

一种高吸水材料的合成及其除烟效果研究

徐斌, 李利, 司玲, 周宁琳, 魏少华, 沈健

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

[摘要] 将糊精糊化, 加入特定的引发剂与交联剂和丙烯酸盐接枝共聚, 制得到高吸水性材料. 考察了不同实验条件对该材料性能影响的规律. 并通过实验对该材料的烟雾沉降效果进行了研究, 结果表明以该材料可较大幅度地提高烟雾颗粒的沉降速度, 可望成为一种新型的除烟剂.

[关键词] 高吸水性树脂, 丙烯酸, 糊精, 烟雾, 沉降

[中图分类号] TQ325, [文献标识码] B, [文章编号] 1672-1292(2003)03-0055-05

0 引言

高吸水性树脂又称超强吸水剂, 是一种交联密度很低的, 不溶于水的高水膨胀性高分子化合物^[1]. 分子链中的两种或者两种以上亲水性基团共聚(包括接枝共聚)能大大的提高吸水能力. 高吸水性树脂产生于20世纪60年代. 经过多年的发展, 人们从不同的理论角度, 使用各种不同的方法和材料制备出了多种的吸水树脂.

由于高吸水性树脂具有吸收自身质量数十倍乃至数千倍水的能力、较快的吸水速度和在强压下也不失水的强保水能力, 因此, 高吸水性树脂被广泛应用于日用轻化、农林、医疗等方面, 并在与水有关的领域里日益发挥出特殊的作用^[1~3]. 此外, 高吸水性树脂吸湿后能形成蓬松的网络结构, 具有较低的表面能及较大的比表面积, 因此有可能成为一种良好的微粒吸附材料. 目前已有研究者将其用于矿山企业的路面抑制较大颗粒尘埃和空气净化方面^[4], 而将其直接用于较小颗粒大气气溶胶沉降的应用研究在国内外还很少有人开展. 鉴于我国目前的大气气溶胶污染形势相当严峻, 因此开发高吸水性树脂在环境保护方面的应用, 尤其是在气溶胶沉降方面, 将有广泛的应用前景.

1 实验部分

1.1 高吸水性树脂的制备

先配制一定量的氢氧化钠溶液, 待冷到一定温度后, 往其中加入一定量的丙烯酸, 配成 pH 值为 6~7 的溶液. 待溶液的温度降为室温时, 在不断搅拌的情况下加入已糊化好的糊精, 然后加入引发剂、交联剂, 搅匀后通氮气保护, 在 30~50℃下恒温 20~40 min, 50~90℃下恒温约 2 h, 最后在 120℃下烘干, 得到吸水性树脂.

1.2 吸水率(吸盐率)及吸水速度的测定

采用差重法测定吸水率. 称取样品置于去离子水中, 待水层和凝胶层的体积不发生变化时, 过滤, 测定过滤后的水凝胶的质量, 计算吸水率和吸水速率:

收稿日期: 2003-04-02

基金项目: 江苏省科委社会发展基金(BS2000015)、南京师范大学青年科学基金(990322)基金支持项目.

作者简介: 徐斌, 1977-, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事功能高分子的学习与研究.

通讯联系人: 沈健, 1957-, 南京师范大学教授, 博士生导师, 主要从事功能高分子复合材料及其界面化学、多相体系的界面化学及精细高分子的合成、表征和应用等方面的研究.

$$Q = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \qquad V = Q/T$$

式中 W_1 为干燥样品的重量(g), W_2 为过滤去水后的凝胶重量(g), Q 为样品的吸水率(g/g). 吸盐
水率也以相似的办法测得. V 为吸水速度, 是在单位时间内测得的吸水率.

1.3 除烟效果研究

首先在一个由透明有机玻璃制成的封闭式环境模拟箱中燃烧一定重量的发烟物质(如蚊香)以得到
一定浓度的烟雾, 然后向其中喷入雾化的气溶胶沉降剂, 利用激光束照射烟雾以产生气溶胶所特有的丁
达耳现象, 并用秒表计时, 根据气溶胶的丁达耳现象持续时间的长短来确定其沉降时间. 并用自然沉降
时间来做对照, 判断不同沉降剂的沉降效果.

2 结果与讨论

2.1 合成原料及助剂的影响

2.1.1 丙烯酸(AA)与糊精的比例对产品的吸水率的影响

当以占总量大约 0.1% 的[$K_2S_2O_8$, $NaHSO_3$] 为引发剂, 0.5% 的甘油为交联剂, 反应物按表 1 配比时,
所得产品的吸水率如下表所示:

表 1 反应物配比的影响

丙烯酸(AA) / mL	96% NaOH/ g	水/ g	糊精/g	饱和吸水率/(g/g)
20	7.6	20	1	120.0
10	3.8	10	1	184.0
6	2.3	6	1	200.4
3	1.2	3	1	54.4
1	0.4	3	1	溶解

由上表可知当丙烯酸与糊精的比例在 6:1 时的产品的吸水性能最好. 与聚丙烯钠作为空白试样为
比较, 结果如表 2 所示:

表 2 对照实验结果

丙烯酸(AA) / mL	96% NaOH/ g	水/ g	糊精/g	饱和吸水率/(g/g)
6	2.3	6	1	200.4
6	2.3	6	—	137.7

考虑到成本和产品的性能, 对照以上两张表, 我们可以得出糊精:AA 为 1:6 时, 产品的吸水率较高.
AA 浓度过低时, 产品的接枝率, 接枝链的平均分子量均减小, 故产品的吸水率下降; 浓度过高时, 丙烯酸
易产生均聚, 吸水率也下降.

2.1.2 引发剂对产品的影响

分别以占总量大约为 0.1% 的[30% H_2O_2 , $NaHSO_3$], [$K_2S_2O_8$, $NaHSO_3$], [$KMnO_4$, $NaHSO_3$] 作为引发
剂, 都以占总量约为 0.5% 的甘油为交联剂, 丙烯酸与糊精的比例为 6:1 时的产物吸水情况分别为: 不吸
水, 186.25 g/g(粘稠状), 没有发生聚合. 由此得出, 效果最好的是以[$K_2S_2O_8$, $NaHSO_3$] 作为引发剂. 其机
理有待进一步研究探讨.

2.1.3 交联剂对产品的影响

交联剂的结构和用量直接影响树脂的三维结构. 用量太小, 导致树脂的三维网络不完全, 树脂可溶
部分增加, 从而使树脂吸水率下降; 反之, 如果交联剂用量过高, 将使交联密度过大, 从而抑制三维分子
网络的伸展, 网络弹性收缩力增强, 因而所能容纳的液体量减少, 吸水率也将下降. 因此, 合成高分子吸

水性树脂时应选择合适的交联剂及其用量。

仍旧采用丙烯酸与糊精的比例为 6: 1 的原料配比,以占总量 0. 1% 的[$K_2S_2O_8$, $NaHSO_3$] 为引发剂,改变交联剂的种类,得到如表 3 所示结果:

表 3 交联剂的影响

	交联剂 总质量/ %	饱和吸水率/ (g/ g)	吸水后状态	吸水速度
1	1. 5% 甘油	756. 55	易碎凝胶	中等
2	1. 5% 聚乙二醇 400	556. 66	易碎凝胶	最慢
3	1. 5% 环氧氯丙烷	127	块状凝胶	最快

从表 3 中可以看出: 以甘油为交联剂制得的产品的吸水率最大,但是在保水性和吸水速度上没有以环氧氯丙烷为交联剂的好. 以甘油和聚乙二醇为交联剂都比以环氧氯丙烷为交联剂的吸水率高. 这可能是以多元醇为交联剂时,可以在接枝物中引入了较多亲水性 OH 基团,提高了吸水率.

2. 1. 4 中和试剂对产品的影响

分别用 KOH 溶液、 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 Na_2SiO_3 代替 NaOH 溶液中和丙烯酸到 pH6~ 7,然后仍是以 6 1 的比例加入糊精,按实验部分的方法制造得树脂,测定产品的吸水率,产品中只有以 KOH 为中和试剂的有吸水性,其他两种均溶解.

2. 2 其它一些因素的影响

2. 2. 1 糊精糊化时间对反应的影响

将一定质量的糊精用 90 ℃ 的热水溶解,然后在 90 ℃ 的热水浴中糊化不同的时间. 将糊化好的糊精与相同质量的丙烯酸接枝,制得高吸水性树脂,并测定其相应的吸水率. 实验结果如图 1 所示:

实验表明,糊精糊化后的接枝的共聚物较未糊化的糊精吸水性强. 而且糊化的时间长短也有影响,这是由于糊精糊化后分子充分伸展,易于反应,而且随着时间的延长,其伸展性就越好,接枝率也越高,所以吸水率也越高.

2. 2. 2 单体浓度的影响

在聚合反应中,反应的单体是丙烯酸及其钠盐,溶解在去离子水中. 聚合反应进行到一定时期,树脂的三维空间结构形成后,作为溶剂的水,就被吸收,剩余单体的流动性减小,影响反应的继续进行. 单体浓度越大,这种影响越显著. 单体浓度太小时,聚合速度减小. 浓度过大或者过小都会影响最终产品的吸水率. 通过实验得到单体浓度在 35% 左右时吸水效果最理想.

2. 2. 3 反应温度的影响

中和温度: 用 NaOH 中和丙烯酸时应在较低的温度下进行. NaOH 溶于水与中和反应都是放热反应,如果温度过高,会导致丙烯酸自聚. 因此中和温度应控制在 50 ℃ 以下.

聚合温度: 聚合温度高,致链转移程度增加,脂键水解增加,使树脂的分子量和交联度都减小,树脂的吸水率和凝胶强度都降低; 聚合温度低,单体及引发剂在反应器积累,反应到一定阶段,可能会爆聚. 一系列实验表明,聚合温度在 70 ℃ 左右进行,产物的吸水率最大,凝胶强度也较理想.

2. 2. 4 多孔物质的影响

由于吸水性树脂的吸水机理是靠亲水性基团的存在,另外就是它本身的空间结构. 为此,希望通过在树脂聚合过程中加入一定量的膨润土和硅藻土,改变树脂的空间结构,使其成为多孔结构,增加它的吸水能力. 但结果证明加入的多孔物质在未经处理的情况下会对树脂的聚合起到较大的阻碍作用,反

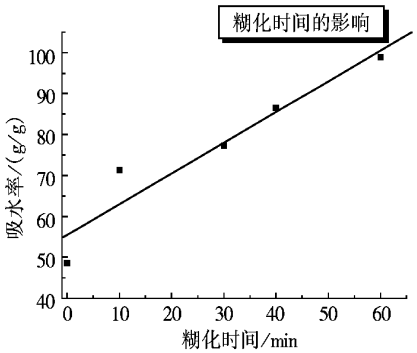


图 1 糊化时间对吸水率的影响

应产物在水中全部溶解.

2.2.5 其它

不断的实验和总结中,除了以上几点影响外,我们还发现制作工艺也影响树脂吸水性能.我们曾尝试将吸水性树脂吸饱水后再烘干,然后再吸水,树脂的吸水速度和饱和吸水率将有很明显的提高.这可能是由于吸水后的树脂的分子链结构得以舒展,然后烘干后就变得具有更大的比表面,所以吸水速度就加快了.

3 吸水性树脂的在烟雾沉降方面的研究

从化学结构来看,高吸水树脂大分子中含有大量的亲水基团;从物理结构来看,其多是非结晶物质,或是结晶度很低的高分子,因此具有很强的吸湿能力.吸湿后形成蓬松的网络结构,具有较低的表面能及较大的比表面积,因此对固体及液体悬浮颗粒将有良好的吸附性能,由于其本身相对分子质量较大,分子较重,易于沉降.故而对空气净化,特别是气溶胶污染治理方面具有较大的潜在应用前景.

用大量水溶胀聚合的糊精-丙烯酸吸水性树脂,配制一定浓度的较稀溶胶,将其雾化分散到盛有一定浓度烟雾的环境模拟箱中.利用气溶胶的丁达耳现象来测量沉降时间,判断沉降效果.同时进行其它沉降剂的对照试验,来说明糊精-丙烯酸吸水性树脂在烟雾沉降方面的作用.

表 5 烟雾沉降实验结果

蚊香的质量/ g	除烟剂(雾化喷入 10 mL)	丁达耳现象持续时间/ h
1. 40	无(自然沉降)	4. 50
1. 40	自来水	4. 50
1. 40	用吸水树脂配成的较稀水溶液	2. 25
1. 40	9. 5 mL 较稀吸水树脂水溶液与 0. 5 mL 1, 2- 丙二醇混合后的溶液	1. 50

由表中数据可见,吸水树脂配成的较稀水溶液使烟雾沉降时间较其自然沉降时间缩短了两倍,与纯水相比具有更为明显的效果.而与少量多元醇配合使用,则可进一步降低树脂分子的表面能,使吸附效果更加提高,从而缩短了沉降的时间.

4 结论

本文是以丙烯酸、糊精等为原料,通过改变各种条件,接枝共聚制得的吸水能力较好的高吸水材料.实验表明当丙烯酸与糊精的比例在 6: 1 时,在以 $K_2S_2O_8$ 与 $NaHSO_3$ 组成的引发剂和交联剂甘油的作用下可以得到吸水率接近一千倍的高吸水树脂.利用制得的吸水性树脂吸附能力来加速烟雾的沉降.与自然沉降或用纯水的沉降相比,用吸水树脂的稀溶液作烟雾的吸附沉降剂能较大地缩短沉降时间,具有明显的除烟雾的效果.

[参考文献]

[1] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2002.
[2] 金益芬, 麻立春. 高吸水聚合物的应用与发展[J]. 化工新型材料, 2001, 29(5): 6~ 8.
[3] 罗淑罕. 高吸水性树脂的研究进展[J]. 广东化工, 2000, (4).
[4] 王海宁. 淀粉-丙烯酸钠吸水树脂的抑尘性能的研究[J]. 江西冶金, 1996, 15(4): 21~ 24.

Synthesis and Smoke Abatement Effect of a Super Absorbent Resin

Xu Bin, Li Li, Si Ling, Zhou Ninlin, Wei Shaohua, Shen Jian

(College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

Abstract: This paper introduces a super absorbent resin made from gelatinized dextrin and acrylic acid copolymer. The effects of different experimental conditions on the production performance have been studied. The diluted solution of the super absorbent resin has been tested as a smoke sediment agent. The result has shown that it has an obvious smoke abatement effect.

Key words: super absorbent resin, acrylic acid, dextrin, smoke, abatement

[责任编辑: 严海琳]