

玉米淀粉多元接枝高吸水性树脂的研究

刘国际 维廷亮

(郑州工业大学化工系)

王 良

(平顶山尼龙 66 盐厂 467013)

摘 要 本文对玉米淀粉与丙烯酸、丙烯酰胺多元接枝共聚制高吸水性树脂进行了全面研究,得到了最适宜的工艺操作条件,制备出了吸水倍率在 400~750 倍的高吸水物。

关键词 淀粉 接枝共聚 丙烯酸 丙烯酰胺 高吸水物

中图分类号 TQ326.3

1 综述^[1]

淀粉与高分子单体在引发剂的作用下接枝共聚,可制得高吸水性树脂。这是最近发展较快的一种新型功能高分子材料,其应用前景非常广阔。

美国农业部北方研究所 1969 年以铈盐作为引发剂,使淀粉与丙烯腈接枝共聚,制得淀粉丙烯腈共聚物。1981 年瑞典的 B. Ranby 等人用 Mn^{3+} 络合离子作为引发剂,把丙烯腈接枝到淀粉链上,用 1%NaOH 水溶液进行水解,使腈基转变为酰基和羧酸基,以增强接枝物的亲水性。Pledger^[2]等人比较系统地研究了水溶性淀粉与丙烯酰胺在 Ce^{4+} 离子引发作用下接枝共聚的反应规律以及接枝共聚物的溶液性能。

国内鲁德忠、巫拱生^[3]等人以水为介质,在 $F_2^{3+}-H_2O_2$ 引发体系作用下,合成了丙烯酰胺与玉米淀粉的接枝共聚物。赵彦生^[4]等研究了在硝酸铈铵作用下,淀粉与丙烯酰胺接枝共聚的反应规律,探讨了引发剂浓度、单体浓度等对接枝聚合的影响。结果表明,以硝酸铈铵引发的淀粉——丙烯酰胺聚合物所产生的均聚物少,引发效率高。

2 淀粉接枝高吸水树脂的性能、制备原理

2.1 性能

淀粉接枝高吸水树脂具有吸水量高特点,一般可吸收自身重量数百倍以上的水。其保水性好,吸水是靠化学吸附、物理吸附、高分子网络作用,被吸收水分不易析出;而且吸水速度快,对光热的作用具有较好的稳定性。

2.2 制备原理

淀粉是天然高分子化合物,由于其分子链上有许多活性基团,可以进行许多反应,制得一系列衍生物。在引发剂作用下,淀粉产生自由基,再与高分子单体进行链增长、链终止,得

收稿日期:1997-01-09

到淀粉类高吸水性树脂,其性能既有天然大分子的特点,又有人工合成高分子树脂的特点,因而具有许多优点和广阔应用领域。目前引发剂主要有(a)铈盐,(b)锰盐,(c) $\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}_2$, (d)过硫酸盐,(e)辐射法。目前,工业化的引发剂多采用铈盐或过硫酸盐。

2.3 应用^[5]

淀粉接枝高吸水性树脂可应用于医疗卫生用品方面,作一次性尿布,妇女卫生巾、便溺失禁病人的垫褥等。在农业方面,可用作种籽和植物根须覆盖剂,提高作物产量和成活率,在干旱地区可作为保水剂、土壤改良剂。在工业方面。利用高吸水性树脂吸水性强,但几乎不吸油和非极性溶剂的性质,可作为工业脱水剂应用。另处还可作为絮凝剂、增稠剂、防结露剂以及在纤维、纺织等方面应用均很广泛。

2.4 研究内容

本文在前人研究的基础上,采用较高的淀粉单体比例,进行玉米淀粉与丙烯酸、丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、L、D-抗坏血酸多元接枝方面的研究,确定适宜的工艺条件,并进行放大试验,筛选效果好的引发剂,对制得的产品进行应用试验,以考察其性能。

3 研究内容及方法

3.1 实验设计安排

淀粉接枝共聚物在生成过程中有诸多的影响因素。如引发剂种类的选择,引发剂浓度的影响,引发剂加料方式对淀粉接枝的影响,以及淀粉品种的选择,淀粉接枝形态的选择,淀粉糊化与否对接枝的影响,淀粉浓度、单体与淀粉的配比、反应介质、PH 值、糊化时间、温度、反应时间、接枝反应温度、反应后产品的处理等,全都对最终产品和结果产生影响。

由于淀粉接枝过程中影响因素很多,在实验中抓住几个主要因素来考虑,进行实验设计。

根据文献报导,反应接枝温度应在 30—50℃ 下进行比较理想,温度升高,均聚反应加快,不利于淀粉接枝。反应时间在 2—3 小时所得到的树脂吸水能力最高。对于 PH 的影响文献中以稀硝酸和氨水作 PH 调节剂,结果 PH 在 2 时,体系 PH 升高,接枝率、接枝效率和单体转化率均有所增加;当 PH 高于 3 时,PH 值再升高,接枝率、接枝效率和单体转化率反而降低。

淀粉接枝过程中,为防止混入空气,发生氧化作用,反应过程始终需充 N_2 气保护。接枝过程中,淀粉糊化后,比原颗粒淀粉的接枝效果好,其原因是由于淀粉经糊化后,分子链在水中得以充分伸展,便于催化剂和单体与其各部位的接触而发生接枝反应。

催化剂的加入方式对接枝共聚影响很大。根据文献报导,淀粉与丙烯腈接枝共聚反应,如果催化剂在加单体之前加入,接枝后的产物中,副产物聚丙烯腈及单体在接枝物中的含量均随催化剂的浓度增加而增加;如果催化剂在加单体之后加入,接枝共聚物的产量增加,均聚物生成量减少。

接枝反应过程中所用水应为蒸馏水以避免离子的影响。因此小试中确定的影响因素及范围为:

①单体与淀粉的比 0.3—3.5(质量比)

②糊化温度 75—85℃

③引发剂的量约为 1/1000(单一、混合引发剂)

④单体种类及配比:

- a. 丙烯酸+NaOH(1 : 1);
- b. 丙烯酸+丙烯酰胺(1 : 2—1 : 0.2);
- c. D—抗坏血酸;L—抗坏血酸 0.1%—0.5%;
- d. N—羟甲基丙烯酰胺 0.2%—0.3%。

3.2 小试实验

3.2.1 实验所用原料:

- a). 淀粉:未糊化过的工业玉米淀粉,部分糊化过的玉米淀粉。
- b). 单体:丙烯酸,丙烯酰胺,N—羟甲基丙烯酰胺,D—抗坏血酸,L—抗坏血酸。
- c). 引发剂:过硫酸盐,硝酸铈铵,过氧化氢。
- d). 反应介质:蒸馏水,氮气(99.99%)
- e). 脱水剂:甲醇、乙醇、丙酮、冰醋酸。
- f). 其它:稀硝酸、氢氧化钠。

3.2.2 操作步骤

- ①计算配料比,确定淀粉、单体用量;
- ②称取淀粉,放入 2 升的三口烧瓶中,加入蒸馏水,搅拌,通入氮气保护并加热,在一定温度下糊化 1 小时左右;
- ③称取各单体,混合均匀;
- ④淀粉糊化完成后,温度降至 40℃左右,加入单体混合物;
- ⑤称取一定量的引发剂,配成溶液;
- ⑥在单体加入一定时间后(单体与淀粉混合均匀),逐渐加入引发剂溶液,并调节 PH 值在 2 左右;
- ⑦控制一定的反应温度,反应接枝时间为 2—3 小时;
- ⑧反应完毕后,加入醇类混合液进行脱水;
- ⑨在 80℃条件下进行真空干燥;
- ⑩干燥后粉碎,取样测定吸水率。

3.2.3 预实验

目的在于确定实验条件及各参数的适宜范围。现以 a1、a2、b1、b2、a3、c 代表淀粉与各类单体的比值,则实验结果见下表 1。

表 1 预实验结果

序号	淀粉:单体	单 体	糊化温度℃	接枝温度℃	引发剂	吸水率(g/g)
430	a1	丙烯酸、丙烯酰胺	80	43	过硫酸钾	400
419	a2	丙烯酸	75	40	硝酸铈铵	540
424	b1	丙烯酸,N—羟甲基丙烯酰胺	60	40	硝酸铈铵	680
425	c	丙烯酸	80	40	混合引发	750
517	a3	丙烯酸、丙烯酰胺	80	50	过硫酸钾	580
329	b2	丙烯酸	80	50	过硫酸钾	530

从预实验结果看,接枝温度应确定在 40℃左右。

为了研究单体与淀粉比、糊化温度、引发剂量、单体配比这四个因素对接枝的影响,进行了下列正交实验设计。

表 2 正交表 $L_9(3^4)$

列号 试验号	1	2	3	4
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	1
9	3	3	2	3

表 3 正交试验

序号	单:淀	糊化温度	引发剂量	单体	吸水倍量(g/g)
1	ml	75	1/1000	AB	540
2	ml	80	1/1200	AC	650
3	ml	85	1/1500	ABC	560
4	m2	75	1/1200	ABC	750
5	m2	80	1/1500	AB	600
6	m2	85	1/1000	AC	450
7	m3	75	1/1500	AC	420
8	m3	80	1/1000	ABC	560
9	m3	85	1/1200	AB	515

进行 9 次正交试验,如果如下表 3。

A:丙烯酸;B:丙烯酰胺;C:N-羟甲基丙烯酰胺+D、L-抗坏血酸(m1、m2、m3 为单体与淀粉的比例)。

以 2 号实验示例:

反应条件:

单体:淀粉=m1

糊化温度:80℃;引发剂量:1/1200

单体为:丙烯酸+丙烯酰胺

淀粉量:240g 单体:120—140g

蒸馏水:1200ml 引发剂量:1—1.3g

实验按上述操作步骤进行。所得产品吸水率测定是:称取 0.1g 产品,浸在 500ml 水中,若干小时后,过 60 目筛,滤出水体积为 435ml,则吸水倍数为 $(500-435)/0.1=650$ 倍。

3.3 扩试

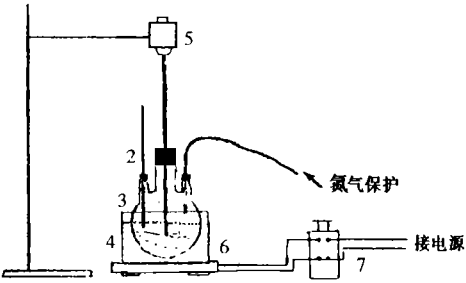
按正交实验所得结果,进行扩试实验。在体积为 20 升的反应器中进行淀粉、丙烯酸+丙烯酰胺添加剂的接枝实验(相当于年产 20 吨的中试装置)。

反应条件为:

反应温度维持在 40℃;糊化温度为 75℃;

玉米淀粉用量为 6—6.5kg;去离子水 8.5kg

单体(丙烯酸+丙烯酰胺)用量为 2.8—3.3kg;



实验装置图

1. 铁架台 2. 温度计 3. 三口烧瓶 4. 水浴锅
5. 电动搅拌器 6. 电炉 7. 调压器

N-羟甲基丙烯酰胺用量为 0.1—0.15kg;

L-抗坏血酸用量为 0.05—0.12kg;

混合型引发剂用量为 4—8g。

反应过程中通氮气保护,淀粉糊化 1 小时后,加单体混合物,继续搅拌反应约 2.5 小时左右,得到冻胶状产物,进行切片、真空干燥、粉碎即得固体粉末状产品。取部分干燥后产品测其吸水性能,其吸水倍数为 400g/g,吸人工尿(组成:97.09%蒸馏水,1.94%尿素,0.8% NaCl,0.11% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.06% CaCl_2)^[6]倍数为 27g/g。

3.4 应用

对所研制的产品进行了玉米种籽发芽试验。在恒温、光照一定的情况下,在发芽箱中进行玉米发芽试验,土壤状况为模拟干旱或半干旱地区土壤情况。试验结果表明,用该产品拌种的种籽发芽率比未用的对照试验发芽率提高 6%~10%。在发芽成苗期,使用高吸水物的苗成长较好,而未用的对照试验由于土壤水份减少,出现了枯萎现象。结果表明,在干燥土壤中,用研制出的淀粉高吸水树脂作为种籽发芽保湿剂,有利于提高种籽发芽率和苗的成活率。因此,其推广应用对增加农业产量,提高经济效益,有着较广泛的应用前景。

4 结束语

通过对玉米淀粉与高分子单体多元接枝的研究得到了在高的淀粉、单体比例下制备高吸水性树脂的适宜工艺条件,并进行了扩试实验。制备出了吸水倍数在 400~750 倍的高吸水性树脂,并进行了扩试。由于淀粉用量多,相应可使得产品的成本下降。对所制的产品在农业方面应用于种籽发芽试验,结果使用后有利于提高种籽的发芽率和苗的成活率。

研究过程中发现尚存在的问题有(1)由于反应过程中形成凝胶状产物,在放大试验中,接枝反应后期物料的搅拌混合效果差,没有小试混合效果好,即出现“放大效应”;(2)产品的干燥很困难,影响到生产能力。这些问题需要在以后的工程开发中逐一进行解决。

参 考 文 献

- 1 刘廷栋 许晓秋 精细化工 Vol10, No. 5, 1993, P45
- 2 Pledger. H. Jr. et al J. Macromot. Sci-Chem. Vol22(4) 1985, P415
- 3 鲁德忠 巫拱生 吉林大学自然科学学报 No. 1, 1989, P81
- 4 赵彦生 李万捷 化学工业与工程 Vol11. No. 2, 1994, P18
- 5 渡边直敬 工业材料(日) Vol39(10), 1991, P61
- 6 施力田 变性淀粉 华南理工大学出版社, 1992 年, P212

The Study of High Absorption Resin Synthesised by Corn Starch Multi-graft Copolymerization with Acrylic Acid and Acrylamide

Liu Guoji Luo Tingliang
(Zhengzhou University of Technology 450002)
Wang Liang
(Pingdingshan Nylon 66 Plant 467013)

Abstract The high absorption resin synthesised by corn starchgraft copolymerization with the acrylic acid and acrylamide had been studied and given the available operating parameters and process condition. The absorptivity of the prepared resins is between 400 to 750 grams per gram of solid.

Keywords Starch Graft copolymerization Acrylic acid Acrylamide High absorption resin

(上接 12 页)

参 考 文 献

- 1 何援军. 计算机图形学算法与实践. 湖南科学技术出版社
- 2 姚传治. 计算机图形学. 西安电子科技大学出版社. 1988
- 3 孙家广, 杨长贵. 计算机图形学. 清华大学出版社. 1995. 5
- 4 刘德平. 交互式平面图形编辑系统的研制. 西安电子科技大学硕士论文. 1994. 1

Intelligent Treatment System of plane Drawing

Liu Deping Li Xinsheng
(Zhengzhou University of Technology)

Abstract The Boolean operation on plane drawing is carried out with the aid of the Graphics Element Join to structure the complex drawing, by choosing fine smaller drawing. The system has fine performance and has strongly basis for future development

Keywords Boolean operation CAD/CAM CG