

PSY-*g*-PAA/Na⁺MMT 复合高吸水性树脂的 制备及其对 Cu²⁺ 的吸附

安建科^{1,2}, 刘毅¹, 王爱勤^{1,2}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000; 2. 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

摘要: 以欧车前胶(PSY)、丙烯酸(AA)和钠基蒙脱土(Na⁺MMT)为原料, 过硫酸铵(APS)为引发剂, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, 采用水溶液聚合法制备了欧车前胶接枝聚丙烯酸/钠基蒙脱土(PSY-*g*-PAA/Na⁺MMT)复合高吸水性树脂。考察了 Na⁺MMT 质量分数对复合高吸水性树脂吸水能力和 Cu²⁺ 吸附量的影响, 研究了树脂在不同浓度 NaCl、MgCl₂ 和 AlCl₃ 溶液中的溶胀行为。红外光谱结果表明: Na⁺MMT 参与了接枝聚合反应, 当 Na⁺MMT 质量分数为 30% 时, 树脂达到最优吸水性能。复合高吸水性树脂对水溶液中 Cu²⁺ 的吸附在 15 min 内可达到饱和吸附量的 95%, 60 min 达到吸附平衡。

关键词: 高吸水性树脂; 钠基蒙脱土; 欧车前胶; 吸水性能; 铜离子吸附

中图分类号: TQ424.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1008-9357(2011)02-0186-05

Preparation of Psyllium Gum-*g*-Poly(acrylic acid)/Na⁺Montmorillonite Superabsorbent Composites and Its Adsorption Performance for Cu²⁺

AN Jianke^{1,2}, LIU Yi¹, WANG Aiqin^{1,2}

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: A series of psyllium gum-*g*-poly(acrylic acid)/Na⁺montmorillonite (PSY-*g*-PAA/Na⁺MMT) superabsorbent composites were prepared by free radical graft copolymerization among psyllium gum (PSY), acrylic acid (AA) and Na⁺montmorillonite (Na⁺MMT), using ammonium persulfate (APS) as the initiator and *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA) as the crosslinker. Effects of Na⁺MMT mass fraction on the water absorption and the adsorption performance for Cu²⁺ were investigated, and the swelling behaviors of the superabsorbents in various concentrations of NaCl, MgCl₂ and AlCl₃ solutions were studied. Infrared spectra confirmed that Na⁺MMT participated in polymerization reaction. The superabsorbent composite achieved the best water absorption when the mass fraction of Na⁺MMT was 30%. In addition, the adsorption of superabsorbent composites for Cu²⁺ from aqueous solution can reach 95% of the saturation adsorption capacity during the initial 15 min, and can achieve adsorption equilibrium within about 60 min.

Key words: superabsorbent; psyllium gum; Na⁺montmorillonite; water absorption; copper ion adsorption

收稿日期: 2010-12-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(20877077)

作者简介: 安建科(1985), 男, 甘肃天水人, 硕士生, 主要从事天然多糖复合高吸水性树脂的制备与应用研究。E-mail: anjk08@lzu.edu.cn

通讯联系人: 王爱勤, E-mail: aqwang@licp.cas.cn

高吸水性树脂是一种具有三维网络结构的功能高分子材料, 由于结构中含有羧酸基等官能团, 将其作为新型吸附剂吸附重金属离子、染料和氮磷等污染物成为近年的研究热点^[1-3]。随着石油资源不断消耗, 引入可再生的原料, 设计合成环境友好的三维网络复合材料体系也受到了广泛关注。利用可再生和生物可降解的天然多糖分子和价格低廉的无机黏土作为原料, 合成环境友好的有机-无机复合高吸水性树脂, 并应用于重金属吸附已有很多报道^[4-6]。欧车前胶(PSY)是从欧车前种子外层果皮中得到的一种天然高分子, 有“陆上胶质之王”的美称。其结构主要由树胶醛醌、木糖、半乳糖醛酸、半干燥脂肪油和少量珊瑚木昔组成^[7], 表面含有大量的活性羟基基团和羧基等亲水基团。钠基蒙脱土(Na⁺MMT)是一种表面富有羟基的黏土矿物, 其活性羟基可与亲水性单体发生接枝共聚反应。PSY 和 Na⁺MMT 分别作为吸附剂在重金属吸附应用中已有报道^[5,8], 但是将两者结合制备吸附材料的研究尚鲜见报道。

本文以 PSY、丙烯酸(AA)和 Na⁺MMT 为原料, 采用水溶液聚合法制备了欧车前胶接枝聚丙烯酸-钠基蒙脱土(PSY-*g*-PAA/Na⁺MMT)复合高吸水性树脂, 在研究 Na⁺MMT 质量含量对吸水倍率和溶胀行为的基础上, 评价了其在水溶液中 Cu²⁺ 的吸附性能。

1 实验部分

1.1 材料

欧车前胶(PSY): $w > 98\%$, 北京四品国际贸易有限公司; 丙烯酸(AA): 化学纯, 上海山浦化工有限公司, 使用前经减压蒸馏; 过硫酸铵(APS): 分析纯, 西安化学试剂厂; *N, N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA): 化学纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 钠基蒙脱土(Na⁺MMT): 山东潍坊龙凤膨润土有限公司, 使用前经粉碎过 320 目筛; 醋酸铜和乙二胺四乙酸二钠: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 其他试剂均为分析纯, 溶液均为蒸馏水配制。

1.2 仪器

电子天平: 精度 0.1 mg, Sartorius BP211D, 瑞士; DH G-9145 A 型电热恒温鼓风干燥箱和 THZ-98A 恒温震荡箱: 上海一恒科技有限公司; Mettler Toledo 320 型 pH 计: 梅特勒-托利多上海有限公司; TDL-5 A 型离心机: 上海安亭科学仪器厂; 傅里叶红外光谱仪: Thermo Nicolet NEXUS TM spectrophotometer, 美国, 采用 KBr 压片法。

1.3 复合高吸水性树脂的网络形成机理

PSY-*g*-PAA/Na⁺MMT 高吸水性树脂三维网络结构是通过自由基接枝聚合和化学交联反应制成的, 其形成机理如图 1 所示。首先, 引发剂 APS 受热分解产生自由基后与 PSY 作用, 在其骨架上形成自由基接枝点。单体 AA 在接枝点上反应并形成新的自由基活性点, 之后与更多的单体反应使接枝链不断增长^[10-11]。在聚合反应过程中, Na⁺MMT 均匀分散在体系中, 表面的 Si-OH 参与接枝聚合^[12], 通过 MBA 的不饱和双键将聚合物链交联在一起形成三维网络结构。

1.4 PSY-*g*-PAA/Na⁺MMT 高吸水性树脂的制备

在装有机械搅拌器、回流冷凝管、氮气导管和恒压滴液漏斗的 250 mL 四口烧瓶中, 加入 40 mL 蒸馏水和 1.00 g PSY 后搅拌成均匀胶液。在氮气保护下, 将此溶液升温至 70 °C 后恒温 1 h, 然后加入 5 mL 含 0.44 mmol APS 的水溶液, 引发 30 min 后向其中滴入含 0.1 mol AA(在冰水浴冷却下, 用 8.75 mL、8 mol/L 的 NaOH 溶液部分中和, 中和度记为 70%)、0.28 mmol 交联剂 MBA 和一定量 Na⁺MMT 的混合溶液, 滴加完后继续恒温反应 3 h, 所得产物用蒸馏水浸泡后置于 70 °C 烘箱中干燥至恒重, 粉碎后过 40~80 目(180~420 μm)网筛, 制得 PSY-*g*-PAA/Na⁺MMT 高吸水性树脂。

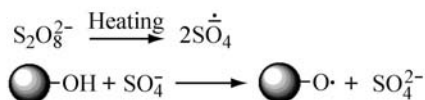
1.5 高吸水性树脂吸水(液)倍率的测定

称取 0.05 g (m_1) 样品置于 500 mL 的烧杯中, 加入 300 mL 蒸馏水(或 150 mL 其他盐溶液), 放置 3 h 达到溶胀平衡, 用 100 目(150 μm)网筛滤出并静置 10 min, 称溶胀凝胶的质量(m_2), 按下式计算树脂的吸水(液)倍率 $Q_{eq}(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$, 平行测定 3 次取平均值:

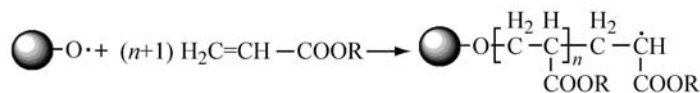
$$Q_{eq} = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

在蒸馏水中的溶胀动力学按文献[9]的方法测定。对 Cu²⁺ 的吸附行为按照文献[6]的方法测定。

Initiation:



Propagation:



Crosslinking:

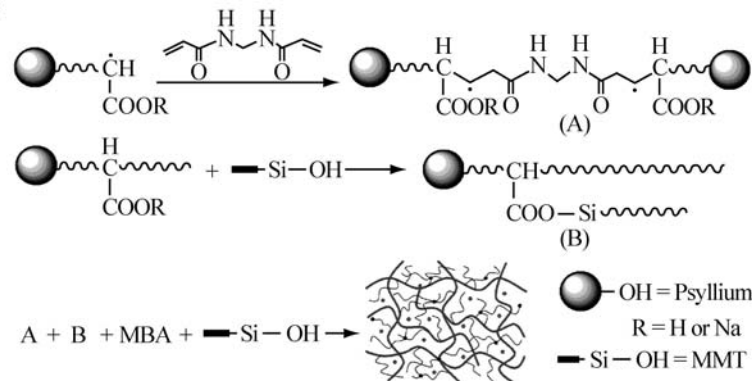


图 1 复合高吸水性树脂网络形成机理图

Fig. 1 Proposed mechanism for the formation of the superabsorbent composite

2 结果与讨论

2.1 红外分析

图 2 分别为 PSY、PSY-*g*-PAA、PSY-*g*-PAA/Na-MMT ($w(\text{Na-MMT}) = 30\%$) 和 Na-MMT 的红外光谱图。在 PSY 红外光谱中, 1643 cm^{-1} 为 $-\text{OH}$ 弯曲振动吸收峰, 1379 cm^{-1} 为 $-\text{OH}$ 平面内弯曲振动吸收峰, 1042 、 896 cm^{-1} 为吡喃糖环上 $\text{C}-\text{OH}$ 的弯曲振动峰。PSY 与 AA 发生接枝聚合后, 在 PSY-*g*-PAA 和 PSY-*g*-PAA/Na-MMT 的红外谱图上, 羟基的吸收峰消失或减弱, 在 1574 、 1456 、 1411 cm^{-1} 出现了 COO^- 的不对称和对称吸收峰, 说明 PSY 的羟基参与了接枝反应, AA 已经接枝到 PSY 的骨架上^[10-11]。Na-MMT 中表面羟基位于 3621 、 3697 cm^{-1} 处的伸缩振动吸收峰和 1635 cm^{-1} 处的弯曲振动吸收峰, 在聚合反应后消失, 在 1033 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动强吸收峰在反应后减弱, 说明 Na-MMT 的 $\text{Si}-\text{OH}$ 参与了聚合反应^[12]。综上所述, PSY、AA 和 Na-MMT 共同参与了接枝聚合反应。

2.2 Na-MMT 质量分数对吸水倍率的影响

图 3 给出了 Na-MMT 质量分数对 PSY-*g*-PAA/Na-MMT 复合高吸水性树脂吸水倍率的影响。如图 3 所示, 复合高吸水性树脂的吸水倍率随 Na-MMT 质量分数的增加, 呈现先升高后降低的趋势, 并在 $w(\text{Na-MMT}) = 30\%$ 时达到最优值。与不含 Na-MMT 的 PSY-*g*-PAA 水凝胶相比, 吸水倍率提高了 155%。这是因为在聚合物体系中引入 Na-MMT 可以减少聚合物链之间的缠绕, 削弱亲水基团(如 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$) 之间的氢键作用, 降低聚合物网络的物理交联度, 从而使复合高吸水性树脂的吸水倍率增加。但随着 Na-MMT 质量分数的继续增加, 过多的 Na-MMT(相对亲水能力较弱) 物理填充在网络结构中, 导致复合高吸水性树脂的吸水倍率下降。值得指出的是, 当 $w(\text{Na-MMT}) > 50\%$ 时, 复合树脂的吸水倍率仍比不添加 Na-MMT 时高, 这有利于降低复合高吸水性树脂的生产成本。

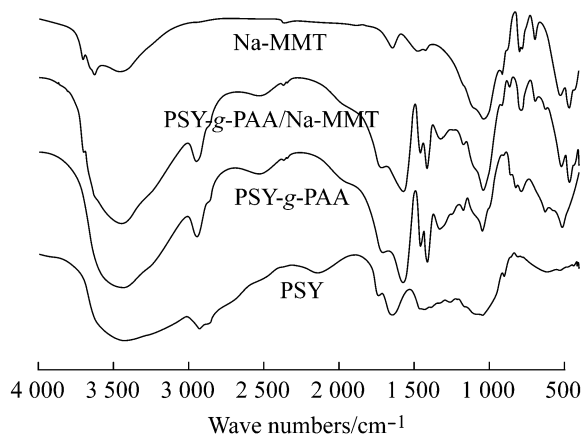


图 2 样品的 FT-IR 光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of samples

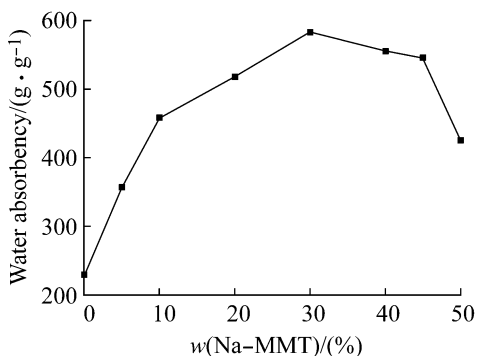


图 3 Na MMT 的质量分数对复合高吸水性树脂吸水性能的影响

Fig. 3 Effect of mass fraction of Na MMT on the water absorbency of superabsorbents in distilled water

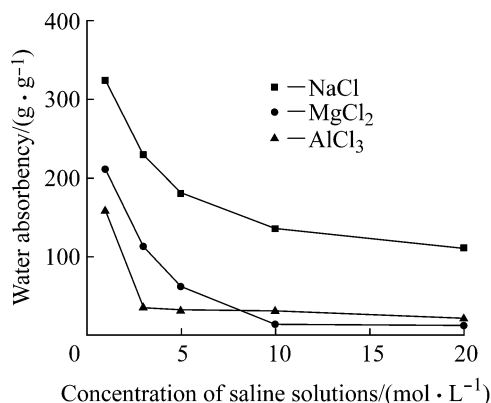


图 4 盐溶液复合树脂吸水性能的影响

Fig. 4 Effect of the concentration of saline solutions on the water absorbency of PSY-*g*-PAA/Na MMT ($w(\text{Na MMT}) = 30\%$) superabsorbent

2.3 在盐溶液中的溶胀行为

PSY-*g*-PAA/Na MMT ($w(\text{Na MMT}) = 30\%$) 在不同浓度 NaCl、MgCl₂ 和 AlCl₃ 溶液中的吸水倍率如图 4 所示。由图 4 可见, 随着盐浓度的增加, PSY-*g*-PAA/Na MMT 的吸水倍率呈现下降趋势。在 MgCl₂ 和 AlCl₃ 盐溶液中吸水倍率下降趋势较 NaCl 盐溶液更加明显, 而且当 Mg²⁺ 和 Al³⁺ 浓度分别达到 10 mmol/L 和 3 mmol/L 后, PSY-*g*-PAA/Na MMT 的吸水倍率不再随着盐浓度的增加而减小。这是因为 Mg²⁺ 和 Al³⁺ 可与高吸水性树脂中的羧酸根发生络合作用, 导致网络塌陷, 同时 Al³⁺ 络合作用更强, 从而使 AlCl₃ 盐溶液中的 PSY-*g*-PAA/Na MMT 吸水能力比 MgCl₂ 溶液中的降低更快^[13]。

2.4 对 Cu²⁺ 的吸附行为

图 5 给出了 PSY-*g*-PAA/Na MMT 复合高吸水性树脂中 Na MMT 质量分数对 Cu²⁺ 吸附量的影响。由图 5 可见, PSY-*g*-PAA/Na MMT 复合高吸水性树脂对 Cu²⁺ 的吸附量随着 Na MMT 质量分数递增呈现下降趋势。这是由于 PSY-*g*-PAA/Na MMT 中对 Cu²⁺ 吸附起主要作用的羧酸和羧酸根随着 Na MMT 质量分数的增加而减少, 但是当 $w(\text{Na MMT}) = 30\%$ 时, 其吸附量仅比 PSY-*g*-PAA 降低了 11%, 这说明添加 Na MMT 对构建规整三维网络结构起到了积极作用。为了进一步验证 Na MMT 在聚合反应中的作用, 将 PSY-*g*-PAA 和 Na MMT 按反应比例进行物理混合, 然后进行吸附性能评价。研究表明, 物理混合时随 Na MMT 含量的增加, 吸附量线性下降。当 $w(\text{Na MMT}) = 30\%$ 时, 对 Cu²⁺ 吸附量也最大, 这与吸水倍率的变化趋势相一致。当 $w(\text{Na MMT}) > 30\%$ 时, PSY-*g*-PAA/Na MMT 对 Cu²⁺ 吸附量也呈线性下降趋势, 进一步验证了 Na MMT 是以物理填充的形式存在于三维网络中。

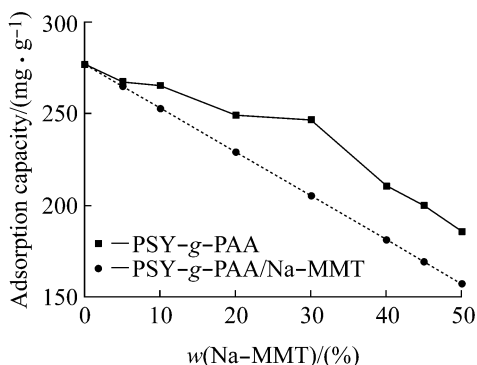


图 5 Na MMT 质量分数对 Cu²⁺ 吸附的影响

Fig. 5 Effect of the mass fraction of Na MMT on adsorption capacity of Cu²⁺

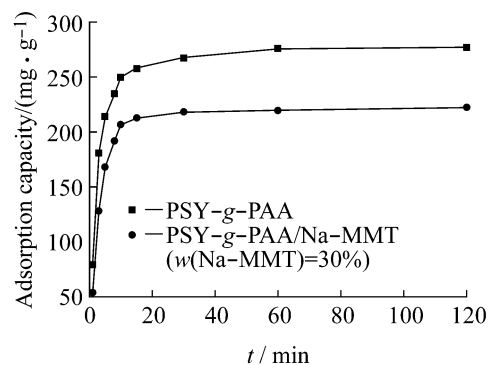


图 6 复合树脂对 Cu²⁺ 的吸附动力学曲线

Fig. 6 Adsorption kinetics curves of PSY-*g*-PAA and PSY-*g*-PAA/Na MMT for Cu²⁺

图 6 给出了 PSY-*g*-PAA 和 PSY-*g*-PAA/Na MMT ($w(\text{Na MMT}) = 30\%$) 的溶胀动力学曲线。由图可见, 加入 Na MMT 后高吸水性树脂对 Cu²⁺ 的吸附速率没有本质变化, 在 15 min 内即可达到饱和吸附量的

95%, 1 h 内达到吸附平衡。

3 结 论

(1) 以 PSY、AA 和 Na⁺MMT 为原料, APS 为引发剂, MBA 为交联剂, 采用水溶液聚合成功制备了 PSY-*g*-PAA/Na⁺MMT 复合高吸水性树脂。

(2) 当 $w(\text{Na}^+\text{MMT}) = 30\%$ 时, PSY-*g*-PAA/Na⁺MMT 具有最高的吸水倍率, 比 PSY-*g*-PAA 提高了 155%。当 $w(\text{Na}^+\text{MMT}) > 30\%$ 时, 过量的黏土会物理填充在复合树脂的三维网络中, 导致树脂吸水倍率下降, $w(\text{Na}^+\text{MMT}) = 50\%$ 的 PSY-*g*-PAA/Na⁺MMT 的吸水倍率仍高于 PSY-*g*-PAA, 有利于显著降低生产成本。PSY-*g*-PAA/Na⁺MMT 在不同浓度盐溶液中的吸水倍率随盐溶液离子强度的增加而下降, 在不同价态盐溶液中吸水能力的大小分别是: NaCl > MgCl₂ > AlCl₃。

(3) 当 $w(\text{Na}^+\text{MMT}) = 30\%$ 时, PSY-*g*-PAA/Na⁺MMT 对 Cu²⁺ 的吸附量仅比 PSY-*g*-PAA 降低了 11%, 加入 Na⁺MMT 后 PSY-*g*-PAA/Na⁺MMT 对 Cu²⁺ 的吸附速率没有本质变化, 在 15 min 内即可达到饱和和吸附量的 95%, 1 h 内达到吸附平衡。

参考文献:

- [1] 谢建军, 梁吉福, 何新建, 等. 丙烯酸系高吸水树脂反相悬浮聚合法制备及其吸附性 [J]. 功能高分子学报, 2008, 21(4): 448-451.
- [2] Wang Yongsheng, Zeng Li, Ren Xuefeng, *et al.* Removal of methyl violet from aqueous solutions using poly (acrylic acid *g* acrylamide)/ attapulgite composite [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(1): 7-14.
- [3] Zheng Yian, Wang Aiqin. Nitrate adsorption using poly(dimethyl diallyl ammonium chloride)/ polyacrylamide hydrogel [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010, 55(9): 3494-3500.
- [4] 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.
- [5] Singh B, Chauhan G S, Bhatt S S, *et al.* Metal ion sorption and swelling studies of psyllium and acrylic acid based hydrogels [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64(1): 50-56.
- [6] Wang Xiaohuan, Zheng Yian, Wang Aiqin. Fast removal of copper ions from aqueous solution by chitosan *g* poly(acrylic acid)/ attapulgite composites [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2-3): 970-977.
- [7] Fischer M H, Yu N X, Gray G R, *et al.* The gel forming polysaccharide of psyllium husk (plantago ovata forsk) [J]. Carbohydrate Research, 2004, 339(11): 2009-2017.
- [8] 余国文, 张建琳. 钠基蒙脱石对水溶液中 Cu²⁺ 的吸附作用研究 [J]. 吉林水利, 2006(12): 10-11.
- [9] Omidian H, Hashemi S A, Sammes P G, *et al.* A model for the swelling of superabsorbent polymers [J]. Polymer, 1998, 39(26): 6697-6704.
- [10] An Jianke, Wang Wenbo, Wang Aiqin. Preparation and swelling properties of a pH-sensitive superabsorbent hydrogel based on psyllium gum [J]. Starch Stärke, 2010, 62(10): 501-507.
- [11] Kaith B S, Kumar K. Preparation of psyllium mucilage and acrylic acid based hydrogels and their application in selective absorption of water from different oil/water emulsions [J]. Iranian Polymer Journal, 2007, 16(8): 529-538.
- [12] Wu Jihuai, Lin Jianming, Li Guoqing, *et al.* Influence of the COOH and COONa groups and crosslink density of poly(acrylic acid)/ montmorillonite superabsorbent composite on water absorbency [J]. Polymer International, 2001, 50(9): 1050-1053.
- [13] Zhang Junping, Wang Li, Wang Aiqin. Preparation and properties of chitosan *g* poly(acrylic acid)/ montmorillonite superabsorbent nanocomposite via *in situ* intercalative polymerization [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007, 46(8): 2497-2502.