

贺龙强,胡 鹏,刘中阳. 利用高岭土和玉米秸秆制备复合高吸水性树脂[J]. 江苏农业科学,2017,45(23):296-298.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.23.080

利用高岭土和玉米秸秆制备复合高吸水性树脂

贺龙强,胡 鹏,刘中阳

(焦作大学化工与环境工程学院,河南焦作 454000)

摘要:以来源丰富的玉米秸秆、高岭土为原料,以丙烯酸、丙烯酰胺为聚合单体,通过水溶液聚合法制备复合高吸水性树脂,考察了引发剂用量、交联剂用量、中和度、丙烯酸与丙烯酰胺的质量比、高岭土及纤维素用量等试验条件对吸水率的影响。结果表明,最佳条件下制备的树脂具有高吸水性和强耐盐性,其在蒸馏水中的最大吸水率为 468.7 g/g,在 0.9% 盐溶液中的最大吸水率为 173.6 g/g。采用红外光谱法对树脂结构进行表征分析。

关键词:吸水性树脂;玉米秸秆;高岭土;丙烯酸;丙烯酰胺;水溶液聚合法;吸水率

中图分类号: TQ322.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)23-0296-03

高吸水性树脂被誉为超强吸水剂,是一种带有亲水基并具有网状结构的功能高分子材料,有强吸水性和保水性,在医疗、卫生、农业、石化、水处理等领域应用广泛^[1-3]。传统吸水树脂大都为合成类吸水树脂,虽然吸水率很高,但也有耐盐性差、降解难、凝胶强度低、价格高等弊端^[3]。黏土复合类高吸水性树脂一方面可以改善合成类高吸水性树脂的上述缺陷,提高综合性能,另一方面也可以使黏土矿物的应用范围更加广泛^[4-5]。近年来,以无机黏土/天然高分子为基体制备复合类吸水树脂的研究越来越受到青睐^[4,6]。高岭土为黏土硅酸盐类矿物质,具有表面多羟基、可交换阳离子、分散性和亲水性好等特性,其和有机单体接枝共聚制备复合类高吸水树脂能使树脂的吸水性、保水性和凝胶强度等性能得以明显改善^[7]。秸秆是一种天然资源,但多年来未得到充分利用,大多被焚烧,造成环境污染。然而秸秆中含有丰富的天然高分子纤维素,将秸秆简单处理制备高吸水性树脂不仅能减少环境污染,还能降低成本^[8]。本研究以来源丰富的玉米秸秆为原料,采用水溶液聚合法使其与高岭土、丙烯酸、丙烯酰胺接枝共聚制备复合高吸水性树脂,旨在为该高吸水性树脂的工业化生产提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料

高岭土,化学纯,天津市福晨化学试剂厂;玉米秸秆取自河南省焦作市;丙烯酸(AA),分析纯,天津市博迪化工有限公司;过硫酸钾(KPS),分析纯,北京化工厂;*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;丙烯酰胺(AM),分析纯,临海化工厂。

收稿日期:2016-06-15

基金项目:河南省高等学校重点科研项目(编号:16B150009);河南省焦作市科技计划(编号:20150105)。

作者简介:贺龙强(1977—),男,河南洛阳人,硕士,讲师,主要从事高分子材料教学及科研工作。E-mail:helong_he@126.com。

通信作者:胡 鹏,硕士,讲师,主要从事吸水树脂研究。E-mail:catamountain@126.com。

1.2 复合高吸水性树脂的制备

1.2.1 玉米秸秆的预处理 将玉米秸秆洗净、烘干、粉碎,将过筛后的玉米秸秆粉末用 20% NaOH 溶液浸泡 12 h,100 ℃ 下用 1 mol/L 硝酸降解处理 30 min,而后水洗至中性,晾干。

1.2.2 复合高吸水性树脂的制备 将一定量预处理过的玉米秸秆粉末和蒸馏水加入三口烧瓶中;控制丙烯酸和丙烯酰胺共 12 g,冰水浴条件下将丙烯酸用 30% NaOH 溶液中和至一定中和度,冷却到室温,将适量的高岭土和丙烯酰胺(AM)加入到上述调节好中和度的丙烯酸溶液中,经搅拌得混合液;将混合液置于三口烧瓶中,搅拌条件下加入引发剂过硫酸钾(KPS)和交联剂 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),70 ℃ 下反应至规定时间出料;将所出料液干燥、粉碎、过筛即可得树脂产品。

1.3 性能测试

1.3.1 吸水率测试 蒸馏水和 0.9% 盐溶液中的吸水率参照文献[9]的方法进行。

1.3.2 多次反复吸水能力测试 蒸馏水和 0.9% 盐溶液中的多次反复吸水能力测试参照文献[2]的方法进行。

2 结果与分析

2.1 工艺因素对树脂吸水率的影响

2.1.1 中和度对树脂吸水率的影响 中和度影响树脂网络电荷密度及网络亲水性。本研究考察了丙烯酸中和度对吸水率的影响。由图 1 可知,丙烯酸中和度对树脂吸水性影响明显,当中和度较低时,随中和度的增加,树脂吸水率增加,但当中和度达一定值后,吸水率随中和度的增加反而减小。这是由于中和度较小时,体系酸性强,丙烯酸单体活性大,聚合快,易形成自身交联的酸酐副产物;关键是中和度低时,体系中—COOH 的中和度较小,电离出的强亲水性的—COO⁻ 含量少,从而高分子链上的负电荷数较少,负离子的静电斥力小,网链不易伸展,渗透压较小,吸水率低。当中和度过大时,分子链上过多的强羧酸盐亲水基导致树脂的亲水性增加,树脂的可溶性增加,导致吸水率降低;而且碱性过大,纤维素容易水解,从而骨架基体破坏,也使得树脂的吸水性减小。试验结果表明,中和度以 80% 为宜,此时复合树脂的吸水性最佳。

2.1.2 高岭土用量对树脂吸水率的影响 高岭土本身有一

定的亲水性,适量的高岭土能改善树脂的吸水性。由图 2 可知,随高岭土用量的增加,树脂吸水率明显上升,当高岭土用量为 10% 时,吸水率最大,之后随高岭土用量增加,吸水率反而降低。高岭土表面多官能团,且表面具有亲水性,其在体系中能够发生接枝共聚而起到和交联剂 MBA 一样的交联作用,从而对树脂的吸水性产生影响^[10]。聚合时,适量的高岭土有助于形成以高岭土微粒子为主要交联点且交联度合适的三维网状空间结构,因而树脂的吸水性得以上升。但当高岭土用量过多时,高岭土在过度交联的同时,更多的是物理机械填充作用,使得分子链难以伸展,同时微孔过小,也使得空间位阻增加,水分子渗透较为困难,从而吸水率降低。因此,较为适

宜的高岭土用量以 10% 为佳。

2.1.3 引发剂用量对树脂吸水率的影响 引发剂为能产生自由基的化合物。由图 3 可知,引发剂用量大于或小于 0.5%,体系的吸水率都将减小。这是因为引发剂用量太少,引发速率太慢,网链上的活性点少、接枝点少、接枝率低,网络结构过于疏松,吸水率低;但用量太多,链引发速率太快,纤维素骨架链上产生的活性自由基数太多,接枝点过多,接枝支化度增加,网络结构过于紧密,吸水时位阻增加,树脂吸水性低;引发剂用量太多,增加了链的终止速率,分子量减小,树脂水溶性增加,使得吸水性进一步降低。同时引发剂用量太多,体系易爆聚,得不到吸水树脂^[11]。所以,引发剂最佳用量为 0.5%。

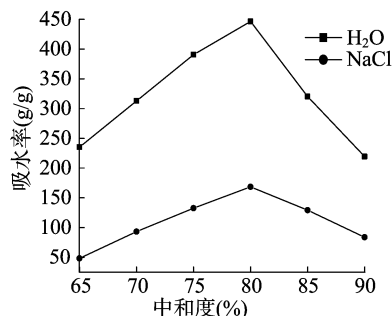


图1 丙烯酸中和度对树脂吸水率的影响

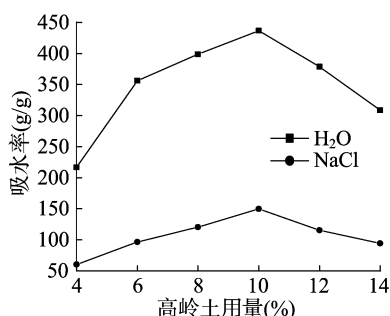


图2 高岭土用量对树脂吸水率的影响

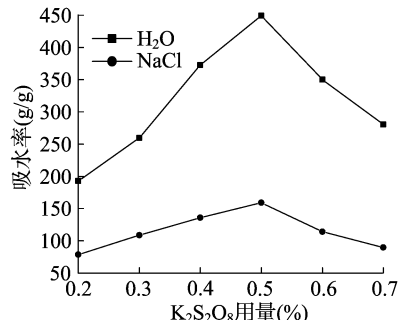


图3 引发剂用量对树脂吸水率的影响

2.1.4 交联剂用量对树脂吸水率的影响 交联剂能使体系形成合适的空间网络结构,防止溶解并增加其保水能力。由图 4 可知,交联剂用量对树脂吸水率影响明显,当交联剂用量为 0.05% 时,吸水率达最大值,用量大于或小于 0.05%,吸水率都将降低。高吸水性树脂为适度交联网状结构的功能高分子材料。交联剂用量合适能使体系形成较为理想的三维网状结构;用量少时,体系形成的交联键较少,交联度低,三维网络结构过于疏松,树脂吸水后溶解明显,因而吸水性低;若用量太多,交联度过高,三维网络结构过于紧凑,水分子不易渗透进入,吸水性也将减小。因此,交联剂适宜用量为 0.05%。

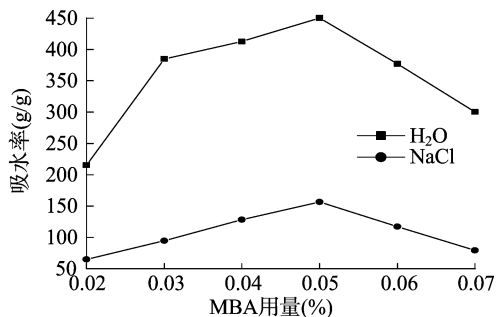


图4 交联剂用量对树脂吸水率的影响

2.1.5 单体质量比对树脂吸水率的影响 树脂大都在自然环境中使用,自然环境中的水分往往带有一定盐分,因而对树脂的耐盐性有一定要求。丙烯酰胺中的—CONH₂ 为非离子型亲水基,盐浓度和 pH 值对其影响较小,有较好的耐盐性^[12]。由图 5 可知,随质量比的增加,树脂的吸水性增加,当质量比为 0.4 时,吸水性最优,之后随质量比的进一步增加,吸水性反而减小。当质量比小于 0.4 时,非离子型的—CONH₂ 与离子型的—COONa 产生相互协同作用,使得亲

水性和耐盐性随质量比的增加而增加;当质量比大于 0.4 时,随质量比的增加,—COONa 数量减少,—CONH₂ 数量增加,但由于—CONH₂ 的亲水性小于—COONa,从而造成体系的吸水性迅速降低;同时质量比大,体系中 AM 含量较多,网链上的—COO⁻ 数较少,网链负电荷产生的静电斥力较弱,网链不易伸展,微孔较小,使得树脂的吸水性和耐盐性降低。综上所述,两单体的质量比以 0.4 较为适宜。

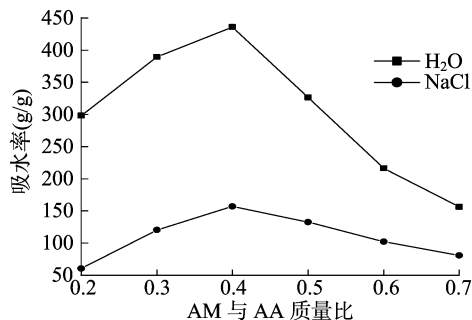


图5 AM 与 AA 质量比对树脂吸水率的影响

2.1.6 玉米秸秆纤维素用量对树脂吸水率的影响 玉米秸秆纤维素分子是吸水树脂的基体材料,其用量影响树脂结构和吸水能力。由图 6 可知,当纤维素用量低于 20% 时,树脂吸水率随纤维素用量增加而升高,当纤维素用量为 20% 时,吸水率达最大值,之后随用量增加吸水率反而减小。纤维素用量增加,其骨架链上产生的活性中心数增加,接枝率增加,支化度增加,有利于形成理想的交联网络结构,吸水能力增强;但当纤维素用量过多时,改性纤维素骨架链上产生的活性中心数过多,接枝链之间的链长过短,支化度过大,体系交联结构太过紧凑,吸水性降低。试验表明,改性纤维素用量以 20% 较为适宜。

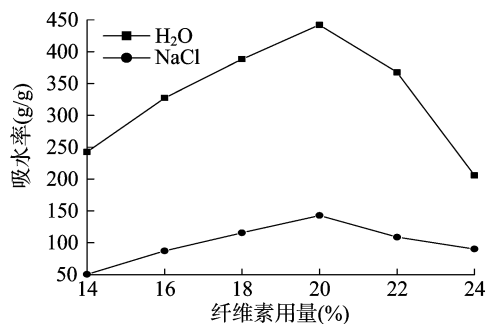


图6 纤维素用量对树脂吸水率的影响

2.2 树脂性能测试及 FT-IR 分析

2.2.1 性能测试 最佳条件下,合成高吸水性树脂并测试性能。树脂有高的吸水性和耐盐性,对蒸馏水和 0.9% NaCl 溶液的原始吸水率分别可达 468.7、173.6 g/g。5 次重复吸水,吸水率降低不明显,分别为 434.1、145.8 g/g,说明树脂的保水性及耐热性较好。

2.2.2 FT-IR 分析 高岭土(A)、纤维素(B)和吸水树脂(C)的 FTIR 谱图如图 7 所示。

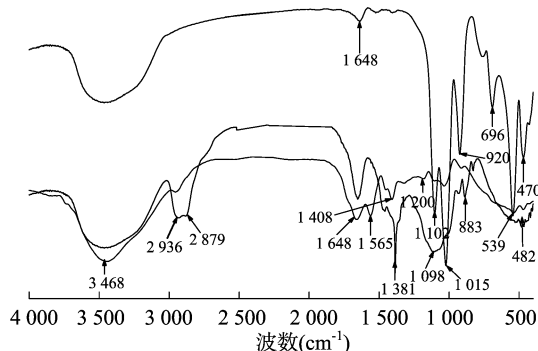


图7 高岭土(A)、纤维素(B)和高吸水性树脂(C)的 FT-IR 谱图

图 7 显示,高岭土谱图中 3468 cm^{-1} 附近的峰为高岭土中—OH 的伸缩振动吸收峰, 1648 cm^{-1} 处的峰为高岭土结合水的—OH 弯曲振动吸收峰,Si—O 有效对称性低、简并解除而裂分成的 2 个伸缩振动峰在 1102 、 1015 cm^{-1} 处出现双峰, 920 cm^{-1} 处的峰为八面体中 Al—OH 弯曲变形振动产生的峰,Al—OH 垂直变形振动所产生的峰在 696 cm^{-1} 处出现,而 Si—O—Al 和 Si—O—Si 弯曲振动吸收峰分别在 539 、 470 cm^{-1} 处出现。高岭土的特征峰在产品中几乎消失殆尽,说明在引发剂作用下高岭土参与了共聚反应。高吸水性树脂谱图中, 2936 、 2879 cm^{-1} 处出现的峰分别为纤维素及树脂中—CH₂ 的反对称及对称伸缩振动峰。对比纤维素谱图、高吸水性树脂谱图可知,高吸水性树脂谱图中 883 、 482 cm^{-1} 附近出现纤维素的特征峰,说明树脂中含有纤维素骨架;纤维素谱图中 1381 cm^{-1} 处的强吸收峰为纤维素环中 C—H 的变形振动峰,高吸水性树脂谱图中此峰消失是由于在引发剂作用下纤维素开环导致结构被破坏,严重影响 C—H 链变形振动的结果,也间接表明纤维素进行了共聚;纤维素谱图中 1098 cm^{-1} 处的吸收峰在高吸水性树脂谱图中消失也进一步验证了纤维素进行共聚反应的结论;纤维素谱图中 1648 cm^{-1} 处有水分的吸收峰是由于纤维素本身有一定的亲

水性造成的,高吸水性树脂谱图中 1648 cm^{-1} 处出现的峰为高岭土和纤维素中水分的吸收峰,此峰掩盖了附近本应出现的树脂中酰胺基和羧基中的羰基伸缩振动吸收峰,但 1565 、 1200 cm^{-1} 处分别出现了酰胺 II 带和酰胺 III 的特征峰,在 1408 cm^{-1} 处出现了一COO⁻ 的对称伸缩振动吸收峰,也说明丙烯酸和丙烯酸进行了接枝共聚。高吸水性树脂谱图中 3468 cm^{-1} 处的吸收峰说明树脂产品中引入了一定量的—OH。由此可知,高岭土、纤维素、丙烯酸和丙烯酸进行了接枝共聚,形成了吸水树脂。

3 结论

本研究利用水溶液聚合的方法,合成了复合高吸水性树脂,其最佳条件为:丙烯酸中和度 80%,AM 与 AA 质量比 0.4,玉米秸秆纤维素用量 20%,高岭土用量 10%,引发剂用量 0.5%,交联剂用量 0.05%,共聚反应温度 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在此最佳条件下制备的树脂有高吸水性和强耐盐性,其在蒸馏水中的最大吸水率为 468.7 g/g ,在 0.9% 盐溶液中的最大吸水率为 173.6 g/g 。重复多次吸水,吸水率降低不明显,说明树脂有好的保水性和强的耐热性。红外谱图分析表明,合成出了高吸水性树脂。该树脂以来源丰富的玉米秸秆纤维素为原料,以丙烯酸、丙烯酰胺为共聚单体,而后引入廉价的高岭土,不仅能降低成本,而且能使树脂易于降解,综合性能得以改善。

参考文献:

- [1] 张立颖,梁兴唐,潘宁,等. 机械活化淀粉基高岭土复合高吸水性树脂性能的研究[J]. 精细化工,2014,31(5):551-596.
- [2] 贺龙强,胡鹏,刘中阳. 绿色耐盐性淀粉/膨润土基复合高吸水性树脂的制备[J]. 现代化工,2015,35(6):84-87.
- [3] 梁瑞婷,李锦凤,周新华,等. 凹凸棒/膨润土/聚丙烯酸钠复合吸水树脂的合成及其吸水速率[J]. 化工新型材料,2008,36(3):36-38.
- [4] 李铭杰,李仲谨,诸晓峰,等. 天然高分子改性制备高吸水性树脂研究进展[J]. 化工进展,2010,29(3):573-578.
- [5] 邵水源,涂亮亮,邓光荣,等. 复合型耐盐高吸水性树脂的制备[J]. 化工新型材料,2009,37(5):22-24.
- [6] 李仲谨,李宜洋,王西锋,等. 黄原胶/膨润土/P(AA-co-AMPS)复合高吸水性树脂的合成与性能[J]. 精细石油化工,2012,29(2):70-73.
- [7] 刘书林,王翠玲,陈志安,等. 高岭土复合耐盐型高吸水性树脂的合成[J]. 精细化工,2012,29(9):836-839,849.
- [8] 谭凤芝,曹亚峰,李沅,等. 利用玉米秸秆制备高吸水性树脂[J]. 大连工业大学学报,2009,28(5):362-365.
- [9] 李铭杰,李仲谨,郝明德,等. AC/XG-g-PAA 复合高吸水性树脂的制备及性能研究[J]. 精细化工,2010,27(10):947-952,958.
- [10] 冯光柱,卢奎,黄雪,等. 淀粉接枝丙烯酸/高岭土复合高吸水性树脂的制备和性能[J]. 河南工业大学学报(自然科学版),2005,26(6):17-20,36.
- [11] Zhang J, Sun M W, Zhang L. Improvement of salt resistance and gel strength of super absorbent resin[J]. Petrochemical Technology, 2002,1(12):994-997.
- [12] 张丽颖,任海林. 淀粉接枝丙烯酸和丙烯酰胺共聚型高吸水性树脂的制备[J]. 辽宁化工,2009,38(10):711-714.