

聚(丙烯酸铵-丙烯酰胺)高吸水性树脂的合成与性能研究

熊蓉春¹ 卜爱华¹ 赵曦^{1,2} 李菲菲¹ 魏刚^{1*}

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 北京化工研究院, 北京 100013)

摘要: 为克服聚丙烯酸钠易使土壤板结和积累及丙烯酸盐系吸水树脂耐盐性差等缺点,用丙烯酸铵代替聚丙烯酸钠,并引入非离子单体丙烯酰胺,采用水溶液聚合法合成了丙烯酸铵-丙烯酰胺共聚型高吸水树脂。实验结果表明:交联剂、引发剂、pH 值、单体质量分数及比例对树脂的吸水率有较大影响。在交联剂质量分数为 0.01%~0.03%,引发剂质量分数为 0.12%~0.16%,pH 值 9~10,单体质量分数 20%~30%,丙烯酸铵占单体总质量的 60%~80%的优化条件下,合成的高吸水性树脂的吸水率可达 1680 mL/g。各种离子对吸水树脂吸收性能的影响大小顺序为: $K^+ < Na^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Al^{3+}$ 。

关键词: 高吸水性树脂; 水溶液聚合法; 丙烯酸铵; 丙烯酰胺

中图分类号: TQ325.7

高吸水树脂是近年来得到迅速发展的一类新型的功能性高分子材料。由于其具有优良的吸水、保水性能,在工农业、医药、卫生等领域得到广泛应用,对解决全球性的土地沙漠化问题具有重要意义^[1]。

目前对合成系吸水树脂研究较多的是聚丙烯酸钠盐或聚丙烯酸钠与其他单体的共聚物^[2-6]。但聚丙烯酸钠易使土壤板结和积累,丙烯酸盐系吸水树脂耐盐性差。本文从经济、植物生长等因素考虑,采用氧化还原引发体系,选择用丙烯酸铵为主料,引入非离子单体丙烯酰胺共聚,制备了高吸水性树脂。本文所提供的方法,迄今尚未见相同报道。

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酸,丙烯酰胺,氨水,N,N-亚甲基双丙烯酰胺,过硫酸铵,亚硫酸氢钠,均为化学纯;氢氧化钠,氯化钠,氯化钾,无水氯化钙,六水氯化镁,六水氯化铝,均为分析纯。

1.2 制备过程

称取一定量的丙烯酸,在冷却和搅拌下滴加氨

水,制得丙烯酸铵单体溶液。将一定量的丙烯酰胺、丙烯酸铵及去离子水置于反应器中,在规定温度下依次加入 pH 调节剂、交联剂、引发剂和助催化剂,用氮气排除系统内的氧气,在聚合温度下反应一定时间,干燥粉碎,即得到产品。

1.3 吸水率的测定

称取 0.5 g (m) 干燥试样置于 1000 mL 烧杯中,加入 1000 mL (V_1) 去离子水,观察吸水情况,静置一定时间后通过 120 μ m 筛网过滤,称量滤液体积为 V_2 ,树脂吸水率 $Q = (V_1 - V_2) / m$ 。

吸不同盐水倍数测定方法同上,只是把去离子水换成不同浓度的盐溶液。

1.4 产品成分分析

采用英国 Thermo VG 公司 Sigma Probe X-射线光电子能谱 (XPS) 仪。真空度 2×10^{-6} Pa,铝靶,200 W,1253.6 eV。

2 结果与讨论

2.1 交联剂的影响

交联剂在形成网络结构及网络密度方面起至关重要的作用,树脂的吸水能力好坏也正是由这种网络决定的。因此,本文研究了交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺用量与合成产物的吸水性之间的关系,实验结果见图 1。

由图 1 可以明显看出,本实验中,交联剂对吸水

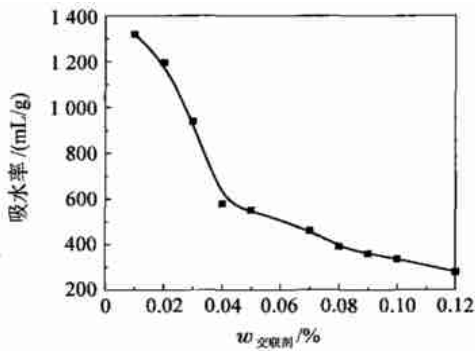
收稿日期: 2004-04-27

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目 (2002BA313B01)

第一作者: 女,1944 年生,教授

*通讯联系人

E-mail: weigangmail @263.net



反应温度 20 ,反应时间 5 h, $w_{\text{单体}} = 30\%$, $w_{\text{引发剂}} = 0.08\%$,
 $n_{\text{丙烯酸铵}}/n_{\text{丙烯酰胺}} = 65/35$, $\text{pH} = 9$

图 1 交联剂用量对产物吸水率的影响

Fig. 1 Effect of content of crosslinking agent on water absorption

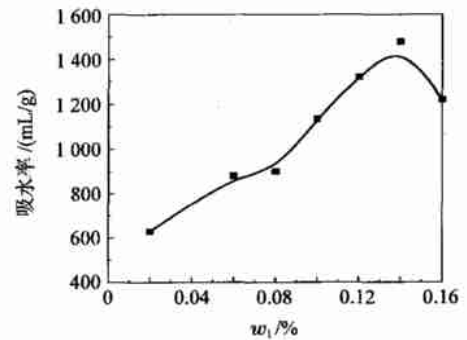
率影响较大,吸水率随交联剂用量(占单体总量)减少而增加,主要原因是:交联剂用量少时,交联点少,使得交联密度小,从而形成的网络结构易于膨胀,树脂吸水率较大;交联剂用量过多时,交联点多,使得交联程度大,致使形成的网孔小,导致树脂吸水以后膨胀困难,吸水率低。但是,交联剂用量太少时,树脂膨胀一定程度后,分子间作用力减小,同时分子间交联点也减少,导致其高分子链在溶液中容易被溶剂分子拉断,从而扩散到溶剂内,并溶解。本实验结果也证明了,当交联剂用量小于 0.01% 时树脂大部分溶解,形成一种看似能流状黏稠物,而不是呈凝胶状。由此可见交联剂用量不宜少于 0.01%。

2.2 引发剂的影响

本文考察了引发剂质量分数 w_1 和引发剂用水稀释后,即在配制液中的质量分数 w_2 对吸水率的影响。

2.2.1 w_1 的影响 在合成高吸水性树脂的反应中,引发剂用量是决定反应能否发生、能否按照理想的要求进行的关键因素。实验中考察引发剂过硫酸铵-亚硫酸氢钠用量对合成样品吸水性能的影响,结果见图 2。

图 2 为引发剂用量 w_1 与吸水率的关系。引发剂用量太少,引发反应困难,一方面未反应的单体较多,另一方面聚合物交联密度小,故产物吸水率和凝胶强度均较低;引发剂用量过多,聚合反应速度过快而难以控制,聚合物交联密度过大,低聚物较多,故产物吸水率和凝胶强度亦均较低。因此,当引发剂用量适中 (w_1 为 0.12% ~ 0.16%) 时,产物吸水率和凝胶强度均较高。

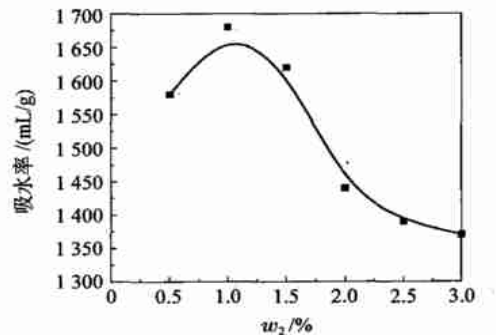


反应温度 20 ,反应时间 5 h, $w_{\text{单体}} = 30\%$, $w_{\text{交联剂}} = 0.01\%$,
 $n_{\text{丙烯酸铵}}/n_{\text{丙烯酰胺}} = 65/35$, $\text{pH} = 9$

图 2 引发剂质量分数对产物吸水率的影响

Fig. 2 Effect of content of initiator on water absorption

2.2.2 w_2 的影响 由于本实验聚合方法采用的是静止聚合,实验中一旦加入引发剂,体系黏度迅速增大。在引发剂用量相同情况下,不同 w_2 的引发剂会影响引发剂在体系中分布的均匀性,因而 w_2 也是影响合成产物性能的一个因素,其对产物吸水率的影响结果见图 3。



反应温度 20 ,反应时间 5 h, $w_{\text{单体}} = 30\%$, $w_{\text{交联剂}} = 0.01\%$,
 $w_{\text{引发剂}} = 0.14\%$, $n_{\text{丙烯酸铵}}/n_{\text{丙烯酰胺}} = 65/35$, $\text{pH} = 9$

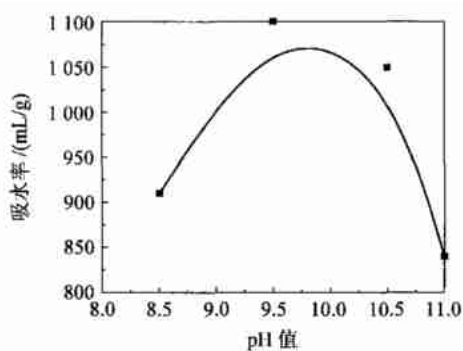
图 3 引发剂配制液质量分数对吸水率的影响

Fig. 3 Effect of operating concentration of initiator on water absorption

从图 3 可以看出,随着 w_2 增大,产物的吸水率先提高然后降低。可能原因是: w_2 适中使活性点分布均匀,使树脂的空间网络结构分布更均匀,使得树脂吸水率增加。 w_2 过小或过大都会使活性点分布不均匀,因此树脂的空间网络结构分布不均,使得树脂的吸水率反而下降。

2.3 pH 值的影响

聚合体系的 pH 值对聚合速率和相对分子质量分布及大小有直接影响。本实验考察了反应液 pH 值对所制得产物的吸水性能的影响,结果见图 4。



反应温度 20 ,反应时间 5 h, $w_{\text{单体}} = 30\%$, $w_{\text{交联剂}} = 0.01\%$,
 $w_{\text{引发剂}} = 0.14\%$, $n_{\text{丙烯酸铵}} : n_{\text{丙烯酰胺}} = 65 : 35$

图 4 pH 值对产物吸水量的影响

Fig. 4 Effect of pH on water absorption

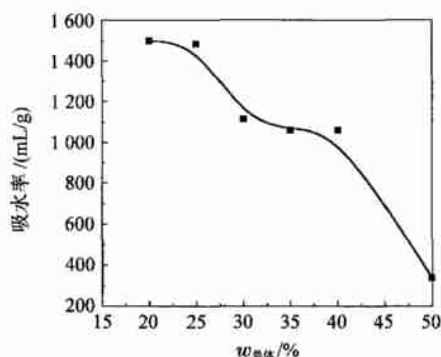
由图 4 可以看出,树脂的吸水率随 pH 值先升高后降低。在 pH 值小于 9.5 时,树脂的吸水率逐渐升高;当 pH 值达到 9.5 时是一个峰值,此时树脂的吸水率最高;当 pH 值大于 9.5 时,树脂的吸水率逐渐降低。pH 值对树脂吸水能力的影响,主要是由于碱和丙烯酸的反应使得羧基转变成羧酸根负离子,从而使凝胶中的电荷密度增大,相同电荷之间的静电排斥作用增加,同时聚合物网络内外离子的浓度差也增大,使得交联高分子链被充分舒展开,从而可提高树脂的吸水能力。因此,当 pH 值逐渐升高时,合成产物的吸水率会逐渐升高。而当 pH 值高于 9.5 时,pH 值过高减慢了引发反应速度,降低了转化率,造成吸水率降低。因此 pH 值继续升高,合成产物的吸水性能反而降低。

2.4 单体质量分数对合成产物吸水率的影响

实验发现单体质量分数会影响聚合反应速度,从而影响树脂交联度,这是影响树脂吸水性的的重要因素。考虑到本实验的聚合特点,对单体质量分数(占反应体系总量)为 10%~50%进行了研究,由实验结果知质量分数为 10%的吸水树脂部分溶解于水,见图 5。

由图 5 可明显看出,吸水树脂的吸水率随着单体质量分数的升高而降低,当单体质量分数为 20% 时,合成产物的吸水性能最佳。当单体质量分数高时,聚合反应剧烈,放出大量的热,而反应体系散热困难,因而产生爆聚,使得合成的树脂交联度过高,致使吸水时溶胀性能降低,导致吸水性能较差;但单体质量分数也不可过低时,过低则反应慢,甚至不能完全反应,合成的树脂相对分子质量较小,使得交联度较低,致使产物凝胶强度低,吸水树脂可溶部分增

大,也导致吸水性能较差,并且产物中含水量大,造成烘干困难。



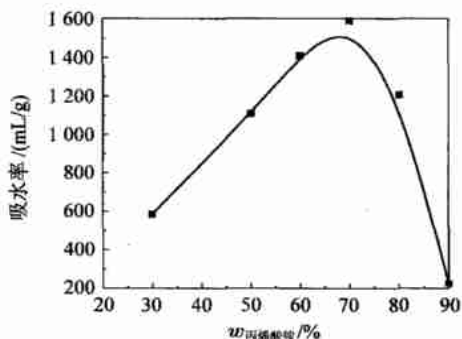
反应温度 20 ,反应时间 5 h, $w_{\text{交联剂}} = 0.01\%$, $w_{\text{引发剂}} = 0.14\%$, $n_{\text{丙烯酸铵}} : n_{\text{丙烯酰胺}} = 65 : 35$, pH = 9.5

图 5 单体质量分数对吸水率的影响

Fig. 5 Effect of concentration of monomer on water absorption

2.5 单体比例对合成产物的吸水性能的影响

研究了丙烯酸铵在单体中的不同含量即不同单体比例与合成产物性能的关系,结果见图 6。



反应温度 20 ,反应时间 5 h, $w_{\text{单体}} = 20\%$, $w_{\text{交联剂}} = 0.01\%$,
 $w_{\text{引发剂}} = 0.14\%$, pH = 9.5)

图 6 单体比例对合成产物的吸水性能的影响

Fig. 6 Effect of proportion of monomer on water absorption

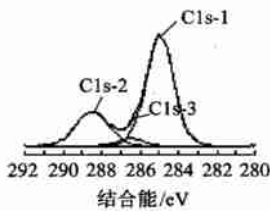
可以看出,随丙烯酸铵比例提高,吸水率先升高然后降低。这是因为, $-\text{COONH}_4$ 基团的吸水能力优于 $-\text{CONH}_2$ 基团,因此 $-\text{COONH}_4$ 基团的含量增加对提高产物的吸水性能有利,但是当聚合物中 $-\text{COONH}_4$ 含量过高,其 $-\text{COO}-$ 间的排斥作用较大,树脂的可溶性部分增加,网络减少,使其吸水率降低。

通过上述实验可得出,制备高吸水性树脂的最佳工艺条件为:交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺质量分数控制在 0.01%~0.03%;引发剂过硫酸铵-亚硫酸氢钠质量分数控制在 1%,用量控制在

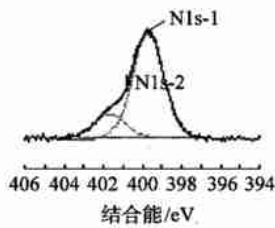
0.12%~0.16%较宜;反应液的 pH 控制在 9~10;单体质量分数控制在 20%~30%;丙烯酸铵的质量分数为 60%~80%。

2.6 聚合产物的成分

图 7 为聚合产物中 C1s 和 N1s 的 XPS 谱图。图 7(a) 中 C1s 的谱峰分成三个不同的化学状态,其中结合能位于 288.4 eV 处的谱峰来自样品 C=O 中的 C,原子摩尔分数为 16.17%。图 7(b) 中 N1s 的谱峰分成两个不同的化学状态,其中结合能 399.69 eV 处为 $-\text{NH}_2$ 中 N 的峰,结合能 401.69 eV 处为 $-\text{NH}_4^+$ 中 N 的峰。由此即可证实,所获得的产物为聚(丙烯酸铵-丙烯酰胺)树脂。



(a) C1s XPS 谱峰



(b) N1s XPS 谱峰

图 7 聚合产物的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectrum of the copolymer

2.7 聚合产物的吸水性

高吸水树脂的应用中经常涉及到对含有无机盐水溶液的吸收。因此,测定了高吸水树脂对五种氯化物水溶液的吸收情况,结果见表 1。

表 1 高吸水树脂对不同种类盐的吸收率

Table 1 Water absorption for different kinds of salt

离子浓度/ (mol/L)	吸盐率/(mL/g)				
	NaCl	KCl	MgCl ₂ ·6H ₂ O	CaCl ₂	AlCl ₃ ·6H ₂ O
1 × 10 ⁻⁴	500	553	546	489	480
1 × 10 ⁻³	390	379	250	250	115
1 × 10 ⁻²	160	169	150	75	10
5 × 10 ⁻²	75	80	37	35	5
1 × 10 ⁻¹	60	65	30	25	5
1	35	40	24	20	2

实验结果表明,所合成的树脂有较高的耐盐性,当 CaCl₂, MgCl₂·6H₂O 的浓度达到 1 mol/L 时树脂对其吸收率仍高达 20 倍以上。树脂的吸水倍数随无机盐水溶液的离子强度的增加而减小。在相同离子强度下,特别是在较低的离子强度区,高吸水树脂对 NaCl 水溶液的吸收倍数明显高于对 CaCl₂, AlCl₃ 等水溶液的吸收倍数。当离子强度相同时,随着阳离子价态的增加,树脂的吸收率降低。各种离子对吸水树脂吸收性能的影响大小顺序为 $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ 。

实验结果说明,丙烯酰胺-丙烯酸铵共聚树脂在无机盐水溶液中溶胀时也象聚丙烯酸钠盐类树脂^[3,5,7]那样,存在着对无机盐种类的依赖性。

3 结论

(1) 以丙烯酰胺和丙烯酸铵为原料,采用水溶液法共聚,可制得高吸水性树脂。交联剂用量、引发剂用量及浓度、pH 值、单体质量分数、单体比例等对树脂的吸水率有较大影响。

(2) 制备高吸水性树脂的最佳工艺条件为:交联剂质量分数控制在 0.01%~0.03%;引发剂 NaHSO₃ 和 (NH₄)₂S₂O₈ 质量分数分别控制在 0.12%~0.16%,配制液质量分数控制在 1%较宜;反应液的 pH 控制在 9~10;单体质量分数控制在 20%~30%;丙烯酸铵的质量分数 60%~80%。

(3) 在优化条件下合成的高吸水性树脂的吸水率可达到 1 680 mL/g。

(4) 各种离子对吸水树脂吸收性能的影响大小顺序为: $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ 。

参 考 文 献

- [1] 阿茹娜,张佐光,仲伟虹. 高吸水聚合物材料在防沙治沙中的应用[J]. 合成树脂及塑料, 2002, 19(2): 37-42
- [2] Liu Mingzhu, Guo Tianhua. Preparation and swelling properties of crosslinked sodium polyacrylate[J]. J Appl Poly Sci, 2001, 82(6): 1515-1520
- [3] Lee Weir-Fu, Lin Gu Hsi. Superabsorbent polymeric materials V: swelling behavior of crosslinked poly[sodium acrylate-co-trimethyl methacryloyl-oxethyl ammonium iodide] in aqueous salt solutions[J]. J Appl Poly Sci, 2001, 79(9): 1665-1675
- [4] Chen Junwu, Zhao Yaoming. Relationship between water absorbency and reaction conditions in aqueous solution

- polymerization of polyacrylate superabsorbents[J]. J Appl Poly Sci, 2000, 75(6): 808 - 814
- [5] Lee Wenfu, Huang YrLin. Super absorbent polymeric materials : effect of cationic structure on swelling behavior of crosslinked poly (sodium acrylate-co-cationic monomers) in aqueous salt solutions[J]. J Appl Poly Sci, 2001, 81(8): 1827 - 1837
- [6] Raju M P, Raju K M. Design and synthesis of superabsorbent polymers[J]. J Appl Poly Sci, 2001, 80(13): 2635 - 2639
- [7] Bakass M, Mokhlisse A, Lallemand M. Absorption and desorption of liquid water by a superabsorbent polyelectrolyte: role of polymer on the capacity for absorption of a ground[J]. J Appl Poly Sci, 2001, 82(6): 1541 - 1548

Synthesis and characterization of super absorbent ammonium acrylate-acrylamide copolymer

XIONG Rong-chun¹ BU Ai-hua¹ ZHAO Xi^{1,2} LI Fei-fei¹ WEI Gang¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

Abstract: The earth will be hardened and Na^+ will accumulate by using sodium polyacrylate. In addition, polyacrylate has lower absorbency for ion. In order to resolve these problems, ammonium acrylate was used as a substitute of sodium acrylate and acrylamide was introduced synchronously. A super absorbent polymer of (ammonium acrylate-acrylamide) was synthesized by water solution polymerization. The influences of the kinds and contents of the components and the effect of different ions on the property of SAP were studied. The results showed that when the pH value was between 9 ~ 10, crosslinker between 0.01 % and 0.03 %, initiator between 0.12 % and 0.16 % and the initial monomer concentration between 20 % and 30 %, a resin with the best property was prepared. The water absorbency of the best resin is 1 680 mL/g. The order of the ions effecting the resin's water absorbency is $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$.

Key words: super absorbent polymer; water solution polymerization; ammonium acrylate; acrylamide

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 41 页)

Crystallization properties of PP-g-VOH

TAN Lin^{1,2} ZHOU Han² HOU Jin-shun² YANG Wan-tai^{1,2}

(1. The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The crystallization behaviors of PP, PP-g-VAc and PP-g-VOH with different saponification percentages (P_S) were studied by the differential scanning calorimetry (DSC) and the crystallization kinetics under non-isothermal conditions were analyzed by Jeziorny method. The morphologies of spherulite of the samples were inspected by a polarizing microscope. The results showed the grafting of VOH could accelerating the nucleation rate of PP effectively, which led to decrease in Avrami exponent n and increase in crystallization temperature T_c and enthalpy H . Simultaneously, because the macromolecular regularity was decreased, the crystallization half time $t_{1/2}$ and crystallization rate constant Z_c of PP-g-VOH were decreased. Micrographs of the crystal showed the number of spherulite increased markedly, but the diameter and integrity of crystal decreased with the increase in P_S .

Key words: polypropylene; graft; polyvinyl alcohol; crystallization; crystallization kinetics

(责任编辑 朱晓群)