

静电自组装 PP 无纺布单宁 吸附材料的制备及性能表征

应 俏¹, 刘志达¹, 唐 辉^{1*}, 罗大伟^{1,2}, 李志斌¹
(1. 昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650224;
2. 老挝南塔师范学院自然科学部, 老挝 南塔 03000)

摘要:以聚丙烯(PP)无纺布为主体材料,利用UV辐照接枝聚合在PP无纺布表层引入第1层活性基羧基,然后通过静电自组装技术再向其引入第2层活性基芳香胺基,最后通过芳香胺基的叠氮法对明胶分子进行偶联固定,制备出对单宁具有吸附作用的新型吸附材料。通过对各步反应中间产物和吸附前后吸附材料的傅里叶变换红外光谱与扫描电镜分析,对吸附材料进行表征,最终在PP无纺布上实现各步改性反应与活性分子组装,也证实了该吸附材料对单宁具有较好的吸附能力。

关键词:叠氮化合物;静电自组装;明胶;单宁;吸附选择性;PP无纺布

中图分类号:TQ050.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)07-0113-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.07.024

Preparation and characterization of modified PP non-woven tannin adsorption material

YING Qiao¹, LIU Zhi-da¹, TANG Hui^{1*}, LUO Da-wei^{1,2}, LI Zhi-bin¹

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China;

2. Natural Science Division, Luangnamtha Teacher Training College, Luangnamtha 03000, Laos PDR)

Abstract: Taking polypropylene (PP) non-woven fabric as main material, the first layer of active carboxyl groups is grafted onto the surface of PP non-woven fabric through UV radiation graft polymerization, and then the second layer of active aromatic groups is grafted through electrostatic self-assembly technology. Amine group is finally coupled and fixed to gelatin molecule through azide method of aromatic amine group to prepare a new type of adsorption material that can adsorb tannin. The adsorption material is characterized through analyzing the intermediate product of each step reaction and the adsorption material before and after adsorption by means of Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy analysis. It is finally confirmed that the modification reaction and the assembly of active molecules on PP non-woven fabric are achieved, and the adsorption material has a good adsorption capacity to tannin.

Key words: azide compounds; electrostatic self-assembly; gelatin; tannin; adsorption selectivity; polypropylene non-woven

在化工生产加工领域,简便高效脱除单宁工艺一直是较难攻克的技术壁垒。单宁又称植物多酚,是多元酚类化合物^[1],常见于种子植物的皮、叶、果实内的二次代谢产物中^[2]。因单宁的分子结构具有多样性,可重点利用单宁中丰富的羟基和蛋白质独有的肽键中羰基间的氢键结合作用,使单宁与蛋白质结合产生沉淀^[3]。因此提出了一种新的单宁脱除思路:利用多酚能与蛋白质结合而形成沉淀的原理,采用分子静电自组装技术在无纺布上引入活性基团,将水溶性天然高分子多肽聚合物明胶偶联固定于PP无纺布表面制得一种新型吸附材料^[4-6]。

该方法既可保持明胶分子的物理和化学特性,又可免去明胶的二次脱除,大大降低了工艺的复杂性和加工成本。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

聚丙烯(PP)无纺布,工业级,市售产品;丙烯酸,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司生产;明胶,食品级,市售产品;叠氮钠,工业级,市售产品。

752型紫外分光光度计,上海菁华设备仪器厂

收稿日期:2020-08-10;修回日期:2021-05-14

基金项目:国家自然科学基金地区基金资助项目(51167008);校企合作科技基金资助项目(kkk0201705038)

作者简介:应俏(1996-),女,硕士研究生,研究方向为高分子材料,571156745@qq.com;唐辉(1963-),男,硕士,教授,硕士生导师,研究方向为高分子化工,通讯联系人,thz9017@163.com。

生产;XL30ESEM-TMP 型扫描电子显微镜,荷兰 Philips-FEI 公司生产;EQUINOX55 型傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克光谱仪器公司生产。

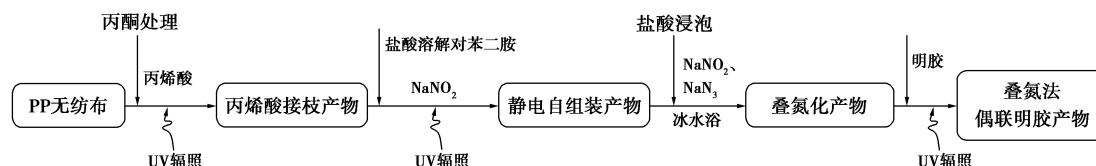


图 1 静电自组装/叠氮法偶联明胶吸附材料制备流程

1.2.1 PP 无纺布上丙烯酸的接枝聚合反应

根据文献[7]中所述的方法,在培养皿中放入用丙酮处理过的 PP 无纺布圆片,制备引发剂混合溶液和接枝单体混合溶液,将其摇匀后倒入培养皿中避光浸泡,抽取出多余的溶液后通入氮气将氧气排出,并将其密封后置于紫外灯下反应,反应结束后将 PP 无纺布取出并用沸水洗涤,60℃干燥至恒重可得丙烯酸接枝产物。丙烯酸接枝率(G_{AA})计算式为:

$$G_{AA} = [(W_1 - W_0)/W_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_0 为 PP 无纺布的初始质量,g; W_1 为丙烯酸接枝产物的质量,g。

在锥形瓶中精密称取 0.050 0 g 丙烯酸接枝产物(记为 W_g),取一定量 NaOH 标准液(体积记为 V_0 ,mL,浓度记为 C_0 ,mol/L),浸泡 24 h 后,取一定体积的上清液(记为 V_1 ,mL),用 HCl 标准液(体积记为 V_2 ,mL;浓度记为 C_1 ,mol/L)进行回滴定。以酚酞作为指示剂,用电导率测定值指示终点。接枝产物羧基含量(S_g)计算式为:

$$S_g = [C_0V_0 - C_1V_2(V_0/V_1)]/W_g \quad (2)$$

1.2.2 静电自组装反应

根据文献[8]中所述的方法配制静电自组装液。将丙烯酸接枝产物的样品浸泡于静电自组装液中 20 min,取出后置于紫外灯下进行双面辐照^[9]。

氨基含量的测定:根据文献[10]中所述的方法,精密称取 0.050 0 g 胺化产物(记为 W_g)于锥形瓶中,用 HCl 标准液(浓度记为 C_0 ,mol/L;体积记为 V_0 ,mL)浸泡 24 h;取一定体积的上清液(体积记为 V_1 ,mL),用 NaOH 标准溶液(浓度记为 C_1 ,mol/L;体积记为 V_2 ,mL)回滴定,以酚酞为指示剂,用电导率测定值指示终点。单位样品中氨基含量(A_m)的计算式为:

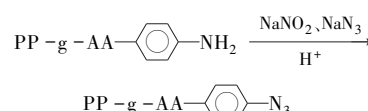
$$A_m = [C_0V_0 - C_1V_2(V_0/V_1)]/W_g \quad (3)$$

1.2.3 叠氮法偶联明胶反应

(1)静电自组装产物的叠氮化反应式为:

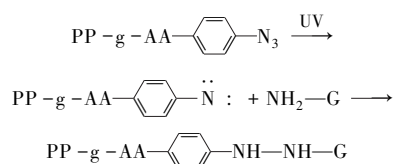
1.2 PP 无纺布表面偶联明胶吸附材料的制备

静电自组装/叠氮法偶联明胶吸附材料的制备流程如图 1 所示。



根据文献[11]中所述的方法,将静电自组装产物放入盐酸溶液中浸泡,置于冰水浴中并向其逐滴加入 NaNO_2 溶液,避光搅拌 1 h 后加入与 NaNO_2 等摩尔量 NaN_3 ,避光搅拌 1 h 后用蒸馏水洗涤至洗涤液呈中性。

(2)叠氮化产物偶联明胶反应式为:



将叠氮化产物浸入明胶水溶液中完全浸润后取出避光晾干,用紫外光灯双面辐照一定时间;辐照产物用 60℃蒸馏水浸泡 2 h,每 0.5 h 换 1 次蒸馏水,再用蒸馏水浸泡 24 h,然后于 60℃干燥至恒重。

偶联上的明胶分子质量采用氨基酸测定予以计量,其测定原理是将明胶消解为氨基酸后再与水合茚三酮进行显色^[12]。准确称取一定质量(记为 m_a)静电自组装/重氮法偶联明胶产物进行消解,然后移取适量消解液进行吸光度测定。

氨基酸浓度为 x_0 ,单位样品中明胶固载量(n_a)为:

$$n_a = 0.05x_0/m_a \quad (4)$$

1.2.4 单宁吸附实验

采用邻二氮菲显色光度法测定样品对单宁的吸附性能。称取一定质量静电自组装/重氮法偶联明胶产物(记为 m_1),加入配制好的单宁溶液,搅拌吸附数小时后取吸附残液测其吸光度。单位样品单宁吸附量(Q_T)计算式为:

$$Q_T = [v(x_0 - x_1)]/m_1 \quad (5)$$

式中: x_0 为吸附原液中单宁的质量浓度,mg/L; x_1 为吸附残液中单宁的质量浓度,mg/L; v 为吸附实验中

所取的原液的体积, mL 。

1.2.5 吸水性能测定

精确称量 0.1000 g 的干燥样品(记为 m_0), 浸泡于一定质量的蒸馏水中, 经过 24 h 后取出, 悬挂静置 20 min 后进行称重(记为 m_1), 即可计算相应的吸水溶胀率(w):

$$w = [(m_1 - m_0)/m_0] \times 100\% \quad (6)$$

1.3 产物的结构表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

取干燥处理过的PP无纺布、各反应阶段产物及重氮偶联明胶产物吸附单宁后的样品, 利用德国产EQUINOX55型傅里叶变换红外光谱仪进行FT-IR分析。

1.3.2 扫描电镜(SEM)分析

取干燥处理过的PP无纺布、各反应阶段产物及重氮偶联明胶产物吸附单宁后的样品, 利用XL30ESEM-TMP型扫描电镜并采用环境扫描处理成像并拍照。

2 结果与讨论

2.1 材料表面形貌对比及吸水性能

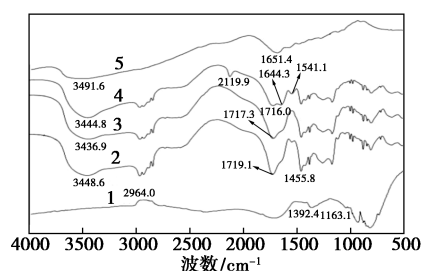
在制备静电自组装/叠氮法偶联明胶产物的过程中均观察到不同阶段产品表面的颜色变化, 初始PP无纺布为纯白色, 在接枝丙烯酸后呈浅黄色, 经静电自组装反应后变为黑色, 叠氮化产物及偶联明胶产物均为红棕色。在实验不同阶段中材料产物颜色的明显变化, 初步佐证了制备过程中各步反应的实现。

最后分别对PP无纺布、丙烯酸接枝产物($G_{AA} = 359.5\%$ 、 $S_g = 10.35\text{ mmol/g}$)、静电自组装产物($A_m = 0.56\text{ mmol/g}$)、偶联明胶产物($n_a = 120.5\text{ mg/g}$)进行了吸水性能测试, 其吸水溶胀率 w 分别为 1.3% 、 519.5% 、 572.5% 、 532.1% 。PP无纺布基材具有较强的疏水性, 因此表现出的吸水性能较差, 在接枝了丙烯酸后, 由于引入了 $-\text{COOH}$ 等亲水基团, 其吸水溶胀率迅速增加, 静电自组装反应后, 引入 $-\text{NH}_2$ 等亲水基团, 产物的吸水性能进一步增强。偶联明胶过程中, 由于 $-\text{NH}_2$ 被亲水能力较差的基团代替, 即便引入了含有强亲水基团的明胶使材料重新获得部分亲水性, 但总体上却导致偶联明胶产物的吸水性能略低于静电自组装产物。

2.2 FT-IR分析

对PP无纺布、丙烯酸接枝产物、静电自组装产

物和静电自组装/叠氮法偶联明胶产物进行定性表征, 结果如图2所示。

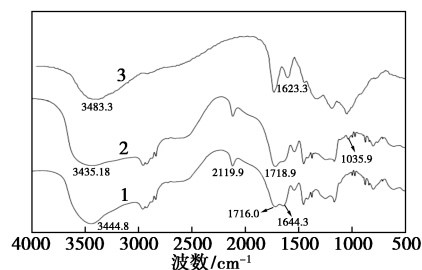


1—PP无纺布; 2—丙烯酸接枝产物($G_{AA} = 359.5\%$ 、 $S_g = 10.35\text{ mmol/g}$); 3—静电自组装产物($A_m = 0.56\text{ mmol/g}$); 4—偶联明胶产物($n_a = 120.5\text{ mg/g}$); 5—明胶

图2 静电自组装/叠氮法偶联明胶各阶段产物的FT-IR谱图

由图2中可以看出, 根据红外特征吸收及振动归属^[13-15], 图2中谱线2在 1719.1 cm^{-1} 出现的特征峰归属于羧基上的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, 在 3448.6 cm^{-1} 的吸收峰为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动, 说明在PP无纺布上引入羧基, 表明丙烯酸接枝反应成功进行。谱线4中 1644.3 cm^{-1} 和 1541.1 cm^{-1} 处的吸收峰则分别归属于明胶酰胺I带中的 CN 伸缩振动或 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动以及酰胺II带的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动或 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动的耦合特征吸收。谱线4中 2119.9 cm^{-1} 处出现的特征峰归属于叠氮基的特征吸收, 由于UV辐照过程中辐照强度不足导致叠氮基团残留, 这一结果为静电自组装反应中已成功引入了芳香基 $-\text{NH}_2$ 也提供了证据。

同时对静电自组装/叠氮法偶联明胶产物吸附单宁前后的样品进行了FT-IR分析, 结果如图3所示。从图3中可以看出, 吸附单宁后样品的谱线2中新增了 1035.9 cm^{-1} 的特征吸收峰, 归属于单宁



1—静电自组装/叠氮法偶联明胶产物($G_{AA} = 359.5\%$ 、 $S_g = 10.35\text{ mmol/g}$ 、 $A_m = 0.56\text{ mmol/g}$ 、 $n_a = 120.5\text{ mg/g}$); 2—吸附单宁后产物($Q_T = 46.77\text{ mg/g}$); 3—单宁

图3 静电自组装/叠氮法偶联明胶产物吸附单宁前后FT-IR谱图

分子中的 C—O 伸缩振动,可以证实改性产品已成功吸附了单宁。

2.3 SEM 分析

通过 SEM 分析研究了 PP 无纺布经多步改性后表面形貌的变化。静电自组装/叠氮法偶联明胶及其中间产物的 SEM 照片如图 4 所示。

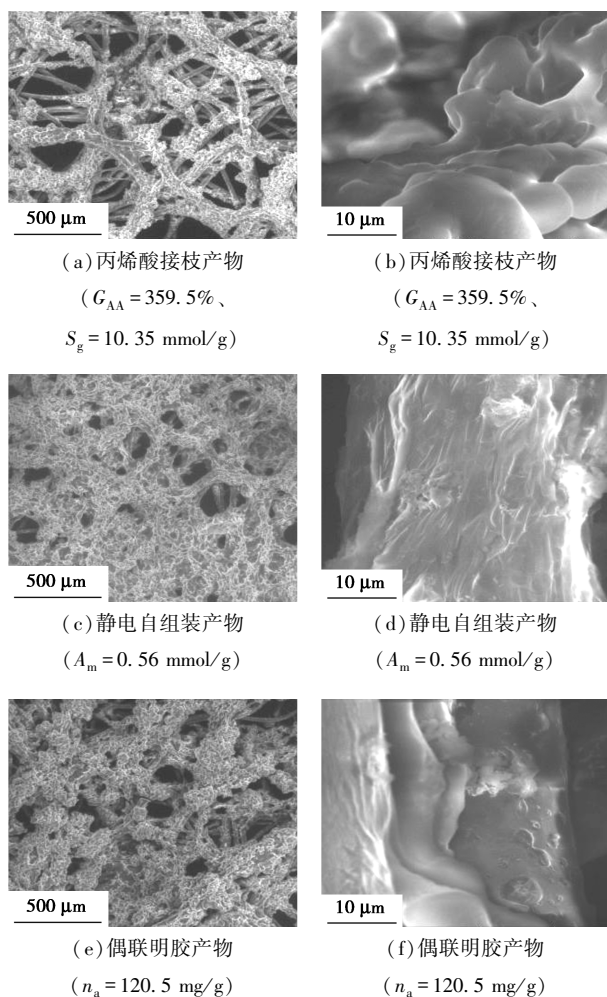


图 4 静电自组装/叠氮法偶联明胶及其中间产物的 SEM 照片

从图 4 中可以看出,进行丙烯酸接枝操作后在原来光滑的 PP 无纺布上附着了一层包覆物,其表层变得粗糙,纤维的平均直径增加约 $2.4 \mu\text{m}$,且在图 2 的 FT-IR 谱图中观察到属于羧基上的 C=O 伸缩振动,证实羧基成功接枝到了无纺布上。经过静电自组装多次的搅拌和洗涤后,接枝产物的部分包覆物脱落,因此产物表面也变得较为光滑。进行偶联固定明胶操作步骤后,在 PP 无纺布表面可明显观察到一层包覆物,与 PP 无纺布相比其纤维平均直径增加约 $4.9 \mu\text{m}$,同时结合在图 3 的 FT-IR 谱图中观察到的属于明胶分子基团的伸缩振动,表明 PP

无纺布已成功固定了明胶,且固定效果较为显著。

叠氮法偶联明胶产物吸附单宁前后的 SEM 照片如图 5 所示。

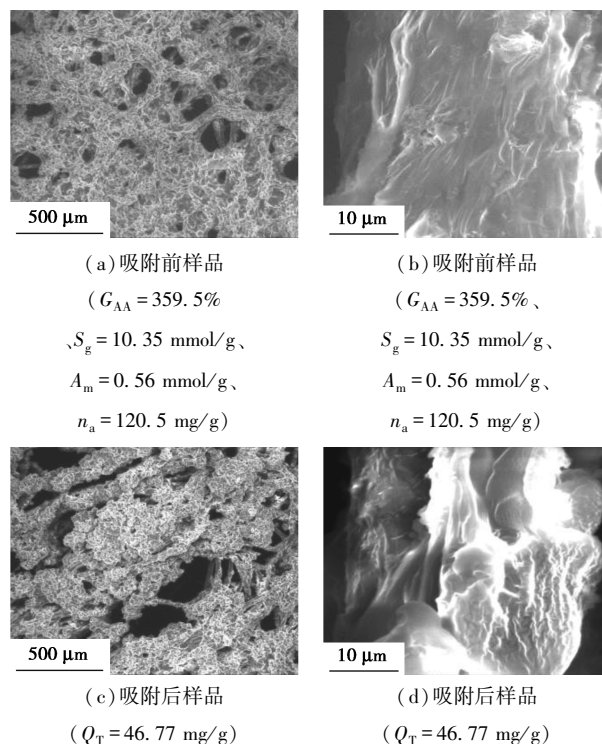


图 5 静电自组装/叠氮法偶联明胶产物吸附单宁前后的 SEM 照片

从图 5 中可以看出,对比吸附单宁前后纤维表面的形貌变化,吸附实验后的产物表面明显包覆了一层粗糙的物质,再结合吸附单宁前后的 FT-IR 谱图分析,吸附实验后的 PP 无纺布中新增属于单宁分子中的 C—O 伸缩振动,证实改性后的 PP 无纺布对单宁具有一定的吸附能力。

3 结论

(1) 对接枝产物中羧基含量、氨基含量、明胶固载量的测定等多种方法,并通过 FT-IR 及 SEM 仪器分析对各步改性产物进行表征,证实引入的活性基团是羧基、氨基和羟基等特定基团,扫描电镜观察到各反应阶段产品的表面形貌发生了明显改变,纤维的平均直径增加。针对 PP 无纺布改性的各步反应均得到实现,并证实了新型吸附材料的成功制备。

(2) 对比产品吸附单宁前后的 FT-IR 谱图进行分析,在吸附单宁后的产品谱图中观察到属于单宁分子中的 C—O 伸缩振动,再结合对产品吸附单宁前后扫描电镜拍摄照片的观察发现,吸附明胶后的改性材料粗糙程度增大,纤维的平均直径也有所增

加,表明在吸附材料上已成功吸附了单宁,双重直观的证据共同证实了改性PP无纺布材料对单宁的吸附作用。

因此,通过静电自组装/叠氮法技术能够成功将明胶分子固定于PP无纺布的表面制备得到一种新型吸附材料,并证实其对植物多酚单宁有较好的吸附作用,改性后的吸附材料对单宁的最佳吸附量 Q_T 为82.05 mg/g。与传统的单宁脱除工艺相比,该工艺方法符合食品加工领域的绿色、环保要求,且脱除效率高,所用的原料价廉易得,在一定程度上减少了经济成本,在未来的单宁吸附材料领域内,有望发展为一种适用于各类食品控制单宁含量的有效方法。

参考文献

- [1] Shirmohammadli Y, Efhamisisi D, Pizzi A. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review [J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 126: 316–332.
- [2] 任雪峰, 齐亚娥, 吴冬青, 等. 牛蒡叶单宁提取工艺及大孔树脂吸附性能的研究 [J]. *河西学院学报*, 2018, 34(2): 29–40.
- [3] Shimozu Y, Hirai T, Hatano T. A trimeric hydrolysable tannin with dehydrodigalloyl and valoneoyl groups as linking units, and accompanying dimeric hydrolysable tannins from *Coriaria japonica* [J]. *Phytochemistry*, 2018, 151: 110–118.
- [4] Chen H, Xing X, Tan H, *et al.* Covalently antibacterial alginate-chitosan hydrogel dressing integrated gelatin microspheres containing tetracycline hydrochloride for wound healing [J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2017, 70(1): 287–295.
- [5] Mohamad N A, Mustafa S, El Sheikh A F, *et al.* Modification of gelatin-DNA interaction for optimised DNA extraction from gelatin and gelatin capsule [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2016, 96(7): 2344–2351.
- [6] Liu J B, Ding Y S, Zhang Y, *et al.* Anti-inflammatory hydrolyzable tannins from *Myricaria bracteata* [J]. *J Nat Prod*, 2015, 78: 1015–1025.
- [7] 沈博. UV 辐照辅助下聚合物固载引发剂的合成与应用研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
- [8] Maha Ibrahim. Preparation of cellulose and cellulose derivative azo compounds [J]. *Cellulose* 9, 2002, 9(3–4): 337–349.
- [9] 孙剑, 黄建, 王晓琳. 聚乙二醇重氮树脂在聚乙烯醇膜材料表面的自组装及亲水性 [J]. *南京工业大学学报*, 2007, 29(2): 1–5.
- [10] Hasine Kasgöz, Saadet Özgümüş, Murat Orbay. Preparation of modified poly-acrylamide hydrogels and application in removal of Cu (II) ion [J]. *Polymer*, 2001, 42(18): 7497–7502.
- [11] 寿王鸽. 基于亚胺参与的有机合成新反应和新方法研究 [D]. 杭州: 浙江大学理学院, 2007.
- [12] Bhuvanesh G, Christopher P, Isabelle B, *et al.* Plasma-induced graft polymerization of acrylic acid onto poly (ethylene terephthalate) films: Characterization and human smooth muscle cell growth on grafted films [J]. *Biomaterials*, 2002, 23(3): 863–871.
- [13] Li J J, Dou Y, Yang J, *et al.* Surface characterization and biocompatibility of micro- and nano-hydroxyapatite/chitosan-gelatin network films [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2009, 29(4): 1207–1215.
- [14] Muyonga J H, Cole C G B, Duodu K G. Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*) [J]. *Food Chemistry*, 2004, 86(3): 325–332.
- [15] Sclavons M, Laurent M, Devaux J, *et al.* Maleic anhydride-grafted polypropylene: FT-IR study of a model polymer grafted by ene-reaction [J]. *Polymer*, 2005, 46(19): 8062–8067. ■
-
- (上接第 112 页)
- [10] Hong W L, Lin L Y. Design of nickel cobalt oxide and nickel cobalt oxide@nickel molybdenum oxide battery-type materials for flexible solid-state battery supercapacitor hybrids [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 435: 226797.
- [11] Cherusseri J, Sambath Kumar K, Pandey D, *et al.* Vertically aligned graphene-carbon fiber hybrid electrodes with superlong cycling stability for flexible supercapacitors [J]. *Small*, 2019, 15(44): 1902606.
- [12] Zhang N, Li Y, Xu J, *et al.* High-performance flexible solid-state asymmetric supercapacitors based on bimetallic transition metal phosphide nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 10612–10621.
- [13] Hyeon S E, Seo J Y, Bae J W, *et al.* Faradaic reaction of dual-redox additive in zwitterionic gel electrolyte boosts the performance of flexible supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 319: 672–681.
- [14] Shen J, Wang Q, Zhang K, *et al.* Flexible carbon cloth based solid-state supercapacitor from hierarchical holothurian-morphological NiCo₂O₄@NiMoO₄/PANI [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 320: 134578.
- [15] Sami S K, Siddiqui S, Shrivastava S, *et al.* The pine-needle-inspired structure of zinc oxide nanorods grown on electrospun nanofibers for high-performance flexible supercapacitors [J]. *Small*, 2017, 13(46): 1702142.
- [16] Pan Z, Yang J, Zhang Q, *et al.* All-solid-state fiber supercapacitors with ultrahigh volumetric energy density and outstanding flexibility [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(9): 1802753.
- [17] Chen Z, Zheng L, Zhu T, *et al.* All-solid-state flexible asymmetric supercapacitors fabricated by the binder-free hydrophilic carbon cloth@MnO₂ and hydrophilic carbon cloth@polypyrrole electrodes [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(3): 1800721.
- [18] Manikandan M, Subramani K, Sathish M, *et al.* NiTe nanorods as electrode material for high performance supercapacitor applications [J]. *Chemistry Select*, 2018, 3(31): 9034–9040. ■