

蒙脱土/海藻酸钠接枝丙烯酸的吸液性能研究

朱林晖,张丽丽,马 栋

(山东科技大学 化学与环境工程学院,山东 青岛 266590)

摘 要:以海藻酸钠、丙烯酸和蒙脱土为主要原料,采用插层聚合法制备了蒙脱土/海藻酸钠接枝丙烯酸复合高吸水性树脂。研究了交联剂用量、引发剂用量、海藻酸钠用量、有机蒙脱土掺入量、丙烯酸中和度等因素对吸液倍率的影响。最佳条件下,复合高吸水性树脂产品 MMT/SA-g-PAA 对去离子水和 0.9% NaCl 溶液的吸液倍率分别为 865 和 86 g/g。

关键词:蒙脱土;海藻酸钠;丙烯酸;高吸水性复合物

中图分类号:TB332

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2012)04-0090-06

Absorbency of Montmorillonite/Sodium Alginate Grafting on Acrylic Acid Composite

ZHU Linhui,ZHANG Lili,MA Dong

(College of Chemical and Environmental Engineering,Shandong University of Science and Technology,
Qingdao,Shandong 266590,China)

Abstract: The composite superabsorbent resin with montmorillonite/sodium alginate grafting on acrylic acid was prepared taking sodium alginate (SA), acrylic acid (AA) and montmorillonite (MMT) as main materials by means of solution intercalation polymerization method. The effects of reaction conditions including the content of cross linker, initiator, SA, organic-montmorillonite (OMMT), as well as the neutralization degree of AA on water and saline absorbency were studied. Maximum absorbency of MMT/SA-g-PAA in ionized water and 0.9% sodium chloride solution was 865 and 86 g/g, respectively.

Key words: montmorillonite; sodium alginate; acrylic acid; superabsorbent composite

海藻酸钠(sodium alginate, SA)是一种阴离子线性多糖,由 β -D-1,4-甘露糖醛酸(简称 M 单元)和 α -L-1,4-古罗糖醛酸(简称 G 单元)两种结构单元以交替 MG 或多聚交替(MG)_n 构成嵌段共聚物,具有价廉无毒、无二次污染、可生物降解及良好的生物相容性等优点。其分子链上具有强亲水性基团—COONa、—COOH 和—OH,这些基团之间的协同作用能够提高树脂的吸水率和耐盐性。因此,海藻酸钠树脂的制备和应用成为近年来的研究热点^[1-2]。杨连利等^[3]以海藻酸钠(SA)与钠化累托石(sodium rectorite, Na⁺ REC)为原料通过水溶液法制备插层纳米复合材料(SA/Na⁺ REC),再以此作为第二组分加入到部分中和的丙烯酸中进行接枝共聚制备 SA/Na⁺ REC-g-PAA 复合高吸水树脂,其在蒸馏水中吸水倍率为 657 g/g,盐水中吸水倍率为 118 g/g。华德鹏等^[4]在无需氮气保护的情况下,以 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,用过硫酸铵为引发剂引发玉米淀粉、海藻酸钠与丙烯酸接枝共聚制备高吸水树脂,产品在蒸馏水中的吸水倍率为 470 g/g,盐水中吸水倍率为 38 g/g。

本研究以 SA、丙烯酸(acrylic acid, AA)和蒙脱土(montmorillonite, MMT)为主要原料,以过硫酸铵(ammonium persulfate, APS)为引发剂, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(N,N'-methylenebisacrylamide, MBA)为

收稿日期:2012-02-03

基金项目:山东科技大学科学研究“春蕾计划”项目(2010AZZ015)

作者简介:朱林晖(1976—),女,河南南阳人,副教授,博士,主要从事高分子材料合成与应用方面的研究。

E-mail:zhulinhui@yeah.net

交联剂,采用插层聚合法制备了蒙脱土/海藻酸钠接枝丙烯酸(montmorillonite/sodium alginate graft poly(acrylic acid), MMT/SA-g-PAA)复合高吸水性树脂。研究了交联剂用量、引发剂用量、SA 用量、有机蒙脱土(organic-montmorillonite, OMMT)掺入量及 AA 中和度对吸液倍率的影响。对该复合高吸水性树脂的保水性能也进行了研究。

1 实验

1.1 实验原料

SA,化学纯,天津市光复精细化工研究所生产;钠基蒙脱土,200 目粉状颗粒,山东科技大学矿物加工系提供;其余试剂均为分析纯。

1.2 MMT/SA-g-PAA 复合高吸水性树脂的制备

按文献[5]方法对 MMT 进行有机化,制得 OMMT。将 7.2 g AA 溶于 30 mL 蒸馏水中,用 6.25 mol/L 的 NaOH 溶液中和后,加入到装有搅拌器、回流冷凝管、氮气导管、温度计的四颈瓶中。加入一定量 SA 和 OMMT 粉末,高速搅拌 30 min。在氮气保护下,加入一定量交联剂 MBA 和引发剂 APS,水浴缓慢升温至 80 °C,反应 3 h 左右直至凝胶生成。取出凝胶,剪切为小块,于 60 °C 干燥至恒重后粉碎用。

1.3 吸液性能测试

称取 0.5 g 干燥的树脂放入烧杯中,加入 500 mL 去离子水(或 0.9% 的 NaCl 溶液),在室温下静置吸水,达饱和后用 100 目尼龙筛滤去多余的液体并滤沥 15 min,称吸水后树脂的质量,树脂的吸液倍率为

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \tag{1}$$

其中, m_2 和 m_1 分别为吸液后树脂和干燥树脂的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 红外数据

将 OMMT 及 OMMT/SA-g-PAA 分别用 KBr 压片,测得其红外(infrared radiation, IR)吸收数据如表 1 所示。

由表 1 可见,OMMT 在 3 628 cm^{-1} 处有硅羟基伸缩振动峰;在 2 920 和 2 850 cm^{-1} 有 $-\text{CH}_2-$ 特征峰;在 1 038 和 914 cm^{-1} 处有 Si—O 伸缩振动峰;在 625 cm^{-1} 处有 A—O—Si 弯曲振动峰,520 和 464 cm^{-1} 有 Al—O 和 Si—O 面外变形振动峰。OMMT/SA-g-PAA 在 3 343 cm^{-1} 有 SA 中 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰;2 946 cm^{-1} 有 $-\text{CH}_2-$ 特征峰;在 1 572、1 454 和 1 411 cm^{-1} 有聚丙烯酸(PAA)的 $-\text{COO}^-$ 特征峰;OMMT 表面中硅羟基 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰消失,表明 OMMT 中 $-\text{OH}$ 与 SA、PAA 发生聚合反应,生成了 OMMT/SA-g-PAA 复合物^[6]。图 1 为 OMMT/SA-g-PAA 复合物的结构式示意图。

2.2 扫描电镜

图 2 为 SA-g-PAA 复合高吸水性树脂和 OMMT/SA-g-PAA 复合高吸水性树脂的 SEM 照片。由图 2 可知,SA-g-PAA 复合高吸水性树脂空间网络结构均匀,表面光滑且无孔;而 OMMT/SA-g-PAA 复合高吸水性树脂表面粗糙且多孔。

表 1 OMMT 及 OMMT/SA-g-PAA 的红外吸收数据表

Tab.1 IR data of OMMT and OMMT/SA-g-PAA

样品	λ/cm^{-1}
OMMT	3 628, 3 382, 2 920, 2 850, 1 038, 914, 625, 520, 464
OMMT/SA-g-PAA	3 343, 3 267, 2 946, 1 572, 1 454, 1 411, 1 042, 621

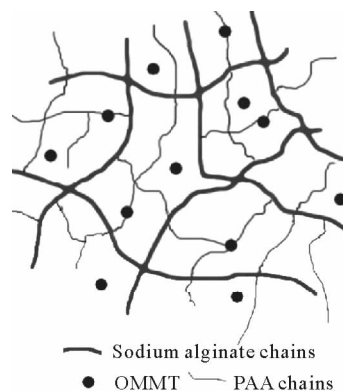


图 1 OMMT/SA-g-PAA 复合高吸水性树脂的结构示意图

Fig.1 Sketch of OMMT/SA-g-PAA composite superabsorbent resin

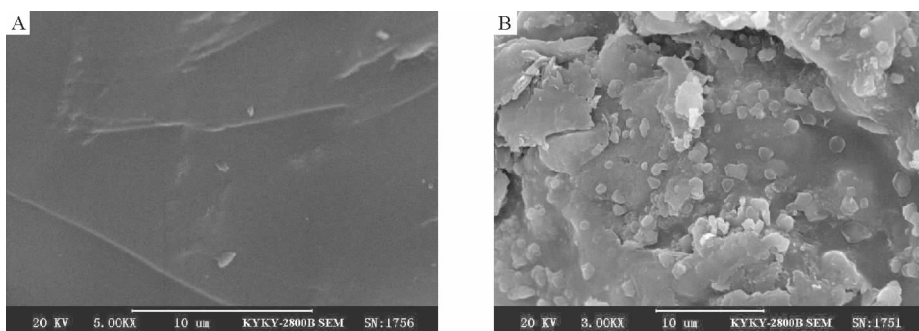


图 2 (A) SA-P(AA-co-AMPS)和(B) OMMT/SA- P(AA-co-AMPS)复合高吸水性树脂的扫描电镜图

Fig. 2 Scanning electron micrographs for (A) SA-P(AA-co-AMPS) and (B) OMMT/SA- P(AA-co-AMPS) composite superabsorbent resins

2.3 正交试验

以 OMMT 用量(A)、SA 用量(B)、引发剂 APS 用量(C)、交联剂 MBA 用量(D)和 AA 中和度(E)作为 OMMT/SA-g-PAA 复合高吸水性树脂吸水和吸 0.9%NaCl 溶液倍率的主要影响因素。设计 5 因素 4 水平的正交实验。表 2 为正交实验的因素和水平,表 3 为正交实验结果和直观分析。

由表 3 可知,各因素对吸水和盐溶液倍率影响大小的顺序为:SA > OMMT > APS > MBA > AA 中和度。OMMT/SA-g-PAA 复合高吸水性树脂的最佳条件为 SA 用量为 20%, OMMT 用量为单体总质量的 15%,APS 用量为单体总质量的 1.6%,MBA 用量为单体总质量的 0.2%和 AA 中和度为 70%时,OMMT/SA-g-PAA 复合高吸水性树脂复合高吸水性树脂的吸水和盐水倍率最高,分别为 865 和 86 g/g。

表 2 正交试验的因素水平表

Tab. 2 The factors and their levels of orthogonal experiments

水平	A	B	C	D	E
1	5	10	0.8	0.10	60
2	10	15	1.1	0.15	70
3	15	20	1.6	0.20	80
4	20	25	2.1	0.25	90

2.4 单因素试验

2.4.1 海藻酸钠用量对吸液倍率的影响

固定 APS 加入量为 1.1%,MBA 为 0.15%,OMMT 掺入量为 15%(以上均为单体质量的百分比),AA 中和度为 90%不变,改变 SA 加入量,考察其对吸液倍率的影响,结果如图 3 所示。随着 SA 用量的增加,吸液倍率呈现先增加后降低的趋势。当 SA 用量为 20%时,吸液倍率达到最大值。这是因为当 SA 用量过低时,在反应体系中未参与接枝反应的单体过多,生成的聚丙烯酸均聚物量较多,不利于吸液倍率增大。随着 SA 用量的增加,均聚物减少,吸液倍率增加^[7]。同时,SA 的加入使聚合物主链上引入了强亲水性基团—COONa,—COOH 和—OH,这些基团能与水分子之间形成氢键,有利于吸液倍率的提高。但当 SA 加入量过高时,体系黏度急剧增加,限制了反应物运动,单体转化率降低,故吸液倍率降低。

2.4.2 OMMT 用量对吸液倍率的影响

固定 SA 加入量为 20%,APS 为 1.1%,MBA 为 0.15%,AA 中和度为 90%不变,研究了 OMMT 掺入量对吸液倍率的影响,结果如图 4 所示。随着 OMMT 掺入量的增加,吸液倍率先是增加,当 OMMT 掺入量为 15%时,吸液倍率最大。继续增大 OMMT 掺入量,吸液倍率反而减小。这是因为 OMMT 作为主要空间交联点,适量掺入可以增加树脂高联密度,有利于三维空间网络结构的形成和吸液倍率的提高^[8];但 OMMT 量高于 15%时,交联点过多,树脂交联密度过大,网络的空间体积减小,导致吸液倍率降低;同时,OMMT 作为填料,会导致 OMMT 和 SA-g-PAA 分层,也使得 MMT/SA-g-PAA 复合材料吸液性能下降。因此,OMMT 在复合高吸水性树脂中的主要有两种存在方式:一是 OMMT 作为交联点,与 PAA、SA 化学键合;二是在链转移机制中,OMMT 阻止聚合物分子链的增长,起物理交联作用。

表 3 试验结果及直观分析表

Tab. 3 The experimental results and directly perceived analysis

试验号	A	B	C	D	E	$Q_{H_2O}/(g/g)$	$Q_{0.9\%NaCl}/(g/g)$
1	1	1	1	1	1	307	42
2	1	2	2	2	2	291	37
3	1	3	3	3	3	572	66
4	1	4	4	4	4	50	9
5	2	1	2	3	4	301	40
6	2	2	1	4	3	267	32
7	2	3	4	1	2	396	49
8	2	4	3	2	1	165	28
9	3	1	3	4	2	515	60
10	3	2	4	3	1	396	49
11	3	3	1	2	4	645	72
12	3	4	2	1	3	436	55
13	4	1	4	2	3	106	25
14	4	2	3	1	4	380	47
15	4	3	2	4	1	279	34
16	4	4	1	3	2	294	39
吸水倍率	k_1	305.00	307.25	378.25	379.75	286.75	
	k_2	282.25	333.25	326.75	301.75	374.00	
	k_3	498.00	473.00	408.00	390.75	345.25	
	k_4	264.75	236.25	237.00	277.75	344.00	
极差 R	233.25	236.75	171.00	113.00	87.25		
因素主→次	B	A	C	D	E		
最佳方案	$B_3A_3C_3D_3E_2$						
吸盐水倍率	k_1	38.50	41.75	46.25	48.25	38.25	
	k_2	37.25	41.25	41.50	40.50	46.25	
	k_3	59.00	55.25	50.25	48.50	44.50	
	k_4	36.25	32.75	33.00	33.75	42.00	
极差 R	22.75	22.50	17.25	14.75	8.00		
因素主→次	B	A	C	D	E		
最佳方案	$B_3A_3C_3D_3E_2$						

2.4.3 引发剂用量对吸液倍率的影响

固定 SA 加入量为 20%，MBA 用量为 0.15%，OMMT 掺入量为 15%，AA 中和度为 90% 不变，研究 APS 用量对树脂吸液倍率的影响，结果如图 5 所示。随着 APS 用量的增加，吸液倍率随之增加，当 APS 用量为 1.1% 时，吸液倍率达到最大值。继续增大 APS 用量，吸液倍率迅速减小。这是因为当 APS 用量过低时，海藻酸钠和 OMMT 产生的自由基数量较少，引发反应困难，未反应的单体较多，接枝共聚物支链的分子量较小，不能形成理想的网状结构，因而吸液倍率较低。但当 APS 用量大于 1.1% 时，反应体系的自由基数量较多，聚合反应速率太快，生成的聚合物相对分子质量小，从而吸液倍率下降。

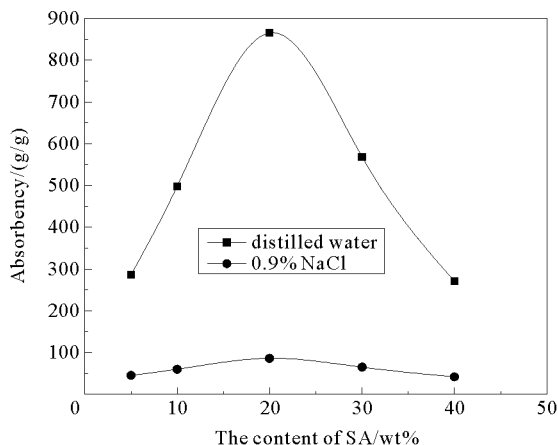


图 3 SA 加入量对吸液倍率的影响图

Fig. 3 The effect of SA content on absorbency

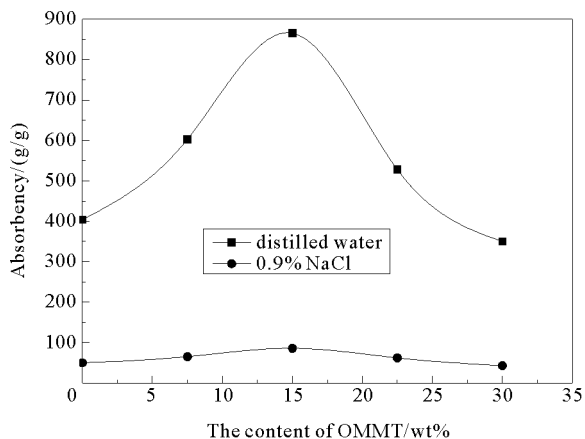


图 4 OMMT 掺入量对吸液倍率的影响图

Fig. 4 The effect of OMMT content on absorbency

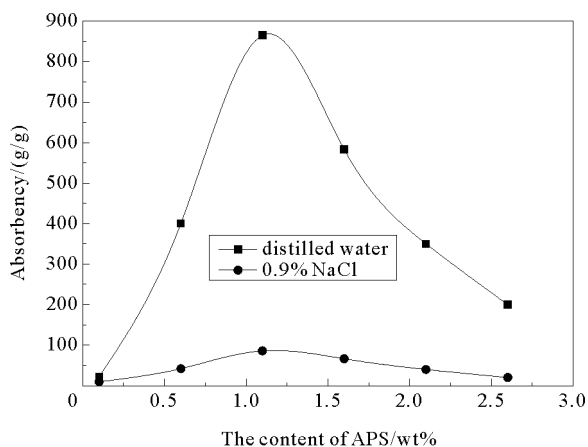


图 5 引发剂用量对吸液倍率的影响图

Fig. 5 The effect of APS content on absorbency

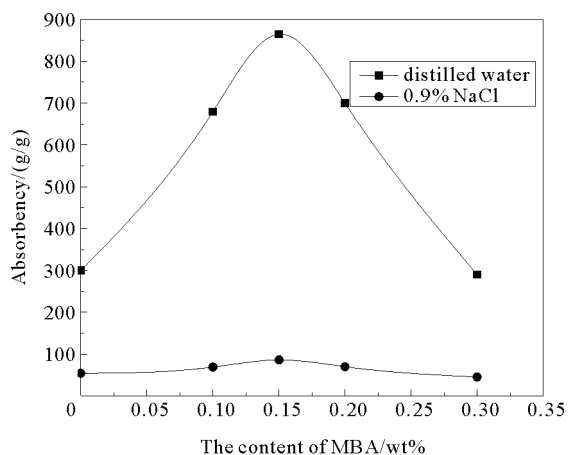


图 6 交联剂用量对吸液倍率的影响图

Fig. 6 The effect of MBA content on absorbency

2.4.4 交联剂用量对吸液倍率的影响

固定 SA 加入量为 20%，APS 用量为 1.1%，OMMT 掺入量为 15%，AA 中和度为 90%，改变 MBA 用量，考察其对吸液倍率的影响，结果如图 6 所示。随着 MBA 用量的增加，吸水及盐水倍率均先增大后减小，当 MBA 用量为 0.15% 时，吸水和盐水倍率最大，分别为 865 和 86 g/g。这是因为当交联剂用量小于 0.15% 时，交联密度过低，高聚物尚未形成有效的三维网络结构，不利于对液体的束缚，吸液倍率较低。适当增加交联剂用量有助于形成一定交联度的网络结构。但当交联剂用量大于 0.15% 时，聚合物网络中的交联点过多，交联密度过大，根据 Flory 理论^[9]，吸液倍率与交联密度成反比，故吸液倍率下降。

2.4.5 AA 中和度对吸液倍率的影响

固定 SA 用量为 20%，APS 为 1.1%，MBA 为 0.15%，OMMT 掺入量为 15% 不变，研究了 AA 中和度对吸液倍率的影响，结果如图 7 所示。随着 AA 中和度的增加，吸液倍率先增加后降低。当中和度为 90% 时，吸液倍率最高。这是因为 AA 的活性很高，其聚合速率比丙烯酸钠快，若中和度过低则聚合反应不易控制，容易形成高度交联的聚合物，同时低分子量的聚合物增多，树脂溶解度增大，吸液率降低。此外，丙烯酸盐含量低时，聚合物链上阴离子之间的斥力小，高分子网络空间伸展程度减小，不利于水或其他小分子进入其中；中和度适度增加，一方面可适当减缓反应速率，使交联程度降低，另一方面强亲水性的羧酸盐含量增加，使交联网络内侧的渗透压增高，吸液倍率增高。但中和度过大则反应速率过低，单体转化率降低，吸液倍率下降。

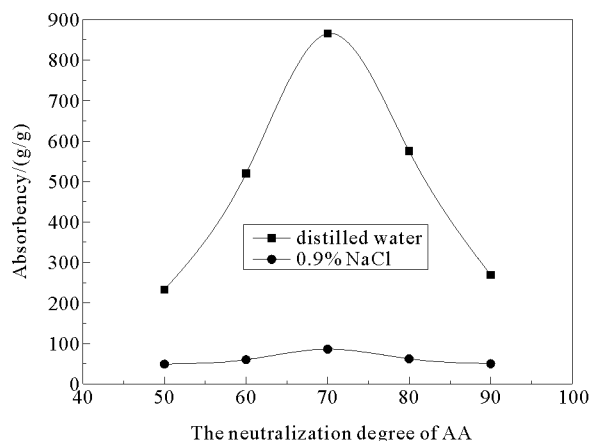


图7 AA中和度对吸液倍率的影响图

Fig. 7 The effect of the neutralization degree of AA on absorbency

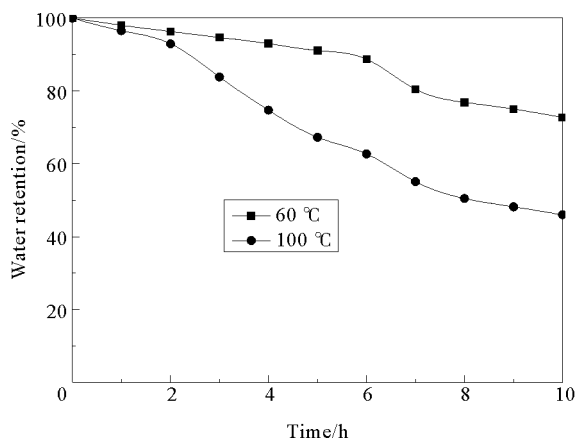


图8 OMMT/SA-g-PAA的保水性能图

Fig. 8 Water retention property of OMMT/SA-g-PAA

2.5 保水性能

保水性能用高温保水法测得,结果如图8所示。由图8可知,将达到吸水饱和后的树脂分别在60 °C和100 °C干燥10 h,保水率分别为72.73%和45.98%。由于复合材料中OMMT可作为空间交联点,限制了水分子的运动,基体中吸收的水在脱除时,必须绕过硅酸盐片层,沿着曲折的路径穿过复合材料才能扩散出去。因此,OMMT的掺入使得MMT/SA-g-PAA复合吸水树脂具有较好的保水性能。

3 结论

在SA用量为单体质量的20%、MBA为0.15%、APS为1.1%、OMMT掺入量为15%、AA中和度为90%时,MMT/SA-g-PAA复合吸水树脂吸液倍率最高,分别为865和86 g/g。该复合吸水树脂具有较好的保水性能。

参考文献:

- [1]BABU V R, SAIRAM M, HOSAMANI K M, et al. Preparation of sodium alginate-methylcellulose blend microspheres for controlled release of nifedipine[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69(2): 241-250.
- [2]MA G P, FANG D W, LIU Y, et al. Electrospun sodium alginate/poly (ethylene oxide) core-shell nanofibers scaffolds potential for tissue engineering applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(1): 737-743.
- [3]杨连利, 梁国正. 海藻酸钠/累托石插层复合高吸水性树脂制备及性能[J]. 功能材料, 2008, 39(10): 1707-1709. YANG Lianli, LIANG Guozheng. Synthesis and characterization of sodium alginate/rectorite superabsorbent intercalation composite[J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39(10): 1707-1709.
- [4]华德鹏, 原金海, 刘娟, 等. 淀粉-海藻酸系超强吸水剂的研制[J]. 重庆科技学院学报: 自然科学版, 2009, 11(1): 57-60. HUA Depeng, YUAN Jinhai, LIU Juan, et al. Study on the preparation of the super absorb water resin of starch-alginate family[J]. Journal of Chongqing College of Science and Technology: Natural Science, 2009, 11(1): 57-60.
- [5]MAJZDADEH-ARDAKANI K, NAZARI B. Improving the mechanical properties of thermoplastic starch/poly (vinylalcohol)/clay nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(10): 1557-1563.
- [6]HUA S B, WANG A Q. Synthesis, characterization and swelling behaviors of sodium alginate-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75(1): 79-84.
- [7]FINKENSTADT V L, WILLETT J L. Reactive extrusion of starch-polyacrylamide graft copolymers: Effects of monomer/starch ratio and moisture content[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2005, 206(16): 1648-1652.
- [8]SU X F, ZHANG G, XU K, et al. The effect of MMT/Modified MMT on the structure and performance of the superabsorbent composite[J]. Polymer Bulletin, 2008, 60(1): 69-78.
- [9]FLORY P J. Principles of polymer chemistry[M]. New York: Cornell University Press, 1953: 672.