

P(AA-AMPS)吸水树脂的制备 及高温环境中耐盐性能测定

王向鹏 郑云香 张春晓 姜香凝

(中国石油大学胜利学院化学工程学院, 东营 257061)

摘 要 以四烯丙基氯化铵(TAAC)为交联剂,过硫酸钾(KPS)为引发剂,引入耐盐性单体 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),通过水溶液共聚制备了一种适用于高温环境的丙烯酸-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物[P(AA-AMPS)]耐盐性吸水树脂。考察了交联剂和引发剂用量、单体比对吸水树脂在 150℃ 下 1%(wt, 质量分数,下同) NaCl 盐水中吸液性能的影响。结果表明:耐盐性吸水树脂的最佳聚合条件为:TAAC、KPS 和 AMPS 占丙烯酸的质量分数分别为 0.17%、0.12%和 20%。在上述条件下制备的吸水树脂 150℃ 下在 1% NaCl 盐水中吸水倍率可达 78g/g,且表现出优异的耐高温性能和耐酸碱性能,拓宽了吸水树脂在高温含盐领域的应用范围。

关键词 四烯丙基氯化铵,耐盐性能,高温环境,吸水树脂

Preparation of P(AA-AMPS) superabsorbent and its salt resistance at high temperature

Wang Xiangpeng Zheng Yunxiang Zhang Chunxiao Jiang Xiangning

(College of Chemical Engineering, Shengli College, China University of Petroleum,
Dongying 257061)

Abstract A kind of superabsorbent used in high temperature circumstance was prepared by solution polymerization of AA and AMPS, used TAAC as crosslinker. Factors effected the water absorbency at 150℃ in 1wt% NaCl solution such as mass ratio of TAAC to AA, KPS to AA and AMPS to AA were studied. The best polymerization conditions were obtained as follows: the mass ratios of TAAC to AA, KPS to AA, AMPS to AA were 0.17%, 0.12%, 20%, respectively. The superabsorbent exhibited excellent high temperature resistance and performed good acid-alkali adaptability. The swelling rate in 1wt% NaCl solution at 150℃ could reach 78g/g.

Key words tetrapropylammonium chloride, salt resistance, high temperature circumstance, superabsorbent

吸水树脂是一种非常重要的功能高分子材料,在农林、医药、卫生等诸多领域均有应用^[1-2]。但现有吸水树脂的研究大多集中在常温下如何提高其在蒸馏水或盐溶液中的吸水性能,对高温下($T > 100^{\circ}\text{C}$)吸水树脂的吸水、耐盐性能研究鲜有报道。究其原因不难发现,现有吸水树脂均采用 N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,交联酰胺键高温易水解,限制了吸水树脂在高温含盐领域的应用。

本研究在实验室之前的研究基础上^[3-4],采用四烯丙基氯化铵为交联剂,引入 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸耐盐性单体,制备了一种高温环境中耐盐性能优异的吸水树脂。采用单因素实验法考察了单体配比、引发剂及交联剂加量对吸水树脂在 150℃ 下

耐盐性能的影响,并对在最佳条件下制备的吸水树脂在不同类型、不同浓度盐溶液中的吸水性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酸(AA)、过硫酸钾(KPS)、NaOH、氯化钠、氯化钾、氯化钙、氯化铝、盐酸,均为化学纯,西陇化工股份有限公司;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS,分析纯),常州市润洋化工有限公司;四烯丙基氯化铵(TAAC,化学纯),山东鲁岳化工有限公司。

红外光谱仪(FT-IR, MAGNA 750 型),美国 Nicolet 公司。

基金项目: 中国石油大学胜利院校级一般项目(KY2017029);大学生创新创业训练计划项目(201713386033)

作者简介: 王向鹏(1989-),男,硕士,讲师,主要从事功能高分子材料相关研究。

1.2 吸水树脂丙烯酸-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物[P(AA-AMPS)]的制备

以其中一个聚合为例,冰水浴下向盛有 106.6g 去离子水的烧杯中加入 36.0g AA 和 16.0g NaOH,反应完毕后冷却至室温,再加入 5.4g AMPS,搅拌至完全溶解。然后将混合好的溶液转移至带有搅拌的 250mL 四口烧瓶中,通氮气 15min 后加入 0.072g TAAC 和 0.050g KPS,15min 后停止通氮气,水浴升温至 60℃,4h 后将聚合后的凝胶取出,剪碎,110℃下烘干 6h。然后粉碎过 20~50 目标准筛备用,即得 P(AA-AMPS)。

1.3 高温环境中吸水树脂耐盐性能测定

称取一定量吸水树脂置于老化罐中,加入足量盐溶液密封后置于马弗炉中,设置不同的温度(100~200℃),8h 后取出冷却至室温,用 50 目尼龙网过滤,静置 30min,称量凝胶质量。按式(1)计算吸水倍率 $Q(g/g)$ 。

$$Q = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

式中, m_1 、 m_2 分别为吸水树脂吸水前、高温吸水后凝胶的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为所制备吸水树脂固体粉末的 FT-IR 谱图。由图可知,由于吸水树脂是 P(AA-AMPS),因此其 FT-IR 谱图中保留了单体中的一些基本官能团。1565 和 1403 cm^{-1} 处是 $-\text{COO}^-$ 中的 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰;1207 和 1052 cm^{-1} 处归因于 AMPS 中磺酸基中 $-\text{S}=\text{O}$ 振动峰;2943 cm^{-1} 处则是吸水树脂主链上 $-\text{CH}_2-$ 基团的吸收峰。此外,FT-IR 谱图中无不饱和双键及不饱和 $\text{C}-\text{H}$ 振动吸收峰,证明 AA 与 AMPS 成功聚合。

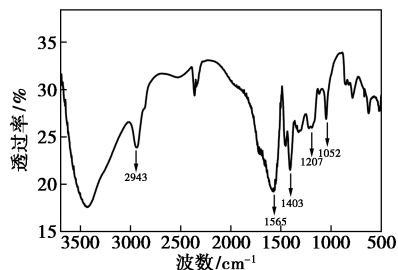


图 1 吸水树脂固体粉末的 FT-IR 谱图

2.2 合成条件对吸水树脂 150℃ 下耐盐性能的影响

2.2.1 交联剂 TAAC 含量

交联剂是影响吸水树脂吸水性能的重要因素,尤其是在高温环境下。现有吸水树脂不耐高温的原

因是制备过程中使用了含高温易水解交联化学键(酰胺键、酯键等)的交联剂,本研究以 TAAC 为交联剂,解决了现有吸水树脂不耐高温的缺陷。在 AA、NaOH 和去离子水加量固定,AMPS 含量为 0.12%,TAAC 含量为 0.17%的条件下,考察交联剂 TAAC 含量对吸水树脂在 150℃ 下耐盐性能的影响,结果见图 2。由图可知,当 TAAC 含量过低时,聚合物不能形成有效的三维网络结构,高温下全部溶于水,随着 TAAC 含量增大,吸液倍率逐渐升高,当 TAAC 含量过大时,吸水树脂内部形成的交联点增多,交联密度增大,吸液倍率降低^[5]。因此 TAAC 含量为 0.17% 最佳。

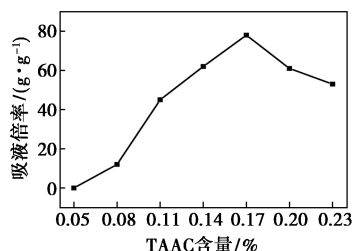


图 2 交联剂 TAAC 含量对吸水树脂在 150℃ 下耐盐性能的影响

2.2.2 引发剂 KPS 含量

引发剂 KPS 含量主要影响吸水树脂的分子量。在 AA、NaOH 和去离子水加量固定,AMPS 含量为 0.12%,TAAC 含量为 0.17%的条件下,考察引发剂 KPS 含量对吸水树脂在 150℃ 下耐盐性能的影响,结果见图 3。由图可知,吸水树脂吸液倍率随 KPS 含量的增加先增大后减小。KPS 含量较少时,所产生的自由基不能使聚合物有效交联,高温环境中部分表现出水溶性;KPS 含量过多时,活性反应中心位点增多,自由基聚合反应速度加快,聚合物分子量降低,吸液倍率减小^[6-7]。因此最佳 KPS 含量为 0.12%。

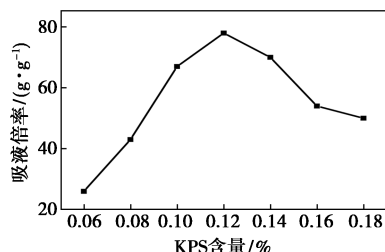


图 3 引发剂 KPS 含量对吸水树脂在 150℃ 下耐盐性能的影响

2.2.3 AMPS 含量

在 AA、NaOH 和去离子水加量固定,KPS 含量为 0.12%,TAAC 含量为 0.17%的条件下,考察

AMPS 含量对吸水树脂在 150℃ 下耐盐性能的影响,结果见图 4。由图可知,聚合时若不加 AMPS,在盐水中的吸液倍率很低,随着 AMPS 含量的增大,吸液倍率也逐渐变大,主要是 AMPS 结构中含有耐盐性好的磺酸基,分子内的空间位阻较大使其表现为较好的水解稳定性和热稳定性。因此与 AA 共聚物的耐盐能力大幅度提高,吸液倍率最高可达 78 g/g。当 AMPS 含量大于 20% 时,吸水树脂耐盐性能降低,过多的空间位阻较大的 AMPS 单体的加入不利于单体的共聚,产物凝胶强度降低,吸液倍率减小^[8]。

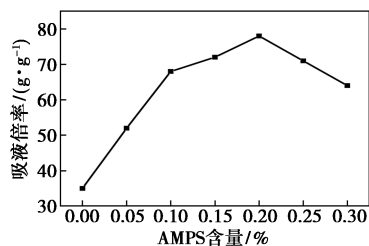


图4 AMPS 含量对吸水树脂在 150℃ 下耐盐性能的影响

2.3 不同温度下吸水树脂在不同浓度 NaCl 溶液中的吸水性能

图 5 为不同温度下(100~200℃)吸水树脂在不同浓度 NaCl 溶液中的吸液性能变化图。由图可知,一方面,不同温度环境中,吸水树脂吸液倍率均随 NaCl 浓度的增大而降低,这是因为随 NaCl 浓度的增加,溶液的离子强度变大,使吸水树脂网络结构内外渗透压差变小,吸液倍率降低^[9]。另一方面,由于采用 TAAC 作交联剂,相同盐浓度条件下,吸水树脂在不同温度下的吸液倍率相差不大,吸水树脂在高温下表现出优异的热稳定性,为吸水树脂在高温含盐等极端环境下应用奠定了基础。

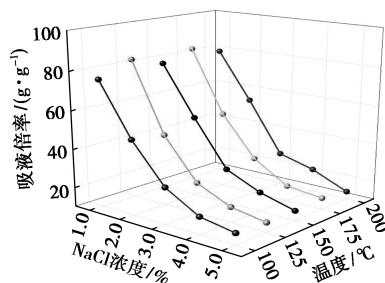


图5 不同温度下(100~200℃)吸水树脂在不同浓度 NaCl 溶液中的吸液性能变化

2.4 pH 对吸水树脂在 150℃ 下不同浓度 NaCl 溶液中吸水性能的影响

pH 对吸水树脂在 150℃ 下不同 NaCl 溶液中吸

水性能的影响见图 6。由图可知,吸水树脂在不同浓度 NaCl 溶液中的吸水性能随 pH 的改变表现出相似的变化规律,但盐溶液的 pH 对吸水树脂吸液倍率的影响较大。pH=1~2 时,吸水树脂几乎不吸水膨胀;pH=3~4 时,吸水倍率随 pH 的升高迅速增加;pH=5~9 时,吸水树脂保持相对稳定且具有较高的吸液倍率;当 pH 进一步增大时,吸水树脂的吸液倍率迅速降低。这种变化规律可以用—COOH(—SO₃H)和—COO⁻(—SO₃⁻)两种不同类型基团间的相互作用来阐述。在强酸性条件下,P(AA-AMPS)主链上的—COO⁻和—SO₃⁻主要以—COOH 和—SO₃H 形式存在,从而使得吸水树脂高分子主链间的斥力很小,网络内部结构空间骤然缩小,吸液倍率很小。随着溶液 pH 的增大,—COOH 和—SO₃H 逐渐转化为—COO⁻和—SO₃⁻,凝胶网络主链之间斥力增加,网络空间增大,再加上渗透压差和离子键氢键的存在,吸水倍率逐渐增大。当两者达到平衡时,吸水倍率也趋于稳定。当外部溶液 pH 大于 10 时,Na⁺ 浓度变大,吸水树脂凝胶内外渗透压差减小,吸液倍率降低^[10]。本实验所制备的吸水树脂在高温下表现出优异的耐酸碱性能,在 pH=5~9 范围内仍保持较高的吸水倍率。

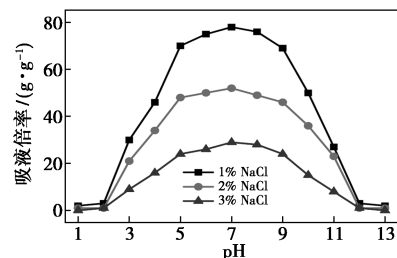


图6 pH 对吸水树脂在 150℃ 下不同 NaCl 溶液中吸水性能的影响

2.5 150℃ 下吸水树脂在不同盐溶液中的吸水性能

150℃ 下吸水树脂在不同盐溶液中的吸水性能变化见图 7。由图可知,对同一种盐溶液而言,吸水

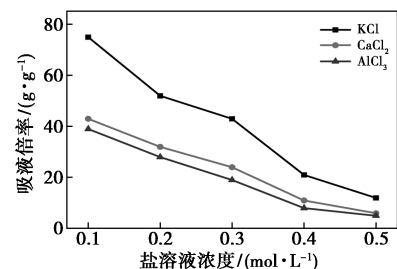


图7 150℃ 下吸水树脂在不同盐溶液中的吸水性能变化

倍率均随浓度增加而变小(与在 NaCl 溶液中相似)。对不同的 Cl^- 盐溶液,正离子化合价越高,吸水倍率越低。这种变化规律主要是由于羧基与多价阳离子形成的复合作用力造成的,这种作用力相当于使吸水树脂的交联密度增大,吸液倍率减小^[11]。

3 结论

(1)以 TAAC 为交联剂,KPS 为引发剂,引入耐盐性单体 AMPS,通过水溶液聚合法成功制备了 P(AA-AMPS)耐高温耐盐性吸水树脂。

(2)采用单因素实验法优化聚合条件,最佳聚合条件为:TAAC、KPS、AMPS 占 AA 的质量分数分别为 0.17%、0.12%和 20%。在此条件下制备的吸水树脂在 150℃下 1% NaCl 盐水中的吸水倍率可达 78g/g。

(3)所制备的吸水树脂耐高温性能良好,在 100~200℃内吸水性能稳定。吸水树脂在盐溶液中耐酸碱性能优异,在 pH=5~9 之间仍能保持相对较高的吸液倍率。在不同类型的 Cl^- 盐溶液中,吸水树脂的吸液倍率均随盐溶液浓度的增大而减小,且浓度相同时阳离子化合价越高,吸水倍率越低。

参考文献

- [1] Peng N, Wang Y F, Ye Q F, et al. Biocompatible cellulose-based superabsorbent hydrogels with antimicrobial activity [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137: 59-64.
- [2] 杜丛会, 刘方方, 王傲运, 等. 半纤维素吸水树脂的合成及在水泥砂浆中的应用初探[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(6): 1626-1631.
- [3] 张晓云, 王向鹏, 郑云香, 等. 耐高温聚丙烯酸钠吸水树脂的制备与性能[J]. 功能材料, 2014, 45(20): 20012-20014.
- [4] Zhang X Y, Wang X P, Li L, et al. Preparation and swelling behaviors of a high temperature resistant superabsorbent using tetraallylammonium chloride as crosslinking agent [J]. Reactive and Functional Polymers, 2015, 87: 15-21.
- [5] 刘玉贵, 张瑾, 朱忠其, 等. 聚(丙烯酸-丙烯酰胺)高吸水树脂的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2013, 44(2): 157-160.
- [6] Li A, Zhang J P, Wang A Q. Utilization of starch and clay for the preparation of superabsorbent composite [J]. Bioresource Technology, 2007, 98(2): 327-332.
- [7] Feng E K, Ma G F, Wu Y J, et al. Preparation and properties of organic-inorganic composite superabsorbent based on xanthan gum and loess [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 111: 463-468.
- [8] 李仲谨, 李宜洋, 王西锋, 等. 黄原胶/膨润土/P(AA-co-AMPS)复合高吸水树脂的合成与性能[J]. 精细石油化工, 2012, 29(2): 70-73.
- [9] Wang W B, Wang A Q. Preparation, characterization and properties of superabsorbent nanocomposites based on natural guar gum and modified rectorite [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77(4): 891-897.
- [10] Pourjavadi A, Sadeghi M, Hosseinzadeh H. Modified carrageenan. 5. preparation, swelling behavior, salt- and pH-sensitivity of partially hydrolyzed crosslinked carrageenan-graft-poly-methacrylamide superabsorbent hydrogel [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2004, 15(11): 645-653.
- [11] 谢建军, 吴海刚, 蒋佳星, 等. PAAS 高吸水树脂对重金属离子盐溶液的吸液及吸附性能[J]. 功能材料, 2007, 38(8): 1331-1333.
- [5] Fukuda T, Takagi K, Liao Y. Insertion of fullerene layer for bulk heterojunction organic photovoltaic cell fabricated by electrospray deposition method [J]. Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters, 2013, 7(12): 1055-1058.
- [6] 木丽萍, 谢勇, 谢再新. 超薄 PCBM 层提高有机太阳能电池效率[J]. 电子元件与材料, 2012, 31(12): 64-66.
- [7] Omer B M. Effect of valence band tail width on the open circuit voltage of P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cell: AMPS-1D simulation study [J]. Chinese Physics Letters, 2015, 32(8): 088801.
- [8] Babiker S G, Shuai Y. Simulation of organic solar cells using AMPS-1D program [J]. Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology, 2012, 4(5): 495-499.
- [9] Wang J C, Ren X C, Shi S Q, et al. Charge accumulation induced S-shape J-V curves in bilayer heterojunction organic solar cells [J]. Organic Electronics, 2011, 12(6): 880-885.
- [10] Chen A, Zhu K, Shao Q, et al. Understanding the effects of TCO work function on the performance of organic solar cells by numerical simulation [J]. Semiconductor Science and Technology, 2016, 31(6): 065025.
- [11] Scharber M C, Muhlbacher D, Koppe M, et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-Towards 10% energy-conversion efficiency [J]. Advanced Materials, 2006, 18(6): 789-794.
- [12] Liu Z, Lee E C. Efficiency improvement in fullerene-layer-inserted organic bulk-heterojunction solar cells [J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(2): 023104.

收稿日期: 2017-10-26

修稿日期: 2017-12-20

(上接第 184 页)

收稿日期: 2017-11-06