

海藻酸钠-高岭土/聚丙烯酸-丙烯酰胺吸水树脂的制备及其性能

林 健, 牟国栋, 李 伟

西安科技大学材料科学与工程学院, 西安 710054

摘要 目前高吸水性树脂研究较多的是均聚物,但随着其发展,某些产品的不足之处也逐渐凸显出来,如成本太高、强度不够、吸水速率慢、吸水量低、耐盐性能不好、保水性能不好等,可以采用两种或多种单体共聚,也可采用接枝共聚或添加廉价填料等方法来改善高吸水性树脂的综合性能及降低生产成本。以丙烯酸为单体,海藻酸钠为接枝物,添加高岭土、丙烯酰胺,通过溶液聚合法制备了复合型耐盐高吸水性树脂。研究了海藻酸钠、高岭土、引发剂、交联剂用量对材料耐盐的影响,制备出在蒸馏水、0.9%NaCl 中吸水倍率分别达到 895g/g、85g/g 的样品。研究了海藻酸钠-高岭土/聚丙烯酸-丙烯酰胺共聚制备高吸水树脂的吸水性能。结果表明,以过硫酸钾为引发剂,反应温度 65~75℃,丙烯酸中和度为 60%,反应时间 4h,引发剂用量 0.8%~1.2%,高吸水树脂具有较高的吸水能力;随交联剂用量增大,高吸水树脂的吸水能力下降;随反应温度升高、反应时间延长、丙烯酸中和度增大、引发剂用量以及交联剂用量增大、反应单体浓度升高,海藻酸钠-高岭土/聚丙烯酸-丙烯酰胺共聚物高吸水树脂的耐盐性明显增强。采用红外光谱(IR)、扫描电镜(SEM)等方法对产物的内部结构、表面结构进行了表征。

关键词 吸水树脂;耐盐;丙烯酸;高岭土;海藻酸钠;吸水性能

中图分类号 TQ325.7

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)03-0055-04

Preparation and Property of Sodium Alginate-Kaolin/P(AA-AM) Super Absorbent Resin

LIN Jian, MOU Guodong, LI Wei

School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China

Abstract Currently, the studies of Super Absorbent Resins (SAR) are focused on homopolymers. But with their development, the defects of some products have gradually cropped up, such as high cost, low strength, slow water-absorption rate, insufficient amount of water-absorption, poor salt-tolerant performance. So people have to use copolymerization or graft copolymerization of two or more monomers or to add cheap fillers to improve the comprehensive performance of SAR and reduce the production costs. In this study, a salt-tolerant super absorbent resin was obtained by crosslinking copolymerization, using acrylic acid, acrylamide, sodium alginate and kaolin. Aqueous solution polymerization method was used for improving properties of super absorbent resin, which would be affected by the amount of crosslinking agent, initiator, kaolin, acrylamide and drying condition, and so on. It is shown that the water absorption rate can reach 895g/g, and the salt absorption rate can reach 85g/g. Super absorbents were also synthesized by copolymerization of acrylic acid, acrylamide, sodium alginate and kaolin, to improve the absorbency properties. The results show that with $K_2S_2O_8$ as the initiator, the dosage of 0.8%~1.2%, the temperature of 65~75℃, the neutralization degree of acrylic acid of 60%, the reaction time of 4 hours, good absorbency properties are obtained. When the neutralization degree of acrylic acid, the temperature, the reaction time, the monomer concentration and the dosage of crosslinker are appropriately adjusted, the anti-ultraviolet properties are also improved. The surface structure and morphology of micro-sphere and heat property were analyzed by IR and SEM.

Keywords super absorbent resin; salt-tolerance; acrylic acid; kaolin; sodium alginate; water absorbency

收稿日期: 2009-07-07

作者简介: 林健, 硕士研究生, 研究方向为吸水树脂, 电子信箱: whlinjian@yahoo.com.cn; 牟国栋 (通信作者), 教授, 研究方向为纳米材料, 电子信箱: mougd@xust.edu.cn

0 引言

高吸水性树脂(Super Absorbent Resin,SAR)在短时间内可达到自身重量的几百倍乃至上千倍,保水性强,即使加压也不易失水^[1],被广泛应用于农林业、工业、建筑、医药卫生及日常生活等方面。而吸水树脂弃用后若长期不能降解势必造成环境污染。因此,开发可生物降解吸水剂^[2],实现合成高分子与生态的相互和谐,是高分子科学发展中面临的社会问题。同时为进一步降低高吸水保水材料的生产成本,改善其工艺性能和应用性能,人们将高吸水保水材料与其他无机和有机物共聚或共混,制成高吸水保水复合材料。

海藻作为产量大、价值低、再生能力强的海洋资源,若应用于吸水树脂中,可望为材料领域增加一种新的天然功能性海洋生物可降解物质。国内外已对海藻酸钠凝胶进行研究,主要研究海藻酸钠与某些单体共混或聚合形成复合水凝胶的电刺激响应性能及膜特性^[3-8]。海藻酸钠高吸水树脂的制备和性能研究未见系统报道。鉴于海藻酸钠良好的生物相容性和生物降解性,选择适当的方法、单体、配比和工艺,可望获得良好的改性吸水材料体系。

试验选用廉价易得的海藻酸钠接枝共聚合成高吸水性材料,在此基础上引入丙烯酰胺、高岭土制备一种新型可生物降解、环保型的复合耐盐性吸水树脂。

1 实验部分

1.1 实验原理

海藻酸钠与丙烯酸的混合物在过硫酸钾的引发下,丙烯酸分子中带羟基的碳原子上的H被夺走而产生自由基。再引发丙烯酸钠和高岭土生成海藻酸钠-丙烯酸钠/高岭土自由基,从而与丙烯酸钠进行链增长聚合,最后链终止,同时丙烯酸钠也会产生自由基,进行丙烯酸钠的均聚反应。

1.2 原料规格和主要设备

海藻酸钠(分析纯,西安化学试剂厂);丙烯酸(分析纯,成都市科龙化工试剂厂);丙烯酰胺(分析纯,天津市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);NaCl(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,天津市科密欧化学试剂开发中心);NaOH(分析纯,天津市博迪化工有限公司);DHG-9053A型干燥箱(上海科析试验仪器厂);傅里叶变换红外光谱仪(北京第二光学仪器厂)。

1.3 吸水树脂的合成

在四口烧瓶中依次加入10mL丙烯酸、10mL质量百分含量为50%的氢氧化钠水溶液和一定量的海藻酸钠水溶液,在室温下均匀搅拌,待反应20min得聚合溶液。将待聚合液转入抗黏四口烧瓶中,于室温下加入引发剂过硫酸钾、高岭土和丙烯酰胺水溶液,搅拌均匀后置于70℃烘箱中反应3h,即得干燥的块状产物SAR,经粉碎、过筛,得粒径为0.25~0.89mm的白色或淡黄色颗粒状样品。

1.4 吸水性能测试

称取已干燥的复合型耐盐SAR样品,置于盛有一定体积浓度为0.9%的生理盐水的烧杯中,吸饱和后,经20目网筛筛去多余的水后称全部凝胶质量,按式(1)计算吸水倍率或吸盐水倍率。

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

式中, Q 为复合型耐盐SAR的吸(盐)水倍率(g/g); m_1 为复合型耐盐SAR干样品的质量(g); m_2 为复合型耐盐SAR吸(盐)水后凝胶的质量(g)。

2 结果与讨论

采用溶液聚合法,成功制备海藻酸钠-高岭土/聚丙烯酰胺-丙烯酰胺高吸水树脂,并且优化出最佳工艺条件:海藻酸钠含量15%(单体质量比)、丙烯酰胺含量80%(单体质量比,下同)、交联剂含量0.05%、引发剂含量1.0%、高岭土含量20%、中和度60%(摩尔浓度比)、在体系温度为80℃、反应时间为180min的条件下进行接枝共聚,合成树脂在蒸馏水、生理盐水(0.9%NaCl)中吸水倍率分别达到895g/g、85g/g。

2.1 海藻酸钠用量对吸水倍率的影响

海藻酸钠是一种高黏性的天然多羟基高分子化合物,是 β -D-甘露糖醛酸的醛基以苷键成的高聚糖醛酸。海藻酸钠加入量对树脂吸水率的影响如图1所示。

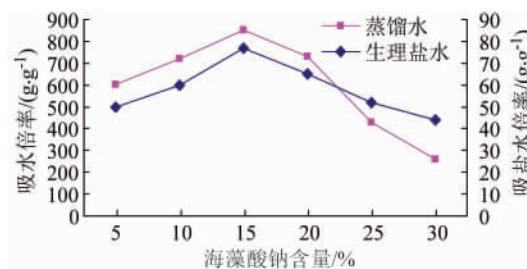


图1 海藻酸钠用量对吸水倍率影响

Fig. 1 Effect of acrylamide amounts on absorptivity

由图1中曲线可以看出,当海藻酸钠用量低于单体质量(单体质量比指的是海藻酸钠与丙烯酸质量比)的15%时,样品的吸水倍率和吸盐水倍率随海藻酸钠用量增加均呈上升趋势,海藻酸钠含量为15%时制备的样品吸水性最好。当海藻酸钠含量高于15%时吸水倍率下降。海藻酸钠加入量在10%~20%范围内,所得树脂的吸水倍率较高。这是因为海藻酸钠的加入使得接枝共聚物的分子主链上引入了强亲水性基团—COONa,—COOH和—OH,而高吸水树脂主要是通过聚合物链上强亲水性基团与水分子之间形成氢键缔合结构而吸水的机制已被普遍认同。因此,上述基团的引入有利于吸水率的提高。但由于吸水率与凝胶强度相互制约,故只有当海藻酸钠的加入量在一定范围内,主链及侧链上不同基团为某一特定比例时,吸水率和凝胶强度均较高。

2.2 高岭土含量对吸水倍率的影响

由图2中曲线可以看出,当高岭土含量(指的是高岭土与丙烯酸质量比)低于20%时,样品的吸水倍率随高岭土含量增加呈上升趋势,高岭土含量为20%时制备样品吸水率最好。若含量继续增加则吸水倍率反而下降。这是因为高岭土对SAR的吸水性能影响主要表现在以下方面:接枝到海藻酸钠上的高岭土是具有多官能团且表面含有大量亲水性基团的物质;另外,高岭土的接枝共聚在一定程度上也起到交联剂作用,与反应中加入的交联剂一起对SAR的交联产生影响,有助于形成以高岭土微粒子为主要网格点且交联度适中的聚合物,从而有利于复合型耐盐SAR的耐盐性提高。但高岭土添加量过大时,交联点间距离变短,而其在复合型耐盐SAR中有效接枝部分没有增加,仅是质量上的机械混合;再者,亲水性高岭土与树脂相比“吸水”量很低,因此样品的吸水性能必然下降。

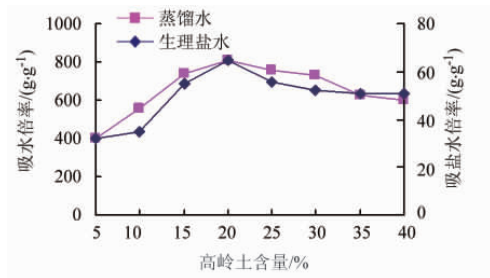


图2 高岭土用量对吸水倍率影响

Fig. 2 Effect of kaolin amounts on absorptivity

2.3 交联剂用量对吸水倍率的影响

由图3中曲线可以看出,若交联剂与丙烯酸质量比高于0.05%,样品的吸水倍率随交联剂含量的增加反而下降。根据离子网络理论,交联剂用量的增加有助于形成具有一定规模的网状结构树脂产品。交联程度低,高聚物未形成三维网络结构,树脂吸水后溶解趋势明显,不利于对液体的束缚,吸水倍率低。而交联程度过大,交联点间链较短,树脂网络孔径小,液体难以进入,使吸水倍率下降。因此,交联度在0.05%时复合型耐盐SAR具有最高的吸水倍率。

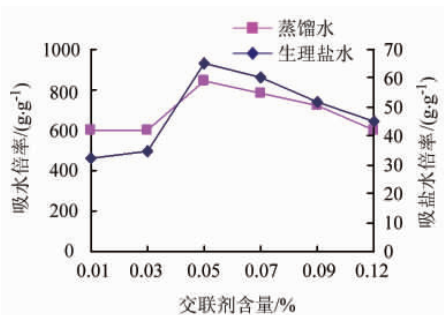


图3 交联剂用量对吸水倍率影响

Fig. 3 Effect of cross-linker amounts on absorptivity

2.4 引发剂用量对吸水倍率的影响

如图4所示,随着引发剂与丙烯酸质量比的增加,吸水

倍率明显上升。在此过程中,由于引发剂用量的增加,活性点增多,聚合反应速率在一定程度上加快,吸水率上升。当引发剂含量大于1.0%时,吸水倍率下降。根据自由聚合原理可知,引发剂增多,链终止反应增多,树脂的分子量下降,树脂的交联网络收缩,吸水倍率下降。

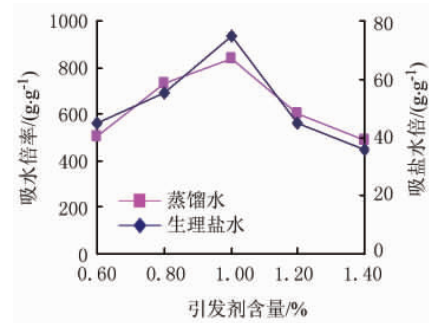


图4 引发剂用量对吸水倍率影响

Fig. 4 Effect of initiator concentration on absorptivity

2.5 中和度对吸水倍率的影响

本实验用NaOH做中和溶液。由图5可以看出,丙烯酸中和度对复合材料吸水倍率的影响较大。聚丙烯酸钠的聚合往往是先将丙烯酸用碱中和再聚合,随着中和度的增加,合成树脂的吸水倍率逐渐增大,当中和度为60%时,吸水倍率达到最大值,然后随着中和度的增加,吸水倍率和吸盐水倍率逐渐减小。其原因为:丙烯酸的活性很高,其聚合速率比丙烯酸钠快,若聚合速率较快,中和度过低则聚合反应不易控制,容易形成高度交联的聚合物,故吸水倍率和吸盐水倍率较低;中和度增加,一方面可适当减缓反应速率,使交联程度降低,另一方面增加了强亲水性的羧酸盐基团,使交联网络内侧的渗透压增高,吸水倍率增高;但中和度过大则会因树脂水溶性增大而导致吸水倍率降低。

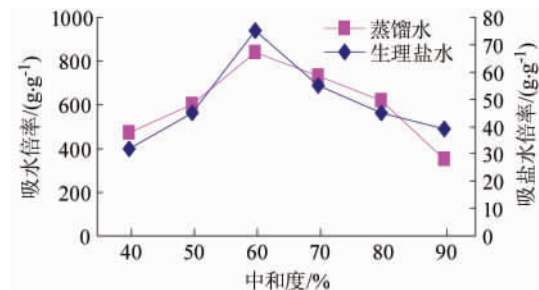


图5 中和度对吸水倍率的影响

Fig. 5 Effect of NaOH concentration on absorptivity

2.6 红外谱图分析

在SA/Kaolin/P(AA-AM)的红外谱图中(图6),反映N—H和—OH伸缩振动的谱带区域内谱带强度减弱,峰形状变窄,且向高频方向移动(3425~3440cm⁻¹)。在1559cm⁻¹处的吸收峰表明了SA上有吸N—H的弯曲振动产生;1401cm⁻¹的吸收峰表明存在C—N的伸缩振动;在指纹区出现N—H面外变形

振动谱带,由 P(AM)中的 650cm^{-1} 向高频移至 811cm^{-1} ,由此可证实各相间发生了一定程度的接枝反应。

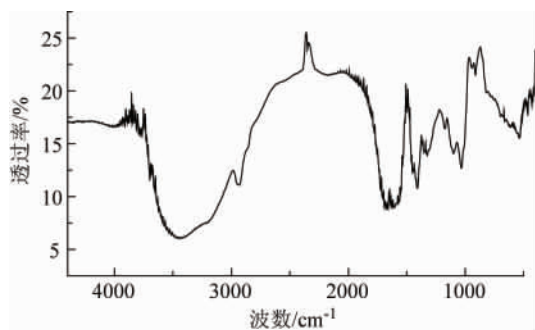


图6 海藻酸钠-高岭土/聚丙烯酸-丙烯酰胺吸水树脂红外光谱

Fig. 6 IR spectropam of SA/Kaolin/P(AA-AM)

3 结论

海藻酸钠原料丰富,价格低廉,所合成的树脂易降解,对环境友好,生产工艺简单。高岭土资源丰富、廉价易得,不仅可以改善吸水材料的综合性能,而且可以降低吸水材料的生产成本。本研究采用溶液聚合法,成功制备海藻酸钠-高岭土/聚丙烯酸-丙烯酰胺高吸水树脂,并且优化出最佳工艺条件:丙烯酸用量 10mL 、海藻酸钠用量 1.5g 、丙烯酰胺用量 8.0g 、交联剂用量 0.005g 、引发剂用量 0.1g 、高岭土用量 2g 、氢氧化钠用量 3.3g 、体系温度为 80°C 、反应时间为 180min 的条件下进行接枝共聚,合成树脂在蒸馏水、 $0.9\%\text{NaCl}$ 中吸水倍率分别达到 895g/g 、 85g/g ,达到和超过了国家 863 计划项目指标和国家农业部的要求。

后续实验会将此吸水树脂应用到农业生产中,进一步研究其实际应用价值,最终实现在农业生产中的大量使用。

参考文献 (References)

- [1] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 1-12.
Zou Xinx. Super absorbent polymer [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 1-12.
- [2] Cook B D. Biodegradation and bioremediation fate of polyacrylate polymer during composting of simulated municipal solid waste [J]. *J Environ Qual*, 1997, 26(3): 618-625.
- [3] Russo R, Giuliani A, Immirzi B. Alginate/polyvinylalcohol blends for agricultural applications: Structure-property correlation, mechanical properties and greenhouse effect evaluation[J]. *Macromol Symp*, 2004, 218: 241-250.
- [4] Oerther S, Le Gall Hervé, Payan E, et al. Hyaluronate-alginate gel as a novel biomaterial: Mechanical properties and formation mechanism[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2000, 63(2): 206-215.
- [5] Kurkuri M D, Kumbar S G, Aminabhavi T M. Synthesis and characterization of polyacrylamide-grafted sodium alginate polymeric membranes and their use in pervaporation separation of water-ethanol mixtures [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 87: 272-281.
- [6] Kim J, Lee J H, Yoon S W. Preparation and swelling behavior of biodegradable superabsorbent gels based on polyaspartic acid [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2002, 8(2): 38-142.
- [7] 龙剑英, 宋湛谦. 海藻酸钠类高吸水性树脂的研究进展 [J]. 精细化工, 2002, 19(9): 541-543.
Long Jianying, Song Zhanqian. *Fine Chemical*, 2002, 19(9): 541-543.
- [8] 李建颖. 高吸水与高吸油性树脂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 45-48.
Li Jianying. Super water-absorbent resin with super oil absorption[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 45-48.

(责任编辑 岳臣)

·学术动态·

“第七届全国光生物学 学术研讨会”征文



由中国生物物理学会举办的“第七届全国光生物学学术研讨会”定于2010年8月6—9日在贵阳市召开,展示6年来中国光生物学及相关领域研究的最新进展和成绩。

会议正在征文,内容包括:光化学与光物理学(光谱学、光技术与光工程),光敏作用,光合作用作用与光能转换,光形态建成,光感应生物学,环境光生物学,时间生物学,光保护,光毒性,视觉,光医学,DNA损伤与修复,光致癌症发生,光治疗与光动力学,光皮肤病学,光免疫学,生物发光与化学发光,纳米光生物学等。

征文方式:通过电子邮件附件(.rtf或.doc文件)形式发送。论文摘要截稿日期:2010年6月5日。

联系方式:北京市朝阳区大屯路15号中国科学院生物物理研究所(100101)魏舜仪,徐文丽;电话:010-64889894,64888458;传真:010-64889892;电子信箱:wsy@moon.ibp.ac.cn,findwayfrom@163.com。

·学术动态·

“中国电子学会第十七届 信息论学术年会”征文



“中国电子学会第十七届信息论学术年会”将于2010年10月16—17日在西安电子科技大学召开。

会议现面向相关科技工作者征文,征文范围如下:信息论、网络编码、多媒体处理技术与应用系统、信号处理、通信系统、最新技术、网络与信息安全、数字版权管理、内容安全、信息隐藏。

全文截稿日期:2010年8月30日。

联系方式:北京邮电大学287信箱(100876)段老师;电话:010-62286409;电子信箱:csit2010@tom.com。