

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.04.024

网状聚氨酯泡沫吸附汽油机理研究^{*}

战仁军¹, 郭洁², 蒋洋¹

(1. 武警工程大学装备工程学院, 西安 710086; 2. 武警工程大学军交运输系, 西安 710086)

摘要:从吸附的基本概念和分类入手,判断了网状聚氨酯(PUR)泡沫吸附汽油的吸附类型,指出该吸附不仅发生在 PUR 表面,而且还在细孔内发生毛细凝聚现象,并提出其吸附过程分为三个阶段;在对 PUR 和汽油的极性分析后,进一步对吸附中的范德华作用进行了探讨,得出了色散力为主要吸附力的结论;而后阐述了细孔内毛细管作用及其成因;最后,对该吸附的势能进行了分析,得出了 PUR 泡沫吸附汽油的总势能公式。

关键词:网状聚氨酯泡沫;吸附;汽油;机理

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)04-0103-04

Study on Adsorption Gasoline Mechanism of Reticulated Polyurethane Foam

Zhan Renjun¹, Guo Jie², Jiang Yang¹

(1. Equipment Engineering Institute, Engineering University of CAF, Xi'an 710086, China;

2. Military Transportation Department, Engineering University of CAF, Xi'an 710086, China)

Abstract : From basic concepts and classification of adsorption, adsorption gasoline type of reticular polyurethane foam was judged, the phenomenon that the adsorption not only occurred on polyurethane's surface, but also capillary condensation happened in the fine hole was pointed out. The adsorption process was divided into three stages was putting forward. After analysis on polyurethane and gasoline's polarity, van der Waals interaction of adsorption was further discussed, reaching a conclusion that dispersion force was the main adsorption force. And then fine hole capillary action and its causes were expounded. At last, potential energy of adsorption was analyzed, potential energy formula of adsorption gasoline by polyurethane foam was obtained.

Keywords : reticulated polyurethane foam ; adsorption ; gasoline ; mechanism

网状聚氨酯泡沫(PUR网泡)具有密度小、耐腐蚀、孔隙率高、比表面积大、力学性能好等特点^[1],是一种性能优良的多孔吸油材料,可用于处理海上石油或石油基液体燃料溢油事故、废油回收利用等。各国学者对其吸油性能进行了相关研究。清华大学新型分离教研室研制了木质素 PUR 网泡可初步应用于污水处理^[2]; S. Toshiki 等^[3]合成了高吸油性 PUR 泡沫,其吸油率可达到 40.8 g/g,并研究了该材料在油污现场的合成;于凌云^[4]发现了不同网孔结构的 PUR 泡沫的吸油率不同,并给出了变化规律;美国、俄罗斯等国还将 PUR 网泡填充于飞机油箱中,利用其特殊的三维网状结构实现防爆阻燃^[5]、防静电等功能。这都表明利用 PUR 网泡对汽油有较强吸附作用。但是, PUR 网泡为复杂的高分子聚合物,汽油亦由多种组分构成,其吸附机理比较复杂,目前没有较完善理论分析,这严重阻碍了进一步发展,迫切需要对该吸附机理进行分析,从而指导实践应用。

1 吸附的基本概念及其分类

吸附是指在固相-气相、固相-液相、固相-固相等体系中,某个相的物质密度或溶于该相中的溶质浓度在界面上

发生改变的现象。被吸附的物质称为吸附质,具有吸附作用的物质称为吸附剂。吸附质是比吸附剂小很多的粒子如分子或离子,但也有高分子。根据作用力的性质可以将吸附分为物理吸附(弱吸附)和化学吸附(强吸附),其区别见表 1。

表 1 物理吸附与化学吸附比较

吸附性能	物理吸附	化学吸附
作用力	范德华力	化学键力
选择性	没有选择性	有选择性
吸附层	单分子或多分子吸附层	只能形成单分子吸附层
吸附热	<41.9 kJ/mol, 相当于液化热	83.7~418.7 kJ/mol, 相当于化学反应
吸附速度	快, 不要活化能	较慢, 需要活化能
吸附温度	低于吸附质临界温度, 低温有利于吸附	远高于吸附质沸点, 温度升高, 吸附速度增加
可逆性	可逆, 易脱附	不可逆

2 对汽油的吸附类型及吸附过程

2.1 吸附类型

郭洁^[6]进行了 PUR 网泡吸附汽油相关实验。在常温

^{*} 国家自然科学基金项目(51143007)

联系人: 蒋洋, 硕士, 主要从事吸油材料的研究

收稿日期: 2013-02-10

下 (318.15 K), 分别取单位体积的聚丙烯吸油棉、天然植物纤维、吸油树脂和 PUR 网泡四种吸附材料, 在吸油率、吸油速率、脱附率、脱附速率、吸附与脱附的可逆性和可否重复利用等方面进行了比较性测试, 得出 PUR 网泡较天然植物纤维、吸油树脂吸油速率高, 较聚丙烯吸油棉、吸油树脂脱附率高, 且为可逆吸附。其研制的吸附式防爆油囊^[7]是利用基体密度为 32 kg/m^3 、泡孔密度为 14 个/25 mm 的 PUR 泡沫的吸附性, 实现了对 60 L 汽油的吸附储存, 其吸附、脱附速率高, 脱附过程只需要通过简单挤压, 已成功申请专利。疏水性 PUR 泡沫用于吸附海上泄漏原油, 亦具有较高的吸油速率和吸油的可逆性, 吸附过程产热量较小。以上实验等均说明了 PUR 网泡吸附汽油为可逆吸附, 吸附、脱附速度快, 脱附率高, 而且吸附和脱附在常温下即可进行, 不需要活化能的参与, 吸附产生的热量少, 所以可以判定 PUR 网泡吸附汽油主要是物理吸附。这与文献 [3] 的结论也是一致的。

表 2 列出了静态条件下对几种聚丙烯 (PP) 纤维和 PUR 网泡吸油性能的测试结果。可以看出, PUR 泡沫在静态水中的吸油能力大于聚丙烯 (PP) 纤维材料^[8]。

表 2 亲油材料吸油性能测试结果比较

材料名称	产地	吸油倍数	接触角/°
PP 纤维 -1	上海	9.0	16
PP 纤维 -2	上海	10.3	16
PP 纤维毡 A	北京	8.2	16
PP 纤维毡 B	青岛	5.6	16
特富尼尔聚丙烯	日本	5.9	16
PUR 网泡	北京	9.1~38.6	17

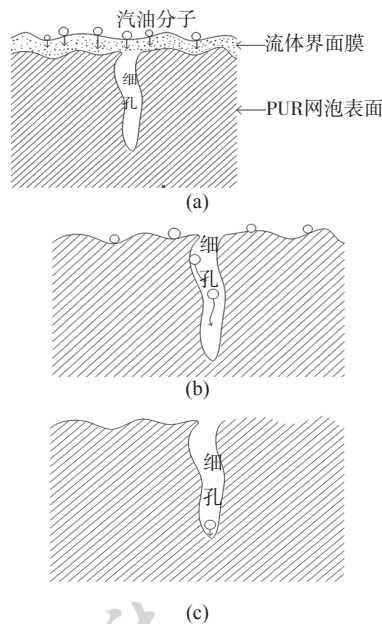
2.2 吸附过程

PUR 网泡对汽油的吸附实质是多孔材料的液相吸附过程, 吸附剂为 PUR 网泡, 吸附质为汽油。PUR 泡沫的网状结构使其不但具有极大的比表面积, 内部还含有丰富的毛细孔道^[9], 所以当泡沫与汽油接触时不仅在材料表面产生吸附作用, 而且在泡沫的细孔通道中还存在着毛细凝聚现象, 因此 PUR 网泡对汽油的吸附包括表面吸附和孔吸附, 其吸附可以分为三个基本过程见图 1。

过程 (a) 是汽油分子在 PUR 网泡表面的薄液层 (称为液体界面膜) 中扩散; 过程 (b) 又分为表面扩散和细孔扩散, 表面扩散是已经吸附在表面上的汽油分子在不离开表面的状态下转移到相邻的吸附位上, 细孔扩散是汽油分子在细孔内的扩散; 过程 (c) 是汽油分子吸附在细孔内的吸附位上。

3 表面吸附

PUR 网泡吸附汽油主要是一个物理吸附的过程, 而范德华作用是物理吸附的主要作用类型。文献 [6] 在此基础上提出了 PUR 网泡对汽油的吸附主要存在两种吸附力, 即毛细管力和范德华力, 毛细管力作用于孔径内的吸附, 范德华



a—在液体界面膜中的扩散; b—表面扩散和细孔扩散; c—细孔内吸附

图 1 PUR 网泡对汽油吸附的基本过程

力则是表面吸附的主要原因。为进一步探析该表面吸附的相关机理, 需要对范德华作用进行深入分析, 而范德华作用的产生和强弱与吸附剂、吸附质极性有很大的关系, 这就需要首先判断 PUR 网泡和汽油极性的大小。

3.1 汽油和 PUR 的极性分析

汽油是一种组分复杂的混合物, 主要成分为 C4—C12 脂肪烃和环烃类, 并含少量芳香烃和硫化物。烷烃在汽油中占的比例最大, 而烷烃中碳原子均以 sp^3 杂化方式成键, C—H 键的极性极小, 加上其分子中化学键的键角均接近 $109^\circ 28'$, 有较好的对称性, 故烷烃分子的极性很弱, 其偶极矩极小, 一般小于 0.1D。汽油中的烯烃和炔烃中含有以 sp^2 , sp 杂化方式成键的碳原子, 虽然键的极性均较相应的烷烃饱和键强, 但其偶极矩仍然不大, 一般小于 1D, 极性仍然较弱。所以可以判定, 以脂肪烃和环烃类的非极性分子或弱极性分子为主要成分的汽油, 总体上来看是一个弱极性混合物。PUR 网泡, 尤其是合成原料中有聚醚多元醇的, 虽然含有部分极性官能团, 如氨基甲酸酯 ($-\text{CH}-\text{COO}-$), 但是其在 PUR 整个结构中所占比例较小, 而极性极小的烷基 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$) 和醚类 ($-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) 所占比例较大, 所以总体上 PUR 网泡也是弱极性分子。

由此得知 PUR 网泡和汽油均为弱极性物质, 极性组分所占比例很小, 可以推测吸附中氢键作用极少, 这也证明了吸附作用主要为范德华作用, 吸附过程为物理吸附。同时, 根据相似相溶原理, 可以预测 PUR 网泡对汽油的吸附性强。

3.2 吸附中的范德华力

范德华力是网状 PUR 泡沫吸附汽油的重要原因。国内

化学家唐敖庆和孙家钟等^[10]提出了范德华力的三种来源,即:取向力、诱导力和色散力。

(1) 色散力。

PUR 网泡表面原子(官能团)和汽油分子之间彼此靠近时,由于分子中电子和原子核不停地运动,从而使原子核由于同周围轨道的电子产生相对振动,发生瞬间极化,并诱导邻近原子产生极化,在这两个极化原子之间存在约 104 J/mol 的弱的电相互作用力,即 London 色散力。设原子核间的距离为 r ,色散力系数为 a ,物质相互靠近时的斥力系数为 b ,势能曲线 $U(r)$ 由 Lenard-Jones 公式^[11]表示:

$$U(r) = -a^{-6} + br^{-12} \quad (1)$$

色散力存在于一切分子之间,因此 PUR 网泡分子对汽油各个组分均产生色散力作用。而分子的分子量越大、原子核外的电子数越多,则分子间的色散力越大。由于 PUR 网泡是高分子聚合物,分子量较大,电子数多,故色散力作用强。

(2) 诱导力。

PUR 网泡和汽油中含有少部分极性的官能团或分子,这些极性官能团(分子)的固有偶极所产生的电场对非极性分子发生影响,使非极性分子电子云被吸向极性分子偶极的正电的一极,结果使非极性分子中的正、负电荷重心不再重合,使非极性分子产生了诱导偶极。诱导偶极和固有偶极之间相互吸引,从而产生诱导力。这种相互作用与分子间距离的三次方成反比,与极性分子偶极矩的平方成正比。诱导力仅存在于极性分子与非极性分子以及极性与极性分子之间。由于 PUR 网泡和汽油的极性均很小,可以推断诱导作用不强,比 London 色散力小。

(3) 取向力。

取向力发生在 PUR 分子极性官能团与汽油组分中的极性分子之间。极性官能团(分子)的电性分布不均匀,存在固有偶极。因此,当极性官能团与极性分子相互接近时,由于它们的偶极同极相斥,异极相吸,两个分子必将发生相对转动,就使偶极子的相反极相对,叫做“取向”。这种由于极性分子的取向而产生的分子间的作用力,叫做取向力。其本质是静电引力,其大小决定于极性分子的偶极矩,与分子的偶极矩平方成正比,即分子的极性越大,取向力越大,且对大多数极性分子,取向力仅占其范德华力构成中的很小份额,只有少数强极性分子之间取向力作用较强。由此可知 PUR 网泡和汽油吸附中取向力的作用极小,可以忽略。

通过上述三种力的分析可知,由于 PUR 网泡和汽油均为弱极性物质,色散力在物理吸附中起主要的作用,而诱导力次之,取向力更小。虽然范德华力只有 0.4~4.0 kJ/mol,但是范德华力具有加和性,它在 PUR 高分子吸附汽油中起相当大的作用^[12]。

4 孔吸附

液体的毛细凝结现象普遍存在于孔隙类结构的两相流中^[13-15]。网状 PUR 泡沫微观结构为五边形十二面体^[16],孔棱为相邻多面体共有,且由于其经过特殊的网化作用,孔壁薄膜消失,孔与孔之间是相通的,这种各向异性的立体骨架结构犹如无数相互连通的类柱形毛细管,对液相汽油形成毛细吸附力。PUR 网泡对汽油的吸附很大一部分来自毛细凝聚作用。

PUR 网泡分子中细孔内的汽油表面为曲面,曲面的平衡蒸汽压与平液面的蒸汽压不同,如图 2 所示。

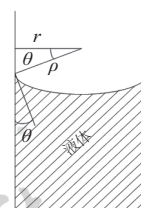


图2 毛细管内的弯月形汽油液面

设毛细管的半径为 $r_{\text{管}}$,液体与毛细管的接触角为 θ ,则弯月液面的曲率半径 $r_{\text{液}}$ 为:

$$r_{\text{液}} = r_{\text{管}} / \cos\theta \quad (2)$$

Kelvin^[17]认为液体的饱和蒸汽压与弯液面的曲率有关,用 Kelvin 公式可表示半径为 $r_{\text{液}}$ 的液滴的饱和蒸汽压 P 与平液面的饱和蒸汽压 P_0 的关系:

$$\ln(P/P_0) = 2V_m\gamma / RT r_{\text{液}} \quad (3)$$

式中: V_m 是液体的摩尔体积; γ 是液体的表面张力; R 是气体常数; T 是绝对温度。

将(2)式代入(3)得:

$$\ln(P/P_0) = -(2\gamma v_m / RT r_{\text{管}}) / \cos\theta \quad (4)$$

此处 P 是细孔内液体的饱和蒸汽压。弯月面的曲率半径与式(3)相反,故取负号。

根据式(4),PUR 网泡毛细管内汽油的饱和蒸汽压比其平液面小,于是毛细管内的液面上升,蒸气发生凝聚,即是毛细管凝聚。从势能的角度来看,毛细现象的发生,主要是汽油内部具有势能较高的分子不断地进入势能较低的附着层中所致,这是汽油内部分子迁移的结果,也是随着管内汽油液面逐渐升高,管内汽油分子的重力势能不断增加,汽油内部分子的作用势能不断减少,管内汽油内部的分子势能不断地转换成汽油分子重力势能的过程。

5 吸附势能的理论分析及计算

网状 PUR 泡沫对汽油的吸附机理研究是以吸附势能理论为基础。根据以上分析,网状 PUR 泡沫吸附汽油,既包括范德华作用,又包括毛细管凝聚作用,其吸附势对应包括两部分。吸附质分子和吸附剂间的总势能等于吸附剂 - 吸附质与吸附质 - 吸附质相互作用势能之和^[17]。因此, PUR 网

泡与汽油之间的吸附势能,既包括 PUR 对汽油的吸附势能,也包括汽油分子之间的吸附势能,其总势能 $\varphi_{\text{总}}$ 等于:

$$\varphi_{\text{总}} = \varphi_{\text{PUR-汽油}} + \varphi_{\text{汽油-汽油}} \quad (5)$$

由于 PUR 泡沫和汽油之间以物理吸附为主,那么 $\varphi_{\text{PUR-汽油}}$ 主要为 PUR 表面原子与汽油分子之间范德华作用势能,其值为

$$\varphi_{\text{PUR-汽油}} = \varphi_{\text{B}} + \varphi_{\text{D}} + \varphi_{\text{Ind}} \quad (6)$$

式中: φ_{B} = 色散能; φ_{D} = 排斥能; φ_{Ind} = 诱导能。其中:

$$\varphi_{\text{B}} = +B/r^{12} \quad (7)$$

$$\varphi_{\text{D}} = -A/r^6 \quad (8)$$

$$\varphi_{\text{Ind}} = -1/2 \alpha F^2 \quad (9)$$

式中, A、B 分别为色散常数和排斥常数; α = 极化率; F = 电场; r 为 PUR 分子与汽油分子之间的距离。其中 A 值可由 Kirkwood-Muller 公式得出,而 $B = Ar_0^6/2$ 。

$\varphi_{\text{汽油-汽油}}$ 为汽油分子之间毛细作用势能,包括液体内部分子的作用势能和液体自身的重力势能。根据实际流体中的伯努利方程,可得出:

$$\varphi_{\text{汽油-汽油}} = \pi rh(1/2 r' \rho gh - 2\beta \cos\theta') \quad (10)$$

式中: h 为平衡时管内外的液面高度差, ρ 为液体密度, r' 为管半径, g 为重力加速度, β 为液体的粘滞系数, θ' 为任意接触角。

由 (5)~(10) 式可得:

$$\varphi_{\text{总}} = -A/r^6 + B/r^{12} - 1/2 \alpha F^2 + \pi rh(1/2 r' \rho gh - 2\beta \cos\theta')$$

6 结语

PUR 网泡吸附汽油主要为物理吸附,不仅在材料表面产生吸附作用,而且在泡沫的细孔通道中还存在着毛细凝聚现象,因此网状 PUR 泡沫形成了以范德华力和毛细凝结为主的吸附作用。通过对 PUR 网泡和汽油的极性分析,得出范德华力中的色散力占主导地位,诱导力次之,取向力最小。根据 Kelvin 公式阐述了 PUR 网泡中毛细管凝聚现象的本质,最后通过对 PUR 网泡和汽油间的势能分析,得出了总势能公式。

参考文献

- [1] 杨晓华,等. 河北省科学院学报,2007,24(3):59-61.
Yang Xiaohua, et al. Hebei Academy of Sciences, 2007,24(3):59-61.
- [2] 韦丽玲,等. 聚氨酯工业,2007,22(2):17-20.
Wei Liling, et al. Polyurethane Industry, 2007, 23 (2): 17-20.
- [3] Toshiki S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65(1):179-186.
- [4] 于凌云. 武警工程学院学报,2009(3):45-47.
Yu Lingyun. Journal of Engineering College of CAPF,2009(3):45-47.
- [5] 江平,等. 沈阳航空工业学院学报,2003,20(4):13-16.
Jiang Ping, et al. Shenyang Aviation Industry University, 2003, 20(4): 13-16.
- [6] 郭洁. 武警工程学院学报,2010(6):6-8.
Guo Jie. Journal of Engineering College of CAPF, 2010(6):6-8.
- [7] 郭洁. 吸附式防爆油囊: 中国, CN201245284[P].2009-05-27.
Guo Jie. Adsorption type explosion-proof oil sac: China, CN201245284[P].2009-05-27.
- [8] 何继敏. 新型聚合物发泡材料及技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
He Jimin. New polymer foam materials and technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [9] 张仕彪,等. 河北科技大学学报,2004,25(4):14-19.
Zhang Shibiao, et al. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2004, 25(4): 14-19.
- [10] 张季爽,等. 基础物理化学 (下册) [M]. 北京: 北京科学出版社, 2001.
Zhang Jishuang, et al. Basic Physics Chemistry (part ii) [M]. Beijing: Peking University Press, 2001.
- [11] 近藤精一,等. 吸附科学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
Jin Tengjingyi, et al. Adsorption science [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [12] 方禹声,等. 聚氨酯泡沫塑料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
Fang Yusheng, et al. Polyurethane Foam Plastics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1994.
- [13] 陶军,等. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2008, 32(2): 90-92.
Tao Jun, et al. Journal of China Petroleum University: Natural Science Edition, 2008, 32(2): 90-92.
- [14] 刘双科,等. 矿冶, 2007, 16(1): 39-41.
Liu Shuangke, et al. Mining and Metallurgy, 2007, 16(1): 39-41.
- [15] 张磊,等. 石油沥青, 2007, 21(5): 23-28.
Zhang Lei, et al. Petroleum Asphalt, 2007, 21(5): 23-28.
- [16] 田宏,等. 航空材料学报, 2001, 21(2): 59-62.
Tian hong, et al. Journal of Aviation Materials, 2001, 21(2): 59-62.
- [17] 杨祖保. 吸附剂原理与应用 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
Yang Zubao. Adsorbents fundamentals and applications [M]. Beijing: Higher Education Press, 2010.