

文章编号:1674-2869(2012)08-0058-04

吸水吸油双功能树脂的制备与表征

周爱军¹, 彭旭¹, 付艳梅¹, 钟毅¹, 周厚仁¹, 叶海良²

(1 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2 中南橡胶集团有限责任公司, 湖北 宜昌 443000)

摘要:以可溶性淀粉和甲基丙烯酸丁酯(MBA)为单体,硝酸铈(主要作用离子为 Ce^{4+})和偶氮二异丁腈(AIBN)为复合引发剂,N,N-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)和二乙烯基苯(DVB)为复合交联剂,制备出吸水吸油双功能树脂.结果表明:当可溶性淀粉和MBA的质量配比为3:2, Ce^{4+} 与AIBN的质量配比为1:1,BIS和DVB的质量配比为1:1时,制备的双功能树脂的吸水吸油达到最大值,分别为6 g/g和5.5 g/g.红外光谱和热失重分析表征显示单体进行了很好的交联,聚合物的热稳定性良好.

关键词:双功能树脂;吸水吸油;复合引发交联体系

中图分类号:TQ 325.7

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.08.015

0 引言

目前,使材料具有双吸收功能的方法主要有两种.一种方法是在增容剂的作用下物理共混.根据大量实践和研究发现,绝大多数的聚合物共混物是不相容或者部分相容的.实际上,高分子共混物都是多相多组分结构的混合物,存在着相界面和相结构形态不同所产生的性能薄弱问题.高分子共混物常因相容性差,两相间界面能高,界面结合力低而导致性能下降^[1-2].另一种方法是将聚合物进行两亲性接枝共聚^[3],即将亲水基团和亲油基团在交联剂和引发剂作用下通过化学键连接起来,从而实现了两亲性物质在微观尺度的组装^[4-5].此共聚物实现了吸水吸油双重功能,是功能材料领域的一大进步^[6-9].

本文是以可溶性淀粉和甲基丙烯酸丁酯(MBA)为单体,以硝酸铈(以下简称 Ce^{4+})和偶氮二异丁腈(AIBN)为复合引发剂,N,N-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)和二乙烯基苯(DVB)为复合交联剂,制备出吸水吸油双功能树脂.对其单体配比,引发剂配比及交联剂配比进行讨论,并对其结构和热稳定性进行了分析.

1 试验部分

1.1 实验药品及仪器

1.1.1 实验药品 可溶性淀粉,分析纯(AR),天津市科密欧化学试剂开发中心;甲基丙烯酸丁

酯(MBA),分析纯(AR),国药集团化学试剂有限公司;六水合硝酸亚铈,分析纯(AR),国药集团化学试剂有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯(CP),国药集团化学试剂有限公司;甲苯,分析纯(AR),国药集团化学试剂有限公司;N,N-亚甲基双丙烯酰胺,分析纯(AR),天津市科密欧化学试剂有限公司;二乙烯基苯(DVB).

1.1.2 实验仪器 Nicolet Magna-IR750 红外分析仪,美国 Nicolet(尼高力)公司;STA409PC 热重分析仪,NETZSCH 公司;Hitachi S-530 扫描电子显微镜,JSM-5510LV 型,日本 JEOL 公司;SZCL-2A 型数显智能控温磁力搅拌器,武汉科尔仪器设备有限公司.

1.2 双吸树脂的制备

在 250 mL 三口烧瓶中依次加入 50 mL 去离子水和 6 g 可溶性淀粉,搅拌,使之充分溶解.然后将溶液升温至 65 °C 并恒温.接着将配置好的 4 g MBA,及一定比例的 BIS/DVB 和硝酸铈/AIBN 混合均匀,加入三口烧瓶中.搅拌均匀后升温至 70 °C,恒温反应约 4 h.最后将所得产物用甲醇反复洗涤抽滤,所得产品置于 80 °C 恒温烘箱内烘干待用.

1.3 双吸树脂的吸水吸油测试

分别准确称量两份干燥的双吸树脂质量为 W_0 (约 0.5 g),将其分别置于盛有甲苯和去离子水的烧杯中,在杯口覆上保鲜膜,静置约 12 h,将树脂捞出,用 0.150 mm(100 目)的纱布过滤,称量吸

收稿日期:2012-06-07

作者简介:周爱军(1965-),男,湖北武汉人,副教授.研究方向:高分子材料合成与加工.

油(水)后树脂的质量为 W_1 , 计算双吸树脂的吸收率为:

$$Q(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\%$$

注: Q 为双吸树脂的吸水(油)率。

2 结果与讨论

2.1 双吸树脂的表征

2.1.1 双吸树脂的红外分析 图1为双吸树脂的 FT-IR 图谱, 由图1可知: 在 3341 cm^{-1} 出现强的吸收峰为淀粉的羟基吸收峰; 2924 cm^{-1} 为饱和

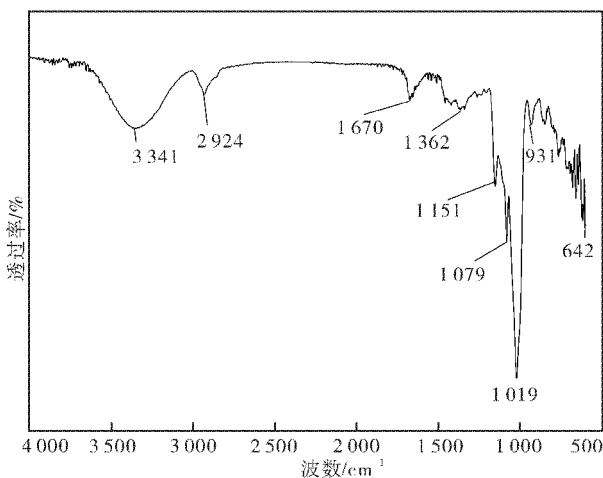


图1 双吸树脂的 FT-IR 图谱

Fig. 1 FT-IR spectra of Bifunctional resin

碳氢的对称和不对称伸缩振动; 1670 cm^{-1} 处为酯基($-\text{COOC}-$)特征吸收峰; 在 1362 cm^{-1} 处出现的特征峰为 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰; 1151 cm^{-1} 和 1019 cm^{-1} 处为烷烃 $\text{C}-\text{C}$ 及 $-\text{C}-\text{N}-$ 的弯曲振动峰. 931 cm^{-1} 为烯烃面外弯曲振动, 从 931 cm^{-1} 处吸收峰很弱可知大部分双键已发生交联. 从以上分析, 大致可以确定两种单体在复合交联剂和引发剂作用下发生了链接反应.

2.1.2 双吸树脂的热失重分析 图2为双吸树脂的 TGA 图谱. 如图2所示, 样品在 N_2 保护下, $40\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内 ($20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) 进行热失重分析. 该聚合物的热分解过程可分为三个阶段. 第一阶段: $0\sim 283\text{ }^\circ\text{C}$, 该阶段主要是样品中部分水分和少量小分子物质的分解过程; 第二阶段: $283\sim 354\text{ }^\circ\text{C}$, 该阶段为该聚合物热分解的主要过程, 是复杂化学键断裂分解的过程; 第三阶段: $354\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$, 该阶段是聚合物复杂化学键继续断裂分解的过程. 最后剩下灰分为 18% . 分析表明该聚合物热稳定性好.

2.1.3 双吸树脂的 SEM 分析 图3为双吸树脂的 SEM 形貌. 从图3可以看出该双吸树脂的基本

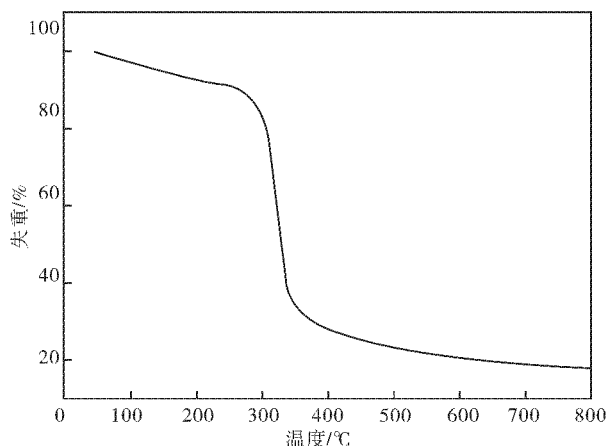


图2 双吸树脂的 TGA 图谱

Fig. 2 TGA curves of Bifunctional resin.

形貌. 双吸树脂呈圆球形, 其平均粒径在 $50\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 球形和较小的粒径提高了比表面积, 增强了吸收能力; 且样品微球与微球之间排列紧密, 颗粒之间的部分交联使得双吸树脂颗粒之间相互作用力较强, 能在球与球之间吸收更多自由水为结合水.

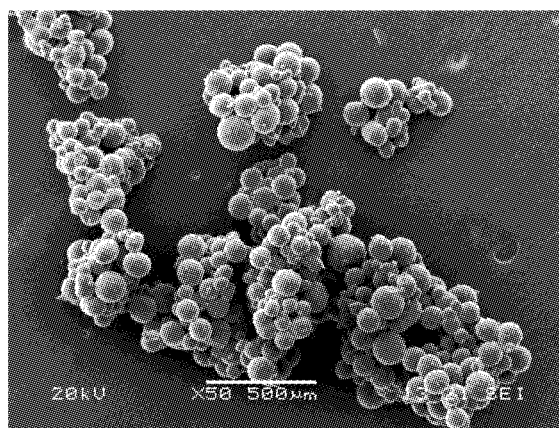


图3 双吸树脂的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphology of Bifunctional resin

2.2 双吸树脂单体配比对吸水吸油率的影响

图4为不同单体配比的双吸树脂对吸水吸油率的影响.

从图4可知, 当单体配比为 $3:2$ 时, 其产物吸水性和吸油率最大, 但随着可溶性淀粉用量的增加, 体系粘度逐渐变大, 不利于反应的顺利进行.

2.3 引发剂用量对双吸树脂性能的影响

图5为不同引发剂用量及配比对双吸树脂性能的影响. 由图5可知, 当 $m(\text{Ce}^{4+})/m(\text{AIBN}) = 1:1$ 时, 高聚物的吸油吸水性都为最佳. AIBN 是一种自由基引发剂, 但由于三取代物的空间位阻效应大, 不能很好的发生交联, 而当与 Ce^{4+} 共同使用时才能形成疏松的三维空间网状结构, 从而达到吸油吸水的目的.

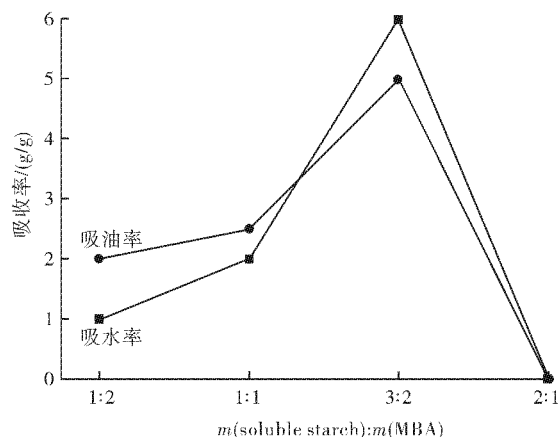


图 4 不同单体配比的双吸树脂对吸水吸油率的影响

Fig. 4 The influence of different ratio of monomers on water and oil absorption of Bifunctional resin

注:① $m(\text{当可溶性淀粉})/m(\text{MBA}) = 2:1$ 时,由于体系粘度过大基本不反应。②单体配比为质量比。③水-去离子水,油-甲苯,下同。

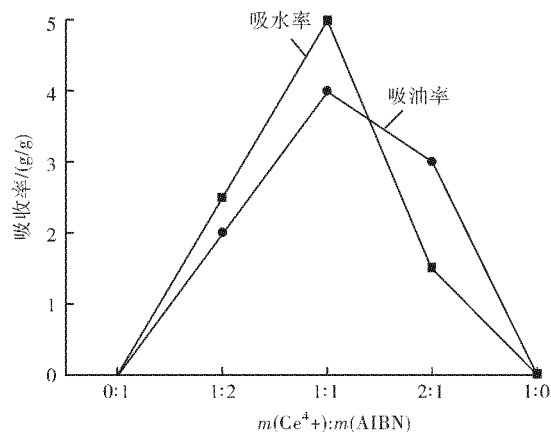


图 5 不同引发剂的配比对双吸树脂性能的影响

Fig. 5 The influence of different ratio of initiators on water and oil absorption of Bifunctional resin

注:①通过反复试验发现单一引发剂不能反应。②引发剂配比为质量比。

2.4 交联剂用量对双吸树脂性能的影响

图 6 为不同交联剂用量及配比对双吸树脂性能的影响。由图 6 可知,当 $m(\text{BIS})/m(\text{DVB}) = 1:1$ 时,共聚物吸油吸水量达到最大。DVB 的加入对 BIS 的反应有促进作用。根据 Flory 凝胶理论^[10],在其他条件固定时,随着树脂交联密度增大,其吸收性也随之增大,而 DVB 的加入恰恰增加了树脂交联密度,但当 DVB 的用量增加到一定程度时,由于交联密度过大反而不利于反应的顺利进行。

3 结 语

a. 以可溶性淀粉和 MBA 为单体, Ce^{4+} 和 AIBN 为复合引发剂, BIS 和 DVB 为复合交联剂,制备出吸水吸油双功能树脂。其吸水吸油最大值

分别为: 6 g/g, 5.5 g/g。

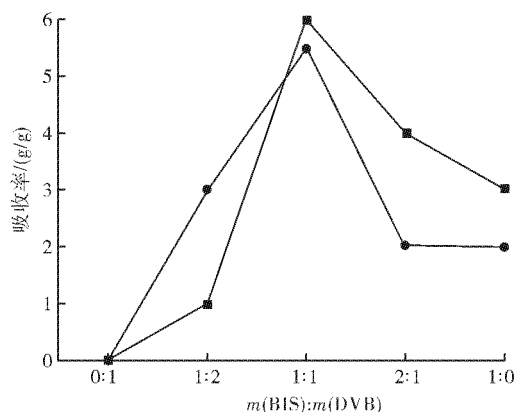


图 6 不同交联剂用量及配比对双吸树脂性能的影响

Fig. 6 The influence of different ratio of cross-linking agents on water and oil absorption of Bifunctional resin

注:①通过反复实验,发现单独使用 DVB 体系不发生反应。②交联剂配比为质量比。

b. 对其结构进行分析,红外光谱显示单体进行了很好的交联,热失重分析显示该聚合物热稳定性良好。

c. 通过反复实验确定了单体配比,引发剂配比和交联剂配比的最佳值分别为: $m(\text{可溶性淀粉}):m(\text{MBA}) = 3:2$; $m(\text{Ce}^{4+}):m(\text{AIBN}) = 1:1$; $m(\text{BIS}):m(\text{DVB}) = 1:1$ 。

参考文献:

- [1] 王筠. 两亲性聚合物的合成与性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010.
- [2] 童小丽, 吴璧耀. 两亲性超支化树脂的合成及其对钛白粉分散性的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2011(5): 74-77.
- [3] D R 保罗, C B 巴克纳尔. 聚合物共混物: 组成与性能上卷[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [4] 徐祖顺, 易昌凤. 两亲聚合物溶液性质及其乳液聚合的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(4): 1-4.
- [5] Khalil M I, Rafie E, Hebeish A P. Ioninduced grafting of methyl methacrylate onto cotton cellulose [J]. Journal of Applied polymer Science, 1981, 26: 149-157.
- [6] 张明杰, 许芝. 淀粉接枝系高吸水吸油树脂的合成[J]. 化工新型材料, 2007, 35(1): 59-60.
- [7] 曹爱丽, 王强, 张春雪, 等. 分散聚合法制成吸水-吸油双功能高聚物[J]. 精细化工, 2004, 21(z1): 90-93.
- [8] 王彩旗, 董宇平, 张国, 等. 含两亲性 PEO-b-PBA 增容剂的吸水膨胀橡胶的制备及性能[J]. 高分子材

- 料科学与工程, 2003, 19(4): 200-203.
- [9] 郭双庆, 谢光银. 高吸油吸水性织物的开发及应用 [J]. 国际纺织导报, 2009, 4: 55-56.
- [10] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry [M]. Ithaca: Cornell University Press, 1980: 589.

Preparation and characterization of bifunctional resin with water and oil absorption

ZHOU Ai-jun¹, PENG Xu¹, FU Yan-mei¹, ZHONG Yi¹, ZHOU Hou-ren¹, YE Han-gen²

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Zhongnan Rubber Group Co. Ltd. Yichang 443000, China)

Abstract: Bifunctional resin with water and oil absorption was prepared by using soluble starch and butyl methacrylate (MBA) as monomers, cerium nitrate (Ce^{4+}) and azobisisobutyronitrile (AIBN) as combined initiators, N, N-methylene acrylamide (BIS) and divinylbenzene (DVB) as cross-linking agents. The results show that the optimum monomer ratio, initiators ratio and crosslinking ratio values were: $m(\text{soluble starch}):m(\text{MBA}) = 3:2$; $m(\text{Ce}^{4+}):m(\text{AIBN}) = 1:1$; $m(\text{BIS}):m(\text{DVB}) = 1:1$. At this point, the water and oil absorption rates of bifunctional resin reach their maximum of 6g/g and 5.5g/g. The monomers are well cross-linked and the thermal stability of the polymer is excellent by using infrared spectrograph and thermogravimetry to characterize the structure and thermal stability of the bifunctional resin.

Key words: bifunctional resin; water and oil absorption; combined initiation and crosslinking system

本文编辑: 龚晓宁



(上接第 57 页)

Utilization of yam diosgenin industrial solid waste

ZHOU Xuan, ZUO Miao, DENG Guang-tian

(School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: We summarized the utilization methods of the residue generated by the traditional technology of extracting saponin from peltate yam rhizome, including manufacturing fuel, fertilizer, furniture materials, activated carbon, and cultivating edible fungi. Based on a comprehensive analysis of advantages and disadvantages of these methods, we proposed that using the residue to make carbon materials could be applied in agriculture and wastewater treatment, which has strong economic and technical feasibility and can be considered as an important approach of disposal and utilization of residue to yam diosgenin industry. In addition, the production of saponin using the direct separation technology can decrease the pressure on the environment and energy, showing a high level of cleaner production and being the development trend for saponin industry.

Key words: yam diosgenin; solid waste; comprehensive utilization; activated carbon; review

本文编辑: 龚晓宁