

头发纤维表面聚十八烷基硅氧烷疏水/亲油改性及其油水分离特性评价

杨晨曦¹ 白波^{1*} 丁晨旭² 王洪伦² 索有瑞²

(1.长安大学环境科学与工程学院,西安 710054;2.中国科学院西北高原生物研究所,西宁 810001)

摘 要 以头发纤维(HHF)为基材,十八烷基三氯硅烷(OTS)为改性剂,通过浸涂法使十八烷基三氯硅烷(OTS)水解、自组装、缩聚产生的聚十八烷基硅氧烷(PODS)自组装层附着在头发纤维表面,合成具有疏水/亲脂特性的头发纤维。使用红外光谱、扫描电镜、能谱分析及接触角测量仪对其表征,并研究改性头发纤维的吸油率及油水分离性能。结果表明:PODS 成功附着在头发纤维表面,水在改性前后头发纤维的接触角分别为 70°和 142°。改性头发纤维在纯油系统对蓖麻油、机油、甲苯和氯仿的最大吸油率分别为 11.5、6.1、3.1 和 2.0g/g。同时,改性头发纤维具有良好的油水分离能力,较好的重复利用性能。

关键词 头发纤维,十八烷基三氯硅烷,自组装,疏水改性,油水分离

Hydrophobic/oleophilic modification of human hair fiber by PODS and the study of oil/water separation property

Yang Chenxi¹ Bai Bo¹ Ding Chenxu² Wang Honglun² Suo Yourui²

(1.College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054;
2.Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001)

Abstract The hydrophobic and oleophilic human hair fiber were synthesized through the hydrolysis of octadecyltrichlorosilane, self-assembly and polycondensation by dip-coating, the PODS self-assemble layers were adhered on fiber's surface. FT-IR, SEM, EDS dispersive spectrometer and contact angle measuring instrument were used to characterize the structure, and the properties of oil absorption and oil/water separation were studied. The results showed that PODS were robust adhere to human hair fiber. The contact angles of raw and modified human hair fiber were 70° and 142° respectively. The maximum oil absorbency of modified human hair fiber was, for Castor oil, 11.5g/g; engine oil, 6.1g/g; toluene, 3.1g/g; petroleum ether, 2.0g/g. The oil/water separation study proved that modified human hair fiber had good oil and water separation ability and great property of reusability.

Key words human hair fiber, octadecyltrichlorosilane (OTS), self-assembling, hydrophobic modification, oil/water separation

随着石油开采、运输与加工过程突发事件的频发,各种油吸附回收技术受到人们的广泛关注。目前,处理溢油问题最普遍的方法是吸附法与化学降解。其中溢油吸附材料主要分为三类:无机材料(石墨、碳纳米纤维等)^[1-2]、天然有机材料(木棉纤维、棉花等)^[3-4]与合成聚合物材料(三聚氰胺海绵、聚氨酯泡沫等)^[5-6]。随着对环境问题的关注,环境友好的天然吸附材料成为研究热点之一。此外,由于环境中废弃油污多分布在水体表面,因此吸附剂油水分

离能力也成为吸附材料的一个重要的性能。

头发纤维(HHF)^[7]是一种天然的纳米复合材料,基于头发纤维有着完全的可降解性及较高的机械强度,选择头发纤维为吸附材料的基材。Parikh等^[8]研究发现十八烷基三氯硅烷(OTS)通过水解、自组装和缩聚形成聚十八烷基硅氧烷(PODS)可以在玻璃、云母等材料上形成自组装层,赋予材料表面粗糙的结构,降低物体的表面能,因此 PODS 自组装层有着较强的疏水性。基于头发纤维与 PODS

基金项目:中国博士后特别资助项目(2011104615);中央高校基本科研业务费专项(310829162014 和 310829161015)

作者简介:杨晨曦(1994-),男,硕士研究生,主要从事新型功能材料方面的研究工作。

联系人:白波(1972-),男,博士研究生导师,主要从事纳米复合物的制备及应用。

的性质,通过 OTS 对头发纤维进行改性合成疏水/亲脂头发纤维,但是有关此改性头发纤维的研究还鲜有报道。

通过一步浸涂法合成疏水/亲脂头发纤维,改性后的头发纤维具有较强的疏水能力,可应用在溢油处理及油水分离中。由于动物毛发纤维与人类头发纤维有着类似的结构与组成,此研究对于动物毛发纤维的应用也提供了非常好的思路。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

人类头发纤维(HHF),从理发店中收集;十八烷基三氯硅烷(OTS,95%,wt,质量分数,下同),国药集团化学试剂有限公司;甲苯、石油醚,均为分析纯,西安化学试剂厂;机油,一汽-大众有限公司;蓖麻油(化学纯),西安化学试剂厂。

1.2 实验方法

根据文献[9-13],将 0.5mL OTS 加入到 20mL 甲苯溶液中制得 OTS-甲苯溶液。头发纤维经过剪切、清洗、晾干等操作后浸入到 OTS-甲苯溶液中反应 15min,随后将头发纤维取出,并干燥(湿度 50%,温度 15℃),干燥后的头发纤维在 60℃烘箱中固化 1h,从而得到改性头发纤维。

改性头发纤维的形成是由于头发纤维中有着丰富的角质蛋白,当头发纤维被浸入到 OTS-甲苯溶液中,头发的表层环状鳞片张开使头发纤维的表面积增大,十八烷基硅烷醇中的—Si—OH 与头发纤维表面裸露的蛋白质通过氢键连接^[13]。

1.3 测试与表征

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,PerkinElmer 200 型,铂金埃尔默公司)测定试样的化学键和官能团;采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型,日本日立公司)观察试样形貌;采用接触角测试仪测量接触角。

1.4 吸油率的测定

以蓖麻油、机油、甲苯和石油醚为待测油性物质在纯油品及含有去离子水的油品中测定头发纤维的吸油率。称量干燥吸油袋(G_0 ,g),称取 0.3g(G_1)头发纤维置于干燥吸油袋中,将袋子分别浸入到含有 4 种油性物质的烧杯中,记录时间,1h 后取出并滴干 2min 后迅速称其质量(G_2 ,g),吸油率(Q ,g/g)按式 1 计算。

$$Q = \frac{G_2 - (G_0 + G_1)}{G_1} \quad (1)$$

1.5 油水分离能力

将改性头发纤维放于漏斗中使其完全覆盖漏斗孔,将机油与水(1:1,V/V,体积比)的溶液倒入漏斗中,使其通过重力作用向下流动,混合前的机油与从漏斗中留下来的机油分别为 V_0 (g)和 V_1 (g),油回收效率 Q_c (%)按式 2 计算。

$$Q_c = \frac{V_1}{V_0} \times 100\% \quad (2)$$

改性头发纤维置于干燥无纺布袋中浸没于油品中,待饱和后将头发纤维用镊子取出放于注射器中,通过缓慢施加压力使油品流出,称量油品质量。每次挤压后约有 2—3 倍油品滞留于样品内,通过烘箱使其完全挥发,并进行下一次吸附,此过程反复进行 5 次。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为改性前后头发纤维的 FT-IR 谱图。由图可知,未改性头发纤维在 3460cm^{-1} 处强烈的吸收峰为—OH 和—NH 的伸缩振动峰,氨基酸的分子内氢键以及与羟基形成的氢键是导致吸收峰如此强烈的原因; 2924cm^{-1} 处较小的吸收峰为头发纤维中亚甲基官能团—CH 键的伸缩振动峰; 1712 和 1465cm^{-1} 处为氨基酸中 C=O 与—NH 键的伸缩振动峰^[14]。而改性头发纤维在 2926 和 2879cm^{-1} 处有明显吸收峰,这是由于 PODS 涂层中—CH₂ 的伸缩振动造成的。此外,改性头发纤维在 1115 和 1040cm^{-1} 处有微弱的吸收峰,这是由于长链直链聚硅氧烷中 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动所形成的。 895cm^{-1} 处的微弱吸收峰是由于 ODS 的不完全缩聚所导致的,由吸收峰的强弱程度也可以看出 ODS 的未缩聚组分是非常少的^[9]。因此,PODS 自组装层成功附着在头发纤维表面。

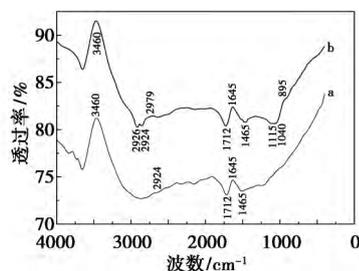


图 1 未改性头发纤维(a)与改性头发纤维(b)的 FT-IR 谱图

2.2 SEM 及 EDS 分析

改性前头发纤维的 SEM 图见图 2(a)。由图可

知,头发表皮由鱼鳞片有序排列而覆盖在头发纤维表面,这种较小的粗糙度相比于水珠大小来说是近似为光滑的。改性后头发纤维的 SEM 图见图 2 (b)。由图可知,PODS 自组装层成功附着在头发纤维表面。不仅如此,由于 PODS 在头发纤维表面形成了粗糙结构,提升了头发纤维的疏水性。

为了确认头发纤维表面的粗糙结构为 PODS,对改性前后的头发纤维进行 EDS 分析,结果见图 2 (c)–(d)。由图可知,改性前后头发纤维表面均含有基本元素 C、O、S 和 Pt,其中 Pt 为进行 SEM 拍摄前喷金所引入的,C、O 和 S 为头发纤维的基本元素。改性后头发纤维有额外的两个峰 Si、Cl,表明头发纤维上形成了 PODS 自组装层从而在头发纤维表面引入了 Si、Cl,Si、Cl 在改性头发纤维表面可能的原因是部分 OTS 未完全水解,从而导致少量 Cl 引入到头发纤维表面。EDS 分析进一步证明头发纤维表面的粗糙涂层为 PODS。

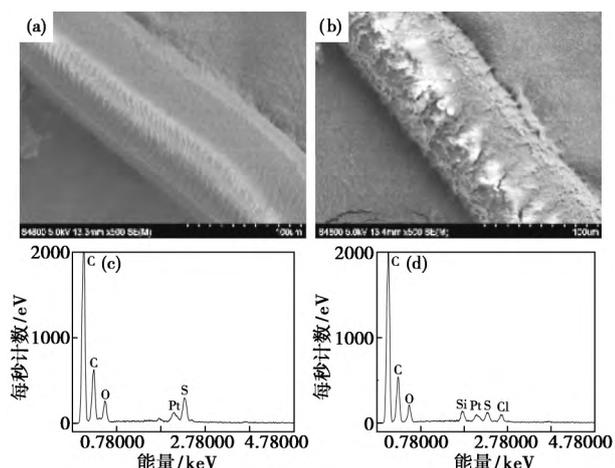


图 2 改性前后头发纤维的 SEM 图和 EDS 能谱图
[SEM:(a)改性前;(b)改性后;EDS:(c)改性前;(d)改性后]

2.3 头发纤维的润湿性能分析

在不同吸附循环中,改性前后头发纤维上水接触角的变化情况见图 3。由图可知,水在未改性头发纤维上的接触角为 70° ,这归因于头发纤维表面有氨基、羟基和羧基等基团^[15],因此水珠在头发纤维上的接触角小于 90° 。改性后头发纤维对水的接触角为 142° ,这表明实现了头发纤维由亲水材料向疏水材料的转变。根据 Nakajima^[16]的研究,为了进一步提高疏水度,必须使材料具有粗糙结构。据此可以得出改性不仅为头发纤维引入了长链烷基,还使头发纤维表面具有粗糙结构。在使用头发纤维进行吸附后,水在改性头发纤维上的接触角呈下降趋势,这是因为在吸附过程中,少量 PODS 涂层从头发

纤维上脱落,导致接触角下降。而未改性头发纤维的水接触角基本保持不变,这表明头发纤维在吸附循环过程中表面未受到剧烈的物理及化学损伤。

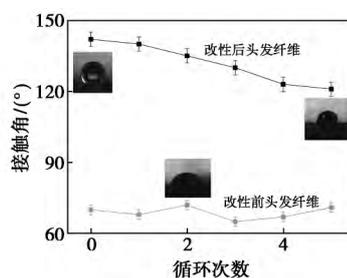


图 3 在不同吸附循环中,改性前后头发纤维上水接触角的变化情况图

2.4 改性前后头发纤维的吸油性能分析

考察改性前后头发纤维在蓖麻油、机油、甲苯和石油醚中吸油率的变化情况,结果见图 4(a)。由图可知,改性头发纤维对于蓖麻油、机油、甲苯和石油醚的最大吸油率分别为 11.5、6.1、3.1 和 2.0 g/g,其中改性头发纤维对于蓖麻油的吸附量最大,这是因为蓖麻油有着高于一般油品的粘性,而具有高粘性的油品可以更易附着在头发纤维表面,从而提高对其的吸附能力。改性前头发纤维对 4 种油品的最大吸油率分别只有 6.5、5.2、2.0 和 1.6 g/g。这表明对头发纤维进行改性可以提高头发纤维的吸油能力,使得油品与改性头发纤维表面涂层有了更好的化学相容性。因此,疏水改性对于提高头发纤维吸油率有很大的帮助。

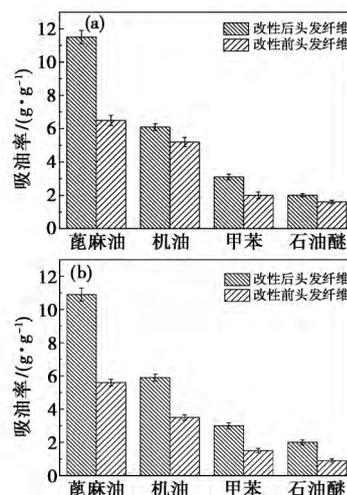


图 4 未改性与改性头发纤维在纯油系统(a)与油水混合系统(b)的最大吸油量

进一步考察了改性前后头发纤维在不同油品的油水混合物中的吸油能力,结果见图 4(b)。由图可知,改性头发纤维对于蓖麻油、机油、甲苯和石油醚

油水混合物的最大吸油率分别为 10.9、5.9、3.0 和 2.0 g/g。与图 4(a)相比,吸油率仅略微下降,这是因为头发纤维良好的疏水能力使其在油水混合物中对于油品的吸附能力几乎不受水分影响。而未改性头发纤维在油水混合物中的吸油率出现了明显的下降,这是因为头发纤维在浸入油水混合系统中,头发纤维吸附了少量水分,导致其对油品的吸附率降低。

2.5 改性头发纤维的油水分离能力分析

通过重力驱动法来研究改性头发纤维的油水分离能力,将机油/水混合物倒入装有改性头发纤维的漏斗中,机油在重力作用下完全通过漏斗而流入底部烧杯中,水停留在漏斗中,这是由于改性后头发纤维的疏水性导致水不能穿过头发纤维而流出漏斗,而机油在改性头发纤维上有着良好的浸润性,可以通过头发纤维流出漏斗。收集流出的机油计算得到油的回收率 Q 为 85%,这表明改性头发纤维有着比较好的油水分离能力。在使用改性头发纤维进行油水分离实验 5 次后,油的回收率仍有 70%,表明 PODS 自组装层牢固附着在头发纤维上。因此,改性头发纤维可以应用在油水分离的实际问题中。

2.6 改性头发纤维的可重用性分析

改性头发纤维对于不同油品的吸油率变化情况见图 5。由图可知,在多次吸附循环过程中改性头发纤维对于油品的吸附量有着微弱的下降。这是由于在吸附解吸过程中,少量的 PODS 自组装膜涂层从头发纤维表面脱落,使改性头发纤维的疏水/亲脂特性降低。在 5 次的吸附解吸后,改性头发纤维对油品的吸附量仅降低了 15%~20%,此结果证明了在改性头发纤维中,PODS 自组装膜强力的附着在头发纤维上,在吸油循环 5 次后仍然强力的附着在头发纤维上。

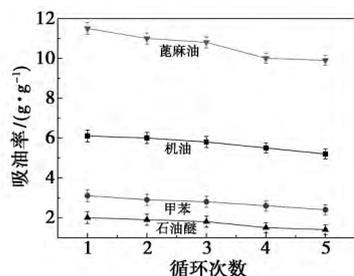


图 5 在不同油品中改性头发纤维的吸油率变化情况图

3 结论

(1)以头发纤维为基材,OTS为改性剂,甲苯为溶剂,通过一步浸涂法制备疏水/亲脂头发纤维。此

反应中较优的合成条件为反应温度为 15℃,反应时间为 15min,反应后的固化温度为 60℃,固化时间为 1h。

(2)改性的疏水/亲脂头发纤维在纯油品中对于蓖麻油、机油、甲苯和石油醚的最大吸附量分别为 11.5、6.1、3.1 和 2.0 g/g,而在油水混合系统中对于蓖麻油、机油、甲苯和石油醚的最大吸附量分别为 10.9、5.9、3.0 和 2.0 g/g。在油水分离研究中,改性头发纤维对油的回收率为 85%,并且在 5 次循环后,仍对油品有着 70%的回收率。

(3)改性的疏水/亲脂头发纤维是一种环境友好的新型吸油材料,对于大多数油品有着较强的吸附能力,并且有着良好的油水分离能力。利用废弃的头发纤维制备高吸附性材料具有很好的应用前景,并且对于其他动物毛发纤维的应用也有着很好的参考价值。

参考文献

- [1] Cho E C, Hsiao Y S, Lee K C, et al. Few-layer graphene based sponge as a highly efficient, recyclable and selective sorbent for organic solvents and oils [J]. RSC Adv, 2015, 5 (66): 53741-53748.
- [2] Ge X, Yang W, Long D, et al. Flexible carbon nanofiber sponges for highly efficient and recyclable oil absorption [J]. RSC Adv, 2015, 5(86): 70025-70031.
- [3] Wang J, Zheng Y, Wang A, et al. Superhydrophobic kapok fiber oil-absorbent: preparation and high oil absorbency [J]. Chem Eng J, 2012, 213(12): 1-7.
- [4] Wu Y, Qi H, Li B, et al. Novel hydrophobic cotton fibers adsorbent for the removal of nitrobenzene in aqueous solution [J]. Carbohydr Polym, 2017, 155(2): 294-302.
- [5] Ke Q, Jin Y, Jiang P, et al. Oil/water separation performances of superhydrophobic and superoleophilic sponges [J]. Langmuir, 2014, 30(44): 13137-13142.
- [6] Kumar A, Petric M, Kricej B, et al. Liquefied-wood-based polyurethane-nanosilica hybrid coatings and hydrophobization by self-assembled monolayers of orthotrichlorosilane (OTS) [J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2015(3): 2533-2541.
- [7] Xu X, Bai B, Wang H, et al. Synthesis of human hair fiber-impregnated chitosan beads functionalized with citric acid for the adsorption of lysozyme [J]. RSC Adv, 2017, 7(11): 6636-6647.
- [8] Parikh A N, Schivley M A, Koo E, et al. *n*-Alkylsiloxanes: from single monolayers to layered crystals. the formation of crystalline polymers from the hydrolysis of *n*-octadecyltrichlorosilane [J]. J Am Chem Soc, 1997, 119(13): 3135-3143.
- [9] Ke Q, Li G, Liu Y, et al. Formation of superhydrophobic polymerized *n*-octadecylsiloxane nanosheets [J]. Langmuir, 2010, 26(5): 3579-3584.

(下转第 246 页)

在反应温度为 40℃ 条件下, pH 对磁性氧化石墨烯固载 HRP 降解苯酚的影响见图 6。从图可以看出, 在酸性条件下, 磁性氧化石墨烯固载 HRP 对苯酚的降解效果比游离酶略低, 但随着 pH 的增加, 尤其在碱性条件下, 固载酶对苯酚的去除率高于游离酶, 在 pH=8 条件下, 磁性氧化石墨烯固载 HRP 对苯酚的降解效果最好达到 96.7%。

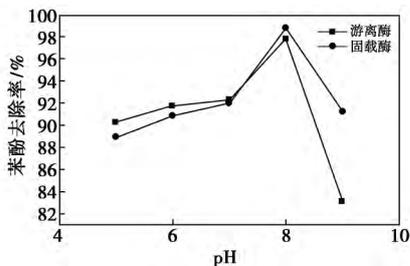


图 6 pH 对磁性氧化石墨烯固载 HRP 降解苯酚的影响

3 结论

以氧化石墨烯为原料, 戊二醛为交联剂, 通过静电自组装技术制备出交联磁性氧化石墨烯载体, 对辣根过氧化物酶在冰浴条件下进行固载并考察其固载条件, 选择最佳固载条件, 并探究其对苯酚的催化

降解性能, 研究结果表明: 在反应温度为 40℃, pH=8 条件下, 制得的磁性氧化石墨烯固载 HRP 对苯酚的去除率最高达到 96.7%, 对降解污水中的苯酚具有较好的效果。

参考文献

[1] MacDonald J A F, Evans M J B. Adsorption and enthalpy of phenol on BPL carbon[J]. Carbon, 2002, 40(5): 703-707.
 [2] 吴慧英, 施周, 陈积义, 等. 两种微波活性炭法对苯酚的去除效果及其效能比较[J]. 中国给水排水, 2008, 4(23): 52-56.
 [3] Laurell T, Drott J, Rosengren L. Silicon wafer integrated enzyme reactors[J]. Biosensors and Bioelectronics, 1995, 10(3/4): 289-299.
 [4] Martin B, Simon E, Gyorgy M, et al. Improved performance in silicon enzyme microreactors obtained by homogeneous porous silicon carrier matrix[J]. Talanta, 2002, 56(2): 341-353.
 [5] Sun D M, Cai C X, Li X G, et al. Direct electrochemistry and bioelectrocatalysis of horseradish peroxidase immobilized on active carbon[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 566(2): 415-421.
 [6] 彭振, 姚可夫. 磁性纳米 Fe₃O₄ 颗粒的制备及在染料废水处理中的应用[J]. 化工新型材料, 2014, 42(12): 223-226.

收稿日期: 2017-04-24

修稿日期: 2018-07-11

(上接第 238 页)

[48] 赵国发. 改性 PVDF 超滤膜的制备与表征及成膜机理研究[D]. 长春: 东北石油大学, 2012.
 [49] 张刚, 王鸿儒, 王倩倩, 等. 磺甲基化聚砜超滤膜的制备及在脱毛废水中的应用[J]. 工业水处理, 2013, 33(8): 44-47.
 [50] 陈佳丹. 超滤膜的制备及其在菜籽油脱胶中的应用[D]. 武汉: 武汉工业学院, 2012.
 [51] 纪芹, 郎万中, 郑斐尹, 等. 酚酞型聚醚砜(PES-C)超滤膜的制备及性能[J]. 功能高分子学报, 2012, 25(2): 81-87.
 [52] 王瑞莉, 沈诚, 李戎, 等. 新型抗静电整理剂 ITO(掺锡氧化铟)[J]. 印染, 2010, 36(16): 49-53.
 [53] 范苏, 邱鸣慧, 周邢, 等. 多通道 TiO₂ 超滤膜的制备及其在印染废水中的应用[J]. 南京工业大学学报: 自然科学版, 2011,

33(1): 44-47.

[54] 施圣芳, 谷景华, 张跃. 负载型 TiO₂ 超滤膜的制备[J]. 功能材料, 2015(10): 10148-10152.
 [55] 滕双双, 罗肖, 王鹏飞, 等. 氧化铝超滤膜的制备及性能[J]. 功能材料, 2013, 44(20): 3030-3034.
 [56] 高云静. PVDF 中空纤维复合超滤膜制备及性能的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
 [57] 沈建平. PVB 及 PVDF 中空纤维超滤膜的制备及其性能的研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2013.
 [58] 陈培培, 徐佳, 蒋钰焯, 等. 新型抑菌 Cu²⁺ 固载超滤膜的制备及性能表征[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(3): 739-745.

收稿日期: 2017-04-10

(上接第 242 页)

[10] McGovern M, Kalluury K, Thompson M, et al. Role of solvent on the silanization of glass with octadecyltrichlorosilane[J]. Langmuir, 1994, 10(10): 3607-3614.
 [11] Wang Y, Lieberman M. Growth of ultrasmooth octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayers on SiO₂ [J]. Langmuir, 2003, 19(4): 1159-1167.
 [12] Poda A, Anderson A, Ashurst W R. Self-assembled octadecyltrichlorosilane monolayer formation on a highly hydrated silica film[J]. Appl Surf Sci, 2010, 256(22): 6805-6813.
 [13] Di X, Zhang W, Zang D, et al. A novel method for the fabrica-

tion of superhydrophobic nylon net[J]. Chem Eng J, 2016, 306(30): 53-59.

[14] Wang M, Zhao T, Wang G, et al. Blend films of human hair and cellulose prepared from an ionic liquid[J]. Text Res J, 2014, 84(12): 1315-1324.
 [15] Liu F, Ma M, Zang D, et al. Fabrication of superhydrophobic/superoleophilic cotton for application in the field of water/oil separation[J]. Carbohydr Polym, 2014, 103(1): 480-487.
 [16] Nakajima A. Design of hydrophobic surfaces for liquid droplet control[J]. NPG Asia Mater, 2011, 3(5): 49-56.

收稿日期: 2017-05-20