

文章编号 1000-5013(2004)03-0266-04

改性羧甲基纤维素/ SiO_2 杂化材料结构与性能

李云龙 林松柏 吴 宏 肖春妹

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 丙烯酰胺(AM)与丙烯酸(AA)对羧甲基纤维素(CMC)进行接枝改性,并将其与硅溶胶进行原位杂化制得高吸水性材料.通过红外(FTIR)与扫描电镜(SEM)表征其结构,用 TGA 分析硅溶胶用量变化对材料热性能的影响.同时,研究硅溶胶用量的变化对吸水性能的影响.

关键词 羧甲基纤维素,杂化,高吸水性树脂,改性

中图分类号 TB 340.3 TQ 342⁺.94

文献标识码 A

复合化是现代材料发展的趋势,通过多种材料功能的复合,实现性能互补和优化,可望制备性能优异的材料.有机-无机杂化材料是复合材料家族中最耀眼的新星^[1].吸水材料,也一样受材料复合化的影响.为了降低成本,提高性能,出现了一系列吸水性复合材料.在这一领域,国内外许多科研人员进行了研究^[2~5].羧甲基纤维素是一种多羟基且带有羧甲基的高分子化合物,具有毛细管效应和比较大的比表面积,有一定的吸水能力,但吸水倍率有限.当接枝上大量离子型或非离子型亲水基团,有利于吸水率的提高.硅溶胶(SiO_2)虽然吸水性较差,但表面有许多羟基,能与有机高聚物产生氢键或化学键作用,制成有机/无机杂化材料,有利于吸水材料耐热性能和凝胶强度的提高,可用于较高温度下吸水(如工业废水的吸附)及沙漠改性等方面.本文主要讨论羧甲基纤维素(CMC)接枝丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA),再与硅溶胶进行原位杂化形成的复合杂化体系.同时,对其结构、热性能、及应用于吸水方面的能力进行探讨.通过改变 SiO_2 的用量研究,获得一个热性能与吸水性能都较好的材料.

1 实验部分

1.1 原料

羧甲基纤维素,硅溶胶(质量分数为 0.3,通过水解得到),丙烯酰胺,丙烯酸,过硫酸钾,N,N-亚甲基双丙烯酰胺.以上试剂均为化学纯.

1.2 材料的制备

准确称取一定量的羧甲基纤维素,加入到装有搅拌装置并充高纯氮气的三颈瓶中.用适当浓度的 NaOH 溶液,在 50℃ 下匀速搅拌约 15 min,将纤维素充分活化.加入适量的引发剂,将纤维素引发,然后将溶有丙烯酰胺及丙烯酸的混合溶液分批加入三颈瓶中.反应约 10 min 后,再加入一定量的硅溶胶,反应约 5 min.最后将适量的交联剂加入三颈瓶中,反应约 6 h,体系将变稠,直至爬杆.取出产物,按性能测试的需要对产品进行不同的后处理.

1.3 测试方法

1.3.1 红外测试 采用 Nicolet Magna-IR 750 傅立叶红外分析测试仪测定,KBr 压片法.

1.3.2 扫描电镜测试 采用德国 LEO-1530 扫描电镜仪,样品断面氮气保护下喷涂黄金.在扫描电压为 10 kV 下,观察产物的断面形貌.

收稿日期 2003-11-24

作者简介 李云龙(1981-),男,硕士研究生,主要从事功能高分子材料的研究. E-mail: sbfcudx@hqu.edu.cn

基金项目 国务院侨务办公室科研基金资助项目(03QZR14)

1.3.3 热分析 采用美国TA Instruments Corporation 5200型(TGA). 在氮气氛下, 温度由室温升至1 000, 升温速度为20 min⁻¹.

1.3.4 吸水倍率测定 称取一定量经陈化、皂化的材料, 放入装有蒸馏水的烧杯中. 泡胀后, 用100目金属网筛过滤, 自然静置后称重. 按下式计算吸水倍率为

$$Q = [W_1 - W_0] / W_0. \quad (1)$$

在式(1)中, Q 为吸水倍率, W_1 为饱胀后的质量, W_0 为干样质量.

1.3.5 溶胶分数的测定 称取一定量的材料置于索式提取器中用水回流抽提48 h后, 置于真空烘箱中干燥至恒重. 溶胶分数 S_f 按下式计算为

$$S_f = [W - W'] / W. \quad (2)$$

在式(2)中 S_f 为溶胶分数, W 为抽提前材料的质量, W' 是抽提后材料的质量.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图1 曲线 a, b, c 和 d 分别是 CMC、硅溶胶、P(AA-AM) 和 CMC-g-(AA-AM)/SiO₂ 的红外谱图. 由图可见, 谱线 d 中 3 436 cm⁻¹ 是 a, b, c 中的 Si - OH^[6] 与 -CH₂ - OH 中的 O - H 伸缩振动的叠加. 谱线 d, b 中的 1 111 cm⁻¹ 与 1 115 cm⁻¹ 是 Si - O - Si 的振动峰. 谱线 d, c 中 2 931 cm⁻¹ 与 2 933 cm⁻¹ 为 -CH₂ - 的振动峰, 而 1 669 cm⁻¹ 与 1 678 cm⁻¹ 为酰胺及丙烯酸上的 -C=O 基的振动峰. 这就说明 CMC 接枝 AM 和 AA 能与硅溶胶杂化.

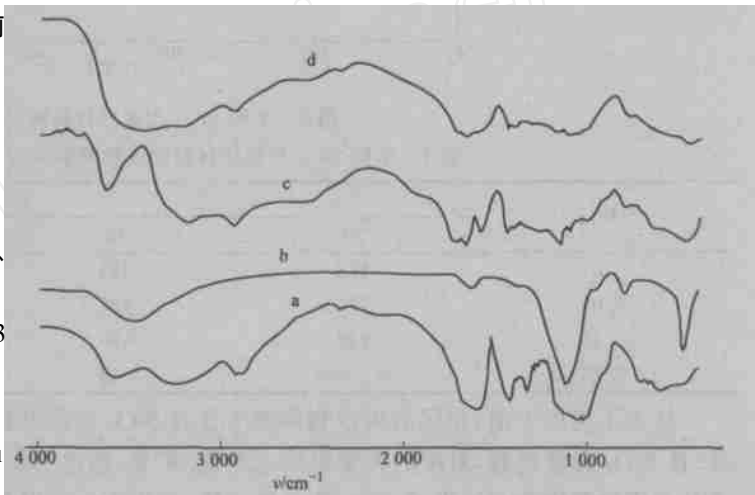
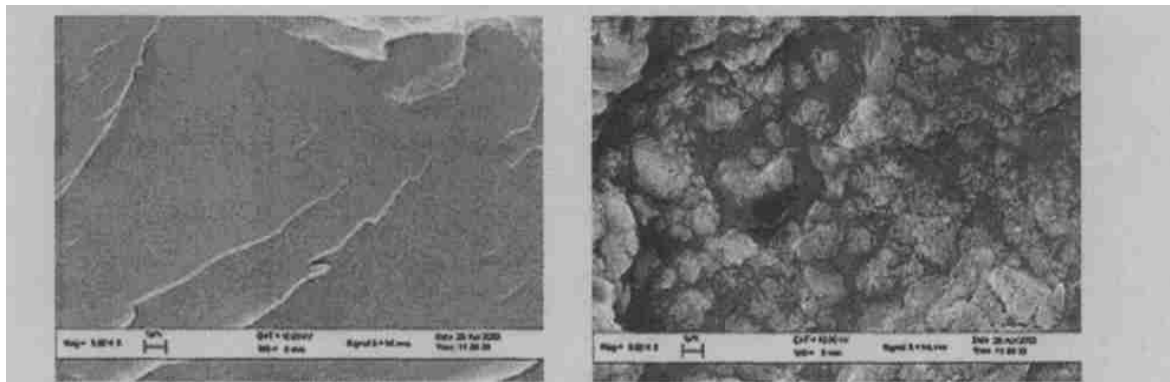


图1 各种原料及反应产物的红外吸收谱图

2.2 SEM 分析

图2(a), (b) 分别是 CMC-g-(AA-AM) 加交联剂与未加交联剂(其它组分相同), 制得材料的断面扫描电镜图. 从中可以看出, 图2(b)中无机粒子出现明显的团聚现象, 而图2(a)中断面形貌较为均一. 这表



(a) CMC-g-(AA-AM)/SiO₂ + 交联剂 (×5 000)

(b) CMC-g-(AA-AM)/SiO₂ (×5 000)

图2 材料的扫描电镜照片

明存在交联剂, 有机相与无机相之间能形成较强的氢键、甚至共价键, 使无机粒子能较为均匀的分散, 不出现明显的团聚及相分离现象. 显然说明, 加入交联剂使得有机基质形成一个有机的三维网络. 这与无机填料的网络构成互穿网络, 相互缠绕, 提高有机/无机之间的相容性.

2.3 TGA 分析

图3 中曲线 a, b, c 和 d 分别是加入 SiO₂ 的用量(相对单体用量), 其质量分数 (W_1) 分别为 0, 0.05, 0.10, 0.25 而制得的材料的 TGA 曲线. 同时, 我们还分别考查了失重剩余率() 为 30%, 40%, 50% 和 60%

时的失重温度 ,如表 1 所示.

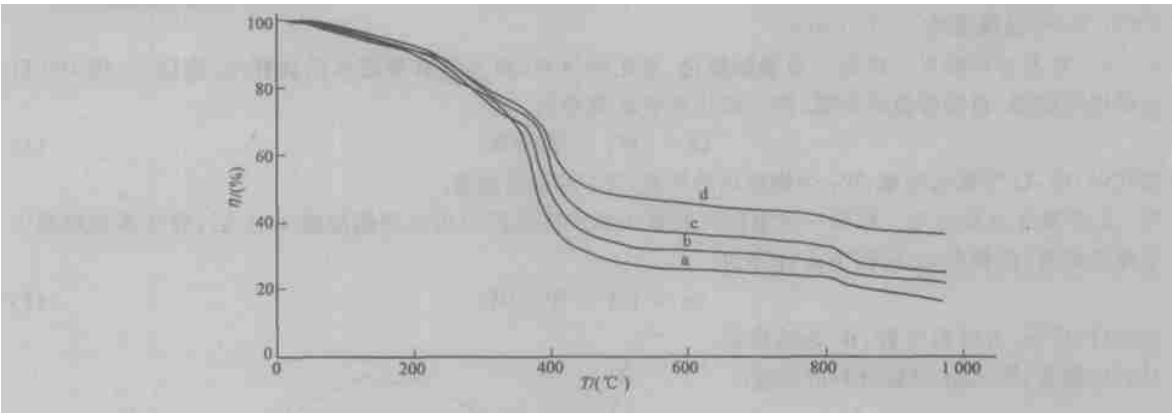


图 3 不同 SiO₂ 用量的材料的 TGA 曲线

表 1 不同 SiO₂ 用量的材料的失重剩余率与失重温度 () 的关系

W _t	/ (%)			
	30	40	50	60
0	478	399	382	380
0.05	735	422	402	398
0.10	839	470	416	403
0.25	> 1 000	799	481	406

从表 1 可以看出 ,相同的失重剩余率下含有 SiO₂ 的样品的失重温度 ,较纯有机的材料有较大的提高.且 SiO₂ 含量越高 ,对应的失重温度也越高.可见 ,通过引入硅溶胶对材料的耐热性能有较大的提高.这是由于硅溶胶脱水能形成 SiO₂ 的无机网络 ,且表面上的羟基能与改性羧甲基纤维素产生氢键或化学键作用 ,起到交联点的作用.若 SiO₂ 用量少 ,交联点少且耐热性不高 ;若 SiO₂ 用量高 ,交联点多耐热性提高了 ,但同时可能影响到吸水率.因此应当控制硅溶胶的用量 ,以得到较为理想的材料.

2.4 硅溶胶用量对吸水率的影响

图 4,5 是硅溶胶用量 (X) ,分别与吸水倍率 (Q)、溶胶分数 (S_t) 之间的关系 . 先述 X, Q 之间的关系.总体上 ,相对于纯有机材料 ,加入硅溶胶不能提高材料的吸水能力 ,然而在硅溶胶用量 (相对单体

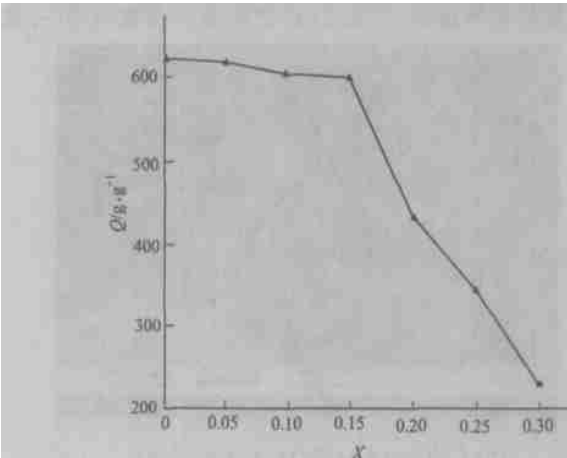


图 4 硅溶胶用量与吸水倍率的关系

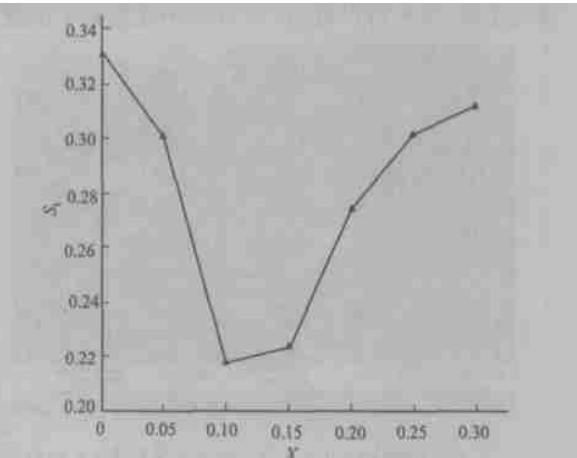


图 5 硅溶胶用量与溶胶分数的关系

而言) 低于 0.15 时 ,其吸水倍率与不加硅溶胶的材料吸水倍率相当.这是由于 SiO₂ 能占据一定的交联点 ,抑制交联剂的化学交联 ,而形成的 SiO₂ 无机网络.其表面的羟基与有机部分能形成氢键或化学键作用 ,部分补充化学交联的损失.交联剂用量不变的情况下 ,当 SiO₂ 用量高于 0.15 时 ,SiO₂ 无机网络表面上的羟基与有机部分的形成更多的氢键或化学键作用.这反而对吸水网络产生更大的束缚力 ,不利于提高吸水倍率.因此 ,应当控制 SiO₂ 用量低于 0.15 ,使交联剂的化学交联和 SiO₂ 无机网络与有机部分形成的氢键或化学键 ,能起到比较完善的协同作用.从而 ,可得到与不加入硅溶胶制得的材料相当的吸水

能力.

2.5 硅溶胶用量对溶胶分数的影响

现述硅溶胶用量(X)与溶胶分数(S_1)之间的关系(图5).从溶胶分数的计算公式可知,溶胶分数越大说明交联分数越小,反之则交联分数越大.从图5看出当 SiO_2 用量低于0.10,溶胶分数随 SiO_2 用量提高而减小;当超过0.10后,溶胶分数随 SiO_2 用量的提高而增大.这是由于,在 SiO_2 用量低于0.10时, SiO_2 无机网络与有机部分的氢键或化学键作用和交联剂的化学交联,能起到比较好的协同作用.它使得交联分数随 SiO_2 用量的提高而增大.当超过0.10后,这两种作用不能起到很好的协同作用,反而抑制了化学交联作用,因而使得材料的交联分数反而减小.

3 结束语

(1) 红外光谱图及 SEM 照片分析结果表明,用丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA)对 CMC 进行改性,进而通过原位溶胶-凝胶法与 SiO_2 进行杂化,能制得较为理想的高吸水材料.(2) 通过不同硅溶胶用量对吸水倍率、耐热性及溶胶分数的影响的研究,说明当硅溶胶用量低于0.15时,使交联剂的化学交联和 SiO_2 无机网络与有机部分形成的氢键或化学键,能起到比较完善的协同作用.从而,能制得比较理想的材料.

参 考 文 献

- 1 肖明艳,陈建敏.有机-无机杂化材料研究进展[J].高分子材料科学与工程,2001,17(5):6~10
- 2 林松柏,吴季怀,蓝心仁等.AM-g-CMC/高岭土高吸水性复合材料研究[J].工程塑料应用,2003,31(8):11~14
- 3 Yamanaka S A, Dunn B, Valentine J S, et al. Nicotianamide adenine dinucleotide phosphate fluorescence and absorption monitoring of enzymatic activating in silicate sol-gels for chemical sensing application [J]. JAM Chem. Soc., 1995, 117(4): 9 095 ~ 9 096
- 4 马书斌,宁家成.高吸水纤维的开发和应用现状[J].石油化工,1994,23(12):820~824
- 5 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, 69:761~762
- 6 杨 勇,朱子康,漆宗能.溶胶-凝胶法制备可溶性聚酰亚胺/二氧化硅纳米复合材料的研究()——溶胶-凝胶转变过程和反应机理的研究[J].功能材料,1999,30(1):78~81

Structure and Performance of Modified Carboxymethyl Cellulose/ Silica Hybrid Material

Li Yunlong Lin Songbai Wu Hong Xiao Chunmei

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362021, Quanzhou, China)

Abstract The present work begins with the graft modification of carboxymethyl cellulose (CMC) by acrylamide and acrylic acid. The in situ hybridization of modified CMC with silica results in a hybrid material with high water absorbability. The structure of this hybrid material is characterized by FTIR and SEM; the influence of the change of silica amount on the thermal property is analysed by thermogravimetry. In addition, the influence of the change of silica amount on water absorbency is studied.

Keywords carboxymethyl cellulose, hybridization, resin with high water absorbability, modification