



聚丙烯酸/细菌纤维素复合凝胶的制备与性能

赵梓年, 岳超

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 通过在聚丙烯酸(PAA)聚合过程中添加细菌纤维素(BC), 制备 PAA/BC 复合凝胶, 并研究无机填料蒙脱土(MMT)、硅藻土对 PAA/BC 复合凝胶的影响. 结果表明: PAA/BC 复合凝胶与 PAA 凝胶相比, 吸水性能及保水性能均有一定程度的提高, BC 用量为 0.4% 时, 该复合凝胶的吸水及保水性能综合最佳. 添加 MMT、硅藻土的 PAA/BC 复合凝胶的吸水及保水性能均有提高, 同样用量的 MMT 对凝胶的吸水性能提高更明显, 而硅藻土对凝胶的保水性能提高更明显. SEM 的微观结构分析验证了上述结果.

关键词: 聚丙烯酸; 细菌纤维素; 蒙脱土; 硅藻土; 复合凝胶

中图分类号: O636.9; TB332; TB383 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2012)05-0038-05

Preparation and Properties of PAA/BC Compound Gel

ZHAO Zinian, YUE Chao

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: During the polymerization process of polyacrylic acid(PAA), by adding bacterial cellulose(BC) into the PAA, the PAA/BC compound gel was prepared. Meanwhile, the effects of inorganic filler such as montmorillonoid(MMT) and diatomite on the properties of PAA/BC compound gel were investigated. The influences of BC content on the water absorption and retention capacity of the compound gel were evaluated. The results show that in comparison with PAA gel, the water absorption and retention capacity of PAA/BC compound gel is enhanced. When the BC content is around 0.4%, the PAA/BC compound gel is the best in overall properties of water absorption and retention capacity. Containing inorganic filler MMT or diatomite, it can enhance the water absorption and retention capacity of PAA/BC compound gel. Under the conditions of the same inorganic filler content, the PAA/BC/MMT compound gel is modified more obviously in water absorption capacity, and the PAA/BC/diatomite compound gel is modified more outstanding in water retention capacity. The above results are verified with the SEM microstructure analysis.

Key words: PAA; BC; MMT; diatomite; compound gel

聚丙烯酸(PAA)是一种性能特异的水溶性高分子, PAA 带有功能基($-\text{COOH}$), 是功能、智能及高吸水性材料的重要网络骨架, 而且它的侧基取代物及脂、酰胺类衍生物等构成了庞大的应用家族, 涉及功能、智能等具有特征功能的高分子的众多方面, 以 PAA 为材料的水凝胶已在离子交换、药物控制释放、环境敏感及石油三次开采等方面得到广泛地开发和利用^[1-3], 由于纯的 PAA 凝胶存在机械性能差、响应速度慢等缺点, 限制了它作为新材料的应用前景, 但是 PAA 凝胶的特殊性能, 使得复合凝胶在机械学、光

学、生物学、电子学等领域展现出巨大的发展潜力, 以其柔软、含水量高、具有一定的黏稠性和良好的生物相容性, 广泛应用于医疗、工业、农林、食品、日用品、建材、环保等方面.

由木醋杆菌通过发酵过程生产的细菌纤维素(BC)是一种具有广阔发展前景的生物材料, 它具有良好的纳米纤维网络、亲水性、机械性能和生物亲和相容性等^[4]许多非常宝贵的特性, 其在医用材料^[5]、食品^[6]、造纸工业^[7]等很多领域的应用得到了人们广泛的关注. 本文通过在聚合过程中添加 BC 对 PAA

改性,制备了 PAA/BC 复合凝胶,研究了 BC 用量对其性能的影响;在此基础上添加无机填料蒙脱土(MMT)、硅藻土,研究无机填料对 PAA/BC 复合凝胶性能的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

木醋杆菌(菌株 M12),天津科技大学天津工业微生物重点实验室提供;无水葡萄糖,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;蛋白胨,生化试剂,天津市北方天医化学试剂厂;酵母粉,生化试剂,上海蓝季科技发展有限公司;磷酸氢二钠,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂;冰醋酸,化学纯,天津市江天化工技术有限公司;丙烯酸,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;氢氧化钠,化学纯,天津凯通化学试剂有限公司;过硫酸钾,分析纯,天津市天大化工实验厂;N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),天津市博迪化工有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 改性 BC 膜的培养及后处理

取一环活化好的斜面种子接入液态培养基,30℃振荡培养,摇床转速为 160 r/min,作为种子。以一定的接种量接入 HS 培养基(无水葡萄糖 25 g/L、蛋白胨 10 g/L、酵母粉 7.5 g/L、磷酸氢二钠 10 g/L、冰醋酸 2.5 mL/L),接种时需充分振荡,以使菌液均匀。30℃恒温静置培养一段时间,收集 BC 膜用水多次冲洗,除去膜表面培养基及杂质。再将膜浸泡于 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中,100℃水浴中煮沸至膜呈乳白色半透明状,除去液膜中的菌体和残留培养基。然后用蒸馏水多次冲洗,用 pH 试纸轻压膜测 pH 至中性,浸泡于蒸馏水中备用。

1.2.2 分散态 BC 浆的制备

取一定量的 BC 湿膜,剪成细条加入到一定量的蒸馏水中,放入超声波细胞粉碎机,工作时间 9 s,间隔时间 5 s,工作次数 90 次,功率 1 200 W,制成浆状。

1.2.3 PAA/BC 复合凝胶的制备

称取干质量相对于丙烯酸单体质量比为 0%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8% 的 BC 浆,将其浸泡在丙烯酸单体中 24 h,使其充分浸润。在装有搅拌装置的敞开反应器中,在一定的搅拌转速下滴加氢氧化钠溶液进行中和反应。当体系到达设定温度时,加入交联剂和引发剂,搅拌数分钟即发生爆聚,待样品冷却后将凝胶切成小块烘干备用。

1.2.4 PAA/BC/无机填料复合凝胶的制备

称取干质量与丙烯酸单体质量比为 0.4% 的 BC 浆、一定比例的无机填料(MMT、硅藻土),将其浸泡在丙烯酸单体中 24 h,使其充分浸润。后续过程与制备 PAA/BC 复合凝胶相同。

1.3 性能测试

1.3.1 复合凝胶吸水倍率测试

称取 0.1 g 样品放入烧杯中,加入 100 mL 蒸馏水,浸泡一夜,用 200 目筛网滤去多余水分,让凝胶在筛网上静置 15 min,测量滤除水的体积 V 。吸水倍率 Q 按照下式进行计算。

$$Q = (100 - V)/0.1$$

1.3.2 复合凝胶保水性能的测试

将制得的凝胶剪碎置烘箱中烘干,称取 0.2 g 放入烧杯中,加入 200 mL 蒸馏水,浸泡一夜,将浸泡后的水凝胶用筛网滤去多余水分,15 min 后,称取 10 g 充分溶胀的水凝胶,在一定温度下每间隔 30 min 称量一次凝胶质量。

1.3.3 红外光谱(FTIR)分析

FTIR 测试所用的试样均为待测样品充分干燥后所得。其方法为使用分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 的傅里叶变换红外光谱仪,采用衰减全反射技术对样品进行结构分析表征。

1.3.4 扫描电镜(SEM)观察

将达到吸水平衡的凝胶样品取出,放入冷冻干燥机中 -50°C 冷冻干燥 12 h,将干燥后的样品脆断,取断面在真空镀膜机中利用溅射法对其表面喷金,然后在扫描电镜中观察拍照。

2 结果与讨论

2.1 PAA/BC 复合凝胶

2.1.1 BC 用量对 PAA/BC 复合凝胶吸水性能的影响

表 1 为 BC 用量对 PAA/BC 复合凝胶吸水倍率的影响。

表 1 BC 用量对 PAA/BC 复合凝胶吸水倍率的影响

Tab. 1 Effect of BC dosage on water absorption of PAA/BC compound gel

BC 用量/%	0	0.2	0.4	0.6	0.8
$Q/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	247	495	387	335	247

可以看出与纯 PAA 凝胶相比,BC 用量在 0.2% 时的吸水倍率最高,且随着 BC 用量的升高吸水倍率下降。这可能是由于聚合反应时,BC 纤维与 PAA 相互作用,凝胶内界面增多,提高了复合凝胶的吸水性。

能,但随着 BC 用量的增加,BC 会发生团聚作用,凝胶可笼络的水分子的数量受到限制,从而使得复合材料吸水倍率降低.

2.1.2 BC 用量对 PAA/BC 复合凝胶保水性能的影响

在不同温度下,测定了 10 g 充分溶胀的复合凝胶在不同干燥时间的含水率(原始状态为 100%),用来描述凝胶的保水性能,结果如图 1 所示.

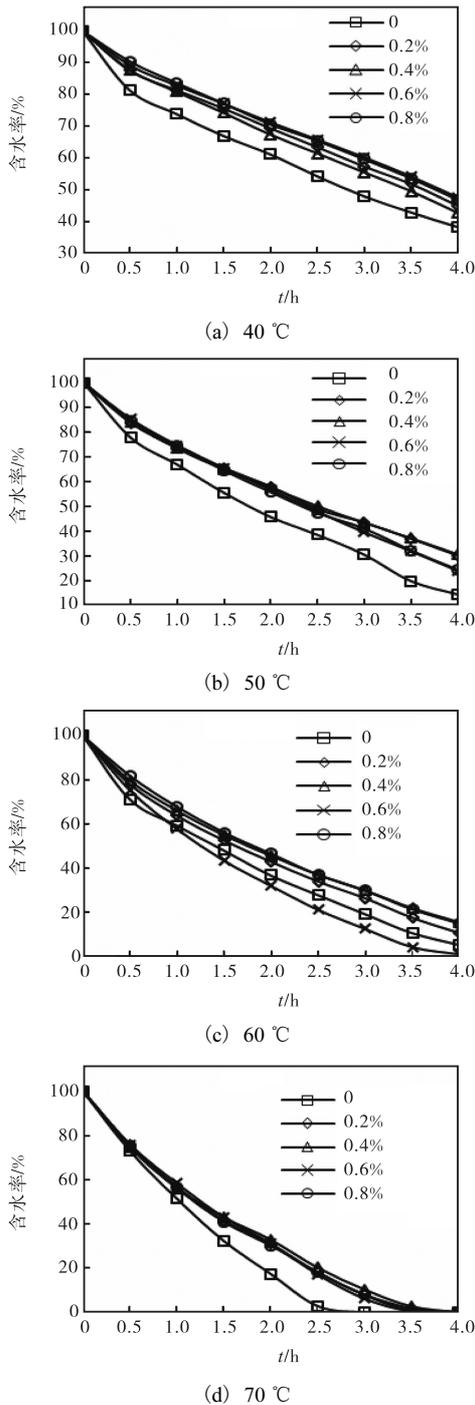


图 1 BC 用量对 PAA/BC 复合凝胶保水性能的影响

Fig. 1 Effect of BC dosage on water retention of PAA/BC compound gel

可以看出,BC 的加入使凝胶的保水性能显著提高,综合性能在 BC 用量为 0.4%时最好. 由于分散态的 BC 微纤维极细,残留羟基密度很大,具有较强的水结合能力,使得 BC 与丙烯酸交联得到的复合凝胶具有较好的保水性能. 但随着 BC 用量的增加,一方面 BC 与 PAA 的相互作用存在极限,另一方面 BC 浆分散程度有限,可能发生团聚,导致凝胶产生结构缺陷,保水性能变化不大.

2.2 无机填料 MMT 对 PAA/BC 复合凝胶性能的影响

2.2.1 MMT 用量对复合凝胶吸水性能的影响

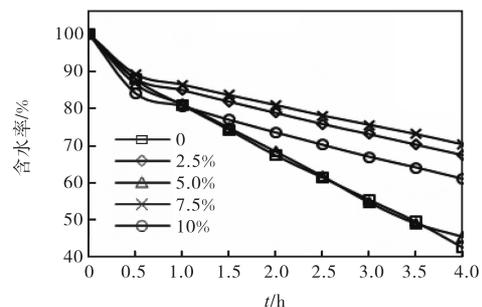
表 2 为 MMT 用量对 PAA/BC 复合凝胶吸水倍率的影响,可以看出,加入 MMT 后复合凝胶的吸水倍率有一定的提高,用量为 5%时凝胶吸水倍率最大,高度分散的 MMT 在其层间与丙烯酸单体发生反应,在聚合过程中,MMT 的片层结构已基本被剥离成单片层结构,大部分的 MMT 在复合材料中是以纳米尺度存在的,使 MMT 具有更大的比表面积;而且 MMT 的片层内含有 Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} 等水合离子,具有吸湿性,进一步增加了凝胶的吸水性能.

表 2 MMT 用量对 PAA/BC 复合凝胶吸水倍率的影响
Tab. 2 Effect of MMT dosage on water absorption of PAA/BC compound gel

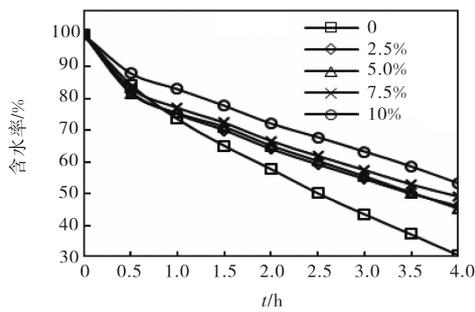
MMT 用量/%	0	2.5	5	7.5	10
$Q/(mL \cdot g^{-1})$	387.5	395	442.5	432.5	412.5

2.2.2 MMT 用量对复合凝胶保水性能的影响

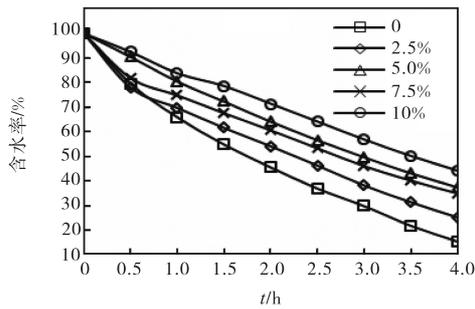
图 2 为在不同温度下 MMT 用量对 PAA/BC 复合凝胶保水性能的影响. 综合来看,MMT 用量为 10%时凝胶保水性最好. 凝胶中 MMT 是以纳米单片层结构存在的,大大增强了 MMT 的吸湿性能,且进一步增加了空间网络交联点,使得凝胶的微交联结构更加稳定,可以对存在于交联网状结构中的水分起到更好的束缚作用.



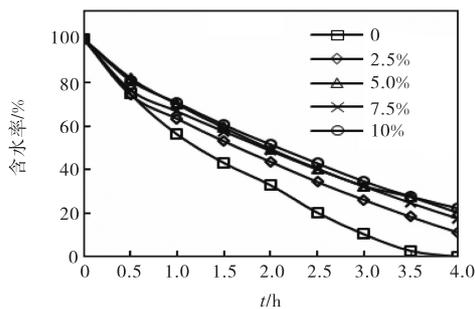
(a) 40 °C



(b) 50 °C



(c) 60 °C



(d) 70 °C

图 2 MMT 用量对 PAA/BC 复合凝胶保水性能的影响
Fig. 2 Effect of MMT dosage on water retention of PAA/BC compound gel

2.3 无机填料硅藻土对 PAA/BC 复合凝胶性能的影响

2.3.1 硅藻土用量对复合凝胶吸水性能的影响

表 3 为硅藻土用量对 PAA/BC 复合凝胶吸水倍率的影响. 可以看出, 加入硅藻土后复合凝胶的吸水倍率有一定的提高, 作用并不明显.

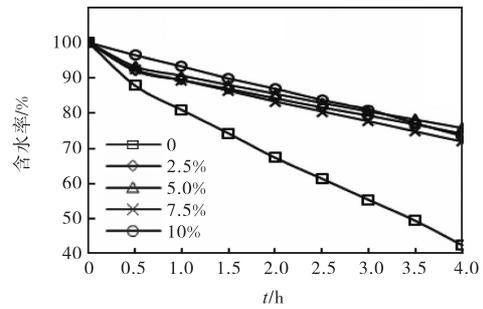
表 3 硅藻土用量对 PAA/BC 复合凝胶吸水倍率的影响
Tab. 3 Effect of diatomite dosage on water absorption of PAA/BC compound gel

MMT 用量/%	0	2.5	5	7.5	10
$Q/(mL \cdot g^{-1})$	387.5	425	400	407.5	382.5

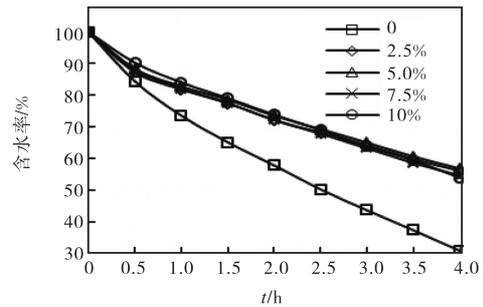
2.3.2 硅藻土用量对复合凝胶保水性能的影响

图 3 为不同温度下硅藻土用量对 PAA/BC 复合凝胶保水性能的影响, 综合来看, 添加硅藻土后凝胶

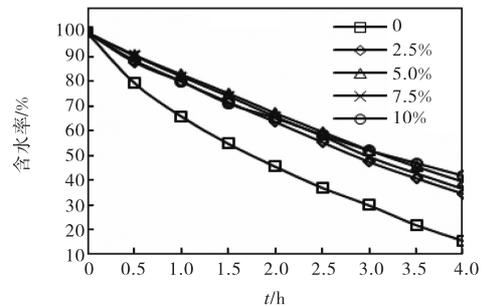
保水性能整体有所提高, 硅藻土用量为 10% 时凝胶保水性最好. 硅藻土具有独特的孔结构, 比表面积大, 吸附性强, 因此除吸附水以外, 还可以吸附于三维网络中的聚合物链上, 在聚合物链间形成物理交联点, 使凝胶的三维网络结构得以更加的稳定、完善, 强度增加, 保水性能显著提高.



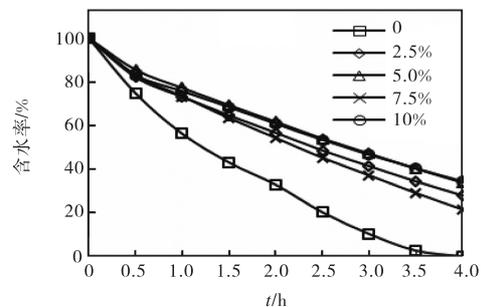
(a) 40 °C



(b) 50 °C



(c) 60 °C



(d) 70 °C

图 3 硅藻土用量对 PAA/BC 复合凝胶保水性能的影响
Fig. 3 Effect of diatomite dosage on water retention of PAA/BC compound gel

2.4 红外光谱分析

图 4 为 BC 用量为 0.4% 的 PAA/BC 复合凝胶的红外光谱图。在 BC 曲线中 $1\ 062\ \text{cm}^{-1}$ 处是由 C—O 键伸缩振动引起的, 是纤维素分子的特征峰, 在 PAA/BC 曲线中该特征峰再次出现; PAA 曲线中 $2\ 925\ \text{cm}^{-1}$ 处为 —COOH 中 —OH 的伸缩振动吸收谱带, $1\ 579\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 两处分别为 C=C 伸缩振动吸收谱带和 —CH₂— 剪式振动吸收谱带, 在 PAA/BC 曲线中这两个特征峰更明显一些, 表明复合凝胶中有少量单体残余, 同时 PAA 与 BC 间存在良好的相互作用。 $3\ 436\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰反映了分子间氢键的伸缩振动; 在 PAA/BC 曲线中该峰变宽, 证明 PAA 分子与 BC 分子间存在氢键作用。

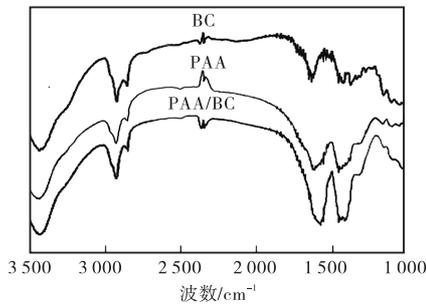


图 4 PAA/BC 复合凝胶红外光谱图
Fig. 4 FTIR of PAA/BC compound gel

图 5 为 BC 用量为 0.4% 并加入无机填料的 PAA/BC 复合凝胶的红外光谱图。

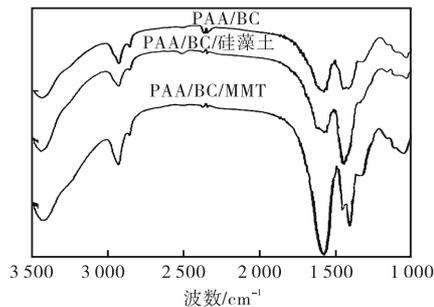


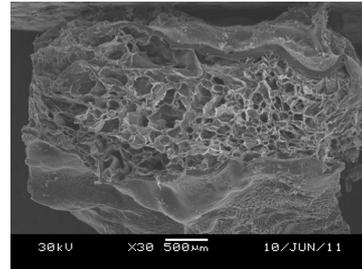
图 5 加入无机填料的 PAA/BC 复合凝胶红外光谱图
Fig. 5 FTIR of PAA/BC compound gel with inorganic filler

在 PAA/BC 红外曲线中 $2\ 925\ \text{cm}^{-1}$ 处为 PAA 的 —COOH 中 —OH 的伸缩振动吸收谱带, $1\ 039\ \text{cm}^{-1}$ 处为 BC 的 C—O 伸缩振动吸收谱带, 二者在加入 MMT 与硅藻土的复合凝胶曲线中变弱; 表明在聚合过程中, 无机填料与 PAA 存在一定程度的相互作用。 $1\ 579\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 两处分别为 C=C 伸缩振动吸收谱带和 —CH₂— 剪式振动吸收谱带, 前者在加入 MMT 的 PAA/BC 复合凝胶谱线中相比于

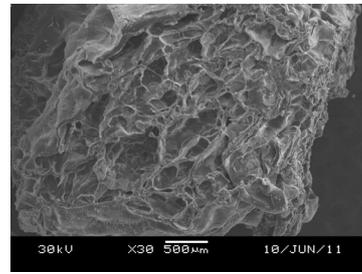
PAA/BC 谱线, 峰更明显一些, 而在加入硅藻土的 PAA/BC 复合凝胶谱线中则变弱, 后者则无明显区别; 说明与 MMT 相比, 硅藻土在 PAA 聚合过程中能与 PAA 更充分地相互作用。

2.5 微观结构分析

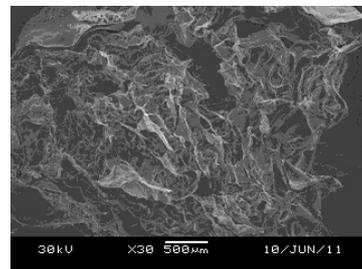
图 6 为不同复合凝胶的断面 SEM 图片。



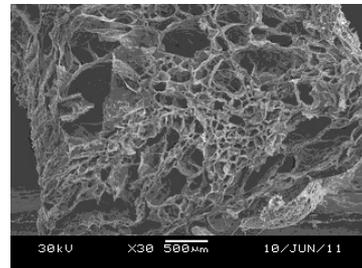
(a) 纯 PAA 凝胶



(b) PAA/BC 复合凝胶



(c) 加入 MMT 的 PAA/BC 复合凝胶



(d) 加入硅藻土的 PAA/BC 复合凝胶

图 6 不同凝胶的断面 SEM 图片

Fig. 6 SEM images of different compound gel

可以看出, 与纯 PAA 凝胶相比, PAA/BC 复合凝胶内部微孔较多且结构变得疏松, 储存水的空间更 (下转第 60 页)