

微波辐射合成淀粉丙烯酸高吸水树脂 工艺研究

吴建宁, 孟桂花, 刘志勇, 马存花, 张 玲

石河子大学化学化工学院新疆兵团化工绿色过程重点实验室省部共建国家重点实验室培育基地,
新疆石河子 832003

摘要 微波辐射可促进单体或反应液快速升温,活化某些基团,对大分子链无损伤。与传统加热方法相比,微波辐射使聚合反应和产物干燥过程一步完成,可简化工艺流程,缩短反应时间,降低耗能。以淀粉、丙烯酸为主要原料,过硫酸钾为引发剂,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,采用微波辐射法制备高吸水树脂。通过正交试验研究反应单体/淀粉比值、丙烯酸中和度、引发剂和交联剂的用量对高吸水树脂吸水性能的影响。得到最佳聚合反应条件为:单体/淀粉为 9:1,引发剂用量 0.4%,交联剂用量 0.08%,中和度 85%,微波低火加热 5min,产品吸水倍率 580.45g/g,40min 吸水达到饱和。影响树脂吸蒸馏水倍率的因素由主到次为:单体/淀粉>丙烯酸中和度>引发剂用量>交联剂用量,最优方案为 $A_2B_2C_3D_3$ 。对最佳合成的产品进行了扫描电镜表征,并通过热重分析发现产品的热稳定性较好,产品可在较高温度下稳定使用。微波辐射法可大大缩短反应时间,简化工艺流程。

关键词 微波辐射;高吸水树脂;接枝共聚;吸水速率

中图分类号 TQ316.33

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.13.005

Synthesis of Super Absorbent Resin of Starch-acrylic Acid by Microwave Radiation

WU Jianning, MENG Guihua, LIU Zhiyong, MA Cunhua, ZHANG Ling

Key Laboratory for Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, Xinjiang Uygur Autonomous Region, China

Abstract Microwave radiation could promote the monomer or reaction liquid fast, activate certain groups of macromolecule chain, and have no damage. Compared with the traditional heating method, microwave radiation is able to complete in one step by drying process, simplify technological process, shorten the reaction time, and reduce energy consumption. In this experiment, starch and acrylic acid are used as main raw materials, potassium persulfate is used as initiator, N, N'-methylene diacrylamide is used as crosslinking agent, and high water absorbent resin is prepared by microwave irradiation. The effect of reactive monomer/starch ratio, neutralization degree of acrylic acid, the amount of initiator, and cross-linking agent on the water absorbing properties are studied. The orthogonal experiment results show that the optimal reaction conditions are as follows: The ratio of monomer to starch is 9:1, initiator dosage is 0.4%, crosslinker dosage is 0.08%, and the neutralization degree of acrylic acid is 85% in microwave low-fire heating for 5min. Under such conditions, the water absorbency of the product is 569.95g/g, and getting to saturation in 40min. The effect factors of resin adsorption distillation water ratio from major to minor are monomer/starch>neutralization degree of acrylic acid>dosage of initiator>cross-linking agent dosage, the optimal scheme is $A_2B_2C_3D_3$, the optimum synthetic product is characterized by SEM, the thermal gravimetric test shows the product has the good thermal stability. Microwave radiation method is able to greatly shorten the reaction time, and simplify the process.

Keywords microwave radiation; super absorbent resin; grafting polymerization; absorbing rate

收稿日期: 2011-08-30;修回时间: 2012-04-18

基金项目: 石河子大学高层次人才基金项目(RCZX200639)

作者简介: 吴建宁, 讲师, 研究方向为高分子材料, 电子信箱: wjning@shzu.edu.cn; 孟桂花(通信作者), 讲师, 研究方向为材料合成, 电子信箱: mghua@shzu.edu.cn

0 引言

高吸水树脂(Super Absorber Polymer,SAP)是一类新型的功能高分子材料,它具有吸水量大和保水性强两大特点^[1-2]。淀粉系高吸水树脂除具有一般吸水树脂的优点外,还具有生物可降解性和原料淀粉来源丰富、价格低廉等优点^[3-5],已成为吸水树脂领域研究重点,产品广泛应用于农林、医疗卫生、日常生活等方面^[6-7]。

淀粉接枝丙烯酸系高吸水性树脂最早由日本三洋化公司在1975年研发成功。由于接枝物本身含有强亲水性羧基,因此在工艺上省去了碱皂化水解过程。合成路线开始采用先接枝聚合,再用碱中和的工艺,现在研究者多采用先碱中和,再接枝共聚路线,也有研究者提出采用一步合成方法,简化工艺。

党婧等^[8]以玉米淀粉为主要原料、丙烯酸为改性单体、过硫酸铵为引发剂,用接枝共聚法制备淀粉接枝型高吸水性树脂。研究表明,该淀粉接枝丙烯酸钠高吸水性树脂的吸水性、加压保水性均优于由常规方法合成的产品。Zhang等^[9]采用丙烯酸接枝淀粉水溶液自由基聚合,由N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)作为引发剂合成一种新型快速溶胀多孔超强吸水剂,该吸水剂比无孔的超吸水剂吸收能力大,吸水速度快。曹宏梅等^[9]采用溶液聚合法,以丙烯酸(AA),N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,过硫酸钾(KPS)为引发剂,水浴反应4h,合成出高吸水树脂。该树脂吸蒸馏水率和吸生理盐水率分别为400g/g。但常规方法所需时间较长,产品性能也一般。

另外,邵赛等^[10]利用⁶⁰Co γ 射线辐照引发马铃薯淀粉接枝丙烯酸制备吸水树脂,并采用助剂X和适当合成工艺得到了产品,产品性能良好。Suda^[11]研究了 γ 射线引发合成SAP。Chen等^[12]研究了⁶⁰Co辐射引发合成SAP。总之,辐射引发法具有反应效率高、速度快、时间短等特点,是淀粉接枝共聚的一种有效引发方法。

微波辐射法是近来新兴起的一种合成方法,微波的高频对极性介质进行作用,可促进单体或反应液快速升温,由于微波频率与化学基团的旋转振动频率接近,因此可以使分子构象发生改变,活化某些基团,而对大分子链无损伤。传统的合成方法加热速度慢、受热不均匀,在干燥、粉碎等后处理工序相对烦琐^[13-15]。而微波法大大加快反应速率,加热均匀,产品后处理简单。近年来,有关微波法合成高吸水树脂的研究非常活跃^[16],本文利用微波辐射法,以N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,以过硫酸钾为引发剂,接枝共聚制备淀粉丙烯酸高吸水树脂,对影响接枝的因素进行了优化,确定了最佳的合成工艺条件。

1 实验部分

1.1 实验药品和仪器

药品:淀粉(天津致远化学试剂有限公司),丙烯酸(天津津港化学试剂有限公司),N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和过硫酸

钾(西安化学试剂厂)、氢氧化钠和甲醇(天津光复科技发展有限公司),以上药品均为分析纯。

仪器:CW-2000型微波反应器(上海新拓微波溶样测试技术有限公司),JJ-1型电动搅拌器(巩义予华仪器有限公司),YP202N型电子天平(上海分析仪器厂),JSM-6490LV型扫描电子显微镜(日本JEOL公司),STA 449 F3型热重分析仪(德国耐驰仪器制造有限公司)。

1.2 高吸水树脂制备

将3g淀粉加入三口烧瓶,氮气保护,加入70mL蒸馏水,搅拌糊化30min。将反应体系的温度降至25℃,加入引发剂和交联剂的混合液,搅拌待恒温后,加入中和度为85%的丙烯酸,搅拌均匀,倒入微波反应器中,低火反应5min。将微波后的产物用甲醇浸泡,去除未反应的单体,烘干至恒重,研磨粉碎,制得产品。

1.3 吸液倍率测定

吸液倍率是指1g吸水性材料所能吸收的液体量,单位为g/g或mL/g,可表示为如下^[17]

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1}$$

式中, Q 为吸液倍率,g/g, m_1 为干样品的质量, m_2 为吸液后样品的质量。

2 实验结果及分析

2.1 单体/淀粉比对产物吸液率的影响

确定淀粉用量为3g, $K_2S_2O_8$ 质量分数为0.4%,交联剂质量分数为0.08%,丙烯酸中和度为85%,改变单体的用量,探讨其对产品吸液率的影响,结果如图1所示。

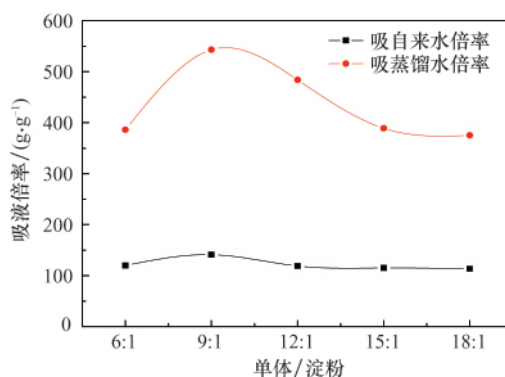


图1 单体/淀粉比对产物吸液率的影响

Fig. 1 Effect of the ratio of monomer to starch on absorptivity

由图1可看出,随着比值的逐渐增大,产物的吸液率先增后降,当比值为9:1时,吸液率最高。主要是因为淀粉的活性中心大致相同时,单体逐渐增多,则生成的共聚物增多,交联越好,吸水效果也就越好。但是当单体用量超过一定范围时,大量的单体存在会加速单体间的均聚反应,而所生成的均聚物是溶于水的,从而导致产品的吸水性下降。产物对吸

蒸馏水倍率比吸自来水倍率要显著,这有可能是由于自来水中含有电解质,不仅导致渗透压显著下降,而且易导致树脂内发生离子交联,交联网孔变小,所以电解质的存在使吸自来水能力明显较低。

2.2 交联剂用量对产物吸液率的影响

确定淀粉用量为 3g,单体/淀粉为 9:1,K₂S₂O₈ 质量分数为 0.4%,丙烯酸中和度为 85%,改变交联剂用量,探讨其对产品吸液率的影响,结果如图 2 所示。

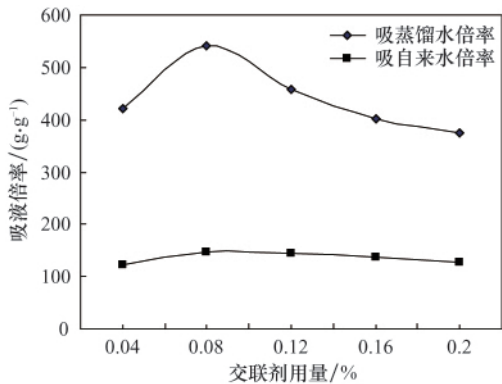


图 2 交联剂用量对产物吸液率的影响

Fig. 2 Effect of crosslinker dosage on absorptivity

从图 2 可以看出,在交联剂质量分数为 0.08%时吸液率达到最大值。因为交联剂过少时,产物分子不能全部交联形成三维网络结构,树脂中含有部分线性分子,影响产物的吸液性能。但是当交联剂用量较大时,聚合物内部交联度过大,网络空间较小,吸水溶胀时网络难以扩张,所能容纳的水也较少。

2.3 引发剂用量对产物吸液率的影响

确定淀粉用量为 3g,单体/淀粉为 9:1,交联剂质量分数为 0.08%,丙烯酸中和度为 85%,改变引发剂用量,探讨其对产品吸液率的影响,结果如图 3 所示。

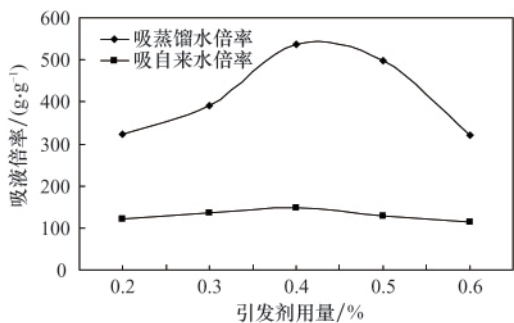


图 3 引发剂用量对产物吸液率的影响

Fig. 3 Effect of initiator dosage on absorptivity

从图 3 可以看出,在引发剂质量分数为 0.4%时吸液率达到最大值。当引发剂浓度较低时,引发剂的分解速度较低,链引发反应缓慢,使产品的吸水率低,而且吸水后的凝胶强度也差。当引发剂用量过大时,自由基过多,加速了活性链偶合

终止反应,降低了产品的相对分子质量,其吸水率反而降低。

2.4 中和度对产物吸液率的影响

确定淀粉用量为 3g,单体/淀粉为 9:1,K₂S₂O₈ 质量分数为 0.4%,交联剂质量分数为 0.08%,改变丙烯酸中和度,探讨其对产品吸液率的影响,结果如图 4 所示。

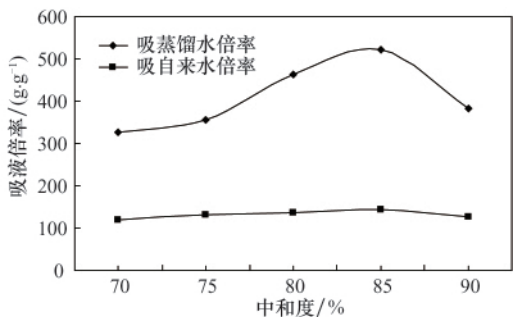


图 4 中和度对产物吸液率的影响

Fig. 4 Effect of the neutralization degree on absorptivity

从图 4 可以看出,随着中和度的逐渐增加,产品的吸液倍率先增后降。这是因为在中和度较低时,反应体系中的—COOH 含量较高,在反应中易发生自交联,形成高度交联的均聚物,导致吸水倍率较低。在中和度过高时,反应体系中的—COOH 大部分转化为—COONa,不易发生自交联反应,产物的交联度不够,形成的交联网络不稳定,导致吸水倍率降低。因此,中和度确定为 85%为最佳。

2.5 正交试验

在上述单因素实验的基础上,选取单体/淀粉比值、引发剂用量、交联剂用量和中和度为正交因素,进行正交试验。实验结果及数据分析见表 1。

表 1 正交试验结果与分析

Table 1 Orthogonal experimental results and analysis

序号	单体/淀粉(A)	引发剂用量(B) /%	交联剂用量(C) /%	中和度(D)/%	吸蒸馏水倍率 /(g·g ⁻¹)
1	6:1	0.3	0.04	75	138.77
2	6:1	0.4	0.08	80	199.62
3	6:1	0.5	0.12	85	254.28
4	9:1	0.3	0.08	85	567.44
5	9:1	0.4	0.12	75	467.64
6	9:1	0.5	0.04	80	337.73
7	12:1	0.3	0.12	80	370.46
8	12:1	0.4	0.04	85	475.03
9	12:1	0.5	0.08	75	316.02
K ₁	197.55	358.89	317.17	307.47	
K ₂	457.6	380.76	361.02	302.6	
K ₃	387.21	302.67	364.13	432.25	
R	260.05	78.09	46.96	129.65	

由表 1 可知,影响树脂吸蒸馏水倍率的因素由主到次为:单体/淀粉>丙烯酸中和度>引发剂用量>交联剂用量。最优方案为 $A_2B_3C_3D_3$,即单体/淀粉为 9:1,引发剂用量为 0.4%,交联剂用量为 0.08%,中和度为 85%。将正交试验所得最优方案进行验证实验,重复 2 次,所得产物的吸蒸馏水倍率分别为:576.3g/g 和 584.6 g/g,取平均值为 580.45g/g。

3 产品性能测试及结构表征

3.1 吸蒸馏水速率的测定

将最优化条件下合成的产品浸入到蒸馏水中,每隔一定时间称量其吸水凝胶质量,计算吸蒸馏水倍率,结果如图 5 所示。

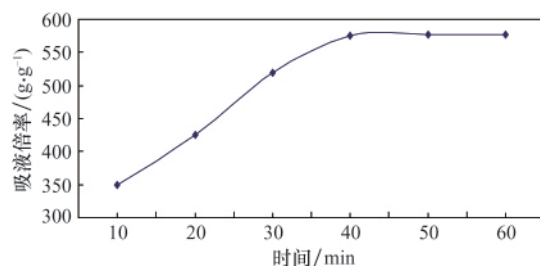


图 5 产品吸蒸馏水速率曲线
Fig. 5 Curve of absorbing rate

由图 5 可见,吸水树脂在 40min 内即可达到吸水率最大值,1h 即可达到平衡。树脂的吸水率随着时间的延长而增加。开始阶段吸水率增加较快,当达到一定程度后,吸水率增加减缓,逐渐趋于饱和。

3.2 保水率测定

将吸蒸馏水后凝胶,分别放置在室温和 40℃条件下,每隔 1h 称取其质量,与原吸水树脂比较,确定其保水性能,如图 6 所示。

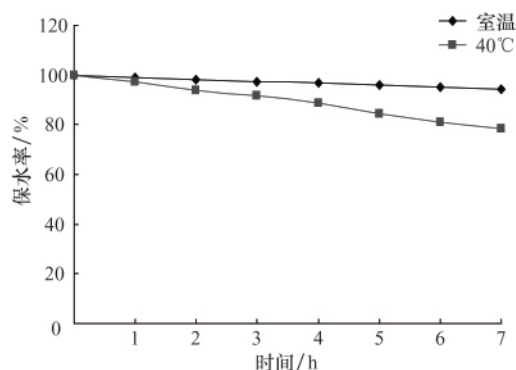


图 6 不同温度下产品保水率与时间关系
Fig. 6 Relationship between the water retention and time with different temperature

由图 6 可见,室温时吸水后的树脂保水性较好,经过 7h,水

分损失只有 5.70%;而在 40℃时,经过 7h 水分损失为 13.66%,保水性低于室温,所以在使用过程中应考虑环境温度。

3.3 扫描电镜表征

图 7 和图 8 为淀粉 SEM 照片。可以看出,淀粉表面光滑,无裂缝,呈球形颗粒结构。产品的 SEM 照片中发现,样品具有较明显的皱褶,表面孔洞明显,接枝后生成的聚丙烯酸支链分子紧密包埋在淀粉颗粒表面上,随着接枝量的增大,淀粉颗粒表面破坏愈严重,证明聚丙烯酸的支链分子已渗透到淀粉颗粒内部。

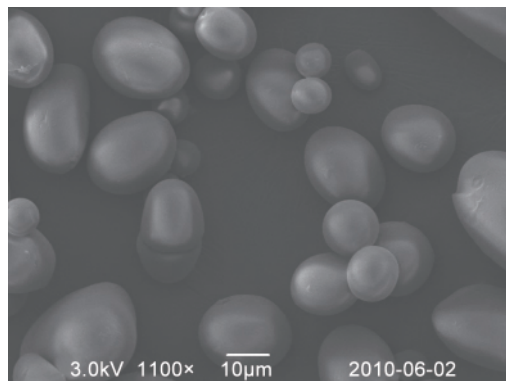


图 7 淀粉 SEM 照片
Fig. 7 SEM images of starch

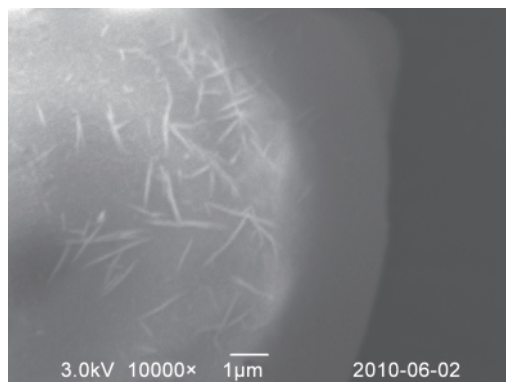


图 8 产品 SEM 照片
Fig. 8 SEM images of product

3.4 热重分析

从图 9 可以看出,淀粉的热失重有两个范围:在 200℃之前失重 7.06%,主要是水分和一些不稳定成分的失重;在 200—400℃之间,失重 75.84%,主要是淀粉分子结构的失重。而图 10 中,产品的热失重有 3 个范围:在 220℃之前失重 12.14%,主要是水分和低稳定性成分的失重;200—400℃之间,失重 10.57%,主要为淀粉的失重,与淀粉的用量相吻合;与图 9 相比较,产品在 400℃之前失重比率明显减少,400℃之后均为接枝共聚产物的失重(产品在 400—520℃之间,失重 26.21%),因而产品可在较高温度下稳定使用。

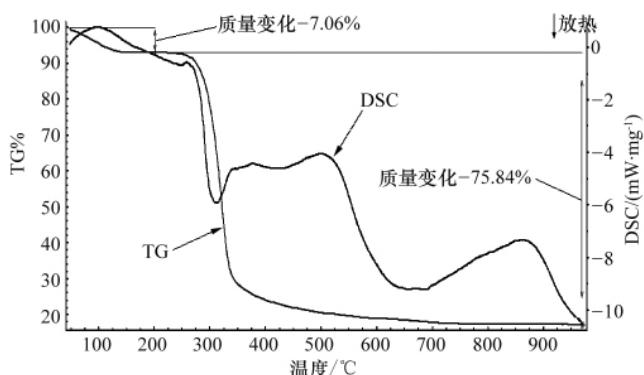


图9 淀粉的热重分析

Fig. 9 Thermal gravimetric analysis of starch

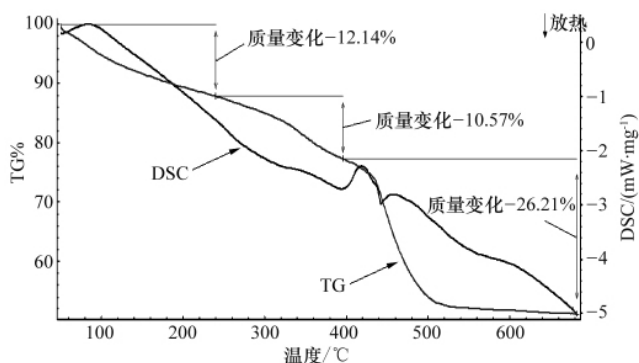


图10 产品的热重分析

Fig. 10 Thermal gravimetric analysis of product

4 结论

本文利用微波辐射法,制备淀粉丙烯酸高吸水树脂,对影响产品性能因素进行了优化,确定了较优的合成工艺条件:单体/淀粉为9:1,引发剂用量为0.4%,交联剂用量为0.08%,中和度为85%,微波低火加热5min。测得此高吸水树脂的吸水倍率为580.45g/g,40min吸水达到饱和。并对产品的形貌进行了扫描电镜表征,通过热重分析发现产品的热稳定性较好。结果表明,与传统加热方法相比,微波辐射使聚合反应和产物干燥过程一步完成,简化了工艺流程,缩短了反应时间,减少耗能,也减少了对环境的污染程度。

参考文献 (References)

- [1] 林润雄,王基伟.高吸水性树脂的合成与应用[J].高分子通讯,2000,6(2):85-93.
Lin Runxiong, Wang Jiwei. *Polymer Bulletin*, 2000, 6(2): 85-93.
- [2] Rsju M P, Raju K M. Design and synthesis of superabsorbent polymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 80(14): 2635-2639.
- [3] 罗文波,黄强.淀粉丙烯酸接枝共聚吸水性树脂研究进展 [J]. 辽宁化工, 2004, 33(5): 280-283.

- Luo Wenbo, Huang Qiang. *Liaoning Chemical Industry*, 2004, 33 (5): 280-283.
- [4] 陈卫星,宁荣昌.丙烯酸型高吸水性树脂 [J]. 材料导报, 2000, 14(12): 40-43.
Chen Weixing, Ning Rongchang. *Materials Review*, 2000, 14(12): 40-43.
- [5] Zhang J P, Wang L, Wang A Q. Prepared ion and swelling behavior of fast swelling superabsorbent hydrogels based on starch-g-poly(acrylic acid co-sodium acrylate)[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, 291(6): 612-620.
- [6] Lim D W, Song K G, Yoon K J, et al. Synthesis of acrylic acid-based superabsorbent interpenetrated with sodium PVA sulfate using inverse-emulsion polymerization[J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38(3): 579-586.
- [7] 聂明,谭世语,王孝华.接枝共聚法合成高吸水性树脂[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(6): 84-87.
Nie Ming, Tan Shiyu, Wang Xiaohua. *Polymeric Materials Science & Engineering*, 2005, 21(6): 84-87.
- [8] 党婧,王汝敏,王小建,等.玉米淀粉接枝丙烯酸高吸水性树脂的制备及性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2009, 18(4): 45-48.
Dang Jing, Wang Rumin, Wang Xiaojian, et al. *China Adhesives*, 2009, 18(4): 45-48.
- [9] 曹红梅,陆钊,赖红伟.淀粉接枝共聚丙烯酸型超强吸水剂的快速合成研究[J]. 吉林化工学院学报, 2007, 24(3): 23-26.
Cao Hongmei, Lu Zhao, Lai Hongwei. *Journal of Jilin Institute of Chemical Technology*, 2007, 24(3): 23-26.
- [10] 邵赛,邓钢桥,刘德林,等.辐照引发马铃薯淀粉接枝制备吸水树脂 [J]. 核农学报, 2008, 22(2): 200-202.
Shao Sai, Deng Gangqiao, Liu Delin, et al. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2008, 22(2): 200-202.
- [11] Suda K J, Mongkolsawat K, Sonsuk M. Synthesis and property characterization of cassava starch grafted poly [acrylamide-co-(maleic acid)] superabsorbent via γ -irradiation [J]. *Polymer*, 2002, 43 (14): 3915-3924.
- [12] Chen P, Zhang W A, Luo W, et al. Synthesis of superabsorbent polymers by irradiation and their applications in agriculture [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93(4): 1748-1755.
- [13] Li Y F, Li X Z, Zhou L C. Study on the synthesis and application of salt-resisting polymeric hydrogels [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2004, 15(1-2): 34-38.
- [14] 辜英杰,邹伟权.聚丙烯酸钠农用高吸水树脂的辐射制备与性能测试[J]. 核农学报, 2005, 19(2): 113-116.
Gu Yingjie, Zou Wei-quan. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2005, 19(2): 113-116.
- [15] Xu K, Zhang W D, Yue Y M. Swelling behaviors of a three component copolymer (starch graft sodium acrylate and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) synthesized by microwave [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98(3): 1050-1054.
- [16] 路建美,张正彪,吴健飞,等.微波辐射下均聚和共聚反应机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3): 130-132.
Lu Jianmei, Zhang Zhengbiao, Wu Jianfei, et al. *Polymeric Materials Science & Engineering*, 2003, 19(3): 130-132.
- [17] 李建颖.高吸水与高吸油性树脂[M].北京:化学工业出版社,2005.
Li Jianying. *High water and high oil absorption resins* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.

(责任编辑 岳臣)