

P(AA-co-S)高吸水性树脂的制备及性能研究

范亮飞 王士凡* 堵锡华 董黎明 朱文友

(徐州工程学院材料与化学工程学院,徐州 221018)

摘 要 以丙烯酸(AA)为原料,过硫酸钾为引发剂,乙二醇为交联剂,添加含量不同(摩尔分数为 0.5%,1%,5%和 10%)的苯乙烯,制备了聚丙烯酸/苯乙烯二元无规共聚物[P(AA-co-S)]高吸水性树脂。采用傅里叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜,热重分析表征了样品的结构、形貌和热稳定性,并系统研究了苯乙烯含量对 P(AA-co-S)高吸水性树脂性能的影响。结果表明:P(AA-co-S)高吸水性树脂热稳定性好,苯乙烯的引入提高了树脂的吸液性能,苯乙烯含量为 1%(摩尔分数)时,其吸水倍率最高,为 784g/g,吸液速率为 12.21s。与聚丙烯酸钠(PAA)相比,P(AA-co-S)高吸水性树脂吸水倍率提高了 36%,吸液速率提高了 16%。

关键词 高吸水性树脂,聚丙烯酸钠,苯乙烯,吸水性能

Study on synthesis and performance of P(AA-co-S) superabsorbent resin

Fan Liangfei Wang Shifan Du Xihua Dong Liming Zhu Wenyou

(School of Material and Chemical Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou 221018)

Abstract Using acrylic acid as raw materials, potassium persulfate as initiator, ethylene glycol as cross-linker, different molar contents (0.5%, 1%, 5% and 10%) of styrene were added to prepare poly(acrylic acid-co-styrene) [P(AA-co-S)] based superabsorbent resin by aqueous solution. The chemical structure, microstructure and thermal behavior of the resin were characterized by fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), scanning electron microscope (SEM) and thermal gravimetric (TG), respectively. The liquid absorption performance of the resin was measured, and the effect of styrene addition on the properties of the resin was investigated. The results showed that when the addition amount of styrene was 1%, the water absorption capacity of the P(AA-co-S) was significantly increased, with water absorption rate of 784g/g and liquid absorption rate of 12.21s. Compared with the sodium polyacrylate superabsorbent resin, the water absorption rate was increased by 36%, and the liquid absorption rate was increased by 16%.

Key words superabsorbent resin, sodium polyacrylate, styrene, water absorption ability

高吸水性树脂是一种典型的具备优良吸水能力和保水能力的功能高分子材料,它能迅速吸收自身质量数百倍乃至数千倍的水分,在医药卫生、工业、日用化工以及农业等领域具有重要作用。其中聚丙烯酸类高吸水性树脂因成本低、工艺简单、吸水倍率高、产品不易腐败而备受青睐^[1-5]。

但是传统的聚丙烯酸类高吸水性树脂吸盐倍率较低,吸水速率和吸水倍率有待提高。针对如何提高吸水速率、吸水倍率和吸盐倍率,研究人员在引入多样化离子基团^[6-7]、与其他无机组分复合^[8-10]、引入疏水基团^[11-12]、形成互穿网络^[13-15]等方

面展开了研究。根据 Flory-Huggins 公式可知,吸水树脂中基团的亲水性越强,树脂的吸水能力就越大,相反疏水性越强吸水能力则越小。但研究发现,引入适量疏水基团会促使高分子链发生扩张,使高分子链形成具有一定强度的交联空间网状结构,反而使吸水树脂的吸水性能增强。本研究通过添加适量苯乙烯引入疏水基团对聚丙烯酸钠(PAA)高吸水性树脂进行改性,制备了吸水性能显著提高的高吸水性树脂——聚丙烯酸/苯乙烯二元无规共聚物 P(AA-co-S),考察了苯乙烯含量对 P(AA-co-S)吸液性能的影响,为探索疏水基团在吸水性树脂中的

基金项目:国家自然科学基金(21703194);江苏省自然科学基金(BK20180178);徐州市科技计划项目(KC18010)

作者简介:范亮飞(1996-),男,本科,主要研究方向为高吸水性树脂。

联系人:王士凡(1987-),男,博士,从事功能材料研究工作。

应用提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酸(AA),分析纯,上海埃彼化学试剂有限公司;苯乙烯,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;过硫酸钾、氢氧化钠(NaOH)、乙二醇、氯化钙(CaCl_2),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, ALPHA 型),德国布鲁克公司;热重分析仪(TG, Q-50 型),美国 TA 仪器公司;扫描电子显微镜(SEM, S450 型),日本日立公司。

1.2 高吸水性树脂 P(AA-co-S)的合成

在 250mL 三口烧瓶中加入质量分数 40% 的 NaOH 水溶液 51.9mL 及 47.6mL 的 AA,室温搅拌 30min,分别加入摩尔分数 0.5%,1%,5% 和 10% 的苯乙烯,然后加入 0.06g 过硫酸钾、0.5mL 乙二醇,继续搅拌 10min。将三口烧瓶中的混合物倒入托盘,置于 65℃ 烘箱中反应 2h,干燥、粉碎得到粒径 200 目的粉末,制备出苯乙烯含量不同的高吸水性树脂 P(AA-co-S)。

1.3 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪对样品进行红外光谱分析;采用热重分析仪对样品进行热性能分析;采用扫描电子显微镜观察样品的形貌。按照 GB/T 22905—2008 测定吸水性能。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 PAA 及苯乙烯含量不同的 P(AA-co-S)样品的 FT-IR 谱图。由图可以看出:苯乙烯含量不同的 P(AA-co-S)样品在 3030cm^{-1} 附近出现了苯环上 C—H 的伸缩振动峰; $1500\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 附近为苯环六元环 C—C 骨架振动; 1000cm^{-1} 附近为苯环分子平面内 C—H 弯曲振动; 600cm^{-1} 附近为苯环

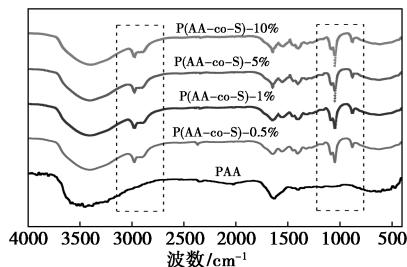


图 1 PAA 及苯乙烯含量不同的 P(AA-co-S)样品的 FT-IR 谱图

分子平面上的 C—H 弯曲振动。由上述分析可知,苯乙烯与 AA 发生了共聚,苯环成功引入 P(AA-co-S)中。

2.2 苯乙烯含量对 P(AA-co-S)吸液性能的影响

2.2.1 对吸水倍率的影响

苯乙烯含量不同的 P(AA-co-S)样品吸液性能见表 1。图 2 为苯乙烯含量对 P(AA-co-S)吸水倍率的影响。结合表 1 和图 2 可知,少量苯乙烯的引入能够提高 P(AA-co-S)高吸水性树脂的吸水倍率。当苯乙烯含量低于 1%(摩尔分数,下同)时,P(AA-co-S)的吸水倍率随着苯乙烯含量的增加而增加;当苯乙烯含量为 1%时,P(AA-co-S)的吸水倍率最大,为 784g/g,比 PAA 吸水倍率提高 36%。当苯乙烯含量高于 1%时,随着苯乙烯含量的增加,P(AA-co-S)的吸水倍率减小。这是因为引入少量苯环基团后,P(AA-co-S)高吸水性树脂的离子网络结构发生改变,由于苯环的结构比羧酸钠大,会降低树脂的交联密度,因此其吸水能力变强。当苯乙烯含量增大时,由于苯环的疏水性,导致 P(AA-co-S)吸水倍率下降。

表 1 苯乙烯含量不同的 P(AA-co-S)样品吸液性能

样品	吸水倍率/ ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	吸 NaCl 溶液倍率/ ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	吸 CaCl_2 溶液倍率/ ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	吸液 速率/ s
PAA	575	63	3.9	14.51
P(AA-co-S)-0.5%	612	72	5.6	13.43
P(AA-co-S)-1%	784	81	7.4	12.21
P(AA-co-S)-5%	573	94	8.5	18.31
P(AA-co-S)-10%	503	71	7.1	21.65

注:表中数据均为平行测定 3 次所得平均值。

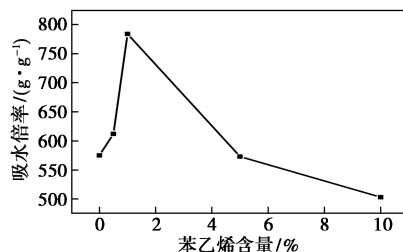


图 2 苯乙烯含量对 P(AA-co-S)吸水倍率的影响

2.2.2 对吸盐水倍率的影响

图 3 为苯乙烯含量对 P(AA-co-S)吸盐水倍率的影响。结合表 1 和图 3 可知,少量苯乙烯的引入能够提高 P(AA-co-S)高吸水性树脂的吸盐水倍率。当苯乙烯含量低于 5%时,P(AA-co-S)的吸盐水倍率随着苯乙烯含量的增加而增加。当苯乙烯含量为

5%时,P(AA-co-S)的吸盐水倍率最大,其中吸NaCl溶液倍率为94g/g,吸CaCl₂溶液倍率为8.5g/g。当苯乙烯含量高于5%时,随着苯乙烯含量的增加,P(AA-co-S)的吸盐水倍率减小。这是因为苯环为非离子基团,在水中受离子的影响较小,能增强高吸水性树脂的耐盐性能,而随着苯乙烯含量的提高,苯环疏水性占据主导地位,其网络结构虽然有所增大,但交联度降低,因此P(AA-co-S)的吸盐水倍率降低。

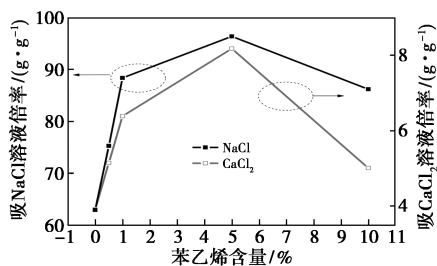


图3 苯乙烯含量对P(AA-co-S)吸盐水倍率的影响

2.2.3 对吸液速率的影响

由表1可知,少量苯乙烯的引入能提高P(AA-co-S)高吸水性树脂的吸液速率。当苯乙烯含量低于1%时,P(AA-co-S)的吸液速率随着苯乙烯含量的增加而加快;当苯乙烯含量为1%时,P(AA-co-S)的吸液速率最快,吸液速率为12.21s,与PAA相比,吸液速率提高了16%。当苯乙烯含量高于1%时,随着苯乙烯含量的增加,P(AA-co-S)的吸液速率变慢。这是因为苯环基团的引入使树脂内部的三维网络结构增大,外部的离子将有更多的机会进入树脂三维网络结构,因此表现为吸液速率提高。苯环的结构比羧酸钠大,随着苯乙烯含量的增加,树脂的交联度会降低,且引入过多的苯环使得疏水性占据主导地位,因此导致P(AA-co-S)吸液速率下降。

2.3 TG分析

图4为PAA及苯乙烯含量不同的P(AA-co-S)样品的TG曲线图。由图可以看出,苯乙烯含量不同的P(AA-co-S)样品TG曲线相似,其失重可分为3个阶段:第一阶段失重温度在60~250℃之间,失重率为13%,主要由样品中水分和非冻结结合水蒸发损失引起;第二阶段失重温度在250~430℃之间,失重率为17%,主要由P(AA-co-S)中未反应的单体和低聚物的热分解导致;第三阶段失重温度在425~520℃之间,由P(AA-co-S)的高分子链分解造成,失重率为25%。由实验可知,PAA高分子链断裂温度大于400℃,说明制备的P(AA-co-S)高吸水性树脂热稳定性较好,可以在温度要求较高的领域

应用。

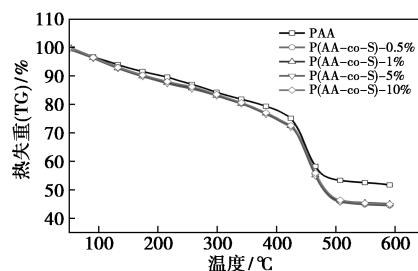


图4 PAA及苯乙烯含量不同的P(AA-co-S)样品的TG曲线图

2.4 SEM分析

图5为放大倍率不同的P(AA-co-S)-1%样品SEM图。从图5(a)和图5(b)可以看出,P(AA-co-S)-1%是具有不规则形状和不同尺寸的典型无定形颗粒。从图5(c)和图5(d)可知,P(AA-co-S)-1%结构均匀、致密,颗粒的断面具有褶皱,虽然粉碎过程中导致部分断面出现细微裂纹,但断裂面较平滑,其断裂是脆性断裂。以上分析表明,制备的P(AA-co-S)-1%高吸水性树脂是有一定强度的脆性材料。

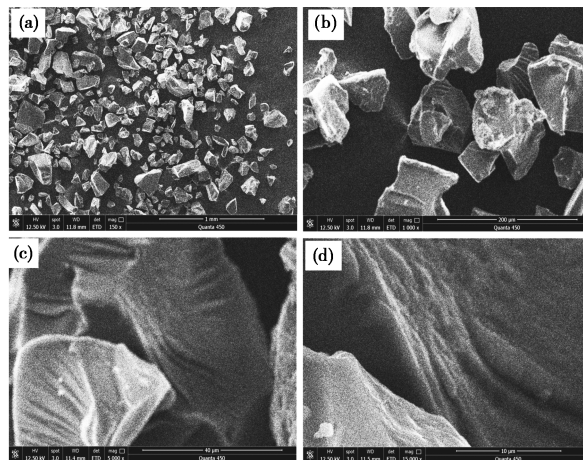


图5 放大倍率不同的P(AA-co-S)-1%样品SEM图
[(a)×150;(b)×1000;(c)×5000;(d)×15000]

3 结论

采用水溶液聚合法在PAA聚合体系中引入一定低配比的苯乙烯单体,能明显改善P(AA-co-S)高吸水性树脂的吸水性能和耐盐性能。苯乙烯含量为1%时,P(AA-co-S)的吸水倍率最高,为784g/g,吸液速率最快,为12.21s;苯乙烯含量为5%时,P(AA-co-S)吸盐水倍率明显提高,吸NaCl溶液和吸CaCl₂溶液倍率分别为94g/g和8.5g/g。扫描电子显微镜分析表明,P(AA-co-S)高吸水性树脂为典型无定形颗粒的脆性材料且热稳定性良好。

(下转第237页)