

淀粉-丙烯酸钠高吸水树脂的辐射 反相悬浮法制备与性能

辜英杰¹, 邹伟权², 闫世平¹, 魏 强¹, 郑家概¹, 牟德海¹, 张 波²

(1 中国广州分析测试中心 广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广东 广州 510070;

2 华南农业大学 辐照中心, 广东 广州 510642)

摘要:研究了用⁶⁰Co γ 射线辐射引发反相悬浮聚合法制备淀粉-丙烯酸钠高吸水树脂的工艺条件, 讨论了吸收剂量、吸收剂量率、反应物配比、交联剂用量、单体中和度等不同反应条件对共聚物吸水性能的影响。结果表明, 采用本法制备的高吸水树脂可吸去离子水约 760 mL/g, 自来水约 200 mL/g, 0.9% (w) NaCl 约 55 mL/g, 吸液速率较快, 6min 内可达吸液饱和, 压力下保水性能良好。

关键词:辐射聚合; 反相悬浮体系; 玉米淀粉; 丙烯酸钠; 高吸水树脂

中图分类号: O621.392

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2004)02-0111-04

The preparation of starch-sodium acrylate high water-absorption resin by radiation polymerization in inverse suspension system and its properties

GU Ying-jie¹, ZOU Wei-quan², YAN Shi-ping¹, WEI Qiang¹, ZHENG Jia-gai¹, MU De-hai¹, ZHANG Bo²

(1 Guangdong Key Laboratory of Chemical Emergency Test, China National Analytical Center, Guangzhou, Guangzhou 510070, China;

2 Center of Radiation, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: A high water-absorption resin, starch-sodium acrylate copolymer, was prepared by γ -ray irradiation-initiated graft copolymerization by reversed-phase suspension way. The effect of reaction condition, e.g., irradiation dose, irradiation dose rate, the mass ratio of reactants, the degree of monomer neutralization and the concentrations of crosslinking agents on absorbency in deionized water of polymer were discussed. The results showed that the appropriate conditions should be as follows: the mass ratio of acrylic acid to starch $\approx 3.5:1.0$, the degree of neutralization $\approx 80\%$, the mass fraction of N,N'-methylene-bis-acrylamide $\approx 0.04\%$, and the irradiation dose ≈ 2.8 kGy. The deionized water absorption of the resin was about 760 mL/g, the tap water absorption of the resin was about 200 mL/g, and the NaCl 0.9% (w) absorption of the resin was about 55 mL/g. The speed of water absorption was high and the water-holding power under pressure was great.

Key words: irradiation polymerization; inverse suspension system; corn starch; sodium acrylate; high water-absorption resin

高吸水树脂是近 30 年来发展极为迅速的高分子材料, 它具有很好的吸水 and 保水性能, 在农林、园艺、医疗、生理卫生 and 环境保护等方面有广泛的应用, 已成为国民经济 and 人们日常生活不可缺少的新兴功能材料^[1-3]。淀粉接枝丙烯酸盐系列吸水剂因成本较低, 且淀粉大分子骨架可生物降解, 在农业上具有广阔的应用前景, 因而淀粉接枝共聚物的合成

已引起广泛重视^[4-6]。

淀粉与丙烯酸钠的接枝聚合一般采用加入化学引发剂的溶液聚合或者反相悬浮聚合法, 需要在较高温度下进行, 其工艺较复杂, 且聚合体系不稳定^[6-8]。采用辐射引发聚合反应则可在常温下进行。虽然根据有关报道淀粉与丙烯酸钠辐射接枝聚合可采用辐射引发水溶液聚合的方法^[9-10], 但该方法与

化学引发水溶液聚合的方法相同,存在反应热较难解决、产物出料困难以及需切割、粉碎、筛分等工序的缺陷,大大限制了生产的扩大.针对这些问题,本研究将淀粉接枝丙烯酸(钠)的化学反相悬浮聚合方法运用于辐射聚合中,充分利用辐射接枝和反相悬浮聚合的优点,用 ^{60}Co γ 射线辐射引发反相悬浮聚合方法制备了淀粉系高吸水树脂,该方法基本克服了辐射引发水溶液聚合的上述缺陷,可直接得到所需粒径的高吸水树脂,其吸水性和保水性能基本满足农业抗旱保水的需要.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

玉米淀粉为工业级;丙烯酸、司本 60、司本 80、羟乙基纤维素、氢氧化钠、环己烷、丙酮均为 CP 级;甲叉双丙烯酰胺为 LG 级.仪器设备:华南农业大学 ^{60}Co γ 射线放射源辐照装置、FTW 型辐射显色薄膜剂量计、ZGF-102 型高剪切乳化机、LD4-2X 型离心机、Magna760 型红外光谱仪等.

1.2 制备工艺

将淀粉配成 10% (w) 的淀粉乳,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 糊化 30 min,冷却至室温待用.取一定量丙烯酸,用 40% (w) 的氢氧化钠水溶液中和至设定中和度,冷却至室温,与淀粉糊化液混合后加入一定量的交联剂,再依次加入环己烷、分散剂、分散助剂、防粘剂及稳定剂,在高剪切乳化机上乳化 15~20 min,使水相均匀分散到有机溶剂中.用氮气置换该反应体系中的氧气,密封隔氧后,连同搅拌装置放置于 ^{60}Co γ 射线辐照场中辐照,在一定剂量率下,控制辐照时间,进行辐照接枝共聚反应.聚合结束后,加热破乳,过滤分离除去有机相,然后用甲醇脱水、乙醇洗涤、干燥后得到粒状接枝共聚物.

1.3 结构测试

将玉米淀粉、玉米淀粉接枝共聚物用 KBr 压片法制样,在 Magna760 型红外光谱仪上进行测试.

1.4 性能测定

1.4.1 吸液率的测定 准确称取一定量样品放入烧杯中,加入一定量的液体,加盖在室温下放置 5 h,用 200 目的筛网滤去剩余液体,按下式计算吸液率:

$$\text{吸液率} = \frac{(\text{加入液体体积} - \text{滤出液体体积})}{\text{干燥聚合物质量}}.$$

1.4.2 吸液速率的测定 将待测液体注入 3 号玻璃沙芯漏斗,抽滤,将漏斗称质量(m_1/g),然后将定量的树脂(m_2/g)置于漏斗中,注入较多量的待测液体,隔一定时间(t/min)抽滤,将漏斗称质量(m_3/g),如此反复,即得吸液率与时间的关系曲线

$$\text{吸液速率} = (m_3 - m_1) / (m_2 \times t).$$

1.4.3 压力下的保水性能 将离心试管称质量(m_4/g),将少量已吸水饱和的树脂放入其中称质量(m_5/g),然后置于干燥机中离心一定时间,弃去分离出的液体,再称质量(m_6/g),则:

$$\text{保水率} = [(m_6 - m_4) / (m_5 - m_4)] \times 100\%$$

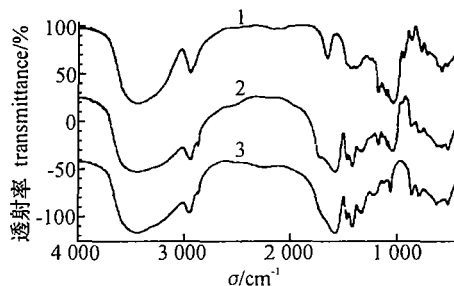
1.4.4 温度下的保水性能 将直径 $d = 150 \text{ mm}$ 培养皿称质量(m_7/g),取少量已吸水饱和的树脂放入其中,铺成一薄膜,称质量(m_8/g),然后置于恒温箱中干燥一定时间,每隔一定的时间取出称质量(m_9/g),则:

$$\text{保水率} = [(m_9 - m_7) / (m_8 - m_7)] \times 100\%$$

2 结果与分析

2.1 接枝产物鉴定

图 1 为产物的红外光谱图.其中,聚丙烯酸钠的特征吸收峰有 1 560、1 450 和 1 410 cm^{-1} 的—COO—伸缩振动,淀粉的特征吸收峰有 1 020 cm^{-1} 的醚键伸缩振动,表明接枝产物是淀粉与聚丙烯酸钠的共聚物.



1. 玉米淀粉 corn starch
2. 淀粉-聚丙烯酸钠接枝共聚物 starch-poly(sodium acrylate acid) copolymer
3. 聚丙烯酸钠 poly(sodium acrylate acid)

图 1 淀粉、聚丙烯酸钠及其共聚物的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of corn starch, poly(sodium acrylate acid) and copolymer

2.2 淀粉形态的选择

将先经糊化的淀粉及不作任何处理的原淀粉(颗粒淀粉)在相同条件下进行接枝比对试验.结果表明,淀粉先经糊化再与丙烯酸-丙烯酸钠单体接枝,接枝产物的吸水率为 760 mL/g ;而颗粒淀粉与前述单体直接接枝,其接枝产物的吸水率仅为 300 mL/g .其原因是糊化后,淀粉的团粒结构解体、充分溶胀和水合,原来紧闭在团粒内部的分子链伸张,和接枝单体有更多的接触,发生接枝聚合的活性位置也更多^[12].因此,淀粉的接枝首先进行糊化是必要的.

2.3 反应物配比对接枝共聚物吸水性能的影响

当体系中交联剂用量、油水比、辐照剂量及剂量率保持不变时,接枝产物的吸水率在反应物配比(接枝单体丙烯酸和淀粉的质量比)为 3.5:1.0 时出现峰

值(图2a).其原因可能是在该峰值处生成的接枝共聚物吸水时能够形成更多的水泡,这种水泡大小直接决定着接枝共聚物吸水能力的大小.有关报道用电镜直接观察了吸水情况下该接枝共聚物的水泡,表明接枝效率随着淀粉与单体之比的变化先呈线性上升,到达最高点再呈线性下降^[11].

2.4 吸收剂量对接枝共聚物吸水性能的影响

当吸收剂量为2.8 kGy左右时,接枝共聚物吸水率达到最大值(图2b).根据辐照交联理论^[12,13],聚合物交联度(q)正比于吸收剂量(D),可用公式表示为:

$$q = q_0 D,$$

q_0 为单位剂量的交联度.当吸收剂量较小时,接枝共聚物的交联度太小,形成的三维网络结构太少,一方面不足以阻滞大量的自由水分,另一方面接枝共聚物易溶解于水,故吸水率较低;而当吸收剂量很大时,由于接枝侧链-聚丙烯酸钠链间的自交联,使交联密度过大,吸水后接枝共聚物链难以充分伸长,溶胀空间有限,故接枝共聚物吸水率也较低.

2.5 吸收剂量率对接枝共聚物吸水性能的影响

在吸收剂量均为2.8 kGy的条件下,在不同吸收剂量率($\dot{D}$)下进行辐照接枝聚合,辐照接枝共聚物的吸水能力基本相同,与吸收剂量率无关(图2c).有文献报道聚合物交联度仅与吸收剂量有关而与吸收剂量率无关^[12,13].当吸收剂量相同时,辐照接枝共

聚物的交联度及形成网络结构基本一致,故接枝共聚物的吸水性能与吸收剂量率的大小无关.

2.6 交联剂用量对接枝共聚物吸水性能的影响

高吸水树脂的吸水性能与其网络结构紧密相关,交联剂用量(交联剂占接枝单体丙烯酸的质量分数)过高或过低均不利于其吸水性能的提高^[12,13].当交联剂用量过低时,淀粉接枝共聚物未能形成三维网状结构,宏观表现为水溶性,故吸水性能不高;当交联剂用量过高时,接枝共聚物网络结构中的交联点过多,交联点的网链变短,网络结构中的微空变小,故吸水性能也不高.对该反应体系,当交联剂用量为0.04%(w)左右时,接枝共聚物的吸水率最高(图2d).

2.7 中和度对接枝共聚物吸水性能的影响

由图2e可见,丙烯酸中和度(丙烯酸中和质量分数)在80%左右,接枝共聚物的吸水能力达到最大.

2.8 接枝共聚物对不同类型水溶液的吸收

图3为接枝共聚物对不同类型水溶液的吸收能力情况,对去离子水5 min内可达吸水饱和,吸水率为760 mL/g;对自来水5 min内可达吸水饱和,吸水率为200 mL/g;对0.9%(w)NaCl水溶液6 min内可达吸水饱和,吸水率为55 mL/g.

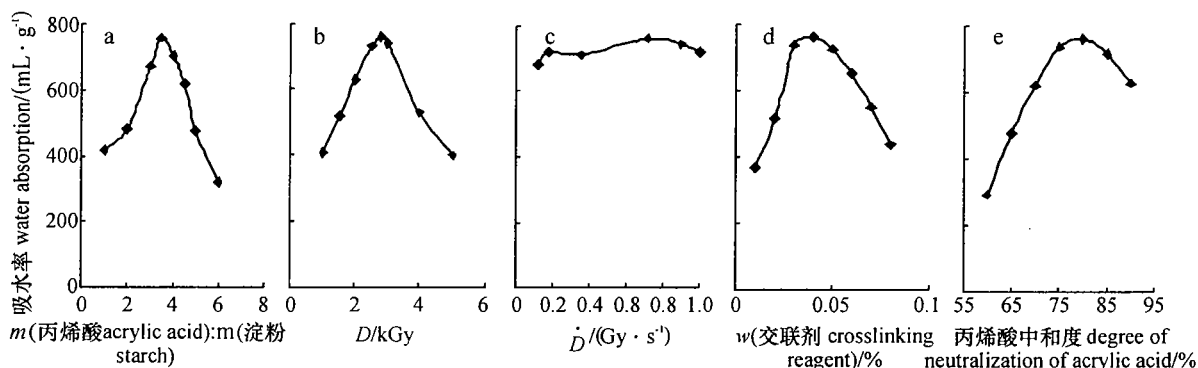


图2 不同反应条件对接枝共聚物吸水性能的影响

Fig. 2 Effect of reaction conditions on water absorption of copolymer

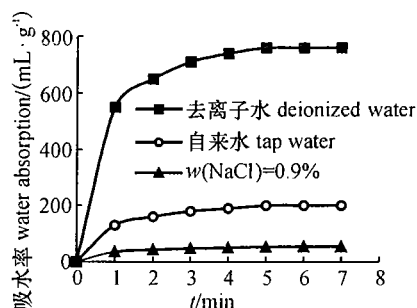


图3 共聚物对不同类型水溶液的吸收

Fig. 3 The absorption diagram of copolymer to different aqueous solution

2.9 保水性

2.9.1 压力下的保水性能 由图4可见,压力对接枝共聚物保水性能影响不大.淀粉接枝聚合物的吸水性是靠化学吸附、物理吸附以及轻度交联高分子网络结构的联合作用^[6].高吸水树脂的三维网状结构网络了大量的水分,同时也极大地限制了水分子的运动,故吸收的水在加压下不会被挤出,显示出良好的压力保水性能.

2.9.2 温度下的保水性能 树脂的保水性与温度和时间关系如图5.由图5可知,温度对树脂的保水

性能影响较大,保水率随温度升高和时间的增加而明显变差。

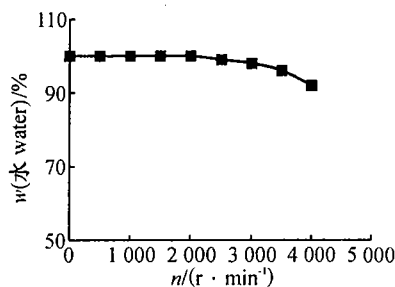


图4 共聚物的压力保水性能

Fig. 4 Relation of water-holding power of copolymer with pressure

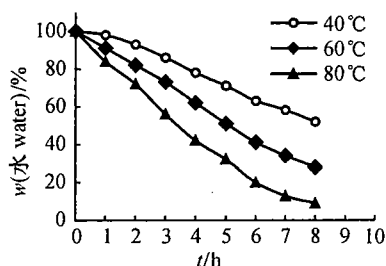


图5 共聚物在不同温度下的保水性能

Fig. 5 Relation of water-holding power of copolymer with temperature and time

3 结论

(1)糊化淀粉较颗粒淀粉接枝效率高,接枝共聚产物吸水性能好,糊化温度为75~80℃,糊化时间为30 min。

(2)辐射反相悬浮聚合法制备淀粉接枝丙烯酸高吸水树脂的适宜条件: $m(\text{丙烯酸}):m(\text{淀粉})$ 约为3.5:1.0,丙烯酸单体中和度约为80%,交联剂用量约为丙烯酸单体的0.04%(w),辐照剂量约为2.8 kGy。

(3)在最佳工艺条件下,高吸水树脂可吸收去离

子水760 mL/g,吸自来水为200 mL/g,吸0.9%(w) NaCl水溶液55 mL/g。高吸水树脂的吸液速度较快,保水性能好。

参考文献:

- [1] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 北京:化学工业出版社, 1991. 52-99.
- [2] 刘 嵩. 高吸水聚合物国内外发展状况[J]. 化工新型材料, 2001, 27(3): 20-21.
- [3] SHIMOMURA T. The preparation and application of high performance superabsorbent[J]. Polymer, 1998, 39(26): 6 697-6 701.
- [4] CARR M E. Preparation and application of starch graft poly(vinyl) copolymers as paper coating adhesives[J]. Starch, 1992, 44(6): 219-223.
- [5] ATHAWALE V D, RATHI S C. Syntheses and characterization of starch-poly(methacrylic acid) graft copolymer[J]. Science, 1997, 66(11): 1 339-1 403.
- [6] 刘延栋, 许晓秋. 淀粉类高吸水树脂[J]. 精细化工, 1993, 10(5): 45-49.
- [7] 李小伏, 李绵贵. 反相悬浮法淀粉接枝丙烯酸钠的研究[J]. 高分子材料科学和工程, 1994, 10(6): 18-20.
- [8] 林润雄, 王 莹. 反相悬浮法淀粉接枝丙烯酸钠的研究[J]. 化工科技, 1998, 6(4): 50-54.
- [9] 杨通在, 何 成, 刘亦农, 等. 高吸水树脂的辐射接枝制备和结构表征[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(7): 123-124.
- [10] 邵 赛, 邓钢桥. 高分子吸水剂的辐射聚合及其性能研究[J]. 弹性体, 2000, 10(3): 21-22.
- [11] 张友松. 变性淀粉生产与应用手册[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1999. 157-198.
- [12] 哈鸿飞, 吴季兰. 高分子辐射化学——原理与应用[M]. 北京:北京大学出版社, 2002. 75-106.
- [13] CHARLESBY A. Atomic radiation and polymer[M]. California: Pergamon Press INC, 1962. 251-262.

【责任编辑 李晓卉】