

腐植酸钠/聚丙烯酰胺/粘土杂化水凝胶的研究*

易菊珍** 梁子倩 张黎明

(中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

摘 要 以过硫酸钾为引发剂、 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂、丙烯酰胺单体和腐植酸钠、Laponite RD 粘土为原料,用溶液聚合交联法合成了腐植酸钠/聚丙烯酰胺/粘土(SH-PAM-Clay)系列水凝胶.用场发射扫描电镜对其表面形貌进行了研究,并对水凝胶的吸水性和流变性能进行了测试和研究.结果表明这系列水凝胶都具有致密的网络结构和优良的吸水性能.

关键词 聚丙烯酰胺, 腐植酸钠, 水凝胶, 粘土

水凝胶是应用非常广泛的材料,具有能吸收其自身几十甚至上千倍的水,表面光滑,生物相容性好等优点,广泛应用于采油生产、水处理、制糖、洗煤、选矿、造纸、医用生物材料等领域^[1-3].聚丙烯酰胺(PAM)是一种线型水溶性高分子聚合物,其水凝胶具有一定 pH 敏感性和温度敏感性^[4];作为吸水性功能材料,它吸水量大且能在不同条件下发生吸放水的可逆变化.根据其理化特征是良好的医用生物材料.但是聚丙烯酰胺水凝胶力学性能较差,且本身没有生物活性.为了降低成本并改进应用效果,人们研究用天然高分子化合物如淀粉、纤维素等对聚丙烯酰胺进行改性,制得力学性能、吸水性、耐酸碱性、絮凝作用、助留助滤效果等各种性能更好的产品^[5].但对于天然高分子腐植酸类物质改性聚丙烯酰胺水凝胶的研究则尚鲜见报道.为了改善聚丙烯酰胺水凝胶无生物活性,力学性能较差且成本较高的不足,同时为了进一步对腐植酸进行开发利用,本实验采用 Laponite 粘土合成了腐植酸钠/聚丙烯酰胺/粘土(SH-PAM-Clay)系列水凝胶,考察其形貌,吸水性和流变性能.

本实验所用的 Laponite 粘土是一种合成层状硅酸盐,具有纳米结构片层和非常高的比表面、阳离子交换容量和亲水性,并带有大量负电荷^[6].

1 实验部分

1.1 原料与仪器

丙烯酰胺、过硫酸钾、氢氧化钠为广州化学试剂厂分析纯试剂;腐植酸钠购自天津市瑞金特化

学品有限公司; N,N' -亚甲基双丙烯酰胺购自德国 Merck-Schuchardt 试剂厂;粘土 Laponite RD,组成为 $\text{Na}_{0.7}^+[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]_{0.7}^-$,购自美国 Rockwood 化学公司.

所用仪器有高级旋转流变仪(ARES/RFS),美国 Rheometric Scientific 公司;红外光谱分析仪 Nicolet 210,场发射扫描电子显微镜(JSM-6330F),日本电子株式会社;UV-1200 紫外-可见分光光度计,北京瑞利分析仪器公司.

1.2 凝胶的制备

在反口试管中加入腐植酸钠(SH),丙烯酰胺(AM),交联剂 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)和引发剂过硫酸钾(KPS).加入一定浓度的 NaOH 溶液和已完全溶解在蒸馏水中的粘土溶液(总体积 10 mL)后通入氮气 5 min 并密封管口.65℃ 反应 6 h 后取出产物切成小粒,用蒸馏水反复冲洗后置于 65℃ 真空干燥箱中干燥直至恒重,得干凝胶.计算凝胶产率:

$$\text{凝胶产率} = m_{\text{干胶}} / m_{\text{原料}}$$

分别制备不同 SH 含量和黏土含量的产品,以及 3 种不含黏土的产品以便对照,其具体标号和原料配比见表 1.

1.3 溶胀比的测定

以自然过滤法^[7]测试产品吸水倍率,即准确称取质量为 m_1 的干凝胶放入烧杯中,加入蒸馏水,室温静置待溶胀平衡,取出用滤纸将表面多余的水吸去后准确称重为 m_2 .用溶胀比(SR)来表征凝胶的溶胀性能.即:

$$\text{SR} = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

Table 1 Composition and label of hydrogels *

Label	<i>m</i> (SH) (g)	<i>m</i> (AM) (g)	<i>m</i> (Clay) (g)
SH0-Clay2	0	1.0	0.02
SH0.0067-Clay2	0.0067	1.0	0.02
SH0.01-Clay2	0.01	1.0	0.02
SH0.015-Clay2	0.015	1.0	0.02
SH0.02-Clay2	0.02	1.0	0.02
SH0.01-Clay1	0.01	1.0	0.01
SH0.01-Clay3	0.01	1.0	0.03
SH0.01-Clay4	0.01	1.0	0.04
SH0	0	1.0	0
SH0.015	0.015	1.0	0
SH0.03	0.03	1.0	0

* Other conditions :KPS 0.76 wt%,MBA 0.7 wt%,NaOH 0.4 wt%

对凝胶分别进行蒸馏水、PBS、盐酸和 NaOH 溶液(pH = 8.5)中溶胀比的测定并绘图,比较不同环境对水凝胶吸水性能规律的影响,并研究凝胶的溶胀动力学.

在 $m_t/m_\infty < 0.6$ 的情况下按 Fickian 公式 ($\frac{m_t}{m_\infty} = kt^n$) 的对数形式进行线性回归分析,即:

$$\lg(m_t/m_\infty) = \lg k + n \lg t \tag{2}$$

其中 m_t 为溶胀时间 t 内凝胶的质量, m_∞ 为溶胀平衡时凝胶的质量,截距 $\lg k$ 中的 k 值为溶胀速率大小,斜率 n 值大小显示溶胀机理,当 $n \leq 0.5$ 时,溶剂的扩散符合 Fickian 定律,为溶剂扩散控制过程; $0.5 < n < 1$ 时,溶胀属于非 Fickian 扩散,此时溶剂扩散速度与大分子链松弛速度相当; $n \geq 1$ 时,为大分子链松弛控制过程^[8].

2 结果与讨论

2.1 场发射扫描电镜(FESEM)形貌

图 1(a) 为含有粘土的干凝胶不进行表面喷镀处理,于低真空模式,10 kV 条件下直接观察所摄,可见加入粘土的凝胶具有相当完整致密的交联网络结构^[9],但网络孔径尺寸大小不一.该样品不用喷金也可观察是因为 SH-PAM-Clay 凝胶中均匀分散有紧附在聚合物骨架上的无机粒子^[10],不需喷镀也能得到清晰的图像.图 1(b) 为达到溶胀平衡的凝胶经冷冻干燥并喷金后在高真空模式,10 kV 条件下拍摄而得,可见凝胶骨架虽因干燥而收缩,但仍然保持完整致密.这表明加入粘土改善了凝胶骨架强度,使凝胶吸水后也不致破裂.

2.2 溶胀比的测定

2.2.1 SH 含量对溶胀性能的影响 对加入粘土改性的凝胶进行室温蒸馏水中的溶胀比-时间

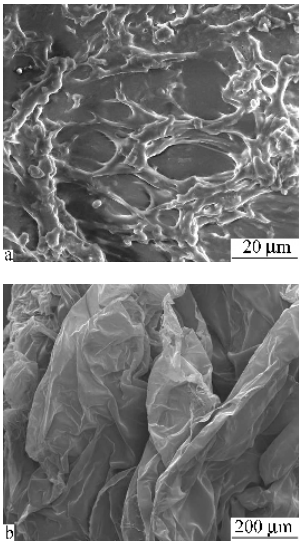


Fig. 1 FESEM micrographs of dry hydrogel (a) and swollen hydrogel (b)

关系测定,结果见图 2.可见含有 SH 的凝胶都有非常好的吸水能力,其中 SH0.0067-Clay2 的 SR 达到 600 ;且平衡溶胀比从大到小排列顺序恰与 SH 含量相反.这可以根据 Flory 理论^[4]来解释:

$$SR^{5/3} \cong [(1/2 \times (i/V_u S^{1/2}))^2 + (1/2 - X_1)/V_1]/(V_e/V_0) \tag{3}$$

其中 SR 为溶胀比, V_e/V_0 为交联度, $(1/2 - X_1)/V_1$ 为凝胶对水的亲和力, i/V_u 为未溶胀的网络结构上的固定电荷^[11], S 为外部溶液的电解质离子强度.

对于所有凝胶样品, S 和 V_e/V_0 相同,由于加入的 SH 中和原有正电荷,即 SH 越多, i/V_u 和 $(1/2 - X_1)/V_1$ 就越小,则 SR 降低.

从图 2 还可看到,不含 SH 的 SH0-Clay2 凝胶 SR 仅为 410,即加入粘土对 PAM 水凝胶的吸水性能影响不大.这表明加入的粘土可能与 SH 有化学结合,而与 PAM 只是物理共混. Laponite 粘土是一种合成层状硅酸盐,具有纳米结构片层和非常高的比表面、阳离子交换容量和亲水性,并带有大量负电荷^[6].初步推测加入的粘土对 PAM 骨架既有中和电性的收缩作用,又有优良亲水性能对 PAM 骨架吸水的协助作用.这两种相反的作用在 SH0 凝胶中恰好互相抵消,在 SH0.0067 凝胶中后者起决定作用,在其余的凝胶中后者也占主导只是不如 SH0.0067 凝胶中那样显著.

另外,加入粘土的凝胶吸水后力学性能较好,能够完整维持凝胶形状,溶胀过程中几乎没有破

碎 这与 FESEM 的观察结果是一致的.

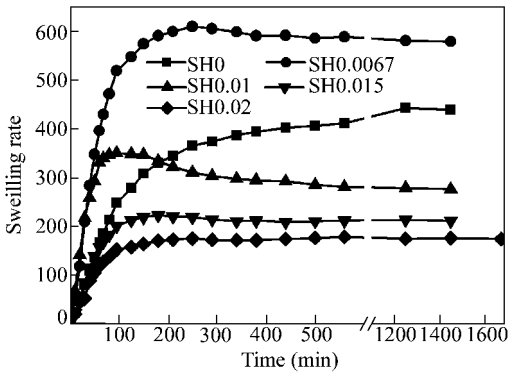


Fig. 2 Swelling rate of SH-Clay2 hydrogels containing different amounts of sodium humate (SH) in distilled water at room temperature

2.2.2 溶胀介质的 pH 值和离子浓度对溶胀性能的影响 图 3 为 SH0.015-Clay2 凝胶在室温蒸馏水、HCl 溶液 (pH 1.2)、PBS 溶液和 NaOH 溶液 (pH 8.5) 中的溶胀比随时间变化情况. 由图 3 可以得到如下规律 :SR(蒸馏水) > SR(NaOH 溶液) > SR(PBS) > SR(HCl) .

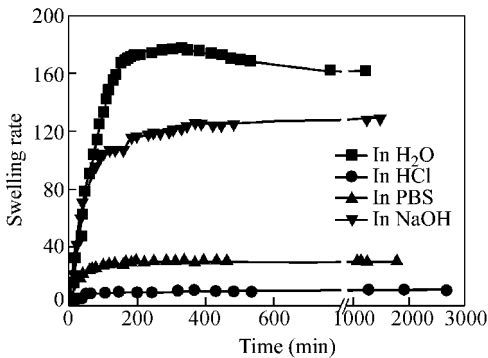


Fig. 3 Swelling rate of SH0.015-Clay2 hydrogel in different mediums

除蒸馏水外,凡在电解质溶液中的溶胀比均按照 pH 从大到小以相同规律排列;但都大大低于中性的蒸馏水.这说明 SH-PAM 凝胶的吸水性除了受 pH 值影响之外,还受溶液中离子强度的影响.这与上文所提到的 Flory 理论是一致的.从表 2 中各种溶胀介质的离子强度和 pH 值可见,凝胶在离子强度高的 PBS 和 HCl 介质中 SR 较低,而在离子强度低的水和 NaOH 介质中 SR 较高.对于离子强度接近的 PBS 和 HCl 电解质溶液,则 pH 值越大 SR 越高,pH 越小 SR 也越低.

2.2.3 粘土含量对溶胀性能的影响 对比粘土含量不同的凝胶,从图 4 可见加入的粘土越多,吸水性能就越好.

Table 2 Ionic strengths and pH values of swelling mediums

Mediums	Ionic strength ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	pH value
H ₂ O	0	7.0
NaOH	3.2×10^{-6}	8.5
PBS	1.5×10^{-1}	7.1
HCl	6.3×10^{-2}	1.2

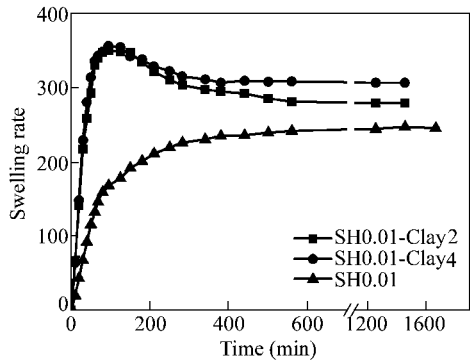


Fig. 4 Swelling rate of SH0.01-Clay hydrogels containing different amounts of clay in distilled water at room temperature

2.2.4 溶胀动力学分析 在 $m_t/m_\infty < 0.6$ 的情况下按 Fickian 公式的对数形式进行线性回归分析,即以 $\lg(m_t/m_\infty)$ 为纵坐标, $\lg t$ 为横坐标作图,线性拟合得斜率 n ,即溶胀机理常数.结果见图 5,可知在蒸馏水中,凝胶的溶胀机理常数 $n \rightarrow 1$,即高分子链松弛控制机理.

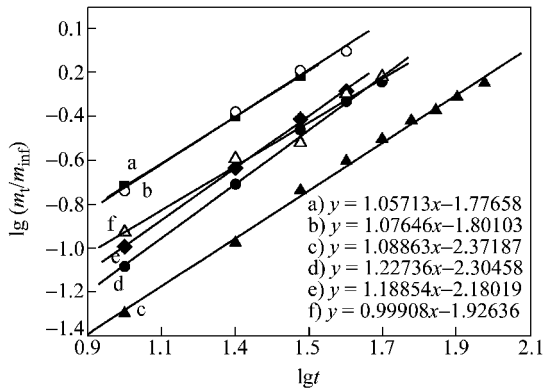


Fig. 5 Fitting profile by Fickian equation for series of swollen SH-Clay hydrogels in distilled water
a) SH0.01-Clay2; b) SH0.01-Clay4; c) SH0-Clay2; d) SH0.0067-Clay2; e) SH0.015-Clay2; f) SH0.02-Clay2

2.3 流变性测试

用高级流变扩散系统对合成的 SH-PAM-Clay 系列凝胶品作动态频率扫描和稳态速率扫描.根据 Chambon 及 Winter 最先提出的凝胶粘弹性数学模型^[12],可通过定量计算评价 PAM-SH 水凝胶的结构情况和力学性能:

$$\tan\delta_c = \tan(\frac{n\pi}{2}) \quad \text{for } \omega < \lambda_0 \quad (4)$$

则凝胶的网络松弛指数 n 由 $\delta c = n\pi/2 (0 < n < 1)$ 给出.若凝胶的 $n \rightarrow 1$,其行主要表现为粘性 而当 $n \rightarrow 0$ 时,则主要表现为弹性.

图 6 至图 9 分别给出凝胶的动态频率扫描,储存模量 (G')、损耗模量 (G'')、损耗角正切值 ($\tan\delta$)和复数粘度(η^*)随频率变化的情况.对比图 6 和 7 可以看到,SH-PAM-Clay 水凝胶储存模量 G' 均大于损耗模量 G'' ,并且 G' 随频率增大上升趋势缓慢,显示出弹性体行为,即在外力作用下主要发生弹性应变,较少发生摩擦损耗,证明水凝胶有完整网络结构^[14].图 6 中,除外,其余凝胶在频率 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ rad/s 的低频区, G' 没有明显频率依赖性,表明凝胶具有更为完整致密的化学交联网络结构. SH0.02-Clay2 凝胶在低频区 G' 表现出频率依赖性,表明有一定物理交联存在,即 SH 和 PAM 之间为物理交联.另外,从图 8 可见加入粘土的凝胶 $\tan\delta$ 对频率的依赖性较低,接近固体行为^[13],证明黏土的加入起到加固凝胶内部结构的作用,这与 FESEM 观察结论是一致的.

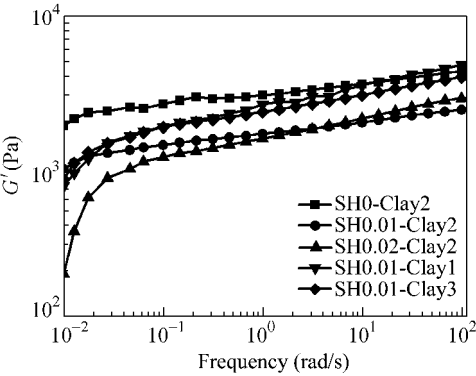


Fig. 6 Schematic representation of storage modulus G' versus frequency for SH-Clay hydrogels

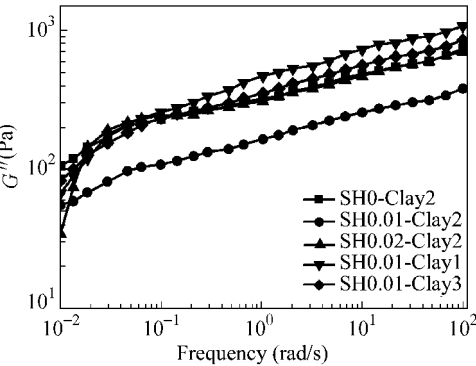


Fig. 7 Schematic representation of loss modulus G'' versus frequency for SH-Clay hydrogels

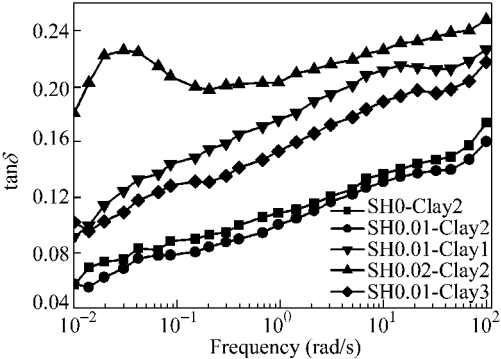


Fig. 8 Schematic representation of $\tan\delta$ versus frequency for SH-Clay hydrogels

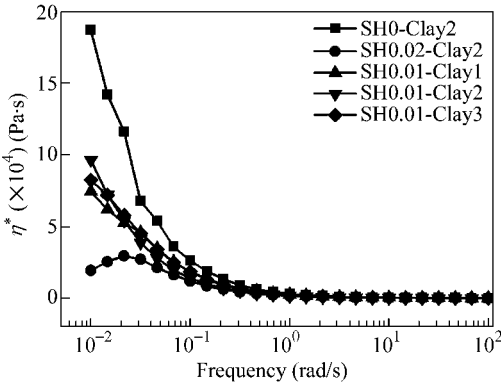


Fig. 9 Schematic representation of viscosity versus frequency for SH-Clay hydrogels

根据公式(4)计算 n 值,还可得知当加入黏土的量不同时, SH0.01-Clay2 凝胶 n 值最小,弹性最好.

$\lg G' - \lg G''$ 关系曲线称为 Han 曲线.对于均相高分子体系,根据线性粘弹性理论,在末端区($\omega \rightarrow 0$)应满足 $\lg G' \propto 2 \lg G''$,即 Han 曲线斜率为 2 若出现偏差,则表明体系中出现相分离^[15].图 10 即为 SH-Clay 凝胶的 Han 曲线.可见所有凝胶在末端区都得到斜率接近 2 的直线,即没有明显相分离,加入的粘土均匀分散在聚合物网络骨架上.这与 FESEM 的观察结果也是一致的.

图 11 为 SH-Clay 凝胶稳态速率扫描中剪切粘度-剪切速率($\eta - \dot{\gamma}$)曲线,可见所有凝胶在剪切速率为 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 之间为膨胀性流体区,即随剪切速率增大粘度升高(剪切变稠) 在 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 之间为牛顿流体区,即粘度对剪切速率没有明显依赖性 在 $10^{-1} \sim 10^0 \text{ s}^{-1}$ 之间表现为假塑性流体区,即随剪切速率增大粘度降低(剪切变稀).这是由于凝胶中的聚合物分子沿剪切流动方向取

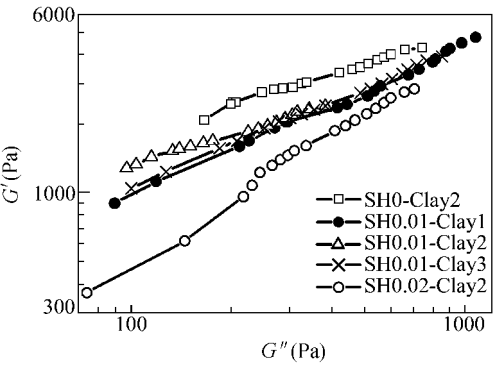


Fig. 10 Han curves of SH-Clay hydrogels

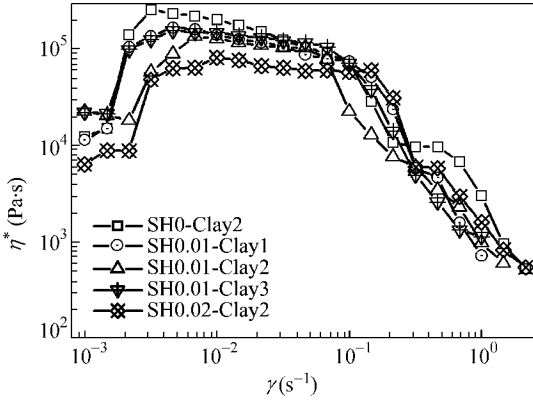


Fig. 11 Schematic representation of shear viscosity versus shear rate for SH-Clay hydrogels

向,使分子链解缠及分离,同时加入的粘土在剪切力作用下结构被破坏而造成的^[14].

综上所述,可知以过硫酸钾为引发剂、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂、丙烯酰胺单体、Laponite RD 粘土腐植酸钠为原料,用溶液聚合法可合成腐植酸钠/聚丙烯酰胺/粘土(SH-PAM-Clay)系列水凝胶.FESEM 显示凝胶确有完整交联网络结构但网孔大小不均;加入的粘土则均匀分散

并紧附在聚合物骨架上,从而提高凝胶的力学强度.吸水性测试表明加入粘土的系列水凝胶具有优良的吸水性能,其中 SH0.0067-Clay2 的平衡溶胀比达到 600.流变性测试表明加入粘土后凝胶为致密的化学交联网络弹性体,粘土在凝胶中没有相分离.

REFERENCES

1 Mina M F, Alam M . Chinese J Polym Sci, 2005, 23 (3) 269 ~ 274
2 Chowdhury M A, Alam M M, Mina M F, Akhtar F, Kabir S E. Chinese J Polym Sci, 2004, 22 (3) 253 ~ 258
3 Franklin J, Wang Z Y. Chinese J Polym Sci, 2003, 21 (5) 533 ~ 539
4 Lin Hao (林浩), Hou Chang (侯昌), Zhao Xin (赵新). Acta Univ Xinjiang (新疆大学学报), 1998, (8) 65 ~ 69
5 Xu Xiongli (徐雄立), Li Huaxin (郇华兴). Aging & Appl Comp Mater (合成材料老化与应用), 2001, (1) 20 ~ 23
6 Wang Yi (王轶), Zhang Liming (张黎明). Acta Sci Natur Uni SunYatsen (中山大学学报自然科学版), 2004, 43 (3) 52 ~ 54
7 Zhu Shuquan (朱书全), Li Shuqin (李淑琴), Huang Zhanbing (黄占斌), Chu Mo (初茱), Peng Hongliang (彭红亮), Cui Guangwen (崔广文). Acta Sci Natur Uni Xi 'An (西安石油大学学报自然科学版), 2004, 19 (3) 63 ~ 67
8 Wang Guanhai (王冠海), Lu Hongwei (卢红伟), Zhang Liming (张黎明), Yang Chuan (杨川), Yan Li (严励). Acta Sci Natur Uni SunYatsen (中山大学学报自然科学版), 2004, 43 (5) 44 ~ 46
9 Lu Qiming (卢其明), Luo Zhigang (罗志刚), Liu Anxun (刘安勋), Liao Zongwen (廖宗文). Polym Mater Sci Eng (高分子材料科学与工程), 2005, 21 (6) 158 ~ 161
10 Ge Liaohai (葛辽海), Zhang Bolan (张伯兰), Ji Hongjian (季鸿渐), Pan Zhenyuan (潘振远). Appl Chem (应用化学), 1992, 9 (5) 87 ~ 89
11 Li An (李安), Wang Aiqin (王爱勤), Chen Jianmin (陈健敏). J Functional Polymers (功能高分子学报), 2004, 17 (2) 200 ~ 206
12 César A G, Srivatsan S, David J L, Patrick B. Macromolecules, 2001, 34 (10) 3115 ~ 3117
13 Jiang Sujun (姜苏俊), Jia Xiangming (贾向明), Li Guangxian (李光宪), Chen Dahua (陈大华). Polym Bull (高分子通报), 2004, (1) 57 ~ 64
14 Yang Hongmei (杨红梅), Zheng Qiang (郑强), Xu Bo (徐博). Functional Material (功能材料), 2004, 35 (2) 242 ~ 244

STUDIES ON SODIUM HUMATE/POLYACRYLAMIDE/CLAY HYBRID HYDROGELS

YI Juzhen, LIANG Ziqian, ZHANG Liming

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

Abstract A series of sodium humate/polyacrylamide/clay (SH-PAM-Clay) hydrogels was synthesized by solution polymerization and crosslinked using acrylamide, sodium humate (SH) and clay Laponite RD as raw materials, potassium persulfate (KPS) as the initiator and *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA) as the cross-linking agent. The morphology of the hydrogels was characterized by field emission scanning electron microscope (FESEM), and their rheological and water-absorption properties were also examined. Experiments showed that SH/PAM/Clay hydrogels have homogeneous network structures and high water-absorbent properties. Swelling experiments show that the swelling rate decreases with the increase of SH content, and the introduction the hydrophilic clay improves the water absorbency properties of SH/PAM/clay hydrogel systems. Relaxation of polymer chains of the hydrogels controls the swelling process. Rheological experiments show that the elastic response of the hydrogel system is stronger than the viscous response. Chemical cross-link due to chemical cross-linker and physical cross-link due to weak interactions coexist in the hydrogel network. The interactions between SH and polymer chains are very weak, and SH acts as lubricant. While the contents of clay in the hydrogels play an important role in affecting rheological properties of the hydrogel system. The Han plot proves that clay and SH are compatible with PAM, and SH/PAM/clay hydrogels are homogeneous.

Key words Sodium humate, Hydrogel, Clay