

欧车前胶-g 聚丙烯酸/黑云母高吸水性树脂的合成与溶胀行为

安建科¹, 王文波², 王爱勤^{1,2}

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

摘要:以欧车前胶(PSY)、丙烯酸(AA)和黑云母(BT)为原料, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, 过硫酸铵(APS)为引发剂, 采用水溶液聚合法制备了欧车前胶接枝聚丙烯酸复合黑云母(PSY-g PAA/BT)高吸水性树脂。考察了不同含量 BT 树脂在蒸馏水和盐水中的吸水倍率和溶胀行为。红外光谱和溶胀性能测试结果表明, BT 参与了接枝聚合反应, BT 的引入明显改善了树脂在蒸馏水和盐水溶液中的吸水倍率, PSY-g PAA/BT 复合高吸水性树脂具有良好的 pH 敏感性。

关键词:高吸水性树脂; 欧车前胶; 黑云母; pH 敏感; 溶胀

中图分类号: TQ324.9

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2011)08-0031-04

高吸水性树脂是一种具有优异吸水和保水性能的新型功能高分子材料, 已在农林园艺、医疗卫生和环境治理等领域得到了广泛应用^[1,2]。近年来, 环境友好的多糖基高吸水性树脂引起了人们的广泛关注^[3]。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, 主要是由树胶醛醣、木糖、半乳糖醛酸、半干燥脂肪油和少量珊瑚木苷组成, 具有良好的药用价值, 亦可用于制备高吸水性树脂^[4]。为了提高高吸水性树脂的综合性能, 进一步降低生产成本, 在高吸水性树脂中引入粘土制备有机-无机复合树脂已有很多报道^[5,6]。黑云母(BT)是一种表面富有羟基的粘土矿物, 其活性羟基可与亲水性单体发生接枝共聚反应。为此, 本文以 PSY、丙烯酸(AA)和 BT 为原料, 采用水溶液聚合法制备了欧车前胶接枝聚丙烯酸复合黑云母(PSY-g PAA/BT)高吸水性树脂, 研究了 BT 的引入对树脂溶胀性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

欧车前胶(PSY): 北京四品国际贸易有限公司(纯度 > 98%); 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; 黑云母(BT):

产自福建龙岩, 使用前经粉碎过 320 mesh 筛。其它试剂均为分析纯。

红外光谱(FT-IR)测量在美国 Thermo Nicolet NEXUS TM spectrophotometer 上用 KBr 压片法进行; 烘箱: DHG-9145A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海一恒科技有限公司。

1.2 PSY-g PAA/BT 高吸水性树脂的制备

在装有机机械搅拌器、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 搅拌成均匀胶液, 通氮气将此溶液升温至 70 °C 并恒温 1h, 加入 5 mL 含 100.8 mg APS 的水溶液, 30 min 后向其中滴入含 7.2 g AA(中和度 70%, 用 8.75 mL 8 mol/L NaOH 溶液在冰水浴冷却下中和)、43.2 mg 交联剂 MBA 和一定量(含量 0% (SAP1)、5% (SAP2)、10% (SAP3)、20% (SAP4)、30% (SAP5) 和 40% (SAP6)) BT 的混合溶液, 滴加完后继续恒温反应 3 h, 取出产物置于 70 °C 烘箱中干燥至恒量, 粉碎后过 40 mesh~80 mesh 网筛。

1.3 吸水(盐)倍率的测定

称取 0.05 g(m_1) 待测样品置于 500 mL 的烧杯中, 加入 300 mL 蒸馏水(或 150 mL 氯化钠溶液), 放置 3 h 后达到溶胀平衡。将溶胀凝胶用 100 mesh 网筛滤出并静置 10 min, 滤去多余水分后称出溶胀样品

收稿日期: 2010-06-09

基金项目: 国家 863 探索项目(2006AA03Z0454)

通讯联系人: 王爱勤, 主要从事有机无机复合材料的研究, E-mail: aqwang@licp.cas.cn

的质量(m_2),按下式计算出树脂的吸水倍率 Q_{eq} (g/g),平行测定三次取平均值:

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

高吸水性树脂的溶胀动力学按文献[7]方法测定。

1.4 pH 敏感性能测试

按文献[8]所述方法测定。

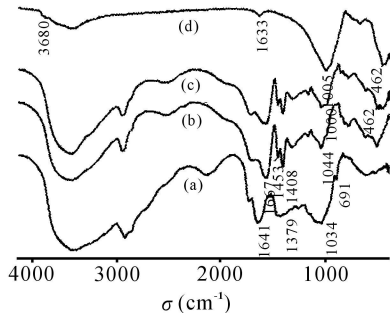


Fig. 1 FTIR Spectra of (a) PSY, (b) PSY-g PAA, (c) PSY-g PAA/BT and (d) BT

2 结果与讨论

2.1 红外分析

Fig. 1 分别为(a) PSY、(b) PSY-g-PAA、(c) PSY-g-PAA/10% BT 和 (d) BT 的红外光谱图。PSY 红外光谱中 1641 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, 1034 cm^{-1} 和 891 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/BT 的红外谱图上,羟基的这些吸收峰消失或减弱,在 1567 cm^{-1} 、 1453 cm^{-1} 和 1408 cm^{-1} 出现了

COO^- 的不对称和对称吸收峰,红外光谱中的上述变化说明 PSY 的羟基参与了接枝反应,AA 已经接枝到 PSY 的骨架上。BT 表面羟基在 3680 cm^{-1} 处的伸缩振动吸收峰和 1633 cm^{-1} 处的弯曲振动吸收峰在反应后消失,其在 1005 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动强吸收峰在反应后减弱,这说明 BT 的 $\text{Si}-\text{OH}$ 也参与了反应。上述红外光谱分析结果表明,PSY、AA 和 BT 共同参与了接枝聚合反应。

2.2 BT 含量对 PSY-g PAA/BT 吸水倍率和吸水速率的影响

由 Fig. 2(a) 可以看出,PSY-g-PAA/BT 高吸水性树脂在 BT 质量分数为 10% 时,在蒸馏水和生理盐水中具有最高的吸水倍率。由 Fig. 2(b) 可以看出,高吸水性树脂在 15 min 内以较快速度溶胀,之后则趋向平缓,30 min 时基本达到平衡。随着 BT 含量的增加,PSY-g-PAA/BT 高吸水性树脂溶胀速率呈递减趋势。这是由于 BT 参与接枝反应后,增加了树脂的交联密度^[5],同时添加过量的 BT 时是物理填充,由于降低了树脂中亲水基 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{COOH}$ 的相对含量,从而使吸水速率随着 BT 含量的增加而递减。

采用 Schott's 准二级动力学方程对 PSY-g-PAA/BT 的溶胀动力学进行拟合^[9]

$$t/Q_t = 1/K_s Q_{eq}^2 + 1/Q_{eq} t \quad (2)$$

式中: Q_t ——在 t 时刻树脂的吸水倍率; Q_{eq} ——平衡吸水倍率(g/g); K_s ——溶胀速率常数。将 t/Q_t 对 t 作图,得到具有良好线性相关系数的直线,表明 PSY-g-PAA/BT 的溶胀动力学符合 Schott's 准二级动力学模型。

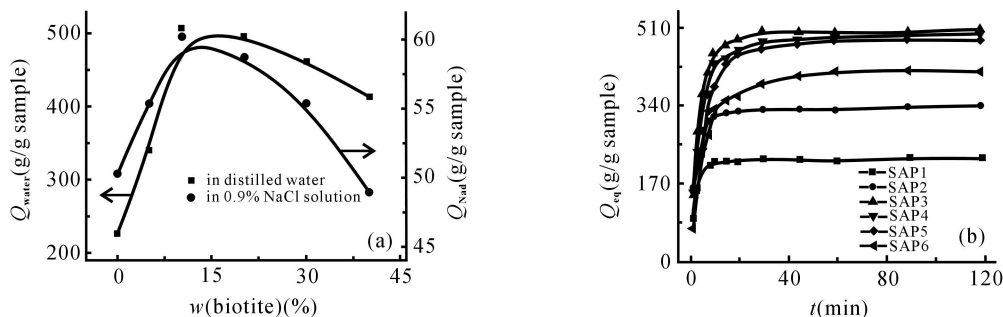


Fig. 2 (a) Water Absorbency and (b) Swelling Kinetic Curves of PSY-g PAA/BT with Different BT Content

2.3 BT 含量对 PSY-g PAA/BT 吸盐水性质的影响

如 Fig. 3(a) 所示,PSY-g-PAA/BT 在 NaCl 溶液中的吸水倍率随着盐浓度的增加而下降,这主要是因为复合凝胶网络与外部溶液的渗透压差随着盐浓度的增加而迅速下降,而此渗透压差是树脂溶胀的驱动力,

所以渗透压差下降必然会导致吸水倍率的下降。另外,盐溶液中的 Na^+ 离子通过扩散作用渗透到凝胶网络内部后,屏蔽了聚合物链上亲水基团 COO^- 的负电荷,使聚合物链不能充分地伸展和扩张,可供容纳水的网络空间减小,导致树脂吸水能力下降。复合树脂

在氯化钠溶液中吸水倍率的变化趋势和在蒸馏水中类似,也是随着粘土含量的增加先增大后减小,在质量分数为 10% BT 时最高,但随着盐浓度的增大,差别逐渐减小,但是质量分数为 40% BT 的树脂在盐溶液中吸水倍率仍比不含 BT 时高,这说明该复合树脂有很好的耐盐碱性能。在氯化钙溶液中,树脂吸水倍率随着

氯化钙浓度的增加急剧减小,当氯化钙浓度超过 10 mmol/L 时,树脂吸水倍率很小而且几乎不随氯化钙浓度的增加而变化,这是由于钙离子与树脂中的羧酸根离子结合成稳定的络合物,致使树脂几乎不吸水溶胀^[5]。

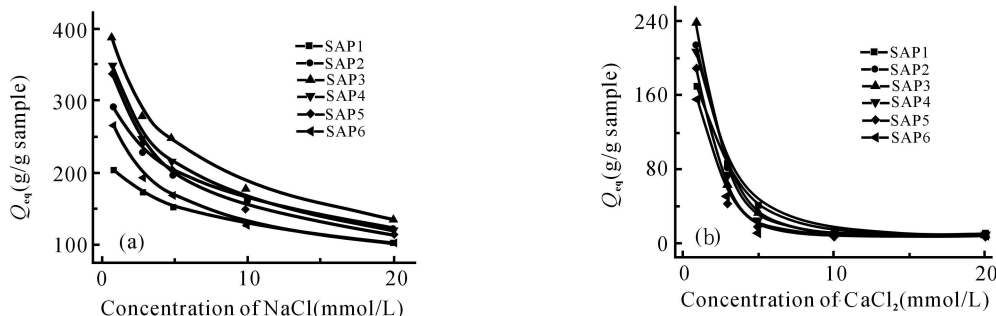


Fig. 3 Swelling Curves of PSY-g PAA/BT Superabsorbents in (a) NaCl and (b) CaCl₂ Solutions

2.4 PSY-g PAA/ BT 的 pH 敏感性

Fig. 4(a) 是以 SAP5 为例的高吸水性树脂在不同 pH 水溶液中的吸水倍率,可以看出复合高吸水性树脂在 pH 为 5~10 吸水倍率变化较小,呈“平台”状,而在 pH < 5 或 > 10 时吸水倍率较小,这是由于树脂中 -COOH 和 -COO⁻ 的缓冲作用所致。Fig. 4(b) 为 SAP5 在 50mmol/L pH 分别为 7.4 和 2.2 的缓冲溶液中的溶胀-去溶胀动力学过程。从图中可以看出,树脂在中性缓冲溶液中快速溶胀而在酸性条件下收缩,这

是由于树脂中的 -COO⁻ 在酸性缓冲溶液中逐渐变成 -COOH,使聚合物链上基团与基团之间的相互斥力降低,其结果是降低了整个网络的弹性,从而导致吸水倍率的降低,而在中性缓冲溶液中则逐渐恢复为原有结构,所以表现为溶胀特征。经过 4 次反复溶胀-去溶胀过程之后,树脂的溶胀能力变化较小,表明该树脂具有较好的反复溶胀性能,可用作重复使用的新型 pH 敏感高吸水性材料。

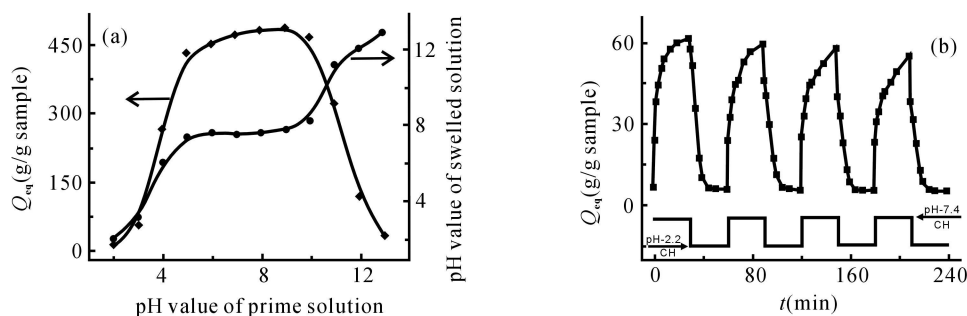


Fig. 4 (a) Swelling Curves of SAP5 in Various pH Solutions and (b) the Swelling Deswelling Kinetics in Response to Buffer Solutions from pH 7.4 to pH 2.2

3 结论

以可降解的天然 PSY 和廉价的 BT 粘土为原料,通过溶液聚合制备了不同 BT 含量的 PSY-g PAA/BT 高吸水性树脂,红外光谱表明 BT 参与了接枝共聚反应。(1)溶胀性能测试结果表明,随着 BT 含量的增加树脂在蒸馏水中的吸水倍率先增加后降低,其中质量

分数为 10% BT 时最高,但吸水速率却呈递减趋势;(2)树脂在氯化钠溶液中具有较高的吸水倍率,质量分数 40% BT 的树脂在盐溶液中吸水倍率仍比不含 BT 时高;(3)树脂具有良好的 pH 敏感性和反复使用性能。PSY-g PAA/ BT 高吸水性树脂具有吸水倍率高和 pH 敏感性,可作为一种具有较好性能的吸水材

料和 pH 敏感材料。

参考文献:

- [1] 王爱勤, 张俊平. 有机无机复合高吸水性树脂[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 9-12.
- [2] 李仲谨, 李小燕, 郭焱. 农用高吸水性树脂及其研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(3): 16-20.
- Li Z J, Li X Y, Guo Y. Agricultural super absorbent polymers and their developments [J]. Polym. Mater. Sci. & Eng., 2006, 22(3): 16-20.
- [3] Bergeron D. Polysaccharides compositions as biodegradable absorbent materials: WO, WO/2003/090, 801 [P]. 2003-11-06.
- [4] Fischer M H, Yu N X, Gray G R, *et al.* The gel forming polysaccharide of psyllium husk (*Plantago ovata* Forsk) [J]. Carbohydr. Res., 2004, 339: 2009-2017.
- [5] Wang W B, Zheng Y A, Wang A Q. Synthesis and properties of superabsorbent composites based on natural guar gum and attapulgitite [J]. Polym. Adv. Technol., 2008, 19: 1852-1859.
- [6] Pourjavadi A, Farhadpour B, Seidi F. Synthesis and investigation of swelling behavior of grafted alginate/alumina superabsorbent composite [J]. Starch/Stärke, 2008, 60: 457-466.
- [7] 张小红, 崔英德, 张维刚, 等. 聚丙烯酸钠/蒙脱石复合高吸水性树脂的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 88-91.
- Zhang X H, Cui Y D, Zhang W G, *et al.* Research on synthesis and properties of poly(sodium acrylate)/montmorillonite superabsorbent composite [J]. Polym. Mater. Sci. & Eng., 2005, 21(1): 88-91.
- [8] Mahdavinia G R, Pourjavadi A, Hosseinzadeh H, *et al.* Modified chitosan 4. superabsorbent hydrogels from poly(acrylic acid or acrylamide) grafted chitosan with salt and pH responsiveness properties [J]. Eur. Polym. J., 2004, 40: 1399-1407.
- [9] Schott H. Swelling kinetics of polymers [J]. J. Macromol. Sci. B, 1992, 31: 1-9.

Preparation and Swelling Properties of pH Responsive Psyllium Graft Poly(Acrylic Acid)/Biotite Superabsorbent Composites

Jianke An¹, Wenbo Wang², Aiqin Wang^{1,2}

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

ABSTRACT: A series of novel psyllium gum-g-poly(acrylic acid)/biotite superabsorbent composites with various biotite contents were prepared by the solution polymerization, using ammonium persulfate as the initiator and N,N'-methylenebisacrylamide as the crosslinker. The swelling kinetics of superabsorbent composites with various contents of biotite in distilled water and the swelling behaviour in saline solutions were investigated systematically. Biotite participating in graft polymerization was confirmed by FT-IR spectra and the swelling test. Results indicate that the introducing biotite into psyllium gum-g-poly(acrylic acid) remarkably improves the water absorbency in distilled water and NaCl solutions, also exhibits a pH sensitivity and the excellent reswelling capabilities. Therefore, the superabsorbent composites may be considered as an excellent candidate for agriculture and horticulture applications or as pH-responsive materials.

Keywords: superabsorbent composites; psyllium gum; biotite; pH-responsive; swelling properties