

文章编号: 1005-0523(2008)01-0130-03

溶液聚合法制备高岭土复合高吸水性树脂的研究

杨小敏

(华东交通大学 化学化工系 江西 南昌 330013)

摘要: 以 N,N -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 过硫酸钾为引发剂, 采用水溶液聚合法制得高岭土复合聚丙烯酸钠-丙烯酰胺高吸水性树脂。最佳工艺条件: 高岭土 10%、单体配比(AA:AM) 55:45、交联剂 0.1%、引发剂 0.2%、中和度 80%、反应温度 70℃。在此条件下合成的树脂在室温下吸蒸馏水和 0.9% (wt%) NaCl 溶液分别为 350 g/g 和 63 g/g。红外光谱初步表明聚丙烯酸与高岭土产生了交联。

关键词: 高吸水性树脂; 高岭土; 水溶液聚合
中图分类号: O631.5 文献标识码: A

高吸水性树脂(Superabsorbent Polymers, 简称SAP) 又称超强吸水剂, 是一种含强亲水性基团, 适度交联的新型功能高分子材料^[1]。由于它具有吸水性高、保水性好等特点, 在卫生用品、农林园艺、吸附分离、食品包装、人工智能材料、敏感材料、化妆品等方面的应用极为广泛, 在国民经济及人们生活中起着越来越重要的作用^[2]。

高岭土是层状结构硅酸盐矿物, 晶层之间的联系力很小, 水或其它极性分子容易进入晶层中间, 故高岭土有很强的吸水性^[3], 它经深加工后具有较大的比表面积, 可较好地与有机单体进行复合^[4]。关于高岭土复合高吸水性树脂的研究文献报道的不多。本实验采用丙烯酸与丙烯酰胺进行共聚, 再引入高岭土复合制备高吸水性树脂, 并探讨影响树脂吸液性的主要因素。

1 实验

1.1 试剂与仪器

丙烯酸(AA): 化学纯, 汕头市西陇化工厂; 丙烯酰胺(AM): 化学纯, 临海化工厂; N,N -亚甲基双丙烯酰胺(NNMBMA): 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 过硫酸钾($K_2S_2O_8$): 化学纯, 上海爱建试剂厂; 高岭土: 广东台山化工厂; NaOH: 化学纯, 汕头市西陇化工厂。

傅里叶变换红外光谱仪: 型号: Spectrum One, 生产厂商: Perkin Elmer。

1.2 高岭土复合高吸水树脂的制备

一定量丙烯酸用水稀释, 加入 NaOH 溶液使之中和(温度控制在 30℃以下), 加入适量 AM、 N,N -亚甲基双丙烯酰胺、 $K_2S_2O_8$ 和高岭土, 充分搅拌后将混合液置于装有温度计、回流冷凝器和恒速搅拌器的反应瓶中于恒温水浴中反应 2~5 h, 控制反应温度 60~80℃。反应结束将产品置于恒温烘箱中干燥至恒重, 研细过 60 目筛, 得乳白色粉末。

1.3 高吸水树脂性能测试

(1) 吸水(盐)率的测定

准确称取 0.10 g 试样于烧杯中, 加入 500 ml 去离子水或 0.9% 的生理盐水, 待树脂达到溶胀平衡后, 在 100 目(147 μm) 不锈钢网筛上放置 10 min 左右, 滤去多余水分, 然后称出溶胀样品的质量。吸水(盐)倍率按下式计算:

$$Q_{H_2O} = \frac{m_2 - m_1}{m_1}$$

式中 Q_{H_2O} : 吸水倍数, m_1 : 干燥样品的质量, m_2 : 达到溶胀平衡后凝胶的质量。

(2) 红外光谱(FTIR)

样品充分干燥, 经 KBr 压片后测试其红外光谱图。

收稿日期: 2007-12-05

基金项目: 华东交通大学校立基金(01305126)

作者简介: 杨小敏(1973-), 女, 陕西西安人, 讲师, 主要从事功能材料合成研究。

2 结果与讨论

2.1 高岭土用量对树脂吸水性的影响

高岭土用量对吸水性的影响见图 1. 未添加高岭土时, 交联反应只发生在共聚物分子之间和内部, 添加适量高岭土后, 共聚物与高岭土粒子表面的羟基和活性点(永久电荷、可变电荷、可交换性阳离子)交联, 有利于交联反应的进行, 提高了树脂的耐盐性. 若过量, 交联密度增加, 复合树脂网络的刚性增大, 树脂分子链难于扩展, 吸盐性降低.

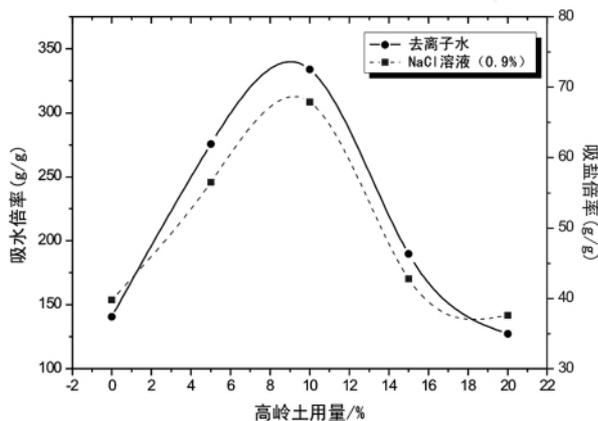


图 1 高岭土用量对树脂吸水性的影响

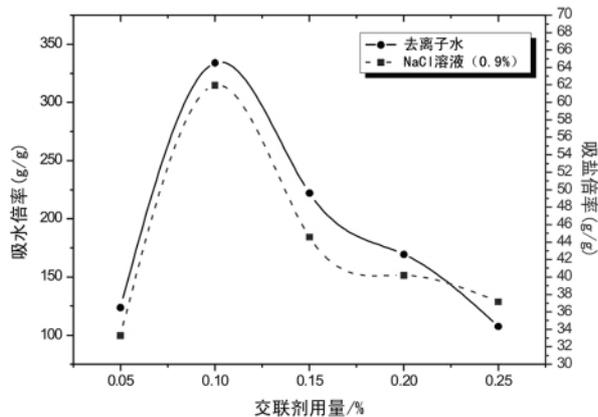


图 2 交联剂用量对树脂吸水性的影响

2.2 交联剂用量对树脂吸水性的影响

高岭土质量分数为 10% 时, 交联剂用量对吸水率的影响见图 2. 交联剂质量分数小于 0.15% 时, 聚合物分子不能有效地形成三维网络结构, 吸水率随交联剂用量的增加而升高; 交联剂用量大于 0.15% 后, 吸水率随交联剂用量的增加显著降低. 交联剂太少 (<0.05%), 交联密度低, 树脂吸水后呈半水溶性状态或部分成为水溶性树脂, 吸水率低. 交联剂用量大, 交联密度高, 三维网络孔径小, 导致吸水率下降.

2.3 丙烯酸 (AA) 与丙烯酰胺 (AM) 配比对树脂吸

水性的影响

丙烯酸与丙烯酰胺配比对产物性能的影响如表 1 所示. 由表 1 知: 树脂吸水(盐)率随丙烯酰胺用量的增大先升高后降低, 这是由于非离子亲水基团 $-CONH_2$ 与阴离子亲水基团 $-COOH$ 产生协同作用, 削弱了吸水(盐)过程的同离子效应和盐效应, 使吸水(盐)率提高. 当丙烯酰胺用量进一步增大时, 吸水(盐)率下降, 这是由于酰胺基的吸水性远远小于羧基. 随着酰胺基的增多, 羧基相对减少, 导致吸水(盐)率下降. 只有当酰胺基和羧基构成一定的比例, 树脂才能既有较高的吸水性又有较好的耐盐性. 实验结果表明: 当 AA:AM 在 55:45 (质量比) 时, 树脂的吸水(盐)率均较好.

表 1 AA/AM 对产物性能的影响

AA/AM (质量比)	吸水倍率	吸盐倍率	吸水后外观、手感
40/60	200.2	41.2	透明成形, 缺少弹性、易碎
50/50	264.2	49.3	透明成形, 弹性好
55/45	346.2	62.8	透明成形, 弹性好
60/40	333.9	61.9	透明成形尚可, 缺少弹性和强度

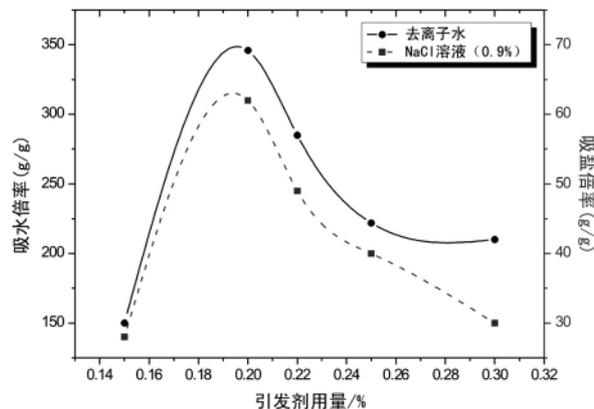


图 3 引发剂用量对树脂吸水率的影响

2.4 引发剂用量对吸水性的影响

引发剂对树脂吸水率的影响见图 3. 从图 3 知: 引发剂用量为 0.2% 时, 吸水率达最大值. 当引发剂小于 0.2% 时, 树脂的吸水率随引发剂用量的增加而增加. 当引发剂用量大于 0.2% 时, 树脂的吸水率随着引发剂用量的增加而减少. 这是由于引发剂用量太少时, 反应体系的自由基较少, 反应速率小, 很难形成网络结构, 影响聚合和交联反应的进行, 使得吸水率下降. 反之, 如引发剂用量太多, 反应体系的自由基多, 反应速率快, 交联密度大, 得到的聚合物分子量小, 聚合物的吸水性低. 实验表明: 引发剂用量为单体质量的 0.2% 时, 树脂的吸水性较好.

2.5 中和度对树脂吸水性的影响

从图4知:当丙烯酸的中和度在65%~80%之间时,树脂的吸水率随中和度的增大而增大.当中和度大于80%时,吸水率出现相反趋势.当聚合物链上的 $-\text{COONa}$ 含量逐渐增大时,使聚合物的亲水性增大.同时,树脂在水中溶胀时,聚合物链上的 $-\text{COONa}$ 离解为带负电荷的 $-\text{COO}^-$,由于 $-\text{COO}^-$ 基团之间的斥力使网络结构的弹性模量增大.因此,树脂在水中溶胀时释放的 Na^+ 会形成“反离子屏蔽效应”^[5],从而使聚合物链的膨胀伸展能力减小,其吸水率也随之减小.

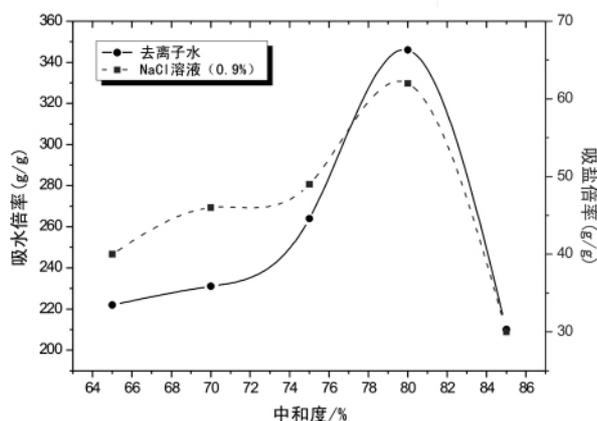
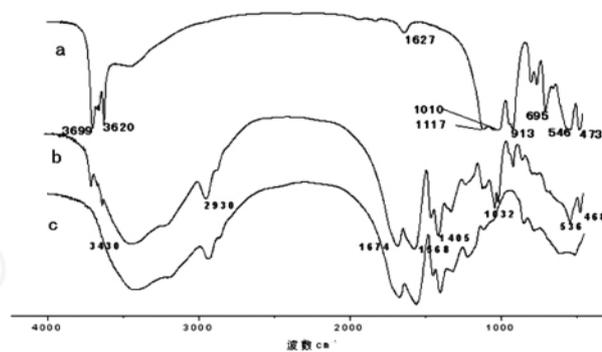


图4 中和度对树脂吸水性的影响

2.6 红外光谱分析

分别对纯高岭土、高岭土复合后的高吸水性树脂以及纯聚丙烯酸树脂进行了红外光谱测试,结果见图5.谱线a中 3699 cm^{-1} 和 3620 cm^{-1} 两个强的高岭土表面 $\text{Si}-\text{OH}$ 中的羟基特殊吸收峰, 913 cm^{-1} 的 $\text{Al}-\text{OH}$ 弯曲振动峰在谱线b中明显减弱,同时谱线a中 1010 cm^{-1} 的 $\text{Si}-\text{O}$ 键伸缩振动峰左移到谱线b中 1032 cm^{-1} .初步表明在复合过程中,高岭土与聚丙烯酸发生了交联.



a - 纯高岭土 b - 高岭土复合高吸水树脂 c - 聚丙烯酸树脂

图5 高岭土、高岭土复合高吸水树脂、聚丙烯酸树脂的红外光谱

3 结论

以 N,N -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,过硫酸钾为引发剂,水溶液聚合法制得了高岭土复合聚丙烯酸钠-丙烯酰胺高吸水性树脂.高岭土用量、单体配比、交联剂用量、引发剂用量、中和度等都對吸水率有显著影响.

参考文献:

- [1] 王爱勤,张俊平.有机-无机复合高吸水性树脂[M].北京:科学出版社2006.
- [2] 邹新禧.超强吸水剂(第二版)[M].北京:化学工业出版社2002.
- [3] 万涛,何文琼,蒯全寿,杨凯,朱忠伟.反相悬浮聚合膨润土复合聚丙烯酸钠-丙烯酰胺高吸水性树脂的研究[J].弹性体,2003,13(2):8-12.
- [4] 张小红,崔英德,张维刚,蔡立彬.聚丙烯酸钠/蒙脱石复合高吸水性树脂的合成与性能[J].高分子材料科学与工程,2005,21(1):88-91.
- [5] D. Castal, A. Ricard, R. Audebert. Swelling of anionic and cationic starch-based superabsorbents in water and saline solution[J]. J. APPL. Polym. Sci. 1990, 39(1):11-29.

Study on the Synthesis of Kaoline Compositd Superabsorbent Polymers by Solution Polymerization

YANG Xiao-min

(Department of Chemistry, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Poly sodium acrylate-acrylamide based on superabsorbent polymers is synthesized by solution polymerization using N,N -methylenebisacrylamide as crosslinking agent and potassium persulphate as initiator. Influence of Kaoline, crosslinking agent, initiator, monomer, neutralization on the water and salt absorbance is further discussed.

Key words: superabsorbent polymers; kaoline; water solution polymerization