

疏水性棉短绒纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的制备及性能研究

郑 真 丁成立* 李惠萍* 付静静

(新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

摘 要 以棉短绒纤维素为原料,以 NaOH/尿素/H₂O 为绿色溶剂体系,采用溶胶-凝胶法制备纤维素水凝胶,以硅酸钠(Na₂SiO₃)为硅源,代替传统正硅酸乙酯(TEOS)作为溶剂,通过浸泡法制备了 4 种纤维素/SiO₂ 复合气凝胶,再利用十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)对纤维素/SiO₂ 复合气凝胶进行疏水改性,采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和扫描电子显微镜(SEM)等手段对产物进行表征。结果表明:疏水改性后复合气凝胶三维网状结构的孔隙变小,随着 Na₂SiO₃ 用量的增加,疏水纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的接触角逐渐增大,达到 147°,吸油量可达到自身质量的 8 倍,具有较好的疏水亲油性。

关键词 NaOH/尿素/H₂O, Na₂SiO₃, 溶胶-凝胶法, 气凝胶, 疏水改性

Synthesis and property of hydrophobic functionalized cotton linter cellulose/SiO₂ composite aerogel

Zheng Zhen Ding Chengli Li Huiping Fu Jingjing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xingjiang University, Urumqi 830046)

Abstract Cellulose hydrogel was obtained by sol-gel transition of cotton linter in a green cost-effective NaOH/urea aqueous solution. The silica source used here was Na₂SiO₃ instead of traditional tetraethoxysilane (TEOS) by immersing method to prepared four kinds of cellulose/SiO₂ composite aerogels and hydrophobically modified with hexadecyl trimethoxy silane (HDTMS). All samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). Analysis results showed that the structure of cellulose/SiO₂ composite aerogels and the modified products were all three-dimensional network, the pore became smaller after modification, four kinds of hydrophobic cellulose/SiO₂ composite aerogels were gradually improved with the increase of the dose of Na₂SiO₃, and the biggest contact angle was 147°. The oil absorption reached 8 times of their own quality, which with good ability to adsorb oil.

Key words NaOH/urea/H₂O, Na₂SiO₃, sol-gel method, aerogel, hydrophobic modification

纤维素因其价格低廉、质轻、可再生,并且具有一定的力学性能,是目前研究与应用相对较多的一种可生物降解的天然高分子材料。纤维素气凝胶是继有机气凝胶和无机气凝胶之后的第三代气凝胶材料,继承了传统气凝胶的优良特性,同时还融入了纤维素本身的优异性能^[1]。纤维素气凝胶具有比表面积大、密度低和孔隙率高等优点,在制备吸附材料、隔热保温材料及工程材料等方面有着重要作用^[2-4]。

SiO₂ 具有体积效应和量子隧道效应,能够深入到纤维素分子的 π 键附近形成空间网状结构,从而

提高了纤维素的力学强度以及疏水性等性能^[5]。Liu 等^[6]以水玻璃为硅源在纤维素水凝胶骨架中原位合成纤维素/SiO₂ 复合气凝胶,制备的复合气凝胶具有较高的韧性,能承受较大压力。然而,纤维素气凝胶中含有大量羟基,在空气中易吸潮,导致气凝胶结构的坍塌^[7],使其应用受到了极大的限制。因此,对纤维素气凝胶进行疏水改性成为研究的热点之一^[8-9]。

含油的工业废水和生活污水的大量排放,对环境和人类健康造成了严重的威胁。研究油水分离技

基金项目:国家自然科学基金(21666035);新疆高层次人才研究基金(XJEDU:20161019);新疆维吾尔自治区高校科研项目(BS150224)

作者简介:郑真(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为化学工程与技术。

联系人:丁成立,副教授;李惠萍,副教授。

术在工农业生产和日常生活中具有重要的意义。近年来,由于仿生界面油水分离材料具有很高的处理效率,引起了人们的广泛关注,但是现有的仿生界面材料价格较高,限制了其应用。

本研究利用新疆丰富的棉短绒纤维素为原料,NaOH/尿素/H₂O 溶液为溶剂体系,采用溶胶-凝胶法制备纤维素水凝胶,以硅酸钠(Na₂SiO₃)为硅源,制备了纤维素/SiO₂ 复合气凝胶,再通过疏水处理,得到三维多孔结构的仿生界面油水分离材料,实现了油水的高效分离。本方法操作简单,制备工艺简单易行,适合规模化生产,为废弃棉短绒纤维素的应用提供了科学数据。

1 实验部分

1.1 试剂

棉短绒,新疆阿克苏地区;氢氧化钠、硅酸钠(Na₂SiO₃),均为分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;无水乙醇,天津永晟精细化工有限公司;叔丁醇、尿素,天津市北联精细化学品开发有限公司;十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS),阿拉丁试剂有限公司。

1.2 纤维素气凝胶的制备

取 3g 棉短绒纤维素(剪成碎片,80℃ 真空干燥 24h)加入到 100mL NaOH/尿素/H₂O(质量比为 7:12:81)溶液中进行分散,分散均匀后在-18℃ 下冷冻 12h,取出后在常温下迅速剧烈搅拌 10min,在 5~10℃、8000r/min 下离心脱泡 5min,得到透明纤维素溶液,将混合溶液倒入模具中,室温下得到纤维素水凝胶。以 1%(质量分数)HCl 为凝固浴,中和 NaOH,再用去离子水洗涤去除杂质,每隔 2h 更换 1 次去离子水,直至置换液为中性。最后将水凝胶在-55℃ 下冷冻干燥,干燥完全后即得到纤维素气凝胶。

1.3 纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的制备

分别取 5%(wt,质量分数,下同)、10%、15%和 20% Na₂SiO₃ 溶液浸泡纤维素水凝胶 24h,加入 2mol/L H₂SO₄ 溶液,静置反应 24h,随后用去离子水洗涤至中性。最后冷冻干燥得到不同比例的纤维素/SiO₂ 复合气凝胶,记为 A—D。

1.4 疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的制备

将 HDTMS 溶解在无水乙醇中,配成 7mmol/L HDTMS 溶液,其后将纤维素/SiO₂ 复合气凝胶(A—D)浸泡在 HDTMS 溶液中,120r/min 转速下,在摇床中反应 24h,然后用无水乙醇洗涤除去杂质,

最后在 50℃ 真空干燥箱中干燥 24h,分别得到疏水纤维素/SiO₂ 复合气凝胶,记为 A'—D'。

1.5 测试与表征

采用扫描电子显微镜(SEM,Quanta 250 FEG 型,美国 FEI 公司)来观测样品的形貌,电流为 10μA,加速电压为 5kV;采用红外光谱仪(FT-IR,IR Affinity-1 型,日本岛津公司)对样品进行分析,KBr 压片,扫描范围为 4000~400cm⁻¹,分辨率为 4cm⁻¹;采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型,德国 Bruker 公司)测定样品的特征峰,扫描范围 2θ=10~80°,扫描频率 10min⁻¹,管电压 40kV,管电流 40mA;采用接触角测量仪(JC2000C2 型,上海中晨数字技术设备有限公司)对疏水改性后的样品进行接触角测定,使用注射器将水滴加到样品上,在样品的不同位置重复测试 3 次,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的性质

纤维素气凝胶和纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的物理性质及能谱(EDS)分析数据见表 1。

表 1 纤维素气凝胶和纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的物理性质及 EDS 分析数据

样品	Na ₂ SiO ₃ 用量/%	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	孔径/ nm	密度/ (g·cm ⁻³)	EDS 分析/%		
					C	O	Si
0	0	114.064	61.482	0.1514	47.36	52.64	0.00
A	5	178.443	38.993	0.2677	44.42	50.12	5.46
B	10	301.913	39.017	0.2912	31.04	53.42	15.54
C	15	391.923	38.718	0.3004	34.27	55.71	10.02
D	20	445.870	47.877	0.3595	27.26	54.17	18.57

注:样品 0 为纤维素气凝胶;S_{BET} 为比表面积。

由表可知,随着 Na₂SiO₃ 含量的增加,复合气凝胶的硅含量、密度和 S_{BET} 逐渐增大;Na₂SiO₃ 含量在 0~20%之间,纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的密度由 0.1514g/cm³ 增加到 0.3595g/cm³,S_{BET} 也由 114.064m²/g 增加到 445.870m²/g。孔径范围由 BJH 孔径分布模型得出,纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的孔径在 2~50nm 之间。

2.2 疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的 FT-IR 分析

图 1 为纤维素气凝胶改性前后的 FT-IR 谱图。由图可知,纤维素气凝胶在 3300~3450cm⁻¹ 处的吸收峰是羟基吸收振动峰,属于纤维素的特征谱带峰,2900cm⁻¹ 处的吸收峰为亚甲基的伸缩振动峰。比较改性前后纤维素气凝胶的 FT-IR 谱图,纤维素/

SiO₂ 复合气凝胶在 800cm⁻¹ 处出现了新的特征峰, 为 Si—O—Si 键的对称伸缩振动峰, 说明 SiO₂ 与纤维素之间进行了有效结合^[10]。在 1638cm⁻¹ 处 H₂O 吸收峰强度变弱, 说明 SiO₂ 的加入在一定程度上改善了纤维素气凝胶的疏水性^[8]; 疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶在 1075、799 和 452cm⁻¹ 处分别为 Si—O—Si 反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动峰^[11-12], 1270cm⁻¹ 处为 Si—C 的伸缩振动峰; 随着 Na₂SiO₃ 用量的增大, 3414cm⁻¹ 处的 O—H 伸缩振动峰强度逐渐降低且发生红移, 说明纤维素气凝胶上的羟基与 HDTMS 发生了化学反应^[13], 1630cm⁻¹ 处吸附 H₂O 的吸收峰逐渐变弱^[14], 说明纤维素/SiO₂ 复合气凝胶成功疏水改性。

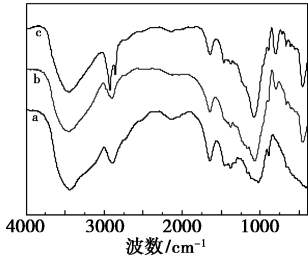


图 1 纤维素气凝胶改性前后的 FT-IR 谱图
(a: 纤维素气凝胶; b: 纤维素/SiO₂ 复合气凝胶;
c: 疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶)

2.3 疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的 XRD 分析

纤维素是一种具有多种晶型的天然高分子材料, 在提取或溶解/溶胀过程中, 通常发生 I 型纤维素向 II 型纤维素转化。I 型纤维素和 II 型纤维素的特征峰与晶型的关系见表 2^[15-16]。

表 2 I 型纤维素和 II 型纤维素的特征峰与晶型的关系

纤维素晶型	I 型纤维素			II 型纤维素		
特征衍射峰	(1-10)	(110)	(200)	(1-10)	(110)	(200)
特征峰位置 2θ/(°)	14.8	16.3	22.6	12.1	19.8	21.6

采用 XRD 对改性前后纤维素气凝胶的结晶形态进行分析, 结果见图 2。由图可知, 纤维素气凝胶在 2θ=12.1°、19.8° 和 21.6° 对应的是纤维素 II 型的特征峰, 纤维素结晶峰的强度降低, 是因为纤维素在溶解和再生的过程中氢键网络结构被破坏。在纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的 XRD 谱图中, 由于 SiO₂ 的作用, 复合气凝胶的特征峰变弱, 2θ=12.1°、19.8° 和 21.6° 的衍射特征峰分别对应纤维素 II 型的典型晶面 (1 0 1)、(1 0 -1) 和 (0 0 2)。说明 SiO₂ 已成功复合在纤维素气凝胶表面且未破坏纤维素气凝胶的原有晶体结构。而疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶

的 XRD 谱图中, 因为疏水改性使用了 HDTMS, 使复合气凝胶中硅的含量增大, 造成衍射峰下降。

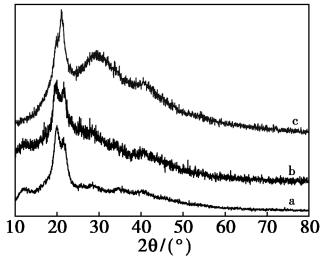


图 2 纤维素气凝胶改性前后的 XRD 谱图
(a: 纤维素气凝胶; b: 纤维素/SiO₂ 复合气凝胶;
c: 疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶)

2.4 疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的 SEM 分析

图 3 为纤维素气凝胶改性前后的 SEM 图。由图 3(a) 可知, 纤维素气凝胶呈现出疏松多孔的三维网状结构, 气凝胶内部具有大孔结构, 孔径大约为 100~300μm。由图 3(b) 可知, 聚合后的 SiO₂ 在纤维素分子网状结构的表面平铺了一层连续的片状硅凝胶薄层, 使气凝胶具有粗糙的表面结构, 为疏水改性提供了基础。而疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶相较于纤维素/SiO₂ 复合气凝胶而言孔隙变小, 说明在疏水改性后, 引入的长链烷基覆盖在纤维素气凝胶的表面, 从而构成了疏水结构。

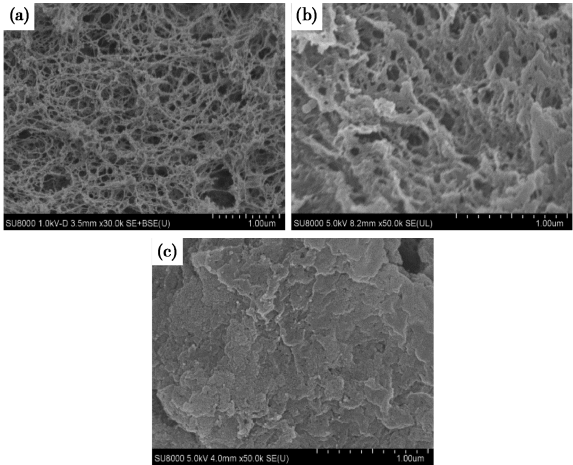


图 3 纤维素气凝胶改性前后的 SEM 图
[(a) 纤维素气凝胶; (b) 纤维素/SiO₂ 复合气凝胶;
(c) 疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶]

2.5 疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的接触角分析

疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶表面与水滴的接触角变化情况见图 4, 其中 0' 为疏水纤维素气凝胶。由图可知, 由于纤维素气凝胶具有较强的亲水性, 当水滴滴在纤维素气凝胶表面时, 水滴被快速吸收。当没有 SiO₂ 复合时, 疏水性纤维素气凝胶表面

的接触角为 100°左右,具有一定的疏水性,随着 SiO₂ 含量的增大,疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的接触角逐渐增大,从 131°增大至 147°,具有疏水性。由此证明, SiO₂ 复合有利于提高复合气凝胶表面的粗糙度,使纤维素气凝胶具有疏水性。

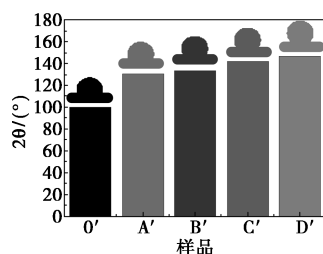


图 4 疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的接触角变化情况图

2.6 疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的吸油憎水性能分析

图 5(a)为油滴和水滴在疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶样品表面的形貌图。水滴使用 CuSO₄ 染色,油滴(环己烷)使用苏丹红染色。由图可知,当红色油滴滴落于疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶样品表面时,油滴迅速被气凝胶吸收。当蓝色水滴滴落在疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶样品表面时,液滴在其表面形成球型水珠,表明制备的气凝胶具有良好的疏水亲油性能。

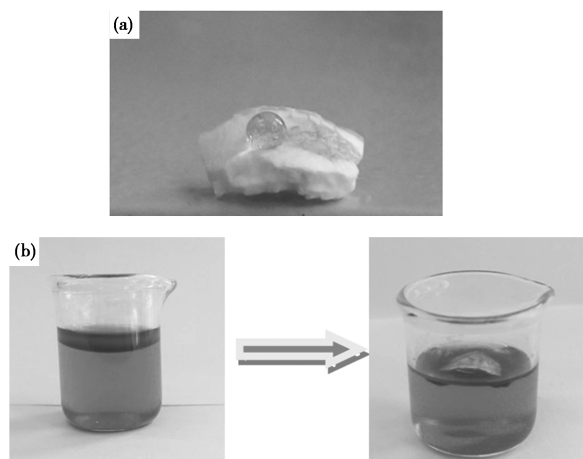


图 5 疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶在油-水两相中的状态示意图

[(a)油滴和水滴在疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶表面的形貌图;(b)吸油前后对比图]

图 5(b)为疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶样品吸油前后的对比图。由图可知,称取 0.1g 疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶样品放入油-水体系 6h 后,其吸附量为 7g/g,吸油量可达到自身质量的 8 倍,具有较好的油污吸附能力,气凝胶颜色由白色变

为红色并且始终漂浮在水面上,这使得疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶在油水分离或者油污处理后的回收过程更加方便。

3 结论

本研究以棉短绒纤维素为原料,NaOH/尿素/H₂O 溶液为溶剂体系,Na₂SiO₃ 为硅源,代替传统正硅酸乙酯(TEOS)作为溶剂,采用溶胶-凝胶法制备不同比例的纤维素/SiO₂ 复合气凝胶,并进一步疏水改性得到疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶。Na₂SiO₃ 含量为 0~20%时,纤维素/SiO₂ 复合气凝胶的密度从 0.1514g/cm³ 增加到 0.3595g/cm³,比表面积也由 114.064m²/g 增加到 445.870m²/g。孔径范围由 BJH 孔径分布模型得出, SiO₂ 复合后的气凝胶孔径范围在 2~50nm 之间。FT-IR 分析表明 HDTMS 成功改性了纤维素/SiO₂ 复合气凝胶,SEM 分析显示疏水改性后,长链烷基覆盖在整个纤维素气凝胶的表面,构成疏水结构。接触角测试结果表明疏水性纤维素/SiO₂ 复合气凝胶均由亲水型变为疏水型,接触角最高可达 147°,具有较好的吸油性能,吸油量可达到自身质量的 8 倍,为在油水分离和油污处理等领域的应用提供了潜在的可能性。

参考文献

- [1] Aulin C, Netrval J. Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity[J]. Soft Matter, 2010, 6(14): 3298-3305.
- [2] Pierre A C. Aerogel catalysts[J]. Advances in Science & Technology, 2010, 65: 174-183.
- [3] Meena A K, Mishra G K, Rai P K, et al. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 122(1-2): 161.
- [4] Shi J, Lu L, Guo W, et al. Heat insulation performance, mechanics and hydrophobic modification of cellulose-SiO₂ composite aerogels[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98(1): 282-9.
- [5] 高丽君. 纤维素/SiO₂ 纳米复合材料的研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2005.
- [6] Liu S, Yu T, Hu N, et al. High strength cellulose aerogels prepared by spatially confined synthesis of silica in bioscaffolds[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2013, 439(2): 159-166.
- [7] Liebner F, Haimer E, Potthast A, et al. Cellulosic aerogels as ultra-lightweight materials. part 2: synthesis and properties[J]. Holzforschung, 2009, 63(1): 3-11.

(下转第 238 页)