

# CMC 接枝 AA/NVP 高吸水性树脂的合成及性能研究

李 杰, 丁彩霞, 马俐芳, 谭惠民

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:**以过硫酸钾(KPS)为引发剂, *N, N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, 水溶液自由基合法制备了羧甲基纤维素(CMC)接枝丙烯酸/乙烯基吡咯烷酮(AA/NVP)高吸水性树脂。采用傅里叶变换红外光谱对产物的结构进行了表征, 通过平行实验得到了制备的最佳工艺条件, 在此条件下, 产物的吸水性能为: 吸收去离子水 2 339 g/g, 吸收生理盐水 110 g/g。研究了反应条件对产物的接枝率、吸水性能的影响。

**关键词:**羧甲基纤维素; 高吸水性树脂; 吸水性能; 接枝率

中图分类号: TQ320.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0169-03

## Synthesis of super absorbent resin and research on its capability

LI Jie, DING Cai-xia, MA Li-fang, TAN Hui-min

(School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The super absorbent resin from carboxymethyl cellulose grafted polyacrylic acid and pyrrolidone was synthesized with potassium persulfate as an initiator and MBA as crosslink agent by the radical polymerization in aqueous solution. The structure of the graft copolymer was characterized by FT-IR. Through the parallel experimental methods, the optimum conditions of polymerization to get high water absorbency was determined. Under these conditions, the absorbency of the obtained resin was 2 339 g/g to the distilled water, 110 g/g to the 0.9% NaCl solution. The influence of different conditions on the resin's performance was studied.

**Key words:** carboxymethyl cellulose; super absorbent resin; water absorption capability; grafting percentage

高吸水树脂又称超强吸水剂, 是一种吸水能力特别强的新型功能高分子材料<sup>[1]</sup>。纤维素是合成高吸水性树脂的原料之一, 其来源丰富、价格低廉。纤维素系高吸水性树脂耐盐性好是淀粉和合成类高吸水性树脂所不及的, 因而具有广阔前景<sup>[2]</sup>。乙烯基吡咯烷酮(NVP)是非离子型单体, AA 是离子型单体, 羧甲基纤维素(CMC)同时接枝丙烯酸(AA)和 NVP, 可以合成含有多种亲水基团的高吸水性树脂, 有利于提高产物的吸水性能<sup>[3]</sup>。以往 CMC 接枝 AA/NVP 制备高吸水性树脂报道不多, AA 与 NVP 进行的共聚反应大都是采用偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂的<sup>[4]</sup>, 而 AIBN 具有毒性, 使得高吸水材料在医用及生活用品方面的应用受到一定的限制。此外由于 AIBN 属于油溶性的引发剂, 在水溶液聚合中可能存在引发不完全的问题。因此笔者选择过硫酸钾(KPS)为引发剂引发 CMC 接枝 AA/NVP 共聚反应, 制得高吸水性树脂, 将避免毒性问题, 并且在水溶液中的引发接枝反应将更完全。

## 1 实验部分

在三口瓶中加入一定量的 CMC、一定中和度的丙烯酸钠溶液、MBA 交联剂和一定量的去离子水, 在氮气保护下, 搅拌并用水浴加热到预定反应温度。加入一定量的 NVP, 接着加入 KPS 引发剂, 反应一定时间, 保温 0.5 h 得到粗产物。于 60℃ 下真空干燥至恒重, 用索氏抽提器提纯 24 h(乙醇为溶剂), 再于 60℃ 下真空干燥至恒重, 用粉碎机粉碎后得到白色粉粒状产物。

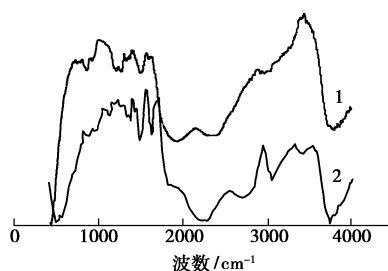
采用美国 Nicolet 8700 型傅立叶变换红外光谱仪进行红外分析, 测试采用溴化钾压片测试, 扫描范围为 4 000 ~ 500  $\text{cm}^{-1}$ 。接枝率、产率和吸水性能测试均测定按照文献<sup>[5]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 傅里叶变换红外光谱

通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)定性地对接枝产物结构进行了表征, 其谱图如图 1 所示。从谱

图变化可以看出,接枝产物在  $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$  处保留着原有的 CMC 羰基伸缩振动吸收峰,同时因 PVP 和 PAA 中也存在羰基,因此该峰强度加大,产物在  $1\ 310\ \text{cm}^{-1}$  处还出现了 PVP 中的  $\text{—C—N—}$  伸缩振动谱带,证明确实有 NVP 发生了接枝;同时产物在  $1\ 510$ 、 $1\ 390\ \text{cm}^{-1}$  处出现了丙烯酸中羧酸钠基团的伸缩振动特征吸收峰,证明了 AA 的接枝。可看出 CMC 确实与 NVP 和 AA 发生了接枝共聚反应,产物为目标产物。



1—CMC;2—CMC-g-PAA-co-PVP

图 1 CMC 及其接枝产物的红外光谱

## 2.2 接枝率的影响因素研究

### 2.2.1 引发剂用量对接枝率的影响

如图 2 所示,随着引发剂用量的增加,在 CMC 骨架上形成的可反应接枝活性点数量增加,有更多的单体参与接枝反应,接枝率增加;然而引发剂超过一定浓度后,进一步增加引发剂浓度,接枝率下降,这可能有两方面的原因:一是在链引发阶段,在 CMC 骨架形成的自由基增多,自由基相互碰撞而发生的链终止反应几率增大,从而降低接枝率;二是当引发剂浓度过高时,均聚反应增加,甚至超过接枝反应<sup>[6]</sup>。

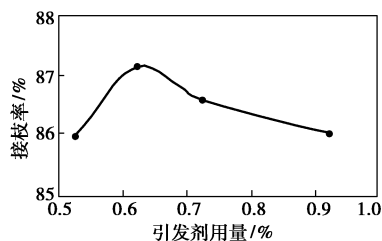


图 2 引发剂用量对接枝率的影响

### 2.2.2 丙烯酸中和度对接枝率的影响

对丙烯酸进行部分中和,其目的主要是降低丙烯酸的反应活性,同时丙烯酸钠的存在也有利于提高产物的吸水性能。如图 3 所示,中和度较低时,水相中酸度高,丙烯酸单体反应活性大,因此聚合速度较快,容易产生爆聚,使反应失控<sup>[7]</sup>,得到的产物接枝率不高。随着中和度的增加,减缓了反应速度,此

时接枝率较高。但是中和度过高时,体系的 pH 值高,一方面丙烯酸单体反应活性降低,反应速度减慢,而且相应的会增加链转移反应,使小分子量支链增加,因此接枝率将降低,另外由于溶液 pH 值高,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  易发生水解,引发体系被破坏,从而影响接枝共聚反应的进行。

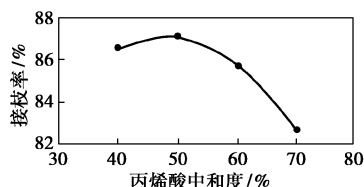


图 3 丙烯酸中和度对接枝率的影响

### 2.2.3 (NVP + AA)/CMC 质量比对接枝率的影响

随着 (NVP + AA)/CMC 质量比的增加,接枝率先呈上升趋势。这是因为随着单体用量的相对增加,可以接枝到 CMC 上的单体数量也相对增加,接枝率有所提高;当 (NVP + AA)/CMC 质量比提高到 7 左右时,单体浓度过高,体系均聚反应增加,体系黏度也随之提高<sup>[8]</sup>,导致自由基链的活动能力下降,使链终止几率增大,从而影响接枝反应,另外,反应体系黏度急剧加大,阻碍了单体向 CMC 大分子的扩散速度,所以接枝率不再提高,结果如图 4 所示。

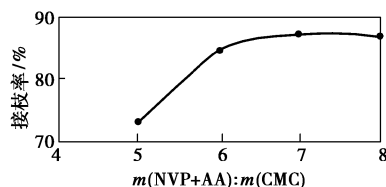


图 4 (NVP + AA)/CMC 质量比对接枝率的影响

## 2.3 产物吸水倍数的影响因素研究

### 2.3.1 (NVP + AA)/CMC 质量比的影响

如图 5 所示,随 (NVP + AA)/CMC 质量比的增大,更多的单体参与接枝共聚反应,接枝反应将更加充分,接枝支链分子量有所增加,形成的三维网状结构更好,所以吸水能力也相应有所提高。但当接枝反应单体比例过大时,单体易形成均聚物,或发生爆聚,导致吸水率的下降。

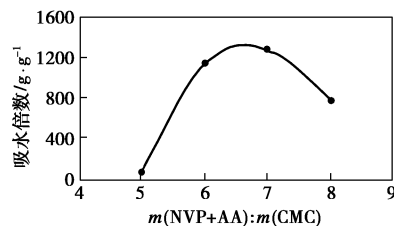


图 5 (NVP + AA)/CMC 质量比对吸水倍数的影响

### 2.3.2 引发剂用量的影响

引发剂用量对产物吸水性能的影响是通过改变聚合物支链分子量和交联点间分子量大小来实现的。结果如图6所示,当引发剂用量较小时,在CMC上产生的接枝点较少,不利于以CMC为骨架链形成网络结构;当引发剂用量较大时,产生的自由基也较多,参加接枝反应的单体也增多,但接枝链的分子量将降低,形成的网络结构容积变小,吸水能力差<sup>[9]</sup>;另外引发剂用量过大,反应速度加快,体系黏度较高,导致均聚反应提高,产物的吸水性能将下降<sup>[9]</sup>。

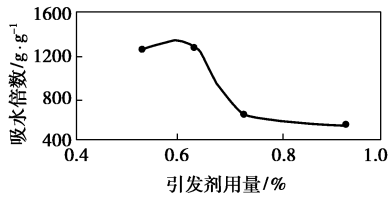


图6 引发剂用量对吸水倍数的影响

### 2.3.3 交联剂用量影响

产物适度的交联有利于形成具有一定容量的理想三维交联网络结构,当交联剂用量较低时,交联度过小,交联网络缺陷较多,不利于吸收并锁住水分,故吸水倍率较低;交联剂用量过大时,交联密度过大,交联点间链段变短,交联网络的容量过小,容纳的水分也就少,故吸水倍率也较低。因此只有在一定交联剂用量时才形成较为完整的三维网络结构,此时吸水倍率达到最高,如图7所示。

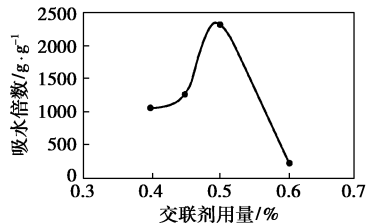


图7 交联剂用量对吸水倍数的影响

### 2.3.4 丙烯酸中和度的影响

反应中将丙烯酸进行中和,一方面是为了降低丙烯酸的反应活性,控制反应速度,与NVP形成交替共聚,另一方面也是为了降低体系的酸性,因为NVP在酸性介质中极易水解成乙醛和吡咯烷酮,影响接枝反应。但是中和度过高时,如图8所示,体系的pH值高,一方面丙烯酸单体反应活性降低,反应速度减慢,而且相应的会增加链转移反应。另外,由于溶液pH值高, $S_2O_8^{2-}$ 易发生水解,破坏了引发体系,从而影响接枝共聚反应的进行,因此吸水性能下降。

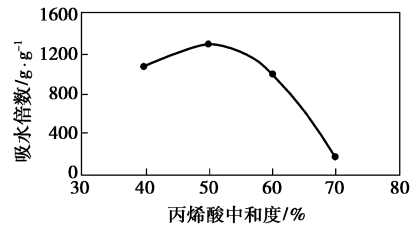


图8 丙烯酸中和度对吸水倍数的影响

### 2.3.5 反应温度的影响

反应温度主要是通过改变反应速度来影响产物吸水性能的,如图9所示,反应温度越高引发剂分解速率越快,共聚反应速度也加快。但反应温度过高时,链转移反应速率和链终止反应速率也加快<sup>[10]</sup>,使接枝分子链不易增长,由此导致体系的交联度加大,从而不能形成理想的三维网状结构,影响吸水性能。

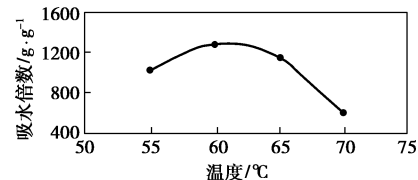


图9 反应温度对吸水倍数的影响

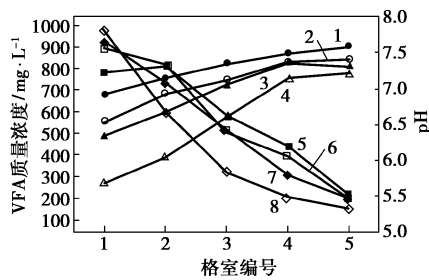
## 3 结语

采用KPS为引发剂,自由基水溶液聚合法合成了CMC-g-PAA-co-PVP接枝共聚物,产物的接枝率达到87%,产率达到83%。接枝反应最佳实验条件为:CMC 1 g,AA 5 g,NVP 2 g,引发剂为反应物总质量的0.625%,交联剂为反应物总质量的0.5%,丙烯酸中和度为50%,反应温度为60℃,反应时间3.5 h,本实验规模反应体系中的水用量75 mL。

## 参考文献

- [1] 刘嵩.高吸水聚合物国内外发展状况[J].化工新型材料,1998,27(3):20-21.
- [2] 刘京,许晓秋,张林,等.纤维素接枝高吸水性树脂的合成与性能[J].天津大学学报,1998,31(4):484-488.
- [3] 何培新,肖卫东,黄鹤,等.高吸水性三元共聚树脂的合成及性能[J].高分子材料科学与工程,1999,15(6):65-68.
- [4] 崔英德,易国斌,郭建维.NVP与丙烯酸共聚的研究[J].广州化工,2000,28(4):157-158.
- [5] 李杰.羧甲基纤维素接枝丙烯酸的制备及吸水性能研究[D].北京:北京理工大学,2004.
- [6] Karlsson O, Gatenholm P. Preparation and characterization of cellulose-supported HEMA hydrogels[J]. Polymer, 1997, 38(18):4727-4731.

(下转第175页)



1~4 为 pH 值:1—HRT = 80 h;2—HRT = 72 h;3—HRT = 64 h;  
4—HRT = 50 h  
5~6 为 VFA 质量浓度:5—HRT = 50 h;6—HRT = 64 h;  
7—HRT = 72 h;8—HRT = 80 h

图 6 不同 HRT 下 ABR 沿程 VFA、pH 的变化

(1) 当 HRT(水力停留时间)  $\leq 64$  h 时,其 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 格室的出水 VFA 变化较小,甚至出现增长。说明在前 2 个格室内互营共生的产氢产乙酸菌和产甲烷菌相对与发酵细菌的含量很少。该 2 个格室为产酸相。从 3<sup>#</sup> 格室开始,反应器的产甲烷作用开始显现,VFA 浓度迅速降低,反应器内部产生的 VFA 被产甲烷菌降解为甲烷。

(2) 当 HRT  $\geq 72$  h 时,VFA 的大量降解发生在 2<sup>#</sup> 格室内,说明此时仅在 1<sup>#</sup> 格室内发生酸化,1<sup>#</sup> 格室作为酸化反应器存在,其余格室内的反应均可看作产甲烷阶段。

(3) pH 的变化也表明当 HRT 较小时,除 1<sup>#</sup> 格室外,2<sup>#</sup> 格室水解酸化产生的氨、碳酸盐等浓度的增加和一部分 VFA 的降解使得 2<sup>#</sup> 格室 pH 增加较快;随 HRT 的增加,含氮化合物等复杂有机物仅在 1<sup>#</sup> 发生水解酸化,其后面格室 pH 的增加仅是由于 VFA 的降解所引起的,增加幅度较小。

(4) 要保证反应器良好运行,可以尽量减少反应器内的产酸相格室数,增加产甲烷相格室数,这样可以保证反应器在运行过程中具有足够的稳定出水量

质的阶段,保证反应器出水稳定。

两相厌氧处理工艺通过相的分离,不仅可以大大削弱传统工艺中因酸的积累而导致的反应器酸化问题,同时因为各相在各自适宜的条件下进行,系统的污泥比酸化活性和比产甲烷活性均高于单相工艺,从而提高了反应器运行的稳定性和处理效果<sup>[7]</sup>。

### 3 结语

利用 ABR 处理青霉素废水,进水 COD 为 8 000 mg/L 左右,  $N_V \leq 3.12$  kg/(m<sup>3</sup>·d),其 COD 去除率可达 65%,其中 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 格室起到降解有机物的主要作用;反应器不同格室内形成了适应本阶段废水特征的合理的微生物菌群,ABR 反应器的水解酸化段和产氢产乙酸段存在不同的临界负荷值,污染物负荷小于该段临界负荷时,其去除负荷、去除率与进水负荷之间均存在正相关关系;反应器内部相分离的现象防止了产酸阶段酸的积累对产甲烷菌活性的抑制。

### 参考文献

- [1] Grobicki A, et al. Hydrodynamic characteristics of the anaerobic baffled reactor[J]. Water Res, 1992, 26(3): 371 - 378.
- [2] Bachmaann A, Beard V L, McCarty P L. Performance characteristics of the anaerobic baffled reactor[J]. Water Res, 1985, 19(1): 99 - 106.
- [3] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [4] 徐金兰. 厌氧折流板反应器(ABR)系统的特性及调控研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2004.
- [5] Nachaiyasit S. The effect of shock loads on the performance of an anaerobic baffled reactor (ABR): 1. Step changes in feed concentration at constant reactor time[J]. Wat Res, 1997, 31(11): 2737 - 2746.
- [6] 许保玖, 龙腾锐. 当代给水与废水处理原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [7] 王健, 沈耀良. 废水厌氧反应器工艺的未来发展方向[J]. 污染防治技术, 2002, 15(2): 13 - 15. ■

(上接第 171 页)

- [7] Leza L, Casinos I, Guzman G M. Graft copolymerization of 4-vinylpyridine onto partially carboxymethylated cellulose: Effect of temperature[J]. Eur Polym, 1989, 25(12): 1193 - 1196.
- [8] Omidian H, Hashemi S A, Sammes P G, et al. Modified acrylic-based superabsorbent polymers: Effect of temperature and initiator concentra-

tion[J]. Polymer, 1998, 39(15): 3459 - 3466.

- [9] El-Rafie H, Zahran M K, Hebeish A. Cellulose thiocarbonate-ferric nitrate redox system induced graft copolymerization of vinyl monomers on to cotton fabric[J]. Polymer Degradation and Stability, 1993, 42: 223.
- [10] Athawale V D, Lele V. Graft copolymerization onto starch: II. Grafting of acrylic acid and preparation of its hydrogels[J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 35: 21 - 27. ■