

# 高吸油材料的研究进展

王刚毅<sup>1</sup>, 封 严<sup>1,2\*</sup>

(1. 天津工业大学纺织学部, 天津 300160;

2. 天津工业大学先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300160)

**摘要:**阐述了天然吸油材料的改性方法、高吸油树脂的交联结构以及合成吸油纤维的制备工艺, 综述了各自的研究状况, 并对高吸油材料未来的发展进行了展望。

**关键词:**海洋溢油; 环境保护; 高吸油树脂; 吸油纤维

中图分类号: TQ325; TS102.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0026-04

## Research progress of oil-absorption materials

WANG Gang-yi<sup>1</sup>, FENG Yan<sup>1,2\*</sup>

(1. Tianjin Polytechnic University, Textile Department, Tianjin 300160, China; 2. Tianjin Polytechnic University, Key Laboratory of Advanced Textile Composite, Ministry of Education, Tianjin 300160, China)

**Abstract:** The modification methods of natural oil-absorption materials, the cross-linked structure of the high oil-absorptive resin and the preparation technologies of synthetic oil-absorption fibers are described. Their current status is also introduced. The prospects of high oil-absorption materials in the future are proposed as well.

**Key words:** oil spill; environmental protection; high oil-absorptive resin; oil-absorptive fiber

近年来,海洋溢油事故的频繁发生不仅对海洋生物和人类的生存环境造成了严重的威胁,不可再生资源的可持续利用问题也引发了人们的担忧,开发吸附量大、吸附速率快、持油性能好的新型吸油材料显得十分必要。在此背景下,高吸油材料应运而生,由于自身具备的优越性能使其成为现阶段处理溢油事故的主要材料。根据高吸油材料的结构形貌和制备原理的不同来划分,其研究领域主要可分为改性天然有机吸油材料、高吸油树脂和合成吸油纤维3个方面。

## 1 改性天然有机吸油材料

天然有机吸油材料如玉米秸秆<sup>[1]</sup>、杨树种子纤维<sup>[2]</sup>、稻草、椰枣纤维<sup>[3]</sup>、木棉纤维等由于饱和吸油量低、吸油的同时也吸水等缺点应用受到限制,然而天然有机材料来源广泛,价格低廉,易降解,近年来科研工作者试图通过物理、化学改性等方法来改善天然有机材料的吸附性能,取得了一定的成果。

天然有机材料分子结构中往往含有大量的羟基等亲水基团,通过对材料进行高温脱水能够提高材料的疏水性能。Hussein等<sup>[4]</sup>将甘蔗渣在200~600℃内进行热处理后其疏水性能明显得到提高,经

300℃控温碳化后表现出良好的亲油性,对汽油和柴油的饱和吸油率可分别达到23 g/g和25 g/g。

通过某些特定的物理化学反应,向天然材料中添加亲油性基团或者在天然材料表面接枝亲油性物质可提高材料对油类的吸附性能。Deschamps等<sup>[5]</sup>通过微波辐射对纤维素和脂肪酸进行酰化反应,实现了对棉纤维的亲油改性,改性后的棉纤维饱和吸油率达到20 g/g,且表现出良好的重复使用性。Sun等<sup>[6]</sup>通过油酸酰氯和羧甲基壳聚糖反应,得到了一种改性壳聚糖吸油材料,其能够快速吸附废水中的油污,性能明显优于未改性的壳聚糖材料,且采用焙烧、漂洗的方法对材料进行吸附/解吸的过程后,仍然保留了一定的吸油能力。王锦涛等<sup>[7-8]</sup>以苯乙烯为单体,木棉纤维为基材,采用溶液聚合法将聚苯乙烯接枝到木棉纤维上,接枝后的木棉纤维表面粗糙不平,出现波纹状的皱褶,说明聚苯乙烯接枝成功,在最佳聚合工艺条件下,改性木棉纤维对氯仿和甲苯的吸附率分别达到65 g/g和43 g/g。哈丽丹·买买提等<sup>[9]</sup>采用化学交联剂 $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺,以悬浮聚合法在棉浆粕纤维表面接枝了甲基丙烯酸丁酯聚合物,结果表明,纤维素基吸油材料对极性较强、黏度较大的油品有较高的吸附率,对挥发性

收稿日期:2013-12-24

基金项目:国家自然科学基金项目(51103100)

作者简介:王刚毅(1989-),男,硕士生;封严(1975-),女,博士,教授,主要从事吸油树脂和吸油非织造材料的研究,通讯联系人,022-83955527,gracefengyan@163.com。

小的油品具有较好的保油率。

## 2 高吸油树脂

高吸油树脂是近年来研究较多的新型功能高分子材料,通常由含有亲油性基团的单体聚合而成,通过引入特殊交联剂使树脂分子内部构成三维网状交联结构。吸油时,油分子由于浓度梯度向树脂内部扩散,与树脂大分子链的亲油性基团发生溶剂化作用,当大量的油分子进入到树脂的网络结构中时,高分子链段开始伸展,树脂发生溶胀,但是由于交联点的存在网络结构会产生一定的回弹力,树脂充分溶胀而不溶解。因此,较之传统天然吸油材料,高吸油树脂具有吸附量大、吸油种类多、油水选择性好、受压不漏油等优点,可应用于各种吸附材料、芳香剂、杀虫剂、纸张和橡胶添加剂等。

根据交联方式的不同,高吸油树脂的网络交联结构有化学交联和物理交联2种。

### 2.1 化学交联

化学交联作用通常将含有2个或2个以上不饱和键的双烯单体和亲油性单体共聚,通过共价键将分子链连接在一起,形成三维交联网状结构。常见的化学交联剂有二乙烯基苯、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺和乙二醇二丙烯酸甲酯等烷烃、芳烃和丙烯酸酯类<sup>[10]</sup>。化学交联由于共价键的作用,分子链束缚较强,分子链伸展往往需要克服较大的空间位阻,所以化学结构稳定,保油性较好,但饱和吸油率低,重复使用性能较差。

吴奎等<sup>[11]</sup>以二乙烯基苯为交联剂,利用悬浮聚合法制备了甲基丙烯酸酯类自溶胀型高吸油树脂,研究发现,随着交联剂用量的增加,吸油树脂的吸油倍率先增大后减小,当二乙烯基苯的用量为单体用量的1%时,树脂的吸油性能最好。这主要是因为交联剂用量小,不利于三维网络结构的形成;交联剂用量过大时,树脂高分子链的弹性扩张力和三维网络中能够容纳油分子的空间缩小,吸油率降低。

Gao等<sup>[12]</sup>以丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯为共聚单体,*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为化学交联剂,利用辉光放电产生的等离子体引发共聚,制备出吸油性能良好的高吸油树脂,饱和吸油率近40倍。Reem等<sup>[13]</sup>分别以三羟甲基丙烷三甲基(TPTm)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TPT)作为交联剂,制备出肉桂酰氧乙基甲基丙烯酸甲酯(CEMA)/丙烯酸二十二酯(DCA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)/丙烯酸二十二酯(DCA)2种共聚物,结果表明,树脂用TPTm作交联剂时比用TPT时具有更完善的交联结构,CEMA/DCA共聚物的吸油性能较MMA/DCA共聚物更好,前者的网络结构更具弹性。

### 2.2 物理交联

物理交联作用是靠大分子链的缠结或相互作用的微区形成交联区,分子间相互作用力包括氢键和范德华力。由于分子间作用力相比于共价键的作用力要弱很多,大分子链的伸展所需能量较低,因此物理交联形成的网络弹性较好,吸油速率较快。但由于物理交联作用比较复杂,利用单一物理交联作用制备高吸油树脂的报道较少,部分学者在化学交联中引入物理交联以考察物理交联对高吸油树脂结构和性能的影响。

单国荣、徐萍英等<sup>[14-16]</sup>以苯乙烯和丙烯酸丁酯为聚合单体,以二甲基丙烯酸乙二醇酯为化学交联剂,引入聚丁二烯柔性大分子链使高吸油树脂产生部分物理交联,制备了化学-物理复合高吸油树脂。研究了物理交联的热力学性质和松弛性质,建立了物理交联模型,并对比了单一化学交联和化学-物理复合交联对吸油倍率和吸油速率的影响,发现物理交联的引入使树脂吸油倍率和吸油速率均有明显提高,树脂吸油性能最佳时的单体配比和化学交联剂的用量也明显改变,这主要是因为物理交联的引入增加了分子网络的弹性模量,改变了树脂的三维网络结构,说明用物理交联部分代替化学交联来改善高吸油树脂吸油倍率低和吸放油可逆性差的问题是可行的。

(上接第25页)

[26] Periasamy P, Kim H S, Na S H, *et al.* Synthesis and characterization of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  prepared by a combustion solution method for lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 132(1/2): 213-218.

[27] Fey G T K, Cho Y D, Kumar T P. Nanocrystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  derived by HMTA-assisted solution combustion synthesis as a lithium-intercalating cathode material[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 99(2/3): 451-458.

[28] 雷泽, 韩敏芳. 溶液燃烧法合成  $11\text{ScSZ}-2\text{Mn}_2\text{O}_3$  电解质粉体及其应用[J]. *电源技术*, 2010, 34(3): 253-256.

[29] Dinesha M L, Jayanna H S, Mohanty S, *et al.* Structural, electrical and magnetic properties of Co and Fe co-doped ZnO nanoparticles prepared by solution combustion method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 490(1/2): 618-623.

[30] Mestre S, Palacios M D, Agut P. Solution combustion synthesis of (Co, Fe) $\text{Cr}_2\text{O}_4$  pigments[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(9): 1995-1999. ■

### 3 合成吸油纤维

尽管高吸油树脂具有吸油倍率高、持油性能好、可吸附油品种类多等优点,但合成的高吸油树脂大多呈粒状,而泄露的石油往往漂浮在水面上,流动性大,油污扩散快,污染面积广,高吸油树脂由于其形状的限制在处理此类事故时表现出较大的弊端,因此开发应用领域广、吸油后易回收处理的吸油材料势在必行。其中,纤维材料由于其比表面积大、吸油速率快、易加工成各种形态、便于回收处理等优势迅速成为研究的热点。然而纤维加工工艺对高分子链呈线性的要求与吸油材料的网状交联结构成为制约其发展的主要矛盾,近年来科研工作者不断进行各种尝试,取得了一定的成绩,根据纤维成形工艺的不同主要有湿法溶液纺丝、熔融纺丝和静电纺丝法。

#### 3.1 湿法溶液纺丝

湿法溶液纺丝是制备化学纤维常用的技术之一,首先将高聚物溶解在适当的溶剂中配置成纺丝溶液,纺丝溶液经输液管道送至喷头,经喷头挤出的溶液细流进入凝固浴,溶剂在凝固浴中迅速扩散、析出而成丝。

Feng 等<sup>[17]</sup>以甲基丙烯酸丁酯(BMA)为单体,引入潜交联剂甲基丙烯酸 $\beta$ 羟乙酯(HEMA),湿法纺丝成型后进行热交联处理而制备了具有半互穿网络结构的吸油纤维,研究了纤维的交联结构,发现含有半互穿网络结构的纤维吸附性能优于单一化学交联的高吸油树脂。Ge 等<sup>[18]</sup>将聚丙烯腈(PAN)和聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA)溶解于有机溶剂中,利用湿法纺丝制备了 PAN/PBMA 共混纤维,其吸油倍率较纯聚丙烯腈纤维提高了 2~3 倍。张玉婷等<sup>[19]</sup>将具有物理交联结构的甲基丙烯酸丁酯(BMA)/苯乙烯(St)共聚物溶于二甲基乙酰胺(DMAC)中配置成纺丝溶液,经湿法纺丝后制备出功能性吸油纤维,研究发现当共聚物单体中苯乙烯的质量分数占 30% 时,纤维具有最佳的热学性能和力学性能,纤维能吸附自身质量 3~5 倍的弱极性有机溶剂(煤油、石油醚等)。

然而湿法溶液纺丝过程中需要消耗大量的有机溶剂,易造成环境污染,近年来发展较缓慢。

#### 3.2 熔融纺丝

熔融纺丝法是直接将高聚物加热至熔融状态,再经纺丝设备纺制成丝的一种纺丝方法,它不需要大量的有机溶剂,污染小,然而熔融纺丝只适用于部分具有一定的熔融指数、热分解温度高于熔融温度

的高聚物。

Xiao 等<sup>[20-22]</sup>利用双螺杆挤出纺丝机制备了一系列甲基丙烯酸酯类吸油纤维,此类纤维的直径较粗,然而经过对纤维的溶胀行为、热力学性能、结晶状态和表面形貌的表征和研究,发现此类纤维具有良好的疏水亲油性,吸油后纤维明显溶胀,对煤油、柴油等弱极性有机液体具有良好的吸附性。

熔喷纺丝法基于熔融纺丝的原理,通过高速热空气对高聚物熔体细流牵伸细化,是一种制备超细纤维的技术,其纤维直径能达到 1~2  $\mu\text{m}$ ,目前已有量产的熔喷聚丙烯吸油非织造布问世。王力等<sup>[23]</sup>对市面销售的熔喷聚丙烯非织造布进行了性能评价,发现熔喷聚丙烯材料由于具有超细纤维结构,纤维比表面积大,拒水亲油,且吸油后能浮在水面上,是处理海洋漏油事故的理想材料。

#### 3.3 静电纺丝

静电纺丝法利用高压电场对溶液细流进行牵伸和细化,相比于熔喷纺丝,能制备出纳米级超细纤维。进入 21 世纪以来,静电纺丝技术发展迅速,迄今为止已有 100 多种高分子材料通过静电纺丝技术制备成纳米超细纤维<sup>[24]</sup>,在过滤材料、生物医学材料等领域有着广阔的应用前景<sup>[25]</sup>。近年来,科研工作者受到启发,利用静电纺丝技术制备纳米吸油纤维的报道不断涌现。

刘艳萍<sup>[26]</sup>选择三元乙丙聚合物(EPDM)作为大分子单体,采用新型静电纺丝技术结合紫外辐射交联技术制备出具有交联结构的 EPDM 超细纤维毡,吸油毡表面粗糙,坑洼不平,含有大量空穴,比表面积大,其吸油速率远大于溶液聚合法或悬浮聚合法制备的块状或粒状树脂。曹胜光等<sup>[27]</sup>采用静电纺丝法制备了含有纳米孔结构的聚乳酸(PLLA)超细纤维,纳米孔在纤维表面和纤维内部均有分布,纤维膜具有良好的拒水亲油性,对水的接触角最高可到 146.6°,90 s 内可吸附自身质量 90 倍的柴油,由于纤维是通过较强的物理作用将油分子包含在大分子的网络结构中,其离心保油率可达到 90% 以上。Zhu 等<sup>[28]</sup>运用静电纺丝法制备了聚氯乙烯(PVC)/聚苯乙烯(PS)纳米超细纤维,纤维具有良好的油水选择性,特别是对水面浮油具有良好的吸附效果,对机油、花生油和乙醇的饱和和吸附率分别达到 146、119、81 g/g,是传统聚丙烯吸油材料的 5~9 倍,并对纤维的吸油机理进行了研究,发现超细纤维间大量的空隙提高了纤维的储油能力。Lin 等<sup>[29]</sup>以聚苯乙烯(PS)为原料,利用静电纺丝技术制备出纳米多

孔 PS 吸油纤维材料,由于纤维的多孔结构、纳米级直径和较大的比表面积(比表面积达到  $50.64 \text{ m}^2/\text{g}$ )使得其对机油的饱和吸油率高达  $113.87 \text{ g/g}$ 。

## 4 展望

综上所述,高吸油材料的研究取得了一定的进展,相关文献和专利越来越多,研究方向也呈现多样化趋势,然而至今仍未找到一种廉价、高效的吸油材料以满足海洋溢油清理和污水净化等领域的需求,高吸油材料的发展还有很长的路要走。未来高吸油材料的研究重点可能在以下几个方面:①加强理论研究,如吸油动力学、热力学、材料结构和吸油性能的关系等;②拓宽研究范围,寻找性能更为突出的单体或其他原材料;③改善优化高吸油材料的制备工艺,以期实现工业化生产。相信随着自然资源日趋紧缺和人们对生活环境的重视,未来吸油材料必将有着更广泛的应用和发展。

## 参考文献

- [1] Husseien M, Amer A A, El-Maghraby A, *et al.* A comprehensive characterization of cornstalk and study of carbonized cornstalk in dye and gas oil sorption[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 86(2):360-363.
- [2] Marko Likon, Maja Remskar, Vilma Ducman, *et al.* Populus seed fibers as a natural source for production of oil super absorbents[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 114:158-167.
- [3] Abdul Aziz Al-Majed, Abdulrauf Rasheed Adebayo, Enamul Hossein M. A sustainable approach to controlling oil spills[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 113:213-227.
- [4] Husseien M, Amer A A, Sawsan I I. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse: Trial for practical application[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2008, 5(2):233-242.
- [5] Deschamps G, Caruel H, Borredon M E, *et al.* Oil removal from water by selective sorption on hydrophobic cotton fibers[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(5):1013-1015.
- [6] Sun G Z, Chen X G, Zhang J, *et al.* Adsorption characteristics of residual oil on amphiphilic chitosan derivative[J]. *Water Science and Technology*, 2010, 61(9):2363-2374.
- [7] 王锦涛, 郑易安, 王爱勤. 木棉纤维接枝聚苯乙烯吸油材料的制备及性能[J]. *功能高分子学报*, 2012, 25(1):28-33.
- [8] Wang J T, Zheng Y, Wang A Q. Coated kapok fiber for removal of spilled oil[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 69(1/2):91-96.
- [9] 哈丽丹·买买提, 库尔班江·肉孜. 纤维素-甲基丙烯酸丁酯接枝聚合吸油材料的表征及其吸油性能[J]. *石油化工*, 2010, 39(12):1374-1379.
- [10] 柳颖, 徐明, 柳婧. 高吸油性树脂的研究进展[J]. *化学与粘合*, 2010, 32(1):46-49.
- [11] 吴奎, 褚效中, 周守勇, 等. 聚甲基丙烯酸丁酯-苯乙烯高吸油树脂的制备及其吸油性能研究[J]. *高校化学工程学报*, 2013, 27(1):76-83.
- [12] Gao J Z, Li X F, Lu Q F, *et al.* Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate butyl acrylate) by using glow-discharge electrolysis plasma[J]. *Polymer Bulletin*, 2012, 68(1):37-51.
- [13] Reem K Farag, Shimama M El-Saeed. Synthesis and characterization of oil sorbers based on docosanyl acrylate and methacrylates copolymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(6):3704-3713.
- [14] 徐萍英, 单国荣, 黄志明, 等. 含物理交联高吸油树脂的合成和吸油性能[J]. *化学反应工程与工艺*, 2002, 18(2):133-137.
- [15] 单国荣, 徐萍英, 翁志学, 等. 单一化学交联与物理-化学复合交联高吸油树脂的比较[J]. *高分子学报*, 2003, (1):52-56.
- [16] 徐萍英, 单国荣, 翁志学, 等. 吸油树脂中的物理交联[J]. *功能材料*, 2002, 33(6):601-604.
- [17] Feng Y, Xiao C F. Research on preparation and semi-IPN structure of absorptive copolymer methacrylate fiber[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 239/240/241/242:3279-3283.
- [18] Ge Z G, Xiao C F. Compatibility studies with blends based on poly(*n*-butyl methacrylate) and polyacrylonitrile[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115(6):3357-3364.
- [19] 张玉婷, 肖长发. 甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物纤维的制备和性能[J]. *材料研究学报*, 2009, 23(4):399-404.
- [20] Xu N K, Xiao C F. Property and structure of novel absorptive fiber prepared by blending butyl methacrylate-hydroxyethyl methacrylate copolymer with low density polyethylene[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2011, 50(2):173-181.
- [21] Ma X, Xu N K, Xiao C F, *et al.* Structure and absorption property of the functional fiber based on polymethacrylate prepared via reactive extrusion and melt spinning[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2013, 52(3):250-256.
- [22] Hu X, Xiao C F, Zhao J, *et al.* Preparation of PLMA/PU blend fiber and its absorption properties[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(8):1985-1992.
- [23] 王力, 侯翠芳. 非织造材料在油污控制中的作用分析[J]. *环境保护与循环经济*, 2009, (1):23-26.
- [24] Lu C, Chen P, Li J, *et al.* Computer simulation of electrospinning. Part I. Effect of solvent in electrospinning[J]. *Polymer*, 2006, 47(3):915-921.
- [25] Mohamed B B, George K S. Alignment and optimization of nylon 6 nanofibers by electrospinning[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107(5):3023-3032.
- [26] 刘艳萍. 三元乙丙超细纤维毡的制备及其处理油类污染物的机理研究[D]. 上海: 东华大学, 2009.
- [27] 曹胜光, 胡炳环, 刘海清. 静电纺制备纳米孔结构聚乳酸(PLLA)超细纤维[J]. *高分子学报*, 2010, (10):1193-1198.
- [28] Zhu H T, Qiu S S, Jiang W, *et al.* Evaluation of electrospun polyvinyl chloride/polystyrene fibers as sorbent materials for oil spill cleanup[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(10):4527-4531.
- [29] Lin J Y, Shang Y W, Ding B, *et al.* Nanoporous polystyrene fibers for oil spill cleanup[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(2):347-352. ■