

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.005

St-AM-AMPS 三元共聚物的制备及吸附性能研究^{*}

谭德新¹, 王艳丽², 刘宁宁¹, 赵贺庆¹, 邢宏龙¹

(1. 安徽理工大学化学工程学院, 安徽淮南 232001; 2. 安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽淮南 232001)

摘要: 在不加氮气保护下, 采用静置热聚合法, 以过硫酸铵 (APS) 为引发剂, *N, N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (NMBA) 为交联剂, 制备了淀粉 (St)-丙烯酰胺 (AM)-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 三元共聚物, 探索了反应条件对共聚物吸附亚甲基蓝和蒸馏水能力的影响。结果表明, 当反应体系中 AM 与 AMPS 物质的量之比为 1.51:1, St 在 St, AM 和 AMPS 混合体系中的质量分数为 23%, St, AM 和 AMPS 在反应体系中的总质量分数为 23%, pH=3, 交联剂 NMBA 和引发剂 APS 在反应体系中的质量分数均为 0.03% 时, 所制备的共聚物对亚甲基蓝的吸附能力最高, 且此时的吸水倍率完全满足工业应用要求。

关键词: 静置热聚合; 淀粉; 丙烯酰胺; 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸; 吸附性能

中图分类号: TQ320 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0019-04

Preparation and Adsorptive Capacity of St-AM-AMPS Ternary Copolymer

Tan Dexin¹, Wang Yanli², Liu Ningning¹, Zhao Heqing¹, Xing Honglong¹

(1. Institute of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. Institute of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Using ammonium persulfate (APS) as initiator, *N, N'*-methylene-bis-acrylamide (NMBA) as crosslinker, a ternary copolymer of starch(St)-acrylamide(AM)-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid(AMPS) was prepared in water solution by static thermal polymerization without nitrogen atmosphere. The effect of reaction conditions on adsorptive capacity of methylene blue and water of the copolymer was studied. The results show that when the molar ratio of AM and AMPS in the reaction system is 1.51:1, the mass fraction of St in the St, AM and AMPS hybrid system is 23%, the total mass fraction of St, AM and AMPS in the reaction system is 23%, pH=3, the mass fraction of NMBA and APS in the reaction system is 0.03% respectively, the prepared copolymer has best adsorption performance for methylene blue and the water absorbent rate can meet the requirements of industry application.

Keywords: static thermal polymerization; starch; acrylamide; 2-acrylamido-2-methyl-propanesulfonic acid; adsorptive capacity

高吸水性树脂分子链上一般含有羟基、磺酸基、胺基以及羧基等强亲水性基团, 结构呈三维网络状, 它可以吸收比自身重上千倍的水, 但不会溶解在水中, 在化工、建材、农业保水、医用、环境等领域发挥着重要的作用^[1]。随着对高吸水性树脂运用的不断扩展, 其在重金属离子回收、阳离子染料吸附等领域有很大的利用空间, 谢建军等^[2]利用水溶液聚合法制得聚丙烯酸型吸水树脂, 其对重金属离子有很好的络合性; 何明, Liu Yi 及余响林等^[2-4]研究了丙烯酸系吸水树脂对 Cd²⁺、亚甲基蓝、孔雀石绿和中性红废水的吸附性能。

笔者在以往研究的基础上^[5], 以过硫酸铵 (APS) 为引发剂、*N, N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (NMBA) 为交联剂, 在非氮气气氛下采用静置热聚合法制备

了淀粉 (St)-丙烯酰胺 (AM)-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 三元共聚物。研究了反应体系中 AM 与 AMPS 物质的量之比、St 在 St, AM 和 AMPS 混合体系中的质量分数 (以下简称 St 用量)、St, AM 和 AMPS 在反应体系中的总质量分数 (以下简称固含量)、pH 值、交联剂 NMBA 在反应体系中的质量分数 (以下简称 NMBA 用量) 及引发剂 APS 在反应体系中的质量分数 (以下简称 APS 用

^{*} 国家自然科学基金项目 (51173002, 51303005), 安徽省高校自然科学基金重点项目 (KJ2013A087, KJ2013A095), 安徽理工大学博士基金项目 (201311140)

联系人: 谭德新, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事功能高分子的合成及复合材料制备

收稿日期: 2014-10-14

量)对共聚物吸附亚甲基蓝和蒸馏水能力的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

AMPS:工业品,山东寿光联盟精细化工有限公司;

St:分析纯,北京康普汇维科技有限公司;

AM:分析纯,天津市博迪化工有限公司;

APS:分析纯,天津博迪化工股份有限公司;

NMBA:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

氢氧化钠(NaOH):分析纯,天津市博迪化工有限公司;

亚甲基蓝:分析纯,天津光复精细化工研究所。

1.2 主要仪器与设备

电热恒温烘箱:上海福玛实验设备有限公司;

电子天平:上海精密科学仪器有限公司;

pH 电位滴定仪:上海大普仪器有限公司;

紫外分光光度计:UV2550型,上海岛津公司。

1.3 三元共聚物的合成、纯化

称取适量 AMPS 于烧杯中加蒸馏水溶解,用 NaOH 溶液调节 pH 值,加入一定量的 AM、APS 及 NMBA 于烧杯中,溶解后放入事先糊化好的一定量的 St 溶液中,置于 65℃ 的烘箱中反应 4 h,将粗产品于蒸馏水中搅拌,过滤后于电热恒温烘箱中干燥即得反应目标产物。

1.4 性能测试

共聚物的吸水倍率按文献 [6] 测试;

共聚物对亚甲基蓝的吸附性能测试:配置不同浓度的亚甲基蓝溶液在紫外分光光度计上进行溶液标定,将一定量的共聚物放入已知浓度的亚甲基蓝溶液中,测定不同条件下溶液浓度变化,由此得到共聚物对亚甲基蓝的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 AM 与 AMPS 物质的量之比对三元共聚物吸附性能的影响

固定 St 用量为 20%, APS 用量为 0.02%, NMBA 用量为 0.03%,固含量为 27%,调节溶液 pH 值为 4,研究了 AM 与 AMPS 物质的量之比对制备的 St-AM-AMPS 三元共聚物吸附性能的影响,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,当 AM 与 AMPS 物质的量之比为 1.51:1 时,共聚物对亚甲基蓝的吸附量最高,同时吸水倍率也最高。另外可以看出,AM 与 AMPS 物质的量之比过高,即 AM 用量过多时,共聚物的吸附能力下降比较明显。这是因为

AM 是一种非离子型单体,而 AMPS 是一种含有磺酸基的离子型单体,AM 用量过多,会导致共聚物在吸附阳离子属性的亚甲基蓝时电离所产生的离子浓度相对较少,从而使其与亚甲基蓝的电荷吸引能力下降,因而 AM 的用量增大会导致共聚物的吸附能力明显下降。

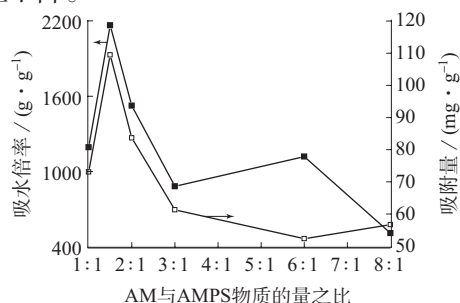


图1 AM 与 AMPS 物质的量之比对共聚物吸附性能的影响

2.2 St 用量对三元共聚物吸附性能的影响

固定 AM 与 AMPS 物质的量之比为 1.51:1,其它条件同 2.1,研究了 St 用量对三元共聚物吸附性能的影响,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,当 St 用量为 19% 时,共聚物的吸水倍率达到最高;而当 St 用量为 23% 时共聚物对亚甲基蓝的吸附量达到最高。St 在共聚物网络结构中主要起到交联骨架的作用,St 用量较少时,形成的三维网络结构不完善,交联密度过低,不利于吸附性能的提高。St 用量较多时,形成的网络密度过大,交联点间具有吸附功能的树脂分子数减小,使吸附能力下降。

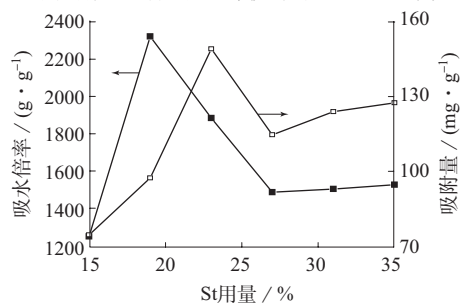


图2 St 用量对共聚物吸附性能的影响

同时也可以看出,对于亚甲基蓝吸附量和吸水倍率,两者最高时所对应的 St 用量并不相同,由于主要考察反应条件对三元共聚物吸附亚甲基蓝能力的影响,因而在后面的讨论中主要选择亚甲基蓝吸附量最高时所对应的某个因素的值作为该因素的最佳值。另外,工业上对吸水性聚合物的吸水倍率一般要求为 400 g/g,所以在 St 用量为 23% 时,共聚物的吸水倍率完全满足工业应用要求。

2.3 固含量对三元共聚物吸附性能的影响

固定 St 用量为 23%,其它条件同 2.2,研究了固

含量对三元共聚物吸附性能的影响,结果如图3所示。从图3可以看出,当固含量为26%时,共聚物的吸水倍率达到最高;当固含量为23%时,共聚物对亚甲基蓝的吸附量达到最高,此时的吸水倍率满足工业应用要求。固含量较低时,反应单体之间碰撞的几率减少,不易生成三维交联网络结构,树脂吸附性能下降;固含量过高时,体系反应黏度过大,不利于三维网络结构的完善,使共聚物吸附能力降低。

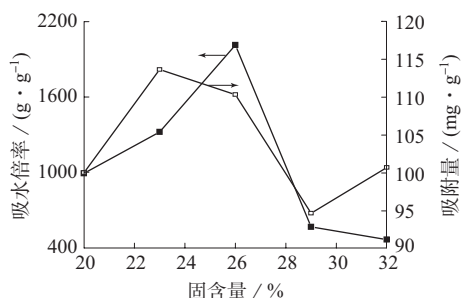


图3 固含量对共聚物吸附性的影响

2.4 pH 值对三元共聚物吸附性能的影响

固定固含量为23%,其它条件同2.3,研究了pH值对三元共聚物吸附性能的影响,结果如图4所示。从图4可以看出,当pH=4时,共聚物的吸水倍率最高;当pH=3时,共聚物对亚甲基蓝的吸附量最高,此时的吸水倍率满足工业应用要求。单体AMPS结构中含有磺酸基,在pH过低的环境中,抑制了磺酸基解离出质子,从而影响AMPS单体活性,酸度越低,抑制能力越强;而pH值过高反应单体活性会降低,从而使形成的网络结构不完善。

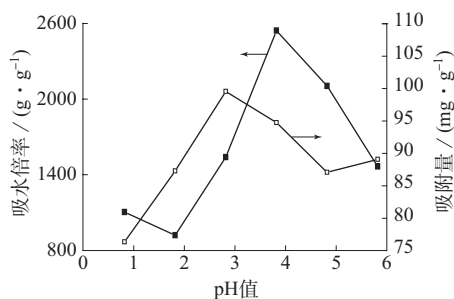


图4 pH值对共聚物吸附性能的影响

2.5 交联剂 NMBA 用量对三元共聚物吸附性能的影响

固定pH值为3,其它条件同2.4,研究了交联剂NMBA用量对树脂的吸附性影响如图5。从图5可以看出,当NMBA用量为0.04%时,共聚物的吸水倍率最大;当NMBA用量为0.03%时,共聚物对亚甲基蓝的吸附量最大,此时的吸水倍率满足工业应用要求。交联剂在共聚物的合成中起着交联点的作用,

用量的多少直接影响网络结构的疏密程度,宏观上表现为树脂的凝胶强度和亲水性。交联剂用量较低时,形成的树脂交联网络结构较松散,用量过高,树脂交联点密度增加,网络结构伸展困难,这均不利于吸附性能的提高。

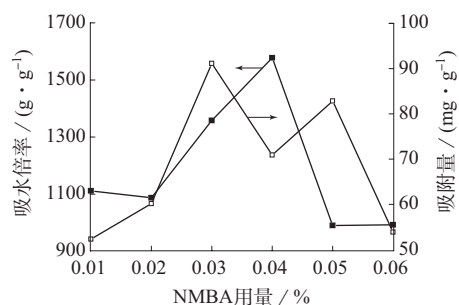


图5 交联剂 NMBA 用量对共聚物吸附性能的影响

2.6 引发剂 APS 用量对树脂吸附性能的影响

固定交联剂NMBA的用量为0.03%,其它条件同2.5,研究了引发剂APS用量对共聚物吸附性能的影响,如图6所示。从图6可以看出,当APS用量为0.04%时,共聚物的吸水倍率最大;APS用量为0.03%时,共聚物对亚甲基蓝的吸附量最大,此时的吸水倍率满足工业应用要求。引发剂用量的多少直接影响到反应过程中产生自由基的数量,适量的引发剂既可以保证反应的正常进行,还可以满足制备共聚物所要求的分子量范围,易于形成吸附性能良好的三维网络结构。

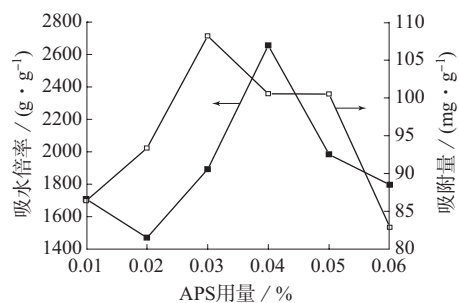


图6 引发剂 APS 用量对共聚物吸附性能的影响

3 结论

在没有氮气气氛保护下,采用静置热聚合法制备了St-AM-AMPS三元共聚物。当AM与AMPS物质的量之比为1.51:1,St用量为23%,固含量为23%,pH=3,交联剂NMBA用量和引发剂APS用量均为0.03%时,所制备的共聚物对亚甲基蓝的吸附能力最高,且此时的吸水倍率完全满足工业应用要求。

参考文献

- [1] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2002:1-3.

- Zou Xinxi. Super absorbent polymer[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 1-3.
- [2] 何明,尹国强,王品,等. 羽毛蛋白接枝丙烯酸-丙烯酰胺高吸水性树脂的吸附性能[J]. 化工新型材料, 2010, 38(8): 69-72.
- He Ming, Yin Guoqiang, Wang Pin, et al. Adsorption behavior of FP-P(AA-AM) superabsorbent resin[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(8): 69-72.
- [3] Liu Yi, Zheng Yian, Wang Aiqin. Enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly(acrylic acid) / vemliculite hydrogel composites[J]. J Environ Sci, 2010, 22(4): 486-493.
- [4] 余响林,秦天,刘旭华,等. 丙烯酸高吸水树脂吸附阳离子染料废水研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(7): 166-169.
- Yu Xianglin, Qin Tian, Liu Xuhua, et al. Adsorption of cationic dyes wastewater by superabsorbent resin[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(7): 166-169.
- [5] 谭德新,王艳丽,鲁桦萍,等. 静置热聚合合法合成 AA/AM/AMPS 三元共聚高吸水性树脂[J]. 非金属矿, 2013, 36(3): 57-59.
- Tan Dexin, Wang Yanli, Lu Huaping, et al. Synthesis of AA / AM / AMPS ternary copolymer superabsorbent via static thermal polymerization[J]. Non-metallic Mines, 2013, 36(3): 57-59.
- [6] 梁蕊,张艳锴. 基于埃洛石的水凝胶的制备及其吸附阳离子染料性能研究[J]. 材料导报 B, 2011, 25(11): 38-42.
- Liang Rui, Zhang Yankai. Preparation of hydrogel composites based on halloysite and its adsorption properties to cationic dye[J]. Mater Rev Res (B), 2011, 11(25): 38-42.

2014年11月份塑料市场点评

表1示出2014年11月份塑料市场涨跌榜。

产品	月初价格 / (元·t ⁻¹)	月末价格 / (元·t ⁻¹)	涨跌幅 / %
通用塑料			
薄膜级 PE-LD	11 900	11 600	-2.52
拉丝级 PP	10 750	10 300	-4.19
注塑级 PP	11 700	11 250	-3.85
注塑级 PE-HD	11 000	10 350	-5.9
拉丝级 PE-HD	12 000	12 100	0.83
薄膜级 PE-LLD	10 800	10 500	-2.78
电石法 5 型 PVC	6 023	6 058	0.58
ABS	13 700	13 200	-3.65
PS	11 350	10 700	-5.73
工程塑料			
PA66	22 400	22 200	-0.89
PMMA CM205	19 100	19 000	-0.5
PA6	17 350	17 000	-2.01
PC1100	18 200	17 900	-1.65
POM M90	9 500	9 500	0
PET	8 000	8 050	0.63

1 PVC

11月份电石料与乙烯料走势分化比较严重,其中电石料价格小幅走高,截至11月25日电石料均价6061元/t,环比上涨0.7%;乙烯料均价明显回落,截至11月25日乙烯料均价6403元/t,环比下跌3.3%。具体情况表现为,电石料货源偏紧,加之APEC会议影响,华南到货受到限制,华南货源异常紧张,本月华南市场价格上涨100元/t,华东价格基本稳定,月中部分低端料也出现小幅上涨现象。乙烯料市场受国际原油大幅回落,原料价格连续走低,而且出口价格受阻,乙烯料企业出口压力大增,乙烯料市场均价回落220元/t。

2 聚烯烃

近期国内聚烯烃市场呈现“滑梯式下行”的态势,原油期货盘中连续下跌,石化频繁下调出厂价,业者对后市信心不足,看空心态加重,商家多让利出货,目前市场无利好因素支撑,弱势整理为主。贸易商出货压力较大,让利销售。月底,以石化为首的企业连续大幅下调出厂价格,打压业者心态,制约交投。下游需求逐步转淡,随用随拿居多。

3 PC

11月PC市场交投节奏僵持,实盘放量有限。原料内外盘下行预期仍存,基本面缺乏重大利好刺激,场内悲观气氛浓厚。中旬,低端料市场受低迷行情持续打压交投重心跌势难止,而中高端料市场部分受货紧支撑报盘暂稳;下旬,市场低迷难改,出货压力下,中高端料市场震荡下行。本月湖石、三星、LG、奇美、台化、沙比克外盘报价较10月下行30~150美元/t不等,看空心态下,中间商接盘意向寡淡,成交寥寥。下游部分厂商开工率偏低,轻仓或零仓操作等待后市适价采购以规避成本风险。近期外围环境利空消息占据主导,主流持货商多看淡12月需求,供需矛盾将仍是制约市场前行的主要因素。

(卓创资讯)

新型热塑性树脂降低医疗设备磨损和噪音

特殊材料公司赛尼拉斯推出了一款医用级 Hostaform MT SlideX POM 热塑性树脂系列产品。据称,这款耐摩擦改性材料可使医疗设备的摩擦系数降低,同时还可减少医疗设备在运行时发出的噪声,进而提高病人的舒适度。在制造方面,这款材料的加工不需要外部润滑。

“使用赛尼拉斯医用级聚合物将帮助医疗行业更好地设计和制造医疗设备,通过降低摩擦系数和噪音,大幅提高病人的舒适度,”赛尼拉斯全球医疗行业平台总监 Andrew Brown 说道,“这种新材料可以改善设计和加工能力,提高主要医疗零部件的性能水平。赛尼拉斯推出这款新型低摩擦系数聚合物,进一步强调了我们在医疗行业的创新承诺,为寻求更高舒适度和操作更简便医疗设备的病人带来福音。”

Hostaform MT SlideX POM 本身所具备的力学性能,结合赛尼拉斯的 MT 服务包(MT 服务包可解决医疗制药行业对质量、变更控制和执行标准要求等相关问题。),使其非常适合医疗应用领域,如用于治疗慢性阻塞性肺病的吸入器、胰岛素注射笔、外科器械和便携式诊断医疗设备。

赛尼拉斯的 Hostaform 和 Celcon POM 材料具备耐磨耐用的特征,在-40~100℃的温度范围内,耐蠕变性高。此外,还具备高硬度、高韧性、抗潮抗碱抗溶剂腐蚀等性能。

(中塑在线)