

壳聚糖/丙烯酰胺/2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 三元共聚吸水性树脂的研究

申艳敏 刘文举 孙 晨 颜姗姗

(河南工业大学化学化工与环境学院, 郑州 450001)

摘 要 以壳聚糖为原料, 丙烯酰胺和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸为单体, 利用水溶液聚合法对壳聚糖接枝丙烯酰胺/2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸吸水性树脂进行研究。通过单因素试验和正交试验讨论和优化壳聚糖用量、单体质量比、引发剂用量、交联剂用量和反应温度等因素对树脂吸水倍率的影响。

关键词 吸水树脂, 壳聚糖, 接枝共聚

Study on absorbent resin of chitosan/acrylamide/2-acrylamide- 2-methyl-propane sulfonic acid

Shen Yanmin Liu Wenju Sun Chen Yan Shanshan

(College of Chemistry, Chemical and Environmental Engineering,
Henan University of Technology, Zhengzhou 450001)

Abstract The absorbent resin was studied with chitosan as material, acrylamide and 2-acrylamide-2-methyl-propanesulfonic acid as monomers in water solution. The affecting factors of the mass ratio of monomers, the amount of chitosan, the amount of initiator, the amount of crosslinking agent and reaction temperature on superabsorbent resin were investigated by single factor experiment and orthogonal experiment.

Key words absorbent resin, chitosan, graft copolymerization

高吸水性树脂(又称水凝胶)是一种具有超强吸水能力的新型功能高分子材料, 通过物理或者化学交联的方式聚合而成, 是具有轻度交联结构的三维网状聚合物, 其具有吸水速率快、保水性能好, 即使在加压条件下也很难再失去水等优点, 被广泛应用于生物、医学、环境和农业等领域。近年来采用天然高分子与合成高分子共混制备具有特殊功能的复合水凝胶来改善其生物相容性、吸附容量、机械强度和稳定性^[1-4], 改性后的复合水凝胶因其独特的三维网状结构而具有广泛应用。

壳聚糖因其优异的生物降解性、生物相容性和抗菌活性等生物学性能而受到越来越多的重视, 近年来在轻纺、环保和食品领域得到广泛应用。为了拓宽其应用价值, 将壳聚糖进行化学改性制备吸水性树脂是一个崭新的应用领域, 壳聚糖与丙烯酰胺等亲水性单体进行接枝共聚, 不仅能提高壳聚糖的

亲水性, 而且能改善其相应吸水性材料的生物降解性, 也降低了对石油衍生物单体的依赖, 有效提高了低成本生物吸附剂的性能。Wang 等^[5]对壳聚糖/凹凸棒接枝聚丙烯酸吸附亚甲基蓝的性能进行了研究; Shankar 等^[6]制备了壳聚糖交联丙烯腈聚合物, 对其去除重金属的行为进行了研究; Huang 等^[7]研究了壳聚糖 pH 敏感性水凝胶去除 Pb(II) 的行为。本实验拟对壳聚糖与丙烯酰胺/2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸进行三元共聚制备新型复合树脂材料进行研究, 探讨其吸水性能和接枝行为, 为实现应用价值提供理论依据和实验指导。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

壳聚糖(CTS, 95%), 上海麦克林生物制药公司; 丙烯酰胺(AM, 98.5%), 天津市科密欧化学试剂

基金项目: 河南工业大学博士基金(2016BS025); 河南工业大学创新人才计划(2017QNJH29 和 2017RCJH09); 河南省青年骨干教师资助项目(2015GGJS-039)

作者简介: 申艳敏(1978-), 博士, 讲师, 主要研究方向为复合水凝胶材料和药物结晶。

剂有限公司; 2-丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS, 98%), 西陇化工股份有限公司; 过硫酸钾 (KPS, 99.5%), 天津市盛奥化学试剂有限公司; N, N' -亚甲基双丙烯酸胺 (NMBA, 98%), 天津市光复精细化工研究所; 乙酸 (99.5%), 天津市盛奥化学试剂有限公司。

定时电动搅拌器 (JJ-1 型)、磁力加热搅拌器 (79-1 型), 金坛市华峰仪器有限公司; 超级恒温水槽 (SYC 型), 河南智诚科技发展有限公司; 循环水式真空泵 [SHZ-D(Ⅲ) 型], 巩义市英峪予华仪器厂。

1.2 制备方法

在一定温度下, 称取一定量 CTS 溶解于 10mL 体积分数为 0.2% 的冰醋酸中, 待 CTS 完全溶解后置于三口烧瓶中, 搅拌一定时间后逐次加入单体 AM、AMPS、引发剂 KPS 和交联剂 NMBA, 搅拌 3.5h 后反应结束, 冷却至室温 70℃ 干燥, 产品研磨后备用。

1.3 性能测定

树脂吸水倍率的测定参照文献[8-9]。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 CTS 对树脂吸水倍率的影响

单体质量 6g, AM:AMPS=5:1 (质量比), 反应温度 65℃, 反应时间 3.5h, KPS 用量 0.02g, NMBA 用量 0.025g, 考察 CTS 用量对树脂吸水倍率的影响, 结果见图 1。

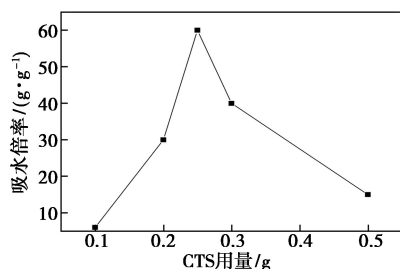


图 1 CTS 用量对树脂吸水倍率的影响

由图可知, CTS 用量为 0.2g (即单体质量的 4.2%) 时吸水倍率最大为 60g/g。原因在于 CTS 用量会影响到所生成的自由基数量, 从而影响接枝率。当 CTS 用量很小时, 能够接枝聚合的支链比较少, 吸水速率很低; CTS 含量不断增多, 接枝率逐渐变大树脂吸水倍率也跟着升高, 当 CTS 的使用量超出一定范围时, 相对的接枝率较低, 树脂吸水倍率也会随之下降。

2.1.2 单体比对树脂吸水倍率的影响

固定 CTS 用量 0.25g, 其他条件不变, 考察 AM:AMPS 质量比对树脂吸水倍率的影响, 结果见图 2。

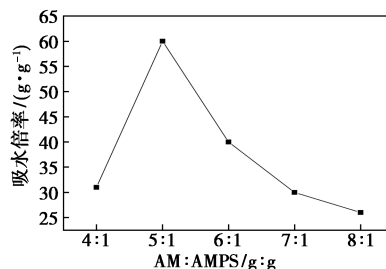


图 2 单体比对树脂吸水倍率的影响

从图 2 可知, 当 AM:AMPS=5:1 时, 树脂的吸水倍率最大, 为 60g/g。这是因为 AM 和 AMPS 之间的配比决定了分子链的结构, 当单体含量较多时, 有利于反应的进行, 其中阴离子 SO_3^- 导致网络内电荷密度增大, 增加了链之间的排斥作用, 使树脂网络结构松散, 树脂的吸水能力也降低; 随着 AM:AMPS 的增大, AMPS 容易发生自聚, 从而阻碍了树脂的形成, 使树脂的吸水倍率降低。

2.1.3 KPS 用量对树脂吸水倍率的影响

其他条件不变, 考察 KPS 用量对树脂吸水倍率的影响, 结果见图 3。

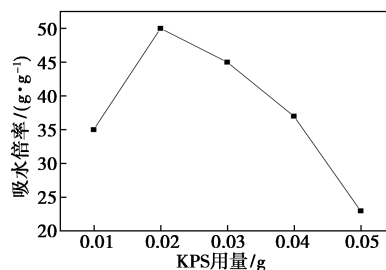


图 3 KPS 用量对树脂吸水倍率的影响

从图 3 可以看出, 当 KPS 用量低于 0.02g 时, 接枝聚合反应较慢, 引发消耗自由基的反应变得较为缓慢, 无法形成大分子的网络结构, 吸水倍率较低。较高用量的 KPS, 意味着体系自由基会变多, 从而出现更快的反应速度, 但是相对分子质量也会跟着下降, 吸水倍率也会下降。所以当 KPS 用量为 0.02g 时, 测得的树脂吸水倍率最大。

2.1.4 NMBA 用量对树脂吸水倍率的影响

其他条件不变, 考察 NMBA 用量对树脂吸水倍率的影响, 结果见图 4。

从图 4 可知, 树脂的吸水倍率在 NMBA 用量为 0.025g 时达到最大。NMBA 对于形成稳定的三维空间网络吸水性树脂起到很重要的作用。较高浓度

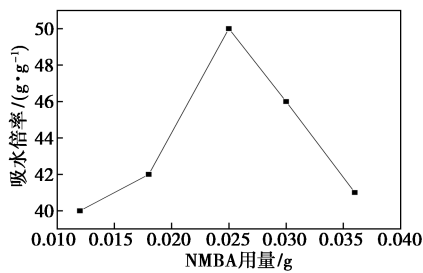


图 4 NMBA 用量对树脂吸水倍率的影响

的 NMBA 会导致树脂交联密度太大而空间网络较小从而抑制吸水,使树脂吸水倍率下降;当 NMBA 含量较少时,交联密度太低不足以形成较大的交联网络,可溶性树脂增加,树脂吸水倍率也随之下降。

2.1.5 温度对树脂吸水倍率的影响

其他条件不变,考察温度对树脂吸水倍率的影响,结果见图 5。

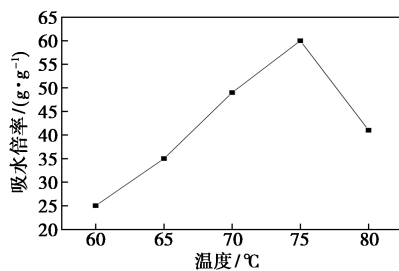


图 5 温度对树脂吸水倍率的影响

由图 5 可知,在 75℃时,树脂的吸水倍率最好。这是因为当温度较低的时候,自由基引发反应的诱导期会变得很长,即 KPS 的效率变慢,反应速度就会相应变慢,聚合速率变慢,单体的转化率也会降低,产物交联度也随之下降,聚合物不能很好地形成三维网状结构,导致树脂吸水倍率降低。温度过高时,反应速度加快,容易产生暴聚现象,可溶性产品量增加,导致树脂的吸水倍率降低。

2.2 正交试验

根据单因素试验,进一步优化试验条件开展正交试验。其中,固定单体总质量为 6g,单体质量比为 AM:AMPS=5:1,CTS、KPS、NMBA 和反应温度为主要因素,设计的 4 因素 3 水平正交试验见表 1,结果见表 2。

表 1 正交试验因素水平表

	A	B	C	D
	CTS/g	T/℃	KPS/g	NMBA/g
1	0.030	75	0.01	0.020
2	0.025	65	0.02	0.025
3	0.020	70	0.03	0.030

表 2 L₉ 正交试验结果

序号	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D	吸水倍率/(g·g ⁻¹)
1	1	1	1	1	40.61
2	1	2	2	2	24.41
3	1	3	3	3	27.63
4	2	1	2	3	32.01
5	2	2	3	1	27.96
6	2	3	1	2	38.61
7	3	1	3	2	11.59
8	3	2	1	3	44.81
9	3	3	2	1	67.00
K1	92.65	84.21	124.30	139.60	
K2	98.58	97.18	123.40	74.60	
K3	123.40	133.20	67.20	104.50	
K1/3	30.88	28.07	41.34	46.53	
K2/3	32.86	32.39	41.14	24.87	
K3/3	41.13	44.41	22.39	21.66	
极差	30.75	49.03	56.85	64.99	
因素顺序					DCBA
较优方案					A ₃ B ₃ C ₂ D ₁

由表 2 可知,对正交试验结果进行分析,因素敏感顺序为 DCBA;优化组合为 A₃B₃C₂D₁。即最佳配比为固定单体质量为 6g,CTS 用量为 0.02g,单体质量比为 AM:AMPS=5:1,反应温度为 70℃,KPS 用量为 0.02g,NMBA 用量为 0.02g。此时,三元共聚吸水树脂的吸水倍率最高,为 67g/g。

3 结语

采用水溶液聚合法制备了 CTS/AM/AMPS 三元吸水性树脂。通过单因素和正交试验得到了较佳工艺制备条件:反应时间 3.5h,反应温度为 70℃,单体质量为 6g,单体质量比为 AM:AMPS=5:1,当 CTS 用量为 0.02g,KPS 用量为 0.02g,NMBA 用量为 0.02g。此时得到的三元共聚吸水树脂的吸水倍率最高,为 67g/g。该树脂的制备研究旨在拓宽 CTS 的应用领域和提高石油单体在树脂领域的生物降解性能。

参考文献

- [1] Vaz M G, Pereira A G B, Fajardo A R, et al. Methylene blue adsorption on chitosan-g-poly(acrylic acid)/rice husk ash superabsorbent composite: kinetics, equilibrium, and thermodynamics[J]. Water Air & Soil Pollution, 2017, 228: 14.

(下转第 247 页)