

Preparation and Swelling Behaviors of Guar Gum-g-Poly(Acrylic Acid)/OMMT Superabsorbent Composites

Na-li Chen¹, Hui-xia Feng², Bing Wang, Xia Zhao, Wei-xu Wen

College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

Email: ¹chennl168@lut.cn., ²fenghx@lut.cn

Abstract: With the natural guar gum(GG), montmorillonite modified by cetyl trimethyl ammonium bromide (OMMT), acrylic acid(AA) as raw materials, ammonium persulfate as initiator, N,N'-methylene bisacrylamide as crosslinker agent, novel guar gum-g-poly(acrylic acid)/OMMT(GG-g-PAA/OMMT) superabsorbent composites were prepared by graft polymerization in aqueous solution. The effect of the content of OMMT on the water absorbency and the swelling rate of the superabsorbent composites was studied. Water-retention properties and reswelling capabilities of the superabsorbent composites were also investigated. The results from FT-IR spectra showed that GG and OMMT participated in graft polymerization reaction with AA. The introduced 5% OMMT enhanced the water absorbency and the swelling rate of superabsorbent composites, improved reswelling capability. With the increase of the proportion of OMMT, the swelling rate of superabsorbent composites accelerated at the range of experiment research.

Keywords: guar gum; superabsorbent composites; OMMT; water absorbency; swelling behaviors

瓜儿胶-g-聚丙烯酸/OMMT 高吸水性树脂的制备及溶胀行为

陈娜丽¹, 冯辉霞^{2*}, 王冰, 赵霞, 温维旭

兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃兰州 中国 730050

Email: ¹chennl168@lut.cn, ²fenghx@lut.cn

摘要: 本文以瓜儿胶(GG)、季铵盐改性的蒙脱土(OMMT)和丙烯酸(AA)单体为原料,过硫酸铵为引发剂,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,在水溶液中通过接枝共聚反应制备了瓜儿胶-g-聚丙烯酸/OMMT(GG-g-PAA/OMMT)高吸水性树脂。研究了 OMMT 的含量对高吸水性树脂吸水倍率和吸水速率的影响,考察了 OMMT 的引入对高吸水性树脂保水性能和反复溶胀性能的影响。并用傅利叶变换红外光谱 (FT-IR)表征了高吸水性树脂的结构。结果表明: AA、GG 和 OMMT 共同参与了接枝共聚反应。引入 5%OMMT 时,不仅可以提高高吸水性树脂的吸水倍率、加速吸水速率,而且还可以改善树脂的反复溶胀性能。在实验研究的范围内,GG-g-PAA/OMMT 高吸水性树脂的吸水速率随 OMMT 含量的增加而加速。

关键词: 瓜儿胶;高吸水性树脂; OMMT;吸水倍率;溶胀

1 引言

高吸水性树脂是由含亲水性基团如羟基、酰胺基、

磺酸基、羧基等的小分子单体通过聚合反应和交联反应形成的一种低交联密度、不溶于水、高膨胀性的多孔三维网络结构的聚合物^[1]。它可以吸收自身质量的几百倍甚至上千倍的水,而且具有非常好的保水能力。目前,实际应用的高吸水性树脂主要是聚丙烯酸和聚丙烯酰胺类合成聚合物,存在生产成本低、耐盐碱性和

* 通讯联系人

基金项目: 甘肃省自然科学基金资助项目 (ZS021-A25-028-C; 3ZS062-B25-027; 3ZS-042-B25-008; 0809DJZA011)、国家科技部“科技人员服务企业行动项目” (2009GJG10041)

环境友好性差等缺点,制约了它的广泛应用^[2]。天然高分子具有成本低、可再生和生物可降解性好等合成聚合物无法比拟的优势,通过接枝聚合反应将其引入高吸水性树脂,不仅可以改变化学结构,而且还可以提高生物降解性,减小产品废弃后对环境的影响。瓜尔胶(GG)是一种天然的聚半乳甘露糖胶,从产于印度、巴基斯坦等地的瓜尔豆种子的胚乳中提取。可以用于制备高吸水性树脂^[3,4]。

蒙脱土(MMT)是一种 2:1 型三层结构硅酸盐,层间阳离子容易与有机阳离子发生交换。通过交换反应,将有机阳离子引入 MMT 片层间可增强其与有机基体的界面结合力,提高复合材料中有机相与无机相的相容性;同时有机化的蒙脱土层间距变大,有利于 MMT 片层与有机基体间实现纳米尺度的复合,并均匀分散在有机基体中^[5,6]。有机化的 MMT 与丙烯酸(AA)共聚以后能显著提高复合材料的强度和吸水性能^[7]。本文以 GG、季铵盐改性的蒙脱土(OMMT)和 AA 单体为原料,通过接枝共聚反应制备了一种生产成本较低、可生物降解、吸水性能优异的高吸水性树脂。研究了 OMMT 的含量对高吸水性树脂吸水倍率和吸水速率的影响,考察了 OMMT 的引入对高吸水性树脂保水性能和反复溶胀性能的影响,为实际应用奠定实验基础。

2 实验

2.1 主要原料

GG: 工业级,甘肃庆阳市井下化工厂; AA: 分析纯,天津大茂化学试剂厂; 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,天津市光复精细化工研究所。OMMT,实验室自制,使用前过 200 目网筛。其他试剂均为分析纯。

2.2 高吸水性树脂的制备方法

将 34mL NaOH (pH=12.5, 0.067 mol·L⁻¹)溶液加入到装有机械搅拌器、回流冷凝管、氮气导管和恒压滴液漏斗的 250mL 四口烧瓶中,向其中加入 1.2g GG 制得分散溶液。在持续搅拌下,将此溶液升温至 60℃并恒温 1h 后,向其中滴入含 0.1008g 引发剂 APS 的水溶液 4mL, 10min 后将反应物冷却至 40℃向其中滴入含 7.2g AA、8.7mL 8mol·L⁻¹ NaOH 溶液、25.2mg 交联剂 MBA 及一定质量的 OMMT 的混合溶液。滴加完后缓慢升温至 70℃,继续恒温反应 3h。整个实验过程均用氮气保护。反应结束后,将所得的产物置于鼓风干燥箱内,在 70℃下干燥至恒重,再将干树脂粉碎,过 40~80

目网筛。

2.3 高吸水性树脂的性能测定及结构表征

2.3.1 高吸水性树脂吸水(盐)倍率的测定

称取 0.05g (m₁)干燥的高吸水性树脂于 500mL 烧杯中,加入 250mL 蒸馏水(2%NaCl 水溶液),放置 4h 后达到溶胀平衡。将溶胀凝胶用 80 目网筛滤出,静置 10min 滤去多余水分。然后称出溶胀样品的质量(m₂),平行测定 3 次取平均值,按(1)式计算出高吸水性树脂的吸水(盐)倍率 Q_{eq}。

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

2.3.2 高吸水性树脂溶胀动力学的测定

准确称取 0.05g 高吸水性树脂置于 500mL 烧杯中,加入 200mL 蒸馏水,每隔一定时间将溶胀凝胶用 80 目网筛滤出多余的水,静置 10min,称出溶胀样品的质量,平行测定 3 次取平均值,根据(1)式计算出树脂在某一时刻的吸水倍率。

2.3.3 高吸水性树脂保水性能的测定

称取 50g 充分溶胀的凝胶样品平铺在 500mL 烧杯底部,室温下放置,每隔 0.5h 称量一次溶胀样品的质量(m)。按(2)式计算出高吸水性树脂的保水率。

$$\text{保水率} = m/50 \times 100\% \quad (2)$$

2.3.4 高吸水性树脂反复溶胀性能的测定

室温下将 0.05g 高吸水性树脂浸泡于 100mL 蒸馏水中,达溶胀平衡后,将其置于 100℃的烘箱中干燥完全。得到的吸水性树脂再次放入同体积的蒸馏水中,溶胀平衡后再次置于 100℃烘箱中干燥,如此反复,测定样品每次达溶胀平衡时的吸水倍率。

2.3.5 傅立叶红外(FT-IR)表征

采用 Nicolet AVTAR 360 FT-IR 型红外光谱仪,将试样与溴化钾(光谱纯)混合,研磨压片后,在 4000~400cm⁻¹ 范围内摄谱。

3 实验结果与讨论

3.1 OMMT 的含量对高吸水性树脂吸水性能的影响

本文考察了 OMMT 含量不同的高吸水性树脂在蒸馏水和 2% NaCl 溶液中吸水性能,其结果见 Fig 1。

由 Fig 1 可以看出:OMMT 含量小于 5%时,高吸水性树脂的吸水倍率呈增大的趋势;含量为 5%时,吸水倍

率最大(在蒸馏水和 2%NaCl 溶液中的分别达 $454\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $38\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$);当 OMMT 含量大于 5%以后,高吸水性树脂吸水倍率开始降低,含量增至 20%时,吸水倍率仍高于 OMMT 含量为 0%时的。表明 OMMT 的引入增加了高吸水性树脂的吸水倍率。OMMT 表面上具有反应性的官能团-OH,可与 AA 和 GG 一起参与接枝共聚反应,增加交联点,改善高吸水性树脂的网络结构,从而增加吸水倍率。另外,MMT 经过有机化改性后,层间距扩大,片层上的负电荷减小,聚合物可以插层到 MMT 片层间,MMT 片层及其表面的有机基团可以阻止接枝链的相互缠绕,削弱分子链上-COOH 间氢键的相互作用,减少物理交联,改善网络结构,增加吸水倍率。吸水倍率与交联度成反比,要让高吸水性树脂具有较高的吸水能力,就必须让其在不溶于水的情况下具有最低的交联度。当 OMMT 含量大于 5%以后,高吸水性树脂中 OMMT 上的-OH 交联点增多,高吸水性树脂的交联度增加,网络空间减小,溶胀能力变差,并且未参与反应的 OMMT 会以物理填充的方式进入到高吸水性树脂的网络中,占据网络空间,影响网络结构,从而使 OMMT 含量越高(大于 5%以后),高吸水性树脂的吸水倍率越低^[8]。

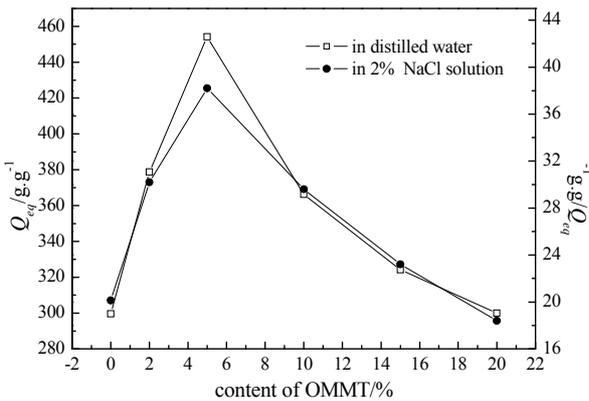


Fig 1, Effect of OMMT content on superabsorbent composites water (salt) absorbency

3.2 OMMT 的含量对高吸水性树脂溶胀动力学的影响

Fig 2 是 OMMT 含量不同的高吸水性树脂的吸水速率曲线。由图可知引入 OMMT 后高吸水性树脂的吸水速率均明显加快,OMMT 含量高的高吸水性树脂优先达到溶胀平衡。OMMT 含量为 0%的样品在初始

时吸水倍率较低,而其它三种样品初始时的吸水倍率就较高。当浸入时间为 27min 时,OMMT 含量为 5%、10%和 20%样品的吸水倍率分别占其平衡吸水倍率的 86.77%、98.64%、99.54%,而 OMMT 含量为 0%的样品的占其平衡吸水倍率的 78.11%。引入 OMMT 后高吸水性树脂具有更快的吸水速率和更高的吸水倍率,这进一步佐证了 OMMT 与 GG、AA 共同参与了聚合反应,形成了规整的三维网络结构,因而有利于改善树脂的吸水速率和吸水倍率。

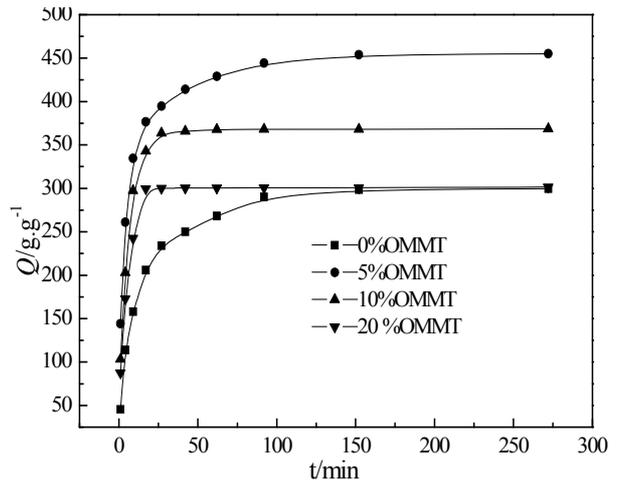


Fig 2, Swelling kinetic curves of superabsorbent composites with different OMMT

3.3 OMMT 的引入对高吸水性树脂保水性能的影响

为了研究 OMMT 的引入对高吸水性树脂保水性能的影响,测定了 OMMT 含量为 0%、5%的高吸水性树脂在室温时的保水性能,保水曲线如 Fig 3 所示。由图可知 OMMT 含量为 5%的高吸水性树脂的保水性能略微好于含量为 0%的。表明 OMMT 的引入对高吸水性树脂的保水性能具有一定的改良作用。高吸水性树脂凝胶室温保存 3h 时,OMMT 含量为 0%、5%的高吸水性树脂的保水率分别为 95.66%、95.8%,含 5%OMMT 的高吸水性树脂的保水率高于不含的 0.14%;保存 5h 时,OMMT 含量为 0%、5%高吸水性树脂的保水率分别为 90.82%、91.8%,含 5%OMMT 的高吸水性树脂的保水率高于不含的 0.98%。说明随保存时间的延长,含 OMMT 的高吸水性树脂表现出更好的保水性能。

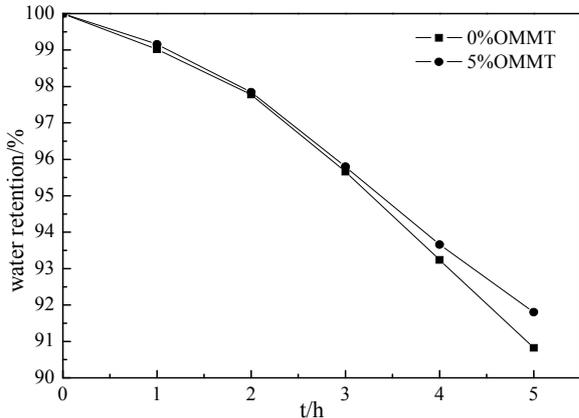


图 3, OMMT 的引入对高吸水性树脂的保水性能的影响

Fig 3, Effect of introduced OMMT on water-retention properties of superabsorbent composites

3.4 OMMT 的引入对高吸水性树脂反复溶胀性能的影响

做为一种新型树脂材料,反复吸水性能是评价其实际应用性的一项重要指标。本文对 OMMT 含量为 0%、5%的高吸水性树脂的反复吸水性能进行了测定。实验结果如 Fig 4。

由 Fig 4 可以看出,随反复溶胀次数的增加,OMMT 含量为 0%、5%的高吸水性树脂的吸水倍率都下降。但经过 6 次反复溶胀之后,OMMT 含量为 0%、5%的高吸水性树脂的吸水倍率分别能保持初始时的 25.56%、77.23%,由此可知 OMMT 的引入改善了树脂的反复溶胀性能。以上分析结果表明该高吸水性树脂具有较好的反复溶胀性能,可以重复使用。

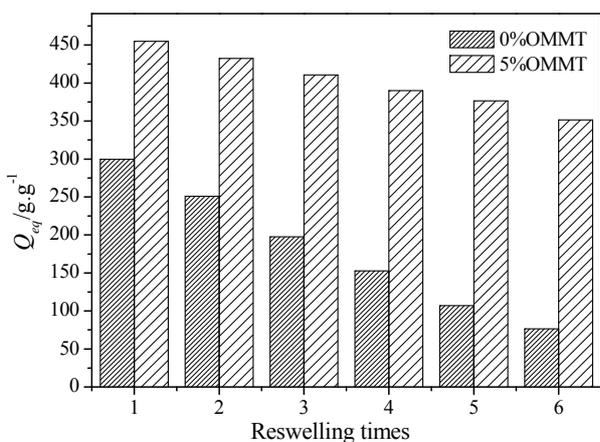


图 4, OMMT 的引入对高吸水性树脂反复溶胀性能的影响

Fig 4, Effect of introduced OMMT on reswelling capabilities of superabsorbent composites

3.5 FT-IR 光谱分析

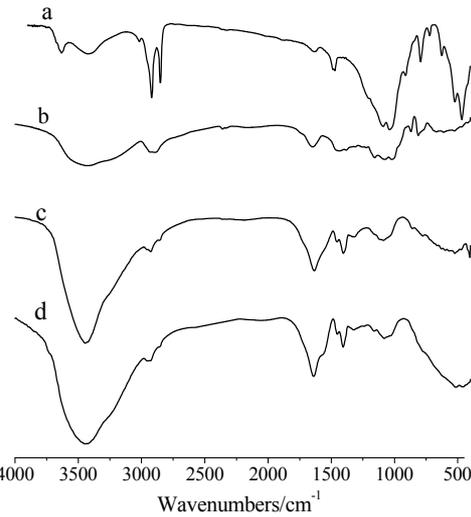


图 5, OMMT(a),GG(b), 0%OMMT 高吸水性树脂(c),5%OMMT 高吸水性树脂(d)的 FT-IR 谱图

Fig 5, The FT-IR spectra of (a) OMMT,(b)GG, (c) superabsorbent composites (0%OMMT), (d) superabsorbent composites (5%OMMT)

Fig 5 是 OMMT、GG 和 OMMT 含量为 0%、5% 的高吸水性树脂的 FT-IR 光谱图。a 线在 1089cm^{-1} 和 1039cm^{-1} 处出现了 Si-O 伸缩振动峰和 Si-O-Si 骨架振动峰, 522cm^{-1} 处的吸收峰为 Si-O 弯曲振动峰。在 2919cm^{-1} 和 2850cm^{-1} 附近的双峰为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 中的 C-H 不对称伸缩振动和对称伸缩振动的吸收峰, 1471cm^{-1} 和 723cm^{-1} 处出现 $-\text{CH}_2-$ 一面内弯曲振动、弱的面外弯曲振动特征吸收峰,这些都是季铵盐中的有机基团的吸收峰,表明季铵盐中的有机链插入到 MMT 的硅酸盐片层间。b 曲线在 1022cm^{-1} 、 1078cm^{-1} 和 1157cm^{-1} 处的吸收峰为 C-O(H) 的伸缩振动吸收峰, 1646cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{OH}$ 的弯曲振动,这些吸收峰在聚合反应后基本消失,说明瓜儿胶分子中的一 OH 参与了接枝共聚反应。c 曲线在 1456cm^{-1} 、 1405cm^{-1} 处出现 $-\text{COO}^-$ 的对称伸缩振动峰;d 曲线在 1453cm^{-1} 、 1406cm^{-1} 处出现 $-\text{COO}^-$ 的对称伸缩振动峰,表明高吸水性树脂中 AA 已接枝到 GG 骨架上。d 曲线 516cm^{-1} 处出现的微弱吸收峰为 Si-O 弯曲振动峰(由于 OMMT 的含量较低),较 a 曲线中的有一定的位移;d 曲线中 $-\text{COO}^-$ 的对称伸缩振动吸收峰较 c 曲线中的有相对位移,这些都可以说明 OMMT 参与了聚合反应。以上分析可以说明,OMMT 与 GG、AA 共同参

与接枝共聚反应,形成了以 GG 为主要骨架结构的高吸水性树脂。

4 结论

以可再生、可生物降解的天然 GG、OMMT 和 AA 为原料,采用水溶液聚合的方法成功制备了瓜儿胶接枝型高吸水性树脂。该高吸水性树脂在蒸馏水中的吸水倍率可达到 $454\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。5%OMMT 的引入可以很好的提高吸水性树脂的吸水倍率、吸水速率,改善其反复溶胀性能;在实验研究范围内随 OMMT 含量的增加,高吸水性树脂的吸水速率加快。FT-IR 分析结果表明,OMMT 与 GG、AA 共同参与了聚合反应。

References(参考文献)

- [1] Jihuai Wu, Jianming Lin, Yuelin wei. High Water Absorbing and Holding Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
吴季怀, 林建明, 魏月琳. 高吸水保水材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] Aiqin Wang, Junping Zhang. Organic-Inorganic Superabsorbent Composites[M]. Beijing: Science Press, 2006
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.
- [3] Wenbo Wang, Yian Zheng, Aiqin Wang. Synthesis and Properties of Superabsorbent Composites Based on Natural Guar Gum and Attapulgite[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19: 1852-1859.
- [4] Wenbo Wang, Aiqin Wang. Effects of Crosslinking Degree on the Properties of Guar gum-g-Poly(Acrylic Acid)/Sodium Humate Superabsorbents[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(12): 41-44.
王文波,王爱勤. 交联度对瓜尔胶-g-聚丙烯酸/腐植酸钠高吸水性树脂性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(12): 41-44.
- [5] Dana Kubies, Jaroslav Ščudla, Rudolf Puffr, et al. Structure and Mechanical Properties of Poly(L-Lactide)/Layered Silicate Nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(4): 888-899.
- [6] Haifang Zheng, Feng Cheng, Liutao Yang. The Study on the Synthesis of Acrylic Resin /Montmorillonite Nanocomposite[J]. Chemical Research and Application, 2008, 20(10): 1323-1326.
郑海芳, 成丰, 杨柳涛, 等. 丙烯酸树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备研究[J]. 化学研究与应用, 2008, 20(10): 1323-1326.
- [7] Pingsheng Liu, Li Li, Ninglin Zhou, et al. Synthesis of Montmorillonite/Poly (Acrylic Acid) Super Absorbent Resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(3): 44-48.
刘平生, 李利, 周宁琳, 等. 蒙脱土/聚丙烯酸高吸水性树脂的合成[J]. 复合材料学报, 2006, 23(3): 44-48.
- [8] Wenbo Wang, Aiqin Wang. Preparation, Characterization and Properties of Superabsorbent Nanocomposites Based on Natural Guar Gum and Modified Hectorite[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77: 891-897.