

内置苯基桥接开关对多孔芳香骨架材料 油水分离性能的强化

马 硕^{1,2}, 陈士欣^{1,2}, 夏春龙³, 周鸿飞³, 李 丛³, 白伟桦⁴,
崔 博⁵, 郑桂月⁵, 布乃顺^{1,2}, 何 哲^{1,2}

(1. 辽宁大学司法鉴定研究院, 2. 环境学院, 沈阳 110036; 3. 辽宁省抚顺水文局, 抚顺 113005;
4. 辽宁省河库管理服务中心, 沈阳 110055; 5. 辽宁大学化学学院, 沈阳 110036)

摘要 超疏水多孔芳香骨架材料能有效实现油水分离, 在石油污水处理方面具有良好应用前景, 其微腔强大的毛细管作用被证实是有效容器, 但相对较小的孔道空间导致其吸附能力有限. 本文通过在咪唑基多孔芳香骨架中引入额外的苯基片段作为桥接开关(π - π 交联桥), 制备了超疏水多孔芳香骨架材料(LNU-42), 从而增大了材料的孔径. 结果表明, 与未引入苯基桥开关的咪唑基超疏水多孔芳香骨架材料(LNU-40)相比, 内置苯基桥接开关使LNU-42的孔径扩大了6~8倍, 显著增加了对有机溶剂的容纳空间, 负载LNU-42后的织物对氯苯吸附量达到自身重量的7.8倍, 吸附性能提高了66%, 对氯苯、四氯化碳等有机溶剂的分离效率超过90%. 值得注意的是, 在强酸/碱性(1 mol/L)和高盐浓度(1 mol/L)等较严苛环境条件下, LNU-42仍能保持较强的疏水性. 本研究为制备具有高效油水分离性能的超疏水材料提供了适宜的技术路径, 并为处理石油污水提供了科技支撑.

关键词 超疏水多孔芳香骨架材料; 内置苯基桥接开关; Suzuki反应; 油水分离性能

中图分类号 O631 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250074

Built-in Phenyl Bridging Switch Enhances the Oil-water Separation Performance of Porous Aromatic Framework Material

MA Shuo^{1,2}, CHEN Shixin^{1,2}, XIA Chunlong³, ZHOU Hongfei³, LI Cong³, BAI Weihua⁴,
CUI Bo⁵, ZHENG Guiyue⁵, BU Naishun^{1,2*}, HE Zhe^{1,2*}

(1. Institute of Forensic Institution, 2. College of Environment, Liaoning University, Shenyang 110036, China;
3. Fushun Hydrological Bureau of Liaoning Province, Fushun 113005, China;
4. Liaoning River and Reservoir Management Service Center, Shenyang 110055, China;
5. College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract Superhydrophobic porous aromatic framework materials have demonstrated remarkable potential in efficiently achieving oil-water separation, thereby holding great promise for their application in treating oilfield wastewater. The robust capillary action within their microcavities has been verified to serve as an effective containment mechanism. Nevertheless, the relatively constricted pore space poses a limitation on their adsorption capacity.

收稿日期: 2025-03-17. 网络首发日期: 2025-06-20.

联系人简介: 布乃顺, 男, 博士, 教授, 主要从事新污染物的生态环境效应与管控策略方面的研究. E-mail: bunaishun@lnu.edu.cn

何 哲, 女, 硕士, 讲师, 主要从事环境化学与污染控制方面的研究. E-mail: hezhe1980@126.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 31972522)、抚顺市水务局政府服务项目(批准号: JH24-210400-00444)、辽宁省教育厅高校基本科研项目和沈阳市科技局社会治理科技专项、辽宁大学基本科研项目和辽宁大学大学生创新创业训练计划项目资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.31972522), the Fushun Water Affairs Bureau Government Service Project, China(No.JH24-210400-00444), the Liaoning Provincial Department of Education Basic Scientific Research Project for Universities, China, the Shenyang Science and Technology Bureau Social Governance Science and Technology Special Project, China, the Liaoning University Fundamental Research Program, China and the Liaoning University Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program, China.

In this work, by ingeniously incorporating additional phenyl fragments as bridging switches (π - π cross-linking bridges) into the carbazole-based porous aromatic framework, we synthesized a novel superhydrophobic porous aromatic material, denoted as LNU-42, and significantly enlarged its pore size. Experimental results reveal that, in contrast to the carbazole-based superhydrophobic porous aromatic material LNU-40, which lacks the phenyl-bridge switches, the introduction of these built-in phenyl-bridging switches has led to a 6—8-fold expansion in the pore size of LNU-42. This substantial increase has notably augmented the accommodation space for organic solvents. Specifically, the fabric impregnated with LNU-42 exhibits an outstanding adsorption capacity for chlorobenzene, reaching up to 7.8 times its own weight, representing a 66% enhancement in adsorption performance. Moreover, the separation efficiency of LNU-42 for organic solvents such as chlorobenzene and carbon tetrachloride surpasses 90%. Notably, LNU-42 demonstrates remarkable stability, maintaining its strong hydrophobicity even under extremely harsh environmental conditions, including strong acid/alkali (1 mol/L) and high-salt concentration (1 mol/L). This study not only furnishes a viable technical approach for the fabrication of superhydrophobic materials with high-efficiency oil-water separation capabilities but also offers crucial scientific and technological underpinnings for the treatment of oilfield wastewater.

Keywords Superhydrophobic porous aromatic framework material; Built-in phenyl bridging switch; Suzuki reaction; Oil-water separation performance

石油泄漏是水体污染的主要来源之一,对溢油区域的水生态系统造成了严重危害,导致水生生物栖息环境的恶化,还可能在外力的作用下进一步扩大污染范围,对近岸区域湿地生态系统构成潜在威胁^[1-4],这一问题引发了广泛的关注.溢油污染的清理方法包括撇油器清除、围隔分离、膜过滤、絮凝、原位燃烧、分散剂处理和生物修复等.然而,这些方法存在成本高、二次污染、处理周期长以及处理效果不稳定等缺陷^[5-7].吸附法作为一种经济简便的处理方式,正逐渐被应用于石油泄漏污染的治理.然而,许多吸附剂存在选择性差、分离效率低和成本高等局限,阻碍了其在油水分离领域的应用^[8].因此,亟需开发一种具备高孔隙率、大比表面积以及优良润湿性的吸附剂,以提升其在油水分离中的表现.上述性能高度依赖于材料的化学成分与几何微观结构^[9],高孔隙率与大比表面积能够增强材料的毛细作用^[10],而毛细作用作为物质吸附的驱动力,能够提升材料的吸附性能;低润湿性表明材料具有较高的接触角,接触角越大,材料的疏水性能越强^[11].

随着材料领域的发展,多孔芳香骨架材料(PAFs)因其具有表面积大、物理化学稳定性好及可塑性强等优点而受到关注,并逐渐应用于储氢、催化、油水分离和有机物去除等领域^[12-14].与传统多孔材料相比,PAFs的孔径虽难以实现长程有序性,但可通过设计有机单体结构与合成策略,在分子水平引入特定功能基团或实现局部孔环境的可控调控.如,Yan等^[15]通过Sonogashira-Hagihara反应在PAFs上引入极性基团,从而提高了材料对有机溶剂的吸附量,对煤油等有机溶剂的分离效率达到了90%以上.值得注意的是,不同于金属有机骨架与共价有机骨架材料,PAFs呈现出稳定的物理化学特性,可耐受各类极端环境条件^[16,17].Zhao等^[18]合成的PAF-134不仅具有较高的比表面积,且在强酸性和强碱性溶液中,其吸附性能仍能保持稳定.以上结果均表明,PAFs在处理有机污染方面具有独特优势.

前文^[19]以具有固定角度(约88°)的咪唑基单体作为构建单元,通过Suzuki偶联反应构建了具有微孔结构的多孔芳香骨架材料(LNU-40),其对二氯甲烷和1,2-二氯乙烷的吸附量分别达到了自身质量的4.9和4.72倍,证明该种结构的微孔材料具有较强的吸附能力,在处理有机污染物领域具有广阔的应用前景^[20].然而,研究发现其所具有的微孔结构容易被堵塞,导致吸收能力有限.为提高材料的吸附性能,本文将苯环取代的咪唑单体加入多孔芳香骨架中,构建了超疏水多孔芳香骨架材料(LNU-42),采用傅里叶变换红外光谱、固体核磁共振波谱和粉末X射线衍射分析等对LNU-42的结构进行了表征;为探讨LNU-42的油水分离能力,将其负载于涤纶织物上,测试了其对不同有机溶剂的分离效率和吸附性能;探索了LNU-42负载织物的可回收性与耐久度,以期能够降低材料在实际应用中的成本;为探究不同环境条件下材料的疏水性,在不同pH值和温度条件下,测定了LNU-42负载织物疏水角的变化.本文研究结果为高效油水分离材料的设计与开发提供了新策略,为处理溢油污染提供了技术支撑.

1 实验部分

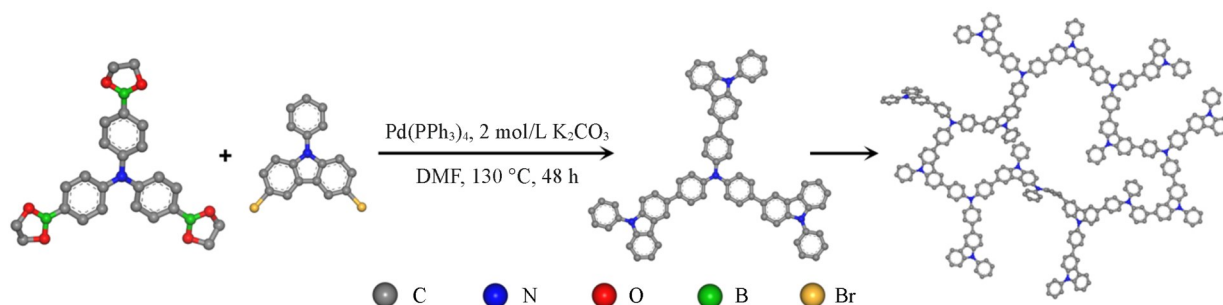
1.1 试剂与仪器

三(4-硼酸频呢醇酯苯基)胺, 纯度 97%, 苏州苏凯路化学科技有限公司; 3,6-二溴-9-苯基咪唑, 纯度 98%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; *N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF), 纯度 92%, 沈阳莱博科贸有限公司, 使用前用氯化钙干燥; 四(三苯基膦)钯[Pd(PPh₃)₄], 纯度 98%, 西格玛-奥德里奇公司; 碳酸钾(K₂CO₃), 分析纯, 萨恩化学技术(上海)有限公司; 其它化学品和溶剂均购自当地供应商, 所有试剂使用前未经进一步纯化.

IR-Prestige 21 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析仪, 日本岛津公司; AVANCE III 400 型固体核磁共振波谱仪(NMR), 德国 Bruker 公司; TGA/DSC 2 型热重分析仪, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司; ADVANCE D8 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司, 扫描范围 5°~60°; Su8010 型扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司; JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM), 日本电子公司; ASAP 2020 型气体吸附仪, 美国 Micromeritics 公司, 氮气吸附-脱附等温线在 77 K 下测得, 测试前样品于 90 °C 真空干燥 12 h; DSA1005 型接触角测试仪, 德国 KRÜSS GmbH 公司.

1.2 实验过程

1.2.1 LNU-42 的制备 将 400 mg 三(4-硼酸频呢醇酯苯基)胺(0.6418 mmol)、386.16 mg 3,6-二溴-9-苯基咪唑(0.9627 mmol)和 60 mL DMF 溶液加入 100 mL 圆底烧瓶中, 充分溶解后, 利用液氮对反应体系进行冷冻并用油泵抽真空重复 3 次. 将 80 mg 四(三苯基膦)钯和 5 mL 碳酸钾溶液(2 mol/L)快速加入反应体系中, 再进行冷冻反复循环脱气 3 次. 将整个装置解冻后, 加热至 130 °C 搅拌回流 48 h. 待反应结束后, 将反应物冷却至室温, 经抽滤得到粗产物. 将粗产物分别用四氢呋喃、水和丙酮溶剂过滤洗涤 3 次后, 再使用四氢呋喃、二氯甲烷和三氯甲烷进行索氏提取, 对粗产品进一步纯化, 除去可能残留的反应单体和催化剂. 最后, 产物在 90 °C 下真空干燥 12 h, 所得灰色粉末状固体即为 LNU-42 聚合物 (Scheme 1).



Scheme 1 Synthetic route to LNU-42

1.2.2 超疏水柔性织物的制备 将涤纶织物(100 mm×100 mm)依次在 40 mL 水、乙醇和丙酮中超声浸泡 30 min, 取出后于 60~70 °C 烘干备用. 取 30 mg LNU-42 分散于 40 mL 三氯甲烷中, 超声混合均匀, 随即将柔性织物置于分散液中超声浸泡 2 h, 并于 80 °C 干燥 30 min, 得到超疏水柔性织物, 裁剪其中负载均匀部分进行下一步实验.

1.3 超疏水柔性织物的性能研究

1.3.1 超疏水柔性织物的油水分离效率与吸附性能测试 为评估超疏水柔性织物的油水分离能力, 将蒸馏水分别与二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二溴乙烷、溴丁烷、氯苯和四氯化碳等体积混合均匀, 使用简易的分离装置, 将超疏水柔性织物置于装置中间, 在无外力驱动条件下, 通过测定有机溶剂分离前后的质量计算分离效率(η , %), 计算公式如下:

$$\eta = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 (mg)为从混合液中收集到的有机溶剂质量; m_2 (mg)为混合前有机溶剂质量.

为进一步验证 LNU-42 聚合物在油水分离领域的适用性, 分别使用煤油和多种有机溶剂(二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、溴丁烷、氯仿、苯、四氯化碳和氯苯)对超疏水柔性织物进行了吸附测试. 将超疏水柔性织物浸入有机溶剂中保持 2 min 后取出, 待表面无液滴落下时进行称重, 并按下式计算其吸附性能(K):

$$K = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \quad (2)$$

式中: M_1 (mg)为吸附后超疏水柔性织物的质量; M_2 (mg)为吸附前超疏水柔性织物的质量.

1.3.2 超疏水柔性织物的耐久度与稳定性测试 为测试超疏水柔性织物的耐久度, 将四氯化碳和水等体积混合均匀, 用所构建的分离装置对超疏水柔性织物进行 10 次分离测试, 每次分离结束后, 按式(1)计算分离效率 η , 随后将织物于 80 °C 烘干后再进行下一次分离测试. 为测试超疏水织物的稳定性, 在不同温度(25, 45, 65, 85, 105, 125 和 145 °C)和 pH(1, 3, 5, 7, 9, 11 和 13)下, 测定了超疏水柔性织物疏水角的变化. 为评估涤纶织物表面 LNU-42 颗粒的稳定性, 采用 100 g 砝码通过盖玻片(2 cm×2 cm)对负载后的织物(2 cm×2 cm)进行 10 次循环加压测试(每次 30 s), 以去除织物表面物理吸附的松散颗粒, 并测定加压前后样品对氯苯的吸附性能.

2 结果与讨论

2.1 LNU-42 的表征

傅里叶变换红外光谱结果表明, 与单体相比, LNU-42 的 FTIR 光谱在 500, 1399 和 1359 cm^{-1} 处并未出现 C—Br, C—B 和 B—O 的伸缩振动峰[图 1(A)], 说明反应物间发生了聚合反应. ^{13}C NMR 结果表明, 在 δ 110~150 范围内共有 6 处信号峰[图 1(B)], 分别归属于苯基和咪唑基上的碳. 其中, δ 110 和 139 处的峰可分别属于与咪唑氮相连的芳香环上的碳, 而 δ 121~127 范围内的峰归属于未取代的苯基碳, 表明 LNU-42 已成功制备. 在粉末 X 射线衍射(PXRD)谱图中, LNU-42 无明显的衍射峰[图 1(C)], 表明该聚合物的骨架为无定形结构, 这可能是由于苯环之间的相互贯穿以及结构扭曲所致^[21,22]. 通过对 LNU-42 的热重分析发现, LNU-42 聚合物在 300 °C 时重量损失约 5% [图 1(D)], 表明材料具有良好的

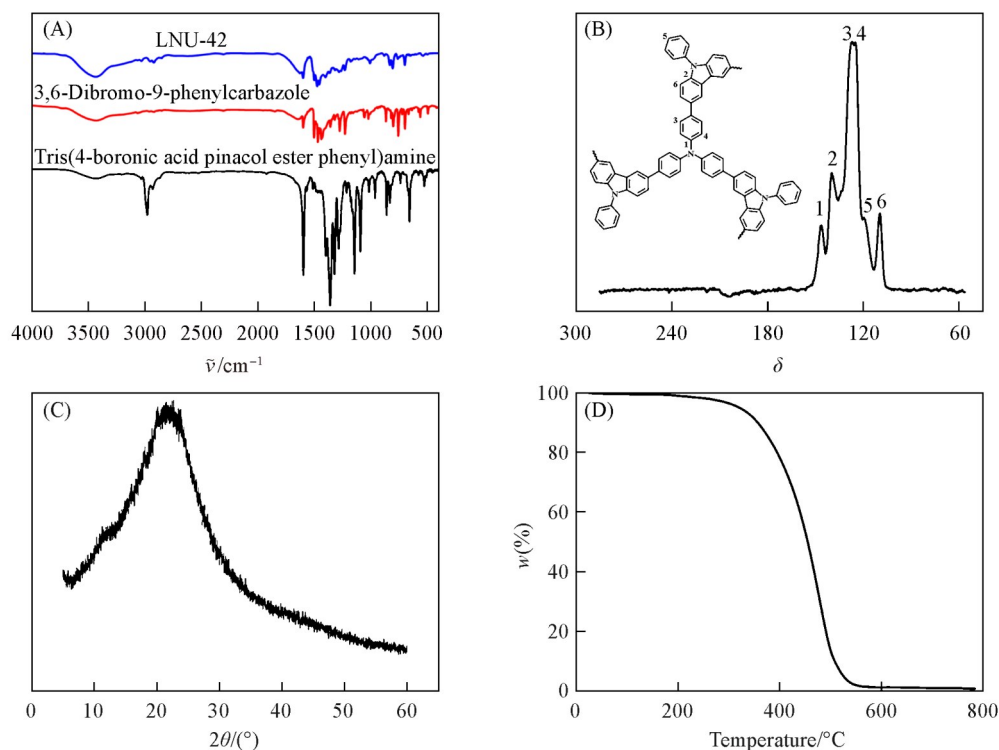


Fig. 1 FTIR spectra(A), ^{13}C NMR spectrum(B), PXRD pattern(C) and TG curve of LNU-42(D)

热稳定性.

SEM和TEM结果表明,LNU-42由不规则类球形固体颗粒堆积而成,且其孔道结构呈现无序的蠕虫状[图2(A)和(B)],这种堆积形态及孔道性质可以构造出高粗糙度的表面,显著增加孔隙中空气的滞留量,减小材料表面与水分子的接触,从而使材料表现出较强的疏水性能.LNU-42的氮气吸附等温线呈现典型IV型等温线,在 $p/p_0=0.8\sim 1.0$ 范围内的H2型滞后环证明其中存在介孔[图2(C)].基于BET模型计算得出,LNU-42的比表面积为 $14\text{ m}^2/\text{g}$.较低的比表面积可能是由于引入的苯环以及 $\pi-\pi$ 交联桥的作用使得苯环间相互堆叠,导致部分孔道堵塞^[23].通过非局部密度泛函理论(NLDFT)计算得知,LNU-42的孔径主要集中在 $4\sim 6\text{ nm}$ [图2(D)],而LNU-40孔径主要集中在 0.68 nm ^[19],这可能是由于苯基在孔道内占据较大的空间,空间位阻效应增强^[24,25],导致材料的孔径被撑大.Karakhanov等^[26]采用氨基修饰PAF-20后,所得材料的孔径仅由 3.3 nm 增大到 3.9 nm .这进一步证明了内置苯基开关在优化材料孔径、强化吸附容量方面具有巨大的应用潜力.同时,为合成能够高效吸附大分子有机物的多孔材料提供了新策略^[27].

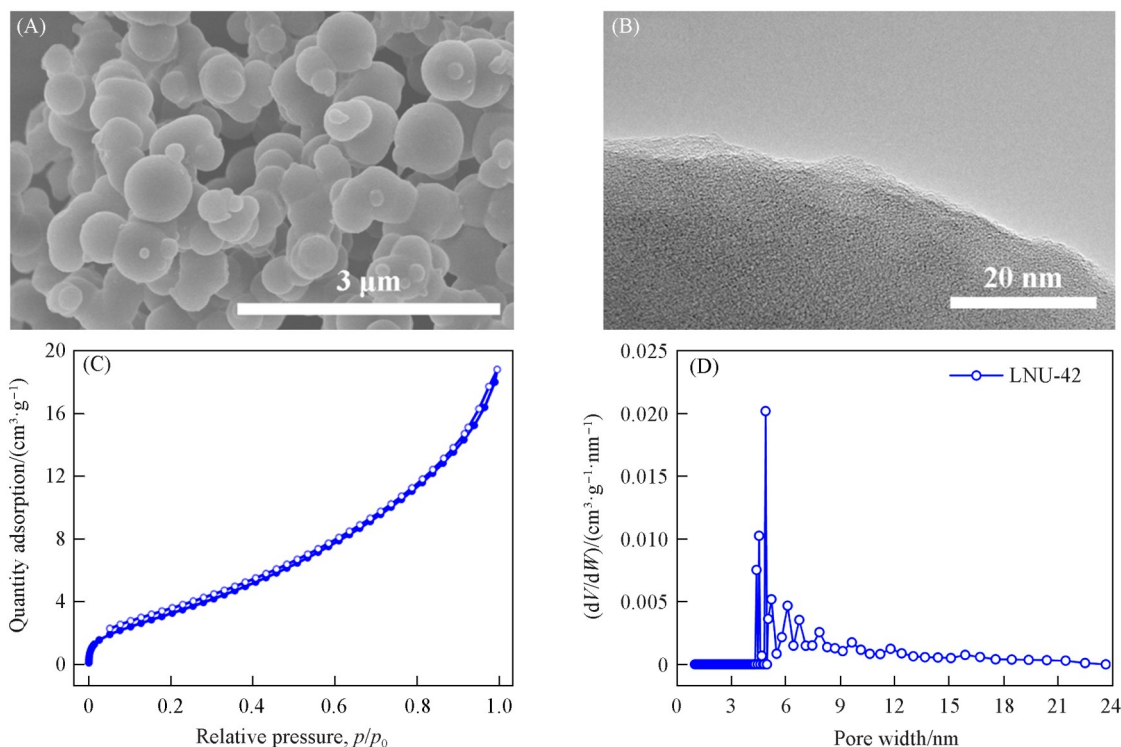


Fig. 2 SEM image(A) and TEM image(B) of LNU-42, N_2 adsorption-desorption isotherm of LNU-42 at 77 K(C) and pore size distribution of LNU-42(D)

2.2 LNU-42聚合物的性能

将 5 mg LNU-42分散在煤油/水混合溶液中,振荡使其分散均匀并静置 3 min ,发现材料均匀地分散在油相中,停留在油水交界面之上[图3(A)].这表明LNU-42聚合物具有亲油疏水性,主要是由于其蠕虫状的孔道结构构造了较高的表面粗糙度,以及材料骨架中存在着大量疏水苯环,这种结构可降低材料的表面能.当材料的表面能介于油与水之间时,会表现出亲油疏水性^[28,29].

考虑到LNU-42的粉末状态,利用双面胶带通过涂覆的方法,将研磨后的LNU-42粉末作为涂层固定在玻璃片表面,形成LNU-42表面涂层.为验证LNU-42表面涂层的疏水性能,分别将水滴在干净的玻璃片、有双面胶带的玻璃片和涂覆LNU-42的玻璃片表面进行测试.结果表明,与未涂覆LNU-42的玻璃片相比,涂覆LNU-42玻璃片上的水滴呈现出近乎完美的球形[图3(C)].随后,将等量的灰尘置于原始玻璃片和涂覆LNU-42的玻璃片表面,用相同体积含有亚甲基蓝的水冲洗,测试了负载LNU-42后

玻璃表面的自清洁性. 由[图3(B)]可见, 覆盖在超疏水表面的灰尘被水流冲落, 而原始玻璃片上的灰尘仍附着在其表面, 这主要归因于涂覆的 LNU-42 降低了玻璃的表面能, 增强了玻璃表面的疏水能力^[30], 使其具备良好的自清洁性.



Fig. 3 Photograph of LNU-42 solids dispersed in a kerosene/water mixture(A), self-cleaning performance of LNU-42(B) and water(dyed with methylene blue) droplets on the LNU-42 coated glass(C)

2.3 超疏水柔性织物的性能

2.3.1 亲油疏水性 通过对比负载前后织物的 SEM 照片可以发现, 负载前织物表面平整光滑[图4(A)], 负载后其表面出现较多不规则突起[图4(B)], 表明 LNU-42 已负载在织物表面. 为了验证负载后织物的亲油疏水特性, 将蒸馏水和三氯甲烷(分别用亚甲基蓝和甲基红染色)滴在原始织物和负载后织物的表面, 结果发现, 蒸馏水和三氯甲烷都能够渗入原始织物中, 而对于超疏水柔性织物的表面, 只有三氯甲烷能够渗入织物中, 蒸馏水则在其表面呈现圆球形[图4(C)]. 这是由于超疏水柔性织物具有较高的表面粗糙度, 根据 Cassie-Baxter 模型, 此种结构的表面可将少量空气锁定在水和织物间^[31], 有利于减少水相与材料表面的接触, 增强材料表面的疏水性. 同时, 由于 LNU-42 的亲油性, 使得有机相通过界面间的毛细管效应被织物迅速吸收^[32,33]. 此外, 通过测量发现, LNU-42 负载织物的接触角为 151.8° , 表明其对水的吸收性较弱^[34,35].

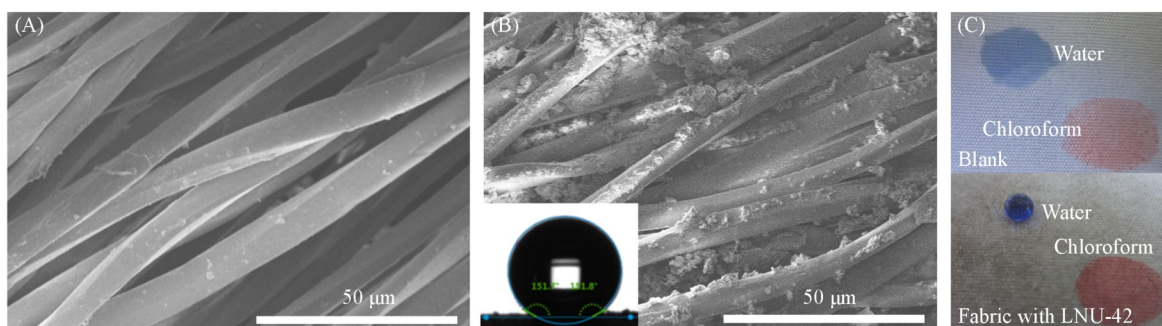


Fig. 4 SEM images for fabric before(A) and after(B) LNU-42 coated, and water(dyed with methylene blue) and chloroform(dyed with methyl red) droplets on the LNU-42 coated fabric(C)

(B) Inset: water contact angle photograph of LNU-42 coated fabric.

2.3.2 油水分离性能 超疏水柔性织物的油水分离测试结果表明, 在仅受重力作用的情况下, 处于下层的氯仿能够顺利穿透超疏水柔性织物, 而水则被完全阻隔, 无法透过该织物[图5(A)]. 此外, LNU-42 涂覆的织物对多种有机溶剂(二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二溴乙烷、溴丁烷、氯苯和四氯化碳)的分离效率均在 90% 以上[图5(B)]. 此数据与以往报道的 LNU-40^[19], COF-Q-CF3^[36] 和 UPC-21^[37] 等材料的油水分离效率相比并无显著差异. 这可能是由于上述材料均具有较强的亲油疏水性, 能够快速吸附油分子达到饱和状态, 随后剩余油分子可在毛细管力和重力的驱动下几乎全部透过材料^[36]. 在此过程中, 材料的吸附量可被忽略, 且油相分离前后的质量相差不大, 由式(1)可以看出, 材料均可获得较高的油水分离效率.

制备的超疏水柔性织物对二氯甲烷、1,2-二氯乙烷和煤油等有机物的吸附能力均达到自身质量的4~8倍[图5(C)]. 相较于LNU-40(3~5 g/g), MOG(3~5 g/g)^[38]和ZIF-8(1.5~6 g/g)^[39]等材料, LNU-42表现出优异的吸附性能. 这是由于超疏水材料通过其孔道的毛细作用吸附油滴^[32], 而LNU-42聚合物介孔结构、高表面粗糙度和大量芳香环的存在能够增强毛细管效应^[10], 从而提高了对有机分子的吸附量. 同时, 随着油分子对孔道的填充, π - π 连接的桥逐渐解离, 此时, 引入的苯环在空间上发生转位, 打开了更大的孔道空间, 进而增加了油分子容纳量.

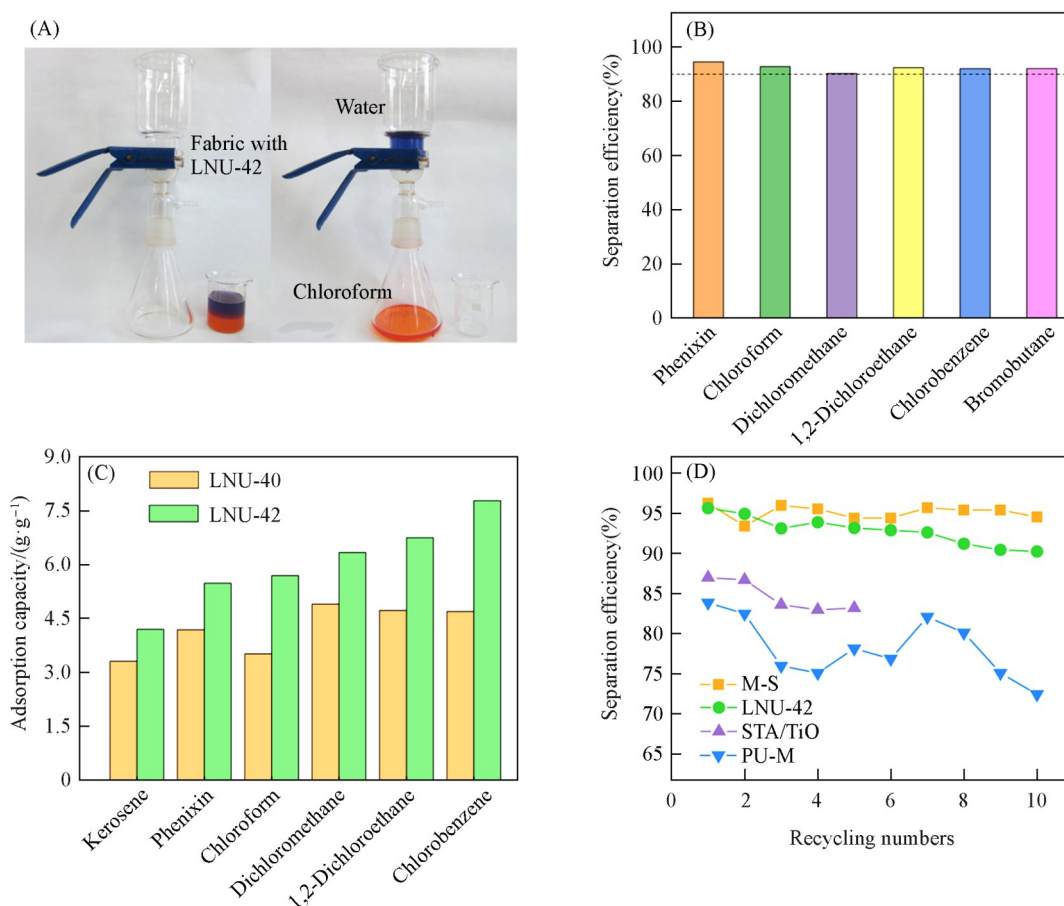


Fig. 5 Photographs using LNU-42 coated fabric to separate the mixture of chloroform(dyed with methyl red) and water(dyed with methyl blue)(A), separation efficiency of LNU-42 coated fabric for different organic solvents(B), adsorption capacities of LNU-42 coated fabric for different oils and organic solvents(C) and comparison of cyclic properties of LNU-42 loaded fabrics with coatings of other materials(D)

2.3.3 耐久度与稳定性 超疏水材料在各类环境中的耐久度与稳定性对于其长期开展油水分离工作起着重要作用. 耐久度测试结果表明, 经10次回收利用后, 超疏水柔性织物的分离效率仍可保持在90%以上, 与STA/TiO^[40], M-S^[41]和PU-M^[42]疏水材料相比, 表现出良好的分离性能与耐用性[图5(D)]. 其次, 将水、1 mol/L盐酸、1 mol/L氯化钠和1 mol/L氢氧化钠溶液(其中氢氧化钠、氯化钠和盐酸分别用孔雀石绿、亚甲基蓝和甲基红染色)分别滴在同一块超疏水柔性织物表面后, 发现较长时间内几种液滴均能在其表面保持球形(图6), 表明负载LNU-42后的织物具有较强的耐腐蚀性. 这是由于LNU-42 π - π 堆积骨架的高刚性以及超疏水骨架与腐蚀性溶液的软接触^[43].

不同pH和温度下超疏水织物接触角变化的测试结果表明, 即使在高温和强酸碱性的条件下, 超疏水柔性织物的接触角仍保持在140°以上, 可见具有较高的疏水性能[图7(A)和7(B)]. 以上结果表明, 负载LNU-42后的织物具有较强的抗酸碱性与耐高温性. 此外, 在经过挤压和分别使用乙醇、丙酮洗涤

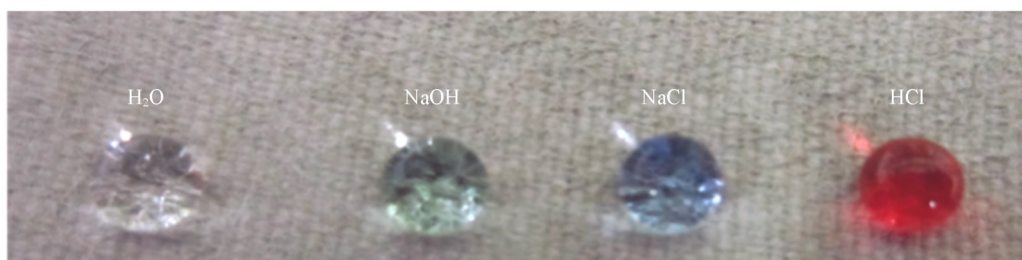


Fig. 6 Different droplets(H₂O, NaOH, NaCl, HCl) on the LNU-42 coated fabric

处理后, 负载后的涤纶织物对氯苯的吸附性能仍可达到6.7和7.1 g/g [图7(C)], 这表明负载在织物表面的LNU-42具有一定稳定性, 能够满足在极端环境中的使用条件.

为验证其它织物负载LNU-42后的性能, 将LNU-42分别负载在涤纶、腈纶、纯棉、木纤维织物以及海绵上, 测试了负载后材料对氯苯的吸附性能. 如图[7(C)]所示, 负载后织物对氯苯的吸附性能均超过7.5 g/g, 其中, 负载LNU-42的海绵的吸附性能达到了16.9 g/g, 这主要是由于海绵的三维多孔网络相较于二维织物对有机溶剂具有更大的储存空间. 因此, 在实际应用中可根据需求将LNU-42负载于不同的底材上.

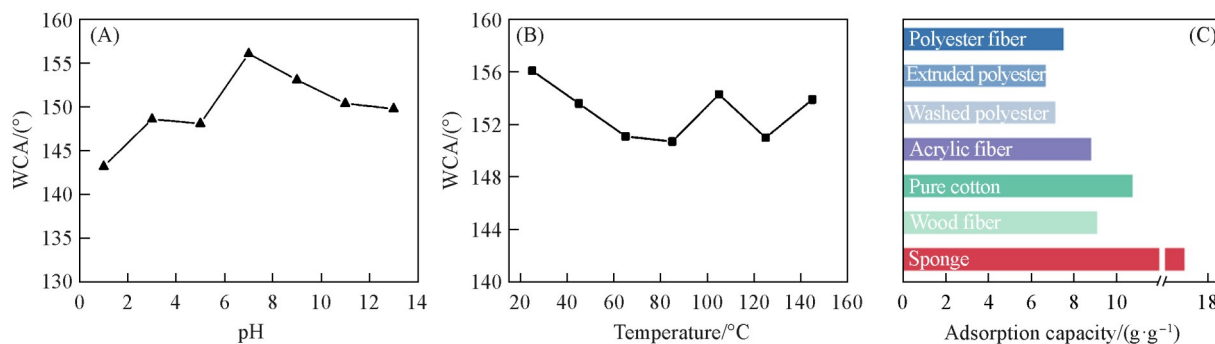


Fig. 7 Contact angle of LNU-42 coated fabric at different pH values(A) and temperatures(B), and chlorobenzene separation performance via LNU-42 loaded materials based on adsorption capacity(C)

3 结 论

通过 Suzuki 反应合成了一种内置苯基桥接开关(π - π 交联桥)的超疏水多孔芳香骨架材料(LNU-42), 实现了材料油水分离性能的强化. LNU-42的孔径集中在4~6 nm范围内, 负载LNU-42的织物对二氯甲烷、溴丁烷等有机溶剂的吸附量达到了自身重量的4~8倍, 与传统的咪唑基多孔芳香骨架(LNU-40)相比, 其吸附性能提高20%~60%. 同时, 其也具有高效的油水分离能力, 对多种油水混合物的分离效率达到了90%以上. 经10次回收利用后, 仍能保持90%以上的分离效率. 此外, LNU-42具有良好的热稳定性、亲油疏水性、自清洁性与耐腐蚀性. 本研究为改善多孔材料吸附性能, 构建高效油水分离材料提供了新策略, 为处理石油及有机污染提供了新材料.

参 考 文 献

- [1] Huynh B. Q., Kwong L. H., Kiang M. V., Chin E. T., Mohareb A. M., Jumaan A. O., Basu S., Geldsetzer P., Karaki F. M., Rehkopf D. H., *Nat. Sustain.*, **2021**, *4*(12), 1084—1091
- [2] Goldstein B. D., Osofsky H. J., Lichtveld M. Y., *N. Engl. J. Med.*, **2011**, *364*(14), 1334—1348
- [3] Chen J. H., Zhang W. P., Wan Z., Li S. F., Huang T. C., Fei Y. J., *J. Clean. Prod.*, **2019**, *227*, 20—32
- [4] Liu Y., Li T., Wang Y., Dong W. F., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, *40*(8), 1775—1783(刘耘, 李婷, 汪洋, 东为富. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(8), 1775—1783)
- [5] Song J. L., Lu Y., Luo J., Huang S., Wang L., Xu W. J., Parkin I. P., *Adv. Mater. Interfaces*, **2015**, *2*(15), 1500350
- [6] Prartono T., Dwinovantyo A., Syafrizal S., Syakti A. D., *Microorganisms*, **2022**, *10*(8), 1616

- [7] Tan J. Y., Low S. Y., Ban Z. H., Siwayanan P., *Bioresources*, **2021**, 16(4), 8394—8416
- [8] Wang Y. H., Yan J. M., Wang J. G., Zhang X. M., Wei L. Q., Du Y. C., Yu B., Ye S. F., *Chemosphere*, **2020**, 260, 127583
- [9] Alammari A., Park S. H., Williams C. J., Derby B., Szekely G., *J. Membr. Sci.*, **2020**, 603, 118007
- [10] Peng S., Ji X. Y., Dong H. H., Guo Z. R., Ma H. B., Han R. M., Pang K. Y. J., Chen X. X., Wang X. L., *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2024**, 692, 133996
- [11] Hoang A. T., Nižetić S., Duong X. Q., Rowinski L., Nguyen X. P., *Chemosphere*, **2021**, 277, 130274
- [12] Cousins K., Zhang R. W., *Polymers*, **2019**, 11(4), 690
- [13] You B. X., Tian Y. Y., Wang B. L., Zhu G. S., *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 628, 1023—1032
- [14] Xu M. W., Yang S. X., Liu G. L., Wang S. Z., Wang C. M., Li J. Q., Li X., Zhang Y. F., Zhang M. M., He X. J., Xu H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, 46(4), 20240506(徐明伟, 杨尚学, 刘冠林, 汪少振, 王存民, 李佳琪, 李湘, 张一帆, 张明明, 何新建, 徐欢. 高等学校化学学报, **2025**, 46(4), 20240506)
- [15] Yan Z. J., Qiao Y. M., Sun Q. Q., Cui B., Feng B., Bu N. S., Chu K., Ruan X. H., Yuan Y., Yang Y. J., Xia L. X., *Molecules*, **2022**, 27(18), 6113
- [16] Hao Q., Tao Y., Ding X. S., Yang Y. J., Feng J., Wang R. L., Chen X. M., Chen G. L., Li X. M., Ouyang H., Hu X. L., Tian J., Han B. H., Zhu G. S., Wang W., Zhang F., Tan B., Li Z. T., Wang D., Wan L. J., *Sci. China: Chem.* **2023**, 66(3), 620—682
- [17] Tian Y. Y., Zhu G. S., *Chem. Rev.*, **2020**, 120(16), 8934—8986
- [18] Zhao T. Y., Li X. L., Wang F. Z., Ren H., Sun F. X., *Inorg. Chem. Commun.*, **2023**, 158, 111657
- [19] Gao C. Y., Xiang T. T., Chen S. X., Sun Q. Q., Wang J. L., Zheng G. Y., Zhao Z. Y., Liu Z. Y., Cui B., Yan Z. J., Bu N. S., Wu Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, 45(5), 20240061(高昌源, 向婷婷, 陈士欣, 孙琪琪, 王佳乐, 郑桂月, 赵子谊, 刘子煜, 崔博, 闫卓君, 布乃顺, 武悦. 高等学校化学学报, **2024**, 45(5), 20240061)
- [20] An L. C., Han J. F., Zhang Y. H., Bu X. H., *Chin. J. Appl. Chem.*, **2018**, 35(9), 1019—1025(安连财, 韩久放, 章应辉, 卜显和. 应用化学, **2018**, 35(9), 1019—1025)
- [21] Li Z. N., Sha H. Y., Yang N., Yuan Y., Zhu G. S., *Acta Chim. Sin.*, **2019**, 77(5), 469—474(李樟楠, 沙浩岩, 杨南, 元野, 朱广山. 化学学报, **2019**, 77(5), 469—474)
- [22] Yuan Y., Yan Z. J., Ren H., Liu Q. Y., Zhu G. S., Sun F. X., *Acta Chim. Sin.*, **2012**, 70(13), 1446—1450(元野, 闫卓君, 任浩, 刘青英, 朱广山, 孙福兴. 化学学报, **2012**, 70(13), 1446—1450)
- [23] Jing B. Y., Lei T. Y., Wang J. J., Xu L., Liu J., Sun H., Gao S., Miao F. J., Zang Y., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2022**, 339, 111990
- [24] Xie Y., Liu M., Du H. L., Gui B., Sun J. L., Wang C., *Sci. China: Chem.*, **2022**, 65(11), 2177—2181
- [25] Zhao C. J., Wang Z. J., Yan Y., Xu H., Zhou J. Y., Yang L. W., Wang D. S., *Environ. Sci.*, **2022**, 43(2), 907—919(赵传靓, 王子婕, 闫仪, 徐慧, 周俊垣, 杨利伟, 王东升. 环境科学, **2022**, 43(2), 907—919)
- [26] Karakhanov E., Maximov A., Terenina M., Vinokurov V., Kulikov L., Makeeva D., Glotov A., *Catal. Today*, **2020**, 357, 176—184
- [27] Cao X. X., Wang R. Y., Peng Q., Zhao H. W., Fan H., Liu H., Liu Q. Q., *Polymer*, **2021**, 233, 124192
- [28] Chen F. Z., Wang Y. Q., Tian Y. L., Zhang D. W., Song J. L., Crick C. R., Carmalt C. J., Parkin I. P., Lu Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, 51(20), 8476—8583
- [29] Yang L. K., Wu L. S., Yang X., Ma J. C., Nie Y., Jiang X. C., *Acta Mater. Compositae Sin.*, **2024**, 41(8), 3950—3967(杨立凯, 吴林森, 杨旭, 马佳晨, 聂永, 蒋绪川. 复合材料学报, **2024**, 41(8), 3950—3967)
- [30] Zhang M. Y., Ma L. J., Wang Q., Hao P., Zheng X., *Colloid. Surface A*, **2020**, 604, 125291
- [31] Cassie A., Baxter S., *Trans. Faraday Soc.*, **1944**, 40, 546—550
- [32] Guo J. W., Yu L. H., Yue H. B., *React. Funct. Polym.*, **2019**, 135, 58—64
- [33] Han N., Zhang Z. X., Gao H. K., Qian Y. Q., Tan L. L., Yang C., Zhang H. R., Cui Z. Y., Li W., Zhang X. X., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 12(2), 2926—2934
- [34] Li S. S., Huang Z., Zhang H. J., Deng X. G., Ran S. L., Zhang J., Jia Q. L., Zhang S. W., *Ceram. Int.*, **2021**, 47(18), 25674—25679
- [35] Lee D. H., Ko K. C., Ko J. H., Kang S. Y., Lee S. M., Kim H. J., Ko Y. J., Lee J. Y., Son S. U., *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7(6), 651—655
- [36] Wang Y. C., Xie J. S., Ren Z. H., Guan Z. H., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 448, 137687
- [37] Zhang M. H., Xin X. L., Xiao Z. Y., Wang R. M., Zhang L. L., Sun D. F., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(3), 1168—1175
- [38] Jayaramulu K., Geyer F., Petr M., Zboril R., Vollmer D., Fischer R. A., *Adv. Mater.*, **2017**, 29(12), 1605307
- [39] Jayaramulu K., Datta K. K. R., Rösler C., Petr M., Otyepka M., Zboril R., Fischer R. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(3), 1178—1182
- [40] Bai C. Y., Hu C. B., Ni P. Y., Zhang X., Zhang W. X., Zhang S., Tang J. T., Li T. Z., Li Y., *Surf. Interfaces*, **2023**, 37, 102679
- [41] Cao W. T., Liu Y. J., Ma M. G., Zhu J. F., *Colloid. Surface A*, **2017**, 529, 18—25
- [42] Xu M. H., Pan G. X., Guo Y. H., Liang Q., Yu Z. J., Cao Y. Y., Wang Y. Y., *J. Water Process Eng.*, **2024**, 60, 105211
- [43] Chen L., Zhou C. L., Yang H., Lin J., Ge Y., Zhou W., Lu C. Y., Tan L. X., Dong L. C., *Chem. Commun.*, **2021**, 57(87), 11533—11536

(Ed.: L, V, K)