

# 超疏水磁性纤维素气凝胶的制备及其吸油性能

尚倩倩<sup>1,2</sup>, 陈健强<sup>2,3</sup>, 杨晓慧<sup>1,2</sup>, 刘承果<sup>1,2</sup>, 胡云<sup>1,2</sup>, 周永红<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京 210042; 2. 南京林业大学, 江苏省林业资源高效加工  
利用协同创新中心, 南京 210037; 3. 南京林业大学生物与环境学院, 南京 210037)

**摘要:**以水溶性的甲基纤维素和磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子为原料, 经过共混、环氧氯丙烷交联及冷冻干燥等过程制备了磁性纤维素气凝胶, 并进一步以十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)为改性剂, 通过化学气相沉积法对气凝胶进行改性, 得到超疏水磁性纤维素气凝胶材料。采用扫描电镜(SEM)、红外光谱(FT-IR)和光学接触角测量仪对气凝胶的结构性能进行表征分析, 结果表明所制备的气凝胶具有三维贯通的多孔网络结构, 表面改性没有改变气凝胶的微观结构; 经 HDTMS 修饰后的磁性纤维素气凝胶具有超疏水和超亲油性(水接触角为  $150.4^\circ$ , 油接触角为  $0^\circ$ )。气凝胶展现出良好的油/水选择性和较高的油吸附能力, 对多种油品和有机溶剂的吸附量达到  $45\sim 98\text{ g/g}$ ; 吸油后的气凝胶可通过磁铁快速回收。气凝胶具有可多次循环使用的性能, 循环使用 30 次后吸附能力仍然保持在 80% 以上, 可以通过简单的力学挤压把吸附的油挤出来, 使得废油的回收利用过程变得简单, 同时也有利于节约吸附材料, 降低油水分离成本。

**关键词:**超疏水; 纤维素; 气凝胶; 磁响应; 油水分离

中图分类号: O636.1

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号: 2096-1359(2019)06-0105-07



## Fabrication and oil absorbency of superhydrophobic magnetic cellulose aerogels

SHANG Qianqian<sup>1,2</sup>, CHEN Jianqiang<sup>2,3</sup>, YANG Xiaohui<sup>1,2</sup>,  
LIU Chengguo<sup>1,2</sup>, HU Yun<sup>1,2</sup>, ZHOU Yonghong<sup>1,2\*</sup>

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China; 2. Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 3. College of Biology and the Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** Because of the rapid development of manufacturing in the world, oil leakage and industrial pollution have occurred frequently and caused serious consequences, such as economic loss and environmental pollution. Therefore, developing functional materials for effective oil/water separation has become a global concern. Superhydrophobic cellulose aerogel is an attractive candidate for effective oily water treatments due to its lightweight, high porosity and renewability. However, the development of a low cost and facile method for the fabrication of superhydrophobic cellulose aerogel with eco-friendliness and reusability for large region oil/water separation still remains a challenge. In this work, methylcellulose and magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were used as raw materials with epichlorohydrin as cross-linking agent for the fabrication of magnetic cellulose aerogels through blending, cross-linking reaction and freeze-drying processes. Thereafter, the superhydrophobic magnetic cellulose aerogel (SMMC) was obtained using hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS) as the hydrophobic modifier via a chemical vapor deposition process. The surface morphology, chemical structure and surface wettability of the aerogel were characterized by the scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and optical contact angle measuring instrument. The results showed that the as-prepared cellulose-based aerogel had three-dimensional porous network microstructure with the aggregations of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles on the skeletons and the surface hydrophobic modification process had slight effect on the microstructure of the cellulose-based aerogel. The SMMC aerogel exhibited a low density of  $0.0142\text{ g/cm}^3$  and a high porosity of 98.86%. After the modification, the superhydrophobic and superoleophilic properties of the aerogel with water contact angle of  $150.4^\circ$  and oil contact angle of  $0^\circ$  were reached. Due to the excellent superhydro-

收稿日期: 2019-04-06

修回日期: 2019-08-22

基金项目: 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项(2017YFE0106800); 国家自然科学基金(31700522); 江苏省自然科学基金(BK20150072); 江苏省“双创计划”资助(苏人才办(2016)32号)。

作者简介: 尚倩倩, 女, 副研究员, 研究方向为纤维素基功能材料。通信作者: 周永红, 男, 研究员。E-mail: zyh@icifp.cn

phobicity/superoleophilicity and high porosity, the SMMC aerogel showed good oil/water selectivity and excellent oil adsorption capacity as high as 45–98 g/g for various oil and organic solvents. The SMMC aerogel after oil absorption could be recovered quickly using magnets because of the presence of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles. Moreover, the as-prepared superhydrophobic SMMC aerogel had outstanding recyclability and still maintained at least 80% oil adsorption capacity after 30 adsorption cycles. The adsorbed oil could be easily re-collected by squeezing the aerogels. These excellent properties of the superhydrophobic cellulose-based aerogel combined with its facile fabrication process make it a promising candidate for oil/water separation in marine environments.

**Keywords:** superhydrophobic; cellulose; aerogel; magnetic response; oil/water separation

随着人类对能源需求的急剧增加,海上石油泄漏和工业废水排放事故频繁发生,对水环境、生态环境和人类健康产生了严重的危害<sup>[1]</sup>,因此亟待开发经济高效的油水分离技术对含油污水进行处理。传统的吸附材料如活性炭、树脂等材料吸油选择性差,吸油容量低、难回收、易引起二次环境污染以及循环使用性差,严重制约了它们的实际应用。

近年来,气凝胶材料因具有轻质、多孔、比表面积大等特性引起了研究者的广泛关注。纤维素气凝胶不仅具有气凝胶的优势,还融合了“绿色”纤维素自身的特点,被认为是一种绿色环保型吸油材料<sup>[2]</sup>。当前的文献报道中通常以再生纤维素<sup>[3]</sup>或纳米纤维素为原料制备纤维素气凝胶材料<sup>[4]</sup>,需要特殊的溶剂或利用酸、碱对植物纤维进行处理,制备成本相对较高,不利于气凝胶材料的大规模生产应用。甲基纤维素(MC)是一种已经工业化的纤维素衍生物,呈白色或类白色粉末状,易溶解,易于凝胶化,被认为是理想的凝胶材料。MC水凝胶经冷冻干燥处理后可得到气凝胶材料。目前对MC材料的研究主要集中在细胞载体、仿生支架和黏膜黏着剂等应用方面<sup>[5-6]</sup>,而以改性的MC气凝胶作为吸油材料的研究还鲜有报道。

笔者以水溶性的MC和磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子为原料,以环氧氯丙烷为交联剂,以十六烷基三甲氧基硅烷为疏水改性剂,制备了超疏水磁性纤维素气凝胶。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的存在,赋予材料优异的磁响应性,有利于解决现有吸油材料使用后难以回收和重复利用的问题。此外,对磁性纤维素气凝胶的微观结构、磁响应性和表面浸润性进行了表征,并进一步考察了磁性纤维素气凝胶的油吸附特性和循环使用性能。

## 1 材料与方 法

### 1.1 原料

甲基纤维素(MC,黏度 400 mPa·s)和十六烷基三甲氧基硅氧烷(HDTMS,纯度 98%)购于阿拉

丁试剂有限公司。环氧氯丙烷(ECH)、氨水、乙醇、环己烷、正己烷、氯仿和硅油均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。汽油和玉米油均为市售。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯,购于萨恩化学技术(上海)有限公司。超纯水为试验室自制。

### 1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的合成

通过共沉淀法合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子,具体步骤如下:称取 27g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 13.9 g 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分散在 50 mL 超纯水中,得到黄褐色液体。将混合溶液倒入三口烧瓶,在 300 r/min 的速度下机械搅拌,随后在水浴条件下加热至 70 °C 后,向溶液体系中快速加入 75 mL 的氨水,继续反应 2 h 后结束,将所得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子通过外加磁场进行纯化分离,并且使用乙醇进行洗涤,收集沉淀物后冷冻干燥备用。

### 1.3 磁性纤维素(MMC)气凝胶的制备

将 2 g MC 溶解在 100 mL 的超纯水中,形成质量分数为 2% 的 MC 溶液,然后加入 30 mg 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子搅拌均匀备用。用 1 mol/L 的 NaOH 水溶液调节甲基纤维素水溶液的 pH 至 8.5 后,向其中加入质量分数为 10% 的交联剂环氧氯丙烷,在 50 °C 下磁力搅拌 4 h 左右,用稀盐酸调节 pH 至 7.0,将溶液倒入模具,放入冷冻干燥机内于 -50 °C 下冷冻干燥 72 h,即可得 MMC 气凝胶。纯的 MC 气凝胶的制备过程与之相似,只是在配制甲基纤维素水溶液时不加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子,冷冻干燥后即得到 MC 气凝胶。

### 1.4 超疏水磁性纤维素(SMMC)气凝胶的制备

通过化学气相沉积法对 MMC 气凝胶进行疏水化改性。取 0.5 mL 的 HDTMS 置于水热釜中,同时将 MMC 气凝胶放入釜中(注意不与 HDTMS 接触),密闭水热釜,放入 110 °C 的烘箱中 2 h;取出样品后放入 45 °C 的真空干燥箱中抽真空 24 h,除去多余的 HDTMS,得到超疏水 SMMC 气凝胶。

### 1.5 油水分离实验

选择环己烷、正己烷、氯仿,玉米油、汽油和硅

油作为有机污染物,评估所制 SMMC 气凝胶的吸附性能。首先称量 SMMC 气凝胶的质量,并标记为  $M_{\text{before}}$ 。随后,将 SMMC 气凝胶浸入有机污染物中,吸附至饱和后用镊子取出,用滤纸将气凝胶表面的残余液体吸净。然后称量吸附饱和的 SMMC 气凝胶的质量,并标记为  $M_{\text{after}}$ 。SMMC 气凝胶的质量吸附容量 ( $Q_{\text{wt}}$ , g/g) 按照公式(1)进行计算,每个吸附实验至少测量 3 次,取平均值。

$$Q_{\text{wt}} = \frac{M_{\text{after}} - M_{\text{before}}}{M_{\text{before}}} \quad (1)$$

### 1.6 结构和性能表征

MC、MMC 和 SMMC 的化学结构采用美国 P-E 公司的 Nicolet iS10 型傅里叶红外光谱仪进行测定,其中分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描范围  $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数 32 次。采用德国 BRUKER 公司的 D8-FOCUS 型 X 射线衍射仪 (Cu  $K\alpha$  靶,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) 对 MC、MMC 和 SMMC 进行物相分析,其中扫描角度范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ ,灯管电压 40 kV,电流 40 mA。采

用日本 Hitachi 公司的 S-3400N 型扫描电子显微镜对 MC、MMC 和 SMMC 气凝胶的微观形貌进行表征。采用日本 JEOL 公司的 JEM-2100 UHR 型高分辨率 TEM 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的形貌进行表征,测试时所用的加速电压为 200 kV。SMMC 气凝胶表面的接触角采用德国 Kruss 公司的 DSA100 型接触角测量仪进行表征。将  $10 \mu\text{L}$  水或油滴在气凝胶表面,稳定后测量接触角数值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SMMC 气凝胶的制备过程

超疏水 SMMC 气凝胶的制备过程示意图如图 1 所示。将纤维素衍生物甲基纤维素 (MC),交联剂环氧氯丙烷和磁响应物质  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子混合均匀分散在水中,经化学交联后冷冻干燥后得到交联的 MMC 气凝胶;以硅氧烷 HDTMS 为改性剂,通过化学气相沉积法对 SMMC 气凝胶进行修饰,得到超疏水 SMMC 气凝胶。

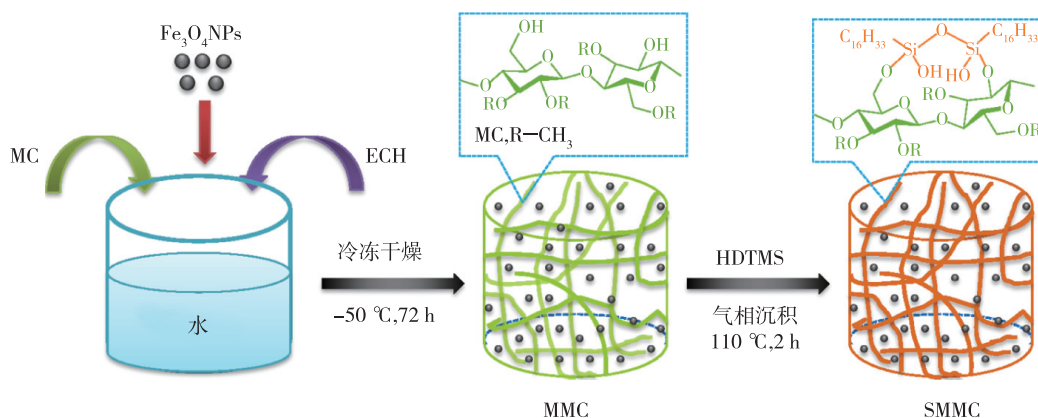


图 1 SMMC 气凝胶的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the fabrication of SMMC aerogels

### 2.2 SMMC 气凝胶的密度和孔隙率

SMMC 气凝胶的密度和孔隙率如表 1 所示。从表 1 中可以看出,与对照组 MC 气凝胶相比,经过磁性纳米粒子的加入以及表面疏水化改性过程,气凝胶的密度升高,孔隙率下降,但是变化都不大。SMMC 气凝胶的密度为  $0.0142 \text{ g/cm}^3$ ,孔隙率为 98.86%,说明其具有轻质、多孔的特性,为后续作为吸油材料使用提供了大量的储油空间。

表 1 SMMC 气凝胶的密度和孔隙率

Table 1 Density and porosity of SMMC aerogel

样品	$\rho_{\text{aerogel}} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	孔隙率/%
MC	0.0125	98.99
MMC	0.0137	98.87
SMMC	0.0142	98.86

### 2.3 SMMC 气凝胶的微观形貌

沉淀法合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的 TEM 图如图 2a 所示。从图 2a 中可以看出,所合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的粒径较小,单分散性好。选取 100 个样品,通过粒径分布统计软件 Nano measurer 对其尺寸进行测量统计,结果表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的平均粒径为 13 nm (图 2b)。对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子进行 XRD 表征,如图 2c 所示。图 2c 中在  $2\theta = 30.1^\circ, 35.6^\circ, 43^\circ, 53.4^\circ, 59^\circ, 62.3^\circ$  处均出现了衍射峰,分别对应 (220) 晶面、(311) 晶面、(400) 晶面、(422) 晶面、(511) 晶面和 (440) 晶面,与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的标准特征衍射峰一致<sup>[7]</sup>,说明已经成功合成了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子。



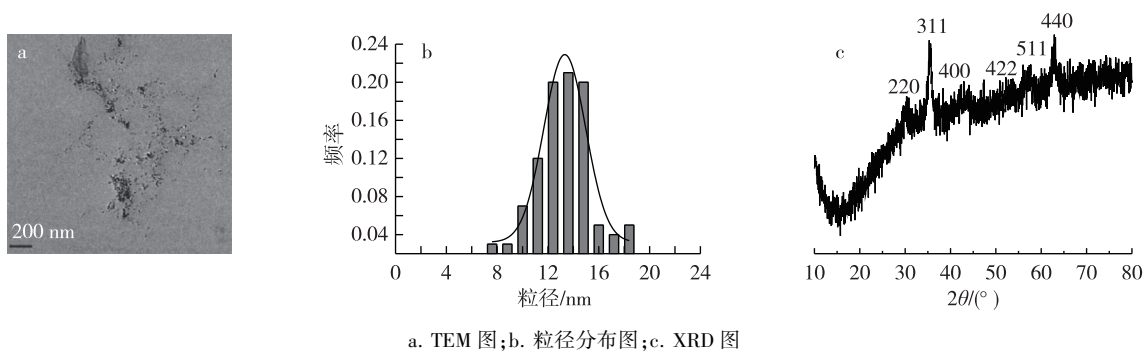
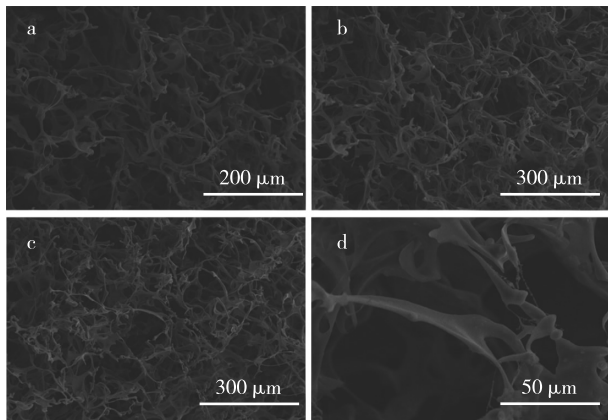


图2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的微观形貌图

Fig. 2 TEM (a), particle size distribution (b) and XRD (c) images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles

为了赋予气凝胶磁响应性,在制备过程中加入  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子。此外,为了使磁性气凝胶具有超疏水性能,通过化学气相沉积法对其进行了疏水改性。采用扫描电镜对纤维素气凝胶的微观结构进行表征,如图3所示。由图3可见,改性前后磁性纤维素气凝胶的结构相似,都具有良好的海绵状三维贯通多孔结构,大部分孔径分布在  $50 \sim 100 \mu\text{m}$  范围,这说明磁性修饰和硅氧烷改性对纤维素气凝胶的微观结构影响较小。图3d为高分辨率下的改性磁性纤维素气凝胶内部结构形貌,其气凝胶的孔壁具有隐约可见的粗糙结构,上面有颗粒状物质分布,这可能是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子团聚黏附在气凝胶骨架上造成的。由此说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子已经成功地负载在纤维素气凝胶上。这些磁性粒子不仅提供了磁响应的作用,同时提高了气凝胶表面的粗糙结构,为构建超疏水表面提供了有利条件。



a. MC; b. MMC; c, d. SMMC

图3 MC、MMC和SMMC的SEM图

Fig. 3 SEM images of MC, MMC and SMMC

#### 2.4 SMMC 气凝胶的红外结构表征

为了验证 HDTMS 成功地修饰在磁性纤维素气凝胶的表面,采用 FT-IR 对硅氧烷改性的磁性纤维素气凝胶进行表征,如图4所示。从图中可以看到,与 MC 和 MMC 相比,改性磁性纤维素气凝胶

SMMC 的红外谱图中,在  $780$  和  $1272 \text{ cm}^{-1}$  处出现了新的吸收峰,这分别归属于 Si—C 的不对称伸缩振动和硅氧烷化合物中的  $-\text{CH}_3$  的振动<sup>[8]</sup>。这说明硅氧烷和纤维素气凝胶表面的羟基发生了共价键作用。另外,与 MC 气凝胶相比,MMC 和 SMMC 气凝胶的红外谱图中分别在  $610$  和  $605 \text{ cm}^{-1}$  处出现了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的特征峰<sup>[7]</sup>,也进一步说明了磁性纤维素气凝胶表面成功负载了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子。

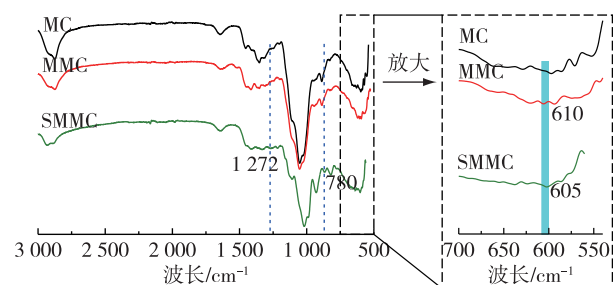
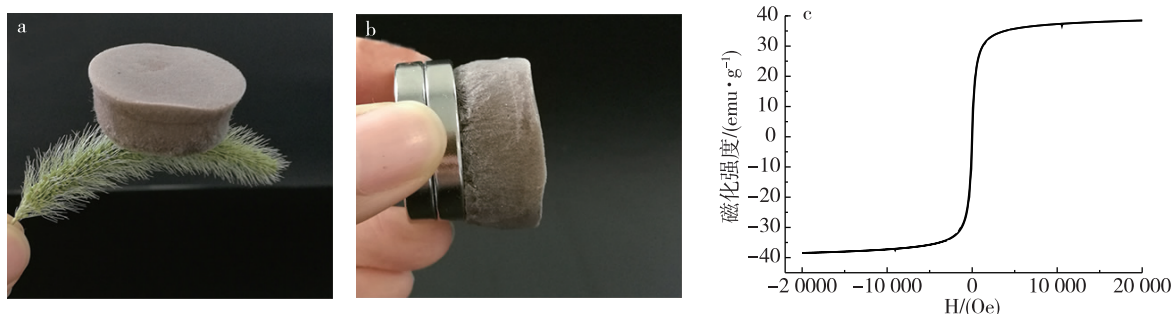


图4 MC、MMC和SMMC的气凝胶的红外谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of MC, MMC and SMMC

#### 2.5 SMMC 气凝胶的磁性

对 SMMC 气凝胶的宏观形貌和磁性进行了表征,结果如图5所示。图5a为 SMMC 气凝胶的宏观形貌,从图中可以看出气凝胶外观为圆柱状,颜色呈棕色,形状较为规整,表面分布有肉眼可见小孔。同时也可以观察到一根狗尾草可以轻松地托起一个圆柱状 SMMC,说明气凝胶质量很轻。从图5b中可以看出,将磁铁靠近 SMMC 气凝胶时,气凝胶对磁铁产生响应并被磁铁吸引,说明所制备的 SMMC 气凝胶具有较好的磁响应性能。在  $\pm 20\,000 \text{ Oe}$  范围内测定 SMMC 气凝胶的磁滞回线,结果如图5c所示。SMMC 气凝胶的饱和磁化强度为  $38.8 \text{ emu/g}$ ,具有典型的超顺磁性。但与纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $71.8 \text{ emu/g}$ ) 相比<sup>[9]</sup>,SMMC 气凝胶的饱和磁化强度明显下降,这是由于非磁性组分甲基纤维素的存在引起的。尽管如此,在外置磁场的作用下,SMMC 气凝胶的饱和磁化强度仍然可以实现快速分离的目的。



a. SMMC 气凝胶在狗尾草上的照片; b. SMMC 气凝胶的磁响应性; c. SMMC 气凝胶的磁滞回线

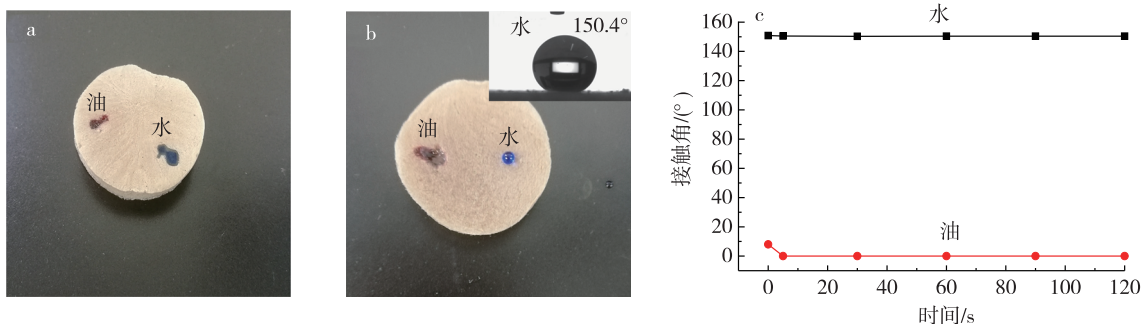
图5 SMMC 气凝胶的宏观形貌和磁性

Fig. 5 Morphology and magnetism of SMMC aerogel

## 2.6 SMMC 气凝胶的表面润湿性

对 MMC 和 SMMC 气凝胶的表面润湿性能进行表征,结果如图 6 所示。未进行疏水改性时,由于羟基官能团的存在,MMC 气凝胶具有超亲水和超亲油性。当水滴或油滴接触到 MMC 气凝胶表面时,会迅速地铺展开,并渗透进气凝胶的内部多孔结构中,如图 6a 所示。疏水改性后,SMMC 气凝胶表现出优异的超疏水和超亲油性,水滴在其表面的接触角达到 $150.4^\circ$ ,如图 6b 所示。这是因为硅烷试剂 HDTMS 水解后会产生 $-\text{Si}-\text{OH}$ 基团,可以和气凝胶表面的羟基官能团( $-\text{C}-\text{OH}$ )发生

脱水缩合反应,在有机-无机的界面处形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 共价键,HDTMS 含有十六个碳原子的烷基链赋予 SMMC 气凝胶超疏水和超亲油性能。水滴和油滴在 SMMC 气凝胶表面的接触角随时间的变化规律见图 6c。从图中可以看出,经过几秒钟的稳定后,由于烷基链的亲油性,油滴被 SMMC 气凝胶表面快速吸收,接触角为 $0^\circ$ ,而水接触角稳定在 $150.4^\circ$ ,说明 SMMC 气凝胶的超疏水性能具有较好的稳定性。这些特性为 SMMC 气凝胶应用于油水分离领域提供了良好的基础。



a.水滴和油滴在 MMC 气凝胶表面的照片; b. 水滴和油滴在 SMMC 气凝胶表面的照片, SMMC 气凝胶的水接触角为 $150.4^\circ$ ; c. SMMC 气凝胶表面水和油接触角随着时间的变化规律

图6 MMC 和 SMMC 气凝胶的表面润湿性

Fig. 6 Wettability of MMC and SMMC aerogels

## 2.7 SMMC 气凝胶的吸附性能

将超疏水 SMMC 气凝胶用于油水分离实验,吸油过程如图 7 所示。实验选用环己烷(油红 O 染色)为模拟油,研究气凝胶的油水分离能力。由

于环己烷的密度比水低,红色的油会在水面上铺展形成一层油膜。从图 7 观察可知,SMMC 气凝胶由于密度小且表面具有超疏水性,可以漂浮在水面上并快速吸附水面的油层,表现出较好的油水分离能

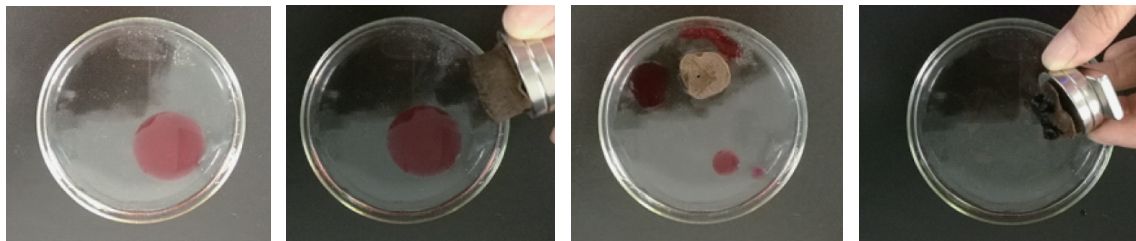


图7 SMMC 气凝胶对油(环己烷)的选择性吸附过程

Fig. 7 Selective adsorption process of oil (cyclohexane dyed with red oil) using SMMC aerogel

力。还可以利用磁铁控制 SMMC 气凝胶在水面移动来吸附水面上不同位置的油。吸油后的 SMMC 气凝胶还可通过磁铁进行快速回收。

为了系统地研究 SMMC 气凝胶的吸油能力,以环己烷、正己烷、氯仿、玉米油、汽油和硅油为模型污染物,对 SMMC 气凝胶的吸附能力进行评估,结果如图 8 所示。从图中可以看出,SMMC 气凝胶对不同种类的油或有机溶剂均表现出较好的吸附能力。SMMC 气凝胶内部呈 3D 网状的多孔结构,不仅拥有高的比表面积还具有丰富的毛细虹吸孔道。当 SMMC 与油相接触时,吸附不仅发生在表面,油相还会在气凝胶的微孔道内出现凝结现象<sup>[10]</sup>。这是由于气凝胶表面低表面能硅氧烷的存在,使得油滴在气凝胶表面的接触角很小,而油水界面存在一定的界面张力,油相被气凝胶吸附,水被排斥,被吸附的油通过微孔道被传输进气凝胶内部并逐渐聚集成一定厚度的分子层,待气凝胶内部的微孔道全部被油类物质占据时,吸附完成。由于所吸附的油类物质的密度、黏度及表面张力不同,其质量吸附容量分布在 45~98 g/g。和文献中报道的吸附材料相比,如膜材料(6~20 g/g)<sup>[11]</sup>,PVA 气凝胶(19~44 g/g)<sup>[12]</sup>,聚硅氧烷修饰的 PU 气凝胶(15~25 g/g)<sup>[13]</sup>,石墨烯/ $\alpha$ -FeOOH 复合材料(13~27 g/g)<sup>[14]</sup>和聚氨酯海绵(16~30 g/g)<sup>[15]</sup>等,所制备的 SMMC 气凝胶表现出较高的吸附容量,在选择性油水分离领域具有广阔的应用前景。

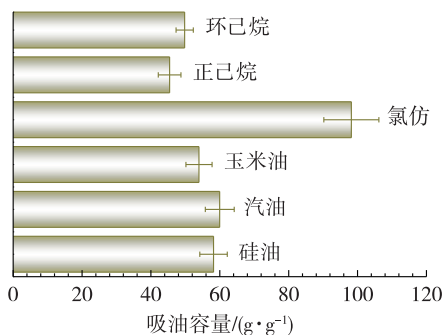


图 8 SMMC 气凝胶对不同种类油品及有机溶剂的吸附能力

Fig. 8 Adsorption capacities of SMMC aerogel for various oils and organic solvent

## 2.8 SMMC 气凝胶的循环使用性

循环使用性是评价吸油材料在实际应用中性能优良的一个重要指标。SMMC 气凝胶对环己烷的循环吸附过程如图 9 所示。从图 9 中可以看出,将 SMMC 气凝胶置于染成红色的环己烷中,在 20 s 左右吸附即可达到饱和。此外,通过简单的力学挤压就能将 SMMC 气凝胶吸附的环己烷挤压出来,

被挤压的 SMMC 气凝胶不经过其他处理,直接再次放入油中,在 15 s 内可以再次达到饱和状态。与初次吸油达到饱和相比,再次吸油达到饱和的时间会有所降低,这可能是因为 SMMC 气凝胶经挤压除油后仍有少量油残留在气凝胶内部,所以所需的时间比第一次略有降低。这些过程证明了 SMMC 气凝胶具有高的吸油效率,且可以通过简单的力学挤压把吸附的油重新收集起来,使得废油的回收利用过程变得简单,易于操作。

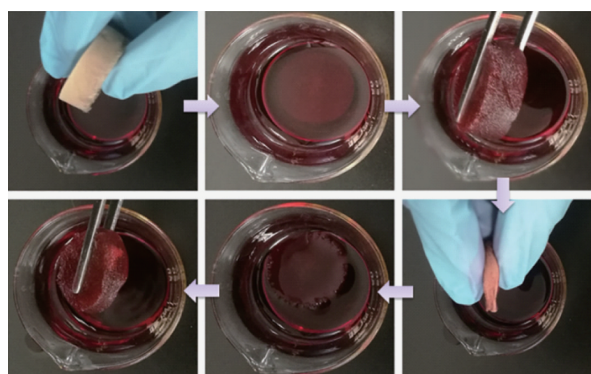


图 9 SMMC 气凝胶对油(环己烷)的循环吸附过程  
Fig. 9 Oil(cyclohexane dyed with red oil) absorption reusability of SMMC aerogel

SMMC 气凝胶对环己烷吸附能力和循环使用次数之间的关系如图 10 所示。从图 10 中可以看出,经 30 次吸附-挤压循环过程后,SMMC 气凝胶对环己烷的吸附容量从 50.1 g/g 降至 40.7 g/g,这可能是多次挤压除油造成气凝胶内部部分孔结构塌陷所引起的。但是吸收能力仍保持在原来的 80% 以上,说明所制备的 SMMC 气凝胶具有较好的循环使用性能。

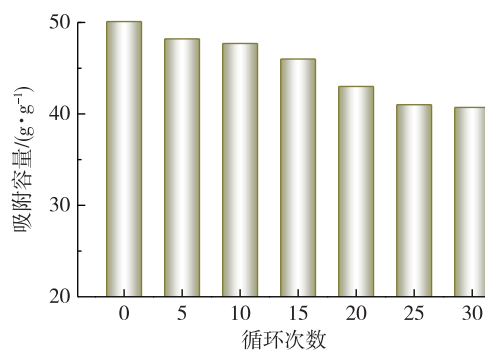


图 10 SMMC 对环己烷的吸附能力和循环使用次数之间的关系

Fig. 10 Adsorption capacities of SMMC versus the recycle number by taking the cyclohexane as an example

## 3 结 论

1) 以 MC 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子为原料,ECH 为交



联剂,HDTMS为疏水改性剂,通过共混、化学交联、冷冻干燥及表面改性等过程制备了SMMC气凝胶。通过SEM对气凝胶的微观结构进行表征,结果表明所制备的SMMC气凝胶具有三维多孔网络结构,大部分孔径分布在50~100 μm,孔壁上有Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子聚集形成的粗糙结构。

2)表面润湿性测试结果表明,所制备的SMMC气凝胶具有超疏水超亲油的双亲性质,水滴在SMMC气凝胶表面的接触角达到150.4°。对气凝胶的吸油性能和循环使用性进行研究,结果显示气凝胶对多种油类和有机物的吸附容量为45~98 g/g,高于多数吸油材料;吸油后的SMMC气凝胶可通过磁铁快速回收,再通过简单的力学挤压把吸附的油收集起来,循环使用30次后,SMMC气凝胶对环己烷的吸附容量保持在原来的80%以上,表现出较好的稳定性和循环使用性。

#### 参考文献(References):

- [1] JERNELOV A. How to defend against future oil spills [J]. *Nature*, 2010, 466: 182–183. DOI:10.1038/466182a.
- [2] ABOU-ZEID R E, KHIARI R, EL-WAKIL N, et al. Current state and new trends in the use of cellulose nanomaterials for wastewater treatment [J]. *Biomacromolecules*, 2019, 20(2): 573–597. DOI:10.1021/acs.biomac.8b00839.
- [3] JIN C D, HAN S J, LI J P, et al. Fabrication of cellulose-based aerogels from waste newspaper without any pretreatment and their use for absorbents [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 123: 150–156. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.01.056.
- [4] PHANTHONG P, REUBROYCHAROEN P, KONGPARAKUL S, et al. Fabrication and evaluation of nanocellulose sponge for oil/water separation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 190: 184–189. DOI:10.1016/j.carbpol.2018.02.066.
- [5] COCHIS A, BONETTI L, SORRENTINO R, et al. 3D printing of thermo-responsive methylcellulose hydrogels for cell-sheet engineering [J]. *Materials*, 2018, 11: 579. DOI: 10.3390/ma11040579.
- [6] HIRUN N, TANTISHAIYAKUL V, SANGFAI T, et al. In situ mucoadhesive hydrogel based on methylcellulose/xyloglucan for periodontitis [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019, 89: 531–542. DOI: 10.1007/s10971-018-4878-5.
- [7] XU Z Y, JIANG X D, ZHOU H, et al. Preparation of magnetic hydrophobic polyvinyl alcohol(PVA)-cellulose nanofiber(CNF) aerogels as effective oil absorbents [J]. *Cellulose*, 2018, 25: 1217. DOI: 10.1007/s10570-017-1619-9.
- [8] HE J, ZHAO H Y, LI X L, et al. Superelastic and superhydrophobic bacterial cellulose/silica aerogels with hierarchical cellular structure for oil absorption and recovery [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 346: 199–207. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.12.045.
- [9] CAO L M, CHENG Z Z, YAN M W, et al. Anisotropic rubber nanocomposites via magnetic-induced alignment of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cellulose nanocrystals hybrids obtained by templated assembly [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 363: 203–212. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.126.
- [10] ZHANG H, LI Y Q, XU Y G, et al. Versatile fabrication of a superhydrophobic and ultralight cellulose-based aerogel for oil spillage clean-up [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18: 28297–28306. DOI: 10.1039/c6cp04932j.
- [11] YUAN J K, LIU X G, AKBULUT O, et al. Superwetting nanowire membranes for selective absorption [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3: 332–336. DOI:10.1038/nnano.2008.136.
- [12] ZHENG Q F, CAI Z Y, GONG S Q. Green synthesis of polyvinyl alcohol(PVA)-cellulose nanofibril(CNF) hybrid aerogels and their use as superabsorbents [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 3110–3118. DOI:10.1039/C3TA14642A.
- [13] ZHU Q, CHU Y, WANG Z K, et al. Robust superhydrophobic polyurethane sponge as a highly reusable oil-absorption material [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 5386–5393. DOI:10.1039/C3TA00125C.
- [14] CONG H P, REN X C, WANG P, et al. Macroscopic multifunctional graphene-based hydrogels and aerogels by a metal ion induced self-assembly process [J]. *ACS Nano*, 2012, 6: 2693–2703. DOI: 10.1021/nn300082k.
- [15] ZHANG L H, XU L D, SUN Y L, et al. Robust and durable superhydrophobic polyurethane sponge for oil/water separation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55: 11260–11268. DOI:10.1021/acs.iecr.6b02897.

(责任编辑 李琦)