

光/生物双降解纳米 TiO_2 /CMC 基高吸水树脂的合成及性能研究

余响林¹ 王 哲¹ 刘佳俊¹ 万佳琪¹ 雍定利² 黎俊波²

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程教育部重点实验室, 武汉 430074;

2. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 武汉 430074)

摘 要 以丙烯酸、丙烯酰胺和羧甲基纤维素(CMC)为原料, 加入改性纳米 TiO_2 颗粒, 采用反相悬浮聚合法制备光/生物双降解纳米 TiO_2 /CMC 基高吸水树脂。采用傅里叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对高吸水树脂进行了表征并分析了其结构。研究了引发剂用量、交联剂用量和油水(环己烷、水溶液)体积比对高吸水树脂性能的影响。在引发剂用量为 0.85%(质量分数), 交联剂用量为 0.08%(质量分数), 油水体积比为 4:1 条件下, 纳米 TiO_2 /CMC 基高吸水树脂吸蒸馏水倍率为 838.3g/g, 吸 0.9% 生理盐水倍率为 90.3g/g, 在土壤中 98d 降解率达 28.72%, 紫外光照射下降解率在 48h 内达到 27.78%, 说明制备的高吸水树脂具备较强的生物和光降解能力, 有望应用于农林业中作物的保水保肥。

关键词 降解, 高吸水树脂, TiO_2 , 羧甲基纤维素, 丙烯酸

Synthesis and property of nano- TiO_2 /CMC superabsorbent polymer with high bio- and optical degradability

Yu Xianglin¹ Wang Zhe¹ Liu Jiajun¹ Wan Jiaqi¹ Yong Dingli² Li Junbo²

(1. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074)

Abstract Nano- TiO_2 /CMC superabsorbent polymer was prepared by inverse suspension polymerization method which AA, AM and carboxymethyl cellulose (CMC) were used as raw materials, and then the superabsorbent polymer was obtained with adding the nano-titanium dioxide particles. The structure of product was characterized by fourier transform infrared absorption spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The optimized parameters for superabsorbent production were as follows: the initiator dosage was 0.85%, the crosslinking agent dosage was 0.08% and the ratio of oil to water was 4:1. Under this condition, the absorbency of superabsorbent polymer to distilled water and saline water (0.9%) was 838.3g/g and 90.3g/g, respectively. The soil degradation rate reached 28.72% in three months, and the UV degradation rate reached 27.78% in 48h. The results inferred that nano- TiO_2 /CMC superabsorbent polymer had strong biological and optical degradation ability that can be applied to the water and fertilizer conservation of crops in agriculture and forestry.

Key words degradation, superabsorbent polymer, titanium dioxide, carboxymethyl cellulose, acrylic acid

高吸水树脂是一种有着特殊性能的功能性高分子材料^[1-3], 具有吸收重达自身质量几百倍甚至几千倍水的能力, 广泛应用于医疗卫生领域、农林业和建

筑行业等^[4-6]。目前市场上生产的高吸水树脂主要是丙烯酸^[7]、丙烯酰胺系^[8]高聚物, 这类物质具有良好的耐酸碱腐蚀和耐候性, 难以降解, 对环境造成巨

基金项目: 国家自然科学基金(51203127); 湖北省教育厅优秀中青年项目(20121509); 武汉市科技局青年科技晨光计划项目(201050231049); 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室开放基金项目(GCP201003); 武汉工程大学科学研究基金(10092012); 武汉工程大学研究生教育创新基金(CX20171111)

作者简介: 余响林(1980-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能高分子材料。

大危害^[9-10]。目前制备的可降解高吸水树脂以生物降解性高吸水树脂为主,通过接枝可降解的物质,使其在土壤微生物^[11]或者是特殊生物酶环境^[12-13]中具备缓慢降解能力。但这种生物降解能力有限,降解率不高,而且降解速率也很慢。

纤维素是自然界最广泛的天然原料,价格低廉,具有良好的亲水性能^[14]。但未经处理的纤维素难以溶解于水和一般的有机溶剂中,且制备出的树脂的吸液倍率不高,这些都限制了纤维素基高吸水树脂的应用。因此在制备高吸水树脂时,一般会对纤维素进行处理,制备出羧甲基纤维素(CMC)和羟乙基纤维素等纤维素的衍生物^[15-16]。由于 TiO₂ 具备光催化降解能力,因此成为近年来环境治理中的研究热点^[17-18]。TiO₂ 是一种典型的 N 型半导体材料,催化活性高、生物相容性好、价格低廉、对人体无害等优点使其成为理想的光催化剂^[19-21]。

本研究以羧甲基纤维素、丙烯酸、丙烯酰胺等为原料,采用反相悬浮法制备出可降解高吸水树脂,并在表面进一步负载纳米 TiO₂ 颗粒,得到有机/无机环境友好型、可降解高吸水树脂微球。通过考察引发剂、交联剂用量和油水体积比等合成条件对高吸水树脂性能的影响,确定了最佳制备条件。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

丙烯酸、氢氧化钠、丙烯酰胺、过硫酸钾、环己烷、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;羧甲基纤维素,化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 4700 型),美国 Nicolet 有限公司;X 射线衍射仪(XRD, TD3500 型),丹东通达科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM, S-2500 型),日本日立公司。

1.2 纳米 TiO₂/CMC 基高吸水树脂的合成

称取 10g 纳米 TiO₂ 颗粒加入到定量无水乙醇中,超声分散 10min 后加入三口烧瓶中,在 80℃ 条件下搅拌 6h,加入 0.5g 适量硅烷偶联剂继续搅拌,然后再超声 10min 使其分散均匀。反应结束后,将所得产物过滤、洗涤 3 次,放入真空干燥箱中干燥,得到改性纳米 TiO₂ 颗粒。

在四口烧瓶中加入 120mL 溶有 0.8g 分散剂 Span 80 的环己烷,再加入 2.0g CMC 和 1.0g 改性纳米 TiO₂ 颗粒,在 N₂ 氛围下于 45℃ 搅拌 30min 使其充分分散;在冰水浴条件下用氢氧化钠溶液中

和丙烯酸单体,中和度为 75%。将中和后的丙烯酸溶液逐滴加入到四口烧瓶中,再依次加入丙烯酰胺、引发剂过硫酸钾和交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺。逐渐升温至 75℃,反应一段时间后待溶液中有颗粒状固体出现,降温,取出产物过滤后用无水乙醇洗涤 2 次,于 70℃ 真空干燥至恒重,碾磨少部分出现粘黏的树脂,装袋封存。

1.3 吸液倍率的测定

称取 0.1g 吸水树脂加入 500mL 的蒸馏水或 0.9% 生理盐水中,静置 24h,用 200 目筛网过滤至恒重,称量吸液后吸水树脂的质量,按式(1)计算吸液倍率:

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

式中, Q 为吸水树脂的吸液倍率,%; m_1 为吸水树脂吸液前的质量,g; m_2 为吸水树脂吸液后的质量,g。

1.4 土壤降解性能测试

取一定质量溶胀饱和的吸水树脂样品用滤布包裹放入土壤中,每隔一个星期取出样品除去尘土,对样品进行称重,按式(2)计算其剩余质量,观测吸水树脂样品在土壤中的降解性能。

$$D = \frac{m_5 - m_4}{m_3} \quad (2)$$

式中, D 为剩余吸水树脂样品的质量分数,%; m_3 为降解前吸水树脂样品的质量,g; m_4 为滤布质量,g; m_5 为降解后某一时间段吸水树脂样品和滤布的总质量,g。

1.5 光降解性能测试

取一定质量溶胀饱和的吸水树脂样品放入石英管,于紫外灯下照射一段时间,每隔 4h 取出石英管,称取石英管和吸水树脂的总质量。按式(3)计算剩余质量,观测吸水树脂样品的光降解性能。

$$D = \frac{m_8 - m_7}{m_6} \quad (3)$$

式中, D 为剩余吸水树脂样品的质量分数,%; m_6 为光降解前吸水树脂样品的质量,g; m_7 为石英管的质量,g; m_8 为光降解后某一时间段吸水树脂样品和石英管的总质量,g。

2 结果与讨论

2.1 吸水树脂结构分析

2.1.1 FT-IR 分析

图 1 为 CMC、纳米 TiO₂/CMC 基高吸水树脂的 FT-IR 谱图。由 CMC 的 FT-IR 谱图可以看出:

3448cm⁻¹处为 O—H 伸缩振动峰;2923cm⁻¹处为 C—H 伸缩峰;1618cm⁻¹处是 CMC 分子中 C=O 伸缩振动峰;1118cm⁻¹处为 C—O—C 中的 C—O 伸缩振动峰。从纳米 TiO₂/CMC 基高吸水树脂 FT-IR 谱图可以看出:3442cm⁻¹和 1137cm⁻¹处都出现了 CMC 的特征吸收峰;2925cm⁻¹处为—CH₂中的 C—H 伸缩振动峰;1675cm⁻¹处为—CONH₂的羰基吸收峰;1319cm⁻¹与 1454cm⁻¹处为—OH(面内)吸收峰;1409cm⁻¹处为—COONa 特征吸收峰。由此可知丙烯酸、丙烯酰胺与 CMC 分子发生了接枝聚合。接枝共聚物中官能团峰位有所偏移,但原料的特征吸收峰在产物 FT-IR 谱图中有体现,表明高吸水树脂接枝效果良好。因纳米 TiO₂ 含量较少(吸收峰段在 500cm⁻¹之后),因此其吸收峰较弱,在 FT-IR 谱图中显示不明显。

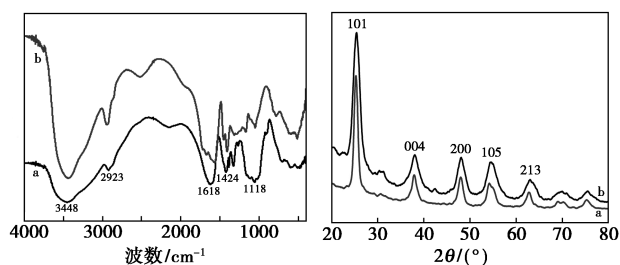


图1 CMC(a)、
纳米 TiO₂/CMC 基高吸水
树脂(b)的 FT-IR 谱图

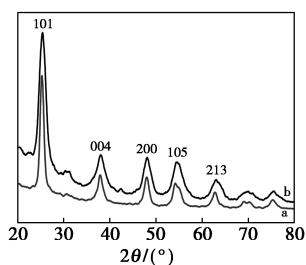


图2 改性纳米 TiO₂(a)、
纳米 TiO₂/CMC 基高吸水
树脂(b)的 XRD 谱图

2.1.2 XRD 分析

图2为改性纳米 TiO₂、纳米 TiO₂/CMC 基高吸水树脂的 XRD 谱图。由图可以看出:加入改性纳米 TiO₂ 后高吸水树脂的吸收峰与改性纳米 TiO₂ 的吸收峰基本吻合,锐钛矿型纳米 TiO₂ 的特征峰在 25°、37°、47°、54°、62°、70°和 75°处均有体现,表明合成的纳米 TiO₂/CMC 基高吸水树脂中含有改性纳米 TiO₂,并且这些改性纳米 TiO₂ 在接入高吸水树脂后晶型并未改变,依旧是催化活性最高的锐钛矿型。

2.1.3 SEM 分析

图3为放大倍数不同的纳米 TiO₂/CMC 基高吸水树脂的 SEM 图。由图可以看出,纳米 TiO₂/CMC 基高吸水树脂呈微球状,因此其外部表面积最大,与水的接触表面积也最大,可以达到快速吸水的目的。微球状高吸水树脂表面分布少许细微颗粒状物质,原因是纳米 TiO₂ 分布在其表面或镶嵌在其内部。

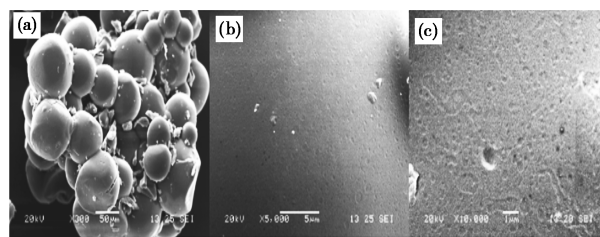


图3 放大倍数不同的纳米 TiO₂/CMC 基
高吸水树脂的 SEM 图

[(a)放大 300 倍;(b)放大 5000 倍;(c)放大 10000 倍]

2.2 合成条件对纳米 TiO₂/CMC 基高吸水树脂吸液倍率的影响

2.2.1 引发剂用量的影响

过硫酸钾受热分解,引发带双键的丙烯酸和丙烯酰胺发生聚合反应,生成高吸水聚合物。引发剂用量过少,自由基生成的数量不足,引发时间长,降低了反应效率;引发剂用量太多会导致短时间内形成过多自由基,大量自由基相互结合在一起导致聚合物网状结构太致密,所生成的聚合物相对分子质量较小,可以进入的水量相应下降,导致吸水倍率降低。引发剂用量对纳米 TiO₂/CMC 基高吸水树脂吸液倍率的影响如图4所示。由图可以看出,高吸水树脂的吸液倍率随引发剂用量的增加呈先增后减趋势,当过硫酸钾用量为 0.85%(wt,质量分数,下同)时,吸液倍率最大,吸蒸馏水倍率为 1415.8g/g,吸 0.9%生理盐水倍率为 111.5g/g。

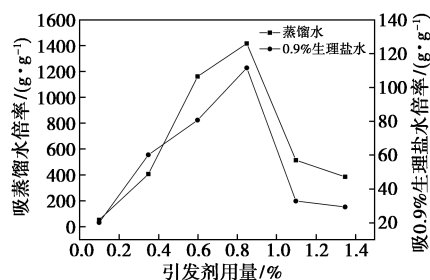


图4 引发剂用量对纳米 TiO₂/CMC 基高吸水树脂
吸液倍率的影响

2.2.2 交联剂用量的影响

交联剂用量决定着体型高分子内部网状结构的复杂程度。当交联剂用量太少时,高分子聚合物的交联密度低甚至无法形成网状结构而溶解于水中;交联剂用量太多时,高分子聚合物的网状结构过于密集导致网孔内部空间减少,可以进入的水量下降,导致吸液倍率下降。交联剂用量对纳米 TiO₂/CMC 基高吸水树脂吸液倍率的影响如图5所示。由图可以看出:随着交联剂用量的增加,高吸水树脂

的吸液倍率大体上呈先增加后下降的趋势;交联剂含量为 0.08% (wt, 质量分数, 下同) 时, 吸液倍率最大, 吸蒸馏水倍率达到 1300.4 g/g, 吸 0.9% 生理盐水倍率达到 135.1 g/g。

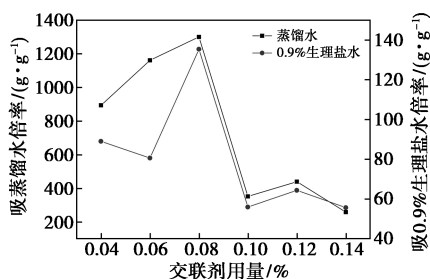


图 5 交联剂用量对纳米 TiO_2 /CMC 基高吸水树脂吸液倍率的影响

2.2.3 反相悬浮体系油水体积比的影响

反相悬浮聚合体系的稳定性很大程度上由油水体积比决定。油水体积比对产物的外貌有较大影响, 油水体积比太小, 水相在油相中分散不均匀导致颗粒大小不一, 而且反应热难以及时撤除, 甚至会凝胶, 无法发挥反相悬浮聚合的作用; 而油水体积比太大, 会导致水相分散太开、颗粒过小, 制备的吸水树脂内部空间太小而导致吸水倍率下降, 同时也会浪费大量的有机溶剂。油水体积比对纳米 TiO_2 /CMC 基高吸水树脂吸液倍率的影响如图 6 所示。由图可以看出: 随着油水体积比的增大, 高吸水树脂的吸液倍率大致呈先增加后下降的趋势; 当油水体积比为 4:1 时, 吸液倍率最大, 吸蒸馏水倍率为 838.3 g/g, 吸 0.9% 生理盐水倍率为 90.3 g/g。

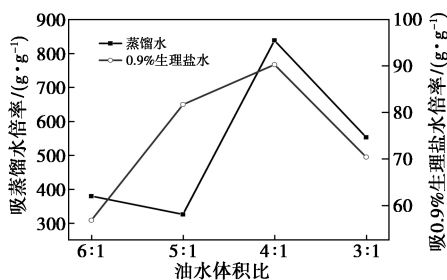


图 6 油水体积比对纳米 TiO_2 /CMC 基高吸水树脂吸液倍率的影响

2.3 高吸水树脂降解性能研究

2.3.1 土壤中的降解效果

图 7 为纳米 TiO_2 /CMC 基高吸水树脂在土壤中的降解效果。由图可知, 该吸水树脂在土壤中具有良好的降解性能; 随着放入土壤时间的延长, 在土壤中微生物的作用下, 高吸水树脂分子链缓慢地断裂, 树脂分子缓慢地降解。因此纳米 TiO_2 /CMC 基

高吸水树脂在土壤中的降解效果比较好, 98d 内降解率即可达到 28.72%, 比在自然条件下的自然降解速度有较大幅度提升。

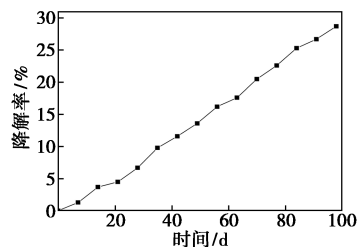


图 7 纳米 TiO_2 /CMC 基高吸水树脂在土壤中的降解效果

2.3.2 紫外光照射下的降解效果

图 8 为高吸水树脂在紫外光照射下的降解效果。由图可知, 在紫外光照射下 2 种高吸水树脂均具有降解效果。随着照射时间的延长, 纳米 TiO_2 /CMC 基高吸水树脂发生了较为明显的降解, 在 48h 内降解了 27.78%; 而不含改性纳米 TiO_2 的高吸水树脂在紫外光照射下的降解效果远不如纳米 TiO_2 /CMC 基高吸水树脂的降解效果, 在 48h 内仅仅降解了 6.24%。这是由于在紫外光照射下, 不含改性纳米 TiO_2 的高吸水树脂仅仅依靠 CMC 降解, 紫外光照射加速了 CMC 的老化, 从而达到降解效果。

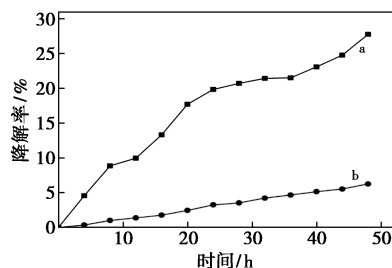


图 8 高吸水树脂在紫外光照射下的降解效果
(a: 纳米 TiO_2 /CMC 基高吸水树脂;
b: 不含改性纳米 TiO_2 高吸水树脂)

3 结论

(1) 以丙烯酸、丙烯酰胺、CMC 为主要原料, 以过硫酸钾为引发剂、 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 以 Span 80 为分散剂、环己烷为分散相, 再添加一定量的经过硅烷偶联剂改性的纳米 TiO_2 颗粒, 制备出纳米 TiO_2 /CMC 基高吸水树脂。

(2) FT-IR 分析表明, CMC 成功接枝到高吸水树脂主链; SEM 和 XRD 分析表明纳米 TiO_2 颗粒分布在高吸水树脂中。

(3) 通过分析引发剂、交联剂用量和反相悬浮体

系油水体积比对合成的高吸水树脂吸液倍率的影响,确定引发剂用量为 0.85%,交联剂用量为 0.08%,反相悬浮体系的油水体积比为 4:1 时,高吸水树脂的吸液倍率最佳。

(4) 纳米 TiO₂/CMC 基高吸水树脂在土壤中 98d 降解率可达到 28.72%;在紫外光照射下具有良好的降解能力,48h 高吸水树脂可降解 27.78%。由此可见,合成的高吸水树脂无论是深埋在土壤中还是裸露在地表均具有良好的降解能力。

参考文献

- [1] 杨本宏.超强高分子吸水材料的研究进展与应用[J].合肥联合大学学报,2002,12(3):97-105.
- [2] 卢潮陵.高吸水树脂的研究现状及其应用前景[J].能源与环境,2011(2):7-9.
- [3] 余响林,吴杰辉,黎烨,等.可降解性高吸水树脂的研究进展[J].材料导报,2013,27(15):88-93.
- [4] 孙福强,崔英德,尹国强,等.超强吸水树脂的应用研究进展[J].广州化工,2002,30(4):119-122.
- [5] 王志玉,刘作新.高吸水树脂的性能及其在农业上的应用[J].土壤通报,2004,35(3):352-356.
- [6] 穆元春.聚丙烯酸/蒙脱土功能性复合材料的制备及其性能研究[D].兰州:兰州理工大学,2008.
- [7] Peng X W, Ren J L, Zhong L X, et al. Xylan-rich hemicelluloses-graft-acrylic acid ionic hydrogels with rapid responses to pH, salt, and organic solvents[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2011, 59(15): 8208-8215.
- [8] Wu F, Zhang Y, Liu L, et al. Synthesis and characterization of a novel cellulose-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent composite based on flax yarn waste[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(4): 2519-2525.
- [9] Rafiemanzelat F, Zonouz A F, Emtiazi G. Synthesis of new poly(ether-urethane-urea)s based on amino acid cyclopeptide and PEG: study of their environmental degradation[J]. Amino Acids, 2013, 44(2): 449-459.
- [10] Ebrahimi R. Influence of ultrasonic parameters on degradation of acrylic acid/acrylamide copolymer based superabsorbent hydrogels cross-linked with NMBA[J]. Iranian Polymer Journal, 2012, 21(1): 11-20.
- [11] Kim J T, Lee D Y, Kim E J, et al. Tissue response to implants of hyaluronic acid hydrogel prepared by microbeads[J]. Tissue Engineering and Regenerative Medicine, 2014, 11(1): 32-38.
- [12] Kono H, Zakimi M. Preparation, water absorbency, and enzyme degradability of novel chitin and cellulose/chitin-based superabsorbent hydrogels[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(1): 572-581.
- [13] Sheldon R A. Characteristic features and biotechnological applications of cross-linked enzyme aggregates (CLEAs) [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2011, 92(3): 467-477.
- [14] 李铭杰,李仲谨,诸晓峰,等.天然高分子改性制备高吸水性树脂研究进展[J].化工进展,2010,29(3):573-578.
- [15] Pourjavadi A, Ghasemzadeh H, Mojahedi F. Swelling properties of CMC-g-poly(AAm-co-AMPS) superabsorbent hydrogel[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 113(6): 3442-3449.
- [16] Congming X, Yunlong L. Study on HEC-g-(AM-AA)/SiO₂ superabsorbent resin by aqueous solution polymerization[J]. New Chemical Materials, 2004, 32(7): 20-22.
- [17] 余训民,庄田,余响林,等.光降解性丙烯酸系高吸水树脂的合成及其性能[J].武汉大学学报:理学版,2016,62(1):97-102.
- [18] He Y N, Jia Y, Zhang Y Y, et al. Study of TiO₂-graphene oxide by sol-gel method using as a photocatalyst[J]. Applied Chemical Industry, 2015, 44(3): 506-509.
- [19] Senff L, Ascensão G, Hotza D, et al. Assessment of the single and combined effect of superabsorbent particles and porogenic agents in nanotitania-containing mortars[J]. Energy & Buildings, 2016, 127: 980-990.
- [20] Yu Xunmin, Tian Z, Yu Xianglin, et al. Synthesis of photocatalytic degradation of acrylic superabsorbent and its property [J]. Journal of Wuhan University, 2016, 62(1): 97-102.
- [21] Shi J, Chen J, Feng Z, et al. Photoluminescence characteristics of TiO₂ and their relationship to the photoassisted reaction of water/methanol mixture[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2017, 111(2): 693-699.
- [22] 马凤国,宋毅,多英全,等.羧甲基纤维素与丙烯酸和丙烯酰胺共聚接枝研究[J].高分子材料科学与工程,2003,19(1):81-83.
- [23] 白国强,李仲谨,李建成.纤维素接枝高吸水树脂的制备及性能研究[J].陕西科技大学学报,2003,21(6):34-38.
- [24] Flory P J. Principles of polymer chemistry[M]. Cornell: Cornell University Press, 1954, 391-393.

收稿日期:2017-10-16

修稿日期:2018-12-27

(上接第 128 页)

- [19] 斯玛伊力·克热木,买买提江·依米提,司马义·努尔拉.丙烯酸-淀粉-硅藻土复合耐盐性高吸水树脂的紫外光引发合成及其性能[J].功能高分子学报,2010,23(2):166-171.
- [20] 石燕军,朱丽珺,张金池,等.复合型保水剂的制备与性能研究[J].南京林业大学学报(自然科学版),2017,41(5):114-120.
- [21] 易菊珍,梁子倩,张黎明,腐植酸钠/聚丙烯酰胺水凝胶吸水性能的研究[J].中山大学学报(自然科学版),2007,46(2):36-40.

收稿日期:2017-12-06

修稿日期:2019-01-11