

利用硝酸纤维素合成高吸水性树脂

李 利 徐 斌 赵宝昌[#] 杨 栋[#]

(南京师范大学化学与环境科学学院 南京 210097 [#]南京理工大学化工学院 南京 210094)

摘 要 通过硝酸纤维素与丙烯酸盐共聚的反应方法, 以过期的火棉纤维和废胶棉制品为原料合成了高吸水性树脂, 并探讨了不同原料配比、不同引发剂、不同交联剂、不同中和剂对产物性能的影响。得到的产品吸蒸馏水率可达几十倍至近千倍自重, 吸生理盐水率可达数十倍自重, 吸醇率低。产品不具有易燃性。

关键词 硝酸纤维素 高吸水性树脂 丙烯酸

Preparation of Super Absorbent Resins with Nitrocellulose

Li Li, Xu Bin, Zhao Baochang[#], Yang Dong[#]

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

([#] College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

Abstract Copolymers of nitrocellulose(NC) and acrylic acid salt are synthesized as super absorbent resins(SAR) from waste NC fiber and NC products. The influences of such factors as composition of comonomers, initiator, crosslinking agent and neutralizer on the absorption capacity of the resins are also discussed. The optimum absorption capacity of the obtained SARs is 952g/g, 73g/g and 3g/g in distilled water, 0.9% NaCl solution and 50% alcohol solution respectively. The obtained SARs are not inflammable.

Key words Nitrocellulose, Super absorbent resin, Acrylic acid

硝酸纤维素(NC)是一种常用的化工原材料,它是纤维素的硝酸酯,一般含氮量在 10%~14% 左右^[1],其中含氮量较高的俗称为火棉,常用于制造无烟火药和胶质火药等;含氮量较低的俗称为胶棉,用于制造塑料和喷漆等。硝酸纤维素易燃,燃烧热也很高,因此硝酸纤维素及其制品在未得到正确保管的情况下,可归于危险品的行列,而废弃的硝酸纤维素制品如果得不到妥善的处理,则会成为火灾的隐患。

高吸水性树脂(SAR)是一种功能性高分子材料。与传统的吸水材料如海绵、纤维等相比,它具有自身数十倍乃至数千倍的超高吸水能力以及挤压也不失水的高保水能力,在日本被誉为 20 世纪 90 年代的新技术之一^[2]。高吸水性树脂应用广泛,在农业上可作为土壤保湿剂和无土栽培基^[3],工业上可作为阻水剂和堵漏剂,医疗卫生方面可用作止血材料、婴儿尿不湿、妇女卫生用品等,还可用作商业上的食品保鲜剂和储冷剂等。除此之外,高吸水性树脂还进入了建筑材料工业、交通运输、石油化工等领域,发展潜力巨大^[4~6]。

李 利 33 岁,副教授,博士,主要从事功能高分子及含能材料研究。

江苏省科技厅社会发展基金(BS00015)及南京师范大学材料科学重点实验室基金资助项目

2003-01-02 收稿

本文中,笔者以过期火棉纤维和废胶棉制品为原料,与丙烯酸盐共聚合成了高吸水性树脂,得到了吸水率达几十倍至近千倍的产品,并且消除了硝酸纤维素制品的易燃性。

1 实验部分

1.1 原料

NC 短纤维由原国营 475 厂生产,标称含氮量 $N\%=12.6$,现已存放 20 余年。用元素分析法测得其含氮量现为 $N\%=9.98$,折合取代度 $DS=1.95$ 。用凝胶色谱法测得其重均分子量为 $M_w=174300$ 。NC 塑料制品为废旧的“双喜”牌乒乓球。丙烯酸(AA)为化学纯,由上海试剂厂生产。

1.2 合成及测试方法

AA 加 NaOH 溶液中和得到丙烯酸盐溶液,NC、交联剂和引发剂,搅拌均匀。通氮保护,40℃ 下恒温 30min,75℃ 下聚合反应 2h,120℃ 烘干。

根据前人的工作经验^[7],这里 AA 的中和度控制在 80%,避免中和度过高引起单体剩余羟基过少,难以交联,以及中和度过低引起爆聚。交联剂的用量控制在 1%~5%左右。NC 短纤维在蒸馏水中分散成浆状,直接加入反应器中混合。NC 塑料制品则须先用丙酮浸泡,使其充分溶胀形成稀糊状,然后加入反应器中混合。

吸液率测定方法:将样品分割成 2~4mm 的小块(样品的强度和韧性普遍较大,难以粉碎),称取 0.2g 左右样品浸入 400mL 蒸馏水中,静置 4h,然后用 100 目尼龙袋滤出凝胶,称重后按下式计算吸液率:

$$\text{吸液率(g/g)} = (\text{吸水后凝胶重} - \text{样品原重}) / \text{样品原重}$$

用同样的方法测定其对 0.9% 的食盐水及 50% 乙醇溶液的吸收量。

样品中氮含量的测定使用了美国 P.E.公司的 PE 2400CHN 元素分析仪。样品热分析使用了美国 P.E.公司的 PE 7 型 DSC 分析仪,纯氮气气氛,升温速率 20℃/min。

2 结果与讨论

2.1 反应物配比对产品吸液能力的影响:

以 NC 短纤维为原料,以 $K_2S_2O_8^+NaHSO_3$ 为引发剂,环氧氯丙烷为交联剂(用量为 AA 量的 3%),反应物中 NC 与 AA 的配比从 1:20 递增至 1:1,所得产品的吸液率如表 1 所示:

表 1 反应物配比的影响
Tab.1 Effect of reactants' ratio

NC:AA	产品色态	吸水率/(g/g)	吸盐率/(g/g)	吸醇率/(g/g)
1:20	浅棕色粘弹性体	79	11	极少
1:10	浅棕色固体	78	10	极少
1:6	棕色固体,强度很大	105	12	极少
1:3	棕色固体	183	14	极少
1:1	浅棕色固体	177	7	极少

由表 1 可见,当反应物中 NC 的比例较低时,产物的吸水率也较低;反应物中 NC 的比例较高时,产物的吸水率也较高。这主要是因为 NC 的主链是由 *b-D* 葡萄糖经过缩聚的甙键连接

成的直链结构,具有较强的刚性,有利于共聚物分子在吸水后发生膨胀。此外其主链上所带有的极性取代基 $-\text{ONO}_2$ 和 $-\text{OH}$ 也有良好的亲水作用。如果反应物中 NC 的比例偏低,则丙烯酸盐在 NC 链上的接枝密度就比较大,接枝链间的交联密度也比较大,不利于水的进入,因此吸水率偏低。另外较大的接枝密度还有可能引起 NC 链上亲水性侧基的 $-\text{ONO}_2$ 脱除,进一步降低产物的吸水能力。这一点可以从图 1 的结果推断出来。图 1 显示了共聚物中氮含量随反应物中 NC 与 AA 比例变化的关系。由图可见,共聚物中氮含量与反应物中 NC 与 AA 比例基本上是线性的正比关系。但是如果画一条经过原点及前两个数据点的对照线,就可以发现随着反应物中 NC 比例的增高,实验点越来越明显地高于对照线上对应的点。这说明当反应物中 NC 比例较低时,共聚物中实际的氮含量比理论上的要小。

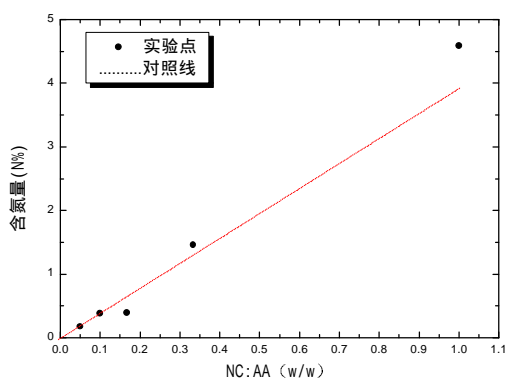


图 1 共聚物中氮含量随反应物中 NC 与 AA 比例变化的关系
Fig.1 Relationship between N% in polymer and NC:AA in reactants

而另一方面,反应物中 NC 的比例较低时,较大的交联密度使共聚物吸水后形成的凝胶具有较好的强度;相反反应物中 NC 的比例较高时,其共聚物水凝胶的强度就比较低。实验中发现,当反应物中 NC 与 AA 的比例低于 1:6 时,共聚物吸水后形成的凝胶都是具有一定形状的固体;而当 NC 与 AA 的比例高于 1:3 时,其共聚物的水凝胶即形成半流动状态。

由此可以得出结论:如果希望得到具有良好的吸水能力,同时吸水后凝胶又有较好的强度的共聚产物,则反应物中 NC 的比例既不能过高也不能过低,一般控制其与 AA 的比在 1:6~1:3 为好。另由表 1 结果可见,所得共聚物的吸盐和吸醇能力都比较低,这是因为 NC 与丙烯酸盐经简单共聚得到的产物基本上是纯离子型吸水剂,其吸液能力受电解质影响较大。如要提高其吸盐和吸醇能力,则需在配方及工艺上有所改进。

2.2 引发剂的影响

以 NC 短纤维为原料,以环氧氯丙烷为交联剂(用量为 AA 量的 3%),反应物中 NC 与 AA 的配比保持为 1:6,分别以 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NaHSO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ 、 $\text{KMnO}_4\text{-NaHSO}_3$ 及硝酸铈铵作为引发剂,所得产品的吸液率如表 2 所示。

由表 2 可知, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NaHSO}_3$ 的引发效果较好。值得一提的是,硝酸铈铵是纤维素类接枝反应中常用的引发剂,在此却没有起到好的效果。这可能与其引发机理^[7]有很大的关系: $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NaHSO}_3$ 的引发机理是通过氧化还原反应产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}-\text{OH}$ 自由基,以其夺取 NC 主链葡萄

糖环 3 位上的 H, 将其引发成初级自由基, 再引发单体丙烯酸盐进行聚合; 而 Ce^{4+} 引发机理的则不同, Ce^{4+} 要与纤维素主链上的葡萄糖环配位, 使葡萄糖环 2、3 位上两碳原子中的一个被氧化, 碳链断开, 未被氧化的羟基碳原子上产生一个初级自由基, 再引发单体丙烯酸盐进行聚合。这一机理在作用于 NC 链时很可能会由于侧基- ONO_2 的阻碍而不能发生。

表 2 引发剂的影响
Tab.2 Effect of initiators

引发剂	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-NaHSO}_3$	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$	$\text{KMnO}_4\text{-NaHSO}_3$	硝酸铈铵
产品色态	白色半透明固体	棕色固体	棕色固体	白色粉饼状固体
吸水率(g/g)	214	105	极少	极少
吸盐率(g/g)	10	12	极少	极少
吸醇率(g/g)	极少	极少	极少	极少

2.3 交联剂的影响

以 NC 短纤维为原料, 以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ 为引发剂, 反应物中 NC 与 AA 的配比保持为 1:6, 分别以甘油、聚乙二醇 400、环氧氯丙烷的乙醇溶液作为交联剂(用量为 AA 量的 3%), 所得产品的吸液率如表 3 所示

表 3 交联剂的影响
Tab.3 Effect of cross-linking agents

交联剂	甘油	聚乙二醇 400	环氧氯丙烷的乙醇溶液
产品色态	灰白色固体	棕色固体	白色固体
吸水率(g/g)	330	510	133
吸盐率(g/g)	32	35	10
吸醇率(g/g)	3	5	极少

由表 3 可知, 聚乙二醇的交联效果较好。这主要是因为聚乙二醇的分子链比较长, 形成的交联网络较为疏松, 水分子容易进入。使用甘油作交联剂的效果也不错。以聚乙二醇和甘油作交联剂的产品, 其吸盐率都较以环氧氯丙烷为交联剂的产品提高了 3 倍以上, 这很可能是由于用多元醇作交联剂时, 向产物中引入了更多亲水性的一OH, 从而在提高了产物吸水性的同时, 也增大了产物的耐盐性。另外, 从表 3 还可以看到, 以环氧氯丙烷的乙醇溶液作交联剂比单纯用环氧氯丙烷作交联剂所得产品的吸水性有小幅的提高, 但吸盐能力上没有明显变化。

2.4 中和试剂的影响

以 NC 短纤维为原料, 以甘油为交联剂(用量为 AA 量的 3%), 以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ 为引发剂, 反应物中 NC 与 AA 的配比保持为 1:6, 分别以 KOH、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SiO_3 、NaOH 溶液将 AA 中和至 pH 为 6~7, 共聚所得产品的吸液率如表 4 所示

表 4 中和剂的影响
Tab.4 Effect of neutralizing agents

中和剂	KOH 溶液	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液	Na_2SiO_3 溶液	NaOH 溶液
产品色态	棕色固体	棕黑色蜡状固体	白色固体, 较软	灰白色固体
吸水率(g/g)	40	7	溶解	330
吸盐率(g/g)	5	极少	溶解	32
吸醇率(g/g)	极少	极少	极少	3

从表中结果可见, 用 NaOH 作中和剂最为合适。

2.5 原材料及其处理方法的影响

以 NC 塑料制品(废乒乓球)为原料, 将原料用丙酮浸泡成稀糊状, 以环氧氯丙烷的乙醇溶液为交联剂(用量为 AA 量的 3%), 以 H_2O_2 - NaHSO_3 为引发剂, 反应物中 NC 与 AA 的配比保持为 1:6, 用 NaOH 溶液将 AA 中和至 pH 为 6~7, 共聚所得产品的吸液率为: 吸水率 952g/g, 吸盐率 73g/g, 吸醇率 3g/g。产品的吸水和吸盐能力都较有 NC 短纤维制的的产品有大幅度的提高。这既可能是因为两种 NC 原料的结构和含氮量不同, 也可能是因为丙酮溶剂的引入使产品发生改性造成的。

2.6 产品的保水性和稳定性

选取吸水率在 100g/g 以上的产品, 将其饱和吸水后的凝胶放在电热鼓风干燥箱中进行烘干, 然后称重。发现在 120°C 下烘干 4h, 样品的平均失水率低于 20%; 在 100°C 下烘干, 每天烘 9h, 连续烘两天, 样品的平均失水率在 50% 左右。这说明产品的具有较好的保水能力。

将上述产品的饱和吸水凝胶在室温下静置, 凝胶在两个月内基本上保持原有的体积和强度。两个月后, 部分凝胶开始逐渐稀化。

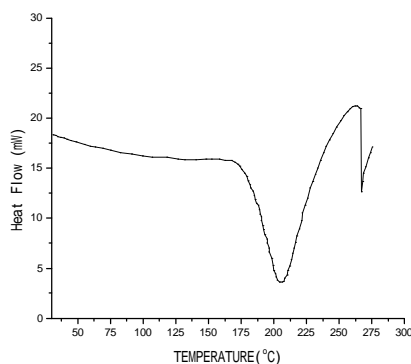


图 2 NC 原料(废乒乓球)的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curve of NC

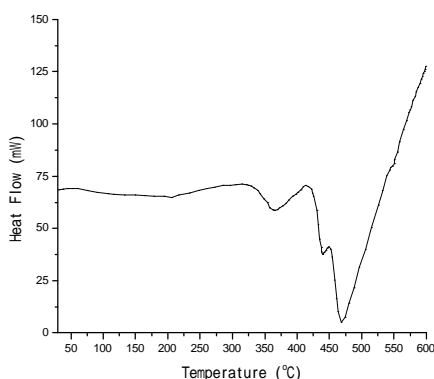


图 3 产品的 DSC 曲线
Fig.3 DSC curve of the polymer

为测试产品的热稳定性, 对上述产品进行了 DSC 分析。图 3 和图 2 显示了由废乒乓球为原料合成的产品及其废乒乓球原料的 DSC 分析结果。由图 2 可见, NC 原料在 162.6°C 时开始放热分解, 在 208.3°C 达到放热速率最大值。而图 3 表明, 产品的第一个主要放热峰出现在 310~410°C, 放热速率最大值则出现在 465.8°C。这说明产品的热稳定性较 NC 原料有了大幅度的提高, 产品不再具有易燃性。

3 结论

通过硝酸纤维素与丙烯酸盐共聚的反应方法, 可以以过期的火棉纤维和废胶棉制品为原料合成高吸水性树脂。在适当的反应条件下, 得到的产品吸蒸馏水率可达几十倍至近千倍自重, 吸生理盐水率可达数十倍自重, 并且产品不具有易燃性。

参考文献

- [1] 王 箴. 化工辞典. 北京: 化学工业出版社, 1993.
- [2] 土田英俊. 化学装置(日), 1987, 20(2): 01.
- [3] 中村道德. 化学工业时报, 第 1698 号(1979 年 11 月 25 日).
- [4] 吴靖嘉, 柳明珠. 科学 经济 社会, 1987, 5(2): 77.
- [5] 胡承曦. 水溶液聚合物及高吸水性树脂技术与市场. 北京: 中国化工信息中心, 1995: 220~225.
- [6] 林润雄, 王基伟. 高分子通报, 2000, (2): 85~93.
- [7] 邹新禧. 超强吸水剂. 北京: 化学工业出版社, 1991.