

交联型淀粉/云母基高吸水性聚合物的制备及吸附性能研究

韦爱芬^{1,2} 朱鸿雁¹ 韦莉敏^{1,2}

(1.广西民族大学化学化工学院, 南宁 530008;

2.广西林产化学与工程重点实验室, 广西林产化学与工程协同创新中心, 南宁 530008)

摘 要 以 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, 玉米淀粉和云母粉为复配基体, 丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为单体, 通过超声波辅助合成了交联型淀粉/云母基高吸水性聚合物。采用傅里叶变换红外光谱仪和扫描电子显微镜对聚合物进行表征, 考察了交联改性对聚合物吸液性能的影响, 采用准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型研究了聚合物对生理盐水、模拟尿液及模拟经血液的吸附行为。结果表明: 当交联剂用量为淀粉/云母和单体总质量的 0.25% 时, 聚合物对生理盐水、模拟尿液及模拟经血液的平衡吸附量分别为 44.5 g/g、36.6 g/g 和 30.2 g/g, 对模拟经血液的吸收速度为 49 s, 吸经血液凝胶保水率为 90.2%; 准二级动力学模型能更好地描述聚合物对生理盐水、模拟尿液及模拟经血液的吸附行为, 吸附速率常数大小依次为生理盐水 > 模拟尿液 > 模拟经血液。

关键词 交联型淀粉/云母基高吸水性聚合物, 生理盐水, 模拟尿液, 模拟经血液, 吸附

中图分类号 TS236.9; TB34

文献标识码 A

文章编号 1006-3536(2021)05-0270-06

DOI 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.061

Preparation and adsorption property of crosslinked starch/mica superabsorbent polymer

Wei Aifen^{1,2} Zhu Hongyan¹ Wei Limin^{1,2}

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530008; 2.Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Guangxi Collaborative Innovation Center for Chemistry and Engineering of Forest Products, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530008)

Abstract *N,N*-methylene bisacrylamide (MBA) was used as crosslinking agent, corn starch and mica powder were used as complex matrix, acrylic acid (AA) and acrylamide (AM) were used as monomers, and the crosslinked starch/mica superabsorbent polymer was synthesized by ultrasonic assisted. The polymer was characterized by fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and scanning electron microscope (SEM). The effect of crosslinking modification on the absorbent properties of the polymer was investigated. The adsorption behaviors of the polymer on normal saline, simulated urine and simulated blood were studied by using the quasi-first-order kinetic model, quasi-second-order kinetic model and the intra-particle diffusion model. The results showed that when the amount of crosslinking agent was 0.25% of the total mass of starch/mica and monomer, the equilibrium adsorption capacity of the polymer in normal saline, simulated urine and simulated blood were 44.5 g/g, 36.6 g/g and 30.2 g/g, respectively. The absorption rate of the simulated blood was 49 s, and the water retention rate of the absorbent blood gel was 90.2%. The quasi-second-order kinetic model can better describe the adsorption behavior of the polymer to normal saline, simulated urine and simulated blood, and the adsorption rate constants of normal saline were larger than that of simulated urine and larger than that of simulated blood.

Key words crosslinked starch/mica superabsorbent polymer, normal saline, simulated urine, simulated blood, adsorption

收稿日期: 2020-11-30; 修回日期: 2021-03-14。

基金项目: 广西科技基地与人才专项(桂科 AD18126008)

作者简介: 韦爱芬(1969-), 女, 教授, 教授级高级工程师, 研究方向为生物质基功能材料, E-mail: jszxwaf@163.com。

高吸水性聚合物具有无毒、无刺激、生物相容性高^[1]及独特的吸水和保水能力,在婴儿纸尿裤、卫生巾、成人失禁用品、多功能护理垫、医用药棉等医疗卫生用品领域得到广泛应用。随着人民生活水平的提高,快速增长的一次性卫生用品市场对高吸水性聚合物的需求量也越来越大。目前,高吸水性聚合物主流产品是聚丙烯酸、聚丙烯酰胺类树脂,其来源于不可再生的石油资源,且难以被自然界中的微生物和细菌分解,生物降解性差,大量废弃的高吸水性树脂势必对环境造成巨大污染^[2]。随着人们环保意识的增强,高吸水性聚合物正朝着高性能、可降解和复合型的方向发展。

淀粉是一种来源丰富的多羟基天然高分子化合物,淀粉与乙烯基单体接枝共聚形成的高吸水性聚合物具有吸水倍率高、可生物降解的优良特性,但耐盐性差、吸氨性差、吸水凝胶强度低等缺陷限制了其推广应用。这也引起了科研工作者的关注,如贺龙强等^[3]、关洪亮等^[4]、王海坤等^[5]、Meng等^[6]以及发明专利^[7]对淀粉基高吸水性聚合物的制备及其耐盐性能都进行了相关研究,但对模拟尿液及模拟经血液等含复杂离子的体外模拟液的吸附性能及其吸附动力学方面的研究鲜有报道。

交联是提高聚合物吸水保水及吸水凝胶强度等综合性能的重要手段。淀粉/云母基高吸水性聚合物含有大量的亲水基团,必须赋予其适度的交联空间网络结构才能使其吸水后只溶胀不溶解^[8]。本研究选用 N,N -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,玉米淀粉和云母粉为复配基体,丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为复合单体,在超声波辅助条件下制备交联型淀粉/云母基高吸水性聚合物,以期利用交联空间网络及云母独特键合结构强化淀粉基聚合物的吸液保液性能,考察了交联剂用量对聚合物吸液性能的影响,研究了聚合物对生理盐水、模拟尿液及模拟经血液的吸附特性及其吸附动力学行为,旨在为淀粉基高吸水性聚合物在医疗卫生用品领域的开发应用提供参考。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

玉米淀粉,工业级;云母粉,工业级;标准媒剂,全国造纸标准化中心;0.9%生理盐水;AA、AM、MBA、氢氧化钠、过硫酸钾、尿素、氯化钠、氯化钙、硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、碳酸钠、丙三醇、苯甲酸钠、食用色素、羧甲基纤维素钠等,均为分析纯。

数控超声器(KQ3200DB型),昆山市超声仪器有限公司;电子天平(JJ600型),常熟市双杰测试仪器厂;电子水分测定仪(MA35型),赛多利斯科学仪器有限公司;数显振动筛(JS4S型),上海力盾电气有限公司;多功能粉碎机(XT-A400型),永康市红太阳机电有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG-9000型),康恒仪器有限公司;恒温水浴锅(HH-2型),江苏科析仪器有限公司;数显搅拌机(DSX-90型),杭州仪表电机有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Magna-IR550型),美国赛默飞世尔科技公司;场发射扫描电子显微镜(SEM,SUPRA-55-Sapphire型),德国卡尔蔡司公司;X射线衍射仪(XRD,D8 ADVANCE型),德国Bruker公司。

1.2 聚合物的制备

称取玉米淀粉 60g、云母粉 20g,加去离子水 500mL,在碱性环境和加热条件下使淀粉颗粒膨胀糊化,然后加入 AM 80g、AA 160g 和交联剂 MBA,充分搅拌均匀,再加入适量引发剂,在超声波辅助条件下进行接枝共聚和交联反应,直至形成块状凝胶,将凝胶搅碎并干燥,得到交联型淀粉/云母基高吸水性聚合物。调整 MBA 用量为淀粉/云母和单体总质量的 0.05%, 0.1%, 0.15%, 0.2%, 0.25%, 0.3%,得到交联程度不同的淀粉/云母基高吸水性聚合物。

1.3 测试与表征

采用 KBr 压片法,用傅里叶变换红外光谱仪测定不同样品的红外光谱图,扫描波长 $500 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。取适量干燥的聚合物样品,将其粘贴在粘有双面导电胶的铜片上,喷铂后用扫描电子显微镜对样品进行观察和拍摄。

1.4 吸液性能测试

1.4.1 吸收液的配制

模拟尿液的配制^[9]:去离子水 97.09%(质量分数)、尿素 1.94%(质量分数)、氯化钠 0.80%(质量分数)、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.11%(质量分数)、氯化钙 0.06%(质量分数),混合均匀,备用。

模拟经血液的配制^[10-11]:称取氯化钠 10.00g、碳酸钠 40.00g、苯甲酸钠 1.00g、羧甲基纤维素钠 5.00g,取去离子水 860mL、丙三醇 140mL、标准媒剂 10mL,加适量食用色素,混合均匀,备用。

1.4.2 吸液倍率的测定

吸生理盐水倍率的测定^[12-14]:称取 1g 聚合物试样(精确至 0.01g),均匀分散于盛有 500mL 0.9%生理盐水的容器中,静置 30min,使试样吸液膨胀

交联剂 MBA 含有 2 个相同且非常活泼的反应性官能团,它能使高分子聚合物迅速而高效地从线型结构转变成立体网状结构^[15]。立体网络的分子

链间网格空间的大小直接影响聚合物的吸附能力^[16],而分子链间网格空间的大小取决于交联剂的用量。

交联剂用量与吸液倍率的关系见图3。由图可知:聚合物对液体的吸液倍率随交联剂用量的增加呈先增加后减小的趋势。当交联剂用量较少时,形成的交联点较少,空间网络结构的交联密度低,未交联的线性聚合物大量溶于水中,聚合物吸附性差;随着交联剂用量增大,聚合单体之间交联共聚的概率增大,生成的聚合物相对分子质量变大,三维空间网络结构的交联密度增大,聚合物转变为具有一定强度的吸水材料,吸液倍率也逐渐增加并达到最大值;继续增加交联剂用量,三维网络结构中交联点过多,交联点间的链段变短,网络微孔变小,聚合物所容纳的液体量减少,因而吸液能力逐渐下降。当交联剂用量为0.25%时(wt,质量分数,下同),聚合物吸附生理盐水、模拟尿液及模拟经血液倍率均达到最大值,吸液倍率大小依次为生理盐水>模拟尿液>模拟经血液。溶液中的离子浓度越高,离子强度越大,与固定在聚合物上的离子强度相差越小,聚合物吸液能力就越差。模拟尿液和模拟经血液中的离子复杂程度远大于生理盐水,吸液体系形成的指向聚合物内部的渗透压较生理盐水的低,体系中的水分子向聚合物内部扩散能力较生理盐水的低,因而聚合物吸附模拟尿液及模拟经血液的能力较吸附生理盐水差。

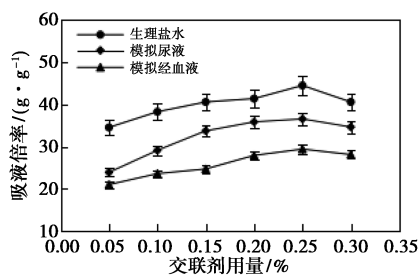


图3 交联剂用量与吸液倍率的关系

2.4 交联剂用量对模拟经血液吸收速度的影响

参照 GB/T 22875—2018^[10]测定聚合物对模拟经血液的吸收速度,吸收速度用时间“秒”表示。交

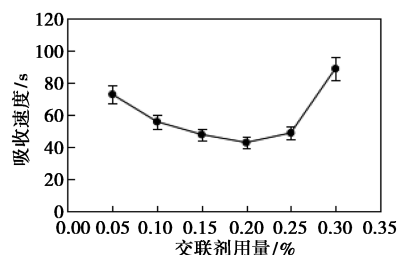


图4 交联剂用量与聚合物吸收模拟经血液速度的关系

联剂用量与聚合物吸收模拟经血液速度的关系见图4。由图可知,随着交联剂用量的增加,聚合物的吸收速度呈先快后慢的趋势;在实验范围内,聚合物对模拟经血液的吸收速度均达到 GB/T 22875—2018 的要求,其中,在吸液倍率最大的交联剂用量点(交联剂用量为0.25%),吸收速度为49s。

2.5 交联剂用量对凝胶保水率的影响

保水率是评价吸附材料保水性能的重要指标,其反映了吸水凝胶保持水溶液不析出的能力。在离心力作用下测定吸水凝胶的保水能力,交联剂用量与凝胶保水率的关系见图5。由图可知:在交联剂用量相同的条件下,凝胶保水率大小为模拟经血液>模拟尿液>生理盐水;随着交联剂用量的增大,3种凝胶的保水率均逐渐提高;交联剂用量达到0.25%时,吸模拟经血液凝胶保水率为90.2%,增加交联剂用量,保水率变化不明显。

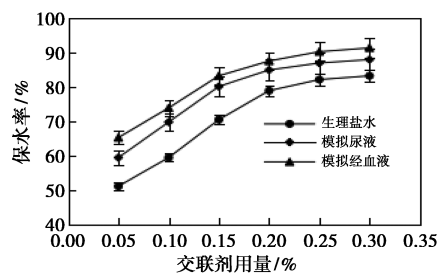


图5 交联剂用量与凝胶保水率的关系

2.6 吸附速率及吸液平衡研究

测定聚合物在生理盐水、模拟尿液及模拟经血液中浸泡不同时间的吸附量,以吸附时间和吸附量为坐标轴绘制聚合物吸附速率曲线(见图6)。由图可知:随着吸附时间的延长,聚合物对生理盐水、模拟尿液及模拟经血液的吸附量先迅速增加后缓慢上升并逐渐趋于平衡,吸附时间达到30min后,吸附趋于稳定,平衡吸附量分别为44.5g/g、36.6g/g和30.2g/g。这是因为聚合物吸水前高分子链相互靠拢并缠结在一起,当聚合物与水接触时,高分子链上的亲水性基团水解,而离子之间的相互作用使得聚

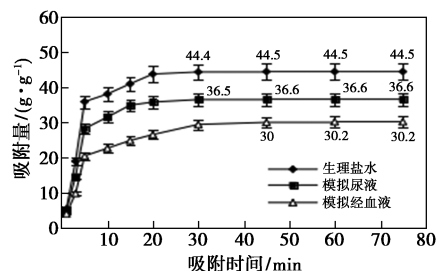


图6 聚合物吸附速率曲线图

合物伸展膨胀,水分子快速向聚合物内部迁移扩散,随着聚合物内部离子浓度的增加,内外溶液之间的离子浓度差产生反渗透的作用,使得水分子进一步进入聚合物内部,直至渗透压和高分子网络的弹力达到动态平衡为止^[17],即吸附平衡。

2.7 吸附动力学研究

准一级动力学、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型是研究吸附动力学的经典模型,利用动力学模型对实验数据进行拟合可以推测吸附速率控制步骤和吸附机理。为研究聚合物对生理盐水、模拟尿液及模拟经血液的吸附行为,采用准一级动力学、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型进行模拟^[18-21]。

准一级动力学模型、准二级动力学模型、颗粒内扩散模型分别见式(3)~(5):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_t = k_3 t^{0.5} + C \quad (5)$$

式中, t 为吸附时间,min; q_e 和 q_t 分别为平衡吸附量和 t 时刻的吸附量,g/g; k_1 为准一级动力学的吸附速率常数,min⁻¹; k_2 为准二级动力学的吸附速率常数,g/(g·min); k_3 为内扩散速率常数,g/(g·min^{0.5}); C 为常数。

将图6中的实验数据代入式(3)~(5)并作图,得到准一级、准二级动力学模型曲线图[见图7(a)和7(b)]及颗粒内扩散模型曲线图(见图8),利用3种模型拟合的相关参数见表1。由表1可知,聚合物吸附生理盐水、模拟尿液及模拟经血液时,准二级动力学相关系数 R_2^2 分别为0.9992、0.9953和0.9967,均大于准一级动力学相关系数 R_1^2 和颗粒内扩散相关系数 R_3^2 ,且准二级动力学模型模拟的平

衡吸附量 $q_{e,2}$ 与平衡吸附量的实验值更接近,说明准二级动力学模型能更准确地描述聚合物对生理盐水、模拟尿液及模拟经血液的吸附动力学行为,吸附速率常数 k_2 大小依次为生理盐水>模拟尿液>模拟经血液。由颗粒内扩散模型可知,直线的 C 值均大于零,说明聚合物对生理盐水、模拟尿液和模拟经血液的吸附速率不仅仅由内扩散控制,还存在其他的控制过程。

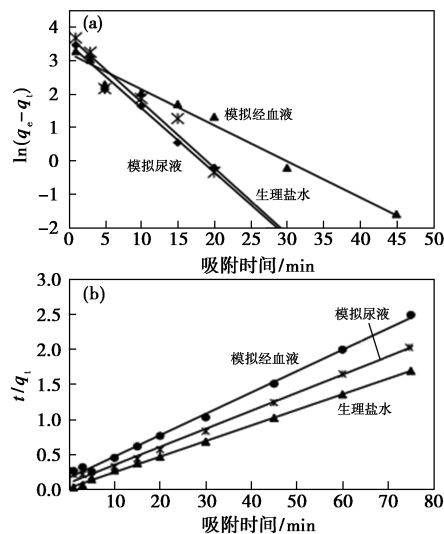


图7 聚合物吸液的动力学模型曲线图
[(a)准一级动力学模型;(b)准二级动力学模型]

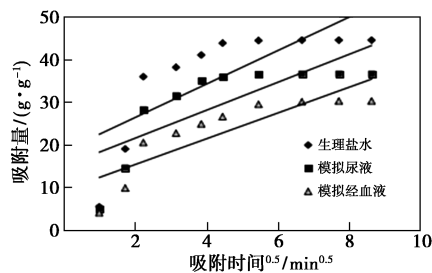


图8 颗粒内扩散模型曲线图

表1 利用3种模型拟合的相关参数

吸收 介质	q_e 实验值/ (g·g ⁻¹)	准一级动力学模型			准二级动力学模型			颗粒内扩散模型		
		$q_{e,1}/$ (g·g ⁻¹)	$k_1/$ min ⁻¹	R_1^2	$q_{e,2}/$ (g·g ⁻¹)	$k_2/$ [g·(g ⁻¹ ·min ⁻¹)]	R_2^2	C	$k_3/$ [g·(g ⁻¹ ·min ^{-0.5})]	R_3^2
生理盐水	44.5	41.7	0.1976	0.9749	44.8	3.75×10^{-2}	0.9992	18.423	3.9238	0.5808
模拟尿液	36.6	33.1	0.1928	0.9899	38.8	7.96×10^{-3}	0.9953	14.847	3.2270	0.5912
模拟经血液	30.2	24.8	0.1080	0.9831	32.8	5.97×10^{-3}	0.9967	9.155	3.0221	0.7337

注: $q_{e,1}$ 、 $q_{e,2}$ 分别为准一级、准二级动力学模型的平衡吸附量模拟值。

3 结论

(1)成功制备了交联型淀粉/云母基高吸水性聚

合物,交联赋予聚合物独特的三维网络空间结构,强化了聚合物对模拟体外液体的吸附性能。

(2)制备的交联型淀粉/云母基高吸水性聚合物

最佳吸收 0.9% 生理盐水倍率为 44.5g/g, 吸收模拟尿液倍率为 36.6g/g, 吸收模拟经血液倍率为 30.2g/g, 最佳吸收模拟经血液速度为 49s, 凝胶最佳保水率为 90.2%。聚合物具有较好的吸液保液性能。

(3) FT-IR 谱图证实玉米淀粉和云母复配基体成功接枝 AA 和 AM, 且 MBA 参与网络化交联反应。SEM 分析表明, 交联型淀粉/云母基高吸水性聚合物表面结构粗糙, 有许多纤维层状、皱褶、鳞片、相互连通的孔道和沟壑, 网状结构明显, 比表面积较大。

(4) 交联型淀粉/云母基高吸水性聚合物具有吸附性能优良、原料来源广泛、生物可降解、成本低等优点, 在生理卫生用品、农林业等领域应用前景广阔。

参考文献

- [1] 林松柏. 高吸水性聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 224.
- [2] 霍书浩, 庞可, 郑学晶. 生物高分子材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 173.
- [3] 贺龙强, 胡鹏, 刘中阳. 绿色耐盐性淀粉/膨润土复合高吸水性树脂的制备[J]. 现代化工, 2015, 3(6): 66-69.
- [4] 关洪亮, 雍定利, 余响林, 等. 淀粉接枝可降解性高吸水树脂的制备与性能研究[J]. 广州化工, 2018, 46(9): 23-26.
- [5] 王海坤, 邱祖民, 熊凌亭, 等. St-AA-AMPS/PVA 半互穿网络树脂的合成及性能[J]. 现代化工, 2018, 38(8): 108-111; 113.
- [6] Meng Yeqiao, Lin Ye. Synthesis and swelling property of superabsorbent starch grafted with acrylic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2017, 97(11): 3831-3840.
- [7] 广西民族大学. 一种淀粉基复合型高吸水性树脂的制备方法: 中国, 201710235963.3[P]. 2017-10-25.
- [8] 路建美. 可控结构高分子吸附材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018: 99.
- [9] 吴季怀, 林建明, 魏月琳, 等. 高吸水保水材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 137.
- [10] 中国国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 22875—2018 纸尿裤和卫生巾用高吸收性树脂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 22875—2008 卫生巾高吸收性树脂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [12] 中华人民共和国农业部. NY886—2010 农林保水剂[S]. 北京: 中国农业出版社, 2010.
- [13] 韦爱芬, 朱其虎. 淀粉基高吸水性树脂的制备及性能研究[J]. 轻工科技, 2017(5): 39-41.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 22905—2008 纸尿裤高吸收性树脂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [15] 曹英来. MBA—高效交联剂[J]. 天津科技, 1999(3): 3-5.
- [16] 贺龙强, 胡鹏, 刘中阳. 耐盐性淀粉接枝丙烯酸类高吸水性树脂的制备及表征[J]. 化工新型材料, 2015, 43(8): 96-98.
- [17] 周丕严, 刘榕城. 高吸水树脂性能对卫生用品品质的影响及其发展趋势[J]. 广州化工, 2013, 41(5): 30-31.
- [18] Chabani M, Amrane A, Bensmaili A. Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 125(2): 111-117.
- [19] 卢从从, 赵妍嫣, 郑志. 小麦淀粉基高吸水树脂的吸盐热力学及动力学[J]. 功能材料, 2015, 46(15): 15084-15089.
- [20] Nathalie C, Richard G, Eric D. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models[J]. Water Research, 2003, 37(13): 3079-3086.
- [21] Zhao P, Jiang J, Zhang F, et al. Adsorption separation of Ni(II) ions by dialdehyde α -phenylenediamine starch from aqueous solution[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 81(4): 751-757.
- [12] Meilikhov M, Yusenko K, Esken D, et al. Metals @ MOFs, loading MOFs with metal nanoparticles for hybrid functions[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2010(24): 3701.
- [13] Ma Y, Wang X, Jia Y, et al. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19): 9987.
- [14] 党丽萍, 赵彬侠, 孙圆媛. 二氧化钛复合光催化剂降解染料废水的性能[J]. 化工进展, 2011, 30(s1): 359-361.
- [15] 刘文芳, 周汝利, 王燕子. 光催化剂 TiO₂ 改性的研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(8): 2446-2454.
- [16] Ke Fei, Yuan Yupeng, Qiu Lingguang, et al. Facile fabrication of magnetic metal-organic framework nanocomposites for potential targeted drug delivery[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(11): 3843-3848.
- [17] Wang Hui, Huang Yuming. Prussian-blue-modified iron oxide magnetic nanoparticles as effective peroxidase-like catalysts to degrade methylene blue with H₂O₂[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 191(1-3): 163-169.

(上接第 269 页)

- [6] Sumida K, Rogow D L, Mason J A, et al. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 724-781.
- [7] Li J R, Sculley J, Zhou H C. Metal-organic frameworks for separations[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 869-932.
- [8] Li R J, Li M, Zhou X P, et al. A highly stable MOF with a rod SBU and a tetracarboxylate linker; unusual topology and CO₂ adsorption behavior under ambient conditions[J]. Chemical Communications, 2014, 50(31): 4047-4049.
- [9] Nugent P, Belmabkhout Y, Burd S D, et al. Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO₂ separation[J]. Nature, 2013, 495(7439): 80-84.
- [10] Yoon M, Srirambalaji R, Kim K. Homochiral metal-organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 1196-1231.
- [11] Farhao K, Hupp J T. Rational design synthesis purification and activation of metal-organic framework materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 43(8): 1166.