文章编号：1674－2869(2024)03－0250－08

多孔有机聚合物接枝聚丙烯酸酯复合微球的合成及吸油性能研究

于明涛[1]，唐霞霞[2]，王其彪[2]，贾林翰[2]，王仁杰，黎俊波[1]，余响林*[2]
1. 武汉工程大学化学与环境工程学院，湖北 武汉 430205；
2. 武汉工程大学化工与制药学院，绿色化工过程教育部重点实验室，湖北 武汉 430205

摘 要：聚丙烯酸酯吸油树脂微球在新能源、新材料、环保和农业等领域都有广泛的应用，但单纯的制备存在吸油倍率低、聚合产率小等问题，通过复合添加剂能较好地解决这个问题。以简单绿色工艺合成了多孔有机聚合物微球，制备了以多孔有机聚合物微球作为添加剂，甲基丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸丁酯和苯乙烯为单体的多孔有机聚合物接枝(甲基丙烯酸十八烷基酯-丙烯酸丁酯-苯乙烯)[POPs-g-P(SMA-BA-ST)]复合微球，并制备空白树脂微球作为对比，并探索了反应时间，多孔有机聚合物微球制备工艺和多孔有机聚合物添加量的影响；所得复合树脂微球相比空白树脂，分散性好、粒径饱满，吸油倍率提高了50%。本研究为合成多孔有机聚合物微球和改性吸油树脂提供新的思路。

关键词：多孔有机聚合物；纳米球；吸油树脂微球；聚丙烯酸酯
中图分类号：O632.5　　文献标识码：A　　DOI：10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202401007

Synthesis and oil absorption properties of porous organic polymers/polyacrylate composite microspheres

YU Mingtao[1], *TANG Xiaxia*[2], *WNAG Qibaio*[2], *JIA Linhan*[2], *WANG Renjie*, *LI Junbo*[1], *YU Xianglin*[*2]
1. School of Chemical and Environmrntal Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. Key laboratory of Green Chemical Process, Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Oil absorbing polyacrylate resin microspheres have been widely used in fields such as new energy, new materials, environmental protection, and agriculture. However, the traditional preparation methods have issues like low oil absorption capacity and low polymerization yield, which can be effectively addressed by incorporating composite additives. Porous organic polymer microspheres were synthesized using a simple and eco-friendly process. Composite microspheres of the organic polymer grafted poly coctadecyl methacrylate-butyl acrylate-styrene composite microspheres were then prepared using these porous organic polymer microspheres as additives, with methyl methacrylate octadecyl ester, butyl acrylate, and styrene serving as monomers. Additionally, blank resin microspheres were prepared for comparison purposes. The study explored the impact of reaction time, the process of preparing porous organic polymer microspheres, and the amount of porous organic polymer added. The resulting composite resin microspheres exhibited better dispersion, fuller particle size, and a 50% increase in oil absorption rate compared to blank resin microspheres. This research provides new insights into the synthesis of porous organic polymer microspheres and modified oil-absorbing resins.

Keywords: porous organic polymers; nano-spheres; oil-absorbing resin microspheres; polyacrylate

收稿日期：2024-01-09
基金项目：国家自然科学基金(51203127)
作者简介：于明涛，硕士研究生。Email：1344667970@qq.com
***通信作者**：余响林，博士，教授。Email：yxlin2002@163.com
引文格式：于明涛，唐霞霞，王其彪，等. 多孔有机聚合物接枝聚丙烯酸酯复合微球的合成及吸油性能研究[J]. 武汉工程大学学报，2024，46(3)：250-257.

高吸油树脂在许多领域都有广泛的应用，吸附后成为高能固体燃料能稳定长时间的燃烧；作为油箱的密封添加剂；涂抹在油箱内壁作为薄层，当油箱漏油时可以自修复；用于纸张添加剂减少打印中产生模糊；治理海洋石油泄漏造成的污染及其他油污染；餐馆和厨房中的吸油材料；农药的缓释剂基材等[1-3]。高吸油树脂可以根据合成单体的不同分为丙烯酸酯类树脂、烯烃类树脂和聚氨酯类树脂[4]。丙烯酸树脂具有制备简单、方便、成本低等优点，但其制备存在吸油率低，聚合收率低等问题。

通过在反应开始前提前加入常规接触共聚反应平台可以有效地解决吸油率低，聚合收率低的问题[5]。常规接触共聚反应平台主要有二氧化硅、金属化合物和各种天然基材等，但这些接触共聚反应平台存在合成方式比较危险，比如二氧化硅、二氧化钛需要高温高压水热制备[6-8]；使用各种天然基材则存在复合物吸油倍率不理想的问题[9-11]，可以发现，添加剂大多数为原子晶体，而多孔有机聚合物也可以看作原子晶体，不难推测得出在树脂中添加多孔有机聚合物也可能可以提高吸油树脂的吸油能力。多孔有机聚合物（porous organic polymers，POPs）是由有机构筑单元通过共价键连接堆积的具有多孔结构的有机高分子材料[12]；在许多应用中显示出巨大的潜力：如燃料存储、电催化、光催化和荧光性质和应用[13-15]，本文将参考合成共价有机框架方法制备多孔有机聚合物[16-17]。

本研究具有如下的优点：绿色室温合成使得其制备非常方便；合成方式成本较低、安全绿色，不需要像制备纳米级别二氧化硅、二氧化钛一样高温高压制备处理；操作简单方便不需要进行表面改性就能直接加入反应中；本身为带有一定静电吸引力的聚合物并和树脂相匹配，与树脂结合好。

本实验以2，4，6-三（4-氨基苯基）-1，3，5-三嗪（2，4，6-tris（4-aminophenyl）-1，3，5-triazine，TPPA）和对苯二甲醛（1，4-phthalaldehyde，TPB）聚合为多孔有机聚合物微球，然后复合到聚丙烯酸酯微球内[18]。观察测量了POPs和树脂微球结构、表面形貌及粒径；测试了不同POPs微球加入量对树脂吸油能力的影响，同时测试了复合树脂的保油率，吸油动力学，循环稳定性；相比空白对照组，复合树脂的吸油倍率提高50%。

1　实验部分

1.1　试剂与材料

试剂：甲基丙烯酸十八烷基酯（octadecyl methacrylate，SMA，96%）、丙烯酸丁酯（butyl acrylate，BA，≥99%）、苯乙烯（styrene，ST，98%）、二乙烯苯（divinylbenzene，DVB，CP，用质量分数5%的NaOH洗涤，再用去离子水洗至中性，干燥后过滤，减压蒸馏）、聚乙烯醇1788（polyvinyl alcohol，PVA，87%~89%）（上海麦克林生化科技有限公司）；偶氮二异丁腈（2，2'-azobis（2-methylpropionitrile），AIBN，CP，福晨化学试剂有限公司）；环己烷（cyclohexane，CYH，99.7%，国药集团化学试剂有限公司）；氯仿（$CHCl_3$，99.0%）、二氯甲烷（CH_2Cl_2，99.5%）、三氟甲磺酸、氢氧化钠、无水乙醇（国药集团化学试剂有限公司）；对苯二甲醛（1，4-phthalaldehyde，TPB，武汉格奥化学技术有限公司）；对氨基苯甲腈（萨恩化学技术（上海）有限公司）；汽油（Gasoline，Gas，市面购买）。除单独说明，所有的化学品均未经进一步纯化而使用，反应用水均使用去离子水。

仪器：恒温油浴锅（DF-110S，武汉科尔仪器设备有限公司），电热恒温鼓风干燥箱（DHG-9246A，上海一恒科学仪器有限公司），循环水式真空泵（SHZ-D，巩义市予华仪器有限责任公司），台式高速离心机（H/T12MM，湖南赫西仪器装备有限公司），电子分析天平（EL204，梅特勒-托利多仪器有限公司），超声波清洗器（DL-480B，上海之信仪器公司），傅里叶变换红外光谱仪（Nicolet iS5N，赛默飞世尔科技公司），光学显微镜（SZN71-B4，舜宇集团有限公司），扫描电子显微镜（JSM-6700F，日本日立公司）。

1.2　方　法

1.2.1　TPPA　TPPA的合成参考已发表的文献[19]：将对氨基苯甲腈（1.037 g，0.007 mol）以及氯仿（三氯甲烷，24 mL）加入250 mL单口圆底烧瓶中，以惰性气体保护，冰浴情况下边搅拌边将三氟甲磺酸（5 mL，0.055 mol）缓慢滴入体系中，滴加完毕后继续冰浴搅拌1 h，接着室温搅拌24 h。再缓慢滴加20 mL冰水来中止反应，先后加入NaOH（2 mol/L）和$NaHCO_3$水溶液调节pH至中性，抽滤，以水溶液重复洗涤，60 ℃真空干燥24 h。过柱纯化得到黄色固体，再次60 ℃真空干燥24 h，产率约为35%（图1）。

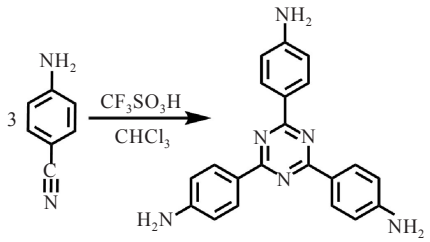


图1 TPPA合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of TPPA synthesis

1.2.2 POPs的制备 溶剂热法制备的POPs大多数为纤维或者无序形貌,少数接近球形的形貌量少且不规整[20-23],本文将尝试使用室温合成方法合成POPs微球[24]。

POPs的室温合成:图2(a-c)取一根10 mL离心管,离心管预装了2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪(TPPA,0.04 mmol)以及对苯二甲醛(TPB,0.06 mmol)。然后将5 mL乙腈加入试管中并超声处理3 min以完全溶解构建块。之后分别向离心管中加入约0.2、0.4、0.6 mL的乙酸。随后,将混合物大力摇晃10 s,并在室温下静置72 h以上(图2)。用离心机以9 500 r/min处理3 min,用滴管吸走溶液,收集得到的黄色沉淀物。再用乙醇或四氢呋喃洗涤并重复以上步骤5次,再收集得到的黄色沉淀物。最终,将粉末在80 ℃下真空干燥24 h得TPPA-DT-POPs。大量合成时步骤相同,多装载几根试管。将收获的沉淀物磨成细小的粉末状,供下一步使用[25]。

1.2.3 POPs-g-P(SMA-BA-ST)复合树脂的制备 通过加入接触共聚反应平台,以提高树脂的吸油性能[26]。

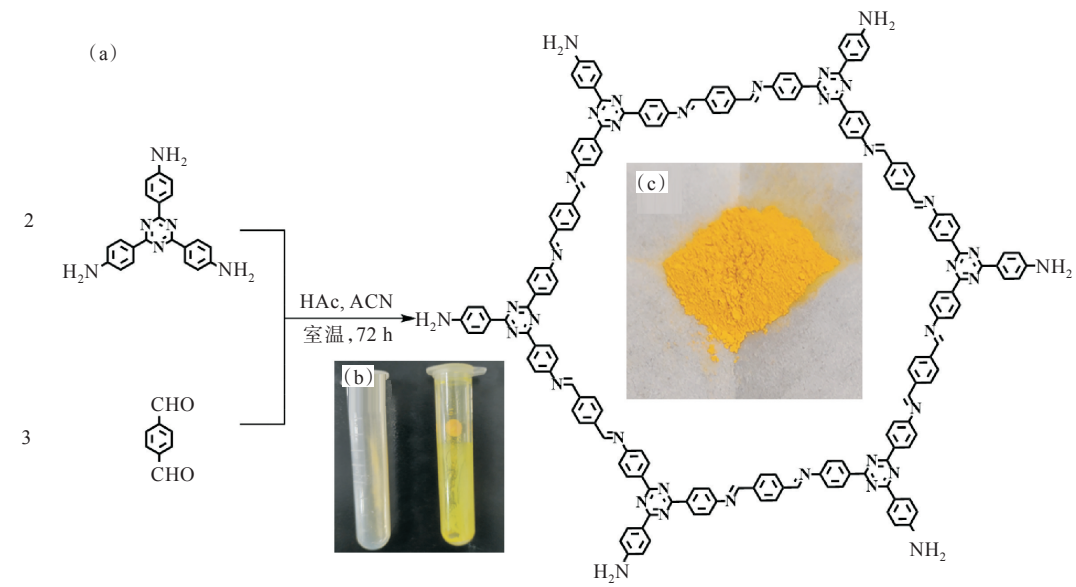


图2 (a)POPs合成示意图,(b)POPs微球合成前后实验图,(c)为光学成像POPs的粉末

Fig. 2 (a)schematic diagram of the synthesis of POPs,(b) the experimental diagram before and after the synthesis of POPs microspheres,(c)powder of optical imaging POPs

在油浴锅内装上四口烧瓶,在四口烧瓶上分别插上温度计,冷凝管,电动搅拌器和惰性气体导气管;在四口烧瓶内以1∶7的油水比加入去离子水,加入相对单体总质量1.25%的聚乙烯醇1788,浸泡10 h以上,转化为凝胶状。室温搅拌并升温至80 ℃,设定电动搅拌器转速为150 r/min,油浴加热0.5 h;自然冷却至40 ℃;将四口烧瓶取出并加入一定量的POPs微球粉末,超声使其在水中充分分散;以n(甲基丙烯酸十八烷基酯):n(丙烯酸丁酯):n(苯乙烯):n(环己烷)=9∶3∶4∶3的质量比例和相对单体总质量5.3 g质量分数0.6%的二乙烯苯作为交联剂制成混合溶液,充分搅拌溶解,配成单体混合溶液。把恒压滴液漏斗装在四口烧瓶上,把单体混合溶液倒入恒压滴液漏斗,用恒压滴液漏斗缓慢滴加混合溶液,并提前打开导气管驱赶O_2进行惰性气体保护,滴完后搅拌0.5 h,然后升温至80 ℃;加入相对单体总质量1.25%偶氮二异丁腈溶解于乙醇溶液,继续使用恒压滴液漏斗滴加,恒温搅拌,反应结束后冷却至室温,抽滤,获得树脂微球。再使用热去离子水、乙醇洗涤3次,然后在80 ℃的真空烘箱中干燥24 h[27]得到POPs-g-P(SMA-BA-DT)树脂。不添加POPs纳米微球的空白树脂制备方法相同。

1.3 表征与性能测试

1.3.1 *扫描电子显微镜显像* 本实验使用测试前进行喷金处理,测试环境为冷场发射,测试电压设

置为6 kV，放大倍数在60~1 500之间，检测树脂微球的微观形态。

1.3.2　光学显微镜显像　本实验观察树脂微球形貌放大倍数为40。

1.3.3　FT-IR测试　本实验先将烘干的光谱纯KBr与待测样品充分研磨混合，压片后进行红外透射测试，扫描范围为4 000~500 cm^{-1}，使用红外光谱检测获得树脂微球的内部化学键和官能团等信息。

1.3.4　PXRD分析　PXRD是一种通过X射线照射晶体产生周期性变化电磁场相互干涉形成衍射峰，从PXRD图谱的衍射峰中可以分析晶体结构，解析并确认对应的晶体结构。

1.3.5　吸油倍率测定　本实验将在约35 ℃的温度下测试。

称取一定质量的树脂（设定为m_1）装在质量为m_2的无纺布袋中，然后放到待测油品中2 h以上，取出后在室温下自然滴淌到基本不滴油为止，滤除未被吸收的油，称取树脂吸油后的质量（设定为m_3），树脂的吸油倍率=$(m_3-m_2)/m_1$。

1.3.6　吸油动力学测定　吸油测试方式与吸油倍率测试相同。

1.3.7　保油率的测定　称量装有饱和吸油树脂的无纺布纸袋的质量，放入10 mL的离心管中，离心机转速调至1 000 r/min，离心5 min后，取出无纺布纸袋再称其质量，将后值除以前值，得到保油率。

2　结果与讨论

2.1　POPs-g-P（SMA-BA-DT）复合微球的对比与表征

2.1.1　多孔有机聚合物微球结果讨论　TPPA-DT-POPs的粉末X射线衍射如图3所示，仅在22°处观察到1个微弱的（001）晶面衍射峰，其他区域衍射峰不明显。这是因为在室温溶剂合成中，TPPA和DT难以发生较大范围的重排以形成晶型，所以POPs微球层与层之间是保持反应初始的位置交错堆叠，难以在粉末X射线衍射中表现出明显的晶型。

从图4的TPPA-DT-POPs红外光谱图中可以看到：对于TPPA和POPs在1 500 cm^{-1}和1 370 cm^{-1}附近出现了三嗪环中C=N键的伸缩振动峰的特征峰；在1 590 cm^{-1}附近处出现了C=N键的伸缩振动峰的特征峰，可以推断出两种单体在室温合成过程中有大量亚胺键的形成；TPPA单体红外在3 330 cm^{-1}附近的NH_2官能团N—H伸缩振动峰强度在POPs中大幅缩小；DT单体红外在2 760 cm^{-1}附近的C—H伸缩振动峰和1 690 cm^{-1}附近的C=O伸缩振动峰在POPs材料中，也证实了亚胺键的生成；这证明了两种单体化合物之间成功发生了席夫碱缩合反应形成了有机聚合物。

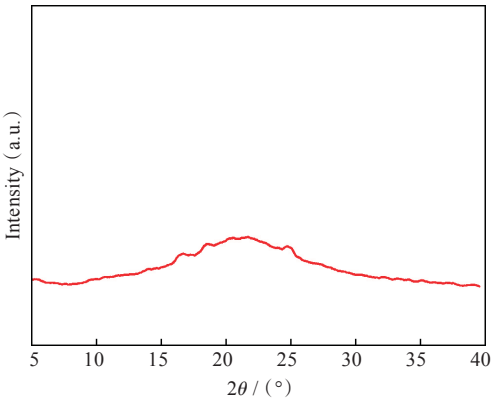


图3　TPPA-DT-POPs粉末X射线衍射

Fig. 3　TPPA-DT-POPs powder X-ray diffraction

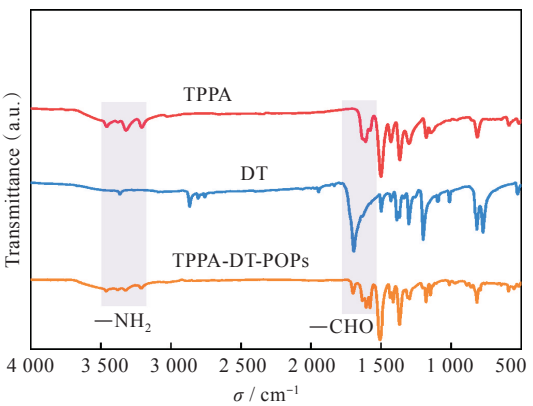


图4　TPPA-DT-POPs傅里叶红外光谱

Fig. 4　FT-IR spectra of TPPA-DT-POPs

2.1.2　POPs-g-P（SMA-BA-DT）树脂微球的傅里叶红外光谱（FT-IR）分析　图5为树脂红外对比图：空白树脂P（SMA -BA-ST）在3 430 cm^{-1}附近的是—OH伸缩振动吸收峰，3 060、3 030 cm^{-1}附近的特征峰为苯环上—C—H伸缩振动吸收峰，在2 920、2 850 cm^{-1}附近的峰分别为—C—H的不对称和对称伸缩振动吸收峰，1 730 cm^{-1}附近为C=O的伸缩振动吸收峰，而在1 640 cm^{-1}附近的特征峰为苯环振动吸收峰，1 470 cm^{-1}附近的为—C—H的不对称弯曲振动吸收峰，1 165 cm^{-1}附近特征峰为C—O的伸缩振动吸收峰，在1 030 cm^{-1}附近为—C—C骨架振动吸收峰，760 cm^{-1}附近的特征峰为BA中$-CH_2$的面内振动吸收峰；720 cm^{-1}附近的为SMA中$-CH_2$的面内振动吸收峰，在700 cm^{-1}附近的强峰为苯环面外弯曲振动吸振峰，这些表明树脂微球中

SMA、BA、ST成功聚合。

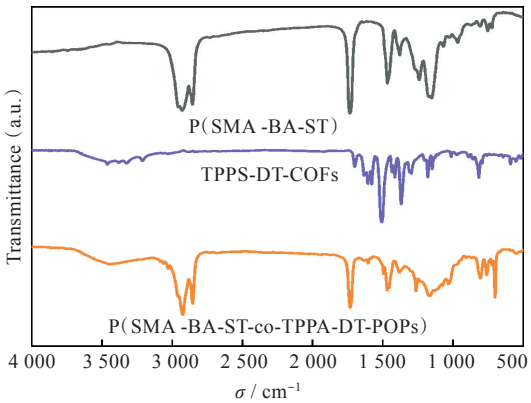


图5 POPs-g-P(SMA-BA-DT)树脂红外对比

Fig. 5 Infrared comparison of POPs-g-P(SMA-BA-DT) resins

3 400 cm^{-1}附近的峰对应POPs微球的特征峰,在1 590 cm^{-1}附近处出现了C=N键的伸缩振动峰的特征峰,1 370 cm^{-1}附近出现了三嗪环上C=N键的伸缩振动峰的特征峰,这些说明了POPs微球成功地复合到了树脂中。

2.1.3 POPs-g-P(SMA-BA-DT)树脂微球制备形貌 图6(a)为空白树脂,图6(b)为复合树脂,POPs微球内嵌在聚丙烯酸酯微球里。观察图6不难得出:添加POPs微球以后树脂外观发生明显改变,POPs-g-P(SMA-BA-DT)树脂的光泽变得更加透明,粒径得到一定程度的改善,微球颜色从白色转变为黄色。

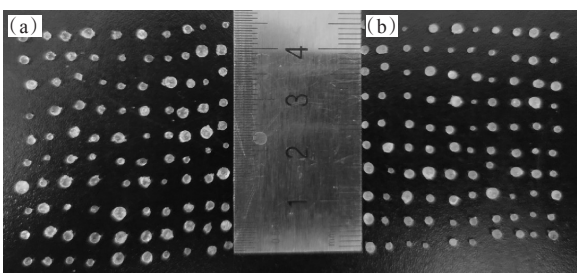


图6 (a)空白树脂合成形貌;(b)POPs-g-P(SMA-BA-DT)树脂合成形貌

Fig. 6 (a) The blank resin synthesis morphology, (b)The composite resin synthesis morphology

分析从40倍光学显微镜得到的图7复合树脂微球显微照片可以发现,复合树脂微球的粒径均匀呈单分散性,平均粒径约为100 μm,微球颗粒饱满,表面均匀光滑。

2.2 POPs-g-P(SMA-BA-DT)合成工艺的研究

2.2.1 POPs微球合成工艺探究 POPs成球的主要机理为奥斯特瓦尔德熟化[28]。单体在乙酸的催化下,在乙腈溶液中不断进行聚合与分解,在化学势的驱动下,小的POPs球溶解,在大的POPs球上生长,正如SEM图的那样,最后在粒径800 nm左右达到平衡[22]。

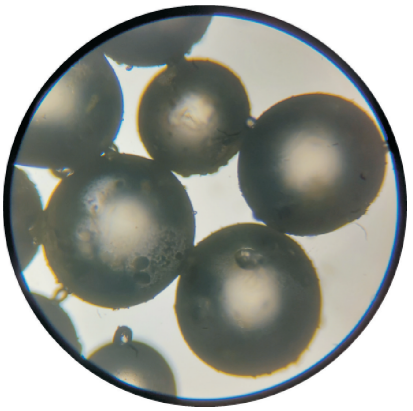


图7 POPs-g-P(SMA-BA-DT)树脂40倍显微镜观察

Fig. 7 Observation of composite resin with a 40x magnification microscope

如图8(a,b)是0.2 mL乙酸催化的SEM图;图8(c)是0.4 mL乙酸催化的SEM图;图8(d)是0.6 mL乙酸催化的SEM图。POPs球表面带有一定的静电吸引力,所以POPs球比较容易聚在一起;通过对不同乙酸量催化成球的SEM图可以发现,随着乙酸量的增加,POPs球的表面由均匀的平面逐渐转变为凹凸不平,0.2 mL乙酸时成球形貌最佳。

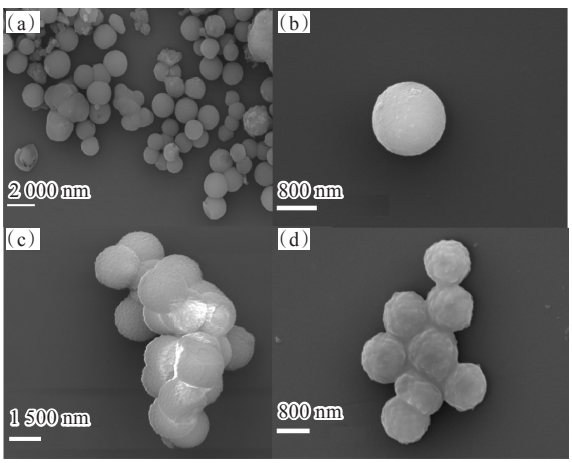


图8 在不同比例乙酸催化合成的POPs微球形貌的SEM图

Fig. 8 SEM images of the morphology of POPs microspheres synthesized by catalytic synthesis of acetic acid in different proportions

2.2.2 反应时间对树脂吸油倍率的影响 通过观察图9可以发现,合成树脂的反应在超过6 h以后性能基本没有差别,聚合反应在6 h以后基本结束,单体和自由基基本消耗殆尽,延长反应时间对

改变树脂性能没有太大影响，出于节能环保的考虑，反应时间应选定为6 h。

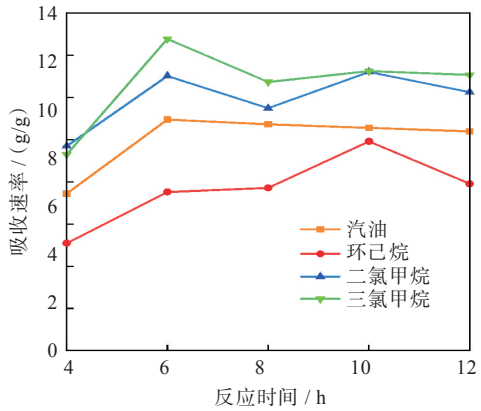


图9　不同反应时间对树脂吸油倍率的影响

Fig. 9　The effect of different reaction times on the oil absorption ratio of resin

2.2.3　*POPs微球种类对吸油倍率的影响*　通过观察图10的实验结果，可以发现相比于不添加POPs微球，添加后性能都得到提高，但添加不同种类POPs微球对树脂改性能力差距很小，这是因为不同乙酸量催化的POPs微球只在表面粗糙程度上有一定差别，改性主要是依靠自身的体积效应进行改性，可以认为不同的乙酸催化制备的POPs微球对树脂改性效果基本一致。

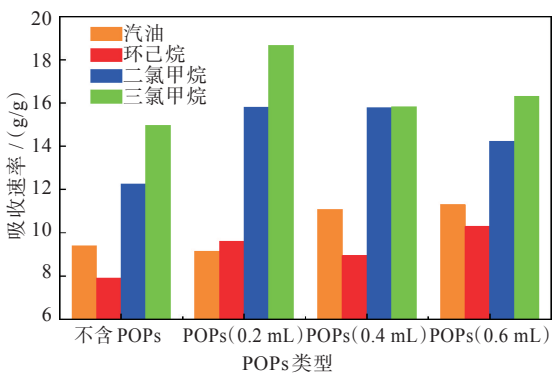


图10　不同比例乙酸催化合成的POPs微球对吸油倍率影响

Fig. 10　The Effect of different proportions of acetic acid catalyzed synthesis of POPs microspheres on oil absorption rate

2.2.4　*POPs微球添加量对吸油倍率的影响*　对聚丙烯酸酯添加POPs微球结果如图11所示，空白对照组为POPs=0 g；观察图片可知：当添加0.01 g POPs微球以后，复合树脂吸油倍率即开始增加，随着POPs微球添加量的不断增加，吸油倍率增加速度逐渐放缓；到0.04 g以后添加效果已经不明显了甚至开始减少，原因可能是POPs微球在水溶液中溶解已经达到饱和状态，因此最佳POPs微球加入量为0.05 g左右。通过POPs微球复合树脂，对于四种油类溶液，吸油性能提高了50%左右。对Gas，CYH，CH_2Cl_2，$CHCl_3$具有优秀的吸油性，其最大吸油倍率分别为15.20，14.72，19.79，25.96 g/g。

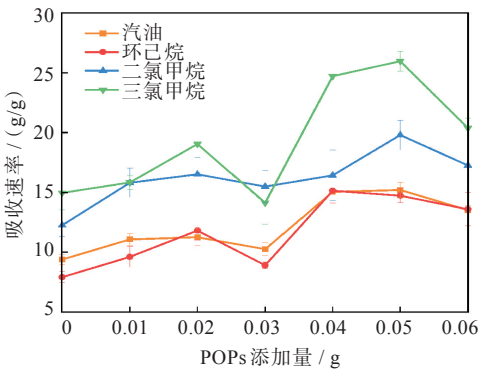


图11　不同POPs微球添加量平行测试结果

Fig. 11　Parallel test results of different amounts of POPs microspheres

2.3　POPs-g-P(SMA-BA-DT)应用性能研究

2.3.1　*吸油动力学分析*　设定当吸附平衡时即吸收率100%，对复合树脂的测试结果如图12所示。

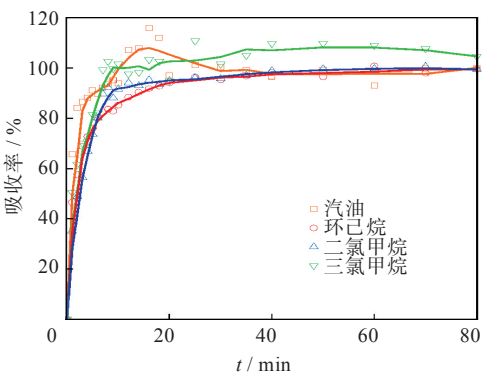


图12　POPs-g-P(SMA-BA-DT)树脂微球吸附时间

Fig. 12　Adsorption time of composite resin microspheres

POPs-g-P(SMA-BA-DT)树脂微球吸油动力学如图10所示，3 min左右即可达到80%吸附率，20 min左右时4种待测油品基本达到饱和吸油率，后期的数据波动在实验误差范围之内，与测得的2 h后最大吸油倍率的数值差在误差范围之内，可以认为基本相等。

通过图12使用准一级动力学数学模型和准二级动力学数学模型对复合树脂微球进行分析，对实验数据作图，得图13。

根据实验所得数据，利用准一级动力学模型、准二级动力学模型对其进行拟合分析得到表1。

由表1可知，对于这4种油品均有$R_1^2 < R_2^2$，且R_2^2的值更接近1。说明准二阶吸收动力学更适合

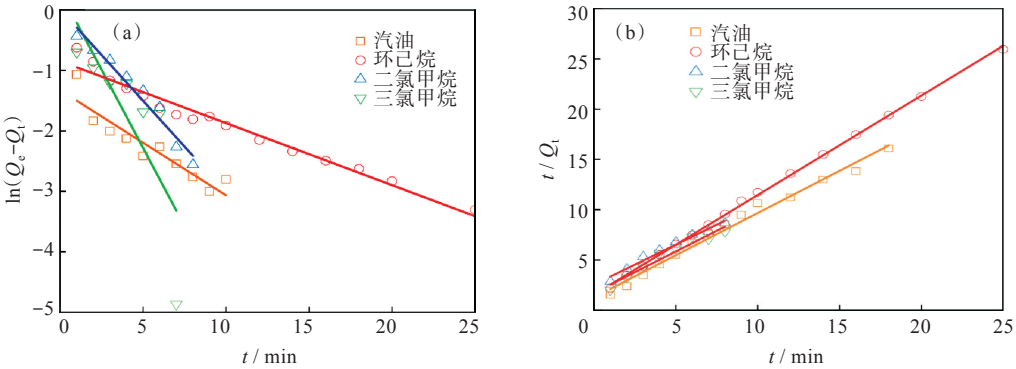


图13 准一级动力学模型、准二级动力学模型数值拟合

Fig. 13 Numerical fitting of quasi first order dynamics model and quasi second order dynamics model

表1 准一级动力学模型、准二级动力学模型拟合分析

Tab. 1 Fitting analysis of quasi first order dynamics model and quasi second order dynamics model

待测油品	准一级动力学		准二级动力学	
	K_1	R_1^2	K_2	R_2^2
Gas	0.400 7	0.864 4	0.779 4	0.985 5
CYH	0.236 3	0.968 1	0.635 9	0.999 2
CH_2Cl_2	0.697 8	0.961 9	0.390 9	0.973 7
$CHCl_3$	1.192 0	0.624 1	0.580 4	0.943 0

描述吸收速率,因此可以推断出复合树脂微球对待测油品的吸附速率主要由化学吸附控制。

2.3.2 *循环使用次数测定* 循环测试结果如图14所示,设定复合树脂的初始吸收为100%,经过7次反复吸附解吸,可以发现:循环性能稳定在90%左右,测得的数值差在实验误差范围之内,这说明树脂具有良好的循环使用性。

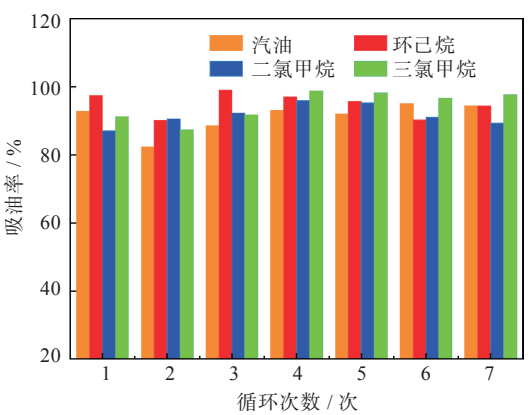


图14 复合树脂的循环性能

Fig. 14 Cyclic performance of composite resins

2.3.3 *保油率的测定* 对复合树脂保油率的测试结果如表2所示。

由表2可知,树脂微球对4种待测油品的保油率均在80%左右,通过表2得出,POPs-g-P(SMA-BA-DT)树脂具有较好的保油性能。

表2 复合树脂保油率

Tab. 2 Oil retention rate of composite resin

油品种类	汽油	环己烷	二氯甲烷	三氯甲烷
保油率 / %	84.31	79.60	72.95	79.49

3 结 论

通过FT-IR、SEM、光学显微镜分析表明本实验成功在室温条件下温和绿色的合成了POPs微球,实验表明在0.2 mL乙酸催化时,制备的多孔有机聚合物微球形貌比较理想。由FT-IR和可见光分析表明,3种单体和POPs微球成功聚合,制备出的复合树脂分散性好、粒径均匀、有较大比表面积;相比于空白对照组,复合树脂的最大吸油倍率平均提高了50%,这归因于多孔有机聚合物微球和丙烯酸树脂的协同效应;在35 ℃的贴近实际工况的较高温度条件下对Gas,CYH,CH_2Cl_2,$CHCl_3$具有优秀的吸油性和保油性,其吸油倍率分别为15.20,14.72,19.79,25.96 g/g;复合树脂3 min左右即可达到80%吸附率,吸油机理主要为化学吸附控制,复合树脂具有良好的循环稳定性和保油能力,验证了复合树脂的商业应用潜力。

本实验实现了在纳米,介观和宏观尺度上控制POPs的分级组装;也为未来通过多孔有机聚合物微球作为接枝共聚反应平台优化聚合物的其他性能打下了基础。

参考文献

[1] SANKARALINGAM R, SENGOTTUVELAN B, VENKAT P, et al. Experimental investigation on varying flame characteristics of benzoic resin solid fuel pellets[J]. Renewable Energy, 2020, 147: 1500-1510.

[2] DAVIES J M. Slow release pesticides[J]. Trends in

Biotechnology, 2001, 19(12): 489.
[3] 盛晶博，曹月坤，李长波，等.高吸油树脂制备及应用研究进展[J].应用化工，2018，47(11)：2452-2454，2458.
[4] 陆平，王晓丽，彭士涛，等.高吸油材料的研究进展[J].现代化工，2019，39(4)：22-26.
[5] 海靖杰，白波，杨丽衡，等.白刺籽粕接枝高吸油树脂NSM-g-P(MMA-co-BA)的制备与性能[J].材料导报，2015，29(10)：28-32，42.
[6] 胡中阳，司徒粤，黄洪，等.通过廉价硅源制备二氧化硅微球及其粒径控制[J].无机盐工业，2022，54(5)：79-83.
[7] 杨丹，高伟洪，杨树，等.微米级二氧化硅微球的制备及其粒径调控[J].印染，2022，48(4)：58-61，66.
[8] CAMPBELL Z S，PARKER M，BENNETT J A，et al. Continuous synthesis of monodisperse yolk-shell Titania microspheres [J]. Chemistry of Materials，2018，30(24)：8948-8958.
[9] 康文倩，王雄，程鹏飞，等.聚丙烯成核剂的研究进展[J].合成树脂及塑料，2022，39(4)：82-87.
[10] WANG Z X，SALEEM J，BARFORD J P，et al. Preparation and characterization of modified rice husks by biological delignification and acetylation for oil spill cleanup [J]. Environmental Technology，2020，41(13/14/15)：1980-1991.
[11] CAO S B，DONG T，XU G B，et al. Study on structure and wetting characteristic of cattail fibers as natural materials for oil sorption [J]. Environmental Technology，2016，37(21/22/23/24)：3193-3199.
[12] LI Z，YANG Y W. Creation and bioapplications of porous organic polymer materials [J]. Journal of Materials Chemistry B，2017，5(47)：9278-9290.
[13] COUSINS K，ZHANG R W. Highly porous organic polymers for hydrogen fuel storage [J]. Polymers，2019，11(4)：690.
[14] YANG D H，TAO Y，DING X S，et al. Porous organic polymers for electrocatalysis [J]. Chemical Society Reviews，2022，51(2)：761-791.
[15] ZHANG Z W，JIA J，ZHI Y F，et al. Porous organic polymers for light-driven organic transformations [J]. Chemical Society Reviews，2022，51(7)：2444-2490.
[16] CHEN D Y，LIU C，TANG J T，et al. Fluorescent porous organic polymers [J]. Polymer Chemistry，2019，10(10)：1168-1181.
[17] DEY K，MOHATA S，BANERJEE R. Covalent organic frameworks and supramolecular nano-synthesis [J]. ACS Nano，2021，15(8)：12723-12740.
[18] MA W D，ZHENG Q，HE Y T，et al. Size-controllable synthesis of uniform spherical covalent organic frameworks at room temperature for highly efficient and selective enrichment of hydrophobic peptides [J]. Journal of the American Chemical Society，2019，141(45)：18271-18277.
[19] MU M M，WANG Y W，QIN Y T，et al. Two-dimensional imine-linked covalent organic frameworks as a platform for selective oxidation of olefins [J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2017，9(27)：22856-22863.
[20] TAN K，GHOSH S，WANG Z Y U，et al. Covalent organic frameworks [J]. Nature Reviews Methods Primers，2012，41：6010-6022.
[21] DAHIYA S，PRAKASH K，MASRAM D T. Chromogenic covalent organic polymer-based microspheres as solid-state gas sensor [J]. Journal of Materials Chemistry C，2020，8(27)：9201-9204.
[22] KANDAMBETH S，VENKATESH V，SHINDE D B，et al. Self-templated chemically stable hollow spherical covalent organic framework [J]. Nature Communications，2015，6(1)：1-10.
[23] GUAN X Y，MA Y C，LI H，et al. Fast，ambient temperature and pressure ionothermal synthesis of three-dimensional covalent organic frameworks [J]. Journal of the American Chemical Society，2018，140(13)：4494-4498.
[24] BISBEY R P，DICHTEL W R. Covalent organic frameworks as a platform for multidimensional polymerization [J]. ACS Central Science，2017，3(6)：533-543.
[25] YAO L L，ZHOU Z，WANG S X，et al. Phosphorylation of covalent organic framework nanospheres for inhibition of amyloid-β peptide fibrillation [J]. Chemical Science，2022，13(20)：5902-5912.
[26] PURNAMA P，SAMSURI M，ISWALDI I. Properties enhancement of high molecular weight polylactide using stereocomplex polylactide as a nucleating agent [J]. Polymers，2021，13(11)：1725.
[27] HAN Y，WANG Q，ZHANG S，et al. Modified SiO_2 microspheres/polyacrylate resin composites for the enhancement of oil-absorbing performance [J]. Colloids and Surfaces A：Physicochemical and Engineering Aspects，2023，671：131642.
[28] 王新月，杨少鹏，王海，等.奥斯特瓦尔德熟化机制及其在二元合金中的进展[J].现代物理，2022，12(2)：31-37.

本文编辑：张　瑞