

超疏水亲油海绵的制备与表征

陈良晓¹ 姚大虎^{1*} 汤慧慧¹ 赵微微¹ 强倩倩¹ 李 鹏²

(1.河南科技大学,化工与制药学院,洛阳 471023;

2.中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室,青岛 266580)

摘 要 以密胺酯海绵为基体,通过正硅酸乙酯反应生成 SiO_2 ,将海绵浸入含 SiO_2 的溶液中,使 SiO_2 引入海绵的孔道表面,利用 SiO_2 与硅烷偶联剂 KH-304 的交联作用,将疏水亲油的 KH-304 引入海绵的孔道表面,从而制备出超疏水亲油海绵。结果表明:引入 KH-304 后的海绵吸水率为 0.3g/g,对氯仿的吸油率为 50.5g/g,具有明显的疏水亲油性。

关键词 密胺酯海绵, SiO_2 ,孔道,疏水亲油

Preparation and characterization of superhydrophobic-lipophilic sponge

Chen Liangxiao¹ Yao Dahu¹ Tang Huihui¹ Zhao Weiwei¹ Qiang Qianqian¹ Li Peng²

(1.School of Chemical Engineering and Pharmacy, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023; 2.State Key Laboratory of Heavy Oil, China University of Petroleum(Eastern China), Qingdao 266580)

Abstract The melamine sponge as the matrix was prepared, silicon dioxide produced by the reaction of tetraethyl silicic acid. Then immersing the sponge into the solution of silicon dioxide, the pore surface of sponge was filled by the crosslinking of silica dioxide and KH-304. Hydrophobic lipophilic sponge was prepared by introducing KH-304 into the pore surface of sponge. The experimental results showed that the water absorption rate of sponge was 0.3g/g, the oil absorption rate for chloroform was 50.5g/g, and its hydrophobic-lipophilic property was obvious.

Key words melamine stearate sponge, silicon dioxide, pore surface, superhydrophobic-lipophilic property

随着石油化工的发展,人类生活水平得到了极大提高,但随之而来的污染问题越来越多,海上漏油、工业三废和有机污染等污染类型给人类的生存环境带来巨大威胁^[1-3],由于凝胶型吸油树脂吸油速率较慢,很难满足特定条件下的快速吸油要求^[4-6]。针对这一问题,超疏水亲油材料成为理想的研究对象^[7]。Zhou 等^[8]将聚苯胺和含氟烷基硅烷涂层到棉织物上,得到油水分离材料,其油水分离率高达 97.8%,操作简单,省时,可重复利用 30 次以上。同时其机械耐用性强,高温、高湿、酸碱等环境对其影响不大。Liu 等^[9]在棉织物表面附着一层 SiO_2 粒子,用十八烷基三氯硅烷进行修饰,制备出了吸油效率较高,可多次重复利用的超疏水-超亲油材料,其对油品及溶剂的吸油可达自身质量的 50 倍左右,经过真空过滤所吸附的油品及溶剂可轻松脱附且不影

响其重复利用效果,可应用于服装和伞业等行业。Zhang 等^[10]通过惰性溶剂诱导相转化法制备了聚偏氟乙烯薄膜,其可在重力作用下达到分离油水的效果,对油水的分离效果高达 99.95%,比商业过滤膜分离效果高出几倍。Huang 等^[11]利用原位聚合法,制备出了纤维状纳米级过滤膜,应用于油包水乳液的分离,其防污性能强,热稳定性及机械耐久效果较好,可多次重复利用。Nguyen 等^[12]采用浸渍法将石墨烯纳米片和聚二甲基硅氧烷植入到海绵上,制备了具有超疏水-超亲油性能的海绵,具有选择性好,可多次回收利用,对油或溶剂的吸收最高可达自身质量的 165 倍,可应用于大范围油污污染。Zhu 等^[13]采用溶液浸泡的方法,先用 Cr_2O_3 、浓硫酸的混合液对海绵进行处理,再在 $\text{pH}=12$,且经乙二胺四乙酸二钠盐、五水硫酸铜和甲醛的混合液对海绵

基金项目:国家自然科学基金(51203186);河南科技大学培育基金(2013ZCX005);河南科技大学大学生研究训练计划(SRTP)

作者简介:陈良晓(1990-),男,硕士,主要研究方向为功能高分子材料。

联系人:姚大虎,副教授,主要研究方向为功能材料的制备及其应用。

进行浸泡,将浸泡后的海绵用硝酸银和正十二烷酸浸泡,得到超疏水-超亲油的油水分离材料。本研究以密胺海绵为材料,经过改性,制备了超疏水的快速吸油海绵材料。

1 实验部分

1.1 试剂

乙醇;正硅酸乙酯;氨水;氯仿;正己烷;石油醚;甲苯;四氢呋喃;丙酮;溴丙烯;硅烷偶联剂 KH-304。

1.2 含 SiO₂ 海绵的制备

将密胺酯海绵放入蒸馏水中超声清洗 2—3 次,然后将密胺酯海绵用无水乙醇超声清洗 2—3 次。将清洗干净的密胺酯海绵放入烘箱中烘干。取 4mL 氨水、20mL 正硅酸乙酯、150mL 乙醇和 20mL 水放入圆底烧瓶中在室温下搅拌至溶液变成乳白色,保持温度不变将预处理过的海绵放入溶液中让其吸收,2h 后将海绵取出,将所得海绵放入 80℃ 烘箱里烘干后取出放入乙醇中浸泡 0.5h,取出再放入烘箱烘干后再浸泡进乙醇中,反复 3 次,得到含 SiO₂ 海绵。

1.3 超疏水 SiO₂/KH-304 海绵的制备

将 KH-304 溶于乙醇中配成一定浓度的溶液,在 45℃ 下搅拌 1h 使其混合均匀。将含 SiO₂ 的海绵浸泡入上述溶液并在 45℃ 下浸泡 48h 后取出,将所得海绵放入 50℃ 烘箱里烘干后取出放入乙醇中浸泡 0.5h,取出放入烘箱烘干后再浸泡进乙醇中,反复 3 次,得到超疏水 SiO₂/KH-304 海绵。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 含量对海绵的影响

经实验发现当 SiO₂ 在海绵中含量过高时,制备出的海绵不仅质量大而且表面较硬,导致所制得的海绵密度增大使其吸油率降低。当 SiO₂ 在海绵中含量过低时,所制备的海绵因 SiO₂ 含量过低,海绵中引入的硅烷不能充分附着于海绵之中,从而起不到改性的目的。

2.2 FT-IR 分析

含 SiO₂ 海绵的 FT-IR 谱图见图 1。由图可知,1520 和 1480cm⁻¹附近的吸收峰归属于密胺酯海绵上 N—H 键的伸缩振动;1305cm⁻¹处吸收峰归属于密胺酯海绵 N=C 键的伸缩振动;1065cm⁻¹处吸收峰归属于 Si—O 基团的伸缩振动。由此可知, SiO₂ 成功引入到密胺酯海绵之中。

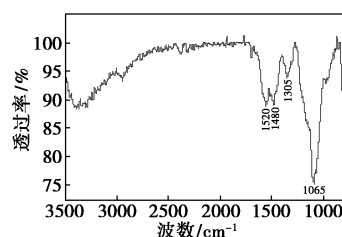


图 1 含 SiO₂ 海绵的 FT-IR 谱图

2.3 SEM 分析

图 2 为引入 SiO₂/KH-304 前后海绵的 SEM 图。由图可知,海绵的空间结构中填充了大量的白色物质,由此可知所制备的 SiO₂/KH-304 成功引入到了海绵之中。

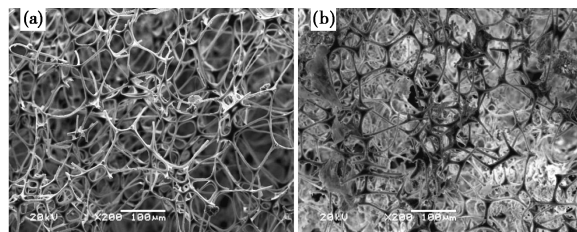


图 2 引入 SiO₂/KH-304 前后海绵的 SEM 图

[(a)引入前;(b)引入后]

2.4 FT-IR 分析

SiO₂/KH-304 海绵的 FT-IR 谱图见图 3。由图可知,2860cm⁻¹附近的吸收峰归属于甲基亚甲基的伸缩振动;1520 和 1480cm⁻¹附近的吸收峰归属于密胺酯海绵上 N—H 键的伸缩振动;1305cm⁻¹处吸收峰归属于密胺酯海绵 N=C 键的伸缩振动;1065cm⁻¹处吸收峰归属于 Si—O 基团的伸缩振动;850cm⁻¹处吸收峰归属于 Si—C 基团的伸缩振动。

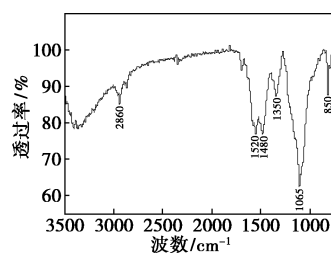
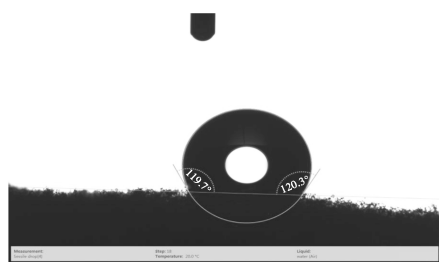


图 3 SiO₂/KH-304 海绵的 FT-IR 谱图

2.5 接触角分析

图 4 为引入 SiO₂/KH-304 海绵通过液滴作用 10min 后的接触角图。通过对海绵的接触角测试,根据在一定时间内液滴与海绵的接触角判断所制备海绵的油水亲和性。由图可知,所制海绵的接触角为 120°左右,这说明所制备的海绵中 SiO₂/KH-304 具有明显的疏水亲油特性。

图 4 引入 $\text{SiO}_2/\text{KH-304}$ 海绵的接触角图

2.6 KH-304 含量对 $\text{SiO}_2/\text{KH-304}$ 海绵的影响

KH-304 在乙醇中的浓度对制备超疏水亲油海绵的影响见表 1。由表可知,当 KH-304 浓度过低时引入海绵的 KH-304 量过少,起不到疏水亲油的效果,当 KH-304 浓度过高时引入海绵的 KH-304 量过多,海绵的吸油率下降。当 KH-304 用量为 2.0 时,改性海绵的吸水率达到最低为 0.3g/g ,吸油率(氯仿的吸收率)到最高为 50.5g/g 。

表 1 KH-304 含量对 $\text{SiO}_2/\text{KH-304}$ 海绵的影响

KH-304 含量/ $(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
吸水率/ $(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	31.2	22.3	10.3	0.3	0.5	0.6
吸油率/ $(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	吸水	部分吸水	45.6	50.5	46.3	42.1

通过 KH-304 对吸附在海绵孔道表面纳米 SiO_2 的交联作用,将 KH-304 引入到海绵之中,通过 KH-304 对油品的亲和性和疏水性,使海绵达到疏水亲油的效果。当 KH-304 含量少时,海绵孔道表面疏水性能不佳,所制海绵仍然具有吸水的特性。当 KH-304 含量增大时,海绵孔道表面被引入 KH-304 后,其疏水性能增加,导致海绵吸水率下降。当 KH-304 含量继续增大,海绵表现出超疏水特性,但吸油率下降,因 KH-304 含量增大,所制海绵的质量增大,吸油率降低。

2.7 $\text{SiO}_2/\text{KH-304}$ 海绵的重复利用率

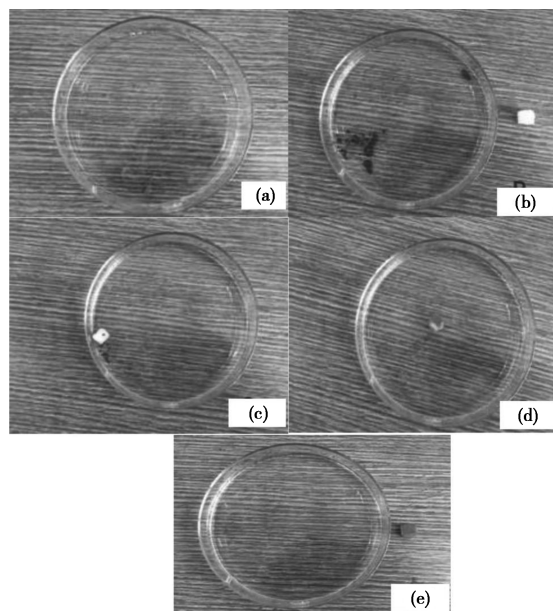
以氯仿为实验溶剂,以实验所制 $\text{SiO}_2/\text{KH-304}$ 海绵为研究对象,对其进行连续 10 次的吸油烘干,测其重复利用率,结果见表 2。由表可知,所制海绵在相同条件下,多次重复使用后其吸油率没有明显变化,说明所制海绵相对较为稳定。

表 2 $\text{SiO}_2/\text{KH-304}$ 海绵的重复利用率

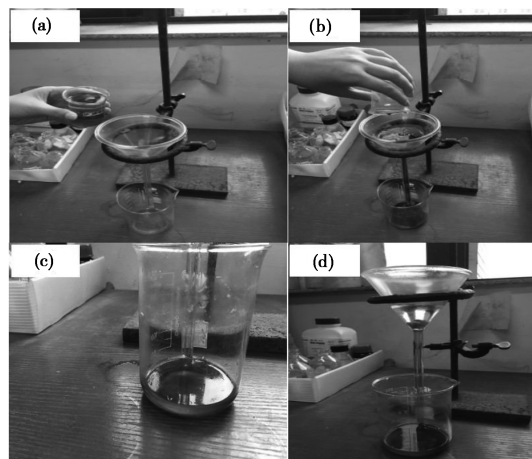
编号	1	2	3	4	5
吸油率/ $(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	50.5	46.4	44.8	43.6	48.0
编号	6	7	8	9	10
吸油率/ $(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	47.2	44.5	46.0	47.2	45.7

2.8 $\text{SiO}_2/\text{KH-304}$ 海绵的油水分离性能

为了研究 $\text{SiO}_2/\text{KH-304}$ 海绵的油水分离情况,通过两方面的实验来表征所制海绵的油水分离性能,结果分别见图 5 和图 6。

图 5 $\text{SiO}_2/\text{KH-304}$ 海绵的油水分离过程图

[(a)去离子水;(b)苏丹红染色后的氯仿与水混溶;
(c)海绵置于混合溶液中;(d)海绵快速吸收氯仿;
(e)吸完氯仿后海绵及水]

图 6 $\text{SiO}_2/\text{KH-304}$ 海绵的油水分离过程图

[(a)苏丹红染色的氯仿与水混合液;(b)油水分离过程;
(c)分离后的氯仿溶液;(d)分离后的水]

图 5 为染色后的氯仿沉于水中,经 $\text{SiO}_2/\text{KH-304}$ 海绵吸收测其油水分离情况。由图可知,将经苏丹红染色过的氯仿与水混溶,由于氯仿密度大于水因此被染色的氯仿在底部。由于 $\text{SiO}_2/\text{KH-304}$ 海绵具有超疏水超亲油性,放入氯仿溶液后 $\text{SiO}_2/\text{KH-304}$ 海绵不断吸收油层,在 5 s 内将被染色的氯

仿完全吸收。 $\text{SiO}_2/\text{KH-304}$ 海绵在接触油品时,由于其改性后亲油基的亲油特性和毛细作用力,使油品迅速铺展于材料表面并渗透至材料内部孔隙中,然后油品存储于材料的大孔结构中。随着复合材料的移动,可将染色后的氯仿完全吸收至材料内部,从而得到干净水面,实现油水分离,同时其吸油速率很快,说明所制海绵达到了预期效果。

将海绵置于漏斗底部,加入油水混合溶液(染色后的氯仿沉于烧杯底部),通过重力作用表征其油水分离特性,结果见图 6。

由图可知,由于氯仿密度大于水,所以先倒出的是水,但水并未流入烧杯中,随着液体的加入,红色部分(经苏丹红染色后的氯仿)逐渐进入烧杯中,待将溶液完全倒入后,经过一段时间的静置,漏斗里只剩下无色液体(水),红色部分(氯仿)全部进入漏斗下的烧杯之中。由此可见,所制备的超疏水亲油海绵具有疏水亲油能力。

3 结论

(1)成功将 SiO_2 引入海绵的孔道之中,通过 SiO_2 与 KH-304 的交联作用使 KH-304 引入到海绵的孔道表面。

(2)通过油水分离实验可知所制备的海绵具有疏水亲油特性。

(3)所制海绵不仅疏水亲油效果好且吸油速率高。

参考文献

- [1] 高龙娜,姚大虎,李旭阳,等.丙烯酸酯类高吸油树脂的合成及其吸附性能[J].化工环保,2013,33(5):453-456.
- [2] Ali Reza Pardakhti,Gholam Reza Nabi Bidhendi, Ali Torabi-

an, et al. Comparative cancer risk assessment of THMs in drinking water from well water sources and surface water sources[J]. Environ Monit Assess, 2011, 179: 499-507.

- [3] 韩冰,何江涛,陈鸿汉,等.地下水有机污染人体健康风险评价初探[J].地学前缘,2006,13(1):224-229.
- [4] 文善雄,刘光利,赵保全,等.高吸油树脂的合成及回用研究[J].化工新型材料,2011,39(8):122-124.
- [5] Xu Z, Fei Q Z, Zhang X Y. Synthesis of the starch grafting of superabsorbent and high oil-absorbing resin[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25: 97-100.
- [6] 陈良晓,姚大虎,李鹏,等.三元高吸油树脂的制备及其吸油性能[J].化工环保,2016,36(5):518-522.
- [7] 党钊,刘利彬,向宇,等.超疏水-超亲油材料在油水分离中的研究进展[J].化工进展,2016,35(1):216-222.
- [8] Zhou X, Zhang Z, Xu X, et al. Robust and durable superhydrophobic cotton fabrics for oil/water separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(15): 7208-7214.
- [9] Liu F, Ma M, Zang D, et al. Fabrication of superhydrophobic/superoleophilic cotton for application in the field of water/oil separation[J]. Carbohydr Polym, 2014, 103(1): 480-487.
- [10] Zhang W, Shi Z, Zhang F, et al. Superhydrophobic and superoleophilic PVDF membranes for effective separation of water-in-oil emulsions with high flux[J]. Advanced Materials, 2013, 25(14): 2071-2076.
- [11] Huang M, Si Y, Tang X, et al. Gravity driven separation of emulsified oil-water mixtures utilizing in situ polymerized superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(45): 14071-14074.
- [12] Nguyen D D, Tai N H, Lee S B, et al. Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(7): 7908-7912.
- [13] Zhu Q, Pan Q, Liu F. Facile removal and collection of oils from water surfaces through superhydrophobic and superoleophilic sponges[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(35): 17464-17470.

收稿日期:2017-06-05

(上接第 217 页)

的物质的量之比 $X=0.6$ 时,合成的 DES 对二苯并噻吩表现出最佳萃取效果。

(2)通过正交试验法,确定该类 DESs 的最佳脱硫条件,当萃取温度 T 为 20°C 、咪唑与 Bu_4NBr 的物质的量之比 $X=0.6$ 、油剂体积比为 6、萃取时间 $t=30\text{min}$ 、搅拌速率为 600r/min 的条件下,此种 DES 对二苯并噻吩的一次脱硫率达到 89.2% ,采用三级逆流萃取脱硫后,脱硫率达到 98.08% 。

参考文献

- [1] 刘小隼.磷钨杂多酸离子液体在模拟汽油催化氧化脱硫中的应用[J].化工新型材料,2016,44(2):226-231.

- [2] 蔡庄红,赵扬,柴凤兰.离子液体中杂多酸季铵盐催化氧化汽油脱硫研究[J].化工新型材料,2015,43(2):151-153.
- [3] 郑燕升,莫倩.离子液体工业化应用及关键技术问题[J].化工新型材料,2010,38(3):16-18.
- [4] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains[J]. Chemical Communications, 2001, 19(19): 2010-2011.
- [5] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures[J]. Inorganic Chemistry, 2004, 43(11): 3447-3452.
- [6] Francisco M, Bruinhorst A, Kroon M C. Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): a new generation of designer solvents[J]. Angew Chem Int Ed, 2013, 52: 3074-3085.

收稿日期:2017-07-27