

聚多巴胺改性疏水苧麻纤维的性能研究

段泽强¹, 王晓丽^{1*}, 彭士涛^{1,2}

(1. 天津市危险废弃物安全处置及资源化技术重点实验室, 天津理工大学环境科学与安全工程学院, 天津 300384; 2. 交通部天津水运工程科学研究所水路交通环境保护技术交通行业重点实验室, 天津 300456)

摘要:以苧麻材料为基底, 聚多巴胺(PDA)为粘结层, 将低表面能物质正十二硫醇粘合于苧麻纤维表面制得疏水苧麻纤维。通过正交实验确定制备疏水苧麻纤维的最佳制备条件为: 反应温度为 30℃、反应时间为 12 h、pH 为 9.5、多巴胺质量浓度为 4 mg/mL。利用电镜、红外光谱与接触角测量仪探究材料的微观变化与疏水性能, 结果表明, 疏水基团成功地粘接到材料的表面, 最佳制备条件下改性材料的静态水接触角达 148°, 多次重复使用后仍具有良好的疏水效果。改性材料对柴油、豆油、润滑油与原油的吸附倍率较原材料分别提高了 1.46、1.89、2.45、2.84 倍, 且改性材料在保油性方面表现良好。

关键词:苧麻纤维; 聚多巴胺; 疏水改性; 吸油性能

中图分类号: TQ343

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)02-0148-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.02.031

Study on properties of polydopamine modified hydrophobic ramie fiber

DUAN Ze-qiang¹, WANG Xiao-li^{1*}, PENG Shi-tao^{1,2}

(1. Tianjin Key Laboratory of Hazardous Waste Safety Disposal and Recycling Technology, School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China;

2. Key Laboratory of Environmental Protection Technology in Water Transport Engineering, Tianjin Research Institute for Water Transport Engineering of the Ministry of Transport, Tianjin 300456, China)

Abstract: Using ramie fiber as substrate and polydopamine (PDA) as a bonding layer, dodecyl mercaptan with a low surface energy substance are adhered onto the surface of the ramie fiber to obtain a hydrophobic ramie fiber material. By orthogonal experiment, the optimum preparation conditions are determined as follows: reaction temperature remains at 30°C, reaction lasts for 12 hours, pH = 9.5, and dopamine concentration is 4 mg · mL⁻¹. The microscopic changes and hydrophobic properties of the as-prepared materials are analyzed by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and contact angle method. The results show that the modified material prepared under optimum conditions has a static water contact angle of 148°, and can still maintain good hydrophobic effect after repeated uses. The modified material also improves the adsorption capacity to the oil. Its adsorption ratio to diesel, soybean oil, lubricating oil and crude oil are 1.46, 1.89, 2.45 and 2.84 times respectively higher than the raw material. It also has a good oil retention performance.

Key words: ramie fiber; polydopamine; hydrophobic modification; oil absorption

海洋溢油事件的频繁发生与工业油污废水的排放对生态环境造成了较大的破坏, 同时对人类的安全与健康构成了威胁^[1]。因此亟需寻找有效的方法分离和清洁含油废水, 其中物理吸附被认为是一种有效的油水分离方法^[2-3]。大量的天然生物质材料、无机材料和化学合成材料已被广泛应用于实际溢油处理中, 然而传统吸油材料由于技术与经济的限制存在一些缺点^[3]。因此, 经济环保、油水选择性好的疏水亲油材料成为当前新的研究方向。

多巴胺作为一种无毒的生物聚合物, 可以在碱性条件下自发聚合形成 PDA, 其超强的粘附性已被广泛用于材料表面的改性处理^[4]。Almasian 等^[5]

利用 PDA 非离子表面活性剂 Tergitol 接枝到官能团化的聚苯烯腈(PAN)纳米纤维表面, 得到了 PDA-PAN 超疏水纳米纤维, 疏水纳米纤维的水接触角达 159°, 具有良好的油水选择性。Wang 等^[6]将商业多孔材料浸入到多巴胺和十二烷基三甲基硅烷(DTMS)混合的碱性溶液中一步构造了超疏水表面, 改性后材料的水接触角均高于 150°, 在酸碱环境中的疏水效果依然良好。但两者选择的基底材料均为合成材料, 并不能达到环保的目的。苧麻纤维作为一种纯天然环境友好型吸油材料, 经济且易获取, 常作为吸油材料底物^[7]。通过聚多巴胺的粘附性将十二硫醇粘附于苧麻纤维的表面, 提高材料的

收稿日期: 2019-04-30; 修回日期: 2019-12-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(21677065); 国际合作项目(2015DFA90250); 天津市高等学校创新团队培养计划(TD13-5021)

作者简介: 段泽强(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事港湾溢油应急材料的研发, 1254756010@qq.com; 王晓丽(1972-), 女, 博士, 教授, 主要从事环保与安全工程研究, 通讯联系人, tjutwxl@163.com。

疏水性能,具有制备方法简单、经济环保等优势。

1 实验部分

1.1 实验材料

苕麻纤维(湖南长沙生产)、三(羟甲基)氨基甲烷、盐酸、氢氧化钠、盐酸多巴胺、正十二硫醇、无水乙醇、去离子水。

1.2 改性方法

配置 40 mL Tris-HCl 缓冲液与无水乙醇混合溶液,将 0.5 g 用氢氧化钠煮沸处理后的苕麻颗粒、0.16 g 的盐酸多巴胺与 100 μ L 正十二硫醇混合,恒温 30 $^{\circ}$ C 下搅拌聚合 12 h,反应完成后在去离子水流下冲洗材料,烘干。

1.3 实验优化

研究了实验温度、反应时间、pH 与多巴胺浓度对改性样品疏水效果的影响;测定了改性材料接触角的变化情况;设计了正交实验优化材料制备条件。

1.4 材料表征

通过接触角测量仪(KRUS DSA100)并采用 Young 方程测试材料水接触角变化;利用扫描电镜(HITACHI SU3500)分析改性材料的外表形貌出现的变化;利用傅里叶红外光谱仪(Bruker OPTICS)表征材料内部官能团发生的变化。

吸油倍率的计算公式为:

$$S = (W_2 - W_1) / W_1$$

式中: S 为样品的吸附倍率; W_2 为样品吸油后的质量; W_1 为样品的质量。

2 结果与讨论

2.1 制备疏水苕麻纤维的影响因素分析

2.1.1 温度对改性苕麻疏水效果的影响

反应温度影响多巴胺的氧化自聚与 Michael 反应的速率^[4,8]。分别在 20、25、30、35、40 $^{\circ}$ C 恒温下进行实验,对比样品水接触角的变化情况,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,随着温度的不断升高,样品

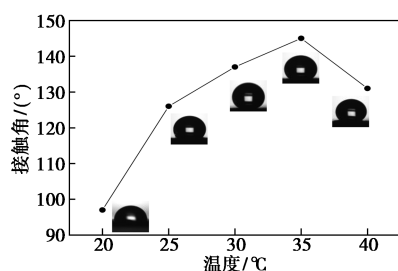


图 1 不同温度下改性样品水接触角的变化

的水接触角先增加后减低,在 35 $^{\circ}$ C 时达到最大值 145 $^{\circ}$ 。这是由于随着温度的升高,多巴胺氧化自聚为 PDA 的速率增大,PDA 中含有邻苯二酚羟基与氨基活性基团,与含硫基的正十二硫醇触发 Michael 加成反应,在材料表面形成聚合物涂层^[1-2],但是反应温度继续增大会抑制多巴胺自聚为 PDA 均匀附着于材料表面,从而使疏水性能下降。

2.1.2 时间对改性苕麻疏水效果的影响

反应时间影响材料表面形成 PDA 膜的厚度^[4,8]。分别在反应时间为 8、10、12、14 h 和 16 h 时,考察样品水接触角的变化情况,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着实验时间的增加,材料的水接触角先增大后趋于平稳,在 12 h 时材料的接触角达到 144 $^{\circ}$ 。这是因为在前 12 h 内,多巴胺单体分子逐渐转变为聚多巴胺分子,PDA 在材料表面逐渐沉积为一层 PDA 薄膜^[1,3],12 h 后多巴胺全部转变为 PDA 并均匀沉积在材料表面。

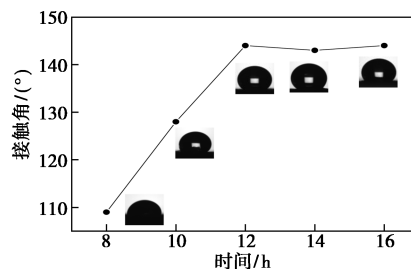


图 2 不同时间下改性样品水接触角的变化

2.1.3 缓冲液 pH 对改性苕麻疏水效果的影响

多巴胺在弱碱性环境下会氧化自聚为 PDA^[8,11]。在 pH 分别为 7.5、8.5、9.5、10.5、11.5 的 Tris-HCl 缓冲溶液中,考察材料水接触角的变化情况,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着 pH 的增大,样品的水接触角先增大后逐步变小,在 pH 为 8.5 时达到最大 144 $^{\circ}$ 。这是因为在氧化自聚为 PDA 时产生大量的 H^+ ,在弱碱性条件下,产生的 H^+ 被消除,有利于 PDA 聚合粘附在材料的表面,而碱性过高又会抑制 PDA 的生成与沉积^[12]。

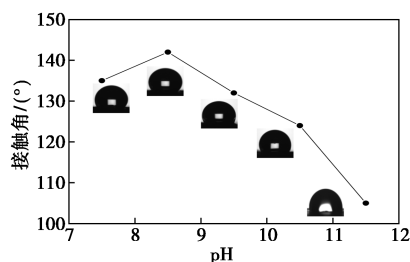


图 3 不同缓冲液 pH 下改性样品水接触角的变化

2.1.4 多巴胺质量浓度对改性苕麻疏水效果的影响

多巴胺质量浓度使自聚生成的 PDA 形态发生不同的变化^[8]。在盐酸多巴胺质量浓度分别为 0.5、1、2、4、6 mg/mL 的反应条件下,对比样品水接触角的变化情况,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着多巴胺质量浓度的升高,样品的水接触角逐渐增大,在质量浓度为 4 mg/mL 时样品水接触角达到最大 146°,然后逐渐趋于稳定状态。这是由于随着多巴胺质量浓度的增大,转化为 PDA 的速率也随之增强,PDA 的聚集使材料表面变的粗糙^[12],粗糙度的变化增强了材料的疏水效果,当质量浓度超过 4 mg/mL,疏水长链在材料表面粘结达到饱和状态。

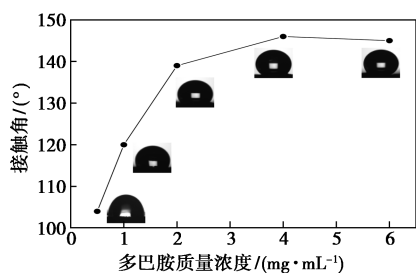


图 4 不同多巴胺质量浓度下改性样品水接触角的变化

2.1.5 正交实验

在单因素实验的基础上,设计 $L_9(3^4)$ 的正交优化实验,分别测定不同制备条件下改性样品的水接触角,并进行数据分析。正交实验条件与分析结果分别如表 1、表 2 所示。

表 1 正交实验因素水平表

水平	因素			
	温度(A)/ °C	时间(B)/ h	pH(C)	多巴胺质量浓度(D)/ (mg·mL ⁻¹)
1	25	10	7.5	2
2	30	12	8.5	4
3	35	14	9.5	6

通过对表 2 中的数据进行分析得出,影响改性苕麻疏水效果主次顺序依次为:pH、多巴胺质量浓度、时间、温度。实验中的最优实验组为 A2B2C3D1,即温度为 30℃、时间为 12 h、pH 为 9.5、多巴胺质量浓度为 2 mg/mL。此时改性样品的水接触角为 142°。而通过 K 值分析,最佳的制备条件为 A2B2C3D2,即温度为 30℃、时间为 12 h、pH 为 9.5、

多巴胺质量浓度为 4 mg/mL。没有出现在实验组中,通过补充验证实验得到改性样品的水接触角达 148°,优于实验组中的样品性能。

表 2 正交实验结果

实验序号	温度(A)/ °C	时间(B)/ h	pH (C)	多巴胺浓度(D)/ (mg·mL ⁻¹)	水接触角/ (°)
1	1	1	1	1	122±5
2	1	2	2	2	142±3
3	1	3	3	3	140±2
4	2	1	2	3	137±5
5	2	2	3	1	141±2
6	2	3	1	2	127±6
7	3	1	3	2	139±4
8	3	2	1	3	127±6
9	3	3	2	1	128±5
K1	404	398	376	391	
K2	405	410	407	408	
K3	394	395	420	404	
R	11	15	44	17	

2.2 电镜(SEM)分析

疏水改性苕麻纤维的扫描电镜图如图 5 所示。

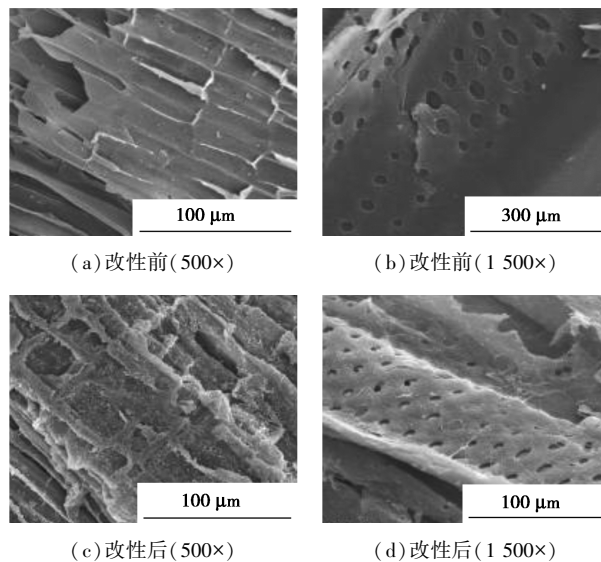


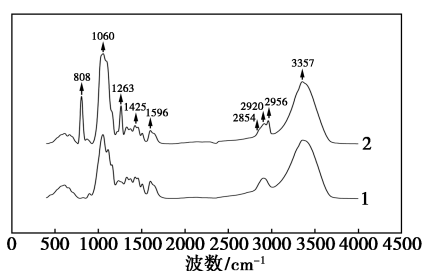
图 5 原生苕麻纤维与改性苕麻纤维的电镜图

由图 5(a)、图 5(b)可以看出,未改性苕麻纤维颗粒表面光滑且平整,孔隙均匀紧密地散布于材料表面,这是由于苕麻表面蜡质的存在,将内部纤维结构包裹其中。由图 5(c)、图 5(d)可以看出,改性处理后的苕麻纤维表面变得粗糙且出现大量的褶皱,PDA 与正十二硫醇整个涂层清晰可见、包裹紧密,显著增大了材料的外表面积。表面粗糙度的增加与长链烷烃在苕麻纤维表面的粘附使得苕麻纤维具有

疏水性,同时也提高了对各类油品与有机溶剂的吸附倍率。

2.3 红外(FT-IR)分析

苧麻纤维疏水改性处理前后红外谱图如图6所示。扫描梯度为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。由图6可以看出,改性处理前后材料均具有苧麻中纤维素的吸收峰。由图6中谱线1可以看出, $3\,357\text{ cm}^{-1}$ 为葡萄糖分子中的—OH的伸缩峰; $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 处为脂肪族—CH₃的对称吸收峰;在 $1\,425\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,596\text{ cm}^{-1}$ 处分别为C—O伸缩峰和—OH特征峰; $1\,060\text{ cm}^{-1}$ 处为脂肪酸酯的C—O—C的对称吸收峰^[4-5]。由图6中谱线2可以看出,改性后苧麻纤维在 $2\,956\text{ cm}^{-1}$ 与 $2\,854\text{ cm}^{-1}$ 出现2个新的吸收峰,分别对应正十二硫醇中的—CH₃与—CH₂的伸缩振动峰^[6];在 $1\,263\text{ cm}^{-1}$ 处为PDA的C—N变形拉伸振动峰,表明在材料表面附着了PDA膜^[7-8];在 808 cm^{-1} 处为S—C—H振动吸收峰,是由于PDA的芳香基团与正十二硫醇的硫基相连接^[7]。结合SEM图与FT-IR图谱分析说明,正十二硫醇的疏水长链已经粘附于苧麻纤维的表面,增强了材料的疏水能力。



1—改性前;2—改性后

图6 改性前后苧麻纤维的红外光谱

2.4 吸油倍率变化

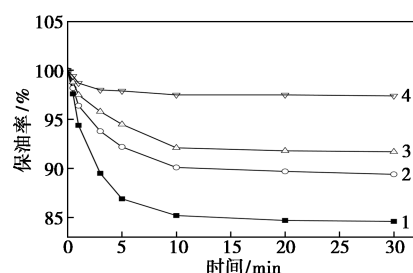
测试比较了改性试样与原材料对不同油品吸附倍率的影响。取1g原材料与改性材料并浸入不同油品的烧杯中,待其完全吸附后测材料的质量。两种材料的吸附倍率如表3所示。由表3可以看出,改性苧麻纤维相较原材料明显提高了对不同油品的吸附倍率,柴油、豆油、润滑油与原油的吸附倍率分别提高了1.46、1.89、2.45、2.84倍。结合电镜图片,考虑由于改性处理后材料变的更为疏松,去除了材料中蜡质,材料变的粗糙多褶皱,提高了对油品的吸附。

表3 改性前后材料吸油倍率的变化 倍

	柴油	豆油	润滑油	原油
改性前	7.35	9.56	12.89	14.66
改性后	8.81	11.45	15.34	17.50

2.5 保油性能测试

材料的保油性能是工程应用过程中的一个不可或缺的评价指标。取2g改性样品,分别对柴油、豆油、润滑油与原油完全吸附后取出,静置0.5、1、3、5、10、20 min和30 min后测其含油量变化。进行3次测试后计算不同时间段内材料的保油率,结果如图7所示。由图7可以看出,在前5 min内,油品的滴落速率较快,10 min之后进入油品的吸附平衡阶段。材料对不同油品的保油率分别达到84.5%、89.3%、91.4%、97.3%,表明改性处理后的材料具有良好的保油性。

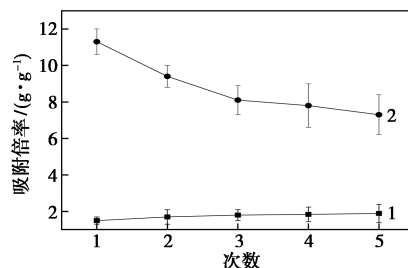


1—柴油;2—豆油;3—润滑油;4—原油

图7 改性前后材料的保油率

2.6 重复利用率

改性苧麻对柴油与水的重复吸附情况如图8所示,实验重复5次。由图8可以看出,在重复5次实验后,试样对柴油的吸附倍率由第1次的 $(11.3\pm 0.7)\text{ g/g}$ 降低到 $(7.4\pm 1.1)\text{ g/g}$,这是因为油品吸附完成后,没能完全清洗干净材料吸附的油品,材料孔隙间有油品的残留,导致吸油量减少。而对于水的吸附倍率由第1次的 $(1.5\pm 0.2)\text{ g/g}$ 变为 $(1.8\pm 0.5)\text{ g/g}$,重复试验后对水的吸附量差别不大,表明材料在重复使用后仍具有良好的疏水效果。



1—吸水倍率;2—吸油倍率

图8 改性样品对柴油与水重复5次后吸附变化

3 结论

(1)利用聚多巴胺的粘附性将正十二硫醇粘结于苧麻纤维表面,实现苧麻纤维的疏水改性,通过实

验优化得出疏水效果最佳的改性条件为:温度为 30℃、时间为 12 h、pH 为 9.5、多巴胺质量浓度为 4 mg/mL, 改性样品的水接触角为 148°。

(2) 结合 SEM 图与 FT-IR 图谱分析, 改性处理后疏水基团成功粘结于苧麻纤维表面, 材料表面附着了疏水涂层, 出现大量的褶皱, 疏水性能增强。

(3) 改性苧麻纤维对柴油、豆油、润滑油与原油的吸附倍率较原生苧麻纤维分别提高了 1.46、1.89、2.45、2.84 倍, 且具有良好的保油性能。

参考文献

- [1] 李威, 任瑞鹏. 石墨烯基吸油材料的研究进展[J]. 现代化工, 2017, 37(8): 19-22, 24.
- [2] 陈健, 封严. 吸油材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(4): 4-6.
- [3] Lv N, Wang X, Peng S, *et al.* Superhydrophobic/superoleophilic cotton-oil absorbent; Preparation and its application in oil/water separation[J]. RSC Advances, 2018, 8(5): 30257-30264.
- [4] Qiu W Z, Yang H C, Xu Z K. Dopamine-assisted co-deposition: An emerging and promising strategy for surface modification[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2018, 256: 111-125.
- [5] Almasian A, Jalali M L, Fard G C, *et al.* Surfactant grafted PDA-PAN nanofiber: Optimization of synthesis, characterization and oil absorption property[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 326: 1232-1241.
- [6] Ni W, Yanbing W, Bin S, *et al.* Bioinspired one-step construction of hierarchical superhydrophobic surfaces for oil/water separation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 531: 300-310.
- [7] Lv N, Wang X, Peng S, *et al.* Study of the kinetics and equilibrium of the adsorption of oils onto hydrophobic jute fiber modified via the sol-gel method[J]. Int J Environ Res Public Health, 2018, 15: 969.
- [8] 陶彩虹, 马阜生, 刘宝勇, 等. 基于聚多巴胺的表面改性方法研究现状[J]. 化学通报, 2015, 78(11): 983-990.
- [9] Wang C, Shen J, Xie F, *et al.* A versatile dopamine-induced intermediate layer for polyether imides (PEI) deposition on magnesium to render robust and high inhibition performance[J]. Corrosion Science, 2017, 122: 32-40.
- [10] Xi Z Y, Xu Y Y, Zhu L P, *et al.* A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly(DOPA) and poly(dopamine)[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 327(1-2): 244-253.
- [11] 肖婷, 郑龙珍, 郭赞如, 等. 聚多巴胺包覆铂单质纳米材料的制备及其电化学性能表征[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1): 139-141.
- [12] Wei H, Ren J, Han B, *et al.* Stability of polydopamine and poly(DOPA) melanin-like films on the surface of polymer membranes under strongly acidic and alkaline conditions[J]. Colloids & Surfaces B Biointerfaces, 2013, 110(10): 22-28.
- [13] Meng C, Yang J, Zhang B, *et al.* Rapid and energy-saving preparation of ramie fiber in TEMPO-mediated selective oxidation system[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 126: 143-150.
- [14] Edi S, Anwar K, Hairul A, *et al.* Synthesis and characterization of cellulose nanofibers (CNF) ramie reinforced cassava starch hybrid composites[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 120(A): 578-586.
- [15] 蒋美慧子, 罗方, 向美苏, 等. 超疏水超亲油 Cu-Ni 复合镀层的制备及油水分离应用[J]. 中国表面工程, 2017, 30(6): 11-17.
- [16] Wu Junjie, Cai Chao, Zhou Zhou. Low-cost mussel inspired poly(catechol/polyamine) coating with superior anti-corrosion capability on copper[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 463: 214-221.
- [17] Cao N, Yang B, Barras A, *et al.* Polyurethane sponge functionalized with superhydrophobic nanodiamond particles for efficient oil/water separation[J]. The Chemical Engineering Journal, 2016, 307: 319-325. ■

(上接第 147 页)

催化硬脂酸的转化率。综合转化率、气体成分和液体成分分析, 当 β -分子筛/ γ - Al_2O_3 质量比为 2:3 时, 催化效果较好。

(4) 四氢萘做溶剂时的气体产物成分中 CO 的质量远远大于十二烷为溶剂时 CO 的质量; 四氢萘的液体产物中 C17 和烯烃类选择性普遍较高, C8~C16 含量较低, 但四氢萘为溶剂的转化率普遍不高。表明四氢萘对于催化加氢脱氧反应的影响是双面的。

参考文献

- [1] 朱冬梅, 张红兵. 生物质能源的利用及研究进展[J]. 产业与科技论坛, 2017, 16(10): 130-131.
- [2] Balat M, Balat H. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel[J]. Applied Energy, 2009, 86(11): 2273-2282.
- [3] 张迪茜. 生物质能源研究进展及应用前景[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [4] 陈曦, 韩志群, 孔繁华, 等. 生物质能源的开发与利用[J]. 化学进展, 2007, 19(7): 1091-1097.
- [5] 王晓娟, 杨阳, 张晓强, 等. 木质素与生物燃料生产: 降低含量或解除束缚[J]. 中国农业科学, 2015, 2: 229-240.
- [6] Santillan-Jimenez E, Crocker M. Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation/decarbonylation[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2012, 87(8): 1041-1050.
- [7] Huber G W, O'Connor P, Corma A. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydro-treating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 329(0): 120-129.
- [8] 杨昱涵. C18 脂肪酸加氢脱氧制备碳氢燃料研究[D]. 天津: 天津大学, 2013.
- [9] 葛蕴珊, 李晓, 吴思进. 餐饮废油制生物柴油的排放特性[J]. 北京理工大学学报, 2004, 24(4): 290-293. ■