

环保固沙抑尘剂黄原胶接枝共聚物的 制备与性能研究

程忻荃 张丽丹* 齐 干 赵 浩

(北京化工大学 理学院, 北京 100029)

摘 要: 采用种子乳液聚合法, 制备以黄原胶(XG)为接枝底物, 丙烯酸甲酯(MA)和乙酸乙烯酯(VAc)为共聚单体的新型环保固沙抑尘剂。综合考察单体配比、乳化剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)用量、引发剂过硫酸铵(APS)用量、聚合温度以及接枝底物黄原胶用量等因素对聚合物乳液产品质量的影响。工艺优化结果表明, 当单体质量配比($m_{MA}:m_{VAc}$)为3:5, 乳化剂、引发剂、接枝底物质量分数分别为5.0%、1.2%、4.0%, 且聚合温度65℃时, 固沙抑尘剂乳液的黏度、抗压强度、产品外观、流动性以及静置稳定性达到最佳。随后采用FT-IR、TG-DTA对产品进行表征, 证明接枝底物与单体接枝成功, 且产物具有优异的保水性。最后对环保固沙抑尘剂的应用性能及其对植物出芽率的影响进行了研究, 表征测试结果表明, 该环保固沙抑尘剂具备良好的耐水性和抗水蚀性, 抗压强度能满足实际治沙需要, 且具备一定的降解性。

关键词: 黄原胶; 固沙抑尘剂; 抗水蚀性; 植物出芽率

中图分类号: TQ433.9 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.04.007

引 言

黄原胶也称黄胶, 或汉生胶, 是一种自然中性水溶性的多糖, 由甘蓝黑腐病野油菜黄单胞菌以碳水化合物为原料, 经好氧发酵生物工程菌技术制得^[1]。由于黄原胶在假塑性、流变性、增粘性、溶解性、稳定性等方面的优异表现, 饮料食品产业广泛将其作为增稠剂、乳化剂、稳定剂和成型剂使用。而作为生物活性高分子材料, 关于黄原胶的功能化接枝改性研究早已展开, 并在抗菌素药物负载控释载体、分散稳定剂及防腐剂、复配消泡剂等应用领域建立了大量的理论及实践成果^[2-3]。此外, 改性黄原胶也在高分子吸水材料等方面展现出巨大的应用潜力^[4-6]。

近年来, 黄原胶作为土壤稳定剂也吸引了广泛的关注。Chang等^[7-8]使用黄原胶对沙土、天然土、红黄土和粘土进行强化, 并对强化效果、强化原理及最佳施用量进行了系统分析, 指出黄原胶在抗土壤侵蚀、防荒漠化方面的巨大价值。Latifi

等^[9]指出, 黄原胶作为环保生物聚合物, 能够替代传统土壤稳定剂如水泥等, 有效稳定热带有机泥炭土层。

荒漠化的定义由“荒漠化公约”(UNCCD)提出; 在脆弱环境(干旱、半干旱和亚湿润干旱地区)主要因过度人类活动和气候变化引起的土地退化。土壤侵蚀退化的诱因是流体(例如风或水)拖曳与土壤颗粒间抗剪切力之间的相互作用。而水侵蚀^[10]引起的水土流失是全球土壤侵蚀的最大来源。有文献指出: 最佳的防治沙害措施应当是将化学工程固沙、生物固沙以及沙障等物理工程固沙手段相结合的综合固沙^[11]。而扬尘一直都是城市大气污染的重要来源^[12], 尤其是建筑扬尘和堆场扬尘, 由于尘源的分散性以及风强的季节性, 难以通过洒水等传统方式治理。目前针对城市扬尘, 最广泛的应对手段是化学抑尘剂^[13]。

由于化学固沙剂^[11]同粘接型抑尘剂^[13]在原理上存在相似性, 开发兼备固沙抑尘功能的新产品已成为当今的主要研究趋势^[14]。本文采用种子乳液聚合法制备黄原胶接枝共聚物作为新型环保固沙抑尘剂, 并对其抗压强度、表层固化效果、耐水性、降解性、抗水蚀性以及植物出芽率的影响等应用性能进行了讨论分析。

收稿日期: 2017-01-03

第一作者: 男, 1991年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zhangld@mail.buct.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验原料

黄原胶(XG)、丙烯酸甲酯(MA),天津市光复精细化工研究所;醋酸乙烯酯(VAc),天津市福晨化学试剂厂;过硫酸铵(APS),西陇化工股份有限公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS),国药集团化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。

1.2 固沙抑尘剂产品的制备

首先将接枝底物 XG 粉末和乳化剂 SDBS 粉末充分混合后加入四口烧瓶当中,并加入适量去离子水,恒温水浴 85 ℃,快速搅拌,冷凝回流 15 min,待瓶中粉末充分溶解糊化;溶解引发剂 APS 于去离子水中,在恒温水浴 65 ℃ 条件下中速搅拌,向第一步制备的糊化底料中缓慢滴加 1/4 APS 溶液,引发 15 min;将共聚单体 MA/VAc 以质量比 3:5 混合,缓慢滴加 1/4 MA/VAc 混合液,反应 1 h;缓慢滴加余下的 APS 溶液以及 MA/VAc 混合液,保证引发剂和单体在 75 min 内全部滴完,随后保持 65 ℃ 反应 1 h;停止加热,继续搅拌,熟化 1 h,降至室温后出料。

1.3 固沙抑尘剂性质表征

黏度测定 以 30 ℃ 下的去离子水为标准液体,利用乌氏黏度计(思而达科学仪器有限公司)测定产品乳液稀释液(固含量为 1%)的黏度。

红外光谱表征 采用红外光谱仪(Tensor27型,德国 Bruker Optics 公司),分别对接枝底物 XG 溶液、固沙抑尘剂乳液以及 MA/VAc 共聚物乳液进行表征,扫描范围 4000 ~ 500 cm^{-1} 。

热稳定性表征 分别称取 10 mg 的固沙抑尘剂乳液和 MA/VAc 共聚物乳液,在微机差热天平(HCT-2型,北京恒久科学仪器厂)上分析,以 10 ℃/min 的速率升温,最高温度 400 ℃。

1.4 固沙抑尘剂性能测试

抗压强度 将过筛(筛网孔径 0.25 mm)后的 80 g 细沙同 10 mL 特定固含量的产品乳液稀释液混合均匀,倒入高 2.5 cm、底面直径为 5 cm 的柱状模具中,压实制备应用性实验沙柱。待完全干燥后用 1185 型万能材料测试机(美国 Instron 公司)测定不同沙柱的抗压强度。

沙堆表层固化效果 称取适量过筛(筛网孔径 0.25 mm)后的细沙,布满表面皿底部,以 1 L/m² 的喷洒量在沙堆表层分别施用等体积的去离子水和产品乳液稀释液(固含量为 1%),干燥后取表面沙粒

样品,利用扫描电镜(S4700型,日本 Hitachi 公司)观察沙层表面以及固沙抑尘剂同沙粒的粘结状态。

耐水性 对干燥产品薄膜称重,再将薄膜在去离子水中浸泡 1 h,称重,随后将薄膜在 60 ℃ 下烘干 23 h 至恒重。重复以上循环 50 次。吸水倍率计算公式

$$Q = (m_1 - m_0) / m_0$$

式中, m_1 为吸水后样品的质量, m_0 为吸水前样品的质量。

降解性 以直径 6 cm 的圆形产品薄膜表面积的 1/2 为 1 单位面积,分别将 1 单位面积、1/2 单位面积和 1/4 单位面积的干燥薄膜称重后,掩埋在有机基质土层下 2 cm,保持土壤湿润透气,每 5 d 将薄膜取出清理并称重。重复以上循环 10 次。

抗水蚀性 将过筛(筛网孔径 0.25 mm)后的细沙堆成高度 3.0 cm、底面直径 10.0 cm 的圆锥形沙堆。将特定固含量的产品乳液稀释液以 1 L/m² 施用量喷洒在圆锥面上,干燥后称重,沙堆再经 2 mL/s 的水流冲刷 1 min 后,烘干至恒重。重复以上循环 10 次。

植物出芽率 甄选多年生黑麦草种,播撒于有机基质土壤中,以 1 L/m² 施用量分别喷洒去离子水和特定固含量的产品乳液稀释液,保持土壤湿润透气,光照充足,统计萌芽量。

2 结果与讨论

2.1 影响固沙抑尘剂产品质量的因素

2.1.1 单体配比

聚合温度 65 ℃, XG 用量(质量分数,下同) 4%, APS 用量 1.2%, SDBS 用量 5%, 静置稳定性以静置 72 h 为准。黏度测试温度为 30 ℃, 样品固含量 1%。

共聚单体中,醋酸乙烯酯为硬单体,丙烯酸甲酯为软单体。由表 1 可得,硬单体比例较大时,乳液黏度也较大,但随着比例进一步加大,由于浓度过高,醋酸乙酯水解产生醋酸会干扰聚合反应,导致黏度下降。抗压强度也随硬单体的增加而迅速降低。而软单体比例较大时,反应极易破乳,产物静置易结块。蓝色荧光是由乳液胶粒发生自然光散射现象造成,反映出乳液产品粒径具有理想的分布范围(30 nm 左右)。综上考虑,最优单体配比为 $m_{MA} : m_{VAc} = 3:5$ 。

2.1.2 乳化剂用量

聚合物乳液(O/W型)需要根据共聚单体均聚

物的亲水亲油平衡值(HLB 值)范围选择合适的乳化剂,聚丙烯酸甲酯最佳 HLB 值范围为 12.3 ~ 15.5,聚醋酸乙烯酯最佳 HLB 值范围为 14.5 ~ 17.5,且 $m_{MA} : m_{VAc} = 3 : 5$ 。因此,选取 HLB 值为 14.5 的阴离子乳化剂十二烷基苯磺酸钠进行乳化。改变乳化剂的用量,保持其他因素同 2.1.1 节,乳化剂用量对固沙抑尘剂质量的影响如表 2 所示。

表 1 单体比对固沙抑尘剂质量的影响

Table 1 Influence of the monomer ratio on the qualities of the sand-fixation and dust suppressant

$m_{MA} : m_{VAc}$	黏度 $\eta / mPa \cdot s$	抗压强度 σ / MPa	产品外观	静置稳定性
1:3	1.61	0.3066	荧光不明显	大量残渣
3:7	2.20	0.4456	荧光不明显	少量悬浮物
3:5	2.17	0.5993	明显荧光现象	稳定
5:7	1.83	0.4297	荧光不明显	少量残渣和悬浮物
1:1	1.80	0.3508	无荧光现象	少量残渣和悬浮物
7:5	1.90	0.5226	单体异味明显	残渣和悬浮物
5:3	1.60	0.4102	荧光不明显	大量残渣,结块
7:3	1.81	0.2542	无荧光现象	明显分层,结块
3:1	2.18	0.2271	无荧光现象	明显分层,结块

表 2 乳化剂用量对固沙抑尘剂质量的影响

Table 2 Influence of the amount of emulsifier on the qualities of the sand-fixation and dust suppressant

$w(SDBS) / \%$	黏度 $\eta / mPa \cdot s$	抗压强度 σ / MPa	产品外观	静置稳定性
3.0	2.01	0.5217	无荧光有气泡	团聚
3.5	1.92	0.4240	无荧光有气泡	大量悬浮物
4.0	1.85	0.4093	荧光不明显无气泡	少量悬浮物
4.5	1.87	0.4109	荧光不明显无气泡	稳定均匀
5.0	2.17	0.5993	明显荧光无气泡	稳定高度均匀
5.5	2.14	0.3160	荧光有气泡	少量悬浮物
6.0	1.87	0.3144	荧光不明显有气泡	少量悬浮物
6.5	1.72	0.1886	荧光少量颗粒	残渣
7.0	1.62	0.3989	荧光有颗粒	大量残渣

在乳化剂浓度极低时,反应体系缺乏共聚反应场所—胶束,反应无法按胶束机理成核进行,导致产品团聚,黏度偏大。当乳化剂浓度在低水平上略微增加时,仅部分单体液滴和乳胶粒表面被乳化剂分子覆盖,这些乳胶颗粒很容易聚结成大量乳胶粒悬浮物。随着乳化剂浓度不断增大,当乳化剂分子足以

包裹所有单体液滴和乳胶粒表面时,由于分子空间位阻和静电排斥现象的共同作用,反应体系中不易形成大尺寸的乳胶粒,确保乳胶粒粒径小且范围窄。但随着乳化剂浓度的继续增大,乳液开始出现发泡现象,且乳化剂浓度过高还会延长成核期,提高聚结概率,拉宽乳胶粒分布范围。综上考虑,最优 SD-BS 乳化剂质量分数为 5.0%。

2.1.3 引发剂用量

由于共聚反应体系为 O/W 型乳液,故选用水溶性引发剂过硫酸铵(APS)。改变引发剂用量,保持其他因素同 2.1.1 节,引发剂用量对固沙抑尘剂质量的影响结果如表 3 所示。

表 3 引发剂用量对固沙抑尘剂质量的影响

Table 3 Influence of the amount of initiator on the qualities of the sand-fixation and dust suppressant

$w(APS) / \%$	黏度 $\eta / mPa \cdot s$	抗压强度 σ / MPa	产品外观	静置稳定性
0.2	—	—	透明异味重	明显分层
0.4	2.60	0.2543	透明异味较重	分层
0.6	2.40	0.3588	无荧光异味较重	大量悬浮物
0.8	2.33	0.3914	荧光不明显异味小	残渣和悬浮物
1.0	2.28	0.4310	少量荧光异味小	少量团聚
1.2	2.17	0.5993	明显荧光无异味	稳定高度均匀
1.4	2.15	0.3770	明显荧光无异味	少量分层结块
1.6	2.12	0.1961	明显荧光无异味	严重分层结块

产品乳液黏度随着引发剂用量增大而逐渐降低。在引发剂浓度过低时,热分解产生的自由基过少,单体转化率低下,导致大量游离单体残留,乳液异味浓重,生成的聚合物分子量也会偏高,进而引起乳液黏度飙升。静置后,乳液中的大量残余单体最终会分层析出。随着引发剂浓度提高,自由基数目增加,聚合反应活性中心会变多,单体转化率得以保障,生成的聚合物分子量也相对较小,确保了产品乳液稳定。但当引发剂浓度超出上限,反应体系瞬时局部反应速率会失控飙升,而且共聚物组成也将发生变化;由于存在过剩引发剂,水相作为反应区的趋势将会提高,甚至直接与共聚反应的主要场所—胶束争夺单体,额外产生更多乳胶粒,进一步拉大乳胶粒粒径范围;此外,过剩的 APS 会受热分解产生 HSO_4^- , HSO_4^- 水解产生的 H^+ 会改变反应体系 pH 值,诱发局部凝胶,甚至结块。综上考虑,最优 APS 引发剂质量分数为 1.2%。

2.1.4 聚合温度

引发剂 APS 水相中热解为自由基的温度范围为 60 ~ 85 °C。改变聚合温度,保持其他因素同 2.1.1 节,聚合温度对固沙抑尘剂质量的影响如表 4 所示。

表 4 反应温度对固沙抑尘剂质量的影响

Table 4 Influence of the reaction temperature on the qualities of the sand-fixation and dust suppressant

T/ °C	黏度 η / mPa·s	抗压强度 σ /MPa	产品 外观	静置 稳定性
60	—	—	透明异味重	严重分层
62	2.23	0.3910	透明异味较重	分层
64	2.18	0.4213	荧光不明显异味小	少量分层
65	2.17	0.5993	荧光明显,无异味	稳定
66	2.21	0.4435	荧光明显,无异味	少量残渣
67	2.12	0.3646	荧光不明显,异味小	残渣悬浮物
68	2.26	0.3512	荧光不明显,异味小	结块
70	2.47	0.2981	荧光明显,无异味	严重团聚

聚合温度过低时,引发剂热分解迟缓,自由基浓度过低,导致单体反应不完全,产品乳液异味浓重。随着聚合温度升高,自由基生成速率增大,链增长速率、链引发速率和链终止速率会一同增大,不仅促使聚合反应速率明显提高,还能有效控制聚合产品的分子量水平。而当温度超过上限,反应体系会存在过量自由基,易出现局部浓度过高,引起暴聚;温度过高还会使乳胶粒布朗运动更加剧烈,提高乳胶粒间的撞合倾向,削减乳胶粒表面水化层厚度,这些都会影响乳液稳定性。综上考虑,最佳聚合温度为 65 °C。

2.1.5 接枝底物用量

以天然高分子黄原胶(XG)作为接枝底物,改变底物用量,保持其他因素同 2.1.1 节,黄原胶用量对固沙抑尘剂质量的影响如表 5 所示。

表 5 接枝底物用量对固沙抑尘剂质量的影响

Table 5 Influence of the amount of grafted substrate on the qualities of the sand-fixation and dust suppressant

w(XG)/ %	黏度 η /mPa·s	抗压强度 σ /MPa	产品 外观	静置 稳定性
0	0.80	0.4215	荧光明显,无气泡	稳定
2.0	1.12	0.5126	荧光明显,无气泡	稳定
4.0	2.17	0.5993	荧光明显,无气泡	稳定
6.0	3.93	0.5735	荧光不明显,无气泡	稳定
8.0	5.24	0.5399	荧光不明显,少量气泡	大量悬浮物
10.0	8.73	0.5131	荧光不明显,大量气泡	严重团聚

当 XG 浓度较低时,其保护胶体的作用将占据主导:形成水化层,将水相转变为水凝胶状态,阻止乳胶粒发生过多撞合,稳定聚合物乳液;绝大多数接枝单体仅停留在自聚和双单体共聚反应层面。乳液产品稳定性依赖于水凝胶本身的高黏度保持共混状态,一旦水分丧失就会迅速分层。但是,随着 XG 浓度的持续增大,接枝底物以及保护胶体的双重身份得以均衡显现,产品在干燥成膜时仍能够持续保持良好的均一性和稳定性,这表明乳液是以共聚形式保持稳定。但当 XG 含量过高时,不仅接枝效果会随之下降,XG“低浓高黏”的特性^[2]也会加大体系黏度,降低反应物分散程度,导致出现局部引发剂浓度过高或温度过高、体系发泡等不良现象,引起破乳以及局部聚结等后果。综上考虑,最优 XG 质量分数为 4.0%。

2.1.6 最优工艺条件的确定

依据以上分析讨论,合成环保固沙抑尘剂黄原胶接枝共聚物的最优工艺为:单体配比($m_{MA}:m_{VAc}$) 3:5,乳化剂 SDBS、引发剂 APS、接枝底物 XG 质量分数分别为 5.0%、1.2%、4.0%,聚合温度 65 °C。最优工艺下的产品为乳白色粘稠状乳液,并伴有明显蓝色荧光,流动性和静置稳定性良好,多次稀释或干燥成膜依然能够保持均一稳定,样品乳液原液固含量为 15.7%。

2.2 固沙抑尘剂的性质

本节表征方法所用样品均为最优工艺条件下制备的产品。

2.2.1 接枝效果

图 1 中曲线 b 的 3429 cm^{-1} 处宽峰为黄原胶侧链的羟基 O—H 伸缩振动吸收峰,与曲线 a 比较,峰强明显减弱,说明羟基含量在接枝后显著下降;且 660 cm^{-1} 处 O—H 面外弯曲振动峰完全消失,均可证明接枝共聚反应是成功的。曲线 b 的 1735 cm^{-1} 处尖锐的强峰是酯羰基—C=O 伸缩振动峰,1237 cm^{-1} 处强峰和 1166 cm^{-1} 处吸收峰分别为酯基 C—O—C 反对称和对称伸缩振动峰,而 1439 cm^{-1} 和 1373 cm^{-1} 处分别为—CH₂—反对称和对称变形振动吸收峰,二者吸收强度较曲线 a 有所提高,说明接枝共聚产品接枝效果理想,支链化程度明显增强。此外,曲线 b 中未出现烯烃特征峰,表明单体反应完全。曲线 c 仅比曲线 b 缺少羟基特征峰。

2.2.2 热稳定性

由图 2 可见,直至 50 °C,固沙抑尘剂产品几乎

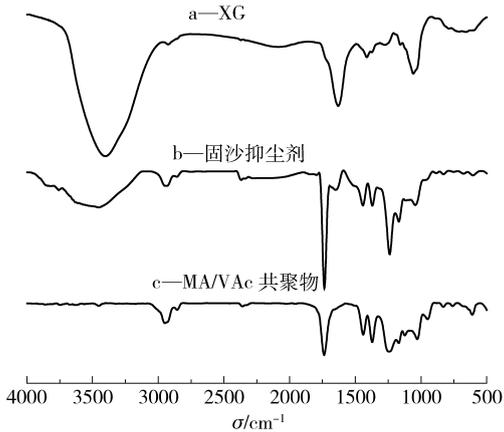


图1 XG,固沙抑尘剂和 MA/VAc 共聚物红外光谱
Fig. 1 FT-IR spectra of XG, sand-fixation & dust suppressant and MA/VAc copolymer

没有任何质量损失,这反映出其优异的常温保水性。而在 50 ~ 115 °C 出现显著的质量损失,质量残余率为 14.8%,与产品原液固含量相对应,表明这段损失是由于分散介质水受热蒸发造成;此外,同 MA/VAc 共聚物对比发现,产品失水速率在 70 ~ 85 °C 明显缓于共聚物,这也从另一侧面说明产品具备更加优异的高温保水性,完全能够胜任实际固沙抑尘需要,应对极端气候。此后在 115 ~ 285 °C 间,产品处于质量损失的平台期,热稳定性理想。最终,产品侧链在 283 °C 率先脱除,接着在 324 °C 时 XG 主链结构崩塌,证明通过接枝共聚成功地在 XG 主链上添加了功能支链。

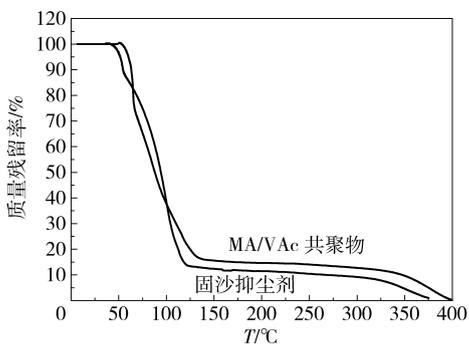


图2 MA/VAc 共聚物和固沙抑尘剂的热重分析曲线
Fig. 2 TG curves of MA/VAc copolymer and sand-fixation & dust suppressant

从图 3 观察到固沙抑尘剂产品在 32 ~ 126 °C 出现首个明显吸热峰,比照热重分析图可知,该峰应该是由分散介质水吸热蒸发引起。对比发现,固沙抑尘剂产品吸热峰宽度和强度均远高于共聚物,而且峰位右移,表明产品具有更优异的高温保水性。此后随着温度升高,产品依旧保持良好的热稳定性。

直至升至 351 ~ 371 °C,由于产品侧链吸热脱除出现氧化放热峰。最终,在 427 °C 出现宽强氧化放热峰,这是由主链分子结构完全坍塌造成。综上所述,黄原胶接枝共聚固沙抑尘剂完全满足实际应用对产品的热稳定性要求。

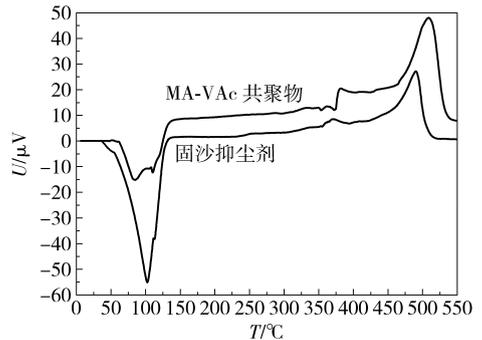


图3 MA/VAc 共聚物和固沙抑尘剂的差热分析图
Fig. 3 DTA curves of MA/VAc copolymer and sand-fixation & dust suppressant

2.3 固沙抑尘剂的应用性能

2.3.1 沙堆表层固化效果

从图 4(a) 可以看出,喷洒水的沙堆表面沙粒间隙大,结构松散;而喷洒固沙抑尘剂乳液稀释液(固含量为 1%)后(图 4(b)),可以明显观察到沙堆表面紧密粘结形成固结层,沙粒间密集连接甚至重叠,结构紧凑。图 4(c) 对固沙抑尘剂的沙堆表面进行了局部放大,沙粒表面附着的以及空隙中填充的固沙抑尘剂清晰可见,沙粒被稳固地粘接在一起。

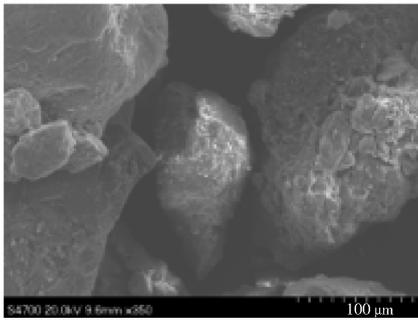
2.3.2 耐水性

采用固沙抑尘剂的薄膜形式检验产品在实际应用中的耐水性,主要从经历循环后薄膜的质量残留率和吸水倍率两方面进行考察。由图 5 可见,在经历 2 个循环后,薄膜的质量损失达到 12%,这是由于接枝底物 XG 具有一定的水溶性,导致产品在浸泡过程中出现少量水溶损失。但此后质量一直保持稳定,说明产品薄膜具备良好的耐水性。而且薄膜吸水倍率在经历 9 个循环后保持在 0.5 倍以上,仍保留有吸水性。

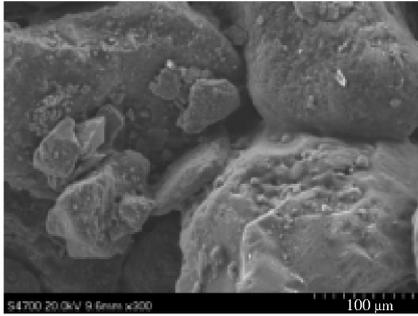
2.3.3 降解性

降解性是决定固沙抑尘剂环保性的一项重要应用性能指标。由于降解过程是自产品表面向内部扩散进行,因此采用不同表面积的固沙抑尘剂薄膜来考察降解性。

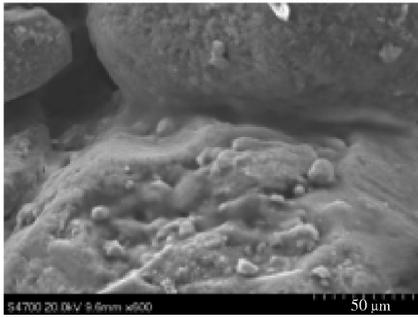
如图 6 所示,各薄膜在经历 35 d 的质量保持期后开始发生显著降解。因为实际应用期间不仅需要



(a) 喷洒水



(b) 喷洒固沙抑尘剂



(c) 固沙抑尘剂与沙粒粘粘状态

图 4 喷洒水或固沙抑尘剂的沙堆表面 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrographs of the sand after spraying with water or sand-fixation & dust suppressant

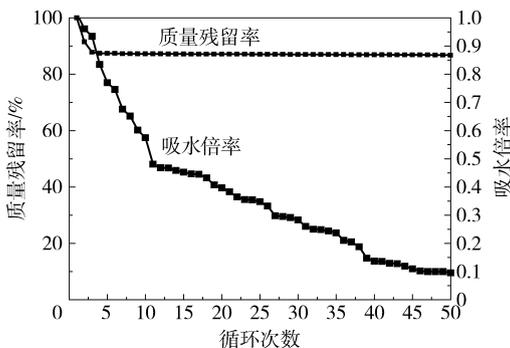


图 5 固沙抑尘剂薄膜质量和吸水倍率随循环次数的变化曲线

Fig. 5 Water-absorption curve and weight-retention curve of sand-fixation & dust suppressant film

产品具备降解性,符合环保理念,同时还要求固沙抑

尘剂在施用一段时间后保持稳定,满足固沙抑尘的基本需要。由图 6 可知,该固沙抑尘剂完全符合这两项应用性能要求。另外,由不同表面积薄膜的降解数据对比可知,产品比表面积增大,有利于降解过程的进行。在施用产品 40 d 后,降解速率明显增大。

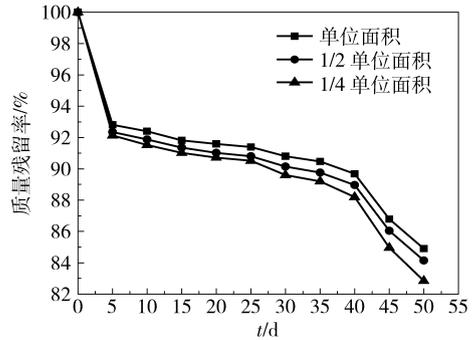


图 6 不同表面积固沙抑尘剂薄膜的降解曲线

Fig. 6 Degradation curves of sand-fixation & dust suppressant film with different surface areas

2.3.4 抗压强度

由图 7 可见,随着固沙抑尘剂乳液固含量的提高,粘结效果增强,抗压强度不断增大,基本呈现线性增长。当固含量为 11% 时,沙柱抗压强度达 1.0579 MPa,超过国际固沙标准要求的 1 MPa^[11]。实际施用中还可根据当地砂质土质特征,结合成本、黏度、植被恢复等各方因素,选择合适的乳液固含量和施用量。

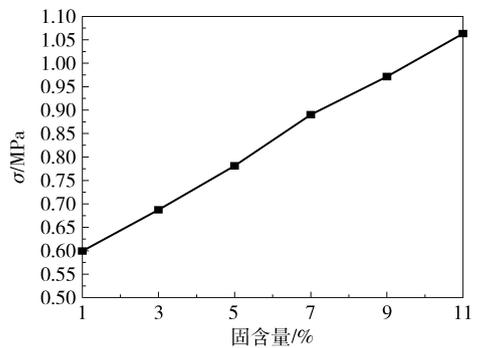


图 7 不同固含量沙柱的抗压强度曲线

Fig. 7 Compressive strength curve of sand molds with different solid contents

2.3.5 抗水蚀性

如图 8 所示,随着固沙抑尘剂固含量的提高,沙堆的抗水蚀效果显著增强。固含量 11% 的沙堆经历 10 次循环后质量仍基本保持不变;固含量 9% 的沙堆经 7 次循环后,虽然其固结层发生破裂,但 10 次循环质量损失率仍低于 10%。沙堆的质量损失

主要来自于水流带走的固结层下的散沙。固含量1%的沙堆虽然固结层破损较早,但10次循环后质量残留依然高达71.8%,远优于喷洒水的沙堆的50.9%。这表明固沙抑尘剂所形成的固结层具备可观的抗水蚀性,符合实际固沙抑尘需要。

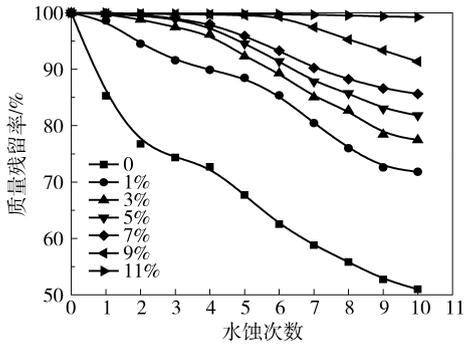


图8 不同固含量沙堆的抗水蚀曲线

Fig. 8 Anti-water erosion curves of sand piles with different solid contents

2.3.6 植物出芽率

作为综合固沙和城市抑尘的重要组成部分,固沙抑尘剂对生态恢复的影响需充分考虑,而植物出芽率可以直观反映固沙抑尘剂对未来植被可能产生的影响。

如表6,将施用了固含量1%和11%的固沙抑尘剂种植区与使用等体积分水的空白区对比,发现即使固沙抑尘剂固含量高达11%,仍未对植物出芽率造成明显影响。这表明固结层的存在不会显著影响植物的出芽率,为化学治理与生态治理的结合提供了可能。

表6 固沙抑尘剂固含量对植物出芽率的影响

Table 6 Influence of sand-fixation & dust suppressant with different solid contents on seed germination

固沙抑尘剂固含量/%	植物出芽率/%
0	95.00
1	93.33
11	90.00

3 结论

(1)种子乳液聚合法制备黄原胶接枝共聚固沙抑尘剂的最优工艺为:单体质量配比($m_{MA}:m_{VAc}$)3:5,乳化剂SDBS、引发剂APS、接枝底物XG质量分数分别为5.0%、1.2%、4.0%,聚合温度65℃。

(2)黄原胶成功与共聚单体接枝,产品的高温

保水性(70~85℃)相较于MA/VAc共聚物得到明显改良,且产品在283℃以下具有良好的热稳定性。

(3)环保固沙抑尘剂薄膜在经历9次耐水性循环测试后,其吸水倍率仍能保持在0.5倍以上;使用固含量11%的固沙抑尘剂,固化的沙柱抗压强度达1.0579 MPa,表面固化的沙堆在经历10次水蚀循环测试后,质量基本保持不变;施用后的有机基质土壤出芽率达到90.00%;此外,该产品还具备一定的降解性。因此,该产品的各项应用性能均达到固沙抑尘应用性材料的基本要求。

参考文献:

- [1] Stephen A M. Food polysaccharides and their applications [M]. Boca Raton, USA: CRC Press, 1995.
- [2] Lungan M A, Popa M, Racovita S, et al. Surface characterization and drug release from porous microparticles based on methacrylic monomers and xanthan[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 125: 323-333.
- [3] Skender A, Hadj-Ziane-Zafour A, Flahaut E. Chemical functionalization of Xanthan gum for the dispersion of double-walled carbon nanotubes in water[J]. Carbon, 2013, 62: 149-156.
- [4] Gils P S, Ray D, Sahoo P K. Characteristics of xanthan gum-based biodegradable superporous hydrogel[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2009, 45(4): 364-371.
- [5] 李仲谨,李铭杰,诸晓峰,等. 黄原胶接枝改性制备高吸水性树脂的研究[J]. 精细化工, 2010, 27(1): 16-20. Li Z J, Li M J, Zhu X F, et al. Study on xanthan gum-based super absorbent resin prepared by graft modification [J]. Fine Chemicals, 2010, 27(1): 16-20. (in Chinese)
- [6] Feng E, Ma G F, Wu Y J, et al. Preparation and properties of organic-inorganic composite superabsorbent based on xanthan gum and loess[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 111: 463-468.
- [7] Chang I, Im J, Prasadhi A K, et al. Effects of Xanthan gum biopolymer on soil strengthening[J]. Construction and Building Materials, 2015, 74: 65-72.
- [8] Chang I, Prasadhi A K, Im J, et al. Soil treatment using microbial biopolymers for anti-desertification purposes [J]. Geoderma, 2015, 253/254: 39-47.
- [9] Latifi N, Horpibulsuk S, Meehan C L, et al. Xanthan gum biopolymer: an eco-friendly additive for stabilization of tropical organic peat [J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(9): 825.

- [10] Breshears D D, Whicker J J, Johansen M P, et al. Wind and water erosion and transport in semi-arid shrubland, grassland and forest ecosystems: quantifying dominance of horizontal wind-driven transport [J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2003, 28(11): 1189–1209.
- [11] 韩致文, 胡英娣, 陈广庭, 等. 化学工程固沙在塔里木沙漠公路沙害防治中的适宜性[J]. *环境科学*, 2000, 21(5): 86–88.
- Han Z W, Hu Y D, Chen G T, et al. The suitability of chemical engineering stabilization in controlling aeolian hazard along the highway in Tarim Basin [J]. *Environmental Science*, 2000, 21(5): 86–88. (in Chinese)
- [12] 王新民, 王文娟, 李杰, 等. 我国城市扬尘污染及其控制对策研究[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(120): 588–592.
- Wang X M, Wang W J, Li J, et al. Urban dust pollution and its research of control method in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(120): 588–592. (in Chinese)
- [13] 李成, 朱逢豪, 付兴民, 等. 关于抑尘剂开发及其存在主要问题的探讨[J]. *环境工程*, 2013, 31(S1): 360–362.
- Li C, Zhu F H, Fu X M, et al. Research into development of dust depressor and major problems existing in this area [J]. *Environmental Engineering*, 2013, 31(S1): 360–362. (in Chinese)
- [14] 孔维青, 张丽丹, 韩春英, 等. 碱玉米秸秆接枝丙烯酸酯乳液新型固沙抑尘剂的合成及应用[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2016, 43(3): 73–79.
- Kong W Q, Zhang L D, Han C Y, et al. Synthesis of alkali corn stalk grafted acrylate emulsion and its application as a new sand-fixation and dust suppressant [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science*, 2016, 43(3): 73–79. (in Chinese)

Preparation and properties of an environmental friendly sand-fixation & dust suppressant by xanthan gum-grafted copolymerization

CHENG XinQuan ZHANG LiDan* QI Gan ZHAO Hao

(Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: An environmental friendly sand-fixation & dust suppressant has been prepared by seed emulsion polymerization using xanthan gum (XG) as grafted substrate and methyl acrylate (MA) and vinyl acetate (VAc) as comonomers. The influences of the monomer ratio, the amount of emulsifier sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS), the amount of initiator ammonium persulfate (APS), the reaction temperature and the amount of xanthan gum (XG) on the quality of the polymer emulsion were studied. According to the results of the optimization experiments, when the monomer mass ratio ($m_{MA}:m_{VAc}$) was 3:5, the mass fraction of emulsifier, initiator and grafted substrate were 5.0%, 1.2% and 4.0% respectively, and the reaction temperature was 65 °C, the viscosity, compressive strength, product appearance, fluidity and static stability of the sand-fixation & dust suppressant all reached their optimum values. FT-IR spectroscopy and TG-DTA showed that the co-monomers were successfully grafted on to the substrate. The product also had excellent water retention. Finally, the application performance of the environmental friendly sand-fixation & dust suppressant and its influence on seed germination were studied. The experimental results show that this XG grafted sand-fixation & dust suppressant with a certain degree of degradation has good water resistance and water erosion resistance. Also, its compressive strength can satisfy the practical requirements of sand control.

Key words: xanthan gum; sand-fixation & dust suppressant; anti-water erosion; seed germination

(责任编辑: 吴万玲)