http://pmse.scu.edu.cn

基于热塑性聚氨酯的多孔材料制备及对油水分离的应用

朱 杰, 岳嘉良, 刘梦琰, 罗嘉涛, 荣优婷, 王雪飞, 朱本峰, 杨雨萌, 卫国英
(中国计量大学 材料与化学学院, 浙江 杭州 310018)

摘要:海洋原油泄漏与塑料污染治理的迫切需求推动着新型油水分离材料的研发。文中以热塑性聚氨酯(TPU)为原料,基于热致相分离技术制备了聚氨酯多孔材料(PUP),通过正交实验优化确定最佳制备参数为 0.08 g/mL 的 TPU 浓度、−10 ℃的相分离温度、30 min 的相分离时间、9.5∶0.5 的 1,4-二氧六环(DO)/水(H_2O)溶剂比。进一步通过复合疏水二氧化硅(SiO_2)纳米粒子制备了疏水化聚氨酯多孔材料(HPUP),对比分析了 PUP 与 HPUP 的性能差异。结果表明,PUP 与 HPUP 对硅油的饱和吸附量分别达到 49.27 g/g 和 41.39 g/g,且经 10 次吸附-脱附循环后吸附性能保持稳定。吸附动力学分析显示,准二级模型(R^2>0.998)可精准描述其动态吸附过程。通过紫外-可见分光光度法测试,PUP 与 HPUP 对有机溶剂的吸附阈值分别为 0.75%和 2.15%,对植物油的吸附阈值分别为 1.63%和 1.24%。连续油水分离装置测试显示,PUP 动态通量达 0.035 g/(cm²·s),HPUP 可达 0.040 g/(cm²·s),油品回收率均>99%。为环境友好型油水分离材料的开发提供了新思路。

关键词:热致相分离法;热塑性聚氨酯;疏水改性;油水分离
中图分类号:TB383 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)04-0100-12

随着海洋石油工业的快速发展,海上溢油事故频发[1]。同时,食品加工、冶金、石化和炼油等行业每天都会产生大量含油废水,不仅造成了石油资源浪费,还严重污染了水资源。因此,如何高效处理工业油性废水成为环境工程领域亟待解决的难题。目前,常用的含油废水处理方法有化学法[2]、物理法[3]和生物法[4],但这些传统方法普遍存在处理效率低和易产生二次污染等问题。相比之下,吸附法因操作简便、环境友好、吸附效率高及废油回收率高等优势,成为近年研究热点。吸附法利用疏水亲油型多孔材料处理含油废水,是目前使用最广泛且效果显著的方法之一[5]。

多孔聚氨酯作为一种典型吸附材料,因低成本、高孔隙率、互通孔洞结构和高重复利用率等优点,在含油废水处理领域备受关注[6,7]。然而,传统聚氨酯多孔材料(PUP)表面富含亲水性官能团(—NH_2,—COOH,—NCO 等),导致油水分离效率较低,需进行疏水改性[8]。Chen 等[9]采用静电纺丝技术将低表面能的二苯甲酮单体掺入 TPU 中,制备了接触角高达 145.2°的疏水纳米纤维膜,其油水分离率达到 99%,且在 100 次循环后仍保持 96%的高分离效率。然而,静电纺丝技术存在成本高、制备过程复杂和产量低等问题。Shi 等[10]将纳米 Fe_3O_4 固定在 TPU 骨架上,通过浸渍法将其浸入三甲氧基硅烷中,制备了具有磁性和超疏水性的聚氨酯多孔材料,50 次循环后油水分离效率仍超过 99.1%,且可通过外磁场实现快速回收。但浸渍法的效果高度依赖于载体和引入物质的结构与性能,且孔结构高度依赖基底。相比之下,热致相分离法具有环境友好、操作简单、孔结构可调控和孔隙率较高等优势[11,12]。

本文以热塑性聚氨酯塑料颗粒为原料,1,4-二氧六环为良溶剂,水为不良溶剂,采用简单的热致相分

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0069
收稿日期: 2025-05-07
基金项目: 浙江省基本科研业务费资助项目(2022YW83); 绍兴市科技计划项目(2023B41015)
通讯联系人: 朱本峰, 主要从事高分子功能材料研究, E-mail: zhubenfeng88@cjlu.edu.cn

离法制备了聚氨酯多孔材料。通过对不同条件下制备的聚氨酯多孔材料的密度和饱和吸油量等性能进行测试,确定了最佳制备方案。通过与疏水改性纳米二氧化硅复合,得到疏水改性聚氨酯多孔材料(HPUP),对其形貌与结构进行了详细分析。使用上述材料吸附常见油类物质和有机溶剂,测试了其饱和吸附量,建立了吸附动力学模型,评价了其对不同油类的吸附差异和循环使用性能。本文为以热塑性聚氨酯塑料为原料、采用热致相分离法制备疏松多孔材料找到了最佳条件,为油水分离技术提供了一种新型、高效、绿色环保的思路。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

1,4-二氧六环(DO,分析纯)、四氯化碳(CCl_4,分析纯)、纳米二氧化硅(SiO_2,15 nm)、氨水(37%):上海麦克林生化科技有限公司;γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570):97%,武汉拉那白医药化工有限公司;甲苯、丙酮、三氯甲烷:分析纯,永华化学股份有限公司;环己烷(分析纯)、无水乙醇(99%):腾宇新材料科技有限公司;热塑性聚氨酯(TPU):9380A,拜耳公司;花生油:周口鲁花浓香花生油有限公司;植物调和油:金龙鱼食品有限公司;山茶油:玉山县大成仓食品有限公司提供;去离子水:实验室自制。

1.2　实验过程

1.2.1　聚氨酯多孔材料的制备:如 Fig.1 所示,分别称取 0.9 g,1.2 g 和 1.5 g TPU 颗粒,溶于 15 mL 1,4-二氧六环和去离子水组成的混合溶剂中(DO/H_2O 的体积比为 8.5/1.5,9.0/1.0 和 9.5/0.5),在 60 ℃磁力搅拌 120 min 使 TPU 完全溶解,得到聚合物浓度(单位 g/mL)分别为 6%,8% 和 10% 的 TPU 均相溶液。将均相溶液迅速转移至冷却液中(−10 ℃,0 ℃和 30 ℃)静置一定时间,诱导相分离。随后将样品在−10 ℃冷冻 24 h 使相分离进行完全。最后将样品转移至真空冷冻干燥机中,在 5 Pa 大气压,−50 ℃冷冻干燥 24 h,得到 PUP。

1.2.2　疏水改性聚氨酯多孔材料的制备:将 6.4 g 纳米 SiO_2 加入到 30 mL 氨水和 170 mL 水中,搅拌分散并加热至 60 ℃。30 min 后加入 14.4 mL KH-570 和 160 mL 无水乙醇,继续搅拌 6 h 后离心分离,并洗涤 3 次,在 60 ℃干燥 24 h 得到 KH-570 改性纳米 SiO_2。HPUP 的制备方法与 PUP 相似,在 TPU 完全溶解在 DO/H_2O 混合溶剂中后,加入 1.8 g KH-570 改性纳米 SiO_2,继续搅拌 30 min,使 KH-570 改性纳米 SiO_2 充分分散在混合溶剂中,其余过程保持不变即可得到 HPUP。

1.3　测试与表征

1.3.1　密度分析:精确称量样品质量,将样品浸入盛有去离子水的标准量筒中,记录液面体积变化得出

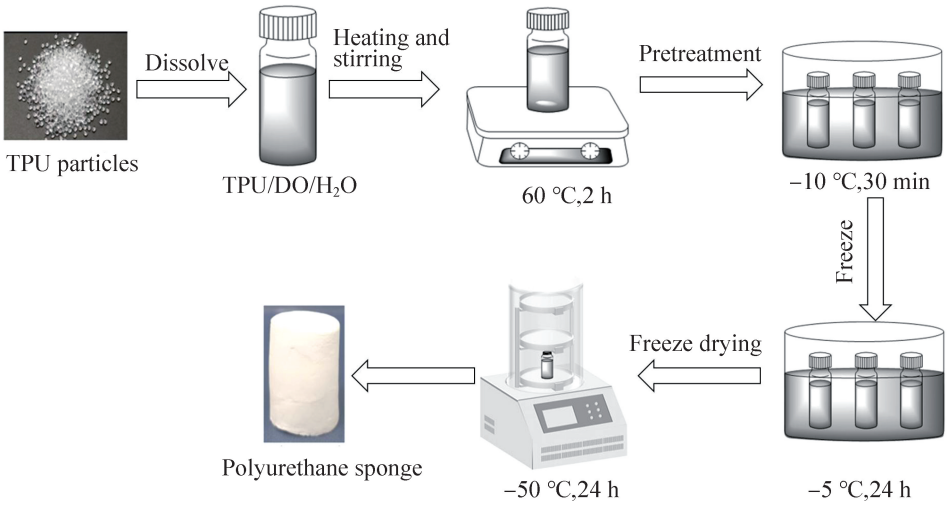


Fig. 1　Preparation flow chart of PUP

样品体积,计算材料密度。

1.3.2 吸附曲线与饱和吸附量分析:将一定质量的样品放入盛有一定质量不同种类油的烧杯中,静置吸附分别间隔 10 s,30 s,1 min,5 min,10 min,30 min 和 120 min 后取出,将表面残留油刮入烧杯内,称量烧杯内剩余油的质量,用质量差值表示吸附量并绘制聚氨酯吸附量曲线,根据油质量的变化与聚氨酯多孔材料质量的比值计算饱和吸附量。

1.3.3 循环使用性能与回收率分析:将一定质量的样品放入盛有一定质量油的烧杯中,浸泡 40 min 后取出,称量计算烧杯内油的差值 m_1,采用物理挤压法压出海绵吸附的油,称量记为 m_2,将挤压后的多孔材料泡入无水乙醇中超声 20 min,60 ℃烘干 30 min,测量海绵质量,重复操作 10 次,用 m_2/m_1 计算得出回收率评估循环使用性能。

1.3.4 红外光谱分析:采用美国 Thermo Fisher 公司生产的 Thermo Scientific Nicolet iS20 型红外光谱仪,对纳米 SiO_2 和 KH-570 改性纳米 SiO_2 进行 KBr 压片测试、对改性前后的聚氨酯多孔材料进行 ATR 模式测试,获得傅里叶变换红外光谱进行结构分析。测试波数范围为 600~4000 cm^{-1}。

1.3.5 表面形貌表征:采用德国蔡司 Sigma300 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对改性前后的聚氨酯多孔材料进行表面形貌分析。取微量待测样品直接黏到导电胶上,并进行喷金;随后使用扫描电子显微镜拍摄样品形貌、能谱 Mapping 等测试,形貌拍摄时加速电压为 3 kV,能谱 Mapping 拍摄时加速电压为 15 kV,探测器为 SE2 二次电子探测器。

1.3.6 吸光度与微量吸附阈值测试:采用美国 Perkin Elmer 公司的 Lambda750 型紫外-可见分光光度计,测量水包油型有机污染物乳液的吸光度,根据紫外曲线拟合一阶方程判断样品微量吸附的阈值。

1.3.7 微观形貌表征:采用日本电子公司的 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜(TEM)观察二氧化硅的微观形貌。

1.3.8 接触角测试:采用上海中晨公司的 JC2000D3B 接触角测量仪在室温对聚氨酯多孔材料的横截面进行水接触角(WCA)和油接触角(OCA)测试。测试液滴大小为 5 μL。在样品表面不同点测试 5 次接触角,记录平均值为最终接触角大小。

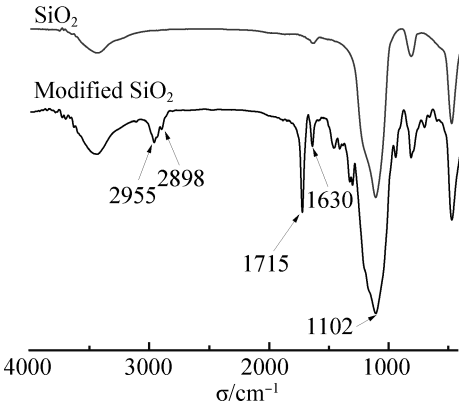


Fig. 2 FT-IR spectra of SiO_2 and modified SiO_2

2 结果与讨论

2.1 KH-570 改性纳米 SiO_2 的结构与形貌分析

Fig.2 为纳米 SiO_2 和 KH-570 改性纳米 SiO_2 的红外光谱图。从 Fig.2 中可以明显观察到,纳米 SiO_2 和 KH-570 改性纳米 SiO_2 在 1102 cm^{-1} 附近均出现

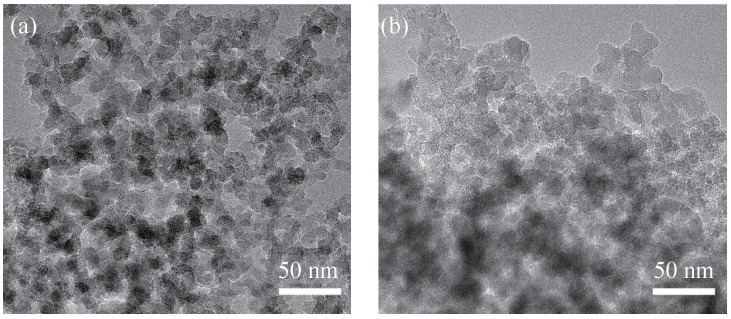


Fig. 3 TEM of (a) SiO_2 and (b) modified SiO_2

特征吸收峰,归因于 Si—O 的伸缩振动。相比纳米 SiO_2,KH-570 改性纳米 SiO_2 的红外光谱图中明显观察到新峰,2955 cm^{-1} 和 2898 cm^{-1} 处的峰分别归属于 CH_3 和 CH_2 的伸缩振动,1715 cm^{-1} 处的峰为 C═O 的伸缩振动峰,1630 cm^{-1} 处的峰为 C═C 的特征吸收峰。CH_3,CH_2, C═O 和 C═C 均来自 KH-570,表明 KH-570 成功接枝在纳米 SiO_2 表面,得到了 KH-570 改性纳米 SiO_2。

进一步通过 TEM 观察 KH-570 改性前后纳米 SiO_2 的形貌,结果如 Fig.3 所示。从 Fig.3 可以看出,KH-570 改性前后纳米 SiO_2 直径没有明显变化,直径尺寸约为 15 nm。改性前 SiO_2 的 TEM 图对比度较高,呈现出大面积的、连续的深黑色或深灰色区域,表明改性前的纳米颗粒严重团聚,形成尺寸较大、厚度较厚的聚集体。而改性后 SiO_2 的 TEM 图对比度较低,呈现出对比度较浅的亮点或浅灰色斑点,表明改性后纳米颗粒团聚被有效抑制。说明改性后纳米 SiO_2 的分散性明显高于改性前。

2.2　PUP 的制备工艺探索

2.2.1　PUP 的制备方案设计与微观结构分析:根据文献报道[13],影响 PUP 的主要因素有 TPU 浓度(A)、相分离温度(B)、相分离时间(C)和 DO/H_2O(D)。对此设计四因素、三水平的正交试验,如 Tab.1 所示。按 Tab.1 所示工艺条件,分别制备不同条件的 PUP,依次对实验 1~9 的样品编号为样品 1~9。采用扫描电镜分别对样品 1~9 进行观察,结果如 Fig.4 所示。从 Fig.4 可以看出,样品 1 和 2(Fig.4(a, b))呈现出不规则的多孔形貌,孔与孔之间的连通性较差;样品 3 和 6(Fig.4(c, f))中 TPU 分子链缠结严重,骨架相互黏结;样品 4(Fig.4(d))骨架结构连续,表面呈现不同尺寸大小微孔;样品 5(Fig.4(e))呈现三维连通的多孔形态,孔径分布较宽,样品骨架尺寸差异性较小;样品 7,8 和 9(Fig.4(g, h, i))整体呈现蜂窝状的多孔结构。上述结果表明,调整 PUP 的制备工艺条件(TPU 浓度、相分离温度、相分离时间和 DO/H_2O)能显著调控 PUP 的微观结构,得到从致密

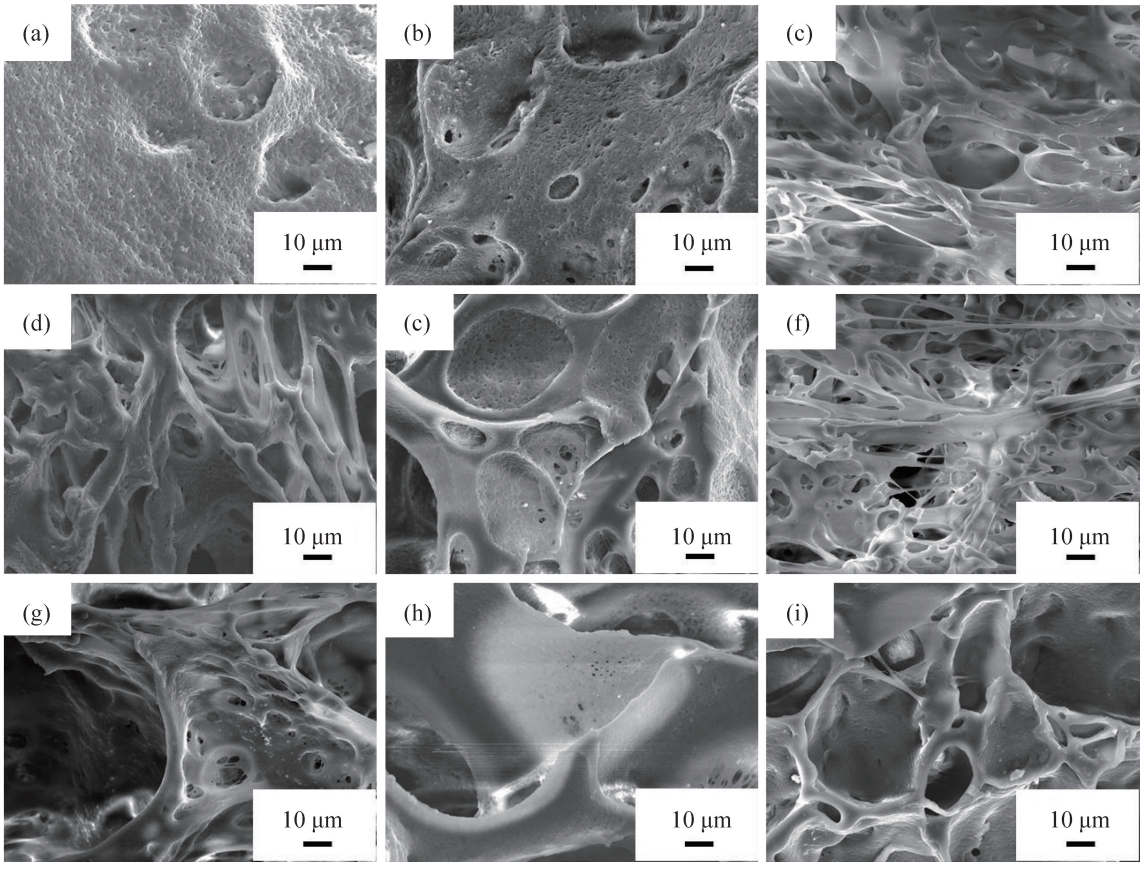


Fig. 4　SEM of samples in (a~i) orthogonal experiment 1~9, respectively

Tab. 1 Orthogonal test parameters and results

Samples	A /(g·mL^{-1})	B /℃	C /min	D v∶v	Results	
					Density /(g·m^{-3})	Saturated adsorption capacity /(g·g^{-1})
1	6	−10	20	8.5∶1.5	0.123	2.07
2	6	0	30	9.0∶1.0	0.186	3.10
3	6	30	40	9.5∶0.5	0.357	2.77
4	8	−10	30	9.5∶0.5	0.205	3.76
5	8	0	40	8.5∶1.5	0.192	1.57
6	8	30	10	9.0∶1.0	0.203	3.41
7	10	−10	40	9.0∶1.0	0.194	1.78
8	10	0	20	9.5∶0.5	0.173	2.17
9	10	30	30	8.5∶1.5	0.194	1.93
Average 1	2.645	2.538	2.548	1.856		
Average 2	2.915	2.281	2.931	2.766		
Average 3	1.959	2.701	2.041	2.898		
Range	0.956	0.420	0.890	1.042		

无孔到疏松多孔的不同微观结构,为不同的吸油率提供了可能性。

2.2.2 PUP 的密度和饱和吸油量分析:为评价不同样品的性能,对样品 1~9 的密度和饱和吸油量进行测试,结果列在 Tab.1 中。从 Tab.1 中可以看出,样品 1 的密度最低,为 0.123 g/m^3,样品 3 的密度最高,为 0.357 g/m^3,而大部分样品的密度比较接近,介于 0.186~0.205 g/m^3 之间。因此,仅通过样品密度很难确定 PUP 的最佳工艺条件。

进一步考察了不同制备工艺条件下样品的饱和吸油率,从样品 1~9 对花生油的饱和吸附量可以看出,样品 4 对花生油的饱和吸附量最大,达到了 PUP 自身重量的 3.76 倍,而样品 5 的饱和吸油率仅 1.57 g/g,不同制备工艺条件下,样品的饱和吸油率存在明显的差异。为了得到各因素对 PUP 饱和吸油量的影响程度,通过计算得到样品 1~9 的花生油饱和吸附量的均值和极差,并将结果附于 Tab.1 中。各因素对应的极差越大,说明该因素对 PUP 饱和吸油量的影响越大。从 Tab.1 中饱和吸油量的极差值可以看出,在正交试验水平范围内,影响 PUP 饱和吸油量的因素顺序依次为 D>A>C>B,即,各因素对 PUP 饱和吸油量影响次序依次为 DO/H_2O>TPU 浓度>相分离时间>相分离温度。最大影响因素为 DO/H_2O,由此可推断,DO/H_2O 可能会影响 PUP 的微孔结构,从而影响 PUP 的饱和吸附量。

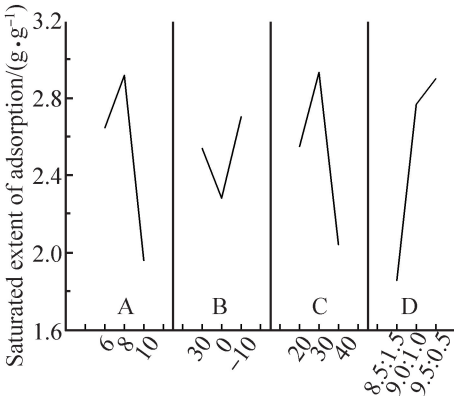


Fig. 5 Factor effect curve of saturated oil absorption of polyurethane porous materials

为了进一步明确各因素水平范围对 PUP 饱和吸油量的影响,确定制备 PUP 的最优工艺条件,绘制了 PUP 饱和吸油量的因素效应曲线图(Fig.5)。Fig.5 显示了各因素的水平对 PUP 饱和吸油率的影响。

PUP 饱和吸油率的最优配比为 A2B3C2D3,PUP 的最佳制备工艺条件为 8%(g/mL)的聚氨酯、-10 ℃的相分离温度、30 min 的相分离时间、9.5∶0.5 的 DO/H_2O。

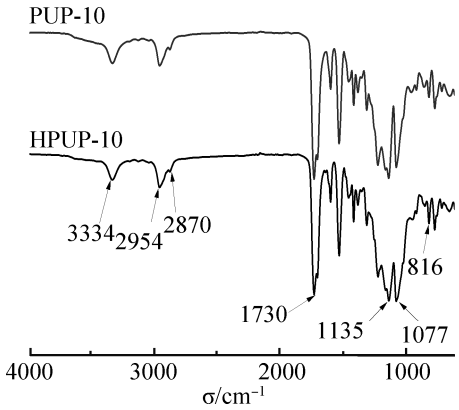


Fig. 6　FT-IR spectra of PUP-10 and HPUP-10

2.3　PUP-10 与 HPUP-10 的结构、形貌及性能分析

2.3.1　PUP-10 与 HPUP-10 的傅里叶变换红外光谱分析:按正交试验最优合成工艺条件制备性能最优的聚氨酯多孔材料,记为 PUP-10。在 PUP 制备过程中加入 KH-570 改性的纳米 SiO_2,制得疏水改性聚氨酯多孔材料,记为 HPUP-10。PUP-10 和 HPUP-10 的红外光图谱如 Fig.6 所示。3334 cm^{-1} 处的峰为 N—H 的伸缩振动峰,2870 cm^{-1} 和 2954 cm^{-1} 处的峰分别为 CH_2 和 CH_3 中 C—H 键的伸缩振动峰,1730 cm^{-1} 处的峰为 C═O 的伸缩振动峰,1077 cm^{-1} 和 1135 cm^{-1} 处的峰为 C—O—C 的伸缩振动峰,表明所制得的 PUP-10 和 HPUP-10 是聚氨酯材料。相比 PUP-10,HPUP-10 在 1077 cm^{-1} 和 816 cm^{-1} 处的峰值强度明显增加,这两处归属于 Si—O 的伸缩振动,表明 KH-570 改性的纳米 SiO_2 成功与 PUP-10 复合,得到 HPUP-10。

2.3.2　PUP-10 与 HPUP-10 的表面形貌和组成分析:PUP-10 和 HPUP-10 的表面形貌如 Fig.7 所示。从 Fig.7(a, b, c)可看出,PUP-10 疏松多孔,且孔与孔之间的连通性相对较好,骨架尺寸与孔径分布均匀,为形貌规则且三维连通的多孔结构。HPUP-10 的结构与 PUP-10 相似,然而,由于 KH-570 改性纳米 SiO_2 对水具有很强的排斥能力,水在 HPUP-10 中分散相对不均匀,出现比 PUP-10 更大的骨架间隙(Fig.7(a, d))。同时,HPUP-10 中与 1,4-二氧六环混溶的水含量更低,得到骨架中的微孔更小(Fig.7(b, c, e, f))。

进一步通过 Mapping 对 PUP-10 和 HPUP-10 进行表面元素组成分析,结果如 Fig.7(g)和 Fig.7(h)所示。从 Fig.7(g)和 Fig.7(h)中可以看出,PUP-10 和 HPUP-10 中的主要元素为 C, N 和 O 元素,相比 PUP-10,HPUP-10 中检测到 Si 元素。各元素在样品表面分布均匀,特别是 Fig.7(h)中 Si 元素在 HPUP-10 表面同样分布均匀,表明疏水改性纳米 SiO_2 均匀地分散在 HPUP-10 骨架中。

2.3.3　PUP-10 与 HPUP-10 的表面润湿性能分析:润湿性作为多孔材料的重要特性之一,决定着材料的实际使用性能[14]。通过接触角测试仪对 PUP-10 和 HPUP-10 的表面润湿性进行表征。Fig.8 为水滴和花生油在 PUP-10 和 HPUP-10 表面的接触角。如 Fig.8 所示,PUP-10 的水接触角和油接触角分别为

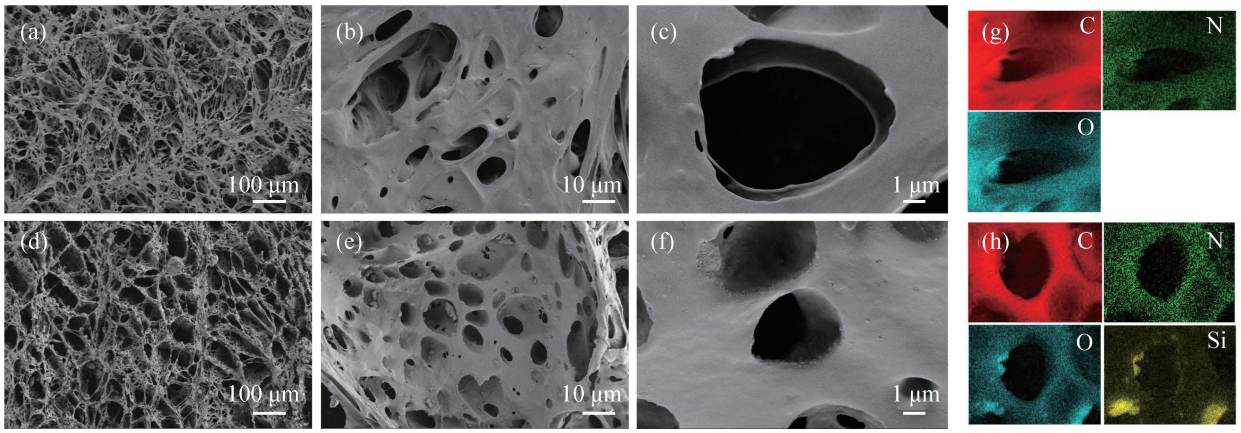


Fig. 7　SEM of (a, b, c) PUP-10 and (d, e, f) HPUP-10; mapping of (g) PUP-10 and (h) HPUP-10

109°±0.5°和 0°,HPUP-10 的水接触角和油接触角分别为 125°±0.25°和 0°。这表明所得的 PUP-10 和 HPUP-10 均具有超亲油性,对油具有很好的亲和性;而在 PUP-10 中复合疏水纳米 SiO_2 改性后的 HPUP-10,其静态水接触角得到明显提高,具有更好的拒水性能。

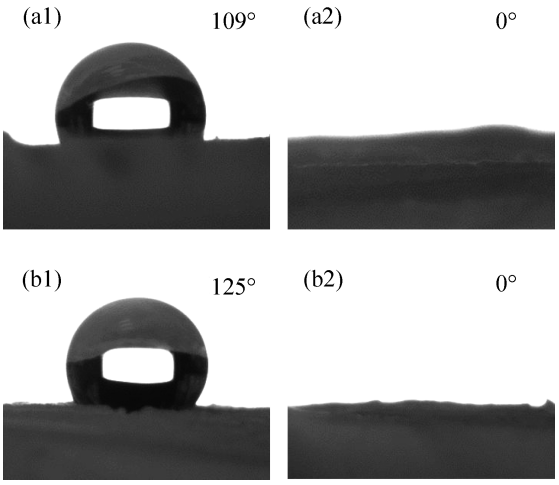


Fig. 8 (1) Water contact angle (WCA) and (2) oil contact angle (OCA) of (a) PUP-10 and (b) HPUP-10

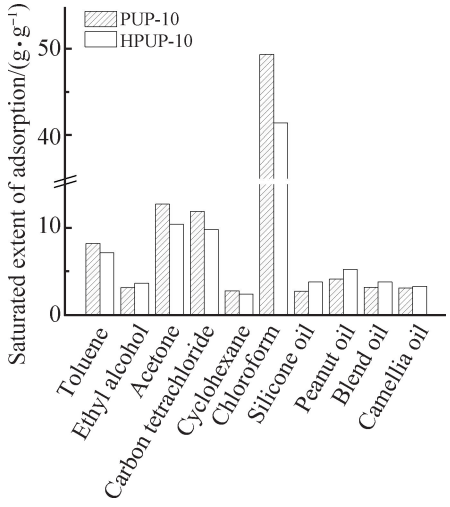


Fig. 9 Saturated adsorption capacity of PUP-10 and HPUP-10

2.3.4 PUP-10 与 HPUP-10 的吸附性能分析

(1)对常见油类物质的饱和吸附量:聚氨酯多孔材料的饱和吸附量决定油水分离过程效率[13],因此,对 PUP-10 和 HPUP-10 的吸附能力进行测试。PUP-10 和 HPUP-10 对不同类型的油(花生油、硅油、调和油、硅油)和有机溶剂(甲苯、乙醇、丙酮、四氯化碳、环己烷、氯仿)的饱和吸附量如 Fig.9 所示。从 Fig.9 中可以看出,PUP-10 和 HPUP-10 的单位质量饱和吸油量分别为 2.75~49.27 g/g 和 2.37~41.39 g/g,均展现出较高的吸附容量,且对不同的油或溶剂具有明显的选择性吸附。研究表明,聚氨酯多孔材料对油的饱和吸附容量主要取决于油的黏度或密度[13]。硅油密度为 0.96 g/cm^3 且黏度相对较小,花生油密度为 0.91 g/cm^3 且黏度相对较大,因此,PUP-10 和 HPUP-10 在油类物质中对花生油的饱和吸附量均最大,分别为 4.10 g/g 和 5.19 g/g。聚氨酯多孔材料对有机溶剂的饱和吸附容量主要取决于有机溶剂的溶胀效应[13]。因此,PUP-10 和 HPUP-10 在六类有机溶剂中对氯仿的饱和吸附量均最大,分别为 49.27 g/g 和 41.39 g/g。此外,通过对比发现,HPUP-10 对油类物质的饱和吸附量明显比 PUP-10 对相应油类的饱和吸附量高,而对有机溶剂(乙醇除外)的饱和吸附量降低。这表明,对 PUP-10 进行疏水改性,可调控 PUP-10 的选择吸附性能,并能根据吸附质的类型,选择不同的改性方式,提高 PUP-10 的吸油性能[15]。

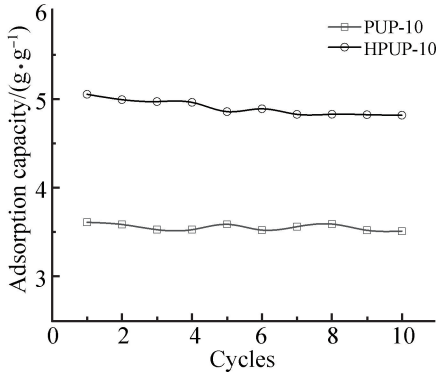


Fig. 10 Saturated adsorption capacity of PUP-10 and HPUP-10 for recycling

(2)循环使用性能:采用花生油作为污染物对 PUP-10 和 HPUP-10 的循环使用性进行测试。分别将 PUP-10 和 HPUP-10 浸泡在花生油中 30 min,测得二者对花生油的吸收量分别为 3.61 g/g 和 5.05 g/g,再将样品中油挤出,记作 1 次循环实验,将不同循环次数的吸油量绘制于 Fig.10 中。从 Fig.10 可以看出,10 次循环对 PUP-10 和 HPUP-10 的吸油量没有明显的影响,这为 PUP-10 和 HPUP-10 在实际生产

Tab. 2　Effect of PUP-10 and HPUP-10 on peanut oil recovery

Samples	m_1/g	m_2/g	Rate of recovery/%
PUP-10	35.75	28.81	80.6
HPUP-10	50.53	42.75	84.6

生活中的应用提供了良好的基础,如清除溢出油、分离生活废油。用海绵挤压出油的质量/烧杯内油质量的差值得出 PUP-10 和 HPUP-10 的 10 次循环对油的回收率(Tab.2)分别为 80.6% 和 84.6%。循环实验结果和回收率表明,PUP-10 和 HPUP-10 具有优异的循环使用性和稳定性,是吸收油和有机溶剂的理想材料。

(3)吸附动力学模型:分别取 1 块 PUP-10 和 HPUP-10,通过改变吸附时间来研究 PUP-10 和 HPUP-10 的吸附能力,其结果如 Fig.11 所示。PUP-10 在吸附的初始阶段,特别是吸附开始的前 13 min,吸附容量随着吸附时间的延长而迅速增加,13 min

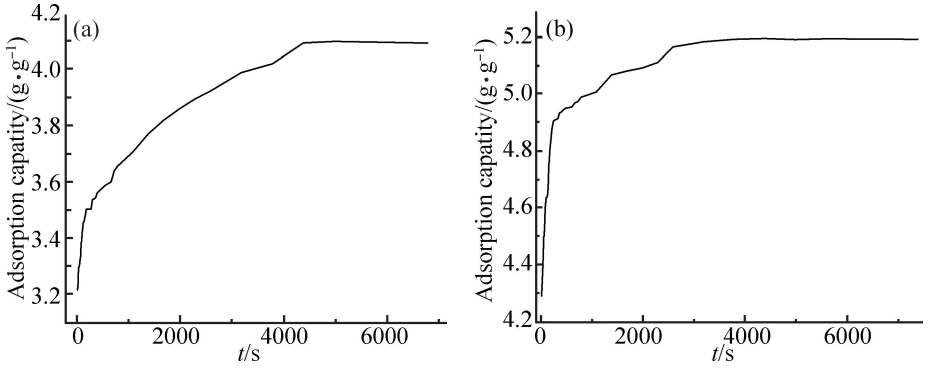


Fig. 11　Effect of adsorption time of (a) PUP-10 and (b) HPUP-10 on adsorption performance

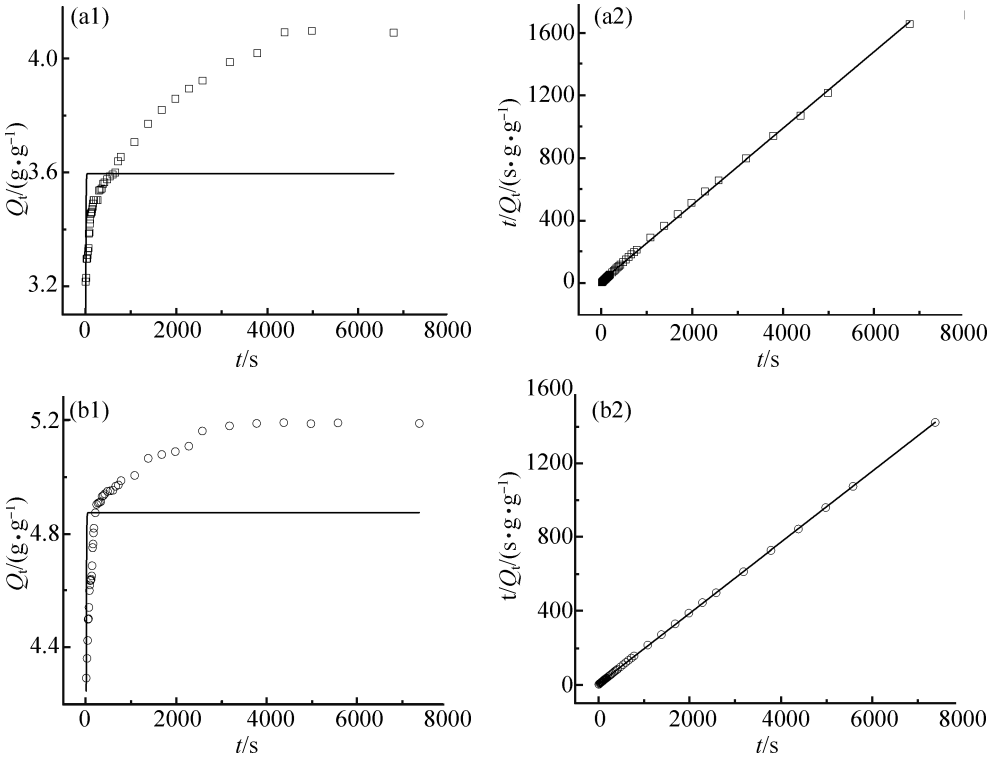


Fig. 12　(a) PUP-10 and (b) HPUP-10 adsorption (1) first-order and (2) second-order kinetics models

Tab. 3 Adsorption kinetics parameters of PUP-10 and HPUP-10

Samples	PFO model			PSO model		
	K_1	Q_{e1}	R_1^2	K_2	Q_{e2}	R_2^2
PUP-10	0.201	3.60	0.073	0.005	4.08	0.998
HPUP-10	0.205	4.87	0.115	0.010	5.20	0.999

后吸附量逐渐增加直到平衡。当吸附时间到达 73 min 后,其吸附量再无明显变化。HPUP-10 在吸附的初始阶段,特别是吸附开始的前 4 min,吸附容量随着吸附时间的延长迅速增加,4 min 后吸附量逐渐增加直到平衡。当吸附时间到达 43 min 后,其吸附量再无明显变化。

吸附动力学描述了溶质的吸附速率,同时还反映了吸附平衡时间,有助于对吸附过程的机理进行研究。采用准一级动力学模型[16]和准二级动力学模型[17]对实验数据进行拟合来探讨花生油吸附过程的动力学行为。相关系数(R^2)表示实验数据和动力学模型之间的相关性。

准一级(PFO)模型[16]如式(1)所示

$$\ln(Q_{e1}-Q_t)=\ln Q_{e1}-K_1 t \tag{1}$$

两边取指数得式(2)

$$Q_t=Q_{e1}(1-\exp(-k_1 t)) \tag{2}$$

式中:Q_{e1}——平衡时的吸附量,g/g;Q_t——时间 t 时的吸附量,g/g;K_1——准一级吸附动力学方程的速率常数,s^{-1}。

准二级(PSO)模型[17]如式(3)所示

$$\frac{t}{Q_t}=\frac{t}{Q_{e2}}+\frac{1}{K_2 Q_{e2}^2} \tag{3}$$

进行公式变换,将 t/Q_t 作为 y,t 作为 x,得式(4)

$$y=\frac{1}{Q_{e2}}x+\frac{1}{K_2 Q_{e2}^2} \tag{4}$$

式中:K_2——准二级动力学方程的速率常数;Q_t 和 Q_{e2}——不同时间 t 的吸附量,g/g。

将 PUP-10 和 HPUP-10 不同时间的吸附量分别

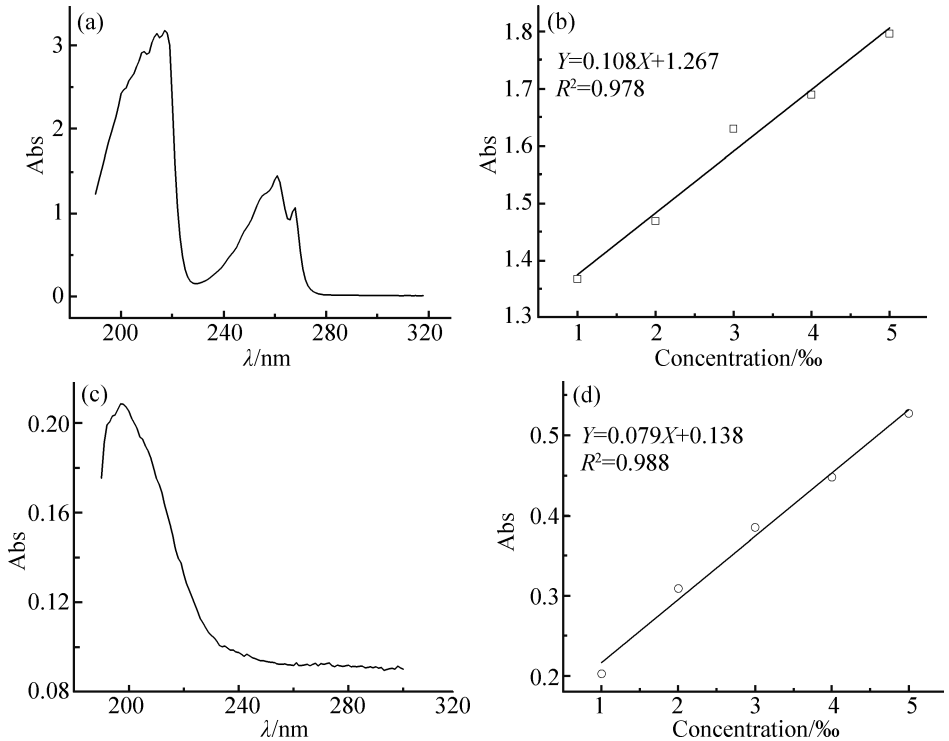


Fig. 13 UV absorption curves of (a) toluene emulsion and (c) peanut oil emulsion and (b, d) their standard curves at different concentrations

代入准一级动力学模型和准二级动力学模型,得到结果如 Fig.12 所示。将拟合得到的动力学方程参数 K_1,K_2,Q_{e1},Q_{e2},R_1^2 和 R_2^2 列于 Tab.3 中。从 Tab.3 可以看到,PUP-10 和 HPUP-10 的准一级动力学模型的相关系数 R_1^2 和 R_2^2 分别为 0.073 和 0.115,而准二级动力学模型的 R_1^2 和 R_2^2 分别为 0.998 和 0.999。因此,PUP-10 和 HPUP-10 的吸附动力学过程遵循准二级动力学模型。此外,根据准二级动力学模型计算出的吸附平衡时花生油的吸附量 Q_{e1} 和 Q_{e2} 分别为 4.08 g/g 与 5.20 g/g,与实验值(4.10 g/g 和 5.19 g/g)几乎吻合。

(4)对微量水包油型有机污染物的吸附性能:配置一系列浓度梯度(1‰,2‰,3‰,4‰和 5‰)的甲苯水乳液和花生油乳液,剧烈摇晃后,分别测量其在 260 nm 和 200 nm 处的吸光度,对结果进行拟合(Fig.13),分别得到甲苯水乳液和花生油乳液浓度标准曲线。将 PUP-10 和 HPUP-10 分别浸入 5‰浓度的甲苯水乳液和花生油乳液中,吸附 5 h,测量吸附前后吸光度变化。实验结果如 Tab.4 所示,PUP 与 HPUP 对甲苯水乳液的吸附阈值分别为 0.75‰和 2.15‰,对花生油乳液的吸附阈值分别为 1.63‰和 1.24‰。这表明,通过 PUP-10 和 HPUP-10 能将水中的油(甲苯和花生油)吸附到很低浓度,具有重要的实际应用价值。此外,PUP-10 和 HPUP-10 对甲苯(有机溶剂)和花生油(植物油)的吸附阈值有明显的差异,PUP-10 对甲苯的吸附阈值较低,而 HPUP-10 对花生油的吸附阈值较低,这与 PUP-10 对有机溶剂和油类的饱和吸附量规律一致(Fig.9)。

为了进一步说明 PUP-10 与 HPUP-10 的油水分离性能,设计了简单的油水分离装置,如 Fig.14 所

Tab. 4　Concentrations of toluene and peanut oil before and after adsorption by PUP-10 and HPUP-10

Oil	Samples	Absorbance before adsorption (A)	Concentration before adsorption/‰	Absorbance after adsorption (A)	Concentration after adsorption/‰
Toluene	PUP-10	1.7967	5.00	1.3402	0.75
	HPUP-10	1.7967	5.00	1.4350	1.63
Peanut oil	PUP-10	0.5275	5.00	0.3072	2.15
	HPUP-10	0.5275	5.00	0.2360	1.24

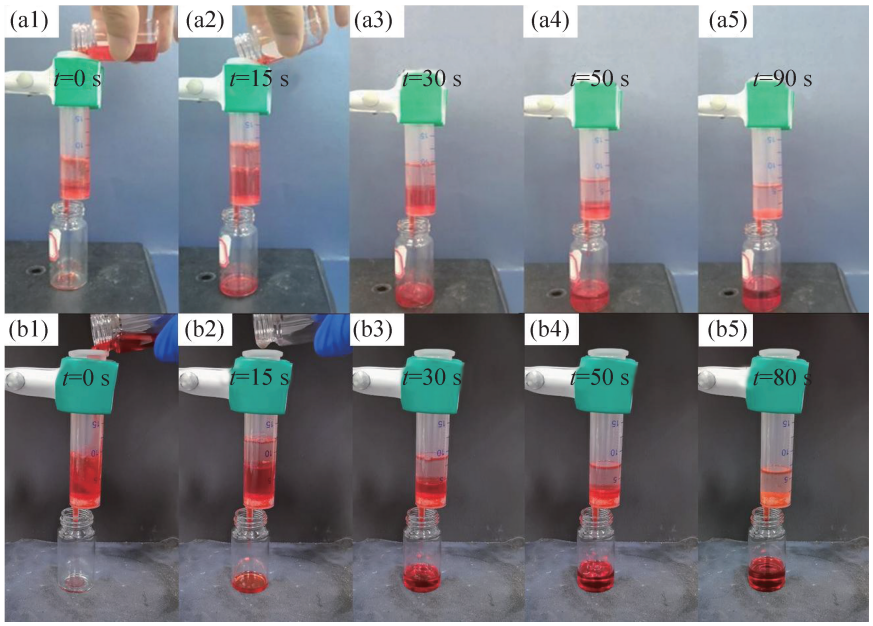


Fig. 14　Oil water separation of carbon tetrachloride water mixture by (a) PUP-10 and (b) HPUP-10

示。将 PUP-10 与 HPUP-10 分别置于 20 mL 针管中,推压至底部,加入苏丹红染色的四氯化碳吸附至饱和。配置用苏丹红染色的四氯化碳水混合物(10 g 四氯化碳和 5 g 水),将摇晃后的混合物快速倒入过滤装置,四氯化碳密度大而沉入底部,四氯化碳通过 PUP-10 与 HPUP-10,水无法通过实现油水分离,针管底部收集油水分离后的四氯化碳中无明显水滴(Fig.14(a5)和 Fig.14(b5)),说明 PUP-10 与 HPUP-10 对四氯化碳水混合物分离很彻底。实验测得,PUP-10 的实际分离面积为 3.14 cm^2,10 g 四氯化碳分离需 90 s,PUP-10 的油水分离通量为 0.035 g/(cm^2·s)。测得 HPUP-10 的实际分离面积为 3.14 cm^2,10 g 四氯化碳分离需 80 s,PUP-10 的油水分离通量为 0.040 g/(cm^2·s)。循环 10 次,记录每次循环后四氯化碳的回收量,可得 PUP-10 与 HPUP-10 循环 10 次后四氯化碳回收率均为 99%。

通过对比研究 PUP-10 和 HPUP-10 对污染物的饱和吸附量、循环使用性能、吸附动力学模型的拟合、对水包油型有机污染物中有机溶剂和植物油的吸附性能等性能,可以得出,改性前后的 2 种聚氨酯多孔材料对不同污染物的饱和吸附量具有明显的选择性,PUP-10 对有机溶剂饱和吸附量较大,HPUP-10 对植物油类饱和吸附量较大;通过吸附动力学模型拟合,PUP-10 和 HPUP-10 对花生油的吸附均符合准二级吸附模型。聚氨酯多孔材料对微量有机物乳液吸附阈值较低,具有实际应用价值。通过油水分离实验发现,聚氨酯多孔材料的油水分离通量为 0.035 g/(cm^2·s),疏水改性聚氨酯多孔材料的油水分离通量为 0.040 g/(cm^2·s),油品回收率均高到 99%。

3 结论

本文采用热致相分离法,以热塑性聚氨酯(TPU)为原料,通过冷冻干燥制备了聚氨酯多孔材料(PUP)。通过正交实验确定其最优制备工艺为 TPU 浓度 8%、相分离温度−10 ℃、相分离时间 30 min、混合溶剂比 9.5∶0.5。在此基础上对材料进行疏水改性得到 HPUP,系统比较了两者的吸油性能。实验结果表明,材料 PUP-10 与改性后的 HPUP-10 对硅油的饱和吸附容量分别达 49.27 g/g 和 41.39 g/g,且经 10 次吸附-脱附循环后性能稳定。吸附过程符合准二级动力学模型。吸附阈值测试显示,材料对有机溶剂和植物油均具有良好的选择性吸附能力。在动态油水分离测试中,改性后的材料通量可达 0.040 g/(cm^2·s),10 次循环后油品回收率仍保持在 99%以上。上述结果表明,聚氨酯多孔材料具有优异的循环使用性和稳定性,是吸收油和有机溶剂的理想材料。

参考文献:

[1] Chen J, Zhang W, Wan Z, *et al*. Oil spills from global tankers: status review and future governance[J]. Journal of cleaner production, 2019, 227: 20-32.

[2] Zhao C, Zhou J, Yan Y, *et al*. Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: a review[J]. Science of the Total Environment, 2021, 765: 142795.

[3] Zhang M, Ma W, Cui J, *et al*. Hydrothermal synthesized UV-resistance and transparent coating composited superoloephilic electrospun membrane for high efficiency oily wastewater treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 383: 121152.

[4] 贺彦涛, 李安, 文天祥. 浅谈生物法处理含油废水的研究进展[J]. 皮革制作与环保科技, 2024, 5(5): 14-15.
He Y T, Li A, Wen T X. Research progress on biological treatment of oily wastewater[J]. Leather Production and Environmental Technology, 2024, 5(5): 14-15.

[5] Cao N, Yang B, Barras A, *et al*. Polyurethane sponge functionalized with superhydrophobic nanodiamond particles for efficient oil/water separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 319-325.

[6] Nguyen D D, Tai N H, Lee S B, *et al*. Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5: 7908-7912.

[7] Sun J, Zhou Y, Jiang X, *et al*. Different adsorption behaviors and mechanisms of anionic azo dyes on polydopamine-polyethyleneimine modified thermoplastic polyurethane nanofiber membranes[J]. Water, 2022, 14: 3865.

[8] 武元鹏, 周昌亮, 郭凌江, 等. 基于聚氨酯的磁性碳化泡沫的制备及其吸油性能研究[J]. 高分子学报, 2016(4): 402-408.
Wu Y P, Zhou C L, Guo L J, *et al*. Preparation and oil absorption of magnetically carbonized foams based on waste polyurethane foams[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(4): 402-408.

[9] Chen X, Li Q, Zhang T, *et al*. Benzoxazine/thermoplastic polyurethane nanofibrous membranes with superior mechanical properties for efficient oil-water separation[J]. Journal of

Membrane Science, 2024, 702: 122788.

[10] Shi Y, Wang B, Ye S, *et al*. Magnetic, superelastic and superhydrophobic porous thermoplastic polyurethane monolith with nano-Fe_3O_4 coating for highly selective and easy-recycling oil/water separation[J]. Applied Surface Science, 2021, 535: 147690.

[11] Wang Q, Yu F, Zhu J, *et al*. Treating waste with waste: facile preparation of elastic thermoplastic polyurethane monolith for efficient oil/water separation[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2022, 95: 1515-1517.

[12] Yuan H, Pan Y, Wang X, *et al*. Simple water tunable polyurethane microsphere for super-hydrophobic dip-coating and oil-water separation[J]. Polymer, 2020, 204: 122833.

[13] 秦秀明. 柔性 TPU 基多孔整体材料制备及其油水分离特性研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2020.
Qin X M. Fabrication and oil/water separation characteristics of flexible porous TPU-based monoliths[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2020.

[14] Fanchi J R. Integrated reservoir asset management: principles and best practices[M]. Elsevier, 2010.

[15] Lin B, Chen J, Li Z T, *et al*. Superhydrophobic modification of polyurethane sponge for the oil-water separation[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 359: 216-226.

[16] Lagergren S K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances[J]. Svenvetenskapsakad Handingarl, 1898, 24: 1-39.

[17] Ho C F, Wase Y S, Forster C F. Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent[J]. Water SA, 1996, 22: 219-224.

Preparation of Porous Materials Based on Thermoplastic Polyurethane and Their Application in Oil-Water Separation

Jie Zhu, Jialiang Yue, Mengyan Liu, Jiatao Luo, Youting Rong, Xuefei Wang, Benfeng Zhu
Yumeng Yang, Guoying Wei

(*School of Materials and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China*)

ABSTRACT: The urgent need to address marine crude oil spills and plastic pollution has driven the development of novel oil-water separation materials. In this study, thermoplastic polyurethane (TPU)-based porous materials (PUP) were fabricated via thermally induced phase separation technique. Orthogonal experiments optimized key preparation parameters, yielding optimal conditions: 0.08 g/mL TPU concentration, phase separation temperature of −10 ℃, phase separation duration of 30 min, and a solvent ratio of 9.5∶0.5 for 1, 4-dioxane (DO)/water (H_2O). Hydrophobic polyurethane porous materials (HPUP) were further synthesized by incorporating hydrophobic silica (SiO_2) nanoparticles. Comparative analysis revealed distinct performance characteristics between PUP and HPUP. Experimental results demonstrate saturated silicone oil adsorption capacities of 49.27 g/g (PUP) and 41.39 g/g (HPUP), with stable adsorption performance retained over 10 adsorption-desorption cycles. The kinetics analysis confirms that the adsorption process follows a pseudo-second-order model ($R^2 > 0.998$). Determined by UV-vis spectrophotometry, the adsorption thresholds of PUP and HPUP for organic solvents are 0.75‰ and 2.15‰, respectively, and for plant oil, they are 1.63‰ and 1.24‰, respectively. A self-designed continuous oil-water separation device achieves a flux of 0.035 g/(cm^2·s), and can reach 0.040 g/(cm^2·s) after the hydrophobic modification, maintaining >99% oil recovery. This study provides novel insights into the design of environmentally friendly oil-water separation materials.

Keywords: thermally induced phase separation method; thermoplastic polyurethane; hydrophobic modification; oil-water separation