

耐电解质高吸水性树脂

赵军子, 翁志学*

(浙江大学高分子工程研究所, 杭州 310027)

摘要:在简述高吸水性树脂吸水机理的基础上, 综述了改善高吸水性树脂耐电解质性能的四种途径, 结合聚合方法重点讨论了提高亲水性、引入长链疏水性单体以及合成两性聚合物三种改性途径。

关键词:高吸水性树脂; 耐电解质性能; 非离子单体; 亲水性; 长链疏水性单体; 两性聚合物

前言

高吸水性树脂是一种新型功能高分子材料。与传统吸水材料如海绵、纤维素、硅胶等相比, 高吸水性树脂吸水能力强, 可吸收达自重千倍以上的水分, 且保水性强, 即使在受压下也不易失水, 因此自 1974 年由美国农业部北部研究中心首次研制成功以来, 在不到 30 年的时间里获得迅速发展, 在卫生护理用品、农林园艺、石油开采、电缆和土木建筑等方面获得了广泛应用, 其中水相增稠、调节水相分散体的流变特性是其重要的应用领域之一^[1]。除聚环氧乙烯系列高吸水性树脂等非聚电解质外, 绝大部分高吸水性树脂分子链上均含有一 COO^- 等类似离子集团, 耐电解质性能较差, 吸收盐水的能力只有去离子水的 10% 左右, 因而限制了其在电解质浓度较高领域内的应用。关于如何提高高吸水性树脂抗电解质性能, 人们进行了大量的研究工作, 本文综述这方面的研究进展。

1 高吸水性树脂的吸水机理

高吸水性树脂的分子中含有极性基团, 并具有一定的交联度。当与水接触时, 离子型的亲水基团发生电离, 阴离子固定于分子链上, 阳离子为可移动离子。阴离子间的静电斥力使网络结构发生扩张, 而为了维持电中性阳离子不能向外部溶剂扩散, 导致阳离子在树脂网络内外的浓度差增大, 由此而产生的渗透压使水分子进一步渗入, 这样就可吸收大量的水分。随着网络扩张, 其弹性收缩力也在增加, 逐渐抵消阴离子间的静电斥力, 最终达到吸水平衡。若在水中加入少量高吸水性树脂, 则流体力学体积明显变大, 导致体系粘度显著上升。

高吸水性树脂的吸水能力可用 Flory 公式定量表示:

$$q_m^{5/3} \cong \left[\left(\frac{i}{2V_u S^{*1/2}} \right)^2 + \left(\frac{1/2 - \chi_1}{V_1} \right) \right] / (\nu_e / V_0) \quad (1)$$

式中 q_m 为树脂最大溶胀比, ν_e 为交联网络中链的数目, V_0 为未溶胀树脂的体积, V_u 为结构单元的

作者简介:赵军子(1968—), 男, 陕西富平县人, 现为浙江大学和佛山企业博士后工作站联合培养博士后, 主要从事聚合物材料和聚合反应工程的研究;

* 联系人。

摩尔体积, i/V_0 为未溶胀树脂的固定离子浓度, S^* 为外部溶剂的离子强度, v_e/V_0 为树脂交联度, $\frac{1/2-\chi_1}{V_1}$ 为树脂与水的相互作用参数。方程式右端分子中第一项表示渗透压, 第二项表示高分子电解质和水的亲和力。由此可见, 吸水能力主要受电解质浓度、树脂的亲水性和交联度的影响。

根据式(1), 外部溶剂的离子强度越大, 树脂的吸收能力越低, 远低于去离子水, 其作用机理有两方面: 一方面吸收盐水时网络内外的渗透压减小; 另一方面外部离子的存在抑制了离子基团的离解, 网络结构由扩展状态转变为蜷曲态, 即所谓的盐效应和同离子效应。根据高吸水性树脂的作用机理, 人们采用不同途径提高其抗电解质性能, 下面分别加以讨论。

2 改善高吸水性树脂耐电解质性能的途径

2.1 引入非离子单体

人们最初的研究工作着重于将丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟乙酯等非离子单体引入聚丙烯酸盐分子链中, 利用非离子单体对电解质相对不敏感的特点和不同亲水性基团之间的协同作用来改善高吸水性树脂的耐盐性能。

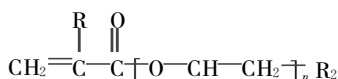
丙烯酰胺常作为聚丙烯酸盐类高吸水性树脂的共聚单体, 在适当用量下显著提高树脂的吸水性, 并可改善耐电解质性能^[2~8]。但丙烯酰胺用量过高反而会降低吸水性和耐电解质性能, 因为—CONH₂的亲水性不如—COONa。将丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟乙酯两种非离子单体同时引入聚丙烯酸盐类高吸水性树脂中, 可进一步提高耐电解质性能^[9, 10]。

以上非离子共聚单体可在一定程度上改善高吸水性树脂的耐盐性, 工艺简单, 但效果不显著, 和许多实际应用要求相比尚有一定距离。

2.2 提高亲水性

这种方法在合成乳液型增稠剂中应用得较多。由式(1)可见, 提高树脂的亲水性可改善吸水能力和耐电解质性能。将丙烯酸聚氧乙烯酯或烯丙基聚氧乙烯醚引入常规丙烯酸酯乳液型增稠剂中, 可以达到上述目的, 而且其分子链上的长支链可起到物理缔合的作用, 进一步提高增稠能力和耐电解质性能^[11, 12]。这两种功能单体可由带端羟基的非离子表面活性剂和 α, β -不饱和单体反应制得。

丙烯酸聚氧乙烯酯的结构如下所示:



式中 $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$; $n \geq 2$; R_2 =烷基、芳烷基、烷芳基。

秦益琴比较了制备丙烯酸聚氧乙烯酯的三种方法^[13]: (1) 丙烯酸与非离子表面活性剂在酸催化下进行酯化反应; (2) 丙烯酰氯与非离子表面活性剂在甲苯中进行酯化反应; (3) 丙烯酸甲酯与非离子表面活性剂进行酯交换反应, 认为酯交换法工艺简单, 副反应少, 产物易于分离和精制, 是制备丙烯酸聚氧乙烯酯切实可行的方法, 并应用这种单体聚合得到耐电解质性能较好的增稠剂。袁舜遗选用两种常用的非离子表面活性剂制取甲基丙烯酸聚氧乙烯酯^[14], 将其引入碱溶性丙烯酸酯类增稠剂中, 有效地改善了耐电解质性能。

烯丙基聚氧乙烯醚的结构如下所示:



式中 $R=H, CH_3$; $n=1\sim 100$; $R_2=12\sim 18$ 个碳原子的烷基、芳基、烷芳基或环烷基。

该单体可以用适当的表面活性剂与钠或烷氧钠在无水条件下,或在溶剂存在下反应生成钠衍生物,然后再与氯丙烯反应。或者将表面活性剂、氯丙烯和氢氧化钠一起加入压力釜中反应制备。通过醚键连接的疏水基比酯键疏水基具有更高的化学稳定性,且改性产物具有更优良的综合性能。但丙烯酸聚氧乙烯酯的应用更为普遍,这可能是因为此类单体合成工艺较为简单的缘故。

2.3 引入长链疏水性单体

近年来,在亲水单体聚合的主链上引入少量($1\sim 5\text{mol}\%$)疏水性基团可获得耐温性、耐盐性更好的增稠剂,原因在于这类聚合物分子间的疏水缔合作用使大分子链交联形成具有一定强度的空间网架结构,使其具有很大的流体力学体积和很强的增粘能力,而这种疏水缔合作用形成的可逆空间网架结构耐无机盐、温度破坏的能力较强^[15]。有研究者在交联型增稠剂和高吸水树脂分子中引入长链疏水性单体,可达到同样的目的。

疏水化水溶性聚电解质的合成,一般来说很难用普通方法完成,因为油性单体和水溶性单体的极性差别很大,难以充分混合。迄今为止,文献报道的合成方法大多仅限于胶束聚合法^[16~20]。对于胶束聚合,水溶性单体在水溶液中聚合,而油性单体以微胶束形成参与共聚,生成嵌段共聚物,疏水单体在大分子中呈嵌段分布。何炳林等采用反相微乳液聚合法合成得到耐盐性更好的聚合物^[16],认为在反相微乳液聚合中,共聚单体(丙烯酸十二烷基聚氧乙烯醚酯)具有一定的表面活性,大部分分布在油水界面的乳化剂层内,水溶性单体丙烯酰胺也有一定的助乳化作用,有少部分分布在乳化剂层内。油性引发剂在乳化剂层内引发丙烯酰胺和共聚单体的聚合,可以发生无规共聚,因而表现出不同的性能。

引入长链疏水单体后,高吸水性树脂的合成按产物最终的物理状态和用途可采用溶液(沉淀)聚合法、乳液聚合法、反相乳液(悬浮)聚合法,尚未见胶束聚合和反相微乳液聚合的报道,这可能是因为后两种方法含固量难以提高、产物难以分离的缘故。

对于油溶性的长链疏水单体,采用油性交联剂,在有机溶剂中可进行溶液共聚合^[21,22],不过应选择链转移常数小的溶剂,对产物也须进行中和处理。溶液沉淀聚合的另外一个缺点是分子量尚未增长得足够大,产物就已沉淀出来。国外有多篇专利采用溶液沉淀聚合法,将甲基丙烯酸十八酯引入常规丙烯酸类增稠剂中,有效地提高了耐电解质性能^[23,24]。

Barlage Wilhelm 等人在常规丙烯酸酯乳液型增稠剂中引入 0.5% 的疏水单体 $CH_2=CHCO_2C_{16\sim 18}H_{33\sim 37}$ ^[25],当增稠剂用量为 1.5% 时,在浓度为 1.0% 、 13.5% 的盐溶液中粘度分别为 3200 和 $1900\text{ mPa}\cdot\text{s}$,而当体系中不含有上述疏水单体时,粘度分别为 1000 和 $350\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

和溶液聚合相比,反相乳液聚合法具有反应速度快、产物分子量高、传热容易控制等优点,而且对于乳液直接使用的场合如水相增稠,反相乳液聚合是理想的聚合方法。但也存在如何使亲水性单体和疏水性单体充分接近的问题,这一直是疏水缔合型高吸水树脂和增稠剂采用反相乳液聚合法合成的难点之一,这方面的文献报道较少。

田大昕采用反相乳液聚合法的研究表明^[26],一定量的长链疏水单体能明显增加粘度,甲基丙烯酸十六酯的影响大于甲基丙烯酸十二酯。他们采用油性引发剂,将疏水单体溶于油相中进行共聚合。但在疏水单体含量相同的情况下,产物耐电解质性能和溶液聚合法相比有较大差距。笔者将丙烯酸十八酯引入聚丙烯酸类增稠剂中,得到相似的结论。这可能是因为溶液聚合中,亲水单体和疏水单体充分混合,发生无规共聚,疏水单体在大分子中呈无规分布,能有效地产生分子间缔合,从而改善耐电解质性能;而在上述反相乳液聚合体系中,疏水单体和引发剂均存在于油相中,

成核机理应以疏水单体低聚物成核为主,丙烯酸和水溶性交联剂须从水相经油相扩散进入乳胶粒内部才能参与共聚,因此疏水单体在大分子中的分布和溶液聚合的无规分布不同,不能有效地发挥长支链间的物理交联作用。可以设想,如果设法使大量长链单体参与无规共聚,则耐电解质性能可得到进一步改善。

王进等采用反相乳液聚合^[27],在聚丙烯酸钠型高吸水性树脂中引入甲基丙烯酸十八酯(MSA)。当MSA:AA=1:6时,吸收自来水和0.9%NaCl溶液达420g/g和150g/g,分别是聚丙烯酸钠的1.2和1.5倍。他们采用水溶性引发剂,因此应设法提高MSA在水中的分配系数,否则会有相当量的MSA没有聚合而残留在油相中,但文中没有对此进行讨论。

在丙烯酰胺反相乳液聚合中,Yang、Henry采用水溶而油不溶的共溶剂(如甲醇、丙醇)和加热处理,将N-正辛基丙烯酰胺或甲基丙烯酸十八酯溶于丙烯酰胺水溶液中,并采用水溶性引发剂,制得含长链疏水单体的聚合物^[28]。若引入前述带长链烷基的丙烯酸聚氧乙烯酯或烯丙基聚氧乙烯醚,则可使所有共聚单体均溶于水相,并采用水溶性引发剂实施反相乳液聚合^[29]。这两种方法可在采用反相乳液聚合中引入长链疏水性单体时加以借鉴。

2.4 合成两性聚合物

这里所指的两性聚合物是指具有反聚电解质溶液行为的聚电解质,包括电中性两性聚合物和分子链上同时含有正、负电荷基团但其数目不等的两性聚合物。与一般聚电解质不同,这类聚合物在盐溶液中的粘度,在一定条件下不会随外加盐浓度的增加而减小,而是随外加盐浓度的增加而上升,呈现出十分明显的反聚电解质溶液行为。

以电中性两性聚合物为例,从高分子构象变化和基团间相互作用观点出发,可在一定程度上解释这类聚合物的反聚电解质溶液行为^[30]。对于只含有一种电荷的聚电解质,分子链内的静电作用力仅为静电斥力,如前所述,由于同离子效应和盐效应,其耐电解质性能较差,呈现出一一般聚电解质行为。然而对于净电荷为零的电中性两性聚合物,分子链内的静电作用力则为静电引力。在水溶液中,由于这种静电吸引作用,使两性聚合物分子基团内、分子链内易于产生缔合作用,导致其分子链收缩、流体力学尺寸减小、分子构象较为紧密;而在盐溶液中,由于分子基团内和分子链内缔合被小分子屏蔽、破坏,使高分子-溶剂相互作用增强、分子构象逐渐变得舒展,从而表现出明显的反聚电解质溶液特性,图1所示的聚磺酸甜菜碱在水中和NaCl溶液中的形态变化大致描述了这一过程。另外,研究发现某些非电中性两性聚合物也具有同样的性质,但水溶性或水分散性相对更好^[31~33]。

电中性两性聚合物通常有四种合成途径:(1)通过不同阴、阳离子单体聚合;(2)通过两性离子对共聚单体(amphoteric ion-pair comonomers)聚合;(3)通过甜菜碱型两性单体(betaine-type zwitterionic monomer)聚合;(4)通过

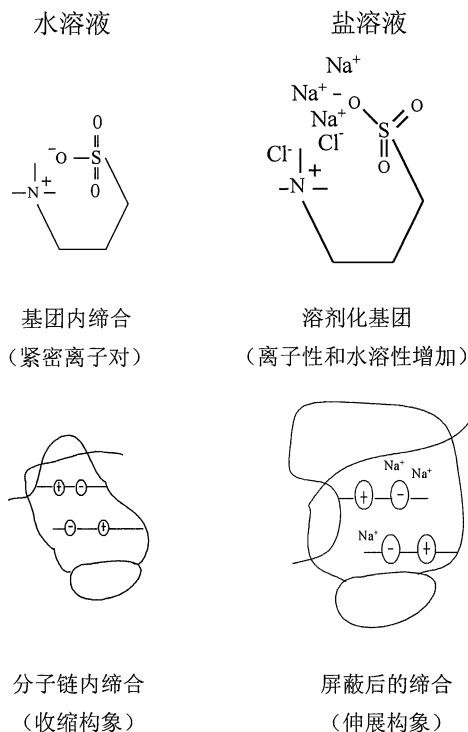


图1 聚磺酸甜菜碱在水和溶液中的形态变化

聚合后功能化^[30]。其中以两性离子对共聚单体、甜菜碱型两性单体容易聚合得到电荷为零的两性聚合物。另外,应用这两类单体也容易聚合得到非电中性两性聚合物。

合成具有反聚电解质溶液行为的高吸水性树脂和增稠剂,改善耐电解质性能,拓宽应用范围,国外近年来关于这方面的研究十分活跃,发表的专利文献颇多,而国内则少见相关的文献报道^[30,34]。但相对于经典的阴离子型高吸水性树脂,两性聚合物的吸收能力和水相增稠能力却要低得多,其交联均聚物的吸收能力也很低^[35,36]。例如,3-甲基丙烯酰胺基丙基三甲基胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸盐离子对共聚单体的均聚物,用 0.05mol% 的交联剂进行交联,其吸收能力为 14g 去离子水/g、24g 合成尿液/g^[35]。

为了提高吸收能力,同时可降低成本,往往将两性离子对共聚单体、甜菜碱型两性单体和丙烯酰胺、丙烯腈、丙烯酸或丙烯酸盐共聚,然后进行水解或中和,这主要是发挥聚丙烯酸盐的高吸收能力和两性聚合物抗电解质性能好的协同作用^[35,36]。如将 15mol% 2-甲基丙烯酰氧乙基二甲基胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸盐离子对共聚单体、85mol% 的丙烯酰胺进行共聚,用 0.05mol% 的交联剂进行交联,水解后的产物吸收能力提高为 1300~1500g 去离子水/g、121g 合成尿液/g^[36]。

也有研究者用上述两种功能单体对多糖类天然高分子如淀粉、瓜耳胶进行接枝改性^[37]。将长链疏水单体(*N*-正辛基丙烯酰胺)、*N*-(3-磺丙基)*N*-甲基丙烯酰氧乙基-*N*、*N*-二甲基胺甜菜碱磺酸盐型两性单体同时引入水相增稠剂分子中^[38],充分发挥这两种功能单体抗电解质性能强的作用,也可获得较好的效果。当聚合物浓度为 0.5%(wt)时,其在浓度为 2%、5%、10%、20% 的 NaCl 溶液中的粘度,分别是其水溶液粘度的 6.5、11.0、170.0 和 445.0 倍。

3 小结

近年来全世界高吸水树脂工业化趋势迅猛,市场需求前景广阔,其产量从 1983 年的 6000t 增至 1996 年的 45 万 t,而且据最新报道,高吸水树脂的需求量仍以每年 8% 的速度递增,明显高于其他功能高分子材料。据统计,个人卫生护理用品每年大约用 95% 的吸水树脂。改善高吸水树脂的耐电解质性能,不仅可以降低用量和成本,而且可以大大地拓宽其应用领域,将其应用于长期接触海水、地下水、水泥砂浆等含电解质的场合,如用于水溶胀密封材料、电缆防露剂、农业园艺保水剂、土壤改进剂、砂浆混凝土改性剂等,可望带来明显的经济效益和社会效益。

参考文献:

- [1] 周爱林·化工时刊,1998,12(10):7~9.
- [2] Wang G J, et al·J Appl Polym Sci, 1997, 65:789.
- [3] Nakamura Morio, Yamamoto Takushi, et al·JP, 0445850, 1992.
- [4] 王解新,陈建定·功能高分子学报,1999,12(2):211~217.
- [5] 罗勇·合成橡胶工业,1998,21(3):146~149.
- [6] 朱秀林,顾梅,等·石油化工,1994,23(7):431~435.
- [7] 顾凯,鲍浪·高分子材料科学与工程,1993,(4):36~39.
- [8] 何培新,肖卫东,等·高分子材料科学与工程,1993,(4):23~27.
- [9] 宋彦凤,催占臣,等·应用化学,1995,12(1):117~118.
- [10] 何培新,熊松平,等·湖北工学院学报,1997,12(4):76~80.
- [11] Robert A·Poletti, Pankaj R·Panchmatia, et al·EP, 0190892, 1985.
- [12] P·Bajaj, Chavan R B, et al·EP, 0216479, 1986.
- [13] 秦益琴,张宝华,等·青岛大学学报,1998,13(4):22~24,43.

- [14] 袁舜遗, 郑剑飞, 等. 涂料工业, 1987, (3): 1~5.
- [15] 张健, 张黎明, 等. 功能高分子学报, 1999, 12(1): 88~96.
- [16] 赵勇, 何炳林, 等. 高分子学报, 2000, (5): 550~553.
- [17] Ezzel Sa, Hoyle C E, Greed D. *Macromolecules*, 1992, 25: 1887~1895.
- [18] Hwang F S, Hagen T E. *Macromolecules*, 1995, 28: 3328~3335.
- [19] Jenkins R D, Bassett D R, Shay G D. *Polym Mater Sci Eng*, 1993, 69: 205.
- [20] Selb J, Biggs R, Renoux D, et al. *Polym Mater Sci Eng*, 1993, 69: 128.
- [21] Bajaj P, Goyal M, Chavan R B, J M S Rev *Macromol Chem Phys*, 1993, C33(3): 321~348.
- [22] Riccardo P O, J M S Rev *Macromol Chem Phys*, 1994, C34(4): 607~662.
- [23] Chor Huang, Robert K. Schlatzner. US, 4509949, 1985.
- [24] Robert K. Schlatzner. US, 3915921, 1975.
- [25] Barlage Wilhelm, Ritter Wolfgang. DE, 3813651, 1989.
- [26] 田大听, 谢洪泉, 等. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(2): 132~135.
- [27] 王进, 于善普, 等. 印染, 2000, 26(9): 16~18.
- [28] Henry W. Yang, Thomas J. Pacansky. US, 4918123, 1991.
- [29] Allen Adrian, Farrar David. EP, 0172724, 1986.
- [30] 张黎明. 高分子通报, 1998, (4): 80~85.
- [31] Peiffer, D G, Robert D. Lundberg, et al. US, 4461884, 1984.
- [32] Peiffer, D G, Robert D. Lundberg, et al. US, 4626285, 1986.
- [33] Peiffer, D G, Robert D. Lundberg, et al. US, 4637882, 1987.
- [34] Salamone J C, et al. *Polymer*, 1985, 26: 1234~1238.
- [35] Ahmed Iqbal, Hsiehp Henry L. US, 5130391, 1992.
- [36] Ahmed Iqbal, Hsiehp Henry L. US, 5250642, 1993.
- [37] Tsai, John (Ji-Hsiung). EP, 0339372, 1989.
- [38] Donald N. Schulz, Annandale Han, et al. US, 4650848, 1987.

Recent Developements of Anti-electrolytic Superabsorbent Polymer

ZHAO Jun-zi, WENG Zhi-xue

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract: The main four approaches to improve the anti-electrolytic property of superabsorbent polymer were reviewed in this paper, including incorporation of nonionic monomer or longchain hydrophobic monomer, improving the hydrophilic property of polymer, and synthesis and application of polyampholyte. Copolymerization of nonionic monomer, for example acrylamide, with AA is a usual way, but the effect is very limited. Improving the hydrophilic property of polymer is an effective way for the synthesis of oil in water emulsion thickener, the methods of improving the hydrophilic property of relevant monomers were also discussed. Incorporation of longchain hydrophobic monomer is a new and more effective way to improve the anti-electrolytic property of superabsorbent polymer; Considering different modes of polymerization, this method was reviewed in great details. The synthesis and application of polyampholyte, which exhibits antipolyelectrolyte behavior in solution, were also reviewed; but the cost of this approach is relatively higher.

Key words: Superabsorbent polymer; Anti-electrolytic property; Nonionic monomer; Hydrophilic; Longchain hydrophobic monomer; Polyampholyte