

淀粉三元接枝复合型高吸水性树脂的合成及性能研究^①



龙剑英, 宋湛谦

(中国林业科学研究院 林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042)

LONG J Y

摘 要: 本研究首次用亚硫酸氢钠和过硫酸铵组成的氧化还原引发剂, N, N-亚甲基二丙烯酰胺为交联剂, 使淀粉三元接枝丙烯酸和丙烯酰胺在含有粘土的悬浮液中反应, 制得淀粉复合型高吸水性树脂。性能测定发现, 该树脂在 5 min 内已吸水超过 1 000 g/g, 并且树脂的吸水能力随温度的升高而下降缓慢。该树脂在室温下可吸去离子水 1 800 多倍且具有较好的凝胶强度。文中也讨论了淀粉形态、粘土种类、粘土用量和交联剂用量对吸水性树脂性能的影响。

关键词: 高吸水性树脂; 淀粉; 粘土; 接枝共聚

中图分类号: TS23

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2002)04-0001-04

高吸水性树脂(SAP)具有卓越的吸水 and 保水能力, 应用范围十分广泛。自从 1961 年美国农业部北方研究所对淀粉接枝丙烯腈类高吸水性树脂开发成功^[1-4], 它已经成为世界化学工业中发展最迅速的功能性化学品。全球年需求量将很快突破百万吨大关。以丙烯酸为主的合成类高吸水性树脂存在着价格昂贵、土壤微生物难以降解以及虽有强的吸水能力, 但释放水能力较弱的缺点。随着石油资源日益枯竭和世界对环境友好的要求, 人们越来越重视以在环境中可以生物降解的可再生资源为原料发展高吸水性树脂。淀粉是由葡萄糖通过 α -1, 4 糖苷键、 α -1, 6 糖苷键连接组成的含有直链和支链的多糖高分子化合物。也是一种丰富的可以生物降解的可再生资源。在生物降解和降低成本方面具有石油化工原料不可比拟的优势。因此以淀粉为原料合成高吸水性树脂的研究和应用开发日益受到人们的重视。

当前高吸水性树脂的发展趋势是向多元复合型发展。通过添加膨润土、高岭土等粘土复合材料不仅可以增加聚合物吸水凝胶的强度, 也可以降低成本。目前较多采用向淀粉一元接枝共聚物中添加膨润土或高岭土等无机或有机复合材料改善树脂的性能。季鸿渐^[5]、朱秀林等^[6]分别采用膨润土和高岭土合成了含膨润土的部分水解交联聚丙烯酰胺高吸水性树脂。吴耀明^[7]等利用氯化钾控制体系粘度, 在丙烯酸-淀粉接枝共聚体系中增加膨润土成分获得了吸水倍数为 461~802 的树脂。而向淀粉多元接枝共聚体系中添加粘土类复合材料合成淀粉多元接枝复合高吸水性树脂的研究未见报道。本研究用亚硫酸氢钠和过硫酸铵组成氧化还原引发剂, N, N-亚甲基二丙烯酰胺为交联剂, 使淀粉三元接枝丙烯酸和丙烯酰胺在含有粘土的悬浮液中反应, 制备了淀粉复合型高吸水性树脂。不仅在室温下可吸去离子水 1 800 多倍, 同时具有良好的吸水速率和保水能力。文中还探讨了淀粉形态、粘土种类、粘土用量等因素对该树脂性能的影响, 并测定了树脂在室温下的吸水速率和不同温度下的吸水能力。

1 试验部分

1.1 原料和试剂

玉米淀粉、木薯淀粉和小麦淀粉为市售淀粉; 膨润土、高岭土、海泡石、凹凸棒石、丙烯酰胺和丙烯酸

① 收稿日期: 2002-05-24

作者简介: 龙剑英(1975-), 女, 湖南新邵人, 博士生, 主要从事天然高分子研究。

均为化学纯,其中丙烯酸使用前需经过减压蒸馏;过硫酸铵、亚硫酸氢钠和95%乙醇均为分析纯。

1.2 复合高吸水性树脂的制备^[5~6,8]

在备有搅拌器、冷凝管、通氮导管的250 mL四口烧瓶中于一定温度下糊化淀粉1 h,降至室温,通氮气,保温搅拌30 min,再加入占单体含量0.1%~1%的引发剂,5~6 min后加入由交联剂、丙烯酸、丙烯酰胺和粘土配制成的混合液,搅拌均匀后,在25~30 min内缓慢地滴加溶有亚硫酸氢钠的25% NaOH溶液中和丙烯酸至一定的中和度,然后将粘稠但仍可流动的反应液倒入保鲜袋中,插入温度计和氮气导管,封闭袋子,然后升温并保温反应2~3 h。反应结束后取出凝胶,切片后放入100 mL 95%的乙醇中浸泡过夜,最后产品在60 °C下真空干燥24 h。

1.3 性能测定

1.3.1 吸水倍数的测定 准确称取0.02 g树脂干样品于150 mL烧杯中,分别加入100 mL的去离子水、自来水、0.9% NaCl溶液,待吸水饱和后用200目标准筛过滤,使凝胶在筛网上静置5 min,然后称取筛和凝胶的质量(g),按下式计算吸水倍数:

$$\text{吸水倍数} = (\text{筛和吸水后凝胶的质量} - \text{筛的质量}) / \text{树脂干样品的质量}$$

1.3.2 吸水速率的测定 测定不同时间样品的吸水倍数,以吸水倍数对吸水时间作图,得到吸水速率曲线。

1.3.3 不同温度下的吸水能力 准确称取0.02 g干样品于150 mL烧杯中,加入100 mL去离子水,在恒定温度的烘箱中鼓风吸水至饱和,然后按照吸水倍数的测定方法测定吸水倍数,以吸水倍数对温度作图,得到树脂在不同温度下的吸水能力曲线。

2 结果与讨论

2.1 淀粉形态的选择

采用玉米淀粉为原料,在固定淀粉(为单体含量4%~10%)、膨润土(为单体含量4%~10%)、交联剂和引发剂(分别为单体含量0.1%~1%)含量,丙烯酰胺为丙烯酸含量20%~100%;反应温度为60~80 °C和反应时间为2~3 h等反应条件下,将先经糊化的淀粉及不做任何处理的颗粒淀粉与单体进行接枝共聚实验,其结果如表1所示。其中吸水倍数指每克树脂饱和吸收的溶液质量,以g/g计(以下各表和图中的单位均相同)。

由表1可知,淀粉先经过糊化再与烯类单体接枝共聚比颗粒淀粉直接接枝共聚所制备的高吸水性树脂的性能要好。其原因是由于淀粉经过糊化后,分子链在水中得以充分伸展,使表面积增大,有利于在接枝链间产生更多的立体网状结构。因此,淀粉的接枝共聚首先进行糊化是必要的。

表1 淀粉形态对高吸水性树脂性能的影响

Table 1 Influence of starch configuration on absorbance of superabsorbents

淀粉形态 starch configuration	吸收倍数(times of absorbance)		
	吸去离子水 to deionized water	吸自来水 to tap water	吸0.9% NaCl溶液 to 0.9% NaCl solution
糊化淀粉 pasted starch	1819	252	129
颗粒淀粉 granular starch	647	190	76

2.2 粘土种类对复合高吸水性树脂性能的影响

在实验中发现若反应物中不加粘土,反应容易爆聚。添加粘土后,反应会变得温和一些。这可能是因为不溶于水的粘土细粉末作为分散剂,吸附在液滴的表面,起着隔离的作用,使反应液滴不容易粘在一起;再者,粘土本身具有一定的吸水膨润性和一定的机械强度,有利于提高树脂的吸水性和胶体强度^[1]。粘土种类对吸水性复合树脂的吸水性能有一定的影响。

在上述条件下,改变不同粘土的种类制备复合高吸水性树脂的吸水倍数如表2所示。

由表2可见,掺有膨润土的高吸水性树脂吸水倍数最高,其次是高岭土,海泡石最低。掺有活化过的凹凸棒石比未活化过的凹凸棒石吸水能力要强。这主要是因为膨润土本身具有很强的吸湿和膨胀性,可吸附8~15倍于自身体积的水量,体积膨胀可达数倍至30倍,同时具有较强的阳离子交换能

力^[9]。这些性能比其他粘土要高。而海泡石的吸水性、膨胀性和阳离子交换能力都比膨润土和高岭土等低。这就导致高聚物的接枝仅发生在颗粒的表面, 粘土粉体与高聚物的相互作用小, 粘土的作用没有发挥, 吸水性能较差。经过 HCl 活化过的凹凸棒石比未活化过的凹凸棒石比表面积大, 阳离子交换能力强, 因此掺有经过 HCl 活化过的凹凸棒石的树脂比未活化过的凹凸棒石的吸水能力强。

2.3 粘土添加量对高吸水性树脂性能的影响

添加粘土可以提高树脂的吸水速度和凝胶强度等性能。如图 1 所示以单体质量为基准, 膨润土含量在 5% 左右时复合树脂具有较高的吸去离子水能力。而低于 5% 时, 随着膨润土含量的增加, 使二官能团性交联剂与膨润土粒子表面基团相互作用而形成多官能性交联剂, 并与羧基交联后形成柔顺性较好的网状结构, 使吸水能力和分散性提高。但膨润土含量高于 5% 以后再增加其含量, 就会使交联后形成的网格点大大增加, 从而抑制了由于羧基阴离子排斥所引起的分子扩张, 使吸水能力降低。

2.4 交联剂用量对高吸水性树脂性能的影响

交联剂用量是影响高吸水性树脂的一个重要因素。交联度很小时, 吸水性树脂是一种水溶性树脂, 随着交联度的增大, 树脂逐渐由水膨胀性树脂进而转变为具有一定强度的高吸水性树脂。而高交联度的树脂, 由于交联后形成的网格点多, 导致树脂不能膨胀, 没有了水进入的余地, 使吸水能力大大降低。因此, 要让树脂具有较高的吸水能力和凝胶强度, 就要让树脂在不溶于水的情况下具有最低的交联度。图 2 示出了不同交联剂用量对复合型吸水性树脂吸去离子水能力的影响。从图 2 中可以看出, 交联剂占单体含量的 0.05% 时具有最高的吸水能力。

2.5 膨润土复合型高吸水性树脂的吸水速率

图 3 给出了树脂在不同时间内的吸水能力。由图 3 看出, 5 min 内树脂已经吸去离子水超过了 1 000 g/g, 10 min 内吸水达到饱和的 80% 左右, 在 50 min 内吸水基本饱和。由此可见, 掺有膨润土的三元高吸水性树脂具有比较好的吸水能力和速率。这主要是因为膨润土的加入改善了树脂的交联密度和带电性, 从而提高了树脂的吸水性能。

2.6 树脂在不同温度下的吸水能力

图 4 给出了复合膨润土的三元高吸水性树脂在不同温度下的吸水能力关系。从图 4 看出: 随着温度的升高, 树脂的吸水能力略有下降, 但趋势较缓慢。这也说明所制备的树脂的吸水能力对温度的依赖性不大。

3 结论

3.1 淀粉的形态、粘土种类、粘土的添加量和交联剂用量等条件对高吸水性树脂的吸水性能具有一定的影响。

3.2 采用糊化淀粉可以有效提高树脂的吸水性能。

3.3 粘土参与接枝共聚反应可以缓和反应, 同时改善树脂的吸水性能。本实验条件下以膨润土为复合

表 2 粘土种类对吸水性树脂的影响

Table 2 Influence of kinds of clay on absorbence of superabsorbents

粘土种类 kinds of clay	吸收倍数 times of absorbence		
	吸去离子水 to deionized water	吸自来水 to tap water	吸 0.9% NaCl 溶液 to 0.9% NaCl solution
膨润土 bentonite	1819	252	129
高岭土 ceramic clay	1315	260	103
海泡石 sepiolite clay	493	158	50
HCl 活化过的凹凸棒石 attapulg activated by HCl	833	276	107
未活化过的凹凸棒石 non-activated attapulg	573	100	67

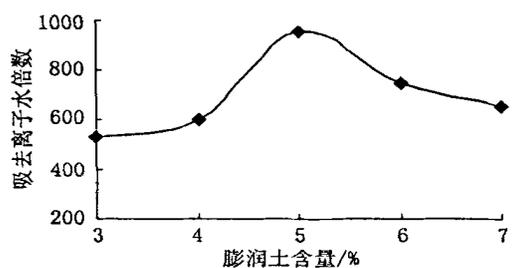


图 1 膨润土含量对树脂吸去离子水能力的影响

Fig. 1 Influence of bentonite content on absorbence of superabsorbents to deionized water

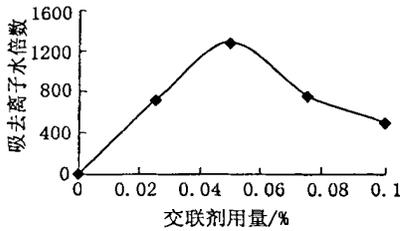


图2 交联剂用量对树脂吸去离子水能力的影响

Fig. 2 Influence of the crosslinking agent on absorbance of superabsorbents to deionized water

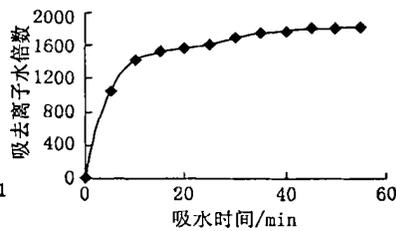


图3 吸去离子水倍数与时间的关系

Fig. 3 Relation between absorbance time and absorbance of superabsorbents to deionized water

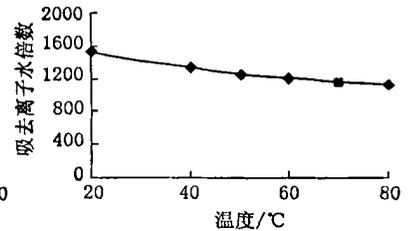


图4 复合膨润土的三元高吸水性树脂的温度与吸水倍数的关系

Fig. 4 Relation between temperature and absorbance of superabsorbents to deionized water

材料的树脂具有最好的吸水能力。

3.4 最优化的反应条件为膨润土含量占单体质量 5%，交联剂含量占单体质量 0.05%。

3.5 树脂的吸水能力对环境温度的依赖性不大。

参考文献:

- [1] 邹新禧. 超强吸水剂(2版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 陈雪萍, 翁志学. 高吸水性树脂的研究进展和应用[J]. 化工生产与技术, 2000, 7(1): 17-19.
- [3] 林润雄, 王基伟. 高吸水性树脂的合成与应用[J]. 高分子通报, 2000, (2): 85-93.
- [4] 张楷亮, 王立新, 张文林, 等. 高吸水性树脂的研究及其发展趋势[J]. 河北化工, 2000, 2: 4-7.
- [5] 季鸿渐, 潘振远, 张万喜, 等. 含膨润土的部分水解交联聚丙烯酰胺高吸水性树脂的研究[J]. 高分子学报, 1993, (5): 595-599.
- [6] 朱秀林, 等. 高岭土-聚丙烯酰胺高吸水性树脂的合成及性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1994, (5): 46-49.
- [7] 吴耀明, 申家成. 一种高吸水树脂的合成方法[P]. 中国专利: CN1299836A, 2001-06-20.
- [8] 顾凯, 鲍浪. 三元共聚高吸水性树脂的合成及研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1993, (4): 36-39.
- [9] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [10] 司徒杰生. 化工产品手册——无机化工产品[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.

SYNTHESIS AND PROPERTY OF A WATER SUPERABSORBENT OF POLY(STARCH-ACRYLIC ACID-ACRYLAMIDE) COMPLEX RESIN

LONG Jia-ying, SONG Zhan-qian

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China)

Abstract: Using sodium bisulfite and ammonium persulfate, N,N-methylene bisacrylamide as redox-initiator and crosslinking agent respectively, a water superabsorbent capable of absorbing more than 1 800 g/g deionized water and possessing good gel strength was prepared by synthesizing grafted starch-acrylic acid-acrylamide in the clay suspension for the first time. More than 1 000 g deionized water has been absorbed by the superabsorbent in 5 min, and water absorbance of this superabsorbent decreased slowly with the increase of temperature. Influences of kinds of clay, configuration of starch and amounts of clay and crosslinking agent on the properties of the resin are also discussed.

Key words: superabsorbents; starch; clay; graft polymerization