

开发与应用

不同改性剂对聚氨酯海绵亲油疏水改性研究

周志国¹ 陈文亮^{2*} 滕东晓² 马元² 苏营雪² 那平^{2,3}(1.中国石油化工股份有限公司青岛安全工程研究院,青岛 266000;
2.淄博高新区精细化工和高分子材料研究院,淄博 255000;3.天津大学,天津 300072)

摘 要 以聚醚多元醇 C3050H 为原料制备了聚氨酯海绵,同时分别以二甲基硅油、疏水性二氧化硅粉体材料等 3 种改性试剂对聚氨酯海绵进行了疏水改性。通过冷场发射扫描电子显微镜(FESEM)、静态接触角、力学拉伸等性能表征,对不同改性聚氨酯海绵对二甲苯的吸油倍率及 200 次循环使用性能进行了测定比较。结果表明:3 种改性聚氨酯海绵均具有良好的疏水亲油性,对二甲苯的初次吸附倍率分别为 $0.81\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$,使用 200 次后,对二甲苯的吸附倍率分别为 $0.69\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.82\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $0.71\text{g}/\text{cm}^3$,与初次吸附倍率相比,仅分别降低了 14.8%、8.89%、16.5%,与水的静态接触角仅分别降低了 3.56%、8.11% 和 4.17%,循环使用后依然保持了较好的亲油疏水性能。研制的 3 种改性聚氨酯海绵具有吸附倍率稳定、可循环使用、无二次污染的特性,可作为水体苯系物泄露时的应急处理材料。

关键词 亲油疏水,聚氨酯海绵,改性,吸附倍率,苯系物

Analysis of different hydrophobic modification methods for
polyurethane spongeZhou Zhiguo¹ Chen Wenliang² Teng Dongxiao² Ma Yuan² Su Yingxue² Na Ping^{2,3}(1.Sinopec Research Institute of Safety Engineering,Qingdao 266000;2.Fine Chemical &
Polymer materials R&D institute of Zibo National New&Hi-tech Industrial
Development Zone,Zibo 255000;3.Tianjin University,Tianjin 300072)

Abstract Polyurethane sponge with polyether polyol C3050H was prepared, and the hydrophobic modification experiment was conducted by three modifying agents including dimethylsilicone, silica powder. The SEM, contact angle, extension test, oil absorption rate and recycling test for the three modified polyurethane sponges were made and compared. The results showed that three sponge presented good hydrophobic performance, the first xylene absorption rate were $0.81\text{g}/\text{cm}^3$, $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ and $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ respectively. 200th xylene absorption rate were $0.69\text{g}/\text{cm}^3$, $0.82\text{g}/\text{cm}^3$ and $0.71\text{g}/\text{cm}^3$, being decreased by 14.8%, 8.89% and 16.5% separately. While the contact angle were decreased by 3.56%, 8.11% and 4.17%, so the three sponges maintained good hydrophobic performance even after 200 times use. It was indicated that the sponges could be used as emergency treatment materials for benzene series leakage accident based on its good hydrophobic and absorption performance.

Key words hydrophobicity, polyurethane sponge, modification, absorption rate, benzene series

国际海事组织 IMO 发布的 73/78 防污公约中将甲苯、乙苯及二甲苯等苯系物归类为类油物质。据不完全统计,我国在 2008 年至 2015 年期间发生苯系物大规模泄漏事故 52 起,企业在生产和使用过程中因贮存不当引发泄漏、爆炸事故 11 起^[1-2]。由

于苯系物在水体中难以生物降解,清除困难,在环境中具有很强的生物富集性,给海洋生物造成了潜在的危害^[3-6],因此高效快速去除水中苯系污染物意义重大。

近年来,对液体苯系物泄漏事故的处置方法可

基金项目:国家重点研发计划“海洋环境安全保障”重点专项(2016YFC1402400);2016 年度山东半岛国家自主创新示范区发展建设资金项目(鲁科字[2016]181)

作者简介:周志国(1978-),男,硕士,研究方向为化工安全技术与环境。

联系人:陈文亮(1987-),男,博士,研究方向为环境污染治理与资源化利用。

参照海上溢油事故的处置方法,主要有稀释法、覆盖法和材料吸附法,这些方法有各自的局限性,如容易产生二次污染等^[7-9]。相比而言,得益于材料高效的吸附性能、可循环使用性能、不产生二次污染等,材料吸附法被广泛应用于油类污染的应急处理,常用的吸附材料包括活性炭、蛭石、棉纤维和高分子聚合物等^[10-16]。近年来,研究热点集中在高分子聚合物吸附材料上,如聚氨酯海绵,经表面修饰和改性可提升吸附材料的油水分离性能。四川大学的肖吉敏等^[17-18]采用国产新型大孔吸附树脂 XDA-2 对含苯酚的工业废水进行处理,研究结果表明处理后废水中苯酚的去除率达到 98% 以上。徐龙宇等^[7]采用聚氯乙烯和聚苯乙烯(PS)纤维通过静电纺丝法制备了聚乙烯醇(PVA)/PS 复合吸附剂,对机油、花生油和乙二醇的吸附倍率达到了 146g/g、119g/g 和 81g/g,可应用于水上溢油的处理。

制备疏水表面的修饰方法较多,疏水性的有机化合物是最常用的修饰剂,其中硅油作为一种常用的疏水化合物得到了广泛的关注^[19-23]。本研究分别采用二甲基硅油、二氧化硅粉体材料等不同改性试剂,对自制聚氨酯海绵进行了疏水改性,并通过扫描电子显微镜、接触角、循环使用性能等指标对比测试了不同方法改性聚氨酯海绵对二甲苯的选择吸附性能,为水体苯系物的泄露提供可行的应急处理材料。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

聚氨酯海绵发泡材料(聚醚多元醇 C3050H、异氰酸酯、锡催化剂 T12、三乙烯二胺催化剂 A33),山东一诺威聚氨酯有限公司;硅油(分析纯),天津市恒兴化学试剂制造有限公司;3 种聚氨酯海绵改性试剂:[(1[#] 改性试剂:疏水型气相二氧化硅纳米粉体材料,赢创工业集团);乙酸乙酯(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;硅烷偶联剂 KH550,山东优索化工科技有限公司];[2[#] 改性试剂:乙酸乙酯(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;二甲基硅油(分析纯),天津市恒兴化学试剂制造有限公司;硅橡胶(南大 704),溧阳市康达新材料有限公司];[3[#] 改性试剂:疏水型气相二氧化硅纳米粉体,赢创工业集团;乙酸乙酯(分析纯),天津市大茂化学试剂厂]。

真空干燥箱(DZF-6090 型),中仪国科(北京)科技有限公司;超声仪(AS10200 型),天津奥特赛恩斯仪器有限公司;高速离心机(TG18K-II 型),济南福的机械有限公司;冷场发射扫描电子显微镜

(FESEM, SU8010 型),日本日立公司;静态接触角仪(DSA30 型),Kruss 公司;万能材料试验机(5967-E2 型),美国 Instron 公司;电子天平(BSA224S-CW 型),赛多利斯(上海)贸易有限公司。

1.2 聚氨酯海绵发泡

通过海绵发泡工艺制备聚氨酯海绵,以聚醚多元醇 C3050H 和异氰酸酯为主要原料,并添加锡催化剂 T12、三乙烯二胺催化剂 A33、匀泡剂硅油等,经配料、搅拌、发泡、熟化等过程制得聚氨酯海绵,见图 1。制得的聚氨酯海绵密度约 29.35kg/m³。

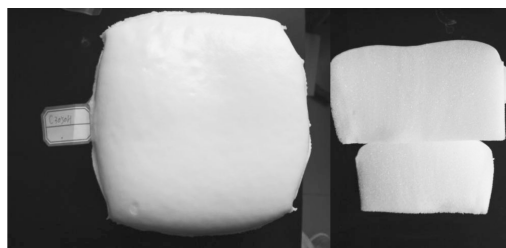


图 1 C3050H 型聚醚多元醇发泡制得的聚氨酯海绵图

1.3 改性聚氨酯海绵的制备

1.3.1 聚氨酯海绵清洗

将制备好的聚氨酯海绵先后浸泡在蒸馏水和无水乙醇中采用超声仪(AS10200 型,天津奥特赛恩斯仪器有限公司)超声清洗 3 次,然后将海绵采用真空干燥箱[DZF-6090 型,中仪国科(北京)科技有限公司]烘干,得到洁净的基体材料。

1.3.2 3 种不同改性试剂的制备

1[#] 改性试剂制备。将疏水型气相二氧化硅纳米粉体材料加入乙酸乙酯中,采用超声仪(AS10200 型,天津奥特赛恩斯仪器有限公司)超声充分分散,制得均匀液体,然后加入硅烷偶联剂 KH550 分散均匀得到 1[#] 改性试剂。

2[#] 改性试剂制备。往乙酸乙酯溶剂中加入二甲基硅油和硅橡胶反应剂,采用超声仪(AS10200 型,天津奥特赛恩斯仪器有限公司)超声振荡至硅橡胶完全分散,得到 2[#] 改性试剂。

3[#] 改性试剂制备。将疏水型气相二氧化硅纳米粉体加入乙酸乙酯中,采用超声仪(AS10200 型,天津奥特赛恩斯仪器有限公司)超声分散均匀,制得 3[#] 改性试剂。

1.3.3 聚氨酯海绵浸泡及烘干固化

将洁净聚氨酯海绵分别置于上述改性试剂中充分浸泡 12h,浸泡结束后取出改性好的海绵,采用高速离心机(TG18K-II 型,济南福的机械有限公司)离心甩干后,采用真空干燥箱[DZF-6090 型,中仪国

科(北京)科技有限公司]60℃干燥固化 6h,即制得改性聚氨酯海绵,根据 1[#] 改性剂、2[#] 改性剂、3[#] 改性剂制得的改性聚氨酯海绵分别记为 1[#] 改性聚氨酯海绵、2[#] 改性聚氨酯海绵、3[#] 改性聚氨酯海绵。

1.4 样品的测试

1.4.1 SEM 测试

采用冷场发射扫描电子显微镜(FESEM, SU8010 型,日本日立公司)分别对改性前后的聚氨酯海绵进行外观形貌的分析,仪器加速电压范围为 0.1~30.0kV,15.0kV 条件下二次电子分辨率≤1.0nm,1.0kV 条件下二次电子分辨率≤1.3nm。

1.4.2 接触角测试

采用静态接触角仪(DSA30 型,Kruss 公司)对未使用改性前后的聚氨酯海绵与水的接触角进行测定,并对循环使用 200 次后的改性聚氨酯海绵与水的接触角进行测定,测定接触角时将制成的材料置于静态接触角仪的测试平台上,用注射器将 4μL 蒸馏水滴在材料表面,通过水滴和材料表面夹角测量其接触角。

1.4.3 力学性能测试

依据《软质泡沫聚合材料拉伸强度和断裂伸长率的测定(GB/T 6344—2008)》,采用万能材料试验机(5967-E2 型,美国 Instron 公司)对聚氨酯海绵拉伸强度和伸长率进行测试,分析二甲苯浸泡时间对未改性聚氨酯海绵力学性能的影响,并对改性后聚氨酯海绵的力学性能进行测试。

1.4.4 循环使用次数对改性海绵吸附倍率的测试

将制备的改性聚氨酯海绵块(2cm×2cm×3cm)浸泡在二甲苯溶液中,待改性海绵吸附饱和后取出静置,无明显液滴滴落时采用电子天平(AR1530/C 型,豪斯国际贸易有限公司)称重,计算吸附倍率,然后通过挤压(挤压程度 75%)的方式将二甲苯挤出后重复上述过程 200 次,记录改性聚氨酯海绵吸附倍率的变化,并对重复实验后改性海绵的接触角进行测定,分析循环使用次数对改性海绵吸附倍率的影响。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

在 1mm 低倍 FESEM 条件下,未改性(0[#])及改性聚氨酯海绵(1[#], 2[#], 3[#])的 SEM 图见图 2。在 1μm 高倍 FESEM 条件下,未改性(0[#])及改性聚氨酯海绵(1[#], 2[#], 3[#])的 SEM 图见图 3。从图 2(0[#])和图 3(0[#])可以看出,改性前聚氨酯海绵(0[#])表面

光滑,无任何附着物;从图 2(1[#])、图 2(3[#])和图 3(1[#])、图 3(3[#])可以看出,由于改性试剂中存在二氧化硅颗粒,颗粒物覆盖于聚氨酯海绵表面;从图 2(2[#])、图 3(2[#])可以看出,改性聚氨酯海绵受到改性试剂的影响,与未改性的聚氨酯海绵相比[见图 2(0[#])、图 3(0[#])],表面覆盖了一层光滑涂层,正是由于二氧化硅及光滑涂层的存在,使聚氨酯海绵纤维与外界隔离,表现出疏水的特性,以达到亲油疏水的目的;从图还可以看出,改性前后聚氨酯海绵仍具有疏松多孔的网状结构,表明改性试剂并没有破坏聚氨酯海绵发达的孔隙结构,对聚氨酯海绵的比表面积和吸附空间影响不大;从图 2(1[#])、图 2(3[#])和图 3(1[#])、图 3(3[#])中还可以看出,1[#] 改性聚氨酯海绵及 3[#] 改性聚氨酯海绵表面附着的二氧化硅颗粒有块状凸起,说明该涂层附着不牢固,经外力挤压变形后容易脱落,影响疏水效果,因此如何提高疏水涂层与聚氨酯海绵表面的结合力将是下一步研究的重点。

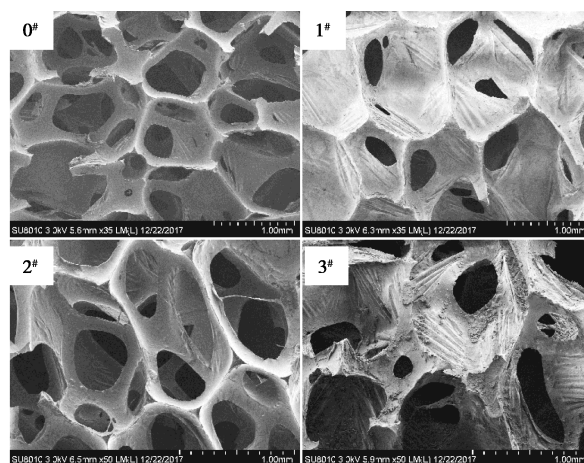


图 2 未改性(0[#])及改性聚氨酯海绵(1[#]、2[#]、3[#])的 SEM 图

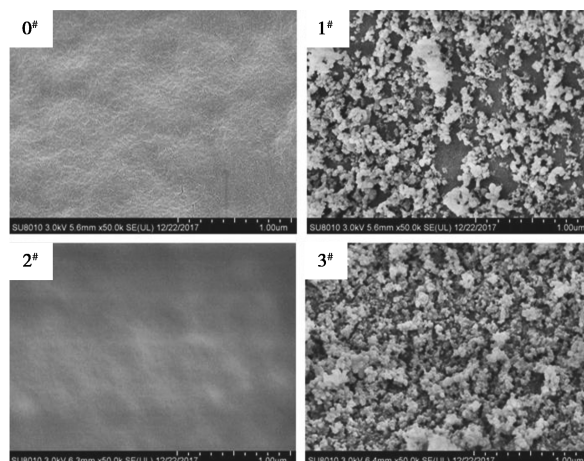


图 3 未改性(0[#])及改性聚氨酯海绵(1[#]、2[#]、3[#])的 SEM 图

2.2 疏水性能分析

改性前后聚氨酯海绵的接触角图见图 4。从图可以看出,蒸馏水滴在聚氨酯海绵的表面可以形成一个圆形的球状,经过测量,干燥的未改性聚氨酯海绵(见 0[#])也有一定的疏水性,与水滴的接触角为 89°±6.18°,但被水浸润后,对水滴有较强的吸附能力;改性聚氨酯海绵(见 1[#]、2[#]和 3[#])与水的接触角分别为 137.8°±4.59°、139.3°±3.18°及 143.8°±3.90°,难以被水润湿,水滴在海绵表面呈球状并且可以滚动,表明改性聚氨酯海绵具有良好的疏水性能。因此改性试剂形成的疏水性涂层,使原本亲水的聚氨酯海绵呈现强烈的疏水性,使聚氨酯海绵对油水混合物具有良好的分离效果。

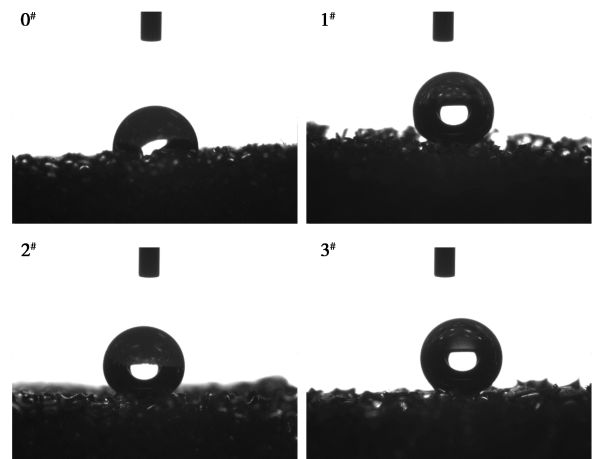


图 4 改性前后聚氨酯海绵的接触角图

1[#] 改性聚氨酯海绵、2[#] 改性聚氨酯海绵和 3[#] 改性聚氨酯海绵在二甲苯溶液中重复挤压 200 次(挤压程度 75%),之后置于离心机中甩干,然后采用真空干燥箱[DZF-6090 型,中仪国科(北京)科技有限公司]60℃条件下烘干,再次对 3 种改性聚氨酯

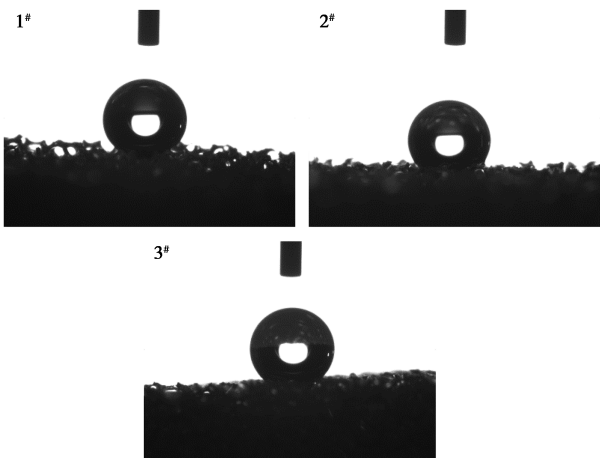


图 5 循环使用 200 次后改性聚氨酯海绵的接触角图

海绵与蒸馏水的接触角进行测定。循环使用 200 次后改性聚氨酯海绵的接触角图见图 5。3 种改性聚氨酯海绵 200 次挤压前后接触角数据对比见表 1。从图 5 和表 1 可知,1[#] 改性聚氨酯海绵、2[#] 改性聚氨酯海绵和 3[#] 改性聚氨酯海绵与蒸馏水的接触角分别为 132.9°±4.44°、128.0°±1.57°及 137.8°±2.77°,与其使用之前测定数据相比,接触角分别降低了 3.56%、8.11%和 4.17%,但依然保持了较好的疏水性能。

表 1 3 种改性聚氨酯海绵 200 次挤压前后接触角数据对比

序号	改性海绵	检测结果/(°)	200 次挤压/(°)
1	0 [#]	89.0±6.18	—
2	1 [#]	137.8±4.59	132.9±4.44
3	2 [#]	139.3±3.18	128.0±1.57
4	3 [#]	143.8±3.90	137.8±2.77

2.3 力学性能分析

由于海绵柔软的特性,采用相同模具制作的样条尺寸稍有差别,为保证力学数据的准确性,采用游标卡尺对所有制备好的样条尺寸重新测定。

二甲苯浸泡时间对未改性聚氨酯海绵力学性能的影响见表 2。从表 2 可知,随着浸泡时间的增加,未改性聚氨酯海绵的压强和伸长率指标未表现出缩减现象,未浸泡二甲苯的未改性聚氨酯海绵的压强和伸长率分别为 0.128N/mm²、114.09%,浸泡 6h 二甲苯的未改性聚氨酯海绵的压强和伸长率分别为 0.118N/mm²、101.66%,相差不大,因此本研究合成的聚氨酯海绵基本不受有机溶剂二甲苯的腐蚀。

表 2 二甲苯浸泡时间对未改性聚氨酯海绵力学性能的影响

名称	未改性聚氨酯海绵			
浸泡时间/h	0	2	4	6
宽度/mm	20.90	20.00	21.00	21.00
厚度/mm	20.80	21.00	21.40	21.00
最大值载荷/N	55.80	54.75	60.72	52.11
压强/(N·mm ⁻²)	0.128	0.130	0.135	0.118
伸长率/%	114.09	115.23	126.59	101.66

改性聚氨酯海绵力学性能参数见表 3。从表 3 可知,聚氨酯海绵虽然经过乙醇浸泡、烘干、改性试

表 3 改性聚氨酯海绵力学性能参数

名称	1 [#] 改性 聚氨酯海绵	2 [#] 改性 聚氨酯海绵	3 [#] 改性 聚氨酯海绵
宽度/mm	20.40	20.00	21.00
厚度/mm	20.00	21.00	20.00
最大值载荷/N	53.83	57.21	55.80
压强/(N·mm ⁻²)	0.132	0.136	0.132
伸长率/%	111.36	118.02	114.09

剂浸泡等操作,但改性后的改性聚氨酯海绵的压强和伸长率指标与未改性聚氨酯海绵无明显下降,因此本研究选取的改性方法不会对聚氨酯海绵的力学性能造成影响。

2.4 循环使用对吸附倍率的影响

改性聚氨酯海绵吸附倍率随循环次数的变化趋势图见图 6。从图可以看出,1[#] 改性聚氨酯海绵、2[#] 改性聚氨酯海绵和 3[#] 改性聚氨酯海绵对二甲苯的初次吸附倍率分别为 0.81g/cm³、0.90g/cm³ 和 0.85g/cm³,在挤压循环使用条件下,随着循环次数的增加,3 种改性聚氨酯海绵对二甲苯的吸附倍率呈下降趋势,使用 200 次后,1[#] 改性聚氨酯海绵、2[#] 改性聚氨酯海绵和 3[#] 改性聚氨酯海绵的吸附倍率分别为 0.69g/cm³、0.82g/cm³ 和 0.71g/cm³,与初次吸附倍率相比,仅分别下降了 14.8%、8.89%、16.5%。结合表 1 接触角数据可以得出,挤压使用 200 次后的改性聚氨酯海绵依然具有较好的亲油疏水性能,可满足多次循环使用的要求。

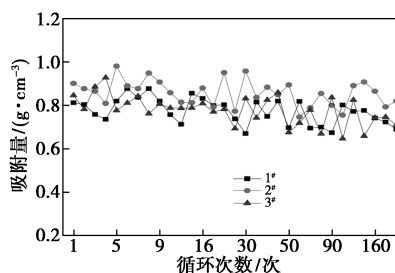


图 6 改性聚氨酯海绵吸附倍率随循环次数的变化趋势图

3 结论

分别以二甲基硅油、疏水性二氧化硅粉体材料等 3 种改性试剂对制得的聚氨酯海绵进行了疏水改性。成功制得的 3 种改性聚氨酯海绵与水的静态接触角分别达到 $137.8^{\circ} \pm 4.59^{\circ}$ 、 $139.3^{\circ} \pm 3.18^{\circ}$ 及 $143.8^{\circ} \pm 3.90^{\circ}$,对二甲苯的初次吸附倍率分别为 0.81g/cm³、0.90g/cm³ 和 0.85g/cm³,采用挤压方式循环使用 200 次后,对二甲苯的吸附倍率分别为 0.69g/cm³、0.82g/cm³ 和 0.71g/cm³,下降幅度不大,研究结果表明制得的 3 种改性聚氨酯海绵具有较好的亲油疏水性能,并可循环多次使用,可用于水体苯系物泄露的应急处置。

参考文献

[1] 沈琳.苯泄露事故的应急处置研究及标准编制[D].上海:复旦大学,2010.

[2] 张璇,律喆,王倩,等.淀粉基多孔碳材料的制备及对液体苯的吸附[J].消防科学与技术,2015,34(9):1131-1134.

[3] 王摆,高士博,董颖,等.6 种苯系物对球等鞭金藻和新月菱形藻的生长抑制[J].生态毒理学报,2014,9(2):233-238.

[4] 范亚维,周启星,王媛媛,等.水体 BTEX 污染对大型潘和霍普水丝蚓的毒性效应及水环境安全评价[J].环境科学学报,2009,29(7):1485-1490.

[5] Lillo-Ródenas M A, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations[J]. Carbon, 2005, 43(8): 1758-1767.

[6] Wei Q F, Mather R R, Fotheringham A F, et al. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery[J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 46(6): 780-783.

[7] 徐龙宇,朱靖,闫向阳,等.吸油材料对溢油吸附的研究进展[J].化工新型材料,2013,41(2):141-143.

[8] 杜昕昕.一种新型泡沫材料对油及危化品的吸附应用性能研究[D].大连:大连海事大学,2012.

[9] 贾洪柏,曲丽娜,王秋玉.降解石油丝状真菌的筛选及其降解特性[J].环境科学研究,2013,26(6):678-683.

[10] Radetić Maja M, Jocić Dragan M, Jovančić Petar M, et al. Recycled wool-based nonwoven material as an oil sorbent[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(5): 1008-1012.

[11] Okiel K, El-Sayed M, El-Kady M Y. Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon[J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2011, 20(2): 9-15.

[12] 林舒,董岁明,薛明霞,等.有机改性膨润土处理含油废水的研究[J].应用化工,2007,36(7):677-679.

[13] 陈文亮,马元,周志国,等.液体苯系物等类油物质吸附材料综述[J].材料导报,2017,31(z2):222-226.

[14] 景旭东,林海琳,阎杰.秸秆纤维素吸油材料的研究进展[J].材料导报,2015,29(19):50-54.

[15] 王锦涛,王爱勤.N-溴代丁二亚酰胺催化制备乙酰化木棉纤维及吸油性能研究[J].材料导报,2015,29(22):39-42.

[16] 李旭,汪子儒,杨莉,等.稻糠基磁性高吸油材料的仿生制备及性能研究[J].材料导报,2018,32(2):219-222.

[17] 肖吉敏,王槐三,刘玉鑫,等.树脂吸附处理模拟双酚 A 生产中含酚废水的研究[J].四川大学学报(工程科学版),2003,35(2):64-67.

[18] 王槐三,寇晓康,黄文强.树脂吸附法处理苯酚工业废水的研究[J].四川大学学报(工程科学版),2001,33(6):67-70.

[19] Bayer I S, Biswas A, Ellialtıoglu G. Fabrication of super water repellent silver flake/copolymer blend films and their potential as smart fabrics[J]. Polymer Composites, 2011, 32(4): 576-585.

[20] 徐从斌,马乐宽,赵越,等.改性聚氨酯海绵的合成及其油水分离性能[J].环境科学研究,2016,29(7):1083-1088.

[21] 李晓攀,闫树远,贺拥军,等.超细聚磷酸铵的疏水改性[J].中国粉体技术,2017,23(6):90-95.

[22] 刘智,曹金珍.热处理复合硅乳液浸渍杨木表面疏水性的研究[J].北京林业大学学报,2017,39(7):103-110.

[23] 张振光,伊港,周玲,等.有机硅消泡剂的制备与表征[J].有机硅材料,2018,32(1):23-28.

收稿日期:2018-06-04

修稿日期:2018-09-27