

苧麻纤维改性制备吸油材料及其性能

郭原昊, 贺国文*, 刘 钱, 蒋怡梦, 蒋 晴, 陈艳平

湖南城市学院, 材料与化学工程学院, 湖南 益阳

Email: *zhongyihgw@163.com

收稿日期: 2021年3月14日; 录用日期: 2021年3月25日; 发布日期: 2021年4月9日

摘 要

本文采用苧麻纤维为原料, 配制不同质量浓度的氢氧化钠对其改性。对改性前后苧麻纤维的化学结构和微观形貌进行了表征, 发现苧麻纤维表面羟基变少, 疏水亲油性增强, 改性后苧麻纤维表面变得粗糙, 孔结构增多, 有利于吸油。论文考察其对花生油的吸油效果和保油性能, 研究发现8%的氢氧化钠溶液改性后的苧麻纤维的吸附效果最好, 4%的氢氧化钠溶液改性后的苧麻纤维的保油效果最好。

关键词

苧麻, 吸油, 花生油, 改性

Modification of Ramie Fiber to Prepare Oil-Absorbing Material and Its Properties

Yuanhao Guo, Guowen He*, Qian Liu, Yimeng Jiang, Qing Jiang, Yanping Chen

School of Materials and Chemical Engineering, Hunan City University, Yiyang Hunan

Email: *zhongyihgw@163.com

Received: Mar. 14th, 2021; accepted: Mar. 25th, 2021; published: Apr. 9th, 2021

Abstract

In this study, ramie fiber is used as raw materials and modified by sodium hydroxide with different mass concentration. It was found that the surface of modified ramie fiber became rough and had a lot of pore structure, and the number of hydroxyl groups on the surface of ramie fiber decreased and the hydrophobicity and lipophilicity of ramie fiber increased, which is beneficial to improve oil absorption. Oil absorbency and oil retention of ramie modified by NaOH solution with different con-

*通讯作者。

centrations for peanut oil adsorption were studied. It was found that ramie fiber modified by 8 wt% NaOH solution has the best adsorption effect, and by 8 wt% NaOH solution the best oil retention.

Keywords

Ramie, Oil Absorption, Peanut Oil, Modification

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

吸油材料的开发对于环境保护具有重要意义,通过化学合成的吸油材料成本高、不环保[1][2],而天然植物纤维(如苧麻、红麻芯、农作物秸秆等)用作吸油材料具有绿色环保、价廉易得的优点[3][4][5]。我国苧麻资源丰富,除在吸附重金属[6]和纺织等方面作为增强材料[7]外,苧麻用于吸附材料没有得到很好的应用。所以开发苧麻纤维作为一种天然的、绿色的吸油材料具有重要的意义。苧麻纤维具有较强的吸水性,而吸油率低,所以需要对其改性以提高它的吸油效果。苧麻纤维改性的方法有很多种,常见的有碱-尿素改性、乙酸改性、柔软改性、氨基硅油改性、TDI改性、烷基化改性等方法。程浩南[8]采用碱-尿素改性苧麻纤维,发现改性后苧麻纤维更柔软。郭贺等[9]发现乙酸改性后的苧麻纤维羟基数目减少,降低了苧麻纤维的吸水能力。王晓婷[10]和户岐飞[11]采用溶胶凝胶法利用正硅酸乙酯对苧麻纤维进行表面处理,从而制备具有较高疏水亲油性性能的吸油材料。张明明等[12]发现酯化改性会使苧麻中纤维分子排列更加疏松和柔软。何莉萍等[13]采用氨基硅油处理苧麻纤维,从而引入了有机硅分子,提高了苧麻的疏水能力。杨敏鸽等[14]将甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)与苧麻纤维进行接枝改性,发现其接枝率在超声条件下更高。孙志锋等[15]研究了苧麻纤维的羟烷基改性技术,改性后的苧麻纤维刚性变小,增强了其纺织性能。本文采用苧麻纤维为原料,对苧麻纤维进行预处理和碱法改性,考察改性前后苧麻纤维对花生油的吸油性能,对深度开发植物纤维吸油材料具有很好的参考价值。

2. 实验部分

2.1. 主要实验原料和仪器设备

苧麻纤维(原麻麻骨),益阳沅江市城郊苧麻纤维厂;花生油,粘度 0.015 Pa·s,密度 0.908 g·cm⁻³,山东鲁花集团;氢氧化钠,分析纯,天津市恒兴化学试剂;丙酮,分析纯,天津市富宇精细化工;正己烷,分析纯,天津市化学试剂研究所。

真空干燥箱, DZF-6020, 上海吉呈仪器设备; 红外光谱仪, Nicolet iS5, 美国尼高立公司; 数显恒温振荡器, SHA-2, 上海量壹科学仪器; 集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S, 郑州生化仪器; 场发射扫描电镜, FEI Sirion200, 美国 FEI 公司。

2.2. 苧麻纤维的预处理及改性处理

2.2.1. 苧麻纤维的预处理

将长段苧麻纤维剪成 2~3 cm 长度,放入真空干燥箱中(100℃)将其烘干至恒重。再称取烘干后的苧麻纤维 10.0 g 放入 500 mL 的烧杯中,依次加入 160 mL 丙酮和 40 mL 正己烷,室温下静置 6 h 后用取出,于 70℃真空干燥箱中烘干,保存备用。

2.2.2. 苎麻纤维的改性处理

对苎麻纤维的化学改性采用强碱法，具体流程为：将 200 mL 新配置的 2% 的氢氧化钠溶液在圆底烧瓶中，磁力搅拌，升温 100℃。再称取 10.0 g 预处理过的苎麻纤维，放入圆底烧瓶中，煮沸回流 30 min 后取出，用蒸馏水洗涤至洗涤液 pH 值接近 7。最后将洗涤过的苎麻纤维放入真空干燥箱中于 60℃ 烘干，即得到 2% 氢氧化钠改性的苎麻纤维，保存备用。

用上述同样的步骤分别制备 4%、6%、8% 和 10% 氢氧化钠改性的苎麻纤维。

2.3. 苎麻纤维吸水实验

称取约 1.0 g 的改性前或改性后苎麻纤维样品，放入水层厚度为 5 cm 的锥形瓶中，再放入数显恒温振荡器中，在室温下振荡 5 h，设置转速 100 r/min，振荡完后用钢丝网取出，悬滴 0.5 min 后称重，苎麻纤维的吸水能力的计算见公式(1)。

$$S = \frac{Y - Y_0}{Y_0} \quad (1)$$

式中， Y_0 表示吸水之前苎麻纤维的质量(g)， Y 表示吸水之后苎麻纤维的质量(g)， S 表示吸水能力的大小(g)。

2.4. 苎麻纤维吸油实验

取约 1 g 的改性前后苎麻纤维样品，放入 250 mL 的锥形瓶中，在室温下振荡 5 h，转速 100 r/min，振荡完后用钢丝网取出，悬滴 0.5 min 后称重，苎麻纤维的吸油能力的计算与公式(1)一样。

2.5. 苎麻纤维保油实验

采用苎麻纤维改性制备吸油材料，研究其保油能力非常重要，称取约 1 g 的改性前后苎麻纤维样品，放入 250 mL 的锥形瓶中，在室温下振荡 5 h，转速 100 r/min，振荡完后用钢丝网取出，分别悬滴 0.5、2、7、10、15、30 min 后称重，做三组平行实验。苎麻纤维的保油能力的计算见公式(2)。

$$PS(t) = \frac{V(t)}{V(t_0)} \times 100\% \quad (2)$$

式中， $V(t_0)$ 表示吸油之后在钢丝网上滴 0.5 min 时的吸油能力， $V(t)$ 表示吸油之后在钢丝网上滴的时间大于 0.5 min 时的吸油能力， $PS(t)$ 表示保油率。

3. 结果与讨论

3.1. 苎麻纤维改性前后化学结构表征分析

图 1 为未改性和用 10% NaOH 改性的苎麻纤维的红外光谱，能够看出， 3274 cm^{-1} 是纤维中 O-H 键的伸缩振动峰， 1021 、 1628 和 2879 cm^{-1} 分别表示为 C-O、C=O 和 C-H 键的伸缩振动峰， 1321 cm^{-1} 为 C-H 的弯曲振动峰， 1084 cm^{-1} 处的伸缩振动峰表示了 C-O-C 的存在。容易发现，改性前后的苎麻纤维红外光谱图极其相似，这说明碱改性处理过程中虽然氢氧化钠与部分纤维素分子发生反应，但没有破坏苎麻纤维的化学结构。

3.2. 苎麻纤维改性前后微观形貌分析

对改性前后的苎麻纤维做扫描电镜实验，如图 2。从图 2(a)能够看出，未改性的苎麻纤维排列很有序，纤维间的间隙比较小，孔结构也非常少，孔径比较大，苎麻纤维表面相对平滑，比较美观。从

图 2(b)可看出, 改性后的苧麻纤维表面变得粗糙, 凹凸结构迅速增多, 比表面积增大, 与文献[16]报道相一致。

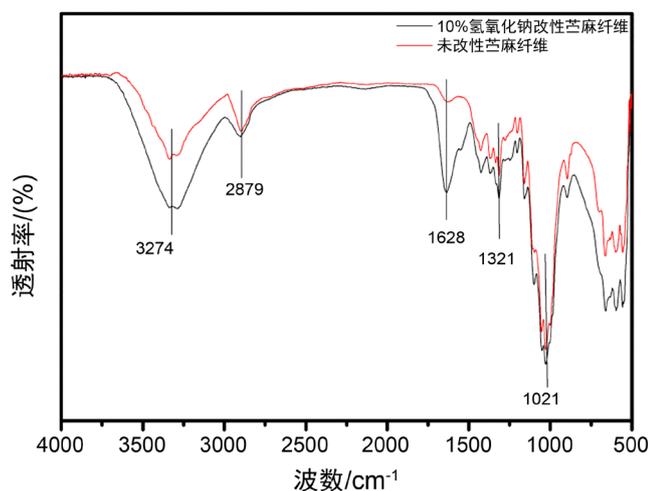


Figure 1. Infrared spectra of ramie fibers unmodified and modified by 10% NaOH modified
图 1. 未改性和 10% 氢氧化钠改性的苧麻纤维红外光谱图

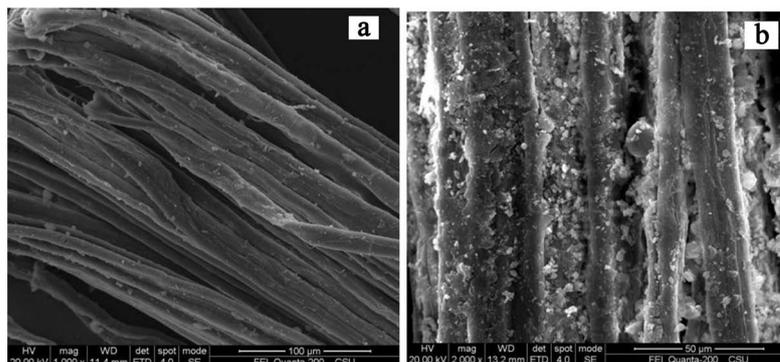


Figure 2. SEM images of unmodified (a) and modified (b) ramie fibers
图 2. 苧麻纤维的扫描电镜图((a) 改性前, (b) 改性后)

3.3. 改性前后苧麻纤维吸水能力的计算

对使用不同浓度 NaOH 溶液处理的苧麻的吸水性进行了考察, 结果如图 3, 易见, 未改性的苧麻纤维(NaOH 溶液浓度为 0 时)吸水能力最强, 达到了 4.17 g/g。NaOH 溶液处理后苧麻纤维吸水率降低很明显, 且随着氢氧化钠质量浓度增大。改性后的苧麻纤维吸水率减少, 这是因为未改性的苧麻纤维存在许多羟基, 容易吸水, 改性后羟基数目减少, 所以吸水率降低。

3.4. 不同浓度 NaOH 溶液处理的苧麻纤维吸油能力

对改性前后的苧麻纤维做吸附花生油实验, 由图 4 可知, 对苧麻纤维进行改性处理后, 苧麻纤维对花生油的吸油量增大。因为改性后苧麻纤维表面更加粗糙并产生了坑穴, 比表面积增大(扫描电镜图片得到证明), 增大了对花生油的吸附。用质量浓度为 8% 的 NaOH 溶液对苧麻纤维改性后, 苧麻纤维的吸油性能最好, 比没有改性的苧麻纤维(吸油倍率 1.82 g/g)提高了 3.70 倍。但用 10% 氢氧化钠改性后苧麻纤维的吸油量反而下降, 这是因为过高浓度的氢氧化钠溶液破坏了苧麻纤维的分子链[17]。

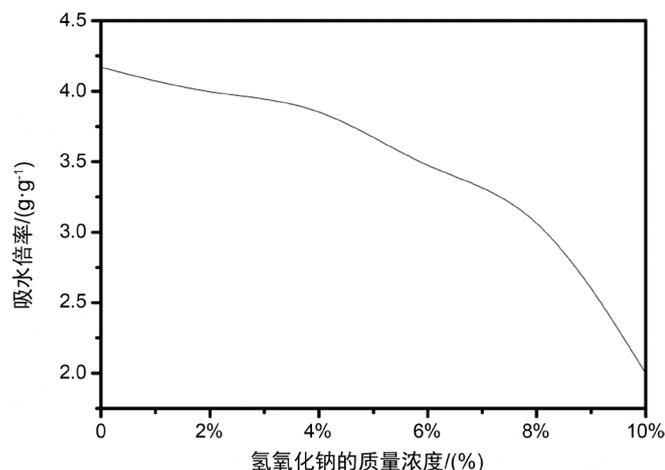


Figure 3. Water absorption of ramie modified by NaOH solution with different concentrations
图 3. 不同浓度 NaOH 溶液改性的苧麻纤维的吸水率

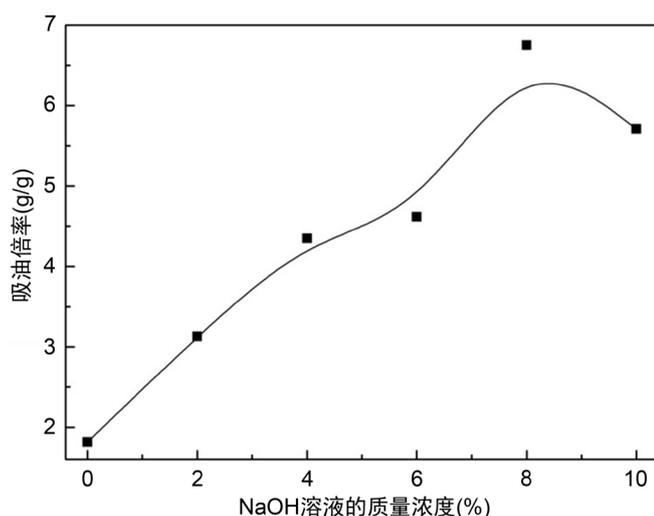


Figure 4. Oil absorbency of ramie modified by NaOH solution with different concentrations for peanut oil adsorption
图 4. 不同浓度 NaOH 溶液处理的苧麻纤维对花生油的吸油倍率图

3.5. 改性前后苧麻纤维保油能力的测定

3.5.1. 未改性苧麻纤维保油能力的测定

对未改性的苧麻纤维做保油实验,由图 5 可知,未改性苧麻纤维在吸附花生油时,花生油在 0~2 min 滴落速度最快,在 15 min 以后滴油速度趋于平稳,30 min 时花生油保油率为 58.53%。

3.5.2. 改性苧麻纤维吸附花生油保油能力的测定

对改性后苧麻纤维吸附花生油做保油实验,由图 6 可知,4%的氢氧化钠改性苧麻纤维吸附花生油时保油率最好,在 2 min 时保油率达到了 91.90%,在 30 min 时保油率为 71.02%,但 4%的氢氧化钠改性苧麻纤维吸附花生油时吸油量只有 4.37 g/g,不是很高。8%的氢氧化钠改性苧麻纤维吸附花生油时保油率最低,在 2 min 时保油率为 78.40%,在 30 min 时保油率只有 50.34%,但 8%的氢氧化钠改性苧麻纤维吸附花生油时吸油量高达 6.73 g/g。不同质量浓度的氢氧化钠对苧麻纤维改性后吸附花生油时在 0~2 min 滴落速度最快,在 15 min 之后趋于稳定。

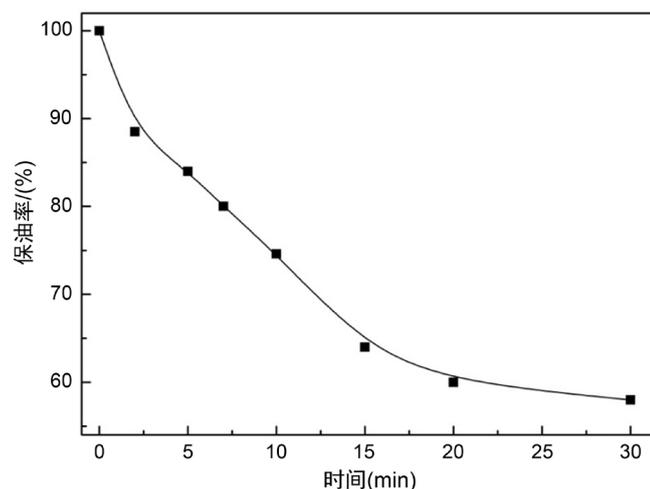


Figure 5. Oil retention of unmodified ramie for peanut oil adsorption
图 5. 未改性苕麻纤维吸附花生油的保油率

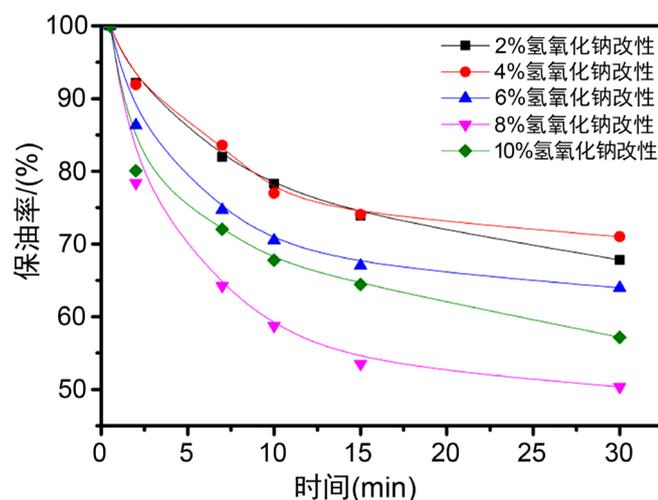


Figure 6. Oil retention of modified ramie for peanut oil adsorption
图 6. 改性后苕麻纤维吸附花生油保油率

3.6. 苕麻纤维循环使用性能研究

以花生油为吸附物，测定改性后苕麻纤维的循环使用性能。具体步骤是首先测定改性前后苕麻纤维对花生油的吸油性能，再用注射器将苕麻纤维中的油挤压出来，直至与未吸油前的苕麻纤维的质量几乎相同，再将苕麻纤维放入温度为 60°C 的真空干燥箱内烘干，烘干后重新测定它的吸油性能，重复 5 次上述步骤测试改性前和改性后苕麻纤维的重复利用率，结果见图 7。从图中可以看出，不同改性的苕麻纤维在第 2 次重复实验时，吸油量都下降很快。未改性的苕麻纤维吸油量为最大吸油量的 0.79 倍，用 2%、4%、6%、8%、10% 氢氧化钠改性后的苕麻纤维吸油量分别为最大吸油量的 0.81、0.83、0.85、0.88、0.89 倍。随着循环次数增加，改性前后苕麻纤维吸油量降低的趋势稳定，做第 6 次循环吸油实验时，改性后的苕麻纤维吸油量都大于最大吸油量的一半，表明改性后的苕麻纤维对花生油的吸附具有良好的循环使用性能。随着循环次数增加，吸油量降低，原因在于挤压过程中，苕麻纤维产生了不可复原的变形。

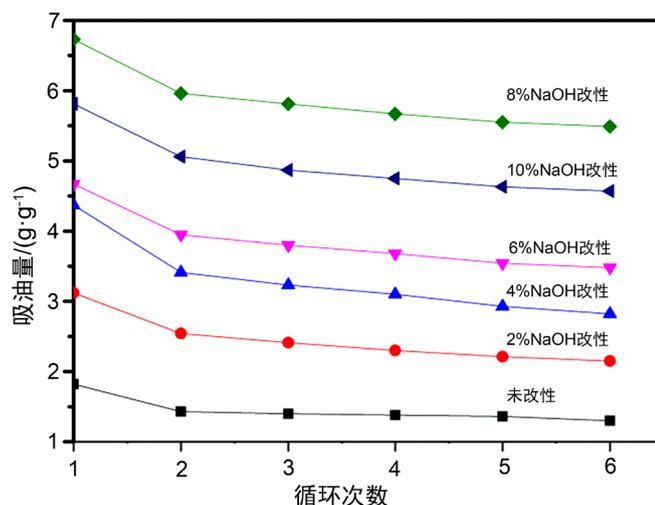


Figure 7. Reusability of unmodified and modified ramie for peanut oil adsorption
图 7. 改性前后苧麻纤维吸附花生油的重复使用情况图

4. 结论

苧麻纤维经氢氧化钠改性后吸水能力变弱,质量浓度为 8% 的氢氧化钠改性后的苧麻纤维对花生油的吸油能力最强。改性后的苧麻纤维对花生油具有良好的保油能力,质量浓度为 4% 的氢氧化钠改性后的苧麻纤维保油能力最强。改性后的苧麻纤维经过六次循环吸油时,其吸油量都大于最大吸油量的一半,表明改性后的苧麻纤维的循环使用性能优良。

基金项目

国家级大学生创新创业训练计划项目(201911527018)。

参考文献

- [1] 李风. 碳基材料吸油性能的研究[J]. 化学工程与装备, 2017(1): 51-53.
- [2] 于洪健, 崔永珠, 何佩峰, 等. 紫外复配接枝 MA/BA 制备聚丙烯吸油材料[J]. 印染, 2018, 44(9): 12-16, 25.
- [3] 刘朝斐, 梁华, 崔玉梅, 等. 苧麻纤维碱改性制备吸油材料[J]. 上海纺织科技, 2017, 45(11): 37-39.
- [4] 刘晓东, 蔡伟杰, 于辛瑶, 等. 红麻芯基多孔吸油材料的制备及性能[J]. 精细化工, 2018, 35(5): 740-745, 763.
- [5] 王磊, 刘昌见. 水稻秸秆水热处理——酯交换改性制备吸油材料[J]. 化工进展, 2017, 36(5): 1811-1817.
- [6] 吴文梅, 张中华, 杨燕, 等. 苧麻修复重金属污染土壤研究进展[J]. 种子科技, 2021(2): 22-23.
- [7] Yang, X., Fan, W., Ge, S.B., et al. (2021) Advanced Textile Technology for Fabrication of Ramie Fiber PLA Composites with Enhanced Mechanical Properties. *Industrial Crops and Products*, **162**, Article ID: 113312. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113312>
- [8] 程浩南. 苧麻纤维碱-尿素改性工艺的研究[J]. 化纤与纺织技术, 2017, 46(3): 5-12.
- [9] 郭贺, 王晓丽, 彭士涛, 等. 乙酸改性苧麻对溢油的吸附性能研究[J]. 安全与环境工程, 2016, 23(3): 58-61, 68.
- [10] 王晓婷. 溶胶凝胶法改性苧麻纤维制备吸油材料及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津理工大学, 2017.
- [11] 户岐飞. 苧麻纤维疏水亲油改性条件优化及环境适应性研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津理工大学, 2018.
- [12] 张明明, 张斌. 苧麻纤维柔软改性研究进展[J]. 上海纺织科技, 2015, 43(4): 1-4.
- [13] 何莉萍, 周海业, 李新起, 等. 氨基硅油改性苧麻纤维的研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2012, 39(9): 72-75.
- [14] 杨敏鸽, 王亚亮, 王俊勃, 等. TDI 优化改性苧麻纤维研究[J]. 纺织高校基础科学学报, 2010, 23(1): 91-94.

- [15] 孙志锋. 烷基化改性苧麻纤维的初探[J]. 广东化工, 2015, 42(16): 129, 131.
- [16] 刘璇, 成玲. 碱处理和冷等离子体处理对苧麻纤维性能的影响[J]. 上海纺织科技, 2017(6): 23-25.
- [17] 金永安, 耿琴玉, 胡学梅. 苧麻纤维的改性和变性[J]. 毛纺科技, 2004(7): 53-55.