

玉米淀粉/聚丙烯酸钠高保水复合材料的制备及性能研究

何志明¹, 杨绍斌², 常敬华¹, 刘姝杉¹

(1. 辽宁工程技术大学 理学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要:以玉米淀粉为原料,与丙烯酸发生接枝共聚反应,以过硫酸钾为引发剂,N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,制得玉米淀粉/聚丙烯酸钠高保水复合材料;通过干燥粉碎,进行性能测定,研究引发剂添加量、玉米淀粉添加量、丙烯酸和 NaOH 的中和度和交联剂添加量等因素对吸水倍率和耐盐倍率的影响。结果表明:在丙烯酸单体为 50.00 g 时,玉米淀粉添加量为 10.00 g,引发剂添加量为 0.15 g,交联剂添加量为 0.02 g,中和度为 90% 时,生成的高保水材料性能最好,吸水倍率可达到 240 倍左右,耐盐倍率达到 40 倍左右。

关键词:玉米淀粉;高保水复合材料;吸水倍率;耐盐倍率

中图分类号:TS239

文献标识码:A

文章编号:1002-2767(2010)11-0095-04

高保水性树脂又称水凝胶、超吸水剂,是一种含大量-OH、-COOH、-CONH 等强亲水性基团,并具有一定交联度的水溶胀型高分子聚合物。它既不溶于水,也不溶于有机溶剂,具有吸水量大和保水性强两大特点,同时又具备高分子材料的优点,与传统的吸水材料如与海绵、棉花、纤维素、硅胶相比具有更大的优势。近年来针对干旱和半干旱地区土壤蓄水保水的应用背景,高保水材料已成为研究的热点和重点^[1]。另外,淀粉是一种来源广泛、产量大、种类多、价格低的天然高聚物,淀粉接枝丙烯酸(盐)高吸水性树脂是通过淀粉的多糖与丙烯酸(盐)在交联剂存在下聚合得到的,这种树脂不仅具有高保水性能,可生物降解,而且表现出了更优异的力学性能、热性能,同时又可以降低材料的成本。经过近 10 余年的发展,淀粉接枝丙烯酸树脂在农业、环保领域的应用已取得了长远的进步,其前景非常广阔^[2]。

现以玉米淀粉为原料,利用溶液聚合法研究制备高吸水性树脂材料的工艺条件,试图开发出一种经济、有效且具有良好吸水保水性能的材料。

1 材料与方法

1.1 材料

供试药品及原料为氢氧化钠、过硫酸钾、丙烯酸、NaCl、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、玉米淀粉。

试验仪器及设备包括颗粒制冰机、数显电子恒温水浴锅、电子分析天平、电动粉碎机、电热恒温鼓风干燥箱。

1.2 工艺流程及操作方法

1.2.1 工艺流程 主要工艺流程详见图 1。

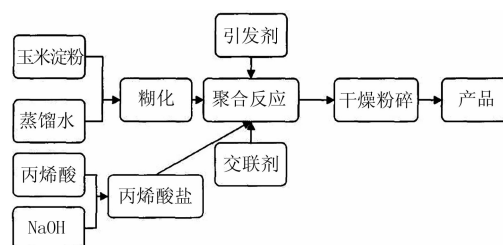


图 1 复合材料制备流程

1.2.2 复合材料的制备 (1)丙烯酸中和溶液的配制:称取氢氧化钠,配置成 25% 的溶液。取 50 g 丙烯酸用 50 g 水进行稀释,可防止纯丙烯酸在冰水浴中结冰造成的中和不均匀。将稀释溶液置于冰水浴下逐渐滴加配置好的氢氧化钠溶液,中和度控制在 60%~100%。(2)将一定量的玉米淀粉加入到反应瓶中,加入适量的蒸馏水,恒温 80℃ 水浴中搅拌糊化 30 min 左右。待糊化完全后,将体系降温至 50℃ 左右。(3)在丙烯酸中和溶液中加入交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺,混合后,将混合溶液加入到已糊化好的玉米淀粉中,搅拌(先加交联剂可使交联剂与溶液充分混合)。(4)将上述溶液加引发剂过硫酸钾置于 70℃ 水浴恒温锅中聚合反应,不断观察,待反应完全(溶液完全变成凝胶且闻不到气味)后将成品取

收稿日期:2010-07-10

第一作者简介:何志明(1975-),男,湖北省黄冈市人,学士,讲师,从事矿物加工研究。E-mail:hzm75121@163.com。

出并剪碎成颗粒,置于80℃下进行干燥,粉碎后过0.3 mm筛(48目)即得高吸水性树脂样品,装袋备用。

1.2.3 复合材料的性能测试 吸水率及耐盐性测定:采用自然吸水和自然过滤法测定复合材料的吸水率。称取制备所得的复合材料0.2 g,置于500 mL的烧杯中,加入一定体积的蒸馏水,静置,待吸水饱和后,用75目的分样筛将游离的水过滤掉,静置除去多余的水,然后称取凝胶质量。吸水率计算公式:

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

其中:Q—吸(盐)水倍率; m_1 —复合材料溶胀前的质量/g; m_2 —复合材料溶胀后的质量/g。

吸收盐水或其他液体的方法和步骤与上述方法相同,只是待吸液不同。在测吸盐水倍率时采用0.9%(质量分数)NaCl水溶液,吸液时温度为室温。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果分析

2.1.1 玉米淀粉用量对吸水性及耐盐性的影响

由图2和图3可知,随着玉米淀粉的不断添加,复合材料的吸水倍率、耐盐倍率都有所增加,淀粉添加量在10 g时,吸水倍率和耐盐倍率都达到最

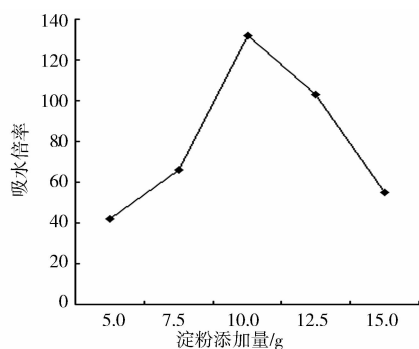


图2 吸水倍率随淀粉添加量的变化趋势

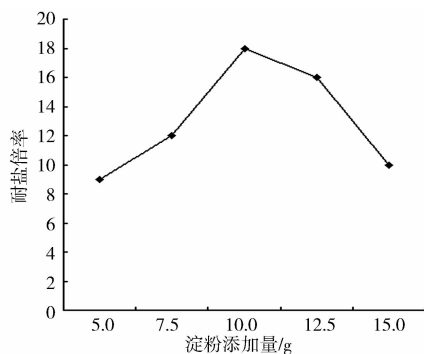


图3 耐盐倍率随淀粉添加量的变化趋势

大,当玉米淀粉添加量超过10 g时,二者都开始下降。这是因为淀粉是葡糖缩聚物,还有大量亲水羟基,故添加初始,随添加量的增加,吸水倍率、耐盐倍率都有所增加。但淀粉用量过大时,会使相对亲水性更强的基团-COONa和-CONH₂比例下降,并且淀粉分子间以氢键形成结晶淀粉分子链,这些都会使高吸水性树脂的吸水性能下降。

2.1.2 交联剂用量对吸水性及耐盐性的影响

由图4和图5可知,随着交联剂添加,复合材料的吸水性和耐盐性越来越好,交联剂的添加量为0.03 g时,复合材料的吸水性和耐盐性最强,但是在交联剂继续增加时,复合材料的性能又开始下降。这是因为交联剂用量过多,树脂中的交联点过密,网络收缩,性能降低;交联剂用量太小,树脂的可溶性增加,性能降低。所以对于该试验可以确定,交联剂的最适添加量为0.03 g。

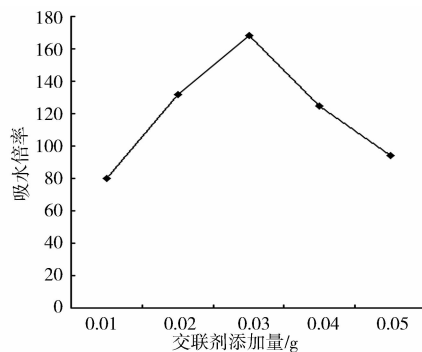


图4 吸水倍率随交联剂添加量的变化趋势

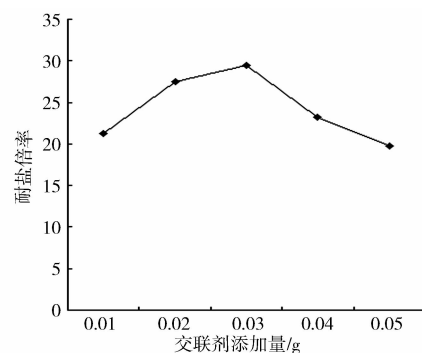


图5 耐盐倍率随交联剂添加量的变化趋势

2.1.3 引发剂用量对吸水性及耐盐性的影响

由图6和图7可知,随着引发剂添加量增加,复合材料的吸水倍率和耐盐倍率都在不断的增大,并且在引发剂的添加量为0.15 g时,达到最大,引发剂添加量继续增加,复合材料的性能开始下降,在0.25 g时性能最差。这是因为引发剂量增加,链终止反应增多,反应速度增加,产物分子量下

降,树脂交联网络收缩,性能降低。引发剂用量太少时,反应速度过慢,影响聚合反应和交联的进行,也使性能下降。所以通过该试验确定引发剂的最适添加量为 0.15 g。

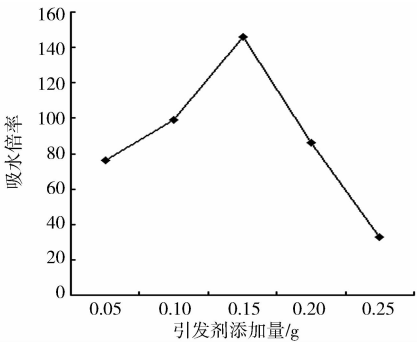


图 6 吸水倍率随引发剂添加量的变化趋势

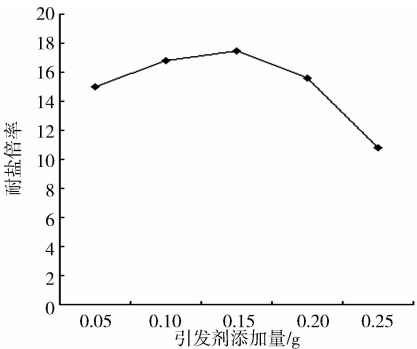


图 7 耐盐倍率随引发剂添加量的变化趋势

2.1.4 中和度对吸水性及耐盐性的影响 根据图 8 和图 9 可知,中和度在 90%时复合材料的性能最好,当中和度过大时,复合材料不容易溶解,所以性能较差。这是因为水中的离子强度越大,

聚合物的吸水倍率越小。酸性太强时,水中的 H^+ 浓度越高,不利于吸水性能的提高;碱性太强时,水中的 NaOH 相当于电解质,也能导致接枝聚合物吸水倍率的下降。所以通过该试验确定了最佳中和度为 90%。

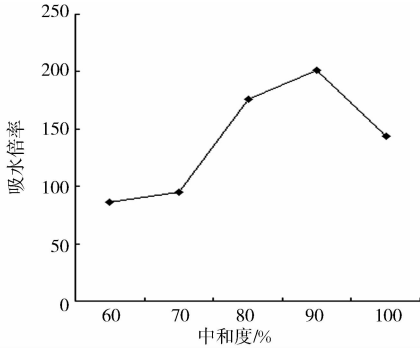


图 8 吸水倍率随中和度的变化趋势

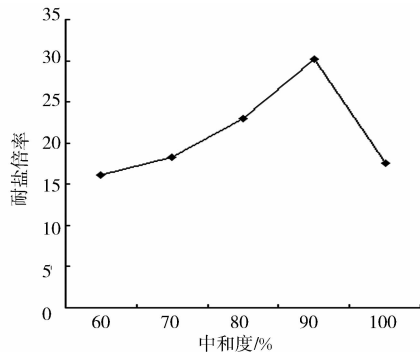


图 9 耐盐倍率随中和度的变化趋势

2.2 正交试验结果分析

综合平衡确定最优工艺条件。以上 3 个指标

表 1 复合材料制备最佳因素正交试验结果

试验号	因 素				结 果	
	A 玉米淀粉 用量/g	B 引发剂 用量/g	C 交联剂 用量/g	D 中和 度/%	吸水 倍率	耐盐 倍率
1	1(7.5)	1(0.10)	1(0.02)	1(80)	147	22.3
2	1	2(0.15)	2(0.03)	2(90)	312	26.0
3	1	3(0.20)	3(0.04)	3(100)	93	19.3
4	2(10)	1	2	3	124	23.7
5	2	2	3	1	140	27.3
6	2	3	1	2	186	26.3
7	3(12.5)	1	3	2	171	24.0
8	3	2	1	3	99	20.7
9	3	3	2	1	79	17.0
吸水倍率	k ₁	151	147	144	122	
	k ₂	150	151	139	190	
	k ₃	146	119	135	105	
	R	5	32	9	85	
耐盐倍率	k ₁	22.5	23.0	23.1	22.2	
	k ₂	25.8	23.1	22.2	25.4	
	k ₃	20.6	20.8	23.5	21.2	
	R	5.2	2.3	1.3	4.2	

单独分析的优化条件不一致,必须根据因素的影响主次,综合考虑,确定最佳的工艺条件。对于 A 因素,其对耐盐倍率影响大小排第 1 位,在吸水倍率中排第 4 位,此时取 A2;对于 B 因素在吸水倍率中排第 2 位,在耐盐倍率中排第 3 位,二者的最好条件是 B2,所以 B 因素取 B2;对于 C 因素来说,在吸水倍率中排第 3 位,在耐盐倍率中排第 4 位,所以 C 因素取 C1;对于 D 因素来说,D 因素在吸水倍率中排第 1 位,耐盐倍率中排第 4 位,因此,在这组试验中可以确定 D 因素取 D2,D 虽然在耐盐倍率中排最后,但是对于 D 因素来说,D2 也是在反应中最好的条件,所以更加确定 D 因素选择 D2。所以,通过试验分析可知,最优组合为 A2B2C1D2,即在单体丙烯酸为 50 g 时,淀粉添加量为 10 g,引发剂添加量为 0.15 g,交联剂添加量为 0.02 g,中和度为 90%。

3 结论

通过试验,初步确定了玉米淀粉/聚丙烯酸钠高保水复合材料的制备过程中的最佳工艺条件:当单体丙烯酸为 50 g 时,玉米淀粉添加量为 10 g,引发剂的添加量为 0.15 g,交联剂的添加量为 0.02 g,中和度为 90%时,生成的高保水材料的性能最好,吸水倍率可达到 240 倍,耐盐倍率达 40 倍左右。所制得的玉米淀粉/聚丙烯酸钠高保水复合材料的吸水能力和耐盐性不是很强,颜色微黄,能够吸水和耐盐,生成的复合材料可以循环使用,效果较好。

参考文献:

- [1] 王一鸣. 保水剂在我国农业中的试验研究与应用[J]. 中国农业气象, 2000, 21(1): 49-56.
- [2] 肖立. 保水剂产业面临发展契机[J]. 现代营销, 2006(3): 9.

Preparation and Performances of Corn Starch/ Poly Sodium Acrylate Superabsorbent Polymer Composite Material

HE Zhi-ming¹, YANG Shao-bin², CHANG Jing-hua¹, LIU Shu-shan¹

(1. Science College of Liaoning Technical University, Fuxin, Liaoning 123000; 2. Materials Science and Engineering College of Liaoning Technical University, Fuxin, Liaoning 123000)

Abstract: A novel kind of superabsorbent composite was synthesized used corn starch as monomer, K_2SO_4 as initiator, and N,N-methylene-bis-acrylamide as crosslinking agent by means of graftcopolymerization with acrylic. After drying, grinding, this material of the performance of water and salt resistance was measured. Base on the result, the influence of initiator, corn asylum, acrylic, NaOH in degree and cross linking agent additive on quantity of water preserving rate and salt resistance rate were studied. The result showed that when the acrylic monomers was 50.00 g and corn asylum was 10.00 g, initiator additives was 0.15 g, cross linking agent additives was 0.02 g, neutralization degree was 90%, the performance of the material was best. Bibulous rate was increased by 240 times, salt tolerance rate was increased by 40 times.

Key words: corn starch; highly water preserving composite; bibulous rate; salt resistance rate

十二五规划纲要将含收入分配等指标

从中国国家发展和改革委员会获悉,将要编制的“十二五”规划《纲要》将明确一系列目标和指标,包括经济增长、结构调整、物价、居民收入分配改革,环境保护和低碳发展等。

国家发展和改革委员会主任张平在国务院新闻办举行的新闻发布会上说,在设置上述目标和指标时,将突出科学发展观、加快转变发展方式的要求,体现改善民生,推进公共服务均等化的目标。

据国家发展和改革委员会副主任徐宪平介绍,中共十七届五中全会有关建议对“十二五”时期经济社会发展提出了五大目标,其中居民收入较快增加是一个重要的目标。

徐宪平说,发改委将根据中央提出的城乡居民收入的增长要与经济发展同步、劳动报酬的增长要与劳动生产力的提高同步的原则,在“十二五”规划《纲要》中制定具体的居民收入分配改革,以及居民收入预期指标。