

Study on Controllable Preparation and Oil Absorption Performance of Three-Dimensional Porous Elastomeric Sponge

Shi Chen, Zihe Zhang, Dehe Lei, Chao Shen, Qi Gao, Jiani Li, Chao Pan*

Dalian Ocean University, Dalian Liaoning
Email: *panchao@dlou.edu.cn

Received: July 29th, 2019; accepted: August 13th, 2019; published: August 20th, 2019

Abstract

The hydrophobic and oleophilic polydimethylsiloxane (PDMS) elastomer sponge oil-absorbing material having a three-dimensional porous structure was prepared by a template method using white sugar particles as a porogen. The influence of white sugar particle size, filling concentration and adsorption time on the oil absorption performance of elastomer sponges were investigated. The experimental results indicate that the PDMS porous material prepared by using coarse-grained white granulated sugar particles as porogen and 80% filling concentration has the best oil absorption performance, and the efficiency of oil absorption can reach 205.3%. The porous PDMS oil-absorbing material can recover the absorbed oil solution only by the physical extrusion, and the material can also restore the oil-adsorption capacity, being renewable. The study provides an economical and efficient material for the removal of oil from water and the oil-water separation.

Keywords

Silicone Elastomer, Porous Structure, Oil Absorption Performance

三维多孔弹性体海绵的可控制备及吸油性能研究

陈世, 张子贺, 雷德河, 沈超, 高琦, 李佳霓, 潘超*

大连海洋大学, 辽宁 大连

*通讯作者。

Email: *panchao@dlou.edu.cn

收稿日期: 2019年7月29日; 录用日期: 2019年8月13日; 发布日期: 2019年8月20日

摘 要

以白砂糖颗粒为致孔剂,采用模板法制备了具有三维多孔结构的疏水亲油型聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性体海绵吸油材料。考察了白砂糖颗粒尺寸、填充浓度、吸附时间等条件对弹性体海绵吸油性能的影响。结果表明:采用粗粒径白砂糖作为致孔剂、80%填充浓度条件下制备的PDMS多孔材料具有最佳的吸油性能,吸油率高达205.3%。通过物理挤压PDMS多孔海绵,可以将材料中吸收的油类物质回收,并且吸油性能得到恢复,从而实现材料的循环使用。该研究为水体油污的去除以及油水分离提供了一种经济、高效的吸油材料。

关键词

有机硅弹性体, 多孔结构, 吸油性能

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着现代社会的快速发展,在石油开采和运输过程中,经常发生的石油泄漏和化学品泄漏事故引起的环境问题变得越来越突出[1]。近些年来,因为溢油事故所导致的水体污染问题一直困扰着人类,因此,如何将油污对水体环境的危害降到最低,是科学家们所必须解决的问题[2] [3]。针对水体油污染的治理方法,国内外学者进行了大量卓有成效的探索,也取得了一些经验。目前国际上通行的治理及回收油污的方法有物理吸附法、化学分散法和生物降解法等,化学法是将有机污染物从水相转移到了其他相,所以存在着二次污染的可能性。而生物处理方法受理化及环境因子影响较大,前期研究困难且费用昂贵,毒性和安全性问题等而难以推广应用。相比较于其他几种处理方法,物理吸附法具有简单易行、无二次污染且可回收等优势,成为溢油处理的最佳方式。因此研制高效率的吸附剂对于提高吸附法处理油污至关重要。

聚二甲基硅氧烷(PDMS)由于-Si-O-Si-骨架,具有优异的耐受性,而且材料的结构和疏水性也可以通过具有不同端基的硅烷进行调节,近年来广泛应用于油水分离。如雷小梅等[4]制备了多孔聚二甲基硅氧烷小球,并研究了多种有机溶剂的吸油性能。徐立新等[5]采用蔗糖模板法制备了PDMS多孔材料并研究了吸油性能。曹梓楷等[6]以葡萄糖、蔗糖和聚二甲基硅氧烷为原材料,制备疏水亲油性的多孔聚二甲基硅氧烷吸油材料,对其吸收有机溶液和植物油性能进行研究。研究表明,三维(3D)多孔结构[7] [8]具有低密度、高孔隙率和高表面积等优点。因此,设计并可控制备具有三维多孔结构的有机硅胶体弹性海绵高性能吸油材料,并应用于溢油事故的处理具有重要的研究价值。

基于此,本文采用模板技术,以白砂糖颗粒为致孔剂掺杂于二甲基硅氧烷单体中,可控合成了具有多孔结构的聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性海绵。考察了白砂糖粒径、填充浓度和吸附时间对吸油率的影响,结果表明,最佳条件下制备的PDMS多孔材料吸油率高达205.3%,而且材料可实现循环往复使用。本文

研究为高性能吸油材料的开发提供了一种新的方法，有望在未来水体溢油事故中得到应用。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

聚二甲基硅氧烷预聚体，交联剂购于 Sigma 公司。二甲基硅氧烷(二甲基硅油)，无水乙醇，二氯甲烷均购于国药集团。白砂糖颗粒，辣椒油，均购于沃尔玛超市。蒸馏水，实验室自制。

2.2. 实验步骤

2.2.1. PDMS 多孔海绵的制备

1) 按照 PDMS 预聚体：交联剂：二甲基硅油 = 10:1:10 (wt)的比例，称取适量的 PDMS 预聚体、交联剂和二甲基硅油置于烧杯中，充分搅拌至混合均匀。

2) 向上述溶液中加入不同质量的白砂糖颗粒(填充浓度分别为 40%、60%、80%)，超声分散后置于离心管中，并在 8000 rpm 离心 5 min，以确保白砂糖颗粒充分进入 PDMS 溶液内部。离心结束后，使用吸管小心去除上清液，然后置于 80°C 的干燥箱中聚合 2 h，得到 PDMS 弹性体。

3) 将聚合后的 PDMS 样品分别置于无水乙醇和去离子水中，超声洗涤 2~3 次以除掉白砂糖颗粒和多余的二甲基硅油。最后将样品置于真空恒温干燥箱中，80°C 干燥过夜，得到三维多孔 PDMS 弹性体海绵。

2.2.2. 水体模拟油污溶液的配制

以辣椒油为模拟水体油污。量取 500 mL 蒸馏水置于烧杯中，然后加入辣椒油，配置体积分数分别为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 和 2.5% 的模拟油污液。

3. 样品表征

3.1. 样品表征

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F JEOL Co., Japan)对 PDMS 材料的形貌进行表征。采用静滴接触角/界面张力测量仪(JCM 2001)测量 PDMS 多孔材料的表面润湿性能,将海绵样品切成 1 cm × 1 cm × 0.5 cm 的小方块,测定 6 μL 去离子水和油滴在试样表面的接触角,每个试样在不同部位分别测试 3 次,计算平均值。

3.2. PDMS 弹性体海绵吸油性

吸油率的测定

将一定质量的 PDMS 海绵置于含有辣椒油水体的烧杯中,每隔一定时间后将 PDMS 海绵从烧杯中取出,置于不锈钢网上静止 20 s 后至油滴不低落,称量吸附后海绵的质量。

$$Q = \frac{m_0 - m_s}{m_s} \times 100\% \quad (1)$$

其中 Q 表示吸油率; m_0 表示吸油后 PDMS 海绵质量; m_s 表示吸油前 PDMS 海绵质量。

4. 结果与讨论

4.1. PDMS 多孔海绵微观结构

图 1 为 PDMS 材料 SEM 图。图 1(a)为未添加白砂糖的 PDMS 图,可以看出 PDMS 表面光滑,无多孔结构。图 1(b)为粗粒白砂糖、80% 填充浓度条件下制备的多孔 PDMS 材料,从图中可以看出 PDMS 表

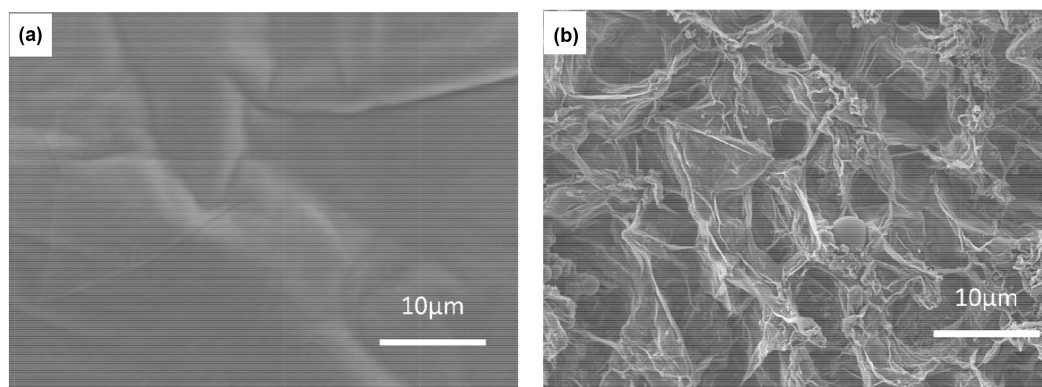


Figure 1. SEM image of PDMS materials. (a): No added white sugar; (b): added white sugar

图 1. PDMS 材料 SEM 图。(a): 未添加白砂糖; (b): 添加白砂糖

面粗糙, 去除白砂糖后形成了相互贯通的三维多孔结构, 而且由于白砂糖粒径的不均一导致 PDMS 形成的孔径也不均一, 材料表面及内部出现规则不一的孔隙。

4.2. PDMS 多孔海绵表面接触角

由图 2 可以看出, 水滴在 PDMS 多孔海绵材料表面的接触角随着糖颗粒填充浓度的增大而增大, 当填充浓度为 80% 时, 接触角达到了 124.2° , 具有较高的疏水性。而油滴的接触角随着糖颗粒填充浓度的增大而减小, 当填充浓度为 80% 时, 近乎为 0° , 即完全浸润。这说明填充浓度的增大极大的提升了疏水亲油的效果, 有利于提升油污去除效率。这是由于根据 Wenzel 模型, 微结构化一个表面将会放大表面张力, 疏水性表面(接触角大于 90°)在微结构化之后会变得更加疏水, 其接触角将比原来增大。PDMS 光滑表面的静态水接触角接近 100° [9], 当 PDMS 海绵材料表面进一步粗糙化时, 材料表面的疏水性能进一步提升, 因此, PDMS 多孔材料表面的水接触角大于表面光滑的 PDMS 材料, 且随着填充度的增大表面进一步粗糙, 接触角随之增大。相反, 一个亲油性表面(接触角小于 90°)在微结构化之后却会变得更加亲油。因此, 当填充浓度增大时, PDMS 海绵材料表面将会具有更大的水接触角和更小的油接触角。

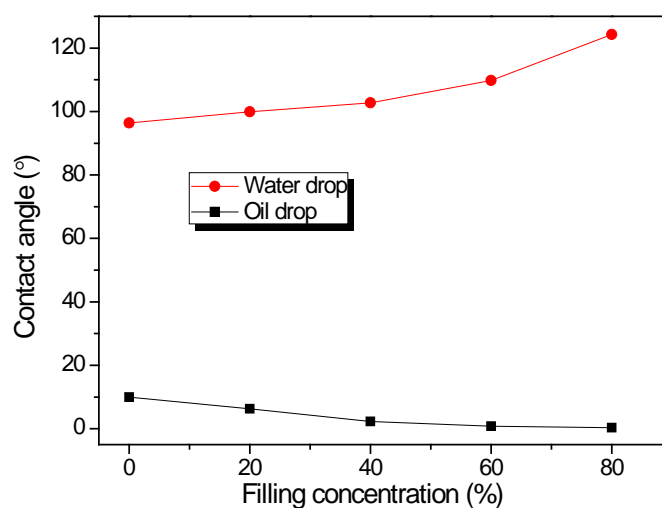


Figure 2. Effect of white sugar filling concentration on the water contact angle of PDMS porous sponge surface

图 2. 白砂糖填充浓度对 PDMS 多孔海绵表面接触角的影响

4.3. PDMS 多孔海绵吸油性能

4.3.1. 辣椒油浓度对吸油性能的影响

当采用细粒白砂糖为模板、且填充率为 80% 制备的 PDMS 海绵时, 研究了辣椒油浓度对海绵吸油性能的影响, 结果如图 3 所示。由图中可知, 当油浓度小于 2% 时, 吸油率随着随着油浓度的增大而增大, 而当油浓度大于 2% 为 2.5% 时, 吸油率出现了下降。这说明辣椒油浓度为 2% 时的吸油效率最佳。因此, 在随后的研究中, 辣椒油浓度均为 2%。

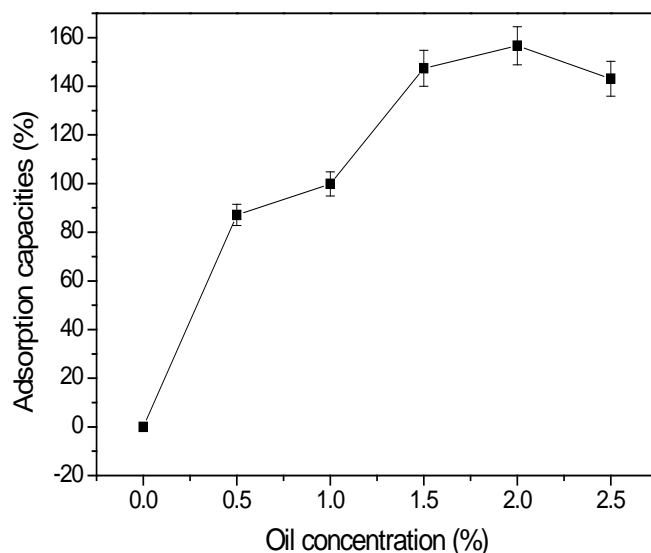


Figure 3. Effect of pepper oil concentration on the oil absorption performance

图 3. 辣椒油浓度对吸油性能的影响

4.3.2. 白砂糖粒径和填充浓度对吸油性能的影响

当油浓度 2%, 吸附时间为 5 min 时, 研究了白砂糖粒径和填充浓度对海绵吸油性能的影响, 结果如图 4 所示。由图中可知, 两种粒径白砂糖海绵的吸油率均随着填充浓度的增大而增大, 而在相同填充浓度的条件下, 粗粒(760~940 μm)的吸油率好于细粒(150~280 μm), 当 80% 填充浓度下, 粗粒的吸油率高达 205.3%, 远远好于细粒吸油率的 157.8%, 吸油率提升了 47.5%。这是由于随着填充浓度的增大, PDMS 孔隙率也随之增大, 有利于吸附更多的油污。另一方面, 粗糖条件下的 PDMS 多孔海绵吸油率优于细粒, 这是由于糖粒径越大, 孔的直径越大, 有利于构造 PDMS 内部空间相互贯通的三维多孔体系, 增大了材料内部的自由空间比。因此, 油污吸附过程中可快速进入材料内部, 提高了吸附效率。在随后的研究中, 均采用粗粒白砂糖为模板、且填充率为 80% 制备的 PDMS 海绵。

4.3.3. 吸附时间对吸油性能的影响

图 5 为油浓度 2% 时, 吸附时间与吸油率关系曲线。由图可知, 吸油过程分为三个阶段, 第一阶段: 0~2 min 内吸油率快速上升, 吸附速率远远大于脱附效率; 第二阶段: 2~5 min, 2 分钟时出现拐点, 吸油率缓慢增加, 脱附效率接近吸附速率; 第三阶段: 5~20 min, 吸油率不再发生变化, 吸附速率与脱附效率达到平衡, 吸附达到饱和状态。这是由于 PDMS 三维贯通的多孔结构, 导致吸附的油滴快速迁移到材料内部, 因此起始时吸油速率快速上升(第一阶段), 随着孔隙内部空间逐渐减少, 吸油速率放缓(第二阶段), 最后当孔隙内部空间完全吸满油, 此时吸油率不再增加, 即达到饱和状态(第三阶段)。

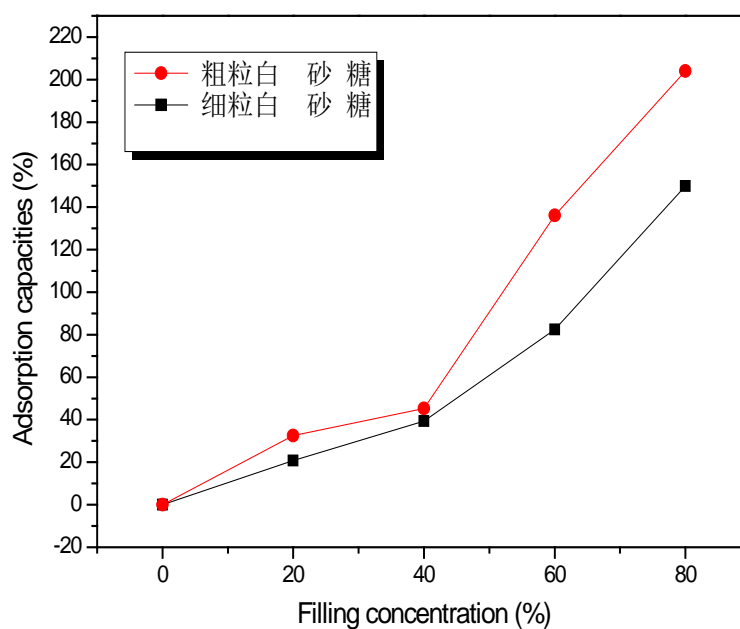


Figure 4. Effect of white sugar diameter and filling concentration on the oil absorption performance

图 4. 白砂糖直径和填充浓度对吸油性能的影响

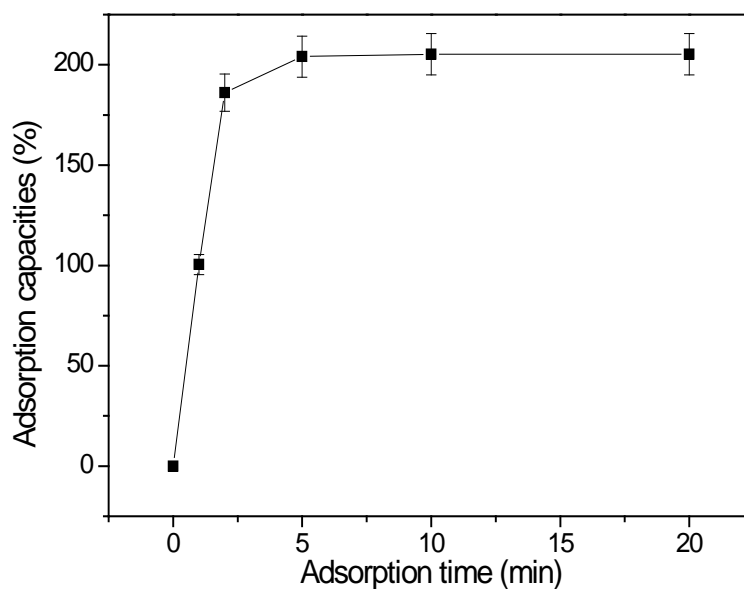


Figure 5. Effect of adsorption time on the oil absorption performance

图 5. 吸附时间对吸油性能的影响

4.4. PDMS 海绵循环使用性能

具有循环使用的吸油材料对于实际应用于油污的处理，可节约成本达到最大的经济效益。因此，研究 PDMS 海绵的重复使用性能是高性能吸油材料的重要指标。PDMS 海绵吸油材料的循环使用性能如图 6 所示。从图中可以看出，PDMS 海绵经过吸附-挤压-吸附的 9 次循环测试，吸油率基本维持不变，平均吸油率仍能达到 204.6%，这表明 PDMS 吸油材料具有良好的吸油稳定性和重复使用性。

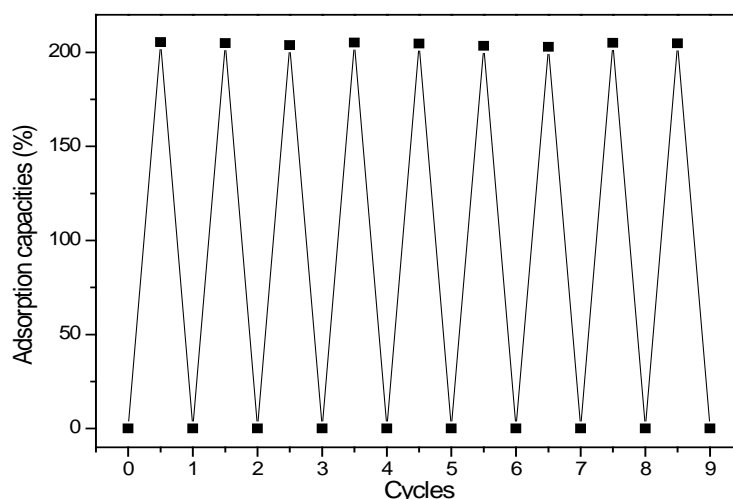


Figure 6. Repeated oil absorption stability of PDMS porous sponge
图 6. PDMS 多孔海绵的重复吸油稳定性

5. 结论

采用模板法制备了疏水亲油的新型三维多孔 PDMS 海绵吸油材料。实验结果表明当采用粗颗粒白砂糖作为致孔剂, 填充浓度 80%, 吸附时间 5 min 时, PDMS 材料具有最大吸油量。高性能的吸油效率得益于 PDMS 材料的疏水亲油性与三维贯通的多孔结构协同作用, 使得吸收的油污快速进入海绵内部, 从而提高了吸油速率和吸油效率。另外, 材料在油污吸收饱和后通过简单的挤压方法便可重复利用, 经 9 次循环测试后吸油率基本没有变化。因此, 这种高性能三维多孔 PDMS 海绵吸油材料, 制备方法简单, 成本低廉, 可运用于实际水体油污的处理, 应用前景十分广阔。

致 谢

感谢辽宁省海洋与渔业厅基金(201726), 大连海洋大学“湛蓝学者”基金, 大连海洋大学大学生创新创业训练计划项目(201810158109)资金支持。

参考文献

- [1] Shannon, M.A., Bohn, P.W., Elimelech, M., Georgiadis, J.G., Marinas, B.J. and Mayers, A.M. (2008) Science and Technology for Water Purification in the Coming Decades. *Nature*, **452**, 301-310. <https://doi.org/10.1038/nature06599>
- [2] 陈健, 封严. 吸油材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(4): 4-6.
- [3] Calcagnile, P., Fragouli, D., Bayer, I.S., Anyfantis, G.C., Martiradonna, L., Cozzoli, P.D., Cingolani, R. and Athanassiou, A. (2012) Magnetically Driven Floating Foams for the Removal of Oil Contaminants from Water. *ACS Nano*, **6**, 5413-5416. <https://doi.org/10.1021/nn3012948>
- [4] 雷小梅. 聚二甲基硅氧烷多孔小球的制备及对有机溶剂和油的吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆工商大学, 2014.
- [5] 赵佳钧, 叶会见, 张冰攀, 楼才溢, 任思佳, 郁家豪, 祁玥, 徐立新. 蔗糖模板法制备 PDMS 多孔材料及其吸油性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(8): 265-268.
- [6] 曹梓楷, 项丽, 董欣琦, 唐建设. 多孔聚二甲基硅氧烷吸油材料制备及吸油性质机理研究[J]. 功能材料, 2017, 48(9): 9192-9196.
- [7] Zhang, L., Wu, J.J., Wang, Y.X., Long, Y.H., Zhao, N. and Xu, J. (2012) Combination of Bioinspiration: A General Route to Superhydrophobic Particles. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 9879-9881. <https://doi.org/10.1021/ja303037j>
- [8] Xu, L.P., Wu, X.W., Meng, J.X., Peng, J.T., Wen, Y.Q., Zhang, X.J. and Wang, S.T. (2013) Papilla-Like Magnetic

Particles with Hierarchical Structure for Oil Removal from Water. *Chemical Communications*, **49**, 8752-8754.
<https://doi.org/10.1039/c3cc44003f>

- [9] Khorasani, M.T., Mirzadeh, H. and Kermani, Z. (2005) Wettability of Porous Polydimethylsiloxane Surface: Morphology Study. *Applied Surface Science*, **242**, 339-345. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.08.035>

Hans 汉斯

知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询;
或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org