

磁性壳聚糖基疏水海绵的制备及其吸油性能研究

苏春平, 李星宇

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2026年8月15日; 录用日期: 2026年9月11日; 发布日期: 2026年9月22日

摘 要

本研究采用简单的吸附浸渍、化学交联和表面改性法制备了兼具超疏水性和磁性的壳聚糖基海绵(CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA)。该海绵所具有的高孔隙率, 优良的超疏水/超亲油性能和磁响应性能, 使其能实现水上浮油和水下重油的选择性吸油, 且可利用其磁性实现定向吸附和后续海绵的回收。对多种油类/有机溶剂的吸油容量在28 g/g~57 g/g之间。循环使用方面, 对低沸点正己烷经过30次循环后依然保持着较高的回收率(98.6%); 对硅油这类沸点较高且黏性大的油在多次循环后也能保持83%以上的回收率, 表现出高效的油水分离效率和循环使用性能, 在海洋溢油应急处理以及含油工业废水净化等场景具有潜在的应用前景。

关键词

超疏水/超亲油, 疏水改性, 吸油, 壳聚糖, 磁性

Preparation of Magnetic Chitosan-Based Hydrophobic Sponge and Its Oil Absorption Performance

Chunping Su, Xingyu Li

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: August 15, 2026; accepted: September 11, 2026; published: September 22, 2026

Abstract

In this study, a chitosan-based sponge with both superhydrophobicity and magnetism (CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA) was prepared by simple adsorption-impregnation, chemical cross-linking and surface modifi-

cation methods. The sponge possesses high porosity, excellent superhydrophobic/superoleophilic and magnetic response properties, enabling it to selectively absorb floating oil on water and heavy oil underwater. It can also achieve directional adsorption and subsequent sponge recovery by utilizing its magnetism. The oil absorption capacity for various oils/organic solvents ranges from 28 g/g to 57 g/g. In terms of recycling, after 30 cycles of low-boiling-point n-hexane, the recovery rate still remained high (98.6%); for silicone oil, a type of oil with higher boiling point and higher viscosity, it could also maintain a recovery rate of over 83% after multiple cycles. These results indicated that the prepared magnetic hydrophobic sponge has efficient oil-water separation performance and good recyclability. It has potential application prospects in marine oil spill emergency handling and the purification of oily industrial wastewater.

Keywords

Superhydrophobic/Superoleophilic, Hydrophobic Modification, Oil Absorption, Chitosan, Magnetic

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

全球现代工业经济快速发展导致水污染问题日益严峻,其中工业含油废水与海上溢油事故尤为普遍[1][2]。大量含油废水来源于石油开采、运输、炼制、金属加工、纺织生产及日常生活。含油废水不仅造成宝贵油资源流失,还对自然环境、水生态系统与人类健康构成严重威胁。因此,对于水污染的治理方法引起研究学者的广泛关注。目前,常被报道的用于含油废水净化处理的方法主要有原位燃烧、沉降、气浮、重力分离、吸附、机械分离、电解、生物氧化等。其中,吸附法因其操作简单,处理速度快,可有效抑制溢油扩散,对生态系统破坏程度最低而被认为是消除海面溢油最有效的办法之一[3][4]。吸附法的处理效率受吸油材料孔隙率与润湿性的影响。泡沫、海绵、气凝胶等三维多孔材料因孔隙率高、比表面积大,成为高容量、高效率吸附的理想候选材料。其中,商用三聚氰胺海绵(MF)因三维骨架结构、低成本、原料充足、尺寸形状灵活,备受关注。但传统海绵材料疏水/亲水差异小,选择性吸附性能差,油与水均可被吸附,无法直接用于油水分离。

针对上述问题,研究者开发出多种具有特殊润湿性的油水分离材料,包括超疏水/超亲油性,超亲水/水下超疏油性或超亲水/超疏油性材料[2][5]-[7]。对三聚氰胺海绵进行疏水改性,其疏水亲油性使海绵与油、水两相接触时可选择性吸附油,排斥水,实现高效油水分离。但对于吸油饱和后的海绵难以从水体中有效回收,容易造成二次污染。因此,对三聚氰胺海绵进行疏水改性和磁性功能化,是其实现高效油水分离和便捷回收的有效策略。

目前被报道的关于吸附材料的疏水改性策略主要有两种途径:一是在低表面能材料表面构筑微纳米粗糙结构;二是在微纳米粗糙结构表面修饰低表面能物质,这是构建超疏水表面的核心[8][9]。三聚氰胺海绵的三维骨架表面是相对光滑的,在其骨架表面负载 Fe_3O_4 [10]、 SiO_2 [11]等微纳米结构材料或是引入生物质材料如壳聚糖、纤维素等可以提高其表面粗糙度,进而调控其疏水性[12]-[14]。向海绵基质中引入 Fe_3O_4 这一磁性纳米颗粒,不仅提高了表面粗糙度,还可以使材料获得磁响应特性,材料可通过外界磁场实现便捷回收和定向移动[15][16]。而且壳聚糖不仅具有来源广泛、生物相容性好、无毒、可生物降解等突出优点,其分子结构中还富含氨基和羟基等活性官能团,为后续功能化改性提供了丰富的反应位点[17]

[18]。硬脂酸是一种廉价易得的饱和长链脂肪酸,其长烷基链结构赋予硬脂酸低表面能特性,使其成为疏水改性壳聚糖的理想选择。基于此,本研究拟以三聚氰胺海绵为底材,天然高分子壳聚糖为基质,采用简单的吸附浸渍法制备负载 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的三维多孔海绵,再使用柠檬醛进行化学交联,硬脂酸进行疏水改性,制备一种兼具高吸油能力、磁响应可回收性和良好循环稳定性的壳聚糖基复合吸油海绵。其中,硬脂酸通过长烷基链提供低表面能疏水涂层,柠檬醛则通过醛基与壳聚糖的氨基发生席夫碱反应,形成稳定的交联网络结构,同时其疏水碳氢骨架可进一步降低材料表面能,与硬脂酸协同增强疏水性能。系统分析材料的结构组成、疏水性、磁性及吸油性能,探讨其结构与性能之间的构效关系,旨在水资源净化、油类回收与可持续发展战略的大背景下为解决含油废水特别是海洋溢油处理的吸油材料的开发提供新思路。

2. 实验部分

2.1. 药品与试剂

壳聚糖(chitosan, CS)、冰乙酸(CH_3COOH)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、四氧化三铁(Fe_3O_4)、柠檬醛($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$)、硬脂酸($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$)、正己烷(C_6H_{14})、环己烷(C_6H_{12})、二氯甲烷(CH_2Cl_2)、三氯甲烷(CHCl_3)均购自国药集团化学试剂有限公司。煤油、油红 O 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。以上试剂均为分析纯。大豆油、橄榄油、硅油、三聚氰胺(MF)海绵均购自本地供应商。

2.2. 材料合成

(1) 海绵的前置处理:将 MF 海绵依次用去离子水和无水乙醇各超声清洗 30 分钟,然后放置在 50°C 烘箱中干燥 6 小时,得到所需干净的 MF 海绵,装入自封袋中备用。

(2) 磁性壳聚糖疏水海绵的制备:首先,称取 0.6 g 壳聚糖加入烧杯中,再量取 60 mL 1%的冰醋酸倒入烧杯中,放在磁力搅拌器上加热至 60°C 并搅拌,直至壳聚糖粉末完全溶解,得到淡黄色澄清溶液。量取 40 mL 壳聚糖溶液和 20 mL 去离子水倒入烧杯中,混合均匀。然后称取 0.3 g 的 Fe_3O_4 纳米粉末加入壳聚糖溶液中,超声直至 Fe_3O_4 粉末均匀分布在溶液中,将实验用海绵放入烧杯中,50 kHz 超声,至海绵海绵完全变黑,吸附饱和。将吸附饱和的海绵取出,无需挤压,放入烘箱中 80°C 干燥 6 小时,得到干燥的 CS- Fe_3O_4 -MF 海绵初品。其次,用移液枪移取 200 μL 柠檬醛于烧杯中,量取 40 mL 无水乙醇加入烧杯中,将干燥的 CS- Fe_3O_4 -MF 海绵初品放入烧杯中,将烧杯用保鲜膜封口,放入水浴锅中 80°C 反应 4 h,完成后取出样品,以浸泡、挤压的方式用无水乙醇清洗样品,直至残余的柠檬醛被清洗干净。放入烘箱中 80°C 干燥 6 小时,得到 CS- Fe_3O_4 -MF-cit 海绵。最后,称取 0.1138 g 的硬脂酸于烧杯中,向烧杯中加入 40 mL 无水乙醇,超声至固体完全溶解,得到 10 mmol/L 的硬脂酸溶液,将 CS- Fe_3O_4 -MF-cit 海绵放入烧杯中使样品完全浸没在溶液中,反应 1 h 后取出,无需挤压,放入烘箱中 80°C 干燥 6 小时,得到干燥的 CS- Fe_3O_4 -MF-cit-SA 海绵。

作为对照,直接将 CS- Fe_3O_4 -MF 海绵初品放入无水乙醇中,浸泡 4 h,完成后取出样品,以浸泡、挤压的方式用无水乙醇清洗样品,清洗 3 次,放入烘箱中 80°C 干燥 6 小时,得到 CS- Fe_3O_4 -MF 海绵。

2.3. 材料表征

通过 JSM5510LV 扫描电子显微镜(SEM,日本电子株式会社)对样品进行扫描,表征所制备样品的尺寸形貌和表面粗糙度,使用 D8 Discover X-射线衍射仪(德国 Bruker 公司)进行 X 射线粉末衍射(XRD),表征所制备样品内部原子或分子的结构或形态,使用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪(FTIR-ATR, Bruker Tensor 27, 德国)对所制样品进行红外光谱扫描,表征样品的官能团组成。润湿性测试是使用微量注射器吸取亚甲基蓝染色的去离子水或油红染色的二氯甲烷,滴加在海绵表面,用相机记录其润湿效果。

2.4. 海绵的多孔性测试

海绵的多孔性是指海绵样品中的孔隙所占样品体积的比率。通过不同海绵吸收乙醇实验来测试海绵的多孔性。首先将海绵样品裁剪成大小相近的方形小块, 测量样品的长度、宽度与厚度, 算出样品的体积 V_0 (cm^3)。测出其初始质量 m_0 (g)。然后将海绵浸泡在无水乙醇中, 充分浸润 30 分钟, 使海绵完全吸附饱和, 取出海绵无需挤压, 用滤纸快速吸干表面多余液体, 称取其质量 m (g)。由于三聚氰胺海绵在无水乙醇中没有明显的溶胀效果, 因此其吸附无水乙醇的体积接近于其孔隙所占的体积。通常情况下, 用孔隙率(P)来表示海绵的多孔性能。通过公式(3-1)计算孔隙率 P:

$$P = \frac{m - m_0}{\rho_{\text{乙醇}} \times V_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中 $\rho_{\text{乙醇}}$ 为无水乙醇的密度(0.7893 g/cm^3), 每种样品测量三个平行样品, 取平均值。

2.5. 吸油性能测试

(1) 吸油容量的测定

采用称重法测量 CS- Fe_3O_4 -MF-cit-SA 海绵对不同油和有机溶剂的最大吸附容量。选用二氯甲烷, 三氯甲烷, 环己烷, 正己烷, 煤油, 大豆油, 橄榄油, 硅油这 8 种油类为模拟油品: 采用以质量为基准的吸附容量 Q_m (g/g)来评价海绵的吸附性能。首先称取海绵的初始质量 m_0 (g), 然后将海绵完全浸没在待测油品中, 等待 30 min 使海绵达到吸附饱和, 取出称其湿重 m_s (g)。按公式(2-3)计算其 Q_m :

$$Q_m = \frac{m_s - m_0}{m_0} \quad (2)$$

(2) 油/水混合物的选择性吸附实验

在油/水混合物选择性吸附实验中, 我们以煤油 (代表密度比水轻的油) 和二氯甲烷 (代表密度比水重的油) 作为模拟污染物, 测试磁性疏水海绵(CS- Fe_3O_4 -MF-cit-SA)在水面和水中选择性吸附油性液体的能力。为了便于观察比较, 把煤油和二氯甲烷用油溶性染料油红 O 染成了红色。具体实验步骤: 取一干净培养皿, 倒入一定量的水, 用胶头滴管吸取染好色的煤油或是二氯甲烷, 滴加到培养皿中, 使其分别在水面和水下形成油滴。将制备得到的磁性疏水 CS- Fe_3O_4 -MF-cit-SA 海绵置于油滴处, 待吸附完全后取出或用磁铁移除海绵。

2.6. 海绵循环再生能力实验

磁性疏水 CS- Fe_3O_4 -MF-cit-SA 海绵的循环再生性能通过吸附 - 蒸馏和吸附 - 挤压两个过程的循环次数进行评价。对于低沸点易挥发黏性小的油类, 例如, 正己烷、环己烷、氯仿和二氯甲烷等, 采用吸附 - 蒸馏法测量其循环。测试方法是先将一块初始质量为 m_0 的海绵浸泡在低沸点的油品中使其达到吸附平衡, 然后将吸附饱和的海绵称重后放进蒸馏装置中, 以大于所吸油沸点的温度加热蒸馏直至油品全部被去除, 取出海绵称重, 接着同样的方法进行下次吸附 - 蒸馏循环。对于高沸点不易挥发黏性大的油类, 如煤油、大豆油、橄榄油、硅油等, 采用吸附 - 挤压法测试其循环。测试方法为先将一块初始质量为 m_0 的海绵浸泡在油品中三十分钟使其达到吸附平衡, 取出后称重, 然后挤压海绵至其高度不在发生变化, 使大部分的油被挤出, 最后将挤压后的海绵称重后用于下次吸附 - 挤压循环。其中, 每次吸附循环的饱和吸附量 $Q_{a,n}$ (g/g)、挤压后的残余量 $Q_{r,n}$ (g/g)以及油品的回收率 R (%)按以下公式计算:

$$Q_{a,n} = \frac{m_n - m_0}{m_0} \quad (3)$$

$$Q_{r,n} = \frac{m'_n - m_0}{m_0} \quad (4)$$

$$R = \frac{m_n \times m'_n}{m_n} \times 100\% \quad (5)$$

其中, m_n 为第 n 次吸油后海绵的质量, g; m' 为第 n 次挤压后海绵的质量, g; m_0 为海绵的初始质量, g; n 为循环次数。

3. 结果与讨论

3.1. 样品表面润湿性分析

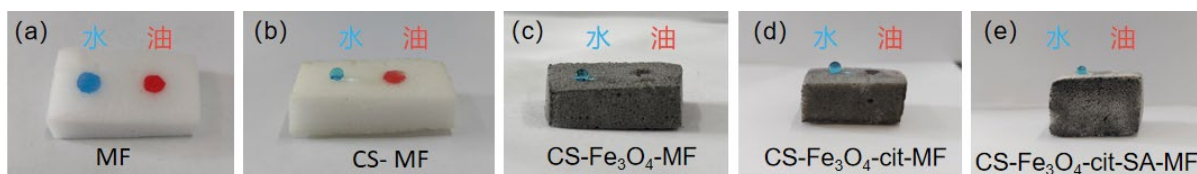


Figure 1. Photographs of water droplets and oil stand on the surface of (a) MF sponge, (b) CS-MF sponge, (c) CS-Fe₃O₄-MF sponge, (d) CS-Fe₃O₄-MF-cit sponge and (e) CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA sponge

图 1. 水滴和油滴在不同海绵表面的润湿性图片: (a) MF 海绵; (b) CS-MF 海绵; (c) CS-Fe₃O₄-MF 海绵; (d) CS-Fe₃O₄-MF-cit 海绵; (e) CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵

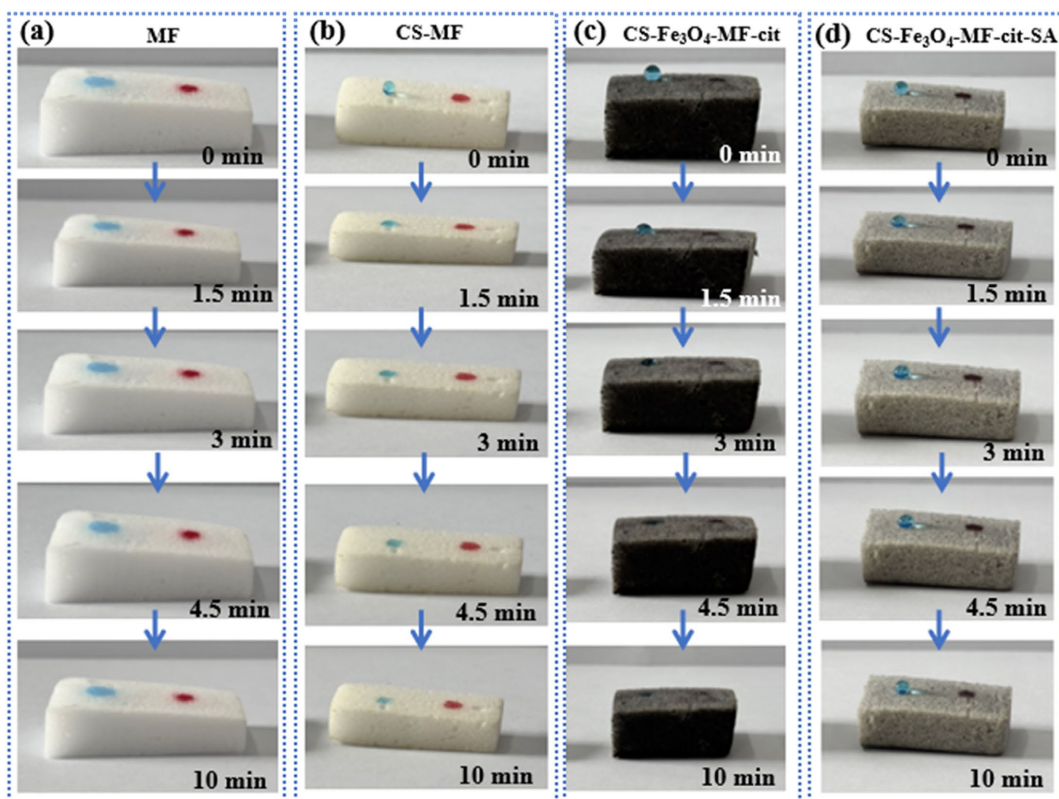


Figure 2. The changes of water droplets on different sponge surfaces over time: (a) MF sponge, (b) CS-MF sponge, (c) CS-Fe₃O₄-MF-cit sponge and (d) CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA sponge

图 2. 随着时间延长不同海绵表面水滴变化情况: (a) MF 海绵, (b) CS-MF 海绵, (c) CS-Fe₃O₄-MF-cit 海绵, (d) CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵

图 1 所示为样品表面滴加水 and 煤油时海绵的润湿性效果, 为了便于观察水滴用亚甲基蓝染成蓝色, 油用油红 O 染成红色。由图 1(a)可以观察到水和油滴加到 MF 海绵是完全被吸附进海绵内部的, 表明空白的三聚氰胺海绵是亲水亲油的。经过壳聚糖改性的海绵具有一定的疏水性, 亲油性并没有改变(图 1(b))。经壳聚糖和 Fe_3O_4 纳米粉末负载的 $\text{CS-Fe}_3\text{O}_4\text{-MF}$ 海绵(图 1(c)), 其疏水性和亲油性与 CS-MF 海绵类似, 水滴在海绵上依然呈椭圆球形, 但是海绵变成黑色, 说明 Fe_3O_4 附载在海绵上面。再进一步经柠檬醛改性的 $\text{CS-Fe}_3\text{O}_4\text{-MF-cit}$ 海绵(图 1(d)), 水滴在海绵上呈球形, 油滴依然被吸附进海绵内部, 疏水性有所提升。最后经硬脂酸改性的 $\text{CS-Fe}_3\text{O}_4\text{-MF-cit-SA}$ 海绵(图 1(e))表现出最优的超疏水/超亲油特性, 水滴在海绵上呈完美的圆球形, 油滴被快速吸入。虽然经负载和改性后的海绵都表现出疏水亲油的性能, 但是随着时间的延长水滴的球形在不同海绵上的稳定性确有明显差别。对此, 进一步对滴落在海绵上的水滴随着时间的变化进行分析。如图 2 所示, 对于空白 MF 海绵(图 2(a)), 其表面的亲水亲油性随时间并未发生变化; 对于 CS-MF 海绵(图 2(b)), 在 $t = 0 \text{ min}$ 时水滴呈现球形, 但是随着放置时间的延长, 球形的水滴逐渐被吸收进海绵内部, 在 $t = 3 \text{ min}$ 的时候被完全吸收; 同样的, 对于 $\text{CS-Fe}_3\text{O}_4\text{-MF-cit}$ 海绵(图 2(c))也表现出同样的趋势, 在 $t = 4.5 \text{ min}$ 的时候水滴被完全吸收。相较于 CS-MF 海绵, 其水滴被吸入的时间有所延长, 这是由于四氧化三铁纳米粒子的加入提高了材料的表明粗糙度以及柠檬醛通过醛基与壳聚糖的氨基发生席夫碱反应, 形成稳定的交联网络结构, 同时其疏水碳氢骨架可进一步降低材料表面能, 使海绵的疏水性有所提升, 但是海绵的超疏水性仍不稳定。而对于硬脂酸改性的 $\text{CS-Fe}_3\text{O}_4\text{-MF-cit-SA}$ 海绵(图 2(d)), 球形水滴随放置时间的延长没有发生明显变化, 放置时间延长至 10 min 时依然保持完美的球形, 表明制备的 $\text{CS-Fe}_3\text{O}_4\text{-MF-cit-SA}$ 海绵具有稳定的超疏水/亲油性能, 这对其后续用于高效油水分离至关重要。

3.2. 物相结构与微观形貌分析

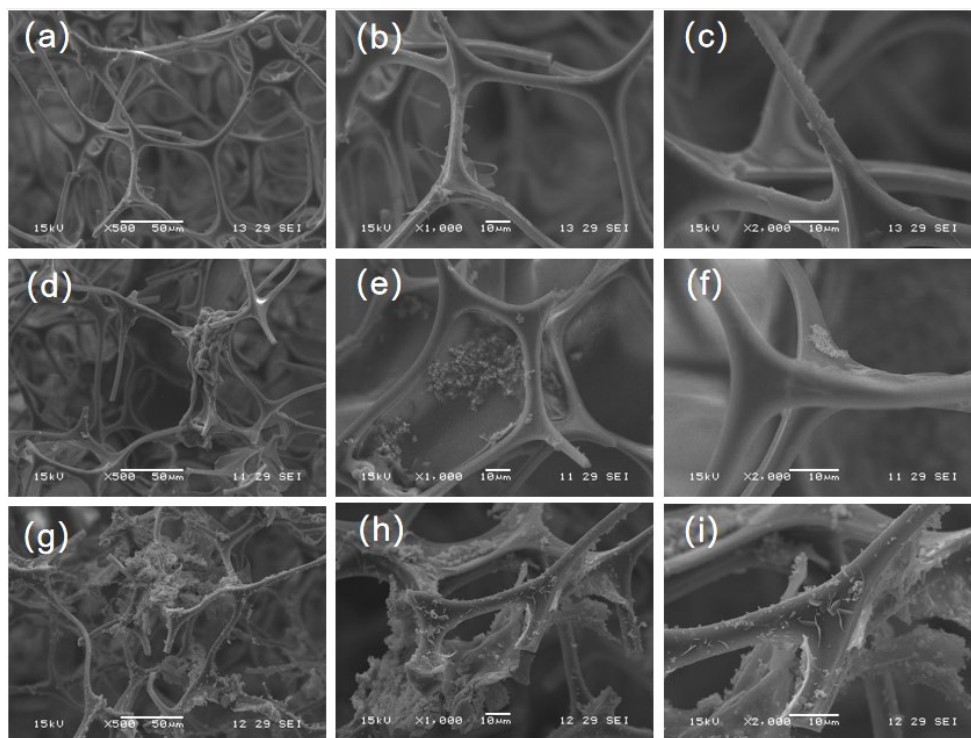


Figure 3. SEM images of (a)~(c) pristine MF sponge, (d)~(f) $\text{CS-Fe}_3\text{O}_4\text{-MF-cit}$ sponge and (g)~(i) $\text{CS-Fe}_3\text{O}_4\text{-MF-cit-SA}$ sponge

图 3. 海绵的 SEM 图: (a)~(c) 空白 MF 海绵; (d)~(f) $\text{CS-Fe}_3\text{O}_4\text{-MF-cit}$ 海绵; (g)~(i) $\text{CS-Fe}_3\text{O}_4\text{-MF-cit-SA}$ 海绵

众所周知, 材料表面的形貌结构和化学成分对材料的润湿性具有重要意义。因此, 首先利用扫描电镜(SEM)图像分析了空白 MF 海绵、CS-Fe₃O₄-MF-cit 海绵和 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵的表面形貌。图 3(a)~(c)展示了空白 MF 海绵的扫描电镜图像, 显示其具有天然的三维互连网络骨架结构, 呈现出高度多孔的特性, 孔隙率高达 $99.21 \pm 0.33\%$, 且三维骨架表面较为光滑。而经壳聚糖和 Fe₃O₄ 负载后的 CS-Fe₃O₄-MF-cit 海绵(图 3(d)~(f)), 保持了原始海绵的三维骨架结构, 孔隙率为 $95.97 \pm 0.04\%$, 其海绵三维骨架表面有絮状和颗粒状物质附着, 推测这些负载物为壳聚糖和 Fe₃O₄ 纳米颗粒。对于经硬脂酸改性后的 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵(图 3(g)~(i)), 仍然保持了固有的三维互连网络结构, 并保持了 $93.79 \pm 0.01\%$ 的高孔隙率。CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵与未改性的海绵相比, 观察到絮状和颗粒状物质以及大量不规则鳞片状晶体随机沉积在 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵的骨架上, 这些物质为壳聚糖和 Fe₃O₄ 纳米颗粒以及硬脂酸结晶的聚集物。这导致 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵的骨架表面粗糙, 但海绵内部的孔隙并未被堵塞。研究表明, 这些聚集负载物通过范德华力附着于海绵骨架上, 从而增加了骨架表面的粗糙度。硬脂酸通过长烷基链提供低表面能疏水涂层与粗糙的骨架表面、三维互连网络结构协同作用, 共同提升了 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵的超疏水性, 并使其具有较大的吸附容积, 有利于油类污染物的储存。另外, Fe₃O₄ 纳米颗粒的负载还使海绵具有了磁性。

为了研究海绵的表面化学组成, 对海绵样品进行了 FTIR-ATR 和 XRD 谱图分析。如图 4 为各类海绵的 FTIR-ATR 图谱, 由图可观察到 MF, CS-MF, CS-Fe₃O₄-MF 三种海绵的红外图谱并无明显区别。而经柠檬醛交联后的样品 CS-Fe₃O₄-MF-cit 的红外图谱在 1645 cm^{-1} 处出现一个新的峰, 此峰可归属为 C=N 双键的伸缩振动峰, 可推出柠檬醛与壳聚糖发生席夫碱反应, 生成 C=N 双键, 发生化学交联[19]。对于硬脂酸改性后的 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵, 可观察到其红外图谱在 1699 , 2915 和 2848 cm^{-1} 处有新的峰出现, 其中, 1699 cm^{-1} 处可归属为硬脂酸中 C=O 双键的伸缩振动峰, 2915 cm^{-1} 和 2848 cm^{-1} 处为硬脂酸中 CH₃-和 CH₂-的伸缩振动峰[20]。上述结果表明柠檬醛和壳聚糖成功发生化学交联反应, 硬脂酸成功附着在海绵表面。进一步通过 XRD 对海绵 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 进行表征。图 5 显示了 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵的 XRD 图谱, 其衍射峰与正交晶系 Fe₃O₄ 结构(JCPDS 76-956)高度一致, 表明 Fe₃O₄ 成功沉积在海绵骨架表面, 使 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵具有一定的磁性。

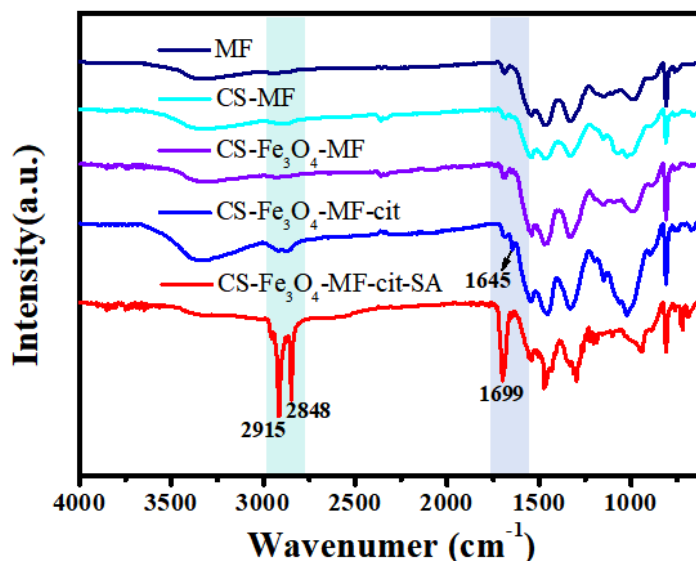


Figure 4. FTIR-ATR spectra of different sponge
图 4. 不同海绵的 FTIR-ATR 图谱

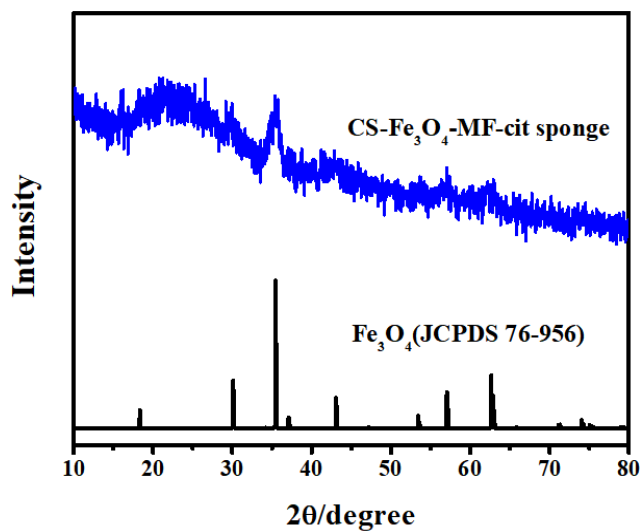


Figure 5. XRD spectra of CS-Fe₃O₄-MF-cit sponge
图 5. CS-Fe₃O₄-MF-cit 海绵的 XRD 图

3.3. 磁性海绵的超疏水性评价

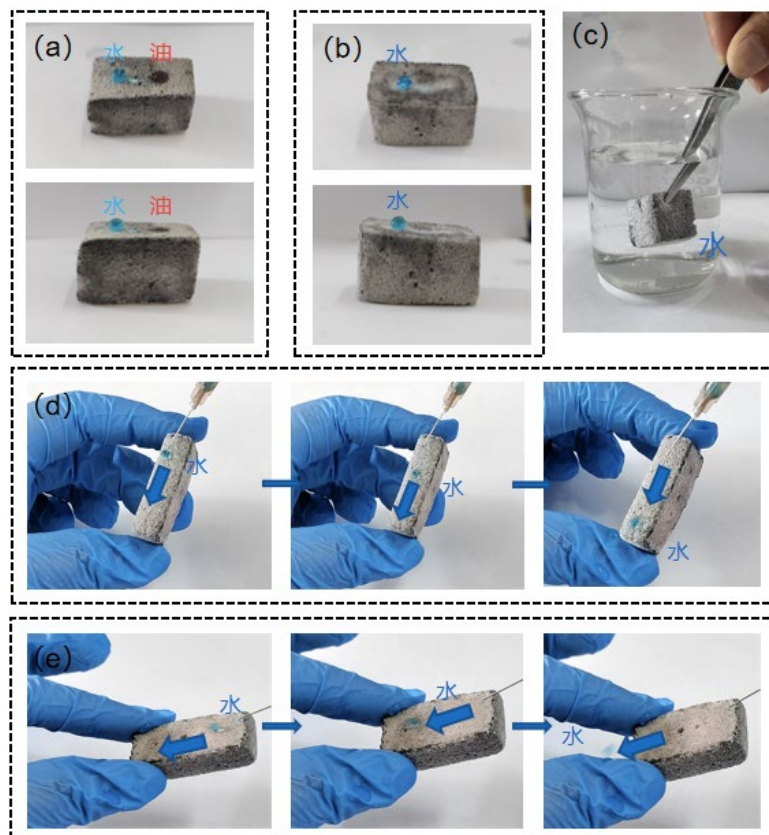


Figure 6. Photographs of water droplets stand on (a) the surface and (b) the section of CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA sponge, (c) CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA sponge being immersed into water via an external force and (d, e) water droplet on the declining surface of CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA sponge

图 6. 水滴在 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵(a) 表面及(b) 截面的照片, (c) CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵被浸没在水中照片; (d)~(e) 水滴从倾斜的 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵表面滚落照片

图 6 是进一步对 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵的超疏水性进行的表征。如图 6(a)~(b)所示, 当水滴加到海绵表面和截面时, 水滴在材料表面和截面处均呈球形, 静态接触角大于 150°, 表明海绵内部和外部均具有良好的静态疏水性能。将海绵在外力作用下浸入水中, 发现水不能浸入海绵中, 海绵表面被大量气泡包围, 呈现银色镜面状表面(图 6(c)), 这一现象可由 Cassie-Baxter 非润湿理论很好地解释[7]。当释放外力后, 该海绵可快速上浮到水面且不吸收任何水分。当轻微倾斜海绵时, 水滴可从海绵表面和侧面自然滚落(图 6(d)~(e)), 进一步表明其优异的疏水性。

3.4. 吸油性能评价

为了研究磁性疏水 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵的吸附能力, 采用不同的油和有机液体来测定其质量基的吸附能力。如图 7 所示, 对于不同的测试液体, CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵的质量基吸收能力在 28~57 g/g 之间, 与已经报道的其他超疏水-超亲油吸附材料相比较具有相当的吸附水平。例如壳聚糖基海绵为 23~60 g/g [19], 多孔硅海绵为 7~17 g/g [21], 氮掺杂石墨烯/碳气凝胶为 15~48 g/g [22]等。上述结果表明 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 具有良好的吸油性能。

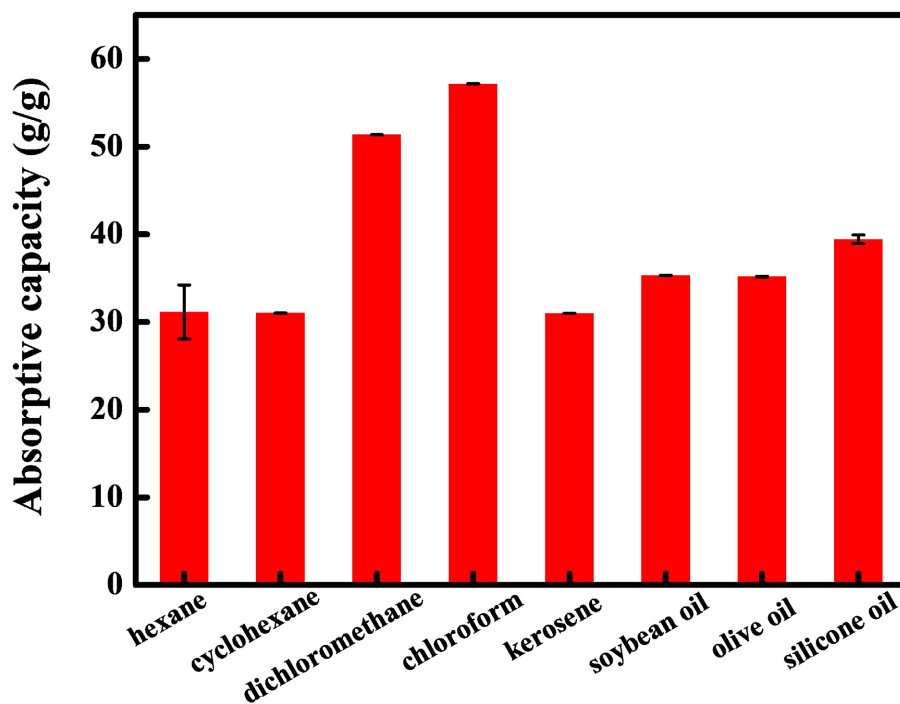


Figure 7. Mass-based absorptive capacity of the CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA sponge for different oils and organic solvents
图 7. CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵对多种油及有机溶剂的质量基吸附容量

考虑到 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵具有高度疏水性表面、高吸油能力和高孔隙率的互连多孔结构, 进一步研究了其从水中选择性吸收油类的能力。图 8 展示了 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵对水上浮油和水下重油的吸附过程。如图 8(a)所示, 对于水面上的浮油(煤油, 红色), 当 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵置于油水界面时, 能够选择性地从油水界面吸收煤油, 并快速将煤油完全从水中去除。由于其密度低且具有超强疏水性, CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵在吸附煤油后会漂浮于水面, 且在磁铁的配合下定向移动, 吸附结束可以利用磁铁将其移除, 便于吸附后材料的回收。此外, CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵还能有效从水底去除比水密度更大的二氯甲烷。如图 8(b)所示, 当 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵被强制浸入水底并与二氯甲烷接触

时, 可在几秒内完全吸走二氯甲烷, 这使得 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵成为水体中重有机污染物吸附与清除的理想候选材料。关于 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵的油类去除作用, 研究认为物理吸附在此过程中起着关键作用。当海绵与油类或有机溶剂接触时, 在驱动力的作用下, 油类或有机溶剂可被吸收至海绵内部。油吸附的驱动力主要来源于海绵与油(或有机溶剂)之间的疏水相互作用以及孔隙的毛细效应[8]。综上所述, 所制备的 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵对于水上浮油和水下重油都具有较好的选择性吸附效果, 并具有良好的磁响应功能, 可实现动态吸油和吸附材料的后续回收。

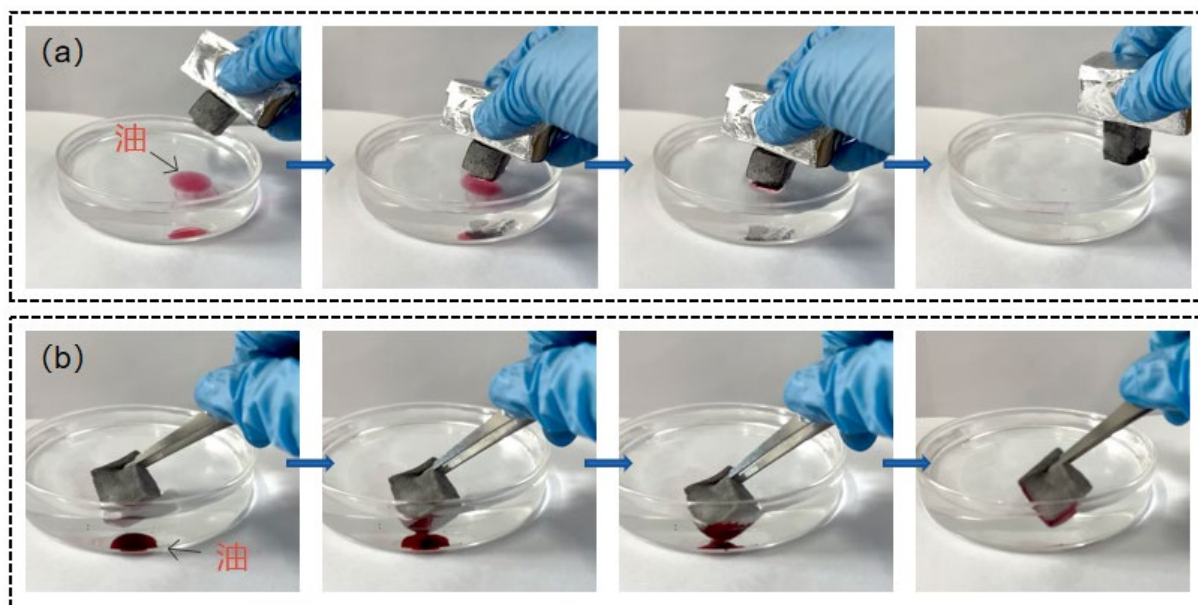


Figure 8. Photographs of the absorption process of (a) kerosene absorption from the surface of water and (b) dichloromethane removal from the bottom of water by the CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA sponge

图 8. CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵对(a) 水上煤油和(b) 水下二氯甲烷的吸附去除过程照片

3.5. 海绵循环再生性能评价

在实际应用中, 超疏水海绵的循环再生能力以及对油和有机溶剂的可回收能力是衡量吸收剂性能的关键指标。因此, 采用吸附-蒸馏法和吸附-挤压法对超疏水/超亲油 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 磁性海绵的吸附容量和残余容量以及油品回收率进行评价。如图 9(a)所示, 对于低沸点的正己烷(68.7℃), 经过吸附-蒸馏法循环 30 次后, 其原始吸附能力几乎保持不变。吸附量、残余量和回收率都相对稳定, 吸附容量依然可保持在 32 g/g 左右, 经蒸馏后的正己烷残余量低至 0.45 g/g, 经 30 次循环后己烷的回收率可稳定在 98.6%。同时, 值得注意的是吸附-蒸馏 30 次后, 材料的吸附能力并未发生明显变化, 依然维持在最佳水平。对于硅油这类沸点较高且黏性大的油(图 9(b)), 经过吸附-挤压法循环 7 次, 海绵的吸油容量只是略微降低, 对硅油的回收率稳定在 83.9%。相较于首次吸附容量, 经过 7 次吸附-挤压循环后海绵的吸附能力依然可达到首次吸附能力的 95.6%。以上结果表明所制备的 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵具有优良的循环再生性能和可回收性。

为了观察吸油循环后海绵的性能, 对吸附循环 30 次后的 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵的疏水性和磁性进行了表征。如图 10(a)所示, 循环使用后的海绵外观形状未发生变化且仍具有磁性; 滴落在海绵上的水滴依然呈球形(图 10(b)), 倾斜海绵水珠会自然滚落(图 10(c)), 说明 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵在经历循环吸油试验后仍具有磁性和超疏水性能, 表明海绵具有良好的稳定性。

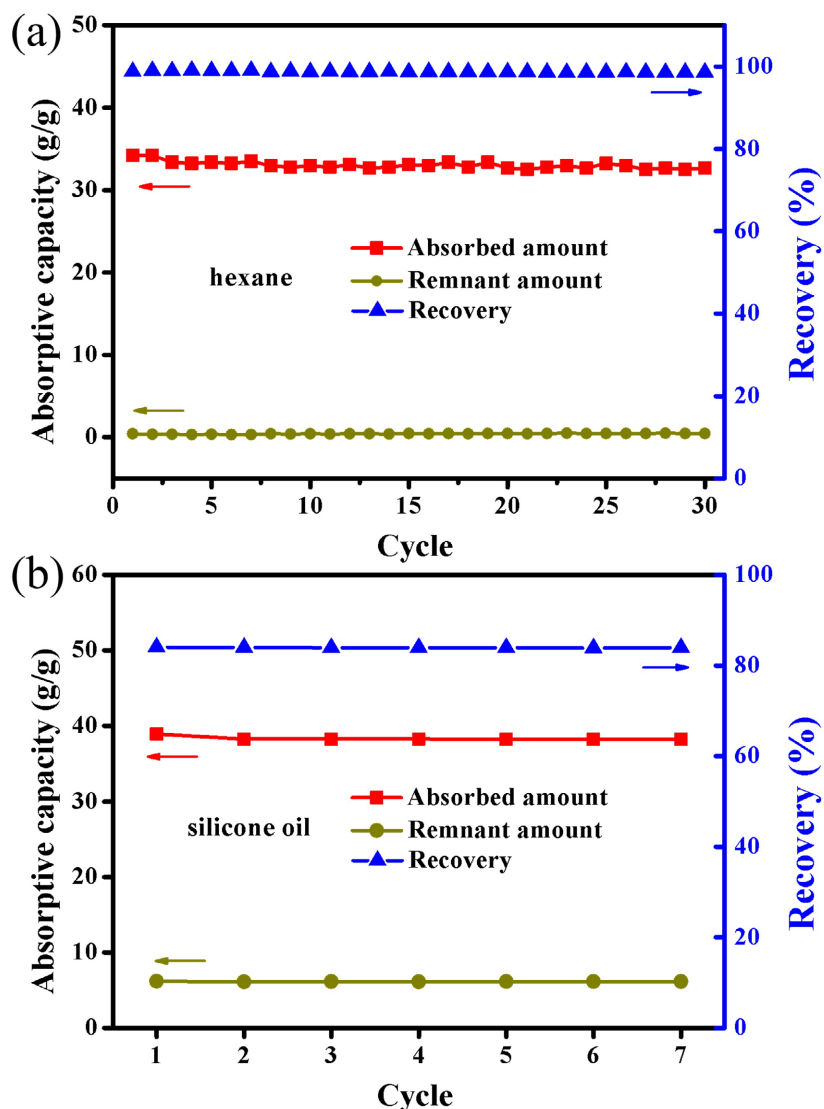


Figure 9. Recyclability of CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA sponge for (a) hexane absorption by distillation method, and (b) silicone oil absorption by squeezing method

图 9. CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵的循环再生能力: (a) 采用蒸馏法对正己烷的循环吸附, (b) 采用挤压法对硅油的循环吸附

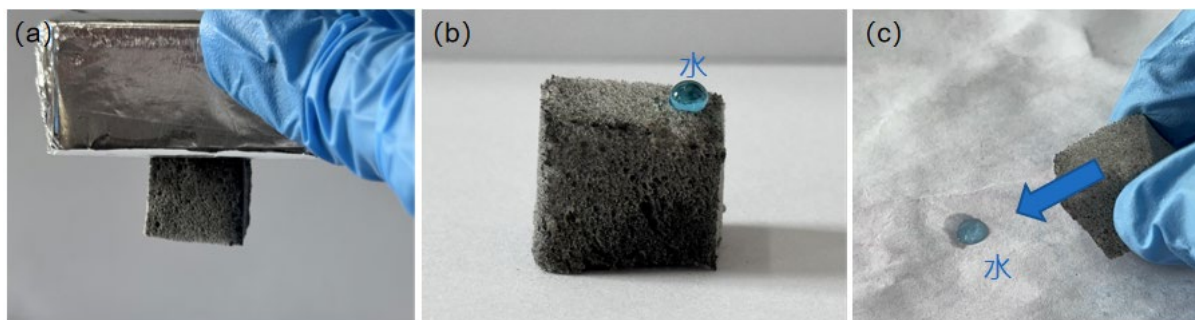


Figure 10. (a) the Magnetic performance, (b) surface wettability and (c) photograph of water droplets rolling down of CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA sponges after 30 absorption-distillation cycles

图 10. 吸附循环 30 次后 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵的(a) 磁性表现, (b) 表面润湿性, (c) 水滴滚落照片

4. 结论

本文以三聚氰胺海绵(MF)为底材, 天然高分子壳聚糖为基质, 通过吸附浸渍法和化学交联以及表面改性法制备了具有磁性的超疏水/超亲油 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵。该磁性 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 疏水海绵对多种油及有机溶剂表现出较好的吸油容量和循环使用性能, 不仅能选择性吸附水面浮油及水下油类污染物, 还可利用其磁性实现定向吸附和后续废弃海绵的回收。CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵所具有相互连通的三维网络结构、高的孔隙率、稳定的超疏水/超亲油性能, 使得该海绵可快速高效的去除含油污水中的油类污染物, 并且可通过吸附-蒸馏和吸附-加压两种循环方式实现材料的多次循环使用和油品的回收。因此, 我们所制备的磁性超疏水 CS-Fe₃O₄-MF-cit-SA 海绵在溢油清理及化学品泄漏治理等领域表现出巨大的潜在应用价值。

基金项目

本研究得到了安徽省古建筑智能感知与高维建模国际联合研究中心开放课题项目(GJZZX2024KF02)的资助。

参考文献

- [1] Li, L.L., Zhang, X.Y., Wu, Q., Liu, J. and Zhan, Y.Q. (2026) Multifunctional Membranes Modified by Nanomaterials for Oil-Water Separation and High Antibacterial Performance: A Review. *Separation and Purification Technology*, **396**, Article ID: 137965. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2026.137965>
- [2] Chu, Z., Feng, Y. and Seeger, S. (2015) Oil/Water Separation with Selective Superantiwetting/Superwetting Surface Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 2328-2338. <https://doi.org/10.1002/anie.201405785>
- [3] Adebajo, M.O., Frost, R.L., Klopogge, J.T., Carmody, O. and Kokot, S. (2003) Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties. *Journal of Porous Materials*, **10**, 159-170. <https://doi.org/10.1023/a:1027484117065>
- [4] Zhang, Y., Xu, J., Jiang, X., Mu, X., Hasi, Q., Xu, K., et al. (2023) Selective Absorption and Efficient Biodegradation of Petroleum Pollutants by Oleophilic Porous Activated Sludge Loading with Microorganism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article ID: 109005. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109005>
- [5] Bai, X., Yuan, Z., Lu, C., Zhan, H., Ge, W., Li, W., et al. (2023) Recent Advances in Superwetting Materials for Separation of Oil/Water Mixtures. *Nanoscale*, **15**, 5139-5157. <https://doi.org/10.1039/d2nr07088j>
- [6] Ma, Q., Cheng, H., Fane, A.G., Wang, R. and Zhang, H. (2016) Recent Development of Advanced Materials with Special Wettability for Selective Oil/Water Separation. *Small*, **12**, 2186-2202. <https://doi.org/10.1002/smll.201503685>
- [7] Bellanger, H., Darmanin, T., Taffin de Givenchy, E. and Guittard, F. (2014) Chemical and Physical Pathways for the Preparation of Superoleophobic Surfaces and Related Wetting Theories. *Chemical Reviews*, **114**, 2694-2716. <https://doi.org/10.1021/cr400169m>
- [8] Sotoudeh, F., Mousavi, S.M., Karimi, N., Lee, B.J., Abolfazli-Esfahani, J. and Manshadi, M.K.D. (2023) Natural and Synthetic Superhydrophobic Surfaces: A Review of the Fundamentals, Structures, and Applications. *Alexandria Engineering Journal*, **68**, 587-609. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.01.058>
- [9] Liu, Y., Liu, Y., Chen, M., Liu, S., Lai, B. and Tu, W. (2023) Strategies for the Construction of Special Wettability Metal Organic Framework Membranes: A Review. *Journal of Water Process Engineering*, **51**, Article ID: 103374. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103374>
- [10] 戴先芝, 黄浩然, 谢红霞, 陈思谕, 赵春霞. 超疏水 Fe₃O₄/PDMS@MF 泡沫的制备及其油水分离性能研究[J]. 化工新型材料, 2025, 53(8): 277-280.
- [11] Yuan, Z., Wu, Y., Zeng, J., Li, X., Zang, K. and Zhou, H. (2023) Modified Nano-SiO₂/PU Hydrophobic Composite Film Prepared through In-Situ Coupling by KH550 for Oil-Water Separation. *Environmental Science and Pollution Research*, **30**, 52958-52968. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25900-1>
- [12] Ouyang, D., Lei, X. and Zheng, H. (2023) Recent Advances in Biomass-Based Materials for Oil Spill Cleanup. *Nanomaterials*, **13**, Article No. 620. <https://doi.org/10.3390/nano13030620>
- [13] Gao, J., Wang, J., Cai, M., Xu, Q., Zhang, J., Cao, X., et al. (2023) Advanced Superhydrophobic and Multifunctional Nanocellulose Aerogels for Oil/water Separation: A Review. *Carbohydrate Polymers*, **300**, Article ID: 120242.

- <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120242>
- [14] Shayesteh, H., Khosrowshahi, M.S., Mashhadimoslem, H., Maleki, F., Rabbani, Y. and Emrooz, H.B.M. (2023) Durable Superhydrophobic/Superoleophilic Melamine Foam Based on Biomass-Derived Porous Carbon and Multi-Walled Carbon Nanotube for Oil/Water Separation. *Scientific Reports*, **13**, Article No. 4515. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-31770-x>
 - [15] Hu, C., Xue, T., Ma, R., Chai, B., Zhang, S., Wei, Q., *et al.* (2025) Fabrication of Biomimetic Polyurethane Sponges with Superhydrophobic, Magnetic Response and Flame Retardant Properties for Efficient Oil-Water Separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **13**, Article ID: 116230. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116230>
 - [16] Su, C., Yang, H., Song, S., Lu, B. and Chen, R. (2017) A Magnetic Superhydrophilic/Oleophobic Sponge for Continuous Oil-Water Separation. *Chemical Engineering Journal*, **309**, 366-373. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.082>
 - [17] Duan, B., Gao, H., He, M. and Zhang, L. (2014) Hydrophobic Modification on Surface of Chitin Sponges for Highly Effective Separation of Oil. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 19933-19942. <https://doi.org/10.1021/am505414y>
 - [18] Kean, T. and Thanou, M. (2010) Biodegradation, Biodistribution and Toxicity of Chitosan. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **62**, 3-11. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2009.09.004>
 - [19] Su, C., Yang, H., Zhao, H., Liu, Y. and Chen, R. (2017) Recyclable and Biodegradable Superhydrophobic and Superoleophilic Chitosan Sponge for the Effective Removal of Oily Pollutants from Water. *Chemical Engineering Journal*, **330**, 423-432. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.157>
 - [20] Su, C., Zhao, H., Yang, H. and Chen, R. (2019) Stearic Acid-Modified Starch/Chitosan Composite Sponge with Asymmetric and Gradient Wettability for Wound Dressing. *ACS Applied Bio Materials*, **2**, 171-181. <https://doi.org/10.1021/acsabm.8b00508>
 - [21] Li, L., Li, B., Wu, L., Zhao, X. and Zhang, J. (2014) Magnetic, Superhydrophobic and Durable Silicone Sponges and Their Applications in Removal of Organic Pollutants from Water. *Chem. Commun.*, **50**, 7831-7833. <https://doi.org/10.1039/c4cc03045a>
 - [22] Wei, G., Miao, Y., Zhang, C., Yang, Z., Liu, Z., Tjiu, W.W., *et al.* (2013) Ni-Doped Graphene/Carbon Cryogels and Their Applications as Versatile Sorbents for Water Purification. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 7584-7591. <https://doi.org/10.1021/am401887g>