

氨基改性复合凝胶的制备及吸附木家具中 VOCs 性能研究

夏美霞¹, 李 倩^{1*}, 王晓旭¹, 张 涵¹, 武 博¹, 龚 青¹, 侯晓芳¹, 杨如娥²

(1. 上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114; 2. 梅州市汇胜木制品有限公司, 梅州 514600)

摘要:采用改性共溶胶-凝胶法将壳聚糖与无机相的二氧化硅制备形成氨基改性交联复合凝胶并添加入聚氨酯涂料(PU 漆中)和木基材中。结果表明:制得的氨基改性交联复合凝胶孔径大小为 $12\mu\text{m}\sim 16\mu\text{m}$,既保留了凝胶的轻质结构和介孔特性,又含有壳聚糖所具有的活泼有机基团,对 PU 漆和木基材的 VOCs 都有一定吸附作用,其中对于杉木中 VOCs 吸附作用最强,达到了 72.86%。说明此方法具有一定的可操作性,为木家具的污染防治增添了一种新的方法,具有规模化的应用前景。

关键词:氨基改性交联复合凝胶; 介孔; 吸附; 挥发性有机物; 木家具

引言

近年来,市场上不断涌现新型的家具制造材料和装饰材料。例如,最近流行的板式定制家具,还有长久以来备受青睐的实木家具,纷纷进入了消费者的居家环境中,但随之而来的是有关异味等污染的投诉越来越多。木家具由于其生产工艺、用料和使用范围更成为了百姓的关注和投诉热点。这些污染主要是由包括实木、人造板、胶黏剂、油漆等原辅材料引入的。原辅材料在生产、加工等过程中可能会存在重金属、甲醛、有机挥发性物等有毒有害物质^[1]。木家具的挥发性有机物(VOCs)主要来源于脲醛胶等胶粘剂和家具表面的油漆。家具中的重金属元素主要来源于家具中木器涂料及色漆中的着色剂以及其它助剂^[2]。VOCs 和重金属通过呼吸和皮肤接触的方式进入人体,之后很难通过体内的新陈代谢排出体外,也没有有效的方式进行降解,有的甚至会产生富集,危害人体健康^[3~5]。

从 2001 年起,我国开始研究家具甲醛和重金属的限量值及检测方法。目前,控制技术已较为成熟,但是我国尚未发布家具产品中 VOCs 有害物质限量标准,而家具异味仍是全社会高度关注的热点问题。水性涂料由于使用水作为溶剂,污染小,越来越多地在海外应用。目前除北京、深圳之外,水性漆的政策并未全面铺开,且水性漆技术需改变整个工艺流水线,多数企业不能全面采用水性涂料,而水性漆家具其在耐磨性、美化装饰性能等方面远达不到油性漆家具^[6]。目前企业常用的控制手段是采用低毒性、低挥发量的材料并符合相关质量标准,倡导使用符合环境标志产品技术要求的人造板、油漆、胶黏剂等材料作为原料,从源头控制产品 VOC 释放量。我国在针对添加助剂降低木家具用 PU 漆污染方面的研究不多,更没有规模化的企业应用。基于此,本课题计划通过制备一种纳米助剂,添加入 PU 漆中,以降低木家具中 VOCs,为木家具的污染防治增添了一种新的方法。

目前利用改性纳米助剂在内外墙水性乳胶漆防腐、耐菌、防污染上的研究很多,如通过添加硅藻泥、红辉沸石等等。 SiO_2 凝胶^[7~9]比表面积大($\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$)、孔隙率高($80\%\sim 99.8\%$)、密度低、拥有纳米级别孔洞和三维纳米骨架等特点其吸附效率要大大高于活性炭纤维和硅胶,是一种十分有效的吸附剂。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.01.006

收稿:2019-02-21;修回:2019-10-23;

基金项目:“国家质量基础的共性技术研究与应用”重点专项《家具产品中挥发性有机物(VOCs)NQI 集成技术典型应用示范》(2016YFF0204506);

作者简介:夏美霞(1968-),女,大学本科,高级工程师,主要从事建筑、家装材料分析检测方面的研究。E-mail:xiamx@sqi.org.cn;

* 通讯联系人:李倩,女,硕士,工程师,主要研究方向为家具材料及分析。E-mail:candy8191@163.com.

目前研究热点已从单一向有机无机复合方向拓展^[10~13]。而多数采用溶胶-凝胶法,获得的复合凝胶具有隔热、光学、耐候、高效等优点^[14,15]。壳聚糖(chitosan, CS)^[16]是由自然界广泛存在的几丁质(chitin)经过脱乙酰作用得到的,广泛使用在水处理、金属提取及回收等诸多领域。氨基改性硅基吸附剂^[17]同样有良好的吸附作用。

本文首次通过研究助剂,并将其添加到 PU 漆和木基材里,研究该助剂对 PU 漆的木家具中挥发性有机物的吸附作用,为木家具的污染防治增添了一种新的方法,让其具有规模化的企业应用的可能。该助剂以一种廉价易得的高分子材料-壳聚糖为有机相,二氧化硅为无机相,通过共溶胶-凝胶法。根据之前的研究,为了提高助剂成球增加介孔结构,在合成过程中增加了戊二醛作为交联剂,且调整优化的投料比,最大程度保证了八个点位氨基改性。最后制得的氨基改性交联壳聚糖-二氧化硅复合凝胶(Amino modified-crosslinked chitosan-silica composite aerogel, AMCCA)低成本、可操作性强,有较高的应用前景。

1 实验

1.1 试剂、材料与仪器

壳聚糖(国药集团化学试剂有限公司, BR, 脱乙酰度 80%~95%); 氢氟酸(上海申博化工有限公司, AR 40%); 六甲基二硅胺烷(国药集团化学试剂有限公司, AR≥98.0%); 正硅酸四乙酯(国药集团化学试剂有限公司, AR≥28.4%); 环氧氯丙烷(国药集团化学试剂有限公司, AR, ≥99.0%); 己烷(国药集团化学试剂有限公司, AR≥97.0%); 盐酸(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯 AR 36.0%~38.0%); PU 亚光清面漆(广东华润涂料有限公司, YAM214)等;

SEM515 扫描电子显微镜(Philip 公司); TriStar 3000 比表面积和孔隙度分析仪(美国麦克仪器公司); 7890A/5975C 气质联用仪(Agilent 公司);

1.2 AMCCA 的制备

将 9g 壳聚糖溶解到 500mL 的 0.15mol/L 稀盐酸,并过滤。然后缓慢地加入到体积比为 1:1 的正硅酸四乙酯与无水乙醇混合溶液(250mL)中,之后加入 10mL 戊二醛,密封后在室温下搅拌 12h。再逐滴加入 9mL 5% 的 HF 溶液,滴加过程中不断搅拌,静置 12h 后即得到半透明状的壳聚糖-二氧化硅复合凝胶(简称 g_1)。将所得到的样品用去离子水和无水乙醇分别交换三次,每次持续 6h。将洗涤干净的样品 g_1 加入到 45mL 环氧氯丙烷、2mL 高氯酸(70%)和 400mL 无水乙醇的混合液中,在室温下静置 12h,用无水乙醇洗去样品中残留的环氧氯丙烷和高氯酸。将洗涤后的样品依次加入 50mL 乙二胺 $C_2H_8N_2$ 和 400mL 无水乙醇溶液,在 50℃ 水浴条件下放置 12h 后,再用无水乙醇和正己烷 C_6H_{14} 分别交换三次,每次持续 6h。随后,将样品加入 65mL 六甲基二硅氮烷 $C_6H_{19}NSi_2$ 和 300mL 正己烷的溶液,浸泡 12h 后,用正己烷洗去凝胶中残留的硅烷和反应物,在室温下干燥 12h 后放入 60℃ 烘箱中干燥 6h 得到最终产物氨基改性交联壳聚糖-二氧化硅复合凝胶。

2 结果与讨论

2.1 AMCCA 机理分析及其表面形貌表征

2.1.1 AMCCA 的机理 在 HF 作用下,正硅酸乙酯缓慢水解形成以溶胶矩阵(silica matrix)的形式存在的一Si—O—Si—。壳聚糖长链上含有丰富的—OH 和—NH₂,—OH 与裸露的硅酸形成共价键,而—NH₂中的一H与Si—O中O形成氢键。在上述范德华力的作用下,氧化硅胶束稳定结合在壳聚糖链上,二者稳定混杂并形成三维网络结构。

戊二醛通过与壳聚糖上的氨基反应,使壳聚糖交联。在高氯酸的催化下,壳聚糖上的—OH 与环氧氯丙烷产生开环反应,并将丙基氯基团修饰在羟基的氧上。在碱性条件下,改性剂乙二胺通过替代—Cl,

获得更多的一NH₂，反应过程如图 1 所示。

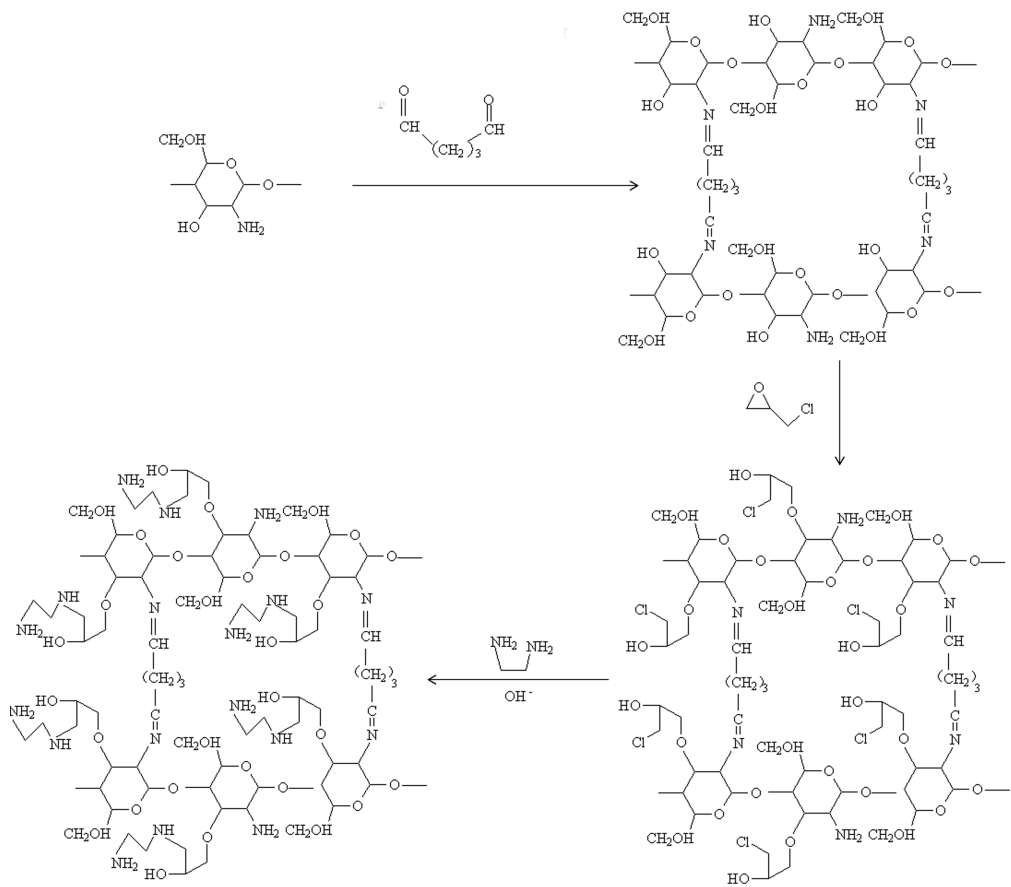


图 1 复合凝胶上壳聚糖分子的交联氨基改性反应示意图
Figure 1 Amino modified-crosslinked reaction on the composite aerogel

2.1.2 AMCCA 表面形貌表征 图 2 为 AMCCA 典型产物的扫描电子显微镜图,由图中可以基本为球状,稍有团聚现象,微粒直径在 12μm~16μm。改性的样品其表面有许多的凹凸和褶皱,表面疏松,间隙变大,其纳米级孔道结构对挥发性有机物吸附有着显著的作用。

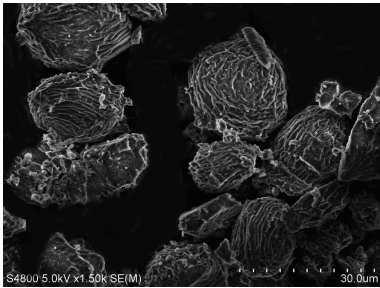


图 2 AMCCA 扫描电镜图
Figure 2 Typical SEM images of AMCCA

2.2 AMCCA 比表面积和孔径分布分析(BET)

从图 3 可知,AMCCA 的氮气吸附-脱附等温线显示出典型的Ⅳ型等温线,因此它是一种典型的介孔材料;同时,它在低压区也可大量吸附氮气,说明 AMCCA 中也含有大量微孔。它的滞后环为 H2 型形状,因此它的介孔可能是由相对均匀的颗粒堆积构成的 inkbottle 状孔。介孔主要来自二氧化硅纳米颗

粒堆积构成,而微孔主要源自颗粒表面接枝改性的氨基酸组装而成的大分子结构。

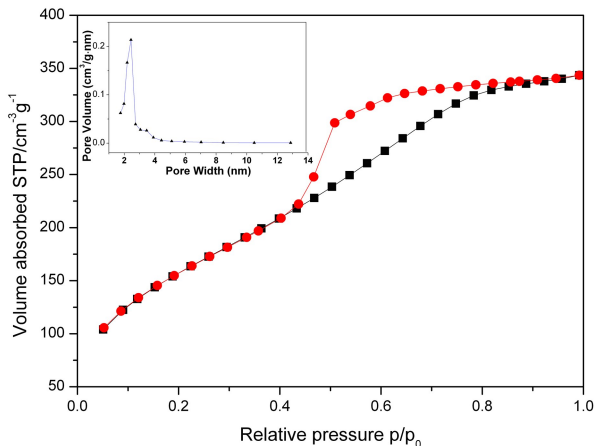


图 3 AMCCA 氮气吸附脱附曲线和孔径分布图

Figure 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of AMCCA

AMCCA 的吸附-脱附等温曲线中的 D 类回线可发现,分子中可能存在典型的锥形吸附,形成了基于二氧化硅介孔为自体,以氨基酸改性材料为骨架,形成了空间上的折叠锥形微孔结构。

根据 BET 检测数据分析,AMCCA 的微介孔共存结构赋予复合材料高达 $588\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积和 $0.53\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积,平均孔径为 3.62nm ,说明 AMCCA 保留了 SiO_2 凝胶的表面特点,与扫描电镜的结果基本一致。通过脱附支的 BJH 模拟得到材料的孔径分布曲线,AMCCA 的孔径集中分布在 2.4nm 附近的介孔区域,这与吸附脱附等温线的分析结果一致。

在实际应用中,其介孔可有效加速吸附质扩散到材料内部微孔,从而快速达到吸附平衡,而丰富的微孔可对吸附质进行有效的吸附和固定,最终达到高效大量的吸附效果。

2.3 AMCCA 红外光谱分析

AMCCA 的红外吸收峰为: 1658.17cm^{-1} ($-\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动)、 436.82cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}$ 键对称伸缩振动)和 1052.37cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动),前者主要由于壳聚糖上的氨基($-\text{NH}_2$)缩水聚合反应生成亚胺键($-\text{C}=\text{N}-$),形成具有较高强度的凝胶体。后两者基本为二氧化硅的峰。红外光谱证明形成了氨基改性交联复合凝胶。

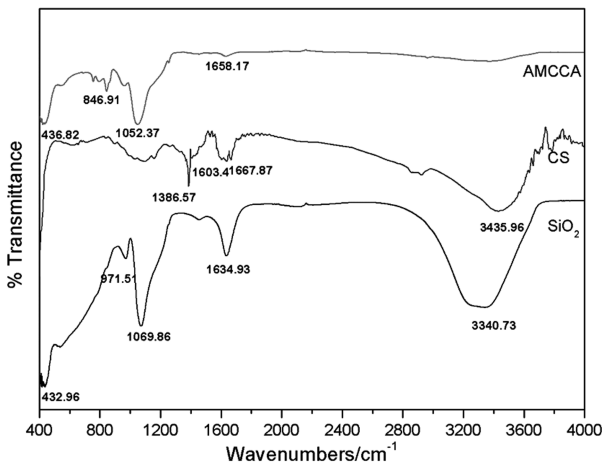


图 4 AMCCA、壳聚糖和二氧化硅的红外图谱

Figure 4 The FT-IR spectra of AMCCA, CS and SiO_2

2.4 AMCCA 降低木家具原料中有害物质

AMCCA 降低 PU 和木基材中 VOCs 用两个 1.5m³ 试验舱,A 舱为空白舱,B 舱为试验舱。将 PU 漆倒入两个烧杯(A₁、B₁)中,每个烧杯内溶液 200mL。将未经处理的基纸或木板(杉木、橡胶木和樟子松木)上悬挂在空白试验舱 A 中,将用丙烯酸稀释溶解的 AMCCA 均匀喷涂在 3 张 1m² 基纸或木板(杉木、橡胶木和樟子松木)上并悬挂于试验舱 B 中。同时密闭舱门。在室温条件下,开启 A 舱和 B 舱风扇,搅拌 1min,使空气混匀后,同时关闭风扇。24h 后利用 Tenax 管对两舱的空气进行采样,采气量选择 10L (V₁),采气速率 0.2L/min,采气时间 50min,以尽可能多的捕集 VOC,获得试验数据,记录实际的温度 (T₁)和气压(P₁)代入公式(1)换算标准体积(V₀)。并利用气质联用仪分析浓度,空白舱 A 内浓度记作 C_A,样品舱内浓度记作 C_B。按公式(2)计算:

$$\text{标准体积}(V_0)=\frac{T_0\times P_1\times V_1}{T_1\times P_0}$$

(1)

式中,P₀ 为标准大气压,101.3KPa;T₀ 为 273K;

$$y(\text{降低率}\%)=\frac{C_A-C_B}{C_A}\times 100\%$$

(2)

(1)对于 PU 漆

根据上述方法,AMCCA 降低情况为:VOCs 的降低率为 44.07%,苯的降低率为 82%,甲苯、二甲苯和乙苯的降低率为 71.7%。

(2)对于杉木、橡胶木和樟子松木

根据上述方法,AMCCA 降低情况结果如表 1 所示。杉木和橡胶木中主要的 VOCs 物质是萜类物质,樟子松主要为烷烃和烯烃物质且 VOCs 浓度相对也较低。AMCCA 对于杉木和橡胶木材质作用较为明显。对杉木中的 VOCs 最大降低率达到了 72.86%。

表 1 AMCCA 对于杉木、橡胶木和樟子松木最大降低率
Table 1 The maximum reduction rate of fir, rubber and pine wood by AMCCA

序号	有机物	降低率/%		
		杉木	橡胶木	樟子松木
1	苯	57.14	50	41.67
2	甲苯	55	47.06	—
3	对二甲苯	35.71	—	41.38
4	邻二甲苯	51.06	50	—
5	十一烷	—	48.39	54.76
6	苯酚	55.56	25	46.15
7	VOCs	72.86	58.79	51.10

3 结论

(1)通过共溶胶-凝胶法与无机相的二氧化硅粒子进行的复合,并对其进行了进一步的改性交联。通过检测其 SEM、红外、BET 等分析,AMCCA 基本为球状,稍有团聚,有胶体现象,微球直径在 12~16μm,表面有许多的凹凸和褶皱,表面疏松,间隙变大,有纳米级孔道结构。对 PU 漆中 VOCs 的降低率为 44.07%,苯的降低率为 82%,甲苯、二甲苯和乙苯的降低率为 71.7%。AMCCA 对于杉木和橡胶木材质作用较为明显。对于杉木中的 VOCs 吸附率达到了 72.86%,证明制备的复合凝胶有较好的吸附作用,为添加到 PU 漆并成为木家具成品奠定了可能;

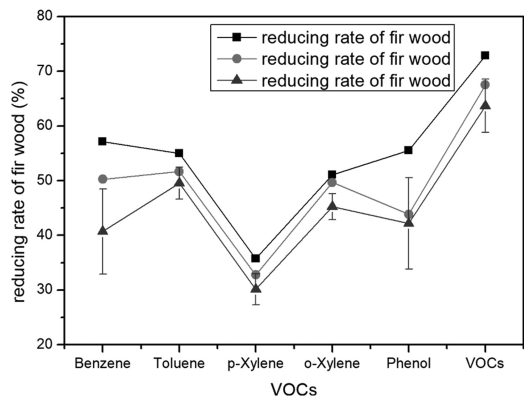


图 5 AMCCA 对于杉木 VOCs 的降低率

Figure 5 The reduction rate of fir wood’s VOCs by AMCCA

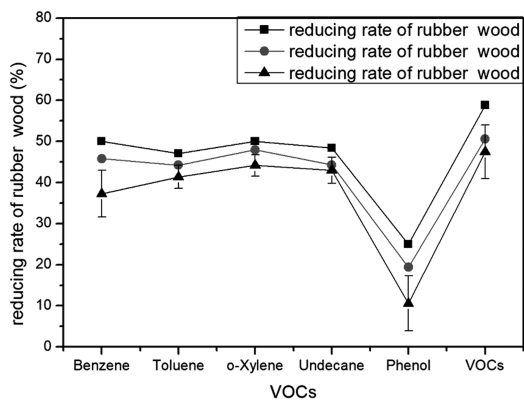


图 6 AMCCA 对于橡胶木 VOCs 的降低率

Figure 6 The reduction rate of rubber wood’s VOCs by AMCCA

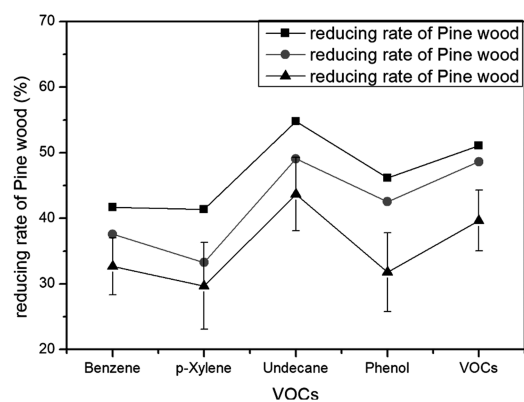


图 7 AMCCA 对于松木 VOCs 的降低率

Figure 7 The reduction rate of pine wood’s VOCs by AMCCA

(2)后期将进一步研究 AMCCA 添加到木家具最后一道 PU 面漆形成木家具,深入研究添加量,使得生产的木家具能满足 GB/T 3324 标准中对于漆膜的附着力、抗冲击等要求,也能提高其对木材本身及胶黏剂产生的 VOCs 放入吸附量;

(3)本研究为木家具的污染防治增添了一种新的且较为廉价的方法,并具有规模化的企业应用的可能。

参考文献：

[1] 姚斌,李霞镇,肖纲要等. 木材加工机械,2017,28(6):23,31~33.

[2] 李庆. 木家具中有害物质的检测分析及检测技术研究. 济南:山东师范大学,2013.

[3] 崔金华,郭中宝,白永智. 中国建材科技,2010,4:7~10.

[4] 杨锐,徐伟,梁星宇等. 家具,2017,38(5):99~103.

[5] Sadoqi M, Lau-Cam C A, Wu S H. J Colloid Interface Sci, 2009, 333: 585~589.

[6] 庞文武,陈炳耀,毛秋燕等. 现代商业,2018(3):35~37.

[7] Lu X, Arduini-Schuster M C. Science, 1992, 255: 971~972.

[8] Rao A V, Kulkarni M M. Mater Res, 2002, 37: 1667~1677.

[9] Dorcheh A S, Abbasi M H. J Mater Process Technol, 2008, 199: 10~26.

[10] Ochoa M, Duraes L, Beja A M, et al. J Sol-Gel Sci Technol, 2012, 61(1): 151~160.

[11] Lynn A, Capadona M B. Polymer, 2006, 47: 5754~5761.

[12] Feng J, Zhao N, Jiang Y G, et al. Rare Metal Mat Eng, 2012, 41: 458~461.

[13] 丁当仁,魏巍,周琪等. 硅酸盐通报,2015,34(7):1953~1958.

[14] Kanamori K. J Sol-Gel Sci Technol, 2013, 65(1): 12~22.

[15] Kanamori K, Aizawa M, Nakanishi K, et al. J Sol-Gel Sci Technol, 2008, 48(1/2): 172~182.

[16] Gregorio C. Prog Polym Sci, 2005, 30: 38~70.

[17] Zhang S W, Zhou S X, Weng Y M, et al. Langmuir, 2006, 22(10): 4674~4679.

Modification of Amino Modified-Crosslinked Composite Aerogel and Adsorption of VOCs in Wood Furniture

XIA Mei-xia¹, LI Qian^{1*}, WANG Xiao-xu¹, ZHANG Han¹, WU Bo¹, GONG Qing¹,
HOU Xiao-fang¹, YANG Ru-e²

(1. Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China;
2. Meizhou Huisheng Wooden Article Co. Ltd., Meizhou 514600, China)

Abstract: Adopt the modified sol-gel method to prepare chitosan and inorganic phase SiO₂ form amino-modified crosslinked composite gel to add to polyurethane coating (PU paint) and wood substrate. The result shows that the pore size of amino-modified crosslinked composite gel is 12μm~16μm, it not only preserves the light structure and mesoporous characteristics of gel, but also contains the active organic groups that chitosan has. It has certain adsorption effect on VOCs of PU paint and wood substrate, among which, the adsorption effect of VOCs on fir is the strongest, reaching 72.86%. It is showed that this method has certain operability and it will provide a new method for the prevention and control of wood furniture pollution, which can make it possible to achieve the large-scale enterprise application.

Key words: Amino modified-crosslinked chitosan-silica composite aerogel; Mesoporous; Adsorb; Volatile organic compounds(VOCs); Wood furniture