

超声辅助下聚丙烯酸/丙烯酰胺 高吸水性树脂的合成研究

叶晓云, 肖雪清, 陈丁桂, 黄旭方

(福建工程学院 材料科学与工程学院, 福建 福州 350118)

摘要: 借助超声波的分散、辅助引发作用,以丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为单体,以N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)为交联剂,以过硫酸钾($K_2S_2O_8$)为引发剂,无氮气保护下,采用超声波细胞粉碎法制备了聚丙烯酸/丙烯酰胺(P(AA-AM))高吸水性树脂。采用正交试验研究了树脂吸水性能最优的反应条件。通过单因素实验,重点考察了反应温度、引发剂用量、单体配比等对树脂吸水率的影响。用红外光谱(FTIR)和扫描电镜(SEM)对树脂的结构与形貌进行表征。结果表明,在超声条件下,可在较短的反应时间内合成高吸水性树脂。最佳工艺条件是AA中和度为70%, $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n(\text{AM}):n(\text{AA})=0.3$, $m(\text{NMBA}):m(\text{AA}+\text{AM})=0.05\%$, $m(K_2S_2O_8):m(\text{AA}+\text{AM})=0.2\%$,吸水倍率最高为398.172 g/g。三维网状结构的存在是树脂高吸水性的关键。

关键词: 超声波;高吸水性树脂;吸水率;丙烯酸;丙烯酰胺

中图分类号:TQ630.4

文献标志码:A

文章编号:1672-4348(2014)06-0546-05

Study on synthesis of poly acrylic acid/ acrylamide superabsorbent resin under ultrasonic irradiation

Ye Xiaoyun, Xiao Xueqing, Chen Dinggui, Huang Xufang

(College of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: A superabsorbent resin copolymer with acrylic acid (AA) and acrylamide (AM) as monomers was prepared by ultrasonic irradiation under no nitrogen protection using N, N'-methylene-bis-acrylamide (NMBA) as crosslinker and potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) as initiator. The optimal absorption condition of the resin was investigated through the orthogonal design. The influence of reaction conditions such as reaction temperature, dosage of the initiator and monomer mole ratio on water absorbency was investigated by single factor experiment. The molecular structure and morphology of the resin were measured with Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the superabsorbent resin copolymer was synthesized in a short reaction time under ultrasonic irradiation. Moreover, the absorbing power was $398.172\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ in the optimum condition. Concretely, the degree of neutralization of AA, the reaction temperature, the monomer mole ratio of AM and AA, the mass ratio of NMBA and monomers, as well as the mass ratio of $K_2S_2O_8$ were 70%, 50 °C, 0.3, 0.05% and 0.2%, respectively. The high water absorbability of the resin is closely related to its three-dimension network structure.

Keywords: ultrasonic irradiation; superabsorbent resin; absorbency; acrylic acid; acrylamide

高吸水性树脂 (super adsorbent resin 简称 SAR), 作为一种新型功能高分子材料, 具有奇特的吸水性能和保水能力, 同时又具备高分子材料的优点, 如对光、热、酸、碱的稳定性好, 具有良好的生物降解性能等, 因此被广泛用于卫生用品、农业、林业、工业脱水与干燥, 建材增强剂, 医用材料等方面^[1]。

目前, 高吸水性树脂的合成方法主要有溶液聚合^[2-3]、反相悬浮聚合^[4]、紫外光聚合^[5]、微波辐射^[6-8]、超声辐射^[9-10]等。王斌^[9]等以双丙烯酰胺 (DAAM)、丙烯酸 (AA)、丙烯酰胺 (AM) 为原料, 以 (NH₄)₂S₂O₈ - NaHSO₃ 氧化还原体系为引发体系, 在超声下采用溶液聚合法合成水溶性三元共聚物; 陈育宏^[4]等以 Span80 为分散剂, 过硫酸钾为引发剂, N, N - 亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 采用反相悬浮聚合法制备聚丙烯酸盐高吸水树脂; 葛华才^[8]等用微波法辐射合成壳聚糖 - 丙烯酸高吸水性树脂。但采用超声波细胞粉碎法通过正交试验系统地研究丙烯酸系高吸水性树脂的吸水能力还未见报道。

本文是以丙烯酸和丙烯酰胺为单体, 以 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 以过硫酸钾为引发剂, 采用超声波法并设计正交试验制备聚丙烯酸/丙烯酰胺共聚高吸水性树脂, 讨论不同实验条件对高吸水性树脂吸水率的影响, 为高吸水性树脂提供了一种高效、简便的新方法。

1 实验部分

1.1 实验原料

原料: 丙烯酸 (AA), 分析纯; 丙烯酰胺 (AM), 分析纯; N, N - 亚甲基双丙烯酰胺 (NMBA), 分析纯; 氢氧化钠 (NaOH), 分析纯; 过硫酸钾 (K₂S₂O₈), 分析纯; 实验用水均为超纯水。

1.2 实验过程

高吸水性树脂制备: 称取一定量的 AM 和 AA 单体溶解于蒸馏水中, 用 5 mol/L NaOH 溶液调节 AA 的中和度至 70%, 再往混合液中加入一定量的 NMBA 和引发剂, 搅拌均匀。用超声波细胞粉碎机进行反应 (工作参数: 1 200 W, 30 min, 50 ℃)。反应结束后, 将反应物真空干燥、研磨, 得到聚丙烯酸/丙烯酰胺 (下文用 P (AA - AM) 表示) 高吸水性树脂。对实验作正交设计, 因素水平设置如表 1。选取聚合温度 T 、 $n(\text{AM}):n(\text{AA})$

和 $m(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8):m(\text{AA} + \text{AM})$ 3 因素进行实验, 其中, AA 中和度为 70%, 交联剂用量为单体用量的 0.05% ($m(\text{NMBA}):m(\text{AA} + \text{AM}) = 0.05\%$)。

表 1 正交表的因素水平设置
Tab. 1 Orthogonal layout of L₉ (3³)

因素	$T/^\circ\text{C}$	$n(\text{AM}):n(\text{AA})$	$m(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8):m(\text{AA} + \text{AM})/\%$
1	50	0.3	0.20
2	55	0.4	0.25
3	60	0.5	0.30

树脂吸水性测试: 准确称取样品 1 g 于烧杯中, 加入适量去离子水, 待树脂吸收饱和后, 用自制的尼龙网袋过滤, 并静置 10 min, 称量凝胶质量, 计算吸水率 $Q(\text{g/g})$ 。

$$Q = (m_2 - m_1)/m_1$$

式中: m_1 为吸水前树脂的质量, 单位: g; m_2 为吸水后树脂的质量, 单位: g。

1.3 表征

采用 HITACHI (日立) S - 3400N 型扫描电子显微镜观察样品的形貌; 采用 Nicolet 5700 型红外光谱仪分析样品的结构 (KBr 压片法)。

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果

表 2 中正交实验结果表明, 合成高吸水性树脂最优条件为: AA 中和度为 70%; $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $n(\text{AM}):n(\text{AA}) = 0.3$, $m(\text{NMBA}):m(\text{AA} + \text{AM}) = 0.05\%$, $m(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8):m(\text{AA} + \text{AM}) = 0.2\%$ 。在此条件下, P (AA - AM) 树脂的吸水倍率最高为 398.172 g/g。

表 2 正交实验分析表
Tab. 2 The analysis of orthogonal experiment

序号	$T/^\circ\text{C}$	$n(\text{AM}):n(\text{AA})$	$m(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8):m(\text{AA} + \text{AM})/\%$	吸水率 $Q/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
1	50	0.3	0.20	398.172
2	50	0.4	0.25	361.666
3	50	0.5	0.30	275.028
4	55	0.3	0.25	328.950
5	55	0.4	0.30	324.687
6	55	0.5	0.20	203.826
7	60	0.3	0.30	188.309
8	60	0.4	0.20	289.351
9	60	0.5	0.25	244.214

2.2 FTIR 分析

P(AA-AM)树脂的红外光谱如图 1 所示。从图中可以看出,在 $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰为—OH 的伸缩振动吸收峰; $2\,938\text{ cm}^{-1}$ 处为 P(AA-AM) 的骨架伸缩振动峰; $1\,698\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归因于—CONH₂ 中—C=O 的吸收峰; $1\,571\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近的两处吸收峰分别对应—CONH₂ 的 N—H 弯曲振动峰和—COO—的伸缩振动峰。以上官能团特征吸收峰均证实该树脂为 P(AA-AM) 共聚物^[11-12]。

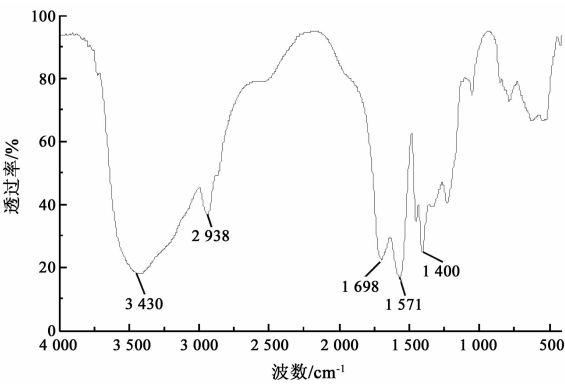


图 1 合成树脂的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of poly acrylic/acrylamide resin copolymers

2.3 SEM 分析

为了进一步分析 P(AA-AM) 高吸水性树脂的吸水机理,将 1 号和 7 号样品用 SEM 观察其微观结构,如图 2 所示。

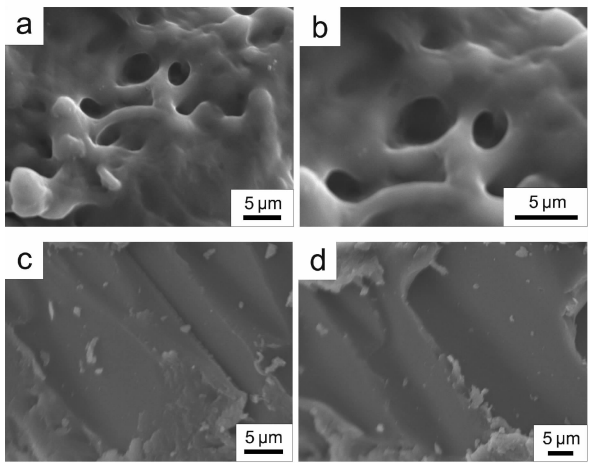


图 2 合成树脂的 SEM 谱图:(a, b) 为样品 1; (c, d) 为样品 7

Fig. 2 SEM photographs of poly acrylic/acrylamide resin copolymers: (a, b) Sample 1; (c, d) Sample 7

从图中可以看出,2 种不同吸水性树脂微结构存在明显区别。图 2(a) 和 (b) 中树脂存在很多相互联通的小孔,且结构疏松,说明合成的树脂具有三维网状结构。而相应 1 号样品的吸水率最大,表明树脂的吸水率与微观网状交联结构密切相关。实际上,吸附在树脂上的水除了树脂表面的亲水基团和水分子之间的物理作用,使水分子扩散至树脂内部,通过毛细管吸附和分散作用来实现外,大部分是由于电离作用使得分子链上都带有负电荷,与溶液中的正电荷相排斥引起网络结构的膨胀,内外产生渗透压而使大量外部水分在网状结构内贮存起来^[1]。在 P(AA-AM) 高吸水性树脂中所观察到的三维网状结构正好与这一理论相符。图 2(c) 和 (d) 中显示的是吸水率较低的 7 号样品。可以看到,树脂颗粒表面较光滑,呈片状结构,没有明显网状小孔。这一结果也进一步证实了树脂吸水性优劣与其是否存在交联的三维网状结构有关。

2.4 聚合温度对树脂吸水率的影响

固定 $n(\text{AM}):n(\text{AA})=0.3$, $m(\text{NMBA}):m(\text{AA}+\text{AM})=0.05\%$, $m(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8):m(\text{AA}+\text{AM})=0.2\%$, AA 中和度为 70%, 聚合温度分别为 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下合成树脂,实验结果见图 3。从图中可以看出,反应温度对树脂的

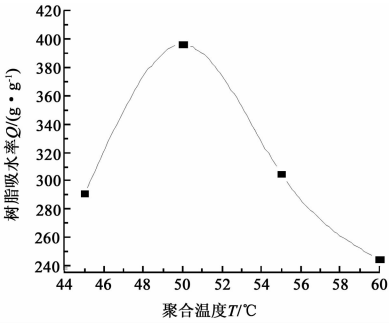


图 3 温度对吸水倍率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on absorbency of poly acrylic/acrylamide resin copolymers

吸水率有很大的影响。树脂的吸水率随温度的提高先增加后减小,当反应温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时吸水率达到最大值。自由基聚合中,单体的聚合速率取决于引发剂的分解速率,而反应温度直接影响引发剂的分解速率。因此,当温度较低时,引发剂的分解较慢,聚合反应速率小,单体转化率低,产物可溶性组分较多,网络结构未能有效形成,因此吸水

率较低;随着温度的增加,引发剂的分解速率变大,单体转化率大,产物的吸水率也随之增大。当温度超过 50 ℃ 时,聚合过程中的链终止和链转移反应速率增加,导致聚合物分子质量降低,吸水率下降。另外,过高的温度也可能引起聚合体系爆聚,使反应不能平稳进行。

2.5 单体配比对比树脂吸水倍率的影响

固定 $m(\text{NMBA}):m(\text{AA} + \text{AM}) = 0.05\%$, $m(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8):m(\text{AA} + \text{AM}) = 0.2\%$, AA 中和度为 70%, $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $n(\text{AM}):n(\text{AA})$ 分别为 0.2、0.3、0.4、0.5 下合成树脂,实验结果见图 4。由图 4 可知,随 AM 用量增加,树脂吸水率先升高后降低,这可能是由于 AM 中的 $-\text{CONH}_2$ 为非离子型亲水基团,能与 AA 中的 $-\text{COONa}$ 阴离子型亲水基团产生一定的协同作用,削弱了吸水过程的同离子效应,使吸水率提高;随着 AM 用量的进一步增加,吸水率不升反降,这主要是因为酰胺基的吸水性小于羧基,随树脂中酰胺基团的增多,羧基的比例相对减少,从而导致树脂的吸水率减小。实验表明,当 AM 与 AA 的摩尔比在 0.3 左右时,所制得树脂的吸水率较高。

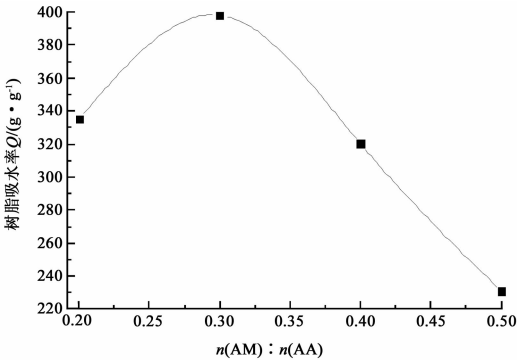


图 4 AM 与 AA 摩尔比对吸水倍率的影响
Fig. 4 Effect of mole ratio of AM and AA on absorbency of poly acrylic/acrylamide resin copolymers

2.6 引发剂用量对树脂吸水倍率的影响

固定 $m(\text{NMBA}):m(\text{AA} + \text{AM}) = 0.05\%$, $n(\text{AM}):n(\text{AA}) = 0.3$, AA 中和度为 70%, $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $m(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8):m(\text{AA} + \text{AM})$ 分别为 0.15%、0.2%、0.25%、0.3% 下合成树脂。由图 5 可以看出,随引发剂用量的增加,树脂的吸水率也是呈先增加后减小的趋势。引发剂用量是影响聚合反应速率和聚合物分子量的主要因素之一。当引发

剂用量较少时,引发剂分解速率低,聚合反应速率低,从而单体转化率低,产物的吸水率也偏低。随着引发剂含量的提高,聚合速度增加,使吸水率相应得到提高。而引发剂用量过多时,体系容易发生爆聚,使产物发生局部自交联,且生成低分子量聚合物较多,使树脂溶解性增大,因此树脂吸水率又下降。实验结果表明,引发剂用量在 0.2% 左右,制得树脂的吸水率较高。

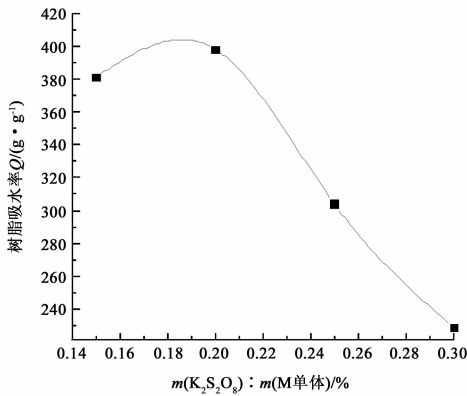


图 5 引发剂用量对吸水率的影响
Fig. 5 Effect of initiator content on absorbency of poly acrylic/acrylamide resin copolymers

2.7 吸水时间对树脂吸水率的影响

高吸水性树脂的吸水过程是一个物理-化学过程。在 SEM 中已经提及,高吸水性树脂吸附的水主要分为初期吸收的毛细管效应和亲水基团的水合效应吸收的水分和后期聚合网络内外正负压差吸收的水分。当树脂内外部压力相互抵消,吸水达到平衡。要完成整个吸水过程,需要一定的时间。吸水时间对树脂吸水率的影响见图 6 所示。

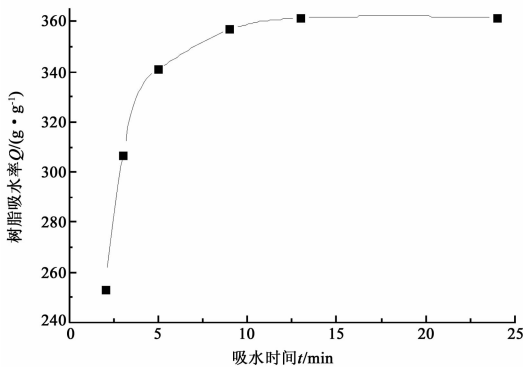


图 6 吸水时间对树脂吸水率的影响
Fig. 6 Effect of absorbency-time on absorbency of the resin copolymers

由图6可知,吸水初期,树脂的吸水率随着时间的增加而快速上升,但随着树脂达到饱和,吸水率慢慢趋于恒定。当吸水10 h左右后,树脂达到饱和,几乎不再吸水。

3 结论

1)采用超声波细胞粉碎法,以AA和AM为单体, $K_2S_2O_8$ 为引发剂,NMBA为交联剂,成功合成了疏松、多孔、具有三维网状结构的P(AA-AM)高吸水性树脂。

2)通过正交实验得出反应最佳条件:AA中

和度为70%; $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$; $n(\text{AM}):n(\text{AA})=0.3$; $m(\text{NMBA}):m(\text{AM}+\text{AA})=0.05\%$; $m(K_2S_2O_8):m(\text{AM}+\text{AA})=0.2\%$ 。在优化条件下合成的高吸水性树脂的吸水率最大为398.172 g/g。树脂的结构表征证实,共聚物形成的三维网状多孔结构是树脂具有高吸水性的主要因素。

3)超声波细胞粉碎法有效合成了P(AA-AM)高吸水性树脂,且反应时间与传统聚合方法相比大大缩短,为合成高分子树脂提供了一种简便、高效的方法,并且可拓展到其他新型高吸水性树脂的合成中。

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] Zhou W L, Zhang Y, Jin K M, et al. Synthesis and characterization of functionalized acrylic-acrylamide-based superabsorbent gels[J]. J Appl Polym Sci, 2009, 114: 2828-2836.
- [3] 袁月, 申锋, 胡树文. 后交联型聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树脂的研究[J]. 化工新型材料, 2012, 40(6): 97-99.
- [4] 陈育宏, 曹爱年. 聚丙烯酸盐高吸水树脂的合成[J]. 科技进展, 2001, 15(12): 26-28.
- [5] 罗志河, 杨万泰, 杨正根. 紫外光引发制备高吸水树脂研究进展[J]. 高分子通报, 2010(5): 12-16.
- [6] 谭德新, 王艳丽, 徐国财, 等. 不加引发剂微波法合成高吸水性树脂的性能研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(1): 30-31.
- [7] 来水利, 韩武军, 李斌强. 微波辐射下聚丙烯酸-丙烯酰胺高吸水性树脂的制备[J]. 精细石油化工, 2010, 27(3): 9-11.
- [8] 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(2): 85-87.
- [9] 王斌, 马祥梅, 尚启超. 超声辐射下水溶性双丙酮丙烯酸胺-丙烯酰胺-丙烯酸共聚物的合成研究[J]. 山东化工, 2011, 40(4): 34-36.
- [10] 谭德新, 王艳丽, 徐国财, 等. 复合交联剂型高吸水树脂的超声制备与性能研究[J]. 涂料工业, 2009, 39(3): 41-44.
- [11] 乌兰. 高吸水性树脂的吸水机理及制备方法[J]. 化学与黏合, 2006, 28(3): 169-171.
- [12] 吴季怀, 林建明, 魏月琳. 高吸水保水材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.

(责任编辑: 陈雯)

(上接第545页)

端负荷增加时,应先增加一次泵或二次泵流量,最后增加三次泵流量;而末端负荷减少时,应先降低三次泵流量,然后减少二次泵和一次泵流量。对

于三次泵变流量的运行策略将有待进一步深入分析。

参考文献:

- [1] 汪训昌. 空调冷水系统的沿革与变流量一次泵水系统的实践[J]. 暖通空调, 2006, 30(6): 32-40.
- [2] Bahnfleth W P, Peyer E B. Varying views on variable-primary flow chilled-water systems, HPAC Heating, Piping[J]. Air Conditioning Engineering, 2004, 76(3): 5-9.
- [3] 李玉街, 蔡小兵, 郭林. 中央空调系统模糊控制节能技术及应用[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2009.
- [4] 刘国强. 改良三次泵水系统方案的构思及分析[J]. 暖通空调, 2008, 38(2): 52-53.
- [5] 袁建新, 易小文. 探寻最节能的空调水输送系统方案[C]//2008年湖南省暖通空调制冷学术年会论文集, 2008: 4-6.
- [6] 张建利, 朱焕茹. 大温差变流量暖通空调水系统水力平衡调试技术[J]. 暖通空调, 2011, 41(12): 62-65.

(责任编辑: 肖锡湘)