

CMC-P(AA-AM)水凝胶的制备及溶胀性能测定

王向鹏*, 郑云香, 宗丽娜, 张春晓, 张雅静
(山东石油化工学院化学工程学院, 山东 东营 257061)

摘要:以羧甲基纤维素钠(CMC)为原料、丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为单体、偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐(VA-044)为引发剂、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)为交联剂制备了CMC-P(AA-AM)水凝胶,研究了聚合条件对其溶胀性能的影响,通过单因素试验确定最佳聚合条件;利用傅里叶红外光谱、热失重对水凝胶结构进行表征;重点考察了水凝胶在不同盐、pH及表面活性剂溶液中的溶胀性能。结果表明,CMC、VA-044、NMBA、AM占AA的质量分数分别为9%、0.7%、0.7%、33.3%时,水凝胶溶胀倍率最大,为253.2 g/g。CMC-P(AA-AM)在不同盐溶液中的溶胀性能差距较大,对重金属离子更为敏感。水凝胶在pH 5~9范围内保持了较高的溶胀性能,表现出良好的pH响应性能。CMC-P(AA-AM)在阴离子表面活性剂溶液中溶胀性能优于非离子、阳离子溶液,在油酸钠中的吸水倍率为210.0 g/g。

关键词:水凝胶;溶胀性能;CMC;共聚

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)02-0191-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.02.036

Preparation of CMC-P(AA-AM) hydrogel and detection of its swelling properties

WANG Xiang-peng*, ZHENG Yun-xiang, ZONG Li-na, ZHANG Chun-xiao, ZHANG Ya-jing
(School of Chemical Engineering, Shandong Institute of Petroleum and Chemical Technology, Dongying 257061, China)

Abstract: CMC-P(AA-AM) hydrogel is prepared by using sodium carboxymethyl cellulose (CMC) as raw material, acrylic acid (AA) and acrylamide (AM) as monomers, azodiisimidazole hydrochloride (VA-044) as initiator, and *N,N*-methylene bisacrylamide (NMBA) as crosslinking agent. The effect of polymerization conditions on swelling properties is studied and the optimum polymerization conditions are determined through single factor test. Fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetry are employed to characterize the structure of the hydrogel. The swelling properties of the hydrogel in different salts, pH values and surfactants are investigated. Results show that the swelling ratio of the hydrogel reaches the highest, being 253.2 g·g⁻¹ when the mass fractions of CMC, VA-044, NMBA and AM in AA are 9%, 0.7%, 0.7% and 33.3%, respectively. The swelling properties of CMC-P(AA-AM) vary greatly in different salt solutions, and it is more sensitive to heavy metal ions. The hydrogel maintains a high swelling capacity in the pH range of 5-9 and shows a good pH response performance. CMC-P(AA-AM) in anionic surfactant solution has better swelling property than in non-ionic and cationic solutions. The water absorption rate of CMC-P(AA-AM) in sodium oleate is 210.0 g·g⁻¹.

Key words: hydrogel; swelling property; CMC; copolymerization

高吸水性水凝胶是一种高性能的吸水 and 保水材料,具有通过化学和或物理交联连接起来的三维网络结构^[1],能够在较短的时间内吸收大量的水溶液,即使在一定的压力下也能保持膨胀状态。高吸水性树脂可用于农业、园艺、卫生产品、废水处理以及药物传输等特定的应用^[2]。近年来,利用纤维素、淀粉、壳聚糖等多糖类天然高分子材料,可以提高其生物相容性、生物降解性、吸水能力以及降低毒性,成为制备改性高吸水性材料的良好策略。纤维素是最丰富的一种,几十年来一直是学术和工业研究的主题^[3]。然而,纤维素主链上羟基之间的强氢键(分子间和分子内)不仅限制了纤维素的水溶性,而且导致纤维素的反应性较差。羧甲基纤维素钠

(CMC)是一种易于制备并具有代表性的纤维素衍生物,主链上的极性羧基使纤维素具有溶解性、化学活性和强螯合性^[4]。因此,CMC在水凝胶改性领域的应用具有广阔的前景。

笔者通过 CMC 与丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)共聚制备了 CMC-P(AA-AM)水凝胶,利用单因素实验法对反应条件进行优化,对水凝胶结构进行了表征,并对影响水凝胶溶胀性能的因素(离子类型、pH、表面活性剂类型等)进行了探讨。

1 实验部分

1.1 实验试剂

丙烯酸(AA, CP, ≥98.0%)、氢氧化钠(AR,

收稿日期:2022-02-27;修回日期:2022-11-27

基金项目:东营市科学发展基金(DJ2021021, DJ2021018, DY2020026);山东石油化工学院大学生创新创业计划项目(2021037)

作者简介:王向鹏(1989-),男,硕士,副教授,主要研究方向为高分子材料改性,通讯联系人,2016009@slcupc.edu.cn。

≥96.0%)、羧甲基纤维素钠(CMC, CP)、丙烯酰胺(AM, CP, ≥98.0%)、氯化钠(AR, ≥99.5%)、碳酸钠(AR, ≥99.8%)、磷酸钠(AR, ≥99.0%)、氯化铜(AR, ≥99.5%)、氯化铬(AR, ≥96.0%)、氯化铵(AR, ≥99.0%)、氯化钾(AR, ≥99.0%)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA, AR, ≥99.0%)、偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐(VA-044, AR, ≥98.0%), 国药试剂生产。

1.2 CMC-P(AA-AM)水凝胶的制备

准确称取 80 g 蒸馏水于烧杯中,加入 28.8 g 丙烯酸、9.6 g 丙烯酰胺,充分溶解后加入 12.8 g 氢氧化钠,反应至中和度为 80%,冷却至室温,加入用 20 g 蒸馏水提前溶解的羧甲基纤维素钠溶液,然后加入 0.028 8 g 交联剂 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺、0.028 8 g 引发剂偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐,不断搅拌至固体完全溶解,放入烘箱在 65℃ 反应 3~4 h。将制取的凝胶剪碎后放入烘箱在 110℃ 下烘干后取出,备用。烘干后的样品即为 CMC-P(AA-AM)水凝胶。

1.3 溶胀性能测定

准确称取 0.5 g 左右的 CMC-P(AA-AM)水凝胶样品,放入足量蒸馏水或盐溶液中,待测试的水凝

胶样品完全吸水膨胀后,取出用 100 目的标准筛过滤多余的液体,控干水分后收集水凝胶并称重。吸水倍率 Q 计算式为^[5]:

$$Q = (M_2 - M_1) / M_1 \quad (1)$$

其中: M_1 为水凝胶干样品的质量,g; M_2 为水凝胶充分吸水膨胀后的质量,g。

1.4 结构表征

将完全干燥的水凝胶样品磨成粉末,用 KBr 压片,在 Thermo Nicolet NEXUS TM 红外光谱仪下观察样品在 500~4 000 cm^{-1} 范围内的峰。利用 Perkin-Elmer TGA 7 热重分析仪在 N_2 气氛、升温速率为 10℃/min 下测试了水凝胶样品的热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 CMC-P(AA-AM)水凝胶的制备

CMC-P(AA-AM)水凝胶的合成示意图如图 1 所示。在加热条件下,引发剂 VA-044 均裂产生初级自由基,初级自由基诱导 CMC 分子链中的羟基产生大分子烷氧自由基,烷氧基自由基与 AA 和 AM 单体的乙烯基发生链增长反应,在交联剂 NMBA 作用下形成三维交联网络结构。

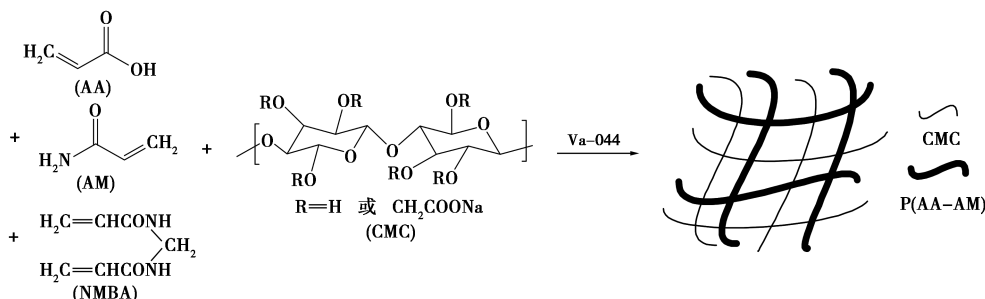


图 1 CMC-P(AA-AM)水凝胶合成示意图

2.2 红外分析

制备的 CMC-P(AA-AM)水凝胶固体粉末的 FT-IR 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,3 400 cm^{-1} 为聚合物中—OH 伸缩振动峰,2 920 cm^{-1} 为脂肪族中饱和—CH₂ 伸缩振动峰,1 668 cm^{-1} 为羰基的碳氧

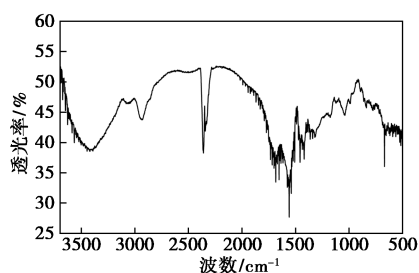


图 2 CMC-P(AA-AM)水凝胶红外谱图

双键伸缩振动峰,1 600 cm^{-1} 和 1 080 cm^{-1} 为 C—O—C 的振动吸收峰。水凝胶红外谱图中观察不到碳碳双键及不饱和碳氢键的振动吸收峰,说明不饱和和烯类单体成功聚合。

2.3 热重分析

热稳定性是水凝胶实际应用的重要指标。CMC-P(AA-AM)水凝胶的热失重谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在升温过程中主要有 2 个失重区间:第 1 个失重区间在 50~350℃ 之间,且较为稳定,主要是吸附和结合水分蒸发导致,失重约 15%;第 2 个失重区间开始于 380℃,失重量显著,失重量约为 35%,这主要是由于水凝胶大分子链的裂解所致,在 420℃ 失重速率最快。TG 分析结果表

明,CMC-P(AA-AM)的热分解温度约为 380℃,具有良好的热稳定性。

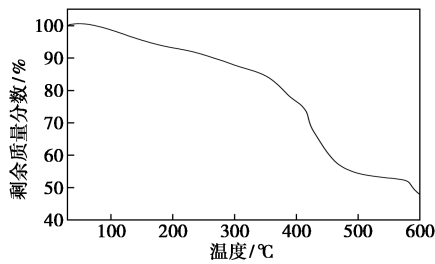
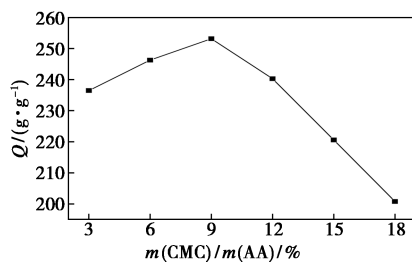


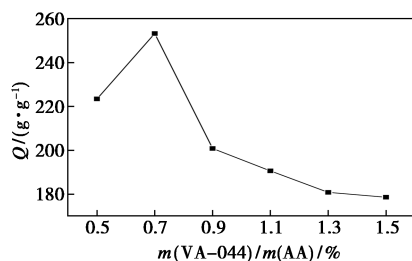
图3 CMC-P(AA-AM)水凝胶热重谱图

2.4 聚合条件优化

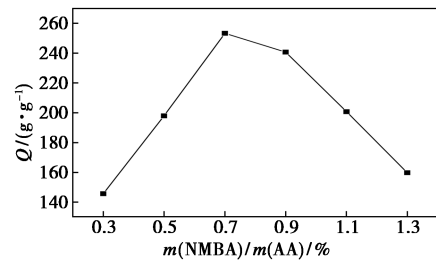
利用单因素试验设计理论对影响水凝胶溶胀性能的因素进行探究。在前期实验基础之上,选取了 CMC 占 AA 的质量比 $[m(\text{CMC})/m(\text{AA})]$ 、VA-044 占 AA 的质量比 $[m(\text{VA-044})/m(\text{AA})]$ 、NMBA 占 AA 的质量比 $[m(\text{NMBA})/m(\text{AA})]$ 、单体配比 $[m(\text{AA})/m(\text{AM})]$ 4 个因素进行单因素实验,结果如图 4 所示。由图 4 可知,在 $m(\text{CMC})/m(\text{AA}) = 9\%$ 、 $m(\text{VA-044})/m(\text{AA}) = 0.7\%$ 、 $m(\text{NMBA})/m(\text{AA}) = 0.7\%$ 、 $m(\text{AA})/m(\text{AM}) = 3:1$ 条件下,水凝胶在蒸馏水中的最大溶胀倍率为 253.2 g/g。CMC 加量主要影响聚合过程中大分子自由基数目的多少,CMC 过少,主要形成 P(AA-AM)大分子链,分子质量较大,但大分子链交联程度小,溶胀倍率减小;CMC 过多则会形成较多的大分子自由基,导致形成的聚合物分子链偏短,不利于形成三维网络结构。Va-044 加量主要影响初级自由基的多少,进而影响聚合反应速率。初级自由基过少,难以形成有



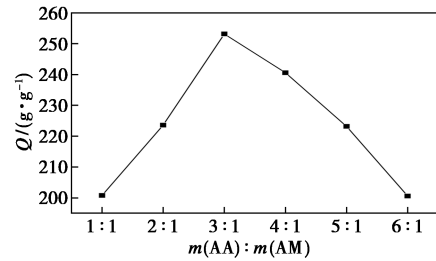
(a) CMC 加量对吸水性能的影响



(b) 引发剂加量对吸水性能的影响



(c) 交联剂加量对吸水性能的影响



(d) AM 加量对吸水性能的影响

图4 CMC-P(AA-AM)水凝胶制备条件优化

效的三维结构,部分水凝胶溶于水;初级自由基过多时,导致形成的大分子链分子质量偏小,溶胀倍率减小^[6]。NMBA 作为交联剂主要影响水凝胶三维网络结构的交联密度,过大或过小的交联密度均不利于水凝胶的吸水溶胀。单体配比主要影响羧基与酰胺键的相互协同作用及分子间作用力,加入适量的 AM 有利于凝胶网络结构的形成,但过量的 AM 会使凝胶内部空间压缩,溶胀倍率减小^[7]。后续所用水凝胶均是在上述最佳条件下制备的。

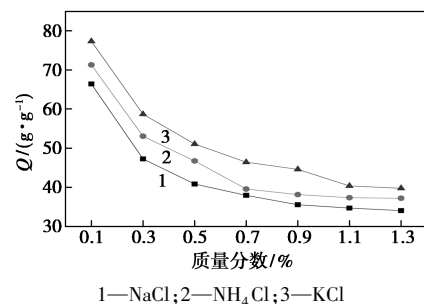
2.5 在不同盐溶液中的溶胀性能

考察了离子类型和离子浓度对水凝胶溶胀性能的影响,并引入离子敏感因子(f)来衡量水凝胶对各种离子的敏感程度, f 的计算式为:

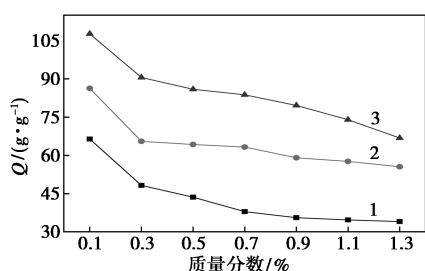
$$f = 1 - Q_s/Q_w \quad (2)$$

其中: Q_s 和 Q_w 分别代表水凝胶在盐溶液(0.1%)和蒸馏水中的最大吸水倍率。

CMC-P(AA-AM)水凝胶在不同盐溶液中的溶胀性能如图 5、表 1 所示。

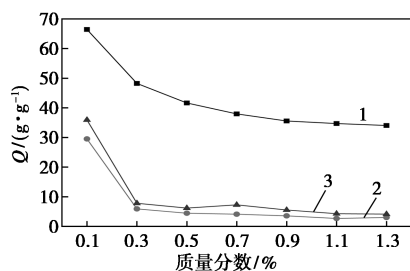


(a) 一价阳离子对吸水性能的影响



1—NaCl; 2—Na₂CO₃; 3—Na₃PO₄

(b) 不同价态阴离子对吸水性能的影响



1—NaCl; 2—CuCl₂; 3—CrCl₃

(c) 不同价态阳离子对吸水性能的影响

图 5 CMC-P(AA-AM) 在不同盐溶液中的溶胀性能

表 1 水凝胶对不同离子的敏感因子

电解质	NaCl	NH ₄ Cl	KCl	CuCl ₂	CrCl ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₃ PO ₄
<i>f</i>	0.74	0.72	0.69	0.88	0.86	0.66	0.57

从图 5、表 1 中可以看出,对于任何单一盐溶液,随着溶液质量分数的增加,水凝胶的溶胀倍率逐渐降低。这种现象可以利用 Flory 理论来解释^[8],随着盐溶液质量分数的增加,离子强度变大,水凝胶内部网络结构与外部盐溶液的渗透压减小,溶胀倍率降低。在质量分数相同的盐溶液中,一价阳离子 Na⁺、NH₄⁺、K⁺ 对水凝胶溶胀性能影响不大,吸水倍率在 66~77 g/g 之间, *f* 相差不大;阴离子 Cl⁻、CO₃²⁻、PO₄³⁻ 对水凝胶溶胀性能相对较大,在 Na₃PO₄、Na₂CO₃、NaCl 溶液中的吸水倍率分别为 107.6、86.3、66.4 g/g;重金属离子 Cu²⁺、Cr³⁺ 对水凝胶溶胀性能影响最大,吸水倍率均低于 40 g/g。由离子敏感因子大小可知,在质量分数相同的盐溶液中,水凝胶对重金属离子 Cu²⁺、Cr³⁺ 最为敏感。

2.6 在不同 pH 溶液中的溶胀性能

外部溶液 pH 对水凝胶的溶胀性能的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出,CMC-P(AA-AM) 水凝胶的溶胀倍率在 pH 4~6 范围内急剧上升,在 pH 9~12 范围内迅速下降。当 pH 小于 4 时,聚合物链上的羧酸根阴离子可以转化为羧基,消除了水凝胶

网络结构内的负离子斥力,羧基和酰胺基基团之间的氢键缔合作用增强,导致物理交联度增加,降低了溶胀比^[9]。当 pH 大于 12 时,反离子(Na⁺)的电荷屏蔽效应逐渐增强,限制了水凝胶的溶胀,吸水倍率降低。在其他水凝胶中也报道过类似的 pH 依赖性溶胀行为^[10]。

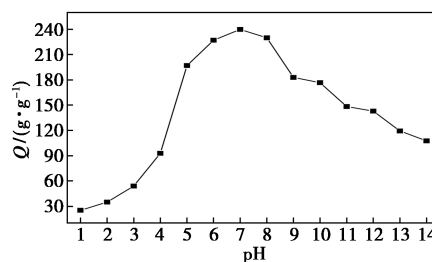
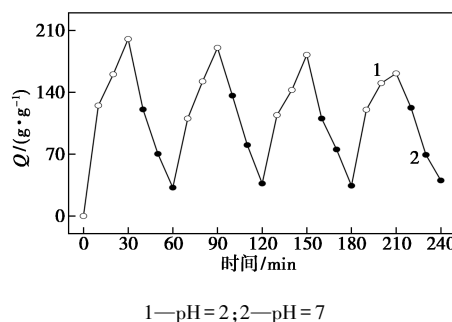


图 6 CMC-P(AA-AM) 在不同 pH 溶液中的溶胀性能

CMC-P(AA-AM) 水凝胶在酸性和碱性溶液中表现出不同的溶胀行为,水凝胶在 pH 为 2.0 和 7.0 的缓冲溶液中的可逆溶胀行为如图 7 所示。从图 7 中可以看出,在 pH 为 7.0 时,由于凝胶结构内部阴离子静电斥力的作用,CMC-P(AA-AM) 表现出较高的吸水倍率;而在 pH 2.0 时,由于羧酸盐的质子化作用及氢键作用,膨胀的水凝胶迅速收缩。经过 4 个循环周期后,水凝胶仍表现出良好的敏感性,在药物运输领域表现出较大的应用前景。



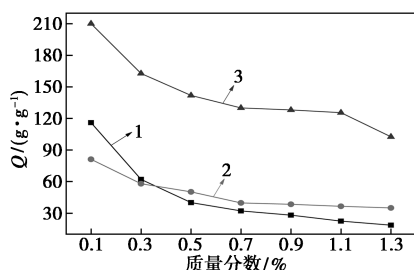
1—pH=2; 2—pH=7

图 7 水凝胶的 pH 响应性能

2.7 在不同类型表面活性剂溶液中的溶胀性能

表面活性剂对水凝胶溶胀性能的影响如图 8 所示。从图 8 中可以看出,随着不同类型表面活性剂质量分数的增加,水凝胶溶胀倍率均逐渐降低。这种现象依然可以用 Flory 理论来解释。但在不同类型的表面活性剂溶液中,水凝胶在阴离子表面活性剂油酸钠中的溶胀性能最好,吸水倍率为 210.0 g/g,在阳离子表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵和非离子表面活性剂聚丙烯酰胺溶液中的吸水倍率较低。这主要是由于表面活性阳离子通过静电作用与水凝

胶结构内的阴离子基团结合,表面活性非离子通过氢键作用或吸附作用,使长链烷基聚集或覆盖在大分子链上,聚合物亲水性迅速下降^[11]。而表面活性阴离子与凝胶内部的阴离子由于静电斥力,使水凝胶内部存在较大的溶胀空隙,吸水倍率相对较高。



1—十二烷基三甲基氯化铵;2—聚丙烯酰胺;3—油酸钠

图8 表面活性剂对水凝胶溶胀性能的影响

3 结论

(1) CMC与AA、AM共聚制备了CMC-P(AA-AM)水凝胶,通过单因素实验法得到最佳聚合条件为: $m(\text{CTS})/m(\text{AA})=9\%$ 、 $m(\text{VA-044})/m(\text{AA})=0.7\%$ 、 $m(\text{NMBA})/m(\text{AA})=0.7\%$ 、 $m(\text{AA})/m(\text{AM})=3:1$,此条件下在蒸馏水中的最大溶胀倍率为253.2 g/g。

(2) CMC-P(AA-AM)在不同盐溶液中的溶胀性能差距较大,在磷酸钠溶液中的吸水倍率最大,为107.6 g/g;在氯化铜溶液中的吸水倍率最小,为35.8 g/g。研究发现水凝胶对重金属离子更为敏感。

(3) CMC-P(AA-AM)在pH 5~9范围内保持了较高的溶胀能力,并表现出良好的pH响应性能,在化学传感器、物质分离、药物释放等方面具有良好的应用前景。

(4) CMC-P(AA-AM)在阴离子表面活性剂溶

液中溶胀性能优于在非离子、阳离子溶液,在油酸钠中的吸水倍率为210.0 g/g。

参考文献

- [1] Kwon Y R, Lim S H, Kim H C, *et al.* Superabsorbent polymer with improved permeability and absorption rate using hollow glass microspheres[J]. *Journal of Polymer Science*, 2021, 59(5): 462-470.
- [2] Zhang W, Wang P, Liu S, *et al.* Factors affecting the properties of superabsorbent polymer hydrogels and methods to improve their performance: A review[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(29): 16223-16242.
- [3] Kim B, Kim T H, Lee B. Optimal synthesis of carboxymethylcellulose-based composite superabsorbents [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2021, 38(1): 215-225.
- [4] 郑优萍, 郁丽萍, 雷雨坤, 等. 功能型复合高吸水树脂的制备及其性能研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(9): 232-236.
- [5] Wei P, Chen W, Song Q, *et al.* Superabsorbent hydrogels enhanced by quaternized tunicate cellulose nanocrystals with adjustable strength and swelling ratio [J]. *Cellulose*, 2021, 28(6): 3723-3732.
- [6] 马砺, 刘西西, 周莎莎, 等. 淀粉基接枝丙烯酸钠复合高吸水树脂材料的制备及性能测试[J]. *材料导报*, 2021, 35(22): 22172-22177.
- [7] Zhu L, Wang F, Liu Y, *et al.* Preparation and absorption properties of poly(acrylic acid-co-acrylamide)/graphite oxide superabsorbent composite [J]. *Advances in Polymer Technology*, 2018, 37(8): 3680-3688.
- [8] Wang Z, Wu L, Zhou D, *et al.* Synthesis and water absorbing properties of KGM-gP(AA-AM-(DMAEA-EB)) via grafting polymerization method [J]. *Polymer Science, Series B*, 2020, 62(3): 238-244.
- [9] 王向鹏, 郑云香, 张春晓. 温度响应型吸水树脂的制备及溶胀性能[J]. *高校化学工程学报*, 2020, 34(5): 1306-1312.
- [10] 田光磊, 刘其海, 胡文斌, 等. 聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)/壳聚糖/硅藻土复合吸水树脂制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(4): 171-173.
- [11] 甘颖, 徐继红, 陶俊, 等. 阿拉伯胶基高吸水树脂的合成与吸水性能[J]. *精细化工*, 2017, 34(9): 982-987, 1057. ■

索尔维推出首款通过 ISCC PLUS 认证、基于质量平衡标准生产的香兰素

2月2日,索尔维宣布其法国 Saint-Fons 工厂开展的 Rhovanil®(罗唯安®)香兰素生产工艺已通过国际可持续发展和碳认证(ISCC) PLUS 体系认证,相关工艺操作遵循该体系的质量平衡核算制度。

索尔维公司生产的这款香兰素于2022年年底获得 ISCC PLUS 认证。这一认证证实了该产品中可再生原料的可控使用和可追溯性。香兰素主要用于食品和香料行业,

同时也广泛应用于家庭和个人护理产品中。如今,品牌所有者期望能够最大限度地减少对环境的影响、降低化石原料消耗和减少碳足迹,而这款香兰素可以帮助他们满足对可持续、可循环成分不断增长的需求。

“我们全新的 Rhovanil® MB 产品方案现已正式投放市场,它可以作为现有产品的直接替代解决方案。”索尔维市场经理 Maud Joassard 补充道。(赵艳燕)