

疏水聚氨酯海绵吸油材料研究进展

杨振生 张阳阳* 李春利 王志英

(河北工业大学化工学院,天津 300130)

摘 要 采用吸油材料处理油水混合物是油水分离领域一种重要的方法,综述了疏水聚氨酯海绵作为吸油材料的最新研究成果。首先概括了聚氨酯海绵吸油过程和机理,以及聚氨酯海绵疏水改性的两种思路。然后全面介绍了通过简单浸涂、层层自组装、枝接改性、溶胶-凝胶、化学刻蚀等表面改性方法制备的疏水聚氨酯海绵,以及通过优化发泡底物和共混改性试剂直接合成的疏水聚氨酯海绵。最后总结了研究中存在的问题,主要是采用疏水聚氨酯海绵对处理乳化油的研究较少,且对乳化油的吸油机理的认识还很浅。

关键词 聚氨酯海绵,吸油材料,吸油机理,油水分离,研究进展

Progress of hydrophobic polyurethane sponge used as oil sorbent material

Yang Zhensheng Zhang Yangyang Li Chunli Wang Zhiying

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract Using oil absorbing materials to treat oil-water mixture is an important method in the field of oil-water separation. The latest research of hydrophobic polyurethane sponge as oil absorbing material was summarized. Firstly, the process and mechanism of the oil absorption of the sponge were summarized, and the two ideas of the hydrophobic modification of the sponge were introduced. Then introduced that the sponge was made through surface modification, such as simple dip coating, layer-by-layer self-assembly, grafting modification, sol-gel, chemical etching, and directly made by optimizing the reactant or blending reagents. At last, the existing problems in the research were summarized, that the research on treatment of emulsified oil was lacking and the understanding of the oil absorption mechanism of emulsified oil was still very shallow.

Key words polyurethane sponge, oil sorbent material, oil absorption mechanism, oil-water separation, research progress

人类对石油资源的需求逐日增长,频繁的海上石油勘探和运输活动导致溢油事故时常发生,不仅造成资源浪费,而且还危害海洋生态环境。采用吸油材料处理海上溢油事故是一种有效的方法,与传统方法(离心法、重力法、浮选法、生物氧化法和化学法等^[1-3])相比具有实施简单、成本低、油品可回收且不产生二次污染等优点^[4]。

吸油材料按照构成可分为天然吸油材料和合成吸油材料,天然吸油材料又分为天然无机吸油材料(如活性炭、珍珠岩、石墨等)和天然有机吸油材料(如灯心草、木棉、竹纤维等)^[5],天然吸油材料虽然价廉易得,但是大多吸油能力低,再生利用困难。合成吸油材料(聚氨酯海绵、聚丙烯酸树脂等)具有亲油性高、吸油能力强的优点,其中聚氨酯海绵制作工

艺成熟、成本低、高弹性和高孔隙率,可作为耐久性吸油材料重复使用,此外每年都有大量海绵被废弃,将其疏水改性后可以“变废为宝”用于溢油处理。聚氨酯海绵是由聚醚/聚酯多羟基醇与含有氨基的二/多元异氰酸酯反应合成制得,所以聚氨酯海绵表面含有的大量极性键(如羟基),导致海绵在吸油同时也会吸水,使材料油水选择性变差^[6],因此需要对传统的聚氨酯海绵进行改性来改善其疏水吸油性能。笔者围绕吸油机理、聚氨酯海绵表面改性和发泡改性的研究进展行了总结。

1 疏水聚氨酯海绵吸油机理

采用聚氨酯海绵吸油属于物理吸附。物理吸附特点是选择性差,因不同吸附物与海绵间的范德华

作者简介:杨振生(1965-),男,博士,教授,主要从事膜分离研究。

联系人:张阳阳(1992-),男,硕士,主要从事三维多孔油水分离材料研究。

力不同,吸附量差异会很大,此外吸附物以单分子层或者多分子层形式附着在吸附材料表面,多孔吸附材料的多分子层吸附会伴随毛细凝结现象^[7]。通过聚氨酯海绵吸附实验分析,海绵在吸油过程中明显存在毛细凝结现象,吸油后出现溶胀现象,简单挤压即可解吸油品,以上特点验证了聚氨酯海绵吸油属于物理吸附。当海绵与油膜接触时,首先会在海绵表面通过范德华力吸附油品,然后利用孔道的向海绵扩散并出现毛细凝结现象,均匀的连通性孔道有助于毛细凝结作用,使得扩散更迅速,毛细凝结形成的油滴在海绵内部大量贮存。综上,聚氨酯海绵吸油量由表面吸附量和内部存贮量共同决定,内部存储量主要由海绵的孔隙率决定,孔隙率越大海绵内部可以贮存更多的油品^[8]。表面吸附量由海绵表面性质决定,聚氨酯海绵表面存在大量非极性的官能团(脂肪烃基为主),与油分子有相似的官能团,所以对油具有很强的吸附性能,但是不同物质改性的疏水海绵表面具有不同的官能团,所以与油分子间的范德华力不同,导致对同种油的吸附量会有差异。

此外,采用聚氨酯海绵吸油还要考虑其吸水量,吸水量越少其油水分分离性能越好,已知海绵在吸油同时也会吸水,所以要通过改性来提高聚氨酯海绵表面的疏水性。根据表面浸润性机理,润湿性主要受到固体表面化学成分和表面微观结构的影响,所以,一方面,海绵表面的表面能高,不利于疏水,所以要降低海绵的表面能;另一方面,海绵表面存在微米级粗糙结构,再在其骨架表面构筑纳米级粗糙结构,符合“荷叶效应”描述的微纳双重粗糙结构,可提高表面疏水性^[9-10]。

2 表面改性的聚氨酯海绵

表面改性是指通过化学或物理方法对基材表面进行处理,从而改善性能来适应基材的实际应用需求。为使聚氨酯海绵获得更好的油水分分离性能,对其表面改性是一种直接、简单和有效的方法,常见的用于聚氨酯海绵的表面改性技术有简单浸涂、层层自组装、枝接改性、溶胶-凝胶和化学刻蚀等。

2.1 简单浸涂

简单浸涂就是将聚氨酯海绵在含有改性试剂的溶液中浸泡,然后将溶剂烘干,改性试剂就会自然附着在聚氨酯海绵骨架上,覆盖海绵表面的极性基团,形成疏水涂层。该方法的最大优点就是简单易行,不需要复杂设备,易于大规模制备。

Zhang 等^[11]将聚氨酯海绵在含有纤维素纳米晶须(CNWs)的石墨烯(GN)混合悬浮液中简单浸泡制得了 GN@PU 海绵,接触角高达 152°,可快速吸附水面上大豆油,GN/CNWs 涂层使得该海绵表现出优异的弹性、机械耐久性、热稳定性和化学稳定性,重复使用 100 个周期后吸附性能没有下降。Li 等^[12]先用三甲氧基硅烷(KH-570)改性石墨烯(GN),然后通过简单浸涂将其负载到聚氨酯海绵表面得到了接触角为 161°的 KH-GN 海绵,数秒可达吸附平衡,并且重复使用 120 次以上而不失去其疏水亲油性能。2 种石墨烯改性的海绵均具有出色的油水分分离性能,重复使用次数多,说明石墨烯与海绵基材结合牢固,不容易脱落。

Wang 等^[13]采用笼型聚倍半硅氧(POSS)涂覆改性聚氨酯海绵,并探究了海绵的平均孔径和孔隙率对吸油率的影响,发现平均孔径为 0.6mm 的海绵改性后吸油能力最佳,与未改性海绵相比吸附能力提升 1 倍。Ge 等^[14]以碳纳米管(CNTs)与二氧化硅(SiO₂)制得 CNTs-SiO₂ 材料,采用涂覆以及采用全氟十四酸修饰得到了超疏水聚氨酯海绵,经反复压缩后仍表现出良好的弹性和机械稳定性,且具有优异的吸油性能。

Li 等^[15]采用一步超声浸涂法将凹凸棒粘土(APT)和十八烷基三氯硅烷(OTS)涂覆到聚氨酯海绵的骨架上,该海绵可以在苛刻的条件(如强酸、强碱、盐等腐蚀溶液以及湍流状态)下实现油水分分离,该海绵不仅能分离浮油,而且对存在表面活性剂的油水乳化物分离效率可达 99.87%。

2.2 层层自组装

层层自组装(layer-by-layer self-assembly, LBL)是采用不同沉积分子间的相互作用(如化学键、静电引力、氢键、配位键等),将目标化合物逐层沉积到基材表面的一种构筑薄膜技术。由于此方法操作简便、制备的薄膜结构和厚度可控制等优点,在薄膜制备和表面处理领域被广泛应用^[16-17]。

王伟等^[18]采用层层自组装技术将壳聚糖、海藻酸钠和钠基蒙脱土构筑于聚氨酯泡沫表面,再采用十二硫醇降低其表面能,数据表明组装四层改性物质其性能最优,最终制得的 FPUF-2 海绵具有优良的阻燃性、吸油能力和稳定性,接触角可达 135°,对各类油品吸油率可达 30~60g/g,并且重复循环使用 50 次依旧保持较高的吸油能力。此外,王伟等^[19]还将 β -FeOOH 通过层层自组装技术沉积到

海绵表面,然后用聚二甲基硅氧烷降低表面能,研究证明沉积四层 β -FeOOH 得到的海绵吸油率最佳,机械性能也比较稳定,而沉积六层得到海绵与水的接触角最大达到 142° 。

2.3 枝接改性

枝接改性可描述为将带有特定功能的单体分子通过化学反应与主体化合物的某基团共聚形成共聚物,以达到对主体的改性目的。由于改性物质与海绵基材之间是化学键连接,所以采用枝接改性方法处理得到的超疏水聚氨酯海绵的吸附和疏水性能稳定。

Li 等^[6]采用甲基丙烯酸月桂酯(LMA)通过枝交联性和浸涂 2 种方法处理聚氨酯(PU)海绵,分别制得 PU-G-LMA 和 PU-LMA 海绵。PU-G-LMA 海绵在油水混合物中对油的吸附量明显高于 PU-LMA 海绵,对比未改性的海绵,PU-G-LMA 和 PU-LMA 海绵对水的吸附能力分别降低了 50% 和 24%,对比可知枝接法得到的海绵比涂覆法得到的海绵油水分离性能更强,枝接上去的改性物质不容易脱落,耐用性更好。

Zhang 等^[20]采用界面聚合(IP)和分子自组装 2 种复合方法,以均苯三甲酰氯(TMC)、聚乙烯亚胺(PEI)分别为油相单体和水相单体,通过 IP 形成薄膜将 Al_2O_3 纳米粒子固定在聚氨酯海绵骨架上,最后将棕榈酸(PA)与 PEI 上的大量氨基通过酰胺化反连接到一起,制得海绵具有 161° 超高接触角和优异的机械性能,可重复使用 500 次以上。

Liu 等^[21]制备了含有腈基的聚氨酯海绵和含有伯胺基的氧化石墨烯,采用腈基和伯胺基的反应得到了氧化石墨烯枝接改性的聚氨酯海绵,该海绵与水接触角 162.2° ,对柴油吸附能力可达 26g/g ,且循环使用多次后吸附能力仅下降 4.6%。

Tjandra 等^[22]采用偶联剂将还原的氧化石墨烯通过共价键连接到聚氨酯海绵表面,并探究 2 种偶联剂:TTEAI 和 APTES 对海绵性能的影响,表明在氧化石墨烯被还原前加入 TTEAI 得到海绵性能最佳,该海绵可吸附分离泵油的油水乳化液。

2.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法广泛用于薄膜和纳米颗粒制备,不需要复杂的设备和工艺,而且能通过反应可控制所制备材料的尺寸,可达到亚微米甚至纳米级别,被认为是制备薄膜最有效的手段之一。

Shuai 等^[23]采用溶胶-凝胶法在聚氨酯海绵表

面沉积一层纳米 TiO_2 薄层,再采用聚二甲基硅氧烷聚合到聚氨酯海绵表面进行低表面能修饰,得到的改性聚氨酯海绵对水的接触角为 154° ,在处理柴油与水的混合溶液过程中,柴油吸附量为 114.2g/g ,回收的柴油中含水量仅为 0.82%,重复吸附-挤压 60 次后微观表面任然粗糙且接触角仍高达 154° 。Liu 等^[24]采用溶胶-凝胶法涂覆氧化锌和硬脂酸对聚氨酯海绵改性,获得了氧化锌纳米颗粒涂层海绵(ZnO-NPs-PU)和氧化锌纳米棒涂层海绵(ZnO-NRs-PU),对水接触角分别为 122° 和 135° ,对有机液体吸附能力分别为 $18\sim 92\text{g/g}$,且循环使用 50 次后吸油能力没有退化。

2.5 化学刻蚀

化学刻蚀法是采用对聚氨酯海绵基材有腐蚀性液体(如酸、碱、盐等),在光滑的基材表面构筑粗糙结构,然后再采用低表面能物质修饰粗糙的表面,即可得到疏水的聚氨酯海绵。Zhang 等^[25]受到荷叶效应的启发,先采用铬酸刻蚀聚氨酯海绵以增加表面粗糙度,再采用氟硅烷(FAS)进行低表面能修饰的方法,制备了一种具有自清洁功能且具有耐酸碱的超疏水超亲油聚氨酯海绵,对汽油、原油、正己烷和石油醚的油水混合物的分离效率均高于 95%。

Zhu 等^[26]先采用配制的粗化液刻蚀聚氨酯海绵增加其粗糙度,然后采用甲基三氯硅烷(MTCS)溶液浸泡海绵,烘干后得到接触角为 157° 的超疏水海绵,该海绵耐用性好,空气中反复挤压 500 次和循环吸附油品 300 次都依然能保持 150° 以上的接触角。

2.6 其他方法

杨啸天等^[27]在碱性条件下采用多巴胺的自聚合性质,在聚氨酯海绵表面聚合活性聚多巴胺薄层,并采用水解聚二甲基硅氧烷前驱体的方法对表面进行疏水改性,制备出了接触角大于 150° 的超疏水表面。Cao 等^[28]受多巴胺显著粘附能力的启发,采用多巴胺自聚合反应在纳米金刚石(NDS)表面构建 1 层聚多巴胺(PDA)薄膜,然后采用 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基硫醇(PFDT)修饰后得到 NDs-fPDA 超疏水颗粒,再将其固定在聚氨酯海绵骨架上得到了接触角高于 150° 的超疏水海绵,该海绵可吸附相当于自身 15~60 倍的有机溶剂,且重复使用 10 次后吸附效果无衰减。

Liu 等^[29]采用水热反应用石墨烯和纳米四氧化三铁(Fe_3O_4)改性聚氨酯海绵,再用十八烷基三氯

硅烷进行低表面能改性,最后得到了磁性石墨烯海绵。此外,常梦洁等^[30-31]也采用 Fe_3O_4 的磁效应制备了具有磁响应的疏水聚氨酯海绵。

3 发泡合成的高吸油聚氨酯海绵

发泡合成高吸油聚氨酯海绵是通过优化发泡工艺,通过在模具中发泡直接获得吸油性能稳定的聚氨酯海绵。有两类主要的优化手段:一是优化发泡底物种类,二是共混疏水改性试剂。

3.1 优化发泡反应物

聚氨酯海绵是由聚醚/聚酯多羟基醇与含有氨基的二/多元异氰酸酯反应制得,而聚醚/聚酯多羟基醇多是具有亲水性的基团,不利于海绵的吸油性能,因此需要筛选出具有疏水性物质作为发泡底物从而提高其疏水性。Yang 等^[32]研究了不同分子结构的反应物发泡合成的聚氨酯海绵的吸油性能,总结出采用聚四氢呋喃二醇(PTHF-G)制得海绵油水分离效果好,吸水率非常低(0.02g/g),但同时吸油率也很低(2.7g/g)。李彦敏等^[33-34]采用甘油或水为原料制备具有疏水性的聚四氢呋喃三醇(PTHF-T),与甲苯二异氰酸酯(TDI)反应合成的聚氨酯海绵具有疏水且高吸油的特性,其对纯甲苯体系和剧烈震荡后的甲苯与水混合体系的吸附能力无明显差别。

3.2 共混改性试剂

采用共混加入改性试剂可以直接参加聚氨酯骨架的构建,可以增强海绵的机械强度,而且还可以将改性试剂的性能赋予海绵。Feng 等^[35]采用加入稻壳制得了可降解的聚氨酯海绵,属于环境友好型新材料,并研究了稻壳添加量对聚氨酯泡沫的泡孔结构、拉伸强度、吸油性能、吸水性能和降解性能的影响。Kong 等^[36]在聚氨酯海绵发泡过程中将石墨烯/N-甲基吡咯烷酮(NMP)分散液共混入反应物中,成功将石墨烯原位聚合到聚氨酯海绵上,得到的石墨烯/聚氨酯海绵通过连接真空装置可以在酸性、碱性、热水和冷水等条件下,实现油水分离,此外该海绵对3种存在表面活性的乳化油的分离效率均在99.90%以上。

Zhu 等^[37]在制备聚氨酯海绵过程中加入纳米碳酸钙(nano-CaCO_3)和氧化石墨烯(GO),再用酸溶解纳米碳酸钙使骨架获得粗糙纳米结构,然后将其浸泡在含有乙二胺(EDA)和GO的溶液中,使骨架上的GO与溶液中GO发生交联和还原,最终得

到还原氧化石墨烯改性的PU@RGO海绵,具有优良的导电性能,采用电化学方法对油包水型油水混合物破乳后有良好处理效果,此外该海绵对铜离子也有吸附效果。此外,江苏大学的孔丽颖等^[38-39]还采用共混CNT、 Al_2O_3 和 MnO_2 等物质制备了3种不同的疏水海绵。

4 结语

疏水聚氨酯海绵制备从表面改性和发泡改性都取得了一定的成果,为溢油事故处理提供了一系列高性能吸油海绵。但是疏水聚氨酯海绵还有很大的研究空间,今后的研究重点应该落在以下几个方面:(1)从现有报道来看,大部分研究都是针对聚氨酯海绵的疏水改性以及对浮油的吸附,而乳化油是近年来分离领域的研究重点,需深入对乳化油的分离研究;(2)对多孔吸油材料的吸油机理研究很少,尤其对乳化油分离的机理的认识还很浅,应深入探究聚氨酯海绵的吸油机理;(3)高性能疏水海绵制备方法复杂且成本高,今后应积极优化制备方法和工艺,制造可工业化且成本低的耐用型疏水聚氨酯海绵;(4)聚氨酯海绵大多应用于油水分离,今后应扩展应用领域,积极研究聚氨酯海绵对污水中离子的吸附效果。

参考文献

- [1] Schrope M. Oil spill: deep wounds[J]. Nature, 2011, 472(7342):152-154.
- [2] 隋智慧,秦煜民.油水分离技术的研究进展[J].油气田地面工程,2002,21(6):115-116.
- [3] 胡晓林,刘红兵.几种油水分离技术介绍[J].热力发电,2008,37(3):91-92.
- [4] Adebajo M O, Frost R L, Klopogge J T, et al. Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties[J]. Journal of Porous Materials, 2003, 10(3):159-170.
- [5] 王文华,邱金泉,寇希元,等.吸油材料在海洋溢油处理中的应用研究进展[J].化工新型材料,2013,41(7):151-154.
- [6] Li H, Liu L, Yang F. Hydrophobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup[J]. Marine Pollution Bulletin, 2012, 64(8):1648-1653.
- [7] Su B, Wang S, Song Y, et al. Utilizing superhydrophilic materials to manipulate oil droplets arbitrarily in water[J]. Soft Matter, 2011, 7(11):5144-5149.
- [8] 杜昕昕,王普慧,王耀兵.一种吸油泡沫材料的吸油性及其机理探讨[J].环境科学与管理,2012,37(5):115-119.
- [9] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water

- [J]. Ind Eng Chem, 1936, 28(8): 988-994.
- [10] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. Trans Faraday Soc, 1944, 40(1): 546-551.
- [11] Zhang X, Liu D, Ma Y, et al. Super-hydrophobic graphene coated polyurethane (GN@PU) sponge with great oil-water separation performance[J]. Applied Surface Science, 2017, 422: 116-124.
- [12] Li B, Liu X, Zhang X, et al. Oil-absorbent polyurethane sponge coated with KH-570-modified graphene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(16): 118-122.
- [13] Wang Z, Ma H, Chu B, et al. Super-hydrophobic polyurethane sponges for oil absorption[J]. Separation Science & Technology, 2016, 52(2): 221-227.
- [14] Ge B, Zhang Z, Zhu X, et al. A superhydrophobic/superoleophilic sponge for the selective absorption oil pollutants from water[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2014, 457(1): 397-401.
- [15] Li J, Xu C, Zhang Y, et al. Robust superhydrophobic attapulgite coated polyurethane sponge for efficient immiscible oil/water mixture and emulsion separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(40): 15546-15553.
- [16] 张仲达, 杨文芳. 层层自组装技术的研究进展及应用情况[J]. 材料导报, 2017, 31(5): 40-45.
- [17] Richardson J J, Björnmalm M, Caruso F. Multilayer assembly. technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms[J]. Science, 2015, 348(6233): 2491-2498.
- [18] 王伟, 陆愈实, 潘海峰, 等. 基于层层自组装技术制备的吸油型聚氨酯泡沫材料及其性能研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2016, 12(12): 121-127.
- [19] 王伟, 潘海峰, 陆愈实, 等. 吸油型聚氨酯泡沫材料的制备及其油水分离性能研究[J]. 武汉大学学报(工学版), 2017, 50(5): 727-732.
- [20] Zhang L, Xu L, Sun Y, et al. Robust and durable superhydrophobic polyurethane sponge for oil/water separation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(43): 11260-11268.
- [21] Liu H, Liu Z, Yang M, et al. Surperhydrophobic polyurethane foam modified by graphene oxide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 130(5): 3530-3536.
- [22] Tjandra R, Lui G, Veilleux A, et al. Introduction of an enhanced binding of reduced graphene oxide to polyurethane sponge for oil absorption[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(14): 3657-3663.
- [23] Shuai Q, Yang X, Luo Y, et al. A superhydrophobic poly(dimethylsiloxane)-TiO₂ coated polyurethane sponge for selective absorption of oil from water[J]. Materials Chemistry & Physics, 2015, 162: 94-99.
- [24] Liu J, Chang M J, Tenggeer M, et al. Fabrication of highly hydrophobic polyurethane foam for the oil-absorption application[J]. Materials Science Forum, 2014, 809(14): 169-174.
- [25] Zhang X, Li Z, Liu K, et al. Bioinspired multifunctional foam with self-cleaning and oil/water separation [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(22): 2881-2886.
- [26] Zhu Q, Chu Y, Wang Z, et al. Robust superhydrophobic polyurethane sponge as a highly reusable oil-absorption material [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(17): 5386-5393.
- [27] 杨啸天, 帅茜, 罗艳梅, 等. 聚二甲基硅氧烷/微纳米银/聚多巴胺修饰的超疏水海绵的制备和应用[J]. 应用化学, 2015, 32(6): 726-732.
- [28] Cao N, Yang B, Barras A, et al. Polyurethane sponge functionalized with superhydrophobic nanodiamond particles for efficient oil/water separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 319-325.
- [29] Liu C, Yang J, Tang Y, et al. Versatile fabrication of the magnetic polymer-based graphene foam and applications for oil-water separation[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2015, 468(468): 10-16.
- [30] 常梦洁, 宋丹阳, 董洁, 等. 磁响应聚氨酯海绵的制备及吸油性研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(2): 239-241.
- [31] 武元鹏, 周昌亮, 郭凌江, 等. 基于聚氨酯的磁性碳化泡沫的制备及其吸油性研究[J]. 高分子学报, 2016(4): 402-408.
- [32] Yang J S, Cho S M, Kim B K, et al. Structured polyurethanes for oil uptake[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(5): 2080-2087.
- [33] 李彦敏, 刘晓宁, 徐炎华, 等. 新型疏水性高吸油软质聚氨酯泡沫的制备及其吸油性研究[J]. 高校化学工程学报, 2014, 4(28): 837-843.
- [34] 王楼, 刘晓宁, 李彦敏, 等. 疏水性聚氨酯泡沫的吸油性及其连续吸油装置的设计[J]. 南京工业大学学报(自科版), 2015, 37(3): 103-108.
- [35] Feng D U, Xiang S L, Zou W W, et al. Preparation and properties of high oil-absorbing polyurethane foams by adding rice husk[J]. Modern Chemical Industry, 2013, 33(11): 78-81.
- [36] Kong Z, Wang J, Lu X, et al. In situ, fastening graphene sheets into a polyurethane sponge for the highly efficient continuous cleanup of oil spills[J]. 纳米研究(英文版), 2017, 10(5): 1756-1766.
- [37] Zhu H, Yang S, Chen D, et al. A versatile and cost-effective reduced graphene oxide crosslinked polyurethane sponge for highly effective wastewater treatment [J]. Rsc Advances, 2016, 6(44): 38350-38355.
- [38] 孔丽颖. 改性聚氨酯泡沫复合材料的制备及其在染料吸附和油水分离中的应用[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
- [39] Zhang T, Kong L, Dai Y, et al. Enhanced oils and organic solvents absorption by polyurethane foams composites modified with MnO₂, nanowires [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 309: 7-14.

收稿日期: 2018-03-27

修稿日期: 2019-06-02