

β -环糊精/丙烯酸酯共聚吸油树脂的 制备及其性能研究

刘浩¹, 洪丹丹², 马磊^{1,4}, 戴玉华³, 靳海波^{1*}

(1.北京石油化工学院新材料与化工学院燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室,北京102617;
2.华夏认证中心有限公司,北京100191; 3.北京石油化工学院新材料与化工学院,北京102617;
4.北京石油化工学院新材料与化工学院油田应用化学与化工技术研究所,北京102617)

摘要:以甲基丙烯酸异辛酯(EHMA)、聚丙烯酸十八烷基酯(SMA)为功能单体,以乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDGMA)为交联剂、聚乙烯醇(PVA)为分散剂、2,2-偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂、苯乙烯(ST)为刚性单体、丙酮为致孔剂,利用悬浮聚合方法制备了一系列吸油树脂;通过引入 β -环糊精(β -CD)对其性能进行优化合成了EHMA/SMA/St/ β -CD共聚的吸油树脂,考察了相关因素对其吸油率的影响,并对树脂结构进行了表征。吸油性测试结果表明,其最佳合成条件为: $m(\text{SMA}):m(\text{EHMA})=4:1$, $m(\text{ST})=4\text{ g}$, $w(\text{EDGMA})=2\%$, $w(\text{PVA})=2\%$, $w(\text{AIBN})=1\%$, $m(\text{丙酮})=3\text{ g}$, $w(\beta\text{-CD})=3\%$ 。饱和吸附时间在2 h内,柴油、煤油、汽油的饱和吸油率分别为15.542、13.923、12.274 g/g;同时,该吸油树脂可循环使用3次。

关键词:丙烯酸酯; β -环糊精;吸油树脂;悬浮聚合

中图分类号:TQ325.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)08-0203-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.038

Preparation and properties of β -cyclodextrin/acrylate copolymer for absorbing oil

LIU Hao¹, HONG Dan-dan², MA Lei^{1,4}, DAI Yu-hua³, JIN Hai-bo^{1*}

(1.Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;
2.China Certification Center Inc., Beijing 100191, China; 3.College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 4.Institute of Applied Chemical Technology for Oilfield, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: A series of oil-absorbing resins are prepared via suspension polymerization method, with iso-octyl methacrylate (EHMA) and polystyryl acrylate (SMA) as functional monomers, ethylene glycol dimethacrylate (EDGMA) as cross-linking agent, polyvinyl alcohol (PVA) as dispersion agent, 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator, styrene (ST) as rigid monomer, and acetone as pore-forming agent. To optimize the resins' oil-absorbing properties, cyclodextrin (β -CD) is also added to synthesize EHMA/SMA/St/ β -CD copolymer. The influences of corresponding factors on the oil absorption performance of the copolymer are evaluated, and the structure is characterized by means of infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscope (SEM), thermogravimetric (TG) and contact angle test, etc. The optimal synthesis conditions are obtained as follows: $m(\text{SMA}):m(\text{EHMA})=4:1$, $m(\text{ST})=4\text{ g}$, $w(\text{EDGMA})=2\%$, $w(\text{PVA})=2\%$, $w(\text{AIBN})=1\%$, $m(\text{acetone})=3\text{ g}$, and $w(\beta\text{-CD})=3\%$. The saturated adsorption time is within 2 hours, and the saturated absorption rates of gasoline, kerosene and diesel oil by the copolymer are 15.542 g/g, 13.923 g/g and 12.274 g/g, respectively. In addition, the copolymer can be recycled for 3 times.

Key words: acrylates; β -cyclodextrin; oil-absorbing resin; suspension polymerization

随着现代工业社会的快速发展,石油类资源的需求量与日俱增^[1-3],在石油勘探、运输和加工过程中,油品泄漏引起的溢油事故会对生态系统造成严重的破坏,不仅危害人体生命健康,还会造成巨大的经济损失,因此,迫切需要开发一种高效、无污染的油水分离技术以及吸油材料^[4-11]。吸油树脂是一类由亲油单体通过聚合而成的高分子材料^[12-14],由于其自身具备很好的改良前景,近些年来备受国内外

研究学者的重视,是目前研究较广的一类吸油材料,其中,丙烯酸酯类吸油树脂的应用最为广泛,但其吸油率普遍过低,因此需要引入新的组分来优化其吸油性能。

Song等^[15]以丙烯酸丁酯为单体, β -环糊精(β -CD)为交联剂合成了一系列可吸附水中有机污染物的吸油微球,吸附能力较为可观。其除作为交联剂外还有一定的致孔作用,应用前景较好。 β -CD分

收稿日期:2022-09-06;修回日期:2023-05-29

作者简介:刘浩(1997-),男,硕士研究生,研究方向为新型环境催化材料研发与应用,449015113@qq.com;靳海波(1969-),男,博士,教授,研究方向为环境与绿色催化材料,通讯联系人,jinhaibo@bipt.edu.cn。

子结构呈现出上宽、下窄并且两端各有一个开口的结构,其内部疏水,外部亲水^[16-19],由于其这种特性以及生物相容性,已经被应用于吸附材料合成、药物传输、聚合稳定剂等领域。因此,笔者通过悬浮聚合的方法^[20],以甲基丙烯酸异辛酯、聚丙烯酸十八烷基酯、苯乙烯为单体合成一类丙烯酸酯吸油树脂,通过单因素控制实验得到其最佳的合成条件^[21-22],并通过引入 β -CD 优化树脂性能,合成了 β -ESS 吸油树脂,并对其性能进行测试与考察。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

实验试剂:甲基丙烯酸十八烷基酯(化学纯)、甲基丙烯酸异辛酯(化学纯)、二甲基丙烯酸乙二醇酯(化学纯)、2,2-偶氮二异丁腈(化学纯)、聚乙烯醇(分析纯)、苯乙烯(分析纯)、甲基丙烯酰氯(化学纯)、 β -环糊精(化学纯)、丙酮(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、汽油(工业级)、柴油(工业级)、煤油(工业级)。所用水均为去离子水。

实验仪器:场发射扫描电镜(SEM, SUPRA55)、傅里叶红外光谱仪(Thermo Scientific Nicolet iS20)、超声波清洗机(PS-100A)、电子天平(MP4002)、热重(TG/DTA7300)和接触角测试仪(CA, SL200KS)。

1.2 制备过程

用甲基丙烯酰氯对 β -CD 进行酯化处理^[23],然后将其与分散剂共同加入到四口烧瓶中,向四口烧瓶中加入 100 mL 的去离子水低速搅拌至油浴锅升温至 85℃使分散剂充分溶解。然后降温至 40℃以下。将配制好的溶液(含有单体、引发剂、交联剂等试剂的混合物)加入恒压漏斗中,提升转速后逐滴将混合溶液滴入反应器内。滴液结束后梯度升温至 85℃,持续搅拌,观察烧瓶中有球状固体生成,待其状态稳定后停止实验。分别用无水乙醇、热去离子水洗涤 3 次,放入 80℃烘箱干燥 12 h。干燥结束后取出备用。

1.3 吸油性能测试

1.3.1 饱和吸油测试

待测油样为柴油、煤油、汽油 3 种油品。测试方法:首先称取适量树脂样品,用天平称其质量为 m_1 ,然后将树脂放入可渗透油的滤纸袋中,称二者总质量为 m_2 ,接着将装有树脂的滤纸袋完全浸入盛有样品油的烧杯中,经 4 h 的吸附后,将滤纸袋取出,先让滤纸袋表面的油自然流淌 5 min,后用纸巾将滤纸袋上残留的油擦拭干,再放入天平称重,记为 m_3 ,树

脂的吸油率 w_1 计算式为:

$$w_1 = (m_3 - m_2) / m_1 \quad (1)$$

1.3.2 树脂循环使用性能测试

首先将树脂放入油品中,饱和吸油后,先通过简单的机械挤压泄出少部分油品,再将树脂完全浸入无水乙醇中进行解吸,最后放入干燥箱中进行干燥。然后进行再次吸油,通过计算多次吸油-解吸-吸油过程中树脂的吸油率变化来说明树脂的循环使用性。

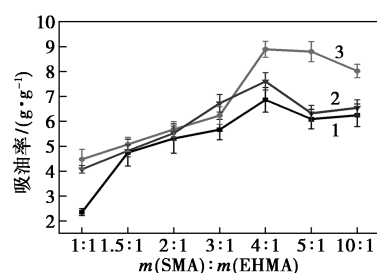
2 结果与讨论

2.1 原料用量对树脂吸油性能的影响

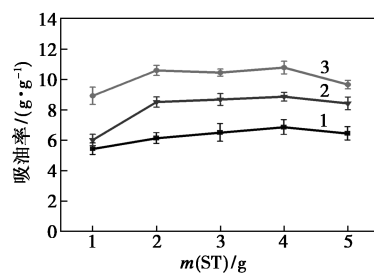
2.1.1 单体质量比、ST 质量对吸油率影响

单体质量比、ST 质量对吸油率的影响如图 1 所示。由图 1(a)中可以看出,随着 $m(\text{SMA}) : m(\text{EHMA})$ 的增加,树脂的吸油能力呈现先升高后降低的趋势,最佳单体 $m(\text{SMA}) : m(\text{EHMA})$ 为 4:1,并且对于 3 种油品的吸附能力始终保持柴油>煤油>汽油的关系,这是由 3 种油品的分子质量大小决定。单体的质量比会影响共聚单体链的结构,从而影响树脂的网络结构的体积,长链单体 SMA 较少时,共聚物的烷基链较短,从而很难交联成三维的网状结构,降低了有效的吸油、贮油体积;当 SMA 用量过多时,长烷基链容易缠绕在一起^[24],使树脂结构较为松软,无法形成稳定的结构,使树脂吸油能力下降。

从图 1(b)中可以看出,随着 ST 质量的增加,



(a) 单体质量比的影响



(b) ST 质量的影响

1—汽油;2—煤油;3—柴油

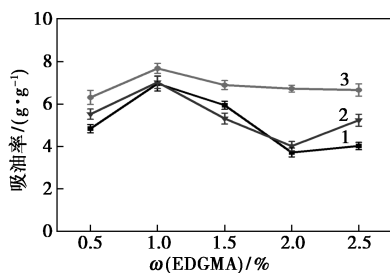
图 1 单体质量比、ST 质量对吸油率影响

3种油品的吸油率均呈现出先增大后减小的趋势,但整体波动范围较小,最佳质量为4 g。ST作为硬单体主要为聚合网络提供一定刚性^[25],增强树脂结构的稳定性,提高其溶胀的稳定性,使其在吸油后仍能保持原结构的状态,使树脂具有一定循环使用性,但对树脂的吸油能力影响较小。用量过少时,刚性弱,吸油后变为乳胶状;用量过多时,刚性强,树脂网络结构无法展开,油分子无法进入内部。

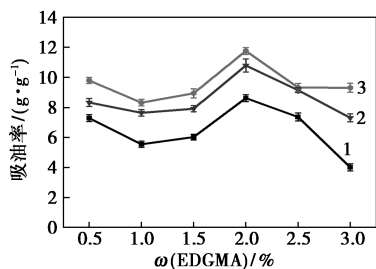
2.1.2 引发剂、交联剂质量分数对吸油率的影响

引发剂的用量会影响聚合速率,用量过少,无法正常引发聚合;用量过多时,反应速率过快,使聚合物分子质量降低,影响产物收率^[26]。引发剂、交联剂质量分数对吸油率影响如图2所示。从图2(a)可知,随引发剂质量分数的增多,柴油的吸油率受影响较小,呈现出先升高后降低最后趋于平稳的趋势;汽油、煤油受影响较大,呈现出先升高后降低最后又稍有上升趋势,整体波动较大,因此,引发剂最佳质量分数为1%。

从图2(b)中可以看出,3种油品的吸油率变化情况基本相同,随交联剂质量分数的增加呈现出先降低后升高再降低的趋势。第1次降低的斜率要小于第2次降低的斜率,说明2次降低的原因不同,第1次可能是由于当EDGMA用量较小时,并没有发挥交联剂的作用,而是与单体聚合成长链,因此随其用量增大,吸油率逐渐降低;第2次降低是由于交联剂过量使产物过度交联,链段在吸附过程中难以舒



(a) 引发剂质量分数对吸油率的影响



(b) 交联剂质量分数对吸油率的影响

1—汽油;2—煤油;3—柴油

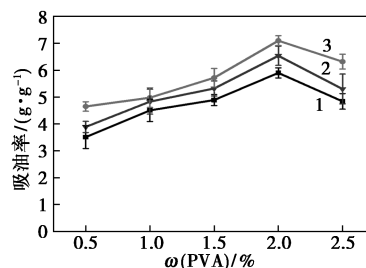
图2 引发剂、交联剂质量分数对吸油率影响

展开,导致网状结构坍塌,导致吸油率降低。交联剂最佳质量分数为2%。

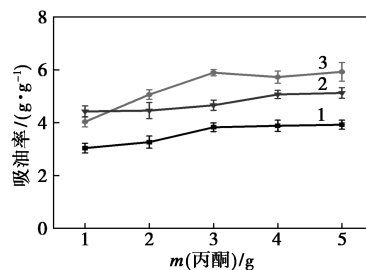
2.1.3 分散剂质量分数、致孔剂质量对吸油率的影响

分散剂主要作用为单体聚合提供反应场所^[27]。分散剂质量分数对吸油率的影响如图3(a)所示。由图3(a)中可以看出,随分散剂质量分数的增加,3种油品吸油率呈现出先增高后降低的趋势,但整体浮动较小,这是由于不会直接对树脂内部结构产生影响,但会影响聚合产物的转化率,当分散剂质量分数较小时,单体会被分散成小液滴,随着反应的进行逐渐凝结成块,当分散剂质量分数过大时,产生的树脂粒径会过小,不利于收集,其最适分散剂质量分数为2%。

致孔剂可有效增多树脂内部的微孔结构,从而通过增大有效比表面积而提升吸油率,致孔剂质量对吸油率的影响如图3(b)所示。从图3(b)中可以看出,随致孔剂质量的增多,汽油的吸油率呈现出先升高后降低的趋势,升高是由于树脂内部微孔结构的增多,降低是由于当丙酮用量过多时,其他成分的相对浓度降低,从而影响树脂的吸油率,且聚合过程中形成的孔道半径变大,无法有效贮存油分子,因此,最适致孔剂质量为3 g。



(a) 分散剂质量分数对吸油率的影响



(b) 致孔剂质量对吸油率的影响

1—汽油;2—煤油;3—柴油

图3 分散剂质量分数、致孔剂质量对吸油率影响

通过实验确定最佳条件为:单体质量比为4:1、苯乙烯质量为4 g、引发剂质量分数为1%、交联剂最佳质量分数为2%、分散剂质量分数为2%、致孔剂的质量为3 g。且对柴油、煤油、汽油3种测试油的

最大吸油率分别为 11.79、10.78、8.62 g/g, 通过将 β -环糊精引入聚合体系来优化树脂的吸油性能。

2.1.4 β -环糊精质量分数对吸油率影响

利用上述几组实验得出的各种药品的最佳用量, 测试 β -CD 质量分数单因素对树脂吸附效果的影响, 结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 引入 β -CD 后树脂的吸油效果得到明显提升, 对柴油、煤油、汽油最大吸油率分别为 15.292 g/g、13.923 g/g、13.284 g/g, 随着环糊精用量的增多, 吸油率呈现出先增加后降低的趋势, 最佳 β -CD 质量分数为 3%。 β -CD 在体系中的作用与交联剂类似, 连接高分子链形成聚合网络, 用量较少时网状结构难以形成; 用量过多时, 过度的交联会使聚合成的网络结构塌陷, 从而降低树脂吸油率。

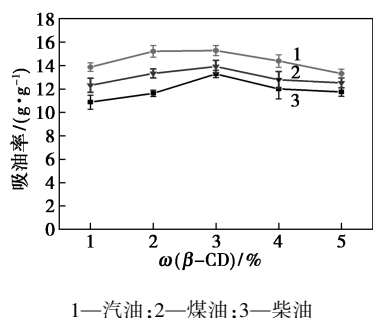
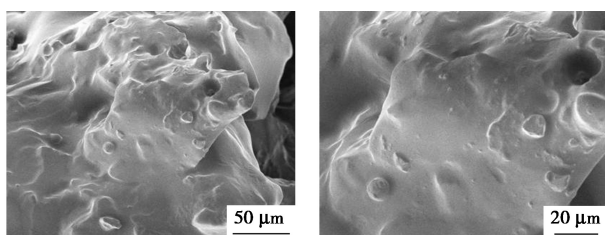


图 4 β -CD 质量分数对吸油率的影响

2.2 表征分析结果

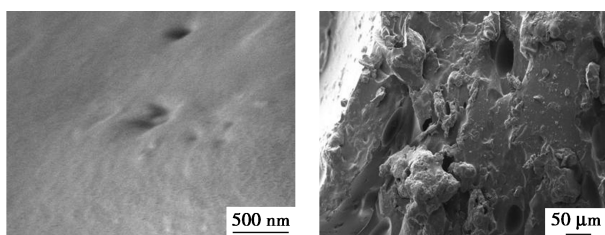
2.2.1 SEM 分析

添加 β -CD 前后树脂的 SEM 图如图 5 所示。从图 5(a)~图 5(c)中可以看出, 未添加环糊精的树脂内部的微孔分布密度较小, 且孔道深度较浅, 不利



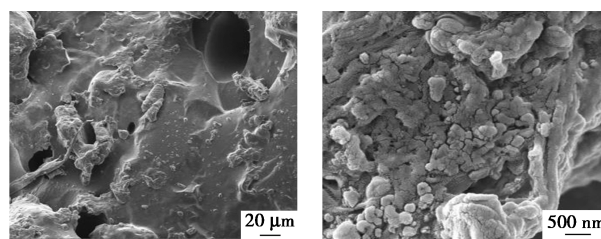
(a) 未添加 β -CD 的树脂
($\times 500$)

(b) 未添加 β -CD 的树脂
($\times 1\ 000$)



(c) 未添加 β -CD 的树脂
($\times 50\ 000$)

(d) 添加 β -CD 的树脂
($\times 500$)



(e) 添加 β -CD 的树脂
($\times 1\ 000$)

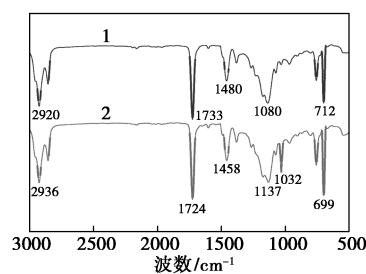
(f) 添加 β -CD 的树脂
($\times 50\ 000$)

图 5 添加 β -CD 前后的树脂的 SEM 图

于树脂吸油和贮存油分子, 且无微孔的位置较为光滑。从图 5(d)~图 5(f)中可以看出, 添加 β -CD 后树脂表面的褶皱程度明显增大, 微孔的深度也有所增加, 这些均可以有效增加树脂的吸油和保油能力。

2.2.2 FT-IR 分析

对制备的两类树脂 ESS 和 β -ESS 进行了 FT-IR 分析, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 2920、2936 cm^{-1} 处的特征峰为功能单体中甲基的 C—H 的伸缩振动, 1733、1724 cm^{-1} 特征峰为 2 个丙烯酸单体中酯基中 C—O 的伸缩振动, 证明单体中的酯基未被破坏, 1480、1458 cm^{-1} 特征峰为芳香环中不饱和双键的伸缩振动, 1080、1032 cm^{-1} 特征峰为 C—O 的伸缩振动, 712、699 cm^{-1} 处的特征峰是苯环的伸缩振动, 是由于单体链中苯乙烯的存在, 无与碳链相连的不饱和碳碳双键的特征峰出现, 证明几种单体成功交联成长链, 1032 cm^{-1} 特征峰为 β -CD 中的 C—O—C 的特征峰, 无羟基的特征峰出现证明 β -CD 中的羟基被成功酯化。

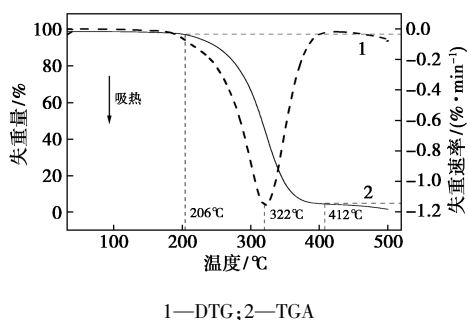


1—ESS; 2— β -ESS

图 6 ESS、 β -ESS 树脂的红外谱图

2.2.3 DTG 和 TGA 分析

对 β -ESS 树脂进行了热重测试, 结果如图 7 所示。从图 7 中的 TGA 曲线可看出, 树脂分解温度在 206 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 在 412 $^{\circ}\text{C}$ 左右完全分解。由图 7 中的 DTA 曲线可看出, 树脂在 322 $^{\circ}\text{C}$ 左右质量损失速率最高, 由此可得出, 树脂在 206 $^{\circ}\text{C}$ 以下可正常使用, 符合处理溢油事故的常规温度。



1—DTG;2—TGA

图7 DTG和TGA曲线

2.2.4 接触角(CA)测试

选取部分树脂样品进行接触角测试,结果如图8所示。由图8中可以看出,ESS树脂的接触角为 94° , β -ESS树脂最佳样品的接触角可达 115° ,证明树脂的疏水性良好,具有一定油、水分离的能力。

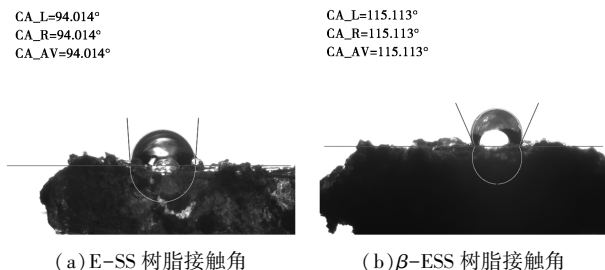


图8 树脂的接触角测试图

2.3 性能测试

2.3.1 吸附速率

树脂对于3种样品油的吸油率随吸油时间的关系如图9所示。从图9可知,树脂对于这3种油品的饱和吸附时间均在2h左右。在0~100min时,树脂吸油率逐渐增大,油分子不断进入树脂内部,树脂链段逐渐打开,刚性逐渐增大并产生一定回弹的趋势,随着吸油时间增长,树脂内部达到热力学溶解平衡,达到饱和吸油,溢油率不再有大变化。

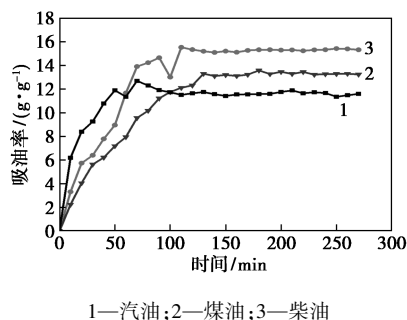


图9 吸油率与时间关系曲线

为了更好地研究树脂的吸油率与时间的关系,对其吸附速率数据进行了吸附动力学拟合^[28]。吸附动力学曲线如图10所示,吸附动力学拟一阶、拟

二阶方程参数如表1所示。

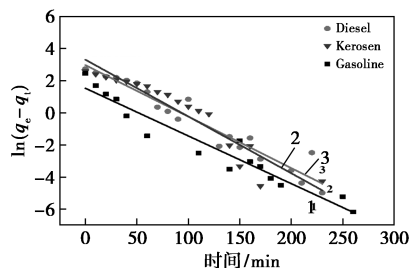
拟一阶吸附动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

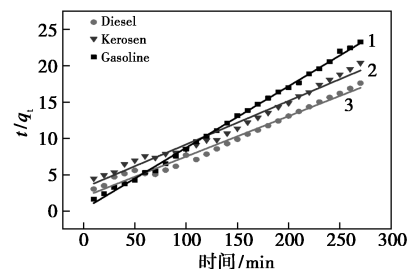
拟二阶吸附动力学方程:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (3)$$

式中: q_e 、 q_t 分别为饱和吸附量和 t 时间时的吸附量, $g/(g \cdot \min)$; k_1 、 k_2 分别为一阶、二阶吸附平衡常数。



(a) 拟一阶



(b) 拟二阶

1—汽油;2—煤油;3—柴油

图10 吸附动力学曲线

表1 吸附动力学拟一阶、拟二阶方程参数

油品	一阶			二阶	
	$Q_e/(g \cdot g^{-1})$	$k_1/(g \cdot g^{-1} \cdot \min^{-1})$	R^2	$k_2/(g \cdot g^{-1} \cdot \min^{-1})$	R^2
柴油	15.33	0.0321	0.9365	0.0432	0.9823
煤油	13.24	0.0354	0.8906	0.0557	0.9812
汽油	11.60	0.0397	0.9307	0.0599	0.9979

由图10、表1可知,拟二阶方程拟合效果更好,更具线性,且拟一阶方程所得 q_e 要小于实际值,而拟二阶数据更接近于实验所得数据,说明拟二阶方程能更好地说明树脂的吸附过程,3种油品的吸附平衡常数关系为 $k_{柴油} > k_{煤油} > k_{汽油}$,说明树脂对于3种油品的吸附速率关系为柴油>煤油>汽油。

2.3.2 循环使用性

树脂的循环使用次数决定了生产过程中的成本以及后处理数量的问题, β -ESS树脂吸油率与循环使用次数的关系如表2所示。从表2中可以看出,树脂在循环使用的前3次表现出良好的吸油率,整体呈现出下降趋势但下降程度不大;循环使用3次

后,吸油率骤降,主要是由于反复的机械挤压和解吸导致树脂内部的结构被破坏^[29],有效吸油空间减少。

表 2 树脂的循环使用性

循环次数	吸油率/(g·g ⁻¹)		
	柴油	煤油	汽油
1	15.664	13.787	11.982
2	14.004	12.905	10.355
3	12.424	11.455	10.004
4	8.321	5.821	2.243
5	4.521	4.232	1.425

3 结论

以 SMA、EHMA、ST 为单体,通过悬浮聚合法合成了一系列丙烯酸类吸油树脂,并通过引入 β -CD 对其吸油性能进行优化。通过实验测试各类药品用量对树脂吸油率影响,得出其最佳合成条件为: $m(\text{SMA}):m(\text{EHMA})=4:1$ 、 $m(\text{ST})=4\text{ g}$ 、 $w(\text{EDGMA})=2\%$ 、 $w(\text{PVA})=2\%$ 、 $w(\text{AIBN})=1\%$ 、 $m(\text{丙酮})=3\text{ g}$ 、 $w(\beta\text{-CD})=3\%$ 。对汽油、煤油、柴油 3 种油品的饱和吸油率分别为 12.27、13.92、15.54 g/g。其吸附过程符合吸附动力学拟二阶模型,对 3 类油的饱和吸附时间均在 2 h 内,且具有 3 次的循环使用性。可用于溢油事故处理工艺中,具有可开发和研究的前景。

参考文献

- [1] Smeltz M, Rowland-Faux L, Ghiran C, *et al.* A multi-year study of hepatic biomarkers in coastal fishes from the Gulf of Mexico after the Deepwater Horizon Oil Spill [J]. *Marine Environmental Research*, 2017, 129: 57-67.
- [2] Bi H, Xie X, Yin K, *et al.* Spongy graphene as a highly efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(21): 4401-4401.
- [3] Bo G, Men X, Zhu X, *et al.* A superhydrophobic monolithic material with tunable wettability for oil and water separation [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(6): 2365-2369.
- [4] 刘亮, 范会渠. 墨西哥湾漏油事件中溢油应对处理方案研究 [J]. *中国造船*, 2011, 52(A01): 234-239.
- [5] 郭常颖, 赵鹏程, 肖靖. 几种吸附材料在含油废水处理中的应用 [J]. *环境科学与管理*, 2010, 35(3): 96-102.
- [6] 吴卫逢. 熔体静电纺丝超细纤维及溢油处理应用研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [7] Lessard R R, Demarco G. The significance of oil spill dispersants [J]. *Spill Science & Technology Bulletin*, 2000, 6(1): 59-68.
- [8] Dai J, Zhang R, Ge W, *et al.* 3D macroscopic superhydrophobic magnetic porous carbon aerogel converted from biorenewable popcorn for selective oil-water separation [J]. *Materials & Design*, 2018, 139: 122-131.
- [9] Islam M A, Yousuf A, Karim A, *et al.* Bioremediation of palm oil mill effluent and lipid production by *Lipomyces starkeyi*: A combined approach [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 172: 1779-1787.
- [10] Saleem J, Mckay G, Riaz A. Oil sorbents from plastic wastes and polymers: A Review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 341(5): 424-437.
- [11] Adharis A, Ketelaar T, Komarudin A G, *et al.* Synthesis and self-assembly of double-hydrophilic and amphiphilic block glycopolymers [J]. *Biomacromolecules*, 2019, 20(3): 1325-1333.
- [12] Liang Y, Wang D, Chen H. Preparation of high oil absorption resins by suspended emulsion polymerization and their properties [J]. *Separation Science and Technology*, 2013, 48(13): 1977-1981.
- [13] 段雅静. 聚丙烯酸酯类高吸油树脂的制备及其吸油性性能研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2016.
- [14] 朱学文, 郑淑君. 高吸油树脂研究进展 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2004, 2(1): 15-18.
- [15] Song C, Ding L, Yao F, *et al.* β -Cyclodextrin-based oil-absorbent microspheres: Preparation and high oil absorbency [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 91(1): 217-223.
- [16] 徐龙宇, 朱靖, 任志东. β -环糊精基高吸油树脂的合成与研究 [C]. 河南省化学学会 2012 年学术年会论文摘要集. 2012.
- [17] 朱东方, 陈勇, 黄国清. β -环糊精包埋黑胡椒油树脂工艺研究 [J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(7): 96-103.
- [18] Jianping, Deng, Bowen, *et al.* Renewable eugenol-based polymeric oil-absorbent microspheres: Preparation and oil absorption ability [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(4): 599-605.
- [19] Wang H, Zhang C, Zhang X, *et al.* Construction of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \beta\text{-CD}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposite catalyst for degradation of PCBs in wastewater through photodegradation and heterogeneous Fenton oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132445, 2-13.
- [20] 庄儒彬, 高保娇. 悬浮聚合法制备 PGMA-MMA-EGDMA 共聚物交联微球 [J]. *过程工程学报*, 2008, (5): 1013-1017.
- [21] 孔令通. 聚丙烯酸酯类吸油树脂的合成及其在含油废水处理中的应用 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [22] 南粉益, 杨鸿鹰, 胡静, 等. 聚丙烯酸酯类吸油树脂的合成 [J]. *应用化工*, 2011, 40(11): 1957-1959, 1967.
- [23] Kla B, Jy A, Yu Z A, *et al.* β -cyclodextrin and magnetic graphene oxide modified porous composite hydrogel as a superabsorbent for adsorption cationic dyes: Adsorption performance, adsorption mechanism and hydrogel column process investigates [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 335: 1-20.
- [24] Yang Y L. High oil-absorbing resin [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2014, 43(3): 30-31.
- [25] 杨仁春, 林发开, 袁毅桦. 甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯树脂的合成及其对聚氯乙烯的改性 [J]. *合成橡胶工业*, 2007, 30(2): 102-106.
- [26] Hai, Jingjie, Bai, *et al.* Removal of oil from water surface by novel composite NSM-g-P(MMA-co-BA) super oil-absorption resin [J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(4): 1051-1063.
- [27] Fang P, Mao P, Chen J, *et al.* Synthesis and properties of a ternary polyacrylate copolymer resin for the absorption of oil spills [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(8): 631-644.
- [28] Zhou F, Zhang J, Xie P F, *et al.* Acrylate copolymer-based super oil absorption resins: Effects of steric hindrance of the monomer [J]. *Chem Pap*, 2019, 74(5): 1477-1486.
- [29] Grochowicz M, Gawdzik B. Permanently porous copolymeric microspheres based on aromatic methacrylates [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2011, 71(6): 625-633. ■