

辉光放电电解等离子体引发合成 聚丙烯酸钠/腐植酸复合高吸水性树脂

任杰* 陶丽红 高锦章 李岩 刘宏伟 李亚萍

(西北师范大学化学化工学院 兰州 730070)

摘要 以丙烯酸和腐植酸为原料, *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 在水溶液中采用辉光放电电解等离子体引发聚合反应制备聚丙烯酸钠/腐植酸复合高吸水性树脂。考察了放电电压、交联剂、丙烯酸中和度、后聚合温度、腐植酸钠和丙烯酸的含量对树脂吸水率的影响, 讨论了树脂在 0.9% 氯化钠溶液中的溶胀速率和不同 pH 值溶液中的溶胀行为。用红外光谱和热重分析分别对产物进行了结构表征和稳定性测试, 结果表明, 最佳的合成条件为: 放电电压 470 V、交联剂质量分数为 0.6%、腐植酸钠质量分数为 4%、丙烯酸质量分数为 10%、中和度 60%、后聚合温度 70 ℃。所得复合树脂对蒸馏水的吸水率为 1152 g/g, 对 0.9% NaCl 溶液的吸水率为 89 g/g, 800 ℃ 后复合树脂残留率为 44.3%。

关键词 辉光放电电解等离子体, 腐植酸, 丙烯酸, 复合吸水树脂

中图分类号: O646.9

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2012)04-0376-07

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2012.00224

辉光放电电解等离子体在溶液中能产生高能活性粒子, 容易引发高分子聚合反应, 具有操作简单、不使用化学引发剂、且无二次污染等特点, 目前, 已将其应用于废水处理、染料处理^[1-3]、合成高分子材料^[4]和化学合成^[5]等领域。

本研究采用辉光放电电解等离子体引发合成聚丙烯酸钠和腐植酸复合高吸水树脂。腐植酸是一种天然的、组成复杂的高分子羟基芳香羧酸混合物, 含有羧基、羟基和羰基等官能团, 因此可作为合成高吸水树脂的原料^[6]。腐植酸吸水性树脂与一般聚丙烯酸吸水性树脂相比, 除具有高吸水性能外, 还具有良好的耐热、耐盐能力, 有望用于园林绿化、土壤保水和废水处理等领域。

辉光放电电解等离子体是一种非平衡等离子体, 辉光在液面下产生, Sengupta 等^[7]发现 1 mol 电子辉光放电电解能产生 12 mol OH· 自由基。溶液中产生的活性物质如 H·、OH· 和 H₂O₂ 能引发许多非常规的化学反应。因此, 辉光放电电解等离子体可被视为溶液化学中自由基的丰富泉源, 是一种新型的、很有前途的引发制备高分子材料的技术。目前, 已有采用腐植酸作为原料合成复合树脂的报道^[8], 但考虑环境温度等因素对吸水率影响的报道却较少^[9]。本文详细研究了影响吸水性能的因素。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

丙烯酸(AA), 使用前减压蒸馏, *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA), 氢氧化钠和甲醇, 以上试剂均为分析纯。腐植酸(HA), 化学纯, 称取 40 g 加入 0.1 mol/L NaOH 水溶液中, 低速搅拌 2 h, 然后沉降, 过滤, 即得到腐植酸钠(SH)溶液, 备用。

实验装置与文献[1]相同(图1), LW100J1 直流稳压稳流电源, 电压范围为 0~1 000 V, 电流范围为 0~1 A; ML-902 型定时恒温磁力搅拌器; FTS23000 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 DIGILAB 公司),

2011-05-23 收稿, 2011-07-11 修回

国家自然科学基金(20873101)、甘肃省自然科学基金(1010RJZA015, 096RJ2A120)资助项目

通讯联系人: 任杰, 副教授; Tel/Fax: 0931-7971989; E-mail: jieren@nwnu.edu.cn; 研究方向: 等离子体化学与非线性化学

KBr 压片;TG/DTA 6300 型热重-差热分析仪(美国 PE 公司),温度范围为 20 ~ 800 ℃,升温速度为 10 ℃/min,N₂气流速为 50 mL/min。

1.2 PAA/HA 树脂的合成

在三颈烧瓶中依次加入丙烯酸和 1 mol/L NaOH 溶液,搅拌 20 min,使丙烯酸部分中和(50% ~ 70%)后,再加入一定质量分数的腐植酸钠溶液和 MBA(占丙烯酸和腐植酸钠质量总和的质量分数),继续搅拌 40 min 后转入油浴锅中,进行辉光放电 4 min 左右后,在 50 ~ 90 ℃下继续聚合 3 h。冷却至室温,取出产物,剪碎,用蒸馏水反复冲洗浸泡,再用甲醇脱水,最后于 80 ℃干燥至恒重,研磨,即得到 PAA/HA 树脂。

1.3 吸水率的测定

称取 0.1 g PAA/HA 置于蒸馏水或盐溶液中,使之充分溶胀,通过孔径为 0.120 mm 筛网滤去多余的水或盐溶液,由凝胶质量 $m(g)$ 按下式计算吸水率:

$$\text{吸水率 } Q = \frac{m - 0.1}{0.1}$$

1.4 不同 pH 值水溶液中吸水率的测定

用 NaOH 和 HCl 分别配制 0.1 mol/L 稀碱和稀酸溶液,加蒸馏水稀释至一定 pH 值,并用 pH 计精确测定其 pH 值。吸水率的测量方法和计算式同上。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱表征

图 2 为 HA 和 PAA/HA 的红外光谱图。在 HA 的谱图中,3 406 cm⁻¹处为腐植酸的—OH 伸缩振动宽峰,1 597 cm⁻¹处为芳香族—C=O 的特征峰,1 385 cm⁻¹处为—COOH 的不对称伸缩振动吸收峰。在 PAA 的谱图中,3 445 cm⁻¹处为聚丙烯酸的—OH 伸缩振动峰,1 645 cm⁻¹处为—C=O 的特征吸收峰。在 PAA/HA 复合树脂的谱图中,2 938 cm⁻¹处为亚甲基的键价振动峰,1 697 cm⁻¹处为—C=O 伸缩振动吸收峰,1 564 cm⁻¹处为芳香族特征峰发生位移。以上结果表明,复合树脂中丙烯酸与腐植酸发生了共聚反应。

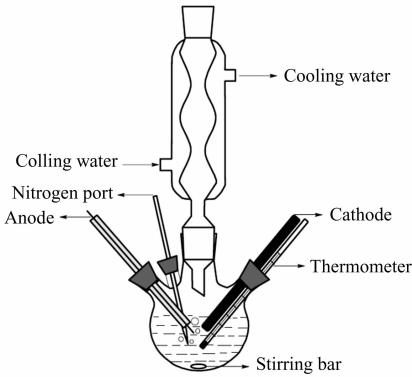


图 1 实验装置^[1]

Fig. 1 Schematic drawing of the experimental setup^[1]

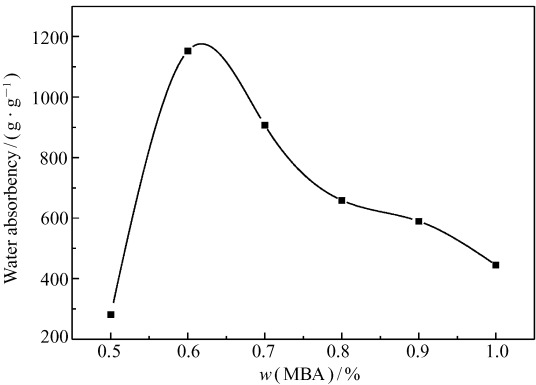
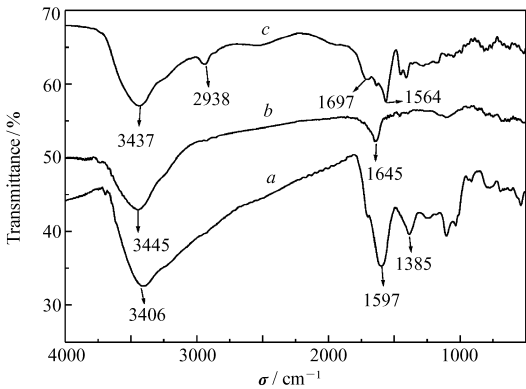


图 3 交联剂 MBA 质量分数对树脂吸水率的影响

Fig. 3 Effect of $w(\text{MBA})\%$ on water absorbency

图 2 腐植酸(a)、PAA(b)和复合树脂(c)的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of HA(a), PAA(b) and PAA/HA(c)

2.2 影响 PAA/HA 树脂吸水率的因素

2.2.1 交联剂的质量分数 树脂的性能与交联剂 MBA 的质量分数间的关系如图 3 所示,从图 3 可以看出, $w(\text{MBA})$ 为 0.6% 时,树脂的吸水率最大。当交联剂的质量分数小于 0.6% 时,树脂可溶性部分增多,有效交联网络较少,难以得到高吸水树脂^[10];当交联剂质量分数大于 0.6% 时,聚合物因交联密度过大而使溶胀性降低,导致吸水率降低。

2.2.2 放电电压 图 4 为放电电压与树脂吸水率间的关系。从图 4 可以看出,随着放电电压的升高,树脂的吸水率先增大后减小,在 470 V 时达到最大值。因为电压较小时,产生的活性粒子较少,易产生均聚物^[11];电压过大时,产生过多的活性粒子使聚合速度太快,易形成致密的网络结构,从而降低了溶胀能力。此外,若电压过高,辉光放电产生大量的热可使铂电极熔化。因此,选择的最佳放电电压为 470 V。

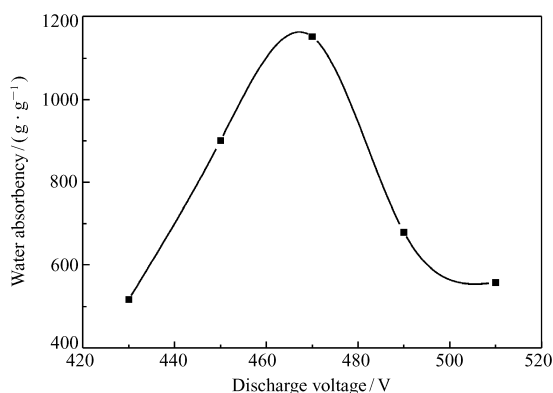


图 4 放电电压对树脂吸水率的影响

Fig. 4 Effect of the discharge voltage on water absorbency

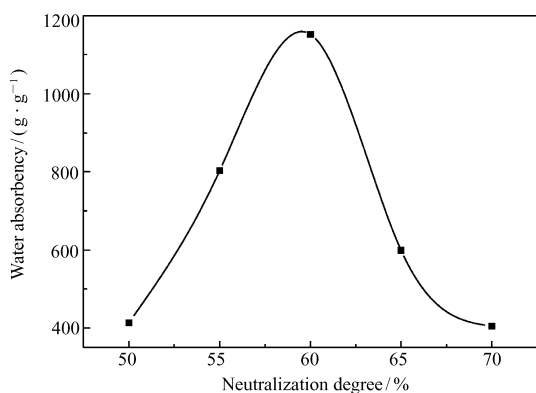


图 5 中和度对树脂吸水率的影响

Fig. 5 Effect of the neutralization degree on water absorbency

2.2.3 丙烯酸的中和度 图 5 为丙烯酸的中和度与树脂吸水率之间的关系。从图 5 可以看出,中和度为 60% 时树脂的吸水率最大。由于丙烯酸单体活性比腐植酸钠大,需要中和部分丙烯酸,使之形成丙烯酸-丙烯酸钠混合单体,降低单体的平均活性,减少均聚反应,从而提高接枝率^[12]。此外,羧酸根离子的亲水性比羧酸好,当中和度较低时,羧酸根被质子化,静电排斥力减弱,使吸水率降低;但中和度太高,过多的 Na^+ 会屏蔽羧酸根负离子,减弱了静电斥力,从而使聚合速率和吸水率均降低。

2.2.4 单体 AA 的质量分数 图 6 为丙烯酸单体的质量分数与树脂吸水率间的关系。从图 6 可见,随着单体含量的增加,树脂的吸水率先增加后减小。当 $w(\text{AA})$ 为 10% 时,树脂对蒸馏水的吸收率最大, $w(\text{AA})$ 小于 10% 时,树脂的有效交联密度较低,易溶于水;但 $w(\text{AA})$ 大于 10% 时,形成的聚合物有效交联密度过高,网络结构过于致密,使吸水率下降^[13]。

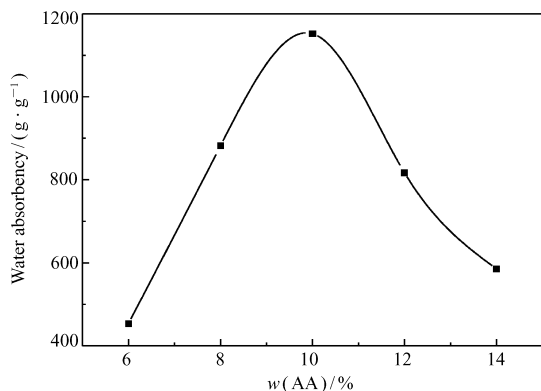


图 6 单体 AA 质量分数对树脂吸水率的影响

Fig. 6 Effect of AA on water absorbency

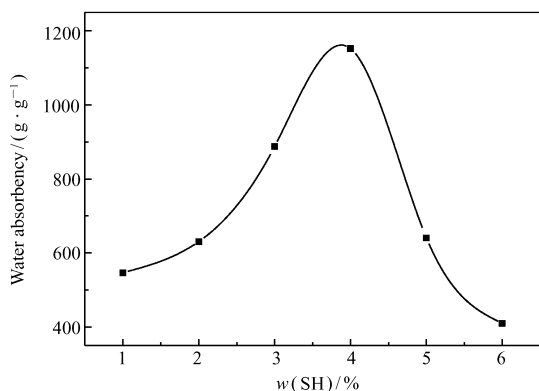


图 7 腐植酸钠质量分数对树脂吸水率的影响

Fig. 7 Effect of $w(\text{SH})$ % on water absorbency

2.2.5 腐植酸钠的质量分数 图7为腐植酸钠SH质量分数与树脂吸水率间的关系。从图7可以看出,当SH用量低于4%时,树脂的吸水率随其含量的增加而增大;SH用量为4%时,树脂的吸水率达到最大值,其量高于4%时,树脂的吸水率迅速降低。这主要是由于腐植酸钠不规则的结构,降低了树脂的交联密度,此外,腐植酸钠分子中存在大量的 -COO^- 和 -OH 亲水性官能团,腐植酸钠过量时,这些亲水性官能团不能与聚合产物有效键合,反而由于离子强度的改变抑制了树脂的吸水能力,导致吸水率下降^[14]。

2.2.6 聚合温度 图8为聚合温度与吸水率的关系。从图8可以看出,70℃为最佳聚合温度。随着温度的增加,溶液中单体与自由基的有效碰撞频率增加,聚合反应速率加快,当反应温度超过70℃时,链增长受到抑制,链转移速率增大,导致聚合反应速率降低。

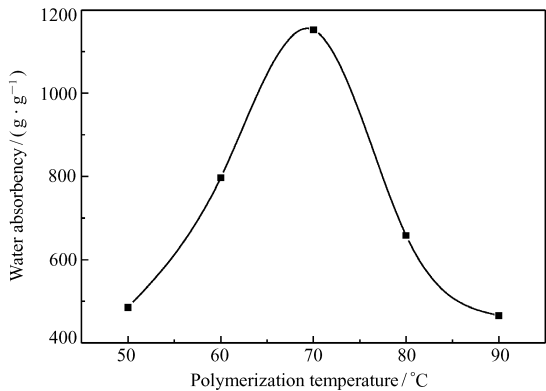


图8 聚合温度对树脂吸水率的影响

Fig.8 Effect of polymerization temperature on water absorbency

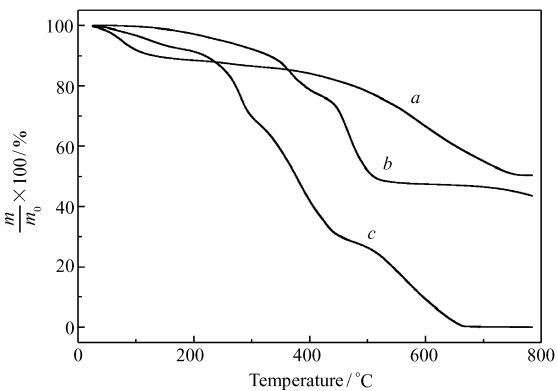


图9 腐植酸(a)、PAA/HA(b)和PAA(c)的热重分析

Fig.9 TGA curves of HA (a), PAA/HA (b) and PAA (c)

2.3 热稳定性

图9为树脂的热失重曲线。从图9可以看出,在低于200℃时,三者的质量损失均比较小,复合树脂、腐植酸和PAA的第一次质量损失分别出现在342、231.2和245.1℃,质量损失率分别为12%、13%和14%;复合树脂的质量损失主要发生在431.2℃(25%)和523.5℃(52%);800℃后的残留物中,复合树脂占44.3%,腐植酸占50%,PAA无残留。可见复合树脂有较好的热稳定性。

2.4 树脂在不同盐溶液中的吸水率

树脂在0~100 mmol/L NaCl、CaCl₂和FeCl₃溶液中的溶胀曲线如图10所示。随着盐溶液浓度的增加,树脂的溶胀能力逐渐减小。由于随着离子强度的增加,盐溶液和树脂间的渗透压降低,同时,Na⁺、Ca²⁺和Fe³⁺对 -COO^- 有显著的屏蔽作用,导致树脂的吸水率降低。由图10还可见,对 -COO^- 屏蔽作用的大小依次为Fe³⁺>Ca²⁺>Na⁺,这是因为Fe³⁺、Ca²⁺可形成离子交联网络,增大了体系交联密度,降低了树脂的吸水率^[15]。

2.5 树脂在0.9%氯化钠溶液中的溶胀曲线

图11为树脂在0.9%氯化钠溶液中的溶胀曲线。在溶胀初期,树脂吸盐水速率很快,10 min时约为64 g/g,占最大溶胀比的71%,而后增幅较小,90 min时达到溶胀平衡状态。任何吸水树脂在纯水

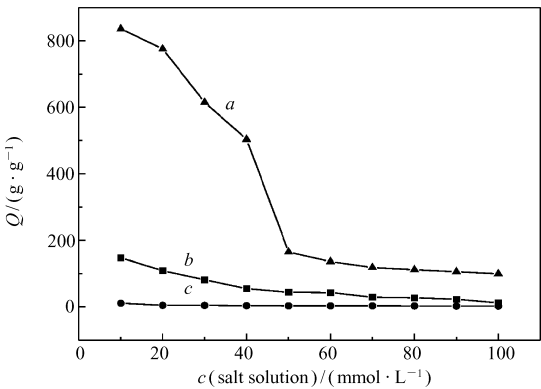


图10 树脂在不同盐溶液中的溶胀曲线

Fig.10 Swelling curves of the resin in different salt solutions

a. NaCl; b. CaCl₂; c. FeCl₃

中的溶胀率远大于其在 0.9% NaCl 水溶液中的溶胀率^[16],这主要是因为盐水中含有较多的 Na^+ 离子,使树脂网络内外渗透压减小,离子强度增加,导致其溶胀率降低。其次,过多的 Na^+ 离子渗入树脂网络内产生的屏蔽效应,也导致大分子链上阴离子基团间静电斥力减弱,使吸水率降低^[17]。

2.6 树脂在不同 pH 值溶液中的吸水率

图 12 为树脂在不同 pH 值溶液中的吸水率。从图 12 可以看出,树脂 pH 值在 1 ~ 4 之间,吸水率增长较快,pH 值在 4 ~ 11 之间,吸水率缓慢增加,而 pH 值在 11 ~ 13 之间,树脂的吸水率迅速减小。当 pH 值低于 4 时,聚合物中大部分的一COOH 转变成一 COO^- ,使聚合物阴离子链的屏蔽效应增加,导致吸水率降低;当 pH 值高于 11 时,一 COO^- 易转变成一COOH,聚合物链之间的排斥力减小,吸水率降低。pH 值过高或过低,均使得溶液的缓冲作用消失,降低吸水率。当 pH 值为 4 ~ 11 时,由于一COOH 和一 COO^- 之间的缓冲作用,树脂的溶胀变化缓慢^[18]。

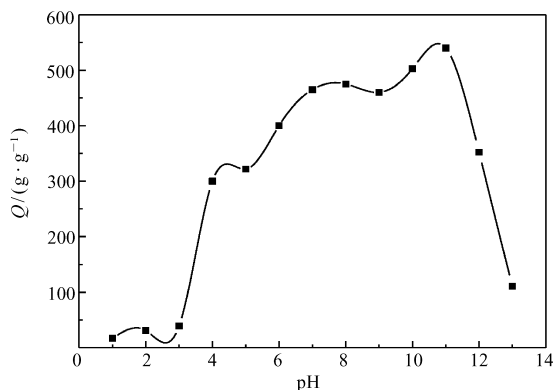


图 12 pH 值对树脂吸水率的影响

Fig. 12 Effect of pH on water absorbency of the PAA/HA resin

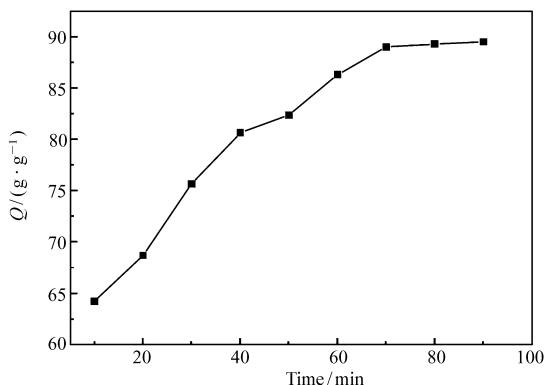


图 11 树脂在盐水中的溶胀曲线

Fig. 11 Swelling curve of the resin in saline solution

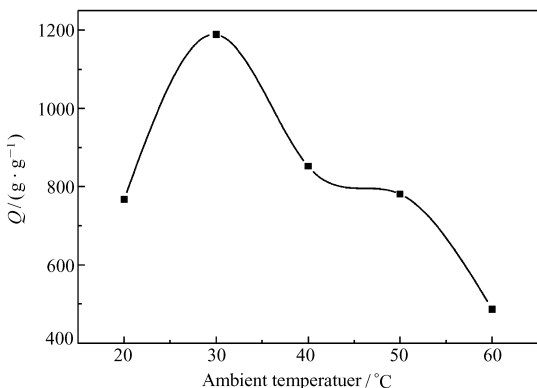


图 13 树脂在环境温度下的溶胀曲线

Fig. 13 Swelling curve of the resin at ambient temperature

2.7 环境温度对树脂吸水率的影响

图 13 为环境温度对树脂吸水率的影响。从图 13 可以看出,环境温度为 30 °C 以上时,吸水率随着环境温度的升高逐渐降低。由于随环境温度的升高,水分子间碰撞的频率增多,减少了水分子进入树脂的机会,从而导致吸水率下降。环境温度在 30 °C 以下时,树脂的网络结构没有充分膨胀,因温度升高而导致分子热运动使树脂的网络缓慢舒张,使吸水率增加。30 °C 时树脂已完全溶胀,所以吸水率达最大值。

3 结 论

采用辉光放电电解等离子体引发溶液聚合反应制备了聚丙烯酸钠/腐植酸复合高吸水树脂,最佳合成条件为:放电电压 470 V,交联剂质量分数 0.6%,腐植酸钠质量分数 4%,单体质量分数含量 10%,聚合温度 70 °C,中和度 60%。该复合树脂对蒸馏水的最大吸水率为 1 152 g/g,对 0.9% NaCl 溶液为 89 g/g。该复合树脂的热稳定性较好,具有良好的吸水性和耐盐性。

参 考 文 献

- [1] Wang A X, Gao J Z, Yuan L, *et al.* Synthesis and Characterization of Polymethylmethacrylate by Using Glow Discharge Electrolysis Plasma[J]. *Plasma Chem Plasma Process*, 2009, **29**:387-398.
- [2] GAO Jinzhang, GUO Xiao, ZHANG Wenhao, *et al.* Wastewater Treatment with Cationic Dyestuffs by Contact Glow-discharge Electrolysis[J]. *Dyeing Finish*, 2007, **11**:15-17 (in Chinese).
高锦章, 郭晓, 张文皓, 等. 接触辉光放电电解在阳离子染料废水中的应用[J]. 印染, 2007, **11**:15-17.
- [3] Gao J Z, Yu J, Lu Q F, *et al.* Decoloration of Alizarin Reds in Aqueous Solution by Glow Discharge Electrolysis[J]. *Dyes Pig*, 2008, **76**:47-52.
- [4] GAO Jinzhang, WANG Xinggang, YANG Wu. Synthesis of Poly (methylmethacrylate) by Glow Discharge Electrolysis Plasma in Ionic Liquid[J]. *J NW Nor Univ (Nat Sci)*, 2009, **45**(5):79-83 (in Chinese).
高锦章, 王兴刚, 杨武. 离子液体中辉光放电电解等离子体合成聚甲基丙烯酸甲酯[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2009, **45**(5):79-83.
- [5] GAO Jinzhang, WANG Youdi, WANG Aixiang, *et al.* Synthesis of Starch-graft-acrylic Acid Superabsorbing Resin Using Contact Glow Discharge Electrolysis Plasma[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2009, **26**(3):282-286 (in Chinese).
高锦章, 王友娣, 王爱香, 等. 接触辉光放电等离子体引发合成淀粉接枝丙烯酸超强吸水树脂[J]. 应用化学, 2009, **26**(3):282-286.
- [6] ZHU Hong, ZOU Jing, WANG Fanghui, *et al.* Synthesis of a High Water Absorbent Resin Composed of Potassium Polyacrylate and Humic Acid[J]. *Mod Chem Ind*, 2006, **26**(11):42-44 (in Chinese).
朱红, 邹静, 王芳辉, 等. 聚丙烯酸钾与腐植酸复合高吸水性树脂的合成研究[J]. 现代化工, 2006, **26**(11):42-44.
- [7] Sengupta S K, Sandhir U, Misra N. A Study on Acrylamide Polymerization by Anodic Contact Glow-discharge Electrolysis: A Novel Tool[J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, **39**:1584-1588.
- [8] Li A, Zhang J P, Wang A Q. Synthesis Characterization and Water Absorbency Properties of Poly (acrylic acid)/Sodium Humate Superabsorbent Composite[J]. *Polym Adv Technol*, 2005, **16**(9):675-680.
- [9] SHI Jun, WANG Tao. Synthesis of Humic Acid Absorbent Copolymer Resin and Study on Its Properties[J]. *J Xi'an Shiyong Univ (Nat Sic)*, 2008, **23**(4):53-56 (in Chinese).
史俊, 王涛. 腐植酸吸水性树脂的合成及性能研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2008, **23**(4):53-56.
- [10] CHU Mo, ZHU Shuquan, LI Huamin, *et al.* Surface Cross-Linked Humic Acid Ploy-sodium Acrylate Superabsorbent[J]. *J Chin Univ Min Technol*, 2005, **34**(3):369-373 (in Chinese).
初茉, 朱书全, 李华民, 等. 腐植酸-聚丙烯酸盐表面交联吸水性树脂的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2005, **34**(3):369-373.
- [11] Gao J Z, Wang A X, Li Y, *et al.* Synthesis and Characterization of Superabsorbent Composite by Using Glow Discharge Electrolysis Plasma[J]. *React Funct Polym*, 2008, **68**:1377-1383.
- [12] LIU Dong, SUN Xiaoran. Synthesis of Humic Acid-Acrylic Superabsorbent Resin[J]. *Hebei Chem Eng Ind*, 2009, **32**(2):14-15 (in Chinese).
刘栋, 孙晓然. 腐植酸钠-丙烯酸高吸水树脂的制备[J]. 河北化工, 2009, **32**(2):14-15.
- [13] Zhang Junping, Li An, Wang Aiqin. Synthesis and Characterization of Multifunctional Poly (acrylic acid-co-acrylamide)/sodium Humate Superabsorbent Composite[J]. *React Funct Polym*, 2006, **66**:747-756.
- [14] Li W, Wang J L, Zou L Z, *et al.* Synthesis and Characterization of Potassium Humate-Acrylic Acid-Acrylamide Hydrogel [J]. *Polym Res*, 2008, **15**:435-445.
- [15] JIA Zhenyu, CUI Yingde, LI Xinming, *et al.* Study on Modification of Acrylic SAP by HA[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2005, **24**(7):788-791 (in Chinese).
贾振宇, 崔英德, 黎新明, 等. 腐植酸表面接枝对丙烯酸类超强吸水树脂的改性研究[J]. 化工进展, 2005, **24**(7):788-791.
- [16] Pourjavadi A, Salimi H, Kurdtabar M. Hydrolyzed Collagen-Based Hydrogel with Salt and pH-Responsiveness Properties [J]. *J Appl Polym Sci*, 2007, **106**:2371-2379.
- [17] Marandi G B, Hariri S, Mahdavinia G R. Effect of Hydrophobic Monomer on the Synthesis and Swelling Behavior of a Collagen-graft-poly [(acrylic acid) -co-(sodium acrylate)] Hydrogel [J]. *Polym Int*, 2009, **58**:227-235.
- [18] Liu J H, Wang Q, Wang A Q. Synthesis and Characterization of Chitosan-g-poly (acrylic acid)/Sodium Humate Superabsorbent[J]. *Carbohydr Polym*, 2007, **70**:166-173.

Synthesis of Composite Superabsorbent of Poly(acrylic acid sodium)/Humic Acid by Using Glow-discharge Electrolysis Plasma

REN Jie^{*}, TAO Lihong, GAO Jinzhang, LI Yan, LIU Hongwei, LI Yaping

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract Poly(acrylic acid sodium)/humic acid superabsorbent composite was prepared in aqueous solution by using glow-discharge electrolysis plasma. Acrylic acid and humic acid were used as raw materials and *N,N*-methylenebisacrylamide as crosslinking agent. The effects of absorbency were examined in detail, such as the discharge voltage, crosslinking agent, neutralization degree of acrylic acid, polymerization temperature, amounts of sodium humate and acrylic acid. The swelling rate in 0.9% sodium chloride solution and the swelling behavior in various pH value solutions were also investigated. The structure and thermal stability of the resulting products were also characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. The results show that the discharge voltage, amount of crosslinking agent, sodium humate, acrylic acid, neutralization degree of acrylic acid, reaction temperature were 470 V, 0.6%, 4%, 10%, 60% and 70 °C, respectively, under the optimal conditions. The superabsorbent has higher water absorbency, *i. e.* 1152 g/g for distilled water and 89 g/g for 0.9% sodium chloride solution. The retention rate of the composite is about 44.3% after heating to 800 °C.

Keywords glow discharge electrolysis plasma, humic acid, acrylic acid, superabsorbent resin