

TEGDA 改性半纤维素-AA 高吸水树脂的合成及性能研究

刘方方¹, 张紫恒², 杜丛会², 吝秀锋²

(1. 河北科技大学纺织服装学院, 河北 石家庄 050018;
2. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要:以粘胶纤维生产过程中产生的半纤维素废碱液为基础原料, 丙烯酸(AA)为接枝单体, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)为交联单体, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ 为氧化还原引发体系, 采用水溶液聚合法合成了半纤维素-AA 高吸水树脂。在此基础上, 引入三乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)对其进行共聚改性, 合成半纤维素-AA-TEGDA 高吸水树脂, 考察了单体 TEGDA 添加量对树脂吸水率的影响, 并对比分析了树脂改性前后的吸盐水率和吸水速率。此外, 通过红外光谱分析及扫描电镜分析对 2 种树脂进行了结构表征。结果表明: TEGDA 改性合成的高吸水树脂较半纤维素-AA 高吸水树脂具有较高的吸水率和较快的吸水速率, 吸盐水率也有所提高。

关键词:半纤维素; 高吸水树脂; 三乙二醇二丙烯酸酯; 丙烯酸

中图分类号: TQ317

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)06-0109-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.06.026

Synthesis and properties of modified hemicellulose-AA super absorbent resin by TEGDA

LIU Fang-fang¹, ZHANG Zi-heng², DU Cong-hui², LIN Xiu-feng²

(1. College of Textile and Garments, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;
2. Institute of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: The hemicellulose-AA super absorbent resin is prepared by solution polymerization with hemicellulose alkali liquid as the raw material, acrylic acid as grafting monomer, *N,N'*-methylene bisacrylamide (NMBA) as cross linking agent and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ as the redox initiation system, which is then modified by adding triethylene glycol diacrylate (TEGDA) monomer. The effect of TEGDA on the coefficient of water absorption of hemicellulose-AA-TEGDA resin absorbent is explored. The coefficient of salt absorption and water absorption rate of hemicellulose-AA super absorbent resins before and after modification are compared. Infrared spectroscopy and scanning electron microscopy are also used to characterize the obtained super absorbent resins. The results show that TEGDA modified hemicellulose-AA super absorbent resin has higher water absorption and faster water absorption rate. The coefficient of salt absorption is also improved.

Key words: hemicellulose; super absorbent resin; triethylene glycol diacrylate; acrylic acid

高吸水性树脂(super-absorbent resin, SAR)是近年来迅速发展的一类新型功能高分子材料, 是一种含有羧基、羟基等强亲水性基团并具有一定交联度的水溶胀型高分子聚合物, 不溶于水也不溶于有机溶剂^[1-2]。树脂的网络结构能够吸收大量的水, 在适宜范围内, 高吸水性树脂三维空间网络的孔径越大, 吸水倍率越高^[3-5]。三乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)是一种含有非离子基团—酯基及双键的长链单体, 引入少量 TEGDA 单体至半纤维素分子链上, 可使高吸水树脂网络结构疏松, 网孔孔径增大, 在液过程中网络易伸展, 可有效提高树脂的吸水率及吸水速率, 且酯基与离子型基团(羧基等)可协同作用, 有助于提高吸水率及吸盐水率。

笔者以粘胶纤维生产过程中产生的半纤维素废

碱液为基础原料, AA 为接枝单体, NMBA 为交联单体, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ 为氧化还原引发体系, 采用水溶液聚合法分别合成了半纤维素-AA 高吸水树脂与 TEGDA 改性的半纤维素-AA 高吸水树脂, 并对合成的 2 种树脂的性能进行了比较。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

1.1.1 主要原料

半纤维素废碱液, 半纤维素质量浓度为 98 g/L, 碱的质量浓度为 28.8 g/L。

丙烯酸(AA)、三乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)、NaOH、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、NaHSO₃、NaCl 和乙醇均为分析纯; 实

验用水为二级纯净水。

1.1.2 主要设备及仪器

FTS-135 型傅里叶红外光谱仪,美国 BIO-RAD 公司生产;DHG-9245A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海齐欣科学仪器有限公司生产;HH-4 型数显恒温水浴锅,金坛市双捷实验仪器厂生产;AL204 型电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;S-4800 型扫描电镜,日立高新技术公司生产。

1.2 半纤维素高吸水树脂的合成

1.2.1 半纤维素-AA 高吸水树脂的合成

(1)原料复配

氢氧化钠溶液的配制:将 18 g 氢氧化钠溶于 100 mL 蒸馏水配制成 4.5 mol/L 的溶液,备用。

引发剂过硫酸铵的配制:将 0.45 g 过硫酸铵溶于 5 mL 蒸馏水配制成 0.09 g/mL 的溶液,备用。

NMBA 溶液的配制:将 0.2 g NMBA 溶于 10 mL 蒸馏水配制成 0.2 g/10 mL 的溶液,备用。

单体混合液的配制:5 g AA(中和度为 70%)与 0.2 g NMBA 溶液混合,备用。

(2)实验步骤

量取 5 mL 半纤维素废碱液、15 mL 蒸馏水,倒入烧杯,加入 0.21 g 还原剂——亚硫酸氢钠混合均匀,倒入带有机械搅拌及冷凝管的 300 mL 的四口烧瓶中,在恒温水浴锅中开始加热、搅拌,待温度达到 50℃ 后进行保温;加入预先配制好的 5 mL 引发剂溶液——过硫酸铵液(质量浓度为 0.09 g/mL),恒温搅拌 10 min 后,缓慢滴加 5 g AA(中和度为 70%)与 0.2 g NMBA 的单体混合液,约滴加 1 h,继续搅拌,恒温聚合反应 2 h 后,将产物倒入烧杯中,向烧杯内加入规定量的乙醇进行沉析,可析出白色胶状物,将其在 50℃ 下干燥 12 h,粉碎,然后用丙酮抽提 12 h,再次干燥后,得到交联的丙烯酸接枝半纤维素高吸水树脂。

1.2.2 半纤维素-AA-TEGDA 高吸水树脂的合成

按照 1.2.1 中所述的方法,在复配单体混合液时,加入一定量的 TEGDA,其他原料配置及实验步骤不变,制备半纤维素-AA-TEGDA 高吸水树脂。

2 分析测试方法

2.1 红外光谱分析

取定量半纤维素废碱液,加入其 3 倍体积的乙醇进行沉淀、洗涤,将沉淀物于 50℃ 下干燥 12 h,即得半纤维素颗粒状固体。取少量半纤维素固体与少量合成的半纤维素高吸水树脂,分别与 KBr 混合后

制片,采用 FTS-135 型傅里叶红外光谱仪进行傅里叶红外光谱分析。

2.2 扫描电镜分析

将被测样品用双面胶固定在支持网上,并喷金处理;测试时将喷金后的样品固定在试样支持器中,先置于真空室外,待达到一定真空度后,移到扫描电子显微镜的电子光路中,加速电压为 3 kV,观察并拍摄具有代表性的样品形貌。

2.3 树脂性能测试

2.3.1 吸水速率

采用滤袋法测吸水速率^[6]:称取 0.5 g 合成的树脂,放入 200 目的滤袋内,然后浸入已装蒸馏水的 500 mL 量筒内,隔一段时间取出袋子,观察量筒中剩余的水,可以得到吸水树脂不同时间吸收水分的体积。由于吸水性树脂在不同时间内吸收速度显著不同,所以可用吸水量与吸水时间的关系曲线来描绘不同时期的吸水速度。

2.3.2 吸水 and 吸盐水倍率

称取 0.5 g 树脂(质量记为 W_0),放入 200 目的滤袋中,置于 500 mL 的洁净烧杯内,加入足量的液体,待其吸液至饱和(多次称量,质量基本不变),将滤袋取出悬挂,至无液滴出现为止,取出滤袋中的凝胶,称重(质量记为 W_1),计算其吸液倍率(Q)^[7]:

$$Q = [(W_1 - W_0) / W_0] \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 TEGDA 添加量的确定

按照 1.2 中所述的方法合成半纤维素-AA-TEGDA 高吸水树脂,改变 TEGDA 的加入量并固定其他条件不变进行实验,探究 TEGDA 的加入量对树脂吸水性能的影响,如图 1 所示。

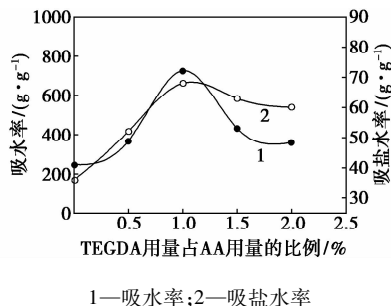


图 1 TEGDA 质量分数对树脂的吸水及吸盐水性能的影响

由图 1 可知,随着 TEGDA 质量分数的增加,树脂吸水率及吸盐水率均呈现先升高后降低的趋势。当 TEGDA 质量分数为 0 时,半纤维素-AA 高吸水

树脂的吸水率及吸盐水率均处于较低水平,分别为 229 g/g 和 36 g/g;当 TEGDA 质量分数为 1% 时,树脂吸水率及吸盐水率均达到最大值,分别为 724 g/g 和 67 g/g。这是由于引入单体 TEGDA (TEGDA 分子结构式如图 2 所示),大分子中醚键较多,分子链相对柔性更好,使得形成的树脂网状结构比较疏松,在进行吸液时,比较容易伸张,能够吸收更多的液体,且这种单体中含有非离子亲水基团—酯基和醚键,不仅增加了亲水基团数目和品种,还能有效降低盐效应和同离子效应^[8],有助于提高吸水率及吸盐水率。此外,TEGDA 可充当交联单体的作用,与 NMBA 同时起交联作用,单体 TEGDA 分子链较长,形成的交联网络较大,致使树脂吸水率较高。但其用量过多,树脂交联密度过大,形成的网孔孔径变小,在进行吸液时,交联网络不易伸张,从而导致吸水率及吸盐水率降低。

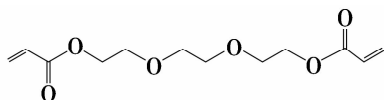


图 2 TEGDA 分子结构

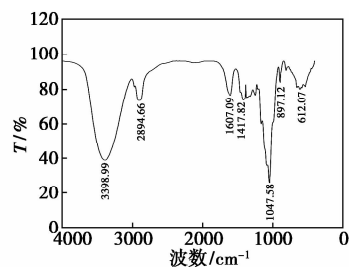
3.2 FT-IR 分析

将半纤维素、半纤维素-AA 高吸水树脂及半纤维素-AA-TEGDA 高吸水树脂分别与 KBr 混合后制样,采用 FTS-135 型傅里叶红外光谱仪进行傅里叶红外光谱分析。半纤维素、半纤维素-AA 高吸水树脂和半纤维素-AA-TEGDA 高吸水树脂红外光谱图如图 3 所示。

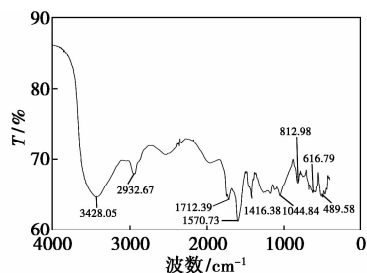
由图 3(a)、图 3(b)可知:图 3(b)在 3400 cm^{-1} 及 2900 cm^{-1} 附近处均有较强的吸收峰,前者是半纤维素结构中—OH 的伸缩振动引起的吸收峰,后者是半纤维素的 C—H 伸缩振动吸收峰,证明合成的树脂是半纤维素类物质;图 3(b)在 1045 cm^{-1} 附近处均有因木糖分子中的 C—O—C 吡喃环骨架振动引起的吸收峰,是由半纤维素中的阿拉伯木聚糖造成的。图 3(b)在 1712.39 cm^{-1} 处有吸收峰而图 3(a)没有,可以判定这是接枝丙烯酸的 C=O 伸缩振动造成的。因此,经以上对比分析可知,得到了目标产物—半纤维素-AA 高吸水树脂。

图 3(c)除保持半纤维素特征吸收峰外,还在 1570.30 cm^{-1} 处出现—COONa 特征吸收峰及在 1719.05 cm^{-1} 出现 C=O 的特征吸收峰,因此 C=O 特征吸收峰应为半纤维素分子链上所接枝的 AA 和 TEGDA 结构中的羰基伸缩振动吸收峰叠加而

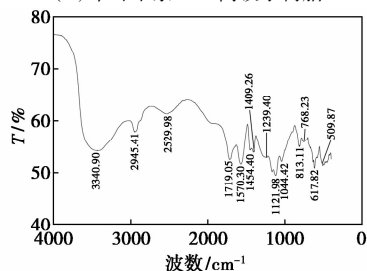
成,证明得到了目标产物—半纤维素-AA-TEGDA 高吸水树脂。



(a) 半纤维素



(b) 半纤维素-AA 高吸水树脂

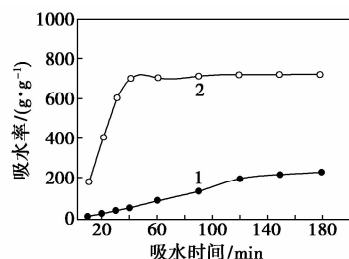


(c) 半纤维素-AA-TEGDA 高吸水树脂

图 3 半纤维素、半纤维素-AA 高吸水树脂和半纤维素-AA-TEGDA 高吸水树脂红外光谱图

3.3 树脂吸水速率对比分析

为了探究引入单体 TEGDA 对树脂吸水速率的影响,按照 2.3.1 中所述的操作步骤,将合成的半纤维素-AA 高吸水树脂及半纤维素-AA-TEGDA 高吸水树脂分别进行吸水速率测试,得到 2 种不同树脂吸水率随吸水时间的变化情况,结果如图 4 所示。

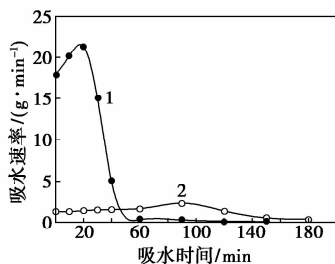


1—半纤维素-AA;2—半纤维素-AA-TEGDA

图 4 树脂吸水率随吸水时间的变化情况

吸水速率是指单位时间内树脂的吸水量,可宏观表征树脂吸水过程的快慢。为了对比 2 种不同树

脂的吸水速率,考察了引入 TEGDA 对树脂吸水速率的影响,在图 4 的基础上,利用 origin 软件对图中 2 条曲线进行数据拟合,然后分别对这两条拟合曲线的方程求导,2 种不同树脂各自的吸水速率曲线如图 5 所示。



1—半纤维素-AA;2—半纤维素-AA-TEGDA

图5 树脂吸水速率曲线图

由图 5 可知,2 种树脂的吸水速率均随吸水时间延长呈现先增大后逐渐减小的趋势。这是因为高吸水树脂的吸水过程为交联高聚物的溶胀过程^[9]。树脂在吸水前,大分子链是聚集在一起的,彼此交联形成三维网状结构,因而达到一定的紧固程度^[10]。当树脂遇水时,首先发生水分的扩散(物理吸附),即水分通过毛细管吸附和分散作用来实现向树脂的扩散,吸水速率较低。但是,随着吸水时间的增加,由于树脂网络内电离作用的发生,离子电离程度逐渐增大,网络内外的渗透压逐渐增大,树脂的吸水速率增大。随后,随着吸水量的增大,网络内外的渗透压逐渐减小,随着网络扩张的增加,其弹性收缩力也在增加,逐渐抵消了离子间的静电斥力,最终达到吸水平衡,因此吸水速率逐渐减小。

图 5 还表明,半纤维素-AA-TEGDA 高吸水树脂较半纤维素-AA 高吸水树脂吸水速率明显更快。半纤维素-AA-TEGDA 高吸水树脂在约 20 min 时,吸水速率达到最大,随后吸水速率逐渐降低;50 min 左右时,吸水速率接近为零,吸水接近饱和;而半纤维素-AA 高吸水树脂在约 90 min 时,吸水速率达到最大,随后逐渐降低,约 180 min 时,吸水速率接近为零,吸水接近饱和。这与前面分析的 TEGDA 单体分子链比 AA 更长且柔性较好,形成的树脂网状结构比较疏松,在进行吸水时更容易伸张等表现一致。

3.4 树脂扫描电镜分析

按照 2.2 中所述的方法,将合成的半纤维素-AA-TEGDA 高吸水树脂制得的试样进行电镜扫描分析,放大倍数为 30 000 倍,结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,添加 TEGDA 改性后的树脂表面凹凸不平,内部的孔隙较为致密,且孔径较大,约

0.2 μm,多层空间网络结构显著。同时树脂内部的孔隙与树脂表面的距离非常接近,由于高吸水树脂吸水部分依靠毛细管作用,故改性后的树脂吸水速率较快。

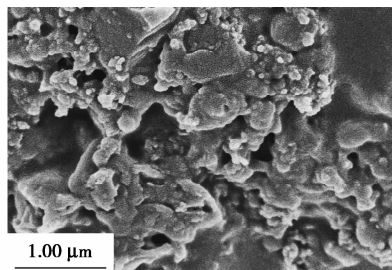


图6 半纤维素-AA-TEGDA 高吸水树脂的电镜扫描图

4 结论

(1)以粘胶纤维生产过程中产生的半纤维素废碱液为原料,采用水溶液聚合法合成了半纤维素-AA 高吸水树脂。在此基础上,引入 TEGDA 对其进行改性,当 TEGDA 质量为 AA 质量的 1% 时,合成的共聚改性树脂吸水率及吸盐水率达到最高,分别为 724 g/g 和 67 g/g,较半纤维素-AA 高吸水树脂吸水率提高了近 2 倍,吸盐水率提高了近 1 倍。

(2)通过对 2 种树脂的吸水速率对比可知,改性后的树脂吸水速率得到了显著提高,且吸水达到饱和时间也大幅缩短。

(3)改性后树脂经扫描电镜分析可知,改性树脂表面结构凹凸不平,孔隙数量较多,孔径较大,多层空间网络结构显著。

参考文献

- [1] 吴季怀,林建明.高吸水保水材料[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 何小维.高吸水性碳水化合物材料[M].北京:化学出版社,2006.
- [3] 林润熊,姜斌,黄毓礼.高吸水性树脂吸水机理的探讨[J].北京化工大学学报,1998,25(1):20-25.
- [4] 陆雪萍,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.
- [5] Flory P J. Principles of polymer chemistry[M]. New York: Cornell University Press, 1953.
- [6] 邹新禧.超强吸水剂[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [7] 辜英杰,邹伟权,闫世平.聚丙烯酸钠农用高吸水树脂的辐射制备与性能测试[J].核农学报,2005,19(2):113-116.
- [8] 江照洋.SA-IP-SPS 互穿网络高吸水树脂的合成与性能研究[D].西安:西安科技大学,2009.
- [9] 陈卫星.高吸水树脂的结构对吸水速率的影响研究[D].西安:西北工业大学,2001.
- [10] 马斐,程冬炳,王颖,等.聚丙烯酸类高吸水树脂的合成及吸水机理研究进展[J].武汉工程大学学报,2011,33(1):4-9. ■