

# 酚胺类粒子改性疏水亲油海绵的制备与吸油性能研究

宋绍富\*, 黄云峰, 张艳妮, 吴宝阳, 刘菊荣  
(西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065)

**摘要:**利用氧化剂加速邻苯二酚与二乙烯三胺反应后接枝疏水剂十八胺,采用两步浸泡法对三维多孔材料-三聚氰胺海绵进行疏水改性。考察了浸泡过程中各类改性药品浓度对海绵疏水性能的影响,并获得了水接触角大于 $150^\circ$ 的改性海绵。评价了改性海绵材料的吸附性能。结果表明,改性海绵对甲苯、原油和汽油的吸附量分别为87.1、69.45 g/g和65.4 g/g,并可在5 s内达到饱和吸附。另外,通过吸附挤压法测得改性海绵的循环吸油能力达到75%以上。

**关键词:**油水分离;微纳米粒子;疏水改性;高吸油海绵

**中图分类号:**TE99

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2025)06-0213-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.06.036

## Preparation of phenolamine particles modified hydrophobic lipophilic sponge and study on its oil-absorption performance

SONG Shao-fu\*, HUANG Yun-feng, ZHANG Yan-ni, WU Bao-yang, LIU Ju-rong  
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

**Abstract:**The reaction between catechol and diethylenetriamine is accelerated by an oxidizing agent to generate phenolamine particles that are grafted with octadecylamine hydrophobic agent, and then used to hydrophobically modify melamine sponge, a three-dimensional porous material, through a two-step immersion method. Influences of the concentrations of various modifying agents during the immersion process on the hydrophobic properties of the sponges are studied. The modified sponges with water contact angles greater than  $150^\circ$  are obtained, and the adsorption properties of the modified sponges are evaluated. Results show that the adsorption amounts of the modified sponges for toluene, crude oil and gasoline are 87.1 g/g, 69.45 g/g and 65.4 g/g, respectively, and the saturation adsorption can be reached within 5 s. In addition, it is determined through the adsorption extrusion method that the cyclic oil adsorption capacity of the modified sponge exceeds 75%.

**Key words:** oil-water separation; micro-nanoparticles; hydrophobic modification; oil-absorbing sponge

近年来各类海上漏油、溢油事故与化工厂废水污染事故频发<sup>[1-5]</sup>,造成了严重的环境污染<sup>[6-7]</sup>。由于含水原油中含有各类无机盐,不仅导致设备、管道结垢和腐蚀,还会增加设备在炼制、储存和输送过程中的负荷。另外,排放含油废水不仅会污染环境,还会造成原油资源浪费<sup>[8]</sup>。因此油水高效分离已经成为海洋溢油处理以及油田生产中一个不可缺少的环节。

油水分离材料对油水混合物具有吸附、过滤作用,可用于油水分离<sup>[9]</sup>。因此近年来人们重视探究并创造具有油水分离性能的材料,其中各类二维<sup>[10-11]</sup>、三维<sup>[12-13]</sup>油水分离材料成为目前的研究热点。与二维分离材料相比,三维多孔材料具有更大的比表面积、出色的可重复使用性以及相对较低的能耗特性。其中三聚氰胺海绵是一种典型的三维

材料,具有优异的弹性、高孔隙率和低密度,可以快速吸油,常被用作油水分离的基体吸附材料;当基体材料表面与水相界面接触角 $\geq 150^\circ$ 时,可达到超亲油、超疏水效果。目前制备此类超亲油疏水材料的主要方法是对基体材料进行表面修饰,如附着疏水的化学成分或构造微纳米结构,形成类似荷叶的疏水表面<sup>[14]</sup>。

邻苯二酚(CAT)含有酚羟基官能团,在碱性条件下易被氧化成邻苯醌,邻苯醌可与多胺在弱碱性条件下发生迈克尔加成反应或席夫碱反应,得到的聚酚胺粒子具有良好的粘附性,可以沉积在各种基体材料表面并提高其疏水性。通过多巴胺自聚合形成的聚多巴胺也同样具有类似良好的粘附性,但鉴于邻苯二酚的价格远低于多巴胺,因此,通过邻苯二酚与多胺的反应制得的二元体系成为了一种有效降

收稿日期:2024-08-06;修回日期:2025-04-10

作者简介:宋绍富(1974-),男,博士,教授,研究方向为油气田环境污染治理与储层保护、含油污水回注处理研究,通讯联系人,shfsong@xsyu.edu.cn。

低成本途径。但该方法耗时长,在空气氧化下一般需 12~24 h<sup>[15-16]</sup>。因此,人们开始尝试加入化学氧化剂(如  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{NaIO}_4$  等)以加快沉积速度,提高制备效率<sup>[17]</sup>。

在氧化剂的加速条件下,笔者利用邻苯二酚、多胺与疏水剂十八胺对三聚氰胺海绵表面进行快速改性,快速制备能够循环使用的高吸油海绵。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

三聚氰胺海绵;三氢甲基氨基甲烷(Tris, 99%, Aladdin);浓盐酸(HCl, AR);邻苯二酚(CAT, AR);二乙烯三胺(DETA, AR);无水硫酸铜( $\text{CuSO}_4$ , AR);无水乙醇(EtOH, AR);双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%);

十八胺(ODA, 99%);原油;汽油。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 海绵疏水改性方法

海绵疏水改性的反应机理如图 1 所示。CAT 在碱性条件下氧化成邻苯醌,该反应在空气中比较缓慢,加入氧化剂后,反应可在 90 min 内快速完成。CAT 与 DETA 的反应机理如图 2 所示,海绵表面改性在 Tris-HCl 缓冲溶液( $\text{pH}=8.5$ )中进行,CAT 氧化成邻苯醌与 DETA 发生反应,聚合形成 PCPA(聚邻苯二酚-多胺)微纳米粒子并黏附在海绵骨架表面。在 PCPA 粒子成功附着于海绵骨架表面之后,通过迈克尔加成反应或席夫碱反应,疏水剂 ODA 可有效地修饰在这些 PCPA 粒子上,成功地将长链烷基结合到 PCPA 粒子上,完成对海绵表面的疏水改性。

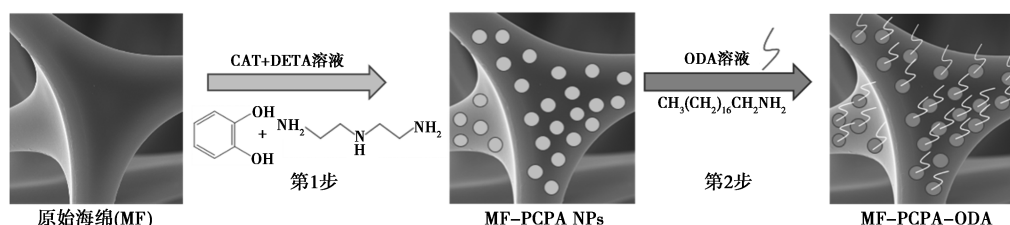


图 1 海绵表面负载微粒子改性过程

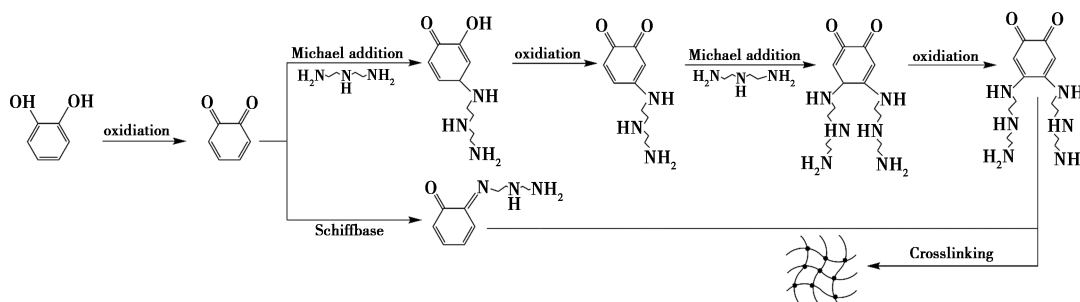


图 2 邻苯二酚与二乙烯三胺的反应机理

采用两步浸泡法对海绵进行疏水改性:第 1 步:配置 Tris-HCl( $\text{pH}=8.5$ )缓冲溶液。取部分溶液溶解邻苯二酚和二乙烯三胺,取剩余溶液溶解  $\text{CuSO}_4$ ,然后将  $\text{CuSO}_4$  溶液加入邻苯二酚-二乙烯三胺的混合溶液后迅速加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,并搅拌均匀,快速放入洗涤烘干后的海绵,浸泡 90 min,纯水清洗,烘干,得到 MF-(CAT-DETA);第 2 步:将疏水剂十八胺溶于定量的无水乙醇中,将第 1 步得到的海绵放入其中,在密闭环境下常温放置 6 h 后取出,用无水乙醇清洗,随后烘干处理,得到 MF-(CAT-DETA)-ODA。

#### 1.2.2 测试与表征

(1)表面基团分析。利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VERTEX 70 型,德国布鲁克生产)对干

燥后的海绵进行全反射红外表征。测定样品的红外吸收光谱,扫描范围  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

(2)疏水性能测试。利用接触角测量仪(C2000 DS)测量海绵表面的接触角。

(3)表面微纳米结构观察。将海绵切成小块,用导电胶固定后喷金处理于样品台,利用扫描电子显微镜(SEM,捷克 TESCAN-MIRA4 型)观察海绵表面形貌。

(4)吸油性能测试。利用甲苯、原油和汽油测试改性海绵的吸油性能:将称量后的改性海绵浸入油品中,每隔一定时间取出。将洁净的玻璃皿放在天平上,置零。每次取出海绵后,待其无油品滴落,进行去皮处理并称重,计算吸附的油品质量。此步

骤需重复进行多次, 计算改性海绵的最大吸油倍率, 即吸附能力( $Q$ ):

$$Q = (m_1 - m_0) / m_0 \quad (1)$$

式中: $Q$  为改性后的海绵的吸油倍率; $m_1$  为饱和吸油海绵质量, g; $m_0$  为未吸油前海绵质量, g。

(5) 循环吸油性能测试: 采用吸附-挤压的方式, 将改性海绵浸入油品中, 待饱和吸附取出海绵, 挤压海绵至无油品滴落。重复上述操作, 测试改性海绵的循环吸油能力。改性后的海绵的解吸率( $R$ )为:

$$R = (m_2 - m_3) / m_2 \quad (2)$$

式中: $R$  为改性后的海绵的油品解吸率; $m_2$  为每次循环测试时海绵吸附油品的质量, g; $m_3$  为每次循环测试时海绵中残留油品的质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性条件对海绵疏水性的影响

#### 2.1.1 CAT 和 DETA 进料摩尔比的影响

利用不同邻苯二酚/二乙烯三胺摩尔比对海绵进行改性, 所得海绵表面水接触角和形貌分别如图 3 和图 4 所示。从图 3 中可以看出, 随着 CAT/DETA 摩尔比的减小, 改性海绵的水接触角先上升, 后下降, 在 CAT/DETA 摩尔比为 2/1 时水接触角达到最大, 大于  $150^\circ$ 。从图 4 中可以看出, 当 CAT/DETA 摩尔比从 3/1 减小至 2/1 时, 海绵表面负载的疏水聚邻苯二酚-多胺(PCPA) 粒子增多、增密; 海绵表面也逐渐粗糙, 因此水接触角也有一定提高。CAT/DETA 摩尔比为 1/1 时, 海绵骨架粒子增大, 开始出现团聚现象并形成褶皱。与 CAT/DETA 摩尔比为 2/1 相比, 粗糙度有所下降, 因此水接触角减小。CAT/DETA 摩尔比为 1/2 时, 海绵骨架附着的粒子很少。原因是随着 DETA 用量的增多, 粒子增大之后团聚现象加重, ODA 反应位点减少, 且不均匀, 导致粗糙度下降, 疏水性能降低。

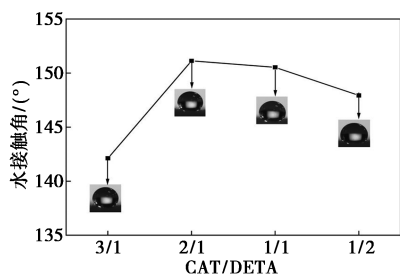


图 3 不同 CAT 与 DETA 摩尔比改性后海绵的水接触角变化图

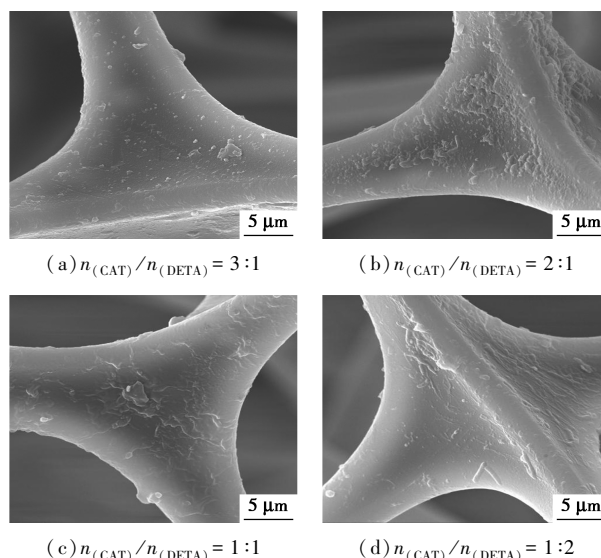


图 4 不同 CAT/DETA 摩尔比改性后海绵的 SEM 图

#### 2.1.2 疏水剂浓度的影响

使用不同浓度的疏水剂(十八胺)对海绵进行改性, 所得海绵表面水接触角和形貌测定结果分别如图 5 和图 6 所示。由图 5 可知, 随着疏水剂 ODA 浓度的增大, 改性海绵的水接触角先急剧上升再缓慢下降, 最后趋于平稳。当 ODA 浓度为  $8 \text{ mmol/L}$  时水接触角达到最大, 为  $151.4^\circ$ 。由图 6 可知, ODA 浓度为  $6 \text{ mmol/L}$  时, 海绵骨架上有少量粒子附着; 当 ODA 浓度增大到  $8 \text{ mmol/L}$  时, 海绵骨架的表面形成了一层致密的疏水粒子覆盖层, 这为 ODA 的进一步修饰提供了丰富的反应位点, 同时附着的 CAT-DETA 粒子的粒径分布均匀, 表面粗糙度增大, 因此水接触角提高; ODA 浓度为  $10 \text{ mmol/L}$  时, 海绵骨架粒子变大, 粗糙度变化不大; 但当 ODA 浓度增大为  $12 \text{ mmol/L}$  时, 观察到海绵骨架上覆盖了一层膜状物质。归因于 ODA 浓度过高导致修饰上去的 ODA 量过多, 进而使部分 ODA 粒子聚集堆积并形成膜状结构, 导致海绵表面骨架上较为平滑, 粗糙度降低, 其疏水性能也随之降低。

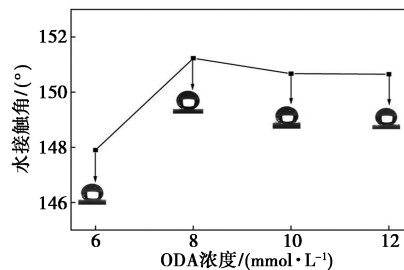


图 5 不同 ODA 浓度下改性后海绵的水接触角变化图

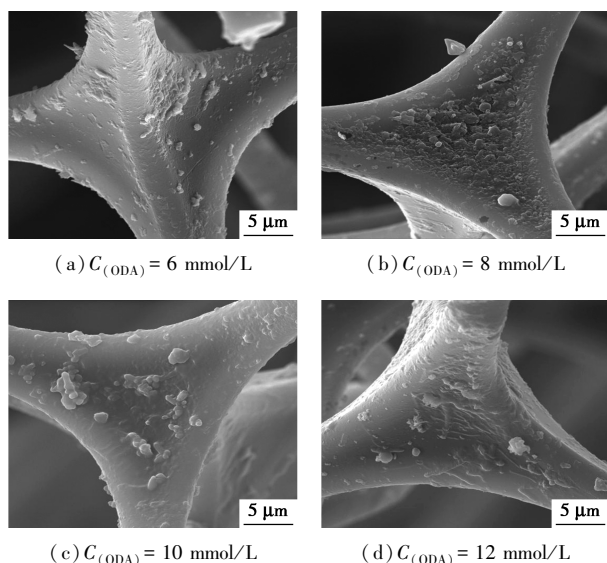


图 6 SEM 观察不同 ODA 浓度下改性后海绵表面形貌

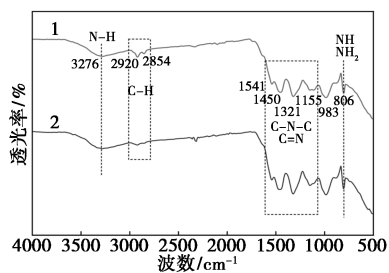
综合考虑表面粗糙度、水接触角检测结果,确定海绵改性的最佳条件为:CAT 与 DETA 的摩尔比为 2:1,海绵在 ODA 溶液中的浸泡浓度为 8 mmol/L。

### 2.2 改性海绵排水测试

将原始海绵放入纯水中,可以观察到未改性海绵立即吸水,5 s 沉入烧杯底部,说明原始海绵对水有强吸附性。而疏水改性后的海绵排斥水,漂浮在水面上。当改性海绵被按压入水面下方时,因为海绵表面经过疏水改性,水分子无法进入内部,其表面出现明显的类似“银镜”的现象,表明改性海绵具有良好的疏水性。

### 2.3 改性海绵的红外光谱分析

利用 FT-IR 分析原始海绵与改性海绵的成份,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,原始海绵在 806  $\text{cm}^{-1}$  处出现了三嗪环的弯曲振动峰,在 983  $\text{cm}^{-1}$  处出现—NH 的扭曲振动峰,在 1 155  $\text{cm}^{-1}$  处出现 C—O 的伸缩振动峰,在 1 321  $\text{cm}^{-1}$  处出现—CH<sub>2</sub> 的弯曲振动峰,在 1 450  $\text{cm}^{-1}$  出现—C=N 的



1—未改性海绵;2—改性海绵

图 7 改性海绵的 FT-IR 谱图

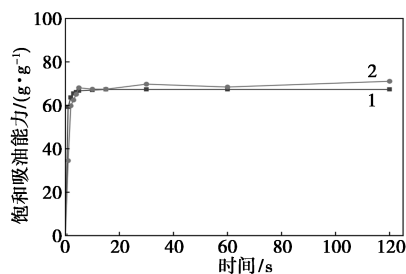
伸缩振动峰,在 1 541  $\text{cm}^{-1}$  处出现—C—N 的特征吸收峰以及在 3 276  $\text{cm}^{-1}$  处出现与相连的 N—H 的伸缩振动峰,在 2 920  $\text{cm}^{-1}$  处出现微弱的—CH<sub>2</sub> 的伸缩振动峰。改性海绵结合了疏水剂 ODA,含有较长碳链,除了出现上述特征吸收峰,还在 2 920、2 854  $\text{cm}^{-1}$  处出现较强的—CH<sub>2</sub> 特征吸收峰。与原始海绵相比,改性海绵的吸收峰变强且尖锐,说明海绵表面成功结合了 PCPA 和 ODA。

### 2.4 改性海绵吸油速率和最大吸油倍率测试

改性海绵对甲苯、原油、汽油的吸附能力如表 1 所示。从表 1 中可以看出,改性海绵对甲苯、原油、汽油的吸附倍率分别为 87.1、69.45 g/g 和 65.4 g/g,表明其对原油、汽油和有机溶剂均具备良好的吸附性能。改性海绵对汽油和原油的吸油能力如图 8 所示。由图 8 可知,改性海绵对汽油与原油的饱和吸附速度均较快,而汽油略快于原油。浸没在汽油中 2 s 即可达到饱和吸附状态,而在原油中需要 5 s。说明改性海绵能够快速有效处理汽油、原油类大面积油污,减少环境污染。

表 1 改性海绵对不同组成的吸附能力

样品	甲苯	原油	汽油
饱和吸油能力/(g·g <sup>-1</sup> )	87.1	69.45	65.4



1—汽油;2—原油

图 8 改性海绵吸油能力

### 2.5 改性海绵的循环吸油性能

采用挤压法重复吸附原油-析油和汽油-析油,结果如图 9 所示。由图 9 中可以看出,采用吸附-挤压法将吸油海绵内残留的油品挤出,然后重新吸油。原油与汽油首次被挤出后,仍有 10% 残留在海绵内;在每次循环过后,改性海绵的最大吸油倍率均有所下降。5 次循环后,海绵对原油的吸油能力下降到 77%,对汽油的吸油能力下降到 75%。原因在于改性海绵的孔隙结构在不断的挤压过程中不断压缩,导致海绵对油品的吸附容积减小。通过吸附-挤压法脱油,改性海绵每次可将约 85% 的油解

吸出来。

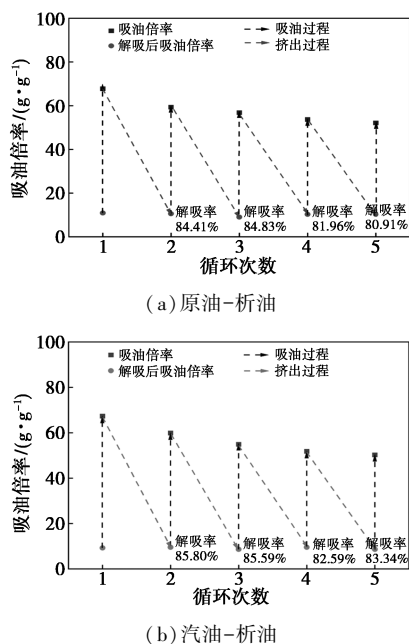


图9 改性海绵的循环吸油能力

### 3 结论

(1) 采用两步浸泡法, 利用氧化剂加速邻苯二酚与二乙烯三胺反应, 将疏水剂十八胺修饰在三聚氰胺海绵表面骨架上进行改性, 构筑了 PCPA-ODA 疏水粒子, 制备了水接触角大于  $150^\circ$  的亲油疏水海绵。确定海绵改性的最佳条件为: CAT 与 DETA 的摩尔比为 2:1, 海绵在 ODA 溶液中的浸泡浓度为 8 mmol/L。

(2) 经过改性的海绵/水接触角大于  $150^\circ$ , 对甲苯、原油和汽油的吸附能力分别为 87.1、69.45 g/g 和 65.4 g/g。挤压法测试吸油海绵反复使用 5 次后, 吸油倍率有少许下降, 首次挤压会有约 10% 残留, 同时每次可将约 85% 的油解吸出来。所制备的高吸油海绵有望应用于溢油清理和回收。

### 参考文献

[1] Joye S B. Deepwater horizon, 5 years on [J]. Science, 2015, 349 (6248): 592-593.  
[2] Chen M, Jiang W, Wang F, *et al.* Synthesis of highly hydrophobic

floating magnetic polymer nanocomposites for the removal of oils from water surface [J]. Applied Surface Science, 2013, 286: 249-256.

- [3] 梁光兵, 李艳红, 张远琴, 等. 磁响应吸油材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2019, 33 (23): 3999-4007.  
[4] 李旭, 汪子孺, 杨莉, 等. 稻糠基磁性高吸油材料的仿生制备及性能研究 [J]. 材料导报, 2018, 32 (2): 219-222.  
[5] Fang W, Liu L, Li T, *et al.* Electrospun N-substituted polyurethane membranes with self-healing ability for self-cleaning and oil/water separation [J]. Chemistry, 2016, 22 (3): 878-883.  
[6] Lee I, Kang S M, Jang S C, *et al.* One-pot gamma ray-induced green synthesis of a Prussian blue-laden polyvinylpyrrolidone/reduced graphene oxide aerogel for the removal of hazardous pollutants [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7 (4): 1737-1748.  
[7] 刘伟, 崔升, 李建平, 等. 气凝胶吸油材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2020, 34 (9): 9019-9027.  
[8] 徐敬芳, 纪萍, 于洪江, 等. 复杂原油破乳方法研究进展 [J]. 化工技术与开发, 2018, 47 (3): 25-28.  
[9] 张帆, 王福宾, 张石兴. 油水乳状液性质及其影响因素 [J]. 油气田地面工程, 2005, 12: 6-7.  
[10] Akhavan B, Jarvis K, Majewski P. Hydrophobic plasma polymer coated silica particles for petroleum hydrocarbon removal [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5 (17): 8563-8571.  
[11] Arbatan T, Fang X, Shen W. Superhydrophobic and oleophilic calcium carbonate powder as a selective oil sorbent with potential use in oil spill clean-ups [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166 (2): 787-791.  
[12] Liu S J, Li Y J, Wang Y M, *et al.* Two-dimensional self-assembly of hydrophobic nanoparticles at oil/water interfaces via nanoscale phase separation of mixed ligands [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 407: 243-249.  
[13] Wang X S, Liu J, Bonfont J M, *et al.* A porous covalent porphyrin framework with exceptional uptake capacity of saturated hydrocarbons for oil spill cleanup [J]. Chemical Communications, 2013, 49 (15): 1533-1535.  
[14] 陈锐, 李绍坤, 王帅, 等. 负载微粒子海绵研制及吸油性能测试 [J]. 石油化工安全环保技术, 2021, 37 (4): 60-63, 68.  
[15] 司涵墨. 三聚氰胺海绵的疏水改性及其油水分离性能研究 [D]. 大庆: 东北石油大学, 2023.  
[16] 张辉, 陈忠帅, 李绍坤, 等. 取心工具用大尺寸疏水吸油海绵的制备与吸油性能研究 [J]. 北京化工大学学报 (自然科学版), 2022, 49 (1): 53-62.  
[17] 赵冉冉, 程昱升, 郑豪, 等. 聚多巴胺的合成、聚合机理及其在海洋防腐防污中的应用 [J]. 海洋科学, 2022, 46 (5): 154-168. ■