

AM-g-CMC/高岭土高吸水性复合材料研究^{*}

林松柏 吴季怀 蓝心仁 肖春妹 李云龙

(华侨大学材料科学与工程学院,泉州 362011)

摘要 用硝酸铈铵作引发剂,通过水溶液聚合法制备了羧甲基纤维素接枝丙烯酰胺共聚物(AM-g-CMC)/高岭土高吸水性复合材料。研究了羧甲基纤维素与丙烯酰胺的配比,以及引发剂、交联剂、高岭土和皂化碱用量对复合材料吸水率的影响。用红外光谱表征复合材料的结构,用电子显微镜观察复合材料的形态。结果表明,制得的高吸水性复合材料吸蒸馏水达1182 g/g,吸氯化钠水溶液(质量分数为0.9%)达92 g/g。

关键词 羧甲基纤维素 丙烯酰胺 接枝共聚 高岭土 高吸水性树脂

高吸水性树脂是一类含有强亲水性基团,并具有一定交联度的水溶胀性材料。它不溶于水,也不溶于有机溶剂,可以在短时间内吸收自身质量几百倍甚至几千倍的水,还具有优异的保水性,因此广泛应用于农林业、工业、建筑、医药卫生及日常生活等方面^[1]。为了提高这类吸水性树脂的耐盐性和吸水凝胶强度等,科研人员对吸水性复合材料开展了研究^[2~5]。高岭土属亲水性的层状硅酸盐粘土矿物材料,经深加工处理后的粉体具有较大的比表面积,并且其表面存在着许多羟基,可与有机高聚物产生氢键作用或化学键作用,形成有机/无机互穿网络结构。笔者在以往研究的基础上^[1,6~8],以羧甲基纤维素(CMC)、丙烯酰胺(AM)和高岭土为原料,采取适当合成条件,制备了吸水率高、耐盐性好的羧甲基纤维素接枝丙烯酰胺共聚物(AM-g-CMC)/高岭土高吸水性复合材料。

1 实验部分

1.1 主要材料

羧甲基纤维素(CMC):LP,中国医药上海化学试剂公司;

丙烯酰胺(AM):CP,汕头市光华化工厂;

硝酸铈铵:引发剂,AR,上海市跃九化工厂;

N,N-亚甲基双丙烯酰胺:交联剂,CP,曹阳第二中学化工厂;

NaOH:AR,汕头市新宁化工厂;

高岭土:经深加工处理,比表面积为28.5 m²/g,福建龙岩车官下高岭土选矿厂。

1.2 仪器与设备

电动搅拌器:D-971型,郑州长城科工贸公司;

恒温水浴锅:HH-S型,江苏国胜实验仪器厂;

真空干燥箱:ZF-6020型,上海精宏实验设备有限公司;

分析天平:BS110S型,德国赛多利斯公司;

傅立叶变换红外光谱仪:Nexus-470型,美国Nicolet公司;

扫描电子显微镜:XL30 ESEM型,Philips公司。

1.3 高吸水性复合材料制备

将一定量的CMC加入到装有搅拌器、冷凝管及通N₂的四口瓶中,于75℃恒温下搅拌,滴加1 mol/L的NaOH溶液糊化20 min后,用稀H₂SO₄调节pH值至5~6。通N₂保护,加入AM单体、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺交联剂和高岭土的混合液,搅拌均匀后滴加一定量的硝酸铈铵(0.2 mol/L)引发剂,恒温下聚合反应3 h。产物加NaOH(1 mol/L)皂化2 h,用水洗涤,经甲醇脱水后,烘干、粉碎、真空干燥,装袋备用。

1.4 吸水率测定

吸水率的测定采用过滤法。准确称取一定量的高吸水性复合材料样品放入大量的蒸馏水中,静置待树脂吸水饱和后,用149 μm(100目)筛网滤去多余的水,称出凝胶质量。吸水率(*Q*)的计算式为:

$$Q = [\text{树脂吸水后凝胶的质量} - \text{树脂干样品质量}] / \text{树脂干样品质量}, \text{g/g}$$

1.5 结构表征

用傅立叶变换红外光谱仪测定高吸水性复合材料的特征吸收峰;用扫描电子显微镜观察复合材料中有机物和无机物两相的分散情况。

2 结果与讨论

2.1 AM与CMC配比对吸水率的影响

AM与CMC配比对吸水率影响见图1。

由图1可见,随着AM单体用量的增加,吸水

^{*} 国家自然科学基金资助项目(59772034)、福建省自然科学基金资助项目(E97015)

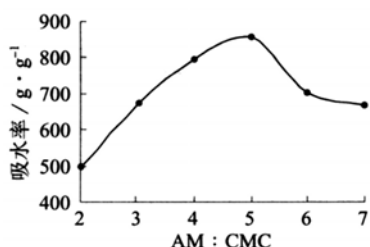


图1 AM 与 CMC 对比对吸水率的影响

率先增后减。当 AM : CMC 达到 5 : 1 时吸水率最高。纤维素是一种天然多羟基高分子化合物, 羧甲基纤维素由纤维素经 Williamson 醚化反应而制得, 结构中带有羧甲基 ($-\text{CH}_2\text{COONa}$) 基团。因纤维状物质本身具有多毛细管性和大表面积, 所以有一定吸水能力, 但吸水倍率有限。当 AM 单体用量增多时, 纤维素会接枝上更多的亲水基团 $-\text{CONH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COONa}$ (皂化产生), 并在本实验条件所形成的三维空间网络结构下, 吸水率逐渐提高。但当 AM 单体用量太多时, 纤维素骨架量相对减少, 影响了三维网络结构有效的形成, 并且其表面积和毛细管相对减小, 使吸水率减小。

2.2 引发剂用量对吸水率的影响

图2为引发剂(硝酸铈铵)用量对吸水率的影响。

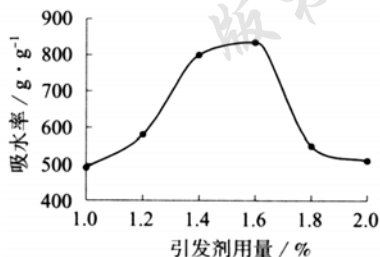


图2 引发剂用量对吸水率的影响

由图2可见, 随着引发剂用量的增加, 吸水率先增后减。当引发剂用量为 1.6% (相对于单体质量, 下同) 时, 产物吸水率最高。因为引发剂用量太少, 引发反应困难, 不能充分引发纤维素大分子产生自由基, 接枝点少, 接枝量也少, 未反应单体较多, 聚合物交联密度小; 另一方面高岭土与有机树脂的交联几率也较小, 无法形成有效的三维空间网络结构, 吸水率较低。引发剂用量太多, 聚合反应过快, 难于控制, 低聚物较多, 虽然接枝量也较多, 但接枝链较短, 也不能很好地形成有效的三维空间网络结构, 吸水率也减小。

2.3 交联剂用量对吸水率的影响

图3为交联剂(*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺)用量

对吸水率的影响。

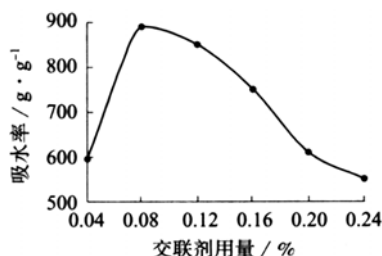


图3 交联剂用量对吸水率的影响

由图3可见, 当交联剂用量小于 0.04% 时, 交联密度低, 材料吸水后呈半水溶性状态或部分成为水溶性树脂, 吸水率极低。交联剂用量大于 0.04% 时, 吸水率明显提高, 用量为 0.08% 时呈现最大值。交联剂用量超过 0.08% 后, 吸水率又明显降低。因为交联剂用量太多, 交联密度高, 三维空间网络小, 吸水容量较差, 吸水后凝胶也变硬, 导致吸水率降低。吸水率与交联密度的关系可用 Flory 溶胀理论解释^[9]。

2.4 高岭土用量对吸水率的影响

图4为高岭土用量对吸水率的影响。

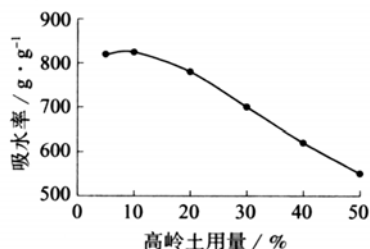


图4 高岭土用量对吸水率的影响

由图4可见, 高岭土用量为 5% ~ 10% 时, 吸水率几乎趋于平衡。高岭土有助于形成交联点, 并且高岭土分散越均匀, 越有利于它与有机高分子发生有效交联, 形成网络。当高岭土用量超过 10% 时, 吸水率减小。这是因为虽然高岭土为亲水性无机矿物质, 具有一定吸水能力, 但吸水率相对于有机高分子吸水材料来说仍然相当低, 吸水作用主要发生在有机高分子部分。所以高岭土用量增多了, 在交联剂相对用量不变时, 网络孔径会变小, 并且有效的吸水成分比例也会减少, 导致吸水率减小。但加入高岭土的高吸水复合材料, 后加工处理比较容易, 不易出现粘结现象, 有助于提高吸水凝胶强度。

2.5 NaOH 用量对吸水率的影响

图5为 NaOH 用量对吸水率的影响。

由图5可见, 接枝共聚物的皂化是经碱性水解的过程, 随 NaOH 用量的增加, 水解度增大, 吸水率

增加。这是因为部分酰胺基(—CONH₂)转化为羧基(—COONa),该基团可与纤维素的羟基形成酯或构成氢键,使高分子链沿三维空间伸展,产生大分子交联体系。当NaOH用量超过12%时,虽然水解度可进一步提高,但一方面可能使大分子链断裂,另一方面破坏了一CONH₂和一COONa的协同作用效果,造成吸水率减小。试验表明,当NaOH用量为12%左右时,皂化效果最好,吸水率最高。

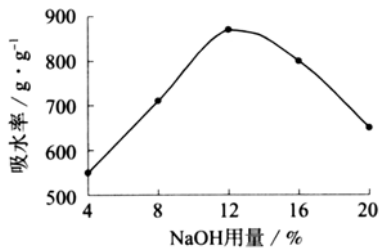


图5 NaOH用量对吸水率的影响

2.6 复合材料的吸水性能

通过对复合材料吸水率的五种影响因素进行探讨,获得了各自最佳的影响条件,将这些条件组成最佳配方,采用同样试验方法合成出高吸水性复合材料,测定其吸水性能,见表1。

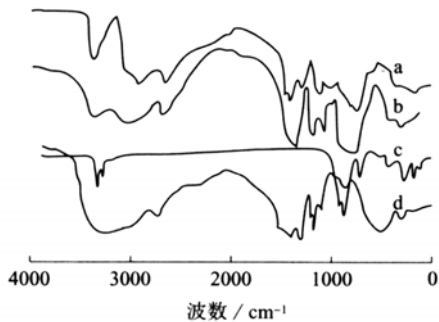
表1 高吸水性复合材料的最佳配方及吸水性能

原 料	AM CMC (g : g)	引发 剂 / %	交联 剂 / %	高岭 土 / %	NaOH / %
最佳配方	5 : 4	1.6	0.08	10	12
吸 水 率 / g · g ⁻¹	蒸馏水			0.9 % NaCl 水溶液	
	1 182			92	

注:引发剂、交联剂、高岭土、NaOH用量是相对于单体的质量。

2.7 红外光谱分析

图6为皂化羧甲基纤维素接枝共聚物、羧甲基纤维素、高岭土和接枝羧甲基纤维素/高岭土复合材料的红外光谱图。



a—皂化羧甲基纤维素接枝共聚物; b—羧甲基纤维素;
c—高岭土; d—接枝羧甲基纤维素/高岭土复合材料

图6 材料的红外光谱图

由图6可见,在皂化羧甲基纤维素接枝共聚物的光谱图上除具有羧甲基纤维素分子中官能团的吸

收峰外,在1678 cm⁻¹处出现了一CONH₂特征吸收峰,而羧甲基纤维素在762 cm⁻¹处六元环的振动吸收峰已消失,这说明纤维素的环状结构已不存在。所以初步推断高吸水性树脂为丙烯酰胺与羧甲基纤维素的共聚物。在复合材料的红外光谱上除出现皂化羧甲基纤维素接枝共聚物和羧甲基纤维素的特征吸收峰外,还在1111、1032和1010 cm⁻¹处出现Si—O伸缩振动吸收峰,在910 cm⁻¹处出现高岭土Al—OH弯曲振动吸收峰,这也初步说明高岭土表面有接枝共聚物链段。

2.8 表面结构形态分析

图7为AM-g-CMC/高岭土高吸水性复合材料的扫描电镜照片。

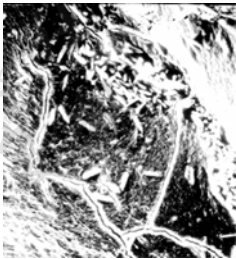


图7 AM-g-CMC/高岭土复合材料的扫描电镜照片

由图7看出,高岭土较均匀地分布在羧甲基纤维素接枝共聚物的交联网络上,表明有机物与无机物能较好地复合,也初步表明高岭土表面上的羟基可能与有机物发生氢键作用或化学键作用而形成网络结构。

3 结论

(1) 用水溶液聚合法研究羧甲基纤维素接枝丙烯酰胺/高岭土高吸水性复合材料可以获得最佳的配方,即AM:CMC为5:1,引发剂用量为1.6%,交联剂用量为0.08%,高岭土用量为10%,NaOH用量为12%。

(2) 最佳工艺制备的高吸水性复合材料的吸蒸馏水率达1182倍,吸盐水率达92倍。

(3) 高岭土与有机高聚物发生化学作用,有助于形成交联点,从而形成有效的网络结构。高岭土的加入可使产物的后处理更容易并有助于吸水凝胶强度的提高。

参 考 文 献

1 邹新禧.超强吸水剂.第二版.北京:化学工业出版社,2002.
2 Buyanov A L, Revel-Skaya L G, Kuznetsov Y P, et al. Cellulose-poly (acrylamide or acrylic acid) interpenetrating polymer network membranes for the pervaporation of water-ethanol mixtures. J Applied Polymer Science, 1998, 69: 761

- 3 Liu Z S. Preparation of superabsorbent polymers by crosslinking acrylic acid and acrylamide copolymers. J Applied Polymer Science, 1997, 64(7): 1345
- 4 季鸿渐, 潘振远, 张万喜, 等. 含膨润土的部分交联聚丙烯酰胺高吸水性树脂的研究. 高分子学报, 1993, 10(5): 595
- 5 朱秀林, 顾梅, 赵峰. 高岭土-聚丙烯酸钠高吸水性复合树脂的合成与性能研究. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(5): 46
- 6 林松柏, 林建明, 吴季怀, 等. 聚丙烯酸/绢云母超吸水性复合材料

的合成与性能研究. 矿物学报, 2003, 23(1): 1

- 7 林松柏, 林建明, 施荣玺. 聚丙烯酸-高岭土杂化高吸水材料的合成与性能. 华侨大学学报(自然科学版), 2000, 21(3): 246
- 8 Wu J H, Lin J M, Zhou M, et al. Synthesis and properties of starch-graft-acrylamide/clay super absorbent composite. Macromolecular Rapid Communications, 2000, 21(15): 1032
- 9 Flory P J. Principles of polymer chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1953.

STUDY ON SUPERABSORBENT AM-g-CMC/KAOLIN COMPOSITE

Lin Songbai, Wu Jihuai, Lan Xinren, Xiao Chunmei, Li Yunlong

(College of Material Science & Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362011, China)

ABSTRACT Using ammonium ceric nitrate as initiator, the superabsorbent composite of carboxymethyl cellulose(CMC) grafted acrylamide/kaolin was synthesized by water solution polymerization. The effect of the ratio of carboxymethyl cellulose/acrylamide, the amount of initiator and cross linking agent, kaolin and sodium hydroxide on water absorption was discussed. The structure of superabsorbent composites was characterized by FYIR and their morphology was observed by electron microscope. The results showed that the superabsorbent composites could absorb 1182 g/g distilled water and 92 g/g NaCl solution [$w(\text{NaCl}) = 0.9\%$].

KEYWORDS carboxymethyl cellulose, acrylamide, graft polymerization, kaolin, superabsorbent resin

塑料复合材料在我国航空航天工业中的应用

我国尖端塑料复合材料应用于航空工业已经有 20 多年的历史, 目前军用歼击机复合材料用量达到 25%, 军用直升机最高用量可达 50%, 民用客机也达到 10%~20%。我国尖端塑料复合材料主要用于军用飞机的机身、机翼壁板、机身尾段、平尾、垂尾、尾桨叶、方向舵等部位, 大大降低了飞机的自重。民用客机更是离不开高性能工程塑料与塑料复合材料的支持, FRP(纤维增强塑料)在前主起落架舱门、内外侧副翼、方向舵、升降舵、扰流板的应用, 可有效减轻飞机质量、提高商用载荷、节省能源; 工程塑料制成的客舱内的顶板、侧壁板、行李箱、蜂窝结构的地板支架、各类仪表盘和机身空调舱盖板等, 质轻美观耐用; 能耐 350℃ 高温的聚酰亚胺替代金属材料用于发动机整流罩、进气机匣等部位, 实现减重效果。波音 777 飞机上采用的纤维增强塑料用量达到 9900 kg, 占结构总重的 11%。

在航天领域中, 高性能塑料复合材料作为主承力结构材料, 在导弹、运载火箭和航天器上的应用越来越普遍。利用纤维缠绕工艺制造芳纶/环氧、碳纤维/环氧复合材料固体发动机壳是近代复合材料发展史上的一个重要里程碑, 不仅耐腐蚀、耐高温、耐辐射、阻燃、耐老化, 而且经过与纤维复合增强作用使固体火箭发动机壳密度小、刚性好、强度高、尺寸稳定; 导弹弹头和卫星整流罩、宇宙飞船的隔热材料大量采用了碳纤维、高硅氧纤维增强酚醛树脂; 太阳能电池阵基板是由聚酰亚胺薄膜、纤维/环氧树脂网格面板, 加强件, 边缘件及聚酰亚胺衬套包裹的铝蜂窝夹芯结构。(中化报)

CO₂ 合成可降解的聚碳酸酯有望实现产业化

一种利用纳米技术高效催化 CO₂ 合成的可降解塑料, 已由中国科学院广州化学研究所研制成功。为使该项目尽早实现产业化, 广州广重企业集团计划投资 3000 万元,

参与 3000 t/a 的新型可降解塑料生产线的建设。

据悉, 用 CO₂ 和环氧丙烷聚合而成的这种可降解塑料, 可替代目前市场上广泛使用的快餐包装容器, 既解决了 CO₂ 所导致的环境问题, 又可避免塑料包装使用中产生的“白色污染”。虽然早在 1969 年, 日本已形成年产 3000~4000 t CO₂ 聚合物的生产能力, 韩国现在也正筹建年产 3000 t 的生产线, 但由于成本居高不下, 再加上制取的塑料性能有待改善, 用 CO₂ 制造塑料在国际上仍处于半试验阶段, 难以进行大规模的工业开发。

广州化学所几年来一直致力于“纳米技术高效催化 CO₂ 合成可降解塑料”的研究, 其原理是采用 CO₂ 与环氧丙烷在纳米负载催化剂的作用下进行共聚, 在一定的温度和压力下, 生产出全降解塑料——聚碳酸酯。目前, 该项目已获得重大突破, 试验室中每克催化剂能够催化 120~140 g CO₂, 每吨新塑料中 CO₂ 含量达到 42%, 使废气中提取的 CO₂ 得到综合利用, 可形成科学合理的产业链。用该技术制取塑料可用普通工艺生产, 加工后可制成饮料瓶、快餐饭盒、农用薄膜等。

由于这种塑料合成效率高, 降低了成本, 预计可以 2 万元/t 的价格打入市场, 大大低于现在可降解塑料 3.5 万元/t 的市场价格, 极具竞争力。(中化报)

PS 复合料窨井盖

江苏镇江泰宝特种井盖有限公司日前研制成功一种用砂子和废旧塑料制成的 PS 复合材料窨井盖, 被建设部列为高科技产品, 并向全国推广。窨井盖频频被盗, 是让市政建设部门头疼的事情。这种新型窨井盖, 不仅耐酸、耐碱、耐压, 而且成本低, 小偷一般看不上眼, 不愿偷盗。

目前, 该公司已开发生产出给排水检查井盖、水表箱专用井盖等 30 多个产品, 受到国内用户青睐。(潘春华)