

乙基纤维素基聚 MMA-BA 复合高吸油树脂的制备及性能

汪子孺¹ 杨莉¹ 张友婷¹ 杨丽衡¹ 许月明¹ 白波² 叶鹏¹ 黄富宁¹

(1. 长安大学旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室, 西安 710054;
2. 中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001)

摘要 以废弃棉织物所制备的乙基纤维素(EC)为基体, 甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA)为接枝单体, 过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂进行接枝共聚制备了一种新型复合高吸油树脂[EC-g-P(MMA-co-BA)]。通过 FT-IR, SEM 对 EC-g-P(MMA-co-BA)进行了表征, 并对制备条件、吸油性能和动力学进行了探讨和分析。结果表明, 当 $m(\text{BA}):m(\text{MMA})=1:1$, $\omega(\text{BPO})=0.3\%$, $\omega(\text{MBA})=0.01\%$, $\omega(\text{EC})=0.83\%$ 时所制备的树脂吸油性能最好。准二级动力学模型可以较为完整的描述该树脂的吸油过程, 平衡时间大约为 1.5h, 其对 4 种油性物质的吸油速率大小依次为: 甲苯 > 邻二甲苯 > 二氯甲烷 > 三氯甲烷。

关键词 高吸油树脂, 复合, 乙基纤维素, 废弃棉织物, 接枝

Preparation and property of ethyl cellulose-g-P(MMA-co-BA) composite high oil-absorbing resin

Wang Ziru¹ Yang Li¹ Zhang Youting¹ Yang Liheng¹ Xu Yueming¹ Bai Bo²
Ye Peng¹ Huang Funing¹

(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 A novel composite high oil-absorbing resin was synthesized via graft copolymerization with EC in the presence of butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA) as monomer, benzoyl peroxide (BPO) as initiator and *N,N'*-Methylenebisacrylamide (MBA) simultaneously as crosslinker. EC-g-P(MMA-co-BA) was characterized by means of FT-IR and SEM. The results indicated that the optimized compound according to the oil absorption tests was as follows: mass ratio of 1:1 for $m(\text{BA}):m(\text{MMA})$, 0.3wt% BPO, 0.01wt% MBA and 0.83wt% EC. The adsorption performance of EC-g-P(MMA-co-BA) followed the pseudo second-order kinetic mode. The oil equilibrium absorption of resin could be reached within about 1.5h, with the adsorption capacity order of four oils was as: toluene > *o*-xylene > dichloromethane > chloroform.

Key words high oil-absorbing resin, composite, ethyl cellulose, waste cotton fabrics, graft

迄今, 科研工作者已对包括天然吸油材料(如麦秆、棉纤维、泥炭沼), 传统合成吸油材料(如丙烯纤维和高吸油性树脂)和新型复合吸油树脂在内的多种吸油材料开展了深入研究^[1]。其中, 复合高吸油树脂一般以淀粉^[2], β -环糊精^[3]和纤维素^[4]等为基体, 具有更突出的油水选择性及优异的吸油性能^[2]。

在复合高吸油树脂的制备中, 选择合适的基体对树脂吸油性能有较大影响。理想的基体应该具备结构稳定, 接枝点丰富等特点。通过对废弃棉织物(waste cotton fabrics, WCFs)的处理和加工所制备的脂溶性乙基纤维素^[5](ethyl cellulose, 简称 EC), 具有分子链较长^[6]、羟基丰富和生物降解性良好^[7]的特点, 有望作为优异的基体应用于高吸油树脂的制备和开发中, 同时可极大的缓解 WCFs 所造成的环境污染

和可再生资源的巨大浪费等问题^[8-9]。

本研究以 WCFs 所制备的 EC 作为基体与甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA)接枝共聚制备 EC 基复合高吸油树脂[EC-g-P(MMA-co-BA)], 研究了单体质量比, EC、引发剂和交联剂用量对产物吸油性能的影响, 采用 FT-IR 和 SEM 手段对树脂的分子结构和形貌进行了表征, 并对其吸油动力学进行了拟合。

1 实验部分

1.1 主要原料

WCFs: 回收自陕西西安市; 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、氢氧化钠、过氧化氢、溴乙烷、盐酸、无水乙醇、

基金项目: 长安大学大学生创新创业训练计划(201410710062); 陕西省自然科学基金(2015JQ5173); 2016 年中央高校基本科研业务费专项资金项目(310829162016); 长安大学 2016 年国家级大学生创新创业训练计划项目(201610710119)

作者简介: 汪子孺(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事新型功能材料方面的研究工作。

三氯甲烷、二氯甲烷、甲苯、邻二甲苯、过氧化苯甲酰(BPO)和 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)均为分析纯,均购自天津市福晨化学试剂厂。

1.2 EC 的制备

将废弃纯棉衬衣剪碎,加入过氧化氢蒸煮 0.5h 后,过滤、清洗烘干即得精制的棉织物。称取精制棉织物 1g,加入 30mL 40%(wt,质量分数,下同)氢氧化钠溶液,在 35℃ 保持 3h 后,榨出碱液,得碱纤维素。再将 1g 碱纤维素加入质量比为 9:2 的溴乙烷和甲苯混合溶液中,加入氢氧化钠固体 4g,置于高温反应釜中,在 140℃ 下反应 12h。待反应完全,将产物滤出,滤饼用蒸馏水洗涤 2 次,搅拌 30min,用酚酞滴定至无色,再用蒸馏水洗涤 3 次,抽滤后在 70℃ 烘干待用。

1.3 EC-g-P(MMA-co-BA)的制备

称取一定质量的 BPO, MBA, BA, MMA 和 0.5g EC 放入连接有氮气搅拌器以及冷凝管的 250mL 三口烧瓶中,在 70℃ 的恒温水浴锅中,待反应生成大量白色树脂,取出产物并用无水乙醇和蒸馏水洗涤,然后在 60℃ 下烘干至恒重。

1.4 结构表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(iS50 型,美国 Nicolet 公司)测试样品红外谱图。并在扫描电子显微镜(S4800 型,日本 Hitachi 公司)下观察样品形貌。

1.5 EC-g-P(MMA-co-BA)吸油率的测定

取 0.1g(m_1) EC-g-P(MMA-co-BA)放入已知质量(m_2)的滤袋中,放入 4 种油性物质中,1.5h 之后取出并在 1min 内称重(m_3),单位树脂在一定时间的吸油率(Q)按照式(1)进行计算。

$$Q = \frac{m_3 - m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 EC-g-P(MMA-co-BA)的表征

EC 及 EC-g-P(MMA-co-BA)的 FT-IR 谱图见图 1。3400~3500 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基的伸缩振动,EC-g-P(MMA-co-BA)在 3442 cm^{-1} 处的吸收峰明显减弱,这是由于 EC 在合成过程中发生了接枝,羟基数目大量减少。EC 在 1629 cm^{-1} 处的吸收峰系由 H—O—H 的弯曲振动造成^[10],该吸收振动在 EC-g-P(MMA-co-BA)中表现为相应减弱,证实树脂中 EC 的使用引入了部分疏水性基团。1428 cm^{-1} 处的吸收属对称的 CH₂ 官能团的弯曲振动^[11],由于接枝过程与该基团无关,所以振动无明显改变。EC-g-P(MMA-co-BA)在 1122 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—O—C 的伸缩振动^[11],既有羟基接枝生成的,也有部分来自 BA 和 MMA 等。以上分析结果表明,长链 EC 以其丰富的羟基成功参与到 EC-g-P(MMA-co-BA)的分子结构中。

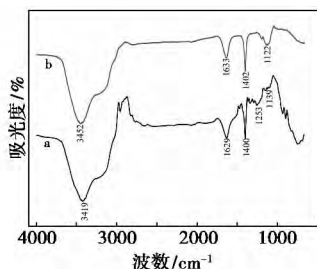


图 1 EC(a)和 EC-g-P(MMA-co-BA)(b)的 FT-IR 谱图

图 2 为 EC 和 EC-g-P(MMA-co-BA)SEM 图。由图 2(a)

和图 2(b)可见,EC 纤维粗细均匀,表面粗糙,其中的裂隙可增大其表面积,为后续的接枝提供了有利的条件。图 2(c)为 EC-g-P(MMA-co-BA)的 SEM 照片,从图中可见,表面有突出的 EC 纤维,其附近存在孔道和孔隙,这有利于油性分子顺利进入树脂内部。图 2(d)展示了断口处树脂中包含有纤维状枝条的多层结构形貌,证实 EC 已分散并贯穿于产物结构中,支撑起了 EC-g-P(MMA-co-BA)的内部网状结构,通过纤维状交错的内部分布方式促进树脂内部空隙增大,为其对油性物质的吸附提供更大的空间体积。

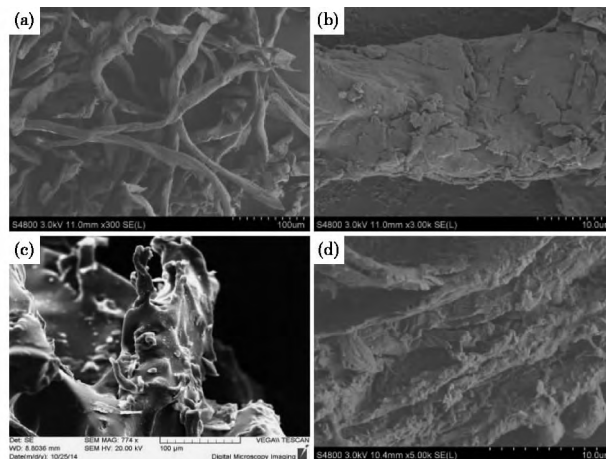


图 2 EC(a-b)和 EC-g-P(MMA-co-BA)(c-d)的 SEM 照片

2.2 单体质量比对 EC-g-P(MMA-co-BA)吸油率的影响

BA 有着很长的烷基链,其质量分数增加会增强树脂的吸油性,而过多的 BA 会降低网状结构的有效体积;加入适量的 MMA 可以增加网状结构的有效体积,从而增强吸油树脂的吸油性。由图 3 可见,当 $m(\text{BA}):m(\text{MMA}) = 1:1$ 时,EC-g-P(MMA-co-BA)的吸油率达到最大。

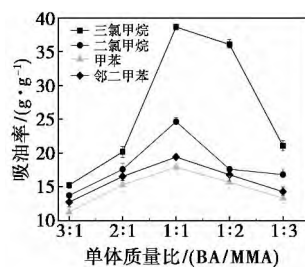


图 3 单体质量比对 EC-g-P(MMA-co-BA)吸油率的影响

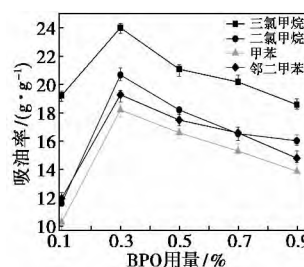


图 4 BPO 质量分数对 EC-g-P(MMA-co-BA)吸油率的影响

2.3 引发剂质量分数对 EC-g-P(MMA-co-BA)吸油率的影响

过少的引发剂 BPO 使链条之间距离过大,导致网状结构不够稳定,降低树脂的吸油性。相反,过多的 BPO 会使链条之间距离变短,导致网状结构的容积减小,同样降低其吸油性。由图 4 可见,BPO 的含量 0.3% 时,EC-g-P(MMA-co-BA)吸油性最大。

2.4 交联剂质量分数对 EC-g-P(MMA-co-BA)吸油率的影响

交联剂 MBA 主要影响树脂的交联度,决定交联点之间链

段的长短。当 MBA 不足时,由于交联点之间的链段较长,网状结构十分松散,油品容易流出材料,且树脂容易胀破,导致吸油率较低;而当 MBA 过多时,交联度过高,交联点之间的链段较短,其流动性降低,油品进入网状结构受阻,也会使吸油率下降。由图 5 可见,当 MBA 含量为 0.04% 时,EC-g-P(MMA-co-BA) 吸油率最大。

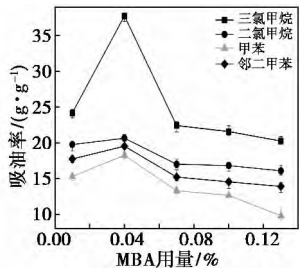


图 5 MBA 质量分数对 EC-g-P(MMA-co-BA) 吸油率的影响

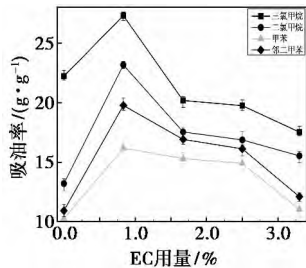


图 6 EC 质量分数对 EC-g-P(MMA-co-BA) 吸油率的影响

2.5 EC 质量分数对 EC-g-P(MMA-co-BA) 吸油率的影响

由于 EC 在树脂中为接枝共聚产物提供骨架作用,而 EC-g-P(MMA-co-BA) 中的亲油基团主要集中在单体上,所以适量的 EC 能够增大网状结构的体积以及稳定性,提高其吸油率。由图 6 可见,本研究确定树脂合成中 EC 含量为 0.83%。

2.6 吸油动力学

EC-g-P(MMA-co-BA) 吸油率随时间的变化见图 7。从图 7 中可知,树脂在 30min 之内的吸油速度很快,此后逐步趋于平稳。在吸附初期,大部分油性物质通过分子扩散快速地进入网状结构中。但足够多的油性分子进入树脂中后,溶剂化作用下,树脂充分溶胀使得链段之间只能通过交联点之间的共价键连接,吸油速度相应大大减缓,最后趋于平衡。

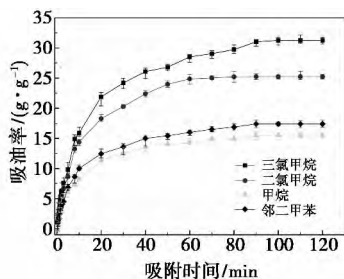


图 7 EC-g-P(MMA-co-BA) 吸油率随时间变化的曲线

以准一级动力学和准二级动力学模型^[12]对图 7 中的数据点进行拟合:

准一级动力学方程见式(2)。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

其中, Q_e 和 Q_t 分别为平衡时和 t 时刻树脂的吸油率 (g/g , 下同); k_1 为准一级动力学速率常数 (min^{-1})。

准二级动力学方程见式(3)。

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

k_2 为准二级动力学速率常数 [$g/(g \cdot \text{min})$]。

分别以 $\ln(Q_e - Q_t)$ 和 t/Q_t 对 t 作图得到图 8, 相关的动力学数据见表 1。

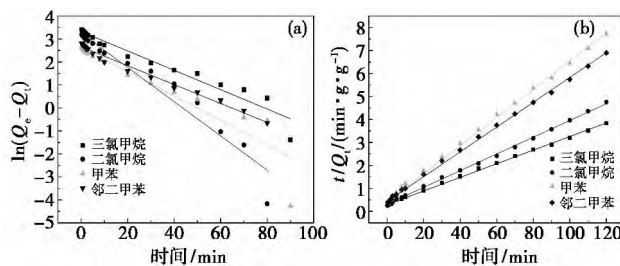


图 8 乙基纤维素基复合高吸油树脂的动力学方程拟合曲线 [(a) 准一级动力学模型; (b) 准二级动力学模型]

表 1 4 种油性物质的动力学参数

油性物质	准一级动力学方程			准二级动力学方程			
	实际吸油量 $\varphi_{e, \text{exp}} / (g \cdot g^{-1})$	准一级动力学速率常数 k_1 / min^{-1}	理论吸油量 $\varphi_{e, \text{cal}} / (g \cdot g^{-1})$	相关系数 R_1^2	准二级动力学速率常数 $k_2 / [g \cdot (g \cdot \text{min})^{-1}]$	理论吸油量 $\varphi_{e, \text{cal}} / (g \cdot g^{-1})$	相关系数 R_2^2
三氯甲烷	31.2	0.04215	27.8	0.9514	0.00291	33.8	0.9988
二氯甲烷	25.2	0.04258	19.4	0.9795	0.00433	25.2	0.9989
甲苯	15.5	0.04114	13.9	0.8689	0.00874	16.4	0.9983
邻二甲苯	17.4	0.05275	14.3	0.9861	0.00685	18.5	0.9986

从表 1 中的相关系数 (R_1^2 和 R_2^2) 可知, 准二级动力学方程对 4 种油性物质的吸附过程拟合程度更高。另外, 对比单位质量树脂的理论吸附量 ($\varphi_{e, \text{cal}}$) 和实际吸附量 ($\varphi_{e, \text{exp}}$) 可知, 通过准二级动力学方程算出的理论吸附量更加接近实际吸附量, 说明准二级动力学模型可以更加完整和准确地反映 4 种油性物质在 EC-g-P(MMA-co-BA) 上的吸附行为^[13]。通过 k_2 可知, EC-g-P(MMA-co-BA) 对 4 种油性物质的吸附速率大小顺序为: 甲苯 > 邻二甲苯 > 二氯甲烷 > 三氯甲烷。

3 结论

(1) EC-g-P(MMA-co-BA) 的最佳制备条件: $m(\text{BA}) : m(\text{MMA}) = 1 : 1$, 引发剂 BPO 用量 0.3%, 交联剂用量 0.04%, EC 用量 0.83%。EC-g-P(MMA-co-BA) 对三氯甲烷、二氯甲烷、甲苯以及邻二甲苯的最大吸油倍率分别为 38.7、23.7、18.3 和 24.7g/g。

(2) 通过对产物进行动力学拟合, 证实准二级动力学方程能较好地描述产物对 4 种油性物质的吸附过程, 吸附速率大小顺序为: 甲苯 > 邻二甲苯 > 二氯甲烷 > 三氯甲烷。

(3) FT-IR、SEM 表征结果表明, 成功以 EC 为基体与 MMA 和 BA 接枝共聚并得到 EC-g-P(MMA-co-BA); EC 在树脂中的交错分布和内部的多层结构, 赋予了 EC-g-P(MMA-co-BA) 吸附性能优异的结构优势。

参考文献

[1] Wang J T, Zheng Y, Wang A Q. Preparation and properties of kapok fiber enhanced oil sorption resins by suspended emulsion polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(3): 2184-2191.

(下转第 72 页)

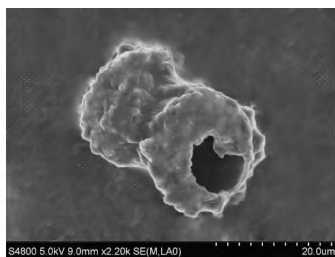


图 3 用 10% 盐酸作酸化剂时微胶囊的 SEM 图

酸制得的微胶囊只有少量能够耐溶剂,变色能力减弱;酸化剂选用马来酸制得的微胶囊几乎没有材料溶解,用于实验的有机溶剂和酸碱溶液保持澄清透明,在温度升高后,微胶囊能够从深色变为无色,变色能力得到保留,化学稳定性良好。

表 2 热致变色材料与微胶囊化学稳定性测试结果

溶剂	微胶囊芯材	盐酸酸化微胶囊	马来酸酸化微胶囊
甲苯/丙酮/乙醇	溶/不变色	少量不溶/变色效果差	不溶/变色效果好
0.1mol/L HCl 或 NaOH	少量不溶/不变色	少量不溶/变色效果差	不溶/变色效果好

综上所述,在微胶囊固化过程中使用不同的酸化剂会影响微胶囊囊壁的形成,而选用马来酸作酸化剂,能在一定程度上改善微胶囊的成壳过程,提高微胶囊的耐溶剂性。这可能有两方面原因:一方面,盐酸会促使交联反应快速发生,从而会减少预聚体的溶胀度,降低聚合度,减少最大转化率,而其本质原因在于反应介质和聚合物分散速率的变化,使得到的微胶囊中的聚合物的聚合度和分子量均较低,且结构不稳定,容易破损;另一方面,由于马来酸具有较弱的酸性和两亲性,在作为酸化剂时,交联反应速率要慢得多,因此反应时间更长,而聚合度也更高。所以,用马来酸作为酸化剂的微胶囊中的聚合物有更高的分子量和交联密度,使得其强度更高,也更耐溶剂。

3 结论

采用原位聚合法,以三聚氰胺-甲醛树脂为壁材、结晶紫内

酯-双酚 A-十六醇为芯材,制备了具有热致变色性能的微胶囊。针对微胶囊常见的表面粗糙、粘连和耐溶剂性差等问题,考察了不同的表面活性剂和酸化剂对微胶囊性能的影响,结果表明,以 1% 的黄原胶为表面活性剂、马来酸为酸化剂时得到的微胶囊团聚现象减少,可减少微胶囊的粘连,成囊效果较好,拥有较高的化学稳定性,具有一定应用价值。

参考文献

[1] 徐栋,陈宏书,王结良. 变色材料的研究进展[J]. 兵器材料科学与工程,2011,34(3):87-91.

[2] 王旭东,徐伟箭. 可逆热致变色材料的应用新进展[J]. 化工进展,2000,19(3):42-45.

[3] 黄慧华,刘及时. 几种变色染料的变色机理以及在纺织品上的应用[J]. 化纤与纺织技术,2006(1):24-28.

[4] 程正伟,包宗宏. 固体芯材微胶囊制备技术研究进展[J]. 高分子通报,2010(4):55-61.

[5] 张天永,周春隆. 有机颜料的微胶囊化方法[J]. 现代涂料与涂装,1997(1):11-13.

[6] 张维,李秋瑾,张健飞. 微胶囊染料的制备方法与应用进展[J]. 印染,2014(16):49-53.

[7] 张可达,徐冬梅,王平. 微胶囊化方法[J]. 功能高分子学报,2001,14(4):474-480.

[8] 戴杜雁. 原位聚合法制备微胶囊的方法及其应用[J]. 天津纺织工学院学报,1994,13(1):95-101.

[9] Fan C, Zhou X. Influence of operating conditions on the surface morphology of microcapsules prepared by in situ polymerization [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 363(1): 49-55.

[10] 詹世平,周智轶,黄星,等. 原位聚合法制备微胶囊相变材料的进展[J]. 材料导报,2013,26(23):76-78.

[11] 甄朝晖,陈中豪. 乳化剂对原位聚合蜜胺甲醛树脂微胶囊成囊性的机理研究[J]. 中国造纸学报,2006,21(1):47-51.

[12] 周磊,曹立新,苏革,等. 乳化剂对原位聚合法制备微胶囊的影响[J]. 功能材料,2009,40(5):755-758.

[13] Kim Y J, Kim J, Lee S, et al. Deformation and durability control of microcapsules for electrophoretic display system[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2007, 459(1): 215/[495]-220/[500].

收稿日期:2015-04-13

(上接第 69 页)

[2] Xu Z, Fei Q Z, Zhang X Y. Synthesis of the starch grafting of superabsorbent and high oil-absorbing resin[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(9): 97-100.

[3] Song C, Ding L, Yao F, et al. β -Cyclodextrin-based oil-absorbent microspheres: preparation and high oil Absorbency[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 91(1): 217-223.

[4] 哈丽丹·买买提, 库尔班江·肉孜. 纤维素-甲基丙烯酸丁酯接枝聚合吸油材料的表征及其吸油性能[J]. 石油化工, 2010, 39(12): 1374-1379.

[5] Ratanakamnuan U, Atong D, Aht-Ong D, et al. Cellulose esters from waste cotton fabric via conventional and microwave heating[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(1): 84.

[6] 王彦斌. 乙基纤维素接枝聚 L-乳酸共聚物的合成、表征及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.

[7] 哈丽丹·买买提, 库尔班江·肉孜, 阿不利米提, 等. 纤维素接枝甲基丙烯酸烷基酯制备吸油材料[J]. 石油化工, 2010, 39(6): 664-668.

[8] 朱杨志. 以废弃棉织物制备羟甲基纤维素钠工艺初探[J]. 科技传播, 2012, (19): 187-188.

[9] Miranda R, Bustos-Martinez D, Vasile C. Pyrolysis of textile wastes: I. Kinetics and yields[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 80(2): 489-495.

[10] 王彦斌, 苏志峰, 赵耀明. 乙基纤维素与聚 L-乳酸接枝共聚物的合成与表征[J]. 化工新型材料, 2010, 38(3): 57-60.

[11] Liu C F, Xu F, Sun J X, et al. Physicochemical characterization of cellulose from perennial ryegrass leaves (lolium perenne) [J]. Carbohydrate Research, 2006, 341(16): 2677-2687.

[12] Mahmut Özacar, İ Ayhan Şengil. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust[J]. Process Biochemistry, 2005, 40(2): 565-572.

[13] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 278(1): 18-25.

收稿日期:2015-03-03