

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104888497 A

(43) 申请公布日 2015.09.09

(21) 申请号 201510280684.X

(22) 申请日 2015.05.28

(71) 申请人 南京理工大学

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫200号

(72) 发明人 熊党生 王楠 李梦桐

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心

32203

代理人 邹伟红 朱显国

(51) Int. Cl.

B01D 17/022(2006.01)

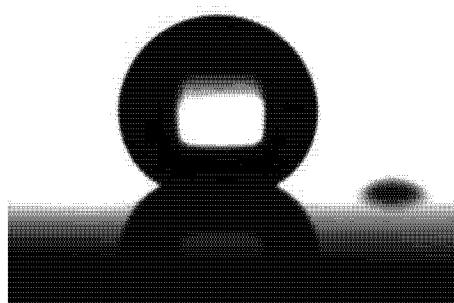
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种超疏水、超亲油氟碳树脂块体及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种超疏水、超亲油纳米复合氟碳树脂块体及制备方法，首先采用还原法制备纳米金属氧化镍颗粒，并用氟硅烷进行改性，得到低表面能金属氧化物纳米颗粒；然后将改性金属氧化物纳米颗粒与聚偏氟乙烯粉末混合，加入发泡剂后高温烧结形成多孔复合氟碳树脂块体材料。本发明制备的树脂具有超疏水、超亲油的特性，和良好的油水分离效果，磨损后依然保持其超疏水特性。



1. 一种超疏水、超亲油复合改性氟碳树脂，其特征在于，所述树脂由以下步骤制备：

(1) 将纳米镍氧化物颗粒加入到十七氟癸基三乙氧基硅烷的乙醇溶液中静置，得到改性纳米镍颗粒；

(2) 将改性纳米镍颗粒与高分子材料聚偏氟乙烯均匀混合，加入发泡剂偶氮二甲酰胺后高温烧结，得到多孔超疏水、超亲油复合氟碳树脂材料。

2. 如权利要求 1 所述的超疏水、超亲油复合改性氟碳树脂，其特征在于，步骤(1)中，所述的纳米镍氧化物颗粒通过以下步骤制得：在 60~90℃下，在六水硫酸镍溶液中搅拌滴加硼氢化钠溶液，滴加完毕后，过滤；将过滤后的固体采取间歇性超声处理、于室温下干燥，再研磨后得到所述颗粒。

3. 如权利要求 2 所述的超疏水、超亲油复合改性氟碳树脂，其特征在于，六水硫酸镍与硼氢化钠的摩尔比为 1:1 ~1:1.7。

4. 如权利要求 2 所述的超疏水、超亲油复合改性氟碳树脂，其特征在于，间歇性超声处理时间为 10min，工作 2s，停止 1s；干燥时间为 48 小时以上。

5. 如权利要求 1 所述的超疏水、超亲油复合改性氟碳树脂，其特征在于，步骤(1)中，十七氟癸基三乙氧基硅烷的乙醇溶液的摩尔浓度为 0.002~0.00225 mol/L；静置时间为 3 小时以上。

6. 如权利要求 1 所述的超疏水、超亲油复合改性氟碳树脂，其特征在于，步骤(2)中，聚偏氟乙烯、改性纳米氧化镍颗粒与发泡剂的重量比为 1: 1.2: 0.03~1:1.8:0.03。

7. 一种超疏水、超亲油复合改性氟碳树脂的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 将纳米镍氧化物颗粒加入到十七氟癸基三乙氧基硅烷的乙醇溶液中静置，得到改性纳米镍颗粒；

(2) 将改性纳米镍颗粒与高分子材料聚偏氟乙烯均匀混合，加入发泡剂偶氮二甲酰胺后高温烧结，得到多孔超疏水、超亲油复合氟碳树脂材料。

8. 如权利要求 7 所述的超疏水、超亲油复合改性氟碳树脂的制备方法，其特征在于，步骤(1)中，十七氟癸基三乙氧基硅烷的乙醇溶液的摩尔浓度为 0.002~0.00225 mol/L；静置时间为 3 小时以上。

9. 如权利要求 7 所述的超疏水、超亲油复合改性氟碳树脂的制备方法，其特征在于，步骤(2)中，聚偏氟乙烯、改性纳米氧化镍颗粒与发泡剂的重量比为 1: 1.2: 0.03~1:1.8:0.03。

一种超疏水、超亲油氟碳树脂块体及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种疏水块体树脂材料制备方法,特别是一种具有油水分离效果的超疏水、超亲油复合氟碳树脂块体材料,属于疏水材料领域。

背景技术

[0002] 随着石油开采以及石油运输业的发展,石油工业在采油、炼油过程中,会产生大量的油料废水,直接影响饮用水资源和地下水资源、危害人体健康、污染大气等。油类在运输、加工以及应用的过程中的泄漏以及排放对环境的污染也是与日俱增的。尤其是海洋油轮的泄漏,对海洋造成大面积的污染,严重威胁着海洋生物的生存以及人类的生存环境。油膜在光照下,会分解产物中存在很多有害物质,使得水中的生物死亡,这些生物会通过食物链进入人体内,从而影响人类身体健康。。因此,开发高效、持久的油水分离方式,对处理海洋油污泄漏以及工业废水净化具有重大意义。目前国内外对含油废水的主要处理方式是有重力沉降、吸附、气浮、过滤、生化反应、超声波处理等,但是这些方法耗时长、效率低、费用高。

[0003] 台湾的 Chih-Feng Wang 课题组采用碳纳米管和聚二甲基硅氧烷结合的方式,制备了具有较高油水分离效率聚氨酯海绵 (C. F. Wang, S. J. Lin, *Acs Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 8861–8864)。该海绵的水滴接触角为 162°,与油的接触角几乎为 0°。在真空泵的作用下,可以有效的吸收水中的油,实现较高的油水分离效率。张俊平课题组则以正硅酸四乙酯和正十六烷基三甲氧基硅烷为基础硅源,采用溶胶凝胶法,在聚酯纤维上面制备了超疏水、超亲油的油水分离织物,并且该织物可以保持相对较长时间的油水分离效果 (L. Wu, J. Zhang, B. Li, A. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, 413 (2014) 112–117)。刘为民课题组制备的超疏水海绵具有较好的油水分离效率,同时海绵耐压性能良好 (B. Wang, J. Li, W. Liang, Y. Zhang, L. Shi, Z. Guo, W. Liu, *Acs Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 1827–1839)。以上的制备方式,吸油时间长,对油的吸收率较低。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种超疏水、超亲油复合氟碳树脂块体材料及其制备方法,该材料具有较高的油水分离效率和较好的机械性能。

[0005] 实现本发明目的的技术解决方案为:一种超疏水、超亲油复合改性氟碳树脂及其制备方法,所述树脂由以下步骤制备:

[0006] (1) 于 60 ~ 90℃下,在六水硫酸镍溶液中搅拌滴加硼氢化钠溶液,滴加完毕后,过滤,得到纳米金属镍颗粒;

[0007] (2) 将步骤(1)得到的纳米镍颗粒进行间歇性超声处理、于室温下干燥,再研磨后得到纳米镍氧化物颗粒;

[0008] (3) 将步骤(2)得到的纳米镍氧化物颗粒加入到十七氟癸基三乙氧基硅烷 (FAS) 的乙醇溶液中静置,得到改性纳米镍颗粒;

[0009] (4) 将步骤(3)得到的纳米镍颗粒与高分子材料聚偏氟乙烯(PVDF)均匀混合,加入发泡剂偶氮二甲酰胺后高温烧结,得到多孔超疏水、超亲油复合氟碳树脂材料。

[0010] 其中,步骤(1)中,六水硫酸镍溶液、硼氢化钠溶液摩尔比为1:1~1:1.7。

[0011] 步骤(2)中,间歇性超声处理时间为10min,工作2s,停止1s;干燥时间为48小时以上。

[0012] 步骤(3)中,十七氟癸基三乙氧基硅烷的乙醇溶液的摩尔浓度为0.002~0.00225mol/L;静置时间为3小时以上。

[0013] 步骤(4),聚偏氟乙烯(PVDF)、改性纳米氧化镍颗粒与发泡剂的重量比为1:1.2:0.03~1:1.8:0.03。

[0014] 与现有技术相比,本发明的显著优点为:1)改性高分子聚合物与改性纳米颗粒相复合,制备出多孔超疏水、超亲油树脂块体材料,使其具备较高的油水分离效率;2)本发明制备的块体材料内部呈现多孔结构,可以吸收较多的油污;3)经过摩擦磨损以后,新形成的界面仍然具有超疏水、超亲油的特性,不影响其正常使用。

[0015] 下面结合附图对本发明作进一步详细描述。

附图说明

[0016] 图1为本发明实例1的水滴接触角。

[0017] 图2为本发明实例1的油滴接触角。

[0018] 图3为本发明实例2的水滴接触角。

[0019] 图4为本发明实例2的油滴接触角。

[0020] 图5为本发明实例3的水滴接触角。

[0021] 图6为本发明实例3的油滴接触角。

[0022] 图7为本发明实例2的油水分离测试。

[0023] 图8为本发明实例2的刀片刮擦后树脂表面超疏水现象。

具体实施方式

[0024] 本发明的一种超疏水、超亲油氟碳树脂块体材料,该材料由改性纳米氧化镍颗粒和PVDF聚合物复合而成,内部具有大范围多孔网络结构,对油、水具有选择性吸附性,可以实现油水分离。同时,经过摩擦磨损以后仍然具有超疏水、超亲油的特性。本发明的一种超疏水、超亲油复合氟碳树脂的制备方法包括以下步骤:

[0025] (1) 将恒温水浴下对六水硫酸镍溶液进行搅拌,搅拌保持温度60~90℃,滴加硼氢化钠溶液,六水硫酸镍溶液、硼氢化钠溶液摩尔比为1:1~1:1.7;待滴加完毕以后,过滤,得到纳米金属镍颗粒;

[0026] (2) 将步骤(1)制备得到纳米镍颗粒进行间歇性超声处理10min、25℃下干燥48小时、研磨得到纳米镍氧化物颗粒;

[0027] (3) 将步骤(2)制备得到纳米镍氧化物颗粒加入到FAS的乙醇溶液中静置3小时以上,进行纳米粒子的低表面能改性,得到改性纳米镍颗粒,其中,FAS的摩尔浓度为0.002~0.00225mol/L;

[0028] (4) 将步骤(3)制备的纳米镍颗粒与高分子材料PVDF均匀混合,加入发泡剂(偶

氮二甲酰胺)后高温烧结,得到多孔超疏水、超亲油复合氟碳树脂材料,其中, PVDF、改性纳米氧化镍颗粒与发泡剂的重量比为 1:1.2:0.03 ~ 1:1.8:0.03。

[0029] 下面结合实施例对本发明做进一步详细的说明:

[0030] 实施例 1:

[0031] (1) 配置六水硫酸镍溶液搅拌保持温度 75°C,滴加硼氢化钠溶液,,反应结束后过滤,收集得到氧化镍纳米颗粒。其中,六水硫酸镍溶液、硼氢化钠溶液摩尔比为 1:1.2;

[0032] (2) 将步骤(1)制备得到纳米镍颗粒进行间歇性超声处理 10min、均匀后于 25°C 下干燥 48 小时、研磨得到纳米镍氧化物颗粒;

[0033] (3) 将步骤(2)制备得到纳米镍氧化物颗粒加入 0.002mol/L 的氟硅烷乙醇溶液中,超声处理 10min 后,密封一天改性处理;

[0034] (4) 将步骤(3)制备得到的混合液经离心分离出改性纳米镍颗粒;

[0035] (5) 将步骤(4)制备的纳米镍颗粒烘干,与高分子材料 PVDF 均匀混合,加入发泡剂后高温烧结,降温过程后形成多孔超疏水、超亲油复合改性氟碳树脂材料。PVDF、改性纳米氧化镍颗粒与发泡剂的重量比为 1:1.6:0.03。

[0036] 制备得到的纳米复合氟碳树脂,水滴接触角为 144°,如图 1 所示;油滴(煤油)接触角为 16°,如图 2 所示。

[0037] 实施例 2:

[0038] (1) 配置六水硫酸镍溶液搅拌保持温度 80°C,滴加硼氢化钠溶液,,反应结束后过滤,收集得到氧化镍纳米颗粒。其中,六水硫酸镍溶液、硼氢化钠溶液摩尔比为 1:1.5;

[0039] (2) 将步骤(1)制备得到纳米镍颗粒进行间歇性超声处理 10min、均匀后于 25°C 下干燥 48 小时、研磨得到纳米镍氧化物颗粒;

[0040] (3) 将步骤(2)制备得到纳米镍氧化物颗粒加入 0.0022mol/L 的氟硅烷乙醇溶液中,超声处理 10min 后,密封一天改性处理;

[0041] (4) 将步骤(3)制备得到的混合液经离心分离出改性纳米镍颗粒;

[0042] (5) 将步骤(4)制备的纳米镍颗粒烘干,与高分子材料 PVDF 均匀混合,加入发泡剂后高温烧结,降温过程后形成多孔超疏水、超亲油复合改性氟碳树脂材料。PVDF、改性纳米氧化镍颗粒与发泡剂的重量比为 1:1.3:0.03。

[0043] 制备得到的纳米复合氟碳树脂,水滴接触角为 160°,如图 3 所示;油滴(煤油)接触角为 1°,如图 4 所示。树脂具有良好的吸油特性,如图 7 所示(红色为十四烷油滴)。从左到右的三张图依次为 0s 时,0.2s 时和 0.4s 时的状态。其中放入样品质量为 0.4g,吸收的十四烷油滴的质量为 2g,油滴与样品质量比为 5:1。同时,经过刮擦以后,新界面表面水滴接触角 158°,表面仍然具有超疏水特性,为如图 8 所示。

[0044] 实施例 3:

[0045] (1) 配置六水硫酸镍溶液搅拌保持温度 65°C,滴加硼氢化钠溶液,,反应结束后过滤,收集得到氧化镍纳米颗粒。其中,六水硫酸镍溶液、硼氢化钠溶液摩尔比为 1:1.4;

[0046] (2) 将步骤(1)制备得到纳米镍颗粒进行间歇性超声处理 10min、均匀后于 25°C 下干燥 48 小时、研磨得到纳米镍氧化物颗粒;

[0047] (3) 将步骤(2)制备得到纳米镍氧化物颗粒加入 0.00225mol/L 的氟硅烷乙醇溶液中,超声处理 10min 后,密封一天改性处理;

[0048] (4) 将步骤(3)制备得到的混合液经离心分离出改性纳米镍颗粒；

[0049] (5) 将步骤(4)制备的纳米镍颗粒烘干，与高分子材料PVDF均匀混合，加入发泡剂后高温烧结，降温过程后形成多孔超疏水、超亲油复合改性氟碳树脂材料。PVDF、改性纳米氧化镍颗粒与发泡剂的重量比为1:1.5:0.03。

[0050] 制备得到的纳米复合氟碳树脂，水滴接触角为140°，如图5所示；油滴（煤油）接触角为20°，如图6所示。

[0051] 对比例：

[0052] 按照背景介绍中文献《Methodology for Robust Superhydrophobic Fabrics and Sponges from In Situ Growth of Transition Metal/Metal Oxide Nanocrystals with Thiol Modification and Their Applications in Oil/Water Separation》所叙述制备超疏水材料，步骤如下：

[0053] (1) 用氢氧化钠作为共沉淀剂在海绵上沉积纳米金属氧化物；

[0054] (2) 将海绵复合材料进行长链烷烃硫醇的改性；

[0055] 实验发现：制备得到的海绵材料，在收到破坏以后，内部不再具备超疏水特性，失去基本的油水分离功能。

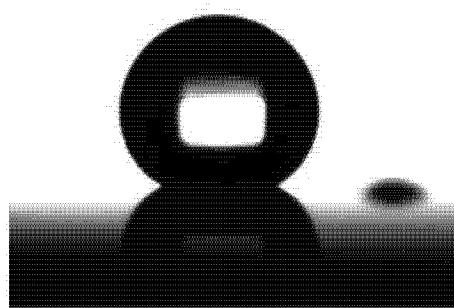


图 1

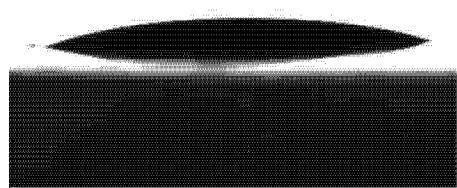


图 2

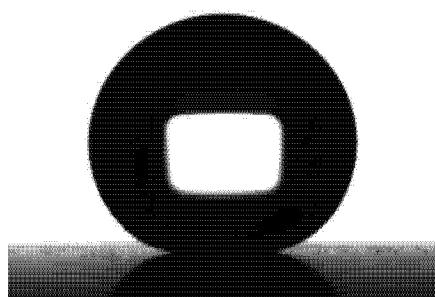


图 3



图 4

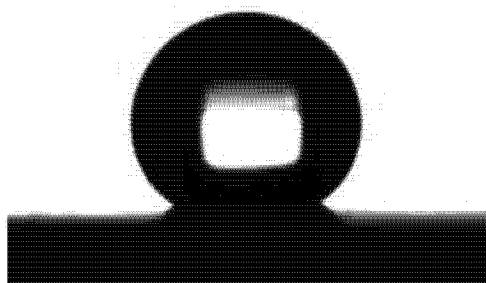


图 5

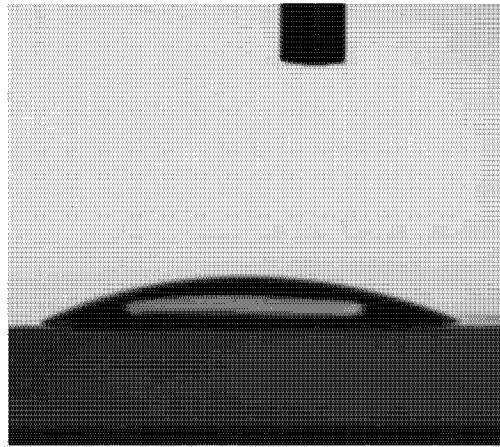


图 6

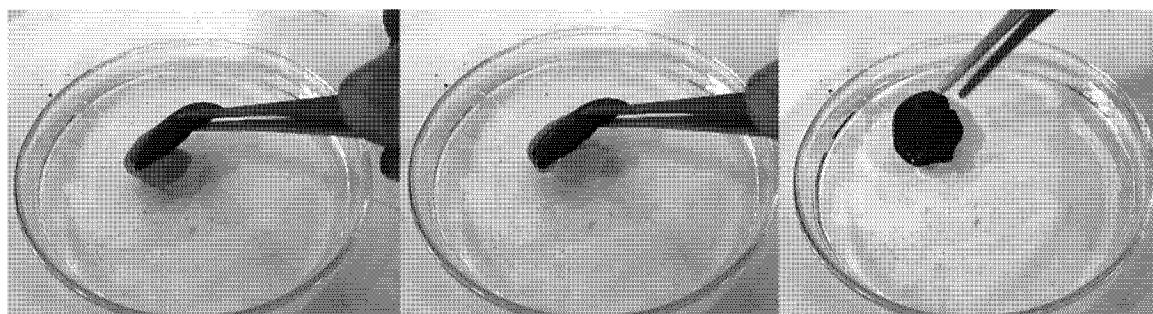


图 7

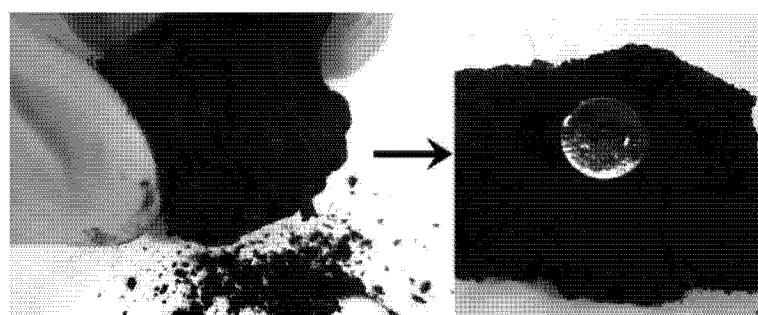


图 8