超疏水磁性纤维素粒子的制备及性能表征

黄六莲,林新兴,周兴满,吴慧,曹石林,陈礼辉

福建农林大学材料学院,福州 350002

摘要 采用纤维素为原料,制备了超疏水磁性纤维素粒子。竹溶解浆用氢氧化钠/尿素/水体系溶解,在水中再生形成纤维素粒子。再采用原位沉淀法制得磁性纤维素粒子,正十八烷基三甲基硅烷修饰后得到超疏水磁性纤维素粒子。用扫描电镜(SEM)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、热失重分析仪(TG)和液滴形状分析仪(CA)对改性纤维素粒子的形貌、化学结构、热稳定性和超疏水性进行了分析。改性纤维素粒子表现出超疏水性能和磁响应性能,水接触角达到151.2°。改性纤维素粒子可以包裹水滴和甘油形成液体弹珠。

关键词 纤维素;液体弹珠;磁性;超疏水

纤维素是一种天然亲水性高分子,是自然界中一种产量丰富、取之不尽、用之不竭的可再生资源。具有无毒、无污染、生物相容性、易降解及高强度等优点,在食品包装、化工、纺织、医药等领域有广泛的应用[1]。近年来随着全球石油、煤矿产量下降和石油价格上升,以及各国对环境保护的重视,纤维素功能化改性及应用的研究开发成为关注的重点。然而,纤维素存在耐水性差、弹性低等缺点,使得纤维素没有被有效利用。因此对纤维素进行功能化改性,使纤维素具有特定功能,开拓其应用领域。纤维素的化学式为$(C_6H_{10}O_5)_n$,由1-4糖苷键连接的β-D-葡萄糖组成。纤维素的结构上存在大量羟基,容易形成分子内和分子间氢键,使得纤维素很难溶解加工,这限制了纤维素的使用范围。同时,纤维素脱水葡萄糖单元的羟基可进行一系列改性,如接枝共聚、酯化反应、醚化反应等,扩展了纤维素的应用[2-7]。

润湿性是固体表面重要的特性之一,可以通过水滴在固体表面的接触角衡量。当水与固体表面的接触角大于150°,该固体表面被称为超疏水表面。由于超疏水材料在自清洁、防腐蚀、液体运输等领域具有广阔的应用前景,使得超疏水材料成为近几年来的研究热点[8]。构筑超疏水表面一般考虑两个因素:表面的粗糙结构和表面修饰的低表面能物质。因此可以通过在微纳米结构表面修饰低表面能物质,或在低表面能的疏水材料构造微纳米结构而获得超疏水表面。纤维素存在大量的羟基而表现出较强的亲水性能,因此在使用方面受到限制。通过对纤维素表面的化学改性,可以使纤维素由亲水性变成疏水性,扩大其应用范围。本研究采用氢氧化钠/尿素/水体系溶解纤维素,制备再生纤维素细小颗粒,通过原位共沉淀制备磁性纤维素粒子,并采用低表面能物质——硅烷试剂对磁性纤维素粒子表面进行修饰,制得超疏水磁性纤维素粒子。

1 实验过程

1.1 材料与仪器

漂白硫酸盐竹溶解浆,福建邵武中竹纸业有限责任公司;正十八烷基三甲氧基硅烷(ODTMS),北京伊诺依若凯科技有限公司;正己烷、氨水、氢氧化钠、尿素,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氯化铁、氯化亚铁,上海阿拉丁试剂有限公司。

场发射扫描电镜,FESEM-S4800,日本日立公司;傅里叶红外光谱仪,Thermo Nicolet 360,美国热电尼高力公司;热失重分析仪,Netzsch STA 449F3,德国耐驰仪器公司;接触角测量仪,DSA30,德国克鲁斯公司;真空冷冻干燥机,FD-1A-50,北京博医康实验仪器有限公司;激光粒度分析仪,BT-9300H,丹东百特仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 纤维素粒子的制备

配置水:尿素:氢氧化钠质量比为81:12:7的溶液,并预冷至-12.8℃左右。称取2 g的纤维素溶于200 mL上述溶液中搅拌5 min使纤维素充分溶解。然后将纤维素溶液在离心机内以8000 r/min下离心10 min去除气泡和不溶物质,得到透明的纤维素溶液[9,10]。量取100 mL离心后的纤维素溶置于

收稿日期:2015-12-14;修回日期:2016-01-22

基金项目:福建省产业技术联合创新项目;国家自然科学基金项目(31470598)

作者简介:黄六莲,教授,研究方向为清洁制浆技术及生物质功能化利用,电子信箱:hll65212@163.com

引用格式:黄六莲, 林新兴, 周兴满, 等. 超疏水磁性纤维素粒子的制备及性能表征[J]. 科技导报, 2016, 34(19): 50-53; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.19.007

1000 mL的烧杯中,再滴入500 mL去离子水搅拌3 h后得到再生纤维素粒子。静置,离心,用大量去离子水清洗去除氢氧化钠和尿素,得到纤维素粒子,冷冻干燥。

1.2.2 磁性纤维素粒子的制备

称取一定量的$FeCl_3$与$FeCl_2$(Fe^{3+}、Fe^{2+}的物质的量之比为2∶1)溶于50 mL去离子水中,再加入1 g纤维素粒子,搅拌1 h,然后加入过量氨水反应2 h。过滤并用大量去离子水清洗去除多余氨水和杂质后得到磁性纤维素粒子[10]。

1.2.3 超疏水磁性纤维素粒子的制备

称取1 g磁性纤维素粒子分散于50 mL正己烷中,加入0.1 mL正十八烷基三甲基硅烷反应48 h。静置,去除上清液,用无水乙醇和去离子水清洗粒子。最后在120℃下真空干燥2 h得到超疏水磁性纤维素粒子。

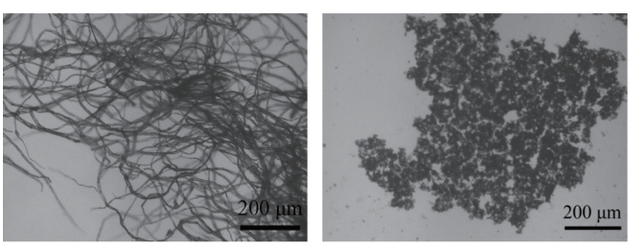
1.2.4 超疏水磁性纤维素粒子的表征

采用扫描电镜观察纤维素粒子的结构形态。利用溴化钾(KBr)压片法进行红外光谱检测。取一定量干燥粒子进行热失重分析和粒径的大小和分布的检测。采用液滴形状分析仪测定超疏水磁性纤维素粒子的接触角。用磁性超疏水粒子包裹液体制备液体弹珠。

2 结果与讨论

2.1 纤维素溶解前后的形态分析

图1为竹溶解浆纤维和再生纤维素粒子的扫描电镜图。从图1(a)可以看出,原纤维素呈现出纤维状,并且相互缠绕在一起形成网状结构,平均直径约为32 μm。从图1(b)可以看出,再生纤维素粒子的形态相对于竹溶解浆纤维有较大的区别,呈现出颗粒状,平均粒径约为70 μm。这是因为当纤维素溶解在氢氧化钠/尿素/水体系过程中,氢氧化钠和尿素破坏了纤维素中的分子间和分子内的氢键,改变了其原有的纤维结构。同时在水中以新的氢键结合,再生出纤维素粒子。



(a) 竹溶解浆纤维　　(b) 再生纤维素粒子

图1 扫描电镜图

Fig. 1 SEM pictures of original cellulose fiber and regenerated cellulose powder

2.2 红外光谱分析

图2为纤维素、纤维素粒子、磁性纤维素粒子及超疏水磁性纤维素粒子的红外光谱图。从图2可知,纤维素在3400、2920、1100 cm^{-1}附近的吸收峰,分别归属于O—H伸缩振动、—CH_2的C—H伸缩振动及C—O的伸缩振动。1064 cm^{-1}为纤维素骨架中C—O的伸缩振动[11]。通过磁性改性后,在586 cm^{-1}附近出现新的吸收峰,归属于Fe_3O4中的Fe—O特征吸收峰。磁性纤维素粒子经过ODTMS改性后,在1080 cm^{-1}附近出现了新的吸收峰,这属于Si—O—C振动吸收。这是因为正十八烷基三甲基硅烷上的Si—O—CH_3经过水解后变为Si—OH,再与纤维素上的羟基发生脱水反应,产生新的Si—O—C键。

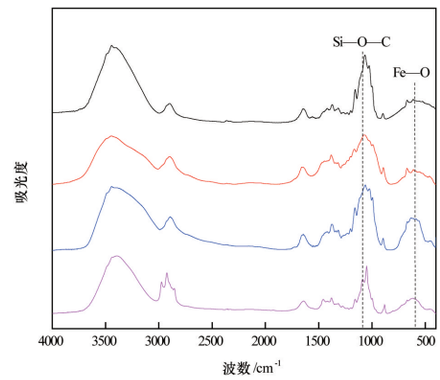


图2 纤维素(a)、纤维素粒子(b)、磁性纤维素粒子(c)、超疏水磁性纤维素粒子(d)的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of cellulose (a), cellulose particles (b), magnetic cellulose particles (c) and superhydrophobic magnetic cellulose-based particles (d)

2.3 热稳定性分析

图3分别为纤维素、纤维素粒子、磁性纤维素粒子和超疏水磁性纤维素粒子的热重曲线。

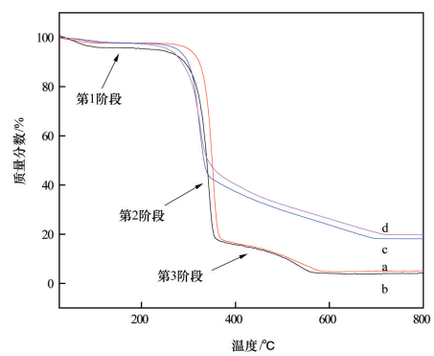


图3 纤维素(a)、纤维素粒子(b)、磁性纤维素粒子(c)和超疏水磁性纤维素粒子(d)的TG图

Fig. 3 TG curves of cellulose (a), cellulose particles (b), magnetic cellulose particles (c) and superhydrophobic magnetic cellulose particles (d)

由图3可知,纤维素的热失重主要分3个阶段。在这3个阶段中,质量损失分别为3%、80%、12%,分别归属于纤维素中的水分蒸发(30~120℃)、纤维素的氧化分解(280~360℃)及其纤维素的碳氧化分解(370~580℃)[12]。此外,从图3可以看

出,3条曲线的热分解曲线与纤维素非常的相似,说明改性后的纤维素的结构基本没发现变化。磁性纤维素粒子的最后残余量高于纤维素和纤维素粒子。磁性纤维素粒子中Fe_3O_4含量约为20%。

2.4 磁性纤维素粒子的磁化性质

图4为磁性纤维素粒子的磁化曲线。从图4可知,纤维素粒子负载了磁性粒子后显示出较小的磁化圈和矫顽磁力,这是超顺磁性粒子的主要特征。此外,磁性纤维素粒子的饱和磁化强度为8.08 $A\cdot m^2\cdot kg^{-1}$,主要归功于Fe_3O_4粒子的贡献。以上结果表明纤维素磁力粒子表现出较好的磁性能。同时,从图5可以看出,带有磁性的纤维素粒子在磁场的作用下能够快速朝磁体移动。这说明磁性纤维素粒子具有敏感的磁响应性能。

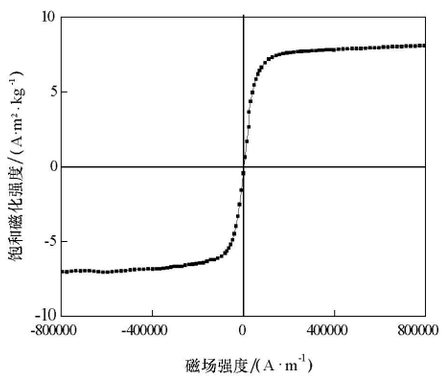


图4 磁性纤维素粒子的磁滞回线

Fig. 4 Magnetic hysteresis of the magnetic cellulose powder

图5 超疏水磁性纤维素粒子在磁力驱动下移动

Fig. 5 Photographs of superhydrophobic magnetic cellulose particles under a magnetic field

2.5 超疏水磁性纤维素粒子的疏水性能

为了分析样品的疏水性能,粒子采用双面胶黏住制得了平整的表面,并用液滴形状分析仪对其水滴接触角进行了表征。从图6可以看出,纤维素粒子(图6(a))和未改性的磁性纤维素粒子(图6(b))表现出较强的亲水性,接触角均小于10°,这是因为纤维素粒子和磁性纤维素粒子表面存在大量亲水性羟基。当经过ODTMS修饰后,磁性纤维素粒子的接触角达到151.2°(图6(c)),显示出超疏水性[13,14]。纤维素粒子由亲水性转变为超疏水性,这是因为疏水性的正十八烷烃链覆盖在粒子的表面,使纤维素粒子具有极低的表面能。

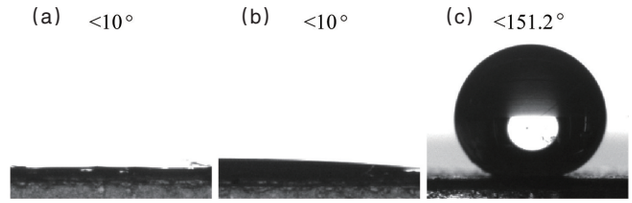


图6 水滴在纤维素粒子表面(a)、磁性纤维素粒子表面(b)和超疏水磁性纤维素粒子表面(c)上的接触角

Fig. 6 Images of a water droplet on the cellulose powder surface (a), magnetic cellulose powder surface (b), and superhydrophobic magnetic cellulose powder surface (c)

2.6 液体弹珠

液体弹珠是由疏水性粒子包裹液体而形成的不润湿液滴[15~20]。将5 μL液滴滴入到超疏水粒子中,经过摇晃,液体在粒子上滚动。粒子能够将液滴包裹而形成液体弹珠。图7为磁性超疏水纤维素粒子包裹水形成液体弹珠。此外超疏水纤维素粒子还能包裹甘油和液体石蜡形成液体弹珠。这3种液体弹珠在硅片上都能稳定存在。水和甘油形成弹珠的形状更接近于球形,而液体石蜡形成的弹珠略呈扁平状。这主要是因为超疏水粒子与液体表面能的差异所导致。液体弹珠可以在亲水性的硅片固体表面滚动,因此其在微型反应器、气体分析、药物输送等方面具有潜在应用价值。

图7 磁性超疏水纤维素粒子包裹水滴形成的液体弹珠

Fig. 7 Digital camera views of water droplet encapsulated with superhydrophobic magnetic cellulose particles

3 结论

以竹溶解浆为原料,制备出再生纤维素粒子。再经过磁性和烷基化试剂修饰后得到了超疏水纤维素粒子。超疏水磁性纤维素粒子具有显著的超疏水性,其接触角达到151.2°。磁性纤维素粒子中Fe_3O_4含量约为20%,具有较好的磁响应性能,饱和磁强度达到8.08 $A\cdot m^2\cdot kg^{-1}$。超疏水磁性纤维素粒子能够包裹水和甘油等液体形成稳定的液体弹珠。

参考文献(References)

[1] Klemm D, Heublein B, Fink H-P, et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material[J]. Angewandte Chemie International Edition. 2005, 44(22): 3358-3393.

[2] 周金平, 甘蔚萍, 张俐娜. 均相体系中纤维素化学改性研究概述[J]. 中国科学:化学, 2012, 42(5): 591-605.
Zhou Jinping, Gan Weiping, Zhang Lina. Progress on homogeneously chemical modification of cellulose[J]. Science China Chemistry, 2012, 42(5): 591-605.

[3] 叶代勇, 黄洪, 傅和青, 等. 纤维素化学研究进展[J]. 化工学报, 2006, 57(8): 1782-1791.
Ye Daiyong, Huang Hong, Fu Heqing, et al. Advances in cellulose chemistry[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57(8): 1782-1791.

[4] 包涵珍,王静芸,黄霞芸,等. 基于纤维素及半纤维素的先进材料[J]. 纤维素科学与技术, 2007, 15(4): 66-76.
Bao Hanzhen, Wang Jingyun, Huang Xiayun, et al. Cellulose- and hemicellulose-based advanced materials[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2007, 15(4): 66-76.

[5] 宋贤良, 温其标, 郭桦. 以纤维素为基础的功能材料[J]. 高分子通报, 2002(4): 47-52.
Song Xianliang, Wen Qibiao, Guo Hua. Functional Cellulosics and Application[J]. Polymer Bulletin, 2002(4): 47-52.

[6] 刘明华, 李翔, 刘卫国, 等. 一种新型球形纤维素吸附剂的研究[J]. 精细化工, 2001, 18(7): 401-404.
Liu Minghua, Li Xiang, Liu Weiguo, et al. Preparation of a new kind of spherical cellulose adsorbent[J]. Fine Chemicals, 2001, 18(7): 401-404.

[7] 万才超, 卢芸, 孙庆丰, 等. 新型木质纤维素气凝胶的制备、表征及疏水吸油性能[J]. 科技导报, 2014, 32(4): 79-85.
Wan Caichao, Lu Yun, Sun Qingfeng, et al. Preparation and characterization of novel lignocellulose aerogel with hydrophobicity and oil absorption properties[J]. Science & Technology Review, 2014, 32(4): 79-85.

[8] Sun T L, Qing G Y, Su B L, et al. Functional biointerface materials inspired from nature[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(5): 2909-2921.

[9] Luo X G, Zhang L N. Creation of regenerated cellulose microspheres with diameter ranging from micron to millimeter for chromatography applications[J]. Journal of Chromatography, 2010, 217(5): 5922-5929.

[10] Luo X G, Liu S, Zhou L, et al. In situ synthesis of Fe_3O_4/cellulose microspheres with magnetic-induced protein delivery[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(34): 3538-3545.

[11] Lan W, Liu C F, Yue F X, et al. Ultrasound-assisted dissolution of cellulose in ionic liquid[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(12): 672-677.

[12] Nada A M A, Hassan M L. Thermal behavior of cellulose and some cellulose derivation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 67(32): 111-115.

[13] Chen W, Fadeev A Y, Hsieh M C, et al. Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: Some comments and examples[J]. Langmuir, 1999, 15(10): 3395-3399.

[14] Ma W, Wu H, Higaki Y, et al. A "non-sticky" superhydrophobic surface prepared by self-assembly of fluoroalkyl phosphonic acid on a hierarchically micro/nanostructured alumina gel film[J]. Chemical Communications, 2012, 48(54): 6824-6826.

[15] Aussillous P, Quéré D. Liquid marbles[J]. Nature, 2001, 411(6840): 924-927.

[16] 闫超, 李梅, 路庆华. 液体弹珠及其研究进展[J]. 化学进展, 2011, 23(4): 649-656.
Yan Chao, Li Mei, Lu Qinghua. Progress in liquid marbles[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(4): 649-656.

[17] Gao L C, McCarthy T J. Ionic liquid marbles[J]. Langmuir, 2007, 23(21): 10445-10447.

[18] Zhou X, Lin X, White K L, et al. Effect of the degree of substitution on the hydrophobicity of acetylated cellulose for production of liquid marbles[J]. Cellulose, 2016, 23(1): 811-821.

[19] Lin X, Ma W, Wu H, et al. Superhydrophobic magnetic poly(DOPAm-co-PFOEA)/Fe_3O_4/cellulose microspheres for stable liquid marbles[J]. Chemical Communications, 2016, 52(9): 1895-1898.

[20] Wu H, Watanabe H, Ma W, et al. Robust liquid marbles stabilized with surface-modified halloysite nanotubes[J]. Langmuir, 2013, 29(48): 14971-14975.

Fabrication and properties of superhydrophobic magnetic cellulose-based particles

HUANG Liulian, LIN Xinxing, ZHOU Xingman, WU Hui, CAO Shilin, CHEN Lihui

College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

Abstract This paper presents the preparation of superhydrophobic magnetic cellulose-based particles by using the cellulose as the raw material. The bamboo pulp is dissolved by the NaOH/urea aqueous solution, and the cellulose particles are regenerated in the water. The superhydrophobic magnetic cellulose particles are obtained by modifying the magnetic cellulose particles with the n-octadecyltrimethoxysilane (ODTMS). The morphology, the chemical structure and the thermal stability of the modified cellulose particles are analyzed by the scanning electron microscopy (SEM), the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and the thermogravimetry (TG), respectively. The modified-cellulose particles are superhydrophobic and magnetically responsive. Its water contact angle is 151.2°. The modified-cellulose particles can encapsulate the water and the glycerol droplets to form stable liquid marbles.

Keywords cellulose; liquid marble; magnetic; superhydrophobic

(编辑 傅雪)