

# 氨基硅烷改性纤维素气凝胶的合成及其 吸附性能研究

蔡金燕<sup>1</sup> 陈 琳<sup>2\*</sup>

(1.新疆石河子职业技术学院轻纺化工分院,石河子 832000;  
2.新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院能源化工所,乌鲁木齐 830011)

**摘 要** 以微晶纤维素(MCC)为原料,利用 NaOH/尿素/H<sub>2</sub>O 作为溶剂体系,采用溶胶-凝胶和冷冻干燥反应制备纤维素气凝胶,再以氨丙基三甲氧基硅烷(APS)为改性剂,对纤维素气凝胶进行氨基化修饰,通过红外光谱和扫描电镜对合成产物进行表征,并探讨吸附剂用量、初始浓度、吸附剂用量、溶液 pH 和吸附时间等参数,考察合成的氨基硅烷改性纤维素气凝胶对 Zn<sup>2+</sup> 的吸附效果。结果表明:当初始浓度为 400mg/L,吸附时间为 150min,吸附剂用量为 0.4g,pH 为 6,吸附量达到最大值为 45.1mg/g,吸附效果较好,可为实际处理 Zn<sup>2+</sup> 污染提供理论依据。

**关键词** 微晶纤维素,氨基硅烷改性,NaOH/尿素/H<sub>2</sub>O,溶胶-凝胶,气凝胶,锌离子

## Preparation and adsorption property of aminosilane modified cellulose aerogel

Cai Jinyan<sup>1</sup> Chen Lin<sup>2</sup>

(1.Branch of Light textile chemical industry,Xinjiang Shihezi Vocational Technical College,  
Shihezi 832000;2.Institute of Energy and Chemical Industry,Xinjiang Uygur Autonomous  
Region Product Quality Supervision and Inspection Research Institute,Urumchi 830011)

**Abstract** Aminosilane modified cellulose aerogels were prepared by sol-gel method and freeze-drying method using microcrystalline cellulose (MCC) as raw material, NaOH/urea/H<sub>2</sub>O as green solvent system, and aminopropyltrimethoxysilane (APS) was modifying agent that aminated the surface of cellulose aerogels. Infrared spectroscopy and scanning electron microscopy were used to characterize the product, and then investigation of Zn<sup>2+</sup> adsorption effect of the aerogels under adsorbent dosage, initial concentration, adsorbent dosage, solution pH value and adsorption time. The results showed that when the initial concentration was 400mg/L, the adsorption time was 2.5h, the aerogel amount was 0.4g, the pH was 6, and the maximum adsorption amount was 45.1mg/g. The adsorption effect was good and it can provided a theoretical basis for the actual treatment of Zn<sup>2+</sup> pollution.

**Key words** microcrystalline cellulose, aminosilane modification, NaOH/urea/H<sub>2</sub>O, sol-gel, aerogel, zinc ion

纤维素是一种可生物降解的天然高分子材料,其在自然界中储量丰富、价格低廉且能够再生,以纤维素为基体的生物质基材料是当前研究最为广泛的一种吸附性材料。气凝胶可分为无机气凝胶、有机气凝胶以及杂化复合气凝胶,纤维素气凝胶是第三代气凝胶材料,它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<sup>[1]</sup>。纤维素基气凝胶具有比表面积大、低密度、孔隙率高等优点,广

泛应用于催化、吸附、分离和生物医用等领域<sup>[2]</sup>。

随着工业的发展,合金厂、机器制造厂、镀锌厂、仪器仪表厂、有机合成工厂和造纸厂等排放的工业废水中含有大量锌化合物,这些含 Zn<sup>2+</sup> 污染物对大气、水体、土壤都会造成不同程度的污染。因此,合成出一种绿色无污染的 Zn<sup>2+</sup> 吸附剂有助于人类和环境之间的良性循环。

本研究以氨丙基三甲氧基硅烷(APS)为改性

基金项目:国家自然科学基金地区基金(51762041);国家自然科学基金青年项目(51602275)

作者简介:蔡金燕(1987-),女,硕士,讲师,主要从事材料助剂、水煤浆分散剂的性能研究。

联系人:陈琳(1986-),女,高级工程师,主要研究方向为功能高分子材料与助剂的合成及应用。

剂,对纤维素气凝胶表面进行氨基化改性,制备出氨基硅烷改性纤维素气凝胶(MCC-APS),并对其进行分析表征,探讨在不同初始浓度、吸附剂用量、溶液 pH 和吸附时间等条件下,氨基硅烷改性纤维素气凝胶对  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附效果。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

微晶纤维素,上海恒信化学试剂有限公司;氢氧化钠,天津市福晨化学试剂厂;无水乙醇,天津市富宇精细化工;叔丁醇、尿素,均为分析纯,南京化学试剂有限公司;浓盐酸,北京化工厂;氨丙基三甲氧基硅烷(APS),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

### 1.2 纤维素气凝胶的制备

将 NaOH、尿素和去离子水按质量比 7:12:81 混合成 NaOH-尿素水溶液,称取 3g 微晶纤维素添加到 NaOH-尿素水溶液中,搅拌使其分散均匀,并置于  $-18^{\circ}\text{C}$  下,冷冻 12h。取出后在常温下快速搅拌 10min,当溶液温度为  $5\sim 10^{\circ}\text{C}$  时,在 8000r/min 下离心脱泡 5min,得到纤维素溶液,倒入模具,最终得到纤维素水凝胶。以 1% HCl 为凝固浴,中和 NaOH,水洗至中性,置于  $-55^{\circ}\text{C}$  下冷冻干燥,得到纤维素气凝胶<sup>[3]</sup>。

### 1.3 氨基硅烷改性纤维素气凝胶的制备

用无水乙醇配制 7mmol/L APS 溶液,将上述制得的纤维素气凝胶浸泡在 APS 溶液中反应 24h,反应完成后用无水乙醇洗涤除去杂质,最后置于温度为  $50^{\circ}\text{C}$  的真空干燥箱中干燥 24h,得到氨基硅烷改性纤维素气凝胶(MCC-APS)<sup>[3]</sup>。

### 1.4 MCC-APS 对 $\text{Zn}^{2+}$ 的吸附

配制 50mL 一定浓度的  $\text{Zn}^{2+}$  溶液,用 0.1mol/L HCl 和 0.1mol/L NaOH 调节溶液的 pH 至所需值。再加入一定量的氨基硅烷改性纤维素气凝胶,在  $30^{\circ}\text{C}$ 、200r/min 下恒速恒温振荡 24h,过滤、稀释,最后采用原子吸收光谱仪测定溶液中  $\text{Zn}^{2+}$  浓度。氨基硅烷改性纤维素气凝胶对  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附量(Q)按式(1)计算。

$$Q = \frac{(C_0 - C^*)V}{m} \quad (1)$$

式中, Q 为吸附量; mg/g;  $C_0$  为初始浓度, mg/L;  $C^*$  为平衡浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g。

### 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)观测样品的形貌,电流为  $10\mu\text{A}$ ,加速电压 5kV;采用红外光谱仪(FT-IR, IRAffinity-1 型,日本岛津公司)分析样品的结构,扫描范围  $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ ,分辨率  $4\text{cm}^{-1}$ ;采用原子吸收光谱仪(AA-7000 型,北京东西分析仪器有限公司)对样品进行吸附测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析

图 1 为氨基硅烷改性纤维素气凝胶的 FT-IR 谱图。

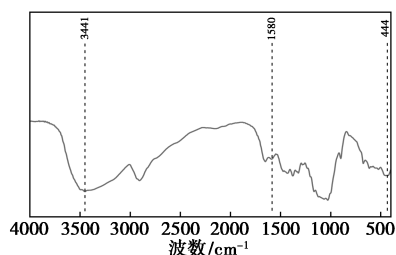


图 1 氨基硅烷改性纤维素气凝胶的 FT-IR 谱图

由图可见,  $3441\text{cm}^{-1}$  处为羟基吸收振动峰,  $2900\text{cm}^{-1}$  处为亚甲基的伸缩振动峰;  $1638\text{cm}^{-1}$  处为吸附水的 O—H 弯曲振动峰;  $1420\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{CH}_2$  剪切振动弱小峰<sup>[4]</sup>;  $1371\text{cm}^{-1}$  处为 C—H 的对称伸缩振动峰;  $1060\text{cm}^{-1}$  处为 C—C 骨架的伸缩振动峰;  $895\text{cm}^{-1}$  处为纤维素异头碳( $\text{C}_1$ )的振动吸收峰<sup>[5]</sup>, 这些都是纤维素特征吸收峰<sup>[6]</sup>。  $3429\text{cm}^{-1}$  处为 N—H 伸缩振动峰<sup>[7]</sup>, 与—OH 伸缩振动峰发生了重叠;  $1580\text{cm}^{-1}$  处为 N—H 弯曲振动吸收峰;  $1261\text{cm}^{-1}$  处为 C—Si 伸缩振动峰,  $444\text{cm}^{-1}$  处为 Si—O—Si 键的吸收峰<sup>[8-11]</sup>。这些特征峰的存在说明已成功合成了氨基硅烷改性纤维素气凝胶。

### 2.2 SEM 分析

图 2 为 MCC-APS 的 SEM 图。由图可见,氨基硅烷改性后气凝胶的孔隙小,这为重金属离子的吸附提供了较大的存储空间和分子扩散途径,有助于重金属离子的吸附。

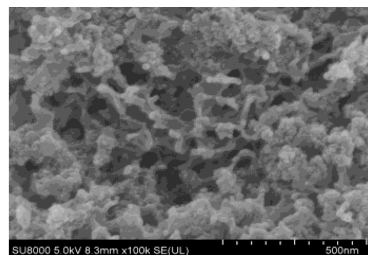


图 2 MCC-APS 的 SEM 图

### 2.3 吸附性能研究

为了探讨了氨基硅烷改性纤维素气凝胶对  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附效果,本实验对吸附剂用量、初始浓度、溶液 pH 和吸附时间等影响因素进行讨论,其结果如下。

#### 2.3.1 MCC-APS 用量对吸附效果的影响

配制 50mL 300mg/L  $\text{Zn}^{2+}$  溶液,调节 pH 至 5~6,称取 0.1~0.6g MCC-APS 加入到上述溶液中,吸附时间 4h,考察 MCC-APS 用量对吸附效果的影响,结果见图 3。

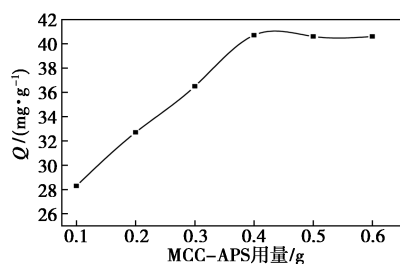


图3 MCC-APS 用量对吸附效果的影响

由图可见,随着 MCC-APS 用量的增加,吸附量也随之增加,当 MCC-APS 用量为 0.4g 时,吸附量达到最大为 40.7mg/g,继续增加 MCC-APS 含量,吸附量稍有下降。存在这一现象的原因是随着 MCC-APS 用量的增加,有效接触面积增大,吸附位点增多,故而刚开始从吸附量迅速增大,当吸附量趋于平衡后,吸附剂表面处于饱和的吸附位点增多,  $\text{Zn}^{2+}$  与 MCC-APS 上吸附位点的相对碰撞几率大大减小,吸附量稍有所下降。因此,MCC-APS 的最佳用量为 0.4g。

#### 2.3.2 $\text{Zn}^{2+}$ 初始浓度对吸附效果的影响

分别配制 50mL 初始浓度为 100~600mg/L  $\text{Zn}^{2+}$  溶液,调节 pH 至 5~6,然后加入 0.4g MCC-APS,吸附时间为 4h,考察  $\text{Zn}^{2+}$  初始浓度对吸附效果的影响,结果见图 4。

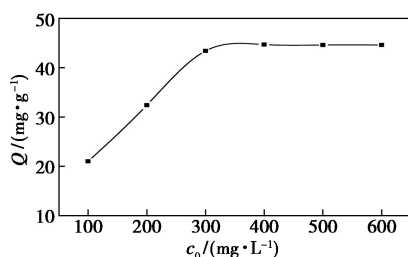


图4  $\text{Zn}^{2+}$  初始浓度对吸附效果的影响

由图可见,随着  $\text{Zn}^{2+}$  初始浓度的增加,吸附量也逐渐增大,当达到一定浓度时,吸附量趋于稳定。 $\text{Zn}^{2+}$  初始浓度为 100~300mg/L 范围内,吸附增速

较快,产生这一现象的原因是随着  $\text{Zn}^{2+}$  初始浓度的增加,  $\text{Zn}^{2+}$  与吸附剂表面的接触机会大幅增加,吸附剂内活性吸附位点得到充分利用,传质阻力减小,吸附量增大<sup>[12]</sup>。而后随着初始浓度的持续增加,吸附量趋于饱和,曲线变得平缓,当  $\text{Zn}^{2+}$  初始浓度为 400mg/L 时,吸附量最大为 44.7mg/g。因此,  $\text{Zn}^{2+}$  的最佳初始浓度为 400mg/L。

#### 2.3.3 pH 对吸附效果的影响

取 50mL 400mg/L  $\text{Zn}^{2+}$  溶液,调节 pH 至 1~8,然后加入 0.4g MCC-APS,吸附时间为 4h,考察 pH 对吸附效果的影响,结果见图 5。

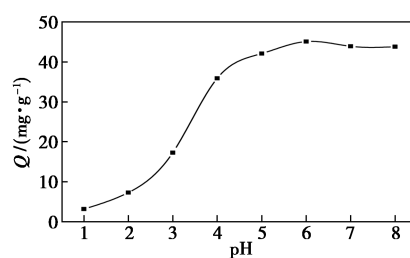


图5 pH 对吸附效果的影响

由图可见,随着 pH 的升高,吸附量逐渐增大,且增大的趋势为先慢后快再慢。当 pH 为 6 时达到最大吸附量,为 45.1mg/g。发生这一现象的原因主要是,在 pH 较小时,溶液中  $\text{H}^+$  含量较高,  $\text{H}^+$  与  $\text{Zn}^{2+}$  形成竞争吸附,故而吸附速度较慢;随着 pH 的增大,正电荷数量减少,  $\text{H}^+$  电斥性以及竞争能力减弱,吸附剂表面存在更多的吸附位点,有利于吸附  $\text{Zn}^{2+}$ ,故而吸附速度增大。当 pH 大于 6 时,  $\text{Zn}^{2+}$  易与  $\text{OH}^-$  离子结合,生成氢氧化锌,出现沉淀,影响吸附效果<sup>[13]</sup>。因此,反应最佳的 pH 为 6。

#### 2.3.4 吸附时间对吸附效果的影响

取 50mL 400mg/L  $\text{Zn}^{2+}$  溶液,调节 pH 至 6,然后加入 0.4g MCC-APS,考察反应时间对吸附效果的影响,结果见图 6。

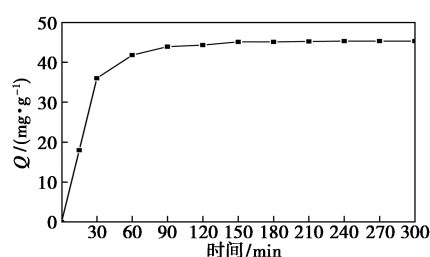


图6 吸附时间对吸附效果的影响

由图可知,吸附量随着吸附时间的增长而增大。在吸附初期,吸附剂的活性位点较多,溶液中  $\text{Zn}^{2+}$  与活性位点接触的机会多,所以刚开始时吸附速度

较快呈直线上升;随着吸附时间进一步增长,活性吸附位点逐渐减少,且吸附剂内外  $\text{Zn}^{2+}$  浓度差减小,吸附推动力减小,吸附阻力变大,吸附剂与  $\text{Zn}^{2+}$  接触的机会减小,吸附速率减小,吸附曲线平缓,直至饱和。吸附时间在 150min 时,吸附基本饱和。故而反应时间选取 150min<sup>[12]</sup>。

综上所述,当初始浓度为 400mg/L,吸附时间为 150min,吸附剂用量为 0.4g,pH 为 6,吸附量达到最大值为 45.1mg/g,吸附效果较好,可为实际处理  $\text{Zn}^{2+}$  污染提供理论依据。

### 3 结论

以 MCC 为原料,APS 为改性剂,NaOH/尿素/ $\text{H}_2\text{O}$  为溶剂体系,采用溶胶-凝胶法和冷冻干燥法,合成出了一种对重金属具有良好吸附效果的新型氨基硅烷改性纤维素气凝胶(MCC-APS)。SEM 分析表明,对纤维素气凝胶进行氨基硅烷改性后,其内部孔隙变小,提高了分散扩散途径,为吸附重金属离子提供了存储位置,有利于吸附效果的增强。通过考察吸附剂用量、初始浓度,溶液 pH 和吸附时间等影响因素,得出最佳工艺条件为:当  $\text{Zn}^{2+}$  初始浓度为 400mg/L,MCC-APS 用量为 0.4g,pH 为 6,吸附时间为 150min 时,吸附量达到最大值为 45.1mg/g,此条件下吸附效果较好,该结果可为实际处理  $\text{Zn}^{2+}$  污染提供较强的理论依据。

### 参考文献

- [1] Aulin C, Netrval J. Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity[J]. Soft Matter, 2010, 6(14): 3298-

(上接第 268 页)

(2) 蓄盐类抗凝冰剂材料的添加显著地提高了蓄盐类沥青混合料的融冰性能,且随着蓄盐类抗凝冰材料掺量的提高,融冰效率也越高。蓄盐类抗凝冰材料掺量过低时,融冰效果不明显,融冰效率低。因此,应控制抗凝冰剂掺量在 2% 以上。

(3) 综合考虑蓄盐类抗凝冰材料对蓄盐类沥青混合料路用性能与融冰性能的影响,提出蓄盐类抗凝冰剂合理掺量范围为 4%~6%。

### 参考文献

- [1] 徐鸣明,韩森.盐分对储盐沥青混合料性能的影响[J].长安大学学报(自然科学版),2015,35(4):8-12.  
[2] 金爽,赵苏,马广一.高分子包膜材料对抗凝冰剂缓释性能的影响[J].功能材料,2019,50(6):6120-6127.  
[3] 刘状壮,沙爱民,蒋玮.蓄盐沥青路面研究进展:盐化物材料、

305.

- [2] 刘亚迪,裴莹,郑学晶,等.纤维素基气凝胶的制备及功能材料构建[J].高分子通报,2018(9):8-22.  
[3] 郑真,丁成立,李惠萍,等.疏水性棉短绒纤维素/ $\text{SiO}_2$  复合气凝胶的制备及性能研究[J].化工新型材料,2018,46(4):230-233,238.  
[4] Alemdar A, Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agrizntural residues: wheat straw and soy hulls[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(6): 1664-1671.  
[5] 陈嘉翔,余家鸾.植物纤维化学结构的研究方法[M].广州:华南理工大学出版社,1989,3-5.  
[6] Nelson M L, O'Connor R T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. part I. spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8(3): 1311-1324.  
[7] Ismail M R, Yassene A A M, Abd El Bary H M H. Effect of silane coupling agents on rice straw fiber/polymer composites [J]. Applied Composite Materials, 2011, 19(3-4): 409-425.  
[8] Hong C K, Hwang I, Kim N, et al. Mechanical properties of silanized jute-polypropylene composites[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2008, 14(1): 71-76.  
[9] Valadez-Gonzalez A, Cervantes-Uc J M, Olayo R, et al. Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites[J]. Composites Part B Engineering, 1999, 30(3): 309-320.  
[10] Rachini A, Le Troedec M, Peyratout C, et al. Chemical modification of hemp fibers by silane coupling agents[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(1): 601-610.  
[11] Valadez-Gonzalez A, Cervantes-Uc J M, Olayo R, et al. Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent[J]. Composites Part B Engineering, 1999, 30(3): 321-331.  
[12] 农晶愿,邹政,杨惠越,等.纤维素气凝胶的制备及对刚果红的吸附性能[J].东北林业大学学报,2019,47(2):95-103.  
[13] 张铁军,宋鑫森,陈莉荣,等.煤矸石复合吸附剂对  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附性能[J].煤炭技术,2016,35(5):295-297.

收稿日期:2019-01-30

混合料及其性能与评价[J].中国公路学报,2019,32(4):18-31,72.

- [4] 陈闻博,陈盛斌.适用于高海拔山区公路超疏水抗凝冰材料的制备及性能研究[J].公路,2018,63(3):231-235.  
[5] 孟勇军,时建刚,白雪,等.抗凝冰沥青混凝土的优化设计研究[J].中外公路,2012,32(4):255-259.  
[6] 李福普,王志军.长效型主动融雪沥青混合料路用性能试验[J].公路交通科技,2012,29(3):7-11.  
[7] Muthumani A, Fay L, Akin M, et al. Correlating lab and field tests for evaluation of deicing and anti-icing chemicals: a review of potential approaches [J]. Cold Regions Science and Technology, 2014, 97(4): 21-32.  
[8] Ma Tao, Geng Lei, Ding Xunhao, et al. Experimental study of deicing asphalt mixture with anti-icing additives[J]. Construction and Building Materials, 2016, 127(2): 653-662.  
[9] 王春明,薛忠军,谢超,等.三种融雪防冰材料路用性能评价分析[J].公路,2016,32(9):267-272.  
[10] 俞文生,张晓春,钟科.高弹蓄盐融冰雪沥青混合料除冰特性[J].中国矿业大学学报,2015,44(5):912-916.

收稿日期:2019-11-14