

复合型淀粉高吸水性树脂在不同介质中的吸水能力研究^{*}



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: 以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。在本实验条件下获得最优反应条件为: 反应温度为 70 °C, 引发剂含量为单体 0.3%、丙烯酰胺含量为丙烯酸 40%、丙烯酸中和度为 90%。发现树脂在一元醇中吸收能力小于多元醇, 并且分子越大, 吸收能力越低。而且在醇中的吸收能力明显低于在去离子水中的吸水能力。在中性范围内, 树脂具有最大的吸水能力。而在酸性或碱性条件下, 树脂的吸水能力明显减小。

关键词: 高吸水性树脂; 淀粉; 粘土; 接枝共聚

中图分类号: TS23; TQ314 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2003)04-0027-04

RESEARCH ON WATER ABSORBENCE OF POLY(STARCH-ACRYLIC ACID-ACRYLAMIDE) COMPLEX SUPERABSORBENT IN DIFFERENT MEDIUMS

LONG Jian-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 starch superabsorbent was synthesized by graft polymerization of acrylic acid (AA) and acrylamide (AM) in clay suspension. The optimum condition in this experiment has been obtained by reacting at 70 °C, m(initiator)/m(monomers) 0.3, m(AM)/m(AA) 0.41 and the neutralization of AA 90%. It was found that water absorbency in alcohol is lower than in deionized water, absorbency in monobasic alcohol is higher than in polyalcohol, and absorbency decreased with the increase of molecular weight of monobasic alcohol. The best absorbency has been received under neutral condition (pH value 7).

Key words: superabsorbents; starch; clay; graft polymerization

目前高吸水性树脂的研究中尚待解决的三大问题, 即降低成本、提高树脂吸水后的凝胶强度和提高树脂的耐盐性。作者曾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

* 收稿日期: 2003-01-17

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

* 通讯联系人

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。不仅在室温下可吸收去离子水1 800多倍,同时具有良好的吸水速率和保水能力^[1]。本研究试图在前文研究的基础上继续研究引发剂浓度、单体组成比例等反应条件对树脂性能的影响,同时也测定了树脂在醇溶液和不同酸度水溶液中的吸收能力。

1 实验部分

1.1 原料、试剂

玉米淀粉为市售淀粉;膨润土、丙烯酰胺为化学纯;丙烯酸为化学纯,使用前经过减压蒸馏;过硫酸铵、亚硫酸氢钠、甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、丙三醇、氢氧化钠、盐酸和95%乙醇均为分析纯。

1.2 复合高吸水性树脂的制备

按参考文献^[1]制备。

1.3 性能测定^[2]

1.3.1 吸水倍数的测定 准确称取0.020 g树脂干样品于150 mL烧杯中,分别加入100 mL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(单位:g),按下式计算吸水倍数(单位:g/g):

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

1.3.2 对醇溶液吸水倍数的测定 用不同的醇分别配制不同浓度的醇溶液,测定方法同1.3.1节。

1.3.3 对不同酸度溶液吸水倍数的测定 用盐酸、氢氧化钠和去离子水配制成不同酸度的溶液,树脂吸水能力的测定方法同1.3.1节。

2 结果与讨论

2.1 引发剂含量对复合高吸水性树脂性能的影响

引发剂含量对树脂的吸水性能有很大的影响。在研究中发现若在配制混合液时,或向反应体系中加入混合液后直接加入由过硫酸铵和亚硫酸氢钠组成的氧化还原引发剂,反应容易暴聚。而改为先加入过硫酸铵,再缓慢滴加溶解亚硫酸氢钠的氢氧化钠溶液,反应变得温和许多,不容易发生暴聚。

图1显示出以单体质量为基准,引发剂含量对树脂吸收去离子水性能的影响。由图1可以看出随着引发剂含量的增加,树脂吸水能力迅速提高。在实验中也发现,当引发剂含量大于0.3%时,反应剧烈,容易暴聚。这主要是因为当引发剂含量较低时,随着含量的增加,体系中的自由基数目增加,使链增长反应加快,接枝反应共聚物增多,从而使树脂的吸水能力大幅提高。如果再增加引发剂含量,反应体系中产生的自由基浓度过高,碰撞几率增加,不仅加速了链增长反应,也加速了链终止反应,容易引起暴聚,导致树脂吸水率下降,甚至无法得到产品。

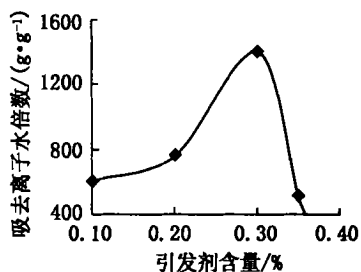


图1 引发剂含量对树脂吸水能力的影响

Fig. 1 Influence of the initiator content on water absorbency of superabsorbents

2.2 单体组成比例对复合高吸水性树脂性能的影响

在离子型高吸水性树脂中,如丙烯酸-淀粉二元接枝共聚物,引入非离子型亲水性基团,如酰胺基($-\text{CONH}_2$),使亲水基团多样化,可以有效地提高树脂的耐盐性^[2~4]。图2显示出单体组成间含量的变化对树脂

吸盐水能力的影响。由图2可以看出,当丙烯酰胺(AM)与丙烯酸(AA)的比例小于40%时,树脂吸盐水能力显著提高,这是由于当水中出现了外来的电解质离子(如NaCl)时,降低了水中与网络间的离子浓度差,使得树脂的吸水(液)能力大大下降。而第三组分 $-\text{CONH}_2$ 引入后,由于该基团在水中的溶解度大大低于 $-\text{COONa}$,大部分以非离解态存在,当水中出现电解质离子时,对它的影响也小,但是若用量大于40%时, $-\text{CONH}_2$ 的亲水性不如 $-\text{COONa}$ 的缺点就表现出来,使树脂的耐盐性降低。

2.3 丙烯酸中和度对高吸水性树脂性能的影响

改变 AA 中和度, 不仅可以使树脂中亲水性不大相同的两种基团 $-COOH$ 和 $-COONa$ 的比例发生变化, 也能使引发剂所处的酸性条件发生变化^[5]。

由图 3 看出, 随着中和度的增加, 树脂吸水能力提高。这主要是因为随着中和度的提高, 强亲水性基团 $-COONa$ 含量增加。由于 $-COONa$ 的离解导致树脂网络和外界水溶液的渗透压改变, 有利于水分子进入树脂网络中, 从而提高了树脂的吸水能力。但是当中和度超过 80% 时, 由于分子间主要发生了氢键交联反应, 形成致密的网状结构, 使树脂吸水膨润能力减小, 吸水率下降。

2.4 反应温度对高吸水性树脂性能的影响

反应温度是影响树脂吸水性能的一个重要因素。聚合温度太高, 反应速度过快, 容易暴聚, 且自交联度增加, 导致交联度增大, 使主链上的亲水基团减少, 降低树脂的吸水能力; 而聚合温度太低, 反应速度慢, 不利于聚合物形成有效的网状结构。图 4 显示出了反应温度对树脂吸水能力的影响。当温度低于 70 °C 时, 升高温度有利于提高树脂的吸水性能, 而当温度高于 70 °C 时, 升高温度对树脂吸水能力的影响不大, 但容易导致暴聚。

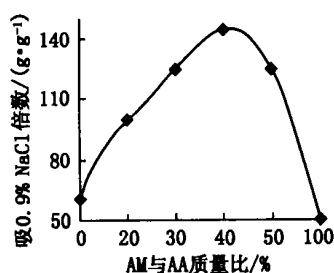


图2 AM与AA比例对树脂吸0.9% NaCl溶液能力的影响

Fig. 2 Influence of proportion between acrylamide(AM) and acrylic acid(AA) on 0.9% salt-solution absorbency of superabsorbents

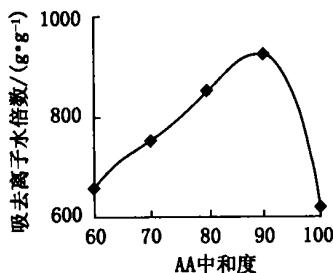


图3 AA中和度对树脂吸去离子水能力的影响

Fig. 3 Influence of neutralization of AA on deionized water absorbency of superabsorbents

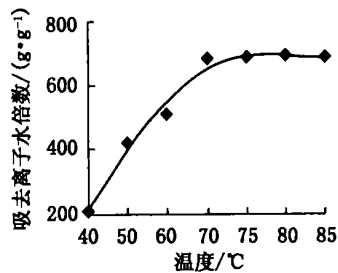


图4 反应温度对树脂吸去离子水能力的影响

Fig. 4 Influence of temp. on deionized water absorbency of superabsorbents

2.5 pH 值对树脂吸水性能的影响

图 5 显示出 pH 值对树脂吸水能力的影响趋势。可以看出, 当 pH 值在中性范围内吸水能力最强, 而在酸性或碱性条件下, 吸水能力下降。这主要是在酸性介质中, 网络结构的羧钠基团离解受到限制, 且容易形成氢键, 形成致密的网络结构, 使树脂的吸水能力下降。而在碱性介质中, 羧钠基团充分离解, 使水溶液中离子浓度增大, 渗透压减小, 也使树脂的吸水性能下降。

2.6 膨润土复合型高吸水性树脂对醇溶液的吸附

表 1 给出了树脂对不同种类醇溶液, 和对不同浓度的同一种醇溶液的吸附能力。

由表 1 可见, 树脂对醇的吸收能力随着醇浓度的增加迅速下降。这主要是醇的加入, 导致水向树脂内部渗透压降低的结果。当醇浓度达到 100% 时, 对一元醇的吸收能力小于对多元醇, 并且分子越大, 吸收能力越低。这是因为醇上羟基越多, 亲水性越大, 极性越大, 越容易被吸收。

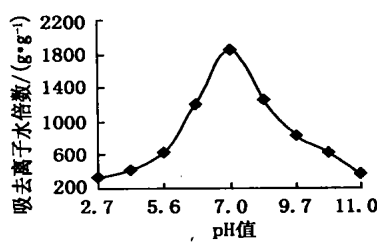


图5 pH值对树脂吸去离子水能力的影响

Fig. 5 Influence of pH value on deionized water absorbency of superabsorbents

3 结论

3.1 引发剂含量、单体组成比例等反应条件对高吸水性树脂的性能有较大影响。在本实验条件下最优

表1 树脂对醇的吸收能力

Table 1 Absorbency of superabsorbents in alcohol

醇质量分数/% alcohol mass parts	吸水倍数 absorbency times of water/(g ⁻¹)				
	甲醇 methanol	乙醇 ethanol	异丙醇 iso-propanol	乙二醇 ethylene glycol	丙三醇 glycerin
0	1819	1819	1819	1819	1819
20	379	431	450	634	725
40	290	350	366	405	435
60	168	230	280	316	338
80	160	189	221	230	270
100	16	13	12	53	60

化的反应条件为反应温度 70 ℃, 引发剂含量为单体 0.3%, 丙烯酰胺含量为丙烯酸 40%, 丙烯酸中和度为 90%。

3.2 树脂在醇中的吸收能力明显低于在去离子水中的吸收能力。同时, 对一元醇的吸收能力小于对多元醇。并且, 对于一元醇来说, 分子越大, 被吸收能力越低。

3.3 溶液的 pH 值对树脂的吸水能力具有较大的影响。在中性范围内, 树脂具有最大的吸水能力。而在酸性或碱性条件下, 树脂的吸水能力明显减小。

参考文献:

- [1] 龙剑英, 宋湛谦. 淀粉三元接枝复合型高吸水性树脂的合成及性能研究[J]. 林产化学与工业, 2002, 22(4): 1-4.
- [2] 邹新禧. 超强吸水剂(2版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] 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.
- [4] 崔英德, 郭健维, 廖列文, 等. 二元共聚高吸水性树脂的合成与溶胀性能[J]. 化工学报, 2001, 52(7): 601-605.
- [5] 王海宁, 吴超. 一种路面抑尘高倍吸水树脂的研制[J]. 中南工业大学学报, 1995, 26(3): 319-323.

美国《EI》收录本刊 2002 年发表的文章题录

文章题目	作者姓名	年,(期):页	EI 登录号
DHP 的 ¹³ C 同位素示踪及固体 ¹³ C NMR 分析	顾瑞军, 等	2002, (1): 1~ 6	EIP02397108155
漆酚硅锡聚合物的研究	胡炳环, 等	2002, (1): 7~ 11	EIP02397108156
在骨架镍上松香催化加氢反应的研究	陈小鹏, 等	2002, (1): 12~ 16	EIP02397108157
木质素磺酸盐及其接枝产物作沙土稳定剂的研究	李建法, 等	2002, (1): 17~ 20	EIP02397108158
利用多菌种共培养降解椴木单宁制备鞣花酸	黄文, 等	2002, (1): 21~ 24	EIP02397108159
内循环锥形流化床秸秆富氧氧化技术研究	蒋剑春, 等	2002, (1): 25~ 29	EIP02397108160
SO ₄ ²⁻ -A ₁ MCM-41 的合成、表征及对松油醇酯化的催化作用(英文)	李露, 等	2002, (1): 30~ 34	EIP02397108161
松香催化加氢本征动力学研究	段文贵, 等	2002, (2): 1~ 6	EIP02417130687
中孔高性能粒状活性炭的研制	胡福昌, 等	2002, (2): 7~ 11	EIP02417130688
树皮的化学改性及其吸附特性研究	王榕慧, 等	2002, (2): 12~ 16	EIP02417130689
松香/丙烯酸系复合高分子乳液的制备与性能研究	林明涛, 等	2002, (2): 17~ 20	EIP02417130690
木质素磺酸钠电化学降解的研究	涂宾, 等	2002, (2): 21~ 25	EIP02417130691
玉米芯水解液发酵生产木糖醇的研究	孙昆山, 等	2002, (2): 26~ 30	EIP02417131080
四溴双酚 A 的合成及其阻燃性能研究	胡云楚	2002, (2): 31~ 34	EIP02417130692
脱铝超稳 Y 分子筛上 α-蒎烯烷氧化反应研究	刘汉文, 等	2002, (2): 35~ 38	EIP02417130693
低甲醛释放量脲醛树脂的制备与性能研究	蒋煜, 等	2002, (2): 39~ 42	EIP02417130694
海藻酸铝固定化酵母生产酒精的研究	宋向阳, 等	2002, (2): 43~ 46	EIP02417131081
2, 3, 4 三羟基二苯酮的催化合成研究	胡先明, 等	2002, (2): 47~ 50	EIP02417130695
纸浆碱处理段废水的电化学降解研究	刘乐文, 等	2002, (2): 51~ 53	EIP02417130696
竹炭导电率及高导电率竹炭制备工艺研究	邵千钧, 等	2002, (2): 54~ 56	EIP02417130697
木聚糖酶水解制取低聚木糖的研究	徐勇, 等	2002, (2): 57~ 60	EIP02417130698
3 种季铵盐木材防腐剂的防腐性能和抗流失性比较	方桂珍, 等	2002, (2): 61~ 64	EIP02417130699
竹叶黄酮和内酯的季节性变化规律研究	张英, 等	2002, (2): 65~ 69	EIP02417130700
羧甲基魔芋葡甘聚糖/壳聚糖凝胶化性能研究	何东保, 等	2002, (2): 70~ 74	EIP02417130701

(下转 36 页)

溶液色度(D_{450})测定可知,每克木质素产品的酚羟基含量下降,说明木质素的部分酚羟基已经被环氧氯丙烷封闭或交联,1%分散剂溶液的色度下降了35%~43%,这可一定程度上改善木质素分散剂的沾污性能和对偶氮染料的还原性^[4-5]。

3 结论

3.1 硫酸盐木质素改性用作染料分散剂的最适宜磺化条件为:每克木质素 Na_2SO_3 用量 1.3 mmol, 反应时间3 h, 反应温度 160 °C。

3.2 硫酸盐木质素改性用作染料分散剂的最适宜磺甲基化条件为:每克木质素 Na_2SO_3 用量 1.3 mmol, 甲醛和亚硫酸钠的摩尔比为 0.81, 反应时间 3 h, 反应温度 140 °C。

3.3 改性的磺甲基化硫酸盐木质素作染料分散剂其性能优于相应改性的磺化硫酸盐木质素。

3.4 环氧氯丙烷可以有效地封闭磺化硫酸盐木质素分散剂的部分酚羟基,使分散剂溶液的色度下降了35%~43%。

参考文献:

- [1] 南京林业大学. 木材化学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1990.
- [2] 中野 三[日]. 木质素的化学——基础与应用[M]. 高洁, 鲍禾, 李忠正译. 北京: 轻工业出版社, 1988. 434-493.
- [3] 张树彪, 乔卫红, 李宗石. 木质素分散剂的分散性能研究[J]. 染料工业, 1999, 36(4): 39-41.
- [4] DILLING P, et al. High activity sulfonated lignin dye dispersants[P]. US Patent: 5 980 589, 1999.
- [5] DILLING P, et al. Process for making sulfonated lignin surfactants[P]. US Patent: 4 001 202, 1977.
- [6] AATCC 146-2001, Standard of American Association of Textile Chemists and Colorists[S].
- [7] AATCC 166-1993, Standard of American Association of Textile Chemists and Colorists[S].
- [8] 何瑾馨, 黄骏飞, 余培培. 采用二价金属盐络合法提高木质素磺酸钠染色应用性能的研究[J]. 染料工业, 1990, 27(3): 44-48.

(上接30页)

美国《EI》收录本刊2002年发表的文章题录

文章题目	作者姓名	年,(期):页	EI 登录号
排管式液体分布器的结构改进与应用研究	朱菊香,等	2002,(3):1~5	EIP02527294487
银杏叶、银杏叶提取物及其制剂中烷基酚含量的测定	谭卫红,等	2002,(3):6~10	EIP02527294488
一种合成蒽醌酸新方法的研究	夏卫华,等	2002,(3):11~14	EIP02527294489
丙烯酸改性松香基环氧树脂的合成研究	夏建陵,等	2002,(3):15~18	EIP02527294490
木聚糖酶解反应与膜分离技术研究	杨富国,等	2002,(3):19~22	EIP02527294491
武陵山区缙草属种类和优良种及其化学成分的研究	谷力,等	2002,(3):23~27	EIP02527294492
木材通过亚临界和超临界乙醇萃取的非等温动态转化(英文)	钱学仁,等	2002,(3):28~32	EIP02527294493
蒸馏时间与互叶白千层精油主要化学成分及出油率关系的研究	张燕君,等	2002,(3):33~36	EIP02527294494
木质素电氧化的影响因素研究	薛建军,等	2002,(3):37~40	EIP02527294495
碳氮比对里氏木霉合成木聚糖酶的影响	毛连山,等	2002,(3):41~44	EIP02527294496
中国红豆杉叶浸膏中紫杉烷的分离纯化及成分鉴定	余龙江,等	2002,(3):45~48	EIP02527294497
不同种皮色木豆蛋白质淀粉含量的研究	刘秀贤,等	2002,(3):49~53	EIP02527294498
芽孢杆菌产纤维素酶的研究	沈雪亮,等	2002,(3):54~58	EIP02527294499
淀粉三元接枝复合型高吸水性树脂的合成及性能研究	龙剑英,等	2002,(4):1~4	EIP03177450318
漆酶-介体系统处理麦草化学浆全无氯漂白性能的研究	韩善明,等	2002,(4):5~9	EIP03177450319
固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化 α -蒽烯异构化反应研究	王亚明,等	2002,(4):10~14	EIP03177450320
木材高压萃取木质素的热机械分析	钱学仁,等	2002,(4):15~18	EIP03177450321
膜反应器中木聚糖的酶水解反应	杨富国,等	2002,(4):19~22	EIP03177450322
落叶松树皮栲胶废渣木质素磺酸钠的制备及其物化性能研究	杨益琴,等	2002,(4):23~26	EIP03177450323
木陶瓷的孔隙结构研究	李坚,等	2002,(4):27~30	EIP03177450324
稻草 $\text{KOH-NH}_4\text{OH}$ 法制浆工艺研究(英文)	黄国林,等	2002,(4):31~36	EIP03177450325
浅色松香树脂的制备及浅色机理初探	曹德榕,等	2002,(4):37~39	EIP03177450326