

GG/AM/AMPS 高吸水性树脂的合成及其性能分析

谭德新 周桂权 梁月荣 陈旭健 顾家伟 冼小玲

(岭南师范学院化学化工学院, 湛江 524048)

摘 要 在没有任何保护气的环境下,用瓜尔胶(GG)、丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为反应原料, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)为交联剂,过硫酸钾(KPS)为引发剂,使用水溶液热聚合法合成 GG/AM/AMPS 高吸水性树脂。采用正交实验法研究了反应条件对树脂吸水率的影响,在最优条件下对树脂的性能进行探究,并对其结构进行表征分析。实验结果表明,当单体摩尔比为 $n(\text{AM}):n(\text{AMPS})=1:1$, $\text{pH}=8$, $\omega(\text{NMBA})=0.08\%$, $\omega(\text{KPS})=0.5\%$, $\omega(\text{GG})=3.6\%$ 时,合成 GG/AM/AMPS 高吸水性树脂的吸水率达 2752g/g。

关键词 瓜尔胶,丙烯酰胺,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸,静置热聚合法,高吸水性树脂

Synthesis and property analysis of GG/AMPS/AM superabsorbent polymer

Tan Dexin Zhou Guiquan Liang Yuerong Chen Xujian Gu Jiawei Xian Xiaoling

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048)

Abstract Using guar gum (GG), acrylamide (AM), 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) as raw material, N,N' -methylene bisacrylamide (NMBA) as crosslinker, and potassium persulfate (KPS) as initiator, the GG/AMPS/AM superabsorbent polymer were prepared by solution polymerization without any protective gas. The influence of reaction conditions on the water absorption of resin was studied by orthogonal experiment and the properties of the resin were investigated and its structure was characterized under the optimal conditions. The results shown that optimized polymerization conditions were obtained; a mole ratio of $\text{AM}:\text{AMPS}=1:1$, $\text{pH}=8$, $\omega(\text{NMBA})=0.08\%$, $\omega(\text{KPS})=0.5\%$, $\omega(\text{GG})=3.6\%$. The absorption of superabsorbent was 2752g/g for distilled water.

Key words guar gum, acrylamide, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, static thermal polymerization, superabsorbent

高吸水树脂是一种含有一种或几种亲水基团的新型功能性高分子材料,目前主要应用于应用化工、化妆品、农业等领域^[1]。随着社会经济水平和人们环保意识的提高,使用绿色、可降解的产品已成为生活中不可或缺的一部分。为此,国内外研究人员对于绿色可降解型树脂的研究和改良的热情日益高涨。

瓜尔胶(GG)是一种天然的大分子产物,目前主要应用于食品、造纸等领域^[2],其主要来源于瓜尔豆子,其结构(图 1)与纤维素结构(图 2)类似。当今,人们对于绿色可降解型树脂的研发主要是通过引入淀粉、纤维素、壳聚糖等天然高分子与单体进行接枝共聚^[3],而对 GG 高吸水性树脂却鲜有报道。冯恩科等^[4]采用水溶液聚合法成功制备了瓜尔胶接枝聚丙烯酸(GG-g-PAA)/黄土复合高吸水性树脂;施小

宁等^[5]以 GG、丙烯酸(AA)、苯乙烯和海泡石为原料接枝共聚合成 GG-g-聚(丙烯酸钠-co-苯乙烯)/海泡石复合高吸水性树脂;王文波等^[6-8]以天然 GG 为原料,采用水溶液聚合法分别制备 GG-g-PAA/腐植酸钠高吸水性树脂性、GG-g-PAA 高吸水性树脂、GG-g-PAA/凹凸棒黏土复合高吸水性树脂;陈娜丽等^[9]以 GG、季铵盐改性的蒙脱土(OMMT)和 AA 为原料,在水溶液中通过接枝聚合反应制备 GG-g-PAA/OMMT 纳米复合吸水性树脂;万小芳等^[10]使用微波辐射法成功合成 GG/AA/丙烯酰胺(AM)高吸水性树脂。而本研究,本课题组将以 AM、2-丙烯酰胺基-甲基丙磺酸(AMPS)为原料,采用水溶液静置热聚合法与天然 GG 接枝共聚合制备 GG/AM/AMPS 高吸水性树脂,并对其结构和性能进行表征分析。

基金项目:国家自然科学基金(51303005);广东省自然科学基金(2017A030307028);广东省科技创新战略专项基金(2018A01005);岭南师范学院校级基金(ZL1822,ZL1604)

作者简介:谭德新(1977-),男,博士,副教授,主要研究方向为功能高分子的合成与复合。

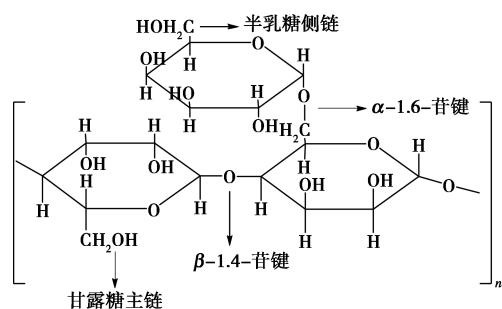


图 1 瓜尔胶结构

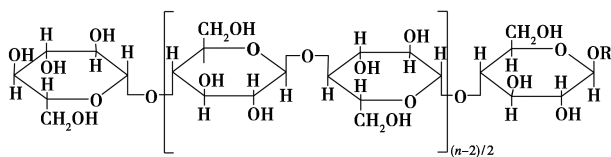


图 2 纤维素结构

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

GG(FG), 河南聚荣化工产品有限公司; AMPS (工业品), 山东寿光联盟精细化工有限公司; AM (AR), 天津市大茂化学试剂厂; N,N' -亚甲基双丙烯酰胺 (NMBA, AR), 天津博迪化工股份有限公司; 过硫酸钾 (KPS, AR), 广东省化学试剂工程技术研究开发中心; 氢氧化钠 (NaOH, AR), 天津市博迪化工有限公司。

电子天平 (BSA124S 型), 赛-多利斯科学仪器 (北京) 有限公司; 断水自控电热蒸馏器 (DZ-5L 型), 上海科恒实业发展有限公司; 数显 pH 计 (pHB-401 型), 上海天达仪器有限公司; 精密定时电动搅拌器 (JJ-1 型), 江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9140A 型), 上海精宏实验设备有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet 380 型), 美国 Nicolet 公司。

1.2 GG/AM/AMPS 树脂的合成和提纯

GG/AM/AMPS 树脂的合成和提纯流程如图 3

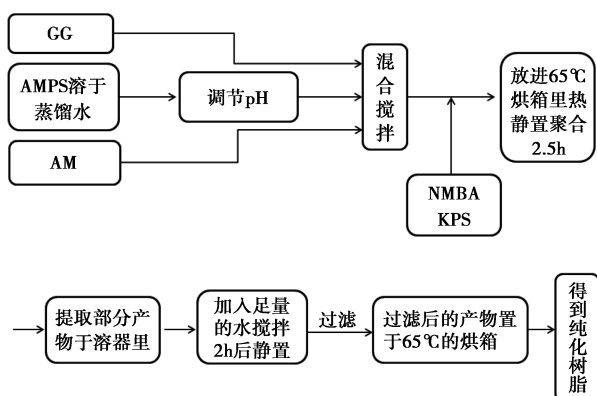


图 3 GG/AM/AMPS 树脂的合成和提纯流程图

所示。以水为载体, 将 AMPS 单体溶于水中; 调节 pH 后, 与 AM、GG 搅拌混合均匀; 在交联剂 NMBA 和引发剂 KPS 共同作用下进行静置热聚合; 然后将聚合后产物置于容器中加入足量的水搅拌 2h 后静置、过滤, 将产物置于 65℃ 的烘箱中干燥, 最终得到纯化的 GG/AM/AMPS 高吸水性树脂。

1.3 GG/AM/AMPS 树脂的性能测试

树脂吸水、保水和溶胀动力学等性能测试参考文献[11]所示。

2 结果与讨论

2.1 正交实验分布表及其因素结果分析

实验采用正交实验表, 以 AMPS 与 AM 的物质之量之比(A)、pH(B)、NMBA 占单体总质量百分含量(C)、KPS 占单体总质量的百分含量(D)、GG 单体总质量百分含量(E)为影响因素, 详见表 1 和表 2。由表 2 可见, 实验的最佳方案是 $A_2B_1C_1D_1E_2$, 即实验条件为: $n(\text{AM}):n(\text{AMPS})=1:1$ 、 $\text{pH}=8$ 、 $\omega(\text{NMBA})=0.08\%$ 、 $\omega(\text{KPS})=0.5\%$ 、 $\omega(\text{GG})=3.6\%$, 制得的最佳 GG/AM/AMPS 树脂的吸水率可达到 2752g/g(反应温度控制在 65℃, 反应时间为 2.5h)。

表 1 正交实验影响因素水平表

水平	单体配比 (A)	pH (B)	NMBA/% (C)	KPS/% (D)	GG/% (E)
1	1:0.8	5	0.08	0.5	4.4
2	1:1	6	0.09	0.6	3.6
3	1:1.2	7	0.10	0.7	2.8
4	1:1.4	8	0.11	0.8	2.0

表 2 GG/AM/AMPS 吸水树脂正交实验表

序号	A	B	C	D	E	吸水率/ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	1:0.8	5	0.08	0.5	4.4	2493
2	1:0.8	6	0.09	0.6	3.6	1474
3	1:0.8	7	0.10	0.7	2.8	654
4	1:0.8	8	0.11	0.8	2.0	1491
5	1:1	5	0.09	0.7	2.0	1064
6	1:1	6	0.08	0.8	2.8	2405
7	1:1	7	0.11	0.5	3.6	2752
8	1:1	8	0.10	0.6	4.4	569
9	1:1.2	5	0.10	0.8	3.6	1261
10	1:1.2	6	0.11	0.7	4.4	1200

						续表
序号	A	B	C	D	E	吸水率/ (g·g ⁻¹)
11	1:1.2	7	0.08	0.6	2.0	1570
12	1:1.2	8	0.09	0.5	2.8	2084
13	1:1.4	5	0.11	0.6	2.8	1204
14	1:1.4	6	0.10	0.5	2.0	630
15	1:1.4	7	0.09	0.8	4.4	880
16	1:1.4	8	0.08	0.7	3.6	1933
K ₁	1528.25	1505.75	2100.50	1990.00	1285.75	
K ₂	1697.50	1427.25	1375.50	1204.25	1855.00	
K ₃	1528.75	1464.00	778.50	1212.75	1585.75	
K ₄	1161.75	1519.25	1661.75	1509.25	1188.75	
极差	535.75	92	1322	785.75	666.25	
因素	C>D>E>A>B					
最佳因素	A ₂ B ₁ C ₁ D ₁ E ₂					

2.2 自然条件下的保水率研究

图 4 分别为 GG/AM/AMPS 树脂在表面皿下自然烘干的保水率和尼龙布袋自然烘干的保水率曲线。由图可知,GG/AM/AMPS 树脂的保水率曲线均呈明显下降趋势,在经过 3d 之后,该树脂在表面皿上[图 4(a)]的保水率为 46%,而在尼龙布袋[图 4(b)]的保水率则为 25%。这主要是因为一方面 GG/AM/AMPS 树脂在尼龙布袋里所受到的重力和接触面积较其在表面皿的大,所以在尼龙布袋 3d 之后的保水率比在表面皿的小;另一方面,水进入该树脂内部时,一部分水以自由水的形式存在,另

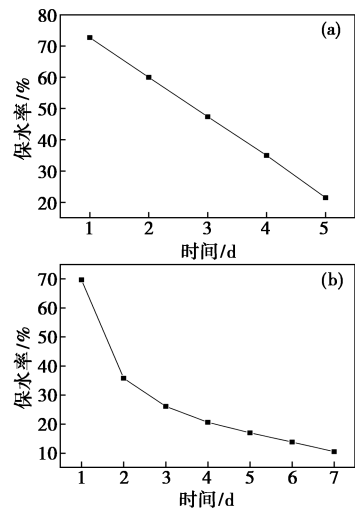


图 4 GG/AM/AMPS 树脂在表面皿下自然烘干(a)和尼龙布袋下自然烘干(b)的保水率

一部分则以亲水基团缔合形成束缚水,而束缚水比自由水稳定,较难析出,所以在自然状态 3d 后,该树脂内部的水主要是束缚水。

2.3 恒定温度下的保水率研究

图 5 是 GG/AM/AMPS 树脂在 70℃ 下的保水率与时间关系曲线。由图可知,GG/AM/AMPS 树脂在烘干 135min 后,保水率仍可达 56%,说明其保水性能良好。GG/AM/AMPS 树脂主要依靠氢键和范德华力等作用力吸收水分,在高温环境下,范德华力减弱,树脂维持水分的能力下降,网格收缩,发生相变,析出部分水分。随后,GG/AM/AMPS 树脂的水合结构被破坏,氢键作用减弱,水合结构发生相变^[12],水分子脱离。又因为氢键作用力大于范德华力,所以 GG/AM/AMPS 树脂在 70℃ 的条件下的水主要是发生氢键作用所残留下来的。

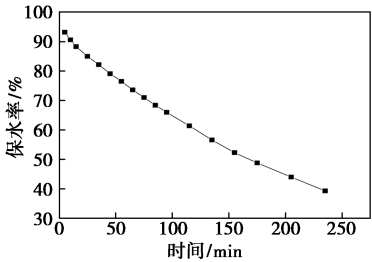


图 5 GG/AM/AMPS 树脂在 70℃ 下的保水率曲线

2.4 恒定压力下时间对保水率的影响研究

图 6 为 GG/AM/AMPS 树脂在 250g 砝码压力下的保水率曲线。由图可知,GG/AM/AMPS 树脂在 250g 的作用力下经过 50min 后,保水率仍达 64%,说明该树脂的保水性能优良。目前,普遍认为树脂吸水膨胀后,树脂内部主要存在自由水和结合水两种形式,而树脂的三维网络结构对水的运动产生一定的阻碍作用,所以树脂表现出较好的保水性。

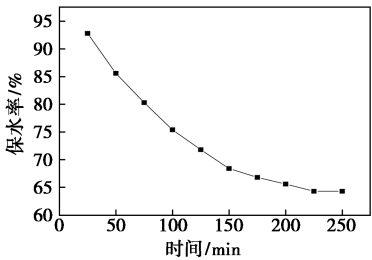


图 6 GG/AM/AMPS 树脂在 250g 砝码压力下的保水率

2.5 GG/AM/AMPS 树脂的吸水过程和溶胀动力分析

图 7 为 GG/AM/AMPS 树脂的吸水率曲线,图 8 为 GG/AM/AMPS 树脂的吸水速率曲线。由

图可知,GG/AM/AMPS 树脂的吸水率曲线(图 7)呈现上升的趋势,而吸水速率曲线(图 8)呈现出相反的趋势。图 8 中显示,GG/AM/AMPS 树脂在吸水 25min 后,吸水速率趋于平缓;此时吸水率达到 1210g/g(图 7),达到总吸水率的 44%。这是因为 GG/AM/AMPS 树脂在吸水前高分子链呈现固态束缚状态,当水分子进入树脂内部与亲水基团接触时,高分子链被激活,产生离子对,网格张开,内外环境产生渗透压^[13];通过渗透压差,该树脂继续吸水,当达到一定程度之后,一方面树脂内部的离子浓度降低,渗透压差减小;另一方面树脂的三维网络结构会产生弹性收缩力,当收缩力和网格的张力相等时,树脂吸水量达到饱和,此时吸水率达到最大值,而吸水速率则变为 0g/(g·min)。

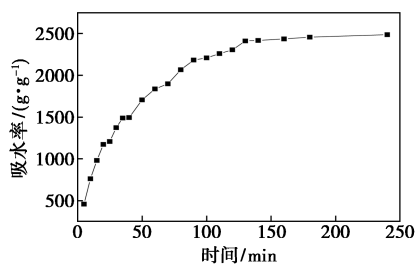


图 7 GG/AM/AMPS 树脂的吸水率曲线

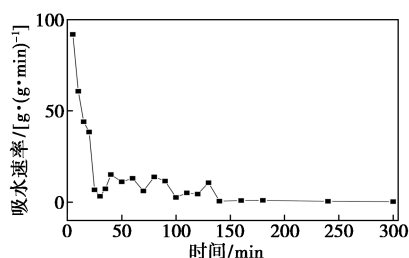


图 8 GG/AM/AMPS 树脂的吸水速率曲线

参照文献[14],对 GG/AM/AMPS 树脂的吸水过程做理论分析,假定树脂的吸水过程符合一级动力学方程,吸水时间为 t ,相应的吸水率为 Q_t ,则室温下该树脂的吸水速率见公式(1)。

$$dQ/dt = k(Q_e - Q_t) \quad (1)$$

积分并整理可得树脂吸水动力学方程公式(2):

$$\lg(Q_e - Q_t) = kt/2.303 + \lg(Q_e - Q_0) \quad (2)$$

式中, k 为吸水速率常数,g/(g·min); Q_e 为平衡吸水率,g/g; Q_0 为起始吸水率,g/g。

以 $\lg(Q_e - Q_t)$ 对 t 作图,斜率为吸水速率常数 k ,结果如图 9 所示。由图分析得知,实际情况和理论值虽有所误差,但是基本上符合一级动力学的要求,实验结果良好。

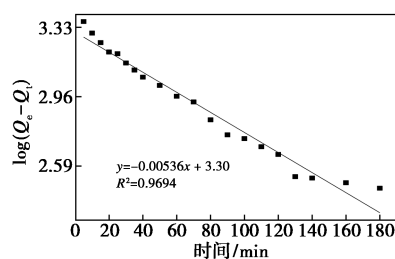


图 9 溶胀动力学分析图

2.6 GG/AM/AMPS 树脂的 FT-IR 分析

图 10 为 GG/AM/AMPS 树脂的 FT-IR 谱图。如图所示,3432cm⁻¹可能是一OH 或者 N—H 伸缩振动吸收峰;2933cm⁻¹是一CH₂—的特征峰;1667cm⁻¹是酰胺 C=O 的伸缩振动吸收峰;1547cm⁻¹是酰胺 II 带的吸收峰;1188cm⁻¹和 1044cm⁻¹分别为磺胺基对称和不对称伸缩振动吸收峰。由谱图分析可知,AM 和 AMPS 已接枝在 GG 上。

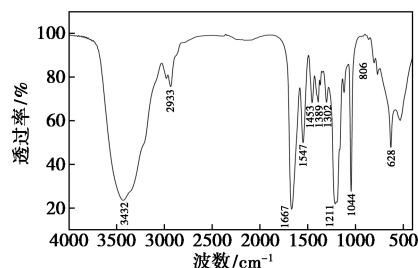


图 10 GG/AM/AMPS 树脂的 FT-IR 谱图

3 结论

(1)通过正交实验方法得出最佳反应条件为: $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}) = 1:1$, $\text{pH} = 8$, $\omega(\text{NMBA}) = 0.08\%$, $\omega(\text{KPS}) = 0.5\%$, $\omega(\text{GG}) = 3.6\%$,在该条件下树脂的吸水率较高。

(2)在 250g 砝码的压力作用下经过 50min 后,树脂的保水率良好;在温度为 70℃ 条件下烘干 135min,树脂仍然具备过半的保水率。说明树脂具有较好的保水性能,在食品、造纸等领域上有较大的潜在应用价值,有望成为一种新型的生物降解型高吸水性树脂。

参考文献

- [1] 徐磊,唐玉邦,虞利俊,等.高吸水树脂的性能及农业应用展望[J].江苏农业科学,2014,42(4):16-17.
- [2] 丁彬.TEMPO 体系促成的瓜尔胶选择性氧化反应研究[D].成都:四川大学,2006.
- [3] 钟亚兰.绿色高吸水性树脂的研究进展[J].化工新型材料,2010,38(6):13-15,39.

(下转第 215 页)