

响应面法优化 HB/PAA 复合高吸水性材料的制备

许晓辉¹ 白波^{2*} 丁晨旭² 王洪伦² 索有瑞²

(1. 长安大学环境科学与工程学院, 西安 710054; 2. 中科院西北高原生物研究所, 西宁 810001)

摘要 以废弃沙棘枝条(HB)和丙烯酸(AA)为原料,采用自由基溶液聚合法制备沙棘枝条/聚丙烯酸(HB/PAA)复合高吸水性材料。采用 Box-Behnken 响应面法,就引发剂、交联剂、中和度 3 个因素对吸水材料吸水性能的影响进行分析。结果显示,最佳的合成条件是:中和度为 72.5%,引发剂和交联剂的用量分别为单体质量的 1.3%(wt,质量分数,下同)、0.5%。在此条件下,HB/PAA 的吸水倍率实际值为 273.5g/g,与理论值相近。同时通过场发射扫描电镜表征所制备的高吸水性材料。

关键词 沙棘枝条,聚丙烯酸,高吸水性材料,响应面法,吸水能力

Optimization synthesis of HB/PAA superabsorbent materials by response surface methodology

Xu Xiaohui¹ Bai Bo² Ding Chenxu² Wang Honglun² Suo Yourui²

(1. College of Environmental Science and Engineering Chang'an University, Xi'an 710054;
2. Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001)

Abstract HB/PAA superabsorbent composites were synthesized by free-radical aqueous copolymerization, using waste *Hippophae rhamnoides* Linn. branch and acrylic acid as raw materials. The influence of content of initiator and crosslinker and the degree of neutralization on water absorbency was studied using response surface methodology based on Box-Behnken design. The optimum conditions showed that the degree of neutralization was 72.5%, the content of initiator and crosslinker content were 1.3wt% and 0.5wt%, respectively. Under these conditions, the experimental value of water absorbency was 273.5g/g, which was close to the theoretical value(275.1g/g). The structure of obtained products was determined by FE-SEM.

Key words Hippophae rhamnoides Linn. Branch, poly(acrylic acid), superabsorbent composite, response surface methodology, water absorbency

高吸水性树脂是一种具有交联的三维网络结构的聚合物,具有极强的吸水性能和良好的保水性能,被广泛应用于农林园艺^[1-2]、污水处理^[3]和医疗卫生^[4]等领域。研究表明,高吸水树脂在规模化应用中存在着降解困难、生产成本高和耐盐性差^[5-6]等缺点。为了解决这个问题,已有研究利用天然聚合物来制备超强吸水性材料,如壳聚糖^[7]、淀粉^[8]和小麦秆^[9],从而为高吸水树脂的规模化应用提供了一条新的解决途径。沙棘(*Hippophae rhamnoides* Linn., HB),是一种落叶灌木,具有防风固沙、保持水土和改良土壤的优良特性。在我国西部省份,天然沙棘和人工沙棘数量庞大。在种植沙棘过程中会产生大量废弃枝条。研究表明,沙棘等落叶灌木枝条中纤维素质量分数为 64.74%~78.96%,明显高于秸秆类植物纤维原料^[10]。然而,大量沙棘枝条并未得到有效利用,或被焚烧造成环境污染,或自然腐烂造成资源浪费。

响应面法^[11]是解决多变量问题的有效方法,它将实验设计与统计学相结合,具有实验次数少、预测性好等特点。然而,利用响应面法优化高吸水性材料制备条件的研究鲜有报道。

本研究以废弃沙棘枝条为原料,丙烯酸(AA)为单体, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,过硫酸铵(APS)为引发剂,制备了沙棘枝条/聚丙烯酸(HB/PAA)复合高吸水性材料,并用响应面优化实验设计研究影响吸水性的因素及其交互作用,优化合成条件。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

沙棘枝条,青海;丙烯酸(AA,化学纯),天津市风船化学品有限公司; N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、过硫酸铵(APS),天津市风船化学品有限公司。

粉碎机(LWMC-201型),南京陵江科技开发有限责任公司。

1.2 HB/PAA 复合吸水性材料的制备

将沙棘枝条经粉碎机粉碎,称取 1g 加入装有机机械搅拌机、温度计和氮气导管的 250mL 三口烧瓶中,加入 10mL 蒸馏水,通氮气 20min 并水浴加热至 60℃,加入一定量的 APS、

基金项目:中国博士后特别资助项目(201104615);中央高校基本科研业务费专项资金(2013G2291015)

作者简介:许晓辉(1989-),女,硕士,主要从事新型功能材料的研究。

联系人:白波,教授,博士生导师。

MBA、一定中和度的丙烯酸。反应结束后,将产物水洗,烘干和粉碎,过 60 目筛备用。按照上述实验装置与步骤,不添加沙棘枝条,可制得聚丙烯酸高吸水性树脂。

1.3 响应面法试验设计

据文献报道^[12-13],影响高吸水性树脂吸水性能的主要因素有:引发剂、交联剂、丙烯酸中和度、反应温度和反应时间等。根据 Box-Behnken 的中心组合试验设计原理,本研究选取 3 个最主要因素:引发剂(X_1)、交联剂(X_2)和中和度(X_3),作为自变量进行优化试验。采用的因素水平列于表 1,具体实验设计方案见表 2。

表 1 响应面设计因素编码及水平

因素	编码	各水平编码取值		
		-1	0	1
引发剂/wt%	X_1	0.4	1.2	2.2
交联剂/wt%	X_2	0.1	0.5	0.9
中和度/%	X_3	60	72.5	85

采用 SAS 软件对实验结果进行回归分析,多元二阶方程见式(1)^[14-15]。

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + \epsilon \quad (1)$$

式中, Y 代表响应值,即吸水倍率(g/g); β_0 、 β_i 、 β_{ii} 、 β_{ij} 分别代表该模型的常数、线性回归系数、二次回归系数及交互作用系数; X_i 为自变量编码; k 和 ϵ 分别为自变量个数和残差;采用方差分析进行模型的预测和数据分析,利用 Design-Expert 8.0.6 软件绘制响应面。

1.4 吸水倍率测定

吸水倍率测定:称取 0.1g 产品于 100 目尼龙袋中,置于 500mL 蒸馏水中,静置 4h 后,取出尼龙袋悬挂 10min 至无水滴落下后称重,并计算 HBP/PAA 的吸水倍率见式(2)。

$$Q = \frac{m_2 - m_1 - 0.1}{0.1} \quad (2)$$

式中, Q 为吸水倍率(g/g); m_2 为饱和吸水后的质量(g); m_1 为尼龙袋质量(g)。

1.5 产品的表征

采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜观察沙棘枝条和产物的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 HB/PAA 复合材料吸水性响应面实验设计及结果

根据响应面设计的实验方案进行 17 组 HB/PAA 复合材料的制备,实验结果见表 2。可见,每一组实验测得的吸水倍率与响应面法预测的数值较为接近。

2.2 回归模型的建立

利用 Design-Expert 8.0.6 软件对表 2 中的结果进行多元回归拟合,得到多元二阶方程来描述引发剂(X_1)、交联剂(X_2)以及中和度(X_3)3 个因素对 HB/PAA 复合材料吸水性能的影响,所得预测值的回归方程见式(3)。

$$Y = 245.08 + 14.14X_1 - 48.81X_2 + 7.30X_3 - 3.08X_1X_2 + 5.45X_1X_3 - 5.90X_2X_3 - 50.05X_1^2 - 22.8X_2^2 - 23.73X_3^2 \quad (3)$$

表 2 响应面分析实验设计及结果

编号	变量编码水平			吸水倍率/(g·g ⁻¹)	
	X_1	X_2	X_3	实际值	预测值
3	-1	-1	0	204.2	203.8
8	1	-1	0	243.4	238.3
12	-1	1	0	107.2	112.4
16	1	1	0	134.1	134.5
15	-1	0	-1	154.6	155.3
10	1	0	-1	167.2	172.7
5	-1	0	1	164.5	159.0
11	1	0	1	198.9	198.2
14	0	-1	-1	234.5	234.2
13	0	1	-1	154.2	148.3
2	0	-1	1	254.7	260.6
17	0	1	1	150.8	151.1
7	0	0	0	248.3	245.1
1	0	0	0	244.1	245.1
9	0	0	0	246.5	245.1
6	0	0	0	241.3	245.1
4	0	0	0	245.2	245.1

实际值的回归方程见式(4)。

$$Y = -697.58593 + 145.51929X_1 + 117.13854X_2 + 22.56334X_3 - 8.54167X_1X_2 + 0.48444X_1X_3 - 1.18000X_2X_3 - 61.79321X_1^2 - 142.51562X_2^2 - 0.15186X_3^2 \quad (4)$$

表 3 回归方程方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	37930.09	9	4214.45	139.70	<0.0001
X_1	1598.95	1	1598.95	53.00	0.0002
X_2	19061.28	1	19061.28	631.82	<0.0001
X_3	426.32	1	426.32	14.13	0.0071
X_1X_2	37.82	1	37.82	1.25	0.2998
X_1X_3	118.81	1	118.81	3.94	0.0876
X_2X_3	139.24	1	139.24	4.62	0.0688
X_1^2	10548.43	1	10548.43	349.65	<0.0001
X_2^2	2189.28	1	2189.28	72.57	<0.0001
X_3^2	2370.50	1	2370.50	78.58	<0.0001
残差	211.18	7	30.17	—	—
净误差	27.65	4	6.91	—	—
总离差	38141.28	16	—	—	—

注:决定系数 $R^2=0.9945$,校正的决定系数 $R_{Adj}^2=0.9873$

对预测值的数学模型进行方差分析及回归系数显著性检验结果见表 3, F 值和 P 值代表相关系数的显著性。从表 3 可见, X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_1^2 、 X_2^2 和 X_3^2 对该材料的吸水性能影响显著($P<0.05$),3 个因素对吸水性能的影响显著性大小依次为

X_2 、 X_1 、 X_3 。 $X_1 X_2$ 、 $X_2 X_3$ 和 $X_1 X_3$ 对该材料的吸水性能影响不显著($P>0.05$),即引发剂、交联剂、中和度、引发剂的平方、交联剂的平方、中和度的平方和交联剂与中和度的交互作用对该材料的吸水性能影响显著,而引发剂与交联剂和中和度的交互作用对吸水性能影响不大。从表 3 可知,回归方程的相关系数 $R^2=0.9945$,说明实验值与预测值存在极小的偏差;校正决定系数 $R^2 Adj=0.9873$,说明模型具有很高的拟合度,可解释 98.73% 的响应变化,实验误差也较小。图 1 为诊断残差的正态分布曲线,从图 1 可看出,所有数据均匀分布在直线两侧,不存在较为严重的偏差,这与表 2 的结果一致,这进一步证明了所有数据均为正常数据。

2.3 引发剂和交联剂的交互作用对吸水倍率的影响

图 2 表示在中和度一定的情况下,引发剂和交联剂对吸水性能的影响。从图 2 可看出,在任意的引发剂用量下,随着交联剂的增加,HB/PAA 复合材料的吸水倍率都表现出缓慢

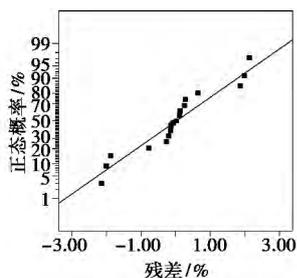


图 1 残差的正态分布图

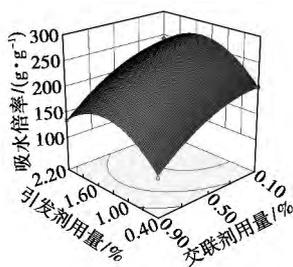


图 2 引发剂和交联剂对复合材料吸水性能的影响

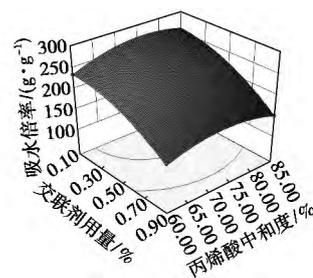


图 3 引发剂及中和度对复合材料吸水性能的影响

2.4 中和度和交联剂的交互作用对吸水倍率的影响

图 3 表示丙烯酸中和度和引发剂及其相互作用对 HB/PAA 复合材料的吸水性能的影响。可看出,在一定范围内,随着丙烯酸中和度的增加,吸水倍率逐渐增加,达到一定值后,表现出逐渐下降的趋势。这是因为丙烯酸中和度较低时,强亲水性基团($-COONa$)的数量随着中和度的增大而增多。聚合物链上的 $-COONa$ 电离后产生大量阴离子基团 $-COO^-$ 和 Na^+ ,这些阴离子基团之间的静电斥力促使网络结构充分伸展;同时,电离出的 Na^+ 增加了离子浓度,导致网络结构内部渗透压增加,而渗透压的增加又会促进更多水分子进入网络结构中,表现为吸水倍率的增加。然而,当丙烯酸中和度过高时,大量的丙烯酸盐使反应活性降低,不利于接枝共聚反应的进行,且 $-COO^-$ 基团的增加导致产物的水溶性增加,吸液倍率下降。

2.5 影响因素的响应面优化结果及模型的验证

为进一步确定 HB/PAA 复合材料的吸水倍率达到最大值的合成条件,对式(3)求一阶偏导数,令其等于零,并利用 Newton 迭代法求解,即可得到最佳的实验条件:丙烯酸的中和度为 72.5%,引发剂用量是单体质量的 1.3%,交联剂 MBA 的用量是单体质量的 0.5%。在此条件下,HB/PAA 复合材料的吸水倍率的理论值为 275.1g/g。

按照上述合成条件制备 HB/PAA 复合高吸水材料,并重复 3 次测定其吸水性能。3 次实验测得的吸水倍率分别为 274.8、272.5g/g 和 273.2g/g,平均吸水倍率为 273.5g/g,与理论值(275.1g/g)十分接近,相对误差为 0.58%。可见,基于

下降的趋势。这是因为,交联剂用量较多时,会形成较多的交联点,交联密度也随之增大,形成较为紧凑的网络结构,容纳水分子的空间减小,吸水时水分子很难渗透进入,因此吸水倍率降低^[16]。

从图 2 还可看出,引发剂的用量对 HB/PAA 复合材料的吸水倍率有较大影响:在一定范围内,吸水倍率随着引发剂的增加而增大,达到一定值后,表现出逐渐下降的趋势。这是因为当引发剂用量较少时,引发剂分解的速率较小,产生的自由基较少,链引发反应缓慢,导致产物吸水性能不高;随着引发剂的增加,产生了更多的自由基,继而引发更多的单体接枝到沙棘枝条上,引起接枝共聚链的增长,形成稳定的三维网络结构,导致吸水倍率增加;当引发剂用量较多时,抑制了接枝共聚链的增长,增大单体自由基之间的终止反应速率,链终止反应导致吸水倍率的降低。同时,单体均聚反应的速率随着引发剂增加而加快,引起吸水倍率下降。

响应面法优化 HB/PAA 复合高吸水性材料的合成条件,实现了多个影响因素的同步优化,而且所得到的数学模型和实验设计具有重现性和可靠性。

2.6 FE-SEM 分析

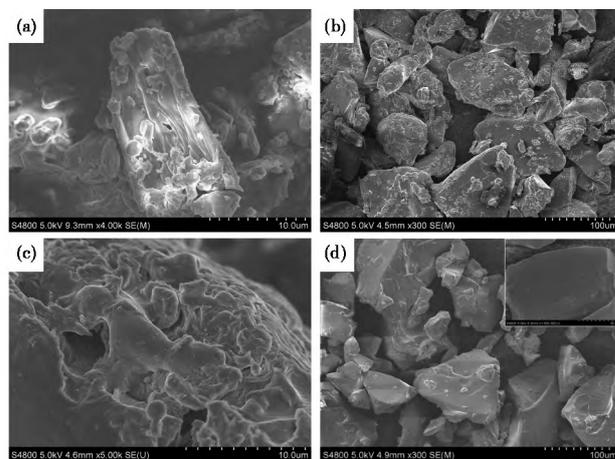


图 4 HB(a)、HB/PAA(b,c)和 PAA(d)的 FE-SEM 图

采用 SEM 分别对 HB、PAA 和 HB/PAA 的表面形貌进行观察。图 4 为粉碎的 HB(a)、HB/PAA 复合材料(b,c)及 PAA(d)的 FE-SEM 图。由图 4(a)可见,粉碎后的沙棘枝条呈棒状或细颗粒状,表面均平整光滑。由图 4(b)可见,该吸水材料主要由不规则的三棱状颗粒物组成,具有良好的分散性,大小处于 50~100 μm 之间。进一步的放大观察产品颗粒的表

面,由图 4(c)可见,该吸水材料的表面呈多层褶皱状,且散落的存在有较大的孔洞。这与平行试验制得的 PAA 光滑表面有明显的区别[见图 4(d)],表明沙棘枝条与 PAA 复合可导致 PAA 表面的粗糙化及孔洞化现象发生。这种结构可有效增加 HB/PAA 复合材料与水分子的接触位点,增加水分子向网络结构内扩散的通道,进而提高吸水倍率。此外,在 HB/PAA 的 FE-SEM 图中未能够观察到大量的沙棘枝条,意味着细小的沙棘枝条已经作为接枝共聚反应的骨架,被包裹在 PAA 树脂体内。

3 结论

(1)以废弃的沙棘枝条和丙烯酸为原料,采用自由基溶液聚合合法制备了成本低、环境友好的 HB/PAA 复合高吸水性材料。FE-SEM 结果表明所制备的 HB/PAA 复合材料是沙棘枝条与 PAA 的复合物。

(2)采用 Box-Behnken 响应面法,就引发剂、交联剂以及中和度 3 个因素对产物的吸水性能的影响进行分析。3 个因素对吸水性能的影响显著性大小依次为交联剂、引发剂、中和度。合成 HB/PAA 复合材料的最佳条件是:中和度为 72.5%,引发剂和交联剂的用量分别为单体质量的 1.3%、0.5%。在此条件下,HB/PAA 的吸水倍率实际值为 273.5g/g,与理论值相近。

参考文献

[1] Teodorescu M, Lungu A, Stanescu P O. [J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(14): 6527-6534.
 [2] Xie Lihua, Liu Mingzhu, Ni Boli, et al. [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 167(1): 342-348.
 [3] Hashem A, Ahmad F, Fahad R. [J]. Adsorpt Sci Technol,

2008, 26(8): 563-579.
 [4] Wu Dequn, Wang Tao, Lu Bo, et al. [J]. Langmuir, 2008, 24(18): 10306-10312.
 [5] Zhang Junping, Li An, Wang Aiqin. [J]. React Funct Polym, 2006, 66(7): 747-756.
 [6] Zhang Junping, Wang Li, Wang Aiqin. [J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(8): 2497-2502.
 [7] Shang Jing, Shao Zhengzhong, Chen Xin. [J]. Polymer, 2008, 49(25): 5520-5525.
 [8] Peng Yang, Peng Gui, Xu Shimei, et al. [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(2): 444-447.
 [9] Xie Lihua, Liu Mingzhu, Ni Boli, et al. [J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(10): 3855-3862.
 [10] 梁建平, 慕厚春, 杨浩生. [J]. 内蒙古林业科技, 2010, 36(2): 43-46.
 [11] Wang H, Li E Y, Li G Y. [J]. J Mater Process Tech, 2008, 206(1): 45-55.
 [12] Jin Shuping, Yue Guoren, Feng Lei, et al. [J]. Agric Food Chem, 2011, 59(1): 322-327.
 [13] Wang Aiqin, Wang Wenbo. [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(1): 83-91.
 [14] Elsayed K, Lacor C. [J]. Chem Eng Sci, 2010, 65(22): 6048-6058.
 [15] Elsayed K, Lacor C. [J]. Powder Technology, 2011, 212(1): 115-133.
 [16] Wang Wenbo, Wang Aiqin. [J]. Compos Mater, 2009, 43(23): 2805-2819.

收稿日期: 2014-11-20
 修稿日期: 2015-01-07



(上接第 77 页)

[16] Huo K, Hu Y, Ma Y, et al. [J]. Nanotechnology, 2007, 18(14): 145615.
 [17] Swift G A, Koc R. [J]. J Mater Sci, 1999, 34(13): 3083-3093.
 [18] Shin Y, Li X S, Wang C, et al. [J]. Adv Mater, 2004, 16(14): 1212-1215.
 [19] Shin Y S, Li X H S, Wang C M, et al. [J]. Adv Mater, 2004, 16(14): 1212-1218.
 [20] Dutremez S, Gerbier P, Guerin C, et al. [J]. Adv Mater, 1998, 10(6): 465-470.
 [21] Soraru G D, Glisenti A, Granozzi G, et al. [J]. J Mater Res, 1990, 5(9): 1958-1962.
 [22] Qi S R, Huang X T, Gan Z W, et al. [J]. J Cryst Growth, 2000, 219(4): 485-488.
 [23] Choi Y. [J]. Mod Phys Lett B, 2006, 20(28): 1777-1780.
 [24] Zhu P W, Hong Y L, Liu B B, et al. [J]. Nanotechnology, 2009, 20(25): 255603.
 [25] Li J Y, Zhang Y F, Zhong X H, et al. [J]. Nanotechnology,

2007, 18(24): 245606.
 [26] 刘瑞来, 刘海清, 刘俊劭, 等. [J]. 化学进展, 2012, 20(8): 58-71.
 [27] Liu R, Ye H, Xiong X, et al. [J]. Mater Chem Phys, 2010, 121(3): 432-439.
 [28] Liu R, Cai N, Yang W, et al. [J]. J Appl Polym Sci, 2010, 116(3): 1313-1321.
 [29] 穆寄林, 刘瑞来, 刘俊劭, 等. [J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(6): 863-866.
 [30] Liu H Q, Hsieh Y. [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2003, 41(9): 953-964.
 [31] Chand S. [J]. J Mater Sci, 2000, 35(6): 1303-1313.
 [32] Li D, Xia Y. [J]. Nano Lett, 2003, 3(4): 555-560.
 [33] Koc R. [J]. J Mater Sci, 1998, 33(4): 1049-1055.
 [34] Preiss H, Schierhorn E, Brzezinka K W. [J]. J Mater Sci, 1998, 33(19): 4697-4706.
 [35] Zhu P W, Hong Y L, Liu B B, et al. [J]. Chem Lett, 2009, 38(8): 784-785.

收稿日期: 2015-04-02