

功能材料

# 淀粉复合高吸水树脂微波快速合成及溶胀性能

梁兴唐<sup>1</sup>, 刘子杰<sup>1</sup>, 邓勤<sup>1</sup>, 黄祖强<sup>2\*</sup>

(1. 钦州学院 化学化工学院 广西 钦州 535000; 2. 广西大学 化学化工学院 广西 南宁 530004)

**摘要:** 采用木薯淀粉、部分中和的丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为原料,微波快速合成淀粉基离子型/非离子型复合高吸水树脂(SAP)。以吸水率为指标,考察主要合成工艺和溶胀条件对SAP溶胀性能的影响,并采用FTIR、SEM对样品的官能团和形貌进行表征。结果表明,SAP呈多孔结构。在微波功率为400 W,反应时间为2 min的条件下制得纯水平衡吸水率为445.2 g/g的SAP。另外,在不同温度下,SAP在纯水中的溶胀符合一级动力学过程,温度越高,溶胀速率越快;其溶胀受溶液的pH、盐溶液的种类和浓度的影响;SAP在有机溶液中的溶胀受溶液溶解度参数的影响,有机溶液与水的溶解度参数相差越大,溶胀损失越大。

**关键词:** 复合高吸水树脂; 淀粉; 微波合成; 溶胀性能; 功能材料

中图分类号: TQ322.91 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2014)02-0157-07

## Fast Synthesis of Starch Based Composite Superabsorbent Polymer by Microwave Method and Its Swelling Properties

LIANG Xing-tang<sup>1</sup>, LIU Zi-jie<sup>1</sup>, DENG Qin<sup>1</sup>, HUANG Zu-qiang<sup>2\*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qinzhou University, Qinzhou 535000, Guangxi, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China)

**Abstract:** The starch based ionic and nonionic composite superabsorbent polymer (SAP) was synthesized efficiently under microwave irradiation by using cassava starch, partially neutralized acrylic acid and acrylamide as raw materials. With water absorption as index, the effects of the main synthetic technologies and swelling conditions on the swelling properties were investigated. The functional groups and morphology of the samples were characterized by means of FTIR and SEM, respectively. It was found that SAP had a porous structure. The SAP with an equilibrium absorbency of 445.2 g/g in pure water was prepared under the conditions of microwave power 400 W and reaction time 2 min. Moreover, the swelling processes of SAP at different temperature were in accordance with the first-order dynamics, and the swelling rate increased with the increase of temperature. The swelling of SAP was pH and salt dependent. Furthermore, the swelling of SAP in organic solution was affected by the solubility parameter of solution, and the greater the difference of solubility parameter between organic solution and water was, the greater the swelling loss.

**Key words:** composite superabsorbent; starch; microwave synthesis; swelling properties; functional materials

**Foundation items:** University Science and Technology Research Project of Guangxi (2013LX159); Scientific Research Project of Qinzhou University (2013XJKY-22B)

高吸水树脂(SAP)由具有大量亲水基团的长链分子轻度交联而成,是一种高分子功能材料,广泛应

用于医药卫生、农林园艺、建筑材料和食品等领域中<sup>[1]</sup>。采用淀粉与亲水性单体接枝共聚合成高吸

收稿日期: 2013-09-23; 定用日期: 2013-11-07

基金项目: 广西高校科学技术研究项目(2013LX159); 钦州学院科研项目(2013XJKY-22B)

作者简介: 梁兴唐(1982-),男,硕士,讲师。联系人: 黄祖强,教授, E-mail: huangzq@gxu.edu.cn。

水树脂不仅能提高树脂的可降解性能,还有利于降低高吸水树脂成本<sup>[2]</sup>。离子型单体丙烯酸(AA)和非离子型单体丙烯酰胺(AM)因其良好的亲水性及较高的聚合速率而被应用于离子型/非离子型复合高吸水树脂的合成,以提高其在电解质氛围及酸碱条件下的溶胀能力<sup>[3]</sup>。早在2003年,周明等采用淀粉与丙烯酸和丙烯酰胺水热聚合制备抗盐性高吸水树脂,在优化工艺条件下,合成了在蒸馏水中具有最大的吸水率为440 g/g的树脂<sup>[4]</sup>;最近,杨小玲等在水热条件下采用反相悬浮液法制备淀粉接枝丙烯酸/丙烯酰胺共聚树脂,在优化工艺条件下获得去离子水的吸水率为578 g/g的高吸水树脂<sup>[5]</sup>;Ismail等采用淀粉和丙烯酸为原料水热条件下自由基引发制备了掺杂聚苯乙烯颗粒的高吸水树脂,优化条件下产品的去离子水的吸水率为500 g/g<sup>[6]</sup>。上述研究者合成淀粉基高吸水树脂均采用了传统的水热加热法,反应过程需数小时之久,而且需要大量的溶液,加大后处理如干燥等的难度。微波致热是一种内加热方式,具有加热速率快、热效率高、无热滞后效应、物体受热均匀、无温度梯度,可在无溶剂或少溶剂条件下进行等特点<sup>[7]</sup>。近年来,微波技术应用于丙烯酸系高吸水树脂的合成取得了较大的进展。来水利等认为微波技术的“非热效应”和“热效应”共同强化反应体系的均匀分散性和反应速率,在功率为600 W的条件下,45 s便可合成去离子水的吸水率高达800 g/g的凹凸棒复合丙烯酸高吸水树脂<sup>[8]</sup>;Goetz等采用软木纸浆纤维接枝顺丁烯二酸为原料,在1 600 W的微波辐射下,105 s内制得最大吸水率为151 g/g的高吸水树脂,比相同组成条件下传统水热法所合成的树脂具有更高的吸水率,且反应时间大为缩短<sup>[9]</sup>;吴建宁等采用淀粉在微波条件下接枝丙烯酸,在优化条件下,5 min内获得吸水率达580 g/g的高吸水树脂,该过程利用微波快速反应所产生的反应热对树脂进行干燥,反应结束时已获得较为干爽的树脂,减轻后续干燥处理,简化了工艺过程<sup>[10]</sup>。目前,微波合成淀粉基高吸水树脂所采用的单体主要为离子型丙烯酸,关于离子型和非离子型单体微波聚合的淀粉基高吸水树脂的研究甚少,而且大部分的研究主要集中在合成工艺上<sup>[11]</sup>,很少关注微波合成淀粉基离子型/非离子型复合高吸水树脂的溶胀性能。而了解其溶胀性能(包括溶胀速率以及在不同环境中的溶胀行为)是其应用的重要因素,如以高吸水树脂作为肥料、药物的控制释放基质时,其溶胀速率对释放速率有至关重要的影响;高吸水树脂在不同环境中的溶胀性能是其作为农用保水剂的前提。为此,本文以木薯淀粉、AA和AM为原

料,通过微波技术快速合成淀粉基复合高吸水树脂,考察各主要工艺对产物的吸水率的影响,并研究该SAP在不同的温度、pH、盐溶液以及有机溶液中的溶胀性能,可望为其应用提供理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 主要材料和仪器

木薯淀粉,工业品,广西明阳生化科技股份有限公司;AA和AM,AR,天津市光复精细化工研究所;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),CP,国药集团化学试剂有限公司;过硫酸铵,AR,广东光华化学厂有限公司;氢氧化钠、无水乙醇和甲醇,AR,汕头市西陇化工厂。NJL07-3型实验专用微波炉,南京杰全微波设备有限公司;FTIR-8400S型傅里叶变换红外光谱仪,日本Shimadzu公司;S-570型扫描电子显微镜,日本Hitachi公司。

### 1.2 SAP的制备及表征

准确称取1.00 g木薯淀粉于100 mL的烧杯中,加入纯水配成质量分数为10%的淀粉乳,置于90 °C的水浴中,搅拌条件下糊化10 min。取一定量的AA置于50 mL的烧杯中,将此烧杯置于冰水浴中,搅拌条件下滴加一定量的氢氧化钠溶液(5.00 mol/L)至设定的中和度,分别往部分中和的AA中添加一定量的AM(AA与AM的总物质的量为0.1 mol),MBA溶液(0.05 mol/L)以及一定量的纯水,使该AA/AM/MBA混合溶液的总体积达到30 mL,搅拌至均匀。然后,将该混合溶液倒入已糊化并已冷却至室温的淀粉乳中,搅拌条件下滴加1.0 mL过硫酸铵溶液(0.20 mol/L),搅拌均匀后,用培养皿封盖此烧杯,并置于微波反应器中,在一定的功率下反应2 min。获得具有泡沫结构的树脂胶体,冷却至室温,剪成细条,60 °C真空干燥至恒重,粉碎,过筛,即可获得淀粉基复合高吸水树脂产品颗粒。

将AA占总单体摩尔分数为80%的未干燥的树脂胶体置于100 mL的无水乙醇中静置48 h以去除未反应的单体和脱水,所得样品于60 °C真空干燥箱中干燥至恒重,粉碎,取约2 mg试样和200 mg KBr压片后置于傅里叶变换红外光谱仪中在4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>间进行扫描。

将木薯淀粉及其在AA占总单体摩尔分数为80%条件下合成的SAP用双面胶固定在样品台上进行表面喷金后,置于扫描电镜下观察其表面形貌。

### 1.3 SAP吸水率的测定

参考文献[12]的方法,采用20~40目的SAP颗粒平行3次实验,按式(1)计算其吸水率。

$$Q_{eq}(Q_t) = (m_1 - m_0) / m_0 \quad (1)$$

式中:  $m_0$  和  $m_1$  分别为 SAP 溶胀前和溶胀后的质量;  $Q_{eq}$  和  $Q_t$  分别为平衡条件下和  $t$  时刻 SAP 的吸水率  $g/g$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成工艺条件对 SAP 平衡吸水率的影响

本实验在前期探讨性实验及正交分析的基础上得到了影响 SAP 平衡溶胀的主要反应因素和较优反应条件,为深入研究 SAP 合成的影响因素,对各主要反应工艺条件进行细化分析。

#### 2.1.1 单体组成对 SAP 平衡吸水率的影响

见图 1。

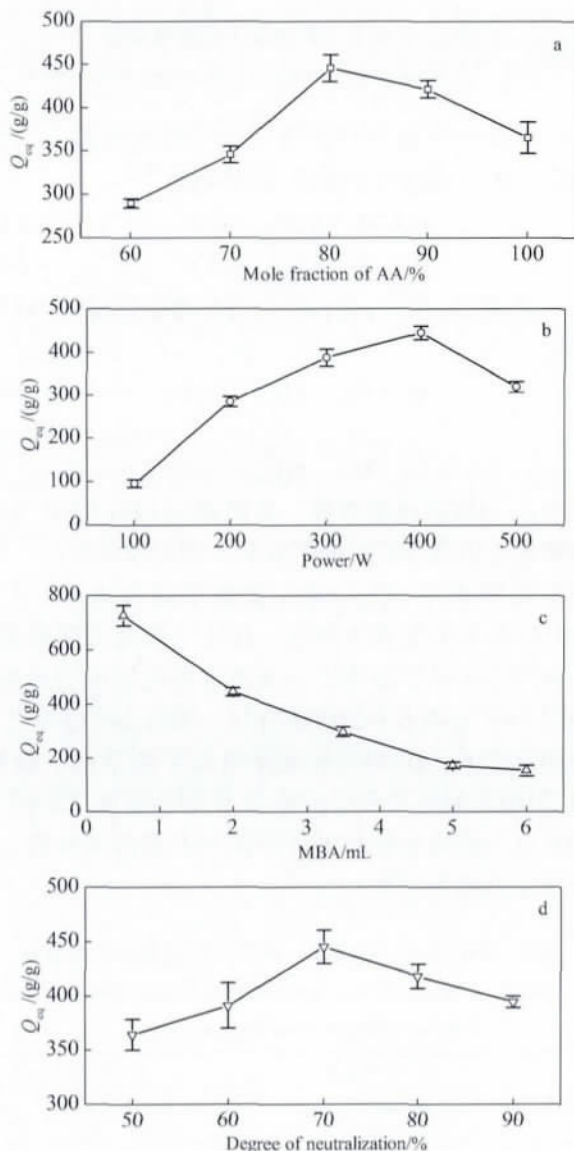


图 1 合成条件对  $Q_{eq}$  的影响

Fig. 1 Influence of synthesis conditions on the  $Q_{eq}$

离子型单体 AA 和非离子型单体 AM 组成的不一样必然会引起 SAP 内部的组成结构差异和溶胀性能的差异,适量的添加 AM 能有效提高 SAP 在水溶液中的吸水率<sup>[3]</sup>。在 MBA 溶液的用量为 2.0 mL,中和

度为 70% 和微波功率为 400 W 的合成条件下,改变 AA 占总单体的摩尔分数制备不同单体组成的 SAP,考察单体组成对其在 30 °C 的纯水中  $Q_{eq}$  的影响,结果如图 1a 所示。 $Q_{eq}$  随单体中 AA 摩尔分数的增大而增大,当 AA 摩尔分数为 80% 时  $Q_{eq}$  最大,达 445.2 g/g,而后随着 AA 摩尔分数增大  $Q_{eq}$  下降。AA 是离子型单体,具有比 AM 更强的亲水性,提高 AA 含量有利于  $Q_{eq}$  的增大。然而, SAP 分子链中的一 COOH 和一 COONH<sub>2</sub> 通过氢键形成物理交联可改善 SAP 的网络结构,对 SAP 的溶胀产生协同效应,过少的一 COONH<sub>2</sub> 不利于 SAP 的溶胀,两种单体在一定组成条件下, SAP 才具有较佳的吸水率<sup>[2]</sup>。

#### 2.1.2 微波功率对 SAP 平衡吸水率的影响

在 AA 的摩尔分数为 80%,中和度为 70% 和 MBA 溶液的用量为 2.0 mL 的条件下,改变微波功率,考察功率对 SAP 在 30 °C 的纯水中  $Q_{eq}$  的影响,结果如图 1b 所示,  $Q_{eq}$  随着功率的变化呈现先增大后减小的趋势,在 400 W 时,获较大值。这是因为功率的增加,对反应体系提供更多的能量有利于自由基的形成,促进长分子链的生成,优化树脂网络结构,进而提高 SAP 的平衡吸水率<sup>[12]</sup>。而当微波功率过大时,反应速率迅速增大,所产生的反应热和微波提供的热量使体系快速升温,引起爆聚发生,使聚合产物的交联网络体系变差,导致产品的吸水率下降<sup>[12]</sup>。

#### 2.1.3 交联剂用量对 SAP 平衡吸水率的影响

交联剂是 SAP 网络结构形成的基本条件,是防止聚合物溶解的前提。在 AA 摩尔分数为 80%,中和度为 70% 和微波功率为 400 W 的反应条件下,改变交联剂 MBA 溶液的用量,考察交联剂用量对 SAP 在 30 °C 的纯水中  $Q_{eq}$  的影响,结果如图 1c 所示,  $Q_{eq}$  随着 MBA 溶液用量的增加而逐渐变小。主要因为交联剂用量越多, SAP 的交联密度越大, SAP 的高分子链弹性扩张力和三维网络中能够容纳水分子的空间越小,  $Q_{eq}$  就越小<sup>[13]</sup>。在本实验中, MBA 用量为 0.50 mL 时,所制备的 SAP 的  $Q_{eq}$  最大,但其溶胀后的水凝胶很软,容易变碎,不利于实验过程中 SAP 与溶液分离以及去除其表面溶液的操作,也不利于实际应用,因此,本文选择 MBA 用量为 2.00 mL 的条件下所合成的 SAP 进行性能分析。

#### 2.1.4 AA 的中和度对 SAP 平衡吸水率的影响

在 AA 占单体摩尔分数为 80%, MBA 溶液用量为 2.0 mL 和微波功率为 400 W 的反应条件下,改变 AA 的中和度(即被中和的 AA 占总的 AA 的摩尔分数),考察中和度对 SAP 在 30 °C 的纯水中  $Q_{eq}$  的影响,结果如图 1d 所示, SAP 的  $Q_{eq}$  随 AA 中和度的

增大而增大,直至中和度为 70% 时,达到最大,而后当中和度进一步增大时,  $Q_{eq}$  呈下降趋势。聚丙烯酸是一种弱电解质,在水溶液中难离解,当中和度较小时, SAP 在溶液中溶胀时固定在 SAP 上的电荷密度小,降低 SAP 内外由阴离子形成的渗透压,不利于 SAP 的溶胀。随着中和度的提高,树脂中  $-COO^-$  的含量增加,增大了凝胶网络内外的渗透压,从而提高树脂的  $Q_{eq}$ 。但是当中和度过大时, SAP 中大量的  $Na^+$  对  $-COO^-$  产生电荷屏蔽效应,降低了树脂网络内外阴离子形成的渗透压,降低了 SAP 的  $Q_{eq}$ <sup>[13]</sup>。同时,大量的  $Na^+$  扩散到溶液后,增大了溶液的离子强度,也会影响 SAP 内外的渗透压,进而影响树脂的吸液性能。

采用  $Q_{eq}$  为 445.2 g/g 的 SAP 进行反复溶胀性测试,即第 1 次溶胀平衡后的 SAP 在 60 °C 下真空干燥至恒重,然后进行第 2 次在纯水中的溶胀实验,如此进行第 3 次溶胀实验。SAP 第 2 次和第 3 次的  $Q_{eq}$  分别为 211.3 g/g 和 188.6 g/g,相比第 1 次溶胀,  $Q_{eq}$  的损失超过了 50%,这可能是因为 SAP 经过一次溶胀后,其中的  $Na^+$  扩散至水中,部分  $-COONa$  转变为  $-COOH$  与  $-COONH_2$  或  $-COOH$  形成氢键交联的同时减小 SAP 内外由  $-COO^-$  形成的渗透压,限制 SAP 的溶胀。

### 2.2 温度对 SAP 溶胀过程的影响

以在 AA 占总单体摩尔分数 80% (中和度为 70%) ,MBA 溶液用量为 2.0 mL 和微波功率为 400 W 的反应条件下所制备的样品为对象,在不同温度的纯水中进行溶胀,考察温度对 SAP 溶胀过程的影响。另外,相同的组成条件下,在 70 °C 的水浴中反应 3 h,获得传统水热法制备的淀粉接枝丙烯酸/丙烯酰胺共聚物的高吸水树脂 (SAPc),以进行比较研究,结果见图 2。在 30 °C 下, SAPc 的  $Q_{eq}$  为 375.8 g/g,比 SAP 的小,这可能是因为本系统中水溶液的含量较少,聚合反应开始后,由于水热不能短时间内均匀作用于反应体系,导致反应不均匀,反应速度快的局部产生大量的反应热,引起爆聚,使分子链的长短不一,进而降低其吸水率。而且, SAPc 需要约 45 min 才能达到平衡溶胀,溶胀速率比 SAP 的小,这主要因为微波作用使 SAP 具有大量微孔结构(见图 7),增大 SAP 与水的接触面积所致。对于 SAP,在不同温度下,吸水率随时间的进行逐渐增大,经过 30 min 后,溶胀基本达到平衡。Dai 等人的研究表明,温度会影响 AA/AM 共聚物中由  $-COOH$  和  $-COONH_2$  通过氢键而成的物理交联,增大温度可以打破氢键连接,降低树脂的交联度,强化溶胀<sup>[14]</sup>。然而, SAP 的平衡吸水率在实验温度范围内均约为 450 g/g,受温度的影响不明显,这可

能是因为 SAP 中的网络结构主要由化学交联形成的,氢键引起的物理交联很弱,不足以显著地影响 SAP 在水溶液中的平衡溶胀。

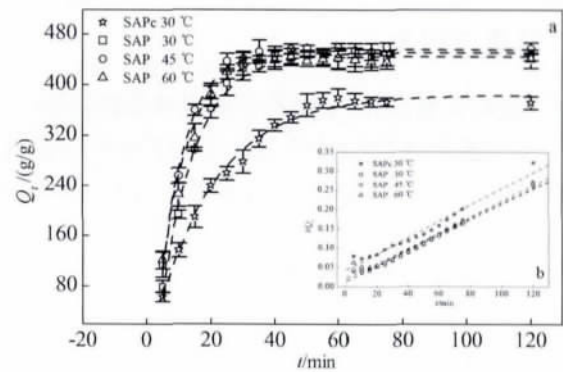


图 2 SAP 在不同温度下的溶胀过程

Fig. 2 Swelling processes of SAP at varied temperature

假设 SAP 在不同温度下的溶胀过程符合一级动力学和二级动力学模型,则分别有<sup>[13]</sup>:

$$dQ_t/dt = k(Q_{eq} - Q_t) \tag{2}$$

$$dQ_t/dt = k(Q_{eq} - Q_t)^2 \tag{3}$$

对式 (2) 和 (3) 进行积分并分离变量得式 (4) 和 (5)。

$$Q_t = Q_{eq} - (Q_{eq} - Q_0) e^{-kt} \tag{4}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_{eq}} + \frac{1}{kQ_{eq}^2} \tag{5}$$

式中:  $k$  为溶胀速率常数。采用式 (4) 和 (5) 对实验数据进行拟合,结果如图 2a 和 b 中的虚线所示。理论平衡吸水率 ( $Q_{eq, cal}$ )、实验平衡吸水率 ( $Q_{eq, exp}$ ) 以及  $k$  值如表 1 所示。相比二级动力学模型,一级动力学模型的理论平衡吸水率更接近实验值,说明 SAP 在纯水中的溶胀符合一级动力学过程<sup>[15]</sup>。不同温度下 SAP 的溶胀速率常数  $k$  均呈同一数量级,但随着温度的升高而增大,说明温度升高有利于 SAP 分子链的松弛和水分子在 SAP 内部的扩散,进而提高其溶胀速率。

表 1 SAP 在不同温度下一级和二级溶胀动力学常数

Table 1 First-order and second-order kinetic parameters for SAP swelling at varied temperature

| Sample | $\theta / ^\circ C$ | first-order kinetic   |                                   |       | $Q_{eq, exp} / (g/g)$ | second-order kinetic  |                                   |       |
|--------|---------------------|-----------------------|-----------------------------------|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|-------|
|        |                     | $Q_{eq, cal} / (g/g)$ | $k \times 10^2 / \text{min}^{-1}$ | $R^2$ |                       | $Q_{eq, cal} / (g/g)$ | $k \times 10^4 / \text{min}^{-1}$ | $R^2$ |
| SAPc   | 30                  | 384.9                 | 5.36                              | 0.990 | 375.8                 | 473.2                 | 1.05                              | 0.961 |
| SAP    | 30                  | 448.4                 | 9.59                              | 0.993 | 445.2                 | 502.5                 | 3.26                              | 0.990 |
| SAP    | 45                  | 445.2                 | 10.48                             | 0.987 | 441.3                 | 480.7                 | 3.79                              | 0.985 |
| SAP    | 60                  | 458.8                 | 11.59                             | 0.992 | 458.6                 | 515.4                 | 5.38                              | 0.980 |

### 2.3 溶液的 pH 对 SAP 溶胀的影响

在 30 °C 下, SAP 分别在不同 pH 的溶液(通过

纯水稀释 pH 分别为 12 和 2 的氢氧化钠和盐酸溶液而得) 中溶胀, 考察 pH 对 SAP 平衡溶胀的影响, 结果如图 3a 所示。在酸性和碱性条件下,  $Q_{eq}$  呈现大幅下降。在酸性条件下, SAP 中的  $-COO^-$  被质子化形成  $-COOH$ , 限制了 SAP 内阴离子的静电排斥作用<sup>[13]</sup>。另外, 大量的  $-COOH$  之间以及与  $-COONH_2$  之间通过氢键作用形成物理交联, 增大 SAP 的交联度, 亦会降低其吸水率。SAP 在 pH = 2 的溶液中溶胀出现过溶胀现状, 如图 3 插图 b 所示, 这主要因为 SAP 在酸性溶液开始溶胀后,  $-COO^-$  被质子化并通过氢键的形成收缩凝胶所致, 这进一步说明 SAP 在酸性溶液中溶胀时氢键的形成<sup>[16]</sup>。在  $6.0 < pH < 10.0$ , 由于  $-COO^-$  与  $-COOH$  的缓冲作用,  $Q_{eq}$  基本保持不变。当 pH 进一步增大时, 溶液中过量的钠离子对  $-COO^-$  产生电荷屏蔽效应, 降低 SAP 内外的渗透压, 使  $Q_{eq}$  显著下降<sup>[13]</sup>。

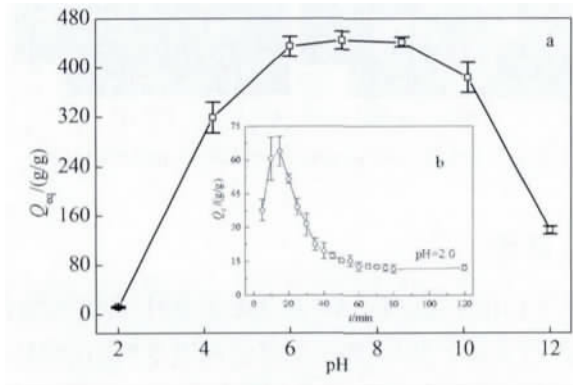


图 3 pH 对  $Q_{eq}$  的影响

Fig. 3 Effect of solution pH on the  $Q_{eq}$

### 2.4 电解质对 SAP 平衡溶胀的影响

在 30 °C 下, SAP 分别在不同浓度的 NaCl、CaCl<sub>2</sub> 和 AlCl<sub>3</sub> 溶液中溶胀, 考察不同电解质对  $Q_{eq}$  的影响, 结果如图 4 所示。一方面, 随着电解质浓度的增加,  $Q_{eq}$  逐渐降低, 当氯化盐的浓度超过 0.2 mol/L 时,  $Q_{eq}$  趋于稳定, 这主要因为盐浓度的增加, 大量的金属离子扩散至 SAP 内部与  $-COO^-$  结合, 对阴离子产生屏蔽作用, 降低 SAP 内外的渗透压, 不利于 SAP 的溶胀<sup>[13]</sup>。另一方面, 在相同的浓度下, 随着氯化盐中阳离子价态的提高,  $Q_{eq}$  降低, 二价以上的金属离子能与  $-COO^-$  形成分子间或分子内的络合物, 增加 SAP 的交联度, 从而降低 SAP 的  $Q_{eq}$ <sup>[17]</sup>。

此外, 可以采用式 (6) 描述 SAP 在不同浓度 [salt] 的盐溶液中的溶胀:

$$Q_{eq} = k [\text{salt}]^{-n} \quad (6)$$

式中:  $k$  和  $n$  分别为关于树脂在高盐浓度溶液中溶胀的常数和反映树脂对金属离子的敏感度的指数。

采用式 (6) 对图 4 中的数据点进行非线性拟合, 得相应的  $k$  和  $n$  值, 如表 2 所示。 $n$  值随着金属离子价态的增大而增大, 说明由络合作用引起的离子交联对 SAP 溶胀的限制作用要强于电荷的屏蔽效应<sup>[17]</sup>。

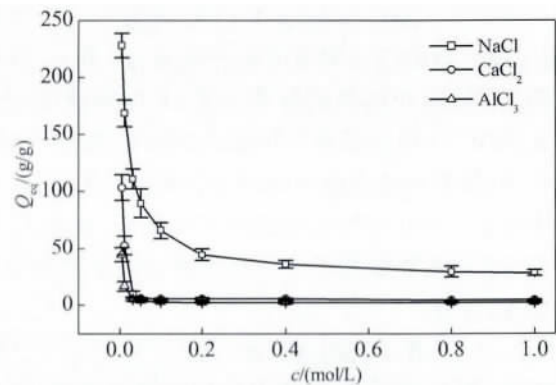


图 4 SAP 在不同盐溶液中的溶胀

Fig. 4 Swelling of SAP in different salt solutions

表 2 SAP 在不同盐溶液中的  $k$  和  $n$  值

Table 2 Values of  $k$  and  $n$  for SAP swelling in different chloride salt solutions

| solution          | $k$   | $n$   | $R^2$ |
|-------------------|-------|-------|-------|
| NaCl              | 25.49 | 0.477 | 0.997 |
| CaCl <sub>2</sub> | 0.039 | 1.050 | 0.987 |
| AlCl <sub>3</sub> | 0.059 | 1.238 | 0.981 |

### 2.5 有机溶剂对 SAP 溶胀的影响

高吸水树脂在有机溶液中的溶胀在工业上有许多潜在的应用, 然而其在有机溶液中的溶胀特性却少有关注。本文考察微波快速合成的 SAP 在不同组成的甲醇溶液中的溶胀变化, 以研究 SAP 在有机溶液中溶胀性能, 结果如图 5 所示。

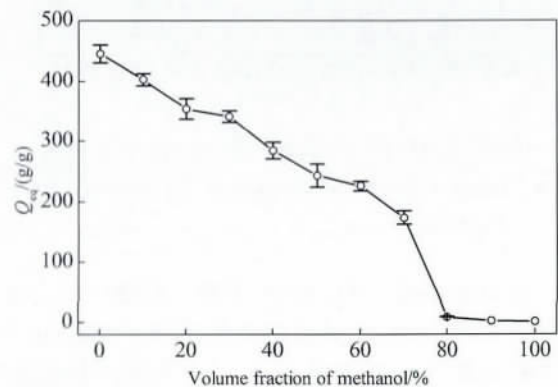


图 5 SAP 在不同体积分数的甲醇溶液中的溶胀

Fig. 5 Swelling of SAP in methanol solution with varied volume fraction

可以看出, 在甲醇体积分数 0% ~ 70% 内, 随着甲醇体积分数的增大,  $Q_{eq}$  逐渐下降, 当甲醇的体积分数达到 80% 时, 出现一个明显的转折, SAP 在体积分

数大于 80% 的甲醇溶液中基本不溶胀。如果一种溶液能溶解线性聚合物, 那它必然也能溶胀相同组成的交联树脂。因此, 可采用 Hildebrand 方程式 (7) 来解释高吸水树脂在有机溶液中的吸水率损失<sup>[17]</sup>。

$$\Delta H_m / (V\varphi_1\varphi_2) = (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (7)$$

式中:  $\Delta H_m$  为树脂和溶液的混合焓变,  $\varphi_1$  和  $\varphi_2$  分别为溶胀后溶液和树脂的体积分数,  $V$  为溶液的总体积,  $\delta_s$  和  $\delta_p$  分别为溶液和树脂的溶解度参数。  $\Delta H_m$  越小, 树脂在有机溶液中的吸水率越大, 此时  $\delta_s$  和  $\delta_p$  越接近。SAP 在纯水中的吸水率最大, 说明  $\delta_p$  和水的溶解度参数最接近。甲醇溶液的溶解度参数可按式 (8) 计算。

$$\delta_s = \delta_w\varphi_w + \delta_m\varphi_m \quad (8)$$

式中:  $\delta_w$  和  $\delta_m$  分别为水和甲醇的溶解度参数, 它们的值分别为 48.0 和 29.7 (J/m<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>,  $\varphi_w$  和  $\varphi_m$  分别为水和甲醇的体积分数。根据式 (8), 随着甲醇体积分数的增大, 溶液的溶解度参数变小, SAP 的吸水率损失就越大, 当溶液的溶解度参数小于 33.4 (J/m<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> 时, SAP 基本不溶胀。即甲醇溶液的溶解度参数越接近水的溶解度参数, SAP 的吸水率就越大。

### 2.6 FTIR 表征

木薯原淀粉及 AA 占总单体摩尔分数为 80% 的共聚产物的傅里叶红外光谱分别如图 6a 和 b 所示。

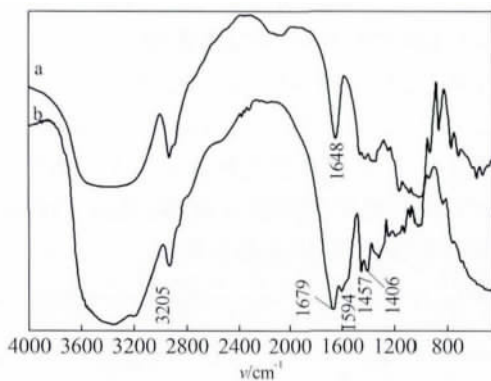


图 6 淀粉 (a) 及其共聚产物 (b) 的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectra of starch (a) and starch-g-(PAA-co-PAM) (b)

在淀粉谱线 a 中, 宽峰 3 900 ~ 3 000 cm<sup>-1</sup> 处为羟基有关的一O—H 伸缩振动吸收峰, 1 648 cm<sup>-1</sup> 处为结合水的弯曲振动吸收峰<sup>[18]</sup>。共聚产物的谱线 b 中, 在羟基伸缩振动的宽峰内出现了氨基中—N—H 伸缩振动的内峰 (3 205 cm<sup>-1</sup> 处), 在 1 679 cm<sup>-1</sup> 处为 —C=O 伸缩振动吸收峰, 吸收峰 1 594 和 1 406 cm<sup>-1</sup> 处分别为 —COO<sup>-</sup> 不对称和对称伸缩振动特征吸收峰<sup>[19]</sup>。谱线 b 中与羧基和酰胺基特征吸收峰的出现表明微波条件下淀粉与单体 AA 和 AM 接枝共聚反应的发生。

### 2.7 形貌分析

如图 7a 所示, 木薯淀粉是表面光滑、结构致密的球形或半球形颗粒。SAP 的形貌如图 7b 所示, 与淀粉相比, 其表面粗糙, 呈有利于溶液渗透的多孔结构, 这类似于 Zhao 等人的研究, 他们采用微波合成的 N-异丙基丙烯酰胺树脂具有多孔结构<sup>[20]</sup>。这种多孔结构的出现主要由于微波是一种热效率很高的内加热方式, 反应过程中引发体系快速聚合的同时使体系内部的水分子迅速气化向外扩散, 在聚合物中形成通道, 使其相互贯穿的孔结构。这种表面形貌的变化进一步证明了在微波条件下淀粉、AA 和 AM 接枝共聚反应的发生。

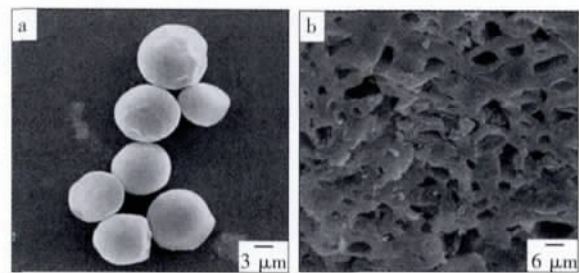


图 7 淀粉 (a) 与 SAP (b) 的 SEM 图

Fig. 7 SEM micrographs of starch (a) and SAP (b)

### 3 结论

(1) 以木薯淀粉、AA 和 AM 为原料, 微波快速合成淀粉基离子型/非离子型复合高吸水树脂 (SAP)。在淀粉用量为 1.00 g, 单体用量为 0.1 mol (其中 AA 的摩尔分数为 80%) 交联剂 MBA 溶液 (0.05 mol/L) 用量为 2.0 mL, AA 的中和度为 70%, 微波功率为 400 W, 反应时间为 2 min 的条件下制备出纯水平衡吸水率为 445.2 g/g 的 SAP。与传统水热合成工艺相比, 此法具有速度快和效率高的优点。

(2) SAP 具有有利于溶液扩散的多孔结构, 在纯水中的溶胀符合一级动力学过程, 温度越高, 溶胀速率越大。

(3) 此 SAP 的溶胀还受溶液的 pH, 盐溶液的种类和浓度以及有机溶液溶解度参数的影响。酸性和碱性都能明显地降低 SAP 的吸水率; 盐溶液中的金属离子对 SAP 的溶胀起阴离子电荷屏蔽和离子交联效应, 降低吸水率, 且金属离子价态越高, 离子交联作用越明显; 甲醇溶液的溶解度参数越小, 溶胀的损失越大, 当溶液的溶解度参数小于 33.4 (J/m<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> 时, SAP 基本不溶胀。

### 参考文献:

[1] 李建颖. 高吸水与高吸油性树脂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 3. (下转第 192 页)

- [30] Eren J, Garon R, Arandes J M *et al.* Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaHZSM-5 bifunctional catalyst [J]. *Catal Today* 2005, 107/108: 467 - 473.
- [31] 刘志坚, 廖建军, 谭经品, 等. CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇催化剂活性评价方法的建立 [J]. *石油与天然气化工* 2000, 29(5): 268 - 270.
- [32] Flanigen E M, Khataimi H, Szymaski H A. Infrared structural studies of zeolite frameworks [J]. *Adv Chem Ser*, 1971, 101: 201 - 205.
- [33] 郭文珪, 辛勤, 张慧, 等. ZSM-5 型沸石的红外光谱结构分析 [J]. *催化学报*, 1981, 2(1): 36 - 41.
- [34] 须沁华, 于秋明. 红外光谱法研究不同硅铝比的 ZSM-5 及 ZSM-11 分子筛的骨架振动 [J]. *高等学校化学学报*, 1988, 9(6): 508 - 509.
- [35] Frisch S, Rosken L M, Caro J *et al.* Ion conductivity of nano-scaled Al-rich ZSM-5 synthesized in the pores of carbon black [J]. *Microporous Mesoporous Mater* 2009, 120(1/2): 47 - 52.
- [36] 邱珂, 章青, 江婷, 等. Ni/HZSM-5 催化剂的结构及其催化山梨醇水相加氢合成烷烃性能 [J]. *催化学报*, 2011, 32(4): 612 - 617.
- [37] Ciftci A, Sezgi N A, Dogu T. Nafion-incorporated silicate structured nanocomposite mesoporous catalysts for dimethyl ether synthesis [J]. *Ind Eng Chem Res* 2010, 49: 6753.
- [38] Li B X, Xie Y, Wu C Z *et al.* Selective synthesis of cobalt hydroxide carbonate 3D architectures and their thermal conversion to cobalt spinel 3D superstructures [J]. *Mater Chem Phys* 2006, 99(2/3): 479 - 486.
- [39] 于翔, 王军华, 张立伟, 等. 甲醇及合成气制二甲醚中不同粒径的 HY 分子筛及复合 Cu-Mn-Zn/HY 催化剂 [J]. *催化学报* 2010, 31(5): 591 - 596.
- [40] Liu X M, Lu G Q, Yan Z F *et al.* Recent advances in catalysts for methanol synthesis *via* hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub> [J]. *Ind Eng Chem Res* 2003, 42(25): 6518 - 6530.
- [41] Bartholomew C H. Mechanisms of catalyst deactivation [J]. *Appl Catal A* 2001, 212(1/2): 17 - 60.
- [42] 王学勤, 王祥生. 苯乙烯烷基化 HZSM-5 沸石催化剂积炭失活的研究 I. 不同晶粒大小沸石的合成及 HZSM-5 沸石的积炭过程 [J]. *石油学报(石油加工)*, 1994, 10(1): 38 - 43.
- [43] Li Q, Xin C, Lian P. The Synthesis and application of CuO-ZnO/HZSM-5 catalyst with core-shell structure [J]. *Pet Sci Technol*, 2012, 30(21): 2187 - 2195.
- [44] Nie R F, Lei H, Pan S Y *et al.* Core-shell structured CuO-ZnO@H-ZSM-5 catalysts for CO hydrogenation to dimethyl ether [J]. *Fuel* 2012, 96: 419 - 425.

(上接第 162 页)

- [2] Li A, Zhang J, Wang A. Utilization of starch and clay for the preparation of superabsorbent composite [J]. *Bioresource Technology* 2007, 98(2): 327 - 332.
- [3] 尹国强, 崔英德, 陈循军. 羽毛蛋白接枝聚丙烯酸-丙烯酰胺树脂的合成与吸水性能 [J]. *化工学报*, 2008, 59(8): 2134 - 2140.
- [4] 周明, 蒲万芬, 杨燕. 抗盐性淀粉接枝高吸水性树脂合成条件优化 [J]. *石油化工* 2003, 32(4): 314 - 316.
- [5] 杨小玲, 陈佑宁. 淀粉-丙烯酸/聚丙烯酰胺复合吸水树脂的制备及性能 [J]. *应用化工* 2012, 41(3): 427 - 429.
- [6] Ismail H, Irani M, Ahmad Z. Utilization of waste polystyrene and starch for superabsorbent composite preparation [J]. *Journal of Applied Polymer Science* 2013, 127(6): 4195 - 4202.
- [7] Kempe K, Becer C R, Schubert U S. Microwave-assisted polymerizations: recent status and future perspectives [J]. *Macromolecules* 2011, 44(15): 5825 - 5842.
- [8] 来水利, 陈峰, 韩武军. 微波法合成凹凸棒复合丙烯酸高吸水性树脂的研究 [J]. *精细化工* 2010, 27(3): 296 - 299.
- [9] Goetz L A, Sladky J R, Ragauskas A J. Preparation of microwave-assisted polymer-grafted softwood kraft pulp fibers. Enhanced water absorbency [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119(1): 387 - 395.
- [10] 吴建宁, 孟桂花, 刘志勇, 等. 微波辐射合成淀粉丙烯酸高吸水性树脂工艺研究 [J]. *科技导报*, 2012, 30(13): 39 - 43.
- [11] 马涛, 修娇. 微波辐射合成淀粉多元接枝型互穿聚合物网络结构超吸水树脂 [J]. *中国农业大学学报*, 2009, 14(3): 118 - 122.
- [12] 徐继红, 陶俊, 徐国财, 等. 微波辐射二元共聚高吸水树脂的合成及性能 [J]. *精细化工* 2010, 27(12): 1171 - 1175.
- [13] Liang X, Huang Z, Zhang Y *et al.* Synthesis and properties of novel superabsorbent hydrogels with mechanically activated sugarcane bagasse and acrylic acid [J]. *Polymer Bulletin* 2013, 70(6): 1781 - 1794.
- [14] Dai H, Chen Q, Qin H *et al.* A temperature-responsive copolymer hydrogel in controlled drug delivery [J]. *Macromolecules* 2006, 39(9): 6584 - 6589.
- [15] Krušić M, Filipović J. Copolymer hydrogels based on *N*-isopropylacrylamide and itaconic acid [J]. *Polymer*, 2006, 47(1): 148 - 155.
- [16] Yin Y, Ji X, Dong H *et al.* Study of the swelling dynamics with overshooting effect of hydrogels based on sodium alginate-g-acrylic acid [J]. *Carbohydrate Polymers* 2008, 71(4): 682 - 689.
- [17] Pourjavadi A, Salimi H. New protein-based hydrogel with superabsorbing properties: effect of monomer ratio on swelling behavior and kinetics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2008, 47(23): 9206 - 9213.
- [18] Huang Z, Lu J, Li X *et al.* Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch [J]. *Carbohydrate Polymers* 2007, 68(1): 128 - 135.
- [19] Chen Y, Liu Y, Tan H *et al.* Synthesis and characterization of a novel superabsorbent polymer of *N*, *O*-carboxymethyl chitosan graft copolymerized with vinyl monomers [J]. *Carbohydrate Polymers* 2009, 75(2): 287 - 292.
- [20] Zhao Z X, Li Z, Xia Q B *et al.* Swelling/deswelling kinetics of PNIPAAm hydrogels synthesized by microwave irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal* 2008, 142(3): 263 - 270.