

文章编号:1674-2869(2016)01-0035-05

甲基三氯硅烷改性密胺海绵吸油材料研究

高慧敏,袁 琴,陈玉婷,杨 婉,童利文,吴江渝*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:石油泄漏已成为最严重的海洋污染问题,疏水型吸油海绵是有效的溢油清理材料之一.通过溶液浸渍法,利用甲基三氯硅烷对密胺海绵进行了改性,使其具有疏水亲油性.采用红外光谱、扫描电镜、水接触角对改性前后的密胺海绵进行表征.研究了不同溶剂(甲苯、无水乙醇、乙醚、正己烷)及不同浸泡时间(0.5, 1, 5, 15 和 30 min)对改性密胺海绵性能的影响.结果表明,最佳改性条件为:密胺海绵在浓度为 0.5% 的甲基三氯硅烷的正己烷溶液中浸泡 30 min,用二氯甲烷清洗并干燥.改性后密胺海绵骨架包覆有疏水的硅烷偶联剂,测得改性海绵水接触角为 143°,吸柴油量为 65 g/g.该吸油材料制备方法具有反应条件温和、实验操作简单的优点.

关键词:密胺海绵;甲基三氯硅烷;表面改性;吸油材料

中图分类号:O633 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2016.01.006

Oil Absorption Material Based on Methyltrichlorosilane Modified Melamine Sponge

GAO Huimin, YUAN Qin, CHEN Yuting, YANG Wan, TONG Liwen, WU Jiangyu

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Oil spill has become the most serious problem in marine pollution. Hydrophobic oil-absorbing sponge is one of the effective clean-up materials to deal with the oil spill problem. Hydrophobic/oleophilic melamine sponge was obtained through an impregnation method by using methyltrichlorosilane as modifier. The untreated and modified melamine sponges were characterized by fourier transform infrared, scanning electron microscopy and water contact angle determination. The effects of immersion solvents (toluene, ethanol, ether and n-hexane) and dimmersion time (0.5, 1, 5, 15 and 30 min) on the performance of the modified sponge were investigated. The optimum modification condition was obtained as follows: the sponge is immersed in the n-hexane solution of 0.5% methyltrichlorosilane for 30 min and dried after washing with dichloromethane. The skeleton of the melamine sponge was coated with the hydrophobic silane coupling agent after modification. The water contact angle of the modified sponge is 143° and the absorption capability of diesels is 65 g/g. This preparation method of the oil-absorbing material has the advantages of mild reaction conditions and simple experimental manipulation.

Keywords: melamine sponge; methyltrichlorosilane; surface modification; oil-absorption material

1 引 言

随着近海石油勘探、生产、运输的发展,石油泄漏等事故污染已经成为最严重的环境和生态问题^[1].就地焚烧^[2]、撇油^[3]、使用吸附剂^[4]是用来清

理这些污染的常用方法.其中使用亲油吸附剂已被认为是清理溢油较有效的方法,因其可以从油水混合物中选择性吸油,从而达到油水分离的目的.

理想的溢油清理吸附材料需有较强的疏水亲

收稿日期:2015-11-06

基金项目:武汉工程大学第六届研究生创新基金(CX2014065)

作者简介:高慧敏,硕士研究生. E-mail:420773768@qq.com

*通讯作者:吴江渝,博士,教授. E-mail:jiangy.wu@gmail.com

油性,较高的吸油量,较好的浮力,良好的机械强度,易从水面回收,可重复使用,成本低和广泛的应用性等^[5]. 基于改性有机土、二氧化硅气凝胶、膨胀石墨、纤维素的材料以及丙烯基材料都表现出一定的理想吸附材料性能^[6]. 然而,这些传统吸附材料的主要限制是吸油量较低(一般每克吸附材料吸收几十克油)和可回收性较差.

近年来新型吸油材料的研究主要集中在具有疏水性和优良吸油能力的海绵状材料^[7]. Gui等^[8]发表了用化学气相沉积法将纳米管自组装在三维互连框架上合成碳纳米管海绵的报道. 碳纳米管海绵质轻、有弹性、高度多孔,在其原有性质上具备超疏水性(水接触角约156°). 商业化的聚合物海绵,如聚氨酯海绵和密胺海绵,来源丰富,成本低廉,吸附性能好,是优异的吸油候选材料. 但他们对水和油均具有优良的吸附性,无法有效地将油从水中除去,因而不能直接使用. 通过表面改性,可以使海绵性质由原来的既亲水又亲油变为只亲油不亲水,从而提升其吸附选择性,实现油水分离^[9]. Zhou等^[10]用氯化铁和全氟辛基三乙氧基硅烷(PTES)浸渍聚氨酯海绵,随后气相聚合吡咯,合成PTES-聚吡咯疏水涂层. 制备的海绵从水中选择性吸油能力较强,吸油量可达自身重量的20倍,并且5次循环后吸附容量保持率约为85%.

本文以密胺海绵为基体,利用甲基三氯硅烷对海绵进行表面改性,在海绵骨架上得到具有疏水作用的涂覆层,在不改变海绵原有弹性的基础上,提升了其油水选择性. 经过改性,海绵能实现对油类物质的持续回收,而不吸水. 吸油性能测试表明,改性海绵有望在处理漏油及含油废物中得到广泛应用.

2 实验部分

2.1 实验试剂和仪器

密胺海绵,科德宝家居用品有限公司;甲基三氯硅烷,阿拉丁试剂;甲苯,天津市天力化学试剂有限公司;正己烷、无水乙醇、苏丹Ⅲ、二氯甲烷,国药集团化学试剂有限公司;乙醚,西陇化工股份有限公司;柴油,中国石油天然气集团公司.

干燥箱,北京市永光明医疗仪器厂,DZF型;电子天平,赛多利斯科学仪器有限公司,BS223S型;循环水式真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司,SHZ-D(Ⅲ)型.

2.2 改性密胺海绵样品的制备

以甲苯为溶剂,配制体积分数为0.5%的甲基

三氯硅烷溶液. 取5组未改性密胺海绵,将海绵浸于上述溶液中,5组分别浸泡0.5、1、5、15和30 min. 挤出浸泡溶液后,将海绵置于120℃烘箱反应1 h. 用二氯甲烷清洗数次,60℃干燥至恒重,得到改性密胺海绵.

将甲苯溶剂换为无水乙醇、乙醚、正己烷,其他条件不变,重复上述实验.

2.3 表征与测试

结构表征:对于改性前后的密胺海绵样品,采用Impact-420型红外光谱仪(美国Nicolet公司)进行红外表征,对其结构成分进行分析;采用JSM-5510LV型扫描电子显微镜(日本Electron Optics Laboratory公司)对其表面结构和形貌进行观察.

海绵的润湿性能测试:观察海绵表面水滴的形态变化及海绵浸没于水中的状态,采用DSA 100型接触角测试仪(德国KRUSS公司)测定改性后的密胺海绵样品的水接触角大小.

吸油量测试:通过公式(1)测定密胺海绵样品的吸油量:

$$k = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

其中 k 为样品吸油量(g/g), m_1 为密胺海绵吸油前质量(g), m_2 为密胺海绵吸油后质量(g).

油水选择性测试:通过检测密胺海绵样品在油水混合物中的吸油情况,研究海绵的选择性吸油性能.

3 结果与讨论

3.1 溶剂的选择

以甲苯、正己烷、乙醚、乙醇为溶剂配制甲基三氯硅烷溶液进行实验,研究溶剂对海绵改性效果的影响. 甲基三氯硅烷体积分数为0.5%时,甲基三氯硅烷的甲苯溶液中有白色絮状物出现,该絮状物附着在海绵表面,在进行油水分离时,会从海绵上脱落污染吸收的油相,影响海绵重复利用性及油水分离效果. 以正己烷、乙醚、乙醇为溶剂时,所配制甲基三氯硅烷溶液均澄清透明,无絮状物出现. 但乙醚极易挥发,不利于实验进行,而乙醇中的羟基会加快甲基三氯硅烷的水解速度,使反应速度不易控制. 因此,综合考虑,正己烷作为溶剂是最佳选择,改性海绵实验均在正己烷溶剂中进行.

3.2 红外光谱分析

密胺海绵改性前后的红外光谱图如图1所示,

从图中可以看出,改性后的海绵在 $1\ 000 \sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 处有 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键伸缩振动引起的极强吸收峰见图 1(b),而图 1(a)中未改性海绵则未见;改性后海绵在 $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 $-\text{CH}_3$ 弯曲振动吸收峰.上述两点均说明甲基三氯硅烷的水解产物与海绵发生反应,使海绵骨架上引入了大量 $-\text{CH}_3$ 基团,从而提升了海绵的油水选择性.图 1(a)中 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 $-\text{NH}-$ 伸缩振动引起的吸收峰,表明海绵表面存在仲胺基团;而改性后的海绵在 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处 $-\text{NH}-$ 伸缩振动引起的吸收峰明显减弱,说明其参与了与甲基三氯硅烷的反应.

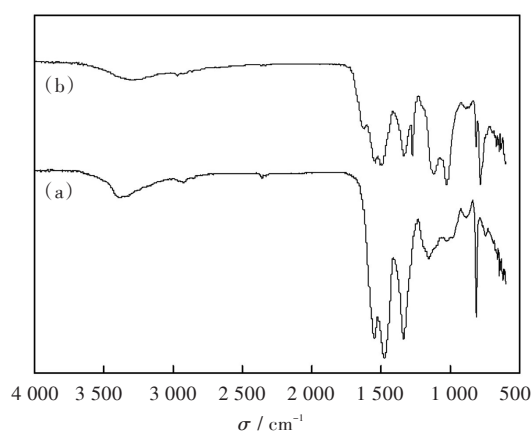


图1 未改性(a)与改性(b)密胺海绵红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of (a) untreated and (b) modified melamine sponges

3.3 扫描电镜分析

图2给出了改性前后密胺海绵的微观表面形貌.其中(a)、(b)为未改性密胺海绵在不同放大倍数下的表面形貌.从图2(a)可以看出,海绵呈多孔的三维网状结构,这种结构使海绵具有一定弹性,而且在网状孔洞中也可以填充吸附其他物质,提高整体改性效果.从图2(b)看出,海绵骨架表面基本光滑,骨架宽度约为 $6\ \mu\text{m}$.图2(c)、图2(d)为密胺海绵经甲基三氯硅烷改性后的表面形貌.在改性图中可以看到海绵网状结构骨架上被凹凸不平的聚硅氧烷层包覆,聚硅氧烷层很薄,在保留密胺海绵弹性的同时能提高了其油水选择性.从图2(c)可以看出,通过反应,大部分海绵已被硅烷偶联剂所覆盖.包覆的聚硅氧烷层呈片状或小球状[图2(b)],可能是因为反应物浓度较大,以及包覆过厚或产物自聚.

3.4 水润湿性能测试

进一步对改性密胺海绵的润湿性能进行了测试(图3).图3(a)中两个白色立方块,左边为改性密胺海绵,右边为未改性密胺海绵.在改性密胺海

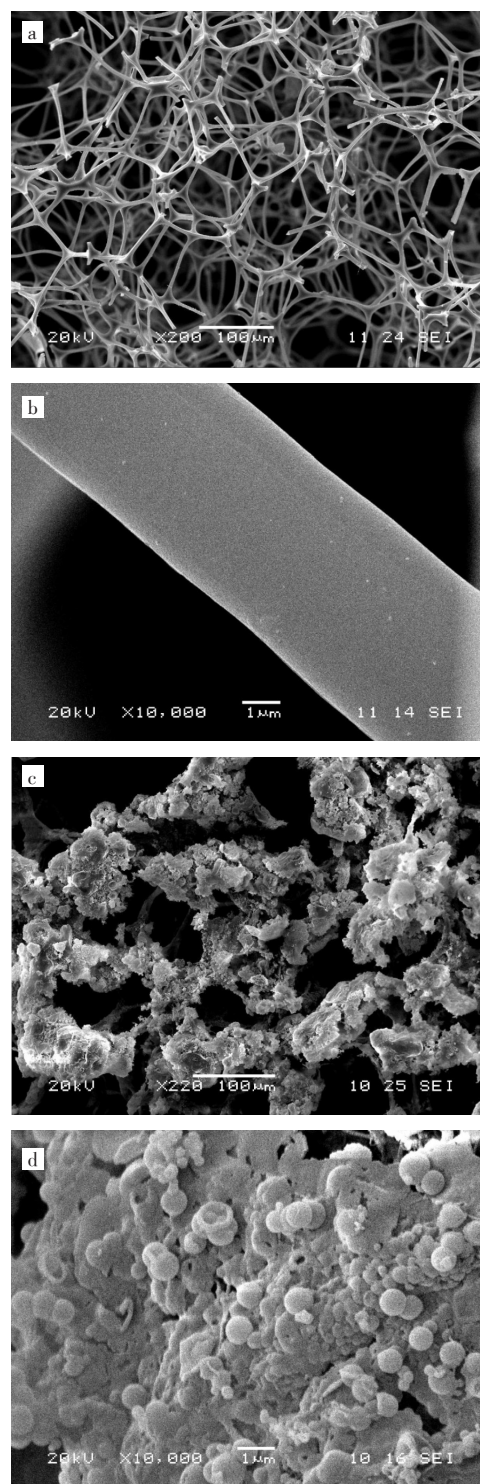


图2 未改性(a、b)与改性(c、d)密胺海绵扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of (a, b) untreated and (c, d) modified sponges

绵表面滴一滴水,水滴能够保持球状,且10 min过后亦变化不大.而未改性密胺海绵上的水滴则在滴上瞬间被吸入到海绵中.由此可见密胺海绵改性后变得疏水.图3(b)中烧杯内的两个白色立方块,左边为改性密胺海绵,右边为未改性密胺海绵.将其分别浸没于相同体积水中后,未改性密胺

海绵快速吸水,最后完全沉于水底,改性后的密胺海绵不吸水,在释放后可浮于水面上.改性后的密胺海绵相较于未改性的密胺海绵,疏水性显著提升,且改性密胺海绵质量轻,可浮于水面上,有利于浮油回收.表1为经不同浸泡时间制备的改性密胺海绵接触角测量结果.在室温下,采用0.5 mm的针管,控制去离子水的体积为4 μL ,在每块改性密胺海绵上取不同的3个点进行测量并取平均值.由表可知,不同浸泡时间下制得的改性密胺海绵接触角均介于130°与150°之间,表现为疏水性.随浸泡时间的增加,接触角有增大的趋势,但变化不大.其中浸泡时间为0.5 min时,接触角为136°,浸泡时间为30 min时,接触角为143°.

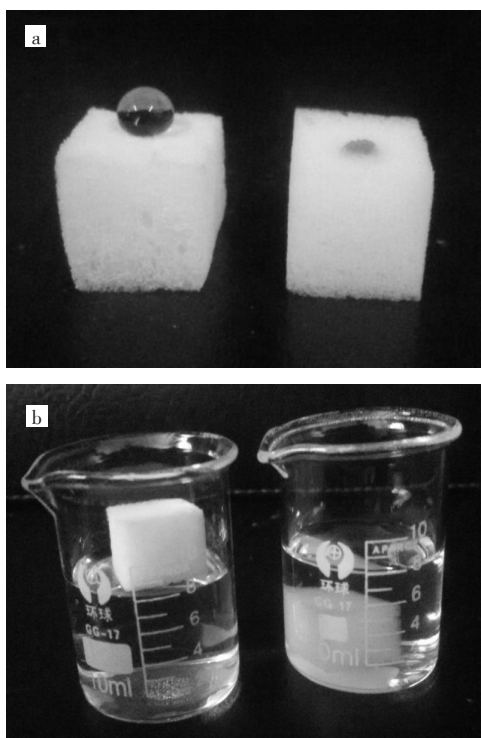


图3 未改性(a)和改性(b)海绵表面水润湿性测试

Fig. 3 Surface water wettability of (a) untreated and (b) modified sponges

表1 浸泡时间对水接触角的影响

Tab. 1 Effect of immersion time on water contact angles

浸泡时间 / min	水接触角 / (°)
0.5	136
1	139
5	136
15	141
30	143

3.5 改性密胺海绵的吸油性能测试

将经不同浸泡时间改性海绵完全浸没于盛有

柴油的烧杯中使其吸油饱和,计算吸油量.表2表明,不同浸泡时间下改性吸油海绵的吸油量变化不大,最低为浸泡1 min时的54 g/g,而浸泡时间为30 min时吸油量为65 g/g.由此可知,浸泡时间对改性密胺海绵的吸油性能影响不大,密胺海绵在甲基三氯硅烷中浸泡0.5 min即可以使海绵改性获得足够的疏水性,而浸泡30 min后,改性海绵依然很稳定,吸油量保持不变或略有提高.

表2 浸泡时间对吸油量的影响

Tab. 2 Effect of immersion time on oil absorption capacity

浸泡时间 / min	吸油量 / (g / g)
0.5	60
1	54
5	59
15	58
30	65

3.6 改性密胺海绵在油水混合物的选择性吸收测试

图5为改性密胺海绵对油水混合物的选择性吸收测试结果.图中左侧烧杯为对照组,右侧为实验组.在两组烧杯内加入一定量水及经过少量苏丹红III标记的柴油(上层),用镊子夹住改性海绵,将其浸入该混合体系中,可观察到柴油层高度逐渐降低直至完全消失,密胺海绵只吸收混合物中的柴油,烧杯内水层高度与起始时相比基本没有变化.由此可见改性密胺海绵在油水混合体系中能选择性吸油而不吸水.这种疏水亲油的高选择性,为今后改性密胺海绵在油水分离、溢油处理等方面的应用奠定了良好的基础.

4 结 语

1)以甲基三氯硅烷为改性剂,通过溶液浸渍法改性密胺海绵,得到具有疏水亲油型吸油材料.研究了甲苯、无水乙醇、乙醚、正己烷作为溶剂及浸泡时间分别为0.5 min、1 min、5 min、15 min和30 min对密胺海绵性能的影响,并通过红外光谱、扫描电镜、水接触角对改性前后的密胺海绵进行表征.

2)结果表明:将密胺海绵在甲基三氯硅烷体积分数为0.5%的正己烷溶液中浸泡30 min,得到的改性海绵性能最好,水接触角为143°,吸柴油量为65 g/g.

3)该吸油材料制备方法反应条件温和实验操作简单.

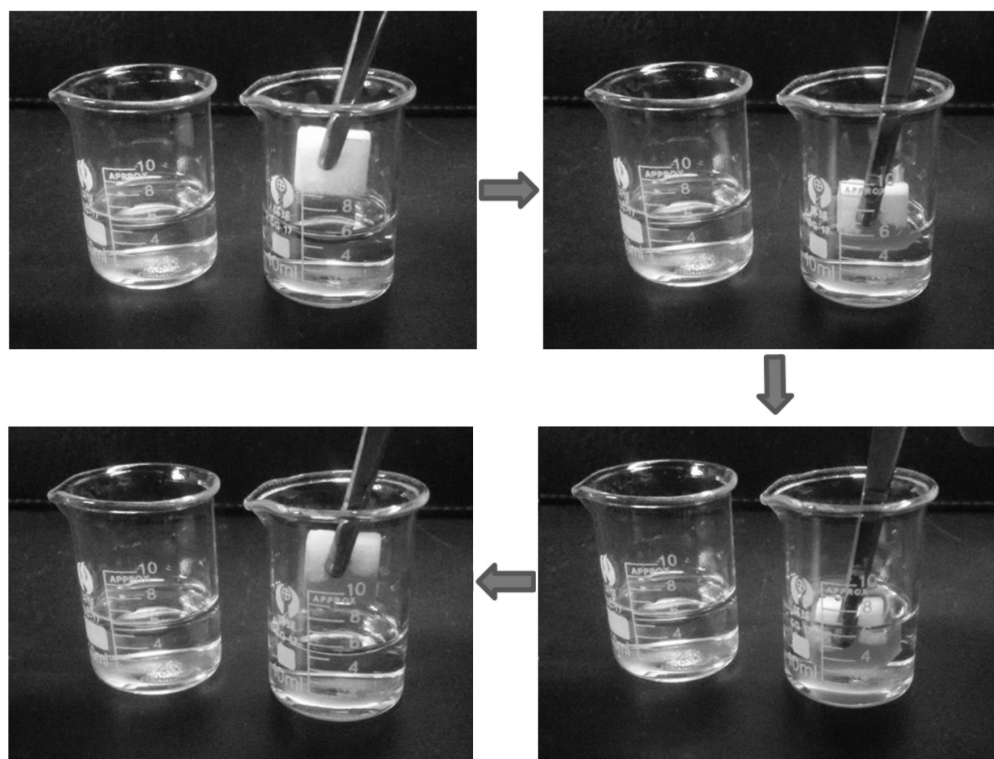


图5 改性海绵在油水混合物中的选择性吸油

Fig. 5 Selective oil absorption of the modified sponge in oil/ water mixture

参考文献:

- [1] PETERSON C H, RICE S D, SHORT J W, et al. Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill [J]. Science, 2003, 30 (2) : 2082–2086.
- [2] SCHAUM J, COHEN M, PERRY S, et al. Screening level assessment of risks due to dioxin emissions from burning oil from the BP deepwater horizon Gulf of Mexico spill [J]. Environmental science & technology, 2010, 44: 9383–9389.
- [3] LI J H, LI J Y, MENG H, et al. Ultra-light compressible and fire-resistant graphene aerogel as a highly efficient and recyclable absorbent for organic liquids [J]. Chemistry of materials, 2014, 2: 2934–2941.
- [4] SHEN Y, FANG Q, CHEN B. Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures adsorption transformation and detection [J]. Environmental science & technology, 2015, 49: 67–84.
- [5] ZHU H, QIU S, JIANG W, et al. Evaluation of electrospon polyvinyl chloride/polystyrene fibers as sorbent materials for oil spill cleanup [J]. Environmental science & technology, 2011, 45: 4527–4531.
- [6] ADEBAJO M O, FROST R L, KLOPROGGE J T, et al. Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties [J]. Journal of porous materials, 2014, 10: 159–170.
- [7] 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, 2015, 115: 17464–17470.
- [8] GUI X, WEI J, WANG K, et al. Carbon nanotube sponge [J]. Advanced materials, 2010, 22: 617–621.
- [9] 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: 7908–7912.
- [10] ZHOU X, ZHANG Z, XU X, et al. Facile fabrication of superhydrophobic sponge with selective absorption and collection of oil from water [J]. Industrial & engineering chemistry research, 2013, 52: 9411–9416.

本文编辑: 龚晓宁