

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.05.007

交联剂种类及用量对淀粉类吸水树脂吸水性能的影响

张艳霞¹, 杨燕¹, 周林², 于立松³, 李翠⁴, 余巧玲¹(1. 西南石油大学材料科学与工程学院, 成都 610500; 2. 中石油四川石化有限责任公司, 四川彭州 611930;
3. 中国石油天然气勘探开发公司, 北京 100034; 4. 中国石油工程建设公司大连设计分公司, 辽宁大连 116011)

摘要:以玉米淀粉、丙烯酸、膨润土为原料, 过硫酸铵为引发剂, 采用水溶液聚合法制备超强吸水树脂, 并对产物进行性能测试。在得到最佳反应条件的基础上, 考察了不同交联剂对此类超强吸水树脂性能、结构的影响, 并优选较适合淀粉类超强吸水树脂的交联剂。以 AlCl_3 为交联剂, 且 AlCl_3 用量为 0.015% 时, 所得超强吸水树脂的吸去离子水量达到最高, 为 433.96 g/g, AlCl_3 用量为 0.01% 时, 吸 0.9% 的 NaCl 溶液量达到最高, 为 73.76 g/g。

关键词: 超强吸水树脂; 丙烯酸; 淀粉; 交联剂; 吸水性能

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)05-0034-04

Influence of Crosslinker Type and Amount on Absorbent Properties of Starchy Water-Absorbing Resin

Zhang Yanxia¹, Yang Yan¹, Zhou Lin², Yu Lisong³, Li Cui⁴, Yu Qiaoling¹(1. School of Materials and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. China Petroleum Sichuan Petrochemical Co. Ltd., Pengzhou 611930, China; 3. China Natural Oil and Gas Exploration and Development Company, Beijing 100034, China;
4. China Petroleum Engineering Construction Corporation Dalian Company, Dalian 116011, China)

Abstract: With corn starch, acrylic acid, bentonite as raw materials, ammonium persulfate as the initiator, super absorbent resin was prepared by aqueous solution polymerization method, and the product performance were tested. Based on the optimal reaction conditions, the influence of crosslinker type and amount on properties and structures of the super water-absorbing resin was investigated, and the crosslinker type more suited to the starchy water-absorbing resin was preferred. When using AlCl_3 as crosslinker, and its mass fraction is 0.015%, the deionized water absorption reached the highest (433.96 g/g). When the mass fraction of AlCl_3 is 0.01%, the 0.9% NaCl solution absorption reached the highest (73.76 g/g).

Keywords: super absorbent resin; acrylic acid; corn starch; crosslinker; absorbent property

超强吸水树脂是一种含有大量亲水基团、具有一定空间网络结构、能够吸收自重几十倍甚至几千倍液态水的新型功能高分子材料^[1]。超强吸水树脂的研究起源于 1966 年美国农业部北方研究所研究淀粉接枝丙烯酸^[2]。淀粉类超强吸水树脂因其来源丰富、价格低廉、易于降解、可再生、毒副作用小等明显优点而受到广泛应用^[3-5]。

超强吸水树脂吸水后, 形成既不溶于水也不溶于有机溶剂的凝胶, 其吸水倍率和凝聚强度是高分子吸水树脂产品性能评价的重要指标, 而这两个指标又直接受到交联作用的影响, 交联剂的种类和用量直接影响到产品的分子网络结构。研究者大多选用 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 作为交联剂, 但 MBA 也具有不可忽视的弊端。超强吸水树脂交联剂选择的系统研究, 目前并不多见。笔者以淀粉、丙烯酸、膨润土为原料, 采用水溶液聚合法, 在既定实

验条件下考察了不同种类的交联剂对吸水树脂凝胶性能的影响, 并优选出适用于淀粉系高分子吸水树脂的交联剂种类。

1 实验部分

1.1 主要原材料

钠基蒙脱土 (MMT): MMT 质量分数 90% 以上, 市售;

玉米淀粉: 市售;

丙烯酸、过硫酸铵、MBA、无水三氯化铝 (AlCl_3)、磷酸、乙二醇、甲醛溶液、NaOH、NaCl: 分析纯, 市售。

1.2 主要仪器与设备

电热恒温水浴锅: DK-98-11A 型, 天津市泰斯特仪器有限公司;

联系人: 张艳霞, 硕士, 研究方向为油气田高分子材料

收稿日期: 2013-02-12

调速电动搅拌器:JJ-1型,金坛市科析仪器有限公司;

恒温干燥箱:PL-101BS型,上海精密实验设备有限公司;

电子天平:DT-2000型,上海良平仪器仪表有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:NICOLET 6700型,北京客来得宝科技发展有限公司。

1.3 超强吸水树脂的制备

称取定量的玉米淀粉,加入去离子水配成淀粉水溶液,将其在85℃下糊化后缓慢降至反应温度。用一定浓度的NaOH水溶液中和丙烯酸,达到所需中和度之后,在搅拌情况下缓缓加入糊化后的淀粉溶液中。然后依次加入MMT、引发剂、交联剂,在匀速搅拌条件下反应数小时,最后取出产品,冷却、洗涤、抽滤、真空干燥后保存备用。

1.4 吸水倍率测试

超强吸水树脂的吸水倍率是指1g树脂所能吸收的液态水的质量,可采用过滤、称量法准确测定^[6],计算公式如下:

$$Q=(m_2-m_1)/m_1$$

式中:Q——吸水倍率,g/g;

m_1 ——干树脂的质量,g;

m_2 ——吸液后树脂的质量,g。

2 结果与讨论

在固定单体配比、膨润土用量、反应时间、反应温度的条件下,按照1.3所述方法,改变交联剂及其用量(以占淀粉和丙烯酸总质量的比例计)进行实验,考察其对产物吸水倍率的影响,以确定最佳交联体系及其用量。

2.1 MBA交联超强吸水树脂

以MBA为交联剂合成超强吸水树脂,室温下产物的吸水倍率随交联剂用量的变化情况见图1。

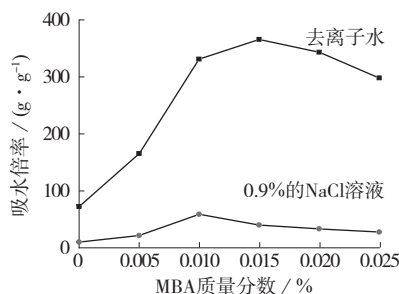


图1 MBA用量对吸水倍率的影响

由图1可以看出,随着交联剂MBA用量的增

加,超强吸水树脂的吸水倍率迅速增大,当MBA质量分数为0.015%时,吸去离子水量达到最高。当MBA质量分数为0.01%时,超强吸水树脂吸0.9%的NaCl溶液量达到最高。继续增加MBA的用量,超强吸水树脂的吸水倍率下降。这是由于MBA为共轭二烯烃,两端都带有乙烯基团,这种特殊结构使它在参与共聚过程中起到“键桥”的作用,从而形成立体的网状结构。MBA用量直接影响合成树脂的交联度,而其吸水倍率与交联度成反比。当交联剂用量过少时,不能形成有效的三维空间结构,树脂中可溶性部分增多,树脂的吸水倍率降低;当交联剂用量增加但仍然较少时,交联度小,形成的网络结构易膨胀,树脂的吸水倍率较大;而交联剂用量过多,则交联度过高,形成过于紧密的三维网络结构,导致水分子进入网状空间时,强大的内聚力阻止水分子进一步向体内渗透,不能使分子网充分舒展,影响吸水能力。因此只有树脂具有适当的交联度,吸水后的凝胶强度较好,吸水倍率也较高。

2.2 AlCl₃交联超强吸水树脂

以AlCl₃为交联剂合成超强吸水树脂,室温下产物的吸水倍率随交联剂用量的变化情况见图2。

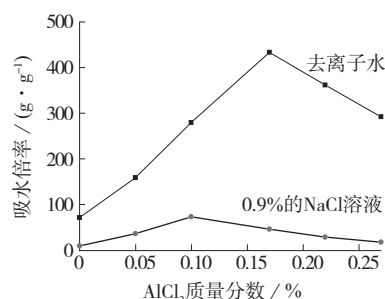


图2 AlCl₃用量对吸水倍率的影响

由图2可以看出,随着交联剂AlCl₃用量的增加,吸水树脂的吸水倍率先增加后减少。当AlCl₃质量分数分别为0.17%和0.1%时,吸去离子水量和0.9%的NaCl溶液量达到最高,分别为433.36 g/g和73.76 g/g。这是因为当AlCl₃用量过低时,交联密度小而不能形成有效的立体网络结构,部分树脂还会溶解于水,使其吸水倍率下降,保水性能变差;而当AlCl₃的用量过高时,则会使交联密度增大,立体网格变小,水分难以进入。

2.3 甲醛交联超强吸水树脂

甲醛上羰基中的碳原子带有部分正电荷,具有亲电性,易于与双键及羟基进行反应。而反应单体淀粉和MMT中含有大量羟基,丙烯酸中有双键,故

甲醛能与单体反应,形成立体网络结构聚合物。以甲醛为交联剂合成超强吸水树脂,室温下产物的吸水倍率随交联剂用量的变化情况见图3。由图3可以看出,随着甲醛用量的增加,吸水树脂的吸水倍率增加,当甲醛质量分数为3.0%时,吸水树脂对去离子水的吸水倍率达到最高,为197.05 g/g,再增加甲醛用量,吸水倍率则呈下降趋势。由图3还可以看出,吸水树脂对0.9%的NaCl溶液的吸水量不大。

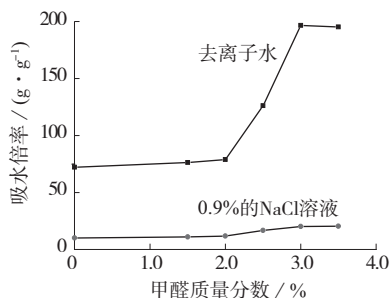


图3 甲醛用量对吸水倍率的影响

2.4 乙二醇交联超强吸水树脂

以乙二醇为交联剂合成超强吸水树脂,室温下产物的吸水倍率随交联剂用量的变化情况见图4。

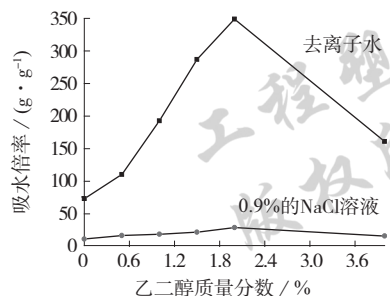


图4 乙二醇用量对吸水倍率的影响

由图4可知,随着乙二醇用量的增加,吸去离子水量先迅速增加后减小。当乙二醇质量分数为2.0%时,吸去离子水量达到最高,为349.36 g/g。吸水树脂对0.9%的NaCl溶液的吸水倍率相差不大,说明吸水树脂耐盐性较差。在酸性条件下,乙二醇与反应物料中的双键发生亲电加成反应,形成交联吸水树脂。乙二醇不仅使聚合物交联,而且带入非离子性亲水基团,形成多种亲水基团不溶性聚合物,有利于改善吸水树脂的吸水性能。但交联剂用量超过0.20%后,吸水树脂对去离子水的吸水倍率迅速下降。

2.5 磷酸交联超强吸水树脂

磷酸是三元酸,可以与淀粉分子中的多个醇羟基发生交联,形成网状聚合物。以磷酸为交联剂合成超强吸水树脂,室温下产物的吸水倍率随交联剂

用量的变化情况见图5。

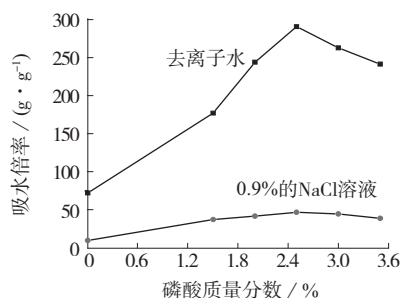


图5 磷酸用量对吸水倍率的影响

由图5可以看出,超强吸水树脂在去离子水和质量分数为0.9%的NaCl溶液中的吸水倍率变化趋势基本一致,其吸水倍率随磷酸用量的增加而先增加后降低。当磷酸质量分数为2.4%时,对去离子水和质量分数为0.9%的NaCl溶液的吸水倍率达到最高。这是因为当交联剂磷酸的用量过高时,所制备的吸水树脂的过高的交联强度使吸水树脂的网络结构不能得到充分伸展,凝胶的弹性回复力增加,树脂不能充分吸水膨胀。

2.6 交联体系的优选

表1列出利用以上5种交联剂制备的吸水树脂吸收去离子水及质量分数0.9%的NaCl溶液的最高吸水倍率。由表1可知,采用AlCl₃交联剂所制备的吸水树脂具有良好的吸水性能,其对去离子水的吸水倍率最高为433.36 g/g,对质量分数0.9%的NaCl溶液的最高吸水倍率为73.76 g/g,均高于其它交联剂制得的吸水树脂。

表1 利用不同交联剂制备的吸水树脂的吸水倍率比较

交联剂种类	吸水倍率 / (g·g ⁻¹)	
	去离子水	0.9%的NaCl溶液
MBA	365.72	58.93
AlCl ₃	433.36	73.76
甲醛	197.05	20.46
乙二醇	349.36	27.62
磷酸	289.71	47.06

2.7 吸水树脂的结构表征

图6示出利用AlCl₃交联剂制备的吸水树脂的FTIR谱图。由图6可知,3421.0 cm⁻¹处是淀粉分子上—OH的伸缩振动吸收峰,2948.63 cm⁻¹处为饱和C—H的吸收峰;1668.12 cm⁻¹处为—COOH中C=O的伸缩振动吸收峰;1560.13 cm⁻¹处为羧酸盐中的羰基振动吸收峰;1027.87 cm⁻¹处为MMT的Si—O伸缩振动吸收峰。说明在吸水树脂中淀粉大分子上接枝有丙烯酸、MMT等单体,FTIR分析结果与预计的目标产物结构一致。

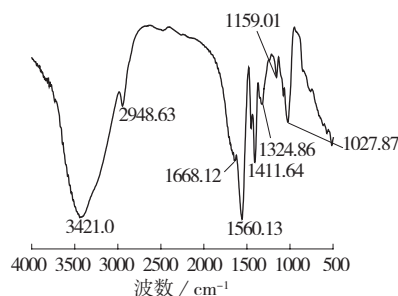


图6 利用 AlCl_3 交联剂制备的吸水树脂的 FTIR 谱图

3 结论

(1) 以淀粉、丙烯酸、MMT 为原料,采用不同交联剂制备的吸水树脂的吸水倍率都有所提高。根据实验,确定的最佳交联剂为 AlCl_3 ,当 AlCl_3 质量分数为 0.17% 时,对去离子水的吸水倍率达到最高,为 433.36 g/g。当 AlCl_3 用量为 0.1% 时,对 0.9% 的 NaCl 溶液的吸水倍率达到最高,为 73.76 g/g。

(2) 交联剂对吸水树脂吸去离子水最高吸水倍率的大小顺序为: $\text{AlCl}_3 > \text{MBA} > \text{乙二醇} > \text{磷酸} > \text{甲醛}$ 。

(3) 交联剂对吸水树脂吸 0.9% 的 NaCl 溶液最高吸水倍率的大小顺序为: $\text{AlCl}_3 > \text{MBA} > \text{磷酸} > \text{乙二醇} > \text{甲醛}$ 。

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: 261-265.
- Zou Xinxi. Super super absorbent polymer [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 261-265.

- [2] 李建颖. 高吸水与吸油性树脂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 161-197.
- Li Jianying. High water absorption and oil absorption resin [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 161-197.
- [3] 陈夫山, 巩倩. 淀粉系列高吸水树脂的研究概况 [J]. 皮革化工, 2006, 23(4): 11-16.
- Chen Fushan, Gong Qian. Introduction of high water-absorbent starch graft resin [J]. Leather Chemicals, 2006, 23(4): 11-16.
- [4] Asaka Hiroyasu, Yada Akira, Saeki Ahuji. Absorbents for salt containing water, JP:8016016 [P]. 1980-02-04.
- [5] Athawale V D, Lele V. Recent trends in hydrogels based on starch-graft-acrylic acid [J]. Starch, 2001, 53(1): 7-13.
- [6] 夏春娟, 吴岳英, 邓慧红. 几种不同引发剂在玉米淀粉与丙烯酸接枝共聚中的应用 [J]. 上海大学学报: 自然科学版, 2001, 7(3): 239-243.
- Xia Chunjuan, Wu Yueying, Deng Huihong. Application of some initiators in graft polymerization of acrylic acid onto maize starch [J]. Journal of Shanghai University: Natural Science Edition, 2001, 7(3): 239-243.
- [7] 余丽秀, 张然, 赵留喜. 膨润土/聚合物复合高吸水材料的研究进展 [J]. 矿产保护与利用, 2005, 21(4): 16-19.
- Yu Lixiu, Zhang Ran, Zhao Liuxi. Progress and its commentary of bentonite/polymer super absorbent composite [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2005, 21(4): 16-19.
- [8] 李翠, 陈集. 膨润土-淀粉-丙烯酸复合高吸水树脂的制备 [J]. 非金属矿, 2009, 9(8): 42-44.
- Li Cui, Chen Ji. Research on the application of bentonite in super absorbent compound polymer [J]. Non-Metallic Mines, 2009, 9(8): 42-44.

茂名石化高压聚乙烯高透明薄膜新产品问世

近日, 茂名石化开发的高压聚乙烯高透明薄膜新产品 M300 在 2 号高压聚乙烯装置实现首次工业化试产, 首批产品产量达到 350 t。

据了解, 该新产品密度达到 0.925 g/cm^3 , 熔体流动速率达到 2.8 g/10 min , 雾度达到 5.2%, 具有良好的加工性能, 较好的开口性、柔软性能、力学强度和较高的透明性及表面光泽性等特点。下游主要用作生产高档包装薄膜。目前市场上的同类型产品主要以进口为主, 进口产品的最大竞争力在于薄膜的厚度。

茂名石化化工分部 2 号高压聚乙烯装置是引进德国巴塞尔 (Basell) 公司的高压管式法工艺技术, 与国内现有的同类型装置相比, 2 号高压装置最大的特点是压缩机和反应器设计压力等级高, 操作压力和产品能达到的密度是国内高压管式法中最高, 因而可以获得比国内其它高压产品更为优良的光学性能和强度, 具备向超薄、超强、超透明等方向发展的优势。完成 M300 的首批试产后, 茂名石化对产品进行了

分析。分析表明, 该牌号产品主要性能与进口同类产品相当, 与国内产品相比具备超薄、超强、超透明等优势。

目前, 茂名石化研究院已在华南部分代表性厂家开展了试用推广, 产品的成功开发将可以有效丰富公司高压聚乙烯装置产品链, 提高生产效益。 (慧聪网)

2015 年我国聚碳酸酯本土化率将超 50%

近年来, 我国下游企业对聚碳酸酯的需求旺盛, 国内外市场依然被看好, 聚碳酸酯仍将维持增长态势。

我国目前对聚碳酸酯产品的年消费量大约 130 万 t, 已占全球消费总量的 30% 左右, 大大超过产量所占比例。据相关行业协会预计, 我国“十二五”期间, 聚碳酸酯的表观需求量增速将维持在 10%~15%, 2015 年需求量将达到 200 万 t 左右, 预计届时聚碳酸酯产能将达 110 万 t, 本土化供应率将达到 50%~60%。

目前, 我国聚碳酸酯年产能已超过 40 万 t, 未来增长仍将翻番。2012 年, 我国聚碳酸酯的产能为 43.8 万 t, 约占世界总生产能力的 10%。 (中化新网)