

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170719001

用于油水分离的超疏水氧化锌海绵的制备及其性能

程千会, 刘长松

(青岛理工大学 机械工程学院, 山东 青岛 266520)

摘要: 针对目前油水分离材料制备工艺复杂、成本较高或性能较差的问题, 利用简单的溶剂热法将纳米氧化锌涂覆在商用聚氨酯海绵的表面, 随后用十六烷基三甲氧基硅烷进行改性, 成功制备了具有优异的油水分离特性的超疏水超亲油聚氨酯海绵。结果表明, 该油水分离材料与水的接触角可高达 160° , 而油滴可在 2 s 内被完全吸收, 且对各类油品都具有较高的吸油能力, 均可达自身重量 25 倍左右。通过对油水分离后收集的油分进行 FTIR 检测分析发现所制备的油水分离材料具有优异的油水分离性能。制备的油水分离材料的涂层与海绵之间具有较强的粘附力, 在丙酮溶液中超声振荡 9 h 之后仍保持良好的超疏水特性。另外, 制备的超疏水超亲油聚氨酯海绵具备较好的耐酸碱腐蚀性能和重复利用性能, 在重复吸油-脱油过程 200 次以后仍能保持超疏水超亲油特性。

关键词: 聚氨酯海绵; 氧化锌; 高覆盖率; 油水分离

中图分类号: TG174.45

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)01-0148-08

Fabrication and Properties of Superhydrophobic ZnO Sponge for Oil-Water Separation

CHENG Qian-hui, LIU Chang-song

(School of Mechanical Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, Shandong)

Abstract: Recently, there still have some problems for the oil-water separation materials, such as high cost, complicated preparation process and poor performance of oil-water separation materials, which seriously limit their applications. To solve these problems, commercial polyurethane sponge was modified via simple solvothermal method and chemical vapor deposition method. Then a thick superhydrophobic ZnO micro-particles coating was prepared onto the surface of the polyurethane sponge. The results show that the as-prepared sponge possesses excellent superhydrophobicity and superoleophilicity. The resulted sponge exhibits high water contact angle of 160° and the oil droplet is adsorbed within two seconds. Moreover, the resulted sponge has high oil-absorption capacity for various oils, and shows oil-adsorption capacities up to 25 times of its own weight. The FTIR analysis of oil collected from oil water separation shows that the prepared oil-water separation material has excellent oil-water separation performance. Due to its good adhesion between the coating and sponge, the as-prepared sponge shows high durability and the materials still maintain excellent superhydrophobicity after ultrasonication in acetone for 9 h. Additionally, the superhydrophobic sponges can resist acid and alkali attacks, and have good reusability. The materials still have excellent superhydrophobicity and superoleophilicity after the repeated absorption-desorption processes for 200 cycles.

Keywords: polyurethane sponge; ZnO; high coverage rate; oil-water separation

收稿日期: 2017-07-19; 修回日期: 2017-11-06

网络出版日期: 2018-01-05 11:34; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180105.1134.002.html>

通讯作者: 刘长松 (1973—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 纳米材料; E-mail: 66218483@qq.com

基金项目: 青岛市自然科学基金 (11244(2)JCH)

Fund: Supported by Qingdao Natural Science Foundation (11244(2)JCH)

引文格式: 程千会, 刘长松. 用于油水分离的超疏水氧化锌海绵的制备及其性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(1): 148-155.

CHENG Q H, LIU C S. Fabrication and properties of superhydrophobic ZnO sponge for oil-water separation[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(1): 148-155.

0 引言

近年来,随着经济的快速发展,人类在生产生活中产生了大量的废水。同样,频繁发生的石油泄漏所引发的海洋污染事件也引起了人们的广泛关注。如何快速高效的处理这些被油污染的水资源已经成为了亟待解决的问题^[1-3]。随着材料科学与仿生学的快速发展,具有仿生界面性能的超疏水超亲油油水分离材料为解决油水分离问题提供了新的选择。研究人员制备了各种各样的仿生界面材料用于油水分离,如一维粉末材料^[4-5]、二维薄膜材料^[6-7]、三维多孔材料^[8]。其中,三维多孔材料如石墨烯^[9]、碳纳米管^[10]、纤维素气凝胶^[11]等由于其丰富的多孔结构增加了表面积以及良好的弹性,从而使其具备了较大的吸油能力和良好的重复使用性能。但上述三维多孔材料制备工艺复杂,成本较高,不适合大批量生产,而商用聚氨酯海绵以其低廉的价格和丰富的孔隙结构^[12]引起了研究人员的关注。

聚氨酯海绵材料是一种具有多孔结构的高分子材料,目前聚氨酯海绵已被广泛应用于制备油水分离材料^[13-15]。Zhu^[16]等人使用三甲氧基硅烷正己烷溶液通过一步溶液浸泡法在聚氨酯海绵表面涂覆了一层超疏水的聚硅氧烷使海绵不仅具有粗糙结构而且降低了表面能,成功制备了超疏水海绵用于油水分离,且具有较高的重复使用性。Liu^[17]等人用氧化锌和硬脂酸对聚氨酯海绵进行改性,成功制备了高疏水的油水分离材料,所制备材料与水的接触角为 135° ,可重复循环50次。Li^[18]等人用溶剂热法和溶胶凝胶法相结合的方法将氧化锌涂覆在海绵表面,之后用棕榈酸改性得到材料用于油水分离。Wang^[19]等通过多巴胺的氧化自聚合反应将碳纳米管涂覆于聚氨酯海绵上,以此来增强海绵的性能,并用疏水性十八胺进行修饰,所制备的复合材料可用于油水分离,且可重复循环150次。另外,Calcagnile^[20]等人通过对商用聚氨酯海绵用聚四氟乙烯和磁性金属纳米粒子进行改性,制得了具有磁性的油水分离材料,可以通过磁力驱动在水面进行油水分离。综上所述,研究人员对于用聚氨酯海绵改性的油水分离材料有了一定的研究并取得了一些显著的成果,但是这些材料制备工艺及材料本身性能还存在一

定的缺陷。如制备工艺繁琐复杂且成本较高,制备过程中用到的化学试剂对环境有很大危害,或由于超疏水涂层覆盖率较低造成油水分离材料性能不佳。涂层的覆盖率将直接影响海绵的超疏水特性及吸油能力,由于海绵复杂的三维结构以及较大的表面积,且海绵内部不易进行化学反应,如何使海绵每条骨架都涂上高覆盖率的涂层成为了关键。

为简化制备工艺,降低成本,并提高涂层的覆盖率和材料的性能,文中采用溶剂热法,选用无水乙醇作为溶剂,在海绵表面涂覆了一层具有高覆盖率的ZnO涂层,使涂层与海绵骨架之间良好粘附,随后用化学气相沉积的方法进行改性,以期得到具有超疏水超亲油特性的超疏水聚氨酯海绵。

1 材料与方法

1.1 试验材料

聚氨酯海绵(浙江省杭美电子商务有限公司),孔平均直径约为 $350\text{ }\mu\text{m}$;丙酮(99.5%,烟台三和化学试剂);六水硝酸锌(99.0%,天津市光复科技发展有限公司);六次甲基四胺(99%,上海埃彼化学试剂有限公司);无水乙醇(99.7%,天津市富宇精细化工有限公司);石油醚(天津市富宇精细化工有限公司);盐酸(36%,上海埃彼化学试剂);氢氧化钠(96%,上海埃彼化学试剂);正己烷(97%,天津市富宇精细化工有限公司),以上试剂均为分析纯。去离子水(上海砾鼎水处理仪器);十六烷基三甲氧基硅烷(质量分数为99%,阿拉丁工业公司);润滑油、93号汽油(中国石油有限公司);机油(一汽大众有限公司);大豆油(益海嘉里粮食食品有限公司)。

1.2 试验方法

将商用聚氨酯海绵剪成 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的立方体,依次用石油醚、无水乙醇、去离子水各超声清洗1 h,之后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中烘干。取50 mL六次甲基四胺乙醇溶液(0.1 mol/L),以约2滴/秒的速度将其滴入50 mL硝酸锌乙醇溶液(0.1 mol/L)中,边滴加边搅拌,滴加完毕后继续搅拌5 min即得到混合均匀的反应溶液。将上述溶液倒入聚四氟乙烯瓶中,将海绵浸入溶液中,用聚四氟乙烯瓶密封后置于 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱加热4 h,加热后从

溶液中取出海绵, 用去离子水反复冲洗, 置于 60 ℃ 干燥箱中烘干。随后将氧化锌海绵用 20 μL 的十六烷基三甲氧基硅烷在 130 ℃ 干燥箱中保温 3 h 进行改性处理。

1.3 表征与分析

采用扫描电子显微镜 (SEM, S-3500N, Hitachi, 日本) 对试样的表面形貌进行观察。采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 ADVANCE, Bruker, 德国) 对试样进行表面成分和物相分析。采用接触角测试仪 (JC2000C1B, 中晨, 上海) 测量液滴在试样表面的接触角, 每滴液滴的体积为 5 μL, 在试样表面选取 4 个不同位置进行测定, 取平均值作为测量结果。采用傅里叶变换红外光谱仪 (Tensor27, Bruker, 德国) 检测试样油水分离后试样所收集油的化学成分。

吸油能力用基于质量计算得到的吸油能力比值 k 来表征。将超疏水超亲油聚氨酯海绵未吸油之前的质量记为 M_1 , 将所制备的海绵轻轻的置于油面之上, 受超亲油特性的影响, 海绵会快速吸满油下沉, 将吸油之后的海绵取出沥油 30 s, 此时海绵的质量记为 M_2 , 则吸油能力比值 k 由下式

计算可得:

$$k = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 表面形貌及润湿性能

超疏水表面的特殊润湿性主要由两个关键因素决定: 表面微观形貌和低表面能物质。所以超疏水表面的制备主要分为两步, 一是在材料表面制备微观粗糙结构, 二是用低表面能物质进行修饰。即通过溶剂热法将具有高覆盖率的纳米氧化锌涂层涂覆在聚氨酯海绵表面, 纳米氧化锌为海绵提供超疏水必备的粗糙结构, 随后用十六烷基三甲氧基硅烷进行修饰, 为纳米氧化锌提供长烷基链, 使制备的聚氨酯海绵具有较低的表面能, 从而具有特殊的润湿性能。具体制备过程示意如图 1 所示。

图 2 为原始海绵和超疏水超亲油海绵的 SEM 形貌。由图 2(a) 可以看出, 原始海绵的骨架表面非常平整光滑。乙醇具有很低的表面张力和介电常数, 选择乙醇作为水热反应的溶剂可以降低生

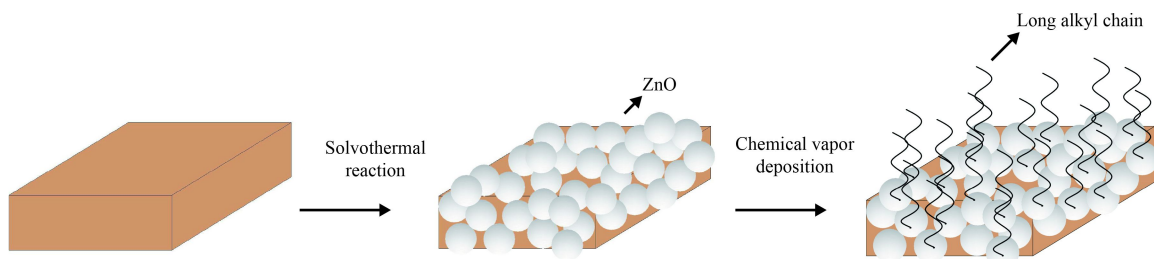


图 1 超疏水超亲油聚氨酯海绵的制备过程示意图

Fig.1 Illustration for the fabrication of superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge

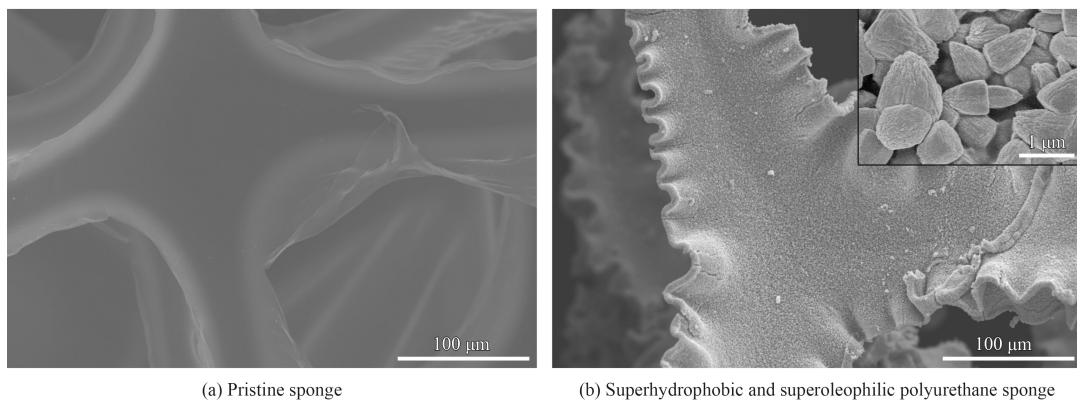


图 2 原始海绵和超疏水超亲油海绵的 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of the pristine sponge and superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge

成 ZnO 纳米晶的能量, 从而影响 ZnO 的成核和生长速率, 使其在海绵表面生成了大量的 ZnO 晶核, 使 ZnO 涂层达到了高覆盖率。另外, 乙醇的存在对 ZnO 晶核的生长具有抑制作用, 因此在乙醇溶液中 ZnO 各晶面的生长速度都比较缓慢, ZnO 呈颗粒状^[21-22]。如图 2(b) 所示, 由于在乙醇中长时间浸泡, 使聚氨酯海绵的骨架边缘形成了波浪状的褶皱, 而且可以看到海绵表面涂覆了一层密密麻麻的氧化锌颗粒, 放大之后 (如图 2(b) 右上角图片) 可以看到, 氧化锌微粒表面上存在有纳米级的凹凸, 这种微纳米相结合的粗糙结构使海绵具备了优异的超疏水特性。

制备得到的超疏水超亲油聚氨酯海绵与水 and 油滴的接触角图像如图 3 所示。由图 3(a) 所示, 所制备的海绵与水的接触角为 $(160^{\circ}\pm 5^{\circ})$, 图 3(a) 左上角图片为海绵内部与水滴的接触角图像, 可得接触角为 $(150^{\circ}\pm 5^{\circ})$, 由此可知, 选择乙醇作为溶剂, 可促进水热反应时海绵内部的溶液交换, 使海绵内部也具备优异的超疏水特性, 这在吸油能力方面也有充分的体现。由图 3(b) 可以看出,

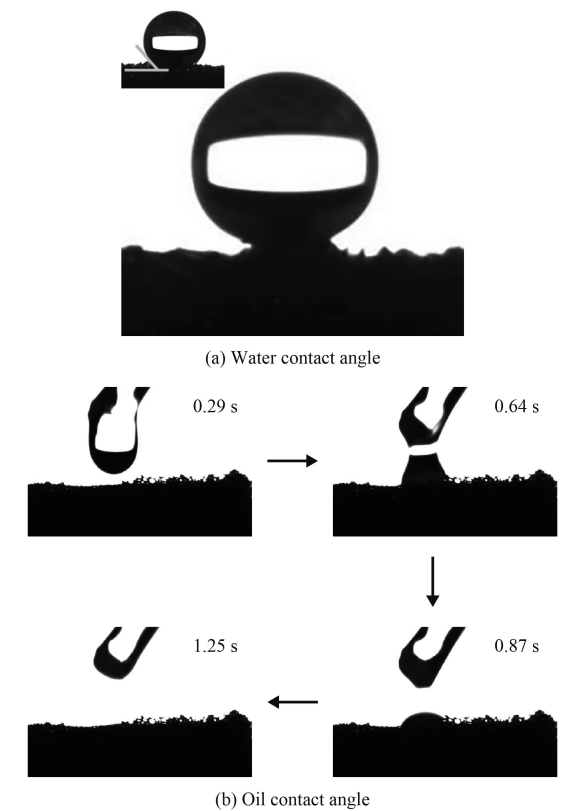


图 3 超疏水超亲油聚氨酯海绵与水 and 油滴 (大豆油) 的接触角
Fig.3 Optical images of water and oil contact angle of superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge

油滴在所制备的海绵表面迅速铺展开来, 所制备的海绵在 2 s 内将油完全吸收, 这说明所制备的海绵具备良好的超亲油性能。

为了分析所制备海绵表面物质的成分, 对超疏水超亲油海绵表面进行了 XRD 表征如图 4 所示。从图中可以看出, 在衍射角 (2θ) 为 31.843° 、 34.512° 、 36.284° 、 47.485° 、 56.602° 和 62.757° 处出现的衍射峰, 分别对应 ZnO 标准衍射卡 (JCPDS No:36-1451) 中的面指数 (100)、(002)、(101)、(102)、(110) 和 (103)。另外, 在图谱中除 ZnO 峰外没有其它的杂质峰, 表明所制备海绵表面的物质主要成分是 ZnO。

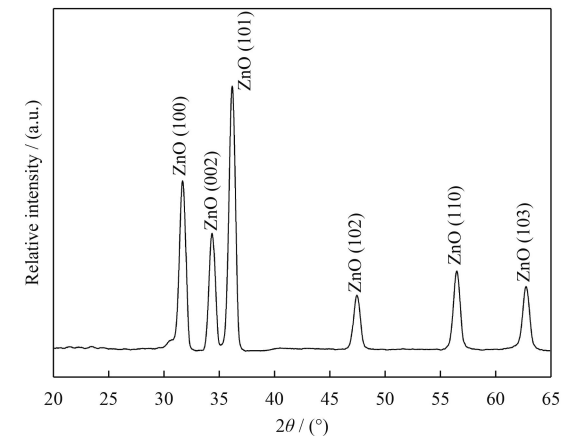


图 4 超疏水超亲油聚氨酯海绵表面的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge

2.2 油水分离性能及吸油能力

为评价所制备的海绵的油水分离性能, 对超疏水超亲油聚氨酯海绵处理海面溢油的情况进行了模拟。为方便观察油水体积的变化, 特选用带刻度的量筒来盛放油水混合物 (如图 5 所示)。为了便于观察油水分离过程, 用黄色染色剂和蓝色染色剂分别对大豆油和水进行染色。

由图 5 可以看出, 将海绵施加外力使其沉入油水混合物, 由于海绵的浮力及超疏水特性, 海绵很快浮在油水混合物表面, 随后将油完全吸收。将吸满油的海绵从量筒取出后可以看到, 水面的刻度几乎无变化。油水分离后超疏水超亲油聚氨酯海绵所吸收的油可以通过简单的挤压进行回收, 为了说明所制备的海绵对油水混合物的选择性能, 随后对回收的大豆油进行 FTIR 分析, 如图 6 所示。

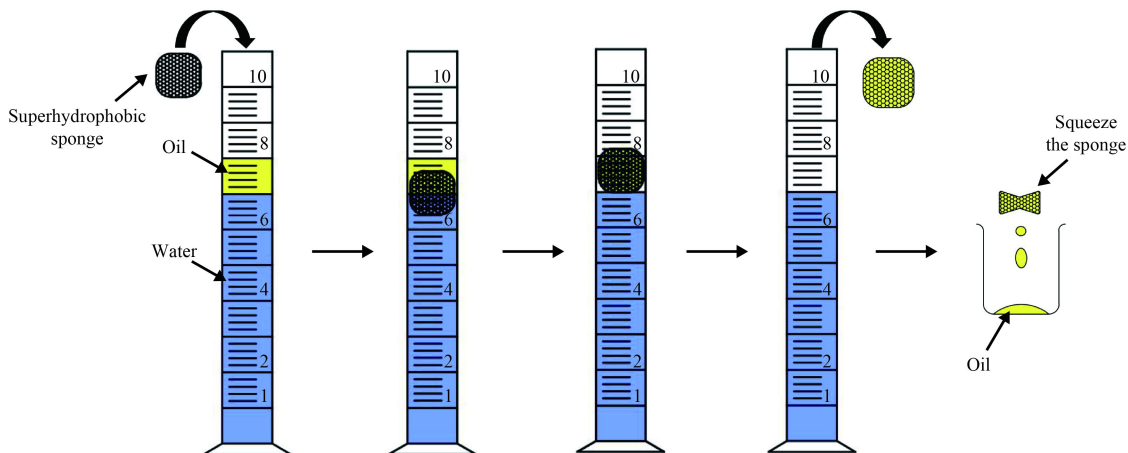


图 5 超疏水超亲油聚氨酯海绵在进行油水分离时的示意图

Fig.5 Illustration for oil-water separation of superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge

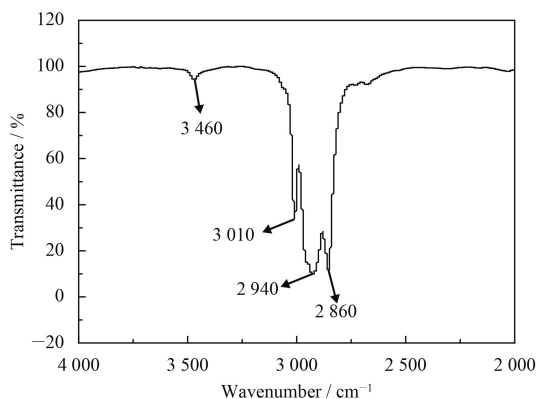


图 6 超疏水超亲油聚氨酯海绵经油水分离后收集的油的 FTIR 图谱

Fig.6 FTIR spectra of the collected oil after oil-water separation of superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge

由图 6 可以看出,回收油的红外光谱图中在 $\sim 3\,010$ 、 $\sim 2\,940$ 、 $\sim 2\,860\text{ cm}^{-1}$ 处有强烈的吸收峰,这些峰均为大豆油的特征峰。据先前的研究表明^[23],若回收的油中有水分存在,应在 $\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处出现较强的吸收峰,但图中在 $\sim 3\,460\text{ cm}^{-1}$ 处只出现了一个极小的峰值,这说明回收的大豆油中只有极少的水分存在,所制备的海绵对油水混合物具有较高的选择能力。

使用 5 种油品(大豆油、汽油、机油、润滑油、正己烷)对超疏水超亲油聚氨酯海绵的吸油能力进行测试,具体见图 7 所示。由图 7 可以看出,所制备的油水分离材料对各类油品的吸油能力高达自身重量的 25 倍。这表明所制备材料的高孔隙率以及高覆盖率的 ZnO 涂层使海绵具备较高的吸油能力。

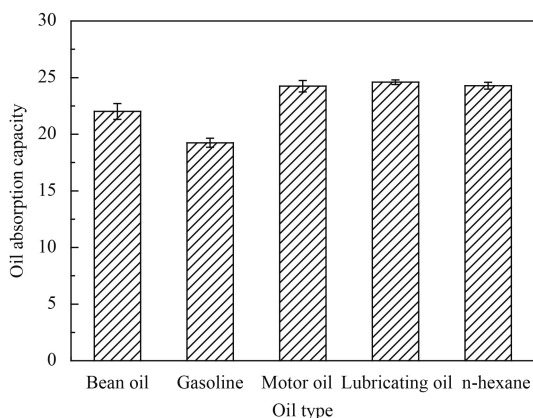


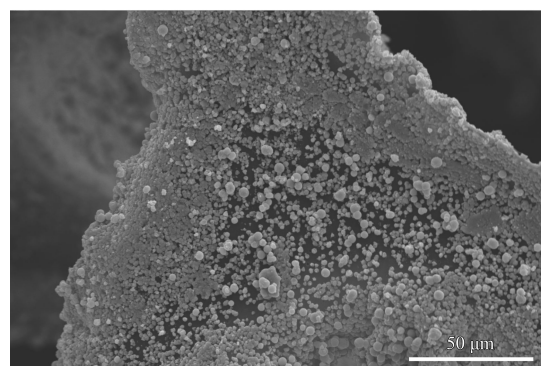
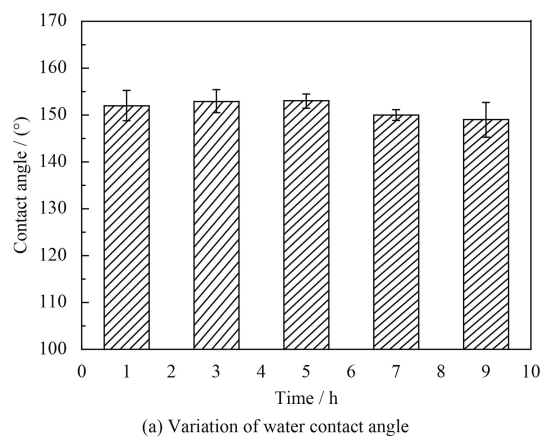
图 7 超疏水超亲油聚氨酯海绵对各类油品的吸收能力

Fig.7 Oil absorption capacities of superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge for various oils

2.3 粘附力

在制备油水分离材料的过程中,超疏水涂层与材料之间的粘附力是影响油水分离材料性能的关键。涂层与材料之间的粘附力直接影响油水分离材料的重复使用性能,若涂层与材料之间的粘附力较差,涂层脱落,还会对环境造成二次污染。

通过超声振荡来测试 ZnO 涂层与海绵之间的粘附力。先将制备的海绵置于 10 mL 丙酮中进行超声振荡,超声时间分别为 1、3、5、7 和 9 h。随后将材料取出用无水乙醇和去离子水简单清洗,置于 60 °C 干燥箱中烘干。之后对超声振荡后的材料进行接触角测量及扫描电镜观察。测得的接触角值如图 8 所示。超疏水超亲油聚氨酯海绵在丙酮中振荡不同时间之后,接触角稍有变化,但都约为 150°,仍然为超疏水。图 8(b) 是超疏水超



(b) SEM images of the resulted sponge after sonication in acetone for 9 h

图 8 超疏水超亲油聚氨酯海绵在丙酮中超声不同时间后接触角的变化趋势以及在丙酮中超声 9 h 后海绵的 SEM 形貌

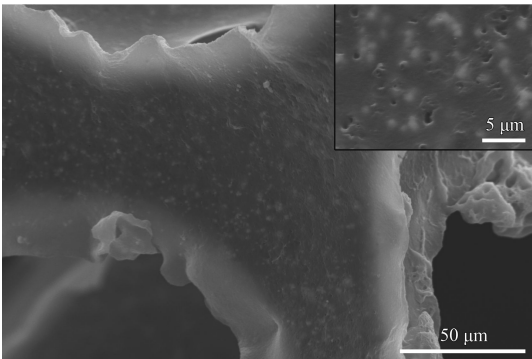
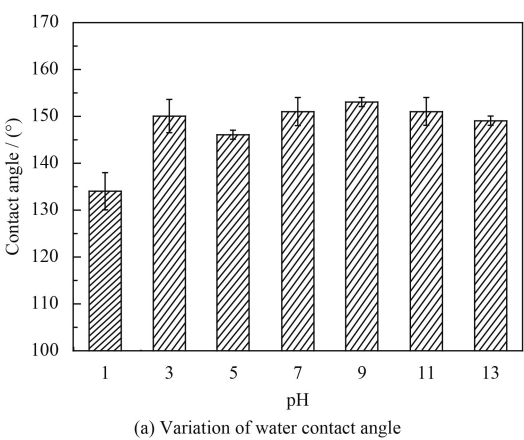
Fig.8 Water contact angle of the superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge after sonication acetone for different durations and SEM image of the sponges after sonication in acetone for 9 h

亲油聚氨酯海绵在丙酮中超声振荡 9 h 后海绵骨架的 SEM 形貌。如图所示, 虽然有极少量的 ZnO 脱落, 但仍有大量的 ZnO 粘附在海绵骨架上, 使海绵处于超疏水状态。这说明超声对所制备的油水分离材料的影响较小, ZnO 涂层与海绵骨架之间的粘附力较强。

2.4 耐酸碱性能

考虑到处理海面溢油时的实际情况, 文中通过将所制备的海绵漂浮在 pH 为 1~13 的溶液中 12 h 来测试其耐酸碱腐蚀的性能。分别用盐酸和氢氧化钠配制 pH 为 1~13 的溶液各 10 mL, 随后将海绵材料置于溶液之上 12 h 后测量其接触角。

测得的接触角值如图 9 所示, 在 pH 值为 3~13 的溶液中漂浮 12 h 后, 海绵与水的接触角均约为 150°, 仍然保持较好的超疏水特性。而在 pH=1 的强酸性溶液中, 海绵与水的接触角降低为



(b) SEM images of the resulted sponge after floating on aqueous solutions of pH=1 for 12 h

图 9 超疏水超亲油聚氨酯海绵在 pH 为 1~13 的溶液上漂浮 12 h 后与水的接触角和在 pH 为 1 的溶液上漂浮 12 h 之后海绵的 SEM 形貌

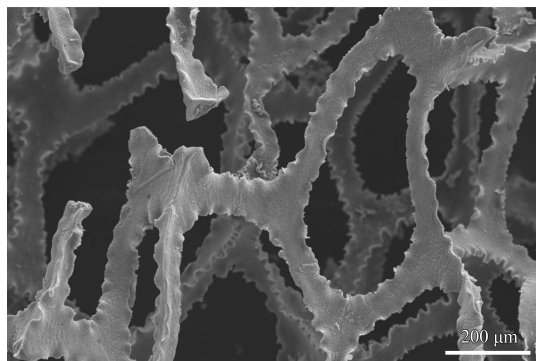
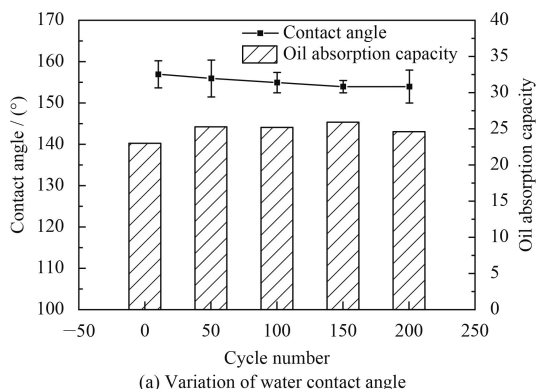
Fig.9 Water contact angle of the superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge after floating them on aqueous solutions of pH=1-13 for 12 h and SEM images of the sponges after floating on aqueous solutions of pH=1 for 12 h

约 135°。所制备的海绵在 pH=1 的溶液中漂浮 12 h 后, 海绵骨架表面的 ZnO 涂层已被完全腐蚀。放大后 (图 9(b) 右上角图片) 可见海绵表面经腐蚀出现了凹坑, 粗糙结构的缺失使海绵丧失了超疏水特性。所以, 所制备的油水分离材料适用于弱酸性和碱性环境中。

2.5 重复利用性能

油水分离材料良好的重复利用性能在实际应用中具有非常重要的作用。采用多次吸油-脱油后海绵的接触角和吸油能力来评价超疏水超亲油聚氨酯海绵的重复使用性能。测试方法如下: 烧杯内放置足量大豆油, 将所制备的海绵轻轻置于油面之上, 吸油 1 min 后取出, 将油挤出, 随后重复此吸油-脱油的过程, 测试其接触角和吸油能力变化。

如图 10(a) 所示, 所制备的海绵在经过 200 次循环之后, 接触角仍保持在 150° 左右, 且吸油能力与最初的状态相比无太大变化。如图 10(b) 所示, 海绵表面 SEM 形貌表明在经过 200 次循环之后, ZnO 涂层仍然覆盖在海绵骨架表面, 这说明所制备的海绵具有良好的重复利用性能。



(b) SEM image of the resulted sponge after repeating 200 cycles

图 10 超疏水超亲油聚氨酯海绵经过循环吸油-脱油过程之后的接触角和吸油能力变化趋势及重复 200 次之后海绵骨架的 SEM 形貌

Fig.10 Water contact angle and oil absorption capacity of the superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge in repeated absorption/collection processes and SEM image of the superhydrophobic sponges after repeated absorption-desorption processes for 200 cycles

3 结 论

(1) 通过简单的溶剂热法和化学气相沉积法对普通商用聚氨酯海绵进行改性, 成功制备了用于油水分离的超疏水超亲油聚氨酯海绵。

(2) ZnO 涂层的高覆盖率以及具有微纳米分层结构的 ZnO 微粒使海绵具有超疏水特性以及较高的吸油能力。

(3) FTIR 表征显示所制备的材料具有较高的油水分离能力。超声测试表明 ZnO 涂层与海绵之

间具有的粘附力, 且所制备的海绵在弱酸性和碱性环境中均展示出优异的超疏水特性。

(4) 所制备的油水分离材料具有良好的重复使用性能。制备的油水分离材料为处理油污染提供了一种简单、经济、高效的方法。

参考文献

- [1] HASSLER B. Accidental versus operational oil spills from shipping in the Baltic Sea: risk governance and management strategies[J]. *Ambio*, 2011, 40(2): 170-178.
- [2] AL-MAJED A A, ADEBAYO A R, HOSSAIN M E. A sustainable approach to controlling oil spills[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 113(1): 213-227.
- [3] SHANNON M A, BOHN P W, ELIMELECH M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. *Nature*, 2008, 452(7185): 301-310.
- [4] 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.
- [5] 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(12): 249-256.
- [6] CHENG B, LI Z J, LI Q X, et al. Development of smart poly(vinylidene fluoride)-graft-poly(acrylic acid) tree-like nanofiber membrane for pH-responsive oil/water separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 534: 1-8.
- [7] DENG D, PRENDERGAST D P, MACFARLANE J, et al. Hydro-phobic meshes for oil spill recovery devices[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(3): 774-781.
- [8] CHOI S J, KWON T H, IM H, et al. A polydimethylsiloxane (PDMS) sponge for the selective absorption of oil from water[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(12): 4552-4556.
- [9] 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): 4421-4425.
- [10] GUI X, WEI J, WANG K, et al. Carbon nanotube sponges[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(5): 617-621.
- [11] KORHONEN J T, KETTUNEN M, RAS R H A, et al. Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2011, 3(6): 1813-1816.
- [12] WU L, ZHANG J, LI B, et al. Mechanical- and oil-durable super-hydrophobic polyester materials for selective oil absorption and oil/water separation[J]. *Journal of Colloid & In-*

- terface Science, 2014, 413(1): 112-117.
- [13] ZHOU X, ZHANG Z, XU X, et al. Facile fabrication of superhydrophobic sponge with selective absorption and collection of oil from water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(27): 9411-9416.
- [14] LIU Y, MA J, WU T, et al. Cost-effective reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge as a highly efficient and reusable oil-absorbent[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(20): 10018-10026.
- [15] 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(7): 7908-7912.
- [16] ZHU Q, CHU Y, WANG Z, et al. Robust superhydrophobic polyurethane sponge as a highly reusable oil-absorption material[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(17): 5386-5393.
- [17] LIU J, CHANG M J, TENGGEER M, et al. Fabrication of highly hydrophobic polyurethane foam for the oil-absorption application[J]. Materials Science Forum, 2014, 809(14): 169-174.
- [18] LI B, LIU X, ZHANG X, et al. Rapid adsorption for oil using superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2015, 90(11): 2106-2112.
- [19] WANG H, WANG E, LIU Z, et al. A novel carbon nanotubes reinforced superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge for selective oil-water separation through a chemical fabrication[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 3(1): 266-273.
- [20] CALCAGNILE P, FRAGOULI D, BAYER I S, et al. Magnetically driven floating foams for the removal of oil contaminants from water[J]. ACS Nano, 2012, 6(6): 5413-5419.
- [21] 李酩, 凤慧云, 邹云玲, 等. 溶剂介质对 ZnO 晶体极性生长的影响[J]. 兰州理工大学学报, 2008, 34(6): 30-33.
- LI Y, FENG H Y, ZOU Y L, et al. Effect of solvent medium on polarity growth of crystalline of ZnO[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2008, 34(6): 30-33 (in Chinese).
- [22] 李宏宇. 水热法制备形貌可控的氧化锌纳米结构阵列的研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2011.
- LI H Y. Research on ZnO nanorod arrays for controlling morphology by hydrothermal synthesis[D]. Beijing: Journal of China University of Geosciences, 2011 (in Chinese).
- [23] GUAN L, XU H, HUANG D. Investigation on states of water in different hydrophilic polymers by DSC and FTIR[J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18(4): 681-689.

(责任编辑: 常青)