

废纸浆气凝胶的制备及性能研究

陈 琪¹ 杨 浩¹ 马新华² 阎 杰¹ 郭剑亮² 林海琳^{1*}

(1.仲恺农业工程学院化学化工学院,广州 510225;2.广东地球土壤研究院,广州 510385)

摘 要 以废弃瓦楞纸浆为原料,溴化锂溶液为溶剂,通过溶解再生法和冷冻干燥法制备了废纸浆气凝胶,并进一步利用甲基三氯硅烷(MTS)对气凝胶进行疏水改性。采用扫描电子显微镜、全自动比表面及孔隙度分析仪、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、X射线衍射仪和接触角测量仪等手段对气凝胶进行表征。结果表明:气凝胶材料具有良好的成形和吸附能力,呈相互交联的三维网络多孔结构,比表面积为 $61.31\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.22\text{cm}^3/\text{g}$,平均孔径为 15.58nm 。FT-IR 分析表明 MTS 成功改性了气凝胶,气凝胶疏水吸油性测试表明疏水性气凝胶由亲水型变成疏水型,接触角约为 136° ,对油类和有机试剂具有较好的吸附能力。

关键词 气凝胶,废纸浆,吸附,疏水,改性

Study on preparation and property of waste paper pulp aerogel

Chen Qi¹ Yang Hao¹ Ma Xinhua² Yan Jie¹ Guo Jianliang² Lin Hailin¹

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Zhongkai University of Agriculture and Engineering,Guangzhou 510225;2.Guangdong Institute of World Soil Resources,Guangzhou 510385)

Abstract Using waste corrugated paper pulp as raw material and lithium bromide solution as solvent,waste paper pulp aerogels were prepared by dissolution and regeneration method and freeze-drying method, and then hydrophobic modified by methyl trichlorosilane(MTS).The aerogel was characterized by scanning electron microscope (SEM), automatic specific surface and porosity analyzer, fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and contact Angle measuring instrument.The results showed that the aerogels had good forming and adsorption capacity,and the crosslinked three-dimensional network porous structure with the specific surface area of $61.31\text{m}^2/\text{g}$,pore volume of $0.22\text{cm}^3/\text{g}$, and average pore diameter of 15.58nm .FT-IR analysis showed that MTS successfully modified the aerogel,aerogel hydrophobic oil absorption performance tests showed that hydrophobic aerogel from hydrophilic to hydrophobic,the contact angle was 136° ,and had good adsorption ability to oil and organic reagent.

Key words aerogel,waste paper pulp,adsorption,hydrophobicity,modification

近年来,在经济快速发展的过程中产生了大量的含油废水。另外,石油在生产、运输、精炼和应用过程中容易发生溢油事故。石油泄漏和含油废水的排放都会对水源产生严重的危害,极大地破坏了生态环境,甚至会影响人类的生活。在环境、资源问题日益严峻的当今社会,废物资源化相关产业发展迅速,世界各国关于废纸再利用技术的研究已经取得了进展。不管在国内还是国外,立足纸品,向非纸品

利用方向发展是废纸浆多元化利用的必然趋势,但是这种趋势发展缓慢,有待广大科研工作者继续深入研究^[1]。

纤维素具有可再生性和生物降解性,可以制备低成本、环保的材料^[2]。气凝胶是由气相取代液相形成的多孔材料,有助于保持其结构。纤维素气凝胶具有低密度、高孔隙率、高比表面积等优点,在制备吸附材料^[3-4]、建筑材料^[5]、热电材料^[6]、生物医学

基金项目:广东省科技计划(2014A050503065 和 2015B020215012);广东省农业科技创新联盟建设(3187);广州市产学研协同创新重大专项(201604020074)

作者简介:陈琪(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为纤维的改性与应用。

联系人:林海琳,教授。

材料^[7]、催化剂^[8]等诸多领域具有很大的应用前景。因此,绿色环境友好的气凝胶材料的研究具有十分重要的意义。

虽然很多新溶剂体系被发现,如:液氨/硫氰酸铵^[9]、金属硫氰酸盐^[10-11]、氯化锂/*N,N*-二甲基乙酰胺^[12]、二甲基亚砷^[13]、NaOH/尿素^[14]和离子液体^[15]等,由于不稳定性、毒性、不易回收等原因,大部分的溶剂体系仍具有局限性。绿色环保、可回收再利用的纤维素溶剂近年来逐渐成为一个研究的热点。

溴化锂溶液是一种溶解性能好、无污染、易回收的纤维素溶剂,对开发纤维素产品具有重要的意义。Yang 等^[16]提出了一种新的纤维素溶解/再生新型的全水过程。一种新型的纤维素溶剂——浓的 LiBr 溶液制备的纤维素凝胶具有高的孔隙结构。王海娇^[17]以玉米秸秆制备的纯化纤维素为原料,以 60% LiBr 为溶剂,制备了三维多孔纤维素气凝胶吸油材料。得到孔隙率达到 93.6%,能够吸附自重 5—7 倍油品的再生纤维素气凝胶,且能够循环吸油 8 次以上。

本研究以废弃瓦楞纸纸浆为原料, LiBr 溶液为溶剂,通过溶解再生法和冷冻干燥法制备了废纸浆气凝胶。然后通过化学气相沉积法对其进行疏水改性,制备疏水性废纸浆气凝胶。并使用扫描电镜、全自动比表面及孔隙度分析仪、傅里叶变换红外光谱仪、X 射线衍射仪和接触角分析仪等手段对气凝胶进行分析表征,并对气凝胶的疏水性能和吸油性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料

废弃瓦楞纸纸浆,广州市益淞纸制品有限公司;无水 LiBr,上海欧金实业有限公司;硝酸银,广州市金珠江化学有限公司立新化工厂;叔丁醇,天津市福晨化学试剂有限公司;甲基三氯硅烷(MTS),阿拉丁试剂有限公司;所有试剂均为分析纯。

1.2 废纸浆气凝胶的制备

将废纸浆(烘箱烘干至恒重)加入到质量分数为 60%的 LiBr 溶液中进行分散,置于 130℃油浴锅中磁力搅拌一段时间得到质量分数为 1%的混合液,将其倒入模具中,室温下冷却至溶液变为凝胶。向凝胶中加入水,不断替换水,直至硝酸银溶液检测无沉淀为止。将水凝胶依次浸泡在不同浓度梯度的叔

丁醇中,得到醇凝胶。将醇凝胶进行冷冻干燥,干燥完全后得到废纸浆气凝胶。

1.3 疏水性废纸浆气凝胶的制备

将废纸浆气凝胶放置在一个大的玻璃瓶中,同时在玻璃瓶中放置一个装有 MTS 的敞口小烧杯,然后将玻璃瓶密封,常温下放置 24h,进行硅烷化反应。随后将硅烷化的气凝胶置于 60℃真空干燥箱中去除未反应的硅烷,即得疏水性废纸浆气凝胶。

1.4 表征

采用扫描电子显微镜(SEM, EVO18 型,德国 Zeiss 公司)来观测样品的形貌,加速电压为 10kV;采用全自动比表面及孔隙度分析仪(TriStar II 3flex 型,美国 Micromeritics Instrument 公司)对样品进行测试;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, spectrum 100 型,美国 Perkin Elmer 公司)对样品进行分析, KBr 压片,扫描范围为 4000~450cm⁻¹,扫描 4 次;采用 X 射线衍射仪(XRD, X'pert Powder 型,荷兰 Panalytical 公司)测定样品的特征峰,测试采用铜靶,射线波长为 0.154nm,扫描范围为 5~60°,扫描速度为 12°/min,管电压为 40kV,管电流为 40mA。

1.5 疏水性废纸浆气凝胶的疏水性能测试

疏水性废纸浆气凝胶的疏水性能主要通过接触角测量仪来表征。采用接触角测量仪(SL200B 型,上海梭伦信息科技有限公司)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。将亚甲基蓝染色的水和苏丹红Ⅲ染色的大豆油滴加在疏水改性前后的气凝胶表面或内部进行疏水性测试。

1.6 疏水性废纸浆气凝胶的吸油性能测试

将疏水性气凝胶称重后,分别加入到大豆油、柴油、泵油、硅油、液体石蜡、正己烷、环己烷、甲苯、氯仿、石油醚和乙酸乙酯中,待吸附平衡后,用镊子夹出至最后一滴油或有机溶剂滴落干净,后称重,依据公式 $Q = (m_2 - m_1) / m_1$ 计算气凝胶材料的吸附率,其中 Q 为吸附率(g/g), m_1 为气凝胶吸附前的质量(g), m_2 为气凝胶吸附后的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 废纸浆气凝胶的 SEM 分析

图 1 为废纸浆气凝胶的 SEM 图。由图可知,制备得到的气凝胶材料具有相互交联的三维网络多孔结构,表明该材料具有良好的吸附特性。

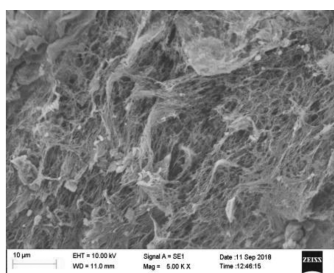


图1 废纸浆气凝胶的 SEM 图

2.2 废纸浆气凝胶的 BET 分析

图2和图3分别为废纸浆气凝胶的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布图。通过 BET 和 BJH 方法得到比表面积为 $61.31\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.22\text{cm}^3/\text{g}$, 材料的平均孔径为 15.58nm 。根据 IUPAC 气体吸附等温线的分类标准^[18], 图2的吸附等温线为反 S 型, 符合 II 型吸附曲线, H3 滞后环。根据图3可以看出孔径分布在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间, 表明材料存在微孔($<2\text{nm}$)、中孔($2\sim 50\text{nm}$)、大孔($>50\text{nm}$), 具有分级多孔结构, 有利于吸附不同尺寸的吸附剂。

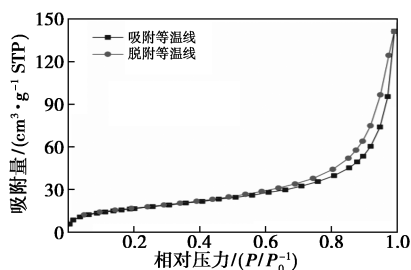


图2 废纸浆气凝胶氮气吸附-脱附等温线图

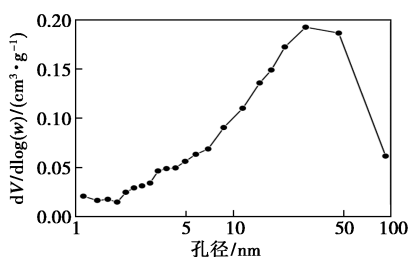
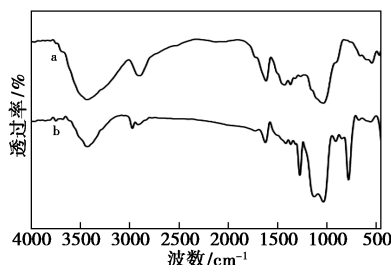


图3 废纸浆气凝胶的孔径分布图

2.3 废纸浆气凝胶改性前后的 FT-IR 分析

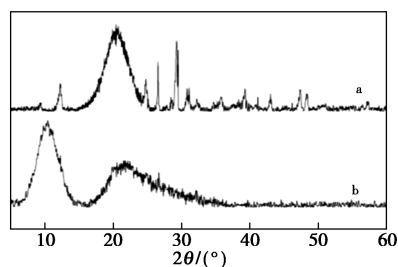
图4为废纸浆气凝胶改性前后的 FT-IR 谱图。由图可见, 未改性气凝胶在 3440cm^{-1} 附近处的宽峰为 O—H 的伸缩振动吸收峰, 2897cm^{-1} 处为 C—H 伸缩振动吸收峰, 1429cm^{-1} 处为 CH_2 剪式振动峰^[19]。当气凝胶进行疏水改性后, 在 780cm^{-1} 和 1274cm^{-1} 处都出现了新的吸收峰, 这分别属于 Si—C 的不对称伸缩振动峰和硅氧烷化合物中的— CH_3 振动峰。硅氧烷化合物中的 Si—O—Si 伸缩振动吸

收峰在 $1000\sim 1130\text{cm}^{-1}$ 处的典型峰与 C—O 键的特征峰重叠^[20]。另外, 改性后的气凝胶的羟基峰强度降低并且发生了红移, 说明气凝胶上的羟基与 MTS 发生了化学反应。因此可以说明 MTS 成功改性气凝胶。

图4 废纸浆气凝胶改性前后的 FT-IR 谱图
(a:未改性气凝胶;b:改性气凝胶)

2.4 废纸浆气凝胶改性前后的 XRD 分析

图5为废纸浆气凝胶改性前后的 XRD 谱图。由图可知, 未改性气凝胶在 $2\theta=20.6^\circ$ ($0,0,2$ 晶面) 对应的是纤维素 II 型的特征峰^[21], $2\theta=12.5^\circ$ 、 24.9° 和 $2\theta=29.4^\circ$ 、 36.0° 、 39.4° 、 43.2° 、 47.5° 、 48.5° 处分别对应高岭石 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) 的 ($0,0,1$)、($0,0,2$) 晶面和方解石 (碳酸钙) 的 ($1,0,4$)、($1,1,0$)、($1,1,3$)、($2,0,2$)、($0,1,8$)、($1,1,6$) 晶面。而改性气凝胶中属于纤维素 II 型的特征峰出现在 $2\theta=21.6^\circ$ 处, 对应的是 ($0,0,2$) 晶面, 并在 $2\theta=10.5^\circ$ 处出现了一个新的峰, 表示聚硅氧烷颗粒的形成^[22-23]。未改性气凝胶中高岭石和方解石的来源是废弃瓦楞纸纸浆, 因为高岭石和方解石是造纸行业中最常用的填料, 可用来改善纸张的性能, 如增加纸张的不透明度、白度, 改善纸张的印刷性能、表面平滑度、阻燃等^[24-25]。

图5 废纸浆气凝胶改性前后的 XRD 谱图
(a:未改性气凝胶;b:改性气凝胶)

2.5 废纸浆气凝胶改性前后的疏水性能分析

图6为水滴在改性气凝胶表面的接触角测试图。由图可知, 改性后的气凝胶材料的接触角约为 136° , 这说明改性后的气凝胶材料具有良好的疏水

性能。

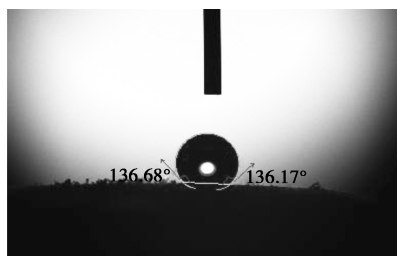


图 6 水滴在改性气凝胶表面的接触角测试图

图 7 为亚甲基蓝溶液在改性气凝胶表面和内部的宏观图片。由图可知,不管在改性气凝胶材料的表面还是在其内部均表现出对亚甲基蓝溶液的排斥性,这说明疏水改性剂与气凝胶材料的反应不仅发生在气凝胶材料的表面还发生在气凝胶材料的内部。



图 7 亚甲基蓝溶液在改性气凝胶表面和内部的宏观图

图 8 为亚甲基蓝染色的水和苏丹红Ⅲ染色的大豆油分别在未改性气凝胶和改性气凝胶上的宏观图。由图可见,未改性的气凝胶对水和大豆油均表现出吸附的状态,这说明未改性的气凝胶材料具有亲水性和亲油性。改性后的气凝胶对大豆油表现出吸附的状态,而对水表现出排斥的状态,这说明改性后的气凝胶材料具有疏水性和亲油性。

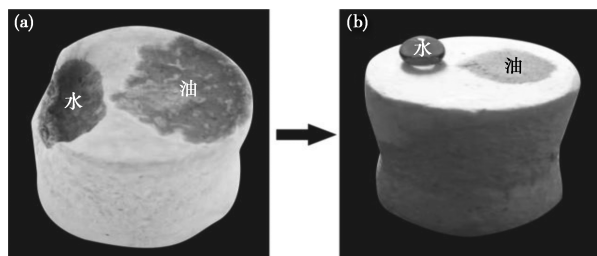


图 8 亚甲基蓝染色的水和苏丹红Ⅲ染色的大豆油在气凝胶上的宏观图

[(a)未改性气凝胶;(b)改性气凝胶]

改性气凝胶处理油水混合物的过程见图 9。由图可见,苏丹红Ⅲ染色的大豆油和水的混合物,颜色为橙红色,油水混合物被吸附处理后,变为无色,气凝胶漂浮在水面。说明改性后的气凝胶材料能够有

效地吸附油水混合溶液中被苏丹红Ⅲ染色的大豆油,同时漂浮在水面上,这也再次说明了改性后的气凝胶材料具有疏水亲油性。

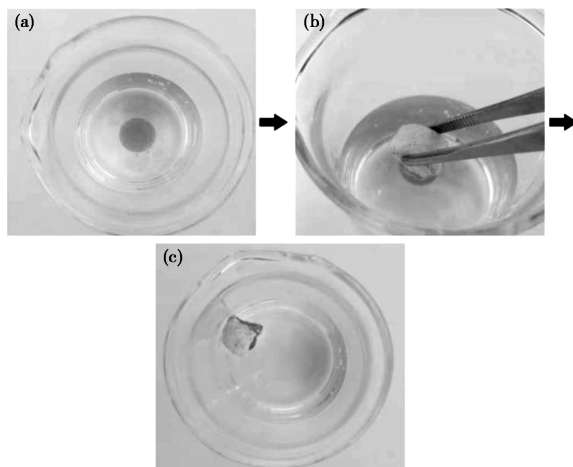


图 9 改性气凝胶处理油水混合物的过程图
[(a)苏丹红Ⅲ染色的大豆油和水的混合物;(b)改性气凝胶在吸附大豆油;(c)油水混合物被吸附处理后]

2.6 疏水性废纸浆气凝胶的吸油性能分析

将制备得到的疏水性废纸浆气凝胶分别加入到不同油类和有机试剂中,待吸附平衡后,计算得到气凝胶对大豆油、柴油、泵油、硅油、液体石蜡、正己烷、环己烷、甲苯、氯仿、石油醚和乙酸乙酯的吸附率分别为 19g/g、16g/g、15g/g、14g/g、14g/g、12g/g、13g/g、14g/g、21g/g、11g/g 和 17g/g,说明疏水性废纸浆气凝胶对油类和有机试剂具有较好的吸附能力。

3 结论

以废弃瓦楞纸纸浆为原料,LiBr 溶液为溶剂,通过溶解、再生、置换和冷冻干燥制备了废纸浆气凝胶。气凝胶材料具有良好的成形和吸附能力,在 SEM 下可以观察到相互交联的三维网络多孔结构。进一步对气凝胶疏水改性后,FT-IR 分析表明 MTS 成功改性了气凝胶,气凝胶疏水吸油性能测试表明疏水性气凝胶由亲水型变成疏水型,接触角约为 136° ,对油类和有机试剂具有良好的吸附能力。本实验拓展了废纸浆的应用范围,以期在处理石油泄漏、含油废水和油水分离领域具有较大的应用空间。

参考文献

- [1] 季爱坤,刘文波.废纸浆存在的问题及提高其质量的方法[J].纸和造纸,2013,32(11):1-7.
- [2] Zanini M, Lavoratti A, Zimmermann M V, et al. Aerogel prep-

