

文章编号:1673-9981(2017)04-0230-06

## 超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵的制备 及其油水分离特性的研究\*

程千会,刘长松,刘盛友

青岛理工大学机械工程学院,山东 青岛 266520

**摘 要:**利用甲基三氯硅烷通过溶液浸泡法将聚硅氧烷涂覆在聚氨酯海绵三维骨架基体表面,成功制备了超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵.通过扫描电镜、红外光谱、接触角及吸油能力的测试方法,对改性前后的聚氨酯海绵进行了表征.结果表明,复合材料与水的接触角达到  $152^\circ$ ,对各类油品及有机溶剂的吸油能力达到自身质量的 30~35 倍,具有超疏水超亲油特性和油水混合物选择性能.另外,所制备的复合材料还具备优异的耐腐蚀性能和重复使用性能.

**关键词:**聚氨酯海绵;油水分离;溶液浸泡法;耐腐蚀

**中图分类号:**O647.5

**文献标识码:**A

近年来,伴随着经济的持续快速发展,人类在生产生活中产生了大量的含油污水,环境污染问题日益突出.如何快速高效的处理这些被污染的水资源,尤其是海面溢油污染,已经引起了全世界的广泛关注<sup>[1-3]</sup>.物理吸附法是目前在处理含油污水的各种方法中最常用、最有效的方法之一,其中吸油材料是物理吸附法解决水污染问题的关键.近年来,具有仿生界面性能的超疏水超亲油的油水分离材料为解决油水分离问题提供了新的选择<sup>[4-6]</sup>.

商用聚氨酯海绵是一种三维多孔聚合材料,具有丰富的孔隙结构、较大的表面积及优异的弹性,而且价格低廉、材料易得可大规模生产,近年来已成为制备油水分离材料的优选材料<sup>[7]</sup>.Zhu 等人<sup>[8]</sup>将聚硅氧烷成功涂覆在聚氨酯海绵表面,使其展现出优异的油水分离能力.Liu 等人<sup>[9]</sup>用氧化锌和硬脂酸对聚氨酯海绵进行改性,成功制备出了高疏水的油水分离材料.Li 等人<sup>[10]</sup>用水热法和溶胶凝胶法相结

合的方法将氧化锌涂覆在海绵表面,并用棕榈酸改性,得到用于油水分离的材料.此外,Li 和 Cheng 等人<sup>[11-12]</sup>采用金属沉积法和低表面能物质修饰对商用聚氨酯海绵进行改性,制备出了超疏水超亲油海绵材料.综上所述,研究人员对于用聚氨酯海绵改性的油水分离材料有了一些研究并取得了一定的成果,但是这些方法制备过程繁琐复杂且成本较高,制备过程中用到的强酸强碱等有毒的化学试剂对环境会造成二次污染.

通过对哈尔滨工业大学祝青等人<sup>[13]</sup>研发的方法进行改善,利用紫外照射的方法使聚氨酯海绵表面产生大量的羟基基团,随后利用甲基三氯硅烷的水解和缩聚反应生成的聚硅氧烷与聚氨酯海绵表面的羟基相结合,从而使其紧密的附着在海绵表面.经改良后的制备工艺,在制备过程中舍弃了对有害性化学试剂的使用,是一种经济、高效、环境友好型的制备方法,适用于大批量生产油水分离材料.

收稿日期:2017-10-30

\* 基金项目:青岛自然科学基金(11244(2)JCH)

作者简介:程千会(1994-),女,山东省菏泽市人,硕士研究生.

通讯作者:刘长松(1973-),男,教授,博士.

## 1 实验部分

### 1.1 材料

聚氨酯海绵(浙江省杭美电子商务有限公司生产,孔径平均约为  $350\ \mu\text{m}$ ),丙酮(烟台三和化学试剂厂生产),正己烷、无水乙醇、石油醚和正辛烷(天津市富宇精细化工有限公司生产),盐酸和氢氧化钠(上海埃彼化学试剂厂生产),以上试剂均为分析纯.去离子水(上海砾鼎水处理仪器制备),甲基三氯硅烷(质量分数为 98%,北京百灵威科技有限公司生产),润滑油、机油、汽油(中国石油有限公司生产),大豆油(益海嘉里粮食食品有限公司生产).

### 1.2 方法

将商用聚氨酯海绵剪成  $1\ \text{cm} \times 1\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$  的立方体,依次用石油醚、无水乙醇、去离子水分别超声清洗 1 h 后在  $60\ ^\circ\text{C}$  的干燥箱中烘干,再将聚氨酯海绵置于紫外灯管下每个面各照射 30 min. 取甲基三氯硅烷滴加到正己烷溶液中,配置体积分数为 1% 的甲基三氯硅烷正己烷溶液 20 mL. 在实验温度为  $25\ ^\circ\text{C}$ 、环境湿度为 30%~40% 的条件下,将清洗后的原始海绵置于上述溶液中,浸泡 30 min,取出将其置于空气中自然干燥 1 h,随后放入  $60\ ^\circ\text{C}$  干燥箱中干燥 2 h,最终得到超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵复合材料.

### 1.3 表征与分析

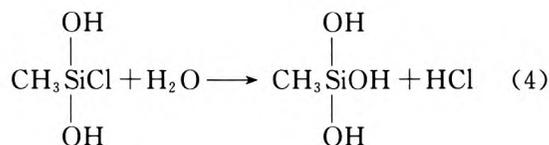
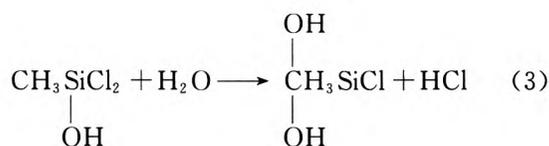
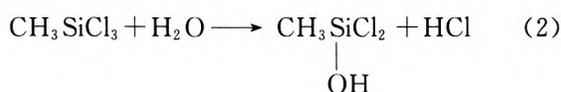
用扫描电子显微镜(SEM, S-3500N 型日本 Hitachi 生产),对试样的表面形貌进行观察;用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, U-4100 型,日本 Hitachi 生产),对试样进行表面成分和物相分析;用接触角测试仪(JC2000C1B 型,上海中晨生产)测量液滴在试样表面的接触角,每滴液滴的体积为  $5\ \mu\text{L}$ ,在试样表面选取 4 个不同位置进行测定,取平均值作为测量结果;吸油能力是用基于质量计算得到的吸油能力比值  $k$  来表征,将超疏水超亲油聚氨酯海绵未吸油之前的质量记为  $M_1$ ,将所制备的海绵轻轻的置于油面之上,受超亲油特性的影响,海绵会快速吸满油下沉,将吸油之后的海绵拿出沥油 30 s,此时海绵的质量记为  $M_2$ ,则吸油能力比值  $k$  由下式计算可得:

$$k = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \quad (1)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 原理

商用聚氨酯海绵经紫外灯照射后发生氧化反应,表面形成了非常丰富的羟基基团.将海绵置于甲基三氯硅烷正己烷溶液中,首先甲基三氯硅烷经水解反应后得到甲基硅醇,水解过程中 Cl 原子逐步被取代,得到甲基三羟基硅烷,如式(2)~(4)所示.随后甲基三羟基硅烷再经缩聚反应生成聚硅氧烷,聚硅氧烷与聚氨酯海绵表面的羟基以化学键相结合,从而紧密地与海绵相结合.具有粗糙结构的聚硅氧烷不仅为聚氨酯海绵提供了超疏水必备的粗糙结构,更使制备的聚氨酯海绵具有较低的表面能,从而具有特殊的润湿性能.



### 2.2 润湿性能分析

对所制备的复合材料进行超疏水超亲油性测试.将  $5\ \mu\text{L}$  的水滴在所制备的超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵复合材料表面上,用接触角测量仪对其进行接触角测量,如图 1 所示.经测试可知,所制备的复合材料与水的接触角为  $152 \pm 2^\circ$ ,表明覆盖在海绵



图 1 超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵与水的接触角  
Fig.1 Optical image for water contact angle of the superhydrophobic polysiloxane/polyurethane sponge

表面上的具有超疏水特性的聚硅氧烷及其不规则的粗糙结构使复合材料具备了超疏水特性。

随后对复合材料的超亲油特性进行了测试. 将约为  $8\ \mu\text{L}$  的油(选择大豆油进行测试)滴在超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵表面上, 所制备的复合材料吸

收大豆油的过程如图 2 所示. 从图 2 可见, 在油滴下的一瞬间, 油滴在所制备的材料表面迅速铺展, 在 2 s 内  $8\ \mu\text{L}$  的油滴被完全吸收. 这说明所制备的复合材料不仅具备超疏水特性, 而且还具备优异的超亲油特性。

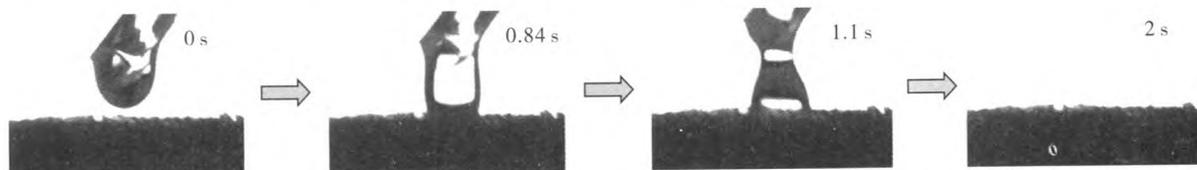


图 2 超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵吸收大豆油滴的过程

Fig. 2 Optical images for a drop of bean oil absorbed by the superhydrophobic polysiloxane/polyurethane sponge

### 2.3 表面形貌及成分分析

图 3 为原始海绵和超疏水超亲油海绵的 SEM 图像. 从图 3(a)可见, 未改性的原始海绵骨架光滑平整, 而经溶液浸泡法制备得到的复合材料(图 3(b)), 虽然保持原来的多孔骨架, 但表面上覆盖了一层凹凸不平的白色物质, 尤其是在海绵骨架边缘处

白色物质清晰可见. 放大之后可以发现(图 3(c)), 白色物质具有大小不一的微米级的多孔结构且紧紧地贴覆在海绵表面. 说明甲基三氯硅烷水解缩聚反应后生成的物质具有微米级的粗糙结构, 为复合材料的超疏水特性提供了必要的条件。

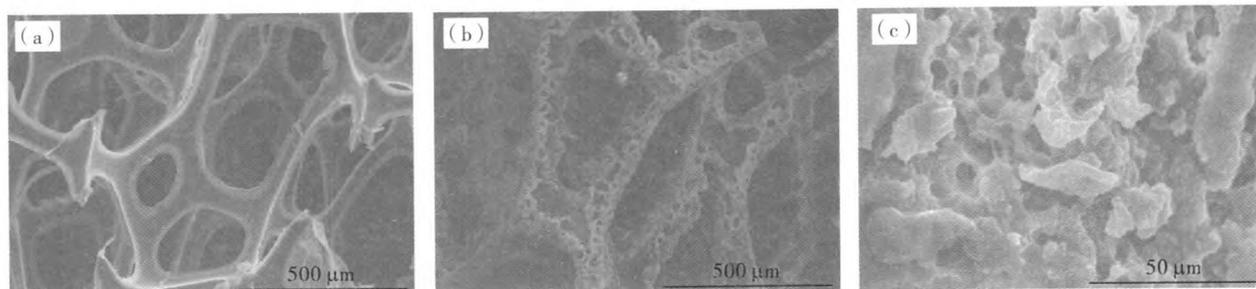


图 3 原始海绵和超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵的 SEM 图像

(a)原始海绵;(b)和(c)超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵

Fig. 3 SEM images of the pristine sponge and the superhydrophobic polysiloxane/polyurethane sponge

(a) pristine sponge;(b) and (c) superhydrophobic polysiloxane/polyurethane sponge

使用红外光谱仪分别对未做任何处理的原始海绵和超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵进行红外光谱检测, 随后对其成分进行分析. 图 4 为原始海绵和超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵的红外光谱图. 从图 4 可以看出: 与原始海绵的红外光谱相比, 超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵分别在  $785, 1020$  和  $1270\ \text{cm}^{-1}$  处出现了较强的红外吸收峰, 它们均归属于 Si—O—Si 基团的振动特征峰<sup>[14]</sup>; 而在波数为  $1500 \sim 4000\ \text{cm}^{-1}$  的波数范围内, 原始海绵和复合材料的红外吸收峰的位置几乎一致. 通过以上二者红外光谱的比较分析可知, 所制备的复合材料表面覆盖的白色物质具有 Si—O—Si 基团, 即存在有交联的聚硅氧烷。

### 2.4 油水分离性能及吸油能力

为了研究所制备的海绵在油水分离方面的能力, 模拟了用超疏水超亲油聚氨酯海绵处理海面溢油的情况. 取培养皿盛满水, 将染了色的大豆油滴加在水面上, 用来模拟海面漏油的情况。

图 5 为超疏水海绵油水分离过程. 将海绵复合材料轻轻地放在油水混合物表面上, 可以看到海绵很快将接触到的豆油吸收, 随后用镊子将其进行移动, 可将水面上残留的油分吸收的干干净净。

使用五种油品(大豆油、汽油、机油、润滑油、正辛烷)对超疏水超亲油聚氨酯海绵的吸油能力进行测试(图 6). 从图 6 可以看出, 所制备的油水分离材

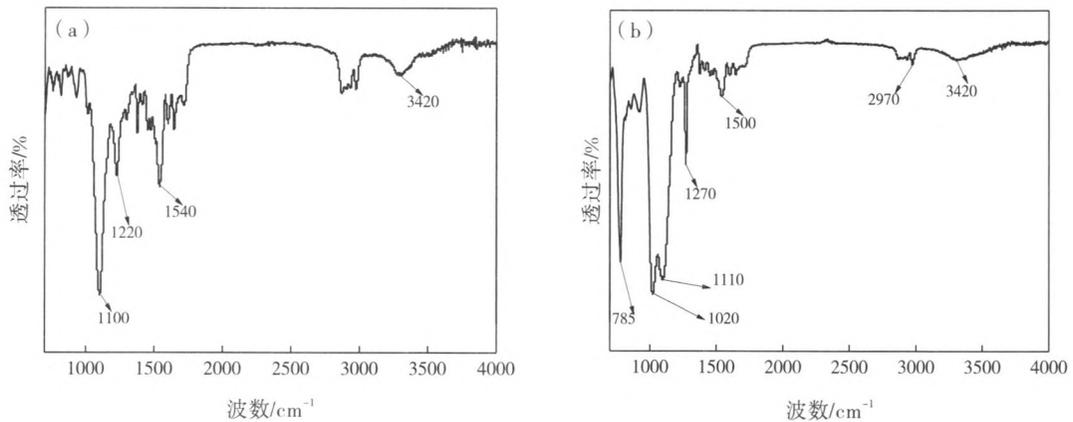


图 4 原始海绵与超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵的红外光谱图

(a)原始海绵;(b)超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵

Fig. 4 FT-IR spectra of the pristine sponge and the superhydrophobic polysiloxane/polyurethane sponge

(a) pristine sponge; (b) superhydrophobic polysiloxane/polyurethane sponge

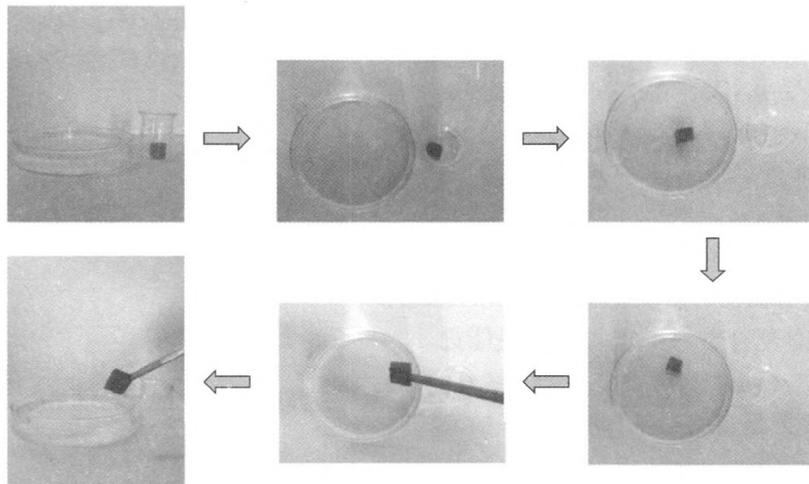


图 5 超疏水海绵油水分离的过程

Fig. 5 Removal of bean oil from the surface of water by the superhydrophobic sponge

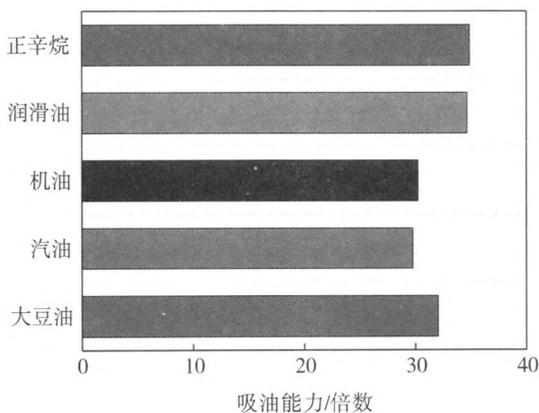


图 6 超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵对各类油品和有机溶剂的吸收能力

Fig. 6 Oil absorption capacities of the superhydrophobic polysiloxane/polyurethane sponge for various oils and organic solvent

料对润滑油等油类和正辛烷等有机溶剂的吸油能力可高达自身质量的 30~35 倍. 这表明, 所制备材料的高孔隙率以及高附着率的聚硅氧烷涂层使海绵具备较高的吸油能力.

### 2.5 耐腐蚀性能

考虑到油水分离材料的实际应用环境, 对所制备的超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵进行耐酸碱腐蚀能力测试. 分别用盐酸和氢氧化钠配制 pH 值为 1~13 的溶液各 10 mL, 随后将海绵材料置于溶液之上 24 h, 然后进行烘干并对其进行接触角的测量. 图 7 为超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵在腐蚀溶液上漂浮 24 h 后的接触角曲线图. 从图 7 可看出, 在不同 pH 值溶液上漂浮 24 h 后, 超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海

绵与水的接触角均保持在  $145^\circ$  左右,表明其仍具有良好的疏水性能,这说明所制备的材料具有耐酸碱腐蚀的能力.

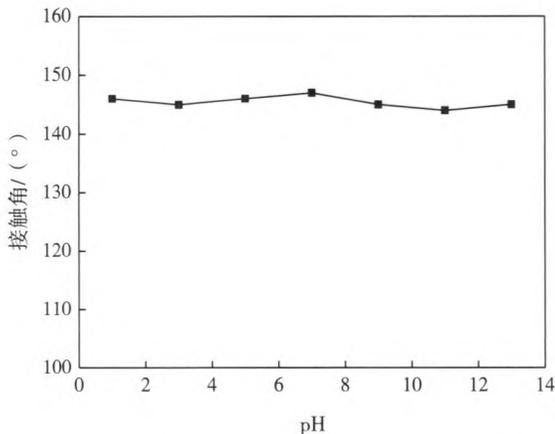


图7 超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵在 pH 值为 1~13 的溶液上漂浮 24 h 后的接触角

Fig.7 Water contact angles of the superhydrophobic polysiloxane/polyurethane sponge after floating on aqueous solutions of pH1-13 for 24 h

## 2.6 重复使用性能

油水分离材料具有的良好重复利用性能在实际应用中非常重要,需对复合材料的重复利用性能进行测试.

首先在烧杯内放置足量大豆油,将所制备的海绵轻轻置于油面之上,吸油 1 min 后取出并将油挤掉,随后重复此吸油—脱油的过程,通过测试接触角、吸油能力的变化及海绵的表面形貌,来表征超疏水超亲油聚氨酯海绵的重复使用性能.图 8 为所制备海绵经过循环吸油—脱油过程之后的接触角和吸油能力.从图 8 可见,所制备的海绵在经过 60 次吸油—脱油循环之后,仍保持原有的超疏水超亲油特性,而在重复 80 次循环之后,材料的疏水性和亲油性开始下降.

图 9 为超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵在重复循环吸油—脱油 80 次后海绵骨架的 SEM 图.从图 9 可以看出,重复循环 80 次之后,海绵骨架表面的聚硅氧烷已逐渐脱落,致使其疏水亲油特性降低.这是因为高粘度的大豆油渗透至聚硅氧烷微纳米结构中,在清洗的过程中容易使涂层脱落.

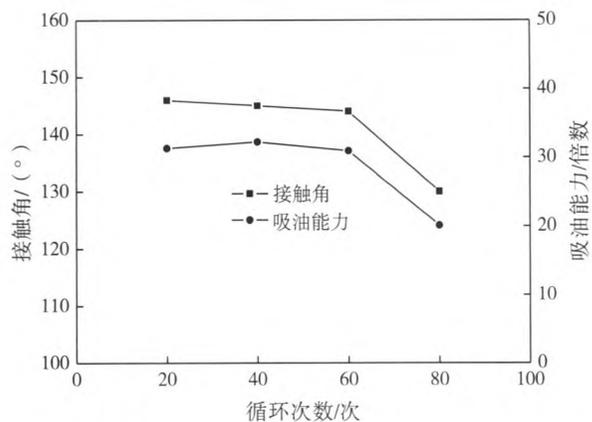


图8 超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵经过循环吸油-脱油过程之后的接触角和吸油能力

Fig.8 Contact angles and oil absorption capacities of the superhydrophobic polysiloxane/polyurethane sponge in cyclic absorption/collection processes

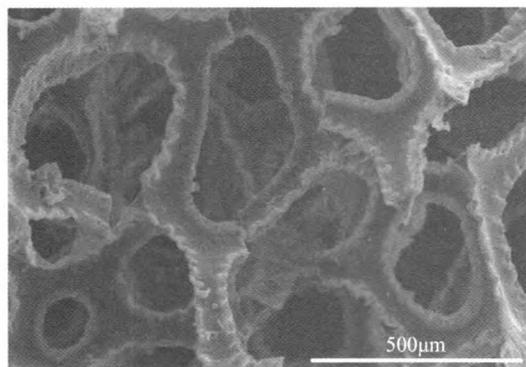


图9 超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵在重复循环吸油-脱油 80 次后海绵骨架的 SEM 图

Fig.9 SEM image of the superhydrophobic polysiloxane/polyurethane sponge after repeated absorption-desorption processes for 80 cycles

## 3 结论

通过对已有制备方法进行改善,采用溶液浸泡法成功制备出了超疏水聚硅氧烷/聚氨酯海绵.制备的复合材料具有优异的超疏水特性和高吸油能力,与水的静态接触角可达  $152^\circ$ ,可在 2 s 内将  $8 \mu\text{L}$  的大豆油滴完全吸收,并且对各类油品及有机溶剂均具有较高的吸油能力,可高达自身质量的 30~35 倍左右,对油水混合物具有选择能力,可进行油水分离.另外,复合材料具有耐酸碱腐蚀性能,可重复吸油—脱油循环 60 次仍保持疏水亲油状态.

## 参考文献:

- [1] 张翼,于婷. 含油废水处理方法研究进展[J]. 化工进展, 2008,27(8):1155-1161.
- [2] 王学彬. 含油废水及其处理技术的研究进展[J]. 化工时刊,2008,22(11):63-66.
- [3] HASSLER B. Accidental versus operational oil spills from shipping in the baltic sea; risk governance and management strategies [J]. *Ambio*, 2011, 40 (2): 170-178.
- [4] 周成飞. 超疏水聚氨酯的制备技术及应用研究进展[J]. 合成技术及应用,2015,30(4):24-28.
- [5] 袁腾,陈卓,周显宏,等. 基于超亲水超疏油原理的网膜及其在油水分离中的应用[J]. 化工学报,2014(6): 1943-1951.
- [6] XUE Z X, WANG S T, LIN L, et al. A novel super hydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation [J]. *Advanced Material*,2011,23:4270-4273.
- [7] 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.
- [8] 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*,2013,17 (1):5386-5393.
- [9] LIU J, CHANG M J, TENGGEER M K et al. Fabrication of highly hydrophobic polyurethane foam for the oil-absorption application [J]. *Mater Sci Forum*, 2014,809:169-174.
- [10] LI B B,LIU X Y, ZHANG X Y, et al. Rapid adsorption for oil using superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2015,90:2106-2112.
- [11] LI J, SHI L, CHEN Y, et al. Stable superhydrophobic coatings from thiol-ligand nanocrystals and their application in oil/water separation [J]. *Journal of Materials Chemistry*,2012,22(19):9774-9781.
- [12] CHENG M, GAO Y, GUO X, et al. A functionally integrated device for effective and facile oil spill cleanup [J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2011,27(12):7371-7375.
- [13] 祝青. 超疏水聚氨酯(PU)海绵的制备及油水分离特性研究[D]. 黑龙江:哈尔滨工业大学,2014.
- [14] SHIRGHOLAMI M A, SHATERI-KHALILABAD M, YAZDANSHENAS M E. Effect of reaction duration in the formation of superhydrophobic polymethylsilsesquioxane nanostructures on cotton fabric [J]. *Textile Research Journal*, 2013,83(1):100-110.

## Fabrication of superhydrophobic polysiloxane/polyurethane sponge and its oil-water separation

CHENG Qianhui, LIU Changsong, LIU Shengyou

*School of Mechanical Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China*

**Abstract:** The superhydrophobic polysiloxane/polyurethane sponge was successfully prepared by using a solution immersion method to coat the surface of the three-dimensional framework of polyurethane sponge. The polyurethane sponge before and after modification was characterized by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, contact angle and oil absorption test. The results show that the as-prepared sponge possessed excellent superhydrophobicity and superoleophilicity and exhibited a high water contact angle of 152°. The resulted sponges exhibited a high oil-absorption capacity for various oils and organic solvent and shown oil-adsorption capacities up to 30-35 times of its own weight. In addition, the superhydrophobic sponge can resist acid and alkali attacks and have good reusability.

**Key words:** polyurethane sponge; oil-water separation; solution immersion method; corrosion resistance