文章编号:1674-2869(2024)05-0522-05

Fe_3O_4/聚苯乙烯改性密胺海绵的制备及其吸油性能

祝博萱,田雪凡,周 婷,曾小平,王大威,吴江渝*
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:首先采用溶剂热法制备四氧化三铁(Fe_3O_4)纳米粒子,然后使用超声浸渍法将Fe_3O_4纳米粒子涂覆在密胺海绵(MS)表面,最后采用光引发使苯乙烯(St)聚合在海绵骨架表面,制备了Fe_3O_4/PS@MS。通过扫描电子显微镜、红外光谱仪和水接触角仪对制备的改性海绵进行了结构表征,并研究了改性海绵对异辛烷、正丁醇、甲苯、氯仿及柴油的吸附性能及重复利用性能。结果表明:Fe_3O_4/PS@MS表现出疏水性和亲油性,水接触角约为133.3°,对各种油/有机溶剂的吸收倍率为59~85 g/g,并可在油水混合液体中选择性地吸收其中的油品。该吸油材料具有制作简单、成本低、重复使用性好等优点。

关键词:密胺海绵;油水分离;四氧化三铁;聚苯乙烯;疏水性
中图分类号:O634 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202208003

Preparation and oil absorption capacity of Fe_3O_4/polystyrene-modified melamine sponge

ZHU Boxuan, *TIAN Xuefan*, *ZHOU Ting*, *ZENG Xiaoping*, *WANG Dawei*, *WU Jiangyu**
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Ferrosoferric oxide (Fe_3O_4) nanoparticles were firstly prepared by a solvothermal method, and then they were coated on the surface of melamine sponge (MS) by an ultrasonic impregnation method. Finally, the Fe_3O_4/PS@MS was prepared by photoinitiation polymerization of styrene on the surface of the sponge skeleton. The structures of the modified sponge were characterized by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and water contact angle instrument. The absorption properties of the modified sponge towards isooctane, *n*-butanol, toluene, chloroform and diesel oil and the reusability of the sponge were investigated. The results show that the Fe_3O_4/PS@MS exhibits hydrophobicity and lipophilicity, with the water contact angle about 133.3°. The absorption capability of the modified sponge for different oils and organic solvents is in the range of 59 − 85 g/g, and the sponge can selectively absorb oil and organic solvent in the oil-water mixed liquid. In addition, this oil-absorbing material has the advantages of facile preparation, low cost, and good reusability.

Keywords: melamine sponge; oil/water separation; ferrosoferric oxide; polystyrene; hydrophobicity

随着原油开采量的增长与生产机械化程度的提高,海洋石油溢油和工业含油污水排放对自然环境,尤其是对人们赖以生存的水资源产生了巨大的危害[1-2]。若含油污染物未经适当处理而直接释放到水中后,其中的油性化合物慢慢在水中扩散并产生一层油膜,使得水体中溶氧量下降,导

收稿日期:2022-08-02
基金项目:湖北高校2021年省级大学生创新创业训练计划项目(S202110490019);武汉工程大学第16届校长基金(XZJJ2021004)
作者简介:祝博萱,本科生。Email:690847638@qq.com
***通信作者**:吴江渝,博士,教授。Email:wujy@wit.edu.cn
引文格式:祝博萱,田雪凡,周婷,等. Fe_3O_4/聚苯乙烯改性密胺海绵的制备及其吸油性能[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(5):522-526.

致水域的自净能力降低，最后造成水生生物消亡和地下水体发臭，严重影响了水资源的使用价值[3-4]。而一旦发生海上溢油事故，由于浮油的漂移扩散，临近滨海区域生态环境遭受破坏，将对当地的社会和经济造成严重影响[5-6]。此外，悬浮于海洋表层的油污在风力作用下会挥发，在大气中扩散，从而影响水体附近的大气环境，对海洋造成二次污染[7]。对含油水体进行相应处理，可以减轻对环境的影响。

迄今为止，大量具有疏水性/亲油性的材料因其具有独特的油水选择性而被应用于油水分离[8-9]。但大多数材料制备过程复杂、成本高昂[10]，不利于大规模生产和实际应用。近年来，以密胺海绵（melamine sponge，MS）为基体进行疏水改性，是吸油材料研究的重点方向。MS孔隙率高、密度小、热稳定性高、对环境友好、价格低廉且易于回收再利用，满足环境保护要求。但由于MS不具有油水选择性，不能直接应用于油水分离。通过改性MS，使之具有疏水性，在处理含油污水领域具有很好的发展前景[11]。

基于此，本文提出了一种便捷和低成本的方法来制备基于MS的疏水亲油材料。以MS为基体，采用纳米四氧化三铁（ferrosoferric oxide，Fe_3O_4）粒子和聚苯乙烯（polystyrene，PS）使海绵表面物理和化学性质改变，制得Fe_3O_4/PS@MS，并研究了该改性海绵的结构、润湿性、磁响应性和吸油性能。

1　实验部分

1.1　试剂和仪器

1.1.1　主要试剂　MS（科德宝家居用品有限公司）；氧化铁、氧化亚铁、苯乙烯、二乙烯苯、异辛烷、丙三醇和氯仿（国药集团化学试剂有限公司）；柴油（中国石油天然气集团公司）；甲苯（上海凌峰化学试剂有限公司）；无水乙醇（成都市科隆化学品有限公司）。

1.1.2　主要仪器　全功能固化箱（Uvitron，Intelli-Ray 600型）；傅里叶变换红外光谱仪（Fourier transform infrared spectrometer，FTIR）（美国Nicolet公司，Impact-420型）；接触角测试仪（德国Krüss公司，DSA100型）；扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM）（日本Electron Optics Laboratory公司，JSM-5510LV型）。

1.2　Fe_3O_4/PS@MS的制备

1.2.1　纳米Fe_3O_4的制备　取4.81 g $FeCl_3·6H_2O$和2.01 g $FeCl_2·4H_2O$依次加入装有120 mL去离子水的烧瓶中，以400 r/min速度搅拌30 min使固体完全溶解。在氮气气氛和加热条件下，向烧瓶中逐滴滴加10 mL浓氨水，滴加完后反应2 h，直至不再出现黑色沉淀。用磁铁收集冷却后的Fe_3O_4纳米颗粒，用去离子水洗涤数次。最后将Fe_3O_4颗粒放入真空烘箱40 ℃中干燥过夜。

1.2.2　Fe_3O_4@MS的制备　将MS裁成边长为1 cm的正方形，在室温下放置于乙醇和水的溶液超声洗涤30 min以除去表面附着的各种杂质，干燥得到清洁的MS。在30 mL无水乙醇中加入150 mg磁性Fe_3O_4纳米颗粒，使用超声将纳米颗粒均匀分散，得到质量浓度为5 mg/mL的Fe_3O_4乙醇分散液。在分散液中浸入清洁干燥的MS，超声10 min，干燥得到Fe_3O_4@MS。

1.2.3　Fe_3O_4/PS@MS的制备　在6 mL苯乙烯中边搅拌边滴入300 μL二乙烯苯，取1块Fe_3O_4@MS浸入该溶液中，充分浸渍后挤出多余液体，处理后的海绵在全功能紫外固化箱中光照反应30 min，随后取出海绵并用无水乙醇洗涤数次，干燥得到最终产物Fe_3O_4/PS@MS。

1.3　表征与测试

结构表征：采用FTIR分析改性前后MS的表面成分；采用SEM观察改性前后MS的表面形貌。

润湿性测试：将水滴及油滴染色后滴于海绵表面并观察水滴及油滴的形态。采用接触角测试仪测定改性后MS样品的水接触角。

吸油性能测试：采用称重法测定Fe_3O_4/PS@MS对不同油品的吸油倍率。具体的操作步骤如下：在室温下将Fe_3O_4/PS@MS浸入装有油品的烧杯中15 s，去除多余的油品后称重。吸油倍率（Q）的计算公式如下：

$$Q=(m_x-m_0)/m_0$$

其中m_0（g）、m_x（g）分别为吸油前和吸油后改性密胺海绵的质量。

2　结果与讨论

2.1　复合海绵的形貌分析

原始MS和Fe_3O_4/PS@MS的表面形貌如图1所示。从图1中可以看出，原始MS具有三维多孔网状立体结构，而Fe_3O_4/PS@MS具有相似的网状骨架，说明改性未破坏其原始的三维结构。Fe_3O_4/PS@MS中的大孔结构可以用来存蓄吸附的油污，从而使复合海绵对油污具有较高的吸油倍率。在较高的放大倍数下观察海绵骨架表面，发现海绵

骨架表面变化较大。原始MS表面十分光滑[11-12]，而Fe_3O_4/PS@MS表面具有一定的粗糙度，有利于提高其疏水性。

纳米Fe_3O_4颗粒对原始MS骨架表面的活化作用，有助于疏水改性中苯乙烯的接枝聚合过程。采用苯乙烯光接枝自聚合法对Fe_3O_4@MS复合海绵进行功能化疏水改性。在紫外光照射下，—OH基团可以作为活性位点引发苯乙烯单体在海绵表面接枝聚合，继而在海绵表面聚合生成PS。二乙烯苯作为交联剂增强了PS与PS之间的共价交联，使得生成的PS像网一样覆盖在海绵表面，有利于将Fe_3O_4和PS牢牢地固定在海绵骨架表面[13]。

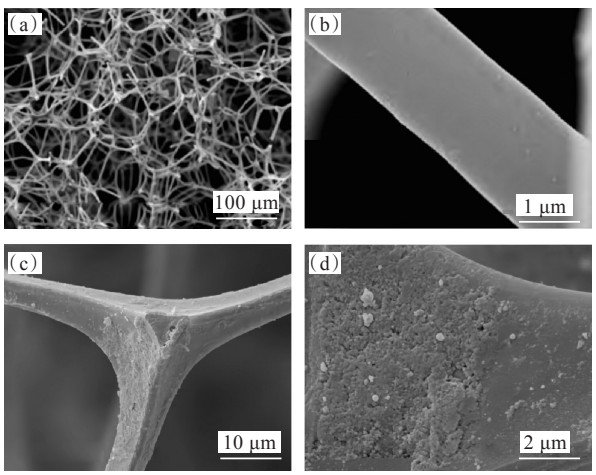

图1 原始MS[11](a,b)和Fe_3O_4/PS@MS(c,d)的SEM图

Fig. 1 SEM images of original MS (a,b) and Fe_3O_4/PS@MS (c,d)

2.2 复合海绵的结构分析

图2为原始MS和Fe_3O_4/PS@MS的FTIR谱图。MS是由密胺甲醛树脂加入发泡剂和改性剂制备得到的[14]，在MS的FTIR谱图中可以看出特征吸收峰主要包括位于1 324 cm^{-1}处的C—N键振动吸收峰和3 315 cm^{-1}处的N—H键振动吸收峰[15]。通过Fe_3O_4纳米粒子和PS表面改性后，Fe_3O_4/PS@MS的FTIR谱图与原始MS的FTIR谱图基本相似。但在606 cm^{-1}附近存在由纳米Fe_3O_4中的Fe—O键伸缩振动产生的吸收峰[16]，在780 cm^{-1}处也存在由PS的C—C骨架振动而产生的吸收峰[17]。这些结果表明在超声浸渍和光引发自聚合作用下，纳米Fe_3O_4粒子和PS聚集在海绵骨架表面且反应过程比较温和，并未破坏MS的化学组成和结构特征。

2.3 复合海绵的润湿性分析

Fe_3O_4/PS@MS的润湿性测试如图3所示。将1滴用亚甲基蓝染成蓝色的水滴在海绵表面，可以观察到水滴在海绵表面聚集成球状，并未被海绵吸收，这说明Fe_3O_4/PS@MS具有疏水性。将1滴用苏丹IV染成红色的异辛烷滴在海绵表面，可以观察到液滴迅速渗入海绵内部，证明了Fe_3O_4/PS@MS的亲油性。作为对照，依次在原始MS表面上滴加1滴水和1滴异辛烷，两者均被原始MS迅速吸收，说明原始MS同时具有亲油性和亲水性，不具备油水分离的特性。

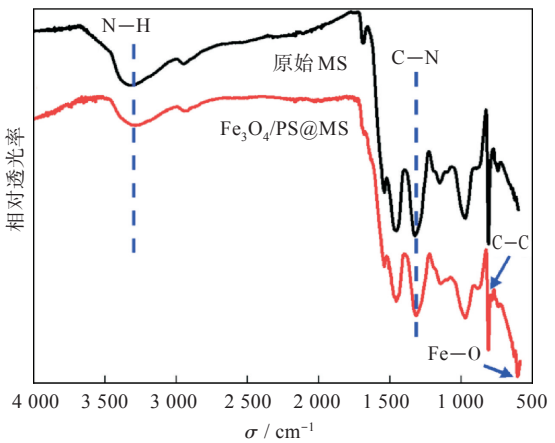

图2 原始MS和Fe_3O_4/PS@MS的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of original MS and Fe_3O_4/PS@MS

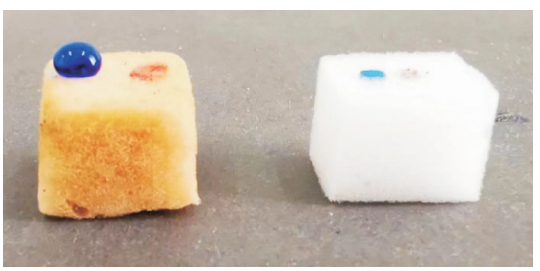

图3 Fe_3O_4/PS@MS和原始MS的表面润湿性

Fig. 3 Surface wettability of Fe_3O_4/PS@MS and original MS

对Fe_3O_4/PS@MS进行水接触角测定，结果如图4所示。水滴在改性密胺海绵表面呈均匀球状，没有扩散也未被海绵吸收，表明Fe_3O_4/PS@MS具有疏水特性，这是由于苯乙烯通过光引发聚合反应生成的PS像网一样覆盖在海绵表面，形成疏水层，增大了接触角。

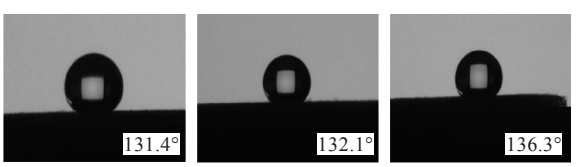

图4 Fe_3O_4/PS@MS在相同位置水接触角的平均测试结果

Fig. 4 Average test results of water contact angle of Fe_3O_4/PS@MS at same position

2.4　复合海绵的磁响应分析

由于磁性纳米粒子的引入，Fe_3O_4/PS@MS具备磁响应特性（图5），在吸油实验中可以用磁铁驱动疏水海绵吸附油渍和有机物。在实际处理海面漏油或油水分离中能采用磁力驱动吸附油污，方便使用与回收。



图5　Fe_3O_4/PS@MS的磁性

Fig. 5　Magnetic properties of Fe_3O_4/PS@MS

2.5　复合海绵的吸油性能分析

吸油倍率是检验吸附材料对油污吸附效果的指标，能够有效衡量吸附材料的应用价值。

测试使用的有机溶剂和油类物质为甲苯、正丁醇、异辛烷、氯仿和柴油，测试结果如图6所示。Fe_3O_4/PS@MS对有机溶剂/油类物质的吸油倍率在59~85 g/g之间。Fe_3O_4/PS@MS对柴油和甲苯表现出较高的吸附能力（分别为82、85 g/g）。吸油倍率与油类物质的黏度、密度等有关。Fe_3O_4/PS@MS对有机溶剂/油类物质具有较高的吸附能力。

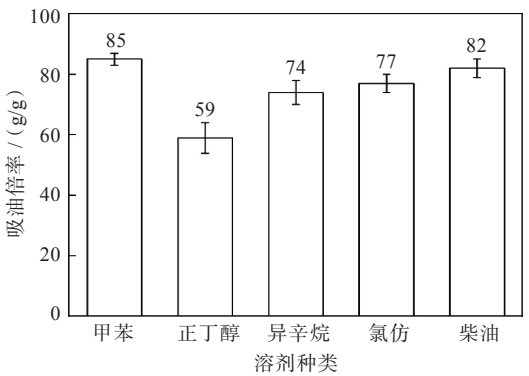

图6　Fe_3O_4/PS@MS对有机溶剂/油类物质的吸油倍率

Fig. 6　Oil absorption ratio of Fe_3O_4/PS@MS for various organic solvents/oils

2.6　复合海绵的重复使用性能

可回收性和重复使用性能是衡量吸附材料性能的关键因素。Fe_3O_4/PS@MS经过多次挤压后，能恢复原本形貌并且具有良好的弹性和机械性能，因此改性密胺海绵具有良好的可循环性能。通过挤压能够释放吸附的油类物质或有机溶剂，挤压后的海绵依旧可以用于油污吸附，从而有效提高材料的使用效率，节约治理油污染的成本。用Fe_3O_4/PS@MS对异辛烷进行吸油循环性能检测，结果如图7所示。由图7可知，Fe_3O_4/PS@MS经过15次循环测试后对异辛烷的吸油倍率仍有66 g/g，显示出良好的循环性能，可以重复用于油污处理回收。

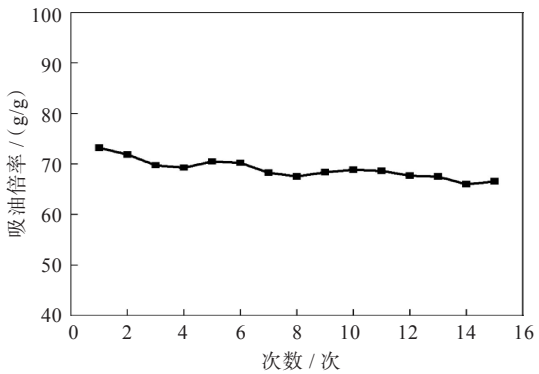

图7　Fe_3O_4/PS@MS对异辛烷的重复吸油性

Fig. 7　Recycled oil absorption of isooctane by Fe_3O_4/PS@MS

2.7　模拟清理实验

本文制备的Fe_3O_4/PS@MS具有亲油疏水的特性以及优良的孔隙率，可在实际过程中成为理想的吸油材料。油类物质分为轻油和重油两种，其中轻油会浮于水面[图8(a)]，重油会沉在水底[图9(a)]。

2.7.1　清理轻油实验　本文利用Fe_3O_4/PS@MS对水面异辛烷（用苏丹IV染成红色）进行吸附清除，如图8所示。在该过程中，复合海绵在接触到异辛烷时便迅速将异辛烷吸收至海绵内部，数秒后完全吸收。吸收清理完毕后，将海绵移出水面，发现吸收的异辛烷并未掉落，表明该复合海绵具有良好的保油性。

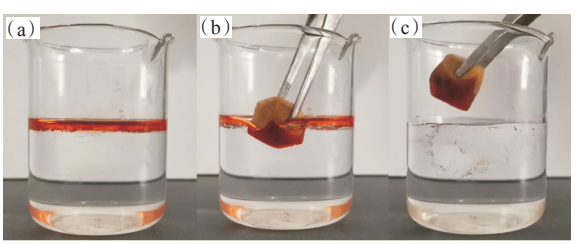

图8　Fe_3O_4/PS@MS吸收水面异辛烷：(a)异辛烷浮于水面，(b)海绵吸收异辛烷，(c)清除异辛烷

Fig. 8　Absorption of isooctane on surface of water by Fe_3O_4/PS@MS: (a) isooctane floating on water surface, (b) absorption of isooctane with modified sponge, (c) clearance of isooctane

2.7.2 清理重油实验 采用Fe_3O_4/PS@MS对水底氯仿(用苏丹Ⅳ染成红色)进行吸附清除,如图9所示。在该吸附过程中,复合海绵在外力作用下被压入水中,可清晰地观察到海绵与水接触的表面处有一层气膜包裹,阻挡水进入海绵内部,表明Fe_3O_4/PS@MS具有疏水性。

当海绵与水底氯仿相接触时,迅速将氯仿吸收至海绵内部,数秒后完全吸收。清理完毕后,将复合海绵移出水相,发现吸收的氯仿并未掉落,表明制得的Fe_3O_4/PS@MS具有良好的保油性。

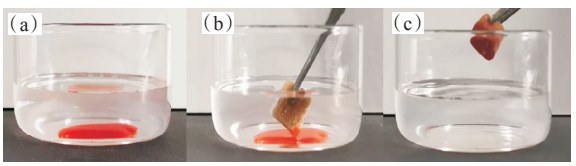

图9 Fe_3O_4/PS@MS吸收水底氯仿:(a)氯仿沉于水底,(b)海绵吸收氯仿,(c)清除氯仿

Fig. 9 Adsorption of chloroform under water by Fe_3O_4/PS@MS: (a)chloroform sinking to bottom of water, (b)absorption of chloroform with modified sponge, (c)clearance of chloroform

3 结 论

本文采用超声浸渍法和光引发聚合法,成功制备了一种疏水亲油的Fe_3O_4/PS@MS。改性复合海绵表面的水接触角为133.3°,对各种有机溶剂/油类物质的吸油倍率为59~85 g/g。该海绵能有效分离油水混合物,且在15次连续油水分离循环后仍能保持较高的吸油倍率。Fe_3O_4/PS@MS具有制作工艺可扩展、制作简单、成本低等优点,特别是对各种油水混合物具有良好的选择性吸附性能,在石油泄漏的清除、含油废水的修复以及乳液污水的治理方面具有良好的应用前景。

参考文献

[1] 郭宇杰,修光利,李国亭.工业废水处理工程[M].上海:华东理工大学出版社,2016:63-67.

[2] 申洪臣,王健行,成宇涛,等.海上石油泄漏事故危害及其应急处理[J].环境工程,2011,29(6):110-114.

[3] 夏诗杨,马文鑫,杜胜男,等.油田采油废水处理技术的研究进展[J].现代化工,2022,42(1):61-65,70.

[4] 周训华.湖泊溢油数值模拟的研究[D].南京:河海大学,2005.

[5] MCCAY D F. Development and application of damage assessment modeling: example assessment for the North Cape oil spill [J]. Marine Pollution Bulletin, 2003,47(9/10/11/12):341-359.

[6] FIFANI G, BAUDENA A, FAKHRI M, et al. Drifting speed of lagrangian fronts and oil spill dispersal at the ocean surface [J]. Remote Sensing, 2021, 13(22): 4499.

[7] ACHEAMPONG T, KEMP A G. Health, safety and environmental (HSE) regulation and outcomes in the offshore oil and gas industry: performance review of trends in the United Kingdom Continental Shelf [J]. Safety Science, 2022, 148: 105634.

[8] LI Y, YU Q, YIN X Z, et al. Fabrication of superhydrophobic and superoleophilic polybenzoxazine-based cotton fabric for oil-water separation [J]. Cellulose, 2018, 25(11): 6691-6704.

[9] HABIBI N, POURJAVADI A. Magnetic, thermally stable, and superhydrophobic polyurethane sponge: a high efficient adsorbent for separation of the marine oil spill pollution [J]. Chemosphere, 2022, 287(Part 3): 132254.

[10] YUE X J, LI J X, ZHANG T, et al. In situ one-step fabrication of durable superhydrophobic-superoleophilic cellulose/LDH membrane with hierarchical structure for efficiency oil/water separation [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 328: 117-123.

[11] 周婷,杨影,曾小平,等.硅烷偶联剂/纳米粒子改性密胺海绵的制备与油水分离性能[J].武汉工程大学学报,2022,44(3):293-297.

[12] 宋欣.硅烷偶联剂改性三聚氰胺海绵材料的制备及其油吸附性能研究[D].南京:南京理工大学,2020.

[13] 周宇.功能复合海绵的制备及其在油水分离中的应用[D].南京:南京理工大学,2019.

[14] STOLZ A, LE FLOCH S, REINERT L, et al. Melamine-derived carbon sponges for oil-water separation [J]. Carbon, 2016, 107: 198-208.

[15] 张恒,高曼侠,许兆棠,等.非线性建模红外光谱法测定三聚氰胺的研究[J].安徽农业科学,2011,39(1):583-584,590.

[16] LI Z T, LIN B, JIANG L W, et al. Effective preparation of magnetic superhydrophobic Fe_3O_4/PU sponge for oil-water separation [J]. Applied Surface Science, 2018, 427(Part B): 56-64.

[17] 华正江,俞雄飞,袁丽凤,等.傅立叶变换红外光谱法测定聚苯醚-聚苯乙烯共混物中的组分含量[J].化学分析计量,2009,18(6):16-20.

本文编辑:苗 变