

功能材料

# 疏水花生壳/聚氨酯复合泡沫的制备与油水分离性能

任龙芳<sup>1,2</sup>, 汤正<sup>1,2</sup>, 胡艳<sup>1,2</sup>, 强涛涛<sup>1,2</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 为提高聚氨酯泡沫 (PUF) 的疏水性能, 首先, 采用十六烷基三甲氧基硅烷 (HDTMS) 对花生壳粉末 (PSP) 进行改性, 得到疏水改性花生壳粉末 (H-PSP)。水接触角测试结果表明, 改性后 H-PSP 的水接触角由 PSP 的 0° 提高至 145.2°。然后, 采用预聚体法制备了 PUF 负载 H-PSP 复合材料 [H-PSP-PUF-*n*, *n* 为 H-PSP 占聚氨酯预聚体 (PPU) 质量的百分数]。对 H-PSP-PUF-*n* 的结构和性能进行了表征与测试。结果表明, H-PSP 的负载提高了泡沫材料的表面粗糙度和力学性能, H-PSP 的最佳负载量为 PPU 质量的 10% (标记为 H-PSP-PUF-10)。与 PUF 相比, H-PSP-PUF-10 的静态水接触角达到 142.4°, 较 PUF 提高了 50.4°。对二氯甲烷、石油醚、煤油、二甲苯、环己烷进行油水分离实验, 结果表明, H-PSP-PUF-10 对石油醚、煤油、二甲苯、环己烷的吸油倍率在 7~9 g/g, 而且具有良好的油水选择性。经 15 次吸附-脱附循环后, H-PSP-PUF-10 对各油品的吸油倍率在 6.5~8.0 g/g, 具有良好的循环利用性。

**关键词:** 聚氨酯泡沫; 花生壳粉末; 疏水改性; 油水分离; 功能材料

**中图分类号:** X703; TQ328.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 02-0263-09

## Preparation and oil-water separation properties of hydrophobic peanut shell/polyurethane composite foam

REN Longfang<sup>1,2</sup>, TANG Zheng<sup>1,2</sup>, HU Yan<sup>1,2</sup>, QIANG Taotao<sup>1,2</sup>

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

**Abstract:** To improve the hydrophobic properties of polyurethane foam (PUF), a series of H-PSP composites [H-PSP-PUF-*n*, *n* is the mass fraction of H-PSP in polyurethane prepolymer (PPU)] were prepared with PUF loaded with hydrophobic modified peanut shell powder (H-PSP), which was synthesized from peanut shell powder (PSP) and hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS) and displayed a water contact angle of 145.2°, via prepolymer method and then characterized and tested for structure and property analyses. The results showed that H-PSP loading improved the surface roughness and mechanical properties of PUF foams, with the optimal H-PSP loading capacity 10% of the mass of PPU (H-PSP-PUF-10). The static water contact angle of H-PSP-PUF-10 reached up to 142.4°, 50.4° higher than that of PUF. The oil-water separation performance of H-PSP-PUF-10 for dichloromethane, petroleum ether, kerosene, xylene and hexamethylene demonstrated that H-PSP-PUF-10 exhibited 7~9 g/g adsorption capacity for petroleum ether, kerosene, xylene and hexamethylene and good oil-water selectivity as well. After 15 adsorption-desorption cycles, H-PSP-PUF-10 still retained 6.5~8.0 g/g adsorption capacity for each oil, indicating excellent recyclability.

**Key words:** polyurethane foam; peanut shell powder; hydrophobic modification; oil-water separation; functional materials

收稿日期: 2022-04-29; 定用日期: 2022-08-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220409

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (22178207); 陕西省教育厅重点科技专项项目 (协同创新中心项目) (20JY003); 陕西省重点科技创新团队 (2020TD-009)

作者简介: 任龙芳 (1981—), 女, 教授, E-mail: renlf1010@163.com。

石油资源的开采与利用推动了人类文明的发展进程。然而,伴随而来的石油泄漏、工业含油废水违规排放等油污染问题给人类赖以生存的生态环境带来了严重的危害<sup>[1-2]</sup>。油污难以生物降解,而且具有富集性,因此,解决油污染问题成为环境保护和社会可持续发展的一项重要任务<sup>[3-4]</sup>。

化学、生物、物理等众多处理技术已被应用于油水分离领域<sup>[5-7]</sup>。但化学法能耗高、容易产生二次污染<sup>[8-9]</sup>;生物法具有处理周期长<sup>[10]</sup>等局限性。与之相比,物理法由于实施简单、运行成本低而备受关注。作为物理法之一的吸附分离技术具有作用范围广、操作简单、油品可回收利用等特点,深受研究者的推崇<sup>[11-12]</sup>。研究至今,吸油材料由最初的活性炭、膨润土、植物纤维等天然材料<sup>[13-16]</sup>,发展到高吸油树脂、聚氨酯等合成吸油材料<sup>[17-18]</sup>,克服了天然吸油材料吸附能力低、可回收性差等缺点<sup>[19]</sup>。其中,聚氨酯泡沫具有丰富的孔道结构和充足的储油空间,可作为耐久性吸油材料重复使用<sup>[20-21]</sup>。但是聚氨酯泡沫表面含氧基团的存在,使其疏水性较差,不利于对油的选择性吸附。目前,改善材料表面疏水性的方法主要从降低表面能和增加表面粗糙度<sup>[22]</sup>两方面出发。聚氨酯泡沫的疏水改性一般先以纳米材料构筑粗糙表面,再通过简单涂覆或化学接枝等手段修饰以氟、硅等低表面能物质,从而使聚氨酯泡沫达到理想的疏水状态<sup>[23-26]</sup>。然而,纳米材料的成本较高,限制了其应用范围。此外,以疏水性材料作为发泡底物也可提高聚氨酯泡沫的疏水性<sup>[27-28]</sup>,但是从原料出发,工艺略显繁琐。随着石化资源的愈发枯竭以及可持续发展观念的深入人心,生物质改性聚氨酯已成为研究热点之一。生物质基复合材料是以物理、化学等手段制备而成,可通过共混、共聚或接枝来制备生物质改性聚氨酯复合材料。REN 等<sup>[29]</sup>制备了羧甲基壳聚糖改性的聚氨酯泡沫,提高了泡沫对亚甲基蓝的吸附。QIU 等<sup>[14]</sup>通过浸涂工艺将改性的疏水海泡石加载到聚氨酯海绵的骨架上,制备的复合材料达到超疏水性。基于此,利用生物质资源,尤其是生物质废弃物是节能减排的有效途径。中国是花生种植大国,其附产物花生壳产量大、利用率小。花生壳的主要组成为木质素、纤维素和半纤维素,富含羟基活性基团。在现有的研究中,花生壳对聚氨酯的改性多是直接以填料的形式加入聚氨酯的体系中,从而达到节约成本、增强力学性能的目的<sup>[30-31]</sup>,而鲜见制备疏水花生壳-聚氨酯复合泡沫的报道。

基于此,本研究先对花生壳粉末进行疏水改性,然后以聚氨酯泡沫为基体,通过共混的方式将疏水改性花生壳粉末负载在聚氨酯泡沫的骨架上。在实

现生物质废弃物资源化利用、节省成本的基础上,以期提高聚氨酯泡沫的疏水性,实现对油水混合物的高效分离。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS),AR,上海麦克林生化试剂有限公司;端异氰酸酯基聚氨酯预聚体(PPU),化学纯,陶氏化学(广州)有限公司;无水乙醇、煤油、环己烷、石油醚、二氯甲烷、二甲苯,AR,天津市富宇精细化工有限公司;苏丹红-III、亚甲基蓝,AR,天津市科密欧化学试剂有限公司。

Vertex70 型傅里叶变换红外光谱仪、D8 Advance 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;Vega 3 SBH 型扫描电子显微镜,泰斯肯贸易有限公司;AXIS SUPRA 型 X 射线光电子能谱仪,英国 Kratos 公司;OCA 15EC 型视频光学接触角测量仪,德国德菲公司;UTM2102 型电子万能试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司;STA449F3-1053-M 型同步热分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司。

### 1.2 疏水改性花生壳粉末(H-PSP)负载改性聚氨酯泡沫(H-PSP-PUF-*n*)的制备

#### 1.2.1 H-PSP 的制备

花生壳来源于当地农贸市场。将粉碎、自来水清洗、60 °C 干燥后的花生壳粉末(PSP)过 300 目筛,称取 300 目 PSP 5 g,置于 100 mL 体积分数为 4.5%的 HDTMS 乙醇溶液中,于 45 °C 下反应 2 h 后,冷却至室温。用 30 mL 无水乙醇清洗 3 次,抽滤,60 °C 真空干燥 8 h 后得到 H-PSP。

#### 1.2.2 H-PSP-PUF-*n* 的制备

称取 10 g PPU 于反应器中,加入 0、5%、10%、15%、20%的 H-PSP(以 PPU 的质量为基准,下同)。随后,加入 15 g 去离子水,剧烈搅拌后,将混合液转移至培养皿中,室温下静置自由发泡,待 5~8 min 泡沫固化成型,得到不同 H-PSP 负载量的改性聚氨酯泡沫(PUF、H-PSP-PUF-5、H-PSP-PUF-10、H-PSP-PUF-15、H-PSP-PUF-20)。将 H-PSP-PUF-*n* 裁成 2 cm×2 cm×2 cm 的方块,用于吸油实验。

H-PSP-PUF-*n* 的制备示意图如图 1 所示。

### 1.3 表征与性能测试

#### 1.3.1 结构表征

采用傅里叶变换红外光谱仪鉴定样品的化学结构,样品保持干燥,设置扫描范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>;通过扫描电子显微镜观察样品的表面形貌,对样品进行喷金处理后在电压为 3.0 kV 下观察;采用 X 射

线光电子能谱对材料的元素组成和化学价态进行表征; 样品的疏水性通过视频光学接触角测量仪测定的水接触角大小表征, 水滴为 8  $\mu\text{L}$ ; 利用电子万能

试验机测试材料的力学性能; X 射线衍射仪用来表征材料的结晶性,  $2\theta=5^\circ\sim 60^\circ$ ; 材料的热稳定性通过同步热分析仪检测, 升温范围为 30~600  $^\circ\text{C}$ 。

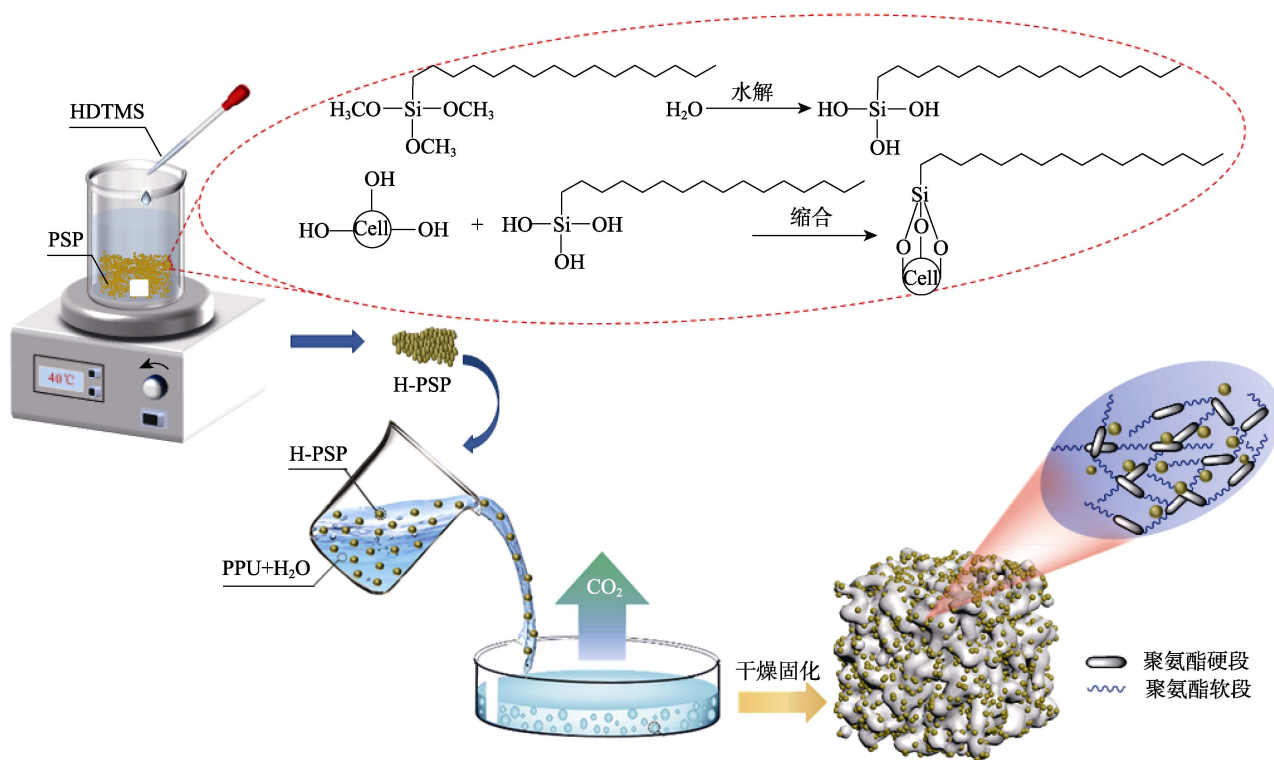


图 1 H-PSP-PUF- $n$  的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of H-PSP-PUF- $n$

### 1.3.2 油水分离实验

配制 10 mg/L 的亚甲基蓝水溶液和 10 mg/L 的苏丹红-III 水溶液, 分别作为油水分离的水相和油相。具体方法为: 称取 10 mg 亚甲基蓝染料, 溶于去离子水, 以 1000 mL 容量瓶定容。油相的配制方法同上。将 30 mL 10 mg/L 亚甲基蓝染色的去离子水和 5 mL (控制油量, 使油相的高度不超过待测试泡沫的高度) 10 mg/L 苏丹红-III 染色的水溶液加入到同一烧杯中, 待分层稳定后, 用 H-PSP-PUF- $n$  进行油水分离测试。取 1 块 H-PSP-PUF- $n$  放入上述烧杯中, 观察吸附进程, 待溶液界面不再发生变化, 即吸附达到平衡后, 根据式 (1) 计算吸油倍率。

$$Q = (M_2 - M_0 - M_1) / M_0 \quad (1)$$

式中:  $Q$ —H-PSP-PUF- $n$  的吸油倍率 (g/g);  $M_0$ —H-PSP-PUF- $n$  的初始质量 (g);  $M_1$ —H-PSP-PUF- $n$  吸附水的质量 (g);  $M_2$ —吸附平衡后 H-PSP-PUF- $n$  的质量 (g)。

其中, H-PSP-PUF- $n$  吸附水的质量 ( $M_1$ ) 通过分离实验前后烧杯中去离子水的体积变化计算, 去离子水体积的减少量即为 H-PSP-PUF- $n$  吸附水的量。

### 1.3.3 H-PSP-PUF- $n$ 解吸实验

将吸附饱和的 H-PSP-PUF- $n$  中的液体通过机械作用挤出, 然后用无水乙醇对 H-PSP-PUF- $n$  进行 3 次挤压清洗, 置换出 H-PSP-PUF- $n$  中残留油品, 最后将 H-PSP-PUF- $n$  置于 60  $^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 12 h。

### 1.3.4 循环吸附实验

将解吸后的 H-PSP-PUF- $n$  重新用于油水分离实验, 考察 H-PSP-PUF- $n$  的循环利用性, 方法同 1.3.2 节。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PSP 改性前后的表征结果

#### 2.1.1 PSP 和 H-PSP 的 FTIR 谱图

PSP 和 H-PSP 的 FTIR 谱图如图 2 所示。图 2 PSP 的 FTIR 谱中, 3360  $\text{cm}^{-1}$  处是 PSP 的羟基伸缩振动吸收峰; 2914  $\text{cm}^{-1}$  处是  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动吸收峰;  $\text{C}=\text{O}$  的吸收峰出现在 1741  $\text{cm}^{-1}$  处; 1265  $\text{cm}^{-1}$  处为 PSP 上木质素中  $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动吸收峰; 1033  $\text{cm}^{-1}$  处为纤维素、半纤维素  $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动吸收峰<sup>[32]</sup>。观察 H-PSP 的 FTIR 谱图可以发现, 相比于 PSP, H-PSP 的羟基峰强度减弱。这是由于 HDTMS 水解后的羟基与 PSP 带有的羟基发生了缩合反应, 导致

羟基减少。此外，2850、2920  $\text{cm}^{-1}$  处出现 HDTMS 链上  $-\text{CH}_2-$  的对称和不对称伸缩振动吸收峰；1194 和 1092  $\text{cm}^{-1}$  处分别出现了  $\text{Si}-\text{C}$  的吸收峰和  $\text{Si}-\text{O}$  键的伸缩振动峰<sup>[33]</sup>。

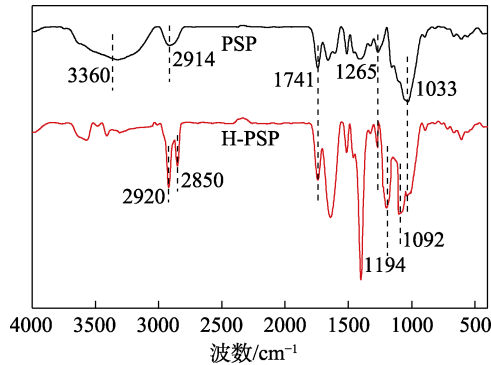


图 2 PSP 和 H-PSP 的 FTIR 谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of PSP and H-PSP

### 2.1.2 PSP 和 H-PSP 的 XPS 分析

利用 XPS 研究了 PSP 和 H-PSP 的表面化学成分，结果如图 3 所示。

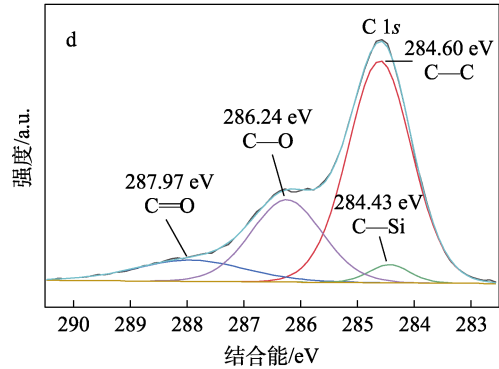
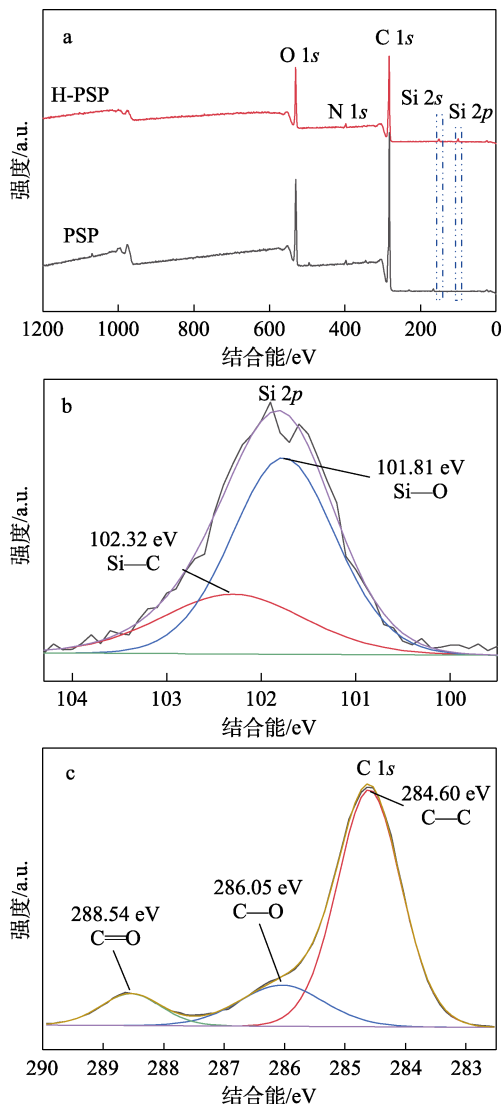


图 3 PSP 和 H-PSP 的 XPS 谱图 (a); H-PSP 中 Si 2p 的高分辨 XPS 谱图 (b); PSP (c) 和 H-PSP (d) 中 C 1s 的高分辨 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of PSP and H-PSP (a); High resolution XPS spectra of Si 2p of H-PSP (b); High resolution XPS spectra of C 1s of PSP (c) and H-PSP (d)

通过图 3a (全谱图) 发现，PSP 中含有 C、N、O 元素，而 H-PSP 中出现 C、N、O 和 Si 元素<sup>[34-35]</sup>。进一步地，H-PSP 中 Si 2p 的高分辨 XPS 谱图 (图 3b) 在 101.81 和 102.32 eV 处出现特征峰，分别归属于  $\text{Si}-\text{O}$  和  $\text{Si}-\text{C}$ <sup>[36]</sup>，且  $\text{Si}-\text{O}$  和  $\text{Si}-\text{C}$  峰面积比约为 3 : 1，符合 HDTMS 的分子式。图 3c 是 PSP 中 C 1s 的高分辨 XPS 谱图，拟合得到 284.60、286.05、288.54 eV 3 个特征峰，分别对应于 C—C、C—O、C=O 基团<sup>[37-38]</sup>。与之相比，H-PSP 中 C 1s 被分为四个峰 (图 3d)，多出峰为 284.43 eV 处 C—Si 的特征峰<sup>[39]</sup>。FTIR 和 XPS 检测结果表明，PSP 上成功引入了 HDTMS。

### 2.1.3 PSP 和 H-PSP 的润湿性分析

通过静态水接触角 (CA) 测试评估了 PSP 和 H-PSP 的润湿性，结果如图 4 所示。由图 4 可知，PSP 的水接触角为  $0^\circ$ ，材料是超亲水的。这是因为 PSP 表面富含亲水的羟基基团，对水分子具有极强的亲和力。经 HDTMS 改性后，H-PSP 的静态水接触角达到  $145.2^\circ$ 。这主要是因为 HDTMS 的水解产物与 PSP 表面的羟基发生了氢键结合，将疏水的长碳链硅烷烷接枝到 PSP 上，从而使 H-PSP 的水接触角明显增大。

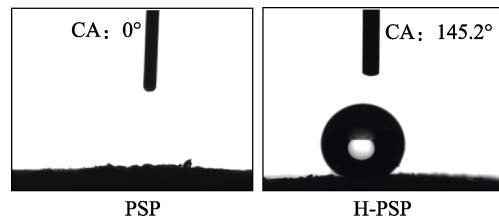


图 4 PSP 和 H-PSP 的水接触角  
Fig. 4 Water contact angle of PSP and H-PSP

## 2.2 H-PSP-PUF-n 的表征

### 2.2.1 H-PSP-PUF-n 的润湿性分析

H-PSP 负载量对 H-PSP-PUF-n 疏水性的影响如

图 5 所示。未负载 H-PSP 的 PUF 的水接触角为  $92.0^\circ$ 。而当 H-PSP 的用量为 5% 时, H-PSP-PUF-5 的水接触角达到了  $126.2^\circ$ , 与改性前相比提高了  $34.2^\circ$ 。与 PUF 相比, H-PSP-PUF-10 的静态水接触角达到  $142.4^\circ$ , 较 PUF 提高了  $50.4^\circ$ , 说明 H-PSP 的负载能够很大程度上提高聚氨酯泡沫的疏水性。原因有两方面: 一方面, H-PSP 的负载提高了聚氨酯泡沫的表面粗糙度; 另一方面, 通过 HDTMS 改性的 PSP, 长碳链硅氧烷有向表面迁移的倾向, 降低了表面能。在两种因素的共同作用下, H-PSP-PUF-*n* 的疏水性得到了很大提升。但随着负载量的进一步增大, H-PSP-PUF-*n* 的水接触角虽然仍在增大, 可能是因为其表面的改性基本达到了饱和, 导致后续水接触角的增幅趋于稳定。

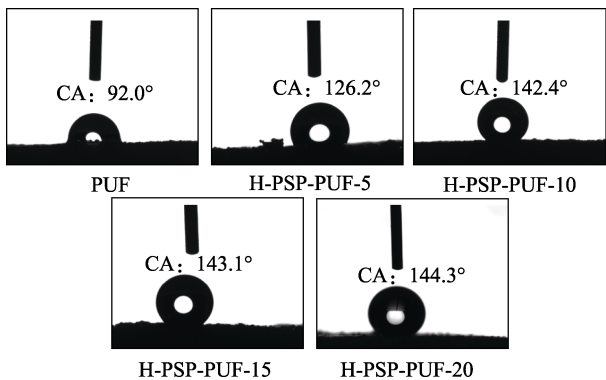


图 5 H-PSP-PUF-*n* 的水接触角  
Fig. 5 Water contact angle of H-PSP-PUF-*n*

### 2.2.2 H-PSP-PUF-*n* 的力学性能分析

图 6 显示了 H-PSP-PUF-*n* 的拉伸 (图 6a) 和压缩 (图 6b) 应力-应变曲线。由图 6a 可知, 随着 H-PSP 负载量的增加, H-PSP-PUF-*n* 的拉伸性能先增强后减弱。当 H-PSP 的用量  $\leq 10\%$  时, H-PSP 上残余的羟基会和聚氨酯预聚体的异氰酸酯基团发生交联反应, 加强了两者的黏结力, 物理填充和化学结合的共同作用使得材料的拉伸强度提升。但随着负载量的进一步增加, 多余的 H-PSP 仅起到填料的作用, 破坏了聚氨酯泡沫的连续相, 从而引起拉伸强度的下降<sup>[40]</sup>。可以看出, 聚氨酯泡沫的拉伸性能在 H-PSP 负载量为 10% 时达到最优状态。

由图 6b 可知, 相较于 PUF, H-PSP-PUF-*n* 具有更大的抗压强度。这是因为 H-PSP 属于刚性材料, 相比于软质的聚氨酯泡沫, 具有更好的抗压缩性能。抗压缩性能的提高有利于后续吸附应用时泡沫对油的存储, 减少了机械碰撞等造成泡沫形变而导致油的外溢。

结合复合泡沫的疏水性和力学性能测试结果,

确定 H-PSP 的最佳负载量为 10%, 以 PUF 和 H-PSP-PUF-10 做后续表征和吸附实验。

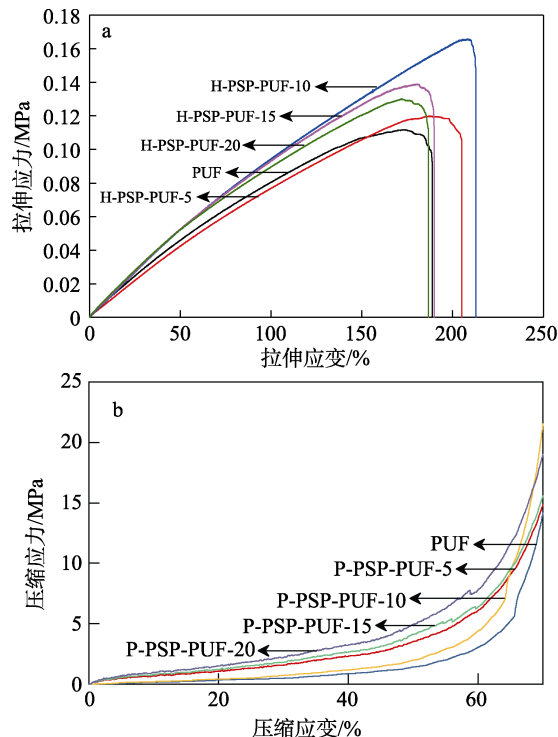


图 6 H-PSP-PUF-*n* 的拉伸 (a) 与压缩 (b) 应力-应变曲线  
Fig. 6 Stress-strain curves of stretch (a) and compression (b) of H-PSP-PUF-*n*

### 2.3 结构表征

#### 2.3.1 PUF 和 H-PSP-PUF-10 的 FTIR 谱图分析

PUF 和 H-PSP-PUF-10 的红外光谱如图 7 所示。

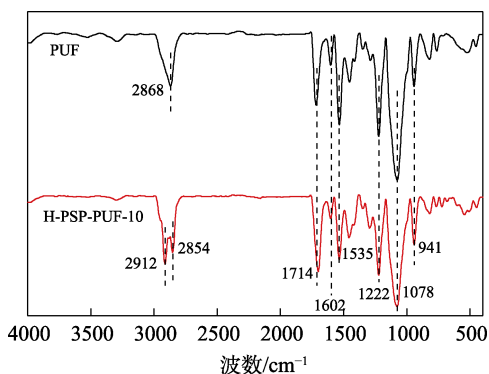


图 7 PUF 和 H-PSP-PUF-10 的 FTIR 谱图  
Fig. 7 FTIR spectra of PUF and H-PSP-PUF-10

从 PUF 的 FTIR 谱图可以看出,  $1602\text{ cm}^{-1}$  处为苯环的骨架振动峰,  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰出现在  $1714\text{ cm}^{-1}$  处,  $1222$ 、 $1078$ 、 $941\text{ cm}^{-1}$  处对应  $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动峰,  $1535\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{N}-\text{H}$  的弯曲振动吸收峰<sup>[41]</sup>。与 PUF 相比, H-PSP-PUF-10 的 FTIR 谱图在  $2912$ 、 $2854\text{ cm}^{-1}$  处出现了双峰, 对应于长烷基链



上—CH<sub>2</sub>—的不对称和对称伸缩振动吸收峰。Si—O 的出峰位置与 PUF 的 1078 cm<sup>-1</sup> C—O 出峰位置重合。此外, H-PSP 上残留的羟基在 H-PSP-PUF-10 红外谱图上未见出峰, 这是由于被 PPU 中异氰酸酯基团反应消耗所致。结果表明, H-PSP-PUF-10 复合泡沫被成功制备。

### 2.3.2 PUF 和 H-PSP-PUF-10 的形貌分析

不同放大倍数下 PUF 和 H-PSP-PUF-10 的 SEM 图如图 8 所示。由图 8a、b 可以看出, 聚氨酯泡沫具有较多的大小不一的泡孔, 呈指形状, 且泡孔与泡孔之间存在互通的孔道结构, 这为油的吸附和储存提供了大量空间。但与 PUF 相比, H-PSP-PUF-10 的孔道结构相对较窄小且开孔率较低。原因可能是 H-PSP 的负载使得聚氨酯结构更加紧实。由图 8c、d 可以看出, H-PSP-PUF-10 的表面比 PUF 的表面结构更加粗糙, 形成了一种类似于荷叶的微纳米粗糙结构, 凸状物更加明显。粗糙的结构赋予了聚氨酯泡沫表面一定的疏水性, 为油水分离提供了良好的基础。此外, H-PSP-PUF-10 表面出现更多的小孔径, 可能的原因是 H-PSP 在发泡过程中起到了成核点的作用, 促进了低能壁垒的塌陷。油分子直径一般在纳米范围内, 小孔径的尺寸在微米级别, 这并不会影响泡沫对油的吸附。

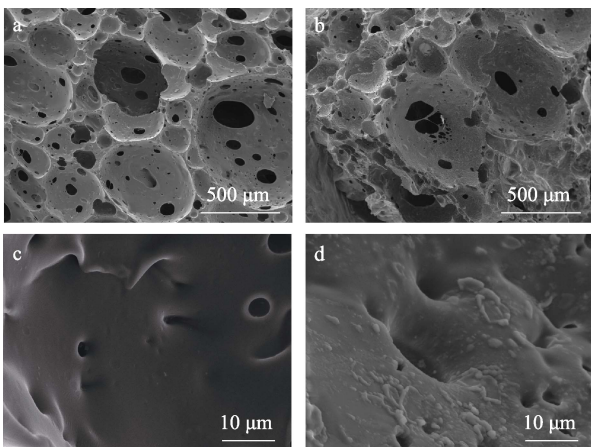


图 8 PUF (a、c) 和 H-PSP-PUF-10 (b、d) 的 SEM 图  
Fig. 8 SEM images of PUF (a, c) and H-PSP-PUF-10 (b, d)

### 2.4 结晶性分析

PUF 和 H-PSP-PUF-10 的 XRD 图谱如图 9 所示。从图 9 可以看出, PUF 和 H-PSP-PUF-10 在 2θ=21° 左右均有一个较宽的衍射峰, 具有典型的广谱特性, 是聚合物的典型特征峰<sup>[42]</sup>。PUF 的结晶性主要与体系中软硬段的含量有关, 硬段的含量高, 所占的比重大, 体系的规整性就强, 结晶度提高<sup>[43]</sup>。与 PUF 相比, H-PSP-PUF-10 的衍射峰强度更高, 结晶性更好, 原因可能是少量 H-PSP 的负载在整个体系中起了成核剂的作用, 从而 H-PSP-PUF-10 的结晶度得以提高。

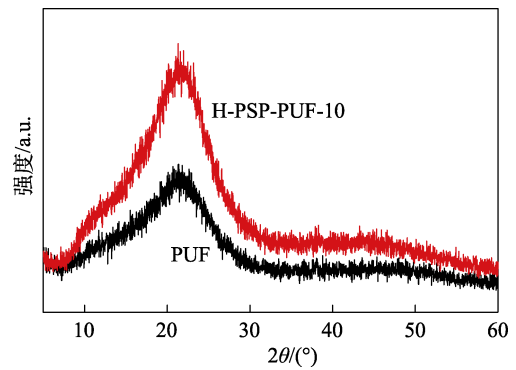


图 9 PUF 和 H-PSP-PUF-10 的 XRD 谱图  
Fig. 9 XRD patterns of PUF and H-PSP-PUF-10

### 2.5 热稳定性分析

PUF 和 H-PSP-PUF-10 热稳定性通过 TG 和 DTG 表征, 测试结果如图 10 所示。从图 10a 可以看出, 当温度在 200 °C 以下时, PUF 与 H-PSP-PUF-10 的失重率相当, 均小于 5%; 在 200~250 °C 时失重率均小于 10%。但升温至 200 °C 后, H-PSP-PUF-10 的 TG 曲线明显位于 PUF 曲线的下方, 即相同温度下 H-PSP-PUF-10 的热损失较 PUF 多。原因可能是 PSP 的主要成分是纤维素、木质素等, 在 200 °C 左右会发生分解<sup>[44]</sup>, 从而导致失重较明显。

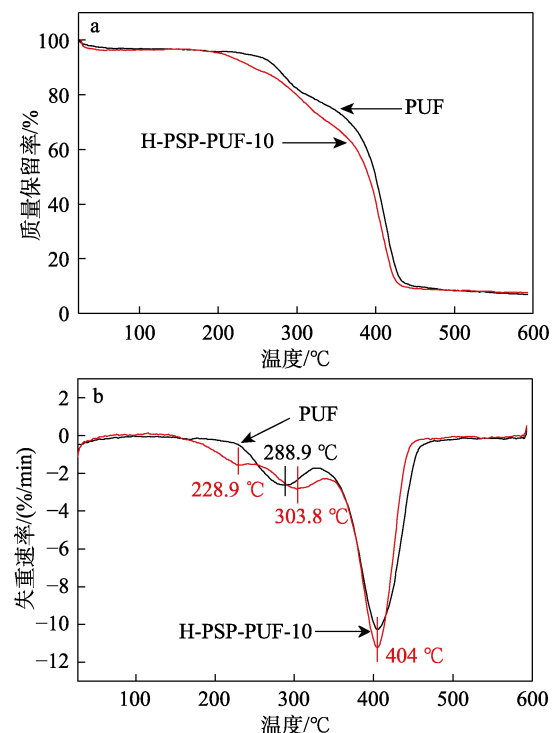


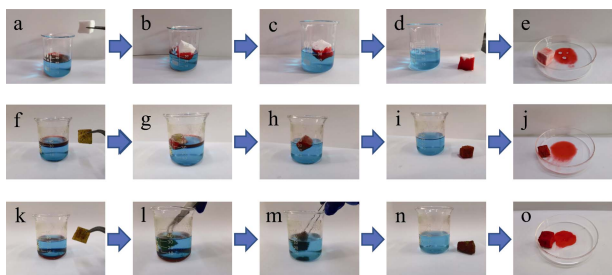
图 10 PUF 和 H-PSP-PUF-10 的 TG (a) 和 DTG 曲线 (b)  
Fig. 10 TG (a) and DTG (b) curves of PUF and H-PSP-PUF-10

从图 10b 中可以看出, PUF 的失重主要分布在两个温度段。220~330 °C 是 PUF 热分解的第 1 阶段, 该温度下主要是聚氨酯的硬段成分, 如: 氨基甲酸酯基的热分解所致; 第二阶段在 330~470 °C 之间,

该温度下主要是聚氨酯软段结构以及交联键等的分解所致<sup>[45]</sup>。与 PUF 的热分解趋势不同的是, H-PSP-PUF-10 的热分解共呈现出 3 个阶段, 因 H-PSP-PUF-10 中 H-PSP 的存在, H-PSP-PUF-10 会率先出现热降解, 在 150~250 °C 之间出现失重加快的现象, 另外两个阶段与 PUF 大致相同。结果表明, H-PSP-PUF-10 的热稳定性较 PUF 稍有下降。

2.6 油水分离和循环吸附性能分析

PUF 和 H-PSP-PUF-10 的油水分离过程如图 11 所示。其中, 图 11a~e 是 PUF 对煤油的吸附分离, 图 11f~j 是 H-PSP-PUF-10 对煤油的吸附分离, 图 11k~o 是 H-PSP-PUF-10 对二氯甲烷的吸附分离。可以发现, 油品(煤油和二氯甲烷)与 PUF 以及 H-PSP-PUF-10 接触后, 会被迅速吸附, 烧杯中只剩下亚甲基蓝的水溶液。通过观察图 11e、j、o 发现, 挤压 PUF, 出来的液体里不仅有油, 还存在水珠, 而挤压 H-PSP-PUF-10, 得到的只有油, 说明经过复合改性, 聚氨酯泡沫的疏水性得以提高, 加强了对油水分离的选择性。PUF 与 H-PSP-PUF-10 对不同油品的吸附能力如图 12a 所示。可以看出, 对于同一油品, H-PSP-PUF-10 的吸附能力高于 PUF, 说明负载改性提高了聚氨酯泡沫的油水分离能力。由于 PUF 的疏水性较差, 在油水分离过程中 PUF 不仅对油具有吸附作用, 同时也会吸附部分水, 从而使其对油的吸附量降低。



a~e: PUF 吸附煤油; f~j: H-PSP-PUF-10 吸附煤油; k~o: H-PSP-PUF-10 吸附二氯甲烷

图 11 PUF 和 H-PSP-PUF-10 的吸油过程

Fig. 11 Absorption process of PUF and H-PSP-PUF-10 to oil

为进一步考察 H-PSP-PUF-10 的吸附稳定性, 对 H-PSP-PUF-10 进行了 15 次吸附-脱附循环实验, H-PSP-PUF-10 对油的循环吸附能力如图 12b 所示。从图 12b 可以看出, H-PSP-PUF-10 对石油醚、煤油、二甲苯和环己烷的吸油倍率在 7~9 g/g, 各油品的密度和黏度不同, 导致吸附能力存在差异。此外, H-PSP-PUF-10 对二氯甲烷的吸油倍率大于 20 g/g, 这可能是由于二氯甲烷本身就可以作为聚氨酯泡沫的发泡剂, 在吸附过程中改变了泡孔大小, 使得聚氨酯泡沫体积剧烈膨胀, 从而使得吸附量上升。在

循环吸附使用 15 次以后, H-PSP-PUF-10 对各油的吸附容量较首次使用时有些许降低, 但仍能保持在 6.5~8.0 g/g, 是首次吸油倍率的 85% 以上。可能是因为吸附在 H-PSP-PUF-10 孔道内部的油未能挤压干净。综上, H-PSP-PUF-10 具有良好的油水分离、高效的吸附能力以及高重复利用率, 循环利用不仅可以降低回收成本, 还能实现以废治废、绿色环保的目标。

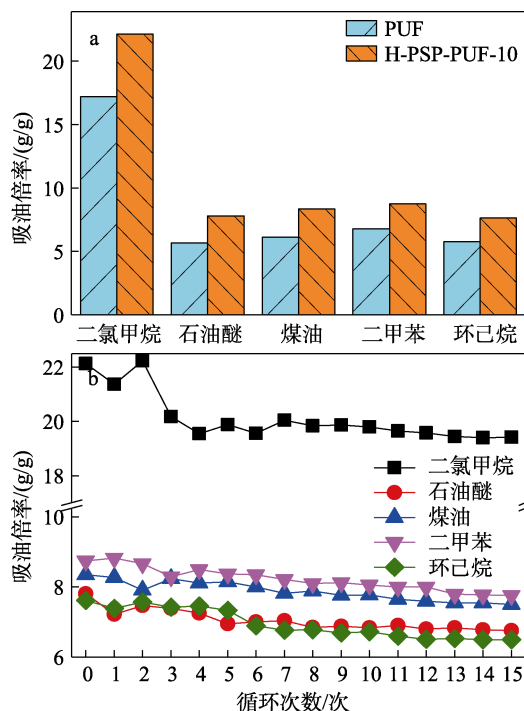


图 12 PUF 和 H-PSP-PUF-10 的吸油能力 (a) 以及 H-PSP-PUF-10 的循环吸油能力 (b)

Fig. 12 Oil-adsorption capacity of PUF and H-PSP-PUF-10 (a) and circulating oil-adsorption capability of H-PSP-PUF-10 (b)

PUF 和 H-PSP-PUF-10 的初始压缩应力-应变曲线以及 15 次循环吸附后的压缩应力-应变曲线如图 13 所示(产物名称后面的 15 表示循环吸附 15 次)。

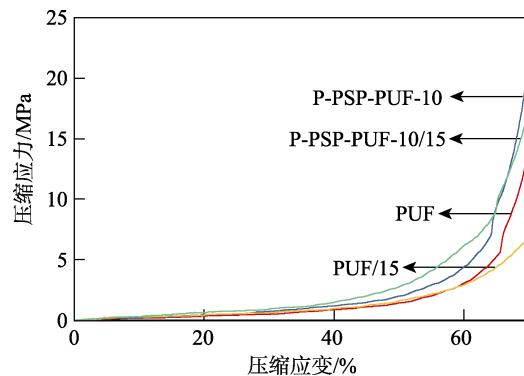


图 13 PUF 和 H-PSP-PUF-10 循环吸附前后的压缩应力-应变曲线

Fig. 13 Compressive stress-strain curves of PUF and H-PSP-PUF-10 before and after cyclic adsorption

通过图 13 发现, 与 PUF 相比, H-PSP-PUF-10 在 15 次循环使用后仍具有较高的抗压缩能力, 回弹性能优异, 这为 H-PSP-PUF-10 在实际生活中的应用提供了基础。

### 3 结论

采用 HDTMS 对花生壳粉末进行了疏水改性, 制备得到疏水改性花生壳粉末 (H-PSP)。以聚氨酯泡沫为基体, 将 H-PSP 负载在聚氨酯泡沫上, 制备了聚氨酯泡沫复合材料 (H-PSP-PUF-*n*)。探究了 H-PSP 的负载量对 H-PSP-PUF-*n* 润湿性和力学性能的影响。当 H-PSP 负载量为 10% 时, H-PSP-PUF-10 的静态水接触角可达 142.4°, 较 PUF 提高了 50.4°; 断裂伸长率达 200% 以上, 断裂强度为 0.17 MPa。H-PSP-PUF-10 对石油醚、煤油、二甲苯、环己烷的吸油倍率在 7~9 g/g, 经 15 次吸附-脱附循环后, H-PSP-PUF-10 对油品的吸附效果仍能保持首次吸油倍率的 85% 以上, 具有良好的循环利用性, 有望助力于实际生活中含油污水的治理。

#### 参考文献:

- [1] SUN J W, BI H C, JIA H Y, *et al.* A low cost paper tissue-based PDMS/SiO<sub>2</sub> composite for both high efficient oil absorption and water-in-oil emulsion separation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 244: 118814.
- [2] GUPTA S, TAI N H. Carbon materials as oil sorbents: A review on the synthesis and performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(5): 1550-1565.
- [3] XU C B (徐从斌), MA L K (马乐宽), ZHAO Y (赵越), *et al.* Performance of a modified polyurethane foam on oil-water separation[J]. *Research of Environmental Sciences (环境科学研究)*, 2016, 29(7): 1083-1088.
- [4] ZHANG L, LI H Q, LAI X J, *et al.* Thiolated graphene-based superhydrophobic sponges for oil-water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 736-743.
- [5] CHEN P (陈平), WANG C (王晨), LIU M W (刘明伟), *et al.* Research progress of oily wastewater treatment technology[J]. *Contemporary Chemical Industry (当代化工)*, 2016, 45(6): 1286-1288.
- [6] SOCOLOFSKY S A, GROS J, NORTH E, *et al.* The treatment of biodegradation in models of sub-surface oil spills: A review and sensitivity study[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 143: 204-219.
- [7] EL-SAMAK A A, PONNAMMA D, HASSAN M K, *et al.* Designing flexible and porous fibrous membranes for oil water separation—A review of recent developments[J]. *Polymer Reviews*, 2020, 60(4): 671-716.
- [8] YANG R (杨瑞), ZHANG F (张翻). Development of oily wastewater treatment technology[J]. *Contemporary Chemical Industry (当代化工)*, 2018, 47(8): 1695-1697, 1701.
- [9] LU H (卢浩), LIU Y Q (刘懿谦), DAI P Y (代品一), *et al.* Process intensification technologies for oil-water separation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2020, 39(12): 4954-4962.
- [10] JIA H B (贾洪柏), QU L N (曲丽娜), WANG Q Y (王秋玉). Selection of crude oil-degrading filamentous fungi and their degradation properties [J]. *Research of Environmental Sciences (环境科学研究)*, 2013, 26(6): 678-683.
- [11] XU Y, WANG G, ZHU L J, *et al.* Multifunctional superhydrophobic adsorbents by mixed-dimensional particles assembly for polymorphic and highly efficient oil-water separation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124374.
- [12] SONG B T, ZHU J, FAN H M. Magnetic fibrous sorbent for remote and efficient oil adsorption[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 120(1/2): 159-164.
- [13] JI H D, XIE W B, LIU W, *et al.* Sorption of dispersed petroleum hydrocarbons by activated charcoals: Effects of oil dispersants[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 256: 113416.
- [14] QIU S M, LI Y F, LI G R, *et al.* Robust superhydrophobic sepiolite-coated polyurethane sponge for highly efficient and recyclable oil absorption[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(5): 5560-5567.
- [15] ZHANG H M, ZHAO T, CHEN Y, *et al.* A sustainable nanocellulose-based superabsorbent from kapok fiber with advanced oil absorption and recyclability[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 278: 118948.
- [16] WANG Z Q, WANG D F, LI Z G, *et al.* *Metaplexis japonica* seed hair fiber: A hydrophobic natural fiber with robust oil-water separation properties[J]. *Cellulose*, 2020, 27(5): 2427-2435.
- [17] MA L B, LUO X G, CAI N, *et al.* Facile fabrication of hierarchical porous resins via high internal phase emulsion and polymeric porogen[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305: 186-193.
- [18] ZHU Q, CHU Y, WANG Z K, *et al.* Robust superhydrophobic polyurethane sponge as a highly reusable oil-absorption material[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(17): 5386-5393.
- [19] YANG S H (杨双华), SHAO G S (邵高笋), LU L G (卢林刚). Progress and prospect of common oil adsorption materials[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2019, 48(4): 926-931, 937.
- [20] FAN L Y, WANG R, ZHANG Q, *et al.* *In situ* self-foaming preparation of hydrophobic polyurethane foams for oil/water separation[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(31): 13902-13908.
- [21] WU F, PICKETT K, PANCHAL A, *et al.* Superhydrophobic polyurethane foam coated with polysiloxane-modified clay nanotubes for efficient and recyclable oil absorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(28): 25445-25456.
- [22] SONG L, ZHANG X F, WANG Z G, *et al.* Metal-ion induced surface modification for durable hydrophobic wood[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(22): 2001166.
- [23] WANG W (王伟), PAN H F (潘海峰), LU Y S (陆愈实), *et al.* Fabrication of oil absorptive polyurethane foam and study of its properties for oil/water separation[J]. *Journal of Wuhan University (武汉大学学报)*, 2017, 50(5): 727-732.
- [24] SHUAI Q, YANG X T, LUO Y M, *et al.* A superhydrophobic poly (dimethylsiloxane)-TiO<sub>2</sub> coated polyurethane sponge for selective absorption of oil from water[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 162: 94-99.
- [25] ZHANG X M (张雪梅), WANG H (王航), HAO B B (郝彬彬), *et al.* Study on preparation and properties of magnetic superhydrophobic polyurethane sponges[J]. *Contemporary Chemical Industry (当代化工)*, 2019, 48(8): 1714-1717.
- [26] ZHANG T, KONG L Y, DAI Y T, *et al.* Enhanced oils and organic solvents absorption by polyurethane foams composites modified with MnO<sub>2</sub> nanowires[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 7-14.
- [27] 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.
- [28] XU C A, LU M G, WU K, *et al.* Effects of polyether and polyester polyols on the hydrophobicity and surface properties of polyurethane/polydimethylsiloxane elastomers[J]. *Macromolecular Research*, 2020, 28(11): 1032-1039.
- [29] REN L F, TANG Z, DU J Y, *et al.* Recyclable polyurethane foam loaded with carboxymethyl chitosan for adsorption of methylene



- blue[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126130.
- [30] SONG Z W (宋祖伟), LIU Y N (刘亚男), KANG W K (康武魁), *et al.* Study on the preparation of polyurethane foam filled with peanut shell[J]. *Journal of Qingdao Agricultural University (青岛农业大学学报)*, 2016, 33(1): 49-51.
- [31] ZHANG Q Q, LIU X Q, CHEN W S, *et al.* Modification of rigid polyurethane foams with the addition of nano-SiO<sub>2</sub> or lignocellulosic biomass[J]. *Polymers*, 2020, 12(1): 107.
- [32] ZHAO B W, REN L Y, DU Y B, *et al.* Eco-friendly separation layers based on waste peanut shell for gravity-driven water-in-oil emulsion separation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 255(6): 120184.
- [33] WANG X Y, XU S M, TAN Y, *et al.* Synthesis and characterization of a porous and hydrophobic cellulose-based composite for efficient and fast oil-water separation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 140: 188-194.
- [34] ZHANG R L, ZHOU Z P, GE W N, *et al.* Superhydrophobic sponge with the rod-spherical microstructure *via* palygorskite-catalyzed hydrolysis and condensation of vinyltriethoxysilane for oil-water separation[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 199: 105872.
- [35] RAY S S, PARK Y I, PARK H, *et al.* Surface innovation to enhance anti-droplet and hydrophobic behavior of breathable compressed-polyurethane masks[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 20: 101093.
- [36] CAI Y W, ZHAO Q, QUAN X J, *et al.* Fluorine-free and hydrophobic hexadecyltrimethoxysilane-TiO<sub>2</sub> coated mesh for gravity-driven oil/water separation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 586: 124189.
- [37] CHEN C, ZHU X Y, CHEN B L. Durable superhydrophobic/superoleophilic graphene-based foam for high-efficiency oil spill cleanups and recovery[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(3): 1509-1517.
- [38] GAO S W, DONG X L, HUANG J Y, *et al.* Co-solvent induced self-roughness superhydrophobic coatings with self-healing property for versatile oil-water separation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 512-519.
- [39] GRAF N, YEGEN E, GROSS T, *et al.* XPS and NEXAFS studies of aliphatic and aromatic amine species on functionalized surfaces[J]. *Surface Science*, 2009, 603(18): 2849-2860.
- [40] ZHU E B (朱恩波). Preparation and performance of PTFE matrix composites reinforced by fibers and powders[D]. Zhenjiang: Jiangsu University (江苏大学), 2010.
- [41] DU J Y (杜瑾瑜). Preparation and adsorption properties of polyurethane foam embedded modification by biomass[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology (陕西科技大学), 2020.
- [42] XIA C B, LI Y B, FEI T, *et al.* Facile one-pot synthesis of superhydrophobic reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge at the presence of ethanol for oil-water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345: 648-658.
- [43] SHEN H F (沈慧芳), PENG W Q (彭文奇), NING L (宁蕾), *et al.* Research progress of crystallization in polyurethane[J]. *China Adhesives (中国胶粘剂)*, 2010, 19(7): 59-63.
- [44] LIU J Y, WANG Z X, LI H Y, *et al.* Effect of solid state fermentation of peanut shell on its dye adsorption performance[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249(4): 307-314.
- [45] LI C L, SUN Y C, CHENG M, *et al.* Fabrication and characterization of a TiO<sub>2</sub>/polysiloxane resin composite coating with full-thickness super-hydrophobicity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 361-369.

(上接第 255 页)

- [52] VAN N T T, LOC L C, TRI N, *et al.* Synthesis, characterisation, adsorption ability and activity of Cu<sub>2</sub>ZnO@UiO-66 in methanol synthesis[J]. *International Journal of Nanotechnology*, 2015, 12(5/6/7): 405-415.
- [53] YE H C (叶海船). Study on the performance of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over ZIF-8 derived copper based catalyst[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology (昆明理工大学), 2020.
- [54] ZHAO F G, FAN L L, XU K J, *et al.* Hierarchical sheet-like Cu/Zn/Al nanocatalysts derived from LDH/MOF composites for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2019, 33: 222-232.
- [55] YIN Y Z (尹雅芝), HU B (胡兵), LIU G L (刘国亮), *et al.* Core-shell structure as host for highly selective and stable Pd/ZnO catalysts for hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2019(3): 327-336.
- [56] TAN K B, LI Q, HUANG J, *et al.* Pd supported on MIL-68(In)-derived In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes as superior catalysts to boost CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(22): 13275-13289.
- [57] ZHANG J Z, AN B, LI Z, *et al.* Neighboring Zn-Zr sites in a metal-organic framework for CO<sub>2</sub> hydrogenation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(23): 8829-8837.
- [58] PUSTOVARENKO A, DIKHTIARENKO A, BAVYKINA A, *et al.* Metal organic framework derived synthesis of Cobalt Indium catalysts for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(9): 5064-5076.
- [59] NIU J T, LIU H Y, JIN Y, *et al.* Comprehensive review of Cu-based CO<sub>2</sub> hydrogenation to CH<sub>3</sub>OH: Insights from experimental work and theoretical analysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(15): 9183-9200.
- [60] TADA S, KAYAMORI S, HONMA T, *et al.* Design of interfacial sites between Cu and amorphous ZrO<sub>2</sub> dedicated to CO<sub>2</sub>-to-methanol hydrogenation[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8: 7809-7819.
- [61] GRACIANI J, MUDIYANSELAGE K, XU F, *et al.* Highly active copper-ceria and copper-ceriatitania catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>[J]. *Science*, 2014, 345: 546-550.
- [62] HAN X Y, LI M S, CHANG X, *et al.* Hollow structured Cu@ZrO<sub>2</sub> derived from Zr-MOF for selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 71: 277-287.
- [63] YE J, JOHNSON J K. Catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol in a Lewis pair functionalized MOF[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(24): 8392-8405.
- [64] ZHANG M H, LI Q H, GU K, *et al.* The modified MOF-74 with H<sub>2</sub> dissociation function for CO<sub>2</sub> hydrogenation: A DFT study[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 27: 102419.
- [65] GUTTERD E S, LAZZARINI A, FJERMESTAD T, *et al.* Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol by Pt nanoparticles encapsulated in UiO-67: Deciphering the role of the MOF[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 142(2): 999-1009.