



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20200210

## GMA/APTES 接枝改性纤维素及其在 纸基油水分离材料中的应用

王秋雨<sup>1</sup>, 乌日娜<sup>1,2</sup>, 李亚男<sup>1</sup>, 王高升<sup>1</sup>

(1. 天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457;  
2. 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室, 广西大学轻工与食品工程学院, 南宁 530004)

**摘要:** 以微晶纤维素(MCC)为纤维素基质,在其表面接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),进一步使用氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)进行改性,并通过浸渍固化法制备具有油水分离功能的疏水纸基过滤材料.红外光谱(FTIR)结果表明纤维素接枝产物成功进行硅烷化改性.将其用于滤纸后,滤纸的透气度下降,扫描电镜观察发现疏水纸基过滤材料表面变得粗糙不平,表面粗糙度增加.经固化 180 min 后的疏水纸基过滤材料接触角达 126°,且对多种油水混合物的分离效率均在 90%以上.此外,疏水纸基过滤材料具有良好重复使用性和耐酸碱性,在不同 pH 条件下处理后仍保持 93%的油水分离效率.

**关键词:** 纤维素; 甲基丙烯酸缩水甘油酯; 改性; 油水分离

**中图分类号:** TS762.9      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-6510(2021)04-0020-06

## Graft Modification of Cellulose with GMA/APTES and Its Application in Paper-based Oil-Water Separation Materials

WANG Qiuyu<sup>1</sup>, WU Rina<sup>1,2</sup>, LI Yanan<sup>1</sup>, WANG Gaosheng<sup>1</sup>

(1. Tianjin Key Laboratory of Pulp & Paper, College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, College of Light Industry and Food Engineering, Nanning 530004, China)

**Abstract:** Microcrystalline cellulose(MCC) was grafted with glycidyl methacrylate(GMA) and further modified with aminopropyltriethoxysilane(APTES). Hydrophobic paper-based filter materials with oil-water separation function were prepared by impregnation and solidification method. The results of FTIR showed that the grafted cellulose was successfully modified by silane. The air permeability of filter paper decreased when it was used in filter paper. SEM observation showed that the surface of hydrophobic paper-based filter material became rough and uneven, and the surface roughness increased. The contact angle of the hydrophobic paper-based filter material was 126° after curing for 180 min and the separation efficiency of various oil-water mixtures was more than 90%. In addition, the hydrophobic paper-based filter material had good reusability and acid and alkali resistance, and could still maintain 93% oil-water separation efficiency under different pH conditions.

**Key words:** cellulose; glycidyl methacrylate; modification; oil water separation

纤维素是地球上储藏量最为丰富的、取之不尽用之不竭的天然高分子聚合物,是重要的生物质资源之一;纤维素具有价格低廉、来源广泛和可生物降解的

优良性能,在学术界和工业界引起了广泛关注<sup>[1-3]</sup>.对纤维素进行改性是提高其利用率的有效途径.原子转移自由基聚合法(ATRP)是一种活性可控自由基

收稿日期: 2020-12-10; 修回日期: 2021-03-11

基金项目: 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室开放基金资助项目(2019KF17)

作者简介: 王秋雨(1995—),女,安徽宿州人,硕士研究生;通信作者: 乌日娜,讲师, wu.rn@tust.edu.cn

聚合技术,具有反应条件温和、单体种类多、相对分子质量可控等特点<sup>[4]</sup>。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)是一种含有烯基和环氧基官能团的功能性单体,可以进行自由基型反应和离子型反应<sup>[5]</sup>。环氧基团比较活泼,可以进一步与氨基、羟基、羧基等官能团反应合成功能性聚合物。黄志彬<sup>[6]</sup>研究了 PGMA 和脱氧胆酸、二乙醇胺及二乙烯三胺的开环反应,并进一步改性合成了可用于甲基橙降解的硫化镉/聚甲基丙烯酸缩水甘油酯-二乙烯三胺(CdS/PGMA-DETA)复合材料。

随着水体溢油对环境污染的日益加剧,对具有油水分离功能的材料的需求也在不断增长。滤纸一般用于固液分离,为了制备可用于油水分离的纸基材料,研究人员对滤纸进行改性,赋予其疏水性能,可以成功地将油水混合物分离开来<sup>[7-8]</sup>。低表面能物质是提高物体表面疏水性的必要条件,常用的低表面能物质有硅氧烷和含氟物质等<sup>[8-10]</sup>。朱兆栋等<sup>[11]</sup>利用纤维素纳米晶(CNC)制备纤维素微纳颗粒(CNCmp),再用甲基三甲氧基硅烷(MTMS)进行硅烷化改性喷涂于滤纸上,制备了超疏水滤纸,其效果与使用含氟物质改性后制备的超疏水滤纸接触角相近,但与含氟物质相比,硅氧烷更绿色环保。氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)是一种最常用的硅烷偶联剂,其结构简单、成本低,同时含有氨丙基和3个乙氧基,可以让氨丙基与环氧基团先进行反应,乙氧基进一步水解并与纤维素表面的羟基缩合形成稳定的结构,以此进行疏水纸基过滤材料的制备<sup>[12]</sup>。

本研究在微晶纤维素(MCC)表面接枝GMA,利用GMA中环氧基团与APTES中的氨基进行开环反应,并将开环改性后的产物应用到滤纸上,乙氧基经过水解形成硅醇与滤纸表面的羟基反应,从而改善滤纸的疏水性,得到疏水纸基过滤材料,并对疏水纸基过滤材料的物理性能和油水分离性能进行研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与试剂

MCC, 国药集团化学试剂有限公司;无水氯化锂(LiCl)、四氢呋喃(THF)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、氯化锌(ZnCl<sub>2</sub>),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,天津市化学试剂供销公司;二溴异丁酰溴(BIBB)、溴化亚铜(CuBr),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;4-二甲氨基吡啶(DMAP),分析纯,上海阿拉丁生化科

技有限公司;GMA,分析纯,上海笛柏生物科技有限公司;五甲基二乙烯三胺(PMDETA)、二苯醚(S)、APTES,分析纯,上海罗恩化学技术有限公司。中速定性滤纸,杭州特种纸业有限公司。

### 1.2 制备方法

将MCC溶解在LiCl/DMAc溶剂体系中,取一定量的MCC溶液,加入一定比例的DMAP,在无氧条件下冰水浴中缓慢滴加BIBB,滴加完毕后将温度调至30℃下反应12h,产物用大量的乙醇和去离子水洗涤,于50℃真空干燥得到ATRP大分子引发剂C-Br。以S、GMA、C-Br、CuBr、PMDETA的物质的量比为50:50:1:1:1的比例加入二苯醚、PMDETA和CuBr,抽真空-通氮气3次,于30℃下进行GMA的接枝反应。接枝产物依次用THF、无水甲醇、0.2 mol/L EDTA-2Na溶液和去离子水洗涤,50℃真空干燥,得到纤维素接枝产物。

在100 mL锥形瓶中加入3 g APTES,50 g 体积分数95%的乙醇以及0.1 mL 质量分数36%的盐酸,置于30℃水浴中反应1 h,即得到APTES水解液。将0.5 g 纤维素接枝产物(接枝率为236.20%)溶解在100 mL 二甲基亚砜中。在三口圆底烧瓶中加入等体积的APTES水解液和纤维素接枝产物溶液,加入一定量的ZnCl<sub>2</sub>在氮气氛围下80℃反应3 h,得到浸渍液。将中速定性滤纸浸渍在浸渍液中,1 h后置于105℃的烘箱中固化,反应式如图1所示。

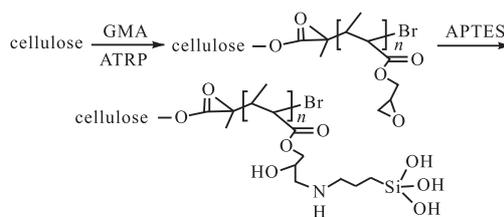


图1 反应示意图

Fig. 1 Reaction diagram

### 1.3 结构表征与性能分析

#### 1.3.1 红外光谱(FTIR)分析

将干燥后的样品和KBr以1:100的质量比混合研磨,研磨均匀后用压片机压成透明薄片。采用FTIR-650型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行红外光谱扫描,扫描波数范围为400~4 000 cm<sup>-1</sup>。

#### 1.3.2 扫描电镜(SEM)分析

将滤纸和疏水纸基过滤材料剪成合适大小,用双面导电胶粘在金属台上,经过3次真空喷金后,采用JSM-IT300型扫描电子显微镜观测样品表面形貌。

### 1.3.3 接触角(CA)测定

用 PGX-50757 型接触角分析仪测量水滴在疏水纸基过滤材料表面的接触角,每个样品测量 3 次,接触角取其平均值.

### 1.3.4 纸基材料的物理性能检测

纸张在国际标准恒温恒湿条件(温度  $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、相对湿度  $(50 \pm 2)\%$ )下平衡 24 h,按照 GB/T 458—2008《纸和纸板透气度的测定》、GB/T 22881—2008《纸和纸板粗糙度(平滑度)的测定》、GB/T 454—2007《纸耐破度的测定》进行纸张透气度、粗糙度和耐破强度的测定.

### 1.3.5 油水分离效率

将油和水使用振荡混合器混合 2 min 后,使用疏水纸基过滤材料对其进行过滤分离.

$$\text{油水分离效率} = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%$$

式中:  $m_1$  为分离后油水混合物中水的质量, g;  $m_2$  为分离前油水混合物中水的质量, g.

### 1.3.6 疏水纸基过滤材料的耐化学稳定性

为了测试疏水纸基过滤材料的耐化学稳定性,用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节浸渍液的 pH 分别为 3、6、7、9、12,然后将改性后的滤纸浸渍后干燥,测定其接触角和油水分离效率.

## 2 结果讨论与分析

### 2.1 红外光谱分析

通过 ATRP 法在纤维素表面接枝了 GMA,得到了接枝率为 236.20% 的接枝产物,并对其进一步改性制备硅烷化接枝产物. MCC、C-Br、纤维素接枝产物(C-PGMA)以及硅烷化产物(C-PGMA-S)的红外光谱如图 2 所示.图 2 中  $3400\text{ cm}^{-1}$  左右的振动吸收峰是纤维素分子链上的羟基( $-\text{OH}$ )伸缩振动吸收峰,

$2980\text{ cm}^{-1}$  和  $2982\text{ cm}^{-1}$  处是甲基( $-\text{CH}_3$ )的反对称伸缩振动吸收峰, $2900\text{ cm}^{-1}$  和  $2931\text{ cm}^{-1}$  处的峰归因于亚甲基( $-\text{CH}_2$ )的伸缩振动吸收峰<sup>[13]</sup>.大分子引发剂在  $1750\text{ cm}^{-1}$  出现了吸收峰,这是羰基( $\text{C}=\text{O}$ )的对称伸缩振动吸收峰,表明纤维素与 2-溴异丁酰溴成功地进行酯化反应,合成了大分子引发剂<sup>[14]</sup>.通过对比大分子引发剂和接枝产物的红外光谱图可以发现,在  $906\text{ cm}^{-1}$  和  $846\text{ cm}^{-1}$  出现了环氧基团的特征伸缩振动吸收峰,证实了甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝到纤维素表面,成功制备了纤维素接枝产物 C-PGMA<sup>[15]</sup>.APTES 改性后产物的红外光谱在  $1010\text{ cm}^{-1}$  处出现了 Si—O 基团伸缩振动吸收峰,表明 APTES 改性反应成功<sup>[16]</sup>.

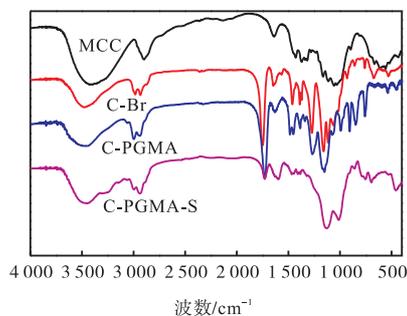


图 2 红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectrum

### 2.2 疏水纸基过滤材料的物理性能分析

滤纸改性前后的物理性能见表 1.由表 1 可知:随着固化时间的延长,滤纸改性后的水接触角不断上升;固化 180 min 后接触角基本保持恒定,这是由于固化到一定时间,改性产物已经与滤纸表面的羟基充分进行反应形成稳定的结构.通过对滤纸改性前后的透气度和粗糙度进行研究发现,未改性的滤纸相对于疏水纸基过滤材料具有较高的透气度,改性后的疏水纸基过滤材料的透气度下降、粗糙度上升.

表 1 滤纸改性前后的物理性能

Tab. 1 Physical properties of filter paper before and after modification

样品	固化时间/min	接触角/ $^\circ$	透气度/ $(\mu\text{m}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	粗糙度/ $\mu\text{m}$	耐破强度/kPa
原始滤纸		0	19.9	11.0	231.9
改性材料 1	30	71.3	16.3	12.6	278.9
改性材料 2	150	115.1	11.6	13.4	292.3
改性材料 3	180	126.0	10.2	13.5	299.3

滤纸是由植物纤维交织而成的具有三维网络结构的薄层材料,并且在纤维之间形成了大量的孔隙结构.疏水纸基过滤材料的纤维与纤维之间的孔隙变少,部分孔隙被 APTES 改性的 C-PGMA 填充,使疏

水纸基过滤材料孔隙度降低.与原始滤纸相比,疏水纸基过滤材料的水接触角明显提高,一方面低表面能的 APTES 覆盖在纸基表面,降低了滤纸的表面能;另一方面,疏水纸基过滤材料表面粗糙度增加,当水

滴滴到纸张表面时,覆盖层中的不规则凹陷结构可以将更多的空气阻隔在水滴与纸张之间,形成一种“air pocket”,根据 Cassie-Baxter 理论,滤纸表面疏水性提高<sup>[17]</sup>.此外,实验发现疏水纸基过滤材料的耐破度较原始滤纸有上升趋势.

### 2.3 扫描电镜 (SEM) 分析

固体表面形貌对疏水性有一定的影响,有大量研究表明表面疏水性的构建不仅需要低表面能物质,同时要有微纳米级粗糙结构<sup>[8, 18-19]</sup>.本研究进一步对滤纸改性前后的表面形貌进行表征和分析,结果如图 3 所示.由图 3 可知:滤纸表面纤维无规则的交错排列,纤维与纤维之间具有一些大小不一的孔隙,未经过处理的滤纸单根纤维表面具有一些沟壑但整体较为平整光滑.经过改性后的疏水纸基过滤材料纤维之间的空隙明显减少,纤维表面出现一层不均匀的覆盖物,覆盖层中存在不规则的凹陷,使纤维表面变得粗糙不平,与粗糙度和接触角的结果相一致<sup>[20]</sup>.

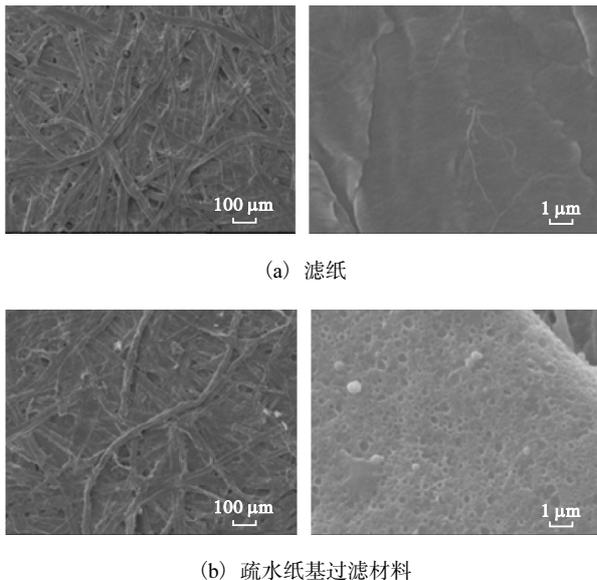


图 3 滤纸和疏水纸基过滤材料(固化 180 min)的扫描电镜图

Fig. 3 SEM of filter paper and hydrophobic paper based filter material (curing 180 min)

### 2.4 疏水纸基材料的油水分离性能

纤维素分子具有大量的羟基,未改性的原始滤纸呈现出亲水性,用于油水分离时水会首先透过滤纸,而油紧接着会渗透滤纸,并不能实现油水分离.改性后的疏水纸基过滤材料经固化 180 min 后初始接触角可达到 126.0°. 对疏水纸基过滤材料的油水分离性能进行研究,疏水纸基过滤材料对甲苯与水混合物有较好的分离效果.进一步选用了不同极性和不同密

度的有机溶剂进行油水分离实验,从图 4 中可以看出,疏水纸基过滤材料对这 4 种油水混合物均具有较高的分离效率,分离效率都达到 90% 以上,其中对甲苯和水的分离效率最高,达到 96.76%.

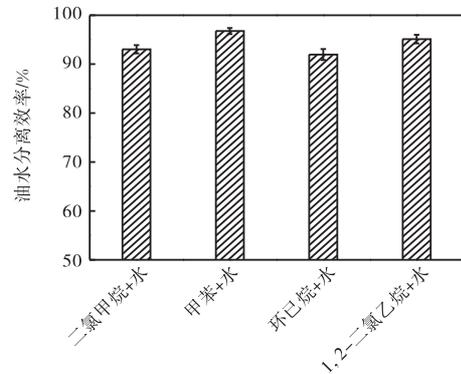


图 4 疏水纸基过滤材料对不同油水混合物(体积比 1:1)的分离效率

Fig. 4 Separation efficiency of hydrophobic paper based filter material for different oil-water mixture (volume ratio 1:1)

将甲苯与水进行不同比例的混合后进行油水分离实验,结果如图 5 所示.结果表明疏水纸基过滤材料对不同比例的甲苯与水混合物的分离效率均在 95% 以上.

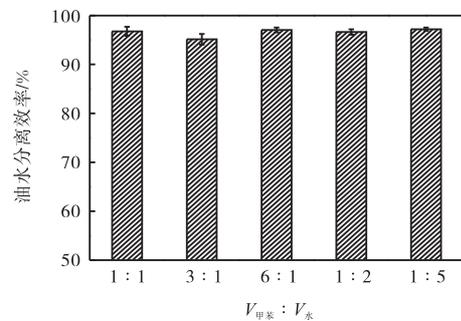


图 5 疏水纸基过滤材料对不同比例油水混合物的分离效率

Fig. 5 Separation efficiency of hydrophobic paper-based filter material for different proportion oil-water mixture

对体积比为 1:1 的甲苯与水的油水混合物分离完成后,直接进行下一次分离研究,其重复使用性结果如图 6 所示.结果表明在重复使用 8 次时,油水分离效率仍然在 90% 以上.

耐化学稳定性是纸基材料在应用中的一种重要性能,大多数生物仿生超疏水材料表面在经过强酸或强碱溶液浸渍后会破坏表面结构和化学组分,对使用性能造成影响<sup>[21]</sup>.将疏水纸基过滤材料浸渍在不同

pH 的溶液中,对其接触角和油水分离效率进行测量,结果如图 7 所示。

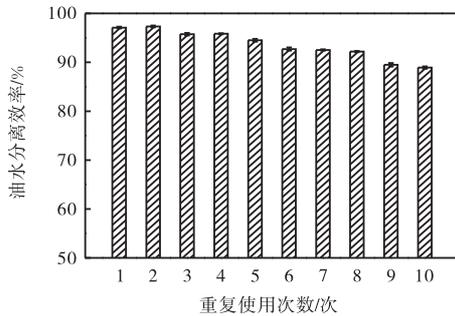
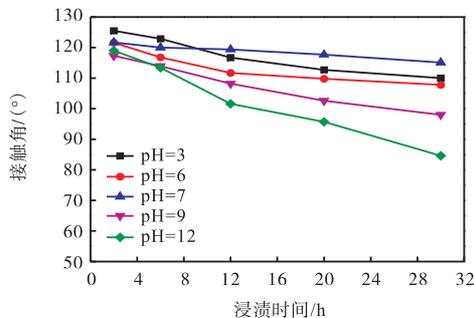
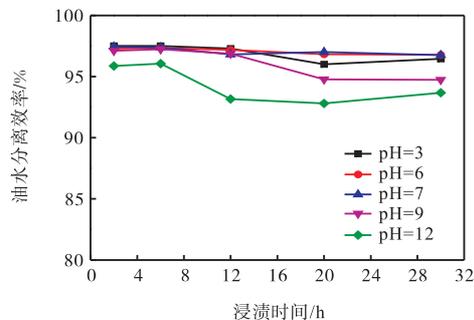


图 6 疏水纸基过滤材料重复使用次数对油水分离效率的影响

Fig. 6 Effect of repeated use of hydrophobic paper-based filter material on oil-water separation efficiency



(a) 接触角



(b) 油水分离效率

图 7 pH 对疏水纸基过滤材料的接触角和油水分离效率的影响

Fig. 7 Effect of pH on contact angle and oil-water separation efficiency of hydrophobic paper-based filter material

浸渍一段时间后,样品的接触角有所下降,在酸性溶液中浸渍 30 h 后接触角降低  $15^\circ$  左右,而在碱性较强的溶液中接触角降低的幅度更大。就油水分离效率而言,在浸渍初始阶段,疏水纸基过滤材料的油水分离效率受影响不大,随着浸渍时间的延长,油水分离效率出现下降,但仍保持在 93% 左右。该结果表明疏水纸基过滤材料具有良好的耐化学稳定性,这

可能是因为低表面能的硅氧烷水解得到的硅醇结构与滤纸表面的羟基固化后形成稳定 Si—O—C 化学键,酸性和碱性溶液不易破坏这种稳定结构<sup>[22-24]</sup>。

### 3 结论

纤维素接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯并进一步进行硅烷化改性,得到的产物用于制备具有油水分离功能的疏水纸基材料。

(1) 红外光谱结果表明,接枝产物分别在  $1750$ 、 $906$ 、 $846\text{ cm}^{-1}$  处出现羰基和环氧基团的特征伸缩振动吸收峰,表明成功制备了 C-PGMA。APTES 改性后在  $1010\text{ cm}^{-1}$  处出现了 Si—O 基团伸缩振动吸收峰且环氧基团的特征峰消失,表明 C-PGMA 被成功地硅烷化改性。

(2) 将改性产物应用到滤纸上,可显著提高滤纸的疏水性(固化 180 min 后接触角高于  $120^\circ$ )。SEM 结果表明疏水纸基过滤材料纤维表面出现一层不均匀的覆盖物,覆盖层中存在不规则的凹陷,使纤维表面变得粗糙不平,疏水纸基过滤材料的粗糙度增大。同时滤纸改性后的透气度下降,耐破强度较原始滤纸增大。

(3) 疏水纸基过滤材料对多种油水混合物的分离效率均在 90% 以上,其中对甲苯和水的油水混合物分离效率达到 96.76%,重复使用 8 次仍能保持 90% 的分离效率并且具有很好的化学稳定性,可应用在石油工业和印刷工业废水处理等领域。

### 参考文献:

- [1] PLACKETT D, JANKOVA K, EGSGAARD H, et al. Modification of jute fibers with polystyrene via atom transfer radical polymerization[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(5): 2474-2484.
- [2] OU K K, WU X J, WANG B X, et al. Controlled in situ graft polymerization of DMAEMA onto cotton surface via SI-ARGET ATRP for low-adherent wound dressings[J]. Cellulose, 2017, 24(11): 5211-5224.
- [3] 康宏亮,刘瑞刚,黄勇. 纤维素基功能材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2016(9): 87-98.
- [4] 卢生昌,巫龙辉,林新兴,等. ATRP 法均相改性纤维素的研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2016, 24(4): 56-67.
- [5] 赵忠奎,刘东葳. 离子液体中 ATRP 法合成 MCC-g-PGMA 分子及其组装研究[J]. 河北工业科技, 2015,

- 32(5):390-395.
- [6] 黄志彬. GMA 的溶剂热原子转移自由基聚合及开环反应研究[D]. 福州:福建师范大学,2012.
- [7] WU H, WU L H, LU S C, et al. Robust superhydrophobic and superoleophilic filter paper via atom transfer radical polymerization for oil/water separation[J]. Carbohydrate polymers, 2018, 181:419-425.
- [8] 王雅婷. 疏水亲油纸基复合材料的制备及其油水分离特性的研究[D]. 广州:华南理工大学,2017.
- [9] 王秋雨, 乌日娜, 王高升. 纤维素基超疏水材料的研究概况[J]. 中国造纸, 2019, 38(9):69-73.
- [10] 巫龙辉. 超疏水滤纸的制备与性能研究[D]. 福州:福建农林大学,2017.
- [11] 朱兆栋, 郑学梅, 付时雨, 等. 纤维素微纳颗粒的硅烷化改性对制备超疏水材料的影响[J]. 中国造纸, 2018, 37(12):14-20.
- [12] 吴清华. APTES 调控银纳米粒子的制备及其性质研究[D]. 长春:吉林大学,2019.
- [13] 孙长安. 原子转移自由基聚合改性苧麻纤维的研究[D]. 西安:陕西师范大学,2007.
- [14] 李婷婷. 微波辐射下甲基丙烯酸缩水甘油酯的合成[D]. 西安:陕西科技大学,2019.
- [15] 杨光, 翟华敏. 甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝纤维的合成及其吸油特性[J]. 林产化学与工业, 2011, 31(5):32-36.
- [16] TAMBE C, GRAIVER D, NARAYAN R. Moisture resistance coating of packaging paper from biobased silylated soybean oil[J]. Progress in organic coatings, 2016, 101:270-278.
- [17] GAO R, XIAO S, GAN W, et al. Mussel adhesive-inspired design of superhydrophobic nanofibrillated cellulose aerogels for oil/water separation[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2018, 6(7):9047-9055.
- [18] 王青. 仿生超疏水材料的构建及应用研究[D]. 广州:华南理工大学,2017.
- [19] LIU H, GAO S W, CAI J S, et al. Recent progress in fabrication and applications of superhydrophobic coating on cellulose-based substrates[J]. Materials, 2016, 9(3):124-161.
- [20] SHI Y L, XIAO X Y. Facile spray-coating for fabrication of superhydrophobic SiO<sub>2</sub>/PVDF nanocomposite coating on paper surface[J]. Journal of dispersion science and technology, 2016, 37(5):640-645.
- [21] 马国佳, 刘星, 张伟, 等. 超疏水仿生表面制造及其应用[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(6):216-221.
- [22] KHANJANZADEH H, BEHROOZ R, BAHRAMIFAR N, et al. Surface chemical functionalization of cellulose nanocrystals by 3-aminopropyltriethoxysilane[J]. International journal of biological macromolecules, 2018, 106:1288-1296.
- [23] XU L H, ZHANG W, XU B, et al. Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics by silica hydrosol and hydrophobization[J]. Applied surface science, 2011, 257(13):5491-5498.
- [24] SU C H, LI J. The friction property of superhydrophobic cotton textiles[J]. Applied surface science, 2010, 256(13):4220-4225.

责任编辑:周建军