

一种新型纤维素吸附剂的制备研究



WANG Yu

王 瑀, 王 丹, 商士斌*, 宋湛谦, 王宏晓

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 国家林业局林产化学工程
重点开放性实验室, 江苏 南京 210042)

摘 要: 采用蔗渣纤维素、丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(MAETAC)为原料,通过接枝共聚反应制备出一种新型纤维素吸附剂,对制备该吸附剂的影响因子如碱化时间、碱质量分数、单体的用量、引发剂(NaHSO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)用量、温度和时间等条件进行了分析研究。该纤维素吸附剂的最佳合成工艺为:碱化时间 90 min, NaOH 质量分数 30%, AA 中和度 60%, 相对于吸附剂整体,纤维素质量占 20%, 单体 AA 占 47.3%, AM 占 26.3%, MAETAC 占 6.4%, 引发剂占 2.6% (相对于单体用量), 反应温度 70 °C, 反应时间 3 h。该工艺条件下所得吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附量达 25.1 mg/g。

关键词: 吸附剂; 丙烯酸; 丙烯酰胺; 纤维素; 接枝共聚

中图分类号: TQ424; TQ352

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2008)02-0077-05

Preparation of a Novel Cellulose Adsorbent

WANG Yu, WANG Dan, SHANG Shi-bin, SONG Zhan-qian, WANG Hong-xiao

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key and Open Lab. on
Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China)

Abstract: A novel cellulose adsorbent was made from bagasse cellulose, acrylic acid (AA), acrylamide (AM), and [2-(methylacryloyloxy) ethyl] trimethylammonium chloride (MAETAC) through graft copolymerization. Factors affecting the adsorption capacity of the product, such as NaOH mass fraction, alkalification time, AA dosage, neutralization degree of AA and AM dosage, were discussed in detail. The optimal conditions were found to be as follows: NaOH mass fraction 30%, alkalification time 90 min, cellulose dosage 20%, neutralization degree of AA 60%, AA dosage 47.3%, AM dosage 26.3%, MAETAC dosage 6.4%, initiator dosage 2.6%, reaction temperature 70 °C, reaction time 3 h. Cu^{2+} adsorption of the adsorbent made under the optimized synthesis condition was 25.1 mg/g.

Key words: adsorbent; acrylic acid; acrylamide; cellulose; graft copolymerization

以天然纤维素为原料,制备重金属离子吸附剂,是近年来研究的热点。一方面由于天然纤维素来源广泛,价格便宜,为可再生资源。另一方面,是因为由天然纤维素改性合成的吸附剂吸附性能好,再生利用率高,且生产成本低,有利于工业化生产和应用。目前的纤维素吸附剂主要有离子交换吸附剂(包括阴、阳离子交换吸附剂和两性离子吸附剂)和螯合纤维吸附剂^[1-4]。现有的以天然纤维素为原料合成的两性金属离子吸附剂都是通过交联醚化方法引入阳离子基团,所得吸附剂稳定性差,吸附量较低^[5-6]。本研究利用蔗渣纤维素为原料,通过与丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(MAETAC)3种聚合单体接枝共聚,制备出一种新型纤维素吸附剂。该吸附剂除含有阴、阳离子以外,还在纤维素大分子骨架上引入了对金属离子有络合作用的非离子型酰胺基团,进一步增强了吸附剂的吸附效果。

收稿日期: 2007-06-07

基金项目: 引进国际先进林业科学技术重大项目(2006-4-C03)

作者简介: 王瑀(1982-),女,新疆伊犁人,硕士生,从事天然资源加工与利用研究

* 通讯作者: 商士斌,研究员,从事生物质资源化学利用研究与开发。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

原料:蔗渣纤维素,工业品,广东江门甘蔗化工厂;甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(MAETAC),工业品,无锡新宇化工产品;氢氧化钠、丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)等均为市售试剂。

仪器:FW117型植物粉碎机,DZF-6021型真空干燥箱,550型FT-IR红外光谱分析仪,Perkin Elmer A Analgst 300原子吸收光谱仪。

1.2 吸附剂的制备

1.2.1 碱化处理 将蔗渣纤维素经植物粉碎机粉碎后,称取一定质量粉碎后的蔗渣纤维素,与一定浓度的氢氧化钠水溶液在四口瓶中搅拌反应一定时间,水洗至中性,压干滤液得到碱化纤维素。

1.2.2 接枝反应 将碱化纤维素和AA(先用NaOH溶液中和至一定中和度)、AM、MAETAC 3种单体按照一定配比加入反应容器中反应,水浴加热至规定温度,加入引发剂,反应一定时间后,水洗产物至中性,置于60℃下真空干燥3~5h后得吸附剂。

1.3 红外光谱分析

采用溴化钾压片法,测定吸附剂红外光谱。

1.4 吸附剂吸附性能研究

静态法^[1]:称取0.5g吸附剂加入50mL已知质量浓度的硫酸铜水溶液,室温下震荡吸附24h,过滤,用原子吸收光谱法测定滤液中剩余Cu²⁺质量浓度,根据吸附前后金属离子质量浓度的变化,计算吸附容量,计算公式如下:

$$Q = (C_0 - C_t) \times V/m$$

式中:Q—吸附量,mg/g; C₀—已知原始溶液中金属离子质量浓度,mg/L; C_t—吸附后金属离子的质量浓度,mg/L; V—溶液的体积,L; m—吸附剂质量,g。

2 结果与分析

2.1 吸附剂的红外光谱分析

图1为吸附剂的红外光谱。由图所示,1667.96 cm⁻¹处是AM中O=C—的特征吸收峰,MAETAC中羰基峰与AM中羰基峰重叠,使得峰形变宽^[7]。1562.93 cm⁻¹处为聚丙烯酸钠盐中的羰基不对称伸缩振动峰^[7]。1405.45 cm⁻¹处出现了AM中C—N的伸缩振动峰,1034.69 cm⁻¹出现MAETAC中的C—N伸缩振动峰^[6-7]。由此证明,此吸附剂为纤维素与AA、AM、MAETAC的接枝共聚产物。

2.2 碱化过程碱质量分数和碱化时间对吸附剂性能的影响

由图2(a)可以看出,当NaOH质量分数为30%时,纤维素吸附剂的吸附量最大,其碱浓度过高或过低,都不利于碱化纤维的形成,会导致吸附性能降低。当NaOH质量分数过低时,NaOH只对纤维素起润胀作用,活化效果差;而当NaOH质量分数过大时,由于Na⁺水化度减小,NaOH对纤维素的润胀能力下降,使得蔗渣纤维的可及度减小,反应活性区减少,难以生成碱纤维素,影响下一步接枝反应,并且当NaOH质量分数过高时,纤维素会发生一定程度的碱性降解反应^[1]。由图2(b)可以看出,碱化时间为1h时,吸附剂性能最好,时间过长或过短都不利于碱化过程进行。这是因为当碱化时间过短时,NaOH的碱化作用不完全,反应活性区较少,不利于碱化纤维的生成,随着碱化时间增长,纤维的可及度增加,有利于下一步反应进行,从而有利于吸附剂的吸附,但时间过长时,纤维发生一定程度的碱性降解反应。

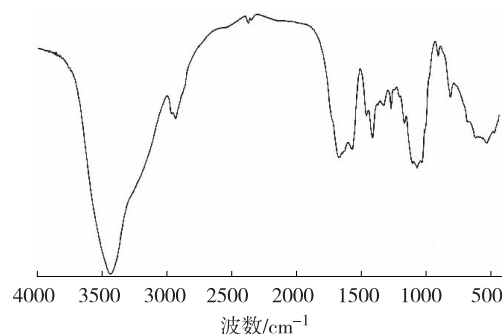


图1 吸附剂的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of the adsorbent

2.3 纤维素和单体比对吸附剂性能的影响

固定引发剂用量为单体用量的 2.6%, AA 中和度为 70%, 分析纤维素和单体用量配比的变化对吸附剂性能的影响, 结果如图 2(c) 所示。当纤维素质量分数为 24% 时, 吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附性能最佳。而低于 24% 时, 吸附剂的吸附性能随着纤维素比例减少而下降, 这是由于纤维素比例过低时, 可供反应的接枝点减少, 单体相对质量分数增大, 接枝反应朝单体自聚的方向进行, 接枝到纤维素骨架上的基团相对较少, 影响吸附剂性能。而当纤维素质量分数高于 24% 时, 随纤维素比例的增大, 吸附剂性能也逐渐降低, 这是由于纤维素表面接枝点多, 而参与接枝反应的单体不足, 造成吸附性能下降。所以当纤维素质量分数为 24% 时, 吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附性能最佳。

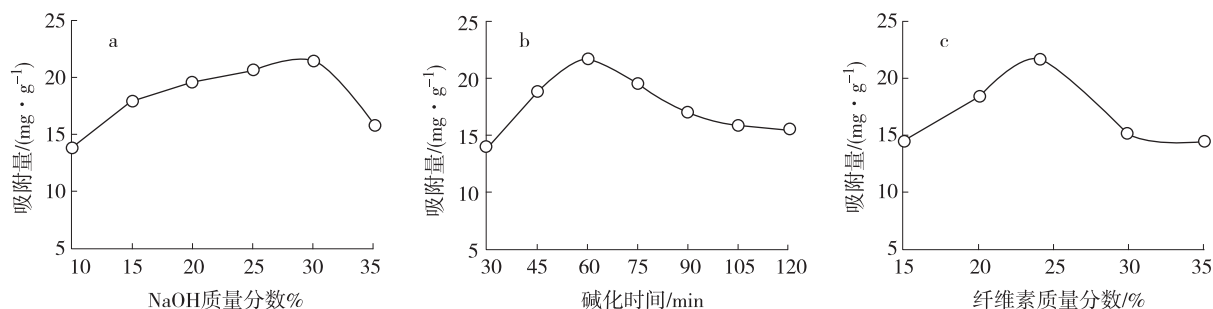


图2 NaOH 质量分数 (a)、碱化时间 (b) 及纤维素和单体配比 (c) 对吸附量的影响

Fig.2 Effects of NaOH mass fraction (a), alkalication time with NaOH solution (b) and cellulose mass fraction (c) on adsorption

2.4 单体用量对吸附剂性能的影响

固定其中任何两种单体用量, 改变另一单体用量, 分析 AA、AM、MAETAC 3 种单体用量对吸附性能的影响, 结果见图 3。吸附量随单体质量分数的增大先增加后减小。当 MAETAC、AA、AM 用量分别占吸附剂整体质量 6%、45%、25% 时, 吸附剂吸附量最大。当单体质量分数达到一定程度时, 吸附量下降, 这是由于单体质量浓度小时, 供接枝反应的基团浓度小, 不能及时为反应补充单体。单体质量分数增加时, 生成的接枝活性中心增加, 吸附量就随单体质量分数增加而提高, 当单体质量分数超过一定程度时, 生成单体的自由基增加, 此时单体的自聚反应占主导地位, 生成均聚物的几率大大提高, 从而引起吸附量下降。

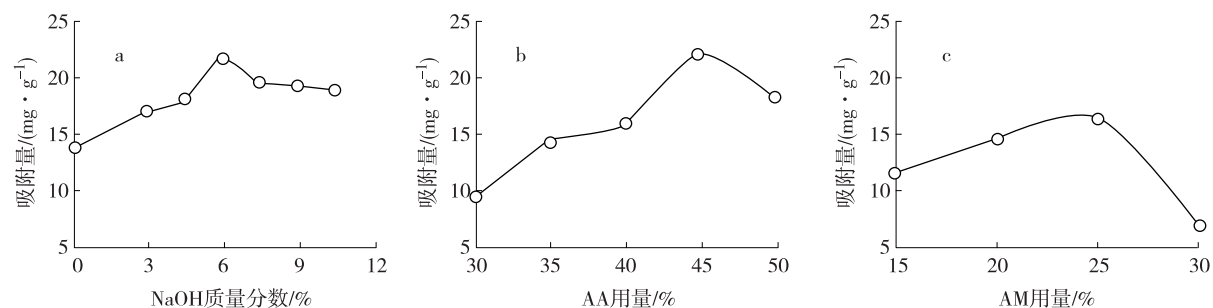


图3 MAETAC (a)、AA (b) 及 AM (c) 3 种单体用量对吸附量的影响

Fig.3 Effects of MAETAC(a), AA(b) and AM (c) monomers dosage on adsorption

2.5 AA 中和度对吸附剂性能的影响

固定单体用量和其它反应条件, 改变 AA 与 NaOH 中和度, 中和度的改变对吸附剂吸附量的影响结果见图 4(a)。随着单体 AA 中和度的提高, 吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附性能先增大后减小。当中和度在 70% 左右时, 吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附量最大。这是因为提高中和度使吸附剂表面的 COO^- 浓度增大, 而 COO^- 中的氧原子对 Cu^{2+} 有螯合配位作用。所以吸附剂的吸附性能有所提高。当中和度过大时, 形成的接枝共聚物网络上 Na^+ 的浓度增大, 电荷间的静电排斥作用使重金属离子很难与树脂表面上的配位

基团接触形成螯合物。所以中和度过大不利于吸附剂对重金属离子的吸附^[8]。

2.6 引发剂用量对吸附剂性能的影响

采用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ 氧化还原体系作为引发剂。引发剂用量对吸附剂性能影响如图4(b)。随着引发剂用量增大,吸附剂的吸附性能逐渐增大,当引发剂用量为2.6%时,吸附剂有较高的吸附量,当继续增大引发剂用量时,吸附剂的吸附量开始下降。这是因为当引发剂用量提高时,引发剂分解产生的自由基数量增多,反应活性中心增加,链的增长反应速度加快,接枝共聚物上的配位基团增多,对 Cu^{2+} 的吸附量也增加。而当引发剂浓度过高时,引发剂分解速度大,接枝点增多,同时,链终止反应速度也加快,从而影响了吸附剂的吸附性能^[9-10]。

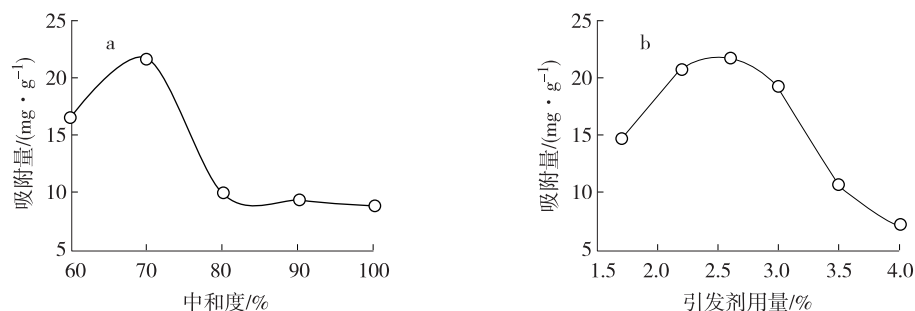


图4 AA 中和度(a)及引发剂用量(b)对吸附量的影响

Fig. 4 Effects of neutralization degree of AA (a) and initiator content (b) on adsorption

2.7 反应温度和反应时间对吸附剂性能的影响

反应温度对吸附剂吸附性能的影响如图5(a)所示。随着温度增加,吸附剂的吸附量先增加后降低,当反应温度为70℃时,吸附性能最佳,低于70℃吸附量随温度升高而增加,这是因为在温度过低时,引发剂不能发生氧化还原反应,得不到预期的吸附剂。温度增高,聚合反应速度加快,接枝活性点增多。到70℃时,在一定时间内,纤维素上的接枝活性点得到最大程度的反应。当高于70℃时,反应速度过快,接枝反应链终止和链转移机会增多,不利于活性中心稳定,降低了自由基引发能力,从而影响吸附剂吸附性能。反应时间对吸附性能影响如图5(b)。在反应时间为2h时,得到的吸附剂吸附效果最好。若进一步延长反应时间,单体自聚的机会增多了,导致接枝到纤维素骨架上的基团减少,降低吸附性能。若反应时间较短,反应进行不完全,也不利于吸附剂的吸附效果。

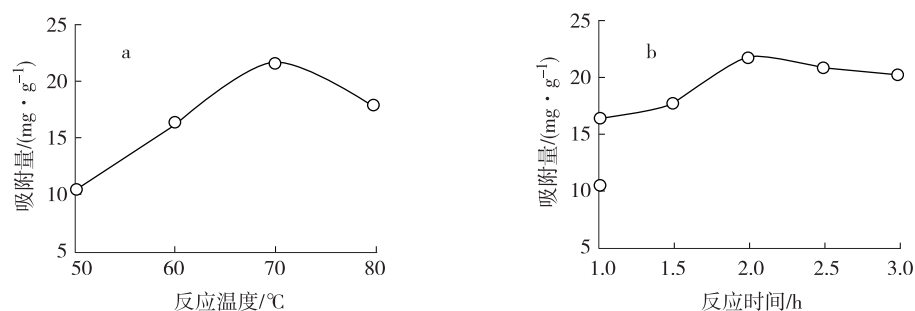


图5 反应温度(a)及反应时间(b)对吸附量的影响

Fig. 5 Effects of reaction temp. (a) and reaction time (b) on adsorption

2.8 正交试验结果分析

根据上述对吸附剂吸附量的单因素影响结果,可以确定各种影响因素的最佳用量或适宜范围。但是按照上述最佳条件合成的吸附剂的吸附量并不高。这是因为进行单因素讨论时,忽略了不同因素之间的相互作用。因此必须进行正交试验,综合考虑反应中的各影响因素。以碱化时间、碱化浓度、反应时间、反应温度、中和度、引发剂用量、纤维与单体配比为因素,每个因素取3个水平,采用 $L_{18}(3^7)$ 正交表(表1)设计试验。试验中固定单体用量,得出的最佳工艺条件是:30% NaOH 碱化90 min, AA 中和度60%,引发剂为单体用量的2.6%,相对于吸附剂整体,纤维素占20%,AA占47.3%,AM占

26.3%, MAETAC 占 6.4%, 反应温度为 70 °C, 反应时间 3 h。在此最佳条件下做重复性实验所合成的吸附剂对 Cu^{2+} 吸附量为 25.1 mg/g, 优于正交试验结果, 且明显优于文献[5] (13.1 mg/g) 及文献[6] (18.6 mg/g) 吸附剂。可能的主要原因为本吸附剂除了含有阴、阳两性离子外, 还包含对金属离子有络合作用的非离子型酰胺基团, 进一步增强了吸附剂的吸附效果。

表 1 吸附剂合成正交试验

Table 1 Orthogonal test for synthesis of the adsorbent

编号 No.	碱化时间/min alkalification time	碱质量分数/% NaOH mass fraction	反应时间/h reaction time	反应温度/°C reaction temp.	中和度/% neutralization degree	引发剂用量/% initiator content	纤维比例/% cellulose ratio	吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) adsorption amount
1	30	20	1	60	60	1.7	20	18.50
2	30	30	2	70	70	2.6	24	24.16
3	30	40	3	80	80	3.5	30	15.02
4	60	20	2	60	70	3.5	30	16.45
5	60	30	3	70	80	1.7	20	23.95
6	60	40	1	80	60	2.6	24	16.97
7	90	20	1	70	80	2.6	30	15.71
8	90	30	2	80	60	3.5	20	21.79
9	90	40	3	60	70	1.7	24	24.13
10	30	20	3	80	70	2.6	20	18.96
11	30	30	1	60	80	3.5	24	12.24
12	30	40	2	70	60	1.7	30	22.52
13	60	20	3	70	60	3.5	24	18.48
14	60	30	1	80	70	1.7	30	17.67
15	60	40	2	60	80	2.6	20	21.75
16	90	20	2	80	80	1.7	24	12.98
17	90	30	3	60	60	2.6	30	24.83
18	90	40	1	70	70	3.5	20	16.99
k_1	18.567	16.847	16.347	19.683	20.548	19.958	20.323	
k_2	19.212	19.942	20.807	20.302	19.727	24.430	18.160	
k_3	19.438	19.563	20.928	17.232	16.941	16.828	18.733	
R	0.871	3.960	4.581	3.070	3.606	3.602	2.163	

3 结论

以蔗渣纤维素为原料, 通过与丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(MAETAC)接枝共聚, 制备了纤维素吸附剂。优化工艺条件为: 碱化时间 90 min, NaOH 质量分数 30%, AA 中和度为 60%, 相对于吸附剂整体, 纤维素占 20%, 单体 AA 占 47.3%, AM 占 26.3%, MAETAC 占 6.4%, 引发剂占单体总量 2.6%, 反应温度 70 °C, 反应时间 3 h。该条件下所制得吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附量达 25.1 mg/g。

参考文献:

- [1] 王格慧, 宋湛谦. 多胺型螯合棉纤维的制备与吸附性能研究[J]. 林产化学与工业, 2000, 20(2): 9-12.
- [2] 尹小红, 常建华, 徐家业. 纤维素强阴离子交换剂对 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 西安石油学院学报, 2003, 18(1): 33-35.
- [3] WING R E, RAYFORD W E, DOANE W M, et al. Preparation of insoluble cationic starches and their use in heavy metal anion removal[J]. J Apply Polymer Science, 1978, 22(5): 1405-1416.
- [4] SHIGEO N, MASTAO A, YASUO S, et al. Preparation of aminoalkyl cellulose and their adsorption and desorption of heavy metal ions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 45(2): 265-271.
- [5] 傅伟昌, 王继徽. 两性化螯合棉纤维的合成与吸附性能研究[J]. 林产化工通讯, 2002, 36(3): 9-11.
- [6] 崔志敏, 朱锦瞻, 罗儒显. 两性甘蔗渣纤维素的合成及应用研究[J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(3): 232-240.
- [7] 沈淑娟. 波谱分析法[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 1997.
- [8] 赵宝秀, 王鹏, 郑彤, 等. 新型重金属吸附树脂的微波合成及性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(4): 432-435.
- [9] 王丹, 宋湛谦, 商士斌. 羧甲基纤维素接枝两性高吸水树脂的制备工艺[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2007, 31(2): 27-31.
- [10] 刘晓洪, 黄家宽. 纤维素接枝聚合反应的研究[J]. 武汉科技学院学报, 2002, 15(5): 47-50.