

一种用于高效油水分离的超亲水/水中超疏油 改性聚氨酯海绵的制备

曹 哲 黄艳芬 黄国成 吕早生*

(武汉科技大学化学与化工学院, 武汉 430081)

摘 要 采用了一种简单、高效和环保的材料和方法用于油水分离,即使用戊二醛在聚氨酯海绵表面均匀覆盖一层聚乙烯醇/壳聚糖/SiO₂ (PVA/CS/SiO₂) 复合涂层,使其达到超亲水/水中超疏油的特点。这种新型的改性海绵可以用于持续的油水分离,不仅可以分离大豆油、泵油和硅油与水的混合物,而且具有超强的耐腐蚀性,可以分离酸性和碱性的含油废水。通过使用扫描电子显微镜来表征它表面粗糙结构和热重分析仪表征它良好的热稳定性。结果表明:当聚合物与 SiO₂ 质量比为 1:2 时,改性海绵油水分离的效率最佳,可以达到 98.4% 左右。因此,本研究中的改性海绵是一种操作简单和绿色环保的材料。

关键词 超亲水,水中超疏油,壳聚糖,SiO₂,油水分离

Superhydrophilic/underwater superhydrophobic modified polyurethane sponge for effective oil-water separation

Cao Zhe Huang Yanfen Huang Guocheng Lv Zaosheng

(School of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and
Technology, Wuhan 430081)

Abstract A simple, efficient and environmental friendly material and method was used for oil-water separation, using a uniform coating of PVA/chitosan and SiO₂ composite on the surface of polyurethane sponge with glutaraldehyde to achieve superhydrophilic/underwater superhydrophobic properties. This new modified sponge can be used for continuous oil-water separation, separating not only soybean oil, pump oil and silicone oil from water, but also acidic and alkaline oily wastewater with superior corrosion resistance. Its surface roughness was characterized by using high power scanning electron microscopy and good thermal stability was characterized by using thermogravimetric analysis. In addition, the best efficiency of modified sponge for oil-water separation was up to about 98.4% when the mass ratio of polymer to SiO₂ was 1:2. So it was a simple and environmental friendly materials.

Key words superhydrophilicity, underwater superoleophobicity, chitosan, silica, oil/water separation

近年来,随着经济的迅速发展,工业上逐渐增长的含油污水排放和原油泄漏造成了很大的环境问题。这种含油废水不仅会破坏生态系统,还会损害人们的健康^[1]。因此,这个问题引起了科学家们的广泛关注,全世界一直迫切地寻找和研究简单、高效和经济的油水分离材料。常用的油水分离方法有重力法、离心法、超声法、吸附法、电场法、空气浮选法、生物法及膜分离法^[2-4]等。其中膜分离法是指特殊的膜可以选择性透过液体中某些成分的方法,它是一种热门的油水分离方法,具有操作简单、分离效率

高、通用性强和环境污染低^[5-6]等优点。

研究发现膜分离法有多种基底材料,如聚合物膜、铁丝网、棉织物和聚氨酯海绵等^[7]。通过对这些材料表面进行改性使其具有特殊的润湿性,从而可用于油水分离。Liu 等^[8]在聚偏氟乙烯(PVDF)膜上涂覆壳聚糖(CS)和 SiO₂ 纳米粒子,改性后的膜表现出超亲水性、水下超疏油性和低油粘附性,可以用于油水分离,但是该聚合物膜在分离过程中存在分离速度缓慢和通过水量较低的局限。Wu 等^[9]使用聚乙烯醇(PVA)在棉织物表面进行改性,制备一

基金项目: 武汉科技大学青年科技骨干培育计划(2017xz010);湖北省教育厅科学技术研究计划青年人才项目(Q20171108)

作者简介: 曹哲(1994-),女,硕士研究生,主要从事亲水材料的研究。

联系人: 吕早生(1961-),男,教授,主要从事有机中间体合成工艺的研究。

种复合的水下超疏油纺织品可以分离油水混合物。Liu等^[10]在不锈钢网上涂覆一层石墨烯-氧化硅,使该网具有抑菌活性、超亲水性和水中疏油性,可以分离油水混合物。但是,这些基底材料表面改性的过程较为繁琐,且稳定性较差。因此本研究采用了一种简单的一步浸渍法^[11],将立体的三维互联网结构的聚氨酯海绵^[12]作为基底,由于海绵本身的特殊结构使得它有特殊的润湿性,再对海绵表面进行改性得到了快速、高效和高稳定性的分离材料。

众所周知,用于油水分离的材料具有特殊的润湿性,而特殊的润湿性取决于材料表面的粗糙度和化学成分。特殊润湿性^[13-14]分为超亲水性和超疏水性,它们表面都是多尺度的粗糙结构,超亲水材料表面拥有高的表面能,水接触角(WCA)小于 5° ;超疏水材料表面则拥有低的表面能,水接触角(WCA)大于 150° 。研究表明^[15]超疏水超亲油和超亲水超疏油的材料都可用于分离油水混合物,但是由于水的密度大于油的密度,水由于重力的原因在下层,所以超亲水超疏油的材料更利于油水分离。制备超亲水/水中超疏油材料主要有两种方法:强水合能力的聚合物水凝胶法和具有粗糙表面的亲水物质法^[16],但由于前者具有不稳定的机械性,易被剥离或破坏,因此选择后者。超亲水/水中超疏油可以用于自清洁、油水分离和海洋防污等,是一种有广阔前景的方法。工业中的含油废水还含有酸性和碱性易腐蚀的物质,因此用于分离的材料不仅需要具有耐腐蚀性,还得拥有高的热稳定性和机械性能,才能在实际应用中具有好的效果。

壳聚糖(CS)是一种具有低成本、亲水性高、抗菌性和易成膜等优点的材料^[17],研究表明它可以有选择性的吸收油水混合物,因此CS常被用来作为制备超亲水材料。例如Su等^[18]利用CS制备了一种新型的MSHO海绵,使得疏水的海绵经过改性后具备超亲水的性能,并且可以磁性智能的用于油水分离。PVA是一种物理强度大、环境友好、易于获得的亲水性聚合物,也常被用来制备超亲水膜;三维网状结构的纳米 SiO_2 的活性硅羟基能使材料表面呈超亲水性;而CS的氨基与戊二醛(GA)发生交联反应可以增强CS的机械性能^[19]。所以本研究最终在聚氨酯海绵表面使用了复合的CS-PVA-GA- SiO_2 体系,制得了一种简单、新型的超亲水/水中超疏油材料,并且具有高稳定性、环境友好和分离效率高优点^[20-21],对工业上的废水处理有着巨大的研究价值。

1 实验部分

1.1 原料

壳聚糖(脱乙酰度80%~95%,黏度50~800mPa·s),聚乙烯醇(PVA)、戊二醛(GA,25%),国药控股有限公司;无水乙醇、甲醇、HCl、NaOH、亚甲基蓝、油红O、 SiO_2 ,上海化学试剂有限公司;以上所有试剂均为分析纯;大豆油、泵油、硅油,市售;聚氨酯海绵,凯莱化工填料有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 CS改性海绵的制备

配制2%固含量的CS水溶液,即2.00g CS溶解于固含量为2%的乙酸溶液中,在室温下磁力搅拌4h。将聚氨酯海绵放进装有乙醇溶液的超声波清洗机中洗涤30min,然后放入 50°C 烘箱中干燥1h。取1g CS溶液和3滴GA加入圆底烧瓶中,常温下搅拌12h,再加入2.5g 16%甲醇硅溶胶和47.5g去离子水,在磁力搅拌器上搅拌30min。采用浸渍法将洗涤过的海绵放入配制的溶液中浸泡,重复挤压和吸附5次后,放入 50°C 烘箱中干燥5h,就制得CS改性海绵。

1.2.2 PVA改性海绵的制备

取0.1g固含量为10%的PVA溶液和3滴GA于圆底烧瓶中,常温下搅拌12h,再加入1.25g 16%甲醇硅溶胶和27.75g去离子水搅拌30min。采用同样的浸渍法制得PVA改性海绵。

1.2.3 CS-PVA改性海绵的制备

取CS溶液20g于100mL圆底烧瓶中,加入0.4g固含量为10%的PVA溶液,控制CS和PVA的固含量之比为9:1,最后加入2—3滴的GA进行交联,在室温下磁力搅拌12h。采用同样的浸渍法制得CS-PVA改性海绵。

1.2.4 CS-PVA- SiO_2 改性海绵的制备

取上述制备的聚合物溶液20g于烧杯中,在搅拌中分别加入固含量为16%的甲醇硅溶胶溶液0.63g、1.25g、2.50g和5.00g,使得聚合物和 SiO_2 的固含量之比分别为1:0.5、1:1、1:2和1:3。再加入去离子水在电磁搅拌器上搅拌30min,其中溶液的固含量始终控制为1%,最终制得白色悬浮液。采用同样的浸渍法制得CS-PVA- SiO_2 改性海绵。

1.2.5 表征

使用高倍扫描电子显微镜(SEM, QUANTA型,荷兰FEI公司)观察改性前后海绵的表面形貌

和形态结构;通过热重差热同步热分析仪(TG, STA7300 型,日本 HITACHI 公司)分析检测改性海绵的热稳定性,程序升降温度范围:50~550℃、550~50℃,升降温速率为 10℃/min,在空气氛围中测试;使用数码相机记录改性海绵吸收水滴的过程考察其超亲水性。

1.2.6 油水分离实验

首先用水将改性海绵完全润湿,把它固定在玻璃的分离装置正中间,然后将油水混合物(亚甲基蓝染色水呈蓝色,油红 O 染色大豆油呈红色,使油水混合物更加明显区分开而便于观察)从分离装置的上部分倒入,经过改性海绵分离混合物,分离过程的图片由数码相机记录,油水分离效率的计算方法为油水混合物中分离前后油的质量之比。同样的操作分离泵油、硅油与水的混合物,并记录其过程。

1.2.7 耐腐蚀性

配制 pH=1 的盐酸溶液,使用玻璃的分离装置和改性海绵分离酸和油的混合物;配制 pH=13 的 NaOH 溶液,同样对碱和油的混合物进行分离,通过分离效果证明改性海绵的耐腐蚀性。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

CS、PVA、CS-PVA、CS-PVA-SiO₂ ($m:m=1:0.5$)和 CS-PVA-SiO₂ ($m:m=1:2$)改性海绵的 TG 曲线见图 1。由图可知,CS 改性海绵的失重率约为 60%,远远低于失重率约为 95%的 PVA 改性海绵,所以,CS 改性海绵的热稳定性高于 PVA 改性海绵,由此证明了 CS 的耐高温性能。而在 CS-PVA 改性海绵的基础上加入 SiO₂ 后,CS-PVA-SiO₂ 改性海绵的失重率低于未加 SiO₂ 的改性海绵,这是由于 SiO₂ 的加入改变了海绵的结构,从而提高了海绵的热稳定性。因此,CS-PVA-SiO₂ 的复合体系大幅度降低了海绵的失重率,且当聚合物与 SiO₂ 的质量

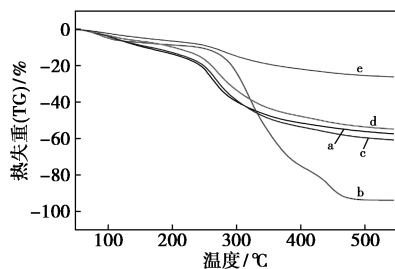


图 1 CS(a)、PVA(b)、CS-PVA(c)、CS-PVA-SiO₂ ($m:m=1:0.5$, d)和 CS-PVA-SiO₂ ($m:m=1:2$, e)改性海绵的 TG 曲线图

比为 1:2 时,失重率达到最低约为 25%,此时改性海绵的热稳定性最好。

2.2 SEM 分析

CS-PVA-GA 改性海绵 ($m:m=1:0.5$)和 CS-PVA-GA-SiO₂ 改性海绵 ($m:m=1:2$)的 SEM 图见图 2。由图 2(a)~(c)可见,海绵表面由于通过 GA 涂覆了一层 PVA 和 CS 的复合涂层,呈现出光滑的表面,此时 CS-PVA-GA 改性海绵是疏水的。由图 2(d)~(f)可见,CS-PVA-GA 改性海绵上覆盖一层 SiO₂ 纳米粒子后表面变得粗糙,SEM 结果表明其中含有片状和颗粒状物质,此时制得的改性海绵是超亲水的。证明 SiO₂ 的加入提高了海绵的亲水性,是由于先增加海绵表面的粗糙度,然后改变了其特殊的润湿性。因此 CS-PVA-GA-SiO₂ 改性海绵既有聚氨酯海绵的三维立体网状结构,也有加入 SiO₂ 后粗糙的微纳米结构,都能够提高它的超亲水性和水中超疏油性。

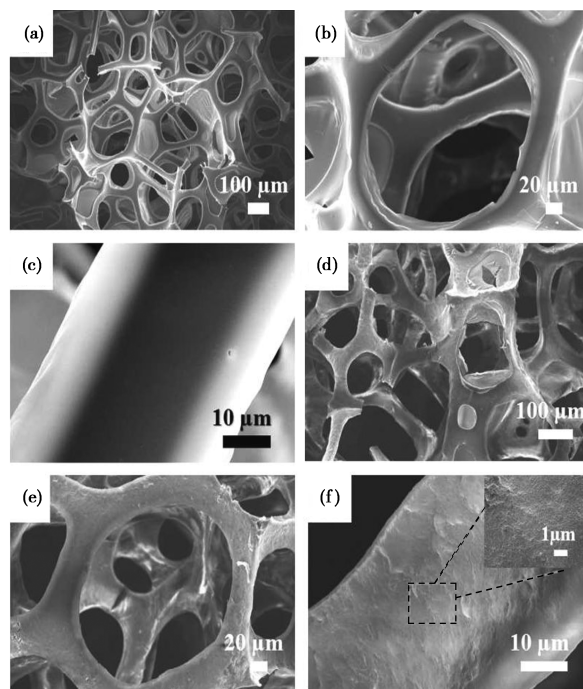


图 2 CS-PVA-GA 改性海绵 ($m:m=1:0.5$, a—c)和 CS-PVA-GA-SiO₂ 改性海绵 ($m:m=1:2$, d—f)的 SEM 图

[(a)放大 50 倍; (b)放大 200 倍; (c)放大 1500 倍;
(d)放大 100 倍; (e)放大 200 倍; (f)放大 1500 倍;
插图为局部放大图]

2.3 特殊润湿性

图 3 显示了水滴(经过亚甲基蓝染色)滴加在改性海绵表面被吸附的过程。由图可知,CS-PVA-GA-SiO₂ ($m:m=1:2$)改性海绵可以快速地吸收由亚甲基蓝染色的水滴,观察到海绵表面的水接触角

几乎为 0° , 表明了该海绵是具有特殊的润湿性, 是超亲水的。而且它的吸收速度远远快于 CS-GA-SiO₂ 改性海绵 ($m:m=1:0.5$) 和 CS-PVA-GA-

SiO₂ 改性海绵 ($m:m=1:2$), 其吸收水滴的过程在 1s 左右就可以完成, 证明制备的 CS-PVA-GA-SiO₂ 改性海绵是一种高效、快速的超亲水材料。

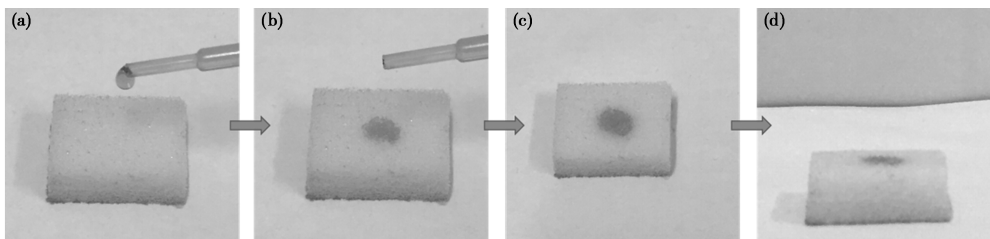


图3 水滴(经过亚甲基蓝染色)滴加在改性海绵表面被吸附的过程示意图

2.4 油水分离

油水分离过程见图4。大豆油和水分别经过染色后的油水混合物倒入玻璃的分离装置上。由于重力和特殊润湿性的原因, 由图也可以看出, 混合物中

的水迅速通过被水完全润湿的改性海绵到达分离装置下部的锥形瓶内, 而大豆油则留在海绵上部。油水混合物被成功分离, 而分离后的水中不含一点油滴, 改性海绵将油水混合物完全隔断成为两部分。

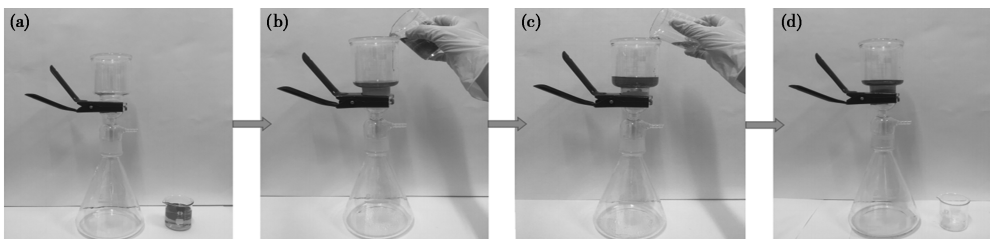


图4 油水分离过程示意图

[(a)分离大豆油和水混合物的分离装置(大豆油用油红O染色, 水用亚甲基蓝染色); (b)先倒入混合物中的大豆油; (c)倒入混合物中的水; (d)改性海绵分离后的大豆油和水]

图5(a—b)显示了分离泵油和水混合物的过程, 图5(c—d)显示了分离硅油和水混合物的过程, 都可以明显观察到改性海绵的分离速度较快, 且分离效果良好。比起其他超亲水材料需要在高压的条件下才可以分离, 此改性海绵不需要借助外力的作

用, 只需要借助混合物自身的质量在常温常压下就可以快速分离, 可以分离大豆油、泵油和硅油等油质与水的混合物。

2.5 油水分离效率

表面改性海绵用于油水分离, 即将被润湿的海绵固定在分离装置正中间, 分离大豆油和水(1:1, $v:v$) 80mL 混合物(分别用亚甲基蓝和油红O染色标定)。油水分离效率的计算方法为油水分离后油质量与最初混合物中油质量之比。经过计算得到: 当聚合物和 SiO₂ 的质量比为 1:2 时, 该改性海绵的油水分离效率最佳, 可以达到 98.4% 左右。

2.6 耐腐蚀性

酸性、碱性水溶液和油的混合物同样可以被改性海绵快速分离, 并没有影响其分离效果, 证明了改性海绵是具有耐腐蚀性。因此, 它是一种高稳定性的材料, 在实际的工业生产中可以用于分离含酸/碱废水和油的混合物。

3 结论

这是一种简单、高效、低成本和新型的油水分离

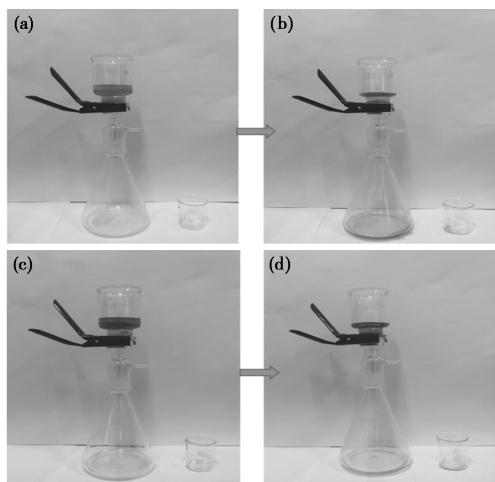


图5 分离泵油、硅油和水混合物的过程示意图

[(a)分离泵油和水混合物之前; (b)改性海绵分离后的泵油和水; (c)分离硅油和水混合物之前; (d)改性海绵分离后的硅油和水]

材料,通过对聚氨酯海绵进行改性,即使用 GA 在海绵表面涂覆一层 PVA、CS 和 SiO_2 微纳米的复合涂层,从而用于持续的油水分离。研究了不同聚合物与 SiO_2 的质量比对改性海绵超亲水性的影响,当它们比例为 1:2 时,可以达到最优的超亲水/水中超疏油的性能,且此时的分离效率达到最佳,约为 98.4%。制得的材料不仅可以快速分离大豆油、泵油和硅油等与水的混合物,还具有很强的耐腐蚀性和热稳定性,可以分离酸性和碱性的含油废水。因此,它可以用于实际工业生产中含油废水的处理和净化,是一种绿色、环保、新型和具有广阔应用前景的分离材料。

参考文献

- [1] Zhang X, Zhu W, Parkin I P. A free-standing porous silicon-type gel sponge with superhydrophobicity and oleophobicity [J]. *Rsc Advances*, 2016, 7(1): 31-36.
- [2] Gu Y, Yang J, Zhou S. A facile immersion-curing approach to surface-tailored poly(vinyl alcohol)/silica underwater superoleophobic coatings with improved transparency and robustness [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(22): 10866-10875.
- [3] Cui W, Wang T, Yan A, et al. Superamphiphobic surfaces constructed by cross-linked hollow SiO_2 spheres [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 400(4): 162-171.
- [4] Cheng Q, Ye D, Chang C, et al. Facile fabrication of superhydrophilic membranes consisted of fibrous tunicate cellulose nanocrystals for highly efficient oil/water separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 525(1): 1-8.
- [5] Cao Y, Liu N, Zhang W, et al. One-step coating towards multifunctional applications: oil/water mixtures and emulsions separation and contaminants adsorption [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(5): 3333-3339.
- [6] Jiang Y, Hou J, Xu J, et al. Switchable oil/water separation with efficient and robust janus nanofiber membranes [J]. *Carbon*, 2017, 115(5): 477-485.
- [7] Gu J, Xiao P, Zhang L, et al. Construction of superhydrophilic and under-water superoleophobic carbon-based membranes for water purification [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(77): 73399-73403.
- [8] Liu J, Li P, Chen L, et al. Modified superhydrophilic and underwater superoleophobic PVDF membrane with ultralow oil-adhesion for highly efficient oil/water emulsion separation [J]. *Materials Letters*, 2016, 185(24): 169-172.
- [9] Wu J, Wei W, Zhao S, et al. Fabrication of highly underwater oleophobic textiles through poly(vinyl alcohol) crosslinking for oil/water separation: the effect of surface wettability and textile type [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(2): 1194-1202.
- [10] Liu J, Li P, Chen L, et al. Superhydrophilic and underwater superoleophobic modified chitosan-coated mesh for oil/water separation [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 307(24): 171-176.
- [11] Zhou H, Wang H, Niu H, et al. A waterborne coating system for preparing robust, self-healing, superamphiphobic surfaces [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(14): 1604261.
- [12] Yang X, He Y, Zeng G, et al. Bio-inspired method for preparation of multiwall carbon nanotubes decorated superhydrophilic poly(vinylidene fluoride) membrane for oil/water emulsion separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321(8): 245-256.
- [13] Qing Y, Yang C, Yu N, et al. Superhydrophobic TiO_2 /polyvinylidene fluoride composite surface with reversible wettability switching and corrosion resistance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290(8): 37-44.
- [14] Otitoju T A, Ahmad A L, Ooi B S. Superhydrophilic (superwetting) surfaces: a review on fabrication and application [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2017, 47(5): 19-40.
- [15] Wang C F, Yang S Y, Kuo S W. Eco-friendly superwetting material for highly effective separations of oil/water mixtures and oil-in-water emulsions [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(2): 43053.
- [16] Hosseinzadeh H, Mohammadi S. Synthesis of a novel hydrogel nanocomposite coated on cotton fabric for water-oil separation [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2014, 225(9): 2115.
- [17] Du Q, Zhou Y, Pan X, et al. A graphene-melamine-sponge for efficient and recyclable dye adsorption [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(59): 54589-54596.
- [18] Su C, Yang H, Song S, et al. A magnetic superhydrophilic/oleophobic sponge for continuous oil-water separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309(2): 366-373.
- [19] Xiong Z, Lin H, Zhong Y, et al. Robust superhydrophilic polylactide (PLA) membrane with TiO_2 nano-particles inlaid surface for oil/water separation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(14): 6538-6545.
- [20] Cirisano F, Benedetti A, Liggieri L, et al. Amphiphobic coatings for antifouling in marine environment [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2016, 505(9): 158-164.
- [21] Long M, Peng S, Chen J, et al. A new replication method for fabricating hierarchical polymer surfaces with robust superhydrophobicity and highly improved oleophobicity [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2016, 507(10): 7-17.

收稿日期: 2017-12-06

修稿日期: 2018-03-23