

文章编号: 1005-0523(2008)05-0050-04

反相悬浮聚合法制备 AMPS/AA 高吸水树脂

杨小敏, 刘建平, 熊乐艳, 秦田田

(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, span60 为分散稳定剂, 采用反相悬浮聚合法制得 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 和丙烯酸 (AA) 共聚高吸水性树脂。正交实验结果表明最佳合成条件: $n_{\text{AMPS}}:n_{\text{AA}}=1.8:1$, 中和度 70%, 引发剂 0.1%, 交联剂 0.05%。合成的树脂在室温下吸蒸馏水和 0.9% (wt%) NaCl 溶液分别为 990 g/g 和 123 g/g。

关键词: 高吸水性树脂; 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸; 反相悬浮聚合

中图分类号: O631

文献标识码: A

高吸水性树脂在短时间内可以吸收自身质量几百甚至数千倍的水, 并且具有优良的保水性能, 因此广泛应用于农林园艺、医药卫生、油水分离、建筑建材、污泥固化及日常生活等方面^[1-3]。目前广泛应用的是生产成本较低交联聚丙烯酸盐^[4,5]。提高这类吸水树脂的耐盐性是亟待解决的问题^[6]。

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 是一种多功能的水溶性阴离子单体。分子中的磺酸基使其具有强阴离子性、水溶性、好的耐盐性; 酰胺基使其具有很好的水解稳定性、抗酸碱性及热稳定性; 活泼的碳碳双键有利于其均聚或与其它烯类单体共聚^[7]。

反相悬浮聚合法是合成高分子超强吸水剂的重要方法之一, 也可以说是它独特的方法。这是因为采用的原料单体均为亲水性(或水溶性)物质^[1]。产物为颗粒状水凝胶, 干燥后得颗粒状树脂。用 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸为单体, 采用反相悬浮聚合法制备高吸水性树脂的文献报道较少。本文以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸为单体, 通过反相悬浮聚合法制得了吸水率高、耐盐性好的高吸水树脂, 特别是树脂室温吸盐水率达 123 g/g。

1 实验

1.1 试剂与仪器

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS): 化学纯, 河南省辉县振兴化工厂; 丙烯酸 (AA): 化学纯, 汕头市西陇化工厂; *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 过硫酸钾: 化学纯, 上海爱建试剂厂; 氢氧化钠: 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 高吸水树脂的合成

在装有搅拌器的三口烧瓶中加入一定量的环己烷(整个反应体系中保持环己烷的总体积与水的总体积比为 $V_{\text{环己烷}}:V_{\text{水}}=2.5:1$) 加热至 50 °C 后加入一定量 span60, 搅拌至溶解。一定量丙烯酸用水稀释, 加入氢

收稿日期: 2008-07-08

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, 硕士, 讲师, 主要从事功能材料合成研究。

氧化钠溶液使之中和(温度控制在 30 ℃ 以下),AMPS 加水溶解后与已中和的丙烯酸溶液在搅拌下混合,加入交联剂、引发剂,混合均匀后在搅拌下滴加到三口烧瓶中,55 ℃ 下反应 6 h 后,在 80 ℃ 下干燥至恒重,粉碎、过筛,得一定粒度的高吸水性树脂。

1.3 性能测试

(1) 吸水率的测定

准确称取 0.10 g 试样于烧杯中,加入 500 ml 去离子水,室温下待树脂达到溶胀平衡后,在 100 目(147 μm)不锈钢网筛上静置 5 min,取下称量,按下式计算吸水率

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_2 - m_1}{m_1}$$

式中 $Q_{\text{H}_2\text{O}}$: 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。

2 结果与讨论

2.1 正交实验设计

以单体比 [$n_{\text{AMPS}}: n_{\text{AA}}$], 引发剂用量 [I] (占单体总质量), 交联剂用量 [C] (占单体总质量), 丙烯酸中和度 [N] 为考察对象,以吸水倍率和吸盐水倍率为评价指标进行正交实验设计,结果见下列各表。

表 1 正交表的因素水平设计 ($T = 55 \text{ } ^\circ\text{C}$ $t = 6 \text{ h}$)

因素 水平	$N/\%$	$I/\%$	$n_{\text{AMPS}}: n_{\text{AA}}$	$C/\%$
1	60	0.025	2.2	0.05
2	70	0.05	2.0	0.1
3	80	0.1	1.8	0.2

表 2 正交实验表及实验结果

实验序号	$N/\%$	$I/\%$	$n_{\text{AMPS}}: n_{\text{AA}}$	$C/\%$	$Q_w(\text{g/g})$	$Q_s(\text{g/g})$
1	60	0.025	2.2	0.05	629	67
2	60	0.05	2.0	0.1	436	40
3	60	0.1	1.8	0.2	556	53
4	70	0.025	2.0	0.2	366	46
5	70	0.05	1.8	0.05	900	80
6	70	0.1	2.2	0.1	694	72
7	80	0.025	1.8	0.1	483	55
8	80	0.05	2.2	0.2	373	47
9	80	0.1	2.0	0.05	815	75

其中: Q_w 为吸蒸馏水倍率; Q_s 为吸 0.9% (wt%) NaCl 溶液倍率

表 3 正交表中吸蒸馏水倍率的极差分析结果

各因素/ Q_w /水平	$N/\%$	$I/\%$	$n_{\text{AMPS}}: n_{\text{AA}}$	$C/\%$
I	1 621	1 478	1 696	2 344
II	1 960	1 709	1 617	1 613
III	1 671	2 065	1 939	1 295
I/3	540	493	565	781
II/3	653	570	539	538
III/3	557	688	646	432
极差	113	195	107	349

表 4 正交表中吸 0.9% (wt%) NaCl 溶液倍率的极差分析结果

各因素/ Q_w /水平	$N/\%$	$I/\%$	$n_{\text{AMPS}}: n_{\text{AA}}$	$C/\%$
I	160	168	186	222
II	198	167	161	167
III	177	200	188	146
I/3	53	56	62	74
II/3	66	56	54	56
III/3	59	67	63	49
极差	13	11	9	25

由表3、4得合成树脂的最佳条件:丙烯酸中和度70%,引发剂用量0.1%(占单体总质量) $n_{\text{AMPS}}:n_{\text{AA}}=1.8:1$ 交联剂用量0.05%(占单体总质量).在此条件下制得的树脂吸蒸馏水倍率为990 g/g,吸0.9%(wt%) NaCl溶液倍率为123 g/g.

由表3的极差分析得到各因素对树脂吸蒸馏水倍率影响程度由强到弱依次为:交联剂用量,引发剂用量,中和度,单体比.由表4的极差分析得到各因素对树脂吸0.9%(wt%) NaCl溶液倍率影响程度由强到弱依次为:交联剂用量,中和度,引发剂用量,单体比.

2.2 交联剂用量对吸水率的影响

正交实验中交联剂用量对产物吸水(盐)率的影响如图1所示.随交联剂用量的增大树脂的吸水率呈逐渐下降趋势,当交联剂用量为0.05%时,树脂的吸水倍率最高.这是因为当交联剂的用量太大时,树脂易形成紧密的网络结构,使水分子难以进入,吸液倍率降低.反之,当交联剂用量太少时,树脂交联密度小,树脂中未能形成理想的三维网状结构,宏观上表现为水溶性较大,因此吸水率降低.

2.3 引发剂用量对吸水率的影响

引发剂用量对吸水(盐)率的影响如图2所示.引发剂用量在0.025%~0.05%之间时,吸盐水率略微下降,大于0.05%时吸盐水率升高,在0.1%吸盐水率最高.吸水率随引发剂用量的增大而逐渐增大,在0.1%吸水率最高.实验结果表明,在本实验取值范围内引发剂用量越多吸水(盐)率越好,但并非其用量无限制地加大吸水(盐)效果越好,只有当引发剂用量在一定范围内变化吸水(盐)率才均高.这是由于引发剂用量过大,活性中心多,反应速度快,产物自交联度高和网链相对分子质量减小,网络微孔小,不利于共聚物溶胀,吸盐水率和吸水率下降.反之,引发剂用量小,活性中心少,产物网链相对分子质量增大,分子紧缩,自交联度小,分子呈线状,产物包纳束缚能力小,故吸水率和吸盐水率降低.

2.4 单体中和度对吸水率的影响

丙烯酸中和度对产物吸水(盐)率的影响如图3所示.随着AA中和度的增大,产物吸水率和吸盐水率先增大后减小.中和度为70%时,吸水率和吸盐水率均最高.中和度影响单体的共聚活性、网络电荷密度、网络与水的亲和性等,从而制约共聚物的自交联度和吸附溶胀能力.中和度小,单体反应活性大,产物自交联度大,且网链上-COOH多,网络电荷密度低,由于-COOH与水的亲和性不如-COONa,因而网络吸附溶胀能力小,吸水率和吸盐水率降低.中和度大,单体反应活性小,共聚物自交联度低,-COONa增多,网络电荷密度高,产物吸附溶胀能力强,但水溶性也增大,导致吸水率和吸盐水率降低.

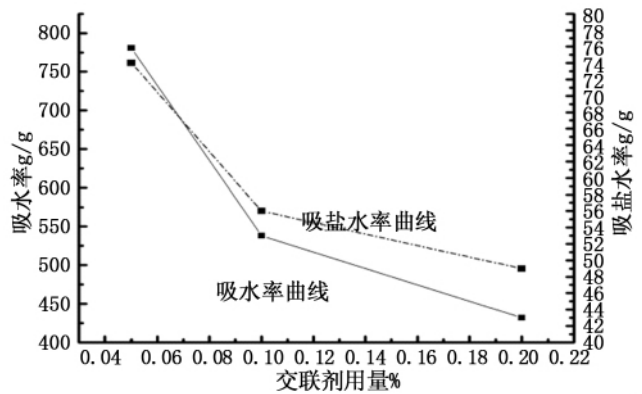


图1 交联剂对吸水(盐)率的影响

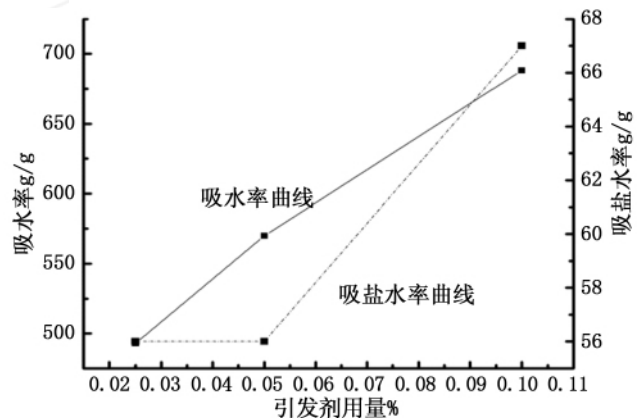


图2 引发剂用量对吸(盐)水率的影响

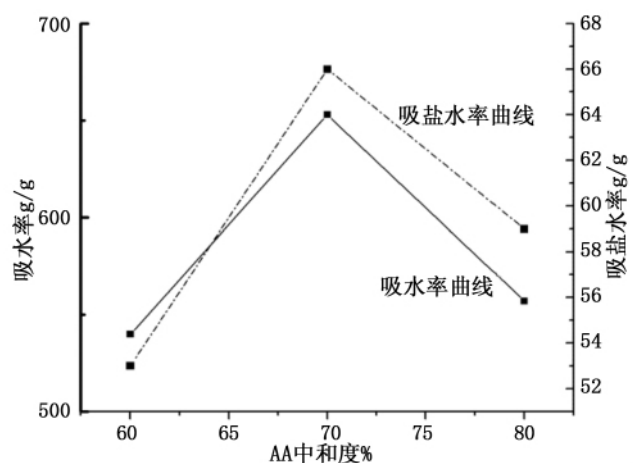


图3 单体中和度对吸水(盐)率的影响

2.5 单体比对吸水率的影响

AMPS 与 AA 的摩尔比对产物吸水(盐)率的影响如图 4 所示。当 $n_{\text{AMPS}}:n_{\text{AA}}$ 在 1.8~2.0 之间时,产物吸水率和吸盐率都随单体配比的增大而降低。当 $n_{\text{AMPS}}:n_{\text{AA}}$ 大于 2.0 时,产物吸水率和吸盐率都随单体配比的增大而升高。 $n_{\text{AMPS}}:n_{\text{AA}}=2.0$ 时,吸水率和吸盐率均为最低。这是由于随 $n_{\text{AMPS}}:n_{\text{AA}}$ 值增大,网链中 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团增多,共聚物离子性增强,网络内外渗透压、网络与水的亲和力都增大,导致吸水率升高。与此同时, $-\text{CONH}-$ 基团随 n_{AMPS} 增多而增多,由于非离子基耐盐性好,故共聚物抗盐能力增强,吸盐率升高。但 AMPS 反应活性不及 AA, n_{AMPS} 过大不利于单体共聚,产物凝胶强度降低外观呈糊状,吸水率和吸盐率均下降。

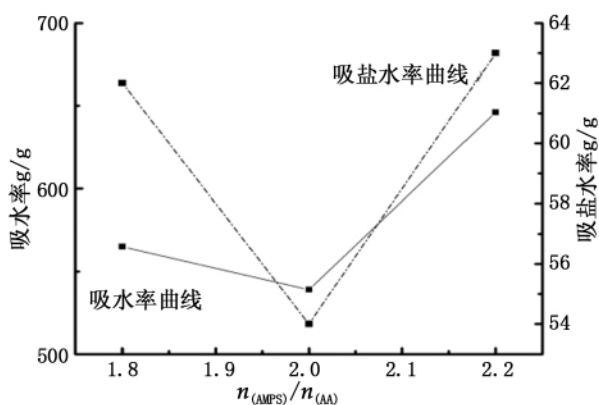


图4 单体比对吸水(盐)率的影响

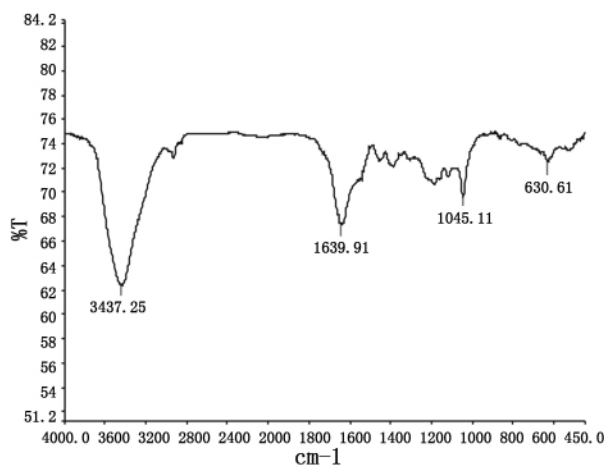


图5 高吸水性树脂的红外光谱

2.6 红外光谱(KBr 压片)

产物的红外光谱如图 5 所示。3 437.25 cm^{-1} 处出现了 $-\text{CONH}$ 中 NH 伸缩振动吸收峰; 1 639.91 cm^{-1} 处出现 $-\text{CONH}$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰; 1 045.11 cm^{-1} 、630.61 cm^{-1} 处出现了 $\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰。由此可初步推断该高吸水性树脂为 AMPS 与 AA 的共聚物。

4 结论

(1) 以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 和丙烯酸 (AA) 为单体, N,N -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 过硫酸钾为引发剂, 通过反相悬浮法制得了高吸水性树脂。

(2) 正交实验结果表明最佳合成条件: $n_{\text{AMPS}}:n_{\text{AA}}=1.8:1$, 丙烯酸中和度 70%, 引发剂用量 0.1% (占单体总质量), 交联剂用量 0.05% (占单体总质量)。

参考文献:

- [1] 邹新禧. 超强吸水剂(第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 高德川, 邹黎明, 王依民. 国内外高吸水性聚合物研究开发新动向 [J]. 化工新型材料, 2000, 28(8): 13-15.
- [3] 王解新, 陈建定. 高吸水性树脂研究进展 [J]. 功能高分子学报, 1999, 12(2): 211-217.
- [4] 李平, 修国华. 反相悬浮聚合反应制备高吸水性聚丙烯酸钠 [J]. 精细石油化工, 1998, 15(4): 20-23.
- [5] Liu Zuifang, Broors Brian W. Inverse dispersion Polymerisation of acrylic acid initiated by a water-soluble redoxpair: the role of drop mixing [J]. Polymer, 1999, 40(9): 2181-2188.
- [6] 柳明珠, 曹丽歆, 等. 耐盐性高吸水树脂的制备及性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 280-283.
- [7] 刘赛, 谢建军, 等. 溶液聚合法制备 PAMPS 高吸水性树脂及其性能研究 [C]. 中国化学会年会, 2006. 69-75.

(下转第 76 页)

- [6] ZHANG Hai-bin ,Ai Bo. The implement of the ASN.1_C++ compiler and its application in IN[J]. High Technology Letters , 1998 ,12(2) : 4 - 6.
- [7] 江明德. 面向对象程序设计[M]. 北京: 电子工业出版社 ,1994. 45 - 69.
- [8] 吕 谦. 现代电信协议 ASN.1 编解码实现机制的研究[D]. 武汉: 华中科技大学 2002.
- [9] Mary Shaw ,David Garlan. Software architecture [M]. Carnegie Mellon University: Prentice Hall International Inc. ,1998. 41 - 42.

A Research of the Compiler for ASN.1 BER Based on Object - oriented

DING Qing - feng

(School of Electrical and Electronic Engineering ,East China Jiaotong University ,Nanchang 330013 ,China)

Abstract: The traditional ASN.1 compiler has such defects as bulky occupation ,operating inefficiency and upgrading difficulty. The thesis adopts an encoding - decoding system based on object - oriented C++ by means of a more effective method to mark the content and the type characteristic of the substation communication ,which can improve its operating efficiency and require relatively smaller occupation.

Key words: ASN.1(Abstract Syntax Notation 1) ; basic encode rule; encode/decode

(责任编辑: 刘棉玲)

(上接第 53 页)

AMPS/AA Superabsorbent Resin Synthesized by Inverse Suspension Polymerization

YANG Xiao - min LIU Jian - ping XIONG Le - yan QIN Tian - tian

(School of Basic Sciences ,East China Jiaotong University ,Nanchang 330013 ,China)

Abstract: Inverse suspension copolymerization of acrylate acid (AA) /acrylamidomethylpropane sulfonic acid (AMPS) is studied by using methylene bisacrylamide as the cross linking agent ,potassium persulfate as the initiator and the span 60 as the stabilization agent. The optimum conditions from orthogonal experiment are as follows: $n_{AMPS} : n_{AA} = 1.8 : 1$,neutralization degree of acrylate acid 70 % ,wt (initiator) = 0.1 % ,wt (cross - linking agent) = 0.05 % . Under the optimum conditions ,the ability of absorbing water by the resin increases by 990 and that of absorbing NaCl (0.9 %) solution increases by 123g/g.

Key words: superabsorbent resin; acrylamidomethylpropane sulfonic acid; inverse suspension polymerization

(责任编辑: 李 萍)