

# 绿色耐盐性淀粉基高吸水性树脂的制备及抑尘效果研究

贺龙强<sup>1</sup> 付克明<sup>1</sup> 侯皓议<sup>2</sup>

(1.焦作大学化工与环境工程学院,焦作 454000;2.郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450052)

**摘 要** 以淀粉、丙烯酸和丙烯酰胺为主要原料,水溶液聚合法制备了绿色高吸水性树脂。考察了中和度、引发剂用量、交联剂用量、单体质量比及淀粉用量等实验条件对吸水率的影响。最佳条件下制备的树脂在蒸馏水和自来水中的吸水率分别为 815.4 和 208.7 g/g。对树脂的耐蒸发性和抑尘性进行了研究,结果表明树脂对黄土有较好的抑尘效果,可作为抑尘剂使用。采用红外光谱法对树脂结构进行了分析。

**关键词** 淀粉,丙烯酸,丙烯酰胺,高吸水性树脂,抑尘

## Study on preparation and dust suppression of green super absorbent resin based on starch

He Longqiang<sup>1</sup> Fu Keming<sup>1</sup> Hou Haoyi<sup>2</sup>

(1.College of Chemical Industry and Environment Engineering,Jiaozuo University,Jiaozuo 454000;  
2.School of Materials Science and Engineering,Zhengzhou University,Zhengzhou 450052)

**Abstract** With starch, acrylic acid and acrylamide as main raw materials, green super absorbent resin was synthesized by aqueous solution polymerization. The effects of neutral degree, initiator dosage, crosslinker dosage, AM/AA mass ratio and amount of starch on water absorption of resin were investigated. Under the optimal conditions, the water absorbency of resin was 815.4 g/g in distilled water and 208.7 g/g in tap water, respectively. The evaporation-resistance capacity and dust suppression effect of resin were studied. The results showed that the resin possessed better dust suppression effect for loess and can be used as dust suppressant. The resin structure was also analyzed by FT-IR.

**Key words** starch, acrylic acid, acrylamide, super absorbent resin, dust suppression

近年来,虽然我国的环保力度在逐渐加大,但扬尘、雾霾、沙尘天气在一些地区仍较频繁出现,从而导致了较为严重的环境污染。因受到自然力或人为活动等因素的影响和作用,能够进入空气或随空气流动而移动的微小颗粒物被称之为扬尘<sup>[1]</sup>。物料堆放、公路施工、楼房建设、市政工程等活动所产生的粉尘颗粒物都可能是扬尘的来源<sup>[2-3]</sup>。由于扬尘颗粒物的粒径较为细小,在大气中滞留时间较长,可通过口鼻进入肺部从而对人体健康造成很大危害,甚至导致死亡<sup>[4]</sup>。传统的抑尘方法常为单纯的洒水抑尘,虽然方法简单、立竿见影,但也存在蒸发快,抑尘周期短,水资源浪费严重的弊端<sup>[5]</sup>。常见的化学抑尘剂在实际使用过程中也多有不足<sup>[6-7]</sup>。高吸水性树脂(SAR)是一种带有亲水基团,具有适度交联网状结构的功能性高分子材料,具有一定的吸水性、耐蒸发性、吸湿放湿性和固结性等特性<sup>[8]</sup>。若将 SAR

抑尘剂喷洒于尘面上,尘面上的树脂能够下渗到尘土颗粒的孔隙内并滞留其中,水分不易蒸发,使尘粒的含湿量增加,从而起到抑尘作用,而且由于 SAR 的粘结性,使粉尘颗粒受到粘附力作用而不易再次飞扬<sup>[5,8-9]</sup>。SAR 作为新型抑尘剂,近年来发展较快,已在扬尘治理领域得到一定应用<sup>[5,10]</sup>。

目前,淀粉与丙烯酸、丙烯酰胺共聚制备 SAR 抑尘剂的研究少见报道。本研究以淀粉、丙烯酸和丙烯酰胺为主要原料,采用水溶液聚合法制备了 SAR,采用红外光谱法对树脂结构进行了分析,并考察了产物的耐蒸发性和抑尘性。

## 1 实验部分

### 1.1 药品

过硫酸钾(KPS,分析纯),北京化工厂;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA,分析纯),上海迈瑞尔化

基金项目:河南省科技攻关项目(172102310469);焦作市科技计划项目(20170155)

作者简介:贺龙强(1977-),男,硕士,讲师,主要从事高分子材料方面的教学及科研工作。

学技术有限公司;丙烯酸(AA,分析纯),天津市博迪化工有限公司;淀粉(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;黄土,过200目筛,105℃条件下烘干脱水,置于干燥器中。

## 1.2 SAR的制备

三口烧瓶中加入适量淀粉和蒸馏水,在90℃下将淀粉糊化1h,以使其分子间氢键断裂,而后降温至50℃,得黏性胶体溶液;控制AM和AA总量为12g,冰水浴条件下将AA用30% NaOH溶液中和至一定的中和度,冷却至室温得中和液;将AM加入中和液中充分混合,而后加入三口烧瓶中与糊化淀粉混匀;加引发剂KPS和交联剂MBA于三口烧瓶中,恒温70℃下接枝共聚至规定时间出料,而后经烘干、粉碎、过筛得SAR。

## 1.3 吸水率测试

将适量SAR置于蒸馏水或自来水中,充分吸水后,过筛,记录吸水前后SAR的质量,按式(1)计算其吸水率:

$$\text{吸水率} = (m_1 - m_0) / m_0 \quad (1)$$

式中, $m_1$ 为充分吸水后SAR的质量,g; $m_0$ 为未吸水时SAR的质量,g。

## 1.4 耐蒸发性测试

将不同量的SAR粉末分别加入相应的100mL自来水中混匀,配制成不同浓度的溶液;将50g黄土平摊于表面皿中,而后均匀喷洒20mL溶液于黄土表面,使之全部润湿,放入50℃烘箱中干燥,每隔2h取出称重,记录表面皿质量,按式(2)计算吸水树脂的蒸发量。

$$\text{蒸发量} = w_0 - w_t \quad (2)$$

式中, $w_0$ 为初始表面皿质量,g; $w_t$ 为第 $t$ 时刻表面皿质量,g。

# 2 结果与讨论

## 2.1 实验条件对SAR吸水率的影响

### 2.1.1 中和度

中和度是指AA中羧基被碱所中和的摩尔分数<sup>[11]</sup>,中和度直接影响高分子链上 $\text{COO}^-$ 亲水基数目的多少,进而影响树脂的吸水性。实验考察了中和度对SAR吸水率的影响,结果见图1。

由图可知,随中和度的增加,SAR吸水率呈现出先增加后减小的趋势,在中和度为70%时,SAR的吸水率最大。中和度低,AA含量高,单体活性大,其自身易交联,对SAR合成不利。同时中和度低,AA电离度低,高分子链上 $\text{COO}^-$ 的含量低,

静电斥力弱,高分子网链较难伸展,网络微孔小,渗透压低,水分子不易进入,吸水率低;中和度增加,电离度增加, $\text{COO}^-$ 含量增加,网链静电斥力增加,网链伸展,微孔增大,同时渗透压高,从而吸水率高;但当中和度过大时,过多的 $\text{COO}^-$ 造成网链上的静电斥力过于增加,网链结构过于伸展,网络微孔过于增大,从而吸水率减弱。另一方面,中和度过大,淀粉骨架在碱性条件下容易水解而遭破坏,也会使SAR吸水率降低。综合考虑,合适的中和度为70%。

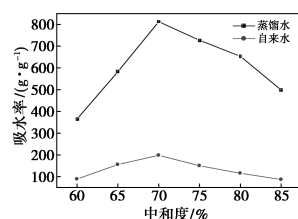


图1 中和度对SAR吸水率的影响

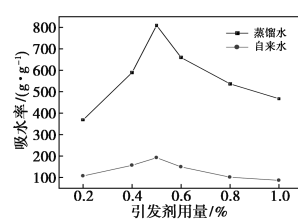


图2 引发剂用量对SAR吸水率的影响

### 2.1.2 引发剂用量

引发剂能夺取淀粉大分子链上带羟基碳原子上的氢原子,使淀粉大分子链产生自由基,并进一步形成淀粉-单体自由基,从而使单体与淀粉大分子发生接枝共聚,是合成SAR的必要条件。引发剂用量对SAR吸水率的影响见图2。

由图可知,引发剂的最佳用量为0.5%,用量大于或小于0.5%时,SAR的吸水率都会降低。这是由于引发剂用量少时,单位时间内产生的自由基少,单体与淀粉的接枝率低,相邻支化点间的分子链较长,网络微孔大,吸水率低;用量增加,在引发剂作用下,淀粉链上能产生较多的自由基,接枝率大,相邻支化点间的分子链短,网状结构较为理想,吸水率因而增加;但当引发剂用量过多时,引发速率过快,淀粉链上产生的自由基过多,支化反应过多,相邻支化点间的分子链长过于短小,网络微孔过于狭小,从而吸水率低。同时由自由基聚合机理可知,引发剂用量多,树脂链的链终止速率增加,分子量减小,水溶性增加,使得树脂的吸水率也会降低;而且用量过多,易出现爆聚及安全隐患现象。故引发剂以0.5%的用量较为适宜。

### 2.1.3 交联剂用量

合适的交联剂用量有助于理想的三维网状结构的形成,有助于吸水性的提升,为此本实验考察了交联剂用量与树脂吸水性的关系,结果见图3。

由图可知,交联剂用量较少时,随交联剂用量的增加,SAR的吸水率增加。当交联剂用量为0.03%

时,吸水率达最大值,之后,随交联剂用量增加,出现吸水率降低的现象。交联剂用量少,交联点少,交联密度低,网络微孔结构疏松,吸水率低;随交联剂用量增加,交联点逐渐增多,所形成的树脂网络微孔结构大小较为合适,从而吸水率增大;但用量过多,体系的交联点过于增加,形成的网络微孔结构过于狭小,过于紧凑,吸水困难,因而吸水率低。故此,交联剂的适宜用量为 0.03%。

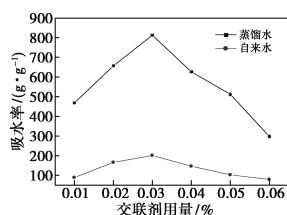


图3 交联剂用量对SAR吸水率的影响

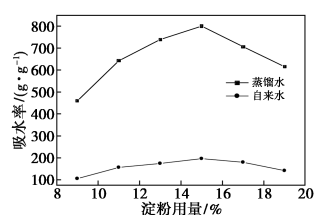


图4 淀粉用量对SAR吸水率的影响

#### 2.1.4 淀粉用量

淀粉分子是树脂网络骨架的基体材料,淀粉用量与吸水性之间的关系见图4。

由图可知,15%的淀粉用量较为适宜,此时SAR的吸水率最大,用量多于或少于15%,SAR的吸水率都将较小。淀粉用量能够影响SAR的骨架形态及吸水率大小,淀粉用量增加,提供的骨架链增加,有利于单体接枝共聚到骨架链上,有助于理想的三维网络结构的形成,吸水率增加;但当用量过多时,单体含量相应较少,树脂链上亲水基含量减少,因而吸水率降低;再者淀粉用量过多,成本也会增加。因此淀粉的适宜用量为15%。

#### 2.1.5 AM/AA 单体质量比

SAR作为抑尘剂时所需用水多为自来水,甚至为处理后的中水,往往含有一定的盐分,因此提高SAR的吸盐水性即耐盐性至关重要。AM中含有一COONH<sub>2</sub>,不易电离,不受溶液pH和盐浓度的影响,可显著提高吸水树脂的耐盐性<sup>[12-13]</sup>。AM/AA单体质量比的改变,势必对树脂的吸水性和耐盐性产生影响。考察了AM/AA单体质量比对吸水性的影响,结果见图5。

由图可知,AM/AA小于0.3时,SAR的吸水率随质量比的增大而增大,当AM/AA为0.3时,吸水率达最大值,之后,随质量比进一步增大,SAR的吸水率反而降低明显。AM/AA小于0.3时,SAR中含有的非离子型—CONH<sub>2</sub>和离子型—COO<sup>-</sup>两种亲水性基团相互协同,使其吸水性和耐盐性随质量比的增加而提高;虽然pH和溶液中

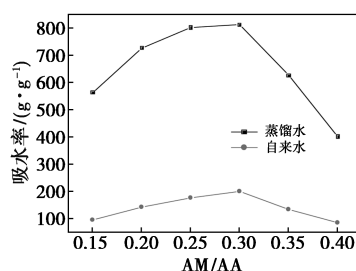


图5 AM/AA单体质量比对SAR吸水率的影响

盐分含量对—CONH<sub>2</sub>的亲水性影响不大,但其亲水性却较—COO<sup>-</sup>明显不足,当AM/AA大于0.3之后,随AM/AA增加,体系中含有的—CONH<sub>2</sub>越来越多,造成树脂的亲水性不足,从而吸水率降低较快;再者AM/AA过大时,大分子链上—COO<sup>-</sup>数量较少,负电荷所产生的静电斥力较弱,网链不易伸展,网络微孔较小,也使SAR的吸水率降低。所以AM/AA为0.3较为合适。

在最佳条件下制备SAR并进行吸水性测试,结果表明其在蒸馏水和自来水中的吸水率分别为815.4和208.7g/g,这说明SAR的吸水性和耐盐性均较高。

#### 2.2 FT-IR 分析

淀粉和SAR的FT-IR谱图见图6。

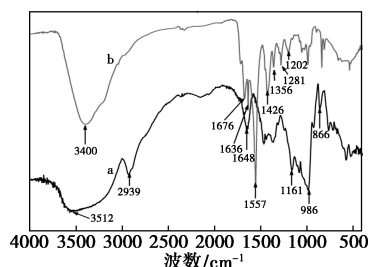


图6 淀粉(a)及SAR(b)的FT-IR谱图

由图可知,3512cm<sup>-1</sup>处为淀粉中羟基的伸缩振动峰,2939cm<sup>-1</sup>处为淀粉中饱和亚甲基的反对称伸缩振动峰。在SAR的FT-IR谱图,1648和1161cm<sup>-1</sup>处的吸收峰减弱甚至消失,但1356cm<sup>-1</sup>、1281cm<sup>-1</sup>、986cm<sup>-1</sup>和866cm<sup>-1</sup>处的吸收峰仍然出现,说明淀粉参与了反应,形成的产物中含有淀粉骨架;3400cm<sup>-1</sup>处为树脂中羟基的吸收峰,1676和1636cm<sup>-1</sup>处分别为SAR中羧基和酰胺基的羰基伸缩振动峰,1557和1202cm<sup>-1</sup>处对应SAR中酰胺Ⅱ带、酰胺Ⅲ带的特征吸收峰;1426cm<sup>-1</sup>处为—COO<sup>-</sup>的对称伸缩振动峰,这说明AA和AM参与了接枝反应。因此,淀粉与AA和AM进行了接枝共聚,合成了SAR。

## 2.3 耐蒸发性与抑尘性分析

### 2.3.1 耐蒸发性

吸水树脂作为抑尘剂时,主要考虑自然环境下的耐蒸发性。将不同浓度的 SAR 溶液喷洒于 50g 黄土上,考察蒸发量与时间的关系,结果见图 7。

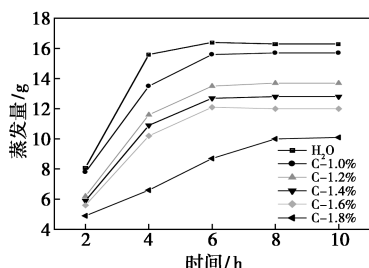


图7 蒸发量与时间的关系曲线图

由图可知,不同浓度的 SAR 的耐蒸发性不同。浓度为 1.0% 时,SAR 的耐蒸发性基本和水相同,之后随浓度增加,其耐蒸发性增加,当浓度分别为 1.2%、1.4% 和 1.6% 时,SAR 耐蒸发性虽有增加,但增加不明显;当浓度为 1.8% 时,其蒸发量明显降低,耐蒸发性显著增加,恒重后试样含水量最大。这可能是因为高浓度的 SAR 溶液会在试样表面形成一层较厚的黏性分子膜,阻碍水分子的迁移,同时吸收于树脂网络内部的水分子与树脂的亲水基有氢键作用,水的脱除需克服氢键作用,需消耗大的能量,保水性好,因而蒸发不易;另外,高浓度的吸水树脂喷洒于黄土试样后,下渗到尘土颗粒的孔隙内并滞留其中的树脂量较多,使水分子的入渗能力下降以及黄土颗粒空隙中填充有较多 SAR,使黄土孔隙变小,水分子的蒸发过程变得困难也是造成浓度较高的 SAR 的耐蒸发性较浓度较低时大的原因。

### 2.3.2 抑尘性

将 20mL 1.8% SAR 溶液均匀喷洒于 50g 黄土表面,同时用 20mL 水均匀喷洒于另一份 50g 黄土表面做对比实验。结果发现,喷洒 SAR 溶液的试样在前 3 天内尘土表面湿润,几无蒸发现象,在第 7 天时表面固结,底部仅有少许松散土,而水喷洒的试样在第 3 天时水分几乎全部蒸干,表面干裂,尘土松散,说明 SAR 溶液有较好的抑尘效果。这是由于 SAR 溶液的耐蒸发性好,同时 SAR 具有良好的反复吸湿-放湿的特性<sup>[5,9]</sup>,在空气湿度较大时,能够吸收大气中的水蒸汽,在增加尘土含水量的同时,还能增加黏性,黄土微粒由于黏性作用不能再次飞扬而起到长时间的抑尘作用。综上,可以看出 SAR 具有

较好的抑尘效果。

## 3 结论

(1)合成 SAR 的最优工艺条件为:共聚反应温度为 70℃,中和度为 70%,KPS 为单体质量的 0.5%,MBA 为单体质量的 0.03%,淀粉为单体质量的 15%,AM/AA 为 0.3。

(2)制备的 SAR 吸水性和耐盐性均较好,其在蒸馏水和自来水中的吸水率分别为 815.4 和 208.7g/g。

(3)采用 FT-IR 对 SAR 结构进行分析。对其耐蒸发性与抑尘性进行研究,结果表明制备的 SAR 具有较好的抑尘效果,可作为抑尘剂使用。

(4)制备的 SAR 易于降解、无二次污染,在扬尘治理领域方面有较大的潜在价值。

## 参考文献

- [1] 白向兵.新型抑尘剂的合成与应用研究——以西安市为例[D].西安:长安大学,2006.
- [2] 郭涛,马永亮,贺克斌.区域大气环境中 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 空间分布研究[J].环境工程学报,2009,3(1):147-150.
- [3] 蒋耀东,张雪,张雷,等.抑尘剂的研究应用现状及发展趋势[J].化工管理,2017(10):145-148.
- [4] 王益民,孟丽聪,郑燕飞,等.抑尘剂的应用与研究进展[J].山东化工,2016,45(12):40-42.
- [5] 高学伟.微波辅助聚丙烯酸类高吸水性树脂的合成及应用研究[D].秦皇岛:燕山大学,2010.
- [6] 吴超.化学抑尘剂的基础研究及在矿山中的应用[J].矿业快报,2001,366(12):5-7.
- [7] 王磊,刘泽常,李敏,等.化学抑尘剂进展研究[J].有色矿冶,2006,22(S1):119-120.
- [8] 王静.高倍吸水树脂抑尘剂在公路施工的应用分析[J].科技创新导报,2008(25):114-116.
- [9] 王海宁,邱贵钟.露天矿汽车运输路面抑尘剂研究[J].南方冶金学院学报,2003,24(5):99-102.
- [10] 白向兵,刘建,闫英桃,等.城市扬尘污染和抑尘剂研究现状及展望[J].陕西理工学院学报,2005,21(4):43-46.
- [11] 张小红,崔英德,潘湛昌.聚丙烯酸/海藻酸钠高吸水性树脂的制备及生物降解性能[J].化工学报,2005,56(5):1134-1137.
- [12] 林健,牟国栋,杨雪.淀粉-高岭土-聚丙烯酸-丙烯酰胺高吸水性树脂的制备和性能[J].科技导报,2010,28(14):90-94.
- [13] 邵水源,涂亮亮,邓光荣,等.复合型耐盐高吸水性树脂的制备[J].化工新型材料,2009,37(5):22-24.

收稿日期:2017-10-09