

淀粉类高吸水性树脂基水晶花泥的制备及性能研究

韩明虎 胡浩斌 武 芸 张腊腊 王玉峰

(陇东学院化学化工学院,庆阳 745000)

摘 要 以可溶性淀粉、丙烯酸为原料,硫代硫酸钠、过硫酸钾为引发剂, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,氢氧化钠溶液为中和剂,采用自由基聚合法制备淀粉类高吸水性树脂。采用单因素控制变量法探讨反应温度、丙烯酸中和度、淀粉乳浓度、单体用量、糊化时间和糊化温度对产物吸水倍率的影响。结果表明:淀粉类高吸水性树脂材料水晶花泥制备的最佳工艺条件为:反应温度 55°C , $\text{pH}=6.5$,淀粉乳浓度 12% ,单体淀粉质量比 $2:1$,糊化时间 30min ,糊化温度 80°C 。在室温下吸水放置 17h ,材料的最大吸水率 41.2220g/g 。

关键词 淀粉,丙烯酸,高吸水性树脂,单因素控制变量试验

Preparation and performance of starch with superabsorbent resin matrix artificial soil suction water-retaining material

Han Minghu Hu Haobin Wu Yun Zhang Lala Wang Yufeng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Longdong University, Qingyang 745000)

Abstract With starch and acrylic acid as main raw material, sodium thiosulfate and potassium persulfate as initiator, N,N' -methylene-bis-acrylamide as crosslinker, sodium hydroxide solution as neutralizer, the starch superabsorbent material was developed by radical polymerization. The effects of reaction temperature, neutralization degree of acrylic acid, starch milk concentration, monomer dosage, gelatinization time and gelatinization temperature on the water absorption capacity of product were investigated by single factor controlled variable method. The results indicated that temperature of 55°C , acrylic acid neutralization degree $\text{pH}=6.5$, starch milk concentration was 12% , and ratio of acrylic acid to starch was $2:1$, gelatinization time for 30min , gelatinization temperature was 80°C , Which were the best preparation condition of superabsorbent. The maximum water absorption was 41.2220g/g after 17h at room temperature.

Key words starch, acrylic acid, high absorbent resin, single factor control variate test

高吸水树脂(SAP)是 20 世纪 60 年代出现的一种含大量强亲水基团且具有三维网络结构的新型高分子功能材料^[1]。SAP 具有吸水倍率高、保水能力强、吸水速率快、耐光性和耐热性好等优点^[2-3],在农艺园林增产、沙漠生态改造、个人卫生护理、管道密封防漏、食品贮存保鲜和环保污水处理等方面应用广泛且效益良好,越来越受到人们的重视^[4-6]。其中,淀粉接枝共聚物因能综合两种均聚物的优越性能而成为 SAP 产品领域的重点研究方向^[7-8]。

多年来,国内外 SAP 系新产品和新技术层出不穷。如开创淀粉接枝 SAP 新研究领域的淀粉-丙烯腈共聚物;率先实现市场化、工业化的淀粉-聚丙烯腈共聚物;不需皂化水解、工艺简单、安全无毒、吸水

和保水性能良好,日益成为淀粉类 SAP 主导产品的淀粉-聚丙烯酸接枝共聚物^[9-10];进展迅速的反相悬浮聚合淀粉接枝丙烯酸(盐)、淀粉接枝多单元单体类树脂、复合型淀粉接枝树脂等^[11]。但因影响材料吸水保水性能的因素较多,各类产品依然存在反应不易控制、成本高、能耗大、安全性低和生物降解性差等不同程度的缺陷^[12-13]。因此,开发一种性能优越、适用范围广的高吸水性材料势在必行^[14]。水晶花泥又称聚丙烯酸钠,作为一类在种植和净化空气方面成本低廉、安全可靠的 SAP,受到了众多研究人员关注^[15]。

针对目前各类 SAP 材料存在的一些问题,本研究以可溶性淀粉为主要原料,加入引发剂、交联剂和

中和剂,采用自由基聚合法制备成本低廉、工艺简单、吸水快、安全环保、附加值高的淀粉类 SAP 基水晶花泥,讨论分析 6 个主要因素对其吸水倍率的影响,测试吸水性能并用红外光谱对其结构进行表征。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

可溶性淀粉(马铃薯淀粉),甘肃圣大方舟马铃薯变性淀粉有限公司;氢氧化钠、硫代硫酸钠,均为 AR,天津市百世化工有限公司;过硫酸钾(KPS,分析纯),西安化学试剂厂; 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;丙烯酸(AA,分析纯),天津市博迪化工有限公司。

恒速电动搅拌器(JJ-1 型),菏泽市石油化工学校仪器设备厂;电热恒温水浴锅(HH-Z 型),上海医疗器械五厂;电热鼓风干燥箱(DHG-9070A 型),上海仪器精密实验设备有限公司;傅里叶变换分光光度计(FT-IR, 8400S 型),苏州奥科计量仪器有限公司。

1.2 高吸水性树脂制备工艺流程

淀粉类高吸水性树脂基水晶花泥制备工艺流程见图 1。

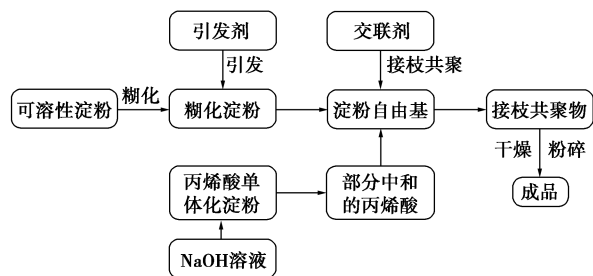


图 1 制备工艺流程图

1.3 SAP 的制备

将 11.07g 可溶性淀粉与一定量的蒸馏水均匀搅拌,混合成一定浓度的淀粉乳溶液置于三口烧瓶中,在恒温水浴锅中搅拌加热至 80℃进行糊化。当淀粉糊化完成后,降温至 55℃,加入引发剂,反应 3min,加入交联剂,继续反应 3min,加入丙烯酸(钠)溶液(用 25%的 NaOH 溶液中和到一定 pH)进行接枝共聚反应 1h,将产物置于编好号的烧杯中在 120℃干燥箱中干燥 24h。

1.4 吸水倍率的测定

采用筛网自然过滤法测定 SAP 的吸水倍率^[16]。准确称取 0.1g 干燥后的树脂样品于烧杯中,加入 500mL 蒸馏水,室温下吸水 17h 待树脂达

到溶胀平衡后,过 200 目不锈钢网筛,并静置 30min,滤去多余水分,然后称量出溶胀样品的质量。按照式(1)计算树脂的吸水倍率。

$$\text{吸水倍率} = (m_{\text{凝胶}} - m_{\text{干燥样品}}) / m_{\text{干燥样品}} \quad (1)$$

式中, $m_{\text{凝胶}}$ 为干燥样品吸水后凝胶的质量,g; $m_{\text{干燥样品}}$ 为干燥样品的质量,g。

1.5 FT-IR 表征

分别称取 5mg 可溶性淀粉和 SAP,与 100mg 溴化钾混合研匀,压片,放入样品室,测定各自的 FT-IR 谱图。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验设计

保持引发剂用量和交联剂用量分别占淀粉质量的 2.5%和 0.83%,采用单因素控制变量法^[17],每个因素取 5 个水平,考察反应温度、丙烯酸中和度(pH)、淀粉乳浓度、单体用量(丙烯酸)、糊化时间和糊化温度 6 个主要因素对 SAP 吸水倍率的影响。

2.1.1 反应温度的影响

在淀粉乳浓度为 12%,丙烯酸中和度 pH = 6.5,单体与淀粉质量比为 2:1,糊化温度 80℃,糊化时间 30min 的条件下,考察反应温度对 SAP 吸水倍率的影响,结果见图 2。

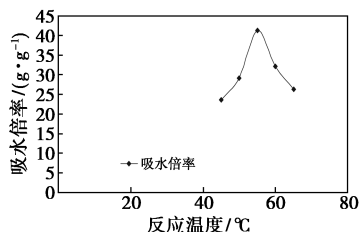


图 2 反应温度对 SAP 吸水倍率的影响

由图可知,随着反应温度的升高,SAP 的吸水倍率先增大后减小,55℃时 SAP 的吸水倍率达到最大。反应温度低于 55℃时,随着温度的下降,引发作用减小,使接枝率降低,接枝支链较长,影响了材料分子三维空间网络的形成,导致 SAP 吸水倍率减小。反应温度高于 55℃时,随着温度的升高,引发速率加快,接枝速率和均聚反应速率增加,产物的接枝支链变短,使反应过程很难控制,容易出现暴聚或部分产物的自交联反应,导致 SAP 的吸水倍率减小。因此,确定最佳反应温度为 55℃。

2.1.2 丙烯酸中和度(pH)的影响

在淀粉乳浓度为 12%,单体与淀粉质量比为 2:1,反应温度 55℃,糊化温度 80℃,糊化时间 30min 的条件下。考察丙烯酸中和度(pH)对树脂

吸水倍率的影响,结果见图3。

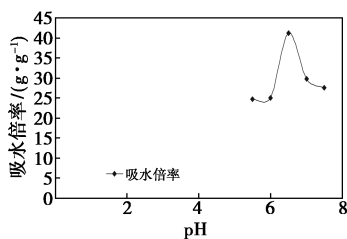


图3 丙烯酸中和度(pH)对SAP吸水倍率的影响

由图可知,随着丙烯酸中和度(pH)的增大,SAP的吸水倍率先增大后减小,pH=6.5时,SAP的吸水倍率达到最大。当pH<6.5时,随着pH的减小,丙烯酸的活性逐渐提高,体系的酸性环境有利于聚合反应的发生,能够形成高度交联的聚合物,但酸性过大将导致产物中—COOH含量增加,易产生链间氢键和自交联反应,而且—COONa等亲水基团的数量减少,直接导致SAP吸水倍率减小。当pH>6.5时,随着pH的增大,反应体系的碱度增强,强碱环境使引发剂不能正常分解,不利于接枝共聚反应的进行,且产品中—COONa基团的含量过多,使聚合物的水溶性增大,也会引起SAP吸水倍率的减小。因此,确定丙烯酸中和度最佳pH=6.5。

2.1.3 淀粉乳浓度的影响

在单体与淀粉质量比为2:1,pH=6.5,反应温度55℃,糊化温度80℃,糊化时间30min的条件下,考察淀粉乳浓度对SAP吸水倍率的影响,结果见图4。

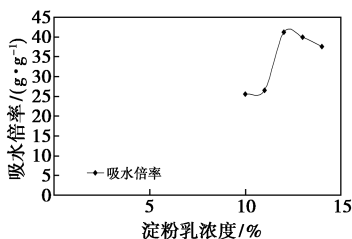


图4 淀粉乳浓度对SAP吸水倍率的影响

由图可知,随着淀粉乳浓度的增加,SAP的吸水倍率先增大后减小,淀粉乳浓度为12%时,SAP的吸水倍率达到最大。当淀粉乳浓度低于12%时,分析产物形态和干燥吸水后的凝胶状态可知,淀粉乳浓度的降低将引起整个反应体系浓度降低,产物黏度变小,反应速率降低,交联反应难以发生,且水溶性产物比例增多,引起SAP的吸水倍率减小。淀粉乳浓度高于12%时,随着淀粉乳浓度的升高,反应物浓度和黏度变大,自由基发生过度交联反应,使SAP的吸水倍率减小;另一方面,淀粉乳浓度过

大,使淀粉糊化不均匀,交联反应不易发生,同样导致SAP吸水倍率减小。因此,确定最佳淀粉乳浓度为12%。

2.1.4 单体与淀粉质量比的影响

在淀粉乳浓度为12%,pH=6.5,反应温度55℃,糊化温度80℃,糊化时间30min的条件下,考察单体与淀粉质量比对SAP吸水倍率的影响,结果见图5。

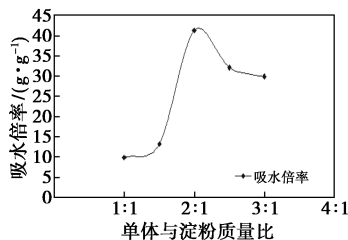


图5 单体与淀粉质量比对SAP吸水倍率的影响

由图可知,随着单体用量的增加,SAP的吸水倍率先增大后减小,当单体与淀粉质量比为2:1时,SAP的吸水倍率达到最大。单体与淀粉质量比小于2:1时,随着单体用量的减小,淀粉的用量相对增大,引发剂的引发效率降低,使形成的淀粉自由基减少,淀粉与单体聚合后交联度降低,产物的接枝支链较少或较短,黏度变小,吸水后聚合物水溶性增加,引起树脂吸水倍率减小。单体与淀粉质量比大于2:1时,随着单体用量增大,淀粉的用量相对减小,产生的自由基减少,单体发生均聚反应,接枝支链过长,接枝效果下降,交联密度降低,产物呈凝胶状,树脂吸水倍率减小。因此,确定单体与淀粉的最佳质量比为2:1。

2.1.5 糊化时间的影响

在淀粉乳浓度为12%,pH=6.5,反应温度为55℃,单体与淀粉质量比为2:1,糊化温度80℃的条件下,考察糊化时间对SAP吸水倍率的影响,结果见图6。

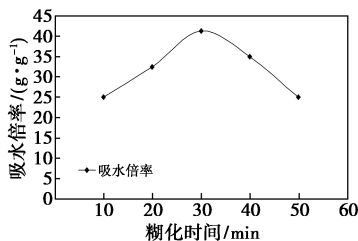


图6 糊化时间对SAP吸水倍率的影响

由图可知,随着淀粉糊化时间的增加,SAP的吸水倍率先增大后减小,当糊化时间为30min时,SAP的吸水倍率达到最佳值。一般糊化时间越长,

糊化程度越大,淀粉的活性就越高,接枝聚合反应越容易发生,共聚产物逐渐增多,吸水能力增大。当糊化时间低于 30min 时,由于糊化时间较短,反应不完全,接枝率较低,丙烯酸自聚性增大,产物水溶性增加,部分原料残留,导致树脂吸水倍率减小。当糊化时间高于 30min 时,糊化时间过长容易引起副反应的发生,从而破坏淀粉分子结构,加速淀粉的老化,而且树脂材料分子空间网络结构太紧密,也会降低材料的吸水倍率。因此,确定最佳糊化时间为 30min。

2.1.6 糊化温度的影响

在淀粉乳浓度为 12%, pH=6.5, 反应温度为 55℃, 单体与淀粉质量比为 2:1, 糊化时间为 30min 的条件下, 考察糊化温度对 SAP 吸水倍率的影响, 结果见图 7。

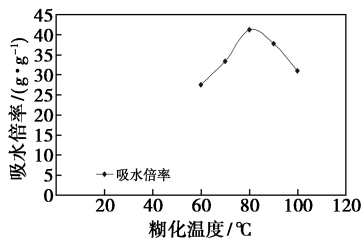


图 7 糊化温度对 SAP 吸水倍率的影响

由图可知,随着淀粉糊化温度的升高,SAP 的吸水倍率先增大后减小,温度为 80℃ 时,SAP 的吸水倍率达到最大值。通常随着温度的升高,扭曲的淀粉分子链容易伸直,淀粉吸水溶胀后分子结构遭到破坏,与单体接触面积增加,促进了接枝聚合反应的进行。温度低于 80℃ 时,随着温度的下降,扭曲的淀粉分子链很难伸直,淀粉吸水溶胀后与单体接触面积减小,不利于接枝反应的进行,导致 SAP 的吸水倍率减小。温度高于 80℃ 时,随着温度的继续上升,过高的温度会导致 SAP 迅速老化,接枝聚合反应难以进行,使其吸水倍率减小。因此,确定最佳糊化温度为 80℃。

综上,淀粉类高吸水性树脂材料水晶花泥制备的最佳工艺条件为:反应温度 55℃, pH=6.5, 淀粉乳浓度 12%, 单体淀粉质量比 2:1, 糊化时间 30min, 糊化温度 80℃。依据 1.4 测定计算 SAP 的最大吸水率为 41.2220g/g。制备的水晶花泥为橙黄色孔状固体,捣成碎块后的水晶花泥为橙黄色片状或孔状,吸水后的水晶花泥为质地柔软的微黄色凝胶状。

2.2 FT-IR 分析

可溶性淀粉和 SAP 的 FT-IR 谱图见图 8。由

图可知,可溶性淀粉在 3446cm⁻¹ 处有 O—H 的伸缩振动吸收峰(宽,s),2929cm⁻¹ 处有 C—H 的伸缩振动(m),1080、1018 和 997cm⁻¹ (s) 处有 C—O—C 的伸缩振动(淀粉的 3 个吸收峰之一),在 1558cm⁻¹ 处没有特征吸收峰。SAP 在 1558cm⁻¹ 处有明显的 C=O 特征吸收峰,这证明丙烯酸聚合物支链在聚合物中存在,同时在 1107、1026 和 991cm⁻¹ 等处出现了可溶性淀粉的特征吸收峰。因此,该共聚物确为淀粉与丙烯酸接枝共聚物。

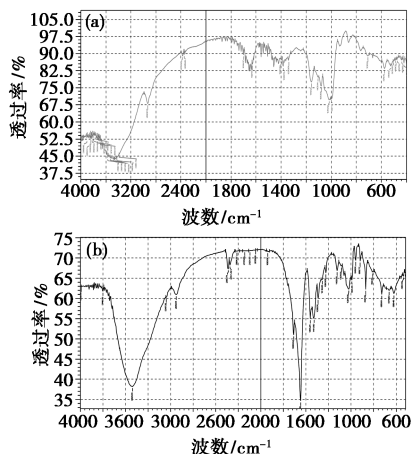


图 8 可溶性淀粉(a)和 SAP(b)的 FT-IR 谱图

3 结论

(1)制备淀粉类高吸水树脂材料水晶花泥的最佳工艺条件为:反应温度为 55℃, pH=6.5, 淀粉乳浓度为 12%, 单体与淀粉质量比为 2:1, 引发剂用量和交联剂用量分别占淀粉质量的 2.5% 和 0.83%, 糊化时间为 30min, 糊化温度为 80℃。

(2)以来源丰富、经济环保、降解性好的可溶性淀粉为原料,采用工艺操作简单、反应容易控制的自由基聚合法,制备的淀粉类高吸水树脂材料水晶花泥对蒸馏水的最大吸水率为 41.2220g/g。

(3)FT-IR 谱图显示合成出了淀粉与丙烯酸接枝共聚物,该树脂的吸水 and 保水能力较好,色泽通透美观,在农艺园林方面有很好的市场应用价值。

参考文献

- [1] 邱海霞,于九皋,林通.高吸水性树脂[J].化学通报,2003,59(9):598-605.
- [2] Elliott J E, Macdonald M, Nie J, et al. Structure and swelling of poly (acrylic acid) hydrogels: effect of pH, ionic strength, and dilution on the crosslinked polymer structure[J]. Polymer, 2004, 45(5): 1503-1510.