

木质素磺酸钙共聚物高吸水树脂合成研究

林健, 郑晓广, 张明

中国平煤神马集团能源化工研究院, 河南平顶山 467000

摘要 木质素磺酸钙接枝高吸水树脂是一种含有亲水基团的新型高分子网状聚合物, 具有极强的吸水性能。以木质素磺酸钙接枝高吸水树脂为对象, 系统地研究了其制备方法、形态结构特征以及作为土壤保墒剂的应用。研究了合成木质素磺酸钙接枝高吸水树脂的工艺条件, 得出木质素磺酸钙用量、引发剂种类及用量、交联剂种类及用量、丙烯酰胺用量、中和度、干燥条件等因素对高吸水树脂洗液性能的影响规律, 通过单因素法得出试验体系下最佳工艺参数(质量分数): 丙烯酸 58.5%, 丙烯酰胺 19.5%, 木质素磺酸钙 5.85%, 引发剂 0.39%, 交联剂 0.19%, 中和液 15.59%。在此条件下, 得到树脂吸去离子水 1010g/g, 吸 0.9% NaCl 溶液量 110g/g。用红外谱图和扫描电镜分析了合成高吸水树脂的形态和结构, 发现共聚物的组成对高吸水树脂的分解温度和表面形态结构特征都存在较大影响。

关键词 吸水树脂; 耐盐; 木质素磺酸钙; 丙烯酸

中图分类号 TQ325.7

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.24.003

Synthesis of Water-absorbent Resin from Calcium Lignosulfonate

LIN Jian, ZHENG Xiaoguang, ZHANG Ming

Energy & Chemicals Institute, Zhongping Energy & Chemicals Group, Pingdingshan 467000, Henan Province, China

Abstract Calcium Lignosulfonate (CL), with its good performance and cheap price, is widely used as a water reducer. But CL as a superabsorbent resin additive is not well studied. CL super absorbent resin is a kind of new macromolecular network polymer materials, containing hydrophilic groups, which could absorb a large amount of water. This paper studies its preparation process, morphology and structural characterization, and the application in soil. The synthesis of CL superabsorbents is presented. The influence of several factors on absorbency is discussed: the component of CL, the type and amount of initiator, the type and amount of crosslinker, the amount of acrylamide, the neutralization degree, and the drying conditions. Using the single-factor method, the optimum process parameters in this experiment system are obtained (in wt%): acrylic 58.5%, acrylamide 19.5%, calcium lignosulfonate 5.85%, initiator 0.39%, cross-linker 0.19%, and neutralization 15.59%. The copolymers are characterized by IR spectoscopy, thermal analysis and Scanning Electronic Microcopy (SEM). It is shown to have a good thermal stability, and the components of comonomers influence the resin's decomposition temperature and surface morphological characterization notably.

Keywords superabsorbents; salt tolerance; calcium lignosulfonate; acrylic

0 引言

丙烯酸为生产吸水树脂的最主要原料, 由于石油价格上涨, 使丙烯酸价格上涨至 1 万元/t, 而作为下游产品的丙烯酸价格为 2 万元/t, 降低丙烯酸用量, 寻找合适的替代品或添加剂是本研究的目的。木质素磺酸钙是以纸浆废液为原料, 经浓缩和喷雾干燥而制成, 性能优异, 价格便宜, 作为普通减水剂应用已相当普遍, 而作为吸水树脂的添加剂未见报道。

高吸水树脂(Super Absorbent Resin, SAR)又称为超强吸水剂(Super Absorbent Polymer, SAP), 是一种含有羧基、羟基

等强亲水性基团并具有一定交联度的水溶胀型高分子聚合物^[1]。高吸水树脂是一种典型的功能高分子材料, 能吸收并保持自身质量数百倍至数千倍的水分。目前可降解的淀粉半合成高吸水树脂是当前的研究主流, 而淀粉接枝丙烯酸之前必须经过淀粉糊化, 这无疑对其工业化推广增加了难度。从降低吸水树脂生产成本, 将工业废料转化的树脂添加剂, 不降低吸水性能, 同时具有很强大实际效用为出发点展开试验, 而这种添加物, 必须具有大量亲水基官能团、可降解、价格低廉、易于接枝、可实际应用等特点。

收稿日期: 2010-12-01; 修回日期: 2011-07-12

作者简介: 林健(中国科协所属全国学会个人会员登记号: E152050159M), 研究方向为尼龙中间体, 电子信箱: whlinjian@163.com

木质素磺酸钙(Calcium Lignosulfonate, CL)是木质素的磺化产物,其分子上含有甲氧基、羟基(包括酚羟基和醇羟基)、双键、磺酸基和醚键等各种官能团^[2],在一定条件下能与多种物质发生多种改性反应(主要有氧化剂氧化、金属离子络合、磺化剂磺化、甲醛缩合或接枝等)^[3]。采用溶液聚合的方法,以制备木质素磺酸钙接枝丙烯酸高吸水树脂为目标,研究丙烯酸钠的溶液聚合工艺,探讨木质素磺酸钙、丙烯酰胺、中和度、引发剂、交联剂用量等因素对聚合物吸水性能的影响,为聚丙烯酸钠的工业化生产提供基础。同以往的合成吸水性聚合物相比较,木质素磺酸钙接枝丙烯酸高吸水树脂耐盐性更好,价格更低廉,更有利于应用于农业应用中,而且吸水性能更好^[4]。

1 复合型高吸水材料的制备

1.1 药品和仪器

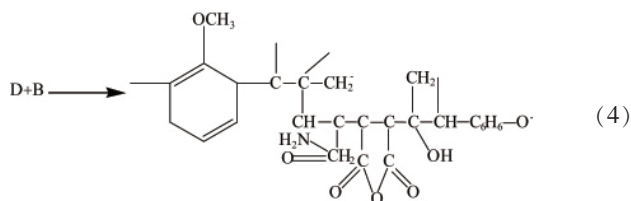
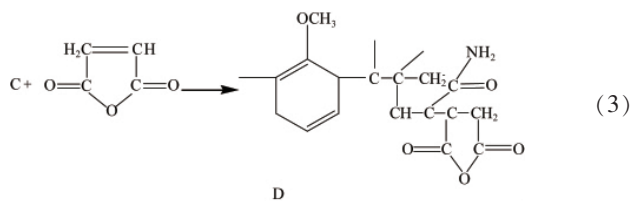
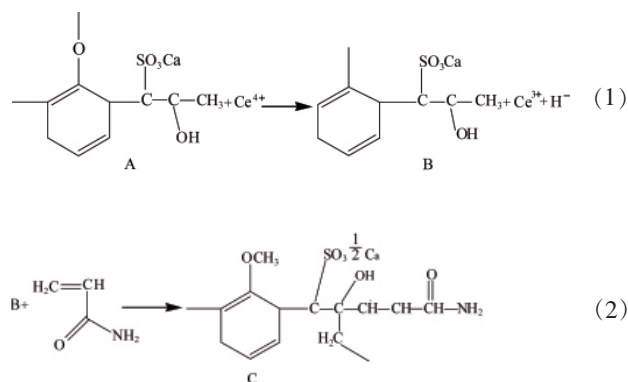
CL,工业纯,西安汉都造纸厂;丙烯酸,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;丙烯酰胺,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;过硫酸钾,分析纯,西安化学试剂厂;亚硫酸氢钠,分析纯,天津化学试剂厂;氯化钠,分析纯,西安化学试剂厂;高岭土,化学纯,西安化学试剂厂;N,N-亚甲基双丙烯酰胺,分析纯,天津化学试剂厂; Nicolet380 型傅里叶变化红外光谱仪,美国热电集团;TM1000 扫描电镜,日立公司。

1.2 高吸水树脂合成步骤

称取 3.0g 木质素磺酸盐用蒸馏水溶解,加入四口烧瓶中。量取 10mL 丙烯酸,在冰水浴中边搅拌边缓慢逐滴入溶有 4.0g NaOH 的 50mL 水溶液中,部分中和到所需中和度,然后加入 2.0g 丙烯酰胺,再加入引发剂,在水浴锅温度为 40℃下进行搅拌,反应一定时间后加入 2.0g 交联剂继续反应,2h 后结束反应。倒出液体至容器中,在 40℃下干燥至恒重,粉碎即得到所需丙烯酸酯木质素磺酸盐系共聚超强吸水树脂。

1.3 高吸水树脂实验原理

接枝共聚反应最有效的引发剂是硝酸铈铵,由 Ce^{4+} 能夺取木质素磺酸钠酚羟基上的氢,引发了木质素磺酸钙初级自由基,然后再引发单体丙烯酸形成木质素磺酸钙-丙烯酸自由基,继续与丙烯酸进行链增长聚合,形成接枝共聚物^[5]。木质素磺酸钙接枝共聚反应原理如式(1)~式(4)所示。



2 结果与讨论

2.1 聚合物电镜分析

将木质素磺酸钙/聚丙烯酸-丙烯酰胺吸水树脂进行扫描电镜分析,由图 1 可以清晰地看到,高吸水树脂表面为大量褶皱,呈蜂窝结构。

由于具有这种蜂窝结构和表面的褶皱,使高吸水树脂具有较大的比表面积,有利于吸水。对比图 2,木质素磺酸钙的加入使树脂呈现明显的蜂窝状,出现大量褶皱,这可能是由于木质素磺酸钙的加入,在凝胶网络中形成了水分子通道的作用^[6]。

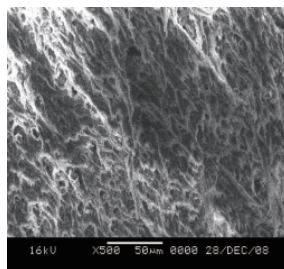


图 1 CL/P(AA-AM)树脂电镜
Fig. 1 Scanning electron
microscopy of CL/P(AA-AM)

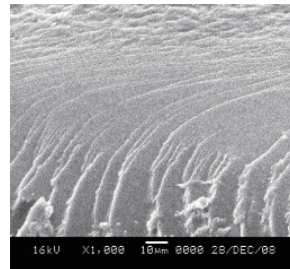


图 2 P(AA-AM)树脂电镜
Fig. 2 Scanning electron
microscopy of P(AA-AM)

2.2 聚合物红外谱图分析

合成的吸水树脂的红外谱图如图 3 所示。

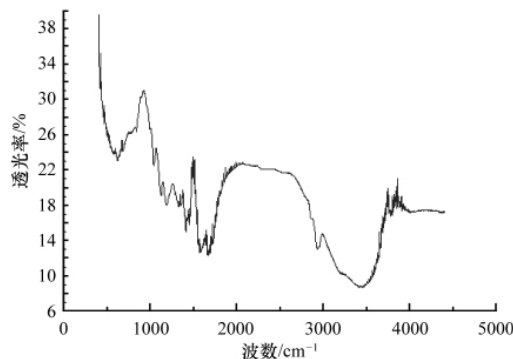


图 3 共聚物红外谱图分析
Fig. 3 IR spectram of CL/P(AA-AM)

红外谱图表明,共聚物在 1620,1670 和 1690.01 cm^{-1} 处分别出现酰胺基的—CO—NH、酰胺基羰基伸缩振动和羧基的特征吸收峰,同时在 1119.23 cm^{-1} 处—C—O 伸缩振动的吸收峰明显增强,且较原料样发生蓝移;另外在 3460 cm^{-1} 附近区域羧基伸缩振动的吸收峰也明显增强。1608 和 1454 cm^{-1} 谱带的增强,分别是酰胺基的—N—H 变形振动、丙烯酰胺的—C—H 变形振动的伸缩振动造成的。上述特征谱带的出现表明,丙烯酰胺和丙烯酸已接枝到木质素磺酸盐分子上。

2.3 交联剂对吸水树脂性能影响

图 4 为不同用量的交联剂对树脂吸水、吸盐水倍率的影响曲线。

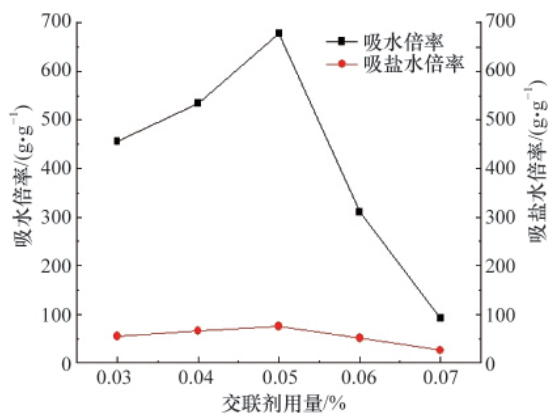


图 4 交联剂用量对吸水、吸盐水量影响

Fig. 4 Effect of crosslinker concentration on water absorbency

由图 4 可知,当交联剂用量(相对于单体的质量百分数)小于 0.05% 的时候,共聚树脂的吸水倍率及吸盐水倍率都呈上升趋势;当交联剂浓度在 0.05% 时树脂的吸水倍率及吸盐水倍率达到最高;当交联剂用量大于 0.05% 时,吸水倍率及吸盐水倍率逐渐下降。这是由于交联剂用量过大时,交联密度大,网络点之间的分子量小,溶胀时不易扩张,树脂所能容纳的液体量减少,交联剂用量过低时,形成的交联点太少,虽然吸水性能好,但树脂增加了可溶性部分,因而吸水性能也要降低^[7-8]。

2.4 引发剂对吸水树脂性能的影响

图 5 为不同用量引发剂对树脂的吸水、吸盐倍率的影响曲线。

由图 5 可知,随着引发剂用量的增加,超强吸水树脂的吸液率先增加,然后又降低。这是因为引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量少时,则聚合物反应的活性中心少,聚合速率慢,导致交联度低,聚合物未能形成三维网络空间结构,在宏观上表现为水溶性,所以吸液率低。随着 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量增加,聚合物的三维空间网络结构开始形成,聚合物的吸液率开始增加,但当引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的用量继续增加时,聚合反应速率过快,副交联反

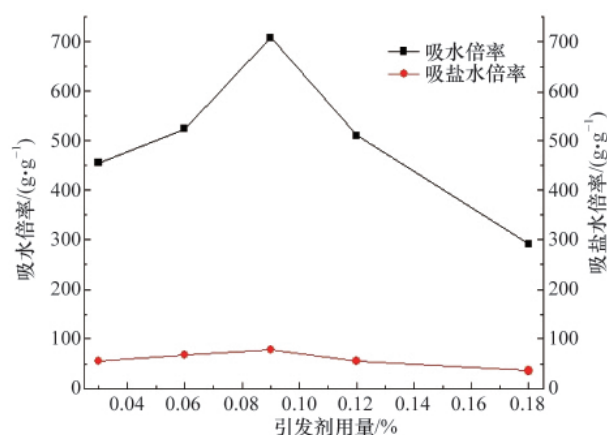


图 5 引发剂用量对吸水量影响

Fig. 5 Effect of initiator concentration on absorptivity

应开始增加,聚合物交联度过大,交联密度增加,聚合物的吸液率也开始下降。在本文中,当引发剂用量为单体的 0.8%—1% 时,聚合物具有最佳吸液率和吸液速率^[9]。

2.5 木质素磺酸钙用量对产物吸水性能的影响

当木质素磺酸钙用量低于单体质量分数的 15%, 由图 6 中曲线可以看出,样品吸水倍率均呈上升趋势。

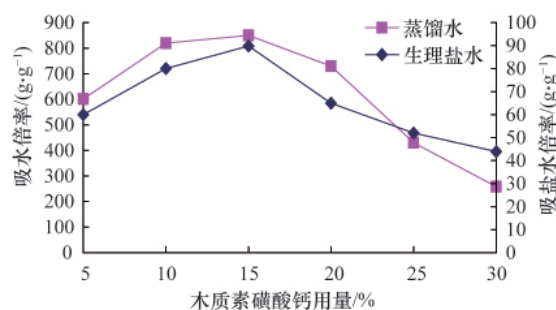


图 6 木质素磺酸钙用量对吸水量影响

Fig. 6 Effect of calcium lignosulfonate concentration on absorbing rate

木质素磺酸钙用量为 15% 时制备的样品吸水倍率性最高。当木质素磺酸钙用量高于 15% 时吸水倍率下降。原因是:由图 6 可见,木质素磺酸钙加入量在 10%—20% 范围内,所得树脂的吸水倍率(吸蒸馏水倍率和吸盐水倍率)较高。因为木质素磺酸盐同时具有 C3—C6 疏水骨架以及亲水性基团,如磺酸基、羧基等,属于阴离子表面活性剂,使得吸水树脂的吸水能力提高,但用量超过 20% 时,由于接枝率原因,添加的木质素磺酸钙不可能被丙烯酸和丙烯酰胺充分接枝,未接枝的木质素磺酸钙不能像一般的低分子表面活性剂那样具有整齐的相界面排列状态,因此虽然可降低溶液的表面张力,但对表面张力的抑制作用不大,也不会构成胶束,故吸水能力下降^[9-11]。

2.6 丙烯酰胺对产物吸水性能的影响

在交联剂用量、引发剂用量、木钙用量、中和度分别为

0.70%(与单体质量比,下同),1.0%,25%,70%时,以丙烯酰胺用量为变量,考查所合成样品的吸水性能(图7)。

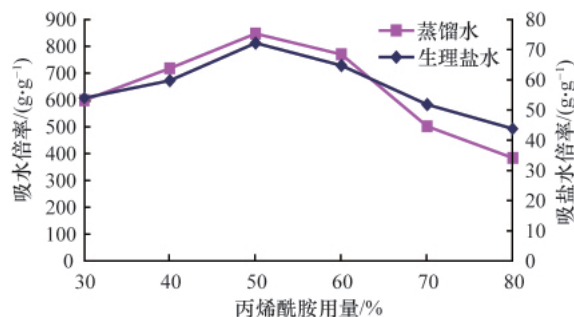


图7 丙烯酰胺用量对吸水量影响

Fig. 7 Effect of acrylamide amounts on absorptivity

由图 7 中曲线可以看出, 当丙烯酸酰胺用量低于 50%, 样品在 0.9% 的 NaCl、蒸馏水中吸水倍率均呈上升趋势。且用量为单体质量的 100% 时制备的样品耐盐性最好。当丙烯酸酰胺用量高于 50% 时, 复合型耐盐 SAR 样品在去离子水和盐水溶液中吸水倍率反而下降。原因是, 丙烯酸酰胺含有非离子基团, 具有良好的耐盐性, 另一方面, 丙烯酸酰胺的加入使制备的样品中含有两种亲水性基团, 吸水效果定会大于单一基团, 同时离子性基团与非离子性形成协同效应, 有利于耐盐性的提高。若丙烯酸酰胺用量高于 50%, 过量的丙烯酸酰胺未能有效地接枝到木质素磺酸钙上, 无法提高非离子性基团在木质素磺酸钙上的接枝率, 因而所制备样品在去离子水和盐水溶液中得吸水倍率很低。

2.7 干燥过程对产物吸水性能的影响

由表 1 第 1 组实验结果表明,干燥温度较低时,需较长的干燥时间,聚合物分子会发生明显降解,得到的树脂吸水倍率不高,凝胶强度也较低。相反,第 2 组实验结果表明,当干燥温度长时间高于 120°C 时,聚合物发生自身交联反应,使得到的产物的吸水速度明显变慢,吸水能力下降。为了防止大分子的降解和自身发生交联,试验中采用高温、低温混合干燥法(第 3 组和第 4 组实验)。其原理是,在较高的温度下迅速除去大量的溶剂,这段时间由于溶剂的挥发,聚合物本身的温度并不很高,自身交联不易发生;接着在较低的温度下干燥,由于大量的溶剂已在高温段除去,低温干燥时间可

表 1 干燥条件对吸水性能影响

Table 1 Effect of drying condition on absorptivity

项目	60℃ 干燥 48h	120℃ 干燥 12h	140℃干燥 2h; 80℃ 干燥 12h	160℃干燥 2h; 60℃ 干燥 12h
吸自来水 倍率/(g·g ⁻¹)	131	110	162	144
吸生理盐水 倍率/(g·g ⁻¹)	59	58	91	80

大大缩短,从而避免产物的降解。从表 1 实验结果可知,采用 140℃干燥 2h,然后 80℃干燥 12h 的混合干燥法较为理想。

3 结论

木质素磺酸钙接枝高吸水树脂是一类具有良好发展和应用前景的新型高分子功能材料,通过对其系统研究,得到如下结论。

(1) 将木质素磺酸盐成功与丙烯酸进行接枝,制备出木质素磺酸盐吸水树脂,将木质素磺酸盐引入聚合单体中时,聚合单体能成功接枝到木质素磺酸盐分子链上。实验得到了木质素磺酸盐吸水树脂在实验室条件下最佳合成条件,开辟了木质素磺酸盐系列吸水树脂的技术路线。

(2) 系统地研究了木质素磺酸钙吸水树脂的表面形态结构、热稳定性和吸液能力,对该树脂的实际应用具有一定理论指导意义。

参考文献 (References)

- [1] Baker J P, Hong L H, Blanch H W, *et al.* Effect of initial total monomer concentration on the swelling behavior of cationic acrylamide-based hydrogels[J]. *Macromolecules*, 1994, 27(6): 1446-1454.
- [2] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 117-155.
Jiang Tingda. Lignin [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 117-155.
- [3] Gross J R. Absorbent polymer technology[M]. Brannon-Peppas L, Harland R S, ed. New York: Elsevier Science, 1990.
- [4] Roy A K, Sardar D, Sen S K. Jute stick lignin-bases adhesives for particle boards[J]. *Biological Wastes*, 1989, 27(1): 63-66.
- [5] Fengel D, Stoll M, Wegener G. Studies on milled wood lignin from spruce Part II. Electron microscopic observations on the milled wood[J]. *Wood Science and Technology*, 1978, 12(2): 141-148.
- [6] Iversen T. Lignin-carbohydrate bonds in a lignin-carbohydrate complex isolated from spruce [J]. *Wood Science and Technology*, 1985, 19(3): 243-251.
- [7] Gosselink R J A, Abcherli A, Semke H, *et al.* Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin [J]. *Industrial Crops and Products*, 2004, 19(3): 271-281.
- [8] Silberbush M, Adar E, DeMalach Y. Use of all hydrophobic polymer to improve water storage and availability to crops grown in sand dunes[J]. *Agricultural Water Management*, 1993, 23(4): 303-313.
- [9] Yoshinobu M, Sakata I. Morphological study of hydrogels of cellulose super water absorbent by CRYO- SEM observation [J]. *Appl Polym Sci*, 1994, 53(9): 88-91.
- [10] Carr M E. Preparation and application of starch graft poly (vinyl) copolymers as paper coating adhesives[J]. *Starch*, 1992, 44(6): 219-223.
- [11] Xie J J, Liu X R, Liang J F. Absorbency and adsorption of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogels [J]. *Journal of Application Polymer Science*, 2007, 106(3): 144-150.
- [12] Wu F C, Teng R L, Juang R S. Role of pH in metal adsorption from aqueous solutions containing chelating agents on chitosan [J]. *Industry and Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(1): 55-59.

(責任編輯 岳臣)