

绿色耐盐性淀粉/膨润土基复合高吸水性树脂的制备

贺龙强, 胡 鹏, 刘中阳

(焦作大学化工与环境工程学院, 河南 焦作 454000)

摘要:利用水溶液聚合的方法制备了淀粉/膨润土/聚(丙烯酸-丙烯酰胺)复合高吸水性树脂。探讨了中和度、引发剂用量、交联剂用量、单体组成、膨润土及淀粉用量等反应条件对吸水率的影响。利用 FTIR 对树脂结构进行了表征、分析。最佳条件下制备的树脂吸水率高、耐盐性好, 在蒸馏水和 0.9% NaCl 溶液中的最大吸水率分别为 893.8 g/g 和 178.6 g/g。此外, 树脂的重复吸水率也有明显改善。

关键词:淀粉; 膨润土; 丙烯酸; 丙烯酰胺; 高吸水性树脂

中图分类号: TQ322.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)06-0066-04

Preparation of green and salt-tolerant composite super absorbent resin based on starch/bentonite

HE Long-qiang, HU Peng, LIU Zhong-yang

(College of Chemical Industry and Environment Engineering, Jiaozuo University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Starch/bentonite/poly(acrylic acid-acrylamide) composite super absorbent resin is synthesized by aqueous solution graft copolymerization. The effects of neutral degree of acrylic acid, initiator and crosslinker dosage, the amount of monomer, starch and bentonite on water absorption of resin are mainly discussed. The composite super absorbent resin is characterized by FTIR. Under optimal conditions, the water absorbency of super absorbent resin is 893.8 g/g in water and 178.6 g/g in 0.9% NaCl solution. The result shows that the super absorbent resin has higher water absorbency, stronger salt resistance and better repeated absorption rate.

Key words: starch; bentonite; acrylic acid; acrylamide; super absorbent resin

高吸水性树脂(SAR)是一种含有许多强亲水性基团并具有适度交联的功能高分子材料, 有很强的吸水性和保水性, 在农林园艺、荒漠防治、医疗卫生、工业水处理、石化、建筑堵漏等方面应用广泛^[1-3]。

淀粉接枝丙烯酸高吸水性树脂是一种传统的可降解树脂, 淀粉经糊化处理, 分子间氢键断裂, 活性提高, 然而由于存在着耐盐性差、凝胶强度低、价格偏高等缺陷而使其应用受限。无机/有机复合类高吸水性树脂可以有效改善树脂的吸水保水性、耐盐性、凝胶强度、热稳定性等性能, 而且还可以扩大无机黏土矿物的应用, 降低成本, 利于工业化生产^[4]。近年来无机/有机复合类高吸水性树脂的研究逐渐为人们所关注^[5]。

膨润土(BT)是一种以蒙脱石为主要成分的硅酸盐矿物, 蒙脱石的结构特性决定了膨润土具有较高的阳离子交换容量、膨胀性、吸附性和分散性, 使之能够有效地分散在有机单体中进行共聚而制备出无机/有机复合类高吸水树脂, 提高综合性能^[6]。

笔者采用水溶液聚合的方法, 以淀粉为原料, 以丙烯酸、丙烯酰胺为有机单体, 在此基础上引入来源广泛、价格低廉的膨润土制备淀粉/膨润土/聚(丙烯酸-丙烯酰胺)复合高吸水性树脂。重点考察了工艺条件对树脂吸水性能的影响, 并对结构进行了表征、分析。

1 实验部分

1.1 实验药品

钠基膨润土(BT), 化学纯, 巩义市元亨净水材料厂生产; 淀粉, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心生产; 丙烯酸(AA), 分析纯, 天津市博迪化工有限公司生产; 丙烯酰胺(AM), 分析纯, 临海化工厂生产; 过硫酸钾(KPS), 分析纯, 北京化工厂生产; *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产。

1.2 高吸水性树脂的制备

将一定量的淀粉加入到带有搅拌器、温度计、冷

凝管的三口烧瓶内,加入适量的蒸馏水,90℃搅拌糊化30 min,冷却至60℃;在控制AA+AM总量为12 g的情况下,将适量BT用AA充分浸润分散,用30%的NaOH溶液将AA中和至一定中和度,冷却至室温,搅拌状态下加入适量的AM;将得到的混合液加入三口烧瓶中与糊化淀粉混合;水浴加热,充分搅拌状态下加入适量的引发剂KPS和交联剂MBA,70℃恒温聚合一定时间出料;将产物取出干燥、粉碎,过200目筛,得吸水树脂。

1.3 性能测试

1.3.1 吸水倍率测试

树脂在去离子水或0.9% NaCl盐溶液中的吸水率按文献[7]中所述方法进行。

1.3.2 多次反复吸水能力测试

将充分吸水的树脂烘干,第2次测试其吸水率,然后将第2次充分吸水的树脂烘干并进行第3次吸水测试,重复5次测试吸水率。

2 结果与讨论

2.1 实验条件对高吸水性树脂的影响

2.1.1 丙烯酸中和度的影响

丙烯酸中和度与吸水率的关系如图1所示。

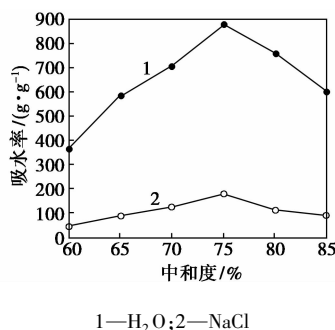


图1 AA中和度对树脂吸水率的影响

由图1可知,吸水树脂在蒸馏水和盐水中的吸水率变化趋势基本相同,均是随丙烯酸中和度的增加呈现出先增加后减小的趋势,中和度为75%时,吸水率最大。中和度较小时,体系酸性强,AA单体活性高,聚合速率过快,易形成副产物酸酐,不利于树脂的合成。同时中和度较小,高分子链上的一COOH的电离程度较低,体系所带负电荷较少,网链伸展困难,渗透压和静电斥力较小,吸水率较低。此后,随中和度的增大,高分子链上一COOH的电离程度增加,分子链伸直,网络扩张,渗透压增大,吸水率增加。但当中和度过大时,网链体系的离子强度增大,阻止了一COOH的进一步电离,分子链难以伸

展,吸水率降低。同时碱性太大,淀粉水解,破坏骨架基体,也使得树脂的吸水率降低。实验结果表明,丙烯酸中和度以75%为宜。

2.1.2 引发剂质量分数的影响

引发剂质量分数对吸水率的影响如图2所示。

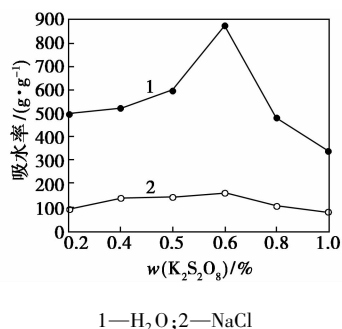


图2 引发剂质量分数对树脂吸水率的影响

由图2可知,引发剂质量分数小于0.6%时,随引发剂质量分数的增加,吸水率增加;质量分数大于0.6%时,随质量分数的增加,吸水率反而减小。这是由于引发剂用量较少,引发速率慢,单位时间内产生的活性中心数少,接枝点少,接枝率低,体系网络稀疏,树脂吸水率低;引发剂用量较多,引发速率快,大分子活性中心和接枝链较多,接枝率高,网络结构较为合适,吸水率大;但引发剂用量过多,引发速率过快,接枝点过多,接枝链长度变短,体系网状结构过于紧凑,树脂吸水率低。用量过多,产物局部自交联得不到高吸水性树脂,甚至爆聚^[8]。综合考虑,引发剂最佳质量分数为0.6%。

2.1.3 交联剂质量分数的影响

交联度与立体网络的网格空间大小密切相关,直接影响树脂的吸水能力,而交联度的大小取决于交联剂的用量^[9]。交联剂质量分数对树脂吸水性的影响如图3所示。

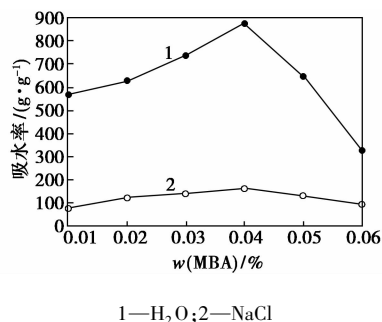


图3 交联剂质量分数对树脂吸水率的影响

由图3可知,随交联剂质量分数的增加,树脂的吸水率先增大后减小。这是由于交联剂用量较少时,体系产生的交联点少,网格过大,网状结构较为

疏松,吸水率低;用量过大,体系交联密度过大,网格微孔过小,三维网状结构过于紧密,溶胀时水分子不易渗透进入,树脂吸水率低。实验结果表明,交联剂质量分数以 0.04% 为宜。

2.1.4 单体质量比的影响

环境中的水分往往含有一定的盐分,提高树脂的耐盐性甚为重要。有文献研究表明,高分子链上引入大量的非离子性亲水基团酰胺基,不但能保持高吸水性,而且有高的抗盐能力^[10]。在其他条件不变情况下,AM 与 AA 质量比对树脂吸水率的影响如图 4 所示。

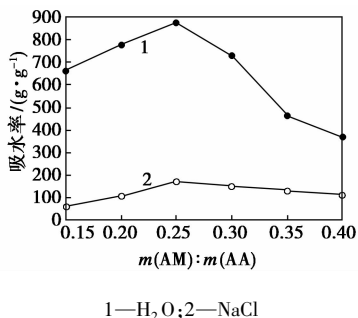


图 4 AM 与 AA 质量比对树脂吸水率的影响

从图 4 可知,随 AM 与 AA 质量比的增大,吸水率呈现出先增大后减小的趋势,在质量比为 0.25 时,吸水率最大。AM 与 AA 质量比较小时,随丙烯酰胺用量增加,非离子型亲水基团—CONH₂ 数量增加,与离子型亲水性基团—COONa 产生协同作用,树脂吸水率增加;但—CONH₂ 毕竟为非离子型的亲水基团,虽然 pH 和盐浓度对其影响不大,但亲水性却小于—COONa,因此当 AM 与 AA 的质量过大时,—CONH₂ 较—COONa 的亲水性小的缺陷就表现得比较明显,造成吸水率下降。同时 AM 量大,高分子链上的负电荷较少,静电斥力较弱,造成网络微孔减小,使树脂的吸水能力和耐盐性降低。所以 AA 与 AM 质量比为 0.25 较为适宜。

2.1.5 淀粉用量的影响

淀粉分子是吸水树脂网络结构的基本骨架,用量多少直接影响骨架形态及吸水率高低。淀粉质量分数对吸水率的影响如图 5 所示。

由图 5 可知,淀粉的最佳质量分数为 14%。原因是用量较小时,淀粉分子上活性中心数少,接枝率低,不利于淀粉骨架和单体接枝共聚,交联网状结构过于疏松,吸水率较低;但淀粉用量过多,淀粉分子上产生的活性中心数过多,接枝链过短,网络微孔过小,交联网状结构不甚理想,吸水率小。所以淀粉的

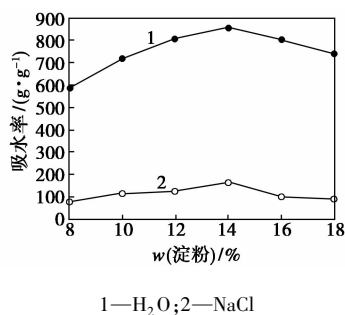


图 5 淀粉质量分数对树脂吸水率的影响

最佳质量分数为 14%。

2.1.6 膨润土用量的影响

钠基膨润土表面和层间因含有大量亲水性的—OH 和 Si—O 基而具有一定的吸水性,但与高吸水树脂相比,吸水率甚小。膨润土质量分数对吸水树脂的影响如图 6 所示。

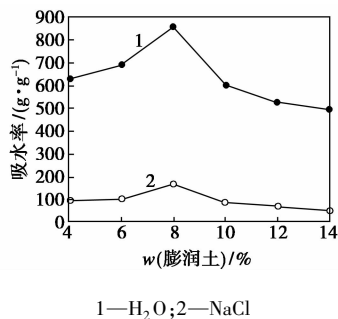


图 6 膨润土质量分数对树脂吸水率的影响

由图 6 可知,钠基膨润土质量分数为 8% 时,吸水率达最大,用量大于或小于 8%,吸水率都将减小。膨润土与高吸水性树脂的共混存在着 3 个层次的混合^[11]:一般充填式的混合;表面接枝聚合;层间或结构内的结合。当膨润土质量分数较少时,膨润土表现出强烈的分散性,其表面上的亲水性基团(如—OH、Si—O)与聚合体系中的亲水性基团(如—CONH₂、—COOH)相互协同,促进树脂对水的吸收;同时亲水性基团在参与接枝共聚的同时还起了交联点的作用,使体系的网状结构较为理想,也使得树脂对水有较大的吸收。但当膨润土质量分数过大时,分散不均匀,容易聚集成团,膨润土在起交联作用的同时,未参与反应的膨润土更多的是起物理填充作用,导致交联点和交联度过大,进而抑制了分子链的伸展,水分子不易扩散进入,从而降低了吸水率。因此膨润土的最佳质量分数为 8%。

2.2 树脂综合性能测试与红外谱图分析

2.2.1 吸水性能测试

在最优条件下制备树脂并对其性能进行测试,

结果如表1所示。

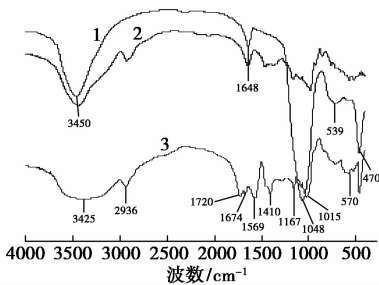
表1 吸水树脂多次重复吸水的吸水能力

吸水率/ ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (去离子水)	吸水率/ ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (0.9% NaCl 溶液)	重复5次吸 水率/($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (去离子水)	重复5次吸水率/ ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (0.9% NaCl 溶液)
893.8	178.6	865.3	137.9

从表1可以看出,树脂有高的吸水性和强的耐盐性,吸水率可达 893.8 g/g (对蒸馏水)和 178.6 g/g (对0.9% NaCl 溶液),重复5次吸水率稍有减小说明有一定的保水性、耐热性。

2.2.2 红外谱图分析

膨润土、淀粉和高吸水性树脂的 FTIR 谱图如图7所示。



1—膨润土;2—淀粉;3—高吸水性树脂

图7 FTIR 谱图

由图7谱线1可知, 3450 cm^{-1} 左右的峰为膨润土中—OH 伸缩振动峰, 1648 cm^{-1} 为膨润土结合水的—OH 弯曲振动峰,而 1048 、 539 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 处的峰分别为 Si—O 的伸缩振动峰、Si—O—Al 和 Si—O—Si 弯曲振动吸收峰。对比谱线1、谱线3可知,膨润土的 Si—O—Al 和 Si—O—Si 弯曲振动吸收峰在谱线3中出现,说明树脂中含有膨润土的结构特征;谱线1中, 1048 cm^{-1} 处的吸收峰在谱线3中消失,说明在引发剂作用下,膨润土结构发生了变化,进行了共聚反应。对比谱线2和谱线3可知,谱线3中 2936 cm^{-1} 为淀粉及产物中饱和—CH₂ 的反对称伸缩振动的吸收峰; 1674 、 1015 、 570 cm^{-1} 附近均出现淀粉的特征吸收峰,说明吸水树脂产物中含有淀粉骨架;由于淀粉有一定的亲水性,因而谱线2于 1648 cm^{-1} 处出现水分的吸收峰;谱线3于 3425 cm^{-1} 处有宽峰出现,说明树脂中不仅含有—OH,而且也说明树脂中引入了一—NH₂;谱线3中, 1720 cm^{-1} 和 1674 cm^{-1} 的吸收峰为树脂中羧酸基和酰胺基中的羰基伸缩振动吸收峰, 1569 cm^{-1} 为树脂中酰胺 II 带的特征吸收峰,而 1410 cm^{-1} 处的吸收峰则为树脂中—COO⁻ 的对称

伸缩振动吸收峰。以上分析表明,膨润土、淀粉与丙烯酸和丙烯酰胺进行了接枝共聚,形成了吸水产物。

3 结论

(1)以膨润土为原料,通过水溶液聚合的方法制备复合高吸水性树脂的最佳工艺条件为:引发剂过硫酸钾为单体质量的0.6%,交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为单体质量的0.04%,丙烯酸中和度为75%,淀粉占单体质量的14%,膨润土为单体质量的8%,丙烯酰胺与丙烯酸的质量比为0.25,聚合温度为 70°C 。

(2)FTIR 分析表明合成了高吸水性树脂。最优工艺条件下制备的树脂具有高的吸水性和强的耐盐性,在蒸馏水和0.9% NaCl 溶液中的吸水率分别可达 893.8 g/g 和 178.6 g/g 。重复5次吸水率稍有降低说明树脂有好的保水性、高的耐热性。

(3)非离子型亲水基团—CONH₂ 和离子型亲水基团—COO⁻ 的协同作用提高了树脂的吸水性和耐盐性;膨润土、淀粉与丙烯酸和丙烯酰胺接枝共聚有效综合了无机物和有机物的优点,不仅降低成本,而且改善复合吸水树脂的综合性能。

(4)淀粉含有营养元素,膨润土本身为黏土岩类物质,农用方面更有一定的潜在价值。

参考文献

- [1] 钟亚兰. 绿色高吸水性树脂的研究进展[J]. 化工新型材料, 2010,38(6):13-15.
- [2] 谢华飞,贾振宇,尹国强,等. 合成系绿色高吸水树脂研究进展[J]. 材料导报,2011,(3):79-82,106.
- [3] 张立颖,梁兴唐,潘宁,等. 机械活化淀粉基膨润土复合高吸水树脂性能的研究[J]. 精细化工,2014,31(5):551-596.
- [4] 薛锋锋. 耐盐性有机膨润土/丙烯酸共聚物复合高吸水保水材料的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2012:3-4.
- [5] 梁瑞婷,李锦凤,周新华,等. 凹凸棒/膨润土/聚丙烯酸钠复合吸水树脂的合成及其吸水速率[J]. 化工新型材料,2008,36(3):36-38.
- [6] 程志强,马琦,康立娟,等. 微波辐射合成聚丙烯酸钠/膨润土复合高吸水树脂结构及性能研究[J]. 中国塑料,2012,26(5):58-63.
- [7] 李铭杰,李仲谨,郝明德,等. AC/XG-g-PAA 复合高吸水性树脂的制备及性能研究[J]. 精细化工,2010,27(10):947-952.
- [8] 张健,孙民伟,张乐,等. 高吸水性树脂的耐盐性与凝胶强度的改善的研究[J]. 石油化工,2002,31(12):994-997.
- [9] 张春兰,苏秀霞,李仲谨. 梧桐树叶制备吸水性树脂的研究[J]. 化工新型材料,2007,35(12):44-46.
- [10] 王丹,商士斌,宋湛谦. 高吸水树脂耐盐性的改进方法[J]. 东北林业大学学报,2006,34(3):95-97.
- [11] 龙飞,张兰,何顺爱,等. 膨润土-高吸水性复合树脂的制备[J]. 桂林工学院学报,2004,24(2):211-214. ■