

细菌纤维素晶须/聚(丙烯酸-丙烯酰胺)复合高吸水性树脂^{*}

黄 洋 孙东平^{**}

(南京理工大学化工学院 南京 210094)

摘 要 利用硫酸水解细菌纤维素(BC)的方法制备具有一定长径比的细菌纤维素晶须(BCW),利用 TEM 对其进行表征,发现 BCW 具有较好的单分散性.将细菌纤维素晶须(BCW)与丙烯酸、丙烯酰胺复合制备高吸水性树脂.根据 Box-Behnken 中心组合实验设计原理,采用三因素三水平的响应面分析法,对交联剂、引发剂以及晶须投加量进行优化组合,确定最佳配比,并构建了以饱和吸水倍率为函数,以各影响因素为变量的回归模型.经吸水性测试发现,添加量仅为 0.05 wt% 的 BC 晶须在合适的条件下吸水倍率可达自身重量的 600 倍左右,在盐溶液中也有较高的吸水性能. SEM 形貌表征显示细菌纤维素晶须(BCW)的加入使得树脂网孔结构更加蓬松.红外光谱显示高吸水性树脂由聚丙烯酸、聚丙烯酰胺与纤维素晶须复合而成.

关键词 高吸水性树脂, 响应面分析法, 细菌纤维素晶须, 吸水倍率

高吸水性树脂是一种轻度交联的具有大量强亲水性官能团的高分子聚合物.这种聚合物可以吸收自身重量几百倍甚至上千倍重量的水.其被广泛应用于农林保水性材料^[1]、生理卫生材料^[2]、废水处理^[3]以及药物释放^[4]等领域.目前,高吸水性树脂世界需求量年平均增长率是 30%~40%,具有巨大的市场潜力^[5].

将高吸水性树脂与有机/无机纳米颗粒复合以提高其吸水性能是近年来研究的热点. Cristiane 等^[6]将盐酸水解后的棉纤维晶须与壳聚糖/聚丙烯酸复合制备高吸水性凝胶,晶须添加前后其吸水量由 381 g/g 提高到 486 g/g. Huang 等^[17]将氧化石墨烯与丙烯酸/丙烯酰胺共聚制备高吸水性树脂,其在各 pH 段均表现出较好的吸水性能. Bao 等^[7]将 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、蒙脱土分别与高吸水性树脂复合,并比较其吸水性能的优劣,研究表明蒙脱土以及表面载有负电荷的 SiO_2 与 TiO_2 均可不同程度的提高其吸水能力.

细菌纤维素(bacterial cellulose, BC)是由木醋杆菌(*Acetobacter xylinum*)代谢产生的一种胞外物质,与植物纤维素(PC)相比其纤维素含量极高、拥有较高的结晶度以及超细的三维网状结构. George^[8]等将纤维素酶解后的 BC 晶须与聚乙烯醇复合提高其热稳定性及机械强度,BC 超细的纤

维直径使得其具有较大的比表面积,同等质量条件下有更多的羟基暴露在表面,这为接枝聚合反应提供了足够多的活性位点.

本文将 BC 晶须(BC whisker BCW)与丙烯酸/丙烯酰胺单体在交联剂与引发剂存在的情况下共聚合制备高吸水性材料.利用响应面分析法确定各因素以及因素之间的交互作用对吸水性能的影响.此外还考察了不同晶须添加量以及生理盐水对树脂吸水能力的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

丙烯酸(AA,上海凌峰化学试剂有限公司,化学纯)经减压蒸馏后使用;丙烯酰胺(AM,国药集团化学试剂有限公司,化学纯);过硫酸铵(APS,西陇化工股份有限公司,分析纯);*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA,国药集团化学试剂有限公司,化学纯);氢氧化钠(NaOH,西陇化工股份有限公司,分析纯);硫酸(H_2SO_4 ,上海凌峰化学试剂有限公司,分析纯);细菌纤维素(BC,由本实验室发酵制备).

1.2 细菌纤维素纳米晶须(BCW)制备

将纯化后的 BC 湿态膜剪成小块,尽可能挤出里面的自由水,将 BC 与硫酸按大约 7 g/L 的比

^{*} 2012-12-25 收稿,2013-03-20 修稿;中央高校基本科研业务费专项资金(项目号 30920130121001)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: hysdp@mail.njust.edu.cn

例搅拌混合,硫酸水溶液浓度控制在 50% (V/V)^[9,10]. 反应在 50 ℃下保持 48 h. 反应结束后将悬浊液在 12500 r/min, 15 ℃的条件下离心 20 min^[11]. 将上清液移除,倒入去离子水充分搅拌洗涤白色沉淀物质. 此过程反复进行直到离心后上清液至中性为止. 将最终底部沉淀保存在潮湿的环境中以避免纤维干燥后再次缠结到一起.

1.3 高吸水性树脂的制备

将 3.6 g AA 倾倒入 17.5 mL 含有一定 BC 晶须的悬浊液中,在冰水浴中用一定浓度的 NaOH 中和至 60% 的中和度,待冷却后将 1.8 g AM 混合其中,充分搅拌后分别滴加 1.2 mL 与 2.9 mL 一定浓度的 MBA 与 APS 溶液. 混合均匀后将其倒入三口烧瓶中. 三口烧瓶拥有 1 个氮气线路,1 根冷凝管,1 个电动搅拌. 整个反应过程保持在氮气的气氛下进行. 反应温度保持在 70 ℃,反应时间为 3 h. 反应结束后将烧瓶底部凝胶取出,并将其剪碎,然后在 70 ℃的真空干燥箱中干燥至恒重. 将干燥后的树脂粉碎至 40~80 目,留待测试.

1.4 响应面分析法数据统计

响应曲面分析法 (response surface methodology, RSM) 是将体系的响应作为一个或多个因素的函数,运用图形技术将这种函数关系显示出来,以供我们凭借直觉的观察来选择实验设计中的最优化条件. 本实验选择 Box-Behnken 实验设计,以吸收去离子水的量为最终响应值,以 MBA、APS 以及晶须添加量为 3 个不同因素,每个因素取 3 个不同的水平. 使用 Design-Expert 8.0 软件安排实验,并对结果进行数据拟合与方差分析等处理. 实验因素与水平范围数据如表 1 所示.

Table 1 The experimental factors and level ranges of Box-Behnken designment

Symbols	Factors	Low level (-1)	High level (+1)
A	MBA (mg/mL)	0.5	1.5
B	APS (mg/mL)	2	4
C	BCW (wt%)	0	0.1

1.5 高吸水性树脂吸水性能的测试

准确称量 0.5 g 干燥的树脂颗粒,将其浸没在足够多的去离子水中,在室温下保持 60 min,以达到溶胀平衡. 同样的过程在生理盐水 (0.9 wt% NaCl 溶液) 下进行. 达溶胀平衡后的树脂用 100 目的筛子过滤除去表面多余的水分. 树脂的吸水倍率 (g/g) 可用下式计算:

$$SR = (W_s - W_d) / W_d \quad (1)$$

(1) 式中的 SR (swelling ratio) 指的是树脂的吸水倍率 (g/g), W_d 和 W_s 分别指树脂的干重 (g), 以及其达到溶胀平衡时的重量 (g). 每个数据的获得需要测试 3 个平行样然后取其平均值.

1.6 性能表征

红外光谱分析 (IR) 是通过傅里叶变换红外光谱仪,型号规格, Nicolet iS10, 将粉碎后的样品置于样品台上,测试的波数范围在 4000~550 cm^{-1} 之间. 形貌表征是利用扫描电子显微镜 (SEM), 型号规格, JEOL JSM-6380LV, 将充分吸水后的树脂冷冻干燥后对其表面喷金,然后用 SEM 对其进行测试. BCW 的形态观察通过透射电镜 (TEM) 来实现,规格型号, JOEL JEM-2100, 用无水乙醇配制浓度较稀的 BCW 悬浊液,用胶头滴管滴两滴在铜网上,待其挥发后装入样品杆观察晶须形态.

2 结果与讨论

2.1 细菌纤维素晶须的表征

纤维素大分子中的 β -1,4-D-葡萄糖苷键是一种缩醛键,对酸特别敏感,因此在适当的氢离子浓度、温度和时间条件下,易于发生酸水解反应,使糖苷键断裂^[12]. 由于纤维素的凝聚态的非结晶区比较容易受到氢离子的进攻,因此无定形区的葡萄糖链将首先被降解为溶解性的糖类物质,剩下的即为具有一定长径比的纤维素晶须,其结晶度较酸解前显著提高. 本实验用浓度为 50% (V/V) 的硫酸在 50 ℃下酸解 48h,得到细菌纤维素纳米晶须如图 1 所示.

由图可知纤维素晶须直径在 20 nm 左右,长度在 700 nm 以上,具有较大的长径比.

2.2 高吸水性树脂红外谱图

由图 2 可知 1703 cm^{-1} 处出峰位置代表—COOH 伸缩振动,1603 与 1407 cm^{-1} 出峰分别代表 C=O 的反对称以及对称伸缩振动^[6]. 1651 与 792 cm^{-1} 分别代表 N—H 的弯曲振动以及 C—N 的伸缩振动. 1115, 1060 cm^{-1} 分别代表 C—O—C 的反对称伸缩振动、C—O 非对称吡喃环内振动, 这些信息意味着纤维素的存在^[13~16].

2.3 响应面分析方案与结果

用 Design-Expert 8.0 软件安排实验,实验组合见表 2,其中包括 3 个中心点重复实验,用来估计纯实验误差. 实施实验,将吸水性树脂在去离子水中的饱和吸水量结果记录在表 2 中.

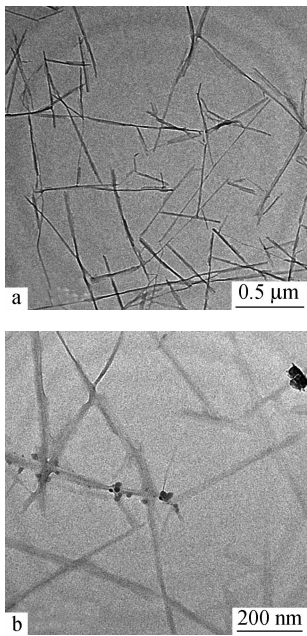


Fig. 1 TEM micrographs of different magnification for BCW prepared by hydrolysis of BC with 50% (V/V) H₂SO₄ at 50 °C for 48 h

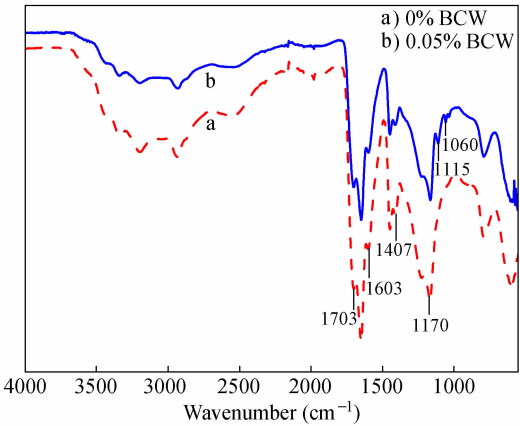


Fig. 2 FTIR spectra of super-absorbent resins without BCW (a) and with BCW (b)

2. 3. 1 回归模型

采用 Design-Expert 8.0 软件对吸水性树脂饱和吸水倍率的 Box-Behnken 设计实验数据进行多元回归分析,得到编码形式的二次回归模型:

$$Y = 328.11 - 93.25 \times A + 62.25 \times B + 29.25 \times C - 107.25 \times AB - 20.25 \times AC - 11.36 \times C^2$$

2. 3. 2 方差分析

方差分析 (analysis of variance, ANOVA), 是研究自变量 (因素) 与因变量 (实验结果) 相互关系的数据处理方法之一, 在实验数据的处理过程中是一种非常实用、有效的统计检验方法。

实验方差分析及显著性检验结果见表 3。

Table 2 The design of response surface analysis

Sample	A: MBA	B: APS	C: BCW	SR (g/g)
1	0	-1	-1	210
2	1	0	1	250
3	1	-1	0	270
4	-1	0	1	461
5	0	0	0	337
6	0	1	1	388
7	-1	1	0	600
8	0	0	0	320
9	0	0	0	325
10	0	-1	1	285
11	-1	0	-1	360
12	1	1	0	183
13	-1	-1	0	258
14	0	0	0	333
15	0	1	-1	350
16	1	0	-1	230
17	0	0	0	327

由表可知模型的 F 值为 169.75, 其 P 值小于 0.0001, 表明此模型无效性假设为真的可能性小于 0.01%, 我们认为 P 值小于 0.05 的因素都对结果的影响是显著的。因此除了模型之外交联剂、引发剂、晶须、交联剂与引发剂的交互作用以及交联剂与晶须的交互作用也都是显著的。残差值表示模型的预测值与实验所测得数据之间的差别。如果模型是合适的, 这种差值应该是无定形的, 即满足正态分布模型, 如果表现在残差的正态概率图上, 那么所有的点应该近似在一条直线上。

观察图 3 可知所有的数据点基本上分布在一条直线上, 正态概率图的左端稍低于标准直线, 而其右端稍高于标准直线, 这说明此试验中的误差分布的尾部要细于正态分布的尾部。

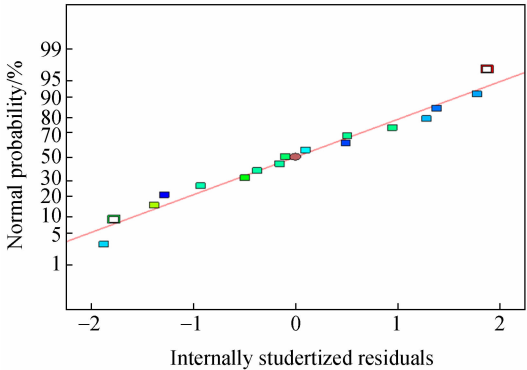


Fig. 3 Normal plot of residuals

2. 3. 3 响应曲面分析

图 4 是由 Box-Behnken 设计所获得的响应面, 由图可知交联剂 MBA 对树脂的吸水倍率影响

Table 3 Analysis of variance (ANOVA) in swelling

Source	Sum of squares	DF	Mean square	F-Value	P-ValueProb > F	Significance ^a
Model	1.565 ×10 ⁵	9	17391.98	169.75	< 0.0001	*
A-MBA	69564.50	1	69564.50	678.96	< 0.0001	*
B-APS	31000.50	1	31000.50	302.57	< 0.0001	*
C-BCW	6844.50	1	6844.50	66.80	< 0.0001	*
AB	46010.25	1	46010.25	449.07	< 0.0001	*
AC	1640.25	1	1640.25	16.01	0.0052	*
BC	342.25	1	342.25	3.34	0.1103	
A ²	281.39	1	281.39	2.75	0.1414	
B ²	327.92	1	327.92	3.20	0.1167	
C ²	540.02	1	540.02	5.27	0.0553	
Residual	717.20	7	102.46			
Lose of fit	538.00	3	179.33	4.00	0.1068	
Pure error	179.20	4	44.80			
Cor total	1.572 ×10 ⁵	16				

^a The source is significance with a *P*-value less than 0.05.

最为显著,由方差分析表格可以发现交联剂的 *F* 值为 678.96,相比于其他因素是最高的.此外,从以上两图还可以看出,在交联剂用量较少的情况下,引发剂浓度或者纳米晶须含量的变化对最终响应值的影响较为显著.

网孔结构且网孔之间相互贯通,孔径尺寸分布较为均一,与 Cristiane 等^[6]用壳聚糖、纳米纤维素和丙烯酸所制备的吸水性树脂的形貌较为相似.这可能是因为 BCW 的加入提高了树脂体系中亲水性基团的数量,这使得液体可以更加容易的渗透进入树脂内部.均匀分散在树脂体系中的 BCW,其纳米尺寸特性也可能会影响到树脂的微观网络结构^[6,17].发达的孔隙结构可以在树脂体系内部贮存大量的液体,其饱和吸水倍率随孔隙率的提高而增加.此外,网孔之间形成的类似毛细管的结构还可以提高吸水性树脂的吸水速率.由于 SEM 放大倍数的限制,使得在 SEM 图片中难以观察到 BCW 的存在.从图 5 中可以观察到加入质量分数为 0.05% 的 BCW 即可以显著改善树脂的网孔结构,这可能是因为 BCW 在树脂体系中主要以纳

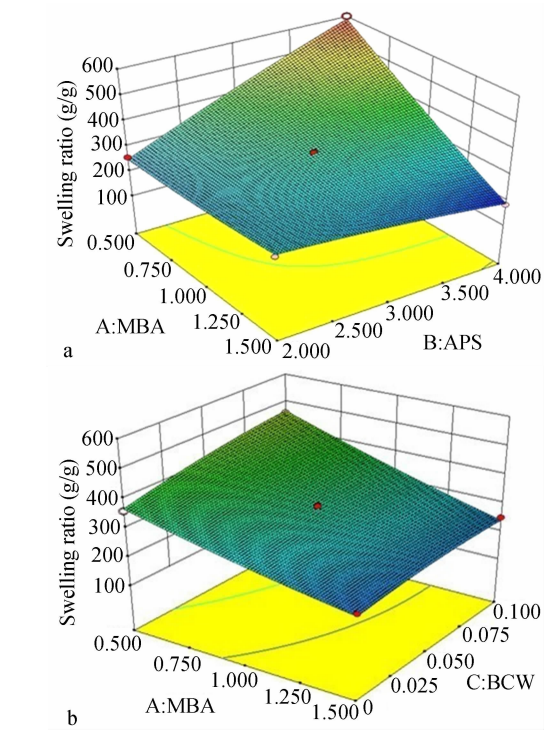


Fig. 4 Response surfaces obtained from Box-Behnken design of (a) with factors of MBA and APS and (b) with factors of MBA and BCW

2.4 高吸水性树脂形貌分析

高吸水性树脂添加 BCW 前后形貌变化情况如图 5 所示.图 5(b)较图 5(a)拥有更加丰富的

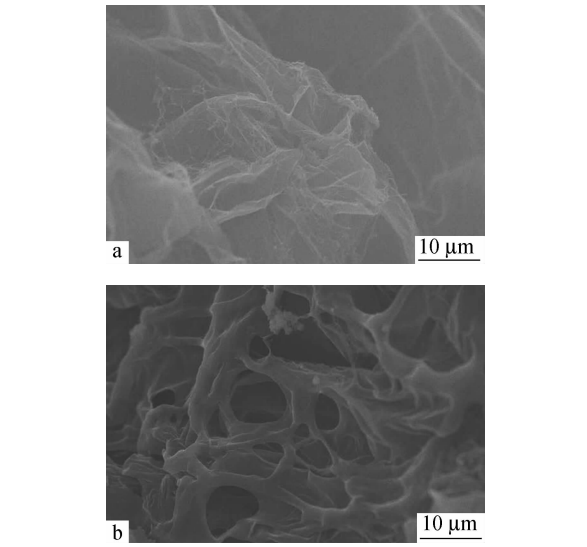


Fig. 5 SEM micrographs of swollen resins without BCW (a) and with BCW (b)

米纤维的形式存在,由于其具有较小的微观尺度(直径约 15 nm 左右),因此即便以较小的质量比例存在的情况下仍然含有大量的纤维状 BCW,所以在树脂体系中实际与树脂发生作用关系的纤维素活性位点是大量存在的。

2.5 树脂吸水性能的研究

2.5.1 改变晶须添加量对吸水倍率的影响

由图 6 可知,BCW 的添加可以提高吸水性树脂的饱和吸水倍率. 这一方面可能由于纳米晶须表面暴露大量的亲水性基团,可以吸引水分子进入树脂内部^[6],另一方面纳米纤维素在树脂中还可起到交联剂的作用,与化学交联剂 MBA 不同的是,BCW 起到弱交联剂的作用,使得树脂在吸水膨胀的过程中表现出更好的柔韧性和可膨胀性,高分子链段间的交联作用对吸水膨胀过程的阻碍相对较弱,因此这种树脂可以吸收更多的液体^[18]。

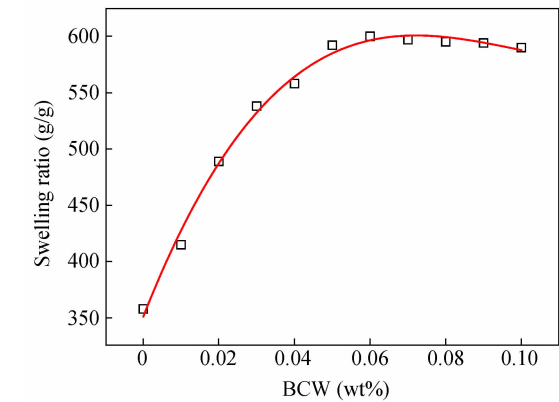


Fig. 6 Swelling ratio of super-absorbent resins with various BCW contents

当晶须的添加量较多时,树脂的饱和吸水量反而会略有下降,这可能是由于 BCW 含量较多时他们彼此之间可能会缠结到一起,暴露在外面的羟基可能会因为缠结而被屏蔽. 除此之外,缠结后的纤维素由于尺寸增大了,很可能失去其纳米结构特性. 纳米填料与聚合物网络结构之间的协同作用也是提高其吸水性能的重要原因,然而缠结在一起的纳米填料将会减弱这种协同作用^[17]. 因此加入过量的细菌纤维素纳米晶须时,树脂的饱和吸水倍率反而会有所下降。

2.5.2 树脂的溶胀动力学研究

图 7 是树脂在去离子水和 0.9 wt% NaCl 溶液(生理盐水)中的吸水速率曲线. 从曲线整体走势来看,在开始阶段(在去离子水中为 600 s 之

前,0.9 wt% NaCl 溶液中为 1750 s 之前)吸水速率较快,之后曲线趋于平缓,此时树脂吸水接近饱和. 不论在去离子水还是生理盐水中添加纳米晶须的树脂都具备较高的平衡吸水倍率,对同一溶剂体系而言,是否添加纳米晶须对平衡吸水时间无显著影响. 然而在去离子水中树脂 900 s 即可达到溶胀平衡,但是在生理盐水中需要 2500 s 才能达到平衡,且在生理盐水中的平衡吸水倍率远远小于在去离子水中的. 这可能是因为引入的阳离子在树脂体系中产生一种电荷屏蔽作用,使得大分子链中带负电荷的基团之间的静电排斥作用相对减弱,使得树脂扩张能力减弱. 此外阳离子浓度的提高也使得树脂体系内部与外部溶液环境中的离子渗透压降低,从而影响其吸水性能^[19,20]。

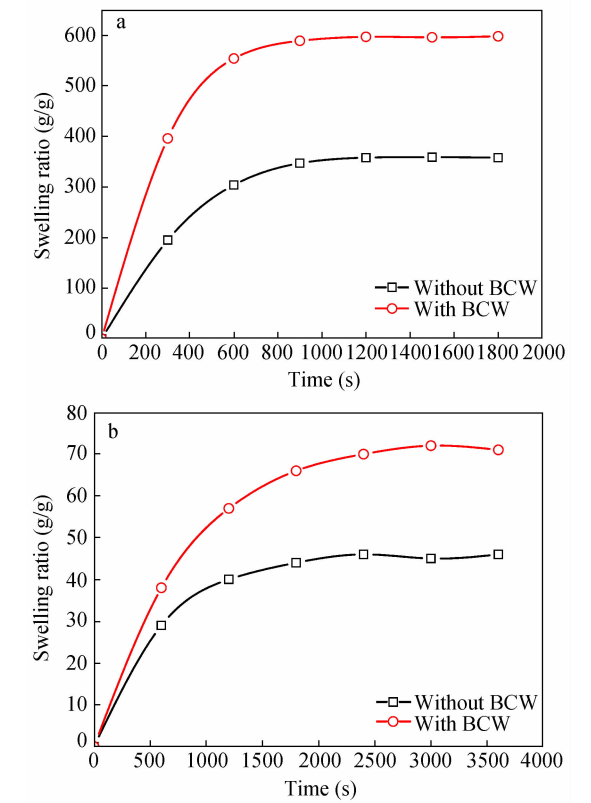


Fig. 7 Swelling kinetic curves of super-absorbent resins with and without BCW in distilled water (a) and 0.9 wt% NaCl solution (b)

3 结论

本文通过自由基引发的共聚合反应成功将 BCW 与强亲水性聚合物复合到一起. 通过 TEM 观察到 BCW 是一种具有一定长径比的杆状纤维素,其直径尺寸为纳米级. 利用 Box-Behnken 设计实验,结果显示 MBA 对树脂吸水性能影响最显

著, MBA 与 APS、MBA 与 BCW 的交互作用均对树脂的吸水能力有较大影响, 响应面图形给出了这种交互作用最直观的表达. SEM 图片显示纳米纤维素与树脂大分子的交互作用使得树脂在微观上呈现较丰富的网孔结构, 这为吸水性能的提高提供了微观解释. BCW 的加入量与吸水性能的关系显示, BCW 的加入显著提高其吸水倍率, 但是过量加入会使得晶须之间彼此缠结而影响其作用的发挥, 最终导致吸水能力有所下降. 树脂在去离子水以及生理盐水中的溶胀动力学实验显示, 其

初始阶段的吸水速率较快, 最终达到吸水平衡. 跟去离子水相比在生理盐水中树脂溶胀平衡时间较长, 其吸水倍率显著下降, 这可能是由于反离子屏蔽作用以及树脂体系与溶剂间离子渗透压降低所造成的.

致 谢 感谢朱春林在生物发酵方面提供的有益帮助, 殷智超在响应面分析方面给予的必要指导. 在电镜拍摄过程中得到南京理工大学“软化学与功能材料”重点实验室老师的帮助.

REFERENCES

- 1 Puoci F, Iemma F, Spizzirri U G, Cirillo G, Curcio M, Picci N. *Am J Agric Biol Sci*, 2008, 3(1): 299 ~ 314
- 2 Kosemund K, Schlatter H, Ochsenhirt J L, Krause E L, Marsman D S, Erasala G N. *Regul Toxicol Pharm*, 2009, 53: 81 ~ 89
- 3 Kasgöz H, Durmus A. *Polym Adv Technol*, 2008, 19: 838 ~ 845
- 4 Wang Q, Zhang J P, Wang A Q. *Carbohydr Polym*, 2009, 78: 731 ~ 737
- 5 Lu Xiandong(鹿现栋). *China Chem News(中国化工信息)*, 2002, (31): 19 ~ 21
- 6 Cristiane S, Francisco H A, Antonio G B, André R, Adley F, Edvani C. *Carbohydr Polym*, 2012, 87: 2038 ~ 2045
- 7 Bao Y, Ma J Z, Sun Y G. *Carbohydr Polym*, 2012, 88: 589 ~ 595
- 8 Georgea J, Ramana K V, Bawa A S, Siddaramaiah. *Int J Biol Macromol*, 2011, 48: 50 ~ 57
- 9 Marta M S, Richard T O, Amparo L R, Jose M L. *Cellulose*, 2011, 18: 335 ~ 347
- 10 Marta M S, Richard T O, Amparo L R, Jose M L. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124: 1398 ~ 1408
- 11 Marta M S, Amparo L R, Jose M L. *Carbohydr Polym*, 2011, 85: 228 ~ 236
- 12 Samir M A, Alloin F, Dufresne A. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 612 ~ 626
- 13 Oh S Y, Yoo D I, Shin Y, Seo G. *Carbohydr Res*, 2005, 340: 417 ~ 428
- 14 Satyamurthy P, Jain P, Balasubramanya R H, Vigneshwaran N. *Carbohydr Polym*, 2011, 83: 122 ~ 129
- 15 Schwanninger M, Rodrigues J C, Pereira H, Hinterstoisser B. *Vib Spectrosc*, 2004, 36: 23 ~ 40
- 16 Sun J X, Sun X F, Zhao H, Sun R C. *Polym Degrad Stab*, 2004, 84: 331 ~ 339
- 17 Huang Y W, Zeng M, Ren J, Wang J, Fan L R, Xu Q Y. *Colloids Surf, A: Physicochem Eng Aspects*, 2012, 401: 97 ~ 106
- 18 Rozalia B, Shabira R, Kent, Mikael P R, Anette H A. US patent, WO 2010/071584 A1. 2010-06-24
- 19 Bao Y, Ma J Z, Li N. *Carbohydr Polym*, 2011, 84: 76 ~ 82
- 20 Wang W B, Wang Q, Wang A Q. *Macromol Res*, 2011, 19(1): 57 ~ 65

**BACTERIAL CELLULOSE WHISKER/POLY(ACRYLIC ACID-*co*-ACRYLAMIDE)
SUPER-ABSORBENT COMPOSITE RESINS**

Yang Huang, Dong-ping Sun

(*School of Chemical Engineering, Nan Jing University of Science and Technology, Nanjing 210094*)

Abstract Bacterial cellulose whisker (BCW) with certain aspect ratio was fabricated by the method of sulphuric acid hydrolysis. It exhibits outstanding monodispersion morphology as shown in the TEM micrographs. The super-absorbent composite resins were prepared by graft copolymers of acrylic acid (AA)/acrylamide (AM) and the hydrated bacterial cellulose whiskers (BCW). The dose of crosslinking agent, free radical initiator, and BCW content was optimized according to Box-Behnken central composite with three factors and three levels response surface methodology. Furthermore, a regression model containing the three factors mentioned above, was constructed where swelling ratio was regarded as the function and the factors as the variables. Swelling behaviors indicated that the resin containing only 0.05 wt% BCW showed the highest water swelling ratio (SR) of $600\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, and also with a good performance in certain saline solution. SEM images showed that the addition of BCW into the resin matrix increased the average-dimension of pores, making it as a porous resin, which illustrated the reason why it may hold more water. FTIR spectroscopy showed that BCW indeed existed in the network of poly(acrylic acid-*co*-acrylamide) matrix.

Keywords Super-absorbent resin, Response surface methodology, Bacterial cellulose whiskers, Water absorbency