

丙烯酸系四元共聚耐盐性高吸水树脂的合成

周爱军,付艳梅,彭旭,万香港,钟毅,江学良

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘要:以丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)和二甲基-二烯丙基氯化铵(DMDAAC)为单体,采用反向悬浮聚合法,以过硫酸钾(KPS)为引发剂,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,Span80为分散剂,在环己烷连续相下进行四元共聚,制备出了耐盐性高吸水树脂。研究了丙烯酸和丙烯酰胺不同配比对吸水率的影响,实验结果表明:当AA:AM=4:1时,在蒸馏水、0.9%(质量分数)的NaCl溶液、2%(质量分数)的NaCl溶液、5%(质量分数)的NaCl溶液中的最大吸水量分别为500 g/g、200 g/g、150 g/g、60 g/g。通过与传统三元共聚树脂(AA/AMPS/DMDAAC)的红外分析(FT-IR)和热重分析(TG)比较,表明几种单体产生了交联,且有较好的协同作用;并对四元共聚产物进行了粒度测试及扫描电镜分析(SEM),确定了其微观形貌。

关键词:高吸水性树脂的制备;反相悬浮聚合;吸水倍率

中图分类号:TQ322.4

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.05.001

0 引言

高吸水性树脂(Super Absorbent Resin, SAR)是一种低交联空间网状结构的新型功能高分子材料^[1],能够吸收比自身重几百倍甚至上千倍的水,广泛应用于人们日常生活及工农业生产的各个行业和领域^[2-3]。但SAR在应用中也存在一些不足之处,其中最典型的就SAR的耐盐性能较差,对离子较敏感,吸收盐水的的能力只有吸收蒸馏水的10%甚至更少^[4-8]。

本研究以丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)和二甲基-二烯丙基氯化铵(DMDAAC)为共聚单体进行四元共聚,在不需要紫外光照射等^[9]反应条件下制备出多元耐盐性高吸水树脂,着重考察了丙烯酸与丙烯酰胺的配比对树脂吸水性的影响。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

1.1.1 实验原料 丙烯酸(AA),化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;丙烯酰胺(AM),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司生产;阳离子水(DMDAAC),分

析纯,无锡飞达化工厂生产;N,N'-亚甲基双(丙烯酰胺)(MBA),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;过硫酸钾($K_2S_2O_8$),分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;氢氧化钠(NaOH),分析纯,武汉联碱厂生产;环己烷,分析纯,天津市博迪化工有限公司生产;Span-80,AR,天津市福晨化学试剂厂生产;氯化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;甲醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.1.2 实验仪器 D-8401多功能搅拌器,天津市华兴科学仪器厂生产;WM2K-01温度指示温控仪,上海华晨化学设备有限公司生产;DHG-9070A电热恒温干燥箱,巩义市予华仪器有限责任公司生产;Nicolet Magna-IR750红外分析仪,美国Nicolet(尼高力)公司生产;STA409PC热重分析仪,NETZSCH公司生产;Nicomp 380ZLS型激光粒度分析仪,美国PSS. NICOMP公司生产;HitachiS-530扫描电子显微镜,JSM-5510LV型,日本JEOL公司生产。

1.2 高吸水树脂的制备

在装有球形回流冷凝管、温度计、感温探头和搅拌器的250 mL三口烧瓶中加入适量环己烷和Span-80进行搅拌,并水浴升温至66℃恒温。将已经配置好的单体溶液[AA(用NaOH部分中和)、

收稿日期:2012-01-12

基金项目:国家自然科学基金项目(507737);湖北省科技攻关项目(2002AA07B02)

作者简介:周爱军(1965-),男,湖北武汉人,副教授,硕士研究生导师。研究方向:材料加工。*通信联系人

AM、AMPS、DMAAC], 和刚好溶于去离子水的适量 MBA 和 KPS 溶液混合均匀, 通过衡压漏斗逐滴加入三口烧瓶中. 恒温 1 h, 升温到 72 ℃ 反应 1 h, 然后升温至 74 ℃, 恒温 2 h. 将所得凝胶状产物于烧杯中用甲醇充分洗涤后抽滤, 滤饼在 80 ℃ 下的真空干燥箱中干燥磨细, 最终得到的白色粉末即为产品.

1.3 性能表征

吸液测试

在室温条件下, 准确称取样品 W_0 g (约 0.5 g) 装入自制的 74 微米孔径的纱布袋中, 将袋子完全浸入装有适量蒸馏水和各种浓度的盐质量分数 (0.9%、2%、5% 的 NaCl 溶液) 的烧杯中, 一段时间待吸饱后, 将纱布袋悬空晾干至没有水滴出, 称量凝胶质量为 W_∞ g, 根据 Flory 弹性凝胶理论^[10] 可计算出吸水量:

$$Q_\infty = \frac{W_\infty - W_0}{W_0} (g/g)$$

式中 Q_∞ 为高吸水树脂的饱和吸水倍率, W_0 为吸水前高吸水树脂的质量, W_∞ 为吸水膨胀饱和后高吸水树脂凝胶的质量.

2 结果与讨论

2.1 AA 与 AM 不同配比在不同浓度盐水中的吸水性

图 1 中可知在不同浓度 NaCl 溶液中, AA: AM 为 4:1 时吸水量最大. 共聚物中随着单体中 AM 质量分数减少, 树脂的吸收盐倍数逐渐减小. 因为丙烯酰胺是非离子性单体, 在水中几乎不电离, 受外界离子的影响较小, 耐盐性较强, 而且不同亲水基团之间存在协同效应, 使得样品吸水率提高其最大值是在单体 AM 质量分数为 20%, 这是非离子单体参与共聚的结果. 因为部分中和的聚丙烯酸为阴离子型聚电解质, 湿态下反离子的解离和大分子离子链上相反电荷对反离子的吸引处于平衡状态中, 但在离子链周围的反离子浓度要高于在吸水树脂中游离水主体的浓度, 形成渗透压. 加入丙烯酰胺共聚后, 由于非离子基团酰胺基的吸水机理主要依靠基团的亲水作用, 因而交联网络的膨胀受盐离子浓度的影响减小, 从而使耐盐性有所提高. 因此, 在适宜的共聚组成下, 分子链上两种亲水性基团—COOH 和—CONH₂ 之间的相互协同作用最佳, 达到最大的吸盐能力. 对比五种配比得出结论: 当 AA: AM = 4:1 时, SAR 的吸水性和耐盐性最佳.

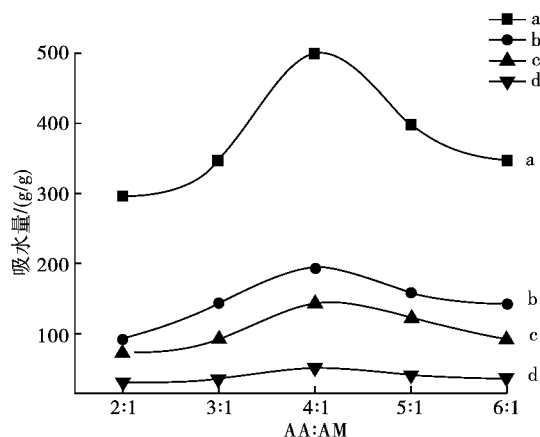


图 1 不同配比 SAR 在各种浓度溶液中的吸水率

Fig. 1 Different ratio of SAR in the solution of various concentrations of water absorption

注: a - 蒸馏水, b - 质量分数 0.9% 的 NaCl 溶液, c - 质量分数 2% 的 NaCl 溶液, d - 质量分数 5% 的 NaCl 溶液.

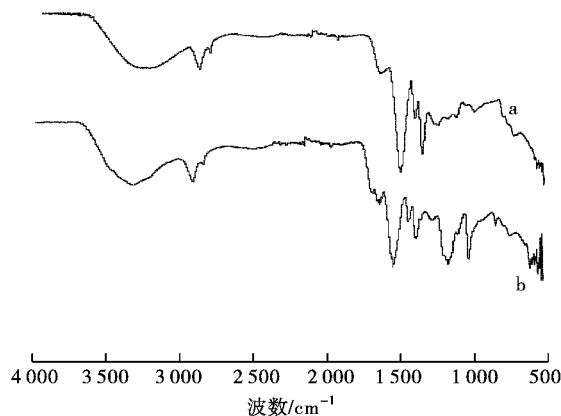


图 2 SAR 的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR Spectrum of SAR

注: a - 三元树脂; b - 四元树脂.

2.2 SAR 的红外分析

四元树脂红外光谱图与三元树脂相比可知 (见图 2): 在 3400 cm⁻¹ 附近为—CONH₂ 或—OH 的伸缩振动吸收峰, 且在四元树脂图谱中得到增强; 在 1554 cm⁻¹ 附近为—COO 的伸缩振动吸收峰, 且三元树脂中的吸收峰明显强于四元; 四元树脂在 1405 cm⁻¹ 附近多出的峰为 C—N 伸缩振动吸收峰, 这说明 AM 充分键接进主链; 在 3430 cm⁻¹ 左右的—OH 的伸缩振动的吸收峰强度变窄且弱, 2923、2856、1641 cm⁻¹ 处的吸收峰强度变化尤其明显, 这是由于长时间的高温烘干使分子内结合水的量减小; 675 ~ 990 cm⁻¹ 附近是烯烃的平面外弯曲振动, 所以 675 ~ 990 cm⁻¹ 附近有较多的振动峰出现. 另外 1350 cm⁻¹ 附近为硝基化合物伸缩振动. 综上可知, 四元树脂为 AA、AM、AMPS、DMAAC 的共聚物.

2.3 SAR 的 TG 分析

SAR 的热失重主要在三个温度台阶范围内. 第一个台阶是三元树脂 0 ~ 346 °C、四元树脂 0 ~ 295.7 °C. 这个阶段主要是水分和一些不稳定成分的散失以及 SAR 的热分解,失重率分别是 19.8%、13.9% ;

第二个温度台阶范围三元树脂在 346 ~ 469.6 °C、四元树脂在 295.7 ~ 439.4 °C,此温度范围内 SAR 的大分子开始热分解,SAR 是三维网络低交联结构分子,主要发生的是脱羧反应、交联键断裂、侧链分解等降解反应. 失重率分别是 52.9%、44.6% ;

第三个温度台阶范围是三元树脂在 469.6 ~ 800 °C、四元树脂在 439.4 ~ 800 °C,分解较慢. 这是因为主链分解到 800 °C 已基本结束,灰分分别是 31.1%、11.1% .

从图 3 可知,三元树脂的热稳定温度为 346 °C 以下,而四元树脂的热温度为 295.7 °C 以下. 从三元树脂开始分解的温度比四元树脂高,三元树脂的灰分比四元树脂多表明,加入单体 AM 使四元树脂的稳定性较三元数值差.

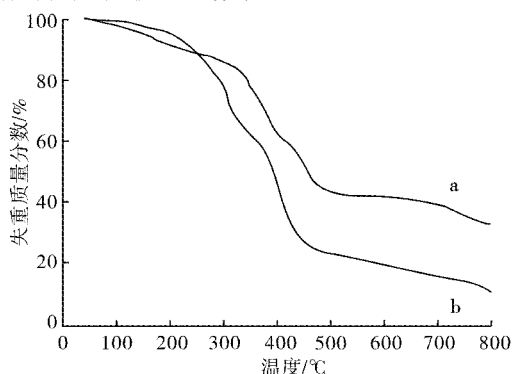


图3 SAR 的 TG 曲线

Fig.3 TG analysis of SAR

注:a-三元树脂;b-四元树脂.

2.4 SAR 的粒度分析

从测试图(见图4)可知:该四元树脂的粒度分布,其平均粒径为 155.6 nm,且样品的三种平均值较为接近,曲线重合度较高,说明样品粒度较均匀. 粒径较小,微球与水的接触面积较大,吸水速度就越快,粒径小时吸水量较大,微球之间排列紧密,颗粒之间毛细管的吸水作用较强,能在球与球之间保持更多的自由水. 从照片也不难看出,SAR 颗粒之间相互作用力较强,易团聚.

2.5 SAR 的 SEM 分析

从 SAR 的显微扫描电镜图(见图5)可知该四元树脂的粒度分布,其平均粒径为 155.6 nm,且样品的三种平均值较为接近,曲线重合度较高,说明

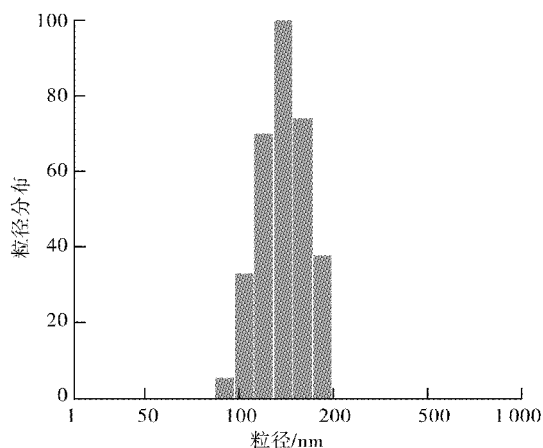


图4 SAR 的粒度分析图

Fig.4 SAR granularity analysis diagram

样品粒度较均匀. 粒径较小,微球与水的接触面积较大,吸水速度就越快,粒径小时吸水量较大,微球之间排列紧密,颗粒之间毛细管的吸水作用较强,能在球与球之间保持更多的自由水. 从照片也不难看出,SAR 颗粒之间相互作用力较强,易团聚.

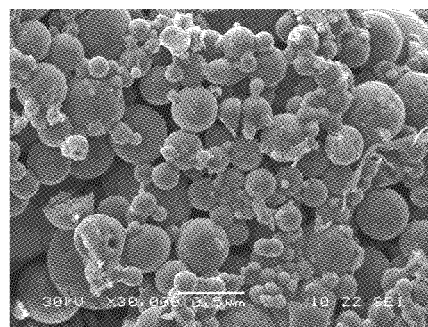


图5 SAR 的 SEM 分析

Fig.5 SEM analysis photograph of SAR

3 结 论

a. AA/AM/AMPS/DMDAAC 四元共聚制得耐盐性高吸水树脂,分别对其在蒸馏水、质量分数 0.9% 的 NaCl 溶液、质量分数 2% 的 NaCl 溶液、质量分数 5% 的 NaCl 溶液中进行吸水性测试,结果表明:当 AA:AM(质量比) = 4:1 时,在各种浓度盐溶液中吸水性均达到最佳.

b. 通过红外和 TG 分析确定了共聚物的基本结构的确为四元共聚产物,同时进行粒度和 SEM 分析确定其微观结构及分散性.

参考文献:

- [1] Lee W, Wu R. Superabsorbent polymeric Materials. 1. Swelling behaviors of Crosslinked poly (sodium acrylate - co - hydroxyethyl methacrylate) in Aqueous salt solution [J]. Journal of Applied Polymer Science,

- 1998, 62(7): 1099 - 1114.
- [2] 陈创前, 蔡会武, 章结兵, 等. 互穿网络耐盐性高吸水树脂的制备与表征[J]. 化工新型材料, 2008, 36(8): 108 - 110.
- [3] 高锦章, 朱文娟, 李岩, 等. 辉光放电电解等离子体引发制备三元共聚耐盐性高吸水树脂[J]. 西北师范大学学报, 2010(1): 70 - 74.
- [4] 王月珍, 周柳茵, 邵华德, 等. 耐盐性高吸水树脂的制备及其性能研究[J]. 功能材料, 2007, 38(A09): 3375 - 3377.
- [5] 葛艳蕊, 张炳烛, 冯薇, 等. 耐盐性高吸水树脂的反相悬浮制备过程及其结构表征[J]. 日用化学工业, 2007, 37(1): 20 - 23, 27.
- [6] 马松梅, 柳明珠, 曹丽歆, 等. 丙烯酸盐与丙烯酰胺共聚制备耐盐性高吸水树脂[J]. 功能高分子学报, 2003, 16(4): 502 - 506.
- [7] 张宇, 叶华, 赵建青, 等. 耐盐性高吸水树脂的研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2003, 32(3): 42 - 47.
- [8] 默丽敏, 王锡臣, 项爱民. 耐盐性高吸水树脂的合成研究[J]. 现代塑料加工应用, 2000, 12(2): 21 - 23.
- [9] 谭德新, 王艳丽, 吉小利, 等. 紫外辐射法合成四元共聚高吸水性树脂及其性能研究[J]. 精细石油化工, 2010, 27(5): 65 - 68.
- [10] Flory P J. Principles of polymer chemistry[M]. Amation; World Publishing Company, 2003: 672.

Synthesis of acryli quaternary salt-tolerant superabsorbent resin

ZHOU Ai-jun, FU Yan-mei, PENG Xu, WAN Xiang-gang, ZHONG Yi, JIANG Xue-liang

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The AA-AM-AMPS-DMDAAC four component copolymer of salt-tolerant superabsorbent resin with high absorbability in saline and high absorption rate was synthesized by inverse suspension copolymerization, with Cyclohexane as dispersing medium, Span-80 as dispersing agent, $K_2S_2O_8$ as initiator, N, N-Methylenebisacrylamide as cross-linking agent. The effects of different mass ratio between acrylic acid and acrylamide on water absorption were studied, and the results show that when the mass ratio is $m(AA):m(AM) = 4:1$, the salt-resistant superabsorbent resin has the best water absorbing capacity, the swelling capacity of pure water, 0.9% NaCl solution, 2% NaCl solution and 5% NaCl solution is found to be $500\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, $200\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, $150\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ and $60\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Compared to traditional multigroup-cooperated superabsorbent resin(AA/AMPS/DMDAAC) by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Thermogravimetric analysis (TG), these monomers have linked each other and the function groups have cooperated effectively; microscopic morphology of quaternary product are determined by particle size measurement and scanning electron microscopy (SEM).

Key words: synthesis of superabsorbent resin; inverse suspension copolymerization; water absorbent ration

本文编辑:张 瑞