

Preparation and Properties of Hydrophobic Alginate Based Aerogels

Maowen Tang^{1,2}, Bin Hui^{2,3}, Miao Yang^{1,2}, Yougang Gui^{1,2}, Wenliang Zhang^{1,2}, Bingbing Wang^{2,3*}

¹College of Materials Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao Shandong

²Institute of Marine Biobased Materials, Qingdao University, Qingdao Shandong

³State Key Laboratory of Bio-Fibers and Eco-Textiles, Qingdao University, Qingdao Shandong

Email: 843450769@qq.com, *qduwbb@qdu.edu.cn

Received: Mar. 3rd, 2019; accepted: Mar. 18th, 2019; published: Mar. 26th, 2019

Abstract

Natural polysaccharide-based aerogel materials have attracted much attention due to their excellent properties. However, it contains hydrophilic groups such as hydroxyl groups and carboxyl groups, which greatly limits its application in specific aspects. In this paper, sodium alginate-based aerogels were prepared by sodium alginate as raw material and treated with ethanol. A hydrophobic alginate-based aerogel was prepared in a solvent xylene using octadecyltrichlorosilane as a hydrophobic modifier. The hydrophobic alginate-based aerogel has a rough surface, a striped region appears in the surface microstructure, and Si element and C=O bond appear, indicating that the modification is successful. After hydrophobic modification, the adsorption rate of oils is improved and more selective.

Keywords

Sodium Alginate, Aerogel, Hydrophobic

疏水型海藻酸钠基气凝胶的制备及性能研究

唐茂文^{1,2}, 惠彬^{2,3}, 杨苗^{1,2}, 桂由刚^{1,2}, 张文良^{1,2}, 王兵兵^{2,3*}

¹青岛大学, 材料科学与工程学院, 山东 青岛

²青岛大学, 海洋纤维新材料研究院, 山东 青岛

³青岛大学, 生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室, 山东 青岛

Email: 843450769@qq.com, *qduwbb@qdu.edu.cn

收稿日期: 2019年3月3日; 录用日期: 2019年3月18日; 发布日期: 2019年3月26日

*通讯作者。

文章引用: 唐茂文, 惠彬, 杨苗, 桂由刚, 张文良, 王兵兵. 疏水型海藻酸钠基气凝胶的制备及性能研究[J]. 材料科学, 2019, 9(3): 249-256. DOI: 10.12677/ms.2019.93033

摘要

天然多糖基气凝胶材料因其优异的性能备受关注。但自身含有羟基、羧基等亲水基团，极大地限制了其在选择性吸油方面的应用。本文以海藻酸钠为原料，经过乙醇处理制备了海藻酸钠基气凝胶。以十八烷基三氯硅烷为疏水改性剂，在溶剂二甲苯中制备了疏水型海藻酸钠基气凝胶。疏水型海藻酸钠基气凝胶的表面粗糙，表面微观结构中出现条纹状区域且出现了Si元素和C=O键，表明改性成功。经过疏水改性后对油类的吸附率得到提升并且更加具有选择性。

关键词

海藻酸钠，气凝胶，疏水

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

当今社会，环境污染严重，在水资源中常见垃圾、重金属离子、浮油等污染物[1]。对于水中浮油的收集是一项重要工作。目前常利用吸附浮油，对浮油进行原位燃烧和分散降解等三种方式处理浮油。吸附法由于简便快捷，不需要大量的设备，只需要对局部污染处使用吸附剂即可去除浮油，在紧急处理泄露原油方面具备很大的优势[2]。常用的锯末等吸附材料在吸附原油的同时也会吸附大量的水，效率极低且不易回收[3]。一些高分子类的合成吸附剂在吸附的同时也会造成自身质量的损失[4]。

海藻酸钠是一种从海带、褐藻等藻类中提取的天然多糖类物质[5]，原料来源广泛且生物可降解[6]，是一种极好的环保材料。利用海藻酸钠制备成海藻酸钠基气凝胶可作为吸附材料使用[7]。海藻酸钠基气凝胶表面带有大量的羟基、羧基等亲水基团，较好的亲水性限制了其在吸油领域的应用。近年来很多报道指出通过表面烷基化或者酯化等改性反应可以对天然多糖基气凝胶进行疏水改性，得到疏水型天然多糖基气凝胶[8][9]。

本实验以海藻酸钠为原料制备气凝胶，以十八烷基三氯硅烷为改性剂，通过表面酯化改性反应制备了一种疏水性良好、结构稳定且环境友好型的疏水型海藻酸钠基气凝胶。对其表面形貌、结构、元素组成及分布、静态接触角等进行了分析表征，并对吸油率做了简单测试。

2. 实验部分

2.1. 主要原料与仪器

海藻酸钠(Sodium alginate): 山东洁晶集团股份有限公司; 十八烷基三氯硅烷(OTS): 上海麦克林生化科技有限公司; 二甲苯(Dimethyl benzene): 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇(Ethanol): 国药集团化学试剂有限公司。

电子天平(ME104E): 北京欧信胜科技有限公司; 真空干燥箱(DZF-6050): 上海圣科仪器有限公司; X射线衍射仪(DX2700): 丹东浩元仪器有限公司; 傅里叶红外光谱仪(Nicolet is50), 赛默飞世尔科技有限公司; X射线光电子能谱仪(Escalab 250): 赛默飞世尔科技有限公司; 高分辨扫描电子显微镜(Quanta250FEG): 美

国 FEI 公司捷克工厂；光学接触角及 3D 形貌测量系统(Theta)：瑞典 Biolin 公司。

2.2. 海藻酸钠基气凝胶的制备

在室温下，称取 16.00 g 白色海藻酸钠粉末，在机械搅拌下加入到 800 ml 去离子水中，配置成 2wt% 的海藻酸钠水溶液。将配置好的海藻酸钠水溶液脱泡后，倒入缓慢搅拌的乙醇溶液中，会出现白色析出物，浸泡 1 h 后过滤，得到的凝胶物质是海藻酸钠、去离子水和乙醇的混合物。放入冰箱(-68℃)冷冻 48 h。最后将其放入冷冻干燥机中干燥 48 h 得到经过乙醇处理的海藻酸钠基气凝胶(ESA)。

2.3. 疏水型海藻酸钠基气凝胶的制备

量取 50 mL 二甲苯溶液，在避光条件下加入 1.5 mL 十八烷基三氯硅烷(OTS)，形成 3v/v%的 OTS/二甲苯溶液。将 ESA 浸泡在 3v/v%的 OTS/二甲苯溶液中 1.5 h，然后用二甲苯溶液浸泡洗涤 2~3 次除去多余的改性剂和副产物。将样品取出放置在通风处 12 h 使气凝胶中的溶剂慢慢挥发出来，放入真空干燥箱中 50℃干燥 12 h，得到疏水型海藻酸钠基气凝胶(S-ESA)。

2.4. 疏水型海藻酸钠基气凝胶的吸油率测定

为了测试疏水型海藻酸钠基气凝胶的吸油性能。分别对花生油、真空泵油、二甲基硅油进行了吸附率测定。首先称量原始气凝胶的质量，记作 m_0 ，室温下将气凝胶样品浸入到 20 ml 各种油类中，经过 10 min 浸泡后取出，用滤纸擦去表面未被吸附的油类，称量其质量记作 m_1 ，将该过程重复 3 次，取平均值。按如下公式计算吸油率：

$$\text{吸油率}(g/g) = (m_1 - m_0) / m_0$$

3. 结果与讨论

3.1. 疏水改性前后海藻酸钠基气凝胶的宏观与微观形貌分析

疏水改性前后海藻酸钠基气凝胶的宏观照片如图 1 所示。ESA 表面看上去比较光滑，褶皱较少，而 S-ESA 表面失去了光泽，表面比较粗糙，褶皱增多。猜测是在疏水改性过程中溶剂的挥发会产生微弱的毛细管收缩作用，但是仍保持了原有的结构未被破坏。图 2 即为海藻酸钠基气凝胶(ESA)和疏水型海藻酸钠基气凝胶(S-ESA)的微观形貌。可以看出 ESA 的表面较为平坦和均匀，局部有轻微的褶皱，无明显的附着物和凸起，而 S-ESA 由于表面加入了 OTS 发生了疏水改性反应，使得表面变得比较粗糙，且多处出现条纹状区域。

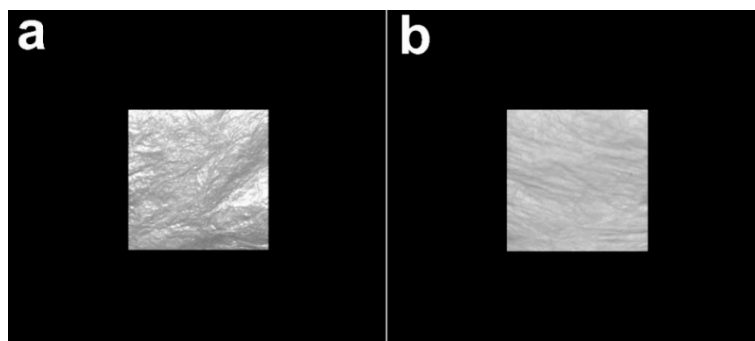


Figure 1. Macro photo of sodium alginate-based aerogel (a) and hydrophobic alginate-based aerogel (b)

图 1. 海藻酸钠基气凝胶(a)和疏水型海藻酸钠基气凝胶(b)的宏观照片

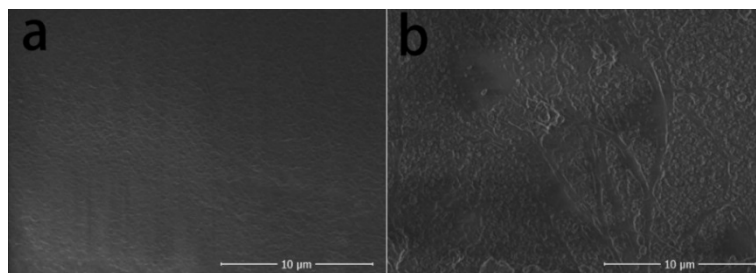


Figure 2. Microscopic morphology of sodium alginate-based aerogel (a) and hydrophobic alginate-based aerogel (b)

图 2. 海藻酸钠基气凝胶(a)和疏水型海藻酸钠基气凝胶(b)的微观形貌

3.2. 疏水改性前后海藻酸钠气凝胶的红外光谱分析

图 3 为疏水改性前后海藻酸钠基气凝胶的红外光谱图。从中可以看出 S-ESA 在 2916 cm^{-1} 和 2848 cm^{-1} 处为 C-H 键的对称和不对称伸缩振动峰, 在 1468 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的反对称变形振动和 $-\text{CH}_2$ 的对称变形振动, 在 719 cm^{-1} 处为 $-(\text{CH}_2)_n-$ 的面内摇摆振动, 都是由于低表面能的 OTS 的加入。在 1734 cm^{-1} 出现了 C=O 的伸缩振动峰, 推测是由于与海藻酸钠基气凝胶的表面或者内部上面的羧基与 Si-OH 发生了酯化反应形成了新的 C=O。

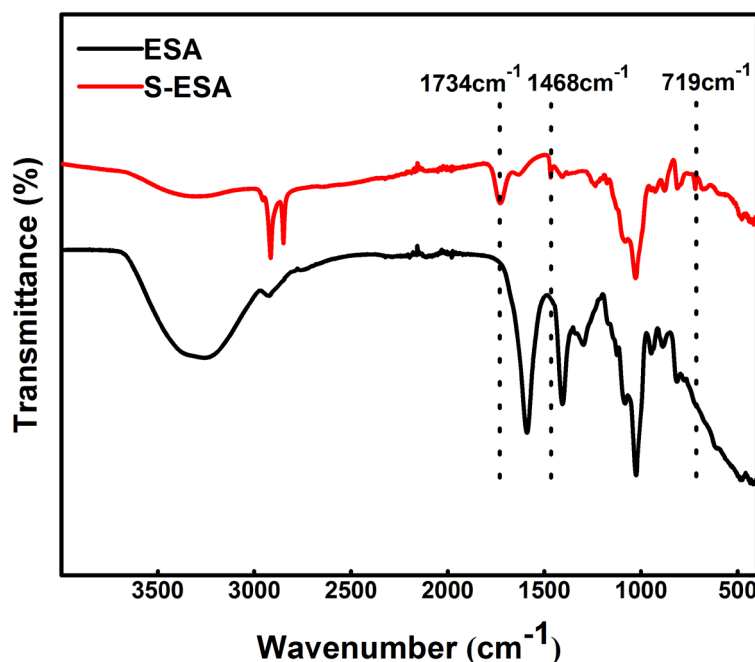


Figure 3. FT-IR diagram of sodium alginate-based aerogel and hydrophobic sodium alginate-based aerogel

图 3. 海藻酸钠基气凝胶和疏水型海藻酸钠基气凝胶的 FT-IR 图

3.3. 疏水改性前后海藻酸钠基气凝胶的元素分析

从图 4b~图 4d 和图 4f~图 4h 中可以看出 C、O、Na 三种元素在其表面的分布, 疏水改性前后的样品中三种元素的分布都比较均匀且密集。从图 5e 的 EDS 能谱发现 S-ESA 中出现了 Si 元素, 是由于 OTS 的加入引入了 Si 元素且从图 4e 中也可以看出 Si 元素在 S-ESA 的表面分布较为均匀。对疏水改性后的样品进行了表面 XPS 测试, 通过 XPS 全谱扫描(图 5a)可以看出样品表面出现了 Si 元素, 这与 EDS 能谱的结

果是一致的。在 C1s 高分辨谱图(图 5b)中可以看出在 284.9 eV、286.7 eV、288.5 eV 处出现了三个峰, 分别对应 C-(C,H)、C-O、C=O 三种类型的碳键。而 Si2p 的高分辨谱图(图 5c)中在 102.2 eV 和 103.0 eV 处的两个峰分别对应 R-SiO 和 C-SiO₂, 说明 OTS 中的 Si-Cl 发生水解反应生成了 Si-OH, 随后与羧基发生酯

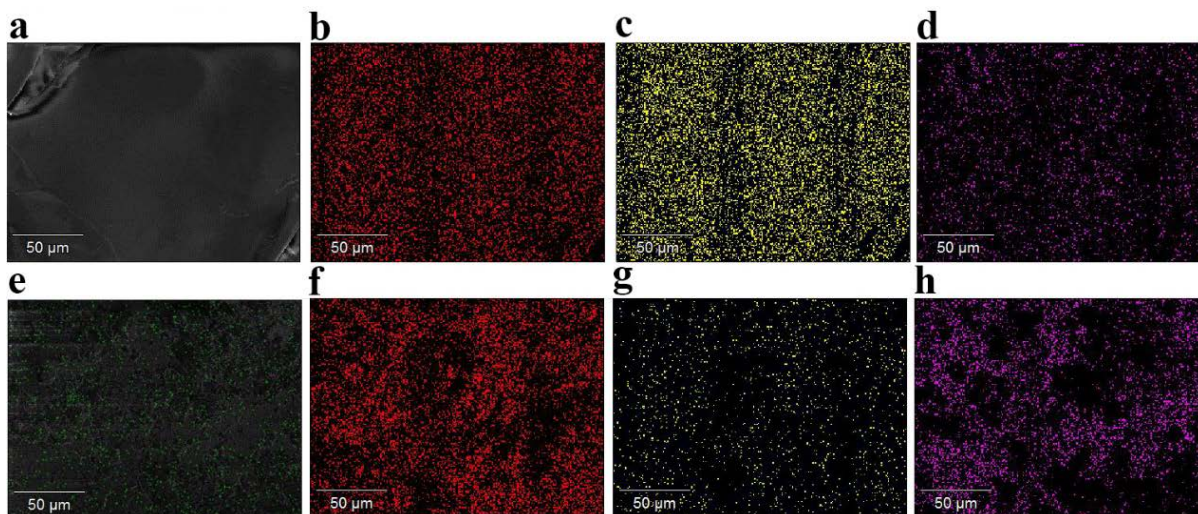
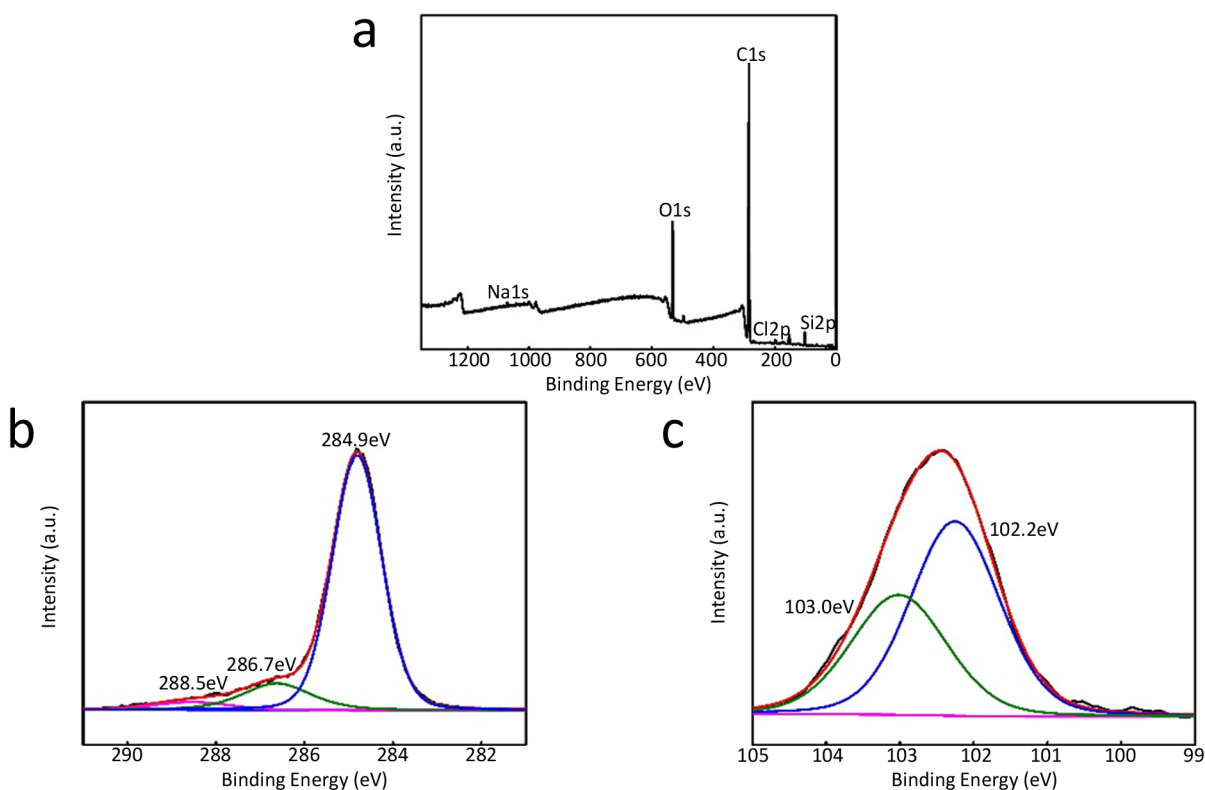


Figure 4. Surface morphology of alginate-based aerogel (a) and EDS mapping photos (b, c, d) corresponding to the three elements corresponding to C, O, and Na, hydrophobic seaweed The surface topography (e) of the EDS mapping of the Si element in the sodium-based aerogel and the EDS mapping photographs (f, g, h) corresponding to the three elements of C, O and Na

图 4. 海藻酸钠基气凝胶的表面形貌(a)和其中的 C、O、Na 三种元素所对应的三种元素所对应的 EDS mapping 照片(b、c、d), 疏水型海藻酸钠基气凝胶中 Si 元素的 EDS mapping 照片覆盖的表面形貌(e)和其中的 C、O、Na 三种元素所对应的 EDS mapping 照片(f, g, h)



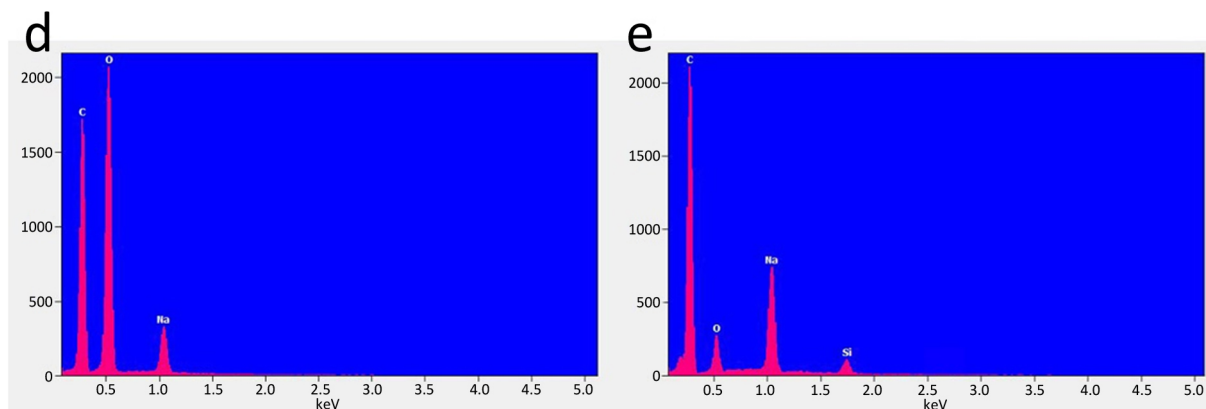


Figure 5. XPS full spectrum (a) and C1s (b), Si2p (c) high resolution spectrum of hydrophobic alginate-based aerogel, sodium alginate-based aerogel (d) and hydrophobic sodium alginate EDS spectrum of aerogel (e)

图 5. 疏水型海藻酸钠基气凝胶的 XPS 全谱(a)和 C1s (b)、Si2p (c)高分辨谱图,海藻酸钠基气凝胶(d)和疏水型海藻酸钠基气凝胶(e)的 EDS 能谱

化反应生成 C-O-Si 键, 同时出现 C=O, 这也与疏水型海藻酸钠基气凝胶的红外光谱中出现的 C=O 峰相对应。而相邻的两个残留 Si-OH 结合形成 Si-O-Si 键。

3.4. 疏水改性前后海藻酸钠基气凝胶的静态接触角和表面自由能分析

从图 6 中可以看出 ESA 和 S-ESA 的静态接触角差异。ESA 表现出一般的亲水性, 静态接触角约为 44° 。经过疏水改性处理的 S-ESA 虽然还没有达到超疏水的效果, 但是也表现出较强的疏水性, 静态接触角约为 134.5° 。又利用静态接触角计算出表面自由能的数值。从表 1 中可以看出加入了 OTS 这种低表面能的物质使其在 ESA 的表面发生了酯化反应, 降低了 ESA 表面的表面能, 从改性前的 58.956 变成了改性后的 9.623。表面自由能的降低更加证明了 ESA 从亲水型向疏水型转变。

Table 1. Surface free energy of sodium alginate-based aerogel and hydrophobic alginate-based aerogels

表 1. 海藻酸钠基气凝胶和疏水型海藻酸钠基气凝胶的表面自由能

	1	2	3	平均值
ESA	7.518 J-m	11.328 J-m	10.024 J-m	9.623 J-m
S-ESA	56.973 J-m	60.524 J-m	59.372 J-m	58.956 J-m

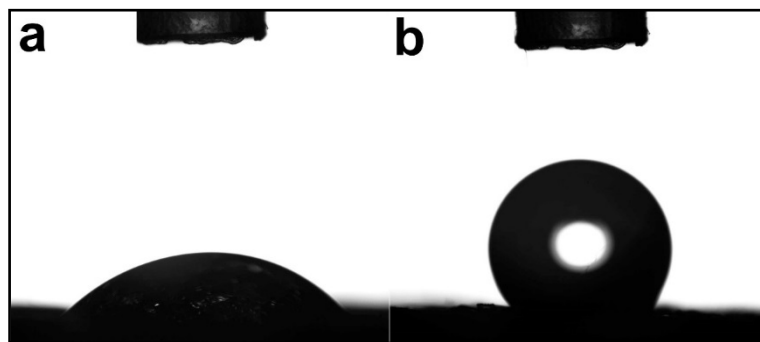


Figure 6. Static contact angle of sodium alginate-based aerogel (a) and hydrophobic alginate-based aerogel (b)

图 6. 海藻酸钠基气凝胶(a)和疏水型海藻酸钠基气凝胶(b)的静态接触角

3.5. 疏水型海藻酸钠基气凝胶对不同油类的吸附测试

对两种样品的吸油率进行了简单测试。如图 7 所示, ESA 和 S-ESA 对花生油、二甲基硅油和真空泵油均具有一定的吸附效果。其中对二甲基硅油的吸附效果较差, 而对真空泵油的吸附效果较好, 猜测是因为各物质表面基团不同导致结合力不同。进行疏水改性后的 S-ESA 的吸附效果较 ESA 的吸油效果具有小幅提升, 但更加具有选择性, 当在油水混合溶剂中, 会有选择的对油类进行吸附。

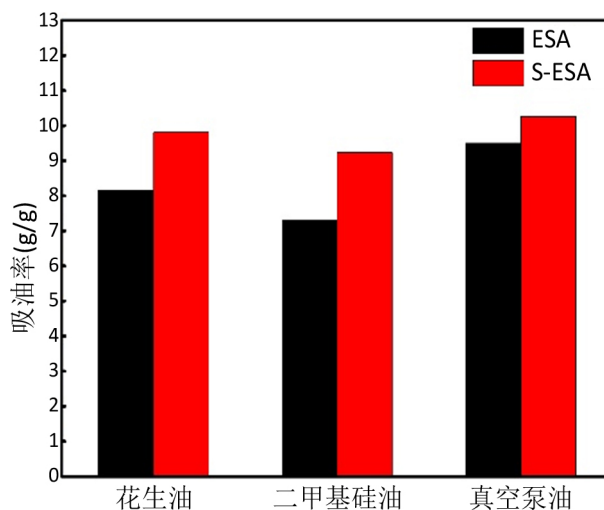


Figure 7. Adsorption rates of hydrophobic sodium alginate-based aerogels for different oils

图 7. 海藻酸钠基气凝胶和疏水型海藻酸钠基气凝胶对不同油类的吸附率

4. 结论

以海藻酸钠基气凝胶作为基底, 十八烷基三氯硅烷为改性剂, 对海藻酸钠基气凝胶进行疏水改性。通过 SEM、FT-IR、XPS 和 EDS 对其进行了表征。结果表明, 疏水型海藻酸钠基气凝胶表面较为粗糙, 出现条纹状区域。改性过程中发生了酯化反应, 在红外谱图上出现了新的 C=O 的特征峰。XPS 和 EDS 能谱表明直链烷基引入了少量的 Si 元素, 主要以 Si-O-C 和 Si-O-Si 的形式存在。EDS mapping 图表明各元素在两种物质中分布都较为均匀。对两种样品进行了静态接触角测试和表面自由能的分析。结果表明, 改性后的 S-ESA 具有较为明显的疏水效果, 静态接触角可达到 134.5°, 表面自由能也大幅度降低, 约为 9.623。对花生油、真空泵油和二甲基硅油等具有一定的吸附性和较好的选择性, 有望在吸油领域得到一定的应用。

参考文献

- [1] Aji, M.P., Wiguna, P.A., Karunawan, J., Wati, A.L. and Sulhadi (2017) Removal of Heavy Metal Nickel-Ions from Wastewaters Using Carbon Nanodots from Frying Oil. *Procedia Engineering*, **170**, 36-40. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.007>
- [2] Banerjee, S.S., Joshi, M.V. and Jayaram, R.V. (2006) Treatment of Oil Spill by Sorption Technique Using Fatty Acid Grafted Sawdust. *Chemosphere*, **64**, 1030-1031. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.065>
- [3] Tiwari, S., Gupta, V.K., Pandey, P.C., et al. (2016) Adsorption Chemistry of Oil-in-Water Emulsion from Spent Oil Based Cutting Fluids Using Sawdust of *Mangifera indica*. *Journal of International Environmental Application & Science*, **4**, 99-107.
- [4] Cai, J. and Prausnitz, J.M. (2003) Density Distribution for a Self-Interacting Polymer Adsorbed at An Oil-Water Inter-

-
- face. *Journal of Chemical Physics*, **118**, 9802-9808. <https://doi.org/10.1063/1.1569904>
- [5] Oberyukhtina, I.A., Bogolitsyn, K.G. and Popova, N.P. (2001) Physicochemical Properties of Solutions of Sodium Alginate Extracted from Brown Algae *Laminaria Digitata*. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **74**, 1645-1649. <https://doi.org/10.1023/A:1014892816072>
- [6] Alipour, S., Montaseri, H. and Tafaghodi, M. (2010) Preparation and Characterization of Biodegradable Paclitaxel Loaded Alginate Microparticles for Pulmonary Delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **81**, 521-529. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.07.050>
- [7] Mallepally, R.R., Bernard, I., Marin, M.A., Ward, K.R. and McHugh, M.A. (2013) Superabsorbent Alginate Aerogels. *Journal of Supercritical Fluids*, **79**, 202-208. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.11.024>
- [8] Cheng, Y., Lu, L., Zhang, W., Shi, J.J. and Cao, Y. (2012) Reinforced Low Density Alginate-Based Aerogels: Preparation, Hydrophobic Modification and Characterization. *Carbohydrate Polymers*, **88**, 1093-1099. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.075>
- [9] Rafeian, F., Hosseini, M., Jonoobi, M. and Yu, Q.L. (2018) Development of Hydrophobic Nanocellulose-Based Aerogel via Chemical Vapor Deposition for Oil Separation for Water Treatment. *Cellulose*, **25**, 4695-4710. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1867-3>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org