

泡沫多孔吸水材料的制备与性能研究

赵洪凯*, 张克含, 芮守鹏

(吉林建筑大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130118)

摘要:以改性微晶纤维素(MCC)和壳聚糖(CS)为原材料,通过添加十二烷基磺酸钠(SDS)和新戊二醇二缩水甘油醚(NGDE)制备了一种新型泡沫吸水材料。利用SEM、FT-IR、XRD和BET对吸水材料的结构进行表征。结果表明,当SDS质量分数为4%、NGDE质量分数为4%时,其吸水效果最高,能够吸收120 g/g去离子水,在盐水中能够达到62 g/g,具有良好的保水性能和再膨胀性能。

关键词:微晶纤维素;壳聚糖;十二烷基磺酸钠;新戊二醇二缩水甘油醚;吸水材料

中图分类号:TQ35

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)04-0146-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.04.031

Preparation of porous foam water-absorbing materials and study on their properties

ZHAO Hong-kai*, ZHANG Ke-han, RUI Shou-peng

(School of Materials Science and Engineering, Jilin Jianzhu University, Changchun 130118, China)

Abstract: Using modified microcrystalline cellulose (MCC) and chitosan (CS) as raw materials, a new type of foam water-absorbing material is prepared by adding sodium dodecyl sulfonate (SDS) and neopentyl glycol diglycidyl ether (NGDE). SEM, FT-IR, XRD and BET are utilized to characterize the structure of the water-absorbing materials. It is shown that the highest water absorption effect can be achieved when the concentrations of SDS and NGDE are 4 wt% and 4 wt%, respectively. The material can absorb 120 g·g⁻¹ of deionized water, and 62 g·g⁻¹ of water from brine, showing a good water retention performance and re-swelling performance.

Key words: microcrystalline cellulose; chitosan; sodium dodecyl sulfonate; neopentyl glycol diglycidyl ether; water-absorbing materials

高吸水性聚合物(SPAs)是一种轻微交联的亲水性聚合物,能吸收自身质量数百甚至数千倍的蒸馏水、盐水,一般含有羧基、羟基、酰胺基等强吸水性基团,具有吸收大量水和生物流体的能力,并且具有一定交联度,即使在一定的压力下也能吸附和保留大量的水^[1-2]。由于其优异的亲水性能、高的膨胀能力,在护理产品、农业、生物医学、重金属和药物输送等方面应用广泛^[3-4]。

目前大多数普通吸水性材料都是基于交联的合成聚合物,特别是丙烯酸及其与丙烯酰胺的共聚物。从环境保护的角度看,其处理存在着严重的问题,如全球变暖和酸雨^[5]。并且存在成本高、潜在的毒性和降解性差等问题,限制了其应用前景。而SPAs的应用也存在一些问题,目前大部分高吸水材料是以石油原料为基础,同样存在成本高、潜在的毒性和降解性差等问题。在这些聚合物中,交联的聚环氧乙烷和乙烯基苯具有低吸水性,并且不适合用作需要的产品中,如卫生产品、纸张、毛巾,尤其是农业和园艺用的保水材料^[6-7]。交联糖类如交联羧甲基纤维素、交联海藻酸、交联淀粉等都是可生物降解,但

其分子中牢固的氢键使其吸水性较低。对壳聚糖和纤维素分别进行改性可以使二者实现优势互补,制备一系列吸水材料^[8]。并且纤维素和壳聚糖是来源于世界上第一和第二丰富的天然聚合物,全球数量分别约为700 000亿t和1 000亿t。

目前,日益增长的环境问题刺激了人们对自由基聚合物的使用及其物理交联的兴趣^[9-10]。为了解决上述问题,笔者采用一种新型物理发泡技术制备了多孔吸水材料,进一步增加凝胶孔隙率,以提高其吸水保水性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

微晶纤维素(工业级),曲阜市天利药用辅料有限公司生产;壳聚糖(工业级),河南汇百味生物科技有限公司生产;高碘酸钠、氯化钠、无水乙醇、异丙醇、氯乙酸、十二烷基磺酸钠、过氧化氢、氢氧化钠、新戊二醇二缩水甘油醚,均为分析纯,吉林昊迪试剂经销有限责任公司生产。

电子搅拌器(7312-1型),上海标本模具厂生

收稿日期:2020-05-13;修回日期:2021-02-06

基金项目:“十三五”国家重点研发计划子课题(2016YFC0701002-02);吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20170239KJ)

作者简介:赵洪凯(1974-),男,博士,教授,硕士生导师,主要从事复合材料研究,通讯联系人,hkzhao003@126.com。

产;电子天平(JJ-2000型),常熟市双杰测试仪器厂生产;恒温水浴锅(HH-S型),江苏金坛县医疗仪器厂生产;箱式马弗炉(HY-1600型),洛阳恒宇实验电炉厂生产;电热恒温鼓风干燥箱(WG-71型),天津市泰斯特有限公司生产;真空冷冻干燥机(LGJ-10型),北京松源华兴科技有限公司生产;直流无极调速搅拌器(SXJQ-1型),无锡千叶搅拌设备有限公司生产。

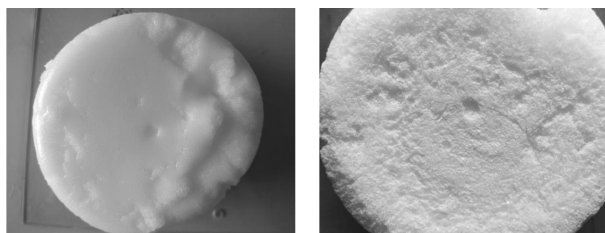
1.2 样品的制备

氧化纤维素的制备:在玻璃烧杯中用高碘酸钠(NaIO_4)进行氧化,将10 g MCC、12 g NaIO_4 和10 g NaCl加入500 mL去离子水中。反应混合物在室温30℃黑暗环境中轻轻搅拌8 h。将改性纤维素进行离心,再用去离子水反复洗涤,室温干燥后得氧化纤维素(DAMCC)。

羧甲基壳聚糖的制备:将1 g NaOH溶解在V(异丙醇):V(水)=48:12的混合物中。加入1 g CS,搅拌并使其在室温下溶胀1 h。将1.5 g 氯乙酸溶解在2 mL异丙醇中,并加入到CS浆液中。使混合物在室温下再反应12 h。离心,用无水乙醇多次洗涤,干燥后得羧甲基壳聚糖(CMCS)。

将DAMCC/CMCS/SDS/NGDE按照不同的比例进行混合,在高速搅拌器下搅拌5 min,使泡沫与单体充分混合成型,搅拌完成后,让混合物于60℃水浴加热1 h,使其充分反应,以形成交联泡沫凝胶。

最后,将交联泡沫凝胶放入真空冷冻干燥机进行冷冻干燥72 h,形成轻质的多孔泡沫吸水材料,如图1所示。



(a) 未真空冷冻干燥的样品 (b) 真空冷冻干燥后的样品

图1 共混泡沫吸水材料

2 结果与讨论

2.1 共混泡沫凝胶的组成与性能

吸水率正交实验水平及实验结果分别如表1、表2所示。

由表1、表2中可以看出,影响吸水率的因素大小为: $D > C > A > B$,即当DAMCC质量分数为3%、CMCS质量分数为4%、SDS质量分数为4%、NGDE

表1 吸水率正交试验因子水平表

编号	$w(\text{DAMCC})/\%$	$w(\text{CMCS})/\%$	$w(\text{SDS})/\%$	$w(\text{NGDE})/\%$
	A	B	C	D
1	1	2	3	4
2	2	3	4	5
3	3	4	5	6

表2 吸水率正交试验结果及范围分析

编号	A	B	C	D	吸水倍数 $W/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
G-1	1	1	1	1	74.0
G-2	1	2	2	2	53.7
G-3	1	3	3	3	68.5
G-4	2	1	2	3	95.0
G-5	2	2	3	1	75.0
G-6	2	3	1	2	38.3
G-7	3	1	3	2	50.3
G-8	3	2	1	3	83.8
G-9	3	3	2	1	120.0
K_1	65.4	73.1	65.3	89.6	
K_2	69.4	70.8	89.5	58.6	
K_3	84.7	75.6	64.6	82.4	
R_j	19.3	4.8	24.9	31	

质量分数为4%时,吸水效果最好。

2.2 搅拌转速对共混泡沫吸水材料吸水性能的影响

转速对共混泡沫吸水材料吸水性能的影响如表3所示。

表3 转速对共混泡沫吸水材料吸水性能的影响

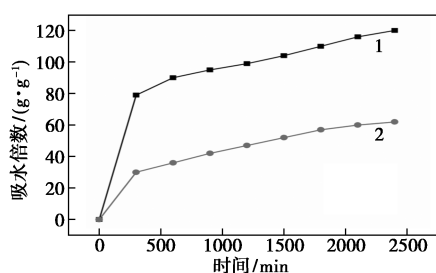
转速/ $(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	1000	2000	3000	4000	5000	6000
吸水倍数 $W/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	29	42	86	110	92	78

从表3中可以看出,搅拌速度相对较高时,有利于交联剂分子向体系扩散,从而固化泡沫,加强交联反应。而非非常低或高转速搅拌也不利于交联反应。就反应体系而言,当搅拌转速低于4 000 r/min时,反应物不能很好地混合;但当搅拌转速高于5 000 r/min时,反应混合物倾向于飞溅。因此,适当的搅拌转速有利于提高交联反应速度而不使反应物混合物飞溅,由此可见,适当的搅拌转速对吸水性能有一定积极的影响。

2.3 泡沫吸水材料的吸水性能

吸水时间对共混泡沫吸水材料吸水性能的影响

如图 2 所示。从图 2 中可以看出,泡沫凝胶的吸水率在短时间内可达到 80 g/g,并不断提高。这是因为泡沫凝胶的孔隙结构打开,水迅速进入。经长时间吸水后,泡沫凝胶的吸水率可达 120 g/g,并且能保持其基本形态的完整,这可归因于体系中胺基与环氧基团的开环反应。吸 0.9% NaCl 能达到 62 g/g。其吸附量较蒸馏水有明显的降低,这是因为泡沫凝胶网状结构中有一定的亲水离子—OH,盐水中阳离子(Na⁺)的电荷屏蔽效应会导致阴离子静电排斥力的下降,导致泡沫凝胶网络与外界溶液之间的渗透压降低,使吸水能力下降。

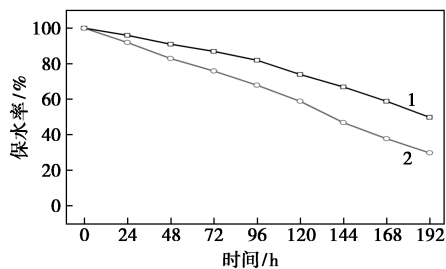


1—吸去离子水;2—吸 0.9% NaCl

图 2 不同时间吸水材料的吸液量

2.4 泡沫吸水材料的保水性能

吸水材料在去离子水和盐水中的自然保水能力如图 3 所示。



1—去离子水;2—盐水

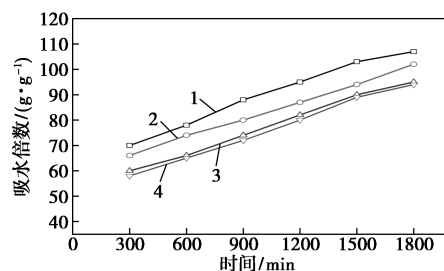
图 3 泡沫吸水材料的保水性能

由图 3 中可以看出,随着时间的推移,水的滞留量减少了。去离子水中的保水率要明显大于盐水中的保水率,具有较高的平衡保水性,在 192 h 后能保持接近 50% 的水。由于高分子交联剂 NGDE 的存在,提高了凝胶的溶胀能力,这是因为水渗透到更致密的水凝胶中的能力提高了。较高的保水能力是由于其强大的网络结构,同时,较高的吸水能力也能提高保水率。因此,在土壤中使用该吸水材料可以降低灌溉频率,增强植物抗旱能力。在盐水中,其保水率(WRV)仅为 30%,然而,该值受盐溶液中阳离子的影响,使得凝胶链中阴离子-阴离子静电排斥作

用减弱,从而使凝胶内部的可移动阳离子和水凝胶网络之间的渗透压降低,导致 WRV 快速下降。

2.5 吸水材料的再膨胀性能

吸水材料的再膨胀性能在实际应用中非常重要,泡沫吸水材料在去离子水中进行多次吸水膨胀循环后的再润湿性能如图 4 所示。经过 1 次吸水后,泡沫吸水材料的吸水能力下降了 5%,吸水材料仍保持较高的吸水率;第 3 次循环后,类似的再膨胀行为没有进一步降低,说明泡沫吸水材料具有良好的吸水再膨胀性能。



1—1次循环;2—2次循环;3—3次循环;4—4次循环

图 4 泡沫吸水材料的再膨胀性能

2.6 吸水材料的表征分析

2.6.1 吸水材料 SEM 分析

共混泡沫吸水材料的 SEM 图如图 5 所示。

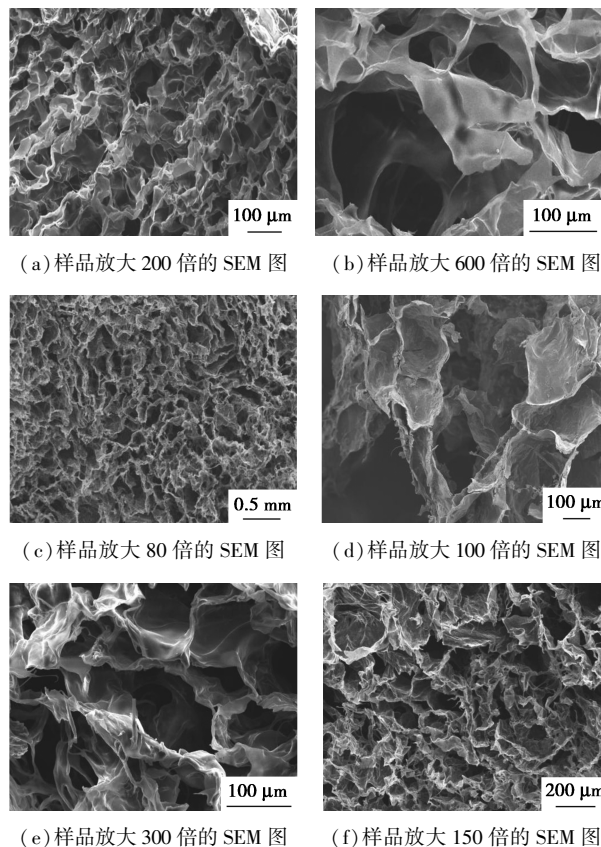
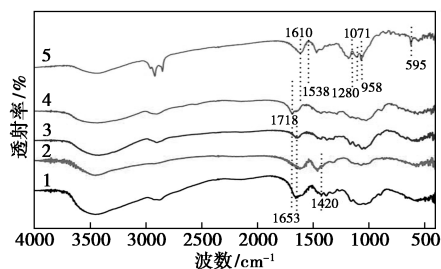


图 5 共混泡沫吸水材料的微观形态

由图5中可以看出,样品表现出均匀的孔结构,具有巨大的网络结构,孔隙相互连通且孔径较大(350~450 μm),泡沫吸水材料出现片状壁和超薄结构。这种良好的孔结构可以加速水在网络结构中的扩散,增加吸水材料的接触表面积,从而增强吸水材料的吸水性能:一方面是由于 DAMCC 表面的醛基与 CMCS 大分子链上的氨基相互作用形成席夫碱反应;另一方面是 NGDE 通过醚化作用将纤维素与壳聚糖链交联在一起,在水凝胶中形成三维网络结构,能够固定化泡沫。因此该聚合物网络结构具有良好的吸水性能,高孔隙的水凝胶将促进快速的质量渗透,有利于超级吸收剂的研究应用。

2.6.2 吸水材料红外光谱(FT-IR)分析

CS、CMCS、MCC、DAMCC 和泡沫凝胶的 FT-IR 谱图如图6所示。



1—CS;2—CMCS;3—MCC;4—DAMCC;5—NGDE 泡沫凝胶

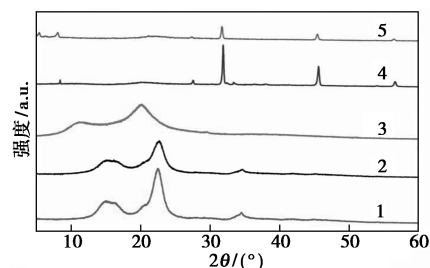
图6 CS、CMCS、MCC、DAMCC 和泡沫凝胶的 FT-IR 图像

由图6中可以看出,与MCC相比,DAMCC在 1718 cm^{-1} 处出现醛基($-\text{CHO}$)的特征吸收峰。表明 NaIO_4 成功地将MCC上的部分羟基氧化为醛基,同时破坏了葡萄糖环上相应的碳碳键,从而得到DAMCC^[11]。CS在 1653 cm^{-1} 和 1420 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 $\text{COO}-$ 的非对称拉伸振动和对称拉伸振动,改性后CMCS的吸收峰发生了位移。在NGDE泡沫凝胶中, 1718 cm^{-1} 处没有显示出任何条带,表明所有醛基都参与了交联反应。 958 cm^{-1} 处的峰是由环氧基团引起,表明在CS和环氧基团交联过程中,CS(1653 cm^{-1})的酰胺峰在聚合物形成时消失,在 1610 cm^{-1} 和 1280 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,由此可以解释席夫碱反应和环氧基团的开环聚合反应。同时在 2925 cm^{-1} 处出现了环氧胺的烷基($-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$)吸收峰,这也证实了环氧胺和壳聚糖聚合物网络的形成导致了微观结构的重组。值得注意的是,在 1538 cm^{-1} 处观察到强烈的拉伸振动,表明CS的伯胺基与环氧基团的反应,与此同时,在 1071 cm^{-1} 处的吸收峰是环氧基团被 NH_2 裂

解产生的C—O拉伸,进一步证实了CS是在其氨基末端发生的交联。

2.6.3 吸水材料X-射线衍射(XRD)分析

CS、CMCS、MCC、DAMCC 和泡沫吸水材料的 XRD 谱图如图7所示。



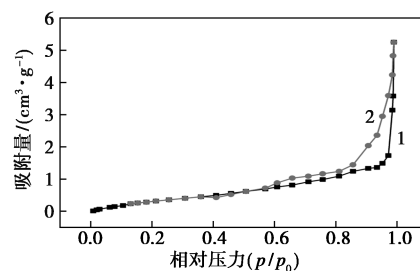
1—MCC;2—DAMCC;3—CS;4—CMCS;5—NGDE 泡沫凝胶

图7 CS、CMCS、MCC、DAMCC 和泡沫吸水材料的 XRD 图像

由图7中可以看出,MCC在 2θ 分别为 15.5° 和 22.7° 明显存在结晶区,这可归因于纤维素的 α 和 β 相的特征平面间距离^[12],当MCC被氧化后,其衍射峰的强度降低,结晶度降低,说明MCC在氧化过程中,高碘酸钠氧化导致MCC更无定形,破坏了MCC的结晶区^[13]。在泡沫凝胶中,在 2θ 为 33° 和 45° 处出现比较弱的峰,其原因是由于交联凝胶降低了链内的氢键^[14],破坏了其结构;由于SDS的加入和席夫碱反应的共同作用,完全破坏了MCC的晶体结构,导致CMCS结晶度降低。

2.6.4 吸水材料比表面积(BET)分析

泡沫吸水材料吸脱附等温线如图8所示。从图8中可以看出,该曲线具有典型的吸附滞回特征,属于IV型等温线,具有尖锐吸附和脱附分支的 H_1 回滞环。验证了材料中形状和孔隙大小的规律性,其孔隙度分析结果与扫描电镜形态的结果一致。同时,样品具有较小的比表面积,约为 $1.012\text{ m}^2/\text{g}$,这是由于材料中存在大孔所致。存在大孔的原因一方面是由于真空冷冻水升华留下的内部孔隙;另一方面是由于环氧基团和氨基的交联,在内孔表面形成的孔。



1—吸附;2—脱附

图8 泡沫吸水材料吸脱附等温线

3 结论

通过物理打泡法合成一种新型 DAMCC/CMCS/SDS/NGDE 泡沫多孔吸水材料,该吸水材料具有环保、经济等优点。实验结果表明,当 DAMCC、CMCS、SDS 和 NGDE 质量分数分别为 3%、4%、4% 和 4% 时,得到的吸水材料吸水效果最佳,能够吸收 120 g/g,在盐水中也能够达到 62 g/g。该吸水材料具有可重用性、生态交联和良好的液体吸收性能等优点,可在卫生、制药、食品和农业制造业等多个行业得到应用。

参考文献

- [1] Kabiri K, Omidian H, Zohuriaan-Mehr M J, *et al.* Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review [J]. *Polymer Composites*, 2011, 32(2): 277-289.
 - [2] Laftah, Waham Ashaier, Hashim, *et al.* Polymer hydrogels: A review [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2011, 50(14): 1475-1486.
 - [3] Liu J, Qin Z, Cheng M, *et al.* Bifunctional roles of dialdehyde cellulose nanocrystals in reinforcing and cross-linking electrospun chitosan nanofibrous membranes [C]. *Chinese Materials Conference*. Springer, Singapore, 2018, 23(4): 247-254.
 - [4] Xu Kaimeng, Liu Can, Kang Kunyong, *et al.* Isolation of nanocrystalline cellulose from rice straw and preparation of its biocomposites with chitosan: Physicochemical characterization and evaluation of interfacial compatibility [J]. *Composites Science & Technology*, 2017, 154(91): 8-17.
 - [5] Yang Y, Wang H, Huang L, *et al.* Effects of superabsorbent polymers on the fate of fungicidal carbendazim in soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 328(12): 70-79.
 - [6] Zhang X, Liu Y, Lu P, *et al.* Preparation and properties of hydrogel based on sawdust cellulose for environmentally friendly slow [J]. *Green Process Synth*, 2020, 9(18): 139-152.
 - [7] 赵洪凯, 陈健. 纤维素基可降解吸水材料的研究与发展 [J]. *化工新型材料*, 2019, 47(4): 245-248.
 - [8] 赵洪凯, 张克含, 陈健. 纤维素和壳聚糖共混吸水材料的研究与发展 [J]. *化工新型材料*, 2019, 47(3): 32-36.
 - [9] Yang J, Dahlstrom C, Edlund H, *et al.* PH-responsive cellulose-chitosan nanocomposite films with slow release of chitosan [J]. *Cellulose*, 2019, 26(6): 3763-3776.
 - [10] Yang L, Hsiao W W, Chen P. Chitosan-cellulose composite membrane for affinity purification of biopolymers and immunoadsorption [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 197(1): 185-197.
 - [11] Wei D D, Liu Q X, Liu Z D, *et al.* Modified nano microfibrillated cellulose/carboxymethyl chitosan composite hydrogel with giant network structure and quick gelation formability [J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 135(6): 561-568.
 - [12] Shahmohammadi F, Almasi H. Morphological, physical, antimicrobial and release properties of ZnO nanoparticles-loaded bacterial cellulose films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 149(13): 8-19.
 - [13] Guerrero P, Muxika A, Zarandona I, *et al.* Crosslinking of chitosan films processed by compression molding [J]. *Carbohydr Polym*, 2018, 47(8): 1298-1317.
 - [14] Khamrai M, Lal S, Patit P, *et al.* Modified bacterial cellulose based self-healable polyelectrolyte film for wound dressing application [J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 46(7): 203-219. ■
-
- (上接第 145 页)
- [3] Xu Boren, Deng Cong, Li Yingming, *et al.* Novel amino glycerin decorated ammonium polyphosphate for the highly-efficient intumescent flame retardance of wood flour/polypropylene composite via simultaneous interfacial and bulk charring [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 172(1): 636-648.
 - [4] Andrea Wechsler, Josefa Molina, Romina Cayumil, *et al.* Some properties of composite panels manufactured from peach (*Prunus persica*) pits and polypropylene [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 175(1): 107-152.
 - [5] Daniel Belchior Rocha, Derval dos Santos Rosa. Coupling effect of starch coated fibers for recycled polymer/wood composites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 172(1): 1-8.
 - [6] Jan Luedtke, Marc Gaugler, Warren J Grigsby, *et al.* Understanding the development of interfacial bonding within PLA/wood-based thermoplastic sandwich composites [J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 127(1): 129-134.
 - [7] Omid Hosseinaei, Wang Siqun, Ali Akbar Enayati, *et al.* Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood-plastic composites [J]. *Composites: Part A*, 2012, 43(1): 686-694.
 - [8] Wei L, McDonald A G, Freitag C, *et al.* Effects of wood fiber esterification on properties, weatherability and biodegradability of wood plastic composites [J]. *Polym Degrad Stab*, 2013, 98(1): 1348-1361.
 - [9] Dominkovics Z, Danyádi L, Pukánszky B. Surface modification of wood flour and its effect on the properties of PP/wood composites [J]. *Composites, Part A*, 2007, 38(1): 1893-1901.
 - [10] Ismail H, Mega L. The effects of a compatibilizer and a silane coupling agent on the mechanical properties of white rice husk ash filled polypropylene/natural rubber blend [J]. *Polym Plast Technol*, 2001, 40(4): 463-478.
 - [11] Nitz H, Reichert P, Romling H, *et al.* Influence of compatibilizers on the surface hardness, water uptake and the mechanical properties of poly (propylene) wood flour composites prepared by reactive extrusion [J]. *Macromol Mater Eng*, 2000, 276(1): 51-58.
 - [12] Saba N, Paridah M T, Jawaid M. Mechanical properties of kenaf fibre reinforced polymer composite: A review [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 76(1): 87-96.
 - [13] Han Y H, Han S O, Cho D, *et al.* Kenaf/polypropylene biocomposites; Effects of electron beam irradiation and alkali treatment on kenaf natural fibers [J]. *Compos. Interfaces*, 2007, 14(1): 559-578.
 - [14] Kengkhetkit N, Amornsakchai T. Utilisation of pineapple leaf waste for plastic reinforcement; A novel extraction method for short pineapple leaf fiber [J]. *Ind Crops Prod*, 2012, 40(1): 55-61. ■