

***N*-异丙基丙烯酰胺共聚丙烯酸钠 LCST 调控及吸水性能研究**

张素红 陈航超 刘生玉 乔 燕

(太原理工大学矿业工程学院,太原 030024)

摘 要 以 *N*-异丙基丙烯酰胺和亲水性单体丙烯酸钠为原料,采用水溶液自由基共聚法制备了一系列 *N*-异丙基丙烯酰胺基温敏吸水聚合物。利用傅里叶变换红外光谱仪和热重分析技术对所制样品的物理结构和性质进行表征,研究了不同丙烯酸钠单体摩尔比对聚合物临界溶解温度(LCST)、溶胀性和退胀性的影响,并研究其溶胀动力学。结果表明:通过实验成功制备出高分子共聚物,共聚物的热分解温度随着丙烯酸钠摩尔比的增加而降低;聚合物的 LCST 随着丙烯酸钠摩尔比增加而逐渐提高,但响应速率呈现逐渐降低的趋势;溶胀过程符合 non-Fickon 动力学方程。

关键词 丙烯酸钠,*N*-异丙基丙烯酰胺,共聚,吸水

Study on the regulation of LCST of copolymer with *N*-isopropyl acrylamide and sodium polyacrylate and its water absorption

Zhang Suhong Chen Hangchao Liu Shengyu Qiao Yan

(College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract A series of water absorbent polymers were prepared using *N*-isopropyl acrylamide and sodium acrylate as raw materials by the free radical copolymerization in aqueous solution. The physical structure and property of obtained samples were characterized by FT-IR and TG. The effects of different proportion of sodium acrylate monomers on LCST, swelling, deswelling and swelling dynamics were studied. The results showed that the copolymers were successfully prepared and the thermal decomposition temperature decreased with the molar increase of sodium propionate proportion while LCST of polymer increased with the molar increase of sodium acrylate proportion. And thus the temperature responsive rate gradually decreased. The swelling process for copolymers was coincident with non-Fickon dynamics.

Key words sodium acrylate, *N*-isopropylacrylamide, copolymerization, water absorption

国内外对细粒煤脱水的研究主要集中于机械脱水方法^[1-4],如真空过滤、加压过滤、离心过滤、直接压滤、沉降过滤及离心脱水等,脱水后精煤水分一般可降到 16%~25%,但是达不到出厂精煤的最终水分降到 10%以下的要求^[5]。也有采用热力干燥技术脱除细粒煤中的水分,在热力干燥过程中,需将温度升高至水的汽化温度之上,水的汽化潜热较大(2260kJ/kg),将煤中的水分由液态变为气态脱除就需要消耗较多的能量,致使生产成本增加。细粒煤水分很难高效而节能地脱除,成为煤炭加工行业耗

时、耗力、耗资的一大难题^[1,5]。李欣等^[6]制备了磁性吸水树脂并对细粒煤脱水进行了试验研究,为细粒煤脱水开辟了一条新途径。聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)是一种具有热缩温度敏感性能的智能功能材料,由于其同时存在亲水的酰胺基团和疏水的异丙基基团,使得高分子链整体上表现出温度响应性^[7-9]。PNIPAM 在适用的温度范围内的溶胀率都较低即吸水性较差,因此限制了其在细粒煤脱水中的应用,可以通过亲水性单体改性 PNIPAM 提高其吸水性^[10-11]。例如,闻靖等^[12]制备了基于

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51304144);山西省回国留学人员科研资助项目(2011-039);山西省留学回国科技择优资助项目(2011-762);太原理工大学引进人才项目(tyutrc-201222a)

作者简介:张素红(1978-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要研究方向为细粒煤脱水与复合材料。

PNIPAM 和吸水性高分子的互穿网络聚合物,从而提高聚合物的吸水性。

本研究通过自由基水溶液共聚法合成 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)丙烯酸钠(SA)共聚物,对其温敏性、吸水性能以及脱水再生性能进行考察,以期实现对此类聚合物相变温度和吸水率的可控调节,为将此类聚合物用于细粒煤脱水领域提供基础性数据。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

NIPAM,上海阿拉丁试剂有限公司; *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(BIS),天津市光复精细化工研究所; SA,天津市北辰方正试剂厂; 过硫酸钾($K_2S_2O_8$),天津市北辰方正试剂厂; *N,N,N',N'*-四甲基乙二胺(TEMED),江苏强盛功能化学股份有限公司。

电热恒温水浴锅(HHS-1 型),上海博讯实业有限公司医疗设备厂; 定时电动搅拌器(JJ-1 型),上海市实验仪器总厂; 电热真空干燥箱(ZK-82A 型),上海市实验仪器总厂; 超声波清洗器(KQ-250B 型),昆山市超声仪器有限公司。

1.2 树脂制备

氮气气氛下,将 50mL SA 溶液、2.0000g NIPAM 以及 0.0816g BIS 加入 20℃ 恒温水浴的三口烧瓶中,搅拌 30min 后加入 10mL $K_2S_2O_8$ 溶液。接着滴加 0.1mL TEMED,搅拌 30min,充氮气 20℃ 下密封 12h,所得产物用去离子水多次洗涤,然后真空 60℃ 干燥,分别得到样品 1(纯 NIPAM 聚合物)及样品 2—6(SA-NIPAM 共聚物)。不同摩尔单体配比的水凝胶见表 1。

表 1 不同摩尔单体配比的水凝胶

样品编号	<i>n</i> (NIPAM)	<i>n</i> (SA)	<i>n</i> (BIS)	<i>n</i> ($K_2S_2O_8$)
1	100	0	3	1
2	100	1	3	1
3	100	3	3	1
4	100	5	3	1
5	100	7	3	1
6	100	10	3	1

1.3 样品表征与性能测试

1.3.1 样品表征

采用 Bruker Tensor27 型傅里叶变换红外光谱仪对样品结构进行表征,波长 500~4000 cm^{-1} ,扫描

36 次,分辨率 2 cm^{-1} 。

采用综合热分析仪 HCT-1 对样品进行热重(TG)分析和热重微商(DTG)分析,升温范围 25~800℃,升温速率 10℃/min,氮气流量 50mL/min。

1.3.2 性能测试

温敏性测定:将样品置于 20℃ 蒸馏水中充分吸附溶胀至饱和,然后逐步升高温度, T 温度下样品的溶胀质量记为 m_T ,未溶胀样品的质量记为 m_0 , T 温度条件下样品的溶胀率(SR_T)用式(1)表示:

$$SR_T = (m_T - m_0) / m_0 \quad (1)$$

溶胀速率测定:将样品置于 20℃ 蒸馏水中,在其溶胀过程中,分不同时间称量样品质量, t 时刻样品的溶胀质量记为 m_t ,溶胀前样品的质量记为 m_0 , t 时刻样品的溶胀速率(SR_t)用式(2)表示:

$$SR_t = (m_t - m_0) / m_0 \quad (2)$$

退胀速率测定:将溶胀饱和的样品置于 70℃ 蒸馏水中,分不同时间称量样品质量, t 时刻样品的溶胀质量记为 m_t ,溶胀前样品的质量记为 m_0 , t 时刻样品的保水率(WR_t)用式(3)表示:

$$WR_t = (m_t - m_0) / m_0 \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

样品的 FT-IR 谱图见图 1 所示。从图 1 可以看出:6 个样品的出峰位置基本相同;在 3456 cm^{-1} 处出现了较宽的—OH 伸缩振动吸收带;2975, 2877 cm^{-1} 处分别为甲基—CH₃ 的 C—H 反对称和对称伸缩振动峰,2930 cm^{-1} 处为亚甲基—CH₂ 的 C—H 反对称伸缩振动峰;1642 cm^{-1} 处为仲酰胺 I 带 C=O 弯曲振动峰,1555 cm^{-1} 处为仲酰胺 II 带 C—N—H 的变角振动峰,1459 cm^{-1} 处为 CH₃、CH₂ 的 C—H 不对称弯曲振动峰;1395, 1364 cm^{-1} 处为异丙基的双甲基对称弯曲振动峰;样品 2—6 在 1266 cm^{-1} 处为羧酸 C—O 伸缩振动峰;1174, 1125 cm^{-1} 处分别为 C—C 的反对称和对称伸缩振动峰。上述结果说明样品 2—6 为 NIPAM 与 SA 的共聚物。

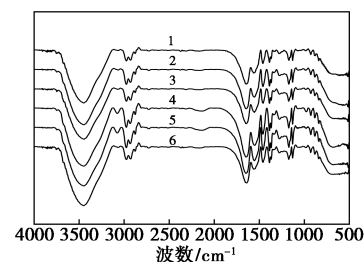


图 1 样品的 FT-IR 谱图

2.2 TG 分析

图 2 中从右到左依次为样品 1—6 的 TG 曲线和 DTG 曲线,样品 1—6 都表现出了 3 个热分解失重阶段。100℃之前失重为水分;100~300℃左右失重为树脂中含有的未反应完全的小分子单体;300~450℃左右失重为树脂的主分子链的热分解。样品 1 的分解温度大致始于 330℃,450℃时基本完全分解;而样品 2—6 由于共聚了不同含量的 SA,从而使其热分解温度均比样品 1 有不同程度降低。图 2 插图样品的 DTG 曲线。从插图中可以看出,样品 1 的最大拐点约为 422℃。随着 SA 含量的增加,样品 2—6 热分解的最大拐点依次降至 406,390,380,371,368℃。NIPAM 聚合物和 SA-NIPAM 共聚物不同的热分解温度也表明 SA 与 NIPAM 共聚成功。另外,SA 与 NIPAM 共聚降低了 NIPAM 聚合物的热分解温度,且随着 SA 含量的增加热解温度也不断下降。这可能是由于在 PNIPAM 中共聚少量的 SA,致使聚合物中主链 C—C 的热稳定性下降,样品热分解温度降低。

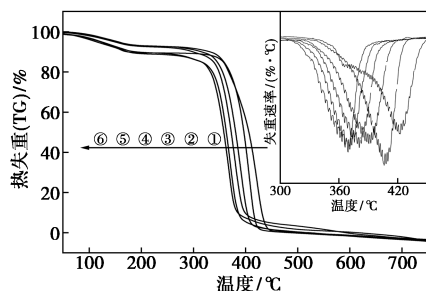


图 2 样品的 TG 和 DTG 曲线图

2.3 温敏性能分析

图 3 为样品 1—6 的温敏性曲线。从图可以看出:样品 1 在 30~40℃时溶胀速率显著下降,表明其温敏点在 32℃左右,其溶胀速率从 30℃的 20.88g/g 下降到 40℃的 3.37g/g,降低了 17.51g/g 且在 40℃以后下降不明显。样品 2 在 35~50℃时,其溶胀速率从 35℃的 50.21g/g 下降到 50℃的 4.73g/g,降低了 45.48g/g,其温敏温度提高至 35℃左右。样品 3 在 40~70℃时,其溶胀速率从 40℃的 109.85g/g 下降到 70℃的 2.99g/g,降低了 106.86g/g,其温敏温度提高至 40℃左右。样品 4 在 50~80℃时,其溶胀速率从 50℃的 140.11g/g 下降到 80℃的 8.87g/g,降低了 131.24g/g,其温敏温度提高至 50℃左右。样品 5 在 60~80℃时,其溶胀速率从 60℃的 157.92g/g 下降到 80℃的 39.40g/g,降低了 118.52g/g,其温敏温度提高至 60℃左右。

样品 6 没有明显的变化拐点,整个过程溶胀速率都在下降。样品 1—6 的温敏点逐渐升高,但温敏点的响应速率呈逐渐降低的趋势,即临界溶解温度(LCST)的范围逐渐宽化,甚至 SA 含量较高时,其 LCST 的范围过于宽化致使温敏点消失。这是由于 PNIPAM 在水溶液中发生相转变的主要驱动力是氢键效应和疏水效应。当温度低于 PNIPAM 的临界聚集温度时,分子链上的极性酰胺基团与周围的水分子形成较强的氢键,此时吸水性增强。当温度升高至 PNIPAM 的临界聚集温度之上时,聚合物与水分子之间的氢键遭到破坏,分子中非极性的异丙基的疏水化作用占主导地位,表现为吸水性减弱^[13-15]。样品 2—6 由于共聚了亲水性单体 SA,增强了氢键效应,同温度下平衡吸水率均明显高于样品 1,且需更高温度才能使氢键破坏,因此随着 SA 含量在一定范围内的增加,其 LCST 逐渐升高^[16-17]。另外,样品 2—6 中羧基 COO⁻ 间的静电斥力作用引起的三维网状结构扩张和钠离子引起的渗透压使聚合物的相对保水性增强,在聚合物到达温敏点时水分难以脱除,致使聚合物温敏点的响应速率呈逐渐降低的趋势,LCST 范围宽化,且随着 SA 含量的升高,LCST 的范围逐渐宽化,甚至没有明显的温敏点。

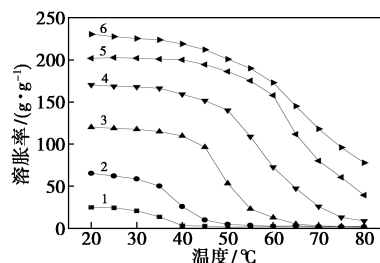


图 3 样品的温敏性曲线图

2.4 溶胀性能分析

图 4 为样品 1—6 在 20℃时的溶胀速率(10~24h 为过夜溶胀过程)。6 个样品在溶胀过程的开始阶段,溶胀速率几乎是成线性比例增加,表明 6 种聚合物在这个阶段吸水速度较快。其中样品 2—6 的溶胀速率明显高于样品 1 的溶胀速率。随着时间的延长,样品 1 在 10h 时溶胀速度缓慢增加,至 24h 时平衡溶胀速率约为 25.15g/g,之后基本不变。样品 2—6 在 10h 时溶胀速率依然快速增加,22~30h 之间增加较为缓慢。同时,样品 2—6 的吸水性比样品 1 的平衡吸水率大约升高了 40.13,95,145.26,176.66,205.2g/g。由于样品 2—6 的共聚物中亲水性单体 SA 含量的增加,提供了更多的亲水性官能

团羧基,增强了与水分子的氢键效应,结合水含量增加,因此使聚合物的吸水性能提高。另外,样品 2—6 三维交联网状结构中羧基 COO^- 间的静电斥力作用使三维网状结构扩张,更多的自由水分子进入树脂内部。而钠离子则与水分子形成水合离子,由于水的高介电常数,钠离子可以在三维网状结构中自由移动。为了维持电中性,钠离子无法脱离树脂网络,导致网络内外产生离子浓度差,由此而产生的渗透压促使大量的自由水分子进一步向高分子网络中渗透。因此,随着 SA-NIPAM 共聚物中 SA 含量的增加,样品的溶胀速率和平衡溶胀速率逐渐增加。

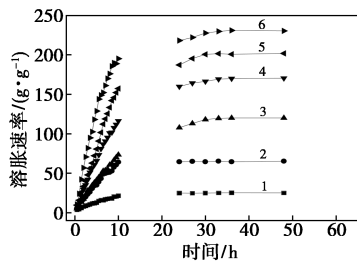


图4 样品的溶胀曲线图

聚合物的溶胀动力学过程可用式(4)描述:

$$F = m_t / m_\infty = Kt^n \quad (4)$$

式中, F 为聚合物的溶胀比; K 为溶胀常数; t 为溶胀时间, h; m_t 为 t 时刻样品的溶胀质量, g; m_∞ 为最终平衡的样品的溶胀质量, g。

经推导可得式(5):

$$\ln F = n \ln t + \ln K \quad (5)$$

式中, n 为级数。

分别以 $\ln F$ 、 $\ln t$ 为横纵坐标作图,通过曲线的斜率与截距可求出 K 、 n 值,由 n 值可确定树脂溶胀的动力学模型。当 $n=1$ 时,为 Case II 扩散,树脂大分子链的松弛速度小于水分子扩散速度,因此高分子链的松弛速度成为扩散过程的决定因素;当 $0.5 < n < 1$ 时,为 non-Fickon 扩散,水分子的扩散速度与树脂大分子链的松弛速度相当;当 $n=0.5$ 时,为 Case I 扩散,树脂大分子链的松弛速度大于水分子扩散速度。因此,水分子的扩散速度成为扩散过程的决定因素。

由表 2 可知:样品 1—6 的 n 值分别为 0.6147, 0.8380, 0.8877, 0.9028, 0.9757, 0.9924。6 个样品的 n 值均大于 0.5 小于 1.0,因此 6 种聚合物的溶胀过程均属于 non-Fickon 扩散模型,水分子的扩散速度与聚合物大分子链的松弛速度相当。另外,随着 SA 含量的增加, n 值逐渐增大且趋近于 1,这说

明聚合物的溶胀过程逐渐从 non-Fickon 扩散转向 Case II 扩散。

表 2 样品溶胀动力学的线性拟合方程

样品编号	线性拟合方程	n	R^2
1	$y=0.6147x-1.6027$	0.6147	0.9882
2	$y=0.8380x-1.9429$	0.8380	0.9962
3	$y=0.8877x-2.5148$	0.8877	0.9964
4	$y=0.9028x-2.4043$	0.9028	0.9971
5	$y=0.9757x-2.4682$	0.9757	0.9969
6	$y=0.9924x-2.2063$	0.9924	0.9846

注: R 为相关系数。

2.5 退胀性能分析

图 5 为样品 1—6 的保水率随时间变化的退胀曲线。所有样品在 20℃ 蒸馏水中充分吸水溶胀至饱和,然后置于 70℃ 的去离子水中,考察样品保水率随时间变化的情况。从图可以看出,在初始 0.5 h 内,6 种树脂的溶胀速率快速下降,说明样品 1—6 在温度较高的环境下表现出强烈的疏水性,立即失去大量水分。样品 1—2 在 10 min 时,溶胀速率分别从 25.15, 65.28 g/g 降至 3.02, 3.85 g/g, 分别失去约 87.99% (wt, 质量分数,下同) 和 94.10% 的水分,之后趋于稳定,表现出了快速的退胀性能。样品 3 在 20 min 时,溶胀速率从 121.77 g/g 降至 10.73 g/g,失去约 91.19% 的水分,之后下降幅度减小。样品 4—6 在 30 min 时,溶胀速率分别从 170.05, 201.78, 231.95 g/g 降至 58.99, 131.65, 158.10 g/g, 分别失去约 65.31%、34.76% 和 31.84% 的水分,之后溶胀速率继续下降,但下降幅度逐渐变小。随着时间的延长,溶胀速率以平缓速率降低,说明聚合物在这个阶段失水缓慢。样品 1—6 在高温下快速脱水是因为在高温下聚合物中的亲水基团与水分子形成的氢键遭到破坏,结合水减少,非极性的异丙基的疏水化作用占主导地位,充分溶胀的三维交联网状结构快速收缩,将网格中储存的大量的自由水排出。由图 5 还可以看出,随着 SA 含量的增加,样品到达最终平衡溶胀的时间在逐渐延长且平衡保水率逐渐增大,样品 1—6 的平衡溶胀时间分别为 20 min、20 min、30 min、6 h、12 h、12 h 左右,平衡保水率约为 1.27, 1.28, 1.74, 8.42, 56.17, 95.07 g/g。同时,在相同时间条件下,样品 2—6 的溶胀速率均高于样品 1。这是因为样品 2—6 共聚了亲水性单体 SA,亲水官能团增多,氢键效应增大,以及聚合物中羧基 COO^- 间的静电斥力

作用引起的三维网状结构扩张和钠离子引起的渗透压使聚合物的高温保水率得到提高,抑制了高温退胀性。

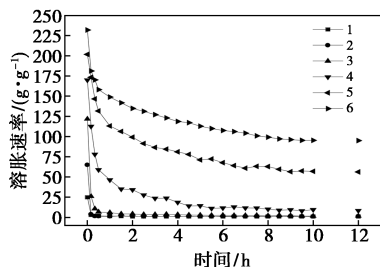


图 5 样品的退胀曲线图

2.6 循环载水量分析

图 6 为样品 1—6 的循环载水率(样品 20℃溶胀平衡率与 70℃退胀平衡率的差值,即循环载水率)。从图可以看出,样品 1—6 的循环载水率分别为 23.9, 63.6, 120.0, 161.6, 145.6, 136.8 g/g。样品的循环载水率规律为:首先循环载水率随着 SA 含量的增加逐渐提高,当 SA 摩尔比为 5% 时,样品的循环载水率最大;然后随着 SA 含量的增加,样品的保水率也在增大,致使循环载水率减小。

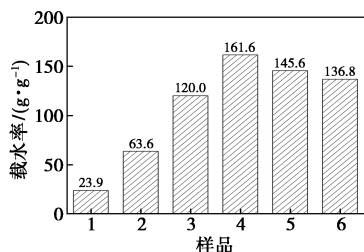


图 6 样品的循环载水率

3 结论

(1) 采用自由基水溶液共聚法成功制备出具有温敏-吸水双重功能型共聚物,并通过 FT-IR 和综合热分析仪对样品进行了结构和热稳定性表征。

(2) 随着 SA 含量的增加,共聚物的 LCST 逐渐升高且范围逐渐宽化,平衡溶胀速率大幅度提高,高温退胀性响应速率逐渐下降,聚合物的溶胀模型符合 non-Fickon 扩散定律。

(3) 当 SA 摩尔比为 5% 时,样品循环载水率高达 161.6 g/g,说明制备的共聚物在低温吸水、高温脱水,具有良好的循环利用性。该聚合物在细粒煤脱水方面具有潜在的应用价值,可为实际应用提供理论预测依据。

参考文献

- [1] 张英杰,巩冠群,谢广元,等.细粒煤脱水研究综述[J].中国煤炭,2010,6(36):95-97.
- [2] 谢广元,吴玲,欧泽深,等.从细粒煤泥中回收精煤的分选与脱水技术研究[J].煤炭学报,2004,29(5):602-605.
- [3] Roux M L, Campbell Q P, Watermeyer M S, et al. The optimization of an improved method of fine coal dewatering[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(9): 931-934.
- [4] Tao D, Parekh B K, Liu J T, et al. An investigation on dewatering kinetics of ultrafine coal[J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 70(1/2/3/4): 235-249.
- [5] 邓金迪,沈丽娟,杨泽坤,等.细粒煤脱水技术与设备现状及发展方向[J].矿山机械,2006,34(4):77-81.
- [6] 李欣,闻靖,张素红,等.磁性吸水树脂对细粒煤脱水试验研究[J].煤炭科学技术,2015,43(10):158-162.
- [7] Schild H G. Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application[J]. Progress in Polymer Science, 1992, 17(2): 163-249.
- [8] 张顺,应宗荣,张元中,等.聚(N-异丙基丙烯酸酰胺)系温敏共聚物制备及应用进展[J].化工新型材料,2016,44(1):231-237.
- [9] Matsuzaka N, Nakayama M, Takahashi H, et al. Terminal-functionality effect of poly(N-isopropylacrylamide) brush surfaces on temperature-controlled cell adhesion/detachment[J]. Biomacromolecules, 2013, 14(9): 3164-3171.
- [10] 陈坤,张青松,赵义平,等.亲/疏水改性温敏凝胶最新研究进展[J].化工新型材料,2011,39(8):10-14.
- [11] 陈韩婷,樊晔,方云.全亲水无规共聚物 P(NIPAM-co-AA) 的 pH 和温度双重刺激响应性水相自组装[J].物理化学学报,2014,30(7):1290-1296.
- [12] 闻靖,苏立红,郭建英,等.两步法制备温敏型磁性吸水树脂及其性能研究[J].材料导报:研究篇,2014,28(5):59-62.
- [13] Wu C, Zhou S Q. Light-scattering study of the phase transition of poly(N-isopropylacrylamide) in water. I. single chain[J]. Macromolecules, 1995, 28(24): 8381-8387.
- [14] Schild H G, Tirrell D A. Microcalorimetric detection of lower critical solution temperatures in aqueous[J]. J Phys Chem, 1990, 94(10): 4352-4356.
- [15] Inomata H, Goto S, Saito S. Phase transition of N-substituted acrylamide gels[J]. Macromolecules, 1990, 23(22): 4887-4888.
- [16] 郑艺,王宝杰,蒋克勇,等.明胶/聚(N-异丙基丙烯酸酰胺)水凝胶的制备及其在药物控释中的应用[J].化工新型材料,2016,44(4):219-221.
- [17] Kaneko Y, Nakamura S, Sakai K, et al. Synthesis and swelling-deswelling kinetics of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels grafted with LCST modulated polymers[J]. Journal of Biomaterials Science Polymer Edition, 1999, 10(11): 1079-1091.

收稿日期:2017-03-06

修稿日期:2018-03-16