

超大多孔水凝胶的制备及吸附性能研究

柯爱茹¹ 林松柏^{1,2} 欧阳娜² 袁丛辉¹ 全志龙¹

(1. 华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362021; 2. 黎明职业大学, 泉州 362000)

摘要 以 Na_2CO_3 为发泡剂, 聚(氧化乙烯/氧化丙烯) (PF127) 为泡沫稳定剂, N, N' -亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 为交联剂, 过硫酸铵 (APS) 及 N, N, N', N' -四甲基乙二胺 (TMEDA) 为氧化还原引发剂, 利用发泡技术合成了羧甲基纤维素钠 (CMC) 接枝丙烯酸 (AA) 和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 超大多孔水凝胶 (SPH), 并应用于处理阳离子红染料溶液。研究表明, 该水凝胶具有超大多孔结构且具有良好的热稳定性; 在 $m(\text{AA}) : m(\text{AMPS}) = 8 : 2$, $w(\text{MBA}) = 0.02\%$, $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 65\%$, $w(\text{PF127}) = 0.2\%$ 时制得的凝胶吸蒸馏水倍率及吸 0.9% 盐水倍率分别达 1281、143 g/g, 10 min 时已基本达到溶胀平衡; 该 SPH 对阳离子红染料溶液具有良好的脱色效果, 脱色率达 98%。

关键词 泡沫体系分散聚合法 超大多孔水凝胶 快速溶胀 吸附脱色

水凝胶的吸水能力很强, 但其在粉末状态下达到溶胀平衡仍需数小时甚至几天, 这给其应用带来了很大局限^[1]。而通过向水凝胶中引入多孔结构, 使孔与孔之间相互串连贯通形成毛细通道, 水凝胶便可在几分钟内达到溶胀平衡。制备多孔水凝胶的方法主要有相分离法、模板法、致孔剂法、冷冻干燥法及发泡法等。与其它方法相比, 发泡法制备的水凝胶孔径为几十甚至几百微米, 远大于微孔 (10 ~ 100 nm) 水凝胶和大孔 (100 nm ~ 10 μm) 水凝胶的范畴, 称之为超大多孔水凝胶 (SPH)。1998 年 SPH 作为高吸水性树脂的一个独立分类被研究。SPH 溶胀速率非常快, 且溶胀速率与树脂颗粒的大小无关, 这对于克服通常粉末水凝胶的溶胀速率较低的不足具有一定的实际应用意义。目前国外有关发泡法制备 SPH 的报道较多^[2-9], 而国内则鲜有文献报道。发泡法所得 SPH 主要应用于组织工程材料、药物的可控载送与释放等领域。近两年来人们利用 SPH 作为吸附剂将染料从印染废水中去除^[10], 得到了很好的脱色效果, 并克服了污泥增多而造成二次污染的缺点, 具有耐久性、可循环使用等优点。

笔者采用发泡法制备了溶胀度高且溶胀速率快的羧甲基纤维素钠 (CMC) 接枝丙烯酸 (AA) 和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) [CMC-g-(AA-co-AMPS)] SPH^[11-13], 研究了各组分分配比对体系凝胶化及泡沫化过程的影响。并将此 SPH 应用于吸附红色染料废水中最难处理的阳离子红 X-GRL。

1 实验部分

1.1 原材料

CMC、 Na_2CO_3 、氯化钠、环己烷: CP, 广东汕头西陇化工厂;

AMPS: CP, 山东寿光联盟精细化工有限公司;

AA、 N, N, N', N' -四甲基乙二胺 (TMEDA)、过硫酸铵 (APS)、 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺 (MBA): CP, 中国医药集团上海化学试剂公司;

聚(氧化乙烯/氧化丙烯): PF127, 工业级, 南京威尔化工有限公司;

乙醇: AP, 广东汕头西陇化工厂;

阳离子红 X-GRL: 上海庆成染料化工有限公司。

1.2 仪器、设备

真空干燥箱: ZF-6020 型, 上海精宏实验设备有限公司;

紫外分光光度计: UNIC2800H 型, 尤尼柯(上海)仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet Nexus-470 型, 美国 Nicolet 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-3500N 型, 日本日立公司;

差热-热重联用仪: TA-5200 型, 美国 TA 公司。

1.3 试样制备

将一定量的 CMC、PF127、蒸馏水加入装有搅拌装置的 250 mL 的三口瓶中, 充分搅拌糊化。依次加入适量 Na_2CO_3 、AA 及 AMPS, 快速搅拌至充分发泡, 迅速加入交联剂 MBA、引发剂 APS 及 TMEDA、另一部分 AA 和 Na_2CO_3 , 10 s 后停止搅拌, 静置 8 min。产物用乙醇浸泡脱水后置于 50 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中烘干, 得到 CMC-g-(AA-co-AMPS) SPH。

采取同样的比例, 不加 PF127 及 Na_2CO_3 , 用溶液法制得普通无孔水凝胶。

1.4 性能测试

(1) 溶胀性能

称取一定量的干凝胶, 放入蒸馏水(或质量分数 0.9% 的盐水)中浸泡, 待凝胶达到溶胀平衡后取出, 用滤纸擦干表面水分, 称重。水凝胶的平衡溶胀率由式(1)计算:

$$Q = (W_2 - W_1) / W_1 \quad (1)$$

式中: Q ——吸液倍率;

W_1 ——干凝胶的质量, g;

W_2 ——吸收液体后凝胶的质量, g。

水凝胶达到溶胀平衡时, 记录对应的溶胀平衡时间。

(2) 密度

密度 $\rho = W_1 / V_1$, 其中 V_1 为干凝胶的体积。在试管中加入一定量的环己烷, 用镊子将样品置于其中, 用游标卡尺测定试管的内径, 通过测定环己烷液面高度的变化求得 V_1 。

(3) 吸附性能

将一定量的干凝胶与已知浓度的染料溶液混合, 在恒温振荡器中振荡, 经过足够长的时间, 使其达到吸附平衡。采用紫外分光光度计测定吸附前后溶液的吸光度, 由标准曲线方程计算出染料的质量浓度, 根据式(2)、式(3)计算脱色率 D 及吸附容量 Q_e :

$$D = [(A_0 - A_e) / A_0] \times 100\% \quad (2)$$

$$Q_e = V(C_0 - C_e) / W_1 \quad (3)$$

式中: A_0 、 A_e ——分别为染料溶液初始和最终吸光度;

V ——染料溶液体积, L;

C_0 、 C_e ——分别为染料溶液的初始及最终质量浓度, mg/L。

(4) 结构表征

采用 FTIR 仪测定材料的特征吸收峰;

将样品表面镀金, 采用 SEM 在 15 kV 电压下观察样品形貌并拍照;

采用差热-热重联用仪在 N_2 气氛下以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由室温升至 900°C 左右, 由记录仪记录热分解曲线。

2 结果与讨论

2.1 SPH 的合成工艺

泡沫法制备 SPH 主要包括凝胶化和泡沫化两

个过程。SPH 溶胀性能受孔洞尺寸分布的影响, 而泡沫法所制 SPH 的孔洞尺寸受体系凝胶化与泡沫化的同步性影响。因此要得到最佳的合成工艺, 关键在于调整各组分的配比, 控制体系凝胶化和泡沫化的同步性。

2.1.1 AA 与 AMPS 质量配比的影响

图 1 示出 AA 与 AMPS 质量比对 SPH 吸液倍率的影响。由图 1 可以看出, 随着 AMPS 用量的增加, SPH 的吸液倍率呈先增大后减小趋势。引入 AMPS 单体, 一方面使聚合物链上引入了比 $-\text{COOH}$ 亲水性、耐盐性更强的磺酸基团, 从而大大改善了聚合物的亲水能力及抗电解质能力, 使 SPH 的吸液倍率呈上升趋势。但由于磺酸基团体积较大, 过多的磺酸基团会抑制树脂吸水时三维空间结构的膨胀, 导致吸液性能下降。另外, 对于泡沫法, 由于泡沫体系的持续时间较短, 因此一般采用聚合活性较高的单体。AA 的聚合活性高于 AMPS, 相对于 AA, AMPS 会使得凝胶化过程滞后, 将直接影响共聚物交联程度, 导致 SPH 可溶部分增多, 吸液倍率降低。当 AA 与 AMPS 的质量配比为 8:2 时, 可以获得最佳的吸液倍率。

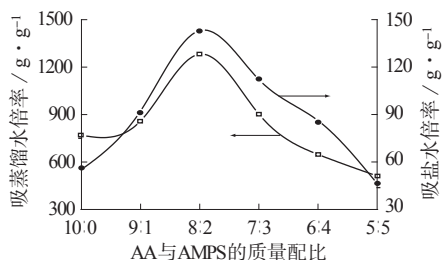


图 1 AA 与 AMPS 质量配比对 SPH 吸液倍率的影响

2.1.2 交联剂 MBA 用量的影响

图 2 示出交联剂 MBA 用量对 SPH 吸液倍率的影响。由图 2 可以看出, 当 MBA 的质量分数为 0.02% 时, SPH 的吸液性能最好, 此时既满足了低交联的要求, 又能形成有效的交联网络结构。另外, 实验发现, 交联剂含量的提高有助于凝胶化过程的快速进行, 提高产品的孔隙率。同时也使得 SPH 的刚

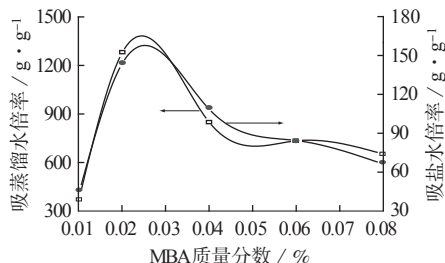


图 2 交联剂用量对 SPH 吸液倍率的影响

性不断提高,使其在烘干过程中能更好地保持多孔结构,防止孔洞坍塌。表 1 为不同交联剂含量对 SPH 凝胶性能的影响。从表 1 可以看出,随着交联剂用量的增加,SPH 的溶胀速率加快、密度减小。

表 1 交联剂用量对 SPH 凝胶性能的影响

交联剂质量 分数 / %	吸蒸馏水倍率 / $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	溶胀时间 / min	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
0.01	371	13	1.13
0.02	1 281	10	0.90
0.04	848	7	0.71

2.1.3 发泡剂 Na_2CO_3 用量的影响

图 3 示出 Na_2CO_3 用量对 SPH 吸液倍率的影响。 Na_2CO_3 一方面与酸性基团作用释放出气体,其用量影响了体系的泡沫化程度。由图 3 可知,随着 Na_2CO_3 用量的增加,体系的泡沫化程度更加充分。但 Na_2CO_3 太多时,体系的泡沫化过程不易控制,产生的孔洞分布不均匀,SPH 的吸液性能受到影响。另一方面, Na_2CO_3 还可作为中和剂起到调节体系 pH 的作用。在本实验中,采用 APS/TMEDA 引发体系,其中 TMEDA 主要起催化剂的作用,通过 TMEDA 催化 APS 自由基的生成,进而引发体系,其适宜的 pH 是 7 ~8,当低于此 pH 值时, TMEDA 被质子化而无法促进 APS 自由基的产生。当 Na_2CO_3 质量分数为 65% 时,体系泡沫化最充分且最适宜体系引发并进行凝胶化过程。

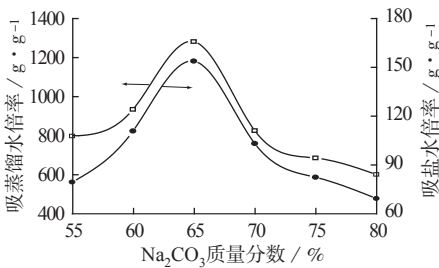


图 3 Na_2CO_3 用量对 SPH 吸液倍率的影响

2.1.4 泡沫稳定剂 PF127 用量的影响

PF127 是一种非离子型表面活性剂,是聚氧化乙烯和聚氧化丙烯的嵌段共聚物,能降低气泡膜与空气的表面张力,提高气泡膜的粘度,起到稳定泡沫的作用;同时它可以降低体系中单体与 CMC、各助剂间的接触表面能,促进凝胶化过程。图 4 示出 PF127 用量对 SPH 吸液倍率的影响。由图 4 可知,当 PF127 用量较少时,体系形成的泡沫容易破裂,持续时间短,体系很不稳定,且反应前期就有大量气体逸出带走大量的聚合热,使反应温度不够,影响凝胶化过程。当 PF127 的质量分数为 0.2% 时,SPH

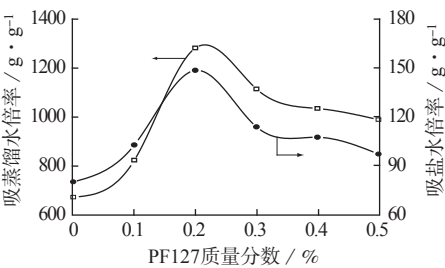


图 4 PF127 用量对 SPH 吸液倍率的影响

的吸液倍率最大,此时泡沫化体系达到最高点时所持续的时间最长,凝胶性能最好。

2.2 SPH 的溶胀性能

根据上述最佳工艺配方所制 SPH 的吸蒸馏水倍率可达 1 281 g/g,吸盐水倍率达 143 g/g。表 2 示出所制 SPH 与普通无孔水凝胶的性能对比。由表 2 可看出,与普通无孔水凝胶相比,多孔结构使得 SPH 的密度明显减小,吸蒸馏水倍率也得到提高,10 min 时已基本达到溶胀平衡,而普通无孔水凝胶需要 720 min。多孔结构大大提高了 SPH 的比表面积,增强了其表面亲水性。在孔洞间毛细管力的作用下,溶液在凝胶网络间的扩散速度显著提高。

表 2 SPH 与普通无孔水凝胶的性能比较

材料	吸蒸馏水倍率 / $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	溶胀时间 / min	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
普通无孔水凝胶	983	720	1.57
SPH	1 281	10	0.90

2.3 SPH 的结构表征

2.3.1 FTIR 分析

图 5 示出 CMC 及 CMC-g-(AA-co-AMPS) 的 FTIR 谱图。

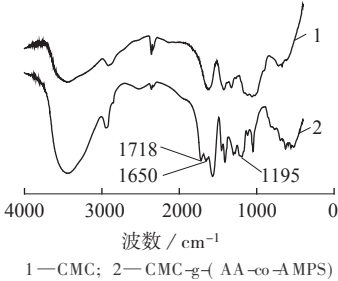


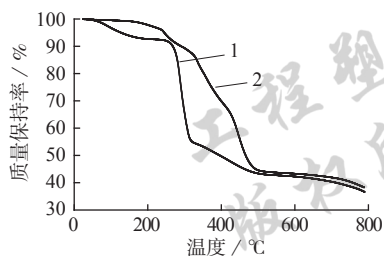
图 5 CMC 和 CMC-g-(AA-co-AMPS) 的 FTIR 谱图

由图 5 可以看出,两曲线均在 1 600、1 417 cm^{-1} 处出现 CMC 分子羧酸盐 C=O 的特征吸收峰,在 1 068 cm^{-1} 处出现纤维素醚 $\beta(1,4)$ 二苷键的特征吸收峰,在 3 400 cm^{-1} 处出现纤维素环上受氢键影响的一OH 伸缩振动峰;而 CMC-g-(AA-co-AMPS) 还在 1 718 cm^{-1} 处出现了一COOH 中 C=O 的伸缩振动吸收峰,1 195 cm^{-1} 处出现了一SO₃H 的

特征吸收峰, $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 $-\text{CONH}$ 中 $\text{C}-\text{O}$ 的特征吸收峰。这说明通过发泡法成功制得了 $\text{CMC-g-(AA-co-AMPS)}\ \text{SPH}$ 。

2.3.2 热重(TG)分析

图6为 CMC 与 $\text{CMC-g-(AA-co-AMPS)}$ 的 TG 曲线。从图6可以看出, CMC 有3个失重区域: 小于 $250\ ^\circ\text{C}$ 时, 主要是样品脱除水分及葡萄糖环的去氧作用, 这一阶段失重不大; $250\sim 335\ ^\circ\text{C}$, 由于大分子中 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 氧化, 即大分子链的分解阶段, CMC 急剧失重; 大于 $335\ ^\circ\text{C}$ 时, 羧甲基纤维素的四碳残余物芳环化, 逐渐形成石墨结构, 此时失重比较缓慢。 $\text{CMC-g-(AA-co-AMPS)}$ 的热失重过程也存在上述3个区域, 但是在第二区域即大分子链的分解阶段, 温度范围为 $250\sim 410\ ^\circ\text{C}$, 且分解较为平缓, 说明接枝共聚物存在一定的三维网络结构, 提高了大分子链的分解温度, 扩大了分解区域, 耐热性能较 CMC 有较明显的改善。这对于 $\text{CMC-g-(AA-co-AMPS)}$ 用于处理高温染料废水具有一定的实际应用意义。



1— CMC ; 2— $\text{CMC-g-(AA-co-AMPS)}$

图6 CMC 及 $\text{CMC-g-(AA-co-AMPS)}$ 的 TG 曲线

2.3.3 SEM 分析

图7为 SPH 的 SEM 照片。从图7可以看出, 材料表面分布着很多互相贯穿的孔洞, 孔径分布在 $100\sim 500\ \mu\text{m}$, 属于超大孔范畴。说明用泡沫法制得的凝胶在烘干后仍可保持良好的多孔结构, 从而获得良好的溶胀性能。

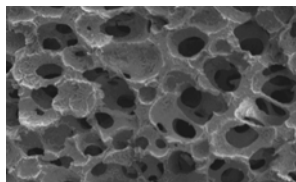


图7 SPH 的 SEM 照片 ($\times 60$)

2.4 SPH 对阳离子红染料的吸附性能

2.4.1 SPH 用量对吸附性能的影响

在保持染料质量浓度 $30\ \text{mg/L}$ 不变的情况下, 改变 SPH 的用量, 探讨其对染料的吸附情况, 结果如图8所示。从图8可以看出, 随着 SPH 用量的增

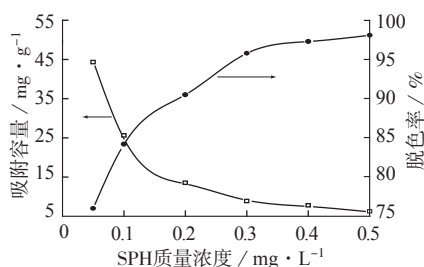


图8 SPH 用量对阳离子红染料吸附性能的影响

大, 染料的吸附容量有下降的趋势, 而它的脱色率呈上升趋势, 高达 98% , 吸附容量最高达 $44.7\ \text{mg/g}$ 。 SPH 中含有一 COOH 、一 SO_3Na 、一 COONa 等阴离子基团, SPH 用量增加时, 阴离子基团随之增加, 而染料分子中含有大量的阳离子基团, 带有正电荷。大量阴离子的存在, 增加了与阳离子基团的作用, 脱色率不断增大, 当吸附的染料相同时, SPH 的质量浓度越小, 单位用量的 SPH 利用率反而越高, 吸附容量越大。随着 SPH 质量浓度的增加, 吸附染料的质量趋于平衡, 吸附容量反而下降。这也说明了 SPH 对阳离子染料的吸附作用是一个平衡过程。

2.4.2 染料质量浓度对吸附性能的影响

保持 SPH 的质量浓度 ($0.3\ \text{mg/L}$) 不变, 改变染料的质量浓度, 测得染料质量浓度对 SPH 吸附性能的影响, 如图9所示。

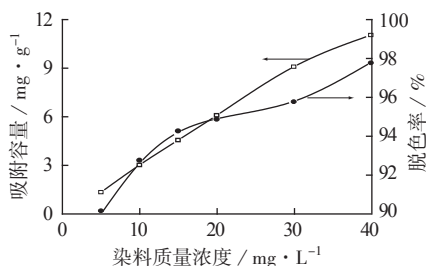


图9 染料质量浓度对 SPH 吸附性能的影响

从图9可以看出, SPH 对阳离子红染料的脱色率及吸附容量均随着染料质量浓度的增加而增大。在 SPH 质量浓度保持不变的情况下, 随着染料质量浓度的增大, 与单位活性基团发生作用的染料量也增大, 所以吸附容量增大。同时, 染料的脱色率也不断增加, 脱色率高达 98% 。 SPH 对染料的脱色率主要依靠阴、阳离子基团间的相互吸引作用, 同时还包括在聚合物网络中分子进一步聚集所发生的絮凝作用。

3 结论

(1) 采用发泡法合成 $\text{CMC-g-(AA-co-AMPS)}\ \text{SPH}$, 其最佳工艺条件为: $m(\text{AA}) : m(\text{AMPS}) = 8 : 2$, $w(\text{MBA}) = 0.02\%$, $w(\text{PF127}) = 0.2\%$, $w(\text{Na}_2\text{CO}_3)$

= 65%, 制得 SPH 的吸蒸馏水倍率可达 1 281 g/g, 吸盐水倍率达 143 g/g, 10 min 时基本达到溶胀平衡, 在保持高溶胀率的同时, 显著提高了溶胀速率。

(2) CMC-g-(AA-co-AMPS) 较 CMC 的热稳定性明显提高。

(3) SPH 对阳离子红染料废水具有很好的脱色效果, 脱色率达到 98%。

参考文献

[1] 卢国冬, 燕青芝, 宿新泰, 等. 多孔水凝胶研究进展[J]. 化学进展, 2007, 19(4): 485-493.

[2] Omidian H, Rocca J G, Park K. Advances in superporous hydrogels [J]. Journal of Controlled Release, 2005, 102(1): 3-12.

[3] Chen J, Park K. Synthesis and characterization of superporous hydrogel composites[J]. Journal of Controlled Release, 2000, 65(1-2): 73-82.

[4] Tang Cui, Yin Chunhua, Pei Yuanying, et al. New superporous hydrogels composites based on aqueous carbopol solution (SPHCs): Synthesis, characterization and in vitro bioadhesive force studies [J]. European Polymer Journal, 2005, 41(3): 557-562.

[5] Dorkoosh F A, Brussee J, Verhoef J C, et al. Preparation and NMR characterization of superporous hydrogels (SPH) and SPH composites[J]. Polymer, 2000, 41: 8 213-8 220.

[6] Kim D, Park K. Swelling and mechanical properties of superporous hydrogels of poly (acrylamide-co-acrylic acid) /polyethylenimine interpenetrating polymer networks [J]. Polymer, 2004, 45: 189-196.

[7] Chen J, Park H, Park K. Synthesis of superporous hydrogels: Hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1999, 44(1): 53-62.

[8] Gemeinhart R A, Park H, Park K. Pore structure of superporous hydrogels[J]. Polymer for Advanced Technologies, 2000(11): 617-625.

[9] Kabiri K, Omidian H, Hashemi S A. Synthesis of fast-swelling superabsorbent hydrogels: Effect of crosslinker type and concentration on porosity and absorption rate[J]. European Polymer Journal, 2003, 39: 1 341-1 348.

[10] Doungporn Y, Wiyong K, Orawon C, et al. Synthesis and swelling properties of poly[acrylamide-co-(crotonic acid)] superabsorbents [J]. Reactive & Functional Polymers, 2007, 67: 865-882.

[11] 李云龙, 林松柏, 吴宏, 等. 聚丙烯酰胺季铵化改性及吸附性能[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2004, 25(3): 266-269.

[12] 林松柏, 吴季休, 蓝心仁, 等. AM-g-CMC/高岭土高吸水性复合材料研究[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(8): 11-14.

[13] 李云龙, 林松柏, 姚康德, 等. P(AMPS+AM)/SiO₂ 高吸水性杂化材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(6): 213-216.

PREPARATION OF SUPERPOROUS HYDROGELS AND STUDY ON ADSORPTIVE CAPABILITY

Ke Airu¹, Lin Songhai^{1,2}, Ouyang Na², Yuan Conghui¹, Quan Zhilong¹

(1. College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China;
2. Lining Vocational University, Quanzhou 362000, China)

ABSTRACT The superporous hydrogels of carboxymethyl cellulose (CMC)-graft-acrylic acid (AA) and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) is synthesized by dispersion polymerization in foam state with sodium carbonate (Na₂CO₃) as foaming agents, polyoxyethylene-polyoxypropylene (PF127) as dispersion dosage, N,N'-methylene-bis-acrylamide (MBA) as crosslinker, ammonium persulfate (APS) and N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA) as redox initiators. The hydrogel is used to treat X-GRL dyeing wastewater. The results show that the hydrogel had superporous structure and good heat stability. The hydrogel prepared at conditions of m(AA) m(AMPS) = 8 2, w(MBA) = 0.02%, w(PF127) = 0.2%, w(Na₂CO₃) = 65% can absorb 1 281g distilled water and 148 g 0.9% NaCl solution per gram and reaches the absorbency equilibrium in 10 min. The hydrogel have a good decoloring effect on X-GRL dyeing wastewater, with the decoloration rate can reaching 98%.

KEYWORDS dispersion polymerization in foam state, superporous hydrogel, fast swelling, adsorption decoloring

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____ 邮政编码 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ E-mail: _____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031