

复合交联剂型高吸水树脂的超声制备与性能研究

谭德新¹, 王艳丽², 徐国财¹, 徐霞玲¹ (1. 安徽理工大学化学工程学院, 安徽淮南 232001;
2. 安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽淮南 232001)

摘要:以 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (NMBA) 和聚乙二醇 (PEG) 为复合交联剂, 以丙烯酸 (AA)、丙烯酰胺 (AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 为单体, 在无任何助剂下超声辐射合成 AA/AM/AMPS 共聚高吸水性树脂, 研究了反应条件对树脂吸水倍率的影响, 并对树脂的吸水性能进行了测试, 用红外光谱 (FT-IR) 和 AFM 对树脂的结构和表面形态进行了表征。结果表明: 在优化条件下合成的高吸水性树脂其吸蒸馏水和生理盐水分别为 1 342 g/g 和 92 g/g; 表征分析证实, 复合交联剂通过化学交联和物理交联的协同作用可以有效改善树脂的凝胶强度、耐热性、保水性和再生性。

关键词: 丙烯酸; 丙烯酰胺; 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸; 超声辐射; 高吸水性树脂

中图分类号: TQ 630.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4312(2009)03-0041-04

Preparation of Superabsorbent Resin with Mixed Crosslinkers via Ultrasonic Irradiation and Its Performance

Tan Dexin¹, Wang Yanli², Xu Guocai¹, Xu Xialing¹

(1. Institute of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China;

2. Institute of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China)

Abstract: Using *N,N*-methylene-bis-acrylamide (NMBA) and polyethylene glycol (PEG) as mixed crosslinkers, a superabsorbent resin copolymer with acrylic acid (AA), acrylamide (AM) and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) as monomers was prepared by ultrasonic irradiation without any additives. The influence of reaction conditions on water absorbency was investigated and the absorbency of resin was tested. The molecular structure and surface morphology were characterized by FT-IR and AFM respectively. The results showed that the absorbing power was 1 342 (g/g) for distilled water and 94 (g/g) for saline solution in the optimum conditions. The gel intensity, water retention, reuses and heat resistance were improved by synergistic chemical and physical crosslinking of mixed crosslinkers.

Key Words: acrylic acid; acrylamide; 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid; ultrasonic irradiation; superabsorbent resin

0 引言

高吸水性树脂是 20 世纪 60 年代出现的新功能高分子材料, 其特殊性能和应用前景吸引着国内外学者的普遍关注, 被广泛应用于农业、林业、卫生用品、工业脱水剂、医用材料、水凝胶等材料^[1], 在近年来的文献报道中, 由传统引发剂引发的水溶液聚合^[2-4]、悬浮聚合^[5-6]是目前制备高吸水性树脂普遍采用的方法, 而对于其他的聚合方法研究的较少。葛华才等^[7]在无引发剂下, 用微波法辐射合成壳聚糖-丙烯酸高吸

水性树脂; 燕青芝等^[8]以过硫酸铵为引发剂, 采用波聚合制备淀粉接枝丙烯酸钠/丙烯酰胺高吸水性树脂; 阮维青^[9]等采用 UV 光聚合法, 以 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮为引发剂, 合成了丙烯酸/丙烯酸钠高吸水性树脂; Sanju Francis 等^[10]用⁶⁰Co-射线在常温下辐射制备了丙烯酸类高吸水性树脂, 而利用超声辐射技术合成高吸水性树脂目前尚未见报道。

本文借助超声波的分散、引发作用, 以丙烯酸、丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸为单体, *N,N*-亚甲基双丙烯

[基金项目] 教育部科技基金重点项目 (No. 206064); 安徽省自然科学基金 (No. 050440907); 安徽省教育厅自然科学基金 (No. 2005kj015zd); 安徽理工大学引进人才基金 (2007yb86)。

作者简介: 谭德新 (1977—), 男, 硕士, 主要从事高吸水性树脂的合成及改性研究。

酰胺和聚乙二醇为复合交联剂,在无引发剂和氮气保护情况下超声辐射合成 AA/AM/AMPS共聚高吸水性树脂,为合成高吸水性树脂提供了一种高效、清洁、简便的新方法。

1 实验

1.1 实验原料及仪器

丙烯酸(AA):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;丙烯酰胺(AM):分析纯,天津市福晨化学试剂厂;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS):工业品,山东寿光联盟精细化工有限公司;聚乙二醇(PEG)(相对分子质量分别为:800,1 000,1 500,4 000,6 000):化学纯,国药集团化学试剂有限公司;*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA):化学纯,曹杨第二中学化工厂。

KQ5200DE型数控超声波清洗器(200 W):昆山市超声仪器有限公司;VECTOR 33傅里叶变换红外光谱仪:德国 Bruker公司;CSPM5000扫描探针显微镜:本原纳米仪器发展有限公司。

1.2 高吸水性树脂的制备

在 50 mL 的烧杯中将一定量的 AMPS、AA 溶于蒸馏水中,用 10 mol/L NaOH 溶液调 pH 值,再依次加入适量的 AM、NMBA,混合均匀后密封放入超声清洗器中反应,控制温度在 (40 ±5),反应一段时间后制得透明状凝胶树脂,干燥,粉碎即得粗产品。将粗产品放入蒸馏水中,在常温水浴下搅拌约 3 h,过滤、干燥、粉碎后即得纯化产品,树脂吸水性能的测试按相关文献 [5] 测得。

2 结果与讨论

2.1 单体比对树脂吸水倍率的影响

固定 pH 值为 2.25, $n(\text{NMBA}) : n(\text{PEG}) = 1 : 1$,交联剂含量为单体质量的 0.015%,其中 PEG 相对分子质量为 1 500。不同单体比对树脂吸水倍率的影响见图 1。

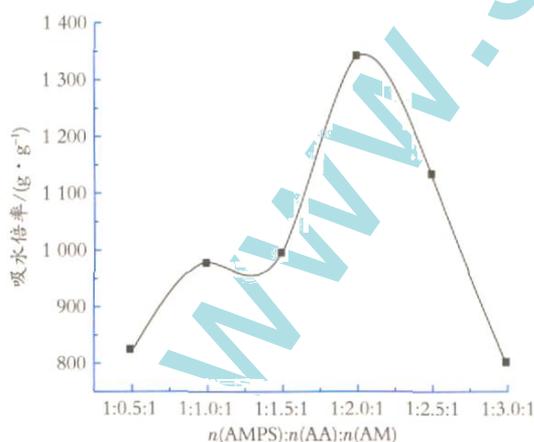


图 1 单体比对吸水倍率的影响

Fig 1 Influence of monomer ratio on water absorbency

由图 1 可见, $n(\text{AMPS}) : n(\text{AA}) : n(\text{AM}) = 1 : 2 : 1$ 时,树脂吸水倍率最大 (1 342 g/g)。这主要由于开始时随着 AA 含量的增加,网络中阴离子 ($-\text{COO}^-$ 和 $-\text{SO}_3^-$) 的含量增加,电荷密度较大,聚合物链之间排斥力增大,渗透压增加,吸水倍率

增大;当 AA 的含量增加到一定程度时,继续增加 AA,相对的 AMPS、AM 的用量就过少,导致可溶部分增多,吸水倍率下降。

2.2 反应体系 pH 值对树脂吸水倍率的影响

改变反应体系 pH 值,其他反应条件同 2.1。pH 值对树脂吸水倍率的影响见图 2。

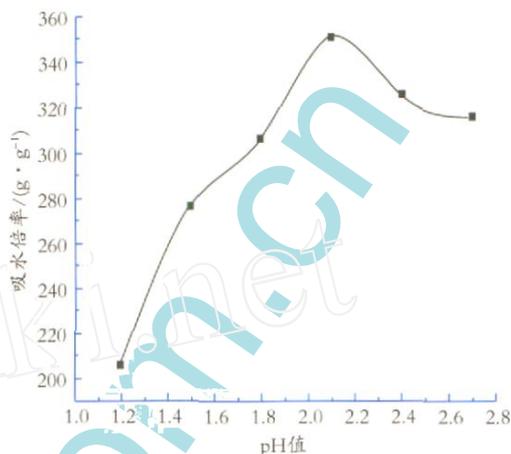


图 2 pH 值对树脂吸水倍率的影响

Fig 2 Influence of pH value on water absorbency

从图 2 中可以看出,树脂的吸水倍率随着 pH 值的增大而先增大后减小。pH 值较低时,一方面由于溶液中含有大量的 H^+ ,使得聚合物中酰胺基部分以 $[\text{CONH}_3]^+$ 形式存在,显示出一定的阳离子性,与高分子链上的磺酸根存在一定的作用力,使得高分子网络成卷曲状态,无法伸展;另一方面由于丙烯酸的活性大于丙烯酸盐,当丙烯酸含量高时,聚合速度快,易形成高度交联的聚合物;同时低相对分子质量的聚合物增多,聚合物的溶解性增加,三者共同作用导致树脂的吸水量变小;同样当 pH 值过高时,一方面由于溶液中磺酸根较多,相互排斥力较大,使聚合不充分,网络结构较松散,另一方面溶液中钠盐含量增加,水溶性增加,导致吸水量较低,综合以上分析较适宜的 pH 值为 2.25。

2.3 交联剂用量对树脂吸水倍率的影响

改变交联剂用量,其他反应条件同 2.1,交联剂的加入量对树脂的吸水倍率影响如图 3、图 4。

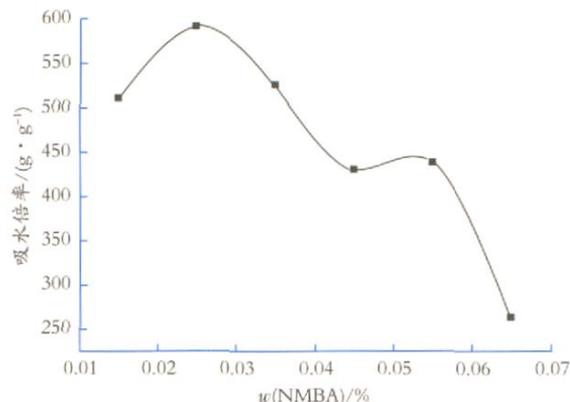


图 3 NMBA 用量对树脂吸水倍率的影响 (PEG 2%)

Fig 3 Influence of NMBA dosage on water absorbency

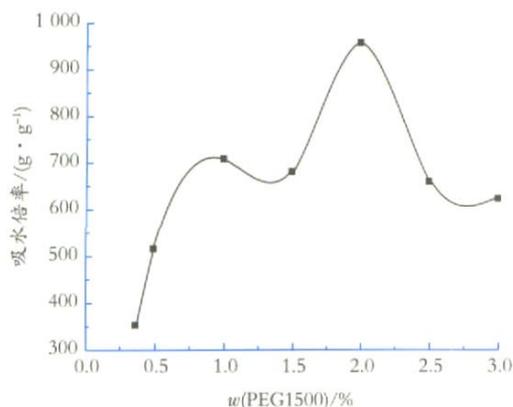


图 4 PEG用量对树脂吸水倍率的影响 (NMBA 0.025%)

Fig 4 Influence of PEG dosage on water absorbency

由图 3和图 4可看出,随着交联剂用量的增加,树脂吸水倍率先增大后减小。这主要是由于交联剂的加入起到了交联点的作用,NMBA充当化学交联剂,含量少时交联反应不完全,交联度小,网络结构不明显,树脂的吸水能力差;当交联剂用量继续过多时,交联度过大,树脂网络结构变的较紧密,使水分子难以进入,吸水能力呈下降趋势。而 PEG充当物理交联剂,PEG的加入导致了大分子链之间缠绕加剧,利于凝胶网络的生成,提高了溶胀性能;随着 PEG相对分子质量的提高,这种缠绕进一步加剧,导致生成的网格变得致密,溶胀性能下降,较适宜的 NMBA用量为 0.025%,PEG为 2% (单体质量分数)。

2.4 PEG相对分子质量对吸水倍率的影响

表 1 为 PEG相对分子质量对吸水倍率的影响。

表 1 不同相对分子质量的 PEG对树脂吸水倍率的影响

Table 1 Influence of PEG molecular weight

	PEG相对分子质量				
	800	1 000	1 500	4 000	6 000
吸水倍率 / (g·g ⁻¹)	1 084	1 029	592	557	364

由表 1的数据显示可以看出,PEG的相对分子质量对树脂的吸水倍率有很大的影响,PEG的相对分子质量越小吸水倍率越大。这可能是由于 PEG是长链大分子,相对分子质量越大,在树脂的网络中越容易发生缠结,在共聚网络中有效的穿插越困难,交联效果变差,吸水倍率降低。

3 性能及结构表征

3.1 树脂的耐热性能测定

取 0.05 g高吸水性树脂,置入温度分别为 30、40、50、60、70、80、90 的盛有 200 mL 蒸馏水的烧杯中,静置 2 h,测其吸水倍率,见图 5。结果发现,在 60 的环境中,吸水树脂的吸水倍率高达 750 g/g。

3.2 树脂的反复吸液性能测定

树脂反复吸液能力见表 2。

由表 2的数据可以看出该树脂在经过几次吸液后,仍然具有较高的吸液率,说明该树脂的再生性很好,可反复使用。

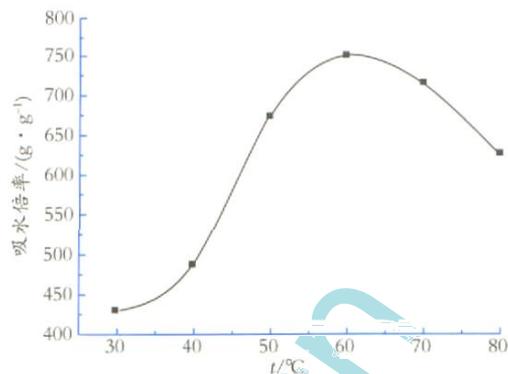


图 5 不同温度下高吸水树脂的吸水倍率

Fig 5 Water absorbency varied with temperature

表 2 树脂的反复吸液能力测试

Table 2 Liquid absorbency performance of resin

吸液倍率 / (g·g ⁻¹)	吸液次数				
	1	2	3	4	5
	576	564	655	648	663

3.3 树脂的红外分析

产物在蒸馏水中多次提纯除去均聚物及残留单体后,用傅里叶变换红外光谱仪 (KBr压片)对其共聚物进行结构表征,见图 6。

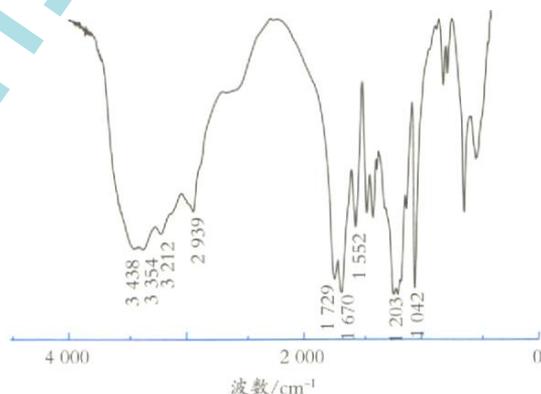


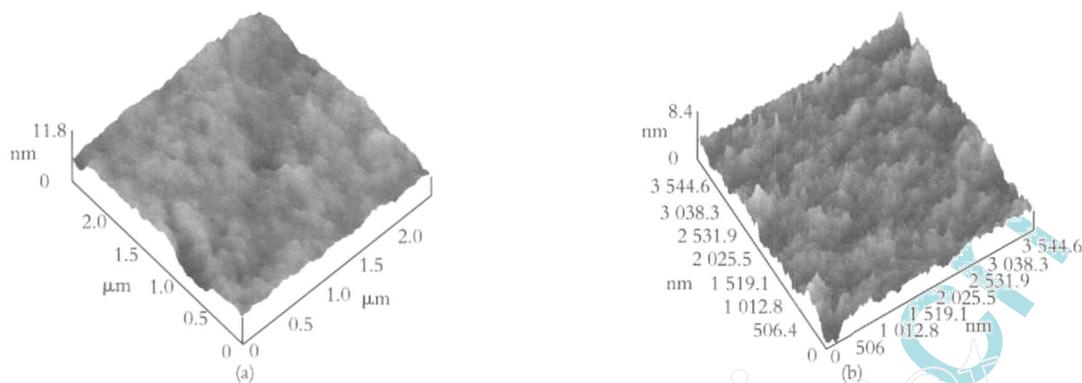
图 6 树脂的红外谱图

Fig 6 FT-IR spectrum of resin

从图 6中可以看出,因 —OH受到分子内氢键作用向低波数 3 438 cm⁻¹处移动; 3 354 cm⁻¹、3 212 cm⁻¹为酰胺中 —NH₂的 2 个伸缩振动吸收峰; 1 552 cm⁻¹为 —NH—弯曲振动吸收峰;酰胺中 C=O的伸缩振动吸收峰在 1 670 cm⁻¹处; 1 729 cm⁻¹为羧酸中羰基 C=O的伸缩振动吸收峰,而树脂中磺酸基的对称伸缩振动和不对称伸缩振动吸收峰分别出现在 1 042 cm⁻¹和 1 203 cm⁻¹处,初步表明该树脂为 AA/AM/AMPS三元共聚物。根据超声作用机理^[11],超声作用来源于声空化,当空化泡崩溃时,极短时间内在空化泡周围的极小空间将产生瞬间的高温 (~5 000 K)和高压 (~20 MPa),并伴随强烈的冲击波和(或)时速达 400 km/h的射流,极高的能量可以促使新相的形成,而对于本均相体系而言,在超声辐射作用下,进入空化泡内或其附近的小分子裂解产生活性自由基,进而引发单体聚合。

3.4 树脂的 AFM 分析

图 7 为树脂的原子力显微镜照片。从图中可以看出树脂



a—PEG 2% (单体质量),扫描范围 2 500 nm × 2 500 nm; b—不含 PEG,扫描范围 4 000 nm × 4 000 nm

图 7 树脂的 AFM 照片

Fig 7 AFM photo of resin

图 7(a), 7(b)比较可以看出, PEG的加入改变了树脂的表面形态。未加 PEG的树脂表面比较粗糙,有明显的凸凹处,而加了 PEG的表面相对比较平整,凹凸不明显。这主要是由于 PEG作为一种非离子表面活性剂,在无水状态时是一根锯齿型长链,当溶于水后成为曲折型,因而在反应过程中 PEG长链分子通过物理作用进入交联网络内,在超声的分散作用下较规整的穿插在其中,形成半互穿网络结构,增加树脂表面的平整度,从而改善树脂的耐压、耐热、凝胶强度等性能^[12-13]。

4 结 语

(1)在不加引发剂和无氮气保护情况下,以 AA、AM 和 AMPS为单体进行超声辐射共聚,制备出 AA/AM/AMPS共聚高吸水性树脂。

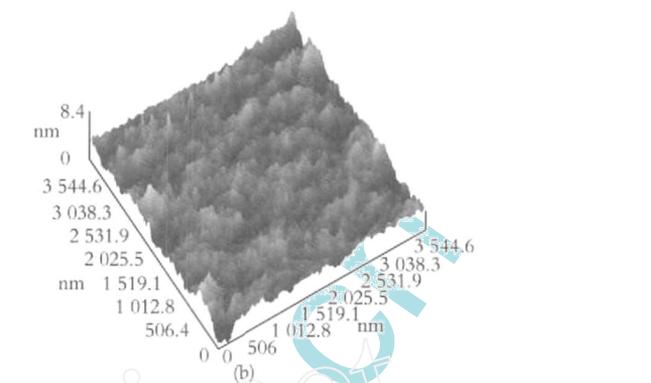
(2)通过单因素实验得出了反应的最佳条件: $n(\text{AMPS}/\text{AA}/\text{AM})=1/2/1$; pH值 = 2.1; NMBA = 0.025%; PEG = 2%。在优化条件下合成的高吸水性树脂其吸蒸馏水和生理盐水分分别为 1 342 g/g和 92 g/g

(3)对树脂表征分析证实,复合交联剂通过化学交联和物理交联的双重作用可以有效改善树脂的凝胶强度、耐热性、保水性和再生性。

参考文献

- [1] 邹新禧. 超强吸水剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [2] 贾振宇, 崔英德, 黎新明, 等. 高性能聚丙烯酸系超强吸水树脂分子设计 [J]. 材料工程, 2006(A): 243 - 251.
- [3] 王存国, 孙琳, 林琳, 等. 不同种类氧化 - 还原引发体系对淀粉

颗粒结构紧凑, 表面凹凸不平且有明显的孔洞, 比表面积较大, 因而当树脂和水接触时, 水更容易渗透到树脂的内部。



与丙烯酸接枝产物吸水性能的影响 [J]. 功能材料, 2008, 39 (2): 290 - 296

- [4] 龚磊, 甘鹏, 温世和, 等. AA/AM/AMPS三元吸水树脂的合成与性能研究 [J]. 江西农业大学学报, 2006, 28(6): 956 - 961.
- [5] 邵赛, 邓钢桥, 彭选明, 等. 辐射悬浮聚合制备球状吸水树脂 [J]. 弹性体, 2006, 16(6): 14 - 16.
- [6] 陈欣, 张兴英. 反相乳液聚合制备耐盐性高吸水性树脂 [J]. 化工新型材料, 2007, 35(7): 73 - 75.
- [7] 葛华才, 黄国荣, 文庆炳. 无引发剂下微波辐射法制备壳聚糖 - 丙烯酸高吸水材料 [J]. 材料导报, 2007, 12(A): 85 - 87.
- [8] 燕青芝, 宿新泰, 张文峰, 等. 波聚合制备淀粉接枝丙烯酸酯 - 丙烯酰胺高吸水性树脂 [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(7): 1 363 - 1 365.
- [9] 阮维青, 乔金梁, 王志华, 等. ¹³C核磁共振波谱法对高吸水性树脂交联反应的研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(6): 1 056 - 1 059.
- [10] SANJU F, MANMOHAN K, LALIT V. Radiation synthesis of super-absorbent poly(acrylic acid) - carrageenan hydrogels [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2004, 69: 481 - 486.
- [11] KENNETH S, SUSLICK Sonochemistry [J]. Science, New Series, 1990, 247: 1 439 - 1 445.
- [12] 边亮, 杨世源, 宋绵新, 等. PEG对溶胶 - 凝胶法制备 PZT粉体性能的影响 [J]. 化工新型材料, 2007, 35(1): 48 - 66
- [13] 黄蓓, 孙建中, 李伟, 等. 聚丙烯酰胺 - 聚乙二醇对 L - 天门冬酰胺酶的包埋研究 [J]. 高校化学工程学报, 2003, 17(4): 431 - 437.

收稿日期 2008 - 07 - 31

第 9 届环保车用涂料及电泳涂料技术研讨会将于年中举行

继 2008 年成功举办第 8 届水性车用涂料及修补漆研讨会后, 中国聚氨酯工业协会聚氨酯涂料专委会将配合《涂料工业》杂志于 2009 年 7 月继续召开第 9 届环保车用涂料及电泳涂料技术研讨会, 分析新经济形势下车用涂料及涂装技术的发展动向, 探讨聚氨酯及水性聚氨酯涂料产品在车用涂料中的应用前景。

会议将继续组织邀请车用涂料、修补漆、电泳涂料、相关原材料、涂装、前处理、工艺设备等方面的专业人员参会交流。推动车用涂料的技术交流, 了解市场前景, 为企业把握发展方向提供信息支持。欢迎相关专业人员致电 (0519 - 83976386) 郭滢女士了解会议信息。