

废报纸基纤维素气凝胶的绿色制备及其清理泄漏油污性能

金春德, 韩申杰, 王进, 王喆

浙江农林大学工程学院, 杭州 311300

摘要 为制备廉价清洁的吸水吸油性废报纸基纤维素气凝胶(WNCA),使用1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐离子液体(AmlmCl)溶解无任何前处理的废报纸,经去离子水、无水乙醇和叔丁醇依次置换即可得纯净的纤维素水凝胶,将其冷冻干燥即可制备柔性的WNCA。采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电镜(TEM)和X射线衍射仪(XRD)对制备的WNCA的形态特征、结晶特性及结晶度进行表征分析。结果表明,WNCA具有良好的多孔三维网络交联结构;其晶型结构为纤维素I型,结晶度为62.6%,较之所用原料提高了12.8%;该气凝胶能够吸收其自身质量18~20倍的水和废弃油污,通过简单挤压即可把99.8%的液体除去,具备循环利用性能,同时该气凝胶显示了良好的机械性能且可反弹。该研究用试剂均绿色环保,为绿色气凝胶的制备提供了科学思路。

关键词 气凝胶;废报纸;离子液体;吸油

中图分类号 TQ050.4*25

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.h1.005

Green Preparation of Cellulose Aerogel from Waste Newspapers and Its Performance in Oil Spill Cleaning

JIN Chunde, HAN Shenjie, WANG Jin, WANG Zhe

School of Engineering, Zhejiang Agricultural & Forestry University, Hangzhou 311300, China

Abstract To obtain cheap and clean waste newspaper based cellulose aerogel (WNCA) with water and oil absorption properties, the 1-allyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid (AmlmCl) was employed to dissolve waste newspapers without any pre-treatments. A pure cellulose hydrogel was acquired via solvent exchange from deionized water to ethanol, followed by solvent exchange from ethanol to tert-butanol, and after freeze-drying, flexible WNCA was prepared. The morphological characteristics, crystalline properties and crystallinity of the obtained WNCA were analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-Ray Diffraction (XRD). The results showed that WNCA has a favorable porous structure of three-dimensional networks. The crystalline type of the WNCA is the cellulose I type, and the crystallinity reaches 62.6%, increasing by 12.8% as compared with that of the raw material. The aerogel is able to absorb water and waste oil weighing 18-20 times of its own weight, and 99.8% of liquid can be removed through simple extrusion, indicating it has satisfactory recycling performance. Meanwhile, the WNCA shows good mechanical properties and can bounce. All reagents used in this study are environmentally friendly, providing clues for green preparation of aerogels.

Keywords aerogel; waste newspaper; ionic liquid; oil absorption

21世纪,新型材料的创生成为世界普遍关注的科学技术发展的重要焦点之一。利用废弃物制备新材料及对其再加工和循环利用日益受到重视。纤维素由于其独特的可再生性和碳平衡性受到了前所未有的关注,人类生存圈内纤维素

自然年产量约为 9×10^{10} t,能满足人类对材料环保性和生物相容性日益增加的需求^[1-3]。所以,探索纤维素新材料及含有纤维素废弃资源的高值化利用具有极其重要意义。废旧报纸中含有大量纤维素,常被当作无用物直接扔进垃圾桶,当

收稿日期:2013-12-22;修回日期:2014-01-20

作者简介:金春德,教授,研究方向为生物质基复合材料功能开发和木质基复合材料,电子信箱:jincd@zafu.edu.cn

引用格式:金春德,韩申杰,王进,等.废报纸基纤维素气凝胶的绿色制备及其清理泄漏油污性能[J].科技导报,2014,32(4/5):40-44.

废纸卖掉,即使废报纸能重新加工利用,但在对其前处理过程中也需用大量的化学试剂处理,增加成本的同时污染环境,并不能高效地解决废报纸的再利用问题。

离子液体作为一种新型的纤维素绿色溶剂,具有优异的溶解性、热稳定性、化学惰性、强极性、不挥发、难氧化和可设计等性能,被赋予“需求特定”和“量体裁衣”等美誉,溶解的纤维素仅在水的作用下即可得到再生纤维素^[4-6]。离子液体已成为“清洁”、“绿色”、“高效”的纤维素溶剂^[7,8],为纤维素基功能材料的设计及其高值化利用开辟了新的途径。

本研究拟利用离子液体1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐离子液体(AmImCl)直接溶解无需任何前处理的废旧报纸^[9,10],使用去离子水、无水乙醇和叔丁醇在将废报纸/AmImCl溶液形成纤维素水凝胶的同时一并并废报纸中的杂质(颜料、油墨、铅等)除去^[11,12],采用冷冻干燥制备了高纯的纤维素气凝胶,并将其用于吸除废弃污水和水。研究为废旧报纸的绿色利用提供研究思路,为柔性屏幕、太阳能电池及柔性电路提供一种新型的纳米材料基体^[13-15],同时在组织工程、控释系统、化妆品、农业、水净化、气体过滤材料等领域中具有较大的应用潜力^[16-18]。

1 材料与方法

1.1 试验材料

收集的废报纸使用前需置于105℃烘箱干燥6 h以保证绝对干燥,干燥好的废报纸放在干燥器中备用;AmImCl购自上海波以尔化工有限公司;其他化学试剂均为分析纯,为保证不引入其他杂质离子,整个实验过程均使用去离子水。

1.2 吸水吸油性废报纸基纤维素气凝胶(WNCA)的制备

取占离子液体质量分数为5%的废报纸,将其放入AmImCl中,80℃油浴加热条件下磁力搅拌约30 min至废报纸完全溶解形成均一的废报纸/AmImCl溶液,将混合溶液倒入模具中,加入去离子水使其凝胶化形成废报纸基纤维素水凝胶,同时置换其中杂质离子,去离子水每隔6 h重换一次直至置换液中无Cl⁻,即表明置换干净。随后将水凝胶依次使用无水乙醇和叔丁醇进行置换,得到圆柱状的白色水凝胶。将水凝胶在-55℃下冷冻后于25 μPa下冷冻干燥,干燥完全后即得到WNCA。WNCA的制备工艺流程如图1所示。

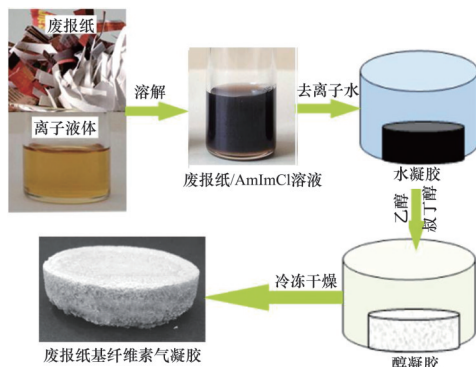


图1 WNCA工艺流程

Fig. 1 Process flow diagram of WNCA

1.3 WNCA的吸油性能测试与疏水改性

将规格为30 mm×8 mm(直径×厚度)的块状圆柱体WNCA称重后,分别置入废弃污水和食用油中浸泡48 h。浸泡完全后,将固体取出,用滤纸轻轻刮掉表面上残留的油,称重。另取一块废报纸基纤维素气凝胶,在干燥器内利用三甲基硅烷(TMCS)处理24 h,制备出具有疏水性能的废报纸基纤维素气凝胶。

1.4 表征

利用扫描电镜(SEM, Quanta200, FEI公司,美国)和透射电镜(TEM, Tecnai-G20, FEI公司,美国)观察样品的微观形貌结构。原材料和制备出的气凝胶的晶型结构和结晶度采用日本理学的D/MAX 2200型X射线衍射仪(XRD)进行表征,测试采用铜靶,射线波长为0.154 nm,扫描角度(2θ)范围为5°~40°,扫描速度为4(°)/min,步距0.02°,管电压为40 kV,管电流为30 mA。结晶度的计算依据Segal法^[9],计算公式为

$$C_i = \left(1 - \frac{I_{am}}{I_{002}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_i 为相对结晶度; I_{002} 为(002)晶面衍射角的极大强度; I_{am} 与 I_{002} 单位相同,代表2θ近于18°或19°时非结晶背景衍射的散射强度,此处是(110)晶面和(002)晶面之间的最小衍射强度。采用动态接触角测定(DSA10MK2G140, Kruss公司,德国)对样品表面润湿性能进行测试分析。

2 结果和讨论

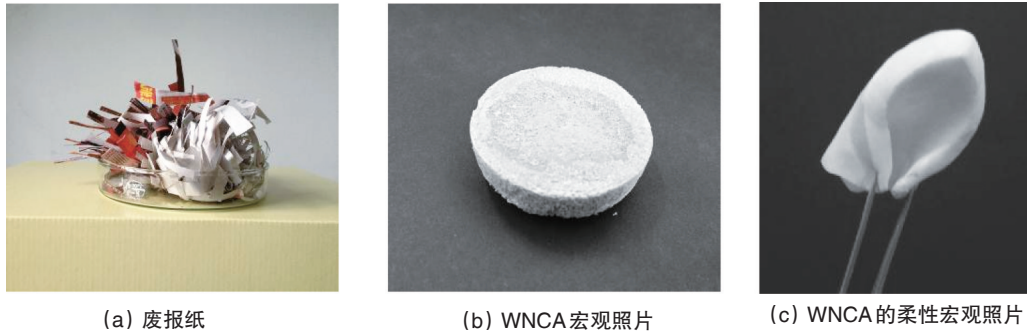
2.1 WNCA的形态结构

图2给出了所用原料废报纸、制备的WNCA以及显示WNCA柔韧性的宏观照片。其中,图2(a)显示了所用经裁剪后的废报纸,可以清晰看出,废报纸上有各种颜色且有字迹。经过AmImCl溶解、去离子水再生、无水乙醇和叔丁醇置换及冷冻干燥得到的WNCA呈白色,表明经过上述处理后,废报纸中的油墨、颜料等杂质已除去(图2(b))。图2(c)显示了制备的WNCA具有良好的可折叠性,使用镊子可将其折叠而不破碎,表明制备的WNCA具有良好的柔性和一定的力学强度,其密度为0.0564 g/cm⁻³。

废报纸基纤维素气凝胶的微观结构对其性能有着重要影响,因此使用扫描电镜和透射电镜对制备的WNCA的微观结构进行了观察分析。图3给出了不同放大倍数下WNCA的微观结构图。从图3(a)可以观察到低倍(放大倍数为3000倍)时扫描电镜下的WNCA的微观结构是多孔的相互交联的三维网络结构,继续放大观测倍数达20000倍时,可以清晰看出网络间相互连通,构成了连续疏松的网状结构(图3(b))。通过透射电镜观察可看出该纤维素链的直径约为20~80 nm,透射电镜下仍能清晰地观测到WNCA的多孔三维网络交联结构(图3(c))。废报纸/AmImCl溶液经凝固再生后得到的WNCA,此时水凝胶内部已经形成相对稳定的网状结构,网络中间充斥着大量的溶剂分子。此时采用冷冻干燥对废报纸基纤维素水凝胶进行干燥,利用液体冷冻后升华,减少液相

和气相之间的界面张力,消除干燥过程中气液弯月面对凝胶网络产生的拉力,避免了凝胶网络的坍塌。冷冻干燥得到的气

凝胶收缩很小,网络结构也基本得到保留^[20]。废报纸基纤维素水凝胶经过冷冻干燥处理后,得到了轻质多孔的WNCA。



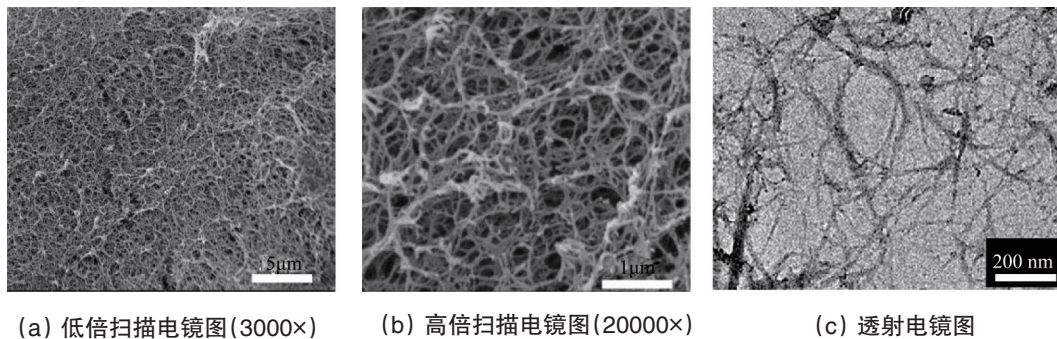
(a) 废报纸

(b) WNCA宏观照片

(c) WNCA的柔性宏观照片

图2 废报纸原料、WNCA和柔性WNCA的宏观照片

Fig. 2 Macroscopic images of waster newspapers, WNCA and flexible WNCA



(a) 低倍扫描电镜图(3000×)

(b) 高倍扫描电镜图(20000×)

(c) 透射电镜图

图3 WNCA的微观形貌

Fig. 3 Microscopic images of WNCA

2.2 WNCA的结晶特性和结晶度

图4给出了废报纸原料和WNCA的XRD谱图。由图4可观察到废报纸原料和WNCA衍射峰的位置基本保持一致。2θ为16.08°和22.7°附近的峰值出现2个最强峰,分别对应于纤维素晶体的(101)和(002)面,因此认为离子液体制备的WNCA晶型结构属于纤维素I型^[21]。根据Segal法计算的结晶度结果,WNCA结晶度的计算结果为62.6%,较之所用原料

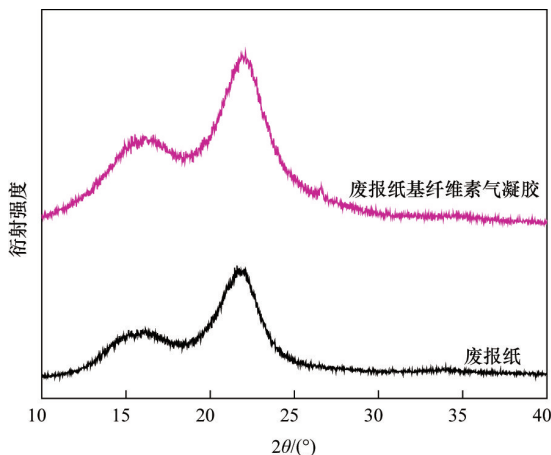


图4 废报纸和WNCA的XRD谱图

Fig. 4 XRD patterns of waste newspaper and WNCA

提高了12.8%。WNCA的晶型并未发生变化说明所用废报纸经过溶解再生后其中的纤维素内部结构并未受到破坏,很好地保持了纤维素的晶型结构和力学强度,结晶度的升高进一步说明了制备的WNCA可能具有良好的力学性能。

2.3 WNCA的吸水和处理油污性能测试

为测试WNCA的吸水能力,对其进行3次历时2 h的循环吸水试验(图5)。每次试验前后均要测量被测样品的尺寸和重量,湿样本在室温下干燥7 d。第1次、第2次、第3次试验中,被测样本分别吸收了其自身重量的19.7、15.7和14.6倍,是同等质量废报纸吸水能力的9倍多。在WNCA制备的工艺中未添加任何交联剂,但浸水2 h后仍保留了其原来的形状,表明纤维素和纤维素之间形成了氢键结合,说明这种材料具有稳定的结构。

为进一步探索被压缩的WNCA的柔性和吸水速率,对同一样本进行3次为20 min的吸水试验。第1次试验中,WNCA在20 min内吸收了其自身质量18倍的水分。通常,高吸水性聚合物吸收的水分只能通过干燥的方式除去,而WNCA吸收的水分却只需轻轻挤压就能轻易除去(图5(d))。关于气凝胶吸附的水分去除的效果,通过质量测量便可知,几乎99.8%的吸收水分从压缩样本中去除,而压缩样本的体积变为原体积的1/3。当压缩样本重新放入水中(图

5(e)), 30 s 内马上恢复成原先的形貌。湿样本在水中浸泡 20 min, 相比图 5(b), 湿样本有一些皱缩(图 5(f)), 可能是挤压期间部分孔隙的坍塌造成了这种现象。第 2 次吸水试验中, 样本吸收了相当于其干重质量 13 倍的水分。再次挤压, 大部分吸收水(99.8%)被除去, 湿样本为原先干样本体

积 0.52。第 3 次 20min 吸水试验, 湿样本的体积与吸水量均接近第 2 次吸水试验, 说明气凝胶中不存在进一步的收缩。第 3 次吸水试验中 99% 的水分被出去, 再次验证了仅仅通过挤压气凝胶的方法就能轻易地除去几乎所有吸收的水分。

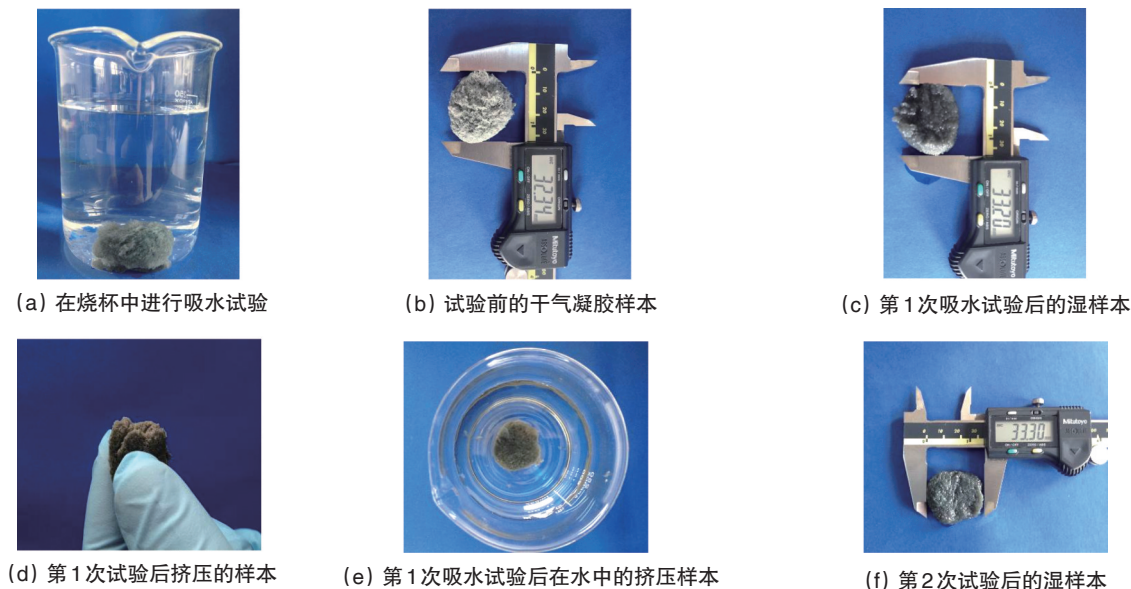


图 5 WNCA 的吸水挤压试验

Fig. 5 Water absorption and extrusion test of WNCA

WNCA 不但能够吸水, 而且对油同样具有很好的亲附性。它对废弃污油和食用油都有很强的吸附性, 各自的吸附

率分别高达 24.2 和 16.0 g/g(图 6(a)~(f))。同时, WNCA 在吸附废弃污油和食用油后都可轻松取出并不发生破碎。

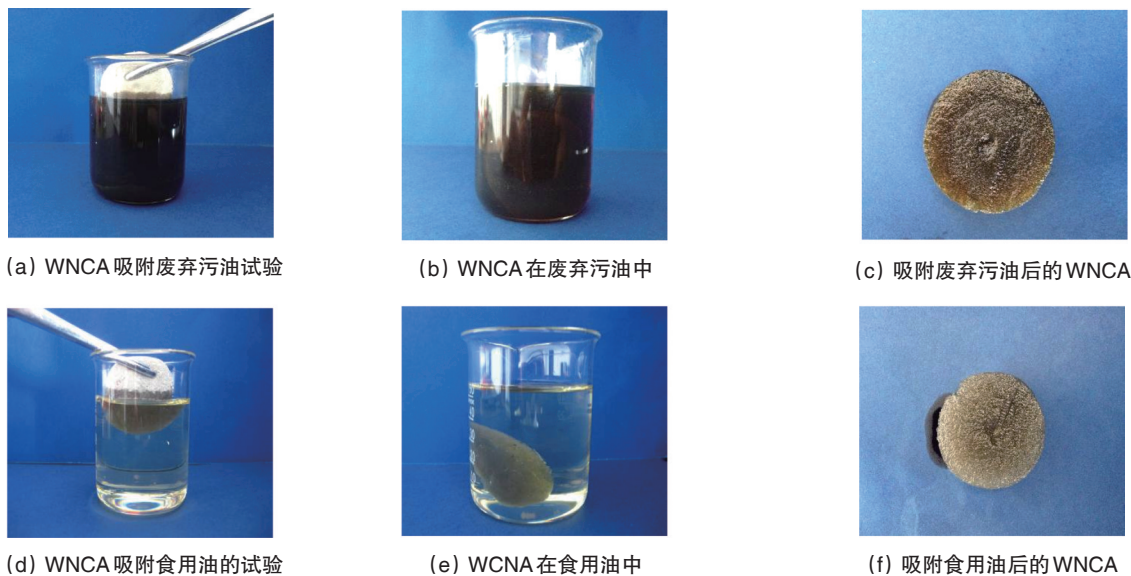


图 6 WNCA 的吸油试验

Fig. 6 Oil absorption test of WNCA

利用甲基三甲氧基硅烷对 WNCA 改性可得到疏水性的气凝胶, 图 7(a) 是水滴在改性后的 WNCA 的宏观照片图, 可以看出水滴能很好地负载在 WNCA 的表面, 经测定其接触角 WCA 为 136°(图 7(b)), 也对茶渍、咖啡、牛奶、罗丹明 B 溶

液(图 7(c)) 同样具有良好的排斥性, 因此, 本研究中制备的 WNCA 不仅具有良好的吸水吸油性能, 还具有良好的疏水吸油性能, 在处理原油泄漏特别是海上油污和油水分离领域具有较大的应用空间。

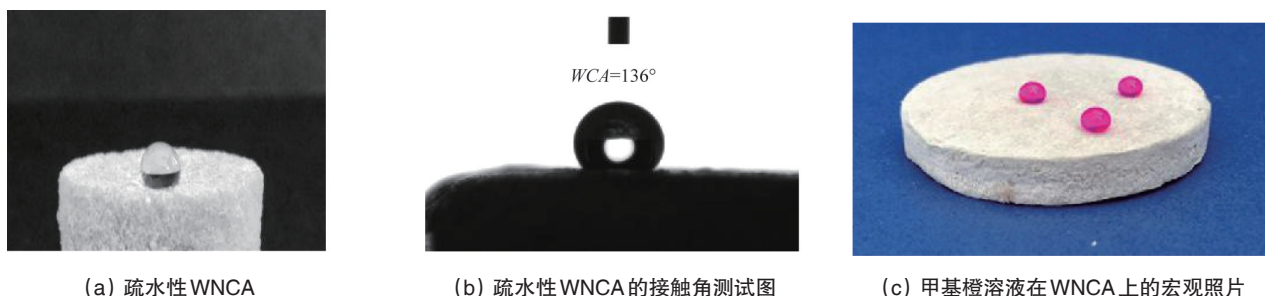


图7 WNCA的疏水性试验
Fig. 7 Hydrophobic test of WNCA

3 结论

未经任何前处理的废报纸经离子液体溶解、再生、置换和冷冻干燥即可成功制备成一种绿色的纤维素基气凝胶,它具备高吸水,吸油性,经过改性后也可具备疏水性。制备的WNCA具有良好的三维网络交联结构和较高的结晶度。该WNCA可吸附自身重量的18~20倍的液体,仅通过简单的挤压就能除去吸收的液体并可多次循环利用。研究拓展了废报纸的应用范围,为处理废弃油污和油水分离提供了一种新型纤维素气凝胶材料。

参考文献(References)

- [1] 卢芸, 孙庆丰, 李坚. 高频超声法纳米纤丝化纤维素的制备与表征[J]. 科技导报, 2013, 31(15): 17-22.
Lu Yun, Sun Qingfeng, Li Jian. Preparation and characterization of nanofiber films and foams based on ultrasonic nanofibrillated cellulose from wood[J]. Science & Technology Review, 2013, 31(15): 17-22.
- [2] 陈砾, 邓丽华, 严宗诚, 等. 木质纤维素水解制化学品的研究进展[J]. 科技导报, 2011, 29(34): 68-72.
Chen Li, Deng Lihua, Yan Zongcheng, et al. Research progress of lignocellulose hydrolysis of chemicals[J]. Science & Technology Review, 2011, 29(34): 68-72.
- [3] 田野, 吴敏, 孟令蝶, 等. 天然纤维素纤维改性及其对水中砷的吸附[J]. 科技导报, 2010, 28(22): 29-32.
Tian Ye, Wu Min, Meng Lingdie, et al. Modification of natural cellulose fibers for arsenic adsorption from water[J]. Science & Technology Review, 2010, 28(22): 29-32.
- [4] 樊国栋, 康丽, 李刚辉. 离子液体在糖酯合成中的研究进展[J]. 科技导报, 2012, 30(2): 70-73.
Fan Guodong, Kang Li, Li Ganghui. Progress of the synthesis of sugar esters in ionic liquids[J]. Science & Technology Review, 2012, 30(2): 70-73.
- [5] Holbrey D, Seddon R. Ionic liquids[J]. Clean Products and Processes, 1999, 1(4): 223-236.
- [6] Antonietti M, Kuang D, Smarsly B, et al. Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(38): 4988-4992.
- [7] Kubisa P. Ionic liquids as solvents for polymerization processes—progress and challenges[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(12): 1333-1347.
- [8] Tan Y, MacFarlane R, Upfal J, et al. Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using alkylbenzenesulfonate ionic liquid[J]. Green Chemistry, 2009, 11(3): 339-345.
- [9] Zhang H, Wu J, Zhang J, et al. 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose[J]. Macromolecules, 2005, 38(20): 8272-8277.
- [10] Zhu S, Wu Y, Chen Q, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: A mini-review[J]. Green Chemistry, 2006, 8(4): 325-327.
- [11] Sehaqui H, Zhou Q, Berglund L A. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC)[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(13): 1593-1599.
- [12] 陈嵩岳. 废旧报纸做肥料对植物生长影响的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2009.
Chen Songyue. Study of the effect of fertilizer made by waste paper on plant growth[D]. Changchun: Jilin University, 2009.
- [13] Nogi M, Yano H. Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in the electronics device industry[J]. Advanced Materials, 2008, 20(10): 1849-1852.
- [14] Olsson T, Samir A, Salazar-Alvarez G, et al. Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates[J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(8): 584-588.
- [15] Nyström G, Razaq A, Strømme M, et al. Ultrafast all-polymer paper-based batteries[J]. Nano Letters, 2009, 9(10): 3635-3639.
- [16] Alila S, Besbes I, Vilar R, et al. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study [J]. Industrial Crops and Products, 2013, 41: 250-259.
- [17] Brinchi L, Cotana F, Fortunati E, et al. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(1): 154-169.
- [18] Hu L, Liu N, Eskilsson M, et al. Silicon-conductive nanopaper for Li-ion batteries[J]. Nano Energy, 2013, 2(1): 138-145.
- [19] Segal L, Creely J J, Martin Jr A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer[J]. Textile Research Journal, 1959, 29(10): 786-794.
- [20] Gesser D, Goswami C. Aerogels and related porous materials[J]. Chemical Reviews, 1989, 89(4): 765-788.
- [21] Nelson L, O'Connor T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8(3): 1325-1341.

(责任编辑 吴晓丽)