

淀粉接枝共聚丙烯酰胺制造超吸水剂研究^{*}

周 锰 林建明 李国清 吴季怀

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

摘要 根据自由基聚合和接枝共聚、交联反应的机理, 淀粉糊化后, 在硝酸铈铵作为引发剂的作用下, 形成淀粉自由基. 它与丙烯酰胺发生接枝共聚反应, 并在 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂的作用下进行接枝交联. 接枝交联的产物, 经过水解、洗涤、干燥和粉碎制得超吸水剂. 藉此探讨交联剂、引发剂、单体与淀粉配比、碱用量等因素对超吸水剂性能的影响. 在室温下该超吸水剂在饱和状态可吸 2 000 倍的蒸馏水, 同时还具有优越的保水性能, 能在离心力的作用下具有 97% 的保水率.

关键词 淀粉, 丙烯酰胺, 接枝共聚, 交联, 超吸水性

分类号 TQ 314.269; TQ 316.343

超吸水剂是一种吸水能力特别强的物质, 能够吸收自身重量几十倍甚至几千倍的水. 同时, 它的保水能力也非常高. 由于它既具有独特的吸水性能和保水能力, 又具备高分子材料的优点, 因此在国民经济中得到了广泛的应用^[1~4]. 本文所制备的是淀粉系超吸水剂, 是通过 Ce^{4+} 的引发, 使淀粉接枝丙烯酰胺, 并以 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂, 使接枝物适度交联. 交联产物经水解、洗涤、脱水、干燥和粉碎后, 即可制得吸水倍数为 2 000 倍的超吸水剂. 本文还探讨了交联剂浓度、引发剂浓度、单体与淀粉配比、氢氧化钠用量等因素对超吸水剂吸水性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

1.1.1 试剂 淀粉(市售, 于 105℃ 下烘干, 干燥保存), 丙烯酰胺, 氢氧化钠, 硝酸, 硝酸铈铵 ($0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), N, N' -亚甲基双丙烯酰胺, 无水乙醇, 甲醇, 氮气(普氮). 以上试剂均为化学纯或分析纯.

1.1.2 仪器 强力电动搅拌器(JB 90-D), 电热恒温水浴锅, 四口瓶, 温度计, 冷凝管, 80 目网筛, 离心机.

1.2 超吸水剂的制备

1.2.1 单体和交联剂溶液的配备 按一定的比例, 准确称取一定重量的丙烯酰胺单体和 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺交联剂置于烧杯中, 加入一定体积的蒸馏水, 搅拌溶解.

1.2.2 淀粉的糊化 将一定量的淀粉加入到装有搅拌器、冷凝管和温度计的四口瓶中,加入一定量的蒸馏水.在通氮气的条件下,于 80 ℃ 恒温水浴中搅拌糊化 30 min.

1.2.3 接枝共聚合反应 糊化完成后,将体系的温度恒定于 60 ℃.在通氮气的条件下,加入一定体积的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸铈铵溶液.搅拌几分钟后,体系颜色由橙黄色变为浅黄色.然后,加入单体与交联剂的溶液.搅拌反应 2 h.反应完成后,停止通氮气.

1.2.4 水解反应 加入一定体积的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液,将体系的温度迅速提高到 95 ℃,恒温水解 2 h.

1.2.5 水解产物的后处理 用蒸馏水对水解产物进行浸泡、洗涤,洗去反应产物中残留的碱和单体,使产物的 pH 值为 7.用甲醇对洗涤后的产物进行脱水,然后用无水乙醇洗去脱水物中的甲醇.将脱水物置于烘箱中,于 105 ℃ 下烘干至恒重,经过研磨粉碎,可得到粉末状的高吸水性剂.

1.3 性能的测定

吸水率,吸水速率和保水率的测定方法参见文 [3].

2 实验结果与讨论

2.1 引发剂浓度对超吸水剂吸收性能的影响

在其它条件(5 g 淀粉、15 g 丙烯酰胺、4 g 氢氧化钠和 0.01 g 交联剂,反应体系总体积 100 mL)保持不变的情况下,测定引发剂浓度($C_{\text{引}}$)对吸水率($\eta_{\text{吸}}$)的影响,如图 1 所示.并且,在其它条件(5 g 淀粉、15 g 丙烯酰胺和 4 g 氢氧化钠,引发剂浓度为 $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应体系总体积 100 mL)不变的情况下,测定交联剂用量($w_{\text{交}}$)对吸水率的影响,如图 2 所示.当交联剂用量 $w_{\text{交}}$ 小于 0.000 3 时,吸水剂在水中处于半溶解状态,无法测定其吸水倍数;当 $w_{\text{交}}$ 大于 0.000 3 时,吸水倍数随着交联剂用量的增大而减少.

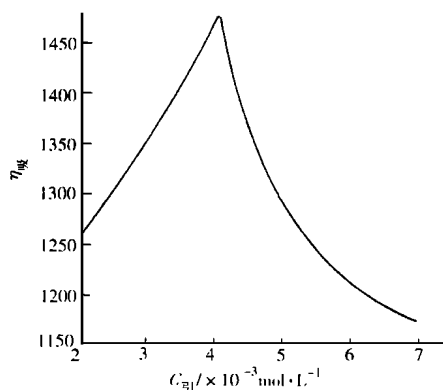


图 1 引发剂浓度与吸水率的关系

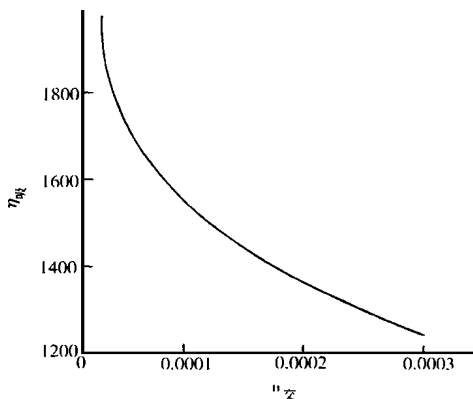


图 2 交联剂用量与吸水率的关系

实际上,引发剂浓度和交联剂用量都将影响聚合物的交联度.水溶性高分子化合物进行交联,其性能依其交联度的变化,由水溶性转变为水膨胀性的树脂.若再进一步交联,就变成亲水性树脂.高密度交联的树脂,由于交联密度高,没有水进入的余地,吸水性能很低;交联密度低,水分子容易渗入树脂中使树脂膨胀,进一步亲水而凝胶化,成为高吸水性状态.然而,交联

密度不能太低,否则,就会溶解于水.图1和图2均表明,在引发剂浓度和交联剂用量太高或太低的情况下,吸水剂的吸水率均不高.因此,在不溶于水的情况下,处于最低交联度的树脂才有可能具有高吸水性的高分子化合物.

2.3 单体与淀粉对比对超吸水剂吸收性能的影响

在其它条件(4 g 氢氧化钠、0.01 g 的交联剂,引发剂浓度为 $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应体系总体积 100 mL)保持不变的情况下,测定单体与淀粉配比(B)对吸水率的影响(图3).单体与淀粉配比将直接影响接枝支链分子量的大小.由于交联剂浓度不变,所以配比 B 的大小又直接影响交联密度的高低,从而对吸水剂的吸水性能产生影响.

2.4 氢氧化钠用量对超吸水剂吸水性能的影响

在其它条件(5 g 淀粉、15 g 丙烯酰胺,引发剂浓度为 $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应体系总体积为 100 mL)不变的情况下,测定氢氧化钠用量(W)对吸水率的影响(图4).从图4中可见,氢氧化钠用量对吸水率的影响很大.尤其 W 在 0.4 g 到 4.0 g 之间,随着氢氧化钠用量的增大,

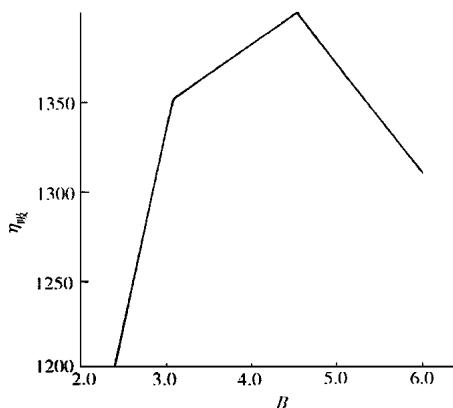


图3 单体淀粉配比与吸水率的关系

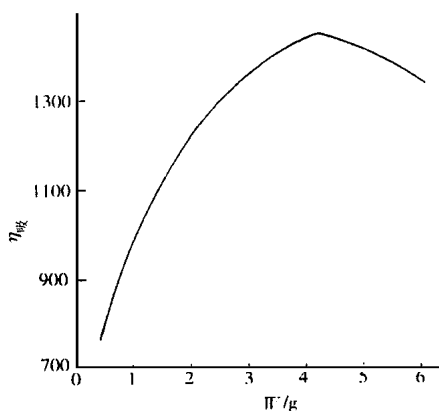


图4 氢氧化钠用量与吸水率的关系

吸水倍数迅速提高.这主要因为,水解度随着 W 的增加而增大,接枝共聚合物侧链上的 $-\text{CONH}_2$ 基转化为 $-\text{COONa}$ 基的数量增加,所以吸水率增加.当 W 大于 4.0 g 时,吸水率有所下降.这是由于 $-\text{CONH}_2$ 基几乎完全水解为 $-\text{COONa}$ 基,单一的 $-\text{COONa}$ 亲水基团的作用效果没有 $-\text{CONH}_2$ 与 $-\text{COONa}$ 混合使用的效果好.

2.5 超吸水剂的吸水率与吸水速率

对超吸水剂进行吸水性能研究.结果表明:30 min 内吸收水 1 400 倍,2 h 吸水可达 2 000 倍.同时,还对该复合树脂的吸水速率进行了测定,吸水速率曲线如图5所示.可见,超吸水剂具有很高的吸水率与吸水速率.

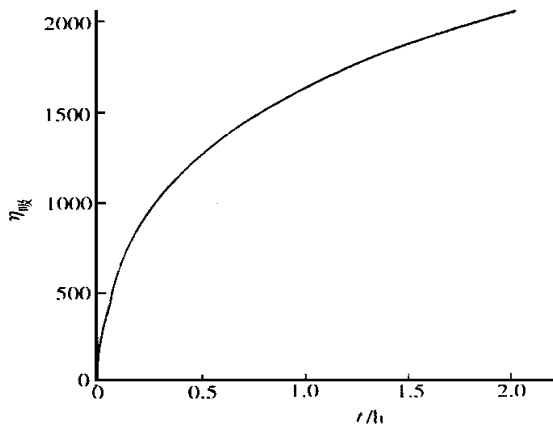


图5 吸水时间(t)与吸水率的关系

2.6 超吸水剂的保水性能

对超吸水剂进行保水性能的研究. 结果表明: 吸水凝胶在转速为 $4\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的离心机中连续离心 1 h 后, 其保水率仍高达 97%, 说明其具有优越的保水性能.

3 结论

上述实验结果表明: 引发剂浓度、交联剂用量、单体与淀粉配比和氢氧化钠用量等条件对吸水性能有显著影响. 在丙烯酰胺与甘薯淀粉配比为 4.25 : 1, N, N'-亚甲基双丙烯酰胺用量为单体重量的 0.03%、 Ce^{4+} 浓度为 $4 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、氢氧化钠用量为单体重量的 23% 的条件下制得吸水倍数为 2 000 倍的超吸水剂.

参 考 文 献

- 1 杨俊华. 国内外高吸水性树脂发展概况. 化工新型材料, 1992, (2): 1~9
- 2 蒲 敏, 王海霞, 周根树. 吸水凝胶材料的研究现状与发展趋势. 材料导报, 1997, 11(4): 43~45
- 3 周新禧. 超强吸水剂. 北京: 化学工业出版社, 1991. 1~16
- 4 林松柏, 萧聪明. 纤维素接枝丙烯腈制高吸水树脂研究. 华侨大学学报(自然科学版), 1998, 19(1): 27~30

Preparing Overabsorbent of Water by Graft Polymerization of Starch and Acrylamide

Zhou Meng Lin Jianming Li Guoqing Wu Jihuai

(College of Chem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract Based on the mechanism of free radical polymerization and graft copolymerization and crosslinking reaction, a water overabsorbent is prepared from starch and acrylamide. Under action of ammonium ceric nitrate as the initiator, the pasting starch forms starch free radical. The graft polymerization occurs between starch free radical and acrylamide. Under the action of N, N'-methylene-bis-acrylamide as crosslinking agent, the graft product cross links. From which the overabsorbent of water is prepared after hydrolysis, washing, drying and pulverization. This overabsorbent of water is capable of absorbing distilled water up to 2 000 times in its saturated state at ambient temperature. It has also excellent performance of water retaining, with a 97% rate of water retaining under the action of centrifugal force.

Keywords starch, acrylamide, graft polymerization, cross linking, over absorption of water