

基于枝接木质素的有机氟硅改性的苯丙乳液浸润滤纸的效果

夏伟 李桂娟 樊姝婧 郑佳 王睿
海南科技职业大学 海南 海口 571126

【摘要】本文采用有机氟硅改性的苯丙乳液，对该乳液进行木质素的枝接，再使用滤纸放入乳液中浸泡两天，取出风干。并对滤纸表面进行扫描电镜表征和红外光谱表征。其表面微观结构表示：浸润有机氟硅乳液后的滤纸表面被胶膜覆盖，基本不出现孔隙，几乎观察不到滤纸纤维的形貌；枝接木质素的有机氟硅苯丙乳液呈现出了滤纸纤维的形貌，保留了原有的孔洞结构且清晰可见。红外光谱表征表明枝接的木质素被壳层包覆在内，导致红外光谱未出现木质素的特征吸收峰。从以上说明，木质素枝接的有机氟硅改性苯丙乳液保持了滤纸原有的透过性，未来可作用在油水分离领域的涂层或基体上。

【关键词】苯丙乳液；木质素；改性；微观形貌；滤纸

Effect of grafting lignin

Xia Wei, Li Guijuan, Fan Shujing, Zheng Jia, Wang Rui

Hainan Vocational University of Science and Technology, Haikou, Hainan 571126

【Abstract】In this paper, organic fluorosilicon modified phenylemulsion is used to connect the emulsion for lignin grafting, and then use filter paper into the emulsion for two days to take out air drying. And the filter paper surface was characterized by SEM and infrared spectroscopy. The surface microstructure shows that the surface of the filter paper is covered with adhesive film, and the morphology of the filter paper fiber; the emulsion shows the morphology of the filter paper fiber, retains the original hole structure and is clearly visible. The IR characterization indicates that the grafted lignin is coated with the shell, resulting in no characteristic absorption peak of lignin in the IR spectrum. From the above instructions, the modified styrene propylene emulsion maintains the original permeability of the filter paper, which can be applied on the coating or substrate in the field of oil-water separation in the future.

【Key words】phenylprol emulsion, lignin, modification, micromorphology, filter paper

1.前言

1.1 苯丙乳液

苯丙乳液是苯乙烯和丙烯酸酯共聚合制得的丙烯酸酯类聚合物乳液，因其优良的成膜性、耐候性、粘结性、环保性及高性价比等特点，被广泛作为水性涂层材料的成膜基材，应用于胶粘剂、涂料、纺织印染和造纸等行业^[1]。

1.2 木质素

木质素是植物纤维的主要组分之一，是自然界中唯一可再生的含有芳香结构的天然高分子物质且含量仅次于纤维素^[2]。

木质素大分子是由愈创木基丙烷、紫丁香基丙烷和对羟基苯基丙烷3种单体及其衍生物经过脱氢聚合，由C—C键和

C—O键无序组合而成的^[3]。结构单元上连接有各种功能基团，如甲氧基、羟基、羧基、羰基和共轭双键等，其中醇羟基、酚羟基和羰基具有较高的反应活性，可以进行各种改性^[4]。

本文将采用木质素与有机氟硅苯丙乳液枝接，将滤纸浸泡其中，观察微观形貌。

2.实验部分

2.1 仪器：

恒温水浴锅、电动搅拌器、四口烧瓶、烧杯、球形冷凝管、温度计、玻璃棒。

2.2 药品：

表格 1 药品

序号	试剂名称	厂家
1	苯乙烯 St	麦克林试剂
2	丙烯酸丁酯 BA	麦克林试剂
3	甲基丙烯酸甲酯 MMA	麦克林试剂
4	丙烯酸-2-羟乙基酯 HEA	阿拉丁试剂
5	丙烯酸 AA	麦克林试剂
6	N-羟甲基丙烯酰胺 NMA	麦克林试剂
7	烷基酚聚氧乙烯醚 OP-10	麦克林试剂
8	十二烷基硫酸钠 SDS	麦克林试剂
9	小苏打 NaHCO ₃	麦克林试剂
10	25%氨水	麦克林试剂
11	过硫酸钾 KPS	麦克林试剂
12	有机硅 KH-570	麦克林试剂
13	有机氟 MBFA-12	阿拉丁试剂
14	磺酸钠木质素	麦克林试剂
15	去离子水	自制

2.3 实验流程

采用如下实验流程,有机氟硅改性苯丙乳液则去掉加入木质素步骤。

有机氟改性苯丙乳液:

①底液的配制: 2g NaHCO₃, 复合乳化剂 1.5g (OP-10:SDS=1:2)、水 40mL 加入四口烧瓶, 0.5g KPS 用 10mL 水溶解, 取 7mL 加入四口烧瓶, 搅拌混合均匀。

②核预乳液的制备: 将 1.2g 的复合乳化剂 (OP-10:SDS=1:2)、40mL 水、5g St、10g BA、5g MMA 进行混合, 强力搅拌, 得到核预乳液。

③壳预乳液: 将 0.5g MBFA-12/KH-570/有机氟硅 (MBFA-12:KH-570=1:1)、15g MMA、15g HEA、1.5g AA、1.5g NMA、1.2g 的复合乳化剂 (OP-10:SDS=1:2)、140mL 水。强力搅拌得到壳预乳液。

④核乳液制备: 先取 10mL 核预乳液, 同时将装有底液的烧瓶升温至 80℃, 10mL 核预乳液在 10min 内滴加完毕, 滴加过程中, 会看到底液逐渐变白, 然后变成淡蓝色。滴加完毕后, 观察到液体白中带有略微淡蓝色。此时, 将剩余的核预乳液装入恒压滴液漏斗, 控制滴速在 1s/1-0.8 滴, 保持 80℃。滴加完毕后升温到 82℃, 保温 1h。得到核乳液。

⑤有机氟硅核壳苯丙乳液合成: 将核乳液降温到 78℃, 将壳预乳液装入恒压滴液漏斗, 控制滴速在 1s/1-0.8 滴。前

文剩余的 3mLKPS 溶液在开始滴加壳预乳液 30min 后再滴加, 待壳预乳液全部滴加完毕后, 升温 82℃保温 1h。保温完毕, 降温至 65℃, 调节 pH7-8 之间, 用滤布过滤, 自然降温至室温。

木质素枝接的有机氟硅改性苯丙乳液:

同上, 但是在壳预乳液加入木质素。

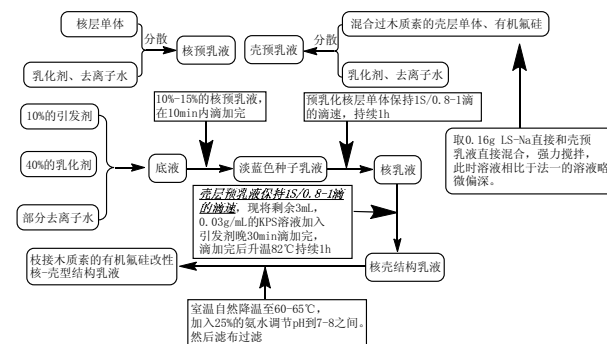


图 1 流程图

3.表征

将两张滤纸分别放入两种乳液中, 浸泡 2d, 取出, 使用热风枪距离滤纸 50cm 处风干 (体感温度约 40-45℃)。

从下图来看, 木质素枝接的改性苯丙乳液粗糙度和普通滤纸接近一致, 而未枝接木质素的改性苯丙乳液则呈现了光泽性, 这是因为苯丙乳液形成胶膜后本身就具有一定的光滑平面, 可以反射光线。但需要成膜表面平整连续, 这点也在后续扫描电镜表征中体现。

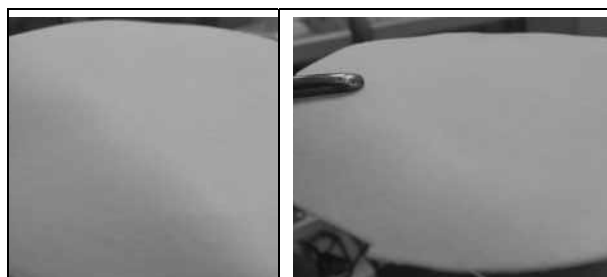


图 2 普通滤纸

图 3 木质素



图 4 有机氟硅改性苯丙乳液

3.1 扫描电镜表征

将三种滤纸放入扫描电子显微镜中（厂家：Thermo scientific；型号：Verios G4 UC）。采用 JY/T 0584-2020 检测通则。

如下四图为普通滤纸微观形貌，观察到滤纸纤维之间层层重叠交错，且图 6 中的滤纸纤维还分裂出更细的纤维再进行重叠。共同形成了复杂的网状结构，保证了其具有一定的机械性能。同时还有大量空洞出现，这些空洞也是滤纸具有过滤能力的原因。

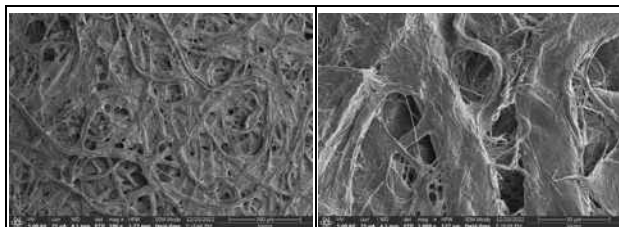


图 5 普通滤纸微观形貌其一

图 6 局部放大其一

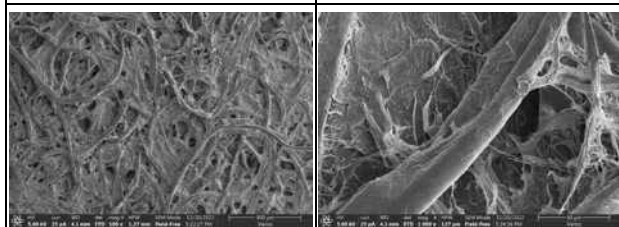


图 7 普通滤纸微观形貌其二

图 8 局部放大其二

下面图片为有机氟硅改性苯丙乳液滤纸成膜表征，可以看到，胶膜大范围且较为平整地覆盖到了滤纸纤维上，且有部分洞隙露出，表面的凸起可以隐约看到胶膜覆盖滤纸纤维的形状，这种状态下，这会导致滤纸的透过率大大降低，其通过性大大降低，并且由于覆盖的范围与平整程度，导致在宏观的滤纸表面具有反光效果。



图 9 有机氟硅改性微观形貌其一

图 10 局部放大其一

其一

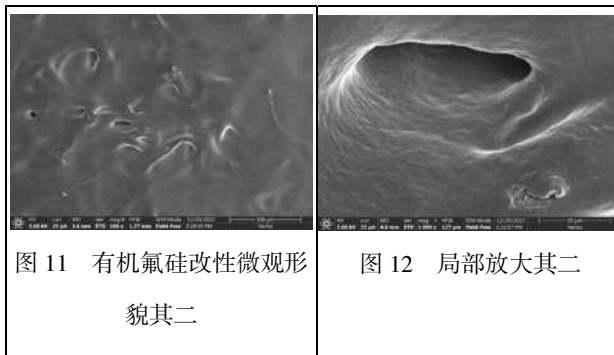


图 11 有机氟硅改性微观形貌其二

图 12 局部放大其二

如下列图片为枝接木质素后的滤纸微观形貌，可以看到，胶膜覆盖完整，将滤纸纤维原有的形状也呈现出来。在图 14、16 中看到胶膜在多处滤纸纤维的交叉点处包覆，这增强了滤纸的机械性能^[5]，且由于包覆效果好，还保留了大量的洞隙，以保证滤纸本身的透过性不受影响。

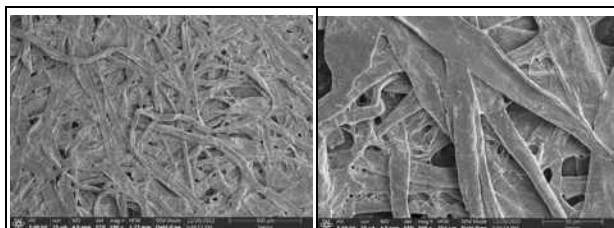


图 13 枝接木质素的微观形貌其一

图 14 局部放大其一

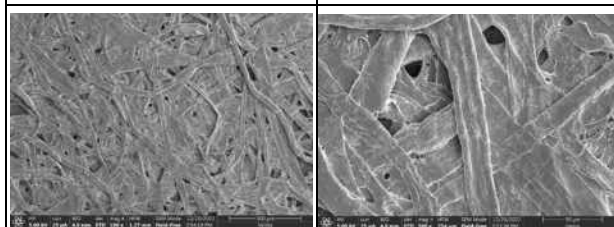


图 15 枝接木质素的微观形貌其二

图 16 局部放大其二

3.2 红外光谱表征

通过红外光谱表征显示，在枝接木质素的改性苯丙乳液和磺酸钠木质素的红外图谱进行对比，都出现了 LS-Na 对应的 1145cm^{-1} 、 1043cm^{-1} 左右的特征吸收峰，但是强度较弱。但是 700cm^{-1} 、 $1500-1000\text{cm}^{-1}$ 左右的木质素的特征峰在法二中几乎见不到。唯一较明显的 1750cm^{-1} 附近的特征峰也是和有机氟硅苯丙乳液一致的特征峰，推测木质素可能不在乳胶粒表面。

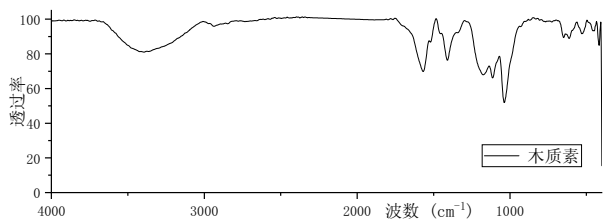


图 17 木质素红外光谱

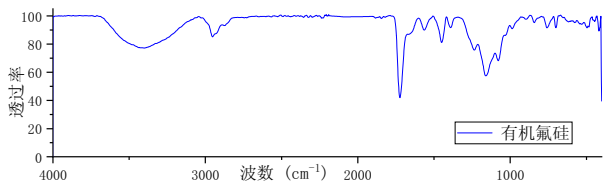


图 18 有机氟硅改性苯丙乳液

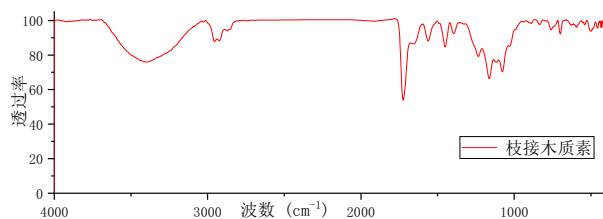


图 19 枝接木质素的改性苯丙乳液

枝接木质素的苯丙乳液和有机氟硅苯丙乳液进行对比,

如下图,发现二者的特征峰和峰型几乎无区别,仅在 1093cm^{-1} 和 $400\text{--}600\text{cm}^{-1}$ 有较明显差别。说明枝接的木质素不在胶粒表面。

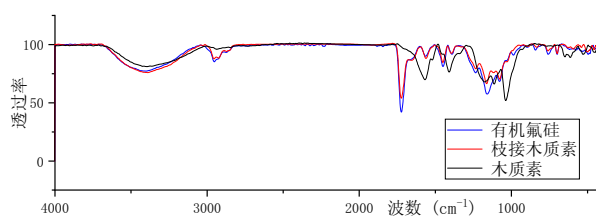


图 20 三者比对

4.总结

通过枝接木质素的有机氟硅苯丙乳液与有机氟硅苯丙乳液进行比较,扫表电镜可以看到,枝接木质素后,保留了滤纸原有的透过性,还增强了滤纸的机械性能;红外表征中,木质素被壳体包裹在内,未出现木质素特征吸收峰。

这种乳液将来可以用于油水分离的涂层或基体,为开发新的材料提供帮助。

参考文献

- [1]夏伟. 苯丙乳液改性的研究与应用进展 [J]. 当代化工研究, 2018, 3.
- [2]葛云龙, 赵修华, 祖元刚, et al. 3种木质素的主要理化性质分析 [J]. 植物研究, 2013, 33(06): 766-9.
- [3]赵斌元, 胡克鳌, 范永忠, et al. 木质素磺酸及其衍生物红外光谱研究 [J]. 分析化学, 2000, (06): 716-9.
- [4]秦国富, 刘一寰, 尹帆, et al. 开环聚合接枝改性木质素 [J]. 化学进展, 2020, 32(10): 1547-56.
- [5]连坤鹏, 胡健, 徐桂龙, et al. 硅-苯丙乳液改善浸渍滤纸的憎水性能 [J]. 中国造纸, 2009, 28(03): 29-32.

项目基金: 2021年海南省自然科学基金项目(批准号: 521RC1154)资助。

作者简介: 夏伟, 男, 1984年11月, 汉族, 海南海口, 副教授, 硕士研究生, 高分子材料合成及改性。