

功能材料

γ -聚谷氨酸/凹凸棒石复合高吸水树脂的制备及性能

祁晓华, 李传强, 郭春文, 牟元华, 蒋金芸, 吕璐

(重庆交通大学 交通土建工程材料国家地方联合工程实验室, 材料科学与工程学院, 重庆 400074)

摘要: 以 γ -聚谷氨酸 (γ -PGA) 和凹凸棒石 (ATP) 为原料, 以聚乙二醇二缩水甘油醚为交联剂, 制备了 γ -聚谷氨酸/凹凸棒石复合高吸水树脂, 采用 FTIR 和 SEM 对其形貌和结构进行了表征。考察了 γ -聚谷氨酸质量分数和凹凸棒石用量对复合高吸水树脂溶胀度的影响, 发现当 γ -PGA 的质量分数为 14%, ATP 用量为 6% (以 γ -PGA 的质量计,下同) 时, 样品在蒸馏水中的溶胀度较高, 为 820 g/g。同时, 考察了溶液 pH、NaCl 质量分数、ZnCl₂ 质量分数和 Na₂SO₃ 质量分数对复合树脂溶胀行为的影响, 结果表明, 适宜的 pH 为 5~9; 溶液中离子的质量分数越低, 复合高吸水树脂的溶胀度越大; ZnCl₂ 溶液对树脂溶胀行为影响较大。此外, 复合高吸水树脂具有较好的保水性能。

关键词: 凹凸棒石; 复合高吸水树脂; 溶胀行为; 保水性能; 重复使用性能; 功能材料

中图分类号: TQ322.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2019)03-0414-08

Preparation and Properties of γ -Polyglutamic Acid/Attapulgite Superabsorbent Composite

QI Xiao-hua, LI Chuan-qiang, GUO Chun-wen, MOU Yuan-hua, JIANG Jin-yun, LV Lu

(National and Local Joint Engineering Laboratory of Traffic Civil Engineer Material, College of Materials Science and Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: A γ -polyglutamic acid/attapulgite superabsorbent composite was prepared using γ -polyglutamic acid and attapulgite as materials, and polyethylene glycol glycidyl ether as crosslinking agent. The structure and surface morphology of the superabsorbent composite were characterized by Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope (SEM). The effects of the mass fraction of γ -polyglutamic acid and attapulgite, pH value of solution, the mass fractions of NaCl, ZnCl₂ and Na₂SO₃ on the swelling ratio were investigated in distilled water. The results showed that the suitable mass fraction of γ -polyglutamic acid was 14%, the suitable ATP dosage (weight ratio of ATP to γ -PGA) was 6%, and the suitable pH value was 5~9. The lower the mass fraction of the ions in the solution, the greater the swelling degree of the superabsorbent composite. ZnCl₂ aqueous solution had a great influence on the swelling behavior of γ -polyglutamic acid/attapulgite superabsorbent composite. In addition, the superabsorbent composite had good water retention.

Key words: attapulgite; superabsorbent composite; swelling behavior; water retention; reswelling ability; functional materials

Foundation items: National and Local Joint Engineering Laboratory of Traffic Civil Engineer Material (LHSYS-2016-008); Scientific Research Project of Chongqing Jiaotong University (2019500853); Foundation and Frontier Research Program of Chongqing Municipal Science and Technology Commission (cstc2017jcyjAX0310); Science and Technology Research Project of Chongqing Municipal Education Commission (KJ1705124)

高吸水树脂为近年发展起来的一种新型功能高分子材料, 其具有轻度交联的三维网状结构, 能够

收稿日期: 2018-05-31; 定用日期: 2018-11-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180396

基金项目: 重庆交通大学交通土建工程材料国家地方联合工程实验室开放基金项目 (LHSYS-2016-008); 重庆交通大学科研启动项目 (2019500853); 重庆市基础研究与前沿探索项目 (cstc2017jcyjAX0310); 重庆市教委科学技术研究项目 (KJ1705124)

作者简介: 祁晓华 (1982—), 女, 副教授, 博士, E-mail: qixiaohua820602@163.com。

吸收自身重量数百倍乃至数千倍的水分,同时具有较好的保水性能,因此,高吸水树脂已应用于农林园艺、医用卫生、石油与化学化工、日用品、环保、建材、食品等领域^[1-4]。目前,丙烯酸系高吸水性树脂因其较高的吸水率和简单的合成工艺成为高吸水树脂市场上的主导产品。但是,丙烯酸类高吸水树脂在使用中存在着两方面的问题:(1)在环境中难以降解,会对生态环境造成污染;(2)其主要以石油资源为基础,随着石油的逐渐枯竭,其生产成本将会逐渐增加^[5]。因此,开发可生物降解的低成本高吸水性树脂成为目前此领域研究的热点。

天然高分子及其衍生物一般具有可再生、可生物降解和无毒等优点,将其作为添加组分制备环境友好型高吸水树脂成为解决吸水树脂降解问题的一个思路。目前,淀粉、纤维素、壳聚糖和海藻酸等已被应用于高吸水树脂的制备中,并且展示出了优良的性能^[6-9]。 γ -聚谷氨酸(γ -PGA)是谷氨酸单体以 γ -羧基与氨基相缩合得到的一种聚氨基酸^[10]。 γ -PGA主链上存在大量游离羧基,使其具有水溶性聚羧酸的性质。受环境中酶的作用, γ -PGA主链上的大量肽键可以降解成无毒的短肽小分子和谷氨酸单体。基于其独特的结构与性能, γ -PGA可以用来制备可生物降解的高吸水树脂。Kunioka^[11]等利用 γ -射线交联制备了 γ -PGA凝胶。张新民^[12]等以乙二醇缩水甘油醚为交联剂,制备了溶胀度达1600 g/g的PGA高吸水树脂。Murakami^[13]等制备了用多糖交联的 γ -PGA凝胶。Hua^[14]等通过碳二亚胺中介聚合交联技术制备了一种生物相容性良好、可降解的pH敏感型 γ -PGA/ ϵ -聚赖氨酸水凝胶。

在高吸水树脂中引入具有特殊功能的无机材料,制备有机/无机复合高吸水性树脂也是研究热点之一。目前,高岭土、硅藻土、海泡石和凹凸棒石(ATP)等黏土作为添加组分之一,已被用于高吸水树脂的制备^[15-20]。ATP是一种具有链层结构的镁铝硅酸盐矿物,其晶体呈纤维状,表面存在大量的亲水性硅羟基,且内部存在较大比表面积的孔道和金属阳离子。王爱勤等人在这一方面做了大量的研究工作,发现ATP的加入能够改善复合材料的凝胶强度,降低产品的成本^[18],而且ATP的加入不会对环境造成污染。

目前,利用 γ -PGA制备高吸水树脂的研究主要集中在如何通过适宜的交联方式来获得性能优异的 γ -PGA凝胶方面,而利用无机材料来改善凝胶性能和降低生产成本的相关报道较少。此外,利用ATP作为无机材料制备高吸水树脂的报道中,关注的重点集中在吸水性能的提高,一般引入丙烯酸及其衍生物作为原料之一,使得高吸水树脂的降解性能相

对较差。 γ -PGA与ATP复合制备高吸水性树脂鲜见报道。基于前期对有机/无机复合高吸水性树脂的研究基础^[16],本文选择 γ -PGA和ATP为主要原料,期望以较低的成本制备出对环境友好的有机/无机复合高吸水树脂。考虑到在实际应用中环境的pH、离子类型以及离子的质量分数都将影响高吸水树脂的吸水能力,因此,考察了 γ -PGA/ATP高吸水树脂在各种环境中的溶胀行为,并对吸水树脂结构、保水能力和重复吸水能力进行了考察。为其在农林、医疗和卫生等领域的应用提供了理论和实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ATP〔主要组成为 $w(\text{SiO}_2)=63.83\%$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=9.35\%$ 、 $w(\text{Na}_2\text{O})=2.28\%$ 、 $w(\text{MgO})=16.89\%$ 、 $w(\text{CaO})=1.70\%$ 、 $w(\text{K}_2\text{O})=0.60\%$ 和 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)=4.35\%$ 〕,江苏玖川纳米材料科技有限公司; γ -PGA,化妆品级,山东福瑞达生物科技有限公司;聚乙二醇二缩水甘油醚,AR,西格玛奥德里奇贸易有限公司;HCl(质量分数为38%),NaOH、NaCl,AR,重庆川东化工有限公司;无水乙醇(CP)、 ZnCl_2 、 Na_2SO_3 ,AR,成都市科龙化工试剂厂。

Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪,美国Thermo Scientific公司;Hitachi S-4800扫描电子显微镜,日本Hitachi公司。

1.2 γ -PGA/ATP复合高吸水树脂的制备

准确称取6.0 g γ -PGA溶于36.86 mL蒸馏水中,配成 γ -PGA质量分数为14%的水溶液,搅拌20 min。然后将溶液倒入100 mL三口瓶中,向其中加入0.36 g ATP,继续搅拌20 min。向上述体系中加入1.43 mL交联剂聚乙二醇二缩水甘油醚,继续搅拌10 min后,升温至60℃反应6 h。待反应结束后,将产物取出,用无水乙醇洗涤3次,剪碎,于60℃烘箱中干燥40 h。接着进行粉碎,过筛,得到复合高吸水树脂 γ -PGA/ATP,取60~100目样品密封,待用。

1.3 吸水树脂的性能测试及结构表征

1.3.1 平衡溶胀度的测定

准确称取一定量的高吸水树脂样品置于茶袋内,然后将茶袋置于蒸馏水中。充分吸水后取出茶袋悬挂5 min,滤去剩余的蒸馏水和可溶物质。接着,称量高吸水树脂的质量。吸水树脂在蒸馏水中的平衡溶胀度按式(1)计算:

$$Q = (M - M_0) / M_0 \quad (1)$$

式中: M 为树脂吸水后凝胶的质量,g; M_0 为干树脂的质量,g; Q 为高吸水树脂在蒸馏水中的平衡溶胀度,g/g。

1.3.2 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂在不同 pH 水溶液中的溶胀行为测定

用 0.01 mol/L 的 HCl 或 0.1 mol/L 的 NaOH 分别调节溶液的 pH 为 1、3、5、7、9 和 11。称取 0.50 g 高吸水树脂样品置于茶袋中，然后将其放于 500 mL 装有不同 pH 水溶液的烧杯中，每隔一定时间取出茶袋悬挂 5 min，称重，记录此时的吸水树脂质量，然后用式 (1) 计算溶胀度，绘制溶胀度与溶胀时间的关系曲线。

1.3.3 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂在不同质量分数 NaCl、ZnCl₂、Na₂SO₃ 水溶液中的溶胀行为测定

分别配制质量分数为 0.05%、0.1%、0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0% 的 NaCl、ZnCl₂、Na₂SO₃ 水溶液。复合树脂在不同质量分数 NaCl、ZnCl₂、Na₂SO₃ 溶液中的溶胀行为按照 1.3.2 节方法测定。

1.3.4 常压和加压下保水性能的测定

将 150 g 充分吸水后的树脂置于圆筒中，室温下每隔 1 d 称其重量，按式 (2) 计算其常压下的保水率。

$$L/\% = \frac{G_t}{G_0} \times 100 \quad (2)$$

式中： L 为保水率，%； G_0 为充分吸水后测定开始前树脂的质量，g； G_t 为 t 时刻的树脂质量，g。

称取 450 g 充分吸水后的树脂，分别放在圆筒中，圆筒下口用筛网封住，树脂上压一直径与圆筒内径相同的玻璃板，上面分别加不同质量的法码 (50、100、200 g)，于室温下每隔 1 d 称其质量，按式 (2) 计算其保水率，考察加压下的保水性能。

1.3.5 重复使用性能的测定

准确称取 1.0 g 高吸水树脂，置于 500 mL 蒸馏水中，充分吸水 24 h 达到溶胀平衡后，过滤，称重，用式 (1) 计算其溶胀度。然后将其置于 60 °C 烘箱中烘干至恒重。接着，将干燥后的高吸水树脂再次于蒸馏水中吸水溶胀，并计算其溶胀度。重复上述工作 5 次，算出每次的溶胀度。根据所测定的溶胀度的变化来衡量高吸水树脂在常压下的反复吸水能力。高吸水树脂在常压下第 i 次吸水溶胀时的溶胀度 (Q_i) 可用式 (3) 计算：

$$Q_i = \frac{M_{ti} - M_{0i}}{M_{0i}} \quad (3)$$

式中： M_{0i} 表示高吸水树脂在第 i 次溶胀前干树脂的质量，g； M_{ti} 表示高吸水树脂在第 i 次溶胀平衡后湿凝胶的质量，g。

1.3.6 表征

ATR-FTIR 测试：把干燥后的树脂样品用压片机压平成薄片，薄片直接进行测定，波数范围为 600~

4000 cm⁻¹。SEM：将样品切成约 2 mm×2 mm×2 mm 的小块，放入 60 °C 干燥箱干燥至恒重，然后进行表面喷金处理，利用扫描电子显微镜观察样品的表面形态。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 ATP (a)、 γ -PGA 凝胶 (b) 和 γ -PGA/ATP 凝胶 (c) 的红外光谱图。图 1a 中，3614 和 3551 cm⁻¹ 处分别为 ATP 中 Mg—H 和 SiO—H 的伸缩振动峰，3426 cm⁻¹ 处为层间水的 O—H 伸缩振动峰，1658 cm⁻¹ 处为层间水的 O—H 弯曲振动峰，1196 cm⁻¹ 处为 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰，1029 cm⁻¹ 处为 Si—OH 反对称伸缩振动峰，984 cm⁻¹ 处为 Si—OH 对称伸缩振动峰^[21]。图 1b 中，3420 cm⁻¹ 处宽峰归属为 N—H 的对称伸缩振动峰，2874 cm⁻¹ 处为饱和 C—H 伸缩振动峰，1589 cm⁻¹ 处为酰胺基中 C=O 的伸缩振动峰，1456 cm⁻¹ 处为 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动的缔合吸收峰。1101 cm⁻¹ 是交联 γ -PGA 凝胶分子中脂肪醚 C—O—C 的非对称伸缩振动峰。低频区域 834 cm⁻¹ 处的小峰为—CH₂ 中 C—H 的平面摇摆振动及面内弯曲振动吸收峰。图 1b 中出现了 γ -PGA 和交联剂聚乙二醇二缩水甘油醚的典型吸收峰，证明了 γ -PGA 凝胶的存在。图 1c 与图 1a 相比可以发现，在图 1c 中 ATP 的 MgO—H 和 SiO—H 特征峰强度明显减弱。与图 1b 相比，3420 cm⁻¹ 处的 N—H 对称伸缩振动带移动到了 3503 cm⁻¹ 处，1589 和 1456 cm⁻¹ 处酰胺基中 C=O 的伸缩振动带以及 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动的缔合带强度减弱至几乎消失。结果表明，ATP 中的金属离子和表面的 O—H 在形成复合物的过程中与 γ -PGA 中的羧基和氨基发生了配位作用^[22-23]。通过红外光谱可以看出，制备的样品是 ATP 与 γ -PGA 的复合物。

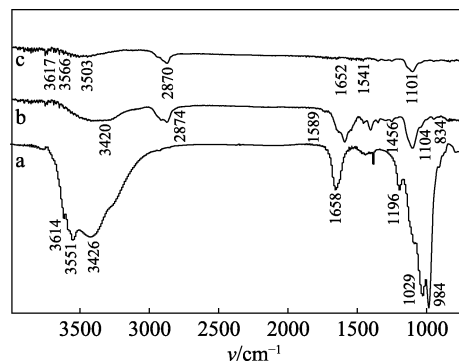


图 1 (a) ATP、(b) γ -PGA 凝胶和 (c) γ -PGA/ATP 凝胶的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of (a) ATP, (b) γ -PGA hydrogel and (c) γ -PGA/ATP hydrogel

2.2 SEM 分析

图 2 是 γ -PGA 凝胶和 γ -PGA/ATP 凝胶的 SEM 照片。可以看出, γ -PGA 凝胶表面凹凸不平、深浅不一, 将凸起部分继续放大后, 可以发现其上有密集的小孔。而加入 ATP 以后, 可以看到图中出现了

一些均匀分布的亮点, 这些亮点就是 ATP, 说明 ATP 是均匀地分散在基体树脂中。此外, 从图 2b₂ 中亮点的尺寸可以推测这些亮点应该为 ATP 晶束。从图 2b₃ 中可以看出, 在更高的放大倍数下能够观察到 ATP 的棒晶。

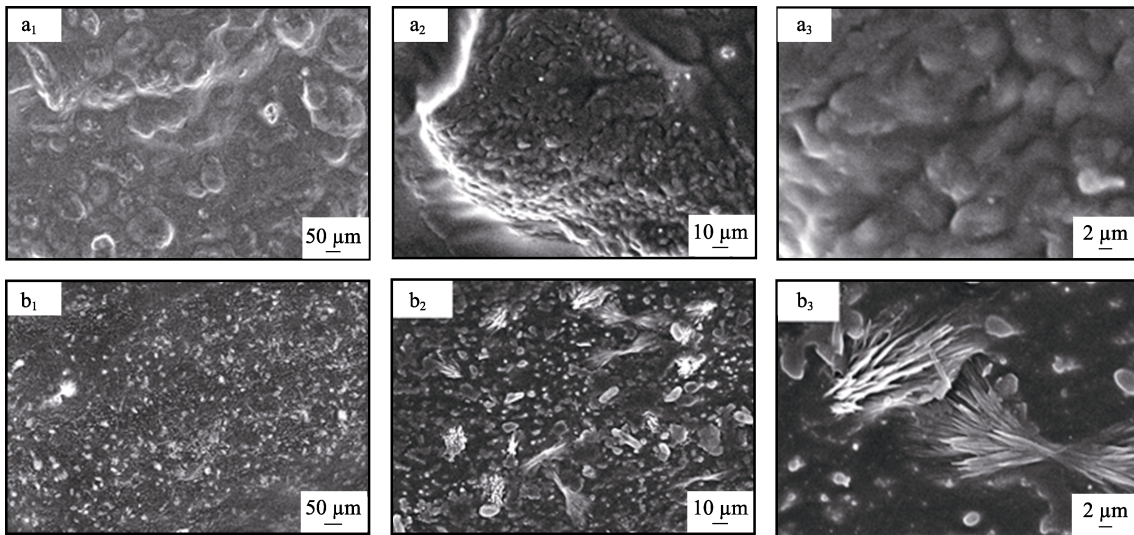


图 2 γ -PGA 凝胶 (a) 及 γ -PGA/ATP 凝胶 (b) 不同放大倍数下的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of γ -PGA hydrogel(a) and γ -PGA/ATP hydrogel(b)

2.3 γ -PGA 的质量分数对 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂溶胀度的影响

在 ATP 的含量 (以 γ -PGA 的质量计, 下同), 为 8%, 保持其他反应条件同 1.2 节时, 将 γ -聚谷氨酸配成不同质量分数的水溶液, 考察了 γ -PGA 的质量分数对 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂溶胀度的影响, 结果见图 3。由图 3 可以看出, 随着 γ -PGA 质量分数的增加, γ -PGA/ATP 在蒸馏水中的溶胀度增加; 当 γ -PGA 的质量分数为 14.0% 时, 产物的溶胀度达到最大值 (532 g/g); 继续增加 γ -PGA 的用量, 溶胀度反而随着 γ -PGA 用量的增加而减小。根据张新民^[12]等的研究结果可知, 随着 γ -PGA 用量的增加,

产物的收率也在增加, 意味着在 γ -PGA 用量增加时, 交联剂的交联程度也在增加。对于 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂体系, 上述变化也可能是由于交联程度的影响所致。当 γ -PGA 的用量过小时, γ -PGA 分子链间距太远, 交联效果较差, 无法形成适宜的网络结构; 若 γ -PGA 的用量过大, γ -PGA 分子链间距太近, 网络结构过密, 在溶胀时, 分子链的伸展受限, 溶胀度较低^[12]。

2.4 ATP 用量对 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂溶胀度的影响

在 γ -PGA 的质量分数为 14.0%, 保持其他反应条件同 1.2 节时, 只改变 ATP 的含量 (以 γ -PGA 的质量计), 考察了 ATP 用量对树脂溶胀度的影响, 结果见图 4。如图 4 所示, 随着 ATP 用量的增加, γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂在蒸馏水中的溶胀度呈现先增大后减小的趋势。ATP 含量为 6% 时, 树脂的溶胀度达到最大值 (820 g/g)。这是因为 ATP 中的金属离子和表面的 O—H 会与 γ -PGA 中的羧基和氨基发生配位作用^[22], 使得 ATP 在 γ -PGA 基体中起到了交联点的作用。适度的交联点的增加有利于优化三维网络结构, 提高复合树脂的溶胀度。但是当 ATP 用量过多时, 交联点的过度增加会导致树脂网络的收缩, 同时未参与配位的 ATP 本身的吸水能力远不如 γ -PGA 基体, 因此, 复合树脂的溶胀度开始随着 ATP 用量的增加而降低^[20,24]。

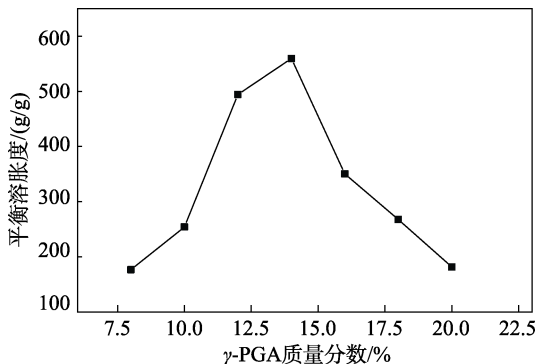


图 3 γ -PGA 质量分数对 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂在蒸馏水中溶胀度的影响
Fig. 3 Effect of mass fraction of γ -PGA on the Q of γ -PGA/ATP superabsorbent composite in distilled water

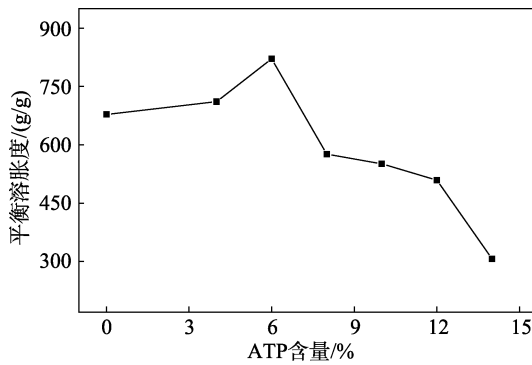


图 4 ATP 用量对 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂在蒸馏水中溶胀度的影响

Fig. 4 Effect of dosage of ATP on the Q of γ -PGA/ATP superabsorbent composite in distilled water

2.5 pH 对 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂溶胀行为的影响

在实际使用环境中, 溶液体系的 pH 往往是变化的, 进而会影响到高吸水树脂的溶胀行为, 因此, 本文考察了 pH 与复合高吸水树脂溶胀行为间的关系, 结果见于图 5 和图 6。

图 5 给出了溶液的 pH 与复合高吸水树脂的平衡溶胀度之间的关系。可以发现, pH 值对平衡溶胀度有较大的影响。随着 pH 的增加, 高吸水树脂的平衡溶胀度增加, 在 pH=7 时达到最大值; 之后, 随着 pH 的继续增加, 平衡溶胀度开始降低。当 pH<5 或 pH>9 时, 复合高吸水树脂的溶胀度明显下降。在 pH 较低的溶液中, 大量 H^+ 抑制了羧酸的电离, 羧基之间形成了大量氢键, 同时高吸水树脂网络内外的渗透压较低, 因此导致平衡溶胀度较低^[25]。随着 pH 的增加, 分子链上的羧酸根离子数量增加, 高分子链之间的静电斥力加剧, 网络内外的渗透压增加, 使得复合高吸水树脂的网络扩张, 平衡溶胀度增大。当 pH>7 时, 树脂网络内外的渗透压降低, 致使平衡溶胀度开始下降。当 pH>9 后, 在较强的碱性条件下, 除了渗透压的变化外, 酯键还有可能发生水解反应, 导致平衡溶胀度进一步降低。这可以从 pH=13 时出现凝胶的溶解现象得到证实。因此, 对于 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂来说, pH 为 5~9 是最佳的使用条件。

图 6 为 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂在不同 pH 水溶液中的溶胀动力学曲线。从图 5 中可以看出, 不同 pH 下, 最初的溶胀阶段 γ -PGA/ATP 的溶胀速率均较快, 之后溶胀速度减慢, 最终达到溶胀平衡。这与绝大多数高吸水树脂的溶胀过程相同^[16]。此外, 可以发现, 在 pH=11 时, 样品能更快地达到平衡; pH=1 和 pH=3 的环境中次之; 接着是在 pH=7 的环境中; 在 pH=5 和 pH=9 的环境中达到溶胀平衡所用时间最长。高吸水树脂的溶胀速度主要取决于其链

上的亲水性功能基团获取和传输水的能力^[24]。随着溶胀的进行, 树脂网络内外的渗透压降低, 网络的弹性收缩力增大, 这些因素导致溶胀速率从快速变得平缓, 最后达到溶胀平衡。在不同 pH 环境中, 平衡溶胀时间的变化可能与树脂的平衡溶胀度有关。在 pH=11 的环境中, 由于复合树脂溶胀空间很小, 在溶胀过程中, 其内部进入很少的水分子就能充满空间, 所以在此条件下, 达到溶胀平衡所用的时间最短。而在 pH=5、pH=7 和 pH=9 的环境中, 需要更多的水分子进入复合树脂内部空间, 所以达到溶胀平衡的时间反而较长。此外, 与 pH=5 和 pH=9 的环境相比, 在 pH=7 的环境中复合树脂能更快达到溶胀平衡, 可能与其链上的亲水性功能基团获取和传输水的能力更强有关。从图 6 中还可以看出, 当 pH=7 时, 溶胀时间大于 250 min 后, 溶胀度出现了略微降低现象。这可能与树脂中可溶解部分从三维网络中溢出有关。在树脂溶胀过程中, 可溶解部分会从网络溢出, 与正进入凝胶内部的溶液对流, 产生漩涡, 这会使得过多的外部溶液被吸入凝胶。根据唐南平衡原理^[26], 随后会有少量溶液溢出。由于在 pH=7 的环境中树脂的溶胀能力和网络的扩散速率均比较高, 所以此现象表现的比较明显。

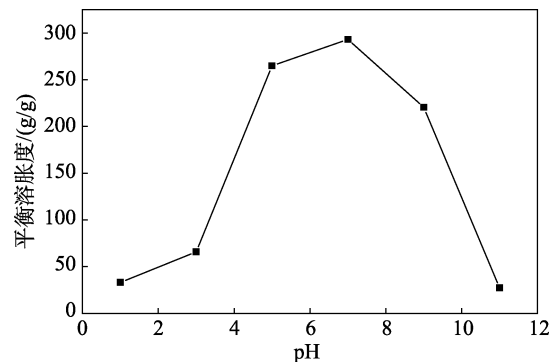


图 5 不同 pH 下 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂的平衡溶胀度
Fig. 5 Relationship between equilibrium swelling ratio of sample and pH value in distilled water

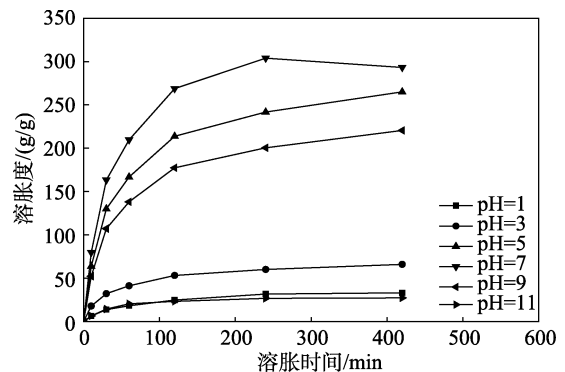


图 6 不同 pH 下 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂的溶胀行为
Fig. 6 Swelling curves of γ -PGA/ATP superabsorbent composite in distilled water at different pH value

2.6 NaCl 质量分数对 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂溶胀行为的影响

图 7 为 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂在不同浓度 NaCl 水溶液中的溶胀动力学曲线。如图所示, 在 NaCl 溶液中, 初期的溶胀速率较快, 之后减慢, 最终达到溶胀平衡, 这与不同 pH 溶液中的溶胀曲线具有相同的变化规律。从图中还可以看出, 平衡溶胀度随着 NaCl 质量分数的增大而减小。这是由于, 随着 NaCl 质量分数的增大, 复合高吸水树脂网络内外的渗透压减小, 从而导致溶胀度降低^[27]。

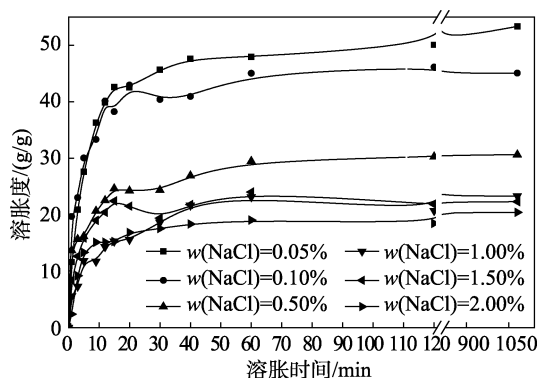


图 7 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂在不同质量分数 NaCl 水溶液中的溶胀行为

Fig. 7 Swelling behavior of γ -PGA/ATP superabsorbent composite in NaCl aqueous solution

2.7 $ZnCl_2$ 质量分数对 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂溶胀行为的影响

为了考察 $ZnCl_2$ 的质量分数对 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂溶胀行为的影响, 测定了不同时间高吸水树脂在不同质量分数 $ZnCl_2$ 水溶液中的溶胀度, 结果如图 8 所示。从图中可以看到, 在 $ZnCl_2$ 质量分数较小时 (0.05%~0.50%), 样品的溶胀度随着时间的变化先增加后减小, 接着逐渐达到稳定, 出现了过溶胀现象^[28], 与其在 NaCl 水溶液中的溶胀曲线显著不同。Díez-Peña^[28]等曾对此现象做过报道, 认为过溶胀现象的出现与交联度、温度、pH、网络上固定电荷密度及相邻链之间的互相作用力等因素有关。本文中出现的过溶胀现象, 可能与溶胀过程中高分子链上的一 COO^- 与 Zn^{2+} 的螯合作用有关。在溶胀过程中, 由于外部溶胀介质中的离子进入复合树脂网络, 导致两个竞争过程的出现: 由高分子链上负电荷之间的静电作用以及渗透压导致的网络扩张和一 COO^- 与 Zn^{2+} 的螯合作用导致的网络收缩。在溶胀前期, 进入网络内部的 Zn^{2+} 数量较少, 以网络扩张占据主导; 而当其溶胀到一定程度后, 螯合作用导致的收缩就成为主导因素, 出现了过溶胀现象。另外, 从图中可以发现, 当 $ZnCl_2$ 质量分数较大 (1.00%~2.00%) 时, 并未观察到明显的过溶胀现

象, 这可能与 Zn^{2+} 的质量分数较高导致配位反应速度加快有关。此外, γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂在 NaCl 水溶液中溶胀时并未出现过溶胀现象。可能是由于, 相比于复合树脂与 Zn^{2+} 形成的螯合物的稳定性, 复合树脂与 Na^+ 形成的螯合物的稳定性较差^[19]。因此, 复合树脂在 NaCl 水溶液中溶胀时, 螯合作用对树脂网络结构的影响比较小, 未出现明显的过溶胀现象。

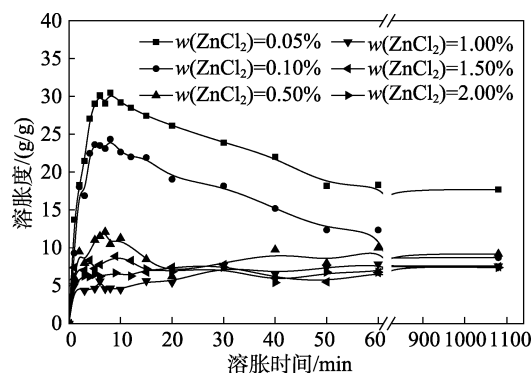


图 8 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂在不同质量分数 $ZnCl_2$ 水溶液中的溶胀行为

Fig. 8 Swelling behavior of γ -PGA/ATP superabsorbent composite in $ZnCl_2$ aqueous solution

2.8 Na_2SO_3 质量分数对 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂溶胀行为的影响

考察了 Na_2SO_3 质量分数对 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂溶胀行为的影响, 结果如图 9 所示。

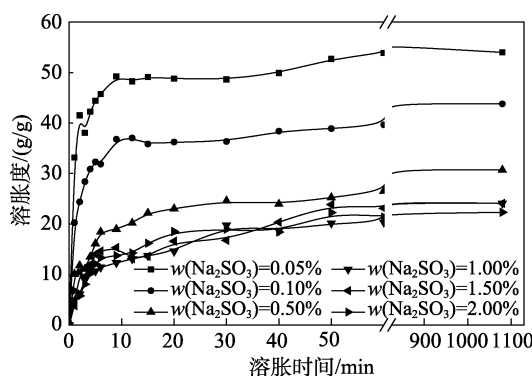


图 9 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂在不同质量分数 Na_2SO_3 水溶液中的溶胀行为

Fig. 9 Swelling behavior of γ -PGA/ATP superabsorbent composite in Na_2SO_3 aqueous solution

从图 9 可以看出, 在 Na_2SO_3 溶液中, 初期的溶胀速率较快, 之后逐渐变慢, 最终达到溶胀平衡, 与其在 NaCl 水溶液中的溶胀曲线具有相同的变化规律。说明阴离子种类对 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂的溶胀行为影响并不大。从图中还可以看出, 平衡溶胀度随着 Na_2SO_3 质量分数的增大而减小。这是由于外部环境中 Na_2SO_3 质量分数的增大, 使得吸水

树脂网络内外的渗透压减小, 网络无法进一步扩张而导致。

2.9 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂的保水性能

图 10 为 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂在常压和加压下的保水性能实验结果。

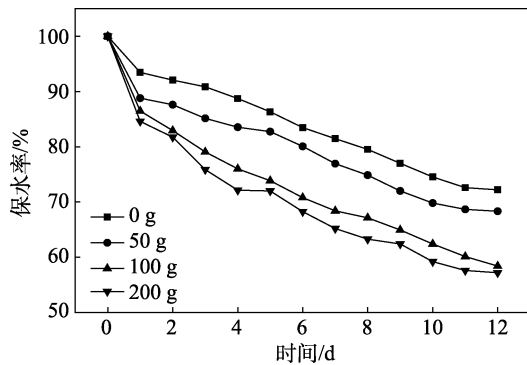


图 10 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂在常压和加压下的保水性能

Fig. 10 Relationship between water retention and time at atmospheric pressure and elevated pressure

从图中可以看出, 在常温常压下, 溶胀后的复合树脂在第 1 d 失水比较大; 在第 2 d 失水量开始减少 (保水率 92.1%); 放置超过约 12 d 后, 保水率恒定在 72.2%。由此可见, γ -PGA/ATP 树脂在常温常压下具有较好的保水能力。在加载一定的压力后, 复合树脂保水率会有所下降, 但是基本上从 12 d 左右开始保持恒定; 当加载 50 g 压力时, 复合树脂的保水率最终保持在 68.3%; 当加载 100 g 压力时, 复合树脂的保水率最终保持在 58.4%; 当加载 200 g 压力时, 复合树脂的保水率最终保持在 57.2%, 与加载 100 g 压力时的保水率差别不大。可见, γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂具有较好的保水能力。第 1 d 失水比较快是因为凝胶中大部分的水都以自由水的形式存在, 而自由水是较易失去的。随着树脂内外表面的水分蒸发, 树脂表面形成了一层膜, 使失水速度慢慢下降。此外, 树脂内部的 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 会与水形成氢键或物理作用, 将水分吸附在网络内, 蒸发这一部分水所需要的能量较大, 故样品具有良好的保水性。

2.10 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂的重复使用性能

高吸水树脂重复使用性能是衡量高吸水树脂使用性能的一个标志, 因此对 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂的重复使用性能进行了考察, 结果如图 11 所示。

从图中可以看出, 高吸水树脂的溶胀度随着使用次数的增加而降低; 前两次降幅比较明显, 之后溶胀度几乎不变。这可能与溶胀过程和干燥过程中体系结构的变化有关。在溶胀过程中, 会有一部分并未交联的线性高分子链从主体结构逸出, 而在干

燥过程中, 未参与交联反应的部分环氧端基会在干燥温度下继续反应, 这些过程的出现均会对复合树脂的网络结构造成影响, 最终使树脂在重复使用时溶胀度下降。在重复使用 1 次之后, 这些过程的影响几乎被消除, 溶胀性能趋于稳定。此外, 实验结果也表明, 树脂在重复使用 4 次后, 平衡溶胀度仍然能够达到首次使用时平衡溶胀度的 55%。

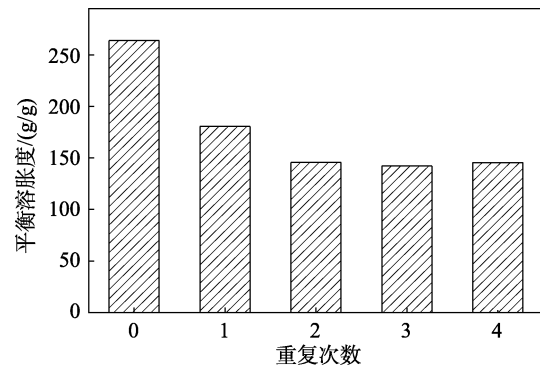


图 11 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂的重复使用性能
Fig. 11 Bar chart of the relationship between Q and cycle index

3 结论

(1) 采用 ATP 和 γ -PGA 为原料, 以聚乙二醇二缩水甘油醚为交联剂, 制得了可降解的 γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂。考察了 γ -PGA 的质量分数和 ATP 用量对树脂溶胀度的影响, 发现当 γ -PGA 的质量分数为 14%, ATP 用量为 6% 时, 样品在蒸馏水中的溶胀度较高, 为 820 g/g。

(2) pH 对样品的溶胀行为影响较大, 适宜的 pH 范围为 5~9; ZnCl_2 溶液对树脂溶胀行为的影响较大, 在质量分数为 0.05%~0.50% 时出现了过溶胀现象; 复合树脂在 NaCl 水溶液中的溶胀曲线与在 Na_2SO_3 水溶液中的溶胀曲线具有相同的变化规律。

(3) γ -PGA/ATP 复合高吸水树脂在常温常压下以及加压条件下均具有良好的保水能力。

(4) 基于其较好的吸水性能和保水性能, 可以将其应用在农林医疗等领域。

参考文献:

- [1] Zhang Y, Wu F, Liu L. Synthesis and urea sustained-release behavior of an eco-friendly superabsorbent based on flax yarn wastes[J]. Carbohydrate Polymer, 2013, 91(1): 277-283.
- [2] Azeem B, Kushaari K, Man Z B. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer[J]. Journal of Controlled Release, 2014, 181(1): 11-21.
- [3] Costa A M, Mano J F. Extremely strong and tough hydrogels as prospective candidates for tissue repair—A review[J]. European Polymer Journal, 2015, 72: 344-364.
- [4] Wang Z, Elimelech M, Lin S. Environmental applications of

- interfacial materials with special wettability[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(5): 2132-2150.
- [5] Spagnol C, Rodrigues F H A, Pereira A G B. Superabsorbent hydrogel nanocomposites based on starch-g-poly (sodium acrylate) matrix filled with cellulose nanowhiskers[J]. Cellulose, 2012, 19(4): 1225-1237.
- [6] Wu J, Lin J, Zhou M. Synthesis and properties of starch-graft-polyacrylamide/clay superabsorbent composite[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2000, 21(15): 1032-1034.
- [7] Yu Y, Zhang Y, Yang X. Biodegradation process and yellowing mechanism of an ecofriendly superabsorbent based on cellulose from flax yarn wastes[J]. Cellulose, 2015, 22(1): 329-338.
- [8] Mohamed R R, Seoudi R S. Synthesis and characterization of antibacterial semi-interpenetrating carboxymethyl chitosan/poly (acrylonitrile) hydrogels[J]. Cellulose, 2012, 19(3): 947-958.
- [9] Phang Y N, Chee S Y, Lee C O. Thermal and microbial degradation of alginate-based superabsorbent polymer[J]. Polymer Degradation & Stability, 2011, 96(9): 1653-1661.
- [10] Shih I L, Van Y T. The production of poly-(γ -glutamic acid) from microorganisms and its various applications[J]. Bioresource Technology, 2001, 79(3): 207-225.
- [11] Kunioka M, Choi H J. Hydrolytic degradation and mechanical properties of hydrogels prepared from microbial poly (amino acid)s [J]. Polymer Degradation & Stability, 1998, 59(1/2/3): 33-37.
- [12] Zhang Xinmin (张新民), You Qinghong (游庆红), Xu Hong (徐虹), *et al.* Preparation of biodegradable glutamic acid with high water-absorbing resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程), 2003, 19(2): 203-205.
- [13] Murakami S, Aoki N. Bio-based hydrogels prepared by cross-linking of microbial poly (γ -glutamic acid) with various saccharides[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(7): 2122-2127.
- [14] Hua J, Li Z, Xia W, *et al.* Preparation and properties of EDC/NHS mediated crosslinking poly (γ -glutamic acid)/epsilon-polylysine hydrogels[J]. Materials Science & Engineering, 2016, 61: 879-892.
- [15] Dai H, Huang H. Synthesis, characterization and properties of pineapple peel cellulose-g-acrylic acid hydrogel loaded with kaolin and sepia ink[J]. Cellulose, 2017, 24(1): 69-84.
- [16] Qi X, Liu M, Chen Z, *et al.* Preparation and properties of diatomite composite superabsorbent[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2007, 18(3): 184-193.
- [17] Mahdavinia G, Asgari A. Synthesis of kappa-carrageenan-g-poly (acrylamide)/sepiolite nanocomposite hydrogels and adsorption of cationic dye[J]. Polymer Bulletin, 2013, 70(8): 2451-2470.
- [18] Yang H X, Wang W B, Wang A Q. A pH-sensitive biopolymer-based superabsorbent nanocomposite from sodium alginate and attapulgit: Synthesis, characterization, and swelling behaviors[J]. Journal of Dispersion Science & Technology, 2012, 33(8): 1154-1162.
- [19] Chen Z, Liu M, Qi X, *et al.* Synthesis of poly (sodium acrylate-co-sodium 1-(acryloyloxy) propan-2-yl phosphate) and comparative study on its swelling properties with poly (sodium acrylate) and poly (sodium acrylate-co-2-hydroxypropyl acrylate). Polymer Engineering & Science, 2007, 47(5): 728-737.
- [20] Zhai Naihua (翟乃华), Li An (李安), Wang Aiqin (王爱勤). Pilot-plant test for synthesis of poly (acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composite[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2006, 23(3): 215-217.
- [21] Suárez M, García-Romero E. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet [J]. Applied Clay Science, 2006, 31(1/2): 154-163.
- [22] Zhang J, Hu S, Zhan G Z, *et al.* Biobased nanocomposites from clay modified blend of epoxidized soybean oil and cyanate ester resin [J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76:1683-1690.
- [23] Li Guowu (李国武), Dong Faqin (董发勤), Wan Pu (万朴). Surface ionization and dissolution of minerals in amino acid solution[J]. Acta Mineralogica Sinica (矿物学报), 2001, 21(3): 330-334.
- [24] Zhang J P, Chen H, Wang A Q. Study on superabsorbent composite. III. swelling behaviors of polyacrylamide/attapulgit composite based on acidified attapulgit and organo-attapulgit [J]. European Polymer Journal, 2005, 41: 2434-2442.
- [25] Luo Kun (罗坤). Complexation, layer-by-layer assembly and drug carrier fabrication of polyelectrolytes based on poly (α , L-glutamic acid)[D]. Shanghai: Shanghai University (上海: 上海大学), 2009.
- [26] Jähren S L, Butler M F, Adams S, *et al.* Predictive modelling of the swelling behaviour of polyelectrolytic chitosan hydrogels[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(2): 769-773.
- [27] Omidian H, Hashemi S A, Sammes P G, *et al.* Modified acrylic-based superabsorbent polymers (dependence on particle size and salinity) [J]. Polymer, 1999, 40: 1753-1761.
- [28] Drez-Peña E, Quijada-Garrido I, Barrales-Rienda J M. Analysis of the swelling dynamics of cross-linked p (*N*-iPAAm-co-MAA) copolymers and their homopolymers under acidic medium: A kinetics interpretation of the overshooting effect[J]. Macromolecules, 2003, 36: 2475-2483.