

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.07.002

不同形貌碳酸钙对多孔骨架聚氨酯海绵油水分离性能的影响

党海春¹, 李秀荣¹, 李佳宣¹, 宋虹霞¹, 崔炫楠¹, 张宇航¹, 徐丽君¹, 董佳呈¹, 刘冰肖²

(1. 太原工业学院材料工程系, 太原 030008; 2. 太原工业学院山西省聚酰胺技术创新中心, 太原 030051)

摘要: 针对聚氨酯海绵(PUS)的疏水改性层脱落和疏水性衰减问题, 本文在PUS发泡过程中引入不同形貌的疏水碳酸钙, 并通过酸刻蚀处理, 制备疏水性多孔骨架PUS, 赋予其优异的油水分离性能。首先, 通过改变氯化镁的含量, 可控合成不同形貌的碳酸钙, 并以十六烷基三甲基溴化铵为疏水改性剂, 合成不同形貌的疏水碳酸钙; 其次, 采用一步自由发泡法, 将不同形貌疏水CaCO₃掺入PUS体系, 制得疏水改性PUS复合海绵; 最后, 将PUS/碳酸钙疏水海绵进行酸刻蚀, 在PUS骨架表面和内部构筑微纳米孔穴结构, 制备得到结构稳定的疏水性多孔骨架PUS。疏水碳酸钙的加入均提高了PUS的疏水性, 而碳酸钙的形貌对PUS的吸油效果存在显著影响, 聚氨酯/棒状碳酸钙海绵(PUS/RCC)对机油和食用油的吸附效率更高, 刻蚀后的海绵(EPUS/RCC)对食用油、机油和用于模拟重油的四氯化碳的吸油倍率分别为29.9、29.5、55.5 g/g, 与PUS相比分别提高了288%、392%和57.7%。球状碳酸钙和纳米碳酸钙改性PUS对四氯化碳的吸油倍率明显提高, 尤其是刻蚀后的纳米碳酸钙改性疏水PUS, 吸油倍率可达60.5 g/g, 显著高于其他形貌改性样品, 表现出对重质油的优异吸附能力。此外, 在EPUS/RCC材料的5次吸油-挤出循环中, 三种油品的吸附容量无显著衰减, 且吸附回收率多次循环后稳定在100%, 表明EPUS/RCC材料具备优异的循环稳定性与重复使用性。油水分离试验测得, PUS/RCC疏水海绵对油、水的分离效率分别可达96.9%、98.6%, 分离效果突出。

关键词: 不同形貌; 碳酸钙; 聚氨酯海绵; 疏水亲油性; 多孔骨架

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)07-0012-11

Effects of different morphologies of calcium carbonate on oil-water separation performance of porous skeleton polyurethane sponges

DANG Haichun¹, LI Xiurong¹, LI Jiaxuan¹, SONG Hongxia¹, CUI Xuannan¹, ZHANG Yuhang¹, XU Lijun¹,
DONG Jiacheng¹, LIU Bingxiao²

(1. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China;

2. Shanxi Center of Technology Innovation for Polyamide Materials, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Aiming at the critical issues of hydrophobic modification layer detachment and hydrophobicity attenuation in hydrophobic polyurethane sponges(PUS), hydrophobic calcium carbonate (CaCO₃) with different morphologies was introduced into PUS and treated with acid etching to prepare hydrophobic porous skeleton PUS, endowing it with excellent oil-water separation performance. Firstly, hydrophobic CaCO₃ with diverse morphologies was controllably synthesized by regulating the content of magnesium chloride and using cetyltrimethylammonium bromide as a hydrophobic modifier. Secondly, hydrophobic PUS was prepared by incorporating the synthesized hydrophobic CaCO₃ via a one-step free foaming method. Finally, acid etching was conducted on PUS/CaCO₃ hydrophobic sponges to construct micro-nano porous structures on both the surface and interior of PUS skeleton, thus obtaining structurally stable hydrophobic porous skeleton PUS. The incorporation of hydrophobic CaCO₃ effectively enhanced the hydrophobicity of PUS, while the morphology of CaCO₃ exerted a significant influence on the oil absorption performance of the composite sponges. Specifically, PUS modified with rod-shaped CaCO₃ (PUS/RCC) exhibited higher adsorption efficiency for engine oil and edible oil. For PUS after acid etching(EPUS/RCC), its oil absorption capacities for edible oil, engine oil and carbon tetrachlo-

基金项目: 国家自然科学基金项目(22378246)

通信作者: 党海春, 博士, 教授, 研究方向为高分子的合成及改性

收稿日期: 2026-04-29

引用格式: 党海春, 李秀荣, 李佳宣, 等. 不同形貌碳酸钙对多孔骨架聚氨酯海绵油水分离性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(7): 12-22.

DANG Haichun, LI Xiurong, LI Jiaxuan, et al. Effects of different morphologies of calcium carbonate on oil-water separation performance of porous skeleton polyurethane sponges[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(7): 12-22.

ride used to simulate heavy oil reached 29.9, 29.5, 55.5 g/g, which were 288%, 392% and 57.7% higher than those of pure PUS, respectively. Additionally, the sponges modified with spherical CaCO_3 and nano-sized CaCO_3 showed a significant improvement in the adsorption capacity for carbon tetrachloride. Particularly, the etched nano-sized CaCO_3 modified hydrophobic PUS displayed superior oil adsorption performance. The maximum absorption capacity reached 60.5 g/g, which markedly outperformed samples with other morphological modification, revealing its outstanding adsorption capacity toward heavy-oil. Moreover, after five consecutive adsorption-squeezing cycles for EPUS/RCC, the adsorption capacities for the three types of oils exhibited negligible decline. The adsorption recovery rate remained stable at nearly 100% upon repeated cycles, which verified the superior cyclic stability and recyclability of EPUS/RCC. In oil-water separation tests, PUS/RCC hydrophobic sponge achieves separation efficiencies of 96.9% for oil and 98.6% for water, confirming its prominent oil-water separation capability.

Keywords: different morphologies ; calcium carbonate ; polyurethane sponge ; hydrophobic and oleophilic ; porous skeleton

煤化工、钢铁冶炼、石油储运及炼制等行业排放的大量含油废水,对生态环境、水生生物及人体健康均构成重大威胁^[1-2],传统处理方法(如化学处理法、机械处理法或生物法)面临成本高、效率低或引发二次污染等问题^[3-4],相比之下,吸附法表现出处理效率高、操作简便等显著优势^[5]。传统吸附材料(如活性炭、沸石等)吸附容量和油水分离效率低,而三维多孔材料[如聚氨酯海绵(PUS)、三聚氰胺海绵]具备成本低廉、孔隙率高且弹性优异的优良特性^[6]。但聚氨酯材料具有两亲性,导致商业PUS既吸油又吸水,抑制其吸油能力和油水分离效率。PUS较低的油/水选择性成为其在油水分离领域规模化应用面临的难题。因此,疏水性PUS的制备引起广泛关注。

以纳米材料或低表面能材料为改性剂,经表面改性或物理共混改性后,疏水性PUS可表现出优异的油水分离性能。可通过浸涂^[7]、气相沉积^[8]、原位化学反应等策略对PUS进行疏水改性,实现疏水结构构筑或表面能降低(如引入有机硅涂层)。浸涂法简便但易出现填料团聚和涂层缺陷,气相沉积法可形成均匀涂层,但涂层与海绵基体结合力弱、易脱落;原位化学反应借助共价键接枝改性组分,能提升改性层稳定性。表面改性虽能赋予海绵优异的疏水和油水分离性能,但存在使用有毒试剂、改性层脱落致性能下降等问题^[9],且实验室改性技术周期长、操作复杂,难以量产^[10]。为此,人们将疏水纳米填料引入聚氨酯聚合体系,原位制备本征疏水性复合海绵,掺杂改性 Al_2O_3 、多壁碳纳米管及金属有机骨架材料等,可有效提升海绵疏水性、吸油倍率及油水分离选择性。然而,由于纳米材料与聚氨酯基材存在硬度和弹性等方面的差异,在使用过程中反复挤压作用下,不可避免地会造成纳米材料的脱落,易引发环境隐患与性能衰退问题。因此,解决

PUS疏水改性过程有毒有害材料的引入及其释放所带来的环境风险和疏水性衰减问题是制备疏水性PUS的关键。

模仿蝴蝶翅膀表面微观结构,在材料表面构筑微纳米孔穴结构亦可赋予其良好的疏水性。蝴蝶翅膀表面微纳米多孔结构赋予其较高的粗糙度和疏水性。Grewal等^[11]模仿蝴蝶翅膀表面微观结构,在硅片表面刻蚀不同长径比孔穴结构显著提高表面疏水性,接触角从平面硅片的 34° 增至 125° ,在表面沉积聚四氟乙烯膜可将接触角增至 150° ,且孔穴长径比增大有利于提高表面疏水性。此外,越小或越窄的孔有利于提高毛细力,增强液体与多孔表面之间的黏附力。因此,在材料表面构筑微纳米孔穴结构为设计、制备新型疏水PUS提供了新思路,不仅可从根本上解决无机微纳米材料脱落问题,且海绵骨架表面微纳米孔的毛细力有利于增强浸润液体(油)与骨架表面的黏附力,从而提高其吸油能力。

碳酸钙(CaCO_3)是一种无毒、易得、低成本的无机填料,在多领域应用前景广阔^[12]。 CaCO_3 的主流制备工艺主要包括碳化法、共沉淀复分解法、模板法及水热溶剂热法,不同工艺在形貌控制能力和应用场景上存在差异。碳化法工艺简便、可连续工业化生产,是工业量产的主流方法,但形貌控制能力较弱^[13];共沉淀复分解法可在常温常压下操作、易于实现规模化生产,不过形貌均一性较差,难以实现精准的形貌控制^[14];软模板法可精准调控产物球形形貌,产物规整度高,在形貌控制方面具有显著优势,但模板去除过程复杂,实验室原位生长周期常超过24 h,难以适配工业化量产^[15];水热溶剂热法制备的产物结晶度高,可实现一定程度的形貌调控,然而需在高温高压条件下进行,能耗较高,不适合大规模推广应用^[14]。

CaCO_3 经疏水改性后,在聚氨酯体系中具有多

元改性作用:一是作为发泡成核组分,细化泡孔粒径、改善泡孔均匀性,减少泡孔缺陷;二是作为刚性无机填料,与聚氨酯基体稳固结合,提升压缩强度、弹性模量及抗形变能力^[6];三是 CaCO_3 与聚氨酯泡孔协同,延长声波路径、损耗能量,提升吸声隔音性能^[7];四是可制备超疏水亲油PUS,应用于含油废水处理、有机污染物吸附等环保领域^[8]。如Wang等^[9]采用多巴胺黏结、KH560硅烷活化纳米 CaCO_3 、结合聚二甲基硅氧烷,在PUS表面构筑多级微纳粗糙结构,制备出疏水亲油复合海绵。材料水接触角为 136° ,对油品吸附容量为 23.5 g/g 。

目前,已有研究将 CaCO_3 作为无机填料改性PUS,但多集中于简单共混改性,对 CaCO_3 形貌调控、刻蚀造孔结构设计、浸润性与吸油性能构效关系的系统研究仍较为缺乏,尤其缺少通过“形貌调控—原位发泡—刻蚀造孔”协同策略实现高稳定疏水亲油海绵的可控制备研究。鉴于此,本文首先通过一步法原位合成不同形貌疏水 CaCO_3 ,再以不同形貌 CaCO_3 为可牺牲模板,制备PUS/ CaCO_3 复合海绵,通过酸刻蚀去除 CaCO_3 在海绵骨架上构筑多级微纳米孔结构,系统研究 CaCO_3 形貌对海绵结构、疏水性及油水分离性能的影响,揭示孔结构与毛细作用力对吸油性能的强化机制。本研究摒弃传统涂层负载与纳米颗粒掺杂思路,从结构设计角度解决填料脱落与稳定性不足的问题,旨在开发一种环境友好、高循环稳定性且可规模化生产的疏水PUS,为工业含油废水处理提供新型高效吸附材料与技术参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

无水氯化钙(CaCl_2)、无水氯化镁(MgCl_2)、无水碳酸钠(Na_2CO_3):分析纯,天津市光复科技发展有限公司;

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB):分析纯,天津市光复科技发展有限公司;

纳米碳酸钙(NCC):工业级,芮城华纳纳米科技有限公司;

聚醚:5631D,工业级,万华化学集团股份有限公司;

软泡硅油:工业级,东莞太洋新材料科技有限公司;

辛酸亚锡:T-9,分析纯,济南博航生物技术有限公司;

胺类催化剂:A-33,分析纯,上海启光工贸有限公司;

甲苯二异氰酸酯:TDI-80,工业级,上海凯茵化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电子天平:JE3002,上海浦春计量仪器有限公司;

乳化机:T18,德国IKA公司;

冷冻干燥机:FD-IA-50,北京博医康实验仪器有限公司;

循环水式多用真空泵:SHZ-D(III),上海互佳仪器设备有限公司;

电热鼓风干燥箱:DHG-9145A,上海齐欣科学仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7200F,日本电子株式会社;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR 27,德国布鲁克公司;

接触角测试仪:JC2000C1,上海中晨数字技术有限公司。

1.3 不同形貌疏水 CaCO_3 与PUS/ CaCO_3 海绵的制备

图1为 CaCO_3 调控及聚氨酯多孔结构构建示意图。如图1a所示,疏水 CaCO_3 的制备过程主要包括溶液的配制、反应过程的控制和 CaCO_3 的分离与干燥。首先配制 1 mol/L Na_2CO_3 溶液、 CaCl_2 溶液、 MgCl_2 溶液和 5 g/L CTAB溶液。分别量取0、50、150 mL的 MgCl_2 溶液作为三组变量加入玻璃烧杯中,随后在三个烧杯中分别加入250 mL Na_2CO_3 水溶液,在转速为 $10\ 000\text{ r/min}$ 的乳化机下搅拌10~20 s。最后加入 CaCl_2 水溶液,逐步加大乳化机的搅拌速度,直到能够完全搅动溶液为止,最终得到 CaCO_3 沉淀。抽滤、冷冻干燥后得到不同形貌 CaCO_3 粉末。根据 MgCl_2 的加入量依次得到球状 CaCO_3 (SCC)、棒状 CaCO_3 (RCC)、哑铃形 CaCO_3 (DCC),并与市售的疏水NCC作对比。

本文通过一步法自由发泡合成PUS,试验流程如图1b所示,试验配方见表1。在室温下,将聚醚、催化剂、去离子水、 CaCO_3 混合均匀,搅拌均匀后加入一定量的TDI并搅拌均匀,迅速将混合物倒入模具,将发泡物在空气中静置30 min,放入干燥箱中干燥。然后对PUS/ CaCO_3 疏水海绵进行刻蚀:将制作好的海绵浸泡在稀盐酸(1%)中,取出后分别用无水

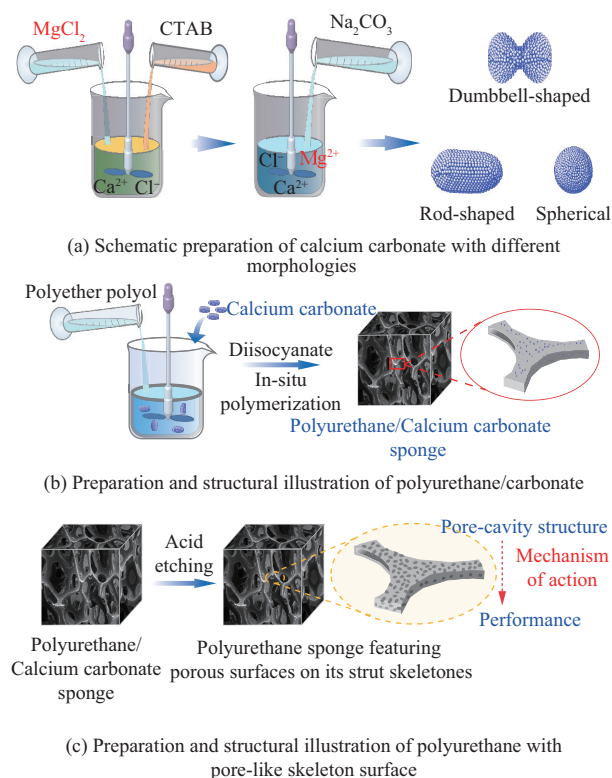
图1 CaCO_3 形貌调控及聚氨酯多孔结构构建示意图

Fig. 1 Schematic illustration of calcium carbonate morphology regulation and porous polyurethane structure construction

乙醇和去离子水洗涤,放入烘箱中进行低温干燥,得到刻蚀后的PUS(EPUS)。

表1 试验配方

Tab. 1 Experimental formula

Samples	Polyether mass	Deionized water mass	Soft foam silicone oil mass	A-33 mass	T-9 mass	Calcium carbonate mass	TDI-80 mass
PUS	50	1.5	0.5	0.17	0.13	2.56	21
PUS/NCC	50	1.5	0.5	0.17	0.13	2.56	21
PUS/SCC	50	1.5	0.5	0.17	0.13	2.56	21
PUS/RCC	50	1.5	0.5	0.17	0.13	2.56	21
PUS/DCC	50	1.5	0.5	0.17	0.13	2.56	21

油水分离测试分为以下几个试验。

油水分离试验:用于研究界面材料在分离油水混合物中的应用^[20-21],包括油水对比试验、水表面吸油试验、水下吸油试验、漏斗油水分离试验,均采用未染色去离子水、硼试剂染色食用油及 CCl_4 ^[10,22]。

油水对比试验:将不同组疏水PUS裁成等比例方块,两侧分别滴加去离子水和染色食用油,观察吸收情况并记录,分析不同组分对海绵疏水性和亲油性的影响。

水表面吸油试验:选用效果明显的PUS/RCC材料,用去离子水冲洗培养皿并干燥后加入适量去

离子水,在水面滴加染色食用油,用镊子夹取海绵样品吸附水面食用油,记录各阶段效果。

1.4 测试与表征

采用FTIR仪对PUS进行结构表征。波数范围 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

采用接触角测试仪,按照GB/T 30693-2014对样品进行静态接触角测量,表征PUS表面的润湿性能。在同一表面不同位置测量3~5次取平均值。

采用SEM观察不同形貌 CaCO_3 颗粒和PUS的形貌。测前对样品进行喷金处理。

吸油试验的试验对象为刻蚀前后PUS、油类(食用油、机油、 CCl_4 模拟重油)。海绵对油的吸油倍率 E_1 和油的回收率 E_2 的计算公式见式(1)和式(2)。

$$E_1 = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (1)$$

$$E_2 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_0 、 m_1 、 m_2 分别为海绵的初始质量、吸油后的质量和通过挤压排油后的质量,试验重复5次。

水下吸油试验:同样采用PUS/RCC材料,将玻璃烧杯用去离子水冲洗干燥后加入适量去离子水,滴入染色 CCl_4 溶液,用镊子夹取海绵样品深入烧杯对水下 CCl_4 进行吸附,记录各阶段效果^[23-25]。

漏斗油水分离试验:在铁架台上安装漏斗并塞入海绵,将 CCl_4 与染色去离子水混合倒入漏斗静置分离,称量分离后的油水质量,计算油、水的分离效率^[26-28]。

浸没试验:准备干净透明烧杯,裁取空白与刻

蚀前后的海绵(大小适中防变形),投入 CCl_4 中,拍照并记录全程浸没时间^[2]。

2 结果与讨论

2.1 不同形貌 CaCO_3 结构

图2是不同形貌 CaCO_3 的SEM图,图2a是市售的硬脂酸改性的疏水NCC,直径为25~45 nm,图2b中绝大多数颗粒为SCC,图2c为RCC,图2d为DCC。由图2b可知,SCC颗粒的平均直径为1.33 μm 。当添加50 mL的 MgCl_2 时,获得了由纳米颗粒组成的均匀RCC微米颗粒(图2c),其平均直径和长度分别约为1.5 μm 和3.0 μm 。 MgCl_2 溶液用量为150 mL时,得到的DCC颗粒具有更大的平均直径和长度,分别为2.0 μm 和4.0 μm (图2d)。 Mg^{2+} 浓度梯度为 CaCO_3 球形→棒状→哑铃状形貌演变的核心驱动力。通过调控晶体表面能、各向异性生长及非经典取向附生聚集行为,实现 CaCO_3 从零维、一维到分级结构的精准调控。调控效果呈明显浓度依赖:无 Mg^{2+} 时各向同性生长形成球形;低浓度诱导各向异性生长生成一维棒状;高浓度触发二次成核与空间限域,构筑复杂哑铃状分级结构。

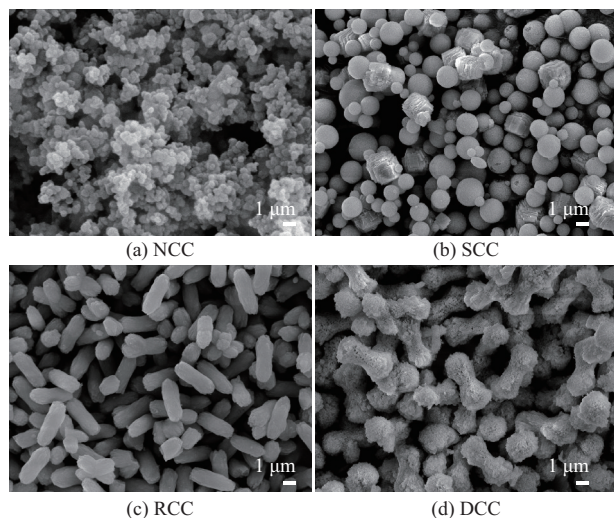


图2 不同形貌 CaCO_3 的SEM图

Fig. 2 SEM images of CaCO_3 with different morphologies

2.2 PUS/ CaCO_3 疏水海绵结构

图3a和图3b分别为刻蚀前后PUS的FTIR谱图,在3 320 cm^{-1} 处的宽峰是氨基N—H伸缩振动吸收峰;2 950 cm^{-1} 和2 860 cm^{-1} 处的C—H振动峰则属于甲基与亚甲基的脂肪族结构;在1 090 cm^{-1} 处的尖峰是醚键C—O—C伸缩振动,属于聚氨酯的骨架振动区;在1 400~1 500 cm^{-1} 强吸收峰是 CO_3^{2-} 的不对称伸缩振动,是 CaCO_3 最显著的特征峰;在

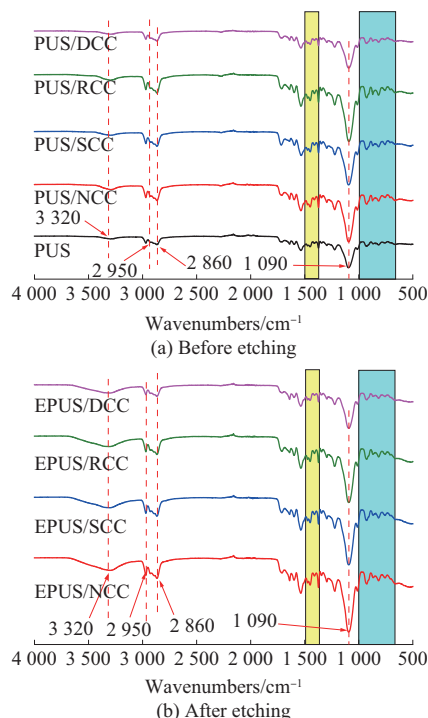


图3 疏水PUS刻蚀前后FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of hydrophobic PUS before and after etching

800~1 000 cm^{-1} 强吸收峰属于 CO_3^{2-} 的面外/面内弯曲振动特征峰。

表2为海绵刻蚀前后发泡密度的测定结果。空白组海绵的发泡密度在刻蚀前后基本无变化;添加 CaCO_3 的实验组中,仅SCC组发泡密度较空白组有所增大,其余组均呈降低趋势,推测该现象与 CaCO_3 中无水 MgCl_2 的含量相关。刻蚀前,纯PUS的密度为0.048 g/cm^3 ;仅PUS/SCC材料因高填充效应,密度大幅升高至0.073 g/cm^3 ,NCC、RCC、DCC则通过成核细化泡孔、提升孔隙率,其填充改性PUS材料的密度低于PUS。刻蚀后,所有含 CaCO_3 实验组因高密度填料被去除,密度均不同程度降低,SCC降幅最大;PUS密度基本不变,验证了刻蚀工艺仅选择性去除填料、不破坏聚氨酯基体的特性。

表2 PUS及疏水PUS刻蚀前后发泡密度

Tab. 2 Foam density of PUS and hydrophobic PUS before and after etching

Samples	g/cm^3	
	Before etching	After etching
PUS	0.048	0.047
PUS/NCC	0.035	0.033
PUS/SCC	0.073	0.055
PUS/RCC	0.036	0.034
PUS/DCC	0.040	0.032

2.3 PUS/CaCO₃疏水海绵的疏水性能

通过接触角测试,对PUS、PUS/CaCO₃海绵及EPUS材料的表面疏水性进行评估。如图4所示,未添加CaCO₃的纯PUS接触角为98.2°,而在其体系中引入不同形貌CaCO₃后,试样接触角均出现显著提升。其中,PUS/RCC和PUS/DCC材料较高,分别可达124.2°和133.0°,表明疏水性CaCO₃颗粒可附着于海绵骨架表面,形成疏水性界面层,有效降低海绵表面亲水性,使海绵整体表现出明显的疏水性特征。EPUS材料接触角相较于对应PUS材料均有所下降,原因在于刻蚀过程中海绵表面的疏水性CaCO₃颗粒被分解去除,导致表面疏水性有所减弱;但所有EPUS材料接触角均保持在90°以上,仍表现为较好的疏水性。尤其是EPUS/RCC材料的接触角为120.9°,比刻蚀前略低,但明显高于未添加疏水CaCO₃的EPUS的接触角(96.3°)。

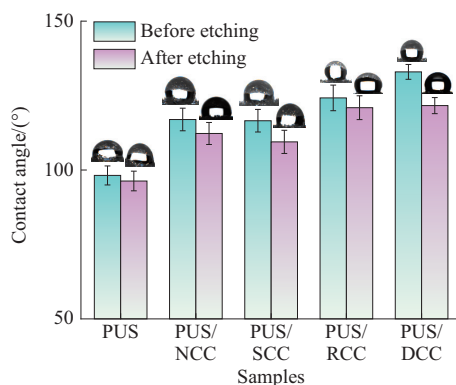


图4 PUS及疏水PUS刻蚀前后接触角

Fig. 4 Contact angle of PUS and hydrophobic PUS before and after etching

图5为PUS油水浸润性照片,图中左侧液滴为硫酸铜溶液,右侧液滴为经硼试剂染色处理的食用油。由图5可知,空白PUS对水和油均有吸收,表现出既亲水又亲油的性质;而添加CaCO₃的PUS中,疏水性CaCO₃的加入赋予了海绵良好的疏水性,可将油相完全吸收,水则无法被吸收,始终以液滴形态存在于海绵表面^[29-30]。

2.4 PUS/CaCO₃疏水海绵形貌

图6为PUS刻蚀前后SEM图。图6a、图6b分别为空白组PUS的SEM图,其海绵骨架表面平整光滑;图6c至图6j分别为NCC、SCC、RCC、DCC改性PUS刻蚀前后的SEM图。经CaCO₃改性后,海绵表面粗糙度显著提升,且分布有大量颗粒状突起,粒状物为负载的CaCO₃颗粒。经刻蚀处理后,海绵骨

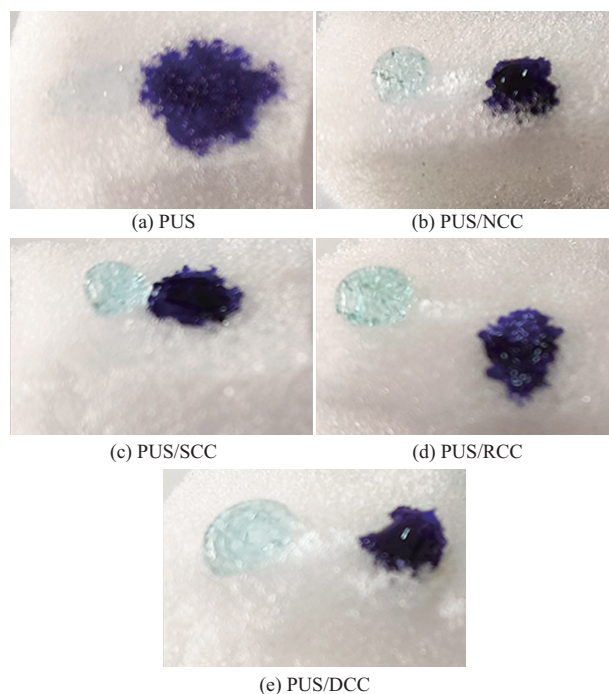


图5 PUS油水浸润性试验

Fig. 5 Oil-water wetting test of PUS

架表面和内部的CaCO₃颗粒发生反应并被去除,在骨架表面及内部形成大量孔洞与空腔结构,有效提高了PUS的孔隙率,进而大幅增强其油水分离性能。

2.5 PUS/CaCO₃疏水海绵吸油性能

本研究以食用油、机油和CCl₄为油相模型物,通过吸油-排油循环试验,系统探究了海绵材料的油相吸附容量与回收效率,如图7所示。图7a、图7b是几种不同形貌CaCO₃改性疏水PUS刻蚀前后对三种油相的第一次吸油倍率。PUS/CaCO₃材料对油的吸油倍率明显提高。例如,未改性的PUS对三种油的吸油倍率分别为7.7、6.0、35.2 g/g, PUS/RCC材料对食用油与机油的吸油倍率分别提升至17.1 g/g与13.6 g/g,提升了1倍多,而PUS/RCC疏水海绵对CCl₄的吸油倍率没有明显的提升。增强的吸附能力归因于疏水性和表面粗糙度的提高,这增强了油与海绵表面之间附着力水平。EPUS/RCC疏水海绵对三种油的吸油倍率分别为29.9、29.5、55.5 g/g,与PUS相比,分别提高了288%、392%和57.7%。这可能归因于酸刻蚀去除CaCO₃后,在海绵骨架上形成了大量均匀分布的孔洞结构,构筑的多级壁孔结构显著增大了海绵与油相的接触面积,从而强化了油相的吸附与滞留能力。此外,骨架表面和内部有微小孔隙,这些孔隙不仅能增加骨架的柔韧性,促进

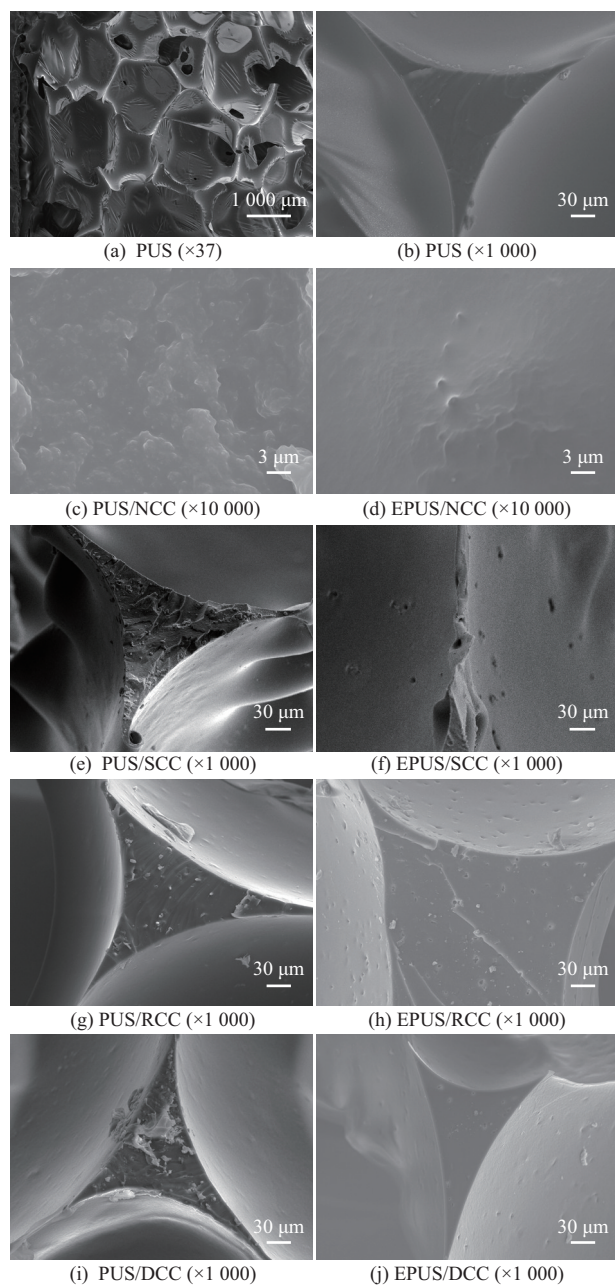


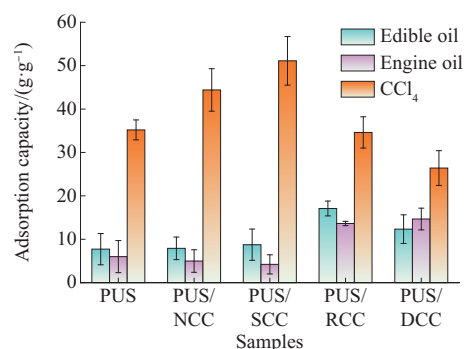
图6 PUS及刻蚀前后的疏水PUS的SEM图

Fig. 6 SEM images of PUS and hydrophobic PUS before and after etching

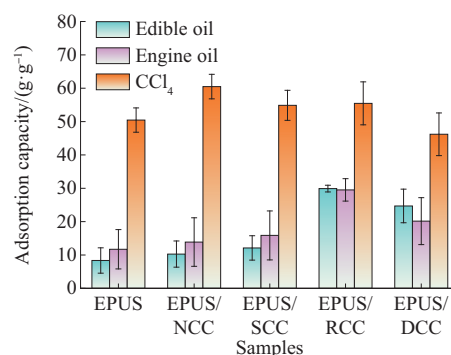
海绵在油中的膨胀,还能通过毛细作用力增强油与海绵表面之间的附着力^[31]。

此外,不同形貌 CaCO_3 改性 PUS 具有不同的吸油性能。EPUS/RCC 材料对食用油和机油的吸附效率最佳,而 SCC 和 NCC 改性 PUS 对 CCl_4 的吸油倍率明显提高,尤其是 EPUS/NCC,最高可达 60.5 g/g,显著高于其他形貌改性 PUS,表现出对重质油的优异吸附能力。

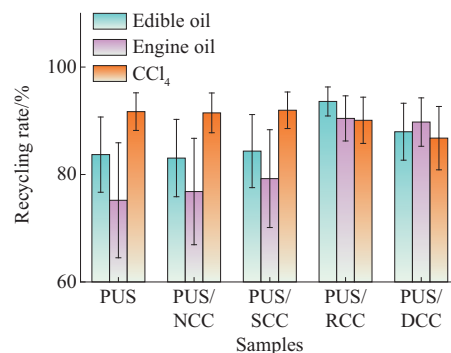
上述吸附性能差异的核心原因在于材料改性



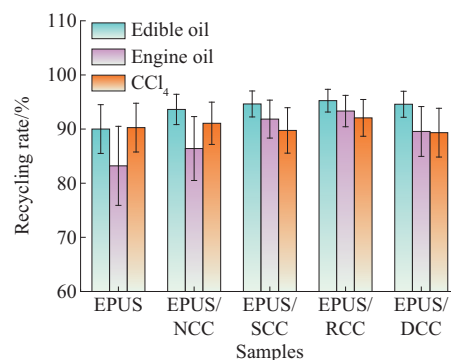
(a) Adsorption capacity of hydrophobic polyurethane sponge before etching



(b) Adsorption capacity of hydrophobic polyurethane sponge after etching



(c) Recycling rate of hydrophobic polyurethane sponge before etching



(d) Recycling rate of hydrophobic polyurethane sponge after etching

图7 PUS及疏水PUS在刻蚀前后吸油倍率与回收率

Fig. 7 Oil absorption capacity and recycling rate of PUS and hydrophobic PUS before and after etching

效果与吸附质物理化学性质的匹配度存在显著不同。EPUS/RCC 材料表面形成了微米-亚微米级连

通孔道结构,可高效实现食用油、机油这类轻质油(密度小于水、弱极性)的铺展、渗透与截留过程,且能有效避免吸附过程中孔道发生坍塌,进而使其吸附效率达到最优水平。

而不同形貌 CaCO_3 改性 PUS 具有不同的吸油性能的主要原因为:PUS/RCC 材料的疏水性最优,因其由纳米 CaCO_3 次级颗粒定向组装成一维微米级长棒结构,在海绵骨架上竖立交错分布,形成“微米棒体+纳米凸起”微纳多级粗糙结构,构建大量垂直纵深微孔狭缝,稳定截留最多空气形成连续空气气垫,界面完整连续无团聚缺陷。DCC 哑铃两端团聚严重、中间细颈易塌陷压实,整体偏团聚块状,空气储存不如直立棒状 RCC 连续稳定;SCC 球形颗粒易堆积压实,空气截留能力进一步下降;NCC 纳米颗粒易团聚成致密涂层,几乎无法截留空气,疏水性最差。PUS/RCC 材料吸油性最好,源于其竖立交错棒状结构形成连续贯通孔隙,油相吸附容量与锁油能力显著优于 PUS/DCC、PUS/SCC 与 PUS/NCC 材料。

对于 CCl_4 这类重质油(密度大于水、强非极性)而言,NCC 改性 PUS 可在海绵表面构建微纳多级粗糙结构,显著提升材料比表面积与分子吸附效能,其改性效果优于仅能形成微米级粗糙结构的 SCC;刻蚀工艺进一步优化了纳米级孔道结构,强化了骨架孔穴的毛细吸附作用,有效解决了重质油因密度较大导致的渗透困难问题,同时提升了 NCC 颗粒与 PUS 基底的界面结合稳定性,最终显著增强了材料对重质油的吸附能力。

图 7c 和图 7d 是几种不同形貌 CaCO_3 改性疏水 PUS 刻蚀前后对三种油相的第一次回收率。所有海绵对三种油相的回收率均维持在 80% 左右,经刻蚀处理后回收率可进一步提升至 80% 以上。其中,EPUS/RCC 对食用油和机油回收率高达 95.3% 和 93.3%,远高于 PUS 的(83.7% 和 75.2%),展现出优异的“吸附-回收”协同性能。

图 8a、图 8b 分别是 EPUS/RCC 材料在重复使用过程中的吸附性能与回收效率,结果发现在 5 次吸附-挤出循环中,三种油的吸附容量仅呈现轻微波动,未出现显著衰减;同时,材料的回收率在首次循环中为 92%~97%,并在后续 2~5 次循环中稳定至 98%~100%,证明 EPUS/RCC 材料具有优异的稳定性与重复使用性,为长期应用提供了保障;综合高

吸附容量、优异的循环稳定性与高效再生性能,EPUS/RCC 材料在油的应急处理、工业废水净化及资源回收领域展现出重要的应用潜力,为开发低成本、高性能的有机污染物处理材料提供了新的思路。

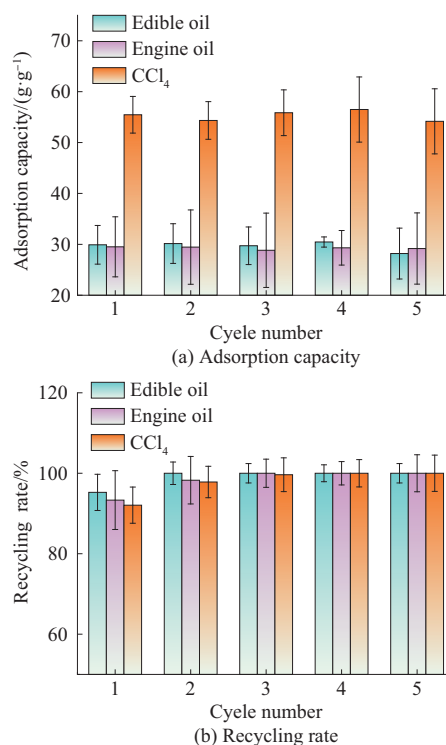


图 8 EPUS/RCC 材料在重复使用过程中的油吸附能力和回收率

Fig. 8 Oil adsorption capacity and recovery rate of EPUS/RCC during reuse

2.6 PUS 油水分离性能

综合以上结果可知,刻蚀前后 PUS/RCC 材料的吸油倍率均表现最优,故选取 RCC 改性的 PUS 开展以下试验,如图 9 所示。

(1) 水表面吸油试验。

由图 9a 可见,疏水 CaCO_3 改性 PUS 对水表面油相展现出优异的吸附性能,可将水表面的油相完全吸附,且能确保无油渍残留^[32-33]。这是由于疏水 RCC 的引入,使海绵表面具备良好的疏水性,能够高效吸附油类污染物,从而实现油水的有效分离,兼具环保性与污染治理的实际应用价值。

(2) 水下吸油试验。

由图 9b 可知,疏水 CaCO_3 改性 PUS 对水下油相表现出优异的吸附性能,可在去离子水中快速将 CCl_4 (模拟重油) 完全吸附,这表明疏水 RCC 的引入使海绵表面具备良好的亲油性,能够高效吸附水下油污染物,同时保持水体洁净无油污残留^[34-35]。

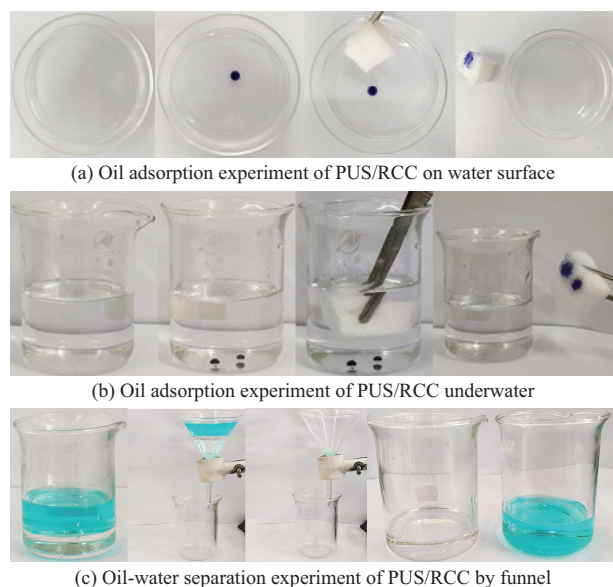


图9 PUS/RCC材料的油水分离试验

Fig. 9 Oil-water separation experiment of PUS/RCC

(3) 油水过滤分离试验。

图9c为基于漏斗的油水分离试验过程图,将PUS/RCC组海绵置于漏斗中部,向漏斗内加入无色 CCl_4 与蓝色硫酸铜水溶液的混合物,该海绵能选择性地仅允许 CCl_4 渗透。水下的无色 CCl_4 被海绵吸收并滴入烧杯中,而蓝色硫酸铜水溶液则完全保留在海绵上方,海绵颜色未变蓝色证实了其优异的油水分离选择性。油相与水相逐步实现分离,可通过漏斗下端分别收集分离后的油和水^[36]。从图中可清晰观察到油水混合液在漏斗内的逐步分离过程,这一现象证实所制备疏水PUS可有效实现油水分离;对分离后的油、水分别进行称量计算,得出油相分离效率为96.9%,水相分离效率为98.6%。

2.7 PUS在 CCl_4 中的浸没试验

PUS/RCC材料对 CCl_4 的吸附效果较佳,故选取PUS、PUS/RCC、EPUS/RCC三组样品开展浸没试验。图10a为PUS在 CCl_4 溶液中的自由浸没过程,经170 s后海绵趋于静止,仅发生少量浸没;图10b为PUS/RCC的浸没试验,样品在30 s内即趋于稳定,浸没高度约达海绵样品高度的2/3;图10c为EPUS/RCC材料的浸没试验,样品投入 CCl_4 中立即完全没入 CCl_4 ,且迅速溶胀。EPUS/RCC材料因具有良好的疏水性和多孔骨架结构,有利于提高海绵在吸附 CCl_4 后的溶胀速率和溶胀度,显著提升其对 CCl_4 的吸附容量和吸附速率。因此,EPUS/RCC材料在 CCl_4 中浸没速率明显高于PUS/RCC材料。

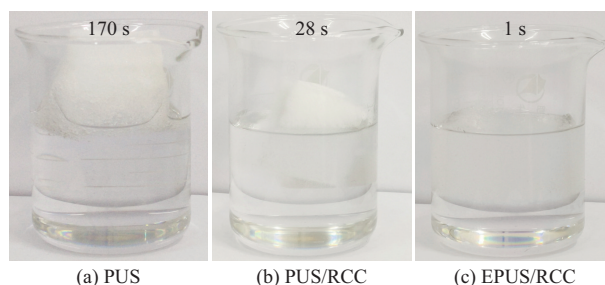


图10 PUS/RCC材料的浸没试验

Fig. 10 Sedimentation experiment of PUS/RCC

3 结论

(1)以聚醚、胺类催化剂、辛酸亚锡、软泡硅油、甲苯二异氰酸酯、疏水性 CaCO_3 为主要原料,采用一步法自由发泡工艺制备PUS/ CaCO_3 疏水海绵,接触角测试结果显示,疏水性 CaCO_3 的加入可提高PUS的疏水性。

(2)以RCC为改性剂制备的PUS/RCC材料对食用油、机油兼具良好的吸附与回收效果,而刻蚀后的多孔骨架PUS(EPUS/RCC)对三种油吸附及回收性能优异,刻蚀后的PUS/RCC疏水海绵对三种油的吸油倍率分别为29.9、29.5、55.5 g/g,与PUS相比分别提高288%、392%、57.7%。5次吸附-挤出循环中,三种油品的吸附容量无显著衰减,且吸附回收率多次循环后稳定在100%,表明EPUS/RCC材料拥有出色的循环稳定性与复用性能。油水分离试验测得,海绵对油、水的分离效率分别可达96.9%、98.6%,分离效果突出。

(3)多孔骨架PUS对重油具有良好的吸附性能,其内部壁孔结构更易吸附 CCl_4 ,吸附效率大幅提升。

参考文献

- [1] FRITT-RASMUSSEN J, JORGENSEN C J, WEGEBERG S, et al. PAHs in high Arctic copepods *Calanus hyperboreus* following exposure of residues from in situ burning of oil spill[J]. Science of the Total Environment, 2024, 912. DOI: 10.1016/J. SCITOTENV. 2023.169015.
- [2] 温志鹏,李团章,林若兰,等. 高疏水甲基丙烯酸六氟丁酯-二乙烯苯共聚多孔材料的构筑及其油水分离应用[J/OL]. 复合材料学报, 2026-04-17. DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20260417.001.
WEN Zhipeng, LI Tuanzhang, LIN Ruolan, et al. Construction of highly hydrophobic methyl methacrylate hexafluorobutyl ester-divinylbenzene copolymer porous materials and their application in oil-water separation[J/OL]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2026-04-17. DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20260417.001.
- [3] 李子豪,陈明星,王新亚,等. 面向高效油水分离的疏水膜材料制备及其应用研究进展[J/OL]. 化工进展, 2026-2-26. DOI:

- 10.16085/j.issn.1000-6613.2025-1602.
- LI Zihao, CHEN Mingxing, WANG Xinya, et al. Research progress on preparation and application of hydrophobic membrane materials for efficient oil-water separation[J/OL]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2026-2-26. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2025-1602.
- [4] 杜雄健,张程,余炎子,等. 纳米结构在油水分离材料中的研究进展[J]. 复合材料学报, 2026, 43(9):5 497-5 517.
- DU Xiongjian, ZHANG Cheng, YU Yanzi, et al. Research progress of nanostructures in oil-water separation materials[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2026, 43(9):5 497-5 517.
- [5] 蒋辉. 二氧化硅纳米线改性聚氨酯材料的制备及其油水分离性能研究[D]. 温州:温州大学, 2024.
- JIANG Hui. Preparation and oil-water separation performance of polyurethane modified by silica nanowires[D]. Wenzhou: Wenzhou University, 2024.
- [6] 房俊晓,封严. 三聚氰胺海绵疏水改性及其油水分离性能的研究进展[J]. 化工进展, 2025, 44(12):6 755-6 766.
- FANG Junxiao, FENG Yan. Research progress on hydrophobic modification of melamine sponge and its oil-water separation performance[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(12):6 755-6 766.
- [7] 晏端鸿. 热效应辅助超疏水/亲油吸附剂快速收集泄露原油研究[D]. 长沙:中南大学, 2025.
- YAN Duanhong. Study on rapid collection of leaked crude oil by thermal effect-assisted superhydrophobic/oleophilic adsorbent[D]. Changsha: Central South University, 2025.
- [8] IVANOV A N, SHUTON D A, RYBKIN V V. Surface modification of polyurethane by coating deposition in a dielectric barrier discharge in a hexamethyldisilazane vapor atmosphere[J]. High Energy Chemistry, 2026, 60(1):125-128.
- [9] HOANG A T, NIŽETIĆ S, DUONG X Q, et al. Advanced superhydrophobic polymer-based porous absorbents for the treatment of oil-polluted water[J]. Chemosphere, 2021, 277. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130274.
- [10] 徐嘉忆,闫静静,杨林祥,等. 油水分离用聚氨酯海绵研究进展[J]. 石化技术, 2026, 33(2):25-27.
- XU Jiayi, YAN Jingjing, YANG Linxiang, et al. Research progress of polyurethane sponge for oil-water separation[J]. Petrochemical Industry Technology, 2026, 33(2):25-27.
- [11] GREWAL H S, PENDYALA P, SHIN H, et al. Nanotribological behavior of bioinspired textured surfaces with directional characteristics[J]. Wear, 2017, 384/385:151-158.
- [12] 郝小非,刘文涛,李国泰,等. 碳酸钙加工应用现状与产业发展趋势[J]. 中原工学院学报, 2025, 36(4):56-65.
- HAO Xiaofei, LIU Wentao, LI Guotai, et al. The current application status and industry development trends of calcium carbonate processing[J]. Journal of Zhongyuan University of Technology, 2025, 36(4):56-65.
- [13] 陈燕萌,莫慧玲,钟家美,等. 碳化法制备多孔碳酸钙的工艺研究[J]. 无机盐工业, 2023, 55(8):102-108, 139.
- CHEN Yanmeng, MO Huiling, ZHONG Jiamei, et al. Study on preparation process of porous calcium carbonate by carbonization[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023, 55(8):102-108, 139.
- [14] 苏晴,燕溪溪,王爽,等. 影响纳米碳酸钙性能的制备方法研究进展[J]. 上海第二工业大学学报, 2021, 38(3):175-183.
- SU Qing, YAN Xixi, WANG Shuang, et al. Research progress of preparation methods affecting the properties of nano calcium carbonate[J]. Journal of Shanghai Second Polytechnic University, 2021, 38(3):175-183.
- [15] 陈燕萌,龙紫祺,杨鹏飞,等. 高比表面多孔碳酸钙用于高效吸附结晶紫研究[J]. 化学研究与应用, 2024, 36(6):1 324-1 332.
- CHEN Yanmeng, LONG Ziqi, YANG Pengfei, et al. Efficiency adsorption of crystal violet with high specific surface porous calcium carbonate[J]. Chemical Research and Application, 2024, 36(6):1 324-1 332.
- [16] 崔衍刚,张锐,宁晓骏. 纳米CaCO₃改性聚氨酯复合材料的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2022, 53(7):7 083-7 087.
- CUI Yangang, ZHANG Rui, NING Xiaojun. Preparation and properties of nano-CaCO₃ modified polyurethane composites[J]. Journal of Functional Materials, 2022, 53(7):7 083-7 087.
- [17] 段银莹,徐奕灵,洪峰,等. 聚氨酯多孔吸声材料的制备、结构及性能研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(12):137-147.
- DUAN Yinying, XU Yiling, HONG Feng, et al. Progress in research of preparation, structure and properties of porous polyurethane sound-absorbing materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(12):137-147.
- [18] KANUNGO J, GHADAI S K, MUKHERJEE M, et al. Mechanically robust superhydrophobic/superoleophilic functionalized-egg-shell calcium carbonate/mango seed reduced graphene oxide @Polyurethane sponges for selective oil adsorption and oil/water separation[J/OL]. Waste and Biomass Valorization, 2026. DOI: 10.1007/S12649-025-03468-W.
- [19] WANG S L, LUO J, YANG K, et al. Preparation of environmentally friendly nano-CaCO₃/PDMS-modified polyurethane sponge and its application in oil-water remediation[J]. Journal of Water Process Engineering, 2026, 83. DOI:10.1016/j.jwpe.2026.109633.
- [20] 王颖,吴江渝,曾小平,等. 水污染处理用表面改性海绵的研究进展[J]. 塑料科技, 2024, 52(6):144-148.
- WANG Ying, WU Jiangyu, ZENG Xiaoping, et al. Research progress of surface modified sponge for water pollution treatment[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(6):144-148.
- [21] HAGHJOO S, KHADEMZADENYEGANEH J, GHASEMI I. Largely toughened poly(lactic acid) fabricated by melt blending with thermoplastic polyurethane through interfacial compatibilization induced by simultaneous addition of hydrophobic silica nanoparticles and in situ cross-linking reaction[J]. Polymers for

- Advanced Technologies, 2024, 35(7). DOI:10.1002/pat.6514.
- [22] GE J, ZHAO H Y, ZHU H W, et al. Advanced sorbents for oil-spill cleanup: Recent advances and future perspectives[J]. Advanced Materials, 2016, 28(47):10 459–10 490.
- [23] FU J K, MA C S, ZHU Y M, et al. Modification of nano- α - Al_2O_3 and its influence on the surface properties of waterborne polyurethane resin composite passivation films[J]. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2024, 12(5):29–48.
- [24] HU Q, MO Y, YE M J, et al. Nano-silica and multiwalled carbon nanotube modified polyurethane based damping composite materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2026, 143(10). DOI: 10.1002/app.70207.
- [25] 贾俊楠. 碳纳米管/聚氨酯海绵复合压力传感器研究[D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2023.
- JIA Junnan. Study on carbon nanotubes/polyurethane sponge composite pressure sensors[D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2023.
- [26] RAD S V, MOOSAVI A, NOURI-BOROUJERDI A, et al. Drag reduction in internal turbulent flow by fabricating superhydrophobic Al_2O_3 /waterborne polyurethane coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 421. DOI:10.1016/j.surfcoat.2021.127406.
- [27] 李旭生. 油水分离用超疏水海绵的制备与其阻燃防护性能研究[D]. 呼和浩特:内蒙古大学, 2024.
- LI Xusheng. Preparation of superhydrophobic sponge for oil-water separation and its flame-retardant protective properties[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2024.
- [28] 陈虹霓. 应对海洋溢油污染的改性聚氨酯海绵的制备及应用研究[D]. 西安:长安大学, 2024.
- CHEN Hongni. The study of silane-modified polyurethane sponge: Preparation and application in marine oil-spill treatment[D]. Xi'an: Changan University, 2024.
- [29] 黄超伟. 仿生疏水亲油表面的制备及其性能研究[D]. 武汉:湖北大学, 2020.
- HUANG Chaowei. The preparation and properties of biomimetic hydrophobic and oleophilic surfaces[D]. Wuhan: Hubei University, 2020.
- [30] 殷子婷, 林国照, 郝丽, 等. 界面聚合法和硅烷偶联法对聚氨酯海绵与无纺布的疏水改性研究[J]. 仲恺农业工程学院学报, 2025, 38(2):12–21.
- YIN Ziting, LIN Guozhao, HAO Li, et al. Hydrophobic modification of polyurethane sponge and non-woven fabric by interfacial polymerization and silane coupling method[J]. Journal of Zhong-Kai University of Agriculture and Technology, 2025, 38(2):12–21.
- [31] DANG H C, XU Z Z. Mg-calcite CaCO_3 particle: Rapid synthesis and application in fabrication of environmentally friendly hydrophobic polyurethane sponge for oil-water separation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5). DOI: 10.1016/j.jece.2022.108280.
- [32] 刘鹏昌, 来华, 成中军, 等. 超浸润形状记忆海绵的制备及油水分离性能[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(3):894–901.
- LIU Pengchang, LAI Hua, CHENG Zhongjun, et al. Fabrication of superwetting porous shape memory sponge and its application in oil-water separation[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2021, 42(3):894–901.
- [33] 李珺娇, 衣晓虹, 王崇臣. 金属有机框架及其复合材料在油水分离中的应用[J/OL]. 环境化学, 2026-05-09. DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2025050801.
- LI Junjiao, YI Xiaohong, WANG Chongchen. Application of metal-organic frameworks and their composites in oil-water separation[J/OL]. Environmental Chemistry, 2026-05-09. DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2025050801.
- [34] 卢俊峰. 超疏水海绵基三维吸油材料的制备及其吸油与油水分离性能研究[D]. 成都:四川大学, 2021.
- LU Junfeng. Fabrication of superhydrophobic sponge-based three-dimensional oil absorbing material for its oil absorption and oil-water separation performance research[D]. Chengdu: Sichuan University, 2021.
- [35] 韩志爽. 清洁型仿生超疏水海绵材料的构筑及其油水分离性能研究[D]. 长春:长春工业大学, 2025.
- HAN Zhishuang. Design and construction of clean, biomimetic and superhydrophobic sponge materials and their application in oil-water separation[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2025.
- [36] YIOTIS A G, TALON L, SALIN D. Blob population dynamics during immiscible two-phase flows in reconstructed porous media [J]. Physical Review E, 2013, 87(3). DOI: 10.1103/PhysRevE.87.033001.