

淀粉预处理对反相乳液法合成高吸水树脂的影响

蒋洪强, 谢新玲, 童强法, 黄祖强, 熊海武, 张友金

(广西大学 化学化工学院, 广西石化资源加工过程强化技术重点实验室, 广西 南宁 530004)

摘要: 分别以热糊化(HGL)和机械活化(MAC)木薯淀粉(st)为母体, 丙烯酸(AA)为反应单体, 通过反相乳液聚合制备淀粉接枝丙烯酸高吸水树脂。考察了AA/st质量比、引发剂(APS)用量、交联剂(MBIS)用量对淀粉基高吸水树脂吸液能力的影响, 并利用红外光谱仪对产品结构进行表征。结果表明, AA单体成功接枝于st上, AA/st质量比、APS用量和MBIS用量是影响树脂吸液能力的主要因素。机械活化淀粉接枝丙烯酸高吸水树脂(MAC-st/AA)与热糊化淀粉接枝丙烯酸高吸水树脂(HGL-st/AA)相比, APS用量和MBIS用量大大降低, 最大吸去离子水倍率增加194.51 g/g, 提高了43.14%, 最大吸生理盐水倍率增加16.88 g/g, 提高了27.1%。由此表明, 机械活化预处理技术较热糊化预处理技术对反相乳液法制备淀粉基高吸水树脂可以降低原料用量, 减少成本。

关键词: 热糊化; 机械活化; 反相乳液聚合; 木薯淀粉; 高吸水树脂

中图分类号: TS 234⁺.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7561(2015)06-0025-04

The effect of starch pretreatment on super absorbent resins prepared via inverse emulsion polymerization

JIANG Hong-qiang, XIE Xin-ling, TONG Zhang-fa, HUANG Zu-qiang, XIONG Hai-wu, ZHANG You-quan
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, Guangxi University, Nanning Guangxi 530004)

Abstract: The super absorbent resin of starch grafting acrylic acid was prepared by inverse emulsion polymerization with heating gelatinized cassava starch or mechanical activated cassava starch and acrylic acid (AA) as the raw material. The effects of mass ratio of AA to starch, concentration of initiator (APS) and crosslinking agent (MBIS) on absorbency of the resins were investigated. The functional groups of the resins were characterized by FT-IR. The results showed that the acrylate monomer was successfully grafted onto starch, and the mass ratio of AA to starch, concentration of initiator and crosslinking agent were the major factors which affected the absorbency of resin. Compared with the heat gelatinized starch graft super absorbent, mechanical activated starch grafted acrylate super absorbent had a higher maximum absorption rate of deionized water 194.51 g/g, which improved 43.14%, and a higher maximum absorption rate of normal saline 16.88 g/g, which improved 27.1%. Compared with the heat gelatinized pretreatment technology, the mechanical activation pretreatment technology for preparing starch-based super absorbent resin via inverse emulsion would reduce the consumption of resources and the cost.

Key words: heating gelatinized; mechanical activation; inverse emulsion polymerization; cassava starch; super absorbent resin

木薯淀粉是广西特色天然资源, 利用淀粉中存

在的活性基团对其进行改性, 为广西木薯淀粉的深加工提供一种有效的途径。淀粉接枝丙烯酸高吸水树脂由于具有较强的吸液能力, 可生物降解性, 是目前研究广泛的改性淀粉产品之一^[1], 在农业保水、肥料缓释以及卫生领域中尿不湿、卫生巾等方面有广泛的应用^[2]。与水溶液法聚合相比, 反相乳液聚

收稿日期: 2015-04-23

基金项目: 广西自然科学基金项目(2015GXNSFAA139021); 广西高校科学技术研究项目(KY20152D005); 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室主任课题基金资助(2014-Z005)

作者简介: 蒋洪强, 1988年出生, 男, 硕士。

通讯作者: 谢新玲, 1979年出生, 女, 副教授。

合以其反应条件温和、聚合速度快、产物固含量高等优点^[3]越来越多地被用于高吸水树脂的合成领域。但天然高分子淀粉具有较强的结晶区^[4],单体分子难以进入其结晶区进行接枝共聚反应,从而会导致淀粉的利用率低,树脂产品吸液性能差等问题。目前国内外对淀粉进行预处理降低其结晶度的方法主要有两种,分别为机械活化预处理技术和热糊化预处理技术^[5-6]。利用热糊化技术制备的淀粉接枝丙烯酸高吸水树脂的吸去离子水倍率可达几百倍^[7],但是淀粉热糊化预处理过程溶液体系具有较大的粘性,淀粉热糊化程度难以控制。本课题组前期对淀粉的机械活化研究结果表明,机械活化是一种绿色环保、操作方便且后处理简单的预处理技术,能有效的降低淀粉的结晶度,提高其化学反应活性^[8-9],是制备淀粉基高吸水树脂的一种很好的辅助技术。因此,将热糊化技术和机械活化技术分别引用到淀粉与丙烯酸接枝共聚制备高吸水树脂的研究中,考察各因素对两种树脂产品吸液倍率的影响,对比分析两种预处理淀粉对树脂产品吸液性能的差异,并对树脂结构进行表征,为提高反相乳液法制备淀粉基高吸水树脂的吸液倍率以及淀粉产品深加工的研究提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

木薯淀粉(工业级):广西明阳生化科技股份有限公司;过硫酸铵、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、氢氧化钠(均为分析纯):广东汕头西陇化工厂;丙烯酸、液体石蜡、失水山梨醇酐单油酸酯(Span 80)(均为化学纯):广东汕头西陇化工厂;烷基酚聚氧乙烯醚(OP系列)(均为工业级):天津表面活性剂厂。

1.2 仪器与设备

RV-S恒速搅拌器:上海申顺生物科技有限公司;MP-501A超级恒温循环槽:上海恒科学仪器有限公司;VOS-30A真空干燥箱:施都凯仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 淀粉吸水剂制备

1.3.1.1 HGL-st的制备 在三口烧瓶中加入200 mL水和5 g淀粉,将烧瓶置于恒温水浴槽中,调节水浴槽温度为70℃,搅拌开始糊化。待淀粉糊化完全,取出,样品真空干燥至恒重,粉碎备用^[9]。

1.3.1.2 MAC-st的制备 在研磨罐中加入磨介质300 mL(堆体积),按照实验设计要求,调节转速415 r/min,恒温水浴温度50℃,放入淀粉50 g,盖上

盖板。启动电机,达到规定活化时间后取出,将磨球与淀粉分离,样品于袋中密封备用^[8]。

1.3.1.3 HGL-st/AA和MAC-st/AA的制备 将Span 80和OP系列乳化剂按照一定配比溶解在液体石蜡中,移入带有搅拌装置的三口烧瓶中,通氮搅拌。在冰水浴中用NaOH水溶液中和AA,将预处理后的st和AA依次加入到三口烧瓶中,保持水浴恒温50℃,以一定转速搅拌乳化30 min。形成反相乳液后,再依次滴加APS和MBIS溶液,反应一定时间后用无水乙醇破乳,所得产物用乙醇、丙酮洗涤数次,置于真空干燥箱中烘干至恒重,粉碎过筛,备用。

1.3.2 吸液倍率的测定

称取0.2 g(准确至0.001 g)60~80目的样品倒入分别装有500 mL去离子水、100 mL生理盐水的烧杯中,放置一定时间达到充分吸液溶胀平衡后,用100目的标准筛网过滤至无水滴落,称重。根据式(1)树脂吸液倍率计算。

$$Q = \frac{M_e}{M_0} \quad (1)$$

式中Q表示树脂吸液平衡时的吸液倍率,g/g;M_e、M₀分别表示吸液平衡时树脂的质量和吸液前树脂的质量,g。

1.3.3 红外表征

选取吸液倍率最高的树脂样品,用红外吸收光谱仪测定样品结构,采用KBr压片法,全波段扫描,扫描范围4 000~400 cm⁻¹。

2 结果与分析

2.1 APS用量对树脂吸液倍率的影响

选取AA/st质量比为12:1,MBIS的用量为0.13%,反应温度为50℃,反应时间3 h,考察了APS用量(占单体的质量分数%)对MAC-st/AA和HGL-st/AA吸液倍率的影响。结果如图1和图2所示,树脂的吸液倍率随APS用量增加呈先增加后降低趋势。APS用量增加,产生的活性自由基数目增多,反应速率加快,树脂吸液倍率明显升高。当APS用量过多反而导致树脂的吸液倍率下降。图1中MAC-st/AA在APS用量为0.8%时达到最佳吸液倍率,而图2中HGL-st/AA在APS用量为22%时才达到最佳吸液倍率,显然前者的引发效率更高。这是因为MAC-st和HGL-st都可以破坏淀粉的结晶区,但是MAC-st具有冷水溶解度大、流体流动粘性阻力小的特性^[10]。与HGL-st相比,MAC-st形成的反相乳液体系的黏度较小,APS易进入淀粉胶束之中进行有效碰撞,而HGL-st形成的反相

乳液体系黏度较高,APS与淀粉大分子的有效碰撞变小,自由基终止几率加大^[11],从而导致对APS的使用效率下降。因此MAC-st/AA较HGL-st/AA体现出较大的吸液倍率。

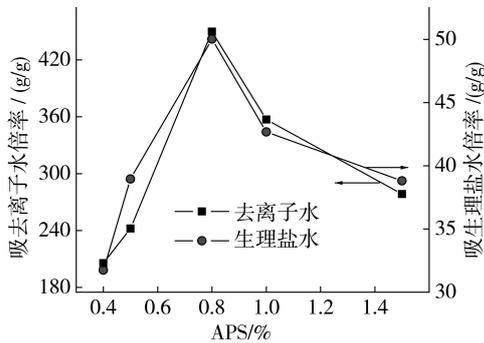


图1 APS用量对MAC-st/AA吸液倍率的影响

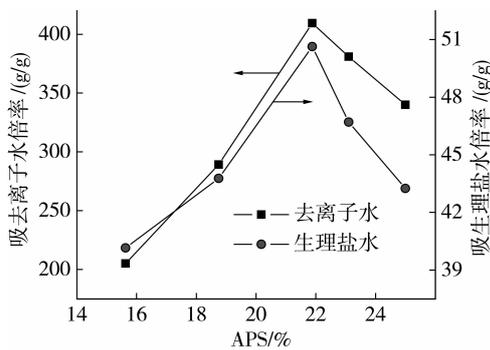


图2 APS用量对HGL-st/AA吸液倍率的影响

2.2 MBIS用量对树脂吸液倍率的影响

固定其它反应条件不变,考察了MBIS用量对MAC-st/AA和HGL-st/AA吸液倍率的影响。结果如图3和图4所示,树脂的吸液倍率随MBIS加入量增加呈先增大后减小的趋势。MBIS的加入量增加促使线性树脂高分子通过链交联的方式构成较完善的三维网络结构^[12],减少了树脂的可溶性成分,增大树脂的锁水能力,致使吸液倍率提高。而加入过量的MBIS会导致树脂的三维网络结构过于紧密,在吸液溶胀时网络结构不能充分展开,从而造成吸液倍率下降的现象。图3中MAC-st/AA在MBIS用量为0.13%时具有最佳吸去离子水倍率和吸生理盐水倍率,分别为575.5和59.3 g/g;而图4中HGL-st/AA达到最佳吸去离子水倍率和吸生理盐水倍率时所需的MBIS用量为0.38%,显然前者对MBIS的使用效率更高。这是因为MAC-st比HGL-st在水中的流动粘性较小,MAC-st形成的反相乳液具有较小的黏度,MBIS分子易进入乳液胶束中对线性的树脂高分子进行有效交联,形成较为完善的三维网络结构树脂,这与2.1中得出的结果

相互印证。

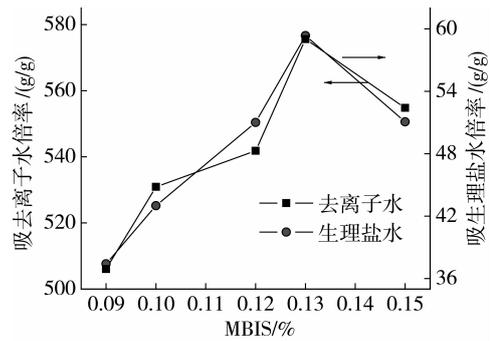


图3 MBIS用量对MAC-st/AA吸液倍率的影响

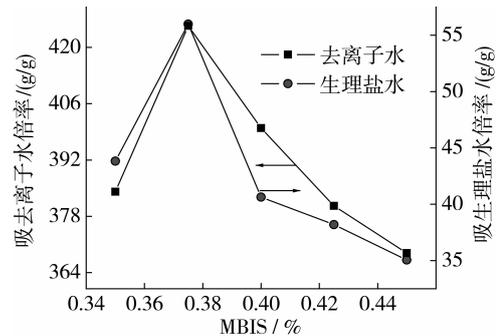


图4 MBIS用量对HGL-st/AA吸液倍率的影响

2.3 AA/st质量比对树脂吸液倍率的影响

其它条件不变,考察AA/st质量比对MAC-st/AA和HGL-st/AA吸液倍率的影响。结果如图5和图6所示,树脂的吸液倍率随AA/st质量比的增大呈先增加后减小的趋势。天然高分子淀粉具有丰富的羟基亲水基团,AA/st质量比的增大,丙烯酸与淀粉分子上的活性位点进行有效接枝^[13],树脂吸液能力变大。当AA/st质量比过大时,淀粉组分含量下降,导致树脂中羟基亲水基团减少,因而树脂的吸液倍率呈下降趋势。MAC-st/AA和HGL-st/AA均在AA/st质量比为12:1时达到最佳吸液倍率,前者的最佳吸去离子水倍率和吸生理盐水倍率分别为654.4和79.2 g/g,而后者的最佳吸去离子水倍率和吸生理盐水倍率分别为450.9和62.3 g/g。显然前者具有较好的吸液性能。这是由于MAC-st具有较高的活性,在反相乳液聚合过程中易与引发剂分子碰撞产生活性位点^[14],带有大量活性位点的淀粉分子与AA、MBIS之间进行了有效结合;而HGL-st形成的淀粉乳液黏度较高,阻碍了反应分子之间的有效碰撞,因此导致树脂吸液性能较差。

2.4 淀粉基高吸水树脂结构的红外表征

图7所表示分别是木薯淀粉(a)、HGL-st/AA(b)和MAC-st/AA(c)的红外谱图(FTIR)。图中

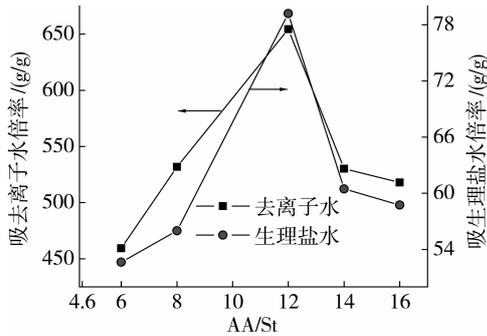


图5 AA/st 质量比对 MAC - st/AA 吸液倍率的影响

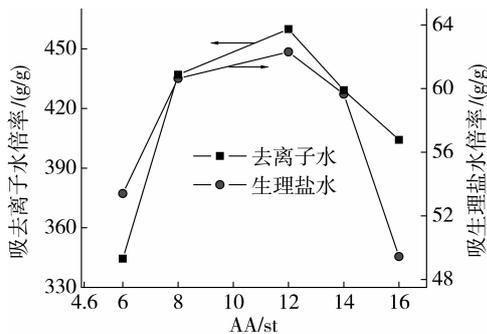


图6 MBIS 用量对 HGL - st/AA 吸液倍率的影响

两种预处理技术制备的淀粉基高吸水树脂具有相似的红外光谱吸收特征峰,两种高吸水树脂红外光谱图中含有木薯淀粉中存在的 $3630 \sim 3112 \text{ cm}^{-1}$ 处 -OH 的伸缩振动宽强吸收峰和 2927 cm^{-1} 处出现的饱和 C - H 伸缩振动吸收峰,在 1410 cm^{-1} 、 1582 cm^{-1} 处出现了 -COO- 的伸缩振动特征峰^[15]。表明 HGL - st 和 MAC - st 分别与 AA 发生了接枝聚合反应。

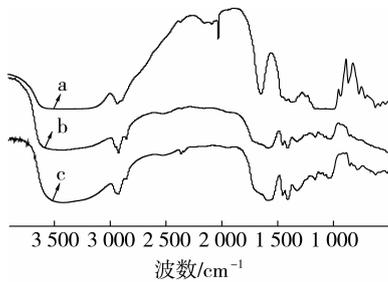


图7 红外光谱图(a st; b HGL - st/AA; c MAC - st/AA)

3 结论

分别以热糊化淀粉和机械活化淀粉为原料,采用反相乳液法制备了 MAC - st/AA 和 HGL - st/AA 两种高吸水树脂。AA/st 质量比、APS 用量和 MBIS 用量是影响产物吸水性能的主要因素。与 HGL -

st/AA 相比,MAC - st/AA 的最佳吸去离子水、生理盐水倍率分别提高了 43.1%、27.1%;APS、MBIS 的用量大大降低。结果表明,机械活化预处理技术在反相乳液法制备淀粉基高吸水树脂的反应中较热糊化预处理技术体现出更明显的优势。红外光谱图分析表明,丙烯酸成功接枝在了淀粉骨架上。

参考文献:

- [1] Xiao C. Current advances of chemical and physical starch - based hydrogels[J]. Starch/Stärke, 2013, 65(1 - 2): 82 - 88.
- [2] Ismail H, Irani M, Ahmad Z. Starch - Based Hydrogels: Present Status and Applications[J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2013, 62(7): 411 - 420.
- [3] 尚小琴, 童张法, 廖丹葵, 等. 反相乳液五元体系淀粉接枝共聚反应动力学[J]. 化工学报, 2006, 57(5): 1220 - 1224.
- [4] Moraes J, Alves F S, Franco C M L. Effect of ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava and Peruvian carrot starches[J]. Starch/Stärke, 2013, 65(3 - 4): 200 - 209.
- [5] Zhang Y, Huang Z, Yang C, et al. Material properties of partially pregelatinized cassava starch prepared by mechanical activation[J]. Starch/Stärke, 2013, 65(5 - 6): 461 - 468.
- [6] Herawati H. Nano Crystalline Starch And Its Alternatif Implementation; International Conference on Chemical and Material Engineering, 2012[C].
- [7] 郭焕, 刘国军, 张桂霞, 等. 淀粉接枝丙烯酸高吸水树脂的性能研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(3): 119 - 121.
- [8] Huang Z, Xie X, Chen Y, et al. Ball - milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches[J]. Comptes Rendus Chimie, 2008, 11(1 - 2): 73 - 79.
- [9] 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.
- [10] 黄祖强, 童张法, 黎铨海, 等. 机械活化对木薯淀粉的溶解度及流变学特性的影响[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(3): 449 - 454.
- [11] 谢新玲, 童张法, 李丽琴, 等. 机械活化淀粉接枝丙烯酰胺/丙烯酸反相乳液聚合动力学 * [J]. 功能材料, 2014, 45(14): 14026 - 14030.
- [12] Ashri A, Lazim A. A Study on the Effect of the Concentration of N, N - methylenebisacrylamide and Acrylic Acid Toward the Properties of Dioscorea hispida - Starch - based Hydrogel, 2014[C].
- [13] 尚小琴, 童张法, 廖丹葵, 等. 反相乳液法淀粉丙烯酰胺接枝共聚反应的研究[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(3): 460 - 463.
- [14] 谢新玲, 童张法, 黄祖强, 等. 反相乳液法 mSt - g - AM 接枝共聚反应的动力学模型 [J]. 高校化学工程学报, 2014, 28(3): 567 - 573.
- [15] 梁兴唐, 胡华宇, 张燕娟, 等. 机械活化淀粉制备水凝胶及其尿素的控释性[J]. 化工学报, 2013, 64(9): 3428 - 3436.