

# 淀粉-高岭土/聚丙烯酸-丙烯酰胺 高吸水树脂的制备和性能

林 健,牟国栋,杨 雪

西安科技大学材料科学与工程学院,西安 710054

**摘要** 高吸水性树脂是目前发展最快的功能高分子材料之一。美国、西欧和日本是主要的生产和消费地区。中国在这方面起步较晚,但也取得了一定的进展。与当前主流产品丙烯酸类相比,淀粉来源丰富、价格低廉、可生物降解,是目前研究的重点。以丙烯酸盐、丙烯酰胺、高岭土和淀粉等为原料,通过溶液聚合法制备了复合型耐盐高吸水性树脂,研究了合成淀粉-高岭土/聚丙烯酸-丙烯酰胺高吸水树脂的工艺条件,引发剂、交联剂、干燥方法、高岭土、丙烯酰胺用量对材料耐盐的影响,制备得到了在去离子水、0.9% NaCl 中吸水倍率分别达到 1415 和 95g/g 的样品。红外光谱和扫描电镜分析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;丙烯酸;高岭土;淀粉;吸水性能

**中图分类号** TQ325.7

**文献标识码** A

**文章编号** 1000-7857(2010)14-0090-05

## Preparation and Properties of Starch-Kaolin/P(AA-AM) Super Absorbent Resin

LIN Jian, MOU Guodong, YANG Xue

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

**Abstract** The superabsorbent is one of the fastest developing functional polymers. The USA, Europe and Japan are the main producers and consumers. China's research in this field started later, but with a good progress. Compared with the mainstream product preparation from acrylic acid, that by using starch as raw material has many advantages, for starch is abundant, cheap and biodegradable. This paper studies its preparation process, morphology and structural characterization. The influencing factors on absorbency include the components of kaolin, the type and amount of initiator, the type and amount of crosslink, amount of acrylamide, neutralization degree, and drying conditions. With acrylic acid, acrylamide, kaolin, starch and others as raw materials, super-absorbent composites were prepared by using a method of water solution cross-linked polymerization. The aqueous solution polymerization method is discussed, focusing on the properties of super absorbent resin, which are affected by the amount of crosslinking agent, initiator, kaolin, acrylamide and drying condition, and so on. Water absorption rate can reach 1415g/g, and salt absorption rate can reach 95g/g. The copolymers were characterized by the IR spectroscopy and Scanning Electronic Microscopy (SEM). A good thermal stability is shown, and the components of comonomers influence the resin's decomposition temperature and the surface morphological characterization notably.

**Keywords** super absorbent resin; salt-tolerance; acrylic acid; kaolin; starch; water absorbency

### 0 引言

高吸水性树脂(Super Absorbent Resin, SAR)又称超强吸水剂,是一种功能高分子材料,与传统使用的海绵、纤维等吸

水材料相比,高吸水性树脂的吸水量高,在短时间内可达到自身重量的几百倍乃至千倍以上,保水性强,即使加压也不易失水。从物理结构上看,高吸水性树脂具有低交联度亲水性的

收稿日期:2009-11-19

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@163.com;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

三维空间网络结构<sup>[1]</sup>;从微观结构上看,其因体系的不同而呈现出多样性。淀粉接枝丙烯酸的海岛型结构、纤维素接枝部分水解丙烯酰胺的蜂窝型结构<sup>[2]</sup>等,其吸水能力取决于水中高分子电解质的离子电荷相斥引起的伸展和由交联结构及氢键引起的阻止扩张的相互作用产生的效果<sup>[3-5]</sup>。

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。复合型高吸水材料是近年来该领域研究的一个热点。淀粉是一种资源丰富、价廉易得的天然高分子化合物<sup>[6]</sup>。淀粉类吸水树脂由于原料来源广泛、价格低廉,在自然界中可生物降解,对环境友好,成为吸水树脂领域的研究热点<sup>[1,6]</sup>。中国黏土矿物资源丰富,廉价易得。黏土矿物具有表面多羟基、可交换性阳离子、分散性和亲水性等特点,与有机树脂以某种形式结合,形成矿物粉体/有机树脂高吸水保水复合材料,不仅可以改善吸水材料的综合性能,还可以降低吸水材料的生产成本,同时提高矿物的利用价值。丙烯酰胺中具有酰胺基团,可显著提高吸水树脂的耐盐性能。

试验选用廉价易得的淀粉作为单体原料,并与适量配比的丙烯酸、丙烯酰胺、高岭土接枝共聚制备一种可生物降解、环保型复合耐盐性吸水树脂。

## 1 复合型高吸水材料制备

### 1.1 原料选择

用于合成复合 SAR 的有机物单体、矿物、接枝原料品种较多,选择搭配空间较大。为了改善 SAR 的耐盐性能,结合原料的综合性能、试验成本,秉着可反复使用和可以降解的目的,本研究选择廉价易得的丙烯酸为单体原料,淀粉为基本接枝物,保证样品的高吸水性,并通过添加含非离子基团的丙烯酰胺改善样品的耐盐性能,添加高岭土改变样品的综合性能,降低成本。最后制备出吸水性高、耐盐性好、综合性能好、环保型复合高吸水材料<sup>[9-16]</sup>。

### 1.2 原料规格及主要设备

淀粉(市售);丙烯酸(分析纯,西安化学试剂厂);丙烯酰胺(分析纯,西安化学试剂厂);过硫酸钾(分析纯,西安化学试剂厂);亚硫酸氢钠(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有限公司);DHG-9053A 型干燥箱(上海精宏试验设备有限公司)。

### 1.3 试验原理

淀粉接枝丙烯酸,即在物理和化学作用下形成初级淀粉自由基,该自由基和单体反应生成自由基单体,链进一步增长最后得到一个连在淀粉分子上的单体聚合物链,即接枝共聚物。其中,单体包括亲水性单体和水解后变为亲水性的烯类单体,淀粉接枝共聚的关键之一是引发剂的使用,该反应过程一般可分为如下三个阶段:第一阶段为链引发阶段,分

为淀粉链上自由基的产生,自由基引发单体;第二阶段为链增长阶段;第三阶段为链终止阶段。随着反应的不断进行,支链数目及其长度不断增加,单体浓度不断降低,自由基相遇的机会也会越来越多,当两个自由基相遇时,单独电子消失,链终止。反应过程中,先形成淀粉与引发剂离子的络合物,引发剂离子被还原,一个氢原子被氧化,同时伴有淀粉的吡喃葡萄糖单元上的 C2 与 C3 两个碳原子之间发生键的断裂,形成淀粉自由基。这样形成的自由基可以使单体引发,从而形成淀粉上的接枝共聚体,也可继续与引发剂离子反应,失去一个氢原子,失去自由基活性,反应终止<sup>[7]</sup>。

### 1.4 吸水树脂制备

本文制备吸水树脂的流程如图 1 所示。

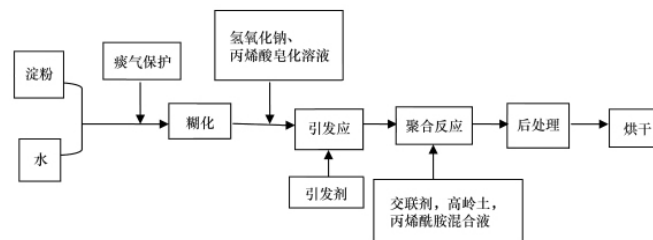


图 1 制备流程图

Fig. 1 Flow chart of SAR process

## 2 结果与讨论

### 2.1 丙烯酰胺用量影响

在淀粉用量一定,交联剂含量、引发剂含量、高岭土含量、中和度分别为 0.70%(与淀粉质量比,下同),1.0%,25%和 70%时,以丙烯酰胺用量为变量,考查所合成样品的耐盐性能。

本文研究以丙烯酸作为单体,其他添加物以和单体(丙烯酸)质量比进行分析,由图 2 中曲线可以看出,当丙烯酰胺用量低于 50%,样品在 0.9% NaCl 和蒸馏水中吸水倍率均呈上升趋势,且丙烯酰胺用量为 50%时制备的样品耐盐性最好。当丙烯酰胺用量高于 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。究其原因,一方面丙烯酰胺含有非离子基团,具有良好的耐盐性,另一方面丙烯酰胺的加入使制备的样品中含有两种亲水性基团,其吸水

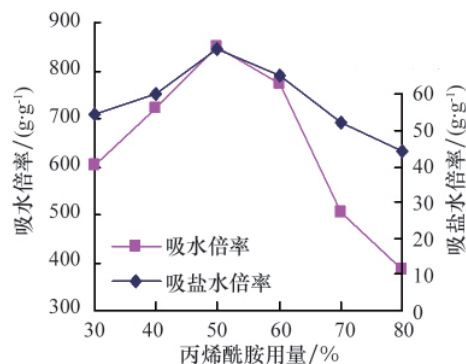


图 2 丙烯酰胺用量对吸水倍率影响

Fig. 2 Effect of acrylamide amount on absorptivity

效果定会大于单一基团,同时离子性基团与非离子性基团形成协同效应,有利于耐盐性的提高。若丙烯酰胺用量高于50%,过量的丙烯酰胺未能有效地接枝到淀粉上,无法提高非离子性基团在淀粉上的接枝率,而只是物理填充,因而所制备样品在去离子水和盐水溶液中的吸水倍率很低。

## 2.2 高岭土用量影响

在淀粉、引发剂用量、丙烯酰胺用量、交联剂用量一定,中和度为70%时,以高岭土用量为变量,考查所合成样品的耐盐性能,得到不同高岭土用量时的材料耐盐性,曲线如图3所示。

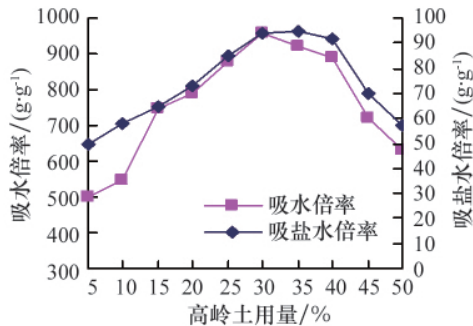


图3 高岭土用量对吸水树脂性能影响  
Fig. 3 Effect of kaolin amount on absorptivity

由图3可以看出,当高岭土用量(高岭土与单体质量百分比)低于40%时,样品在0.9% NaCl和蒸馏水中吸水倍率均呈上升趋势,高岭土用量为30%时制备样品耐盐性最好。若继续增加高岭土用量,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。这是因为高岭土对SAR吸水性能影响,主要是接枝到淀粉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,将使交联点间距离变短,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。添加适量的高岭土有助于交联反应的进行,形成交联度适中的复合SAR。

## 2.3 交联剂用量影响

在淀粉、引发剂用量、丙烯酰胺用量、高岭土用量一定,中和度为70%时,不同交联剂用量对应材料的耐盐性曲线如图4所示。

由图4可以看出,当交联剂用量低于0.05%时,样品在0.9% NaCl和蒸馏水中吸水倍率均呈上升趋势。交联剂用量为0.05%时制备样品耐盐性最好,在去离子水、0.9% NaCl、1.5% NaCl中吸水倍率(g/g)分别达到1415,150和95。若交联剂用量高于0.05%,复合型耐盐SAR在去离子水和盐溶液中的吸水倍率反而下降。分析其原因,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的树脂

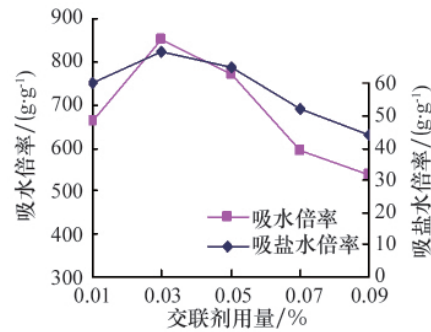


图4 交联剂用量对吸水倍率影响  
Fig. 4 Effect of cross-linker amount on absorptivity

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,液体难于进入,虽然胶体强度加强,吸水倍率下降。因此,适中的交联度能保证复合型耐盐SAR具有较高的吸水倍率。

## 2.4 引发剂用量影响

在淀粉、交联剂用量、丙烯酰胺用量、高岭土用量一定,中和度为70%时,以引发剂用量为变量,考查所合成样品耐盐性能。不同引发剂用量对应材料耐盐性能曲线如图5所示。由图5可以看出,当引发剂用量小于0.5%时,产品在0.9% NaCl溶液和蒸馏水中的吸水倍率均呈上升趋势,且用量为0.5%时耐盐性最好,引发剂用量大于0.5%时,复合SAR在去离子水和盐水溶液中的吸水倍率反而下降。

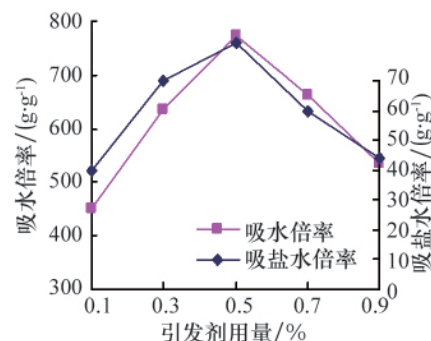


图5 引发剂用量对吸水倍率影响  
Fig. 5 Effect of initiator concentration on absorptivity

本研究经过引发体系的探索性试验,最终确定采用过硫酸铵-亚硫酸钠的氧化-还原体系,该体系自由基活性的产生原理为<sup>[9]</sup>



在引发剂用量过低时,淀粉提供的接枝活性点少,聚合速率较慢,接枝物易自交联使产物呈黏稠状,后处理麻烦,水倍率低。当引发剂用量过多时,反应体系中产生的自由基浓度过高,碰撞概率增加,不仅加速了链增长反应,也加速了链终止反应,容易导致爆聚使吸水率下降,甚至无法得到产品。在复合SAR制备聚合反应的初期,交联反应由于初期体系黏

度低比较容易进行,但随着反应时间的延长,体系黏度急剧升高,引发反应的引发剂、交联剂等不易进一步扩散到被包裹的未反应体系内部,使初期交联的网架结构难以进一步均匀长大,制成材料的吸水保水性较差。因此,强化扩散及控制聚合反应的聚合度是提高材料吸水性能的关键。此外,引发体系自由基的生成和终止平衡速率(即有效引发自由基量)、参与交联的组分选择等对材料的吸水性能影响也较大。

### 2.5 干燥过程对产物吸水性能的影响

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,得到的树脂吸水率不高,凝胶强度也较低。相反,当干燥温度长时间高于  $120^{\circ}\text{C}$  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。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,低温干燥时间可大大缩短,从而避免产物的降解。不同干燥条件对产物吸水率影响的试验结果如表 1 所示。从表 1 可知,采用  $140^{\circ}\text{C}$  条件下先干燥 2h,然后在  $80^{\circ}\text{C}$  条件下干燥 12h 的混合干燥法较为理想。

表 1 干燥条件对产物吸水率的影响

Table 1 Effect of drying condition on absorptivity

干燥条件	60℃,干燥 48h	120℃,干燥 12h	140℃,干燥 2h后,80℃ 干燥12h	160℃干燥 2h后,60℃ 干燥12h
吸蒸馏水 倍率/(g·g <sup>-1</sup> )	131	110	162	144
吸盐水 倍率/(g·g <sup>-1</sup> )	59	58	91	80

### 2.6 红外透谱图

图 6 为淀粉-高岭土/聚丙烯酸-丙烯酰胺红外光谱测定结果,从高岭土红外谱图可以看出,  $3435.81\text{cm}^{-1}$ 、 $1624.33\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{OH}$  的特征峰,  $1097.24\text{cm}^{-1}$  为  $\text{Si}-\text{O}$  的特征峰,  $471\sim 803\text{cm}^{-1}$  间一系列峰为高岭土其他特征峰。对比淀粉-高岭土/

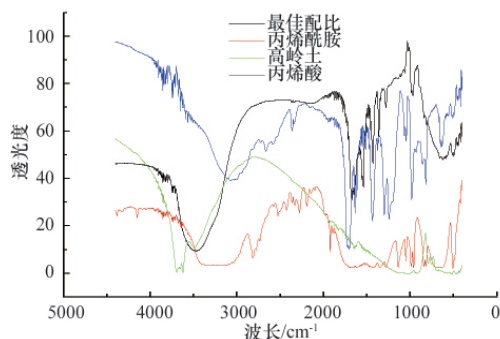


图 6 淀粉-高岭土/聚丙烯酸-丙烯酰胺红外光谱图

Fig. 6 IR spectra of the surface of Starch-Kaolin/P(AA-AM)

聚丙烯酸-丙烯酰胺红外谱图,  $2944.88\text{cm}^{-1}$  为高岭土经处理后增加的亚甲基的伸缩振动峰;  $1673.98\text{cm}^{-1}$ 、 $1568.02\text{cm}^{-1}$  为酰胺基、 $-\text{OH}$  特征峰的叠加,其中强度较大的  $1673.98\text{cm}^{-1}$  主要由  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动产生,  $1568.02\text{cm}^{-1}$  是  $\text{N}-\text{H}$  的弯曲振动和  $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动的组合吸收;  $1455.59\text{cm}^{-1}$ 、 $1410.62\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{N}$  的特征峰等;产物的红外光谱中出现了所用原料的特征吸收峰,表明产物为丙烯酸及衍生物、高岭土等的交联复合共聚物。图 6 中最佳配比是淀粉糊化温度为  $55^{\circ}\text{C}$ 、高岭土用量 40%、丙烯酰胺用量 80%(单体质量比,下同)、交联剂用量 0.05%、引发剂用量 0.5%、高岭土用量 25%、中和度 70%(摩尔浓度比),在体系温度为  $50^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 150min 的条件下进行反应。

### 2.7 电镜分析

图 7 为淀粉-高岭土/聚丙烯酸-丙烯酰胺表面电镜照片。由图 7 可知,所生成的高吸水性树脂表面为层状结构,并且表面有褶皱。这种层状结构和表面的褶皱,使高吸水性树脂具有较大的比表面积。

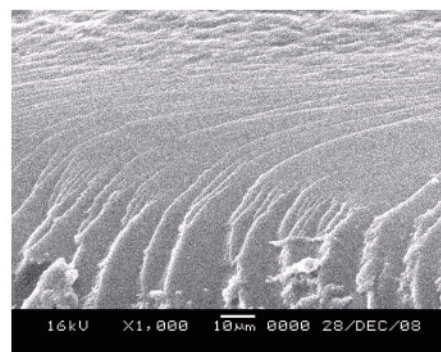


图 7 淀粉-高岭土/聚丙烯酸-丙烯酰胺表面电镜图

Fig. 7 Scanning electron microscopy of the surface of Starch-Kaolin/P(AA-AM)

## 3 结论

1) 采用溶液聚合法,成功制备淀粉-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:淀粉糊化温度  $55^{\circ}\text{C}$ 、高岭土用量 40%、丙烯酰胺用量 80%(单体质量比,下同)、交联剂用量 0.05%、引发剂用量 0.5%、高岭土用量 25%、中和度 70%(摩尔浓度比),在体系温度为  $50^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 150min 的条件下进行接枝共聚,合成树脂在去离子水、自来水、0.9% NaCl 中吸水倍率分别达到 1415、150 和 95 的样品,达到和超过了国家 863 计划项目指标和国家农业部的要求。

2) 淀粉原料丰富、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,有表面多羟基、可交换性阳离子、分散性和亲水性等特点,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,同时对提高矿物的利用价值具有重要意义。

3) 以复合丙烯酸盐、高岭土和淀粉等为原料,用过硫酸

铵/亚硫酸钠复合氧化-还原体系引发水溶液交联共聚制备的复合 SAR, 具有材料制备温度低、操作工艺简单、产品外观色泽好、原料成本低、吸水量较高等特点, 利于工业化应用。

4) 试验原料的选择和配方设计同环境有较好的相融合性, 材料使用后有利于材料的生物降解, 适于农林领域用于土壤保水、植树绿化等需要, 能改善其他类型 SAR 材料原料成本高、吸水保水性能低等缺陷。

#### 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 Xinxi. Super SAP[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 1-12.
- [2] Yoshinobu M, Sakata I. Morphological study of hydrogels of cellulosic super water absorbent by CRYO-SEM observation [J]. *Journal of Application Polymer Science*, 1994, 53(5): 119-123.
- [3] 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): 115-123.
- [4] Kavakli C, Tuncel S A, Salih B. Selectivity of cyclam modified poly (p-chloromethyl styrene-ethyleneglycol dimethacrylate) microbeads for Cu (II), Ni(II), Co(II) and Zn(II)[J]. *Separation Purification Technology*, 2005, 23(2): 36-45.
- [5] Wu F C, Tseng 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: 122-127.
- [6] 龙剑英, 宋湛谦. 淀粉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 Chemicals*, 2002, 19(9): 541-543.
- [7] 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. High water-adsorbing with high oil-adsorbing resin[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 45-48.
- [8] Carr M E. Preparation and application of starch graft poly(vinyl) copolymers as paper coating adhesives[J]. *Starch*, 1992, 44(6): 219-223.
- [9] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 28-29.  
Pan Zuren. Polymer chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996: 28-29.
- [10] 胡涛, 周苏闽, 李登好, 等. 丙烯酸系高吸水树脂的应用研究[J]. *精细石油化工进展*, 2006, 7(4): 5-8.  
Hu Tao, Zhou Sumin, Li Denghao, et al. *Journal of Fine Petroleum Chemical Industry*, 2006, 7(4): 5-8.
- [11] 王其辉. 高吸水树脂的发展与前景[J]. *消费导刊*, 2007, 8: 229.  
Wang Qihui. *Journal of Consumption*, 2007, 8: 229.
- [12] 周明, 蒲万芬, 胡佩, 等. 淀粉接枝共聚高吸水性树脂的研究进展[J]. *现代化工*, 2003, 23(11): 18-21.  
Zhou Ming, Pu Wanfen, Hu Pei, et al. *Journal of Modern Chemical*, 2003, 23(11): 18-21.
- [13] 张明杰, 李和平. 吸水性淀粉接枝共聚树脂的研究进展及应用[J]. *辽宁化工*, 2006, 35(1): 652-655.  
Zhang Mingjie, Li Heping. *Journal of Liaoning Chemical*, 2006, 35(1): 652-665.
- [14] 何天白. 功能高分子与新技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 523-555.  
He Tianbai. Functional polymer and new technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 523-555.
- [15] 吴文娟. 纤维素系高吸水树脂的研究进展 [J]. *纤维素科学与技术*, 2006, 14(4): 57-61.  
Wu Wenjuan. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2006, 14(4): 57-61.
- [16] 赖子尼, 崔英德, 黎新明. 天然高分子改性高吸水性材料研究进展[J]. *化工时刊*, 2007, 21(1): 55-58.  
Lai Zini, Cui Yingde, Li Xinming. *Chemical Industry Times*, 2007, 21(1): 55-58.

(责任编辑 岳臣)

#### · 学术动态 ·



## “第十二届中国青年土壤科学工作者暨第七届中国青年植物营养与肥料科学工作者学术讨论会”征文

中国土壤学会将于 2010 年 10 月 23—26 日在武汉召开“第十二届中国青年土壤科学工作者暨第七届中国青年植物营养与肥料科学工作者学术讨论会”。

征文内容: 土壤地理、土壤物理、土壤化学、土壤肥力与生态、土壤生物与生化、土壤侵蚀与水土保持、土壤及环境污染与修复、土壤遥感与信息、植物营养机理与调控、植物营养遗传与分子生物学、作物养分综合管理与技术、施肥与生态、新型肥料与施肥新技术等领域的重要理论与实践研究进展、热点话题与创新性关键技术和方法等。

征文截止时间: 2010 年 9 月 1 日。

联系方式: 湖北省武汉市洪山区狮子山街 1 号华中农业大学资源与环境学院(430070); 电话: 13429876055; 传真: 027-87288618; 电子信箱: klsre@mail.hzau.edu.cn。

会议网址: [http://www.csss.org.cn/news\\_detail.asp?id=621](http://www.csss.org.cn/news_detail.asp?id=621)。