

纤维素接枝丙烯腈制高吸水树脂研究^{*}

林松柏 萧聪明

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 研究了以铈盐为引发剂, 微晶纤维素经碱糊化后, 与丙烯腈单体接枝共聚反应, 其接枝共聚物在碱性介质中水解制成高吸水性树脂. 考察了引发剂用量、原料配对接枝率和吸水性能的影响, 用红外光谱表征了接枝物和吸水树脂特征结构基团的存在.

关键词 高吸水性树脂, 纤维素, 丙烯腈, 接枝共聚

分类号 O 632. 62

近几年高吸水性树脂的世界需求量年增长率高达 30% ~ 40%, 应用于生理卫生方面更为迅速^[1]. 选择纤维素骨架制备的吸水材料可避免淀粉链段易受微生物侵蚀分解, 而失去保水能力的缺点, 而且它本身具有高的吸附和保持水、尿、血等的 ability, 与生理液接触时, 变得柔软, 具有弹性, 不损伤人体组织. 因此纤维素的研究越来越受到重视, 我国正刚刚起步^[2]. 本文研究了在铈盐引发剂的作用下, 纤维大分子产生自由基, 由此引发单体形成纤维素接枝链自由基, 然后继续引发单体进行链增长, 而制得纤维素与丙烯腈接枝共聚物. 该接枝物在碱性介质中进行皂化水解而成为高吸水性树脂^[3, 4]. 皂化过程用醇进行前后处理, 得到细颗粒产品, 并提高了吸水速率. 聚合反应与引发剂用量及纤维素和单体配比有很大的关系, 我们考察了它们对接枝率的影响, 探讨了引发剂用量、纤维素和单体配比、皂化碱用量、皂化时间对树脂吸水性能的影响. 并且用红外光谱表征了接枝物和吸水树脂特征结构基团的存在.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

微晶纤维素(C), 上海试剂四厂; 丙烯腈(AN), CP 级, 上海试剂三厂; 硝酸铈铵、氢氧化钠、硫酸、冰乙酸和甲醇均为 CP 级; 美国 P-E 公司 983 型红外光谱仪.

1.2 接枝共聚

将碱糊化后的微晶纤维素用碱调节为酸性, 在通 N₂ 下加入单体、引发剂, 室温反应 3 h. 产物用蒸馏水洗涤多次, 洗去多余的酸和未反应的单体、于 60 ℃ 下烘干称重.

1.3 接枝共物的皂化

将接枝物用一定浓度的 NaOH 水溶液在 87 ℃ 下保温搅拌一定时间. 冷却后, 用冰乙酸中和至 pH= 7~8, 经脱水后于 60 ℃ 下干燥, 粉碎待用.

1.4 接枝率和吸水率的测定

接枝物经索氏提取器抽取 8 h, 剩余物在 60 ℃ 下干燥称重, 计算接枝率 $(DG/(\%))^{61}$; 皂化物用蒸馏水溶胀 1 h, 于 250 目金属筛过滤, 静置 0.5 h, 计算吸水率 $(Q/(\%))^{61}$

1.5 结构测试

分别取少量微晶纤维素, 纯接枝共聚纤维素, 皂化接枝纤维素, 用美国 PE-983 型红外光谱仪(KBr 压片法)测定其结构。

2 结果与讨论

2.1 引发剂用量和丙烯腈与纤维素配比对接枝率的影响

图 1 表明接枝率随引发剂 $(5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 用量 $(V_{\text{Ce}^{4+}})$ 的增加而提高, 若引发剂用量过量, 接枝率反而下降。这可能是随引发剂用量增多, 接枝活性点增多, 接枝率逐渐提高。但接枝聚合过程中, 纤维素接枝链自由基向单体发生链转移, 产生单体自由基, 而形成均聚反应。当引发剂过量, 可能产生的单体自由基越多, 均聚速率反而大于接枝共聚速率, 均聚物就可能覆盖在纤维表面上, 阻碍接枝共聚反应的进行。

图 2 表明, 随着丙烯腈与纤维素配比 (K) 逐渐增加, 接枝率明显上升, 而达到一最大值后呈下降趋势, 这仍然可能是单体用量的提高, 均聚反应优越于接枝共聚反应所致。

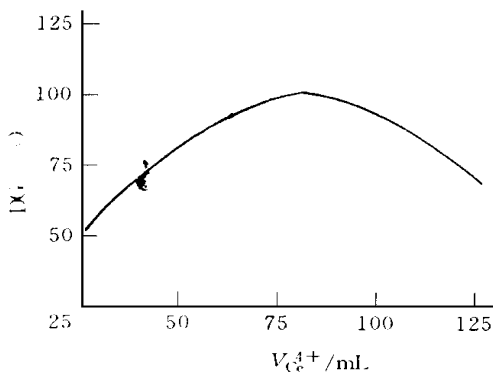


图 1 引发剂用量对接枝率的影响

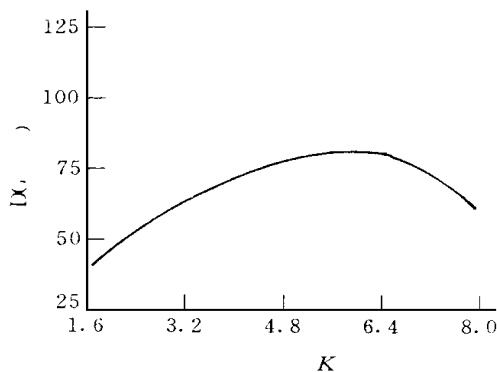


图 2 丙烯腈与纤维素对接枝率的影响

2.2 引发剂用量和丙烯腈与纤维素配比对吸水率的影响

由图 3 可知, 随着引发剂用量的增加, 吸水树脂的吸水能力也逐渐提高; 而引发剂用量过多, 吸水能力又自然下降。这是因为引发剂用量少, 不能充分引发纤维素大分子产生大量自由基, 接枝点少, 接枝量也少, 而引发剂过量, 虽产生自由基点多, 接枝量增多, 但接枝链短, 致使不能形成有效的三维空间网络结构。

由图 4 可知, 吸水树脂的吸水能力随 K 值的增加而明显提高, 达到最大值后又逐渐下降。这是因为单体用量的增加, 三维空间网络结构逐渐有效地形成, 吸水能力提高。但单体用量过多, 便产生均聚物。该均聚物虽然碱皂化也能将 $-\text{CN}$ 基团转化为吸水基团, 但纤维素骨架量相对少, 三维空间网络结构不能有效地形成, 吸水能力下降。

2.3 皂化碱用量和皂化时间对吸水率的影响

皂化的目的是将接枝物中的 $-\text{CN}$ 基水解成 $-\text{COONa}$ 和 $-\text{CONH}_2$ 。该基团可与纤维素的羟基形成酯基或构成氢键使链沿三维空间伸展, 产生大分子交联体系而达到吸水目的。由图 5

可知, 吸水能力随碱用量(V_{NaOH}) 的增加而提高, 因水解度增大所致; 但当碱用量过多, 可能使

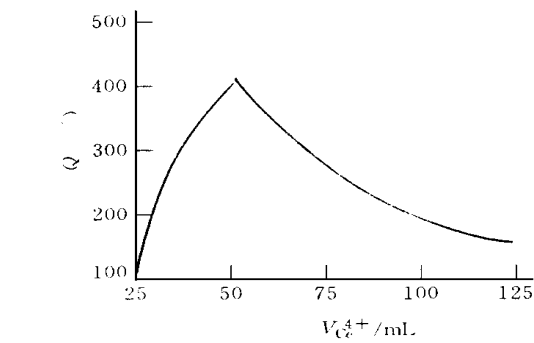


图 3 引发剂用量对吸水率的影响

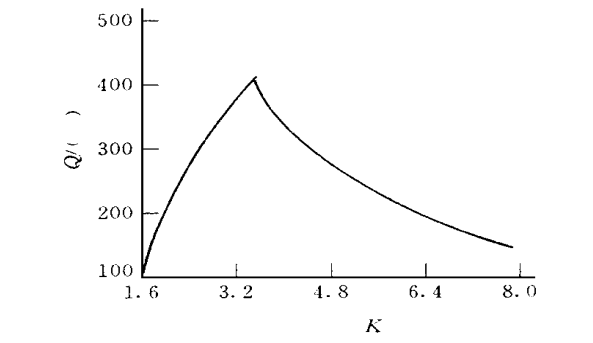


图 4 丙烯腈与纤维素比对吸水率的影响

大分子链断裂, 造成吸水能力下降. 并且发现皂化时加入一种助剂, 有助于吸水树脂吸水速率的提高和产物后处理简便而得到细颗粒树脂.

由图6可知, 吸水能力随皂化时间(t) 的延长而提高, 但皂化时间过长, 吸水能力有所下

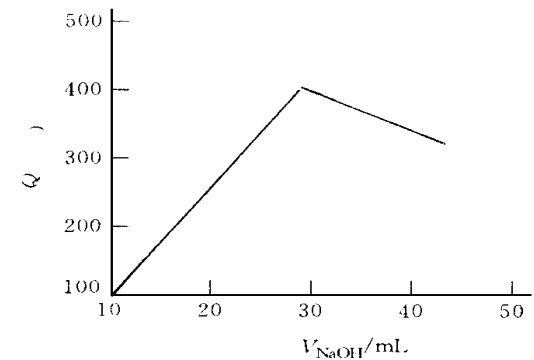


图 5 皂化碱用量对吸水率的影响

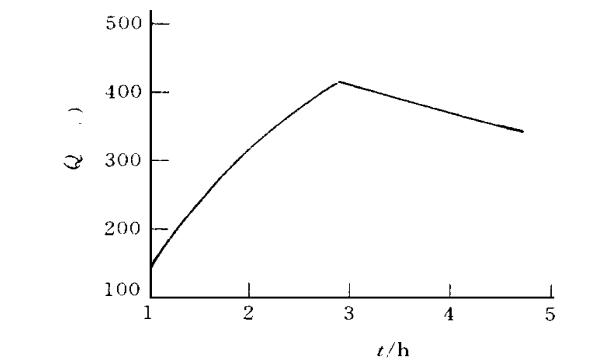


图 6 皂化时间对吸水率的影响

降, 这可能是 $-\text{CONH}_2$ 继续皂化为 $-\text{COONa}$ 所致.

2.7 红外光谱分析

图 7 为微晶纤维素、纯接枝纤维素和皂化接枝纤维素的红外光谱图. 图中微晶纤维素() 只有纤维素的特征, 并不见其它特征吸水峰. 纯接枝纤维素() 的谱图中出现了 $-\text{CN}$ 特征吸水峰 $2\,245\text{ cm}^{-1}$, 证明丙烯腈接枝链的存在. 皂化接枝纤维素() 的谱图表明 $2\,245\text{ cm}^{-1}$ 的 $-\text{CN}$ 特征峰消失, 而出现了 $-\text{CONH}_2$ 的特征吸收峰 $1\,663\text{ cm}^{-1}$, $1\,449\text{ cm}^{-1}$, $1\,407\text{ cm}^{-1}$ 以及 $-\text{COO}^-$ 的特征吸收峰 $1\,564\text{ cm}^{-1}$, 证明纤维素的丙烯腈接枝链已被皂化为聚丙烯酰胺和聚丙烯酸钠.

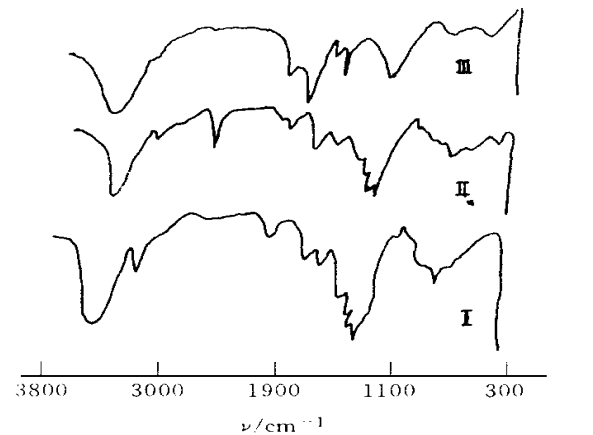


图 7 红外光谱图

3 结束语

(1) 高吸水性聚合物的吸水性能是: 高分子化合物的三度空间网络结构具有低交联度亲水功能基团, 其亲水作用使高分子网束膨润, 张开伸展渗透实现吸水的. 本研究所高吸水树脂在常温下吸水倍数达 450.

(2) 微晶纤维素与丙烯腈用量的最佳配比为 1 : 3.2, 改变配比吸水率将发生明显变化.

(3) 引发剂用量为 50 mL 最佳, 皂化碱用量为 30 mL 最好, 皂化时间为 3 h 为宜.

(4) 接枝率的影响因素中, 以微晶纤维素与丙烯腈用量的配比为 1 : 6.4 最佳, 引发剂用量为 75 mL 适宜.

参 考 文 献

- 1 杜仕国. 高吸水性树脂的研究进展精细石油化工. 1995, (1): 57 ~ 60
- 2 高 光, 苏茂尧, 施露明. 纤维状纤维素高吸附材料结构性能的研究. 纤维素科学与技术, 1995, 3(2): 33 ~ 40
- 3 邹新禧. 超强吸水剂. 北京: 化学工业出版社, 1991. 101 ~ 119
- 4 孙载坚, 周 普, 刘启澄. 接枝共聚合. 北京: 化学工业出版社, 1992. 255 ~ 317
- 5 曹炳明, 宗荣钊, 王春林. 淀粉与丙烯酸接枝共聚的研究. 化学世界, 1992, 33(1): 19 ~ 22
- 6 路建美, 朱秀林, 顾 梅. 微波法合成聚丙烯酸钠高吸水性树脂. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(4): 55 ~ 58

Preparation of High Water Absorbing Resin from Cellulose Grafted Acrylonitrile

Lin Songbai Xiao Congming

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract With cerium salt as initiator, a high water absorbing resin is prepared by graft copolymerization of cellulose paste with acrylonitrile monomer. Alkaline medium is an essential condition under which cellulose changes from microcrystalline into paste and graft copolymer hydrolyzes to form the resin. The effect of initiator consumption and raw material ratio on graft rate and water absorptivity is investigated. The existence of graft copolymer and characteristic structural groups of water absorbing resin is characterized by infrared spectrum.

Keywords high water absorbing resin, cellulose, acrylonitrile, graft copolymerization