en el sistema de filtración. (Elaboración propia)

En cuanto a la velocidad de flujo de permeado, se puede observar en la Figura 5, que con el recubrimiento se tiene una mejora respecto a la membrana prístina utilizando el sistema de filtración simple por gravedad. El flujo graficado corresponde al promedio obtenido de las diferentes fracciones tomadas durante el experimento. Para todas las fases de alimentación permeadas se puede observar que el flujo es mayor cuando se utiliza en el sistema la membrana modificada por inserción de PDMS, que cuando se utiliza la membrana de PVDF prístina, estos resultados nos indican que también se modificó la oleofilicidad de las membranas logrando tener membranas con superficies superhidrofóbicas y superoleofilicas, en comparación con la membrana prístina.

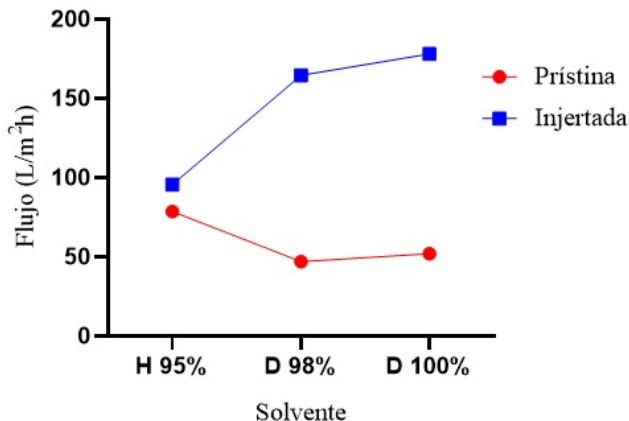


Figura 5. Flujo promedio obtenido en el sistema de filtración, utilizando la membrana de PVDF prístina o la membrana injertada con PDMS, para diferentes soluciones de alimentación: H95% - mezcla hexano:agua (95:5); D 98% - mezcla de diésel:agua (98:2) y D-100% - diésel. (Elaboración propia)

Conclusiones

Siguiendo una metodología sencilla de modificación mediante activación alcalina y recubrimiento por inmersión se logró conseguir superficies superhidrofóbicas. El cambio en la humectabilidad de las membranas indicó la modificación de las membranas de PVDF con PDMS, teniendo un incremento del porcentaje de retención de agua en las mezclas de hexano:agua, así como diésel:agua. Las membranas PVDF-PDMS que fueron activadas con NaOH 5 M a 75 °C y recubiertas con PDMS durante 1 hora y secadas en la estufa a 100 °C, permitieron obtener mejores eficiencias de separación y con mayor velocidad de flujo comparadas con las membranas de PVDF sin modificar.

Como perspectiva de este trabajo se pretende evaluar el desempeño funcional de la membrana modificada con la inserción del PDMS permeando soluciones de emulsiones agua en aceite que simulen muestras reales contaminadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Guanajuato por el apoyo económico otorgado a través de la Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado para la realización del Verano de la Ciencia. Y al Laboratorio Nacional LACAPFEM-UG-UAA por la disposición de los equipos de caracterización.

Referencias bibliográficas

Ahmed, M. M., Hruza, J., Stuchlík, M., Antoš, V., Müllerová, J., & Řezanka, M. (2021). Revisiting the polyvinylidene fluoride heterogeneous alkaline reaction mechanism in propan-2-ol: An additional hydrogenation step. *European Polymer Journal*, 156. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110605>

An, A. K., Guo, J., Lee, E. J., Jeong, S., Zhao, Y., Wang, Z., & Leiknes, T. O. (2017). PDMS/PVDF hybrid electrospun membrane with superhydrophobic property and drop impact dynamics for dyeing wastewater treatment using membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 525, 57–67. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2016.10.028>

Awanis Hashim, N., Liu, Y., & Li, K. (2011). Stability of PVDF hollow fibre membranes in sodium hydroxide aqueous solution. *Chemical Engineering Science*, 66(8), 1565–1575. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.12.019>

Feng, X., & Huang, R. Y. M. (1992). Separation of isopropanol from water by pervaporation using silicone-based membranes. *Journal of Membrane Science*, 74(1–2), 171–181. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)87081-8](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)87081-8)

Liu, Q. F., Lee, C. H., & Kim, H. (2010). Performance evaluation of alkaline treated poly(vinylidene fluoride) membranes. *Separation Science and Technology*, 45(9), 1209–1215. <https://doi.org/10.1080/01496391003775808>

Si, Z., Wu, H., Qin, P., & Van der Bruggen, B. (2022). Polydimethylsiloxane based membranes for biofuels pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 298, 121612. <https://doi.org/10.1016/J.SEP PUR.2022.121612>

S. Jiang, X. Meng, B. Chen, N. Wang, G. Chen, Electrospinning superhydrophobic–superoleophilic PVDF–SiO₂ nanofibers membrane for oil–water separation, *J Appl Polym Sci* 137 (2020). <https://doi.org/10.1002/app.49546>.

D.L. Zhou, D. Yang, D. Han, Q. Zhang, F. Chen, Q. Fu, Fabrication of superhydrophilic and underwater superoleophobic membranes for fast and effective oil/water separation with excellent durability, *J Memb Sci* 620 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118898>.

Z. Bao, D. Chen, N. Li, Q. Xu, H. Li, J. He, J. Lu, Superamphiphilic and underwater superoleophobic membrane for oil/water emulsion separation and organic dye degradation, *J Memb Sci* 598 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117804>.

Z. Zhang, Y. Yang, C. Li, R. Liu, Porous nanofibrous superhydrophobic membrane with embedded Au nanoparticles for the integration of oil/water separation and catalytic degradation, *J Memb Sci* 582 (2019) 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.024>.

G.J. Ross, J.F. Watts, M.P. Hill, P. Morrissey, Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by alkaline treatment: 1. The degradation mechanism, *Polymer (Guildf)* 41 (2000) 1685–1696. [doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00343-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00343-2).

Q.F. Liu, C.H. Lee, H. Kim, Performance evaluation of alkaline treated poly(vinylidene fluoride) membranes, *Sep Sci Technol* 45 (2010) 1209–1215. <https://doi.org/10.1080/01496391003775808>.

M. Zhang, H. Ning, J. Shang, F. Liu, S. Peng, A robust superhydrophobic-superoleophilic PDMS/Al₂O₃/CM composite ceramic membrane: Stability, efficient emulsified oil/water separation, and anti-pollution performance, *Sep Purif Technol* 328 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124864>

Y. Zhao, J. Guo, Y. Li, X. Zhang, A. Kyoungjin An, Z. Wang, Superhydrophobic and superoleophilic PH-CNT membrane for emulsified oil-water separation, *Desalination* 526 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115536>

S. Ma, H. Li, Z. Cao, W. Shi, H. Fan, Highly adhesive bioinspired membrane for efficient oil/water separation by optimization of synergistic effects of hierarchical structure and superhydrophobic modification, *React Funct Polym* 202 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2024.106002>