

聚丙烯酸/聚丙烯磺酸钠/二氧化硅互穿网络 复合高吸水树脂制备的研究

汪丽梅 刘明龙 陈正伟

(吉林建筑大学材料科学与工程学院, 长春 130118)

摘 要 以丙烯酸(PAA)、丙烯磺酸钠(PSA)为单体,以 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂制备了第一网络树脂,并与二氧化硅(SiO_2)水解成的第二网络相互穿插获得了互穿网络复合高吸水树脂(PAA/PSA/ SiO_2)。研究结果表明,两组分相容性良好,无宏观相分离及裂纹产生。随着硅烷水解液用量增加,PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂的吸液倍率先增加后减少的趋势,在硅烷水解液用量为 12%(wt,质量分数)条件下,制得的 PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂的吸液性能最好,吸水倍率达到 177.1g/g,保水率为 91.9%,释水率为 3.8%,可以满足工业应用的需要。

关键词 高吸水树脂,有机-无机复合,互穿网络

Study on preparation of PAA/PSA/ SiO_2 high absorbent resin with interpenetrating network

Wang Limei Liu Minglong Chen Zhengwei

(College of Materials Science and Engineering, Jilin Jianzhu University, Changchun 130118)

Abstract The first network resin was prepared by using acrylic acid and sodium allylsulfonate as monomers, and *N,N*-methylene diacrylamide as crosslinking agent. Then, it was interlocked with the second network hydrolyzed by silicon (SiO_2), and finally the interpenetrating network composite superabsorbent resin (PAA/PSA/ SiO_2) was obtained. The results showed that the two components had good compatibility without macroscopic phase separation and crack generation. With the increase of the amount of silane hydrolysate, the liquid absorption ratio of PAA/PSA/ SiO_2 showed a trend which that was increased first and then reduced. When the amount of silane hydrolysate was 12wt%, the liquid absorbency of PAA/PSA/ SiO_2 was the best. The water absorption ratio was 177.1g/g, the water retention rate was 91.9% and the water release rate was 3.8%, which can meet the needs of industrial applications.

Key words superabsorbent polymer(SAP), organic-inorganic composite, interpenetration network

高吸水树脂(SAP)是一种具有三维网络结构的水溶胀型聚合物,其内部含有大量的亲水基团,可吸收自身质量几百倍至上千倍的水而呈凝胶状^[1-2]。高吸水树脂不仅吸水能力强,而且具有吸水速度快、保水性能好、无毒和易生产等优点,因此在生产和生活的许多领域得到了广泛的应用^[3-4]。然而,单一网络高吸水树脂受单体结构的局限,存在交联度低、吸水后凝胶强度低和释水性差等缺点,限制了高吸水树脂的广泛应用。

互穿网络(IPN)是指 2 种或 2 种以上的聚合物发生交联,在微观网络上形成相互贯穿、相互缠绕的整体网络结构^[5-6]。将互穿网络结构引入高吸水树脂,有望克服单一网络的缺陷,可以获得性能互补的

高性能互穿网络高吸水树脂^[7]。

本研究采用两步法,首先制备聚丙烯酸(PAA)/聚丙烯磺酸钠(PSA)第一树脂网络(PAA/PSA),然后引入无机二氧化硅(SiO_2)第二网络,从而形成有机-无机相互穿插的互穿网络复合高吸水树脂(PAA/PSA/ SiO_2)。此复合型高吸水树脂能够综合有机与无机材料各自的优势,有望改善高吸水树脂的性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酸(分析纯),天津市福晨化学试剂厂;烯丙基磺酸钠、3-(2,3 环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷,均

基金项目:吉林省大学生创业项目(201610191021,201610191022)

作者简介:汪丽梅(1976-),女,博士,副教授,主要研究方向为高分子材料。

为分析纯,成都华夏化学试剂厂;*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(分析纯),中国惠世生化试剂有限公司;氢氧化钠、氯化钙、过硫酸钠、磷酸、盐酸、氨水,均为分析纯,北京化工厂;去离子水,实验室自制。

恒温水浴锅(HH-501 型),金坛市国旺实验仪器厂;电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Perkin Elmer 1730 型),美国珀金埃尔默有限公司;扫描电子显微镜(SEM, XE-100 型),日本日立高新技术公司。

1.2 样品的制备

以丙烯酸(中和度为 40%)、烯丙基磺酸钠为原料,摩尔配合比为 5:1,交联剂 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺用量为 1%(wt, 质量分数, 下同),采用恒温水浴锅(HH-501 型, 金坛市国旺实验仪器厂)60℃水浴反应 2h, 获得 PAA/PSA 第一网络树脂溶液。按照 3-(2,3 环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷:无水乙醇:去离子水:磷酸为 1:10:3:1 的摩尔配合比进行配制,在 100mL 锥形瓶中加入 10mL 的 3-(2,3 环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷,再依次加入无水乙醇、去离子水、盐酸,采用电动搅拌器(RW 20 型, 德国 IKA 公司)强力搅拌水解 3h,再加入磷酸,强力搅拌 5h,获得硅烷水解液。称取一定量的硅烷水解液用氨水调节 pH 至中性后,加入第一网络树脂溶液,搅拌均匀,再采用恒温水浴锅(HH-501 型, 金坛市国旺实验仪器厂)60℃水浴中反应至形成凝胶,再采用真空干燥箱(DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司)干燥,最终制得 PAA/PSA/SiO₂。

1.3 样品的测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Perkin Elmer 1730 型, 美国珀金埃尔默有限公司)分析样品的特征峰。采用扫描电子显微镜(SEM, XE-100 型, 日本日立高新技术公司)观察样品的形貌。

吸液倍率测试。将干燥的凝胶样品进行称量,再将干凝胶分别放入自来水、0.9%(wt, 质量分数)的氯化钙溶液、0.9%(wt, 质量分数)的氢氧化钠溶液中直至达到吸液饱和,称量并记录其质量为 m_1 , 样品的吸液倍率计算见式(1)。

$$\omega = m_1 / m \quad (1)$$

式中, ω 为吸液倍率, g/g; m_1 为样品吸液饱和的质量, g; m 为干燥的凝胶样品质量, g。

将饱和的湿凝胶(m_1)样品取出,室温放置 7d 后称其质量,样品的保水率计算见式(2)。

$$\omega_1 = (m_2 / m_1) \times 100\% \quad (2)$$

式中, ω_1 为保水率, %; m_2 为湿凝胶室温放置 7d 后的质量, g。

取出吸水饱和的湿凝胶进行称重(记为 M_0),再转入布氏漏斗中进行抽滤至不再有液滴滤出,抽液完毕,记录释水后的凝胶质量为 M , 计算释水率见式(3)。

$$\beta = [(M_0 - M) / M_0] \times 100\% \quad (3)$$

式中, β 为释水率, %; M_0 为吸水饱和湿凝胶的质量, g; M 为释水后凝胶的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

PAA/PSA/SiO₂ 复合树脂的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,在 2930cm⁻¹、2850cm⁻¹ 处出现亚甲基 C—H 特征吸收峰,1490cm⁻¹ 和 1400cm⁻¹ 处为聚丙烯酸钠盐的特征吸收峰,1600cm⁻¹ 处为羧基的特征吸收峰,同时,1230cm⁻¹、1068cm⁻¹、700cm⁻¹ 处出现的特征吸收峰应归属于磺酸基团,这是因为 PAA/PSA/SiO₂ 复合树脂中存在 PAA、PSA 及聚丙烯磺酸钠物质;另外,在 3450cm⁻¹ 处出现了一 Si—OH 的伸缩振动吸收峰,1125cm⁻¹ 处为一 Si—O—Si—的伸缩振动吸收峰,1046cm⁻¹ 处为 H₂PO₃⁻ 的特征吸收峰,说明 3-(2,3 环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷已经充分水解,形成水解产物。

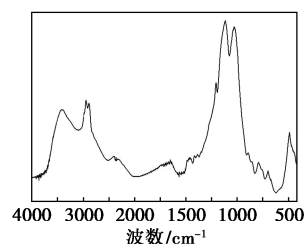


图 1 PAA/PSA/SiO₂ 复合树脂的 FT-IR 谱图

2.2 SEM 分析

PAA/PSA/SiO₂ 复合树脂的 SEM 图见图 2。从图可以看出, SiO₂ 以粒子状均匀地镶嵌在 PAA/PSA 第一网络树脂中,两组分相容性良好,无宏观

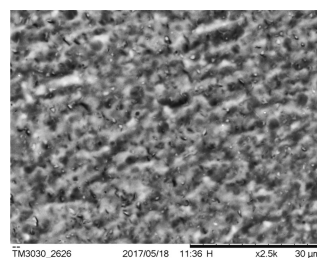


图 2 PAA/PSA/SiO₂ 复合树脂的 SEM 图

相分离及裂纹产生。无机 SiO_2 的引入,必将会改善复合树脂力学性能;同时,无机硅网络会约束 PAA/PSA 第一网络在溶液中的无限扩张,提高其保水和释水能力。

2.3 吸液性能分析

硅烷水解液用量对 PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂的综合性能有重要的影响,分别选取硅烷水解液用量为 8%(wt,质量分数,下同)、12%、16%、20% 进行研究。

硅烷水解液用量对 PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂吸液倍率的影响见图 3。从图可以看出,随着硅烷水解液用量增加,PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂的吸水倍率呈先增加后减小的趋势;在硅烷水解液用量为 12% 条件下最佳,吸水倍率达到 177.1 g/g,说明硅烷水解液的添加量应控制适当,添加过多也会导致其在 PAA/PSA 第一树脂网络中分散不均匀,造成吸水性能下降;PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂吸收氢氧化钠碱液的倍率在 38~55 之间,低于吸水倍率,同时随着硅烷水解液用量增加,吸液倍率呈与吸水类似的规律;PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂对氯化钙溶液的吸收倍率较低,随着硅用量的改变,变化不明显。

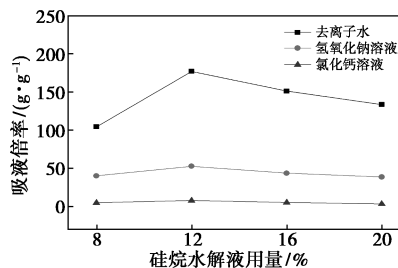


图3 硅烷水解液用量对 PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂吸液倍率的影响

硅烷水解液用量对 PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂吸水速率的影响见图 4。从图可以看出,PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂的吸水速率呈先增大后减小的趋势,吸水 2d 达到最大的吸水倍率,之后随着时间的延长吸水量反而呈下降态势,添加不同用量的硅

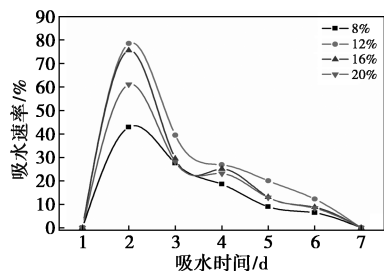


图4 硅烷水解液用量对 PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂吸水速率的影响

烷水解液,PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂的吸水速率曲线基本一致,其中硅烷水解液的用量为 12% 的 PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂吸水速率最高达到 80%。

硅烷水解液的用量对 PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂保水性能的影响见表 1。从表 1 可知,不同硅烷水解液用量的 PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂的保水率均在 85% 以上,硅烷水解液用量为 12% 的 PAA/PSA/ SiO_2 树脂保水性能最佳,保水率达到 91.9%,说明无机硅第二网络有利于提高树脂的保水性能。

表1 硅烷水解液用量对 PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂保水性能的影响

硅烷水解液 用量/%	初始质量(m_1)/ g	7d后质量(m_2)/ g	保水率/ %
8	154.86	136.36	88.1
12	262.78	241.57	91.9
16	192.20	172.13	89.5
20	199.58	170.36	85.4

硅烷水解液用量对 PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂释水性能的影响见表 2。从表 2 可知,不同硅烷水解液用量制得的 PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂的释水率在 3.8%~4.2%。硅烷水解液用量对 PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂释水率的影响不显著。

表2 硅烷水解液用量对 PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂释水性能的影响

硅烷水解液 用量/%	凝胶质量(M_0)/ g	释水后质量(M)/ g	释水率/ %
8	40.07	38.38	4.2
12	52.67	50.67	3.8
16	43.64	41.93	3.9
20	38.66	37.11	4.0

3 结论

采用两步法成功制得 PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂。随着硅烷水解液用量的增加,PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂的吸液倍率呈先增加后减少的趋势,硅烷水解液用量 12% 为最佳,制得的 PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂吸液性能最好,吸水倍率达到 177.1 g/g。4 种 PAA/PSA/ SiO_2 复合树脂的保水率均在 85% 以上,释水率为 3.8%~4.2%,具有较好的吸液性能。

(下转第 118 页)