

纤维素基吸附分离材料研究进展

周建军, 张 欢, 何 明*

(南京林业大学理学院, 南京 210037)

摘要:以纤维素为原料制备吸附分离材料可以减少对石油资源的依赖,并具有成本低、环境友好和生物相容性好等优点。利用纤维素中的羟基基团,通过交联、接枝、引入无机粒子或与聚合物复合,可以制备出微球和薄膜等不同形态的吸附分离材料,广泛应用于生物医学、废水处理、气体分离等领域。本文结合近五年来国内外纤维素及其复合材料在吸附分离领域的研究近况,从水、油、重金属、气体和有机物的应用进行了综述,总结了纤维素基吸附分离材料的研究尚存在的问题,探讨了今后的研究方向。

关键词:纤维素; 改性; 吸附; 分离

引言

近年来,由于石油化工能耗高污染大,开发环保型吸附分离材料已成为人们日益关注的焦点。纤维素是自然界中储量最丰富的天然高分子材料,是一种可再生资源,其分子链表面含有的大量的亲水基团——羟基,以及内部纤维状毛细管具有的立体规整性结构决定了纤维素材料的多孔特性、较大的比表面积和较高的吸附性能^[1]。与石油化工吸附分离材料相比,纤维素基吸附分离材料具有可生物降解、低成本、原料丰富、环境友好等优点,因此,纤维素材料在吸附分离方面有较高的研究价值和广泛的应用前景。但由于纤维素分子间和分子内部存在大量氢键,以及高聚集态的结构特点,导致其不能在水和一般有机、无机溶剂中溶解,同时耐化学腐蚀性、耐污染性都比较差,也缺乏热可塑性,使其加工成型受到许多限制,因此常需要改性或与其它材料复合来弥补纤维素本身的不足^[2]。

对纤维素基吸附分离材料研究报道始于上世纪 90 年代初,根据 Web of Science 对“纤维素吸附或分离材料”进行关键词检索,共被 SCI 索引近 8000 篇,而 2009 年至今已有 4000 余篇,发展极为迅速。本文总结了近五年来纤维素基吸附分离材料的相关文献,从吸附分离水、油、重金属、有机物和气体等方面的应用对纤维素基吸附分离材料的研究进行了综述。

1 纤维素基吸水性材料

1.1 传统纤维素基高吸水性材料

传统的纤维素基高吸水材料是通过纤维素酯化或醚化得到一系列纤维素衍生物,如甲基纤维素(MC)、羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基纤维素(HPC)、羟丙基甲基纤维(HPMC)和羧甲基纤维(CMC),再通过自身交联或接枝含有亲水性基团的极性单体,如丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)等,得到具有高吸水性的吸附材料^[3]。研究最多的是利用羧甲基纤维素与丙烯酸进行接枝共聚来制备高吸水性材料^[1]。Wang 等^[4]采用自由基接枝聚合制备了有半互穿网络物理交联结构的超吸水性水凝胶,具体做法是将丙烯酸钠单体接枝到 CMC 的大分子链上,在交联剂 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺作用下与线型聚乙烯吡咯烷酮(PVP)发生交联形成半互穿网络结构,形成 CMCg-PNaA/PVP 半交联结构,反应机理如图 1 所示。结

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.06.004

收稿:2014-08-04;修回:2015-02-08;

基金项目:江苏省自然科学基金(BK 20141469);

作者简介:周建军(1989—),男,在读硕士研究生,主要从事纤维素基复合材料方面的研究;

* 通讯联系人, Tel:025-85427610; E-mail:heming@njfu.edu.cn.

果表明当丙烯酸和 CMC 的质量比达到 7:1 时,对蒸馏水的吸附率最大,达到 740g/g 左右,PVP 的用量在 15% (wt) 时,对蒸馏水的吸附率达到最大,达到 755g/g,说明 CMCg-PNaA/PVP 交联产生的三维网状结构增强了水凝胶的溶胀能力和溶胀速率。

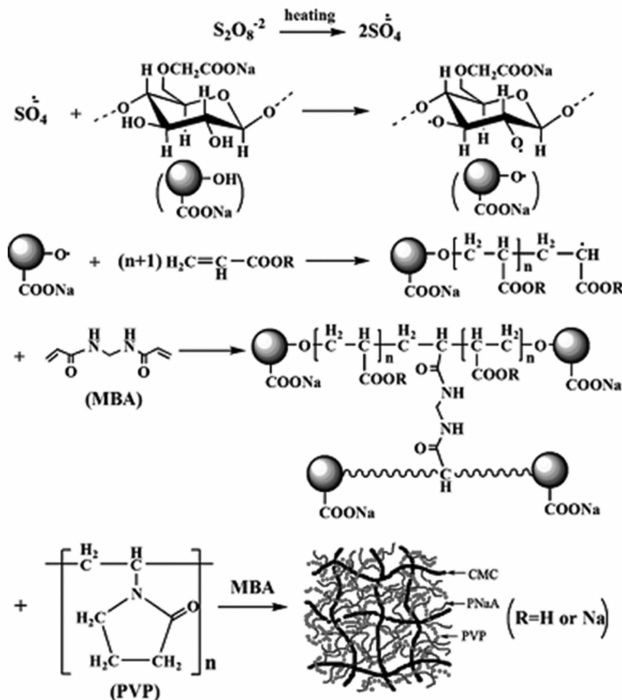


图 1 形成半互穿网络高吸水凝胶的反应机理

Figure 1 Reaction mechanism for the formation of semi-IPN superabsorbent hydrogel

除了用羧甲基纤维素与上述水溶性高分子聚合物交联制得高吸水性树脂,目前研究较多的还有利用硅酸盐类无机材料分散到聚合物基体中来制得吸水性和生物降解性都比较好的水凝胶复合材料。Wang 等^[5]将麦饭石粉体分散在 CMC-g-PNaA 交联网络中,发现当加入麦饭石粉体质量分数达到 20% 时,复合材料的吸水性提高了 100%,增强了溶胀速率和在不同 pH 溶液中的消溶胀能力,这是因为麦饭石主要成分是硅酸盐,即硅酸盐参与了物理填充,其中的 Si—O 键又参与了化学交联,显著提高了复合材料的空间交联性和热稳定性。Salmawi 等^[6]用不同含量的蒙脱土和羧甲基纤维素钠混合循环冷冻-融化后经电子束辐射处理制得水凝胶,结果表明,当蒙脱土含量达到 4% 时,在蒸馏水里的最大溶胀率达到 3559%,同时对生理盐水和人工合成尿也具有好的吸附性。传统纤维素基高吸水材料通过物理、化学交联,或者将纤维素衍生物与其它聚合物复合有效地解决了纤维素材料强度低、热稳定性差的问题,得到机械强度更大、热稳定性更好的强吸水性材料。

1.2 纳米纤维素基吸水材料

纳米纤维素有纳米纤维素纤维(CNF)、纳米纤维素晶体(CNC)、细菌纳米纤维素(BC)^[7],与传统纤维素复合吸水树脂相比,纳米纤维素具有特殊的尺寸效应、高纯度以及高结晶度等优点,因此用纳米纤维素合成的复合吸水材料相比传统的纤维素吸水材料而言,具有更好的吸附性能和更高的机械强度^[8, 9]。Jiang 等^[8]通过循环冷冻融化的方法用 TEMPO 氧化的纳米纤维素纤维制备超吸水性形状记忆纳米纤维素气凝胶,经 TEMPO 氧化过后的 CNF 有极小的直径和极大的长径比,表面有大量的极性羟基簇和羧基簇,CNF 气凝胶孔隙率达到 99.5% 且内部超过 99% 的孔洞是相互连接的,包含几百微米的大孔和孔径在 2nm~50nm 的介孔,吸水性达到 116g/g,并且去除水后能在 4s 内迅速恢复形状,并至少能重复利用 20 次以上。这些特殊性质是传统吸水性材料很难达到的。

纳米细菌纤维素具有超细的三维网状结构和优良的生物相容性,因此,纳米细菌纤维素基吸水材料在生物医学领域有较多的应用,国内已有很多相关报道^[9, 10]。张晶晶等^[9]通过自由基聚合在纳米细菌纤维素(BC)网络中引入聚丙烯酰胺(PAM)制备细菌纤维素/聚丙烯酰胺(BC/PAM)复合水凝胶,结果表明在复合水凝胶中,虽然 PAM 自身没有交联,但由于 BC 和 PAM 之间形成强烈的氢键相互作用,PAM 并不会被水溶出,而是均匀地分布于 BC 的网络结构中,将 BNC 微纤有效地分隔开,避免了 BC 微纤在干燥过程中容易聚集的缺点,复合凝胶复水能力强,同时 BC/PAM 复合水凝胶的热稳定性、压缩强度和模量获得明显提高。黄洋等^[10]利用将 BC 晶须与丙烯酸、丙烯酰胺复合制备高吸水性树脂。经吸水性测试发现添加量仅为 0.05%(wt)的 BC 晶须在合适条件下吸水倍率可达自身重量的 600 倍左右,在盐溶液中也有一定的吸水性能。

纳米纤维素基丙烯酸、丙烯酰胺等吸水材料很好地利用纳米纤维素的优势,相对于传统纤维素基吸附材料,纳米纤维素纤维的三维网状结构提高了其吸水保水性,刚性纳米级纤维素的加入极大地增强了材料的机械性能,在复合吸水材料中纳米级分散,用量少,改性效果好,逐渐成为研究热点。

2 纤维素基吸油材料

目前对油类吸附剂研究的主要方向有橡胶类吸油材料、树脂类吸油材料以及碳纳米管静电纺丝纤维等新型吸油材料^[11],相对而言,以纤维素为原料接枝酯类单体制备的吸油材料,在充分利用纤维素这一天然原料的同时减少了不可降解有机物的使用,缓解能源危机,保护生态环境,具有更深远的意义^[12~16]。Li 等^[12]将玉米秸秆用亚氯酸钠和氢氧化钠预处理后再经乙酰化后得到吸油性纤维素纤维,对真空泵油的吸附达到 42.53g/g,对柴油的吸附达到 52.65g/g,对原油的吸附达到 67.54g/g。Fan 等^[13]用 2-溴异丁酰溴(BIBB)酯化棉纤维纤维素的羟基簇制得改性纤维素,再将甲基丙烯酸丁酯(BMA)和季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)的交联聚合物接枝到改性纤维素上通过单电子转移自由基聚合制得一种新型的吸油性材料,其在三氯甲烷和甲苯中的吸油量可达到 29.0 g/g 和 15.4g/g。

纤维素气凝胶具有纳米级的多孔结构和高孔隙率,在吸油领域也得到越来越多的应用。Cervin 等^[14]通过硅烷气相沉积改性纳米纤维素经冷冻干燥后得到海绵状的低密度高度多孔纳米纤维素气凝胶,其接触角达到 150°,孔率达到 99%,能吸附达其自身重量的 45 倍的油。Korhonen 等^[15]在纳米纤维素气凝胶表面覆盖纳米二氧化钛涂层制得一种新型的吸油材料,该吸油材料具有高疏水性,在水面呈现漂浮状态,能选择性地吸附自身重量的 20~40 倍的油和非极性液体,且可通过洗涤干燥重复利用。Chin 等^[16]在此基础上,通过二氧化碳超临界点干燥的方法制备磁性纤维素凝胶后,表面涂覆二氧化钛制得了高度多孔疏水的磁性纤维素/TiO₂ 气凝胶。这种磁性纤维素气凝胶能够吸收高达约其自身重量 28 倍的油,并可通过施加外部磁场轻易地将油分离。

纤维素基吸油材料是通过对纤维素羟基改性引入亲油基团来提高疏水性,需要解决的主要问题是更大程度地引入亲油疏水基团以及如何更高效地实现油水分离。就目前发展而言,磁性纤维素复合气凝胶是有机材料和无机材料在纳米尺度的复合,制备方法简单易得,实现了高效油水分离和快速回收利用,显示了很大的应用潜力。

3 纤维素基吸附分离重金属离子材料

利用纤维素基吸附材料来吸附、分离、提取过渡金属离子和贵金属离子原理是通过对纤维素进行化学改性引入活性基团如胺基、羧基、巯基、磷基等来吸附重金属离子,这些基团中的 N、S、P、O 等原子可提供孤对电子与重金属离子形成络合物,使溶液中的离子被吸附,按材料形态来分,纤维素可以做成吸附微球或膜材料。纤维素微球主要用于一些特殊领域重金属离子吸附分离,如生物工程等^[17~22],纤维素膜更适合工业化废水中重金属离子处理等方面^[23~30]。

3.1 纤维素吸附微球材料

纤维素吸附微球粒径一般在微米级至毫米级,因其特殊的形态和尺寸可控性,应用范围已从一般的工业技术发展 to 高新技术领域,除了吸附分离,还可以应用在环境科学、生物医学工程与催化等领域。目前对纤维素微球的研究主要集中在两个方面:一是对其形态和尺寸粒径以及结构进行可控设计,另一方面通过化学手段对微球进行改性。Peng 等^[17]和 Meng 等^[18]用离子液体作为溶剂制备了再生多孔壳聚糖-纤维素微球,对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 均有较高的吸附量。Liu 等^[19]使用离子液体作为溶剂制备了磁性纤维素-壳聚糖混合水凝胶微球,对不同的重金属离子(Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Pb^{2+})都有很好的吸附性,在重复吸附七次后,仍保持很高的吸附性能,其吸附和解吸过程如图 2 所示。Zhou 等^[20]将胺官能化的磁性纳米颗粒、TEMPO 氧化得到的羧甲基纤维素纳米纤维(CCNFs)和聚乙烯醇(PVA)以及壳聚糖(CS)共混采用快速凝胶化法制备了磁性水凝胶(m-CS/PVA/CCNFs),对水中 Pb^{2+} 的吸附量为 117.6 mg/g,远高于仅用聚乙烯醇以及壳聚糖制得的水凝胶,在弱酸溶液中循环使用四次仍能保持 90% 的吸附能力。

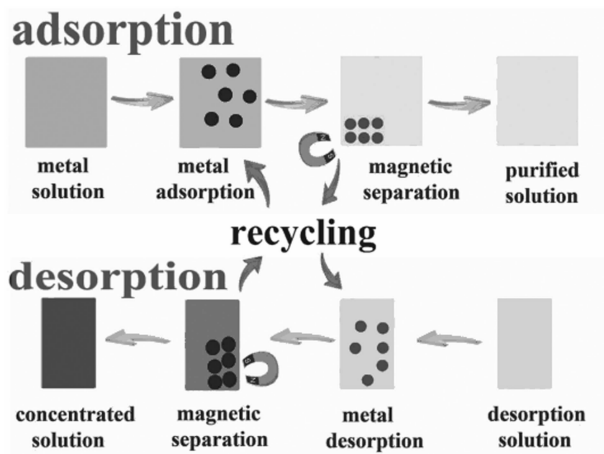


图 2 金属吸附、脱附和吸附剂的回收利用

Figure 2 The overall process of metal adsorption, desorption and adsorbent recycling

Sun 等^[21]用 NaOH/尿素/水溶剂体系在 -12°C 下制得再生纤维素和磁性 SiO_2 纳米颗粒复合,用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝聚合后和乙二胺反应进行胺基化改性,由此得到的复合物微球对 Cr^{6+} 最大吸附量为 171.5 mg/g。Wang 等^[22]制备了可生物降解的胶原蛋白/纤维素水凝胶(CCHBs),当胶原蛋白/纤维素质量比为 3:1 时,对 Cu^{2+} 离子的最大吸附量可达到 1.06 mmol/g。

3.2 纤维素吸附膜材料

相比纤维素吸附微球、纤维素凝胶等球状材料而言,纤维素膜对重金属离子的吸附分离效率更高,更适合工业化生产,醋酸纤维素(CA)膜已经商业化,但因其易水解不稳定,抗氧化性差,因此近年来人们在醋酸纤维素膜的基础上进行改性,得到性能优异的改性膜。Tian 等^[23]用 Ce^{4+} 离子引发自由基接枝共聚,在由静电纺丝得到的醋酸纤维素膜表面接枝聚甲基丙烯酸(PMAA)制得改性 CA 膜,对水中的重金属离子具有良好的吸附性。同时,该膜可以用饱和乙二胺四乙酸溶液解吸附再回收利用。Yang 等^[24]将 TEMPO 氧化得到的纳米纤维素在聚丙烯腈(PAN)纳米纤维框架上静电纺丝得到纳米纤维素复合膜,并接枝半胱氨酸进行硫醇化改性得到纳米纤维素复合膜。改性后的纤维素膜具有纳米尺度的多孔结构,提供一个非常大的比表面积,硫醇化改性后增强了表面活性,提高了对重金属离子的吸附能力,对 Cr^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量达到 7.5 mg/g、137.7 mg/g,且具有较高的吸附保持率。Taha 等^[25]用四乙氧基硅烷(TEOS)作为硅源,醋酸纤维素为前驱物,脲丙基三乙氧基硅烷作为偶联剂由溶胶凝胶法结合静电纺丝技术制备了复合纳米纤维素膜,结果表明氨基化改性后膜对水溶液中 Cr^{6+} 离子吸附量比改性前提高了 5 倍。Guan 等^[26]将氧化后的超细纤维素纳米纤维注入聚丙烯腈(PAN)/聚对苯二甲酸乙酯(PET)双层支

架静电纺丝,制得了超细纳米纤维微滤膜。这种膜形成的三维空间网状结构具有非常高的电荷密度和大的比表面积,对 Cr^{6+} 的吸附量达到 100mg/g ,对 Pb^{2+} 的吸附量达到 260mg/g 。

除了上述使用静电纺丝制备各种膜材料,其它制膜方法还有流延法、干湿相转化法等,与不同性质和不同体系的聚合物复合制膜时需要选择不同的条件和方法。Zaki 等^[27]用丙烯酰胺(AAM)和聚乙二醇(PEG)对醋酸纤维素进行改性流延制得改性纤维素膜,并对比了改性前后对 Cs^+ 、 Eu^{3+} 的吸附数据,发现聚乙二醇改性得到的醋酸纤维素膜对 Cs^+ 和 Eu^{3+} 的吸附性明显好于丙烯酰胺。Jayalakshmi 等^[28]用环氧化的聚苯砜醚(EPES)与 CA 混合流延成膜(PEUF),研究表明,CA 含量达到 80% 时,膜对 Cr^{6+} 离子阻隔效率最大,相比 CA 膜,EPES/CA 复合膜具有海绵状微孔结构,Cr 离子通常以阴离子的形式和水溶性大分子形成大分子复合物而被阻隔,阻隔机理见图 3。

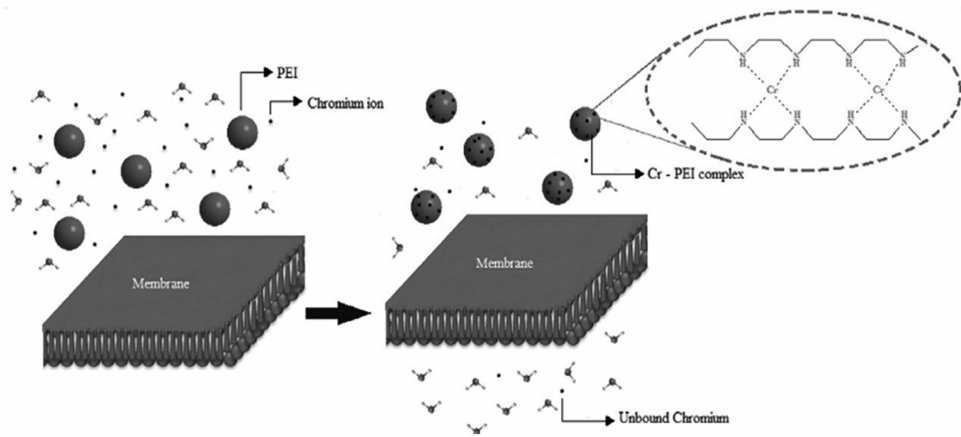


图3 PEUF 中铬离子和 PEI 之间的大分子复合物的形成的示意图

Figure 3 Representation of the macromolecular complex formation between chromium ions and PEI in the PEUF

Madaeni 等^[29]用高碘酸钠氧化再生纤维素超滤膜,通过与二亚乙基三胺(DETA)的席夫碱反应引入含氮基团用湿相转化法制得改性超滤膜,改性过后的再生纤维素超滤膜对 Pb^{2+} 阻隔显著提高。Tang 等^[30]利用 NaOH /尿素/水溶剂体系通过循环冷冻/解冻,硫酸钠溶液凝固的方法制备了再生纤维素/甲壳素复合膜,因甲壳素与纤维素之间的强相互作用,该复合膜表现出多微孔结构,能有效吸收 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 等重金属离子,且吸收能力随甲壳素含量增加而增大。

4 纤维素基气体吸附分离材料

气体分离膜主要是通过混合气体中各组分在一定的化学式梯度如压力差、浓度差、电势差推动下透过膜的速率不同从而实现对各组份的分离。目前,气体分离膜的研究热点集中在煤石油和天然气等在燃烧和使用过程中所排放的二氧化碳、硫化氢等酸性废气。

常见的商业制膜材料有醋酸纤维素、聚酰亚胺和全氟聚合物^[31],其中醋酸纤维素因生产方便、流程短、性能优良、生产过程无污染及原料可再生等优点受到越来越多的关注。Kim 等^[32]将三维层状结构硅酸盐 AMH-3 经高速剪切剥片后和醋酸纤维素复合成膜,与纯 CA 膜相比,AMH-3 用量在质量分数为 6% 时, CO_2 的渗透性相比纯 CA 膜最大提高 54% , CO_2/CH_4 气体分离性能显著增加。分子筛效应和高纵横比的硅酸盐形成的三维骨架夹层结构是提高气体渗透分离作用的主要原因,如图 4 所示,同时以这种形态复合的膜避免了粒子团聚和无机填料含量过高导致的界面效应弱的问题。

Ahmad 等^[33]将 CA 与 β 环糊精功能化处理的多壁碳纳米管(MWCNTs)通过湿相转化法合成了混合基质膜,功能化 MWCNTs-F 的引入增强了混合基质膜对 CO_2/N_2 混合气体的渗透性和选择性,质量分数 0.1% 的 MWCNTs-F 的混合基质膜的分离系数 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ 达到了 40。Achoundong 等^[34]研究了硅

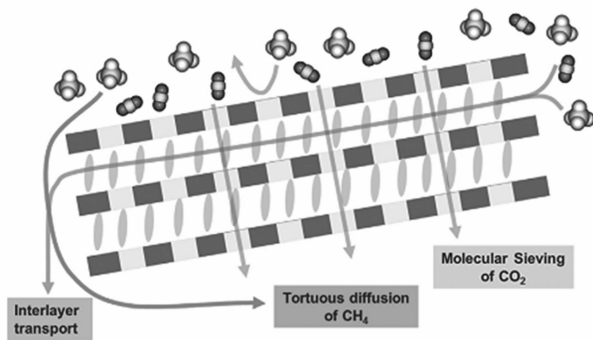


图 4 含有 SAMH-3 复合膜的示意图和可能的传输机理

Figure 4 Schematic diagram of composite membrane containing SAMH-3 flakes

烷改性醋酸纤维素膜对酸性气体的吸附分离,将乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)接枝到纤维素羟基上得到改性 CA 膜,改性后的 CA 膜相比纯 CA 膜具有较低的结晶度和较低的玻璃化转变温度以及更高的弹性。气体吸附分离结果表明,该改性醋酸膜对 $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ 以及 CO_2/CH_4 混合气体的分离性能与纯 CA 膜相当,但渗透性提高了 5 倍。Fukuzumi 等^[35]用 TEMPO 氧化得到的纤维素纳米纤维与 PET 复合成膜,分别研究了羧酸钠(TOCN-COONa)和游离羧基(TOCN-COOH)与 PET 复合而成的膜对气体的吸附分离性能,对 H_2/N_2 、 H_2/O_2 和 H_2/CO_2 三个混合气体体系的气体渗透实验结果表明,TOCN-COOH 对 H_2/N_2 有很高的选择性和渗透性能,TOCN-COOH 和 TOCN-COONa 对 H_2 渗透率的差异可能是由于 TOCN 层纳米纤维之间的孔径不同导致的。

除了上述添加无机粒子改性、硅烷改性、TEMPO 氧化改性等常见的改性方法,张军等^[36]采用离子液体改性 CA 膜,将纤维素丙烯酸丁酸酯(CBA)在光引发剂作用下与 1-乙烯基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐(VbimBF₄)聚合交联,得到纤维素-离子液体共聚膜(CBA-g-VbimBF₄),与 CA 膜相比,CBA-g-VbimBF₄ 膜的 CO_2 渗透系数(P_{CO_2})提高了 6.7 倍。同时发现,当加入一定量的不含双键的离子液体 EmimBF₄ 改性后,CBA-g-VbimBF₄/EmimBF₄ 复合膜的 P_{CO_2} 可达到 $110.5 \times 10^5 \text{ Pa}$,是 CA 膜的 23 倍, $\alpha_{\text{CO}_2}/\text{N}_2$ 增至 30.0,与 CA 膜分离性能相当。

传统的 CA 膜的化学、热稳定性、严密性较差,且易水解,而将其与其它高聚物或者无机物进行共混或者引入其它基团进行物理或者化学改性外,还可以纤维素做模板通过炭化制得炭化膜。He 等^[37]用干湿纺丝法制备了 CA/PVP/NMP 中空纤维膜,研究了不同条件下脱乙酰炭化所得炭化膜的气体吸附分离性能,结果表明,脱乙酰 2h,升温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$,升温到 650°C 所得的炭化中空纤维膜表现出最佳的气体透过率,单气体透过速率为 $\text{H}_2 > \text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{CH}_4$ 。

5 纤维素基有机物吸附材料

纤维素有机物分离材料对蛋白质、染料、芳香类化合物都有很好的吸附性,广泛应用于生物医学、废水处理等领域。纤维素蛋白质吸附材料对蛋白质的吸附机理是在纤维素表面引入巯基、氨基等活性基团,利用活性基团和金属离子的螯合作用使金属离子固定在纤维薄膜表面,通过配位或者静电作用达到吸附分离蛋白质的作用,强亲和性的金属与蛋白质发生配位作用,弱亲和性的金属与蛋白质产生静电作用。Sun 等^[38]用乙酸丁酸纤维素(CAB)、聚乙烯醇-共-聚乙烯(PVA-co-PE)、亚氨基二乙酸(IDA)、硫酸铜等制备了表面带有螯合基团(IDA)和铜离子配合物的聚乙烯醇-共-聚乙烯纳米纤维薄膜,并用于吸附分离蛋清溶菌酶,吸附量最高达到 $199\text{mg}/\text{g}$,吸附率最高至 95%,在经过 5 次反复吸附-洗脱周期后吸附率仅减少 7%。Ferraz 等^[39]采用刚毛藻纤维素、吡咯等合成了聚吡咯纤维素复合膜,并比较了复合膜与纯刚毛藻纤维素膜对三种尿毒症毒素,即肌酸酐、维生素 B12 和牛血清白蛋白的分离性能,结果表明,复

合膜相比纯膜而言具有更高的孔隙率和较大的孔径,更有利于大分子量尿毒症毒素的通过。Anirudhan 等^[40]以木屑纤维素为原料,用 Fe_3O_4 、2-甲基丙烯酸、乙烯磺酸等聚合而成一种新型纳米纤维素基吸附剂 ($\text{P}(\text{MAA-co-VSA})\text{-}g\text{-MNCC}$),对肌蛋白的吸附研究表明该吸附剂表面含有大量的磺酸基,磺酸基上的 S 原子与肌蛋白络合,达到蛋白质吸附目的。Ye 等^[41]将多孔纤维素珠嵌入到聚甲基丙烯酸羟乙酯冷冻凝胶中采用微通道液体流动聚焦和低温聚合的方法制备了一种新型复合凝胶,并研究了其对免疫球蛋白-G 和血清白蛋白的分离,平均获得了 83.2% 和 98% 的纯度。

除了蛋白质外,纤维素基吸附材料还能有效地吸附芳香族、酚类等有机物。Celebioglu 等^[42]以 CA 纳米纤维素为原料结合静电纺丝和点击化学将 β -环糊精接枝到纳米纤维素纤维表面并用来除去水溶液中的菲。Urruzola 等^[43]用物理机械和化学方法处理桉树纤维素得到纤维素微纤维并用于吸附甲苯等芳香类化合物,吸附量能达到 $600\mu\text{mol/g}$ 。Mukherjee 等^[44]以邻苯二甲酸醋酸纤维素为原料,通过添加不同质量分数的纳米氧化铝颗粒得到复合膜材料,其对酚衍生物、邻苯二酚(CC)、对硝基苯酚(PNP)、苯酚(phenol)等酚类有机物均有一定吸附能力。

6 展望

与传统的吸附分离材料相比,纤维素基吸附分离材料具有低成本、原料丰富、环境友好等明显优点,在水处理、油污吸附处理、重金属离子吸附、气体吸附分离、有机物吸附分离等上述领域已经显示出很大的应用价值和潜力,但现阶段想要替代传统材料还面临很多问题。首先纤维素基吸附分离材料的性能受外界条件影响比较大,比如温度、pH 值等;二是产品生产过程中不可避免地使用到大量的有机溶剂和有毒化学药品,易产生二次污染;三是纤维素基吸附分离机理仍不明确,还不能做到针对性的产品开发。因此,研究纤维素材料绿色合成方法、深入探究吸附分离过程中纤维素结构的变化规律,从而优化纤维素的改性方法,提高吸附分离效率,这是今后需要重点研究的方向。此外,随着纳米纤维素在吸附分离应用中的优异表现,纳米纤维素的量产和成本控制,以及开发其在生物学和环境科学的应用也将成为今后的研究热点。可以预见,随着相关研究的逐渐深入和环保意识的不断增强,纤维素的值将会被不断开发出来,纤维素基吸附分离材料也将会在越来越多的领域发挥作用,用纤维素材料大量替代传统石油化工材料将会成为现实。

参考文献:

- [1] Hubbe M A, Ayoub A, Daystar J S, Venditti R A, Pawlak J J. *Bioresources*, 2013, 8(4): 6556~6629.
- [2] Luo X, Zhang L. *Food Res Int*, 2013, 52(1): 387~400.
- [3] Chang C, Zhang L. *Carbohydr Polym*, 2011, 84(1): 40~53.
- [4] Wang W, Wang Q, Wang A. *Macromol Res*, 2011, 19(1): 57~65.
- [5] Wang W B. *Express Polym Lett*, 2011, 5(5): 385~400.
- [6] Salmawi K M, Ibrahim S M. *Macromol Res*, 2011, 19(10): 1029~1034.
- [7] Habibi Y. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(5): 1519~1542.
- [8] Jiang F, Hsieh Y. *J Mater Chem*, 2013, 2(2): 350~359.
- [9] 张晶晶,容建华,李文迪,林志丹,张秀菊. *高分子学报*, 2011(6): 602~607.
- [10] 黄洋,孙东平. *高分子学报*, 2013(9): 1183~1189.
- [11] 阮一平,历伟,侯琳熙,穆景山,陈忠仁. *高分子通报*, 2013(5): 1~8.
- [12] Li D, Zhu F Z, Li J Y, Na P, Wang N. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 52: 516~524.
- [13] Fan L, Chen H, Hao Z, Tan Z. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2013, 51(2): 457~462.
- [14] Cervin N T, Aulin C, Larsson P T, Wågberg L. *Cellulose*, 2012, 19(2): 401~410.
- [15] Korhonen J T, Kettunen M, Ras R H A, Ikkala O. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(6): 1813~1816.
- [16] Chin S F, Binti Romainor A N, Pang S C. *Mater Lett*, 2014, 115: 241~243.
- [17] Sun X, Peng B, Ji Y, Chen J, Li D. *Aiche J*, 2009, 55(8): 2062~2069.

- [18] Peng S, Meng H, Ouyang Y, Chang J. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(6): 2106~2113.
- [19] Liu Z, Wang H, Liu C, Jiang Y, Yu G, Mu X, Wang X. *Chem Commun*, 2012, 48(59): 7350~7352.
- [20] Zhou Y, Fu S, Zhang L, Zhan H, Levit M V. *Carbohydr Polym*, 2014, 101: 75~82.
- [21] Sun X, Yang L, Li Q, Zhao J, Li X, Wang X, Liu H. *Chem Eng J*, 2014, 241: 175~183.
- [22] Wang J, Wei L, Ma Y, Li K, Li M, Yu Y, Wang L, Qiu H. *Carbohydr Polym*, 2013, 98(1): 736~743.
- [23] Tian Y, Wu M, Liu R, Li Y, Wang D, Tan J, Wu R, Huang Y. *Carbohydr Polym*, 2011, 83(2): 743~748.
- [24] Yang R, Aubrecht K B, Ma H, Wang R, Grubbs R B, Hsiao B S, Chu B. *Polymer*, 2014, 55(5): 1167~1176.
- [25] Taha A A, Wu Y, Wang H, Li F. *J Environ Manage*, 2012, 112: 10~16.
- [26] Wang R, Guan S, Sato A, Wang X, Wang Z, Yang R, Hsiao B S, Chu B. *J Membrane Sci*, 2013, 446: 376~382.
- [27] Zaki A A, El-Zakla T, Geleel M A E. *J Membrane Sci*, 2012, 401~402: 1~12.
- [28] Jayalakshmi A, Rajesh S, Senthilkumar S, Mohan D. *Sep Purif Technol*, 2012, 90: 120~132.
- [29] Madaeni S S, Heidary F. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(11): 4870~4876.
- [30] Tang H, Chang C, Zhang L. *Chem Eng J*, 2011, 173(3): 689~697.
- [31] Scholes C A, Stevens G W, Kentish S E. *Fuel*, 2012, 96: 15~28.
- [32] Kim W, Lee J S, Bucknall D G, Koros W J, Nair S. *J Membrane Sci*, 2013, 441: 129~136.
- [33] Ahmad A L, Jawad Z A, Low S C, Zein S H S. *J Membrane Sci*, 2014, 451: 55~66.
- [34] Achoundong C S K, Bhuwania N, Burgess S K, Karvan O, Johnson J R, Koros W J. *Macromolecules*, 2013, 46(14): 5584~5594.
- [35] Fukuzumi H, Fujisawa S, Saito T, Isogai A. *Biomacromolecules*, 2013, 14(5): 1705~1709.
- [36] 陈婧, 张金明, 张军. *高等学校化学学报*, 2013(9): 2037~2039.
- [37] He X, Lie J A, Sheridan E, Ha Gg M. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50(4): 2080~2087.
- [38] Zhu J, Sun G. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(2): 925~932.
- [39] Ferraz N, Leschinskaya A, Toomadj F, Fellstr M B, Str Mme M, Mihranyan A. *Cellulose*, 2013, 20(6): 2959~2970.
- [40] Anirudhan T S, Rejeena S R, Binusree J. *J Chem Eng Data*, 2013, 58(5): 1329~1339.
- [41] Ye J, Yun J, Lin D, Xu L, Kirsebom H, Shen S, Yang G, Yao K, Guan Y, Yao S. *J Separ Sci*, 2013, 36(24): 3813~3820.
- [42] Celebioglu A, Demirci S, Uyar T. *Appl Surf Sci*, 2014, 305: 581~588.
- [43] Urruzola I A, Serrano L, Llano-Ponte R, Ngeles De Andr S M, Labidi J. *Chem Eng J*, 2013, 229: 42~49.
- [44] Mukherjee R, De S. *J Hazard Mater*, 2014, 265: 8~19.

Research Advances of Cellulose-based Adsorption and Separation Materials

ZHOU Jian-jun, ZHANG Huan, HE Ming*

(College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Adsorption and separation materials made from raw material of cellulose can reduce the use of petroleum resources and has many advantages such as low cost, environmentally friendly and good biocompatibility. Cellulose contains large amounts of hydroxyl groups which can be modified by the reaction of crosslinking, grafting, introducing inorganic particles or combination with polymer to prepare adsorption and separation materials with the morphology of microsphere or film. These materials are widely used in biomedical, waste water treatment, gas separation and other fields. In this paper, the latest advances on research of cellulose and its composite materials in adsorption and separation fields of water, oil, heavy metal ions, gases and organics were reviewed by summarizing the relevant papers published during the past 5 years. Based on this, the research trend and the existing problems were discussed.

Key words: Cellulose; Modification; Adsorption; Separation