

DOI: 10.3969/j.issn.1003-0972.2012.04.028

沸石/羧甲基纤维素接枝丙烯酰胺 复合型保水剂的制备

张秀兰* 栗印环 牛明改 裴 强 王亚南

(信阳师范学院 化学化工学院 河南 信阳 464000)

摘 要: 在沸石的存在下,以 N,N-亚甲基双丙烯酰胺作交联剂,以过硫酸钾为引发剂,羧甲基纤维素(CMC)与丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)进行接枝共聚反应,合成接枝纤维素/沸石复合保水剂。采用红外光谱表征复合保水剂的微观特征,研究纤维素与单体的配比、沸石添加量、交联剂用量、引发剂用量、中和度及单体质量比对吸水率的影响,测试复合材料的吸水速率和保水性。结果表明:当沸石、CMC、引发剂、交联剂用量分别占单体质量的 20%、3%、0.7%、0.04%,AA 与 AM 质量比为 5,中和度为 77% 时,复合保水剂吸自来水倍率达 434 g/g,对生理盐水溶液的吸水倍率达 71 g/g。

关键词: 沸石;羧甲基纤维素;丙烯酰胺;保水剂

中图分类号: TD875.5: TQ324.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-0972(2012)04-0534-04

Water-retaining Agent of Zeolite/Carboxymethyl Cellulose Grafted Acrylamide

ZHANG Xiu-lan*, LI Yin-huan, NIU Ming-gai, PEI Qiang, WANG Ya-nan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

Abstract: Using ammonium N,N-methylene-bisacrylamide and potassium sulfate as crosslinker and initiator respectively, a water retaining agent was prepared by graft polymerization of acrylamide on microcrystal cellulose in the presence of zeolite. The structure and interface of composites were characterized by FTIR. Parameters affecting water-adsorbing speed and water-retention capacity, such as the ratio of cellulose to monomer, the amount of zeolite, initiator and crosslinker, neutralization degree and the mass ratio of acrylic acid to acrylamide, have been investigated. The absorbency of the composite to tap water (434 g/g) and 0.9% NaCl (71 g/g) could be obtained when the ratio of zeolite, carboxymethyl cellulose, initiator and crosslinker to the monomer mass were 20%, 3%, 0.7%, and 0.04%, the mass ratio of acrylic acid to acrylamide was 5, and the neutralization degree was 77%, respectively.

Key words: zeolite; carboxymethyl cellulose; acrylamide; water retaining agent

0 引言

单纯用带亲水基团的烯类有机物交联形成的高吸水材料,存在着生产成本低、凝胶强度低、保水性能差、使用后生物降解性差等缺陷,限制了其在农林牧业大范围应用。因此,专家学者们竞相研制新型吸水保水剂^[1-2]。天然黏土类矿物带有一定活性功能基团,如沸石、膨润土、高岭石等(表面含有大量的“OH”和“Si—O”基等活性基团)做基体树脂的接枝材料,既可降低复合保水剂制备的原料成本,又能改善单纯用小分子有机物合成吸水材料的缺陷^[3-5]。纤维素来源广泛,价廉易得,具有可生物降解性、抗霉解性和成为环境友好材料的潜力,近年来已成为新的高吸水性材料研究的热点^[4-7]。本研究利用沸石和羧甲基纤维素与丙

烯酸、丙烯酰胺在微波辐射下接枝共聚制备综合性能优异,生产成本更低的复合型吸水保水剂。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

主要仪器: PE-680 型傅立叶变换红外光谱仪,美国 Perkin-Elmer 公司;微波炉(800 W),广东格兰仕集团有限公司;FA2004A 型电子分析天平,上海精天电子仪器有限公司;HH-2 型数显恒温水浴锅,金坛市杰瑞尔电器有限公司;CQF-50 型超声波清洗器,中船七院七二六所;DHG-907385-111 型电热恒温鼓风干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司。试剂丙烯酸(AA,用作单体)、丙烯酰胺(AM,用作单体)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA,用作交联剂)、过硫

收稿日期:2012-03-02;修订日期:2012-04-24;*.通讯联系人,E-mail: zxlxynu2005@sina.com

基金项目:河南省科技厅科技攻关项目(122102210248);河南省教育厅科技攻关项目(2011B150033)

作者简介:张秀兰(1968-),女,河南上蔡人,副教授,主要从事材料结构和性能方面的研究。

• 534 •

酸钾(用作引发剂)、氢氧化钠、氯化钠为分析纯;羧甲基纤维素(CMC,市售);沸石 200~300 目,信阳上天梯斜发沸石。

1.2 复合保水剂制备

称取一定量的羧甲基纤维素放入盛有适量蒸馏水的烧杯中,置于 75℃ 恒温水浴锅中加热一段时间,然后趁热搅拌并用超声波分散,制备 CMC 溶液,冷却备用。在冰水浴条件下,向盛有一定量丙烯酸单体的烧杯中边搅拌边缓慢滴加 NaOH 溶液,使其部分中和,冷却至室温后将其转入 CMC 中,然后依次加入 AM、沸石粉末、交联剂、引发剂,搅拌均匀后将混合液放入微波反应器中加热聚合,待聚合反应完全后取出,在 95℃ 干燥箱中干燥、剪碎,继续干燥至恒重,最后取出产物按不同测试要求进行后处理。

1.3 复合材料性能测试

1.3.1 吸水倍率测试

准确称取一定量的保水剂置于烧杯中,加入一定体积的待测液体,室温浸泡,待吸液饱和后,用筛网将剩余的液体过滤,称取吸液后保水剂的质量,按下式计算吸液倍率: $Q = (m_2 - m_1) / m_1$ 。其中 Q 为吸液倍率(g/g), m_1 为吸液前保水剂的质量(g), m_2 为吸液后保水剂凝胶的质量(g)。

1.3.2 吸水速率测试

准确称取一定量的保水剂置于烧杯中,加入一定体积的自来水,室温下静置,用筛网过滤,测定不同时间的吸水倍率,求得吸水倍率与时间的关系。

1.3.3 保水性测试

称取 0.5 g 保水剂 2 份,分别放入自来水中,使其充分吸水成凝胶后,分别放在室温下和 60℃ 水浴锅中蒸发,每隔 1 h 称重 1 次,按下式计算保水剂的水分减少率: $W = ((m_4 - m_3) / (m_4 - 0.5)) \times 100\%$ 。式中: W 为水分减少率(%); m_3 为失水后保水剂凝胶的质量(g); m_4 为充分吸水后保水剂凝胶的质量(g)。

1.3.4 红外光谱测试

采用 PE-680 型红外光谱仪,以 KBr 压片在 4000~400 cm^{-1} 范围内摄谱。

2 结果与讨论

2.1 合成条件对复合保水剂吸水倍率的影响

2.1.1 交联剂用量对吸水倍率的影响

控制引发剂、CMC 和沸石用量分别与单体总质量比为 0.9%、1.25%、30%, $m(\text{AA})/m(\text{AM})$ 为 2,中和度为 57%,改变交联剂的添加量以考察交联剂用量对树脂吸水倍率的影响,结果见图 1。

由图 1 可知,随着交联剂用量的增加,吸水倍率先增加后减少,当交联剂用量与单体总质量比为 0.04% 时,树脂吸水倍率达到最高。由 Flory-Huggins^[8] 热力学公式可知,交联剂用量对复合材料的交联密度有较大影响:当交联剂用量太大时,会形成交联点过密的网络结构,溶胀时分子链不易扩张,导致树脂所能容纳的液体量减少;当交联剂用量太小时,交联密度低,复合材料不能形成有效的网络结构,样品的吸水过程伴随着溶解度增加,导致样品吸水后呈半水溶

性状态或部分成为水溶性树脂,使其吸水倍率较低。

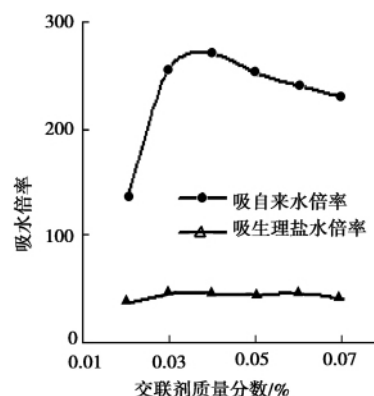


图 1 交联剂用量对吸水倍率的影响

Fig. 1 The effect of the amount of crosslinker on water absorbency

2.1.2 中和度对吸水倍率的影响

控制交联剂质量分数为 0.04%,其他条件同 2.1.1,中和度对吸水倍率的影响见图 2。

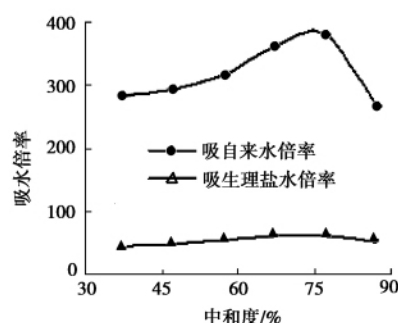


图 2 中和度对吸水倍率的影响

Fig. 2 The effect of neutralization degree on water absorbency

由图 2 可知,当中和度低于 77% 时,样品吸水倍率随中和度的增大而增大;当中和度高于 77% 时,吸水倍率随中和度的增大而减小。这是因为中和度过低时,由于丙烯酸单体活性很高,聚合反应不易控制,易形成高度交联的聚合物,吸水能力较低。随着 NaOH 的适量加入,一方面减缓了反应速率,使交联程度降低,另一方面强亲水性的 $-\text{COONa}$ 基团增多使得树脂交联网络内侧渗透压增高,有利于水分子进入树脂网络中,吸水率提高。但当中和度过高时,大量的 $-\text{COO}^-$ 间的静电斥力过大使得聚合物网络结构不稳定,而使材料吸水能力又显著下降。

2.1.3 引发剂用量对吸水倍率的影响

控制中和度为 77%,其他条件同 2.1.2,引发剂用量对吸水倍率的影响见图 3。

由图 3 可知,当引发剂质量分数为 0.7% 时,产物吸水倍率最高。引发剂用量对树脂的反应速率和交联度都有较大影响:当引发剂用量较小时,引发反应困难,反应速率小,使得 CMC 接枝活性点少,接枝量也少,未反应单体较多,形成的共聚物分子链较短;另外,沸石与有机树脂的交联几率也较小,不能形成有效的三维空间网络结构,吸水倍率低;当引发剂用量太大时,反应活性中心多,太快的引发速度使得

体系黏度变化过快,合成的聚合物分子量较低,吸水倍率低;同时,过大的体系黏度促使非交联剂作用的链间基团大量交联,致使交联点间链段比较短,溶胀度减小,吸水倍率降低。

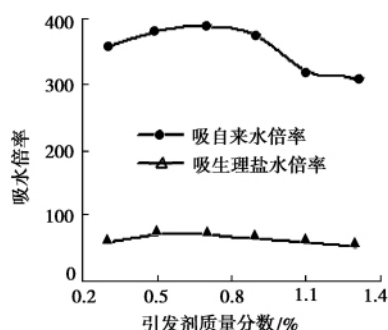


图 3 引发剂用量对吸水倍率的影响

Fig. 3 The effect of the amount of photoinitiator on water absorbency

2.1.4 CMC 用量对吸水倍率的影响

控制引发剂质量分数为 0.7%,其他条件同 2.1.3, CMC 用量对吸水倍率的影响见图 4。

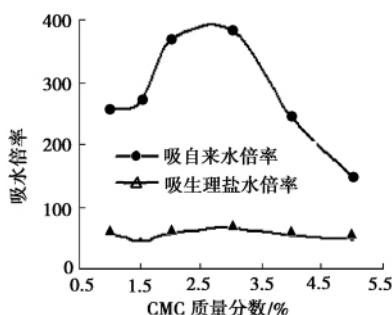


图 4 CMC 用量对吸水倍率的影响

Fig. 4 The effect of the amount of CMC on water absorbency

由图 4 可知,当 CMC 质量分数小于 3% 时,样品吸水倍率随着 CMC 用量的增加而增大,这主要是因为 CMC 本身含有许多亲水性的羟基和羧基,具有多毛细管性和大表面积,进一步增加了空间网络交联点的数量,当其与亲水性单体 AA、AM 有效接枝后,可形成较大的网络结构,更好地吸收和保住液体。当 CMC 质量分数大于 3% 时,吸水倍率随着 CMC 添加量的增加而降低,这是因为当 CMC 添加量过大时,交联点过多,形成的树脂凝胶强度太低,吸水后变成水溶性,而使吸水倍率较低。

2.1.5 沸石用量对吸水倍率的影响

控制 CMC 质量分数为 3%,其他条件同 2.1.4,沸石用量对吸水倍率的影响见图 5。

由图 5 可知,当沸石用量为单体总质量的 20% 时,样品吸水能力最好,当沸石用量超过 20% 后,吸水率随着沸石用量的增加而明显下降。由于沸石具有较高的阳离子交换能力,随着沸石用量的增加,使得复合材料中的电荷浓度增大,从而使其内侧渗透压提高,产物吸水率升高。当沸石添加量过多时,由于沸石有助于形成交联点,在交联剂相对用量不变时,聚合物交联密度过大使得网络孔径变小,容纳水的能力降低,吸水率下降。

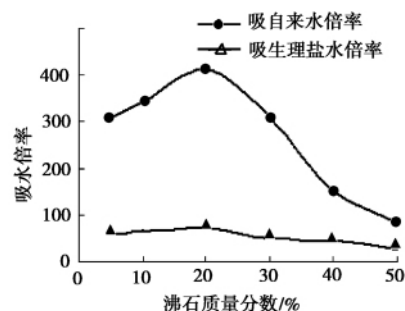


图 5 沸石用量对吸水倍率的影响

Fig. 5 The effect of the amount of zeolite on water absorbency

2.1.6 单体比对吸水倍率的影响

控制沸石质量分数为 20%,其他条件同 2.1.5,单体比对吸水倍率的影响如图 6 所示,吸水倍率随着 AA 单体用量的增加而增大,当 $m(\text{AA})/m(\text{AM})$ 达到 5 时,吸水倍率最高,此时吸自来水倍率达 434 g/g,对生理盐水溶液的吸水倍率达 71 g/g,随后吸水倍率降低。当 $m(\text{AA})/m(\text{AM})$ 小于 5 时,随着 AM 含量的减小,丙烯酸钠含量相对增加,由静电排斥作用而产生的扩链作用变大,交联网络的网孔变大,导致吸水倍率增加;另外,网络内外 Na^+ 浓度差增大,渗透压变大,也导致复合保水剂吸水能力升高。但当丙烯酸用量过大时,由于丙烯酸的活性高于丙烯酰胺,共聚时容易发生暴聚,聚合反应不易控制,导致产物吸水率下降。只有当共聚单体配比适当时,官能团的协调作用才能更好的有利于复合保水剂吸水性能的提高。

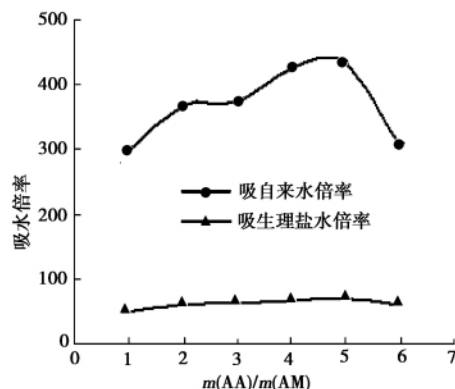


图 6 AA/AM 物质的质量比对吸水倍率的影响

Fig. 6 The effect of the amount of AA/AM substance on water absorbency

2.2 复合保水剂的吸水速率

图 7 为复合保水剂吸水速率与时间的关系。由图 7 可见,实验制备的复合保水剂的吸水速率在开始 8 h 内较快,之后逐渐变慢,而且在 4 h 时吸水倍数已接近饱和和吸水数的 67%,在 17 h 时吸水几乎接近饱和状态。

由图 8、图 9 可知,在 60 °C 的水浴锅中,保水剂的水分蒸发速度较快,在刚开始的 2 h,水分已减少 21.23%,随着时间的延长,水分减少率逐渐增大,10 h 后水分基本蒸发完全。而在常温下水分蒸发速度比较缓慢,在前 10 h,水分只减少了 4.61%,22 h 时水分的减少率不足 10%。可见,在常

温下保水剂有较好的保水效果,说明在常温下该保水剂施于土壤,对土壤中水分的蒸发有较好的抑制作用。

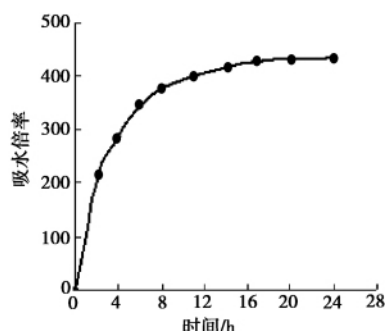


图7 吸水速率与吸水时间的关系

Fig. 7 Water absorption rate and water time

2.3 保水性能分析

在优化条件下制备的复合保水剂饱和吸水后,分别在60℃的水浴锅中及常温下的保水特征如图8、图9所示。

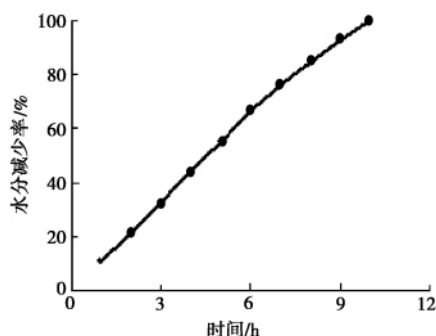


图8 在60℃时水分蒸发率

Fig. 8 The rate of water evaporation at 60℃,

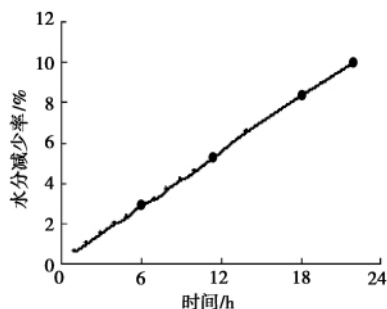


图9 在常温下水分蒸发率

Fig. 9 The rate of water evaporation at normal temperature

2.4 红外光谱分析

图10中a、b、c、d分别为天然沸石、CMC、AM和复合保水剂的红外光谱图。比较各谱线可以看出,在复合保水剂的谱线中,在3435 cm⁻¹处出现了CMC和沸石—OH及AM的N—H特征吸收峰;2947 cm⁻¹处的吸收峰为亚甲基的伸缩振动峰;1676 cm⁻¹、1570 cm⁻¹处的吸收峰是羰基的特征峰;1456 cm⁻¹、1407 cm⁻¹处的吸收峰为C—C、C—N的特征峰;1047 cm⁻¹、791 cm⁻¹、470 cm⁻¹处的吸收峰均为沸石骨架中Si—O、Al—O特征吸收峰。虽然复合保水剂中官能团的峰位有所偏移,但所用原料的特征吸收峰在产物的红外光谱中均有所体现,表明实验制备的复合保水剂接枝聚合效果良好。

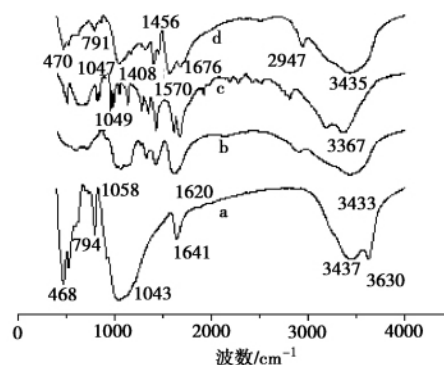


图10 材料的红外光谱图

Fig. 10 IR spectra of retaining agent

3 结论

以沸石、羧甲基纤维素为原料,微波辅助合成了复合保水剂。当交联剂质量分数为0.04%,中和度为77%,引发剂质量分数为0.7%,CMC质量分数为3%, $m(\text{AA}):m(\text{AM})=5:1$,沸石质量分数为20%时,吸自来水倍率达434 g/g,吸生理盐水平倍率达71 g/g。该保水剂在常温下的水分蒸发速度非常慢,22 h时水分减少率不足10%。常温下保水剂施入土壤后能迅速吸收并保住遇到的流动水,长时间使局部保持恒湿,天旱时再缓慢释放水分供植物吸收,可广泛用于农林作物种植、植树绿化等领域。该保水剂中添加非金属矿物沸石和羧甲基纤维素,降低了生产成本,且产品易生物降解、同环境有较好的相容性,有利于扩大保水剂的应用范围。

参考文献:

- [1] 王立娟,谷慧静,杨慧婷.微波辅助亚麻屑纤维素基可降解土壤保水剂的制备及性能[J].东北林业大学学报,2010,38(2):85-87.
- [2] 冯启明,王维清,李瑾丽.膨润土/丙烯酸聚合物吸水保水剂合成及性能研究[J].非金属矿,2009,32(6):6-9.
- [3] 张秀兰,栗印环,张永笑,等.丙烯酸盐/沸石/琼脂复合高吸水材料制备及性能[J].信阳师范学院学报:自然科学版,2010,23(4):571-574.
- [4] 林松柏,林建明,吴季怀,等.纤维素接枝丙烯酰胺/高岭土高吸水性复合材料研究[J].矿物学报,2002,22(4):299-302.
- [5] 吕艳阳,牛明改,张秀兰.膨润土/纤维素/丙烯酸共聚复合吸水材料的制备[J].信阳师范学院学报:自然科学版,2009,22(3):438-440.
- [6] 王柳,张传杰,朱平.海藻酸钠-羧甲基纤维素钠共混纤维的制备及其吸湿性能[J].功能高分子学报,2010,32(1):12-16.
- [7] 张秀兰,栗印环,王虎,等.沸石-纤维素系超强吸水剂的合成及性能研究[J].非金属矿,2010,33(6):55-57.
- [8] 中国科学院数学研究所.常用数理统计表[M].北京:科学出版社,1979:62.

责任编辑:张建安