

吸油树脂的研究进展

Progress in Oil Adsorption Resin

李培勋¹, 于波¹, 卫秀成¹, 王天民²

(1 兰州大学材料科学系, 兰州 730000; 2 北京航空航天大学理学院, 北京 100083)

LI Pei-xun, YU Bo, WEI Xiu-cheng, WANG Tian-min

(1 Department of Material Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2 School of Science, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

摘要: 吸油树脂是一种新型的功能高分子材料, 它能够吸收各种不同的油性物质, 其应用前景十分广阔。本工作就其合成、机理、应用作了简单介绍。

关键词: 吸油树脂; 油污染; 环境保护

中图分类号: O631 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2002)01-39-4

Abstract: Oil adsorption resin is a new functional polymeric material. It can adsorb a great variety of oils and has extensive prospects of applications. In this paper, the synthesis, mechanism and applications of the resin are briefly introduced.

Key words: oil adsorption resin; oil pollution; environmental protection

目前, 环境问题已成为人们广泛关注的焦点。实施可持续发展战略, 改善地球的生态环境是所有地球人的共识。但是应该看到在科技与经济高速发展的今天, 环境污染有日益严重的倾向, 如海上运油船的原油泄漏及油轮货舱的清洗而进入海洋中的石油制品等造成大范围的海面污染^[1], 许多海洋生物和资源受到严重的威胁, 不仅引起生态环境的恶化, 而且影响了沿海经济活动。故防治油污染已成为人们日益关注的重大研究课题。为此, 科研工作者开发了各种吸油材料, 有无机类的粘土、二氧化硅、珠层铁、石灰, 有机类的纸浆、木棉、泥炭沼, 合成类的聚苯乙烯织物、聚丙烯无纺布等。这些普通材料吸油量小, 保油率差, 吸油同时也吸水, 不适合对水上浮油、海上油泄漏事故的处理。为了克服这些缺点, 各国又相继开发了一系列吸油树脂, 这类新型材料能够吸收各种性质不同的油, 具有强的吸油能力和保油能力, 并可释放所吸收的油, 既可节约资源又可避免二次污染。吸油树脂可被制成粉粒状、片状、乳液等不同形态的产品, 不仅可用于环境保护还可用于农业、制药工业、精细化工等其它领域, 应用前景十分广阔, 有待进一步的开发与利用。本文将简单介绍吸油树脂的合成、机理及其应用。

1 吸油树脂的合成

近年来, 各国对吸油树脂开展了大量的研究工

作, 相继开发出各种不同的吸油树脂。最早由美国的道化学公司研制成功, 他们采用苯乙烯与二乙烯苯交联聚合; 1973年, 日本三井石油化学公司采用甲基丙烯酸烷基酯或烷基苯乙烯为单体交联聚合; 1989年日本村上谦吉采用辐射交联聚合^[2]。其后, 美国、日本^[3]、中国以及其它一些国家又相继开发了一系列的吸油树脂^[4-14], 其中有的已商品化生产。下面将简单介绍现有吸油树脂的合成及特点。

1.1 一般共聚物

1.1.1 聚丙烯酸酯类

(1) 悬浮聚合单烯/双烯低交联型

日本触媒化学公司开发的丙烯酸酯类单烯-双烯的低交联共聚物, 其中单烯单体为丙烯酸长链烷基或长链烷基取代的酚丙烯酸酯, 交联剂为二丙烯酸二醇酯, 二醇的碳原子数为2~8个。产物的粒径一般为1~10 μm, 吸油量最高可达自重的25倍^[15]。

日本三菱油化以丙烯酸十八烷基酯为单体, 二乙烯苯为交联剂, 所得树脂的吸油量最高可达自重的25倍^[13]。

路建美等^[16]采用甲基丙烯酸十二酯与甲基丙烯酸丁酯为单体, 二丙烯酸二醇酯为交联剂。甲基丙烯酸丁酯的亲油性虽不如甲基丙烯酸十二酯的亲油性, 但它的加入可改善共聚物的网络结构, 反而使树脂的吸油率提高, 吸油量为苯16g/g树脂。

路建美、朱秀林^[1]采用均聚物玻璃化温度低的相应单体丙烯酸-2-乙基-己酯与甲基丙烯酸十二酯

共聚, 二丙烯酸 1、4- 丁二醇酯作交联剂。制得的树脂对重粘度油的吸收倍数明显提高, 吸油量为煤油 11.8g/g 树脂, 苯 14.1g/g 树脂。

王强、曹爱丽等将单体分为软组分与硬组分, 调节两者之比, 并以 NN'- 亚甲基丙烯酸酰胺为交联剂。合成的树脂吸油率最高可达自重的 3 倍以上^[3]。

蒋必彪、朱亮、陈小严^[17]以甲基丙烯酸酯类为单体, 双烯化合物为交联剂, 合成了一系列不同结构的吸油树脂, 并对其吸油性能进行了考察。

(2) 悬浮聚合单烯/双烯交联大孔型

该方法从结构入手, 运用溶剂致孔技术来控制树脂的形态结构, 从而增强吸油树脂的吸油性能。

Meitzner 等^[18]开发了脂肪系、芳香系油类的吸油树脂, 选取不同的单体、交联剂、致孔剂制得一系列吸油树脂, 该树脂为大孔网状结构, 具有高表面积、高吸油率等特点。

(3) 乳液聚合单烯/双烯交联型

曹爱丽、王强等^[4]采用乳液聚合研制了粒径为 0.1 ~ 0.15 μm 的高分子乳液, 破乳后得到吸油树脂, 该树脂的吸油率最高可达自重的 3 倍以上, 但其对脂肪环烷烃吸收性差。它可被广泛的用于各种改进剂和吸收剂。

朱斌、张兵^[14]采用乳液聚合得到聚丙烯酸系的微乳液, 并用此来处理工业和餐饮业的含油污废水。该法合成工艺和废水处理工艺简单, 吸油速度快、易回收, 保油性能好, 吸油率最高可达自重的 2 倍。

1.1.2 聚苯乙烯类

(1) 悬浮聚合单烯/双烯低交联型

美国道化学公司以烷基苯乙烯为单体, 二乙烯苯或二丙烯酸乙二醇酯作交联剂合成吸油树脂^[2]。

(2) 单烯/双烯大孔高交联型

该类树脂是对已交联的大孔共聚物进行后交联反应制得。它具有高表面积、高孔隙率等特点。

E. G. 鲁恩德奎斯特等^[19]对苯乙烯/二乙烯苯交联大孔型共聚物中的侧链乙烯基进行后交联制得高性能的大孔吸附树脂, 该发明采用有机磺酸使大孔共聚物进行后交联。

美国专利 45634 7 采用先将有机溶剂使交联的含氯乙烯基苯的共聚物溶胀, 然后用路易斯酸催化剂催化的方法进行后交联反应^[19]。

美国专利 5218 4 采用在高温下及水或其他非溶胀液体存在下, 使交联共聚物(用溶胀溶剂处理过的)中残余乙烯基与路易斯酸催化剂反应的方法来实现后交联^[19]。

(3) 聚氯乙烯接枝聚苯乙烯型

蒋必彪、陶国良等^[12]采用聚氯乙烯与铜试剂二乙

基二硫代氨基甲酸钠反应合成了分子链上带有多个引发基团的聚氯乙烯大分子引发剂, 用此大分子引发剂引发苯乙烯单体进行接枝聚合反应合成聚氯乙烯接枝聚苯乙烯的新型吸油树脂。所得的树脂对含氯的有机溶剂吸附能力甚强, 对其它有机物质吸附性能与聚丙烯酸酯型吸油树脂相当, 且价格低廉, 吸油率可达自重的 4 倍以上。

1.1.3 聚氨酯泡沫类

Jarre 等^[2]制得疏水性聚氨酯泡沫, 调节该泡沫中的开孔、闭孔比率, 其中闭孔率为 2% ~ 3%, 开孔率为 7% ~ 98%, 密度为 4 ~ 15g/L。该法制得的聚氨酯泡沫的吸油性能好, 最高可达自重的 1 倍。

Bommer 等为了改善聚氨酯泡沫的吸油性能, 在聚氨酯泡沫颗粒中加入粘合剂、稳定剂和其它一些添加剂^[3]。

Steinbach 等为了进一步提高聚氨酯泡沫的吸油率, 采用有机硅对硬质聚氨酯泡沫进行处理^[3]。

德国 Rinck 等和日本东洋橡胶工业公司研制出一种将聚氨酯原料进行发泡, 以此发泡体系作吸油剂的现场发泡技术, 该技术可用于对原油泄漏等紧急事故的处理^[15]。

1.1.4 其它烯类

聚降冰片烯作为吸油材料, 它的优点是体积小, 可燃燃烧废弃等, 它的缺点是价格高, 吸油速度小, 吸油量^[21]。

α - 烯烃与马来酸酐的共聚物, 马来酸酐是活性基团, 可加热得到三维交联网状结构^[3]。

日本采用 α - 烯烃和顺丁烯二酸的共聚物, 加热反应使其脱水而形成交联聚合物^[15]。

日本的村上谦吉则是用放射线辐射含有交联剂的高分子溶液, 这类高分子有醋酸乙烯- 氯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯、苯乙烯- 丁二烯共聚物、苯乙烯- 丙烯腈的共聚物等, 交联剂为过氧化物、三氮杂苯、硫磺等。该树脂的吸油量为氯代烷 13g/g 树脂^[15]。

1.2 复合材料

1.2.1 日本三洋华成开发了丙烯酸系交联共聚物与聚氨酯泡沫复合形成的吸油性树脂, 可吸收自重 1 倍的甲苯^[3]。

1.2.2 触媒化学公司将颗粒状的交联吸油树脂 3% ~ 99% 与有机金属盐 1% ~ 7% 混合, 所得的复合材料具有很高的吸油率^[3]。

1.2.3 G. K. Nicolaidis 等^[22]采用各种聚合物与磁性材料(如 NdFeB) 和表面活性剂复合, 得到一种多孔颗粒状的复合材料, 该材料对海洋上泄漏原油的处理具有操作简单、吸油效率高、易回收、无毒等特点。

2 吸油树脂的吸油机理

吸油树脂按吸油机理可分为两类。一类是由亲油性单体为基体的低交联聚合物合成, 这类共聚物的分子之间可形成一种三维交联网状结构, 其内部有一定的微孔。由于树脂分子内部的亲油基链段和油分子的溶剂化作用, 吸油树脂发生溶胀。其吸油机理与吸水树脂的吸水机理基本相同。吸水树脂的吸水是靠较强的氢键作用, 而吸油树脂的吸油是利用弱的范德华力, 这一本质的差别导致吸油树脂的吸油速率及吸油率远低于吸水树脂的吸水速率及吸水率。

该吸油树脂的吸油过程是: 将吸油树脂放入到油中, 一开始由分子扩散控制, 当油分子进入一定量时, 高分子链段与油分子就发生溶剂化作用, 但此时油分子进入的比较少, 还不能使高分子链段充分展开, 仍卷曲着, 当油分子进入的足够多时, 链段就可以伸展开, 网络中只有共价键交联的交联点存在, 这时过程由 Flory-Huggins 方程控制, 即由热力学推动力推动。当高分子充分溶胀后, 其分子链伸展达到一定程度就会慢慢回缩, 即存在回缩力, 最终达到热力学平衡态。

该类树脂的交联度小, 刚开始由分子扩散控制, 可活动的链段数较多, 交联点之间的高分子链长度也较大, 链段间的相互作用力也较小, 于是, 分子扩散的粘度系数就较小, 吸油速度就会提高。但交联度下降, 弹性模量也下降, 因而扩散系数减少, 于是达到平衡的时间延长, 即吸油速度下降, 所以交联度要选取一最佳值。另外, 粒径的形态和大小对其性能也有影响, 粒径小表面积就大, 可使树脂与油的接触面增大, 增加吸油量。但粒径若太小, 吸油后形成泥状, 不易回收^[15]。

另一类吸油树脂是由亲油单体为基体的高交联聚合物合成的。这类共聚物的分子之间形成一种三维高交联网状结构, 分子内有较多的微孔。因此它具有高表面积、高孔隙率等特点。它的吸附是一种表面效应, 靠树脂与油分子之间较弱的范德华力。Zsigmondy 首先用毛细凝结理论来解释多孔固体吸附剂的吸附现象^[27]。该类树脂的吸附速度主要由油分子与多孔树脂中孔的相对大小来决定。这种多孔树脂的绝大部分的表面是孔内表面, 吸附主要由这些表面贡献, 油分子要通过孔内后才被吸附, 油分子愈大, 扩散就愈慢。对于同一种油分子, 则由树脂中孔的大小决定。孔径愈大, 吸附速度就愈快, 但孔径太大, 就会降低表面积, 吸附量也会减少。

3 吸油树脂的应用

吸油树脂按形态可分为以下六种^[21]:

- (1) 粒状固体型: 粒径为几百微米的粘性粒状固体。
 - (2) 粒状水浆型: 浓度为 5 % ~ 6 % 的粒状固体水浆。
 - (3) 织物型: 将吸油性树脂载于织物上, 其附载量可根据需要任意调整。
 - (4) 包覆型: 将粒状固体型树脂用无纺织物包覆。
 - (5) 片状型: 厚度为 .5 ~ 2. cm 的透明方形固体片状材料。
 - (6) 乳液型: 平均粒径为 .1 μm 的共聚物乳液。
- 各种形态的吸油树脂的用途如下^[21, 25, 26]:

(1) 用于环境保护

吸油树脂的吸油性能好, 保油率高, 密度低。它对于海洋上的泄漏油, 油田、炼油等化工企业以及餐饮业排出的含油废水等造成的海水与河水的污染可有效治理。如用粒状型、包覆型的材料对废油、漏油、流出油处理, 用粒状水浆型除油水混合物中的油。

(2) 用作各种基材

吸油树脂具有缓释性能, 并且加压不会漏油。因此, 可用作香精、杀虫剂、杀菌剂、诱鱼剂的基材。如用织物型和片状型的吸油树脂。

(3) 其它应用

除了以上的用途外, 吸油树脂还可作纸张添加剂、橡胶改进剂、鱼网防污剂、油雾过滤材料、压敏记录片、热敏记录材料等。

4 结束语

吸油树脂与一般的吸油材料相比, 它具有吸油性能好, 保油率高, 可循环使用等优点。但它与吸水性树脂比较, 吸油速率与吸油量较低。目前, 国内外对吸油树脂的开发大多仅限于单体的选择与配比、交联剂的选择与用量、引发剂的用量、反应条件(反应时间、反应温度等)等方面选择最佳值, 来制备吸油性能好的树脂。

今后研究吸油树脂应考虑以下几个方面的问题: 如何从吸油树脂的吸油与吸水树脂的吸水的本质差别入手, 使前者能与后者的吸附能力达到相当水平; 如何从树脂的微观结构与吸油性能的关系出发, 利用乳液聚合、致孔技术等新工艺; 如何利用“相似相容”原理提高树脂的吸油性能, 如利用接枝聚合等工艺; 如何在保证吸油性能的同时, 降低其成本, 如利用新型的复合材料; 如何节约资源, 避免二次污染, 循环利用树脂, 如美国的专利^[23, 24]已经在材料的回收方面作了研究。

随着人们环境保护意识的提高, 环境保护力度的

加大，环保材料的需求量会愈来愈大。新型吸油树脂具有广阔的应用前景，必将成为环保材料的一个研究热点。

参考文献

[1] 陈贵峰, 杜铭华等. 环境保护, 1997, (1): 1 .
[2] 李晓, 张卫英. 材料导报, 2 , 14 (8): 59.
[3] 胡玉山, 张政朴, 何炳林. 离子交换与吸附, 1999, 15 (4): 378.
[4] 曹爱丽, 王强等. 高分子材料科学与工程, 1999, 15, (2): 38.
[5] 王补森, 何炳林等. 离子交换与吸附, 199 , 6, (5): 357.
[6] 王补森, 何炳林等. 离子交换与吸附, 199 , 6, (6): 451.
[7] 朱秀林, 徐冬梅等. 高分子材料科学与工程, 1995, 11, (1): 19.
[8] 杭德华等. 离子交换与吸附, 1999, 15, (4): 297.
[9] 严俊等. 离子交换与吸附, 2 , 16, (1): 1.
[1] 路建美, 朱秀林. 高分子材料科学与工程, 1995, 11, (4): 48.
[11] 吴昌龙, 许昭怡. 离子交换与吸附, 1999, 15, (3): 257.
[12] 蒋必彪, 陶国良. 塑料工业, 1999, 27, (4): 1.
[13] 周春才等. 离子交换与吸附, 2 , 16 (6): 493.
[14] 朱斌, 张兵. 发明专利申请公开说明书, CN 1231991A, 1999.
[15] 黄歧善等. 塑料工业, 1996, (4): 55.
[16] 路建美等. 高分子材料科学与工程, 1995, 11, (2): 41.

(上接第 38 页)

由于测定氧是采用真空熔化碳还原法，定出的氧包括固溶氧与未排出的 Al_2O_3 夹杂中的氧，因此实际脱氧后固溶氧含量应低于 5%。从实验结果与计算值的比较可以看出铝实际脱氧值接近于计算值。

表 2 不同含 Al 量时合金液体在 1500 和 1600 的平衡含氧量 (质量分数/ %)

Table 2 Equilibrium oxygen content in liquid alloy with different Al contents at 15 and 16

T/	[Al]		
	. 5	1.	2.
15	. 1	. 2	. 2
16	. 5	. 6	. 6

3 结论

(1) 在真空冶炼中，碳对镍基合金液具有很强脱氧能力；但 C-O 反应远未达到平衡值，只相当于 P_{∞} 为 1.1325×10^3 到 1.1325×10^2 Pa 之间的 [C]，[O] 平衡含量，C-O 反应主要受动力学条件的限制。
(2) 碳脱氧主要表现在熔化期，熔清时脱氧一般可达 4 % ~ 8 % 左右，当原始含氧量为 9% 时，在 15 可脱氧至 1% ~ 2%。
(3) 在镍合金 Ni-6Cr-2Mo-6W-5Co 液中加入 5% ~ 2. % 的铝，在 15 可使合金液含氧量降至 6% 以下，与热力学计算结果基本相同。脱氧实际达到的程度决定于脱氧产物的排除状况。

[17] 蒋必彪, 陈小严等. 高分子材料科学与工程, 1996, 12, (6): 25.
[18] Meitzner, US 4328124, 1983.
[19] E. G 鲁恩德奎斯特, 发明专利申请公开说明书 CN 1259396A.
[2] Jarre. US 4237237, 198 .
[21] 杨俊华. 合成树脂及塑料, 1991, (4): 39.
[22] NICOLAIDES G K. Euromat '98.
[23] Middleton. U S 5538646, 1996.
[24] Guymon. U S 5298 79, 1994.
[25] Hozumi. U S 5641847, 1997.
[26] 袁惠民. 化工环保, 1998, 18 (3): 146.
[27] 周祖康, 顾惕人, 马季铭. 胶体化学基础 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1991.

基金项目: 甘肃省科技攻关基金资助项目 (GS 2-A52- 3)
收稿日期: 2 1- 5-11
作者简介: 李培勋 (1967-), 男, 在职博士, 兰州大学材料科学系副教授, 主要从事材料化学和生态环境材料等方面的研究工作, 联系地址: 兰州大学物理科学与技术学院 (73)。

参考文献

[1] M C THOMAS, R C HELMINK, D J FRASIER, et al. In Proceedings of Conference on Materials for advanced power engineering, Liege, belgium, October 1994, edited by D coutsourmis et al, 1 75.
[2] 陈荣章. 材料工程, 1995, 8: 3- 12.
[3] 刘奎, 张炳大, 张顺南, 张晋德. 金属学报, 1995, 3 (增刊): 37 - 373.
[4] 李守军, 罗威豹, 张红斌. 金属学报, 1995, 3 (增刊): 167- 173.
[5] A Mitchell. Acta Metall Sin. 1999, 12 (4): 283- 296.
[6] 吴仲棠, 代修彦, 桂中楼, 等. 材料工程, 1995, 6: 35- 37.
[7] 出川 通, 音谷登平. 铁と 钢, 1987, 14: 1691- 1697.
[8] 刘彦海. 耐火材料, 1998, 32 (3): 149- 15 .
[9] A F Wilhelm and J U Diter. Arch Eisenhüttenwes, 197 , 41 (5): 361- 367.
[1] W L Worrell and J Chipman. Trans TMS AIME. 1964, 23 : 1682- 169 .
[11] F Vachet, Pdesre and E Bonnier. Comptes Rendus Acad Soc. Paris. 1965, 26 : 453- 46 .
[12] S W Cho, H Suito. Metall Mater Trans B, 1995, 26: 249- 253.
[13] 杨克努, 孙从熙, 沈加年. 钢铁, 1982, 17 (2): 9- 16.
[14] 牛建平, 杨克努, 孙晓峰, 等. 金属学报, 2 1, 37 (5): 499 - 5 2.

收稿日期: 2 1- 5-14
作者简介: 牛建平 (1962 -), 男, 副教授, 博士研究生, 联系地址: 沈阳市沈河区文化路 72 号中国科学院金属研究所六室 (11 16)。