

P(AA/AMPS)耐盐性高吸水树脂的合成及吸水性能

宋天文,赵 宇*,王万冠,张春娇,朱 正

(中国海洋大学化学化工学院,海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室,青岛 266100)

摘要:采用反相悬浮聚合法合成了丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物(P(AA/AMPS))耐盐性高吸水树脂,利用正交试验、单因素分析确定了合成树脂的最佳实验工艺条件,并对树脂的吸水性、保水性、反复吸水性能进行研究。结果表明,树脂在最佳条件下吸水倍率为 1753.4g/g;树脂具有良好的耐盐性,吸盐水倍率达到了 189.64g/g;在一定温度范围内,树脂具有良好的保水性能。

关键词:高吸水树脂;聚丙烯酸;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸;反相悬浮;耐盐性

引言

高吸水树脂是结构上适度交联且具有空间网络结构的溶胀型功能高分子聚合物^[1]。因其良好的吸水性能和保水性能,该类树脂已被广泛的应用于石油化工、水处理、农林园艺和卫生用品等领域^[2~4]。其中,聚丙烯酸盐类高吸水树脂因其性能好、成本低和易保存的特点在世界高吸水树脂总产量中占到 80.00%以上。虽然单纯的丙烯酸共聚合成的高吸水树脂吸水倍率较高,但是耐盐性较差,限制了其应用范围。

提高树脂的耐盐性成为国内外研究者亟待解决的问题。Raju 等^[5]将丙烯酰胺、丙烯酸钠、丙烯腈、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸羟乙酯作为单体合成二元或三元共聚物,其中耐盐性能最好的是丙烯酸钠-丙烯酰胺-甲基丙烯酸羟乙酯三元共聚物,吸 1.00%(wt)NaCl 水溶液达到 112g/g。Lim 等^[6]以丙烯酸和聚乙烯醇磺酸钠为原料,制备了具有互穿网络结构的吸水树脂,其性能较优异,吸水倍率和吸盐水倍率分别达到了 1753g/g 和 126g/g。Francis 等^[7]在常温下,用 γ -射线引发角叉胶及丙烯酸钠反应体系聚合,制得了耐盐性吸水树脂,该树脂吸盐水倍率为 100g/g。宋喆^[8]采用水溶液聚合法合成了三元共聚高吸水性树脂 P(AMPS/AM/AA),最大吸水率和吸盐水率分别为 1350g/g 与 115g/g。李坤等^[9]同样采用水溶液聚合法制备了丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸-淀粉-有机蒙脱土复合高吸水树脂,最佳反应条件下得到的产物吸水倍率达 775g/g,吸盐水倍率达 118g/g。张旭^[10]将瓜尔胶与丙烯酸钠进行接枝共聚,瓜尔胶的加入改善了高吸水树脂的凝胶强度及弹性,但耐盐性不够理想,最佳条件下制得的 GG-g-PAANa 吸盐水倍率为 55g/g。树脂的耐盐性有待进一步提高。

2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)分子内含有碳碳双键、酰胺基、磺酸基。碳碳双键可以使 AMPS 容易发生共聚反应,酰胺基和磺酸基均具有良好的亲水性,且磺酸基有较好的耐盐性。AMPS 的刚性结构也使得分子具有良好的稳定性^[11,12]。本文采用反相悬浮聚合法合成了 P(AA/AMPS)二元共聚吸水树脂,其最大吸水倍率和吸盐水倍率均达到国内先进水平,特别是在耐盐性上有了显著提高。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

JJ-1A 型数显电动搅拌器:常州普天仪器制造有限公司;HK-2C 型超级恒温水浴:南京大学物理研究

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.11.010

收稿:2015-01-08;修回:2015-04-27;

基金项目:青岛市科技计划基础研究项目(13-1-4-241-jch);

* 通讯联系人:赵宇,讲师,博士;研究方向:精细有机合成、海洋资源化学及应用,E-mail:zhaoyusky781215@163.com.

所;梅特勒-托利多 DETA-320 pH 计;佛山市华洋仪器有限公司;101-1A 型电热鼓风干燥箱;天津市泰斯特仪器有限公司。

丙烯酸(AA);国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠;国药集团化学试剂有限公司;环己烷;天津市富宇精细化工有限公司;乙醇;烟台市三和化学试剂有限公司;Hypermer B261;英国 CRODA 公司;过硫酸铵(APS);深圳飞扬实业有限公司;尿素(U);天津市科密欧化学试剂有限公司;氯化钠;国药集团化学试剂有限公司;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS);西亚试剂;二甲基丙烯酸甘油酯(GDA);阿拉丁试剂。

1.2 高吸水树脂的制备

(1)取一定体积的 AA 于 500mL 烧杯中,并加入一定量的蒸馏水将其稀释,再用滴液漏斗将一定体积的 7.5mol/L 的 NaOH 溶液缓慢滴加至体系中,最后用蒸馏水定容。中和过程需冰浴,将中和好的 AA 置于棕色瓶中,避光保存,备用。

(2)本实验采用反相乳液悬浮聚合合法合成。40℃ 水浴下,向三口烧瓶加入 0.11g 分散剂 H-261 和 100mL 分散介质环己烷,开动机械搅拌至 H-261 完全溶解;将一定量交联剂 GDA、一定量的共聚单体 AMPS 和 38mL 中和好的 AA 于烧杯中,搅拌至完全溶解,滴入反应体系;滴加 10mL 溶解有 0.136g 氧化还原引发剂 APS-U 水溶液,将体系升温至 60℃,反应 2h;反应完毕后,提高搅拌速率,再将体系升温至 75℃,共沸脱水 1h;取出固体产物,用乙醇洗涤至产物呈白色;烘干后,粉碎,过筛,得树脂产物。

1.3 耐盐性高吸水树脂性能

1.3.1 吸水倍率测定 在 500mL 烧杯(质量为 m_0)中加入质量为 m_1 的样品,加入足量的蒸馏水或者 0.90%(wt)的 NaCl 水溶液,每隔一段时间,用 100 目不锈钢纱网过滤,至不再有自由水滤出为止,将吸水后的树脂转至原烧杯中,称重。

$$\text{吸水倍率} = \frac{m_t - m_0}{m_1} (\text{g/g})$$

式中, Q_t 为不同时间段下树脂的吸水倍率(g/g), m_t 为 t 时刻吸水树脂的质量和烧杯的质量之和(g)。

1.3.2 保水率测定 按下式来计算树脂的保水率

$$\text{保水率}(\%) = \frac{m_t - m_0}{m - m_0} \times 100\%$$

式中, m 为吸水饱和树脂的原始质量(m_1)和烧杯质量(m_0)之和(g), m_t 为吸水饱和树脂放置 t 时间后的质量和烧杯质量之和(g)。

(1)不同温度条件下保水性能的测定 将烧杯中放入一定质量吸水饱和的树脂,放入不同温度的恒温箱中,每隔一段时间测其质量变化,在同样条件下用吸水饱和后的卫生纸以及水作对比试验。

(2)反复吸水性能测试 称取一定质量的吸水树脂,充分吸水后,除去多余的水(生理盐水),称重;然后将树脂烘干,再重复吸水(生理盐水)、称量、烘干步骤。

2 结果与讨论

2.1 合成 P(AA/AMPS)工艺条件的优化

为了得到合成 P(AA/AMPS)耐盐性高吸水树脂的最佳合成工艺条件,对单体配比(AMPS/AA)、AA 中和度、交联剂 GDA 用量和氧化还原引发剂(APS+U)用量四个主要因素进行了系统的考察。本文设计了以下四因素四水平的正交试验,如表 1 和表 2 所示。

从表 2 的极差数据中可以看出极差的大小关系为 $R_A > R_C > R_B > R_D$ (R_B 、 R_C 吸水量极差相差不大,吸盐水量 R_B 远大于 R_C)。即在四个因素中,单体比对实验结果最大,交联剂用量次之,AA 中和度较弱,氧化还原引发剂用量最弱。从表中可以看出,合成 P(AA/AMPS)耐盐性高吸水树脂的最佳合成工艺条件为 $A_1B_3C_3D_3$,即单体投料比 AMPS:AA 为 1:4,AA 中和度为 80.00%,GDA 用量为 0.40%,氧化还原引发剂用量为 1.10%。

表 1 P(AA/AMPS)树脂正交试验的因素与水平

Table 1 Factors and levels in orthogonal tests of P(AA/AMPS)

水平	因素 A AMPS;AA	因素 B AA 中和度/%	因素 C GDA/%	因素 D (APS+U)/%
1	1:4	60	0.30	0.8
2	1:5	70	0.35	0.9
3	1:6	80	0.40	1.0
4	1:7	90	0.45	1.1

注:AA 的加入量为 13.7g。

表 2 正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal tests

试验编号及水平	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D	吸水倍率/(g•g ⁻¹)	吸盐水倍率/(g•g ⁻¹)
1	1	1	1	1	1274.6	147.82
2	1	2	2	2	1702.7	132.00
3	1	3	3	3	1730.2	173.49
4	1	4	4	4	1324.5	131.83
5	2	1	2	3	1590.5	125.34
6	2	2	1	4	1494.5	142.19
7	2	3	4	1	803.2	78.26
8	2	4	3	2	1331.8	141.37
9	3	1	3	4	1552.6	97.36
10	3	2	4	3	1720.2	123.97
11	3	3	1	2	1594.3	118.14
12	3	4	2	1	1498.6	88.03
13	4	1	4	2	1302.3	88.03
14	4	2	3	1	1372.2	104.73
15	4	3	2	4	649.8	64.76
16	4	4	1	3	796.8	87.93
水平 1	1508.1(146.18)	1363.5(114.64)	1290.0(124.20)	1237.1(108.04)		
水平 2	1305.0(121.79)	1572.4(125.72)	1360.4(102.56)	1402.1(124.06)		
水平 3	1591.4(106.88)	1194.4(108.66)	1496.7(129.24)	1459.4(127.68)		
水平 4	1030.2(86.36)	1237.9(112.29)	1124.4(105.52)	1256.38(109.04)		
极差 R	561.2(59.82)	378.0(13.43)	372.3(21.64)	222.3(19.64)		

经重复验证实验(见表 3),可知在最佳合成工艺条件下,所得的树脂性能稳定,吸水倍率均能达到 1700g/g 以上,吸盐水倍率均能达到 160g/g 以上。

表 3 最佳条件下的重复试验

Table 3 Results of repeated experiments under optimum condition

试验编号及结果	L ₁	L ₂	L ₃	平均值
吸水倍率/(g•g ⁻¹)	1704.7	1753.4	1738.8	1732.3
吸盐水倍率/(g•g ⁻¹)	164.87	189.64	180.12	178.21

2.2 单因素分析

正文内容由以上的正交实验可知对实验结果影响最大的前两个因素分别是单体配比和交联剂用量。所以本实验的单因素分析对交联剂 GDA 和共聚单体 AMPS 进行考察。

2.2.1 交联剂 GDA 的考察 保持 AA 中和度为 80.00%，单体质量配比 AMPS:AA=1:4,氧化还原引发剂用量为 1.10%不变,只改变交联剂配比。

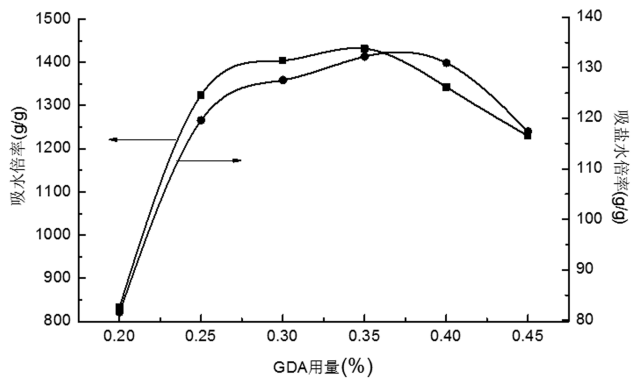


图 1 交联剂(GDA)用量对吸水倍率的影响
Figure 1 Effect of dosage of cross linker (GDA) on water absorption rate

从图中可以看出,树脂的吸水倍率和吸盐水倍率随着 GDA 加入量的增加呈现出先增后减的趋势,在加入量为 0.35%时吸水倍率达到 1431.6g/g,吸盐水倍率达到 132.2g/g。这是因为交联剂参与反应使得聚合物的空间网络结构增大,溶胀性能提高,从而表现为产物吸水性能和保水性能的提高;但是当交联剂浓度过高会造成高分子空间网格减小,弹性收缩膨胀性能也减弱,从而表现为产物吸水性能和保水性能降低。由于 GDA 的碳链较长,交联合成所得树脂的网格体积比较大;且 GDA 含有一个亲水羟基基团,所以 GDA 作为交联剂的合成的树脂的吸水性能较好。

2.2.2 单体配比的考察 保持 AA 中和度为 80.00%，GDA 用量为 0.40%，氧化还原引发剂用量为 1.10%只改变单体配比。

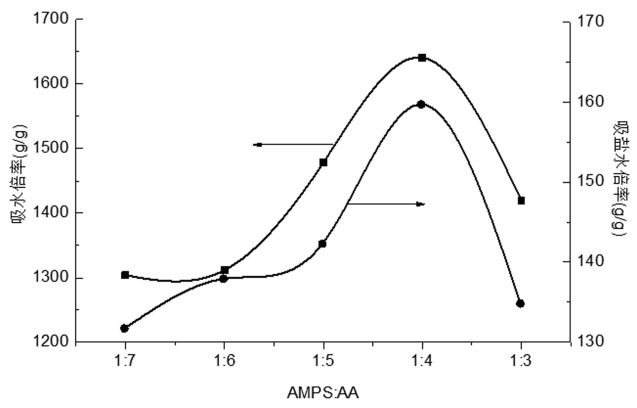


图 2 单体用量比对吸水倍率的影响
Figure 2 Effect of dosage of monomer on water absorption rate

由图可知树脂的吸水倍率和吸盐水倍率随 AMPS 单体加入量呈现先增后减的趋势,当 $m(\text{AMPS}):m(\text{AA})=1:4$ 时,树脂的吸水倍率和吸盐水倍率均达到最大值,此时树脂的吸水倍率为 1640.8g/g,吸盐水倍率为 159.72g/g。当 AMPS 用量增大或减小时,树脂的两项性能均呈现下降趋势。这是因为随着 AMPS 用量的增加,树脂碳链上单位网格内的可电离基团数目增多,可离子化程度增加,当树脂吸水时,

树脂网格内的静电斥力增加,导致树脂内外渗透压变大,进而促进了树脂吸水速率、吸水倍率等均大大增加。当 AMPS 的量增加到一定程度后,反应体系单位体积内的 AA 活性单体相对变少,AMPS 的自聚倾向增大,直接影响共聚反应聚合物的聚合度,使得共聚物交联程度降低,导致聚合物分子量降低,可溶性增加,吸水倍率降低^[13]。

3 产品性能

3.1 吸水倍率

从图中可以看出,树脂在 3min 左右即达到吸水半饱和状态,10min 后,树脂的吸水倍率变化不大,即可以认为树脂在 10min 内达到了吸水饱和,吸水倍率为 1704.1g/g。但在 0.90%(wt)NaCl 溶液中树脂达到饱和时所需的时间较长,为 20min 左右,饱和吸盐水倍率为 169.72g/g。这可能是因为刚开始时,0.90%(wt)NaCl 溶液中树脂内外的渗透压与蒸馏水中树脂内外的渗透压相差不大,因此吸盐水速率与吸水速率相差不大;随着吸水(0.90%(wt)NaCl 溶液)的进行,0.90%(wt)NaCl 溶液中树脂内外渗透压减小幅度比蒸馏水中的减小幅度大,这就导致了后期树脂在 0.90%(wt)NaCl 溶液中的吸液速率稍微变慢。

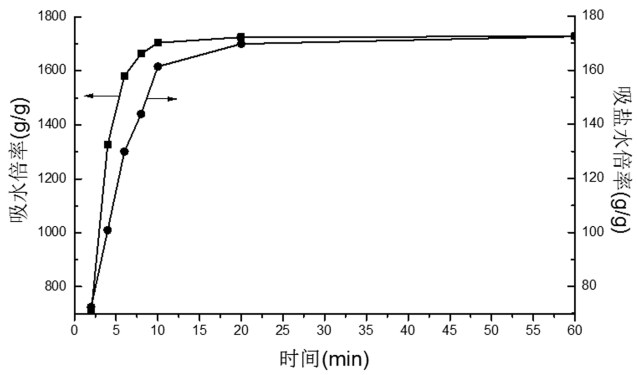


图 3 P(AA/AMPS)树脂在常温(25℃)下的吸水倍率曲线
Figure 3 Water absorption rate of P(AA/AMPS) at normal temperature (25℃)

3.2 保水性能

从图 4-A 可以看出,25℃下,30d 时 P(AA/AMPS)高吸水树脂的保盐水率为 83.10%,卫生纸的保盐水率为 54.20%。50d 时卫生纸的保盐水率为 40.3%而树脂的保盐水率仍高达 64.50%。从图 4-B 可以看出,70℃下,8h 时 P(AA/AMPS)高吸水树脂的保盐水率为 79.80%,卫生纸的保盐水率为 59.40%。24h 时树脂的保盐水率为 28.90%,卫生纸的保盐水率仅为 10.20%。这是因为共聚单体 AMPS 含有强吸水性基团—SO₃H,当树脂吸水饱和后,置于空气中时,树脂也存在由外向内的渗透压,此推动力阻止了水分从树脂内部扩散至空气中。由数据可知,P(AA/AMPS)高吸水树脂的吸水性能、保水性都能较出色。

3.3 反复吸水性能

从图 5 中可以看出,随着重复次数的增加,树脂的吸水率和吸盐水倍率均呈规律性的降低。除每次重复时不可避免的会流失少部分树脂,也说明了树脂的经重复吸水—干燥—吸水周期时,结构等也会遭到一定程度的破坏。但 7 次实验后,树脂吸水倍率下降幅度只有不到 60g/g,吸盐水倍率下降幅度也不到 50g/g,这说明 P(AA/AMPS)高吸水树脂具有非常好的重复利用性能。

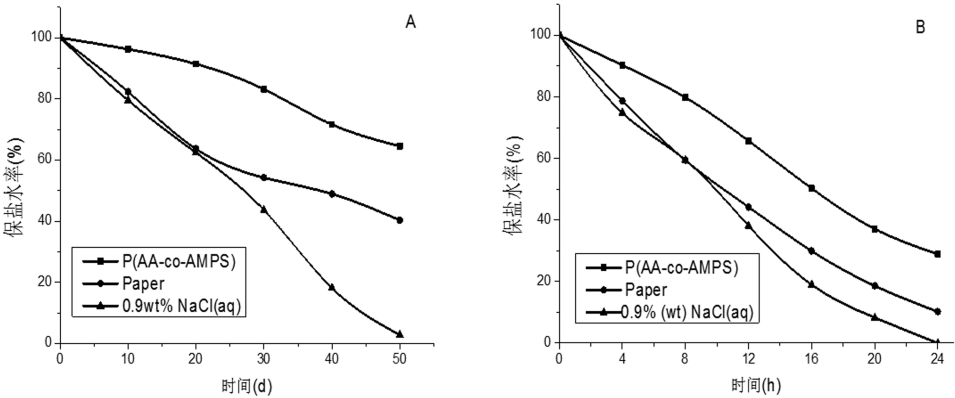


图 4 P(AA/AMPS)树脂在不同温度下保盐率与时间的关系曲线
(A:25℃,0.90%(wt)NaCl 溶液;B:70℃,0.90%(wt)NaCl 溶液)

Figure 4 Relationship of water retention with time of P(AA/AMPS) under different temperatures
(A:25℃, Normal saline;B:70℃, Normal saline)

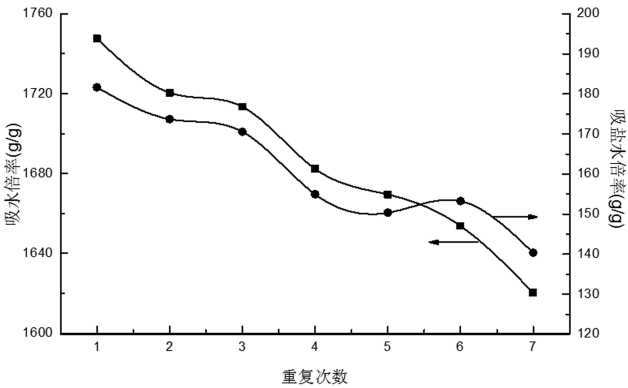


图 5 常温下(25℃)P(AA/AMPS)树脂反复吸水倍率

Figure 5 Repeated water absorption rate of P(AA/AMPS) at normal temperature (25℃)

4 结论

采用反相乳液悬浮聚合法,以 GDA 为交联剂,APS-U 为氧化还原引发剂,H-261 为分散剂,AMPS 为共聚单体,合成了 P(AA/AMPS)二元共聚耐盐性高吸水树脂。利用四因素四水平正交试验 $[L_{16}(4^4)]$ 确定了合成树脂的最佳实验工艺条件。并考察了共聚单体加入量和交联剂用量两个因素对 P(AA/AMPS)二元共聚耐盐性高吸水树脂吸水性能的影响。结果表明,树脂在最佳条件下吸水倍率和吸盐水倍率分别为 1753.4g/g 和 189.64g/g。70℃下保存 24h 后耐盐保水率为 28.90%,说明树脂在高温下也具有较好的保水能力。

参考文献:

[1] 邹新禧. 超强吸水剂. 北京:化学工业出版社,2001,2~20.
[2] Chen X P,Shan G R,Huang J,et al. J Appl Polym Sci,2004,92(1): 619~624.
[3] 吴季怀,林建明,魏月琳等. 高吸水保水材料. 北京:化学工业出版社,2005,1~11.
[4] Wang W B,Zhang Y A,Wang A Q. Polym Adv Technol,2008,19(12): 1852~1859.
[5] Raju M P,Raju K M. J Appl Polym Sci,2001,80(4): 2635~2639.
[6] Lim D W,Yoon K J. J Appl Polym Sci,2000,78(14): 2525~2532.

- [7] Francis S,Kumar M,Varshney L. *Radia Phys Chem*,2004,69(6): 481~486.
- [8] 宋喆.耐盐性高吸水树脂的研究. 沈阳:沈阳工业大学硕士学位论文,2012.
- [9] 李坤,陈泉良,郑砚萍,等. *胶体与聚合物*,2014,32(2):50~54.
- [10] 张旭.瓜尔胶接枝聚丙烯酸钠高吸水树脂的合成及其性能研究. 兰州:兰州大学硕士学位论文,2011.
- [11] 杨小华,王中华. *精细石油化工进展*,2003,04(8): 33~35.
- [12] 梁泰硕,胡永玲. *化学工程师*,2007(12): 54~56.
- [13] 廖列文,崔英德,尹国强等. *化工进展*,2006,25(3): 315~318.

Synthesis and Water Absorbency Performance of Salt-Resistant Superabsorbents Based upon the Poly(acry acid-co-2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid)

SONG Tian-wen, ZHAO Yu*, WANG Wan-guan, ZHANG Chun-jiao, ZHU Zheng

(*Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China*)

Abstract: Poly(acry acid-co-2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid) (P(AA/AMPS)) was synthesized by inverse suspension polymerization (ISP). The best reaction condition of the experiment is determined by orthogonal test and single factor analysis. Systematic tests and comparison were taken at water absorption, water retention and repeated water absorption. The results show that P(AA/AMPS) possesses good performance with an absorbency for distilled water of 1753.4g/g and an absorbency for normal saline of 189.64g/g. The polymer has good quality of water retention within a range of temperature.

Key words: Super absorbent polymer; Polyacrylic acid; 2-Acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid; Inverse suspension; Salt resistance