

P(AA-co-AM)高吸水性树脂的制备及性能研究

朱林晖,许美玲,张丽丽,马 栋,周 斌,郝 晨

(山东科技大学 化学与环境工程学院,山东 青岛 266590)

摘 要:以丙烯酸和丙烯酰胺为共聚单体,过硫酸铵为引发剂,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,采用溶液聚合法合成了聚(丙烯酸-丙烯酰胺)高吸水性树脂。采用傅里叶变换红外光谱和热重分析对产品的结构和性能进行了表征。研究了单体质量配比、丙烯酸中和度、引发剂及交联剂用量对树脂吸水率的影响。当 $m_{AA}:m_{AM}=4:1$, $m_{APS}/(m_{AA}+m_{AM})=0.8\%$, $m_{MBA}/(m_{AA}+m_{AM})=0.05\%$, AA 中和度为 90% 时,树脂吸水率最高,为 1 124 g/g,且该条件下制备的树脂具有良好的保水性能。

关键词: 丙烯酸;丙烯酰胺;高吸水性树脂

中图分类号:TQ 311

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2012)04-0103-06

Synthesis and Performance Study of Poly(Acrylic Acid-co-Acrylamide) Superabsorbent Resin

ZHU Linhui, XU Meiling¹, ZHANG Lili, MA Dong, ZHOU Bin, HAO Chen

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: Poly(acrylic acid-co-acrylamide) (P(AA-co-AM)) superabsorbent resin was synthesized by solution polymerization of acrylic acid(AA) and acrylamide (AM), using ammonium persulfate(APS) as an initiator and N,N'-methylenebisacrylamide (MBA) as a cross linker. The resin was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). The effect of reaction conditions such as the mass ratio of AA to AM, the neutralization degree of AA, the content of initiator and cross linker, on water absorbency was investigated. It indicated that when the mass ratio of AA to AM was 4:1, the content of initiator and cross linker was 0.8% and 0.05% of the total mass of monomers, respectively, and the neutralization degree of AA was 90%, water absorbency of P(AA-co-AM) reached maximum, 1124 g/g. In addition, P(AA-co-AM) superabsorbent resin prepared under such conditions showed good water retention properties.

Key words: acrylic acid; acrylamide; superabsorbent resin

高吸水性树脂是一种具有三维网络结构的新型功能高分子材料。其分子链含有大量亲水基团,可以吸收自身重量几百倍甚至几千倍的水,即使加压也难以失水,性能显著优于传统的吸水材料如纸、棉、海绵等。目前,高吸水性树脂被广泛应用于农林^[1]、卫生用品^[2]、工业^[3]、医药^[4]、环保^[5]等诸多领域。本研究以过硫酸铵(ammonium persulfate, APS)为引发剂,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(N,N'-methylenebisacrylamide, MBA)为交联剂,采用溶液聚合法合成了聚(丙烯酸-丙烯酰胺)(P(AA-co-AM))高吸水性树脂。采用傅里叶变换红外光谱和热重分析对其结构和性能进行了表征。详细研究了不同反应条件对产品吸水性能的影响,获得了最佳的反应条件。

1 实验

1.1 实验原料

丙烯酸(acrylic acid, AA),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;丙烯酰胺(acrylamide, AM),分析纯,天津

收稿日期:2012-02-21

基金项目:山东科技大学科学研究“春蕾计划”项目(2010AZZ015)

作者简介:朱林晖(1976—),女,河南南阳人,副教授,博士,主要从事高分子材料合成与应用方面的研究。

E-mail: zhulinhui@yeah.net

市福晨化学试剂厂;APS,分析纯,天津市广成化学试剂有限公司;MBA,分析纯,成都科龙化工试剂厂;其余试剂均为分析纯。

1.2 吸水树脂的合成

将一定量 AA 加入装有搅拌器、回流冷凝管、氮气导管、温度计的四颈瓶中,用 25% 的 NaOH 溶液中和后,加入一定量 AM 及 30 mL 蒸馏水,搅拌 30 min。升温至 50 °C,在 N₂ 保护下加入 MBA 溶液,搅拌 20 min。停止通 N₂,升温至 70 °C,加入引发剂 APS,恒温搅拌 3 h,然后通 N₂ 直至凝胶生成。取出凝胶,于 60 °C 下干燥至恒重,粉碎,得 P(AA-co-AM) 高吸水性树脂。

1.3 表征

红外光谱在 380 型红外光谱仪(Nicolet 公司)上测试,KBr 压片,扫描范围 400~4 000 cm⁻¹;热重分析仪采用瑞士 Mettler-Toledo 公司生产的 TGA/SDTA851 型热重分析仪,氮气流量为 50 mL/min,升温速度为 10 °C/min。

1.4 吸水性能的测定

称取 0.5 g 干燥吸水树脂置于盛有 500 mL 蒸馏水的烧杯中,室温下静置吸水直至达到饱和。用 100 目筛网滤沥 30 min,称取吸水后树脂质量。树脂前后质量之差即所吸收水分的质量。吸水率(absorption rate,用 A 表示)为 $A = (m_2 - m_1) / m_1$ (g/g),其中: m_2 和 m_1 分别为吸水后树脂和干燥树脂的质量。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

树脂的红外光谱如图 1 所示。其中: 3 400 cm⁻¹ 处的宽峰为聚丙烯酰胺中 N—H 及聚丙烯酸中的—OH 的吸收峰^[6]; 1 664 cm⁻¹ 处为—C=O 的特征吸收峰; 1 408 和 1 559 cm⁻¹ 处分别为 COO⁻ 的对称和不对称伸缩振动吸收峰,是羧酸盐的特征吸收峰; 1 129 cm⁻¹ 处为—NH₂ 面内摇摆振动吸收峰; 在 2 951 cm⁻¹ 为 AA 与 AM 共聚后成的—CH₂—的吸收峰。这表明 AA 和 AM 发生了共聚反应,生成了 P(AA-co-AM) 共聚物。

2.2 热重分析

图 2 为 P(AA-co-AM) 的热重分析图。热分解的第一阶段为 25~125 °C,主要是样品所吸收游离水分的损失,失重率为 18.2%; 第二阶段为 300~555 °C,主要是共聚物中羧基、酰胺基的分解^[7]。在 552 °C 时, P(AA-co-AM) 的失重率为 80.4%。800 °C 时, P(AA-co-AM) 基本分解完全,剩余量为 6.7%。

2.3 正交实验

不同的实验条件所得产品的吸水率不同。为确定最佳的实验条件,本实验选取单体质量比(m_{AA} :

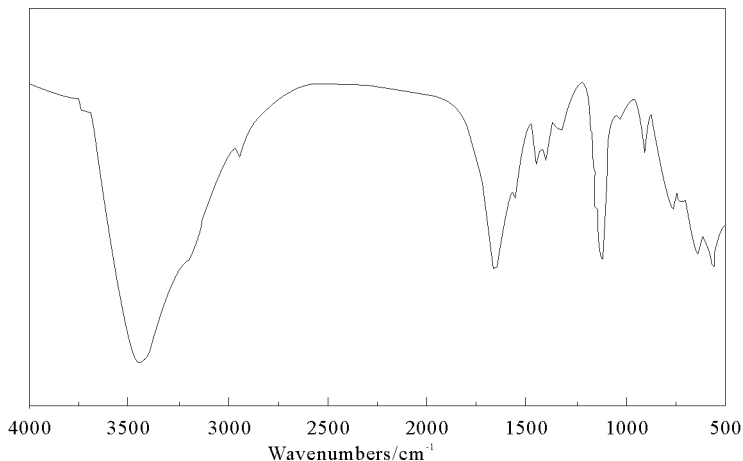


图 1 P(AA-co-AM) 高吸水性树脂的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of P(AA-co-AM) superabsorbent resin

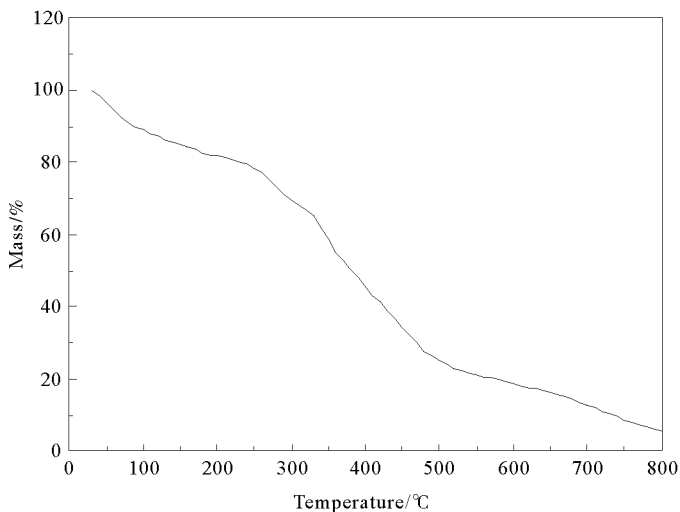


图 2 P(AA-co-AM) 高吸水性树脂的 TGA 图

Fig. 2 TGA curves of P(AA-co-AM) superabsorbent resin

m_{AM})、引发剂用量($m_{APS}/(m_{AA} + m_{AM})$)、交联剂用量($m_{MBA}/(m_{AA} + m_{AM})$)及 AA 中和度作为考察因素,设计了如表 1 所示的四因素三水平 $[L_9(3^4)]$ 正交实验,实验结果见表 2。以 A 为优选指标, k_1, k_2, k_3 表示同一因素各水平 A 的平均值。由表 2 可知,各因素影响吸水树脂吸水倍率的次序为单体质量比 > 交联剂用量 > 引发剂用量 > AA 中和度。吸水树脂的最佳制备条件为 $m_{AA} : m_{AM} = 4 : 1, m_{MBA}/(m_{AA} + m_{AM}) = 0.05\%, m_{APS}/(m_{AA} + m_{AM}) = 1.6\%, AA$ 中和度 = 90% 。

表 1 $[L_9(3^4)]$ 正交实验表
Tab.1 $[L_9(3^4)]$ orthogonal table

因素 水平	$m_{AA} : m_{AM}$	$m_{APS}/(m_{AA} + m_{AM})$	$m_{MBA}/(m_{AA} + m_{AM})$	AA 中和度
1	2 : 1	0.6%	0.05%	70%
2	2 : 1	1.1%	0.10%	80%
3	4 : 1	1.6%	0.15%	90%

表 2 正交实验数据表
Tab.2 The data of the orthogonal experiment

实验	$m_{AA} : m_{AM}$	$m_{APS}/(m_{AA} + m_{AM})$	$m_{MBA}/(m_{AA} + m_{AM})$	AA 中和度	A
1	1 : 2	0.6%	0.05%	70%	244
2	2 : 1	1.1%	0.1%	80%	237
3	1 : 2	1.6%	0.15%	90%	238
4	2 : 1	0.6%	0.1%	90%	221
5	2 : 1	1.1%	0.15%	70%	148
6	2 : 1	1.6%	0.05%	80%	330
7	4 : 1	0.6%	0.15%	80%	309
8	4 : 1	1.1%	0.05%	90%	421
9	4 : 1	1.6%	0.1%	70%	376
k_1	240	258	331	256	
k_2	233	269	278	292	
k_3	369	315	232	293	
R	136	57	99	37	

2.4 单因素实验

以正交实验所得最优条件为配方,按照因素发展趋势,考察了不同单因素条件对产物吸水率的影响。

2.4.1 单体质量比的影响

固定 $m_{MBA}/(m_{AA} + m_{AM}) = 0.05\%, m_{APS}/(m_{AA} + m_{AM}) = 1.6\%, AA$ 中和度 = 90% , 改变 $m_{AA} : m_{AM}$, 考察其对产品吸水率的影响,结果如图 3 所示。随着 $m_{AA} : m_{AM}$ 的升高,P(AA-co-AM)的吸水倍率先增大后减小,当 $m_{AA} : m_{AM} = 4$ 时,吸水率达到最大值。这是因为非离子亲水基团— $CONH_2$ 与阴离子亲水基团— $COOH$ 具有协同作用,削弱了吸水过程中的同离子效应^[8]。而— $CONH_2$ 吸水性能远远小于— $COOH$,因此随着 $m_{AA} : m_{AM}$ 的升高,吸水倍率逐渐增大。但在 AA 中和度一定的前提下,AA 比例过大时,过量的丙烯酸除了和交联剂反应外,还可与— $CONH_2$ 反应生成酰亚胺或自身相互反应生成酸酐。故随着 $m_{AA} : m_{AM}$ 的

进一步升高,树脂的交联度减小,导致 P(AA-co-AM)吸水倍率下降。

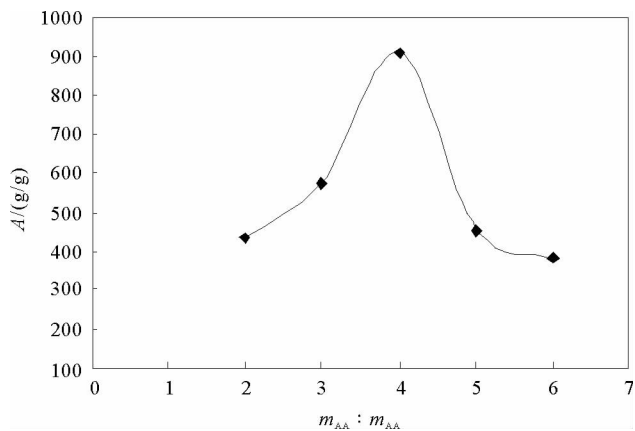


图 3 单体质量比对吸水率的影响曲线图

Fig. 3 The effect of mass ratio of AA to AM on water absorbency

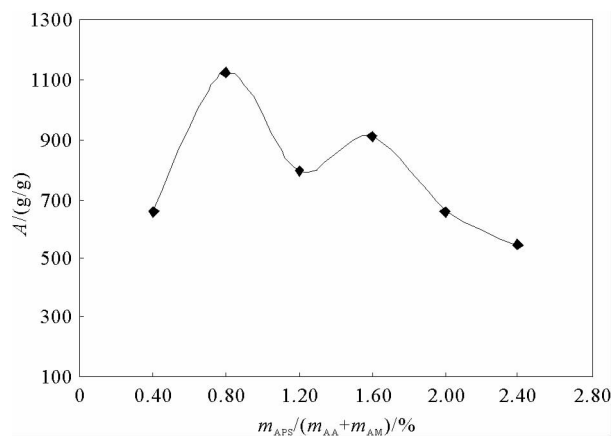


图 4 APS 用量对吸水率的影响曲线图

Fig. 4 The effect of APS content on water absorbency

2.4.2 APS 用量的影响

固定 $m_{MBA} / (m_{AA} + m_{AM}) = 0.05\%$, $m_{AA} : m_{AM} = 4 : 1$, AA 中和度 = 90%, 改变 APS 用量, 考察其对产品吸水率的影响, 结果如图 4 所示。由图可见, 当 APS 用量为单体质量的 0.8% 时, P(AA-co-AM) 吸水倍率最高, 达 1124 g/g。这是由于当 APS 用量很少时, 活性点也少, 反应速度较慢, 交联度小, 无法形成三维网状空间, 吸水倍率小, 且吸水后成无强度的粘稠状, 不能回收处理; 而当引发剂用量过大时, 链终止反应增多, 产物相对分子质量下降, 同时可能导致交联度增大, 树脂的刚性增强, 溶胀空间减小, 吸水倍率降低。

2.4.3 MBA 用量的影响

固定 $m_{AA} : m_{AM} = 4 : 1$, $m_{APS} / (m_{AA} + m_{AM}) = 1.6\%$, AA 中和度 = 90%, 改变交联剂用量, 考察其对产品吸水率的影响, 结果如图 5 所示。由图可见, 随着 MBA 用量的增加, P(AA-co-AM) 的吸水率先增大后减小, 当 MBA 用量为单体总质量的 0.05% 时, P(AA-co-AM) 的吸水率达到最大值。这是因为当交联剂用量小于 0.05% 时, 材料的交联密度过低, 未交联的单分子链较多, 不易形成有效的立体网络结构, 导致吸水率下降^[9]。且树脂的可溶解部分含量较高, 对自由水的阻滞作用较小, 使吸水后树脂不成弹性凝胶而成为无强度的溶胶。而当交联剂用量大于 0.05% 时, 聚合物网络结构中的交联点过多, 交联网络密度较大, 形成的网络孔径和网络空间过小, 致使水分子进入困难, 且聚合物网络不易扩张, 可容纳水的能力下降, 吸水倍率降低。

2.4.4 AA 中和度的影响

固定 $m_{AA} : m_{AM} = 4 : 1$, $m_{MBA} / (m_{AA} + m_{AM}) = 0.05\%$, $m_{APS} / (m_{AA} + m_{AM}) = 1.6\%$, 改变 AA 中和度, 考察其对产品吸水率的影响, 结果如图 6 所示。随着 AA 中和度的升高, P(AA-co-AM) 的吸水倍率先升高后降低, 在 AA 中和度为 90% 时, 吸水率达到最大。这是由于丙烯酸的活性大于丙烯酸盐, 若中和度过低, 聚合速度太快, 反应不容易控制, 易形成少量高度交联的凝胶物, 同时低分子量的聚合物增多, 吸水率下降。此外, 丙烯酸盐含量较低时, 聚合物网络的静电斥力小, 网络结构不易伸展, 导致吸水率下降^[10]。随着 AA 中和度的提高, 树脂内部的离子电荷密度增大, 网络的静电斥力和渗透压增大, 吸水率提高。但中和度过高会减慢引发反应, 降低转化率; 而且树脂中离子浓度过大, 在吸水初期吸水速率过快, 溶胀的结果会阻塞通往树脂内部的毛细通道, 妨碍内部树脂的正常吸水, 导致吸水率下降。

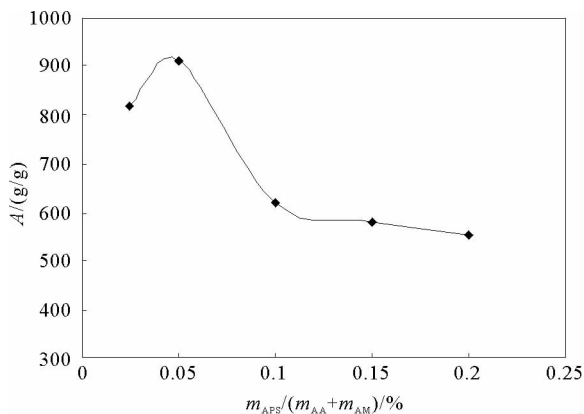


图5 MBA用量对吸水率的影响曲线图

Fig. 5 The effect of MBA content on water absorbency

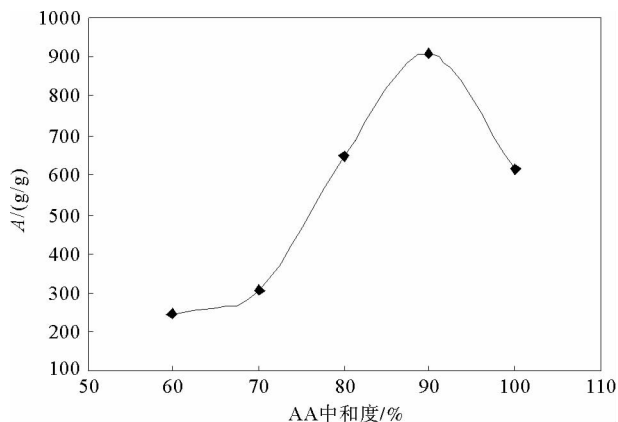


图6 AA中和度对吸水率的影响曲线图

Fig. 6 The effect of neutralization degree of AA on water absorbency

2.5 保水性能

P(AA-co-AM)的保水性能采用高温保水法测得,即将达到吸水饱和后的树脂在一定温度下干燥一定时间,测量其剩余水分质量,结果如图7所示。由图可知,达到吸水饱和后的树脂在60和100℃下干燥10h,剩余水分分别为68.21%和22.73%。主要是因为树脂的空间网络结构和存在的亲水性基团^[11],使水分子运动受到阻碍,水分流失需要更多的能量,因此具有较好的保水性能。

3 结论

以APS为引发剂,MBA为交联剂,用AA与AM溶液共聚制得了呈网络结构的P(AA-co-AM)高吸水性树脂。当APS用量为单体总质量的0.08%,MBA用量为单体总质量的0.05%,AA与AM质量比为4:1,AA中和度为90%时,P(AA-co-AM)的吸水率最高,为1124 g/g。且该条件下制备的树脂具有较好的保水性能。

参考文献:

- [1]PUOCI F, IEMMA F, SPIZZIRRI U G, et al. Polymer in agriculture; A review[J]. American Journal of Agricultural and Biological Sciences, 2008, 3(1): 299-314.
- [2]KOSEMUND K, SCHLATTER H, OCHSENHIRT J L, et al. Safety evaluation of superabsorbent baby diapers[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2009, 53(2): 81-89.
- [3]NI B L, LIU M Z, LÜ S Y. Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(3): 892-898.
- [4]REIS A V, GUIHEME M R, MOIA T A, et al. Tambourgi, synthesis and characterization of a starch-modified hydrogel as potential carrier for drug delivery system[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2008, 46(7): 2567-2574.
- [5]WANG L, ZHANG J P, Wang A Q. Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite[J]. Colloid Surface A, 2008, 322(1): 47-53.
- [6]MAHDAVINIA G R, POURJAVADI A, HOSSEINZADEH H, et al. Modified chitosan 4. Superabsorbent hydrogels from poly(acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt-and pH-responsiveness properties[J]. European Polymer Journal,

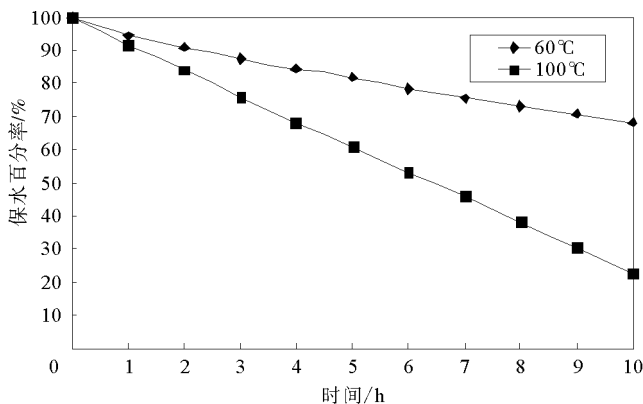


图7 P(AA-co-AM)吸水树脂在60和100℃下的保水性能图

Fig. 7 The water retention of P(AA-co-AM) superabsorbent resin as a function of time at 60 and 100 °C

2004,40(7):1399-1407.

- [7]ZHANG J P,WANG A Q. Study on superabsorbent composites. IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays[J]. Reactive and Functional Polymers,2007,67(8):737-745.
- [8] GAO J Z,WANG A X,LI Y, et al. Synthesis and characterization of superabsorbent composite by using glow discharge electrolysis plasma[J]. Reactive and Functional Polymers,2008,68(9):1377-1383.
- [9] PENG G,XU S M,PENG Y, et al. A new amphoteric superabsorbent hydrogel based on sodium starch sulfate[J]. Biore-source Technology,2008,99(2):444-447.
- [10]LIANG R,LIU M,WU L, Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention[J]. Reactive and Functional Polymers,2007,67(9):769-779.
- [11]ZHANG J,YUAN K,WANG Y P, et al. Preparation and properties of polyacrylate/bentonite superabsorbent hybrid via intercalated polymerization[J]. Material Letters,2007,61(2):316-320.

“能源与环境材料”研究专栏征稿

征稿范围:

- | | |
|--------------|--------------|
| ◇煤的清洁利用 | ◇海洋能利用及相关材料 |
| ◇氢能及燃料电池材料 | ◇风能利用与相关材料 |
| ◇太阳能与电池材料 | ◇新型储能材料 |
| ◇光催化材料 | ◇生物能源 |
| ◇环境资源与环境材料化学 | ◇新型可再生能源开发利用 |

欢迎相关领域专家学者和工程技术人员踊跃投稿,来稿请注明“能源与环境材料”研究专栏。稿件通过专家评审后优先发表,并实行优稿优酬。

投稿平台:http://xuebao.sdust.edu.cn/index_z.asp

电子邮箱:zkchem@sdust.edu.cn,sdustzkb@163.com

联系电话:0532-86057859

山东科技大学学报(自然科学版)编辑部