

淀粉基吸水树脂的制备与性能分析

李 林 陶旭晨

(安徽工程大学, 芜湖 241000)

摘 要 以淀粉、丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为原料,采用过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 作为引发剂,利用 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)进行交联,采用水溶液聚合法制备了 AA-AM 共聚淀粉吸水树脂。考察了丙烯酸溶液 pH、丙烯酸单体用量、引发剂及交联剂用量、反应体系温度与时间对合成树脂性能的影响。通过性能测试和分析得出优化合成条件为:丙烯酸溶液 pH=5.5,丙烯酸单体与葡萄糖剩基(AGU)摩尔比为 7:1,过硫酸铵用量为 0.35mmol,交联剂用量为 0.08571mmol,反应时间为 65℃,反应温度为 3h。在优化工艺下合成的树脂吸收蒸馏水、0.9% NaCl 溶液量分别达到 798.6g/g 和 95.7g/g。采用红外光谱(FT-IR)和热重分析(TG)对合成的树脂进行了表征与分析评价。

关键词 淀粉,吸水树脂,丙烯酸,丙烯酰胺

Preparation and performance analysis of starch-based absorbent resin

Li Lin Tao Xuchen

(Anhui Ploytechnic University, Wuhu 241000)

Abstract AA-AM copolymer starch absorbent resin was prepared by aqueous solution polymerization, starch, acrylic acid (AA) and acrylamide (AM) as raw materials, ammonium persulfate $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ as initiator, *N,N*-methylene bisacrylamide (NMBA) was crosslinked, The effects of pH value of acrylic acid solution, amount of acrylic monomer, amount of initiator and crosslinking agent, temperature and time of reaction system on the properties of synthetic resin were investigated. The optimum synthesis conditions were obtained by performance test and analysis. The pH of acrylic acid solution was 5.5, the molar ratio of acrylic acid monomer to glucose residue (AGU) was 7:1, the dosage of ammonium persulfate was 0.35mmol, the dosage of crosslinking agent was 0.08571mmol, the reaction time was 65℃, and the reaction temperature was 3h. Under the optimum conditions, the amount of absorbed distilled water and 0.9% NaCl solution reached 798.6g/g and 95.7g/g, respectively. The resin was characterized and evaluated by infrared spectroscopy (IR) and thermogravimetric analysis (TG).

Key words starch, water absorbent resin, acrylic acid, acrylamide

淀粉基吸水树脂是高吸水性树脂的重要种类,通过对淀粉与烯类单体进行接枝共聚,使接枝淀粉具有强亲水性能,分子链上含有大量亲水性基团组成的三维网络结构,可用于化工、园林、环保等领域,具有较高的使用价值^[1-3]。淀粉基吸水树脂主要是以亲水性、半刚性链的淀粉大分子为骨架,引入亲水乙烯基单体;制备的淀粉基树脂在主链和接枝侧链上含有羧基和羟基等亲水性基团,亲水性基团与水的亲合作用是其具有亲水性的最主要内因;从宏观结构来看,合成后的树脂具有三维网络结构,当与水接触时,亲水性基团水解成离子态,网络结构开始舒

展。从微观结构来看,树脂的网络结构内外存在离子浓度差,进而产生渗透压,使水分子可以进入网络结构内部,含大量亲水基团的网络结构将水分包围;一部分水分与其中的亲水基团缔合成缚水,另一部分则以“自由”水的形式存在。树脂的网络结构限制水分子的运动,因而吸收的水在加夺下不被挤出,具有良好的吸水性能。淀粉基吸水树脂合成方式多样,如淀粉糊化后可采用反相悬浮或 $\text{Co-}\gamma$ 射线引发等方法制备^[4-6],虽然以上方法均可以制备高吸水性树脂,但工艺较为复杂,能源消耗较高以及后处理步骤繁琐,生产成本也偏高,极大限制了高吸水树脂

的推广使用。

本研究采用玉米淀粉树脂为原料,研究了淀粉糊化后,以过硫酸铵为引发剂,*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,通过水溶液聚合法与丙烯酸、丙烯酰胺单体共聚制备淀粉基吸水树脂。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

玉米淀粉(食用级),山东恒仁工贸有限公司;无水纯碱(分析纯),宿州化学试剂有限公司;丙烯酸(分析纯);氢氧化钠(分析纯);过硫酸铵;亚硫酸氢钠;*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)。

电动搅拌器(D2004W 型),上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;循环式多用真空泵[SHZ-D(Ⅲ)型],郑州市上街华科仪器厂;真空干燥箱(DZX-6090B 型),上海福玛实验设备有限公司;酸度计(PHS-2F 型),上海精科有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9070A 型),上海一恒科技有限公司;电子分析天平(FA2004 型),上海恒平科学仪器公司。

1.2 树脂的制备

称取 5g 玉米淀粉加水配制成 25.8% 溶液,加入带有搅拌器、温度计的三口烧瓶中,将淀粉乳液在 50℃ 糊化 10min,量取一定量的丙烯酸,加入适量蒸馏水,用 NaOH 溶液中和(调节 pH),在搅拌作用下加入一定量的丙烯酰胺(丙烯酸与丙烯酰胺摩尔比为 9:1),加入糊化淀粉中,充分搅拌,加入一定量的

过硫酸铵溶液,再加入适量 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺,控制反应温度和反应时间,停止反应,得到产物。将产物经乙醇水洗去除均聚物,放入 95℃ 真空干燥箱中干燥 6h,冷却至恒重,粉碎得到无色或淡黄色晶状产物。分子合成路径见图 1。

1.3 测试方法^[7-8]

1.3.1 吸水倍率测定

称取 1g 干燥的合成树脂放入 1000mL 烧杯中,加入蒸馏水,放置 24h,使树脂充分吸水后用 100 目筛网过筛,称取吸水后树脂质量,计算吸水倍率,重复 3 次,取均值,见式(1)。

$$\text{吸水倍率} = \frac{\text{吸水后树脂质量} - \text{树脂质量}}{\text{树脂质量}} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.2 吸收盐水量测定^[4]

称取 1g 干燥的吸水树脂放入 500mL 烧杯中,加入 0.9% NaCl 溶液,放置 24h,使树脂充分吸水后用 100 目筛网滤出多余 NaCl 溶液,称取吸水后树脂质量,计算吸水倍率,重复 3 次,取均值,见式(2)。

$$\text{吸水倍率} = \frac{\text{吸水后树脂质量} - \text{树脂质量}}{\text{树脂质量}} \times 100\% \quad (2)$$

1.4 测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, IR Prestige-21 型,日本岛津公司)对样品进行分析,KBr 压片测定;采用热重分析仪(TG/DSC, DTG-60H 型,日本岛津公司)对样品的热性能进行测试,氮气气氛,气流流速为 40mL/min,升温速度为 5℃/min,温度范围为 40~700℃,样品质量为 1~5mg。

2 结果与讨论

2.1 各因素对合成树脂吸水性能的影响

2.1.1 丙烯酸溶液 pH

丙烯酸溶液 pH 对合成树脂吸水性能的影响见图 2。由图可见;当丙烯酸溶液 pH 不断增加时,合成树脂的吸水倍率也不断增加,当丙烯酸溶液 pH 增加到 5.5 时,合成树脂吸收蒸馏水与 NaCl 溶液的倍率均达到最大;继续增加丙烯酸溶液的 pH,合成树脂的吸水倍率出现下降趋势。这是由于当丙烯酸溶液 pH 增加时,丙烯酸中的—COONa 阴离子浓度增加,接入淀粉高分子链后,羧酸根阴离子基团之间的排斥性增加,使树脂中分子链之间的扩散度增加,增大了分子链中的网络结构空间,表现为吸水倍率增加;继续增加丙烯酸溶液的 pH,反应体系中 Na⁺ 浓度增加,对羧酸根阴离子基团之间的排斥性

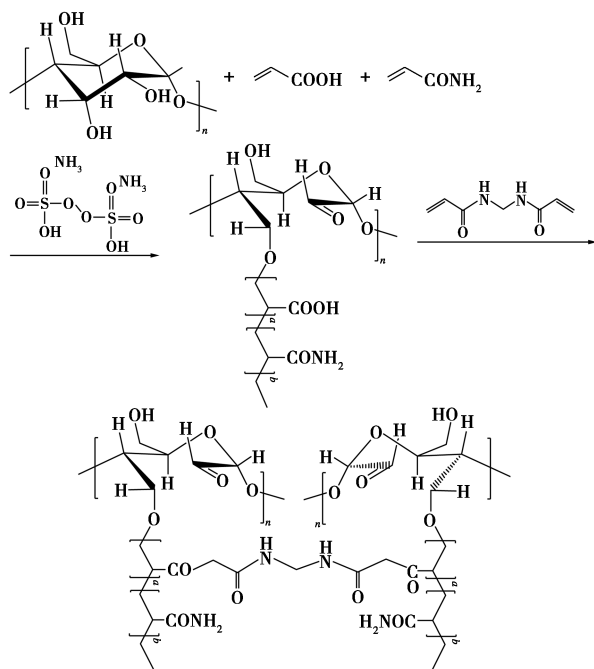


图 1 淀粉基吸水树脂合成路线图

降低^[9],导致树脂中的分子链扩展度降低,分子链的网络结构空间降低,导致吸水倍率降低。

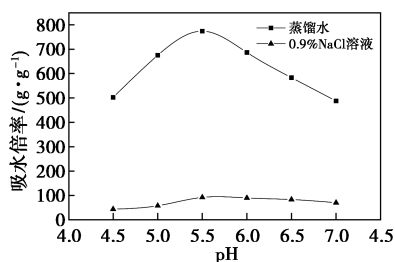


图 2 丙烯酸 pH 对合成树脂吸水性能的影响

2.1.2 $n(\text{AA})$ 与 $n(\text{AGU})$ 比例

$n(\text{AA})$ 与 $n(\text{AGU})$ 比例对合成树脂吸水性能的影响见图 3。由图可见,随着 $n(\text{AA})$ 与 $n(\text{AGU})$ 的比例增加,合成树脂的吸水率持续增加,当摩尔比增至 7:1 时,吸水倍率出现最大值,继续增加 $n(\text{AA})$ 与 $n(\text{AGU})$ 比例,合成树脂的吸水倍率减小。反应之初,反应体系中的单体含量较少,活性点所引发接枝单体的数量较少,接枝率较低,所得产物的吸水倍率较低,继续增加反应体系中 $n(\text{AA})$ 与 $n(\text{AGU})$ 的比例,接枝反应与单体间的自聚反应产生竞争,接枝率降低,吸水倍率也呈现下降趋势^[10]。因此,当 $n(\text{AA})$ 与 $n(\text{AGU})$ 比例在 7:1,合成树脂的吸水倍率最佳。

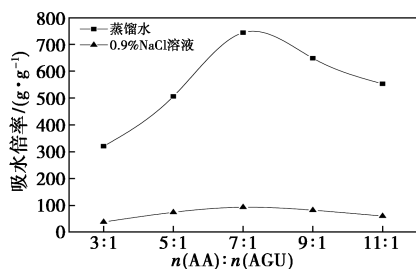


图 3 $n(\text{AA})$ 与 $n(\text{AGU})$ 比例对合成树脂吸水性能的影响

2.1.3 引发剂用量

引发剂用量对合成树脂吸水性能的影响见图 4。由图可见,通过过硫酸铵将淀粉分子中带有羟基的碳原子上的氢被夺离而产生自由基,当反应体系中引发剂用量逐渐增加到 0.35mmol 时,合成树脂的吸水倍率达到最大值,继续增加,合成树脂的吸水倍率出现下降。这是由于当反应体系中引发剂用量较少时,自由基数量较少,反应中分子链链增长不足,形成的链段较短,同时交联反应的速度较为缓慢,树脂中网络结构生成不完全,影响了合成树脂的吸水倍率;当引发剂过量时,自由基数量急剧增加,

反应剧烈,易产生丙烯酸均聚物,同时反应中会放出大量的热,导致反应体系不稳定,易引发爆聚,导致合成树脂的吸水倍率出现下降^[9-10]。因此,引发剂用量应保持在 0.35mmol 左右。

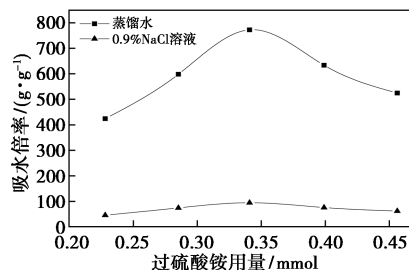


图 4 过硫酸铵用量对合成树脂吸水性的影响

2.1.4 交联剂用量

交联剂 NMBA 用量对合成树脂吸水性能的影响见图 5。由图可知,当 NMBA 用量为 0.08571mmol 时,合成树脂的蒸馏水与 NaCl 溶液吸收倍率均达到最大值,分别为 798.6g/g 与 95.7g/g。当 NMBA 用量较少时,合成树脂中交联点间的距离较大,形成的合成树脂网络结构较大,吸水倍率较低;当交联剂用量过多时,合成体系中交联点增多,交联密度增大,形成的合成树脂网络结构紧密,树脂不易溶胀扩张,导致合成树脂吸水倍率减小,且交联剂会发生交联反应。因此,控制交联剂的用量,使树脂中发生充分交联且具有一定溶胀性,最佳 NMBA 用量为 0.08571mmol。

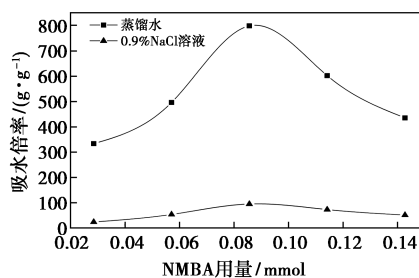


图 5 NMBA 用量对合成树脂吸水性能的影响

2.1.5 反应温度和反应时间

反应温度与反应时间对合成树脂吸水性能的影响见图 6。由图可知,当反应温度在 65℃,反应时间为 3h 时,合成树脂的吸水倍率达到最大值。当反应温度过低时,引发剂的活性较低,活化的单体数量较少,淀粉接枝单体的效果较差且合成后树脂的交联度较低,树脂合成后黏度增加但吸水后凝胶强度较差,导致合成树脂的吸水倍率较低;当反应温度较高时,活性单体数量增多,聚合速率较快,反应过于剧

烈,易引发爆聚,同时加速了反应的链终止阶段,导致所合成的树脂网状结构形成不完全,降低了树脂的吸水倍率。

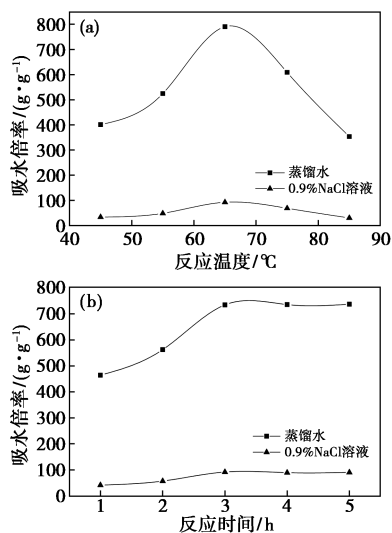


图 6 反应温度(a)和反应时间(b)对合成树脂吸水倍率的影响

综上,最佳合成条件为丙烯酸溶液 pH=5.5,丙烯酸单体与葡萄糖剩基(AGU)摩尔比为 7:1,过硫酸铵用量为 0.35mmol,交联剂用量为 0.08571mmol,反应时间为 65℃,反应温度为 3h。在优化工艺下合成的树脂吸收蒸馏水、0.9% NaCl 溶液量分别达到 798.6g/g 和 95.7g/g。

2.2 FT-IR 分析

图 7 为合成树脂的 FT-IR 谱图。由图可知,在 3490cm^{-1} 存在大量—OH 特征峰,且在 575cm^{-1} 、 768cm^{-1} 及 860cm^{-1} 处均有特征峰存在,说明淀粉分子骨架仍存在;在 1682cm^{-1} 处出现丙烯酸中羧基和酰胺上羰基伸缩振动吸收峰,在 1564cm^{-1} 处出现 N—H 的弯曲振动吸收峰, 1404cm^{-1} 处出现酰胺伸缩振动吸收峰,说明在合成树脂中淀粉大分子上接枝丙烯酰胺等单体进行聚合的同时有 NMBA 参加聚合反应,即起到交联作用^[11-12]。综上所述,所得产物为淀粉接枝丙烯酸和丙烯酰胺共聚物。

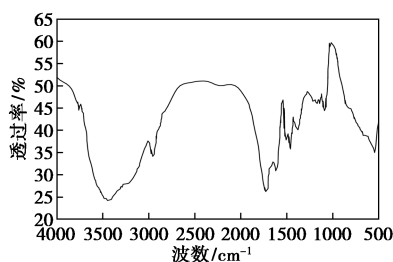


图 7 合成树脂的 FT-IR 谱图

2.3 TG 分析

通过使用 TG/DSC 分析,可以考察合成树脂在不同温度下的使用情况,合成树脂的 TG/DSC 曲线见图 8。由图可知,在 200°C 以下,树脂性能稳定,质量损失率约为 9.28%,此时树脂所损失的质量大部为产物吸取的水分,因此树脂在正常使用时具有良好的稳定性^[11-13];当温度超过 350°C 时,树脂放出大量的热,质量损失增大,失重率达到 50%以上。

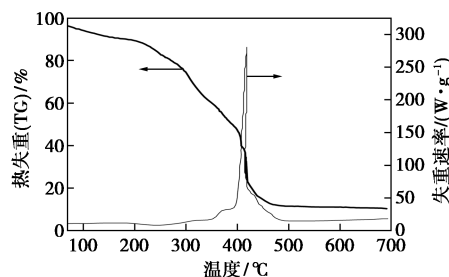


图 8 合成树脂的 TG/DSC 曲线图

3 结论

通过实验研究制备的淀粉基吸水树脂具有较高的吸水性能,具体结果如下:

(1)淀粉基吸水树脂的制备优化工艺为:丙烯酸溶液 pH=5.5, $n(\text{AA})$ 与 $n(\text{AGU})$ 比例为 7:1,引发剂过硫酸铵用量为 0.35mmol,交联剂 NMBA 用量为 0.08571mmol,反应温度为 65°C ,反应时间为 3h。

(2)制备的淀粉基吸水树脂最佳吸收蒸馏水倍率为 798.6g/g,吸收 0.9% NaCl 溶液的倍率为 95.7g/g,具有较高的吸水倍率。

(3)通过 FT-IR 和 TG/DSC 分析,所制备的淀粉基树脂在保留原有淀粉骨架的同时,接入了丙烯酸和丙烯酰胺单体,交联剂 NMBA 起到了交联作用,在常温使用时,树脂性能稳定, 350°C 时残渣量明显提高。

参考文献

- [1] 王洪君,陈宝玉,梁烜赫,等.保水剂吸水特性及对玉米苗期生长的影响[J].玉米科学,2011,19(5):96-99.
- [2] 王永刚,马建忠,马雪青,等.马铃薯 α -淀粉酶基因的克隆及生物信息学分析[J].食品科学,2010,31(19):216-220.
- [3] 覃莉莉,万涛,熊磊,等.改性玉米秸秆复合高吸水树脂的尿素吸收及缓释性能[J].农业工程学报,2013,29(21):188-193.
- [4] 尹洁合,张友全,谭沛.淀粉/AA/AM/MA 反相悬浮法合成高吸水树脂[J].应用化工,2007,36(12):1207-1210.
- [5] 郭军. ^{60}Co γ 射线辐照引发淀粉接枝物的制备及其性质

的研究[D].合肥:安徽农业大学,2009.

- [6] 唐刚,杜丽媛,王浩,等. γ 射线辐射制备淀粉基高吸水性树脂[J].塑料工业,2018,46(2):15-18.
- [7] 李雅丽,程新慧,董利娃.高吸水性树脂吸水率测定条件的研究[J].化工科技,2003,11(5):18-20.
- [8] 韦爱芬,朱其虎.淀粉基高吸水性树脂的制备及性能研究[J].轻工科技,2017(5):39-41.
- [9] 王玉芹,杨巍,崔丹.钾盐-过硫酸盐复合引发淀粉与丙烯酰胺接枝共聚产物研究[J].高分子学报,1996,6(1):111-115.
- [10] 尚小琴,陈展云,蒋林斌,等.淀粉-丙烯酸-丙烯酰胺三元接枝共聚物的合成及吸水性能研究[J].广州大学学报(自然科学

版),2007,6(4):35-38.

- [11] 郭丹峰.淀粉-丙烯酸-丙烯酰胺复合高吸水树脂的制备与性能[D].长沙:中南大学,2014.
- [12] Kolya H, Das S, Tripathy T. Synthesis of starch-g-poly-(N-methylacrylamide-co-acrylic acid) and its application for the removal of mercury(II) from aqueous solution by a desorption[J]. European Polymer Journal, 2014, 58(9):1-10.
- [13] 陈展云,彭惠梅,蒋林斌,等.淀粉-丙烯酸接枝共聚物的合成及产物结构表征[J].高分子材料科学与工程,2009,25(3):21-24.

收稿日期:2019-04-04

(上接第 206 页)

- [7] Li B, Dong F X, Wang X L, et al. Organically modified recto-rite toughened poly(lactic acid): nanostructures, crystallization and mechanical properties[J]. Journal of European Polymer Journal, 2009, 45(11):2996-3003.
- [8] 王如寅.聚乳酸增韧改性及其机理研究[D].上海:上海交通大学,2009.
- [9] 郭少华.柔性聚乳酸薄膜的研制[D].成都:四川大学,2007.
- [10] Fatima H, Jean-Marie R, Frédéric A, et al. New development on plasticized poly(lactide): chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion[J]. Journal of European Polymer Journal, 2012, 48(2):404-415.
- [11] Chen B K, Shen C H, Chen S C, et al. Ductile PLA modified with methacryloyloxyalkyl isocyanate improves mechanical

properties[J]. Journal of Polymer, 2010, 51(21):4667-4672.

- [12] Jong W R, Seok I H, Chang S H. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films[J]. Journal of LWT-Food Science and Technology, 2009, 42(2):612-617.
- [13] Arvind K J, Amit K G, Neeraj M, et al. PEG-PLA-PEG block copolymeric nanoparticles for oral immunization against hepatitis[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2010, 387(2):253-262.
- [14] Piorkowska E, Kulinski Z, Galeski A, et al. Plasticization of semicrystalline poly(l-lactide) with poly(propylene glycol)[J]. Journal of Polymer, 2006, 47(20):7178-7188.

收稿日期:2018-05-05

修稿日期:2019-07-17

(上接第 210 页)

- [4] 冯恩科,王辉,李佳佳,等.GG-g-PAA/LOESS 复合高吸水性树脂的制备与性能[J].精细化工,2013,30(12):1344-1348,1365.
- [5] 施小宁,王文波,王爱勤.瓜尔胶-g-聚(丙烯酸钠-co-苯乙烯)/海泡石复合高吸水性树脂的制备及溶胀行为[J].化工学报,2011,62(3):864-869.
- [6] 王文波,王爱勤.交联度对瓜尔胶-g-聚丙烯酸/腐植酸钠高吸水性树脂性能的影响[J].腐植酸,2012(3):41-41.
- [7] 王文波,王爱勤.瓜尔胶基高吸水性树脂的制备、溶胀行为与保水性能[J].化工学报,2008,59(11):2916-2921.
- [8] 王文波,王爱勤.瓜尔胶接枝聚丙烯酸/凹凸棒黏土复合高吸水树脂的制备与性能,2008 年全国高分子材料科学与工程研讨会论文集[C].杭州:中国化学会,2008.
- [9] 陈娜丽,冯辉霞,王冰,等.瓜尔胶-g-聚丙烯酸/OMMT 纳米复

合吸水性树脂的制备与表征[J].功能材料,2011,42(6):1050-1053.

- [10] 万小芳,李友明,周雪松,等.瓜尔胶接枝高吸水性树脂的微波法合成[J].高分子材料科学与工程,2010(2):26-28.
- [11] Zhang M Y, Cheng Z Q, Zhao T Q, et al. Synthesis, characterization and swelling behaviors of salt-sensitive maize bran-poly(acrylic acid) superabsorbent hydrogel[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(35):8867-8874.
- [12] 贾佳,赵雄虎,李外,等.高吸水树脂溶胀理论研究现状[J].精细石油化工进展,2014,15(6):19-24.
- [13] 余云祥,张义,夏世斌.高吸水性树脂研究进展[J].化工新型材料,2014,42(1):10-12.
- [14] 柳明珠,程铭时,钱人元.聚乙烯醇水凝胶溶胀特性研究[J].高分子学报,1996(2):234-239.

收稿日期:2018-05-10