

淀粉/膨润土接枝衣康酸-丙烯酰胺 复合吸水剂配方优化研究

成青¹, 胡自然², 莫平玲¹, 岳晓秋¹

(1. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410004;
2. 湖南城际铁路有限公司, 湖南长沙 410004)

摘要:用过硫酸钾(KPS)作引发剂,通过水溶液聚合法制得了淀粉/膨润土接枝衣康酸(IA)和丙烯酰胺(AM)高吸水性树脂(SBPIAAM)。研究了衣康酸与丙烯酰胺用量比、衣康酸中和度、交联剂用量以及引发剂用量等对吸液性能的影响。其最佳反应条件为:丙烯酰胺/衣康酸质量比为9.1:0.9,衣康酸的中和度为70%,交联剂质量为单体质量的0.05%,作为引发剂的过硫酸钾的质量是单体质量的0.3%,反应温度为70℃,反应时间为6~10 h。

关键词:复合吸水剂;淀粉;膨润土;衣康酸;丙烯酰胺

中图分类号:TQ324.8

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)06-0065-04

Optimization of starch/bentonite grafted itaconic acid-acrylamide absorbent composite materials

CHENG Qing¹, HU Zi-ran², MO Pin-ling¹, YUE Xiao-qiu¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, China; 2. Hunan Intercity Railway Co., Ltd., Changsha 410004, China)

Abstract: Starch/bentonite grafted itaconic acid (IA)-acrylamide (AM) superabsorbent (SBPIAAM) is prepared by solution polymerization method with potassium persulfate as initiator. The influence of the ratio of itaconic acid and acrylamide, the neutralization degree of itaconic acid, the crosslinker and initiator dosage on the swelling performance of SBPIAAM is investigated. The optimum reaction condition is shown as follows: 9.1:0.9 of the ratio of acrylamide and itaconic acid by mass, 70% of the neutralization degree of itaconic acid, 0.05% of crosslinker and 0.3% initiator (ratio to the monomer by mass), 70℃ of the temperature and 6-10 hours of the reaction time.

Key words: absorbent composite; starch; bentonite; itaconic acid; acrylamide

高吸水性树脂是指带有许多亲水基团的低交联度或者部分结晶性的聚合物,不但吸水能力强,而且保水能力非常高,即吸水后,无论加多大压力也不脱水^[1-2]。此外,它还具有高分子材料的优点,即具有良好的加工性能和使用性能,因此被广泛应用于农、林、医疗卫生、化工、建材、食品、环境保护等行业和领域^[3-4]。

笔者顺应淀粉类高吸水性树脂的发展趋势,在原料上拟采用糊化玉米淀粉、膨润土为原料,接枝单体采用以衣康酸和丙烯酰胺组成的二元单体复合材料,其具有很强的吸湿和膨胀性,同时使具有较强阳离子交换能力的膨润土直接参与接枝共聚反应^[5-9]。通过实验探索合成淀粉/膨润土多元接枝共聚复合吸水剂的最优条件,研究其单体配料比、衣康酸中和度、交联剂用量、引发剂用量等因素对吸水性树脂吸液性能的影响^[10-16]。

1 实验部分

将淀粉置于装有搅拌器、冷凝管的烧瓶中,按一

定比例加入蒸馏水于一定温度下糊化1.5 h,然后加入由交联剂、丙烯酰胺和黏土配制成的混合液,搅拌均匀,滴加具有一定中和度的衣康酸溶液(衣康酸溶液用NaOH溶液中和),最后加入引发剂,然后升温至一定温度继续反应8 h,取出凝胶,切片,放入乙醇中浸泡,干燥后粉碎。

采用自然过滤法测定高吸水性树脂的吸液倍率。

2 结果与讨论

考察各因素对SBPIAAM在蒸馏水中的吸液倍率(Q_w)和在质量分数0.9%的NaCl溶液中的吸液倍率(Q_s)的影响时,设定反应温度60℃,反应时间8 h,单体(M)总质量分数为25%(相对于水的总质量),衣康酸中和度70%,引发剂(I)、交联剂(C)的质量分数为0.3%、0.05%(相对于单体IA、AM的总质量), $m(\text{AM}):m(\text{IA})=9.3:0.7$,乙醇溶液浸泡12 h的皂化后处理方式。

2.1 单体比对复合吸水剂性能的影响

其他条件一定时考察了单体丙烯酰胺/衣康酸质量比对 SBPIAAM 的吸液性能影响,见图 1。

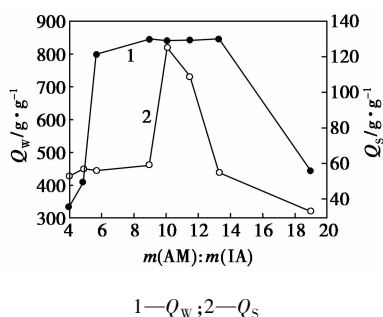


图1 $m(\text{AM}):m(\text{IA})$ 对 Q_w 和 Q_s 的影响

结果表明, SBPIAAM 在蒸馏水和质量分数 0.9% 的 NaCl 溶液中的吸液倍率随 $m(\text{AM}):m(\text{IA})$ 增加出现最大值。当 $m(\text{AM}):m(\text{IA}) < 6.0$ 时, 随着 $m(\text{AM}):m(\text{IA})$ 增大, 吸水倍率增加, 当 $m(\text{AM}):m(\text{IA})$ 为 6.0 ~ 14.0, 树脂的吸水倍率变化不大并且出现了一个最大值, 在蒸馏水中的吸水倍率为 846 g/g; 当 $m(\text{AM}):m(\text{IA}) < 9.0$, SBPIAAM 在 NaCl 溶液中的吸液倍率变化缓慢, $m(\text{AM}):m(\text{IA})$ 为 9.0 ~ 11.5, 吸盐倍率急剧增加, 并且达到最大吸盐倍率 125 g/g, 此时 SBPIAAM 网络结构中 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COONa}$ 基团间存在协同作用, 网络伸展达到最佳。说明随着丙烯酰胺用量的增加, 虽然 $-\text{CONH}_2$ 基团的亲水性不如 $-\text{COONa}$, 由于多重基团的协同作用, 以及高吸水性树脂的分子主链上具有多种亲水性基团(既有离子型基团, 又有非离子型基团), 可以使高吸水性树脂的吸水性和吸盐性能提高。但是, 随着 $-\text{CONH}_2$ 的继续增

多, $-\text{CONH}_2$ 亲水性不如 $-\text{COONa}$ 的缺点就表现出来, 使淀粉高吸水树脂的耐盐性降低。

2.2 衣康酸的中和度对复合吸水剂性能的影响

改变中和度, 可以使树脂中亲水性不大相同的 2 种基团 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{COONa}$ 的比例发生变化, 从而影响所合成的高吸水性树脂的各种性能。图 2 给出了在其他条件不变时, 衣康酸的中和度对 SBPIAAM 在蒸馏水和 NaCl 溶液中吸液性能的影响。

从图 2 可知, 中和度较低时, 水相中酸度较高, 聚合速度较大, 反应难以控制, 自交联反应速度也较大, 易形成高度交联的聚合物, 同时使吸液率下降; 当中和度较高时, 反应速度下降, 自交联程度减小, 同时羧钠基含量过高也导致产物树脂的水溶性增大, 因此吸水率下降。故只有在中和度为某一合适的值时, 共聚物分子正好可利用电荷排斥而伸展, 又不至于过度排斥而卷曲, 具体表现为树脂的吸水倍率、吸盐倍率最高。

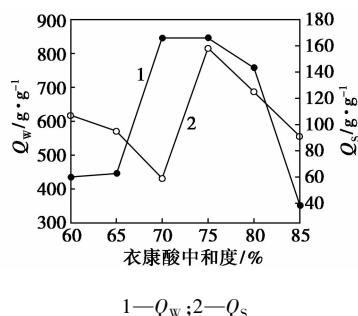


图2 衣康酸中和度对 Q_w 和 Q_s 的影响

2.3 交联剂浓度对复合吸水剂性能的影响

本实验中采用 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂。保持其他条件不变, 改变交联剂的用量进行

(上接第 64 页)

3 结语

(1) 利用反相乳液聚合法制得的大粒径交联聚合物微球的膨胀属于有限溶胀, 且交联比和乳化剂用量应是交联聚合物微球制备过程中影响其膨胀性能的 2 个本质因素。在其有限溶胀范围内, 总体上, 一定的水化时间后交联聚合物微球水化后粒径随交联比和乳化剂用量增大而减小。

(2) 交联比为 0.7% 及乳化剂用量为 10% 制得的大粒径交联聚合物微球的膨胀性能相对最好。在一定时间内, 微球溶胀后平均粒径最大, 溶胀速率最快; 同时, 弹性微球的溶胀倍数最大, 膨胀倍数可达 10 倍以上。

参考文献

- [1] 孙焕泉, 王涛, 肖建洪, 等. 新型聚合物微球逐级深部调剖技术[J]. 油气地质与采收率, 2006, 13(4): 77-79.
- [2] 雷光伦, 郑家朋. 孔喉尺度聚合物微球的合成及全程调剖驱油新技术研究[J]. 中国石油大学学报, 2007, 31(1): 87-90.
- [3] 贾晓飞, 雷光伦, 李会荣, 等. 孔喉尺度聚合物弹性微球膨胀性能研究[J]. 石油钻探技术, 2009, 37(6): 87-90.
- [4] 贾晓飞, 雷光伦, 李会荣, 等. 孔喉尺度弹性微球运移封堵特性研究[J]. 断块油气田, 2010, 2(17): 219-221.
- [5] 韩秀贞, 李明远, 林梅钦, 等. 交联聚合物微球水化粒径影响因素的分析[J]. 石油化工, 2010, 39(3): 321-324.
- [6] 王文俊, 刘永亮, 王飞俊, 等. PAC 与 PAC/HPMC 水凝胶的结构及溶胀规律研究[J]. 高分子通报, 2010, (7): 91-96.
- [7] 陈海玲. 水溶性交联聚合物微米颗粒的合成及性能表征[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2005. ■

反应,实验结果见图3。

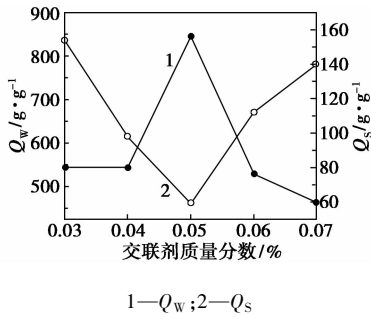


图3 交联剂浓度对 Q_w 和 Q_s 的影响

由图3可知,当交联剂质量为单体质量的0.05%以下时,吸水倍率随着交联剂用量的增加而增加,吸盐倍率则相反,当交联剂用量为单体质量的0.05%时吸水倍率达到最大值,随后复合吸水剂的吸水倍率随交联剂用量的增加而显著减少,但吸盐倍率却有增加的趋势。这种现象可以通过 Flory 在深入研究高分子在水中的膨胀后提出的膨胀理论加以解释。当交联剂用量少时,聚合物交联密度小,聚合物未形成理想的三维网状结构,宏观上表现为水溶性较大,所以复合吸水剂的吸水倍率较低;随着交联剂用量增大,聚合物网络结构形成,聚合物吸水倍率相应提高,当交联剂用量增加到一定程度时,聚合物形成较好的三维空间网状结构,此时,吸水倍率最高;交联剂用量再增加时,随着聚合物网络结构中的交联点增多,交联点之间网络变短,网络结构中的微孔变小,使复合树脂溶胀度变小,导致树脂难以膨胀,吸水能力降低。

2.4 引发剂浓度对复合吸水剂性能的影响

图4为其他条件一定时,不同引发剂浓度对SBPIAAM中 Q_w 、 Q_s 的影响。从图4可知, Q_w 随引发剂浓度增加出现最大值。这是因为引发剂浓度太小时,接枝速率、引发速率、交联速率都减小,反应体系所需的自由基不足,形成的三维网络结构不完整, Q_w 小;而 Q_s 随引发剂浓度增加首先出现下降的趋势,但是吸盐倍率变化不大,随着引发剂浓度的继续增加,吸盐倍率又会出现上升的趋势。当引发剂质量分数为0.3%左右时, Q_w 达最大为845 g/g,引发剂质量分数为0.5%左右时 Q_s 达到最大值为137 g/g;当引发剂质量大于单体质量的0.3%时,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,同时也加速了链终止反应,容易导致爆聚,使吸水率下降,甚至无法得到产品,而吸盐倍率趋势与吸水倍率趋势有所不同。因此,要选择适宜的引发剂用量来保证产品既有较高吸水率又

有一定的耐盐性。

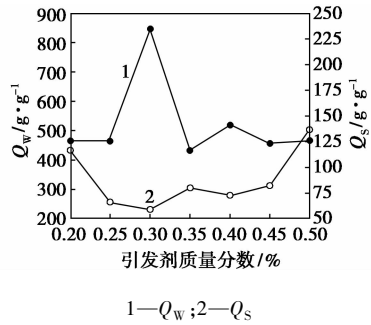


图4 引发剂浓度对 Q_w 和 Q_s 的影响

2.5 正交实验结果分析

为了得到吸水性能好的高吸水性树脂,以衣康酸和丙烯酰胺为原料,以淀粉为骨架,对复合黏土吸水树脂采用正交实验对合成配方进行优化调试。

配方优化实验是在单因素的基础上,固定反应温度70℃,单体总质量分数为25%,反应时间8h不变,改变其他因素考察淀粉/膨润土接枝衣康酸-丙烯酰胺复合吸水剂吸液性能与反应条件之间的关系。

实验选用正交实验进行合成条件优化,并以吸水倍数作为正交实验的优化指标。选用 $L_{16}(4^4)$ 正交实验表,以丙烯酰胺与衣康酸单体配比、衣康酸中和度、交联剂用量和引发剂用量作为4个因素,考查4个水平如表1进行实验。

表1 正交实验设计表头

| 水平 | 因素 A $m(\text{AM}):$ $m(\text{IA})$ | 因素 B 衣康酸 中和度/% | 因素 C 交联剂 质量分数/% | 因素 D 引发剂 质量分数/% |
|----|-------------------------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | 8.0:2.0 | 55 | 0.03 | 0.20 |
| 2 | 9.0:1.0 | 70 | 0.04 | 0.25 |
| 3 | 9.1:0.9 | 75 | 0.05 | 0.30 |
| 4 | 9.3:0.7 | 80 | 0.06 | 0.50 |

表2 给出 SBPIAAM 在蒸馏水、NaCl 溶液中表2 SBPIAAM 在蒸馏水和0.9%NaCl 溶液中吸液倍率的正交实验极差分析

| 因素 | A | | B | | C | | D | |
|-------|--------|------|--------|-------|--------|------|--------|-------|
| | ① | ② | ① | ② | ① | ② | ① | ② |
| k_1 | 122.75 | 56.8 | 546.50 | 73.3 | 511.00 | 71.8 | 604.75 | 67.0 |
| k_2 | 675.00 | 80.5 | 572.75 | 78.8 | 626.50 | 55.8 | 688.75 | 60.3 |
| k_3 | 861.75 | 87.8 | 587.75 | 60.8 | 585.75 | 94.0 | 587.25 | 101.0 |
| k_4 | 695.00 | 88.8 | 647.50 | 101.0 | 631.25 | 92.3 | 473.75 | 85.5 |
| R | 739.00 | 32.0 | 101.00 | 40.2 | 120.25 | 38.2 | 215.00 | 40.7 |

注:①蒸馏水、②NaCl 溶液。

吸液倍率的正交实验结果的极差分析。通过极差分析结果可得:实验范围内蒸馏水、0.9% NaCl 溶液中各因素对其吸液倍率的影响次序为:①蒸馏水: A > D > C > B; ②0.9% NaCl 溶液: D > B > C > A; 相应的最优配方条件分别是:蒸馏水 A₃B₄C₂D₂、0.9% NaCl 溶液 A₄B₄C₃D₃。

根据此 2 组最优配方再分别合成 SBPIAAM, 并进行吸液性能测试, 如表 3。综合考虑实验结果及实际应用环境得最佳配方 A₃B₄C₂D₂, 即上述正交实验中蒸馏水的最佳配方: 淀粉糊化温度为 70 ~ 75℃, 反应温度为 60 ~ 70℃, 反应时间 6 ~ 10 h, m(AM): m(IA) 为 9.1:0.9, 衣康酸中和度为 70%, 交联剂质量为单体质量的 0.05%, 引发剂质量为单体质量的 0.3%。

表 3 正交实验最优配方结果验证

| 配方 | 蒸馏水/g·g ⁻¹ | NaCl 溶液/g·g ⁻¹ |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------|
| A ₃ B ₄ C ₂ D ₂ | 960 | 158 |
| A ₄ B ₄ C ₃ D ₃ | 750 | 255 |

3 结语

(1) 首次采用淀粉/膨润土与衣康酸和丙烯酰胺复合合成二元接枝复合型淀粉类高吸水树脂。具有最高吸去离子水倍数为 960 g/g 聚合物, 具有最高吸 NaCl 溶液倍数为 758 g/g 聚合物, 并详细研究了合成此类淀粉高吸水性树脂的各种影响因素。

(2) 对于合成 SBPIAAM 复合吸水剂吸水性能适宜的反应条件为: 淀粉糊化温度为 70 ~ 75℃, 反应温度为 60 ~ 70℃, 反应时间 6 ~ 10 h, m(AM): m(IA) 为 9.1:0.9, 衣康酸中和度为 70%, 交联剂质量为单体质量的 0.05%, 引发剂质量为单体质量的 0.3%。

参考文献

- [1] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 李建颖. 高吸水与高吸油性树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] 王爱勤, 张俊平. 有机/无机复合高吸水性树脂[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 85 - 121.
- [4] 周明, 蒲万芬, 胡佩, 等. 淀粉接枝共聚高吸水性树脂的研究进展[J]. 现代化工, 2003, (11): 18 - 19.
- [5] 陈雪萍, 翁志学, 黄志明. 高吸水性树脂的结构与吸水机理[J]. 化工新型材料, 2002, 30(3): 19 - 21.
- [6] 吴玉凯. 淀粉接枝共聚丙烯酸及其盐吸水剂的制备方法: 中国, 1157295[P]. 1997 - 08 - 20.
- [7] Saroja N, Gowda L R, Tharanathan R N. Chromatographic determination of residual monomers in starch-g-polyacrylonitrile and starch-g-polyacrylate[J]. Chromatographia, 2000, 51(5): 345 - 348.
- [8] Athawale V D, Lele V. Recent trends in hydmgds based on srarch-graft-acrylic acid; A review[J]. Starch, 2001, 53: 7 - 13.
- [9] Fares M M, El-faqeh A S, Osman M E. Graft copolymerization onto starch: I. Synthesis and optimization of starch grafted with N-tert-butylacrylamide copolymer and its hydrogels[J]. Journal of Polymer Research, 2003, 10(2): 119 - 125.
- [10] 吴玉凯. 接枝淀粉超强吸水剂的研制(一)[J]. 商业科技开发, 1997, 10(3): 112 - 115.
- [11] 冯承, 张燕萍. 滚筒法制备交联羧甲基淀粉及其性能研究[J]. 食品工业科技, 2005, 26(3): 151 - 153, 179.
- [12] 龙明策, 王鹏, 郑彤, 等. 高吸水性树脂的微波辐射合成工艺及性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6): 205 - 208.
- [13] Willett J L, Finkenstadt V L. Reactive extrusion of starch-polyacrylamide graft copolymers using various starches[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2006, 14(2): 125 - 129.
- [14] Çelik M. Preparation and characterization of starch-g-polymethacrylamide copolymers[J]. Journal of Polymer Research, 2006, 13(5): 427 - 432.
- [15] 董奋强, 崔英德, 胡军楚, 等. 明胶-丙烯酸-丙烯酰胺可降解高吸水树脂的制备[J]. 现代化工, 2007, (7): 48 - 50.
- [16] 王艳菊, 温其标. 吸水性淀粉接枝共聚树脂[J]. 现代化工, 2001, (1): 62 - 64. ■

第二届化学反应工程大会即将在上海召开

中国化工信息中心在成功组织召开“2010 化学反应工程大会”的基础上, 决定联合清华大学化学工程系、华东理工大学联合化学反应工程研究所、浙江大学联合化学反应工程研究所、中国石油大学重质油国家重点实验室、武汉工程大学等单位召开“第二届化学反应工程大会”。本次大会由《现代化工》期刊社承办, 会议时间为 2011 年 7 月 20—22 日(20 日报到), 地点: 上海。本次大会为产学研结合的会议, 大会主题: 开发新型反应器和反应过程, 促进化

学反应工程可持续发展。大会将侧重自主创新技术在化学反应工业领域的应用、新型反应器的开发和放大、大型反应器的改造和优化、反应过程强化技术等, 会议将采取专家报告、技术交流、现场展示、论文征集、口头报告等多种形式的交流活动。欢迎国内外有关专家、技术科研人员以及相关化工生产企业的代表莅临。

会议网址: [http://www. xd hg. com. cn/crec/index. html](http://www.xd hg. com. cn/crec/index. html),

联系人: 童志勇, 010 - 64444125, tongzy@cheminfo. gov. cn。