

蔗糖模板法制备 PDMS 多孔材料 及其吸油性能研究

赵佳钧 叶会见 张冰攀 楼才溢 任思佳 郁家豪 祁 玥 徐立新*

(浙江工业大学健行学院,杭州 310014)

摘 要 以聚二甲基硅氧烷(PDMS)、环己烷为原料,蔗糖为模板,采用模板滤取法简单安全地制备出 PDMS 三维多孔材料。采用扫描电子显微镜、接触角测试、万能力学试验机对 PDMS 多孔材料的结构形貌及性能进行表征,并考察了蔗糖粒径和环己烷用量对 PDMS 多孔材料吸油性能的影响。结果表明:采用不同粒径的蔗糖混合物作为模板、环己烷用量为 6g 制得的 PDMS 多孔材料的吸油性能最佳,吸油率最高达到 1521%。此外,PDMS 多孔材料可通过机械挤压的方式循环使用 20 次以上,且不引起力学强度和吸油性能的下降。

关键词 多孔材料,聚二甲基硅氧烷,蔗糖,模板滤取法,吸油率

Study on preparation and oil-absorption property of porous PDMS material used sugar-template method

Zhao Jiajun Ye Huijian Zhang Bingpan Lou Caiyi Ren Sijia Yu Jiahao Qi Yue Xu Lixin

(School of Jianxing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract Three-dimensional porous polydimethylsiloxane (PDMS) material was prepared by using PDMS and cyclohexane as raw materials, sugar as template, through template-leaching method which was simple and safe. The morphology and properties of porous PDMS was characterized with scanning electron microscopy (SEM), contact angle (CA) and universal testing machine. The effects of sugar size and cyclohexane amount on the oil-absorption performance of PDMS were studied. The experiment results indicated that when the amount of cyclohexane was 6.0g, the PDMS obtained with different size of sugar exhibited the optimal oil-absorption capacity of 1521%. Furthermore, the absorbed oils or organic solvents can be recovered by compressing porous PDMS, and after 20 absorbing/recovering cycles, porous PDMS showed little loss of their absorption capacities and mechanical properties.

Key words porous material, polydimethylsiloxane, sugar, template leaching, oil absorption ratio

近年来,由于油品泄漏事故的频繁发生和工业含油废水的大量排放,对水体造成了极大的污染与破坏,并对人类健康和环境产生了巨大的威胁。采用吸附材料对油性废水进行吸油处理是最常用的方法之一。传统的吸油材料有玉米秸秆^[1]、沸石^[2]和活性炭^[3]等,主要依靠毛细作用将油吸附于材料表面,吸油效果较差,存在的问题为:(1)吸油速率慢,吸油倍率较低;(2)油水选择性差,在吸油的同时往往也吸水;(3)吸油后保油性差,稍加压就会漏油。这些缺点限制了其在实际油品泄漏事故中的应用。因此,研究具有高吸油性能、制备方法简单和原料成

本较低的多孔吸油材料显得越来越重要。

聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有无味无毒、价格低廉、弹性较高、化学稳定性及较低的表面自由能等特点,使其成为一种构建多孔吸油体系的理想材料。模板法是构建材料多孔结构的常用方法,常用的模板包括蔗糖^[4-5]、氯化钠^[6]、碳酸氢钠(NaHCO_3)^[7]和乳化液滴^[8-10]等。其中,蔗糖模板法因其简单的制备过程、较好的成本效益和环境友好等受到日益广泛的关注。Choi 等^[4]采用蔗糖模板法合成了 PDMS 多孔材料,其最高吸油倍率为 1100%,但是此方法需对蔗糖进行预处理,且 PDMS 预聚物在真

基金项目:国家自然科学基金项目(21474091,51707175);浙江省自然科学基金项目(LQ16E030009,LY18B040005);全国大学生创新创业训练计划项目(201710337022);浙江省大学生科技创新活动计划(新苗人才计划)项目(2017R403012)

作者简介:赵佳钧(1996-),男,本科,主要研究方向为聚合物多孔材料的设计、制备及其应用研究。

联系人:徐立新(1973-),男,博士,教授,研究方向为石墨烯/聚合物功能杂化材料的设计、制备及其应用研究。

空环境中难以渗入蔗糖模板,吸油倍率也有待提高。刘俊等^[5]以二甲苯作为溶剂稀释 PDMS 预聚物,通过蔗糖模板制备了具有良好吸油能力的 PDMS 多孔材料,但是使用该方法制备的多孔材料粘性较强,蔗糖难以完全溶解,孔道结构存在缺陷。虽然制得的 PDMS 多孔材料均具有良好的吸油性能,但是材料制备的溶剂和材料的力学性能等都有待进一步探究。

本研究以 PDMS、环己烷为原料,蔗糖为致孔模板,通过模板滤取法制备了 PDMS 多孔材料,考察了蔗糖粒径和环己烷用量对 PDMS 多孔材料吸油性能的影响,并研究了 PDMS 多孔材料的力学性能和循环使用性能。

1 实验部分

1.1 原料

PDMS、交联剂(产品号 Sylgard184),美国道化学公司;蔗糖(用标准分样筛分成不同的粒径,粗糖:1400~1700 μm ,中糖:850~1000 μm ,细糖:250~425 μm),杭州远通食品有限公司;环己烷(分析纯),杭州双林化工试剂厂;无水乙醇(分析纯),安徽安特食品股份有限公司;苏丹红Ⅲ(分析纯),阿拉丁化学试剂有限公司。

1.2 样品的制备

按 10:1 的配合比称取 PDMS 预聚物和交联剂共 5.5g,混合搅拌均匀,再称取一定量的环己烷(用量分别为 0、3.0、6.0 和 9.0g)加入到上述体系,搅拌均匀至无气泡。最后加入 30g 不同粒径的蔗糖或蔗糖混合物(粗糖、中糖、细糖的配合比为 1:4:5),搅拌均匀后在聚四氟乙烯模具中压平。然后采用电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型,上海精宏仪器设备有限公司)60 $^{\circ}\text{C}$ 固化 12h,即得到 PDMS-蔗糖固体混合物。将其放入 80 $^{\circ}\text{C}$ 的热水中使蔗糖溶解,并用蒸馏水、无水乙醇洗涤多次以去除残留的溶剂。最后,烘干即得 PDMS 多孔海绵状物。

1.3 样品测试

采用扫描电子显微镜(SEM, VEGA 3 SBH 型,捷克 Tescan 公司)观察样品的形貌。采用接触角测量仪(CA, OCA30 型,德国 Dataphysic 公司)对样品的疏水性进行表征。采用万能材料试验机(INSTRON 2345 型,美国 INSTRON 公司)按 GB/T 7757—2009 对样品进行力学性能测试,压缩速率为 1mm/min。样品的吸油率采用氯仿等有机物作为油对象,在室温下将样品放入有机物中静置

5min,根据吸油率 $= (m_1 - m_0)/m_0 \times 100\%$, (m_0 、 m_1 分别为吸油饱和前后的质量,g),计算吸油率。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

采用不同粒径的蔗糖混合物制得的 PDMS 多孔材料的 SEM 图见图 1。从图可以看出,制得的 PDMS 多孔材料具有三维连通的多级孔道结构,且孔道大小与蔗糖粒径相近。由此说明,采用蔗糖作为模板可简单方便地制得开孔型的 PDMS 三维多孔材料。

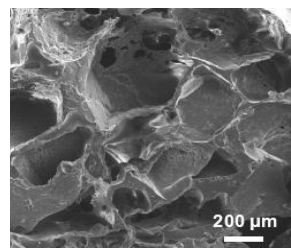


图 1 蔗糖混合物制得的 PDMS 多孔材料的 SEM 图

2.2 PDMS 多孔材料的接触角分析

去离子水和正己烷(均为 7 μL)在 PDMS 多孔材料表面的接触角见图 2。由图 2(a)可以看出,水在 PDMS 多孔材料表面的静态接触角 124.2 $^{\circ}$,而正己烷等有机物的接触角近乎为 0 $^{\circ}$,即完全浸润

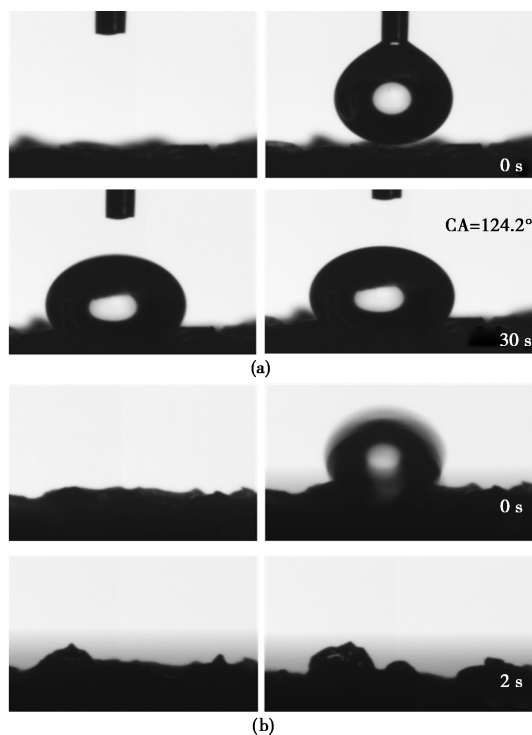


图 2 水(a)和正己烷(b)在 PDMS 多孔材料表面的接触角图

[见图 2(b)], PDMS 多孔材料具有良好的亲油疏水性。这主要由于 PDMS 自身具有较低的表面自由能和材料致孔后的三维多孔结构引起的。PDMS 的表面自由能为 $20 \sim 30 \text{ mN/m}$, 其光滑表面的静态水接触角为 105° ^[11]。根据 Cassie-Baxter 模型^[12], PDMS 多孔材料的微米孔结构使得材料表面粗糙化, 当液滴落下时, 由于粗糙表面中截留空气的存在, 使得材料表面的疏水性能进一步提升, 因此 PDMS 多孔材料表面的水接触角大于表面光滑的 PDMS 材料。与水相反, 大部分有机溶剂的表面张力 ($20 \sim 30 \text{ mN/m}$) 与 PDMS 的表面自由能相近, 因此当正己烷等有机物滴落在 PDMS 多孔材料表面时, 会迅速在材料表面铺展开, 并渗入材料的孔道之中。因此, PDMS 多孔材料是一种可用于油水分离的良好材料。

2.3 吸油性能分析

2.3.1 蔗糖粒径对吸油率的影响

以氯仿替代油作为实验物(下同), 不同蔗糖粒径(环己烷固定用量为 3.0 g)对 PDMS 多孔材料吸油率的影响见图 3。从图可以看出, 采用粗糖 ($1400 \sim 1700 \mu\text{m}$) 条件下, PDMS 多孔材料吸油率最低, 这是由于蔗糖粒径越大, 孔的直径越大, 不利于材料的保油, 导致吸油率较低; 而采用细糖 ($250 \sim 425 \mu\text{m}$) 条件下, 吸油率也有所下降, 这可能是由于材料内部孔洞的密度较高, 机械强度下降, 难以支撑自身质量导致材料内部发生部分崩塌所引起的; 而采用蔗糖混合物(粗糖、中糖、细糖的配合比为 $1:4:5$) 条件下, 制得的 PDMS 多孔材料内部的孔隙率相对较高, 储油的空间较大, 且不会发生塌陷, 吸油率最高达到 1241% 。

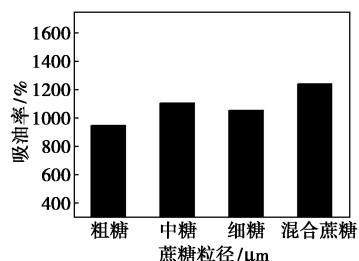


图 3 不同蔗糖粒径对 PDMS 多孔材料吸油率的影响

2.3.2 环己烷用量对吸油率的影响

以蔗糖混合物为致孔模板, 采用不同环己烷用量制得的 PDMS 多孔材料的吸油率见图 4。从图可以看出, 环己烷对 PDMS 多孔材料的吸油性能影响很大, 环己烷用量为 0 、 3.0 、 6.0 和 9.0 g 制得的 PDMS 多孔材料的吸油率分别为 970% 、 1241% 、

1521% 和 1408% , 当加入少量环己烷时, PDMS 因被稀释使得黏度降低, 从而有利于 PDMS 溶液渗入蔗糖间的微小缝隙; 若环己烷用量继续增加会使 PDMS 溶液的浓度下降, 使得用无水乙醇洗去环己烷时, 孔道半径变大, 多孔聚合物骨架更为纤细, 难以支撑自身质量而发生塌陷, 导致吸油率下降。

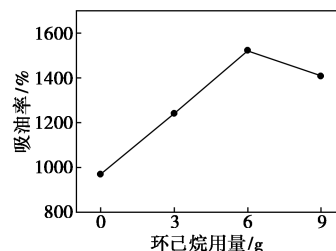


图 4 不同环己烷用量制得的 PDMS 多孔材料的吸油率

2.4 PDMS 多孔材料循环使用性能分析

PDMS 多孔材料主要应用于水面泄露油品的紧急处理, 因此在实际应用时, 若材料可循环使用且吸油性能稳定, 则能达到最大的吸油效率和经济效益。为考察 PDMS 多孔材料的循环使用稳定性, 以氯仿替代油作为实验物进行多次吸油测试。将 PDMS 多孔材料浸入氯仿中, 待其吸附饱和后, 测量其吸油率, 然后通过机械挤压将吸附的大部分氯仿挤出, 并用乙醇清洗多次以除去残留的氯仿, 烘干后, 重新进行吸油试验, 如此循环多次。PDMS 多孔材料循环使用的吸油率见图 5。从图可以看出, PDMS 多孔材料经过 20 次的循环测试表明, PDMS 多孔材料的吸油率基本维持不变, 吸油率仍能达到 1521% , 这表明其具有良好的吸油稳定性。

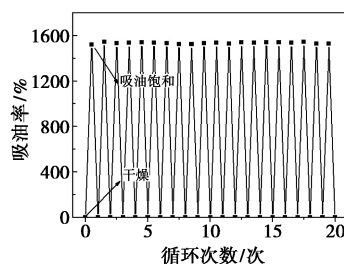


图 5 PDMS 多孔材料的循环使用稳定性

PDMS 多孔材料具有优异的压缩性能。为定量描述其力学性能, 并进一步验证机械挤压法循环利用的合理性, 对 PDMS 多孔材料进行 50 次的疲劳耐久性测试。在 60% 应变条件下, PDMS 多孔材料连续循环挤压 50 次的压缩应力、应变曲线见图 6。从图可以看出, PDMS 多孔材料在 60% 应变条件下进行 50 次压缩循环测试后, 材料的应力、应变曲线没有发生明显的变化, 仍然能够顺利地挤压和回弹;

此外,在测试后,PDMS 多孔材料未出现任何的裂纹和塌陷,由此可以证明,PDMS 多孔材料具有较好的力学性能,且重复挤压仍能够保持自身的强度而不破坏其孔道结构。

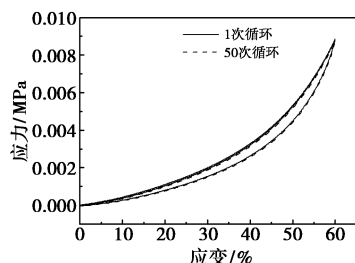


图 6 PDMS 多孔材料连续循环挤压 50 次的压缩应力、应变曲线

3 结论

以 PDMS、环己烷为原料,蔗糖为致孔模板,简单安全地制备了 PDMS 多孔材料。制得的 PDMS 多孔材料具有亲油疏水和连通孔道的特点。采用不同粒径的蔗糖混合作为模板、环己烷用量为 6g 制得的 PDMS 多孔材料的吸油性能最佳,吸油率最高达到 1521%。此外,PDMS 多孔材料可通过机械挤压的方式循环使用 20 次以上,且不引起力学强度和吸油性能的下降。

参考文献

- [1] 王爱勤,王锦涛,康玉茹.一种木棉纤维吸油材料:中国,201110320904.9[P].2013-04-24.
- [2] 李勇.沸石吸附剂脱除炼油废水中低浓度氨氮试验研究[J].油气田环境保护,2003,13(3):6-10.
- [3] 黄维秋,吕艳丽,白娟,等.树脂与活性炭吸附油气的实验研究

[J].环境工程学报,2011,5(7):1586-1591.

- [4] Choi S J, Kwon T H, Im H, et al. A polydimethylsiloxane (PDMS) sponge for the selective absorption of oil from water [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(3): 4552-4556.
- [5] 刘俊,常梦洁,宋丹阳,等.模板法制备多孔聚二甲基硅氧烷及其吸油性能研究[J].化工新型材料,2016,44(5):234-236.
- [6] Williaml M, Robertg D, Joell K, et al. An identification and examination of key reasons why chinese universities develop strategic alliances with foreign universities; reaching out to the international educational community[J]. Tissue Engineering, 2002, 8(1): 43-52.
- [7] Yuen P K, Su H, Goral V N, et al. Three-dimensional interconnected microporous poly (dimethylsiloxane) microfluidic devices[J]. Lab on a Chip, 2011, 11(8): 1541-1544.
- [8] Lantada A D, Iniesta H A, Sánchez B P. Free-form rapid prototyped porous PDMS scaffolds incorporating growth factors promote chondrogenesis[J]. Advances in Materials Science & Engineering, 2014, 2014(1): 1-10.
- [9] Juchniewicz M, Stadnik D, Biesiada K, et al. Porous crosslinked PDMS-microchannels coatings[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2007, 126(1): 68-72.
- [10] Peng S, Hartley P G, Hughes T C, et al. Controlling morphology and porosity of porous siloxane membranes through water content of precursor microemulsion[J]. Soft Matter, 2012, 40: 10493-10501.
- [11] Khorasani M T, Mirzadeh H, Kermani Z. Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: morphology study[J]. Applied Surface Science, 2005, 242(3): 339-345.
- [12] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40(1): 546-551.

收稿日期:2017-04-10

修稿日期:2018-05-09

(上接第 264 页)

- [33] Odawara O. R&Don long ceramiclined pipes produced by centrifugal thermite praess[J]. Int J Mater Prod Technol, 1993, 8(2/3/4): 232-234.
- [34] 李宇洋,贺刚,刘光华,等.超重力燃烧合成快速制备 MgAl₂O₄ 陶瓷的研究[J].稀有金属材料与工程, 2015, 44: 804-807.
- [35] 付帅,朱朋,叶迎华,等. A/MoO₃ 和 Al/Fe₂O₃ 纳米含能薄膜制备与性能表征[J].功能材料, 2013, 44(15): 2213-2221.
- [36] Zhu P, Shen R, Ye Y, et al. Characterization of Al/CuO nanoenergetic multilayer films integrated with semiconductor-bridge for initiator applications[J]. Journal of Applied Phys-

ics, 2013, 113(18): 1-5.

- [37] 吴永胜.一种手工自蔓延切割技术的研究[D].石家庄:机械工程学院, 2009.
- [38] 王森,辛文彤,吴永胜,等.高热剂对燃烧型切割弹切割性能影响的研究[J].金属铸锻焊技术, 2012, 41(13): 202-204.
- [39] 吴艺英,王瑞林,辛文彤,等.装药直径对切割弹燃烧及切割效率的影响[J].电焊技术, 2014, 44(3): 26-30.
- [40] 吴艺英,王瑞林,辛文彤,等.装药长度对切割弹切割性能的影响[J].火工品, 2013(1): 13-16.
- [41] 高强,王宝兴,汪长栓,等.烟火切割技术在油田井下金属管柱切割中的应用[J].工程爆破, 2015, 21(4): 50-53.

收稿日期:2017-04-17

修稿日期:2018-04-15