

皮革废弃物基两性高吸水树脂的制备及其性能研究

王亚玲 徐双凤 李 信 胡再银 王 茹*

(四川大学化学工程学院, 成都 610065)

摘 要 以皮革废弃物的胶原水解液(PLW)为原料,以丙烯酸(AA)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)为单体,通过“一锅法”接枝共聚合成皮革废弃物基两性高吸水树脂[PLW-g-(AA-co-DMDAAC)]。采用傅里叶变换红外光谱仪和扫描电子显微镜对制备的高吸水树脂进行表征,结果表明单体成功接枝在 PLW 上。同时还研究了 PLW 用量、单体用量、交联剂用量、引发剂用量以及 AA 中和度对 PLW-g-(AA-co-DMDAAC)性能的影响。在最优条件下,PLW-g-(AA-co-DMDAAC)的最大吸水倍率为 3300g/g,吸盐(NaCl 质量分数为 0.9%)倍率为 182g/g。

关键词 皮革废弃物,两性高吸水树脂,一锅法

Study on synthesis and property of leather waste based amphoteric superabsorbent polymer

Wang Yaling Xu Shuangfeng Li Xin Hu Zaiyin Wang Ru

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The leather waste based amphoteric superabsorbent [PLW-g-(AA-co-DMDAAC)] was prepared by “one pot method”, acrylic acid and dimethyl diallylammonium chloride were grafted onto the collage of leather waste through grafting copolymerization. The structure of PLW-g-(AA-co-DMDAAC) was confirmed by fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The results indicated that the monomers were successfully grafted onto collage of leather waste. The factors affecting the water-absorbent capacity of [PLW-g-(AA-co-DMDAAC)], such as PLW dosage, monomers ratio, crosslinking agent and content of initiator, and neutralization degree of AA, were investigated and discussed in details. In the optimal conditions, the highest swelling ratio was 3300g/g in distilled water and 182g/g in 0.9wt% salt solution, respectively.

Key words leather waste, amphoteric superabsorbent polymer, one pot method

高吸水树脂(SAP)是具有三维网状结构且能吸收自身质量数百倍乃至数千倍水分的新功能高分子材料^[1],在农林园艺^[2-3]、医疗卫生^[4-5]、土木建筑^[6]、污水处理^[7]等领域具有潜在的应用市场和开发前景。目前国内外报道的 SAP 亲水基团大部分是阴离子型(—COOH、—SO₃H)和非离子型(—CONH₂、—OH)^[8],但阳离子合成 SAP 的报道较少^[9-10]。阴离子型单体[丙烯酸(AA)及其衍生物]是合成 SAP 的主要单体,这类 SAP 具有较高的吸水倍率、较低的吸盐倍率。为提高吸盐倍率,可以引入非离子型单体接枝在聚丙烯酸链上,但 SAP 吸水倍率会降低。据相关文献报道,若在阴离子型

SAP 中引入阳离子单体,阳离子型亲水基团遇到水,在水分子的作用下形成阳离子,可以提高网络内部离子浓度;另外,阳离子单体与阴离子单体通过静电作用和氢键,能提高树脂的凝胶强度,防止 SAP 结构的紧缩和坍塌,同时将明显的提高 SAP 的耐盐性和吸水倍率。

我国是制革大国,每年产生的皮革废弃物约为 160 万 t,其胶原蛋白含量占 95%以上。胶原蛋白作为天然高分子,不仅有很好的生物降解性,而且含有大量的亲水官能团,如—OH、—COOH、—NH₂等,这些官能团使胶原蛋白具有较强的吸水保湿功能^[11]。目前,我国在皮革废弃物利用方面的研究较

作者简介:王亚玲(1992-),女,硕士研究生,研究方向为精细化工。

联系人:王茹(1965-),女,教授,从事精细化工研究工作。

少,大部分皮革废弃物没有得到合理利用。所以,以其为原料制备皮革废弃物基两性高吸水树脂在提高生物降解性和吸水倍率等方面具有重要的意义。

本研究采用水溶液聚合法,以 AA 为阴离子单体、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)为阳离子单体对皮革废弃物进行接枝共聚,在交联剂、引发剂的作用下制备出皮革废弃物基两性高吸水树脂[PLW-g-(AA-co-DMDAAC)],并对材料的溶胀性能和结构进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂

皮革废弃物,取自成都皮革厂;AA、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)、过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、亚硫酸氢钠($NaHSO_3$),均为分析纯,成都科龙化工有限公司;二甲基二烯丙基氯化铵(60%的水溶液,DMDAAC),分析纯,阿拉丁试剂有限公司;制备过程中所用溶剂均为去离子水。

1.2 胶原水解液的制备

取 11g 皮革废弃物,剪成 2mm 碎片,加入 100mL NaOH(1mol/L)于 60℃ 水浴锅中水解 1h,得到胶原水解液(PLW),于 100mL 容量瓶定容备用。

1.3 PLW-g-(AA-co-DMDAAC)的制备

将用混合碱[质量分数 25% 的 NaOH 和氨水($NH_3 \cdot H_2O$)]中和的 AA(中和度为 70%)加入烧杯,在冰水浴中冷却,依次加入 DMDAAC、PLW、NMBA、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 和 $NaHSO_3$,充分搅拌后在 60℃ 水浴锅中反应 10min,升温到 80℃ 保温 4h,得到淡黄色凝胶状的 SAP。用水、乙醇溶液交替清洗 3~5 次,用乙醇浸泡 24h,干燥、粉碎、过筛,得到 PLW-g-(AA-co-DMDAAC)。

1.4 性能测定与结构表征

1.4.1 吸水(盐)倍率的测定

取一定量 PLW-g-(AA-co-DMDAAC),浸入去离子水或质量分数 0.9% 的 NaCl 溶液中,达到溶胀平衡后,用 80 目滤布过滤至无水滴滴下,称量溶胀后材料的质量,通过式(1)计算 PLW-g-(AA-co-DMDAAC)的吸水(盐)倍率。

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

式中, Q 为材料吸水(盐)倍率, g/g; m_1 为 PLW-g-(AA-co-DMDAAC)溶胀前的质量, g; m_2 为材料溶胀后的质量, g。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱测试

取两性高吸水树脂 AA-co-DMDAAC、PLW-g-(AA-co-DMDAAC)、PLW,与 KBr 混合、压片后,用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, WFX-130B 型,北京市瑞利分析仪器公司)扫描,扫描范围 400~4000 cm^{-1} 。

1.4.3 表面形貌分析

取 AA-co-DMDAAC、PLW-g-(AA-co-DMDAAC),用真空镀膜机进行喷金处理,采用扫描电子显微镜(SEM, QUANTA 250 型,美国 FEI 公司)对材料形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 PLW-g-(AA-co-DMDAAC)、PLW、AA-co-DMDAAC 的 FT-IR 谱图。由图可知:经过接枝共聚反应,PLW-g-(AA-co-DMDAAC)红外光谱带的位移、强度和宽度发生了相对变化;3440 cm^{-1} 处的宽峰为 N—H 伸缩振动和 O—H 伸缩振动相互叠加形成的峰^[12],说明 PLW-g-(AA-co-DMDAAC)中含有一 NH_2 ;2948 cm^{-1} 处是 C—H 伸缩振动的吸收峰;1716 cm^{-1} 处属于—COOH 中的 C=O 伸缩振动吸收峰;1567 cm^{-1} 处为—COO⁻的不对称伸缩振动吸收峰,说明 AA 接枝在 PLW 上;1403 cm^{-1} 处为 N^+ 键合的双甲基面内不对称弯曲振动吸收峰,1054 cm^{-1} 处为季铵盐分子中 C—C 键的伸缩振动吸收峰。FT-IR 分析表明,单体 AA 和 DMDAAC 成功接枝在 PLW 上。

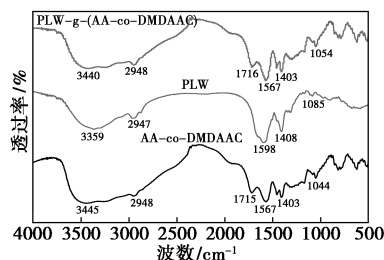


图 1 PLW-g-(AA-co-DMDAAC)、PLW、AA-co-DMDAAC 的 FT-IR 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为 AA-co-DMDAAC、PLW-g-(AA-co-DMDAAC)的 SEM 图。由图 2(a)看出, AA-co-DMDAAC 表面平整,有少量较为均匀的孔隙;而 PLW-g-(AA-co-DMDAAC)表面粗糙[见图 2(b)],形成了蜂窝状的孔隙结构。添加 PLW 后,PLW-g-

(AA-co-DMDAAC)表面变得多孔、粗糙,增大了材料的比表面积,具有加大的网络空间结构,有利于水分的吸收。多孔结构的形成是由于用混合碱中和AA时, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在加热的情况下产生氨气,具有制孔作用。因此,PLW-g-(AA-co-DMDAAC)具有良好的吸水和吸盐倍率。SEM分析表明,单体AA和DMDAAC成功接枝在PLW上。

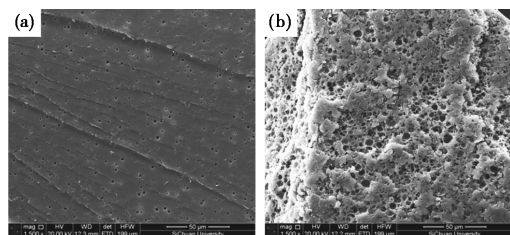


图2 AA-co-DMDAAC(a)和
PLW-g-(AA-co-DMDAAC)(b)的SEM图

2.3 合成条件对 PLW-g-(AA-co-DMDAAC) 吸水(盐)倍率的影响

2.3.1 交联剂用量对吸水(盐)倍率的影响

在PLW用量为10%(wt,质量分数,下同)、AA中和度为75%、 $m(\text{AA}):m(\text{DMDAAC})=11:1$ 、 $n(\text{NaOH}):n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=1:1$ 、引发剂用量为0.5%(wt,质量分数,下同)条件下,考察交联剂NMBA用量对PLW-g-(AA-co-DMDAAC)吸水(盐)倍率的影响(见图3)。从图可以看出:交联剂用量低于0.07%(wt,质量分数,下同)时,随着交联剂用量的增加,材料吸水(盐)倍率增加;交联剂用量大于0.07%时,随着交联剂用量的增加,材料吸水(盐)倍率降低;交联剂用量为0.07%,材料最大吸水倍率为3202g/g,最大吸盐倍率为152g/g。

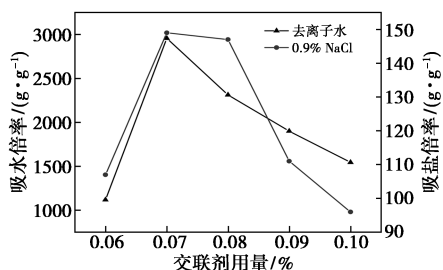


图3 交联剂用量对 PLW-g-(AA-co-DMDAAC)
吸水(盐)倍率的影响

根据 Flory 公式可知,当交联剂用量过大时,体系的交联密度过大,三维网络结构中的交联点多,网络空间小,不利于水分吸收。但交联剂用量过少时,PLW-g-(AA-co-DMDAAC)交联密度小,产物未形成完整的三维网状结构,吸水(盐)倍率低。适当提高

交联剂用量,可以增加 PLW-g-(AA-co-DMDAAC)的网络节点和交联密度,增强凝胶强度,有利于水分的吸收和固定^[13-14]。

2.3.2 引发剂用量对吸水(盐)倍率的影响

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 NaHSO_3 为氧化还原体系,其中 NaHSO_3 的用量始终为 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量的一半。在PLW用量为10%、AA中和度为75%、 $m(\text{AA}):m(\text{DMDAAC})=11:1$ 、 $n(\text{NaOH}):n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=1:1$ 、交联剂用量为0.07%条件下,考察引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量对 PLW-g-(AA-co-DMDAAC) 吸水(盐)倍率的影响(见图4)。由图可知:随着引发剂用量的增加,材料的吸水(盐)倍率先增加后减少;当引发剂用量为0.5%时,材料吸水(盐)倍率最高,此时吸水倍率为2962g/g,吸盐倍率为150g/g。这是因为当引发剂用量较少时,单体AA、DMDAAC和PLW生成自由基的速度慢,导致链引发、反应速率和交联度降低,难以形成三维网状结构,因此材料吸水(盐)倍率低。随着引发剂用量的增加,生成自由基的速度加快,活性位点增多,有利于 PLW-g-(AA-co-DMDAAC) 形成三维网状结构,因此材料吸水(盐)倍率提高。但当引发剂用量超过最佳用量时,产生的自由基过多,加快了链终止反应,使得材料吸水(盐)倍率降低。

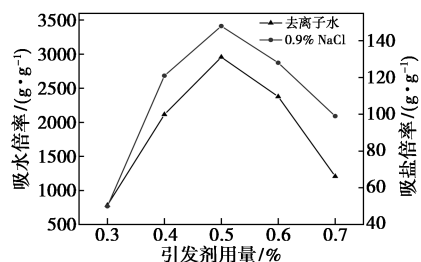


图4 引发剂用量对 PLW-g-(AA-co-DMDAAC)
吸水(盐)倍率的影响

2.3.3 AA 中和度对吸水(盐)倍率的影响

除三维网络结构对材料吸水(盐)倍率影响较大外,亲水基团、电荷密度也是影响材料吸水(盐)倍率的重要因素。在PLW用量为10%、 $m(\text{AA}):m(\text{DMDAAC})=11:1$ 、 $n(\text{NaOH}):n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=1:1$ 、交联剂用量为0.07%、引发剂用量为0.5%条件下,考察AA中和度对PLW-g-(AA-co-DMDAAC)吸水(盐)倍率的影响(见图5)。从图可以看出:随着AA中和度的增加,材料吸水(盐)倍率也增加;当AA中和度为70%时,材料吸水(盐)倍率最大,此时吸水倍率为3219g/g,吸盐倍率为153g/g;

之后随着 AA 中和度的增大,材料吸水(盐)倍率降低。当 AA 中和度过低时,电离产生的 $-\text{COO}^-$ 少,即电荷量小,根据 Flory 公式可知吸水(盐)倍率低。随着 AA 中和度的增加,强亲水基团 $-\text{COONa}$ 增多,电离产生的 $-\text{COO}^-$ 增多,导致三维网状结构内的渗透压增加;由于 $-\text{COO}^-$ 与 $-\text{COO}^-$ 间的排斥力,使得三维网状结构进一步扩张,导致材料吸水(盐)倍率增加。若 AA 中和度超过 70%,材料中存在的大量 $-\text{COO}^-$ 与 DMDAAC 由于静电作用,形成大量离子对,使得树脂的交联密度增加,材料吸水(盐)困难,故吸水(盐)倍率降低。

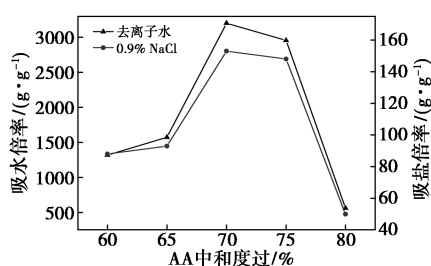


图 5 AA 中和度对 PLW-g-(AA-co-DMDAAC) 吸水(盐)倍率的影响

2.3.4 PLW 用量对吸水(盐)倍率的影响

在 $m(\text{AA}):m(\text{DMDAAC})=11:1$ 、AA 中和度为 70%、交联剂用量为 0.07%、引发剂用量为 0.5%、 $n(\text{NaOH}):n(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=1:1$ 条件下,考察 PLW 用量对 PLW-g-(AA-co-DMDAAC) 吸水(盐)倍率的影响(见图 6)。由图可知:随着 PLW 用量的增加,材料吸水(盐)倍率先增大后减小,PLW 用量为 10% 时,材料的吸水(盐)倍率最大,吸水倍率达 3300g/g,吸盐倍率为 155g/g。这是因为 PLW 中含有大量的亲水官能团,如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$,这些亲水官能团能与 AA 中的 $-\text{COOH}$ 发生协同作用,提高吸水(盐)倍率。但是当 PLW 用量过多时,PLW 产生的自由基浓度低,引发了 PLW-g-(AA-co-DMDAAC)的链反应,导致聚合度和交联度降低,材料的三维网状结构不完整,因此降低了材料的吸水(盐)倍率。

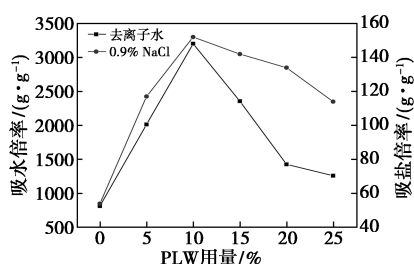


图 6 PLW 用量对 PLW-g-(AA-co-DMDAAC) 吸水(盐)倍率的影响

2.3.5 $m(\text{AA}):m(\text{DMDAAC})$ 对吸水(盐)倍率的影响

在 PLW 用量为 10%、AA 中和度为 70%、交联剂用量为 0.07%、引发剂用量为 0.5%、 $n(\text{NaOH}):n(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=1:1$ 条件下,考察 $m(\text{AA}):m(\text{DMDAAC})$ 对 PLW-g-(AA-co-DMDAAC) 吸水(盐)倍率的影响(见图 7)。从图可以看出:当 $m(\text{AA}):m(\text{DMDAAC})<11:1$ 时,材料吸水倍率随着 $m(\text{AA}):m(\text{DMDAAC})$ 的增加而提高;当 $m(\text{AA}):m(\text{DMDAAC})>11:1$ 时,材料吸水倍率随着配比的增加而下降。在单体总量保持不变的条件下,当 AA 用量过少,DMDAAC 用量相对增加时,会导致 AA 与 DMDAAC 的静电作用增强,PLW-g-(AA-co-DMDAAC) 的交联密度增大,吸水倍率低,而且 DMDAAC 的分子体积大,导致反应活性降低,进而导致吸水倍率降低。随着 AA 用量增加,亲水官能团增加,吸水倍率增加。当 AA 用量过多时,溶液中过多的交联剂导致 AA 易发生自交联,PLW-g-(AA-co-DMDAAC) 的交联密度增加,吸水倍率降低。从图中可以看出吸水倍率与吸盐倍率变化趋势不一样, $m(\text{AA}):m(\text{DMDAAC})=7:1$ 时,材料吸盐倍率最大,达到 182g/g。原因主要是过多的 $-\text{COO}-$ 容易与 NaCl 溶液中的金属离子螯合,造成网络紧缩甚至瓦解,吸盐倍率低,所以增加 DMDAAC 的用量可以提高材料的吸盐倍率。

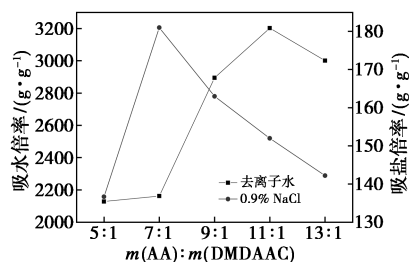


图 7 $m(\text{AA}):m(\text{DMDAAC})$ 对 PLW-g-(AA-co-DMDAAC) 吸水(盐)倍率的影响

2.3.6 $n(\text{NaOH}):n(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$ 对吸水(盐)倍率的影响

在 PLW 用量为 10%、AA 中和度为 70%、交联剂用量为 0.07%、引发剂用量为 0.5%、 $m(\text{AA}):m(\text{DMDAAC})=11:1$ 条件下,考察 $n(\text{NaOH}):n(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$ 对 PLW-g-(AA-co-DMDAAC) 吸水(盐)倍率的影响(见图 8)。由图可知:当 $n(\text{NaOH}):n(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})<1$ 时,随着 $n(\text{NaOH}):n(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$ 的增加,材料吸水(盐)倍率增加; $n(\text{NaOH}):$

$n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=1:1$ 时,材料吸水(盐)倍率最大,吸水倍率达 3154g/g,吸盐倍率为 153g/g;当 $n(\text{NaOH}):n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})>1$ 时,随着配比的增加,材料吸水(盐)倍率降低。这是因为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 适量时,生成大量的孔隙结构,有利于材料吸水(盐)倍率的增加,但是当 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 比例过大时,孔隙过大,导致吸水树脂结构坍塌,吸水(盐)倍率下降。

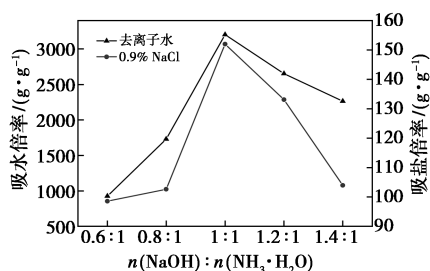


图8 $n(\text{NaOH}):n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$

对 PLW-g-(AA-co-DMDAAC)吸水(盐)倍率的影响

3 结论

(1)以 PLW 为原料,AA、DMDAAC 为单体,通过接枝共聚合成了 PLW-g-(AA-co-DMDAAC),考察了合成条件对其吸水(盐)倍率的影响。

(2)合成 PLW-g-(AA-co-DMDAAC)的最佳工艺条件为: $m(\text{AA}):m(\text{DMDAAC})=11:1$,交联剂用量为 0.07%,引发剂用量为 0.5%, $n(\text{NaOH}):n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=1:1$,AA 中和度为 70%。在最优条件下,测得的吸水倍率为 3300g/g,吸盐(NaCl 质量分数 0.9%)倍率为 182g/g。

(3)FT-IR 分析表明,单体 AA、DMDAAC 与 PLW 上的官能团发生了接枝共聚反应。

(4)SEM 分析表明,PLW-g-(AA-co-DMDAAC)具有多孔结构,单体接枝后,材料表面形貌变得粗糙且多孔。

参考文献

[1] Zhang M, Cheng Z, Zhao T, et al. Synthesis, characterization, and swelling behaviors of salt-sensitive maize bran-poly (acrylic acid) superabsorbent hydrogel[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(35): 8867-8874.

[2] Jin S, Yue G, Feng L, et al. Preparation and properties of a coated slow-release and water-retention biuret phosphoramidate fertilizer with superabsorbent[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 59(1): 322-327.

[3] 陆荣,蔡磊,张峰.高吸水树脂的农业应用[J].山东化工,2015, 44(3):95-97.

[4] Singh B, Sharma V. Influence of polymer network parameters of tragacanth gum-based pH responsive hydrogels on drug delivery[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101: (30) 928-940.

[5] Loo S L, Fane A G, Lim T T, et al. Superabsorbent cryogels decorated with silver nanoparticles as a novel water technology for point-of-use disinfection[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(16): 9363-9371.

[6] El-Rehim H A, Hegazy E S A, El-Mohdy H L. Radiation synthesis of hydrogels to enhance sandy soils water retention and increase plant performance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(3): 1360-1371.

[7] Pourjavadi A, Salimi H, Amini-Fazl M S, et al. Optimization of synthetic conditions of a novel collagen-based superabsorbent hydrogel by Taguchi method and investigation of its metal ions adsorption[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(5): 4878-4885.

[8] 鲍艳,马建中,李娜.丙烯酸类高吸水树脂的制备及性能研究[J].功能材料,2011,42(4):693-695.

[9] 陈煜,唐焕林,刘云飞,等.新型两性聚电解质高吸水性树脂 CMCTS-g-(PAA-co-PTMAAC)的制备研究[J].离子交换与吸附,2008,24(5):418-425.

[10] Li Q, Ma Z, Yue Q, et al. Synthesis, characterization and swelling behavior of superabsorbent wheat straw graft copolymers[J]. Bioresource Technology, 2012, 118: 204-209.

[11] Hu Z, Shouhong Y, Tang Y. Synthesis and urea-loading of a novel biosuperabsorbent polymer based on leather waste[J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2015, 99(2): 51-57.

[12] 唐焕林,陈煜,谭惠民. CMCTS-g-(PAA-co-PDMDAAC)两性聚电解质高吸水树脂的制备与性能[J].高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 115-118.

[13] Pourjavadi A, Barzegar S, Mahdavinia G R. MBA-crosslinked Na-Alg/CMC as a smart full-polysaccharide superabsorbent hydrogels[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 66(3): 386-395.

[14] Pourjavadi A, Amini-Fazl M S. Optimized synthesis of carrageenan-graft-poly (sodium acrylate) superabsorbent hydrogel using the Taguchi method and investigation of its metal ion absorption[J]. Polymer International, 2007, 56(2): 283-289.

收稿日期:2017-09-21

修稿日期:2018-10-22